



Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma

Sébastien Beauvais

► To cite this version:

Sébastien Beauvais. Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003. Français. NNT : . tel-00006592

HAL Id: tel-00006592

<https://pastel.hal.science/tel-00006592>

Submitted on 27 Jul 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ECOLE DES MINES DE PARIS
Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

présentée et soutenue publiquement par

Sébastien BEAUVAIS

le 8 juillet 2003

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA POROSITE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DE DEPOTS REALISES PAR PROJECTION PLASMA

Directeur de thèse : Michel JEANDIN

Jury

M.	D. JEULIN, Professeur, Ecole des Mines de Paris	Président
Mme	A. VARDELLE, Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
M.	D. TREHEUX, Professeur, Ecole Centrale de Lyon	Rapporteur
M.	E. ANDRIEU, Professeur, INPT de Toulouse	Examineur
M.	R. SAENGER, Ingénieur, SCHLUMBERGER	Examineur
M.	M. JEANDIN, Maître de Recherche, Ecole des Mines de Paris	Examineur

Centre des Matériaux P. M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris,
B.P. 87, 91003 Evry Cedex

Remerciements

Ce sont pour vous les premières lignes à lire avant bien d'autres. Pour moi, ce sont les dernières à écrire. Celles-ci pour rappeler qu'une thèse n'est pas seulement un mémoire de plus de deux cents pages mais avant tout un travail qui n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes. Celles-ci n'apparaissent pas forcément toutes dans le manuscrit. Je vais donc essayer ici de les remercier. Avant de commencer, je tiens à préciser que je vais sans doute involontairement en oublier certaines. D'avance, je leur prie de bien vouloir m'en excuser.

Ce travail de thèse résulte d'une collaboration entre le Centre des Matériaux Pierre Marie Fourt de l'Ecole des Mines de Paris et le Centre SRPC Schlumberger de Clamart. Je tiens donc à remercier **Jean Pierre Trottier**, directeur du Centre des Matériaux, et **Michel Jeandin**, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et plus précisément au sein du groupe C2P (Centre de Compétence en Projection Plasma). Je souhaite aussi exprimer ma gratitude envers Michel pour m'avoir fait confiance en mettant ma disposition une des rares installations au monde de projection plasma CAPS, pour m'avoir guidé grâce à son expérience et ses précieux conseils ainsi que pour m'avoir soutenu par sa disponibilité et sa constante bonne humeur.

Je souhaite exprimer également ma gratitude envers les collaborateurs de Schlumberger (notamment **Richard Saenger**, **Agathe Robisson** et **Frédéric Pauchet**) qui par leur approche industrielle du sujet ont permis une avance rapide et efficace de l'étude. Merci à **Claude Gabrielli** de l'Université Pierre et Marie Curie de Jussieu pour l'intérêt qu'il a porté à l'étude et pour son aide lors de l'interprétation des résultats de mesures par spectroscopie d'impédance.

Mes plus vifs remerciements vont aux membres de l'équipe de **Daniel Tréheux** : **Denyse Juvé**, **Cédric**, **Xavier**, ... qui m'ont accueilli au sein du laboratoire IFOS de l'Ecole Centrale de Lyon afin de réaliser les mesures par méthode SEMME et qui m'ont ensuite aidé à interpréter les résultats.

J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail :

- **Dominique Jeulin** qui non seulement m'a apporté une aide inestimable pour le travail de modélisation, mais m'a également fait l'honneur de présider le jury,
- **Armelle Vardelle** et **Daniel Tréheux** pour leur précieux commentaires sur mon mémoire et pour avoir accepté d'en être rapporteur,
- **Richard Saenger**, initiateur du projet au sein de Schlumberger, qui a montré un constant intérêt pour l'étude au cours de ces trois ans,
- **Eric Andrieu** pour m'avoir donné goût aux Sciences des Matériaux, il y a déjà plusieurs années à Toulouse, et pour avoir apporté un regard de non spécialiste de la projection, un regard neuf en somme, sur mes travaux.

Je ne saurais terminer sans remercier chaleureusement toutes les personnes du Centre des Matériaux qui ont facilité et encouragé le bon déroulement de cette thèse, notamment **Vincent Guipont** pour ses nombreux conseils et sa disponibilité, **François Borit** pour son aide précieuse lors du travail de projection (sans lui pas de dépôts, donc pas d'étude !), **Nicole De Dave - Fabregue** pour ses judicieux conseils en métallographie, **Toufik Kanit** pour son aide indispensable lors des calculs par éléments finis, **Franck N'Guyen** pour son incroyable professionnalisme concernant le travail de simulation, **François Grillon** pour la microscopie confocale, **Daniel Pachoutinsky** pour la spectroscopie d'impédance, **Maria, Odile, Liliane, James** et les membres de l'atelier, la paire **Alain** et **Joseph** pour l'électronique, **Gregory, Jean-Dominique, Christophe...** Enfin une pensée pour les thésards du Centre des Matériaux (**Mélissa**, les deux **Sophie**, **Benjamin, Jérémie, Sébastien, Christian**, et les autres...) qui par leur contacts amicaux ont fait que je n'ai pas vu passer ces trois années.

Un dernier merci à ma famille ainsi qu'à mes amis pour leur soutien indéfectible.

Voilà, mission accomplie, mais pour vous, c'est maintenant que les choses sérieuses commencent, bonne lecture et bon courage, ...

INTRODUCTION GENERALE	1
Glossaire.....	4
I. Eléments bibliographiques	5
I.1. Propriétés électriques des céramiques.....	6
I.1.1. Conduction électrique dans les céramiques.....	6
I.1.2. Transport des charges dans l'alumine	9
I.1.3. Caractérisation des propriétés électriques	11
I.1.3.1. Résistivité.....	12
I.1.3.2. Impédance et permittivité	13
I.1.3.3. Tenue au claquage.....	15
I.2. Céramiques projetées plasma	18
I.2.1. Mode de mise en forme des céramiques.....	18
I.2.2. Projection thermique	19
I.2.2.1. Principe du procédé	19
I.2.2.2. Source de chaleur.....	19
I.2.2.3. Atmosphère environnante.....	21
I.2.2.4. Nature du substrat	22
I.2.3. Projection par plasma d'arc soufflé.....	23
I.2.3.1. Torche à plasma d'arc soufflé.....	23
I.2.3.2. Choix de l'atmosphère de projection	25
I.2.3.3. Choix du plasma	27
I.2.4. Porosités de dépôts plasma céramiques.....	28
I.2.4.1. Etalement des particules.....	30
I.2.4.2. Porosité globulaire et défauts de contacts	33
I.2.4.3. Fissures.....	35
I.2.5. Caractérisation de la porosité	37
I.2.5.1. Mesures physiques non destructives.....	37
I.2.5.2. Observation bi- et tri-dimensionnelle.....	38
I.2.5.3. Modélisation et Simulation.....	41
I.3. Propriétés électriques des céramiques projetées	44
I.3.1. Céramiques utilisées.....	44
I.3.2. Influence des impuretés.....	44
I.3.3. Influence de la porosité	45
I.4. Conclusion.....	46
I.5. Références bibliographiques du Chapitre I.....	48
 II. Matériaux et procédés	 57
II.1. Matériaux	58
II.1.1. Poudres	58
II.1.2. Substrats	61
II.1.2.1. Obtentions de lamelles au sein d'un dépôt	61
II.1.2.2. Obtention de lamelles individuelles	62
II.2. Projection plasma	63
II.2.1. Installation de projection.....	63
II.2.2. Nature du plasma.....	65

II.2.3. Distance de projection.....	66
II.2.4. Montages.....	69
II.2.4.1. Montage utilisé pour l'obtention de lamelles individuelles.....	69
II.2.4.2. Montage plan pour APS.....	70
II.2.4.3. Montage cylindrique pour HPPS.....	72
II.3. Analyse microstructurale.....	73
II.3.1. Mesures de la porosité par la méthode des 3 pesées.....	73
II.3.2. Microscopie couplée à l'analyse d'images.....	73
II.3.2.1. Observation de surfaces.....	74
II.3.2.2. Observation de coupes.....	78
II.3.3. Mesures de microdureté.....	82
II.4. Caractérisation des propriétés électriques.....	83
II.4.1. Mesure de résistivité.....	83
II.4.2. Mesure d'impédance et de constante diélectrique.....	85
II.4.3. Mesure d'impédance en milieu liquide.....	87
II.4.3.1. Montage.....	87
II.4.3.2. Principe.....	88
II.4.4. Mesure de stockage de charges : la méthode SEMME.....	89
II.4.4.1. Principe de la mesure.....	89
II.4.4.2. Paramètres utilisés.....	93
II.4.4.3. Echantillons utilisés.....	93
II.5. Simulation tridimensionnelle de la microstructure et de ses propriétés.....	93
II.5.1. Création d'une image tridimensionnelle.....	94
II.5.2. Prévion des propriétés électriques.....	94
II.6. Références bibliographiques du chapitre II.....	95
<u>III. Etude de la porosité des dépôts.....</u>	<u>98</u>
III.1. Microstructure des dépôts.....	99
III.2. Etude des pores.....	106
III.2.1. Evolution du volume relatif occupé par les pores en fonction de la granulométrie de la poudre.....	106
III.2.2. Evolution du volume relatif occupé par les pores en fonction de la distance de projection.....	107
III.2.3. Evolution du volume relatif occupé par les pores en fonction du plasma.....	111
III.2.4. Conclusion.....	112
III.3. Etude des fissures.....	112
III.3.1. Evolution de la fissuration en fonction de la granulométrie de la poudre.....	113
III.3.2. Evolution de la fissuration en fonction de la distance de projection et du plasma.....	115
III.3.3. Conclusion.....	117
III.4. Conclusion.....	117
III.5. Références bibliographiques du chapitre III.....	120
<u>IV. Propriétés électriques des dépôts.....</u>	<u>121</u>
IV.1. Choix de 6 microstructures différentes.....	122
IV.2. Résistivités des dépôts.....	126

IV.2.1. Mesures de résistivités.....	126
IV.2.2. Résultats et interprétations.....	127
IV.2.2.1. Montage en série.....	128
IV.2.2.2. Montage en parallèle.....	129
IV.3. Mesure d'impédances et de constantes diélectriques.....	130
IV.3.1. Mesures d'impédance en atmosphère sèche.....	131
IV.3.1.1. Résultats.....	131
IV.3.1.2. Montage en série.....	133
IV.3.1.3. Montage en parallèle.....	134
IV.3.1.4. Discussion.....	134
IV.3.2. Mesures d'impédance en milieu liquide.....	136
IV.3.2.1. Mesures.....	136
IV.3.2.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist.....	139
IV.3.2.3. Mesures après passage sous pression (imprégnation forcée).....	144
IV.3.2.4. Conclusion.....	147
IV.4. Mesures SEMME :	147
IV.4.1. Injections en surface.....	148
IV.4.1.1. Etude du courant de masse.....	149
IV.4.1.2. Etudes des miroirs.....	155
IV.4.2. Injections sur des coupes.....	156
IV.4.2.1. Etude du courant de masse.....	157
IV.4.2.2. Observation des miroirs.....	158
IV.4.2.3. Discussion.....	160
IV.4.3. Conclusion.....	161
IV.5. Conclusion.....	161
IV.6. Références bibliographiques du chapitre IV	163

V. Simulation tridimensionnelle de la microstructure 165

V.1. Etude de lamelles réelles.....	166
V.1.1. Morphologie des particules étalées sur un substrat lisse chauffé à 300°C.....	167
V.1.1.1. Répartition au sein du dard plasma.....	167
V.1.1.2. Microstructure des lamelles.....	169
V.1.1.3. Evolution de la morphologie des lamelles en fonction de la granulométrie de la poudre projetée.....	174
V.1.1.4. Evolution de la morphologie des lamelles en fonction de la distance de projection et de la puissance du plasma.....	181
V.1.1.5. Conclusion.....	185
V.1.2. Morphologie des particules étalées sur un dépôt.....	185
V.2. Simulation tridimensionnelle de la microstructure d'un dépôt.....	187
V.2.1. Simulation d'une particule.....	187
V.2.1.1. Particules étalées.....	189
V.2.1.2. Particules infondues.....	192
V.2.2. Simulation de l'empilement.....	193
V.2.2.1. Principe.....	193
V.2.2.2. Vérification expérimentale.....	194
V.2.3. Simulation des pores.....	197
V.2.4. Simulation de la fissuration.....	199
V.2.4.1. Fissures inter-lamellaires.....	199

V.2.4.2. Fissures intra-lamellaires	201
V.2.5. Simulation complète de la microstructure	203
V.3. Application : prévision des propriétés diélectriques du dépôt.....	208
V.3.1. Maillage de l'image 3D	208
V.3.2. Calcul de la permittivité	211
V.4. Conclusion	214
V.5. Références bibliographiques	216
CONCLUSION GENERALE	217
Annexe I	223
Annexe II	225
Publications et communications	229

En 2000, le pétrole assurait à lui seul, plus de 39 % des besoins énergétiques français. Son importance dans notre économie et notre mode de vie justifie la concurrence actuelle et la recherche constante d'innovations dans le secteur pétrolier. Celles-ci permettent par exemple, de localiser de plus en plus précisément les roches riches en hydrocarbures ou encore d'en accroître le taux de récupération (actuellement 25 à 30 %). La société SCHLUMBERGER fournit des services techniques aux compagnies pétrolières pour les aider à localiser et produire les hydrocarbures. Pour cela, elle conçoit notamment des sondes géologiques destinées à mesurer les paramètres physiques des formations rocheuses. Pour effectuer ces mesures, deux électrodes (au minimum) conductrices sont nécessaires. Un matériau isolant doit être incorporé entre les différents éléments métalliques de la sonde. Ce matériau doit pouvoir supporter les conditions sévères d'utilisation de ces sondes (de -55°C à $+185^{\circ}\text{C}$, 1500 bar, milieux corrosifs,...) tout en conservant ses propriétés isolantes.

Les céramiques sont des matériaux très réputés pour leurs propriétés d'isolation tant thermique (céramiques réfractaires) qu'électrique (céramiques diélectriques) ainsi que pour leur grande stabilité chimique. Elles constitueraient donc des matériaux particulièrement adaptés pour les sondes géologiques. Cependant, leur coût de production, la difficulté pour les mettre en forme ainsi que leur grande fragilité limitent leur utilisation sous forme de pièces massives et incitent à les développer sous forme de revêtements. Les pièces revêtues gardent aussi les propriétés internes du substrat, généralement métallique, tout en bénéficiant en surface des propriétés de la céramique.

La projection plasma est le procédé le plus utilisé pour réaliser ces dépôts céramiques. Pourtant, les dépôts plasma présentent une microstructure très particulière, riche en défauts. Les différents défauts cristallins et impuretés sont connus pour accroître la conductivité des céramiques, ce qui pourrait constituer un frein à l'usage de ces matériaux. Cependant, la projection plasma est le seul procédé permettant de réaliser des dépôts épais, sur de grandes surfaces pour un coût économique acceptable. Depuis 1997, dans le cadre d'une collaboration entre le centre *Schlumberger Riboud Product Centre* de Clamart et le *Centre de Compétence en Projection Plasma* (C2P) de l'Ecole des Mines de Paris, la possibilité d'utiliser ces matériaux est étudiée. Ces revêtements céramiques (en alumine pour cette étude) réalisés par projection plasma serviraient de composants isolants pour améliorer les performances des sondes géologiques.

La porosité des dépôts projetés est complexe et rarement analysée en détail. Elle est connue pour être anisotrope et très largement interconnectée. Cependant, les outils de visualisation en volume du réseau de porosité sont encore très rares et difficiles à mettre en oeuvre. Les dépôts devront pourtant conserver des propriétés isolantes élevées même au fond d'un puit pétrolier. Certaines études ont montré que la porosité pouvait affecter notablement les propriétés électriques de la céramique. Des liquides conducteurs peuvent également imprégner la porosité et relier électriquement les différents éléments des sondes. Il est donc capital d'être en mesure de corrélérer la porosité aux propriétés électriques. La difficulté apportée par le caractère tridimensionnel de la porosité fait que ce problème a été très peu abordé.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de cette porosité sur les propriétés électriques de la céramique. Pour cela, plusieurs types de microstructures ont été réalisés en utilisant la grande polyvalence de l'installation de projection du C2P qui permet notamment de projeter avec une surpression dans l'enceinte de projection. Ces dépôts ont été observés en coupe pour une caractérisation qualitative et quantitative de la porosité. Leurs propriétés électriques ont ensuite été mesurées dans différents milieux (air, aqueux, vide) et corrélées aux observations microstructurales. Cependant, afin de prendre en compte l'interconnexion de la porosité et devant le problème que pose sa caractérisation tridimensionnelle, une simulation de construction du dépôt avec sa porosité interconnectée a été développée en vue de créer des images 3D permettant de calculer les propriétés associées à une microstructure donnée.

Le premier chapitre de ce mémoire met à la disposition du lecteur les éléments bibliographiques relatifs aux principaux thèmes abordés. Elle commence par un rappel concernant la conduction électrique dans les céramiques isolantes, l'alumine en particulier. La projection thermique est ensuite présentée. Enfin, la porosité, ainsi que les moyens mis en oeuvre pour l'observer et la modéliser sont décrits.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et moyens utilisés lors de cette étude, notamment le système de projection pouvant fonctionner en surpression et les différentes méthodes de caractérisation de la microstructure et des propriétés électriques.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation de la porosité des différents dépôts réalisés. Celle-ci a été effectuée grâce à l'observation de coupes métallographiques et a

permis d'étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la formation de la porosité.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude des propriétés électriques de six dépôts choisis parmi ceux décrits dans la troisième partie. Leur choix permet de disposer d'une large gamme de porosités aux proportions et morphologies variées pour la mise en évidence de l'influence de l'anisotropie sur le comportement électrique du matériau.

Enfin, le cinquième chapitre propose une simulation de construction tridimensionnelle d'un dépôt plasma avec sa porosité. Celle-ci est alimentée par l'observation des dépôts réels et des éléments constitutifs de ces dépôts afin de déterminer les paramètres microstructuraux à reproduire. Cette démarche permet de prendre en compte l'interconnexion de la porosité en créant des images 3D qui reproduisent la porosité de dépôts réels. Ces images peuvent servir à calculer les propriétés des dépôts. Un exemple de calcul est donné en fin de chapitre.

Glossaire :

α :	coefficient de dilatation (K^{-1})
ε :	permittivité diélectrique ($F.m^{-1}$)
ε_r :	permittivité diélectrique relative
ε_r' :	partie réelle de la permittivité diélectrique relative
ε_r'' :	partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative
$\dot{\varepsilon}_r$:	permittivité diélectrique relative complexe
ε_0 :	permittivité diélectrique du vide ($\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} F.m^{-1}$)
μ :	viscosité ($kg/m.s$)
ρ :	résistivité électrique ($\Omega.cm$)
σ :	conductivité électrique ($\Omega.cm$) ⁻¹
E_g :	énergie de gap (eV)
C :	capacité (F) (remplacé parfois par une CPE Q)
d :	épaisseur du matériau (m) ou diamètre de gouttelette (μm)
D :	diamètre de lamelle (μm)
E :	champ électrique ($V.m^{-1}$)
I :	intensité de courant (A)
J :	densité de courant ($A.m^{-2}$)
k :	conductivité thermique ($W/m.K$)
Q :	quantité de charges (C) ou une CPE (cf. C)
R :	résistance électrique (Ω)
S :	surface de l'échantillon (m^2)
T :	température (K)
t :	temps (s)
U :	tension (V)
V :	potentiel électrique (V)
x :	taux de porosité (%)
Z :	impédance (Ω)
$\dot{Z}$:	impédance complexe (Ω)

I. Éléments bibliographiques

Il est difficile de donner une définition exacte des céramiques. Depuis la préhistoire à nos jours, leur nature, mode de fabrication et emploi ont beaucoup évolué. P. PAQUIN a donné cependant cette définition : « Un produit céramique est un produit dont tout d'abord la préparation, et souvent le façonnage, sont effectués à des températures entre 0 et 100°C, à partir de matières premières principalement minérales, et qui acquiert (...) par cuisson à haute température, ses caractéristiques et formes essentielles définitives » [PAQ 62]. Cette définition très vague ne permet pas d'attribuer de propriétés spécifiques à ces matériaux. Nous nous intéresserons dans cette étude particulièrement aux propriétés d'isolation électriques des céramiques. La plupart de ces céramiques sont des oxydes métalliques. Le matériau étudié, l'alumine, en est un.

Dans ce chapitre, nous donnerons de brefs rappels sur les phénomènes mettant en jeu la conduction du courant dans ces céramiques et les éléments de leur microstructure pouvant l'influencer. Ensuite, nous décrirons le mode de mise en forme choisi pour cette étude : la projection plasma. Enfin, nous conclurons avec un rapide rappel des mesures disponibles dans la bibliographie concernant les propriétés électriques de ces matériaux.

I.1. Propriétés électriques des céramiques

I.1.1. Conduction électrique dans les céramiques

La physique du solide permet de distinguer trois familles de matériaux en fonction de leur structure électronique, suivant comment sont organisées et remplies d'électrons leurs bandes de valence et de conduction [KIN 60] (Figure I.1). Il existe des céramiques dans chaque famille [ALI 79].

Les **matériaux métalliques** sont caractérisés par une structure électronique où les électrons ne sont pas liés à un atome en particulier. Ils sont de bons conducteurs électriques. Le graphite, habituellement inclus dans les matériaux céramiques, ainsi que quelques carbures, se comportent, du point de vue électronique, comme des métaux.

Les **matériaux semi-conducteurs** caractérisés par l'existence d'un domaine d'énergies interdites entre les bandes de valence et de conduction. L'énergie minimale nécessaire à un électron excité pour passer de la bande de valence à la bande de conduction s'appelle

l'énergie de « gap » E_g , ou largeur de bande interdite. Pour les semi-conducteurs, celle-ci est inférieure à 3 eV. A température nulle (0 K), la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction vide. A une température plus élevée, le gain d'énergie d'origine thermique permet aux électrons d'atteindre la bande de conduction. Le matériau devient alors conducteur. Ceci se produit pour les matériaux semi-conducteurs dits intrinsèques (Figure I.2). La présence d'impuretés dans le matériau perturbe le réseau cristallin et peut introduire des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite. Ces niveaux peuplés de charges réduisent la quantité d'énergie nécessaire aux électrons pour quitter la bande de valence (semi-conducteur de type p : impureté de type accepteur ; pour l'alumine : Mg, Fe, Co, V, Ni) ou pour atteindre la bande de conduction (semi-conducteur de type n : impureté de type donneur ; pour l'alumine : Ti, Si, Zr, Y [KRO 83]). Lorsque le transfert de charge est régi par les impuretés, on parle de semi-conducteurs extrinsèques (Figure I.2). Cette sensibilité de la conduction électrique vis-à-vis de la température et du taux d'impuretés, fait que ces matériaux semi-conducteurs sont très utilisés dans l'industrie microélectronique.

Un **matériau isolant électrique** peut-être considéré comme un semi-conducteur ayant une largeur de bande interdite d'au moins 3 eV. L'alumine est un matériau isolant : son énergie de gap est égale à 9,6 eV. Les charges présentes dans le matériau sont alors des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction.

Le seul isolant incontestable est le vide absolu. Un isolant parfait serait un matériau qui ne présenterait strictement aucune conduction dans un champ appliqué constant. Ce matériau ne contiendrait pas d'autres charges que les noyaux atomiques et les électrons des couches internes et des couches de valence complètes ou contiendrait des charges qui resteraient immobiles dans le champ. Les ionisations dues au rayonnement cosmique empêchent de peu les matériaux polymères de réaliser la première condition. La deuxième ne peut-être satisfaite que dans un environnement non cristallin. Malheureusement, les matériaux polymères n'ont pas toujours les propriétés mécaniques, thermiques, et de stabilité chimique pour répondre à toutes les applications. Dans de nombreux cas, les céramiques comme l'alumine sont préférentiellement choisies.

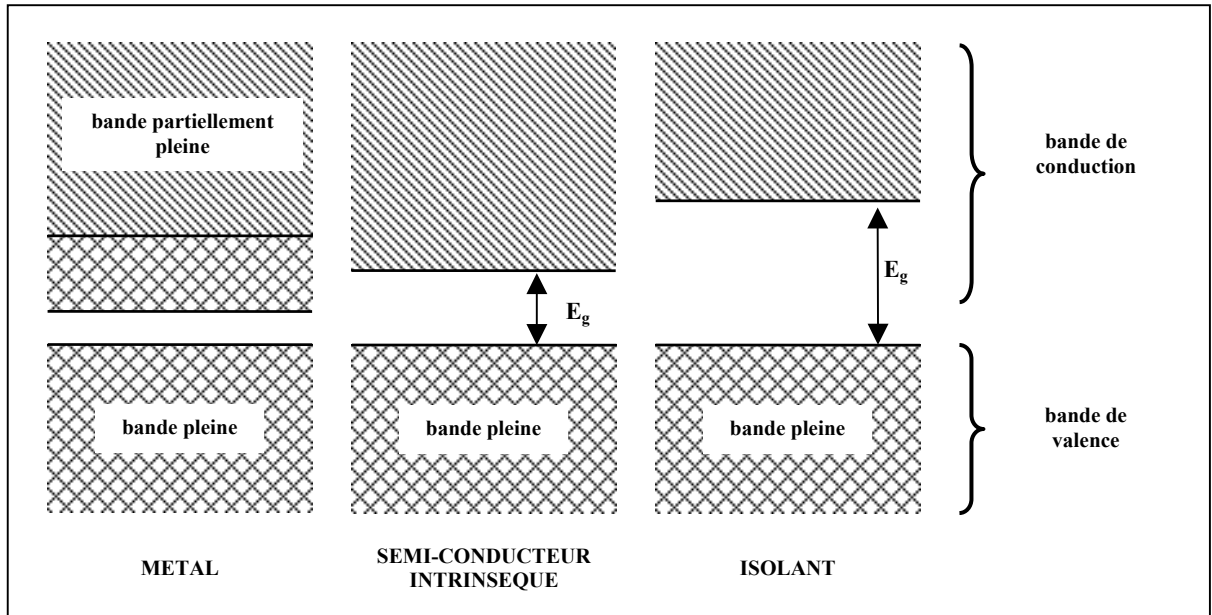


Figure I.1 : Schéma des bandes d'énergie électronique de métaux, semi-conducteur et isolants (d'après [KIN 60]).

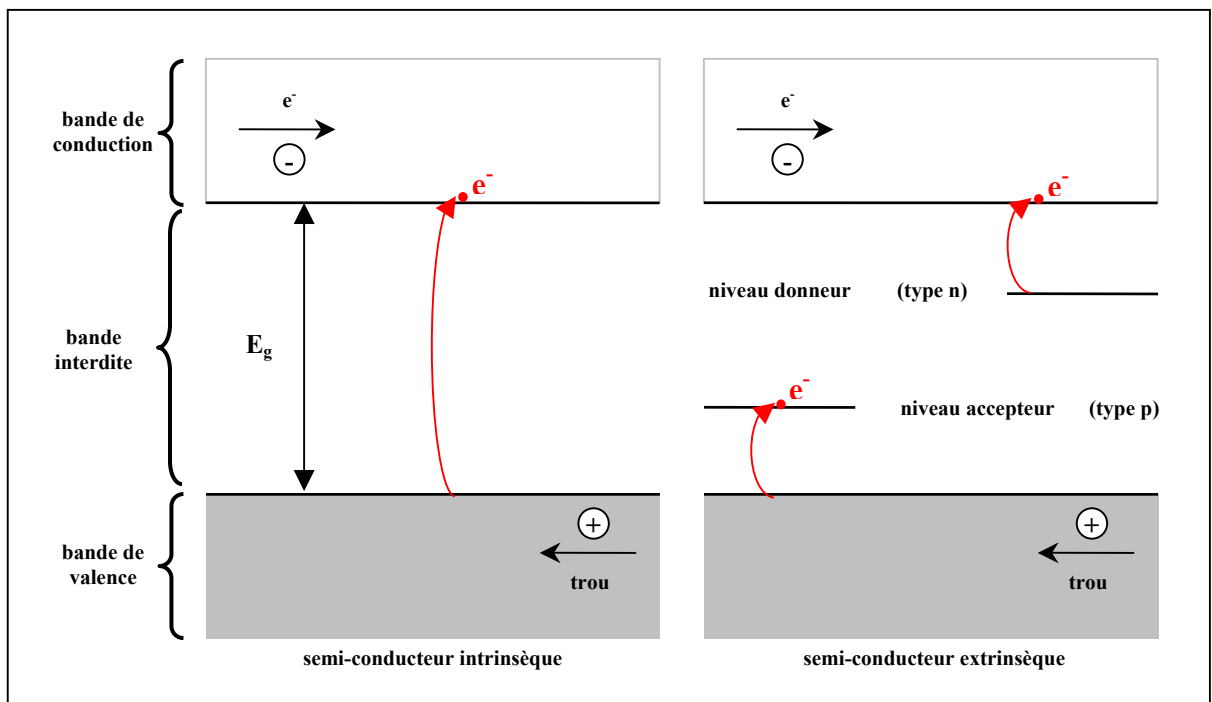


Figure I.2 : Schéma des bandes d'énergie électronique de semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques.

Aux hautes températures, les ions peuvent migrer dans les céramiques : ils constituent des porteurs de charges. A 1600°C, F. A. KRÖGER a montré que la conduction dans l'alumine dépendait de la pression en O₂. Pour une faible pression, la conduction est de type ionique par migration d'ions O²⁻ [KRO 83], [KIT 74]. Ce domaine de température et ce type de conduction

ne seront pas traités ici mais peuvent être très recherchés pour certaines applications (ex : piles à combustible [CUR 93]).

I.1.2. Transport des charges dans l'alumine

La conductivité σ d'un matériau s'exprime par :

$$\sigma = n e \mu$$

où n est la densité des porteurs de charges (de charge $e = 1,60.10^{-19}$ C) et μ leur mobilité. Contrairement aux matériaux conducteurs (comme le cuivre), cette conductivité est très faible pour l'alumine monocristalline de haute pureté, à la température ambiante ($\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 10^{-18}$ ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹; $\sigma_{\text{Cu}} = 5,8.10^5$ ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹). Cette différence ne s'explique pas par une différence de mobilité ($\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 200$ cm²(Vs)⁻¹; $\mu_{\text{Cu}} = 80$ cm²(Vs)⁻¹) mais par la très faible densité de porteurs de charge dans l'alumine.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'alumine présente une structure d'isolant caractérisée par une bande de conduction vide et une bande de valence complètement remplie d'électrons. Les transitions électroniques inter-bandes activées thermiquement sont possibles. Cependant, la largeur de la bande interdite de l'alumine est très large (9,6 eV), ce phénomène ne peut rendre l'alumine « conductrice » qu'aux hautes températures (conduction de type intrinsèque). A l'ambiante, l'alumine ne possède pas d'électrons dans la bande de conduction. Celle-ci peut en contenir lorsqu'on injecte des électrons dans le matériau. Ils diffusent alors dans le matériau.

La diffusion d'un porteur de charge dans un matériau résulte des interactions qu'il exerce avec le réseau. Les centres de diffusion (éléments du réseau qui interagissent avec le porteur de charge) correspondent d'après P. KIREEV [KIR 75] aux ions et atomes d'impuretés, aux vibrations thermiques du réseau (phonons), aux défauts ponctuels (lacunes et interstitiels, [JAC 93]), aux défauts cristallins (dislocations, joints de grains, surface du cristal).

Une polarisation locale du matériau a pour effet de créer une bande de conduction dite polaronique en sein de la bande interdite [FRO 54], [BLA 92-1]. Elle constitue un puit de potentiel (d'énergie W_p) pour les électrons peu énergétiques (appelés polarons). La présence de défauts ponctuels, linéaires (dislocations), et surfaciques (joints de grain) introduit des

perturbations locales du réseau cristallin. Cela modifie localement la constante diélectrique ϵ du matériau ($\Delta\epsilon$) ce qui abaisse la profondeur des pièges à polarons (ΔW_p) (Figure I.3). Un transport d'électrons peut alors se produire entre états localisés dans la bande interdite [BLA 95]. La mobilité des porteurs peut être ainsi considérablement augmentée par un processus de conduction par saut d'un puit à un autre appelé également « hopping conduction ». On peut généraliser ce phénomène aux pores et fissures qui peuvent être considérés comme des interfaces matériau / vide et qui provoquent également une perte locale de symétrie du réseau.

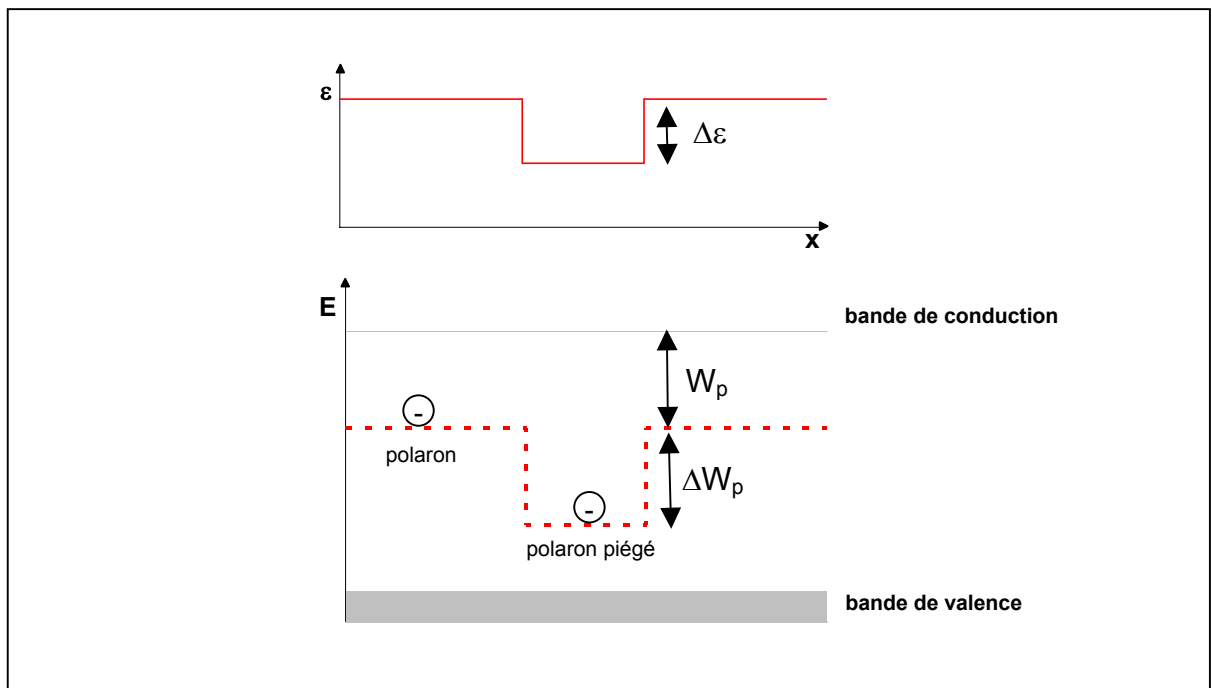


Figure I.3 : Schéma du mécanisme de piégeage polaronique

Comme nous venons de voir, la présence de défauts de structure provoque l'apparition de niveaux d'énergie au sein de la bande interdite. Ceux-ci se comportent comme des pièges à électrons ou à trous. Le matériau a alors un comportement de type semi-conducteur extrinsèque. Par exemple, les lacunes d'oxygène présentes dans le cristal constituent des pièges dans l'alumine. La présence de cations bivalents (ex : Mg^{2+} , Ca^{2+}) en substitution d'atomes d'aluminium Al^{3+} dans le réseau favorise la stabilisation des lacunes d'oxygène (chargées 2^+) car ils ont une charge plus faible et des rayons ioniques plus élevés.

Lorsqu'ils sont très nombreux au sein du matériau, les pores et fissures peuvent constituer des barrières de diffusion : elles empêchent matériellement les porteurs de charges de les traverser donc augmentent la résistivité électrique du matériau [MIZ 96]. Ces défauts peuvent en

revanche augmenter la conductivité du matériau en introduisant des niveaux d'énergie supplémentaires au sein de la bande interdite et permettre la conduction par saut.

Dans le cas de l'alumine, à faible température, le transport des charges est essentiellement constitué par la diffusion des électrons. Leur mobilité dans un saphir commercial entre 100 K et 350 K a été évaluée par R. C. HUGHES à $3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [HUG 79] (cette valeur est bien plus faible que celle d'un semi-conducteur comme SiO_2 : $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, [HUG 78]).

A plus haute température (supérieure à 900°C), F. G. WILL *et al.* ont montré que, dans un monocristal très pur d'alumine, la conduction ionique était négligeable devant la conduction par électrons et trous [WIL 92]. Elle augmentait avec la température et elle était de type semi-conducteur intrinsèque (à ces températures, les impuretés sont totalement ionisées). Ils ont mesuré une énergie d'activation de 4,8 eV (moitié du gap de l'alumine 9,6 eV). A des températures inférieures à 700°C , la présence d'impuretés (30 ppm, principalement Si) a été considérée par les auteurs comme la cause d'une conduction de type semi-conducteur extrinsèque.

Dans un polycristal pur à 99,9%, G. P. PELLIS a mesuré une conductivité bien plus élevée qu'avec un monocristal. Elle gardait son caractère extrinsèque même à haute température [PEL 86]. La conduction aux joints de grains joue alors un rôle prédominant [KIT 74].

En conclusion, nous pouvons dire que l'alumine est caractérisée par une conductivité de type intrinsèque uniquement pour le saphir monocristallin pur, sinon de type extrinsèque, qui augmente avec la température et la présence d'impuretés et de défauts de structure (joints de grains, fissures, pores, etc.).

I.1.3. Caractérisation des propriétés électriques

Le terme « propriétés électriques » est vaste et comprend un grand nombre de grandeurs physiques susceptibles de les décrire. Nous nous limiterons ici à la description de celles utilisées pour les matériaux isolants réalisés par projection plasma, c'est-à-dire la conductivité (ou résistivité), la permittivité diélectrique et la rigidité diélectriques.

I.1.3.1. Résistivité

La mesure de la résistivité d'un matériau isolant est très délicate. R. COEHLO a dit : « Malgré beaucoup d'efforts récents pour mesurer de façon indiscutable le courant permanent circulant au travers et à la surface des isolants, et au risque d'être prochainement contredit, force est de constater aujourd'hui qu'il s'agit là d'un des domaines où la fiabilité des résultats expérimentaux n'a pas suivi les progrès de la théorie » [COE 93]. Il existe une grande variété de types de mesures. Nous nous limiterons ici à présenter la plus simple qui est aussi la plus utilisée pour caractériser les dépôts plasma. Il en existe cependant plusieurs autres ([MEN 97] et [KAR 01]).

La conductivité σ se mesure en appliquant dans un matériau un champ électrique E pour mesurer la densité de courant J . Elle est définie par la relation :

$$J = \sigma E$$

$$\text{avec } \sigma = n e \mu$$

La conductivité électrique σ dépend de la concentration en charges n et de leur mobilité μ . A l'ambiante, les porteurs de charges dans les isolants (ou diélectriques) sont principalement les électrons. Pour la mesurer, l'isolant est placé entre deux électrodes. La valeur de la résistivité ρ (inverse de la conductivité $\rho = 1/\sigma$) se déduit de la résistance R mesurée (Équation I.1).

Équation I.1 :

$$\rho = R \frac{S}{d}$$

où,

d est l'épaisseur du dépôt (m),

S , surface de l'électrode (m²),

R , la résistance électrique mesurée (Ω),

ρ , la résistivité du dépôt ($\Omega.m$).

Lorsque l'on applique une tension U aux bornes d'une cellule galvanique constituée d'un électrolyte (le dépôt d'alumine) entre deux électrodes, la loi d'Ohm simple $U = RI$ n'est pas valable. Nous avons plutôt :

Équation I.2 :

$$U = RI + R_c I + \eta_a(I) - \eta_c(I) + F + \Delta\phi \quad [\text{DEP 94}]$$

où,

I est l'intensité du courant qui traverse la cellule,

R est la résistance de l'échantillon,

R_c est la résistance de contact entre l'électrolyte et les électrodes,

$\eta_a(I)$ et $\eta_c(I)$ sont les surtensions anodiques et cathodiques qui caractérisent les cinétiques des réactions de transfert de charges aux électrodes,

F est une force électromotrice qui apparaît lorsque les phénomènes électrochimiques aux deux électrodes sont différents,

$\Delta\phi$ est la différence de potentiel électrique qui apparaît au sein du matériau lorsqu'il y a création de charges d'espace.

Afin de connaître R , il faut minimiser les autres termes de l'Équation I.2. La résistance de contact R_c peut être minimisée par une métallisation. Les termes F , $\eta_a(I)$ et $\eta_c(I)$ peuvent être minimisés en utilisant une cellule symétrique et réversible. Lors de la mesure, des courants superficiels peuvent se créer. Pour s'en affranchir, l'emploi d'une électrode de garde dérivant ces courants à la terre est recommandé. Cependant, cette technique ne permet pas de mesures fiables. Une technique dite des « méthode des 4 points », utilisant également un signal continu, apporterait des améliorations mais elle reste cependant peu précise et difficile à mettre en œuvre [DEP 94].

A l'ambiante, l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ polycristalline pure à 99,9 % présente une résistivité très élevée ($\rho_{300\text{K}} > 10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$) qui baisse sensiblement lorsque la température augmente ($\rho_{773\text{K}} = 10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ et $\rho_{1273\text{K}} = 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$) ou lorsque le taux d'impureté croît ($\rho_{773\text{K}} = 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ pour de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ polycristalline pure à 90 %) [LYN 74].

I.1.3.2. Impédance et permittivité

Lorsque l'on utilise un courant alternatif, les phénomènes de polarisation deviennent prépondérants face aux phénomènes de conduction. On ne mesure plus alors une résistance électrique mais une impédance complexe. Placer un élément isolant (diélectrique) entre deux électrodes revient à polariser le matériau. Ce matériau se comporte comme un condensateur

de capacité C . Celle-ci dépend des dimensions géométriques du condensateur et de la permittivité diélectrique (ou constante diélectrique) du matériau.

Équation I.3 :
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

Avec :

$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ la permittivité diélectrique relative,

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

S , la surface des électrodes appliquées sur le matériau en m^2 ,

d , l'épaisseur du dépôt en m .

La permittivité d'un matériau se manifeste par l'augmentation de la capacité d'un condensateur lorsque l'espace inter-électrode, initialement vide, est rempli par ce matériau. Cela est dû à son aptitude à se polariser dans un champ électrique, à cause des déplacements en sens opposé des charges positives et négatives présentes dans le matériau. Dans la plupart des céramiques, les liaisons de type ionique se déforment sous l'action du champ électrique. Le moment dipolaire par unité de surface ainsi formé s'appelle la polarisation $\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0)\vec{E}$.

Avec des diélectriques réels (donc imparfaits), lorsqu'une tension alternative est appliquée, il se produit des pertes diélectriques dans le matériau. La permittivité est alors exprimée sous une forme complexe :

Équation I.4 :
$$\epsilon_r = \epsilon'_r - j \epsilon''_r$$

Le rapport $\frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}$ est appelé facteur de dissipation diélectrique. Les céramiques sont caractérisées par un facteur faible et une permittivité quasi constante dans un domaine étendu de fréquences. La capacité C est remplacée dans l'Équation I.3 par l'admittance complexe $\frac{1}{j\omega \dot{Z}}$

(où ω est la pulsation $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence) :

Équation I.5 :
$$\frac{1}{j\omega \dot{Z}} = \frac{\epsilon_0 \dot{\epsilon}_r S}{d}$$

Lorsque le matériau est biphasé, il faut parler de permittivité effective, c'est-à-dire de la permittivité d'un matériau homogène qui produirait la même capacité que le biphasé.

De nombreux auteurs ont développé des modèles, appelés « lois de mélanges », qui tentent de prédire la permittivité effective d'un composite en fonction des permittivités de chacun de ses constituants ([CAM 96], [LE CO 95], [PEN 97]). Les plus simples et plus connues sont les bornes de WIENER modélisant le composite par l'association de deux condensateurs montés en série ou en parallèle [WIE 12]. Elles encadrent les valeurs réelles de permittivité réelle effective. Ces deux lois seront décrites et utilisés dans le § IV.3.1.4 (p.134).

Les matériaux poreux immergés dans une solution conductrice peuvent être considérés comme des mélanges biphasés particuliers. Dans ce cas, les porteurs de charges sont les ions en solution présents dans la porosité. Des réactions électrochimiques peuvent se produire. Elles sont source de transfert de charges ou de polarisation. Leurs impédances peuvent être mesurées à différentes fréquences au sein d'une cellule électrochimique et modélisées par des éléments de circuits électroniques (impédances, capacité, ...) [GAB 84]. Ces mesures permettent d'apporter des informations supplémentaires sur la porosité du matériau (cf. Annexe II).

I.1.3.3. Tenue au claquage

Les céramiques diélectriques à base d'alumine sont couramment utilisées pour l'isolation haute tension. Le facteur limitant leur utilisation est le claquage diélectrique. Ce phénomène catastrophique conduit à une forte détérioration des propriétés mécaniques et diélectriques d'un isolant car associée à une fusion et une évaporation locale du matériau. Un défaut macroscopique de la forme d'un tunnel traverse alors le matériau de part en part.

La mesure de la tenue au claquage consiste à appliquer aux bornes d'un matériau isolant à l'aide d'électrodes, un champ électrique d'intensité croissante jusqu'à ce que le champ électrique atteigne une valeur seuil au delà de laquelle le matériau laisse passer le courant (on dit alors qu'il y a claquage). Ce champ seuil ramené à l'épaisseur du matériau est appelé rigidité diélectrique (en V.m^{-1}). La rigidité diélectrique est une des grandeurs les plus mesurées, normalisées et étudiées dans le domaine des isolants. C'est la plus mesurée pour les

dépôts plasma, alors que les champs électriques mis en jeu lors de cette mesure sont élevés par rapport à ceux des conditions d'utilisation.

Lorsque des charges sont injectées dans un matériau isolant, il s'y produit une accumulation d'électrons et de trous. Ces charges induisent une polarisation et une déformation locale du réseau cristallin du matériau : accumuler des charges revient à accumuler de l'énergie. La résistance au claquage diélectrique dépend de la capacité du matériau à stabiliser ces charges. Lorsqu'il ne peut plus en stocker de supplémentaires, celles-ci peuvent se déstabiliser (quitter les pièges) brutalement et amorcer le claquage. L'énergie alors libérée est suffisante pour fondre et vaporiser localement le matériau [MEY 03].

Il existe plusieurs théories du claquage diélectrique.

Le claquage intrinsèque par **avalanche d'électrons** se produit lorsque le champ appliqué excite suffisamment les électrons de la bande de valence pour qu'ils puissent atteindre la bande de conduction et provoquer l'ionisation du matériau. Ce phénomène ne peut se produire avec l'alumine car il n'est observé que pour les matériaux à bande interdite étroite (inférieure à 3 eV) [CAR 88].

Le **claquage thermique** dépend des propriétés thermiques du matériau isolant. Lorsqu'un courant traverse un matériau très légèrement conducteur, l'effet Joule l'échauffe. Or, la conductivité d'un matériau augmente avec sa température. L'élévation de la température entraîne à son tour une augmentation du courant, qui augmente l'effet Joule, etc. Si la chaleur accumulée dans le matériau ne s'évacue pas suffisamment vite, un emballement thermique se produit alors pouvant conduire à la destruction du matériau lorsque, en certains endroits, celui-ci atteint sa température de fusion. Ce phénomène est observé pour des alumines déjà chaudes (à des températures généralement supérieures à 900°C [YOS 81]).

La porosité des céramiques peut également être la cause d'un claquage diélectrique par **décharge** lorsque le champ provoque une ionisation des gaz occlus. Ce phénomène est rencontré pour des matériaux ayant un taux de porosité supérieur à 5% [LIE 99].

Dans leurs travaux, G. BLAISE et C. LE GRESSUS [BLA 92-2] ont attribué l'origine du claquage diélectrique à la **déstabilisation de la charge d'espace** par une relaxation brutale de

l'énergie de polarisation. Les charges injectées dans un matériau et piégées dans des sites forment une charge d'espace. Cette charge induit une polarisation du matériau qui reste stable tant que les charges restent en place. Si une perturbation extérieure (impulsion de champ électrique, variation locale de potentiel, choc mécanique ou thermique) vient libérer une partie des charges, un champ électrique apparaîtra localement autour de la zone dépeuplée. Ce champ à son tour provoquera un « dépiégeage » qui se propagera à l'ensemble des charges. Cette brusque relaxation de l'énergie de polarisation peut atteindre 5 à 10 eV et provoquer localement la fusion du matériau.

La résistance au claquage d'un matériau dépend donc de la capacité du matériau à stabiliser les électrons dans ses pièges. Les joints de grains, les différentes phases (vitreuses ou cristalline), les fissures constituent autant de sites de piégeage polaronique plus ou moins actifs suivant la température [MEY 03]. X. MEYZA a également montré que les fissures apparues lors de la fatigue thermique d'une alumine polycristalline pouvaient abaisser de près de 17 % la résistance au claquage du matériau. La déstabilisation prématurée des charges d'espace serait provoquée par l'ionisation des gaz occlus. On peut supposer que les pores des dépôts plasma pourraient jouer le même rôle.

La mesure de la rigidité diélectrique présente le désavantage d'être destructive car elle provoque une fusion locale du matériau. Une autre technique, non destructive, a été développée récemment pour comprendre la répartition et la mobilité des charges d'espaces dans le matériau qui sont sources de claquages lorsqu'elles sont déstabilisées. Cette technique novatrice, appelée *Scanning Electron Microscopy Mirror Effect*, est « sans contact » et utilise un canon à électrons pour injecter des charges dans le diélectrique. Elle sera décrite en détail dans le chapitre suivant (§II.4.4, p.89) [LIE 01].

Il existe un grand nombre de grandeurs physiques susceptibles de décrire les propriétés électriques d'un matériau isolant. Nous n'avons décrit ci-dessus que celles rencontrées pour les matériaux isolants réalisés par projection plasma.

I.2. Céramiques projetées plasma

I.2.1. Mode de mise en forme des céramiques

Les céramiques peuvent être utilisées pour constituer des pièces massives. Cependant, ces pièces ont un coût de production élevé et sont très fragiles. Ceci explique le développement, depuis ces vingt dernières années, des techniques de dépôt de céramiques sur les matériaux. Elles permettent de conférer à un matériau (généralement métallique) les propriétés de surface d'une céramique tout en conservant ses propriétés internes.

Les principaux procédés industriels actuellement développés et utilisés pour élaborer les revêtements céramiques sont :

- les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) classiques [SCH 03], [CRE 03] et par ablation laser [HIR 96],
- les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [COO 02],
- l'oxydation d'un substrat métallique par chauffage sous air, par micro-arc électrique [SUN 03], par anodisation en solution oxydante [PAT 01],
- la projection thermique.

De nouveaux procédés se développent (laser, sol-gel [MAS 99], pyrolyse d'aérosol) et les procédés classiques conservent pour certaines applications leur intérêt (émaillage, vitrification). Le choix d'un procédé dépend de nombreux facteurs comme la nature du substrat, l'épaisseur du dépôt souhaité ou le type de propriétés de surface recherchées.

La projection thermique est le seul procédé qui permette de réaliser rapidement des dépôts épais (jusqu'à des épaisseurs millimétriques), sur de grandes surfaces et pour un coût acceptable. Les applications industrielles majeures concernent les industries aéronautique, navale, automobile, biomédicale, mécanique,... [HEI 96].

I.2.2. Projection thermique

I.2.2.1. Principe du procédé

La projection thermique consiste à utiliser une source de chaleur pour fondre et accélérer un matériau. Celui-ci prend alors la forme de particules pâteuses ou liquides qui heurtent, s'étalent et se solidifient sur un substrat, formant un dépôt par empilements successifs ([AUD 98], [PAW 95], [PRO 99]).

La morphologie et les propriétés des dépôts dépendent de nombreux paramètres expérimentaux (Figure I.4), relatifs principalement à :

- la nature du matériau à projeter,
- la source de chaleur,
- l'atmosphère environnante,
- le substrat.

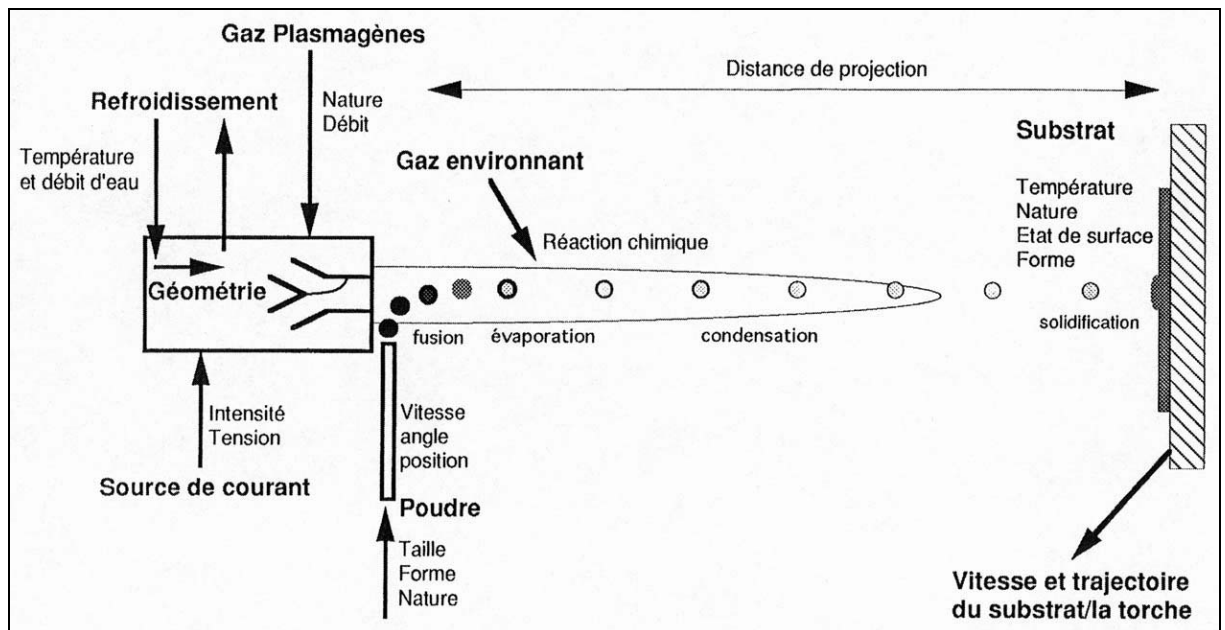


Figure I.4 : Représentation schématis des paramètres influents en projection thermique : exemple de la projection plasma [GAR 95].

I.2.2.2. Source de chaleur

Le matériau projeté doit pouvoir fondre sans se décomposer (la différence entre la température de fusion et la température de décomposition ou même de sublimation doit être

supérieure ou égale à 200°C). Il est introduit dans la source de chaleur sous forme de fil, de poudre ou encore de fil creux garnis de poudre.

La source de chaleur doit pouvoir fournir suffisamment de chaleur au matériau pour qu'il puisse atteindre la fusion (transfert thermique) et produire un jet gazeux capable de transporter les particules jusqu'au substrat (transfert cinétique). En effet, ces transferts régissent l'étalement et la solidification des particules, qui influencent considérablement les propriétés du dépôt.

La première source utilisée par le Docteur SCHOOP en 1909 était une flamme de chalumeau oxyacétylénique pour projeter des métaux à bas point de fusion. Ce procédé (dit communément « Schoopage ») simple et peu onéreux est encore très utilisé industriellement mais donne des dépôts avec des propriétés inférieures à celles des dépôts réalisés par projection plasma. Depuis le début du XX^{ème} siècle, la projection thermique n'a cessé de se développer en utilisant différentes sources de chaleur afin de toujours mieux chauffer et accélérer les particules :

- **Projection à l'arc électrique** (1911), qui utilise un arc électrique entre deux électrodes sous formes de fils consommables comme source de chaleur pour fondre le matériau. Celui-ci, réduit à l'état de gouttelettes, est pulvérisé sur le substrat par un jet d'air comprimé. Ce procédé de projection est simple et économique mais limité aux matériaux conducteurs et tréfilables ; le récent développement des fils fourrés céramiques tend à y remédier.
- **Projection plasma** (1951) sous air, sous faible pression de gaz inerte (1975), sous haute pression de gaz inerte (1991) (cf. § I.2.3, p.23);
- **Projection au canon à détonation** (1955). Elle utilise le même principe que la projection à flamme mais dans ce cas, la combustion est discontinue se produit dans le fût d'un canon à l'aide d'une bougie qui enflamme un mélange acétylène - oxygène. La poudre à projeter est chauffée par cette explosion (les gaz peuvent atteindre 4000°C) et entraînée par l'onde de choc (de vitesse avoisinant 3000 m.s⁻¹) ;
- **Projection à flamme rapide** (HVOF : « High Velocity Oxy Fuel ») (1983), qui utilise comme source de chaleur une combustion continue et sous pression et permettant d'atteindre des vitesses de gaz de 1800 à 2200 m.s⁻¹ et des températures de 2500 à 2800°C ;
- **Projection supersonique à froid** (« Cold Spray ») qui n'est pas réellement un procédé de projection thermique puisqu'il s'effectue « à froid » mais lui est tout de même assimilée.

Cette technique très récente est encore en développement et consiste à utiliser un jet de gaz chaud à haute pression (20 à 35 bars) pour projeter une poudre, généralement métallique préchauffée. Les particules adhèrent au substrat et les unes aux autres par déformation plastique, ce qui permet de limiter l'échauffement et les contraintes résiduelles [ALK 00].

Cependant, seuls les procédés permettant d'atteindre des températures et des vitesses élevées de particules peuvent faire fondre les matériaux à température de fusion très élevée (ex : la température de fusion de l'alumine est 2050°C). Aussi, pour la projection des céramiques, seuls les procédés listés ci-dessous sont utilisés.

– la projection par plasma :

Le plasma peut être généré par un champ électromagnétique à haute fréquence (projection plasma inductif) [BIA 95] ou par un arc électrique. Ce dernier mode est celui qui a été utilisé lors de cette étude et sera décrit plus précisément dans le chapitre I.2.3. Le plasma inductif est moins chaud (10000 K), moins rapide (10 m.s⁻¹ en moyenne) et a des flux énergétiques 10 à 20 fois plus faibles que le plasma d'arc soufflé. De plus une torche à plasma inductif ne se déplace pas, ce qui en limite considérablement son utilisation. En revanche, il permet de générer des plasmas à partir de mélanges plus réactifs (contenant de l'oxygène en particulier), et évite d'éventuelles pollutions du dépôt par le tungstène des électrodes des torches plasma à arc (fait très apprécié par l'industrie biomédicale).

– la projection HVOF [KUL 00], [RAJ 02] qui permet de réaliser des dépôts peu poreux mais très fissurés.

– la projection par détonation, pour laquelle nous disposons de très peu de données car elle est rarement utilisée pour projeter des céramiques tel que l'alumine [BLA 97], [SAR 01], [FAG 01].

I.2.2.3. Atmosphère environnante

L'atmosphère de projection influence également les caractéristiques des revêtements élaborés par projection thermique. Cette atmosphère influence la source : les plasmas sont connus pour « pomper » l'atmosphère qui environne le dard plasma [PFE 91]. La différence de

températures entre les gaz chauds de la source et les gaz froids environnants entraîne la création d'anneaux de vortex autour du dard qui coalescent et permettent l'engouffrement en aval des gaz froids dans le plasma (Figure I.5). Ces gaz froids forment des bulles dans le plasma qui peuvent entraîner un refroidissement du jet par dissociation de l'oxygène à 3500 K (si l'atmosphère est l'air) [PAT 92] et un refroidissement en vol des particules [FIN 91].

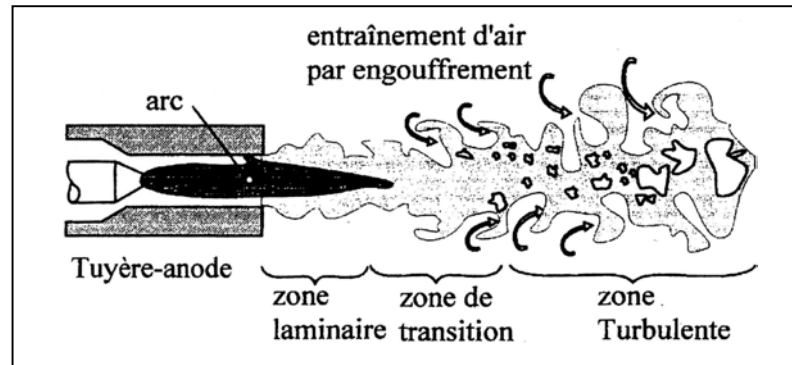


Figure I.5 : Représentation schématique de l'engouffrement de l'air environnant dans le dard plasma [PFE 91].

Comme nous le verrons plus loin, la pression de cette atmosphère peut influencer le procédé (§I.2.3.2 p.25). Enfin, hors du dard, les particules en vol interagissent avec cette atmosphère : elles sont refroidies, elles peuvent même réagir (oxydation, nitruration) avec elle avant d'atteindre le substrat [TUI 02], [GUI 02]. Les oxydes comme l'alumine sont stables chimiquement et ne réagissent pas avec l'atmosphère.

I.2.2.4. Nature du substrat

La nature du substrat détermine les forces d'interactions possibles avec les particules encore liquides et solidifiées. Ces forces influencent le mouillage du substrat par le liquide et donc la qualité de l'étalement des particules. Elles influencent également la qualité de l'adhérence substrat/dépôt et déterminent les échanges possibles entre eux (transferts thermiques, diffusion chimiques). La température du substrat détermine la vitesse de solidification des particules incidentes et la cinétique des réactions substrat/particule.

Le dépôt est constitué d'un empilement de particules chaudes. Celles-ci transmettent une partie de leur chaleur au substrat lors de leur solidification et de leur refroidissement. Un tel mode de construction génère des contraintes dites résiduelles qui restent présentes dans le

dépôt après son élaboration. La différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le dépôt génère des contraintes, dites contraintes thermiques, lors du refroidissement. Ces contraintes augmentent avec l'épaisseur du dépôt et peuvent, additionnées aux contraintes de trempe, conduire au décollement du dépôt. Les céramiques étant des matériaux fragiles, elles « relaxent » ces contraintes en se fissurant transversalement ou par délaminage local des lamelles.

I.2.3. Projection par plasma d'arc soufflé

I.2.3.1. Torche à plasma d'arc soufflé

Le principe de la projection par plasma d'arc soufflé consiste en l'utilisation d'une torche plasma comme source de chaleur pour fondre et accélérer une poudre du matériau qui doit revêtir le substrat. Cette poudre est véhiculée jusqu'au plasma à l'aide d'un gaz porteur. Un arc électrique de forte intensité (plusieurs centaines d'ampères) est généré entre deux électrodes refroidies par une circulation d'eau, pour ioniser des gaz (dits plasmagènes : argon, hydrogène, hélium ou azote). Le milieu ainsi créé est électriquement neutre et constitué d'un mélange de molécules, ions, atomes et électrons appelé plasma thermique (Figure I.6).

Ces plasmas ont des propriétés qui permettent de bons transferts thermiques et cinétiques plasma/particules et sont donc particulièrement indiqués pour projeter des céramiques :

- forte densité d'énergie (flux de quelques MW.m^{-3}),
- température élevée (pouvant atteindre plus de 15000 K à cœur),
- bonne conductivité thermique,
- bonne conductivité électrique,
- viscosité élevée,
- vitesses des gaz élevées (de 200 à 1000 m.s^{-1}).

Le matériau est injecté dans le dard plasma sous forme de poudre à l'aide d'un injecteur métallique dans lequel circule un gaz porteur. Suivant les applications, ce tube de diamètre interne faible (1,1 à 4 mm) afin de limiter la dispersion des particules dans le jet, est placé à l'intérieur ou à l'extérieur de l'anode, disposé perpendiculairement à l'axe du dard plasma. Cet injecteur peut également être incliné afin d'injecter les particules à contre courant pour accroître le temps de contact plasma / particules.

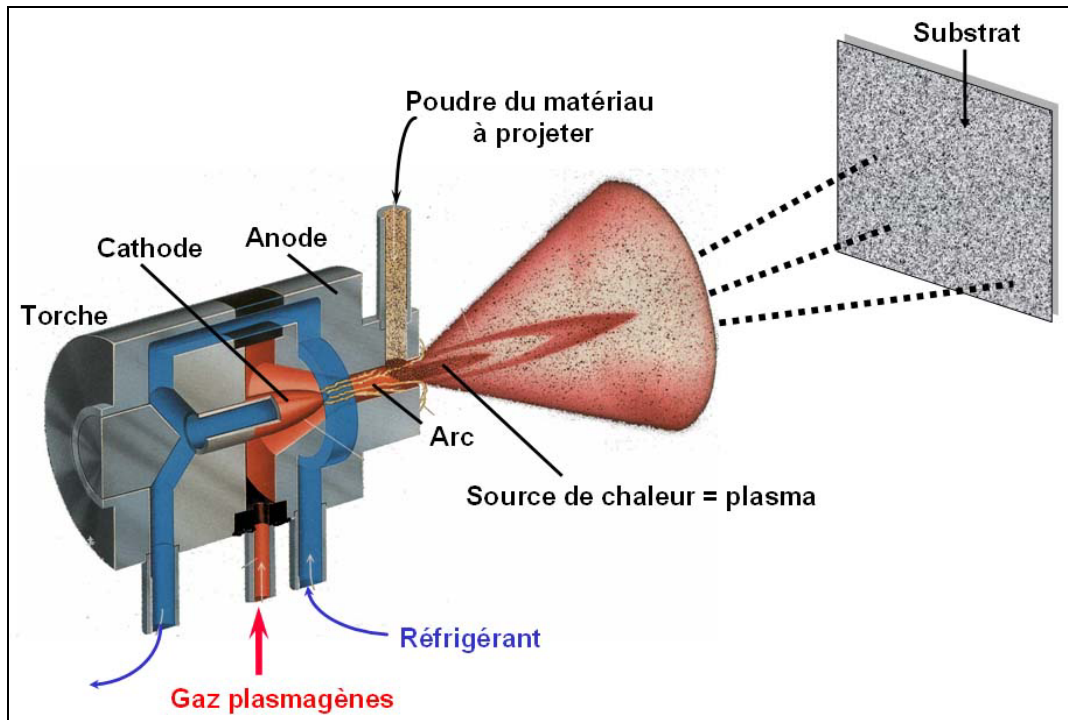


Figure I.6 : Représentation schématique de la projection plasma (d'après [HER 88])

Les plasmas sont des fluides très visqueux. Il est difficile d'y faire pénétrer les particules, le débit de gaz porteur doit être choisi afin d'obtenir le meilleur état de fusion des particules, c'est-à-dire avoir le temps de contact plasma / particules le plus long possible. Le débit de gaz porteur doit être suffisant pour entraîner les particules au cœur du plasma sans toutefois les faire traverser le dard trop rapidement. M. VARDELLE a déterminé la trajectoire « idéale » des particules comme faisant un angle de $3,5^\circ$ avec l'axe du dard où la vitesse et la température superficielle seraient maximales [VAR 80]. L'injection dépend également de la taille des particules : plus elles sont petites, plus elles doivent être injectées avec une vitesse élevée. Industriellement, les poudres utilisées présentent une granulométrie relativement large ; les débits de gaz porteurs sont choisis de manière à obtenir une trajectoire moyenne idéale.

Les poudres fines présentent également des difficultés à s'écouler correctement dans les tuyaux qui l'amènent à l'injecteur. Ces problèmes d'injection des petites particules ont conduit à envisager l'emploi de distributeurs adaptés [DVO 01] ou de liquides pour le transport et l'injection de ces poudres [DEL 03].

Les températures et vitesses de gaz présentent cependant un gradient très élevé radialement au sein du dard plasma. De plus celui-ci est très fluctuant : sa puissance peut osciller de plus de 50 % autour de sa valeur moyenne (Figure I.7) [COU 93]. Les caractéristiques fluctuantes du plasma entraînent une hétérogénéité des échanges plasma / particule. J. F. BISSON *et al.* ont ainsi mesuré, à 50 mm de la torche, des particules de poudre d'alumine de 30 μm de diamètre moyen avec une vitesse oscillant entre 260 et 440 m.s^{-1} et une température superficielle oscillant entre 2400 °C et 2900 °C [BIS 01].

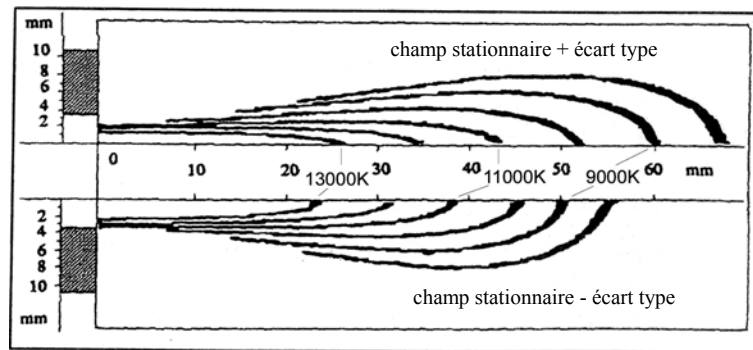


Figure I.7 : Cartographie axiale de températures (13000 K à 8000 K) d'un jet plasma (Ar : 45 slm, H₂ 15 slm) [COU 93].

I.2.3.2. Choix de l'atmosphère de projection

La torche plasma permet de projeter un grand nombre de matériaux (céramiques, métaux et même polymères). De nombreux développements ont permis de diversifier et mieux maîtriser le mode de projection. L'utilisation d'une enceinte fermée équipée de systèmes de régulation permet de contrôler l'atmosphère de projection (mode CAPS : « Controlled Atmosphere Plasma Spraying ») pour :

- **la projection sous air** (mode **APS** : « Atmosphere Plasma Spraying ») qui est la plus couramment utilisée ;
- **la projection en atmosphère inerte**, constituée d'argon (mode **IPS** : « Inert Plasma Spraying ») ;
- **la projection sous vide** (partiel) (mode **VPS** : « Vacuum Plasma Spraying »), appelée aussi projection sous faible pression d'argon (mode **LPPS** : « Low Pressure Plasma Spraying »; 60 à 200 mbar) [YOU 00] ;

- la **projection en atmosphère réactive** (mode **RPS** : « Reactive Plasma Spraying ») ;
- la **projection sous haute pression** d'argon (mode **HPPS** : « High Pressure Plasma Spraying ») ou de gaz réactif (mode **HPRPS** : « High Pressure Reactive Plasma Spraying »).

Lorsque le matériau à projeter est peu sensible à l'oxydation, l'air peut être utilisée comme atmosphère de projection. Dans le cas contraire, l'utilisation d'argon est recommandée. De plus, les températures de plasma sont légèrement plus élevées car le plasma s'étend dans une atmosphère d'argon qui refroidit moins rapidement que l'air.

Avec une faible pression, l'expansion du plasma est beaucoup plus grande qu'à la pression atmosphérique (Figure I.8). Cela permet d'obtenir des particules en vol avec des vitesses plus rapides, ce qui, dans certains cas, peut améliorer l'étalement des particules, donc la densité et l'adhérence du dépôt. Cependant, les échanges thermiques par convection sont limités ce qui induit des températures de substrat élevées. La conséquence en est de favoriser la formation de liaisons métalliques substrat/dépôt mais d'accroître les problèmes de contraintes thermiques. Ce mode est principalement adapté à la projection de poudres fines métalliques oxydables.

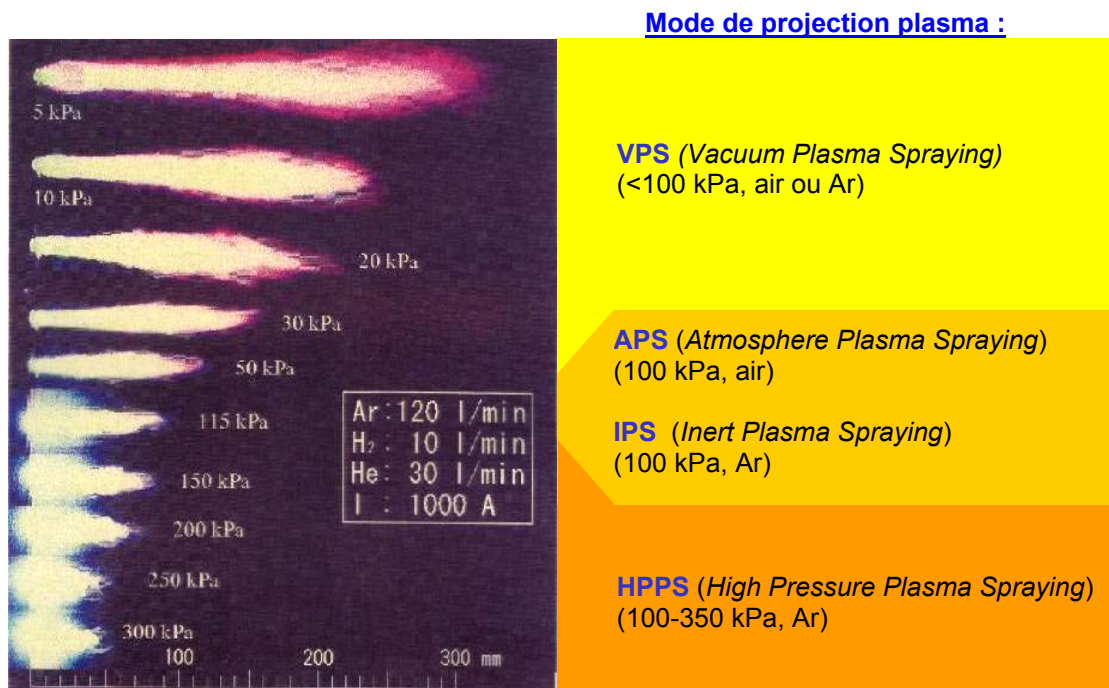


Figure I.8 : Evolution du plasma en fonction de la pression dans l'enceinte de projection ([SOD 96])

Au contraire, avec une surpression, l'expansion du plasma est beaucoup plus faible qu'à pression atmosphérique (Figure I.8). On peut ainsi confiner la puissance du plasma et améliorer le chauffage de la poudre. La vitesse des particules en vol est plus faible et leur température de surface proche du point d'ébullition (S. SODEOKA *et al.* a obtenu des vitesses de 170 m.s^{-1} à 200 kPa contre 320 m.s^{-1} à 90 kPa à 130 mm de la torche ; et des températures de 3250 K à 5 mm de la torche ; [SOD 03]). Ces conditions particulières ont montré qu'elles permettaient l'obtention de dépôts plus denses [SOD 01].

I.2.3.3. Choix du plasma

Les transferts thermiques et de quantité de mouvement du plasma vers les particules dépendent de leur temps de contact et de la nature des gaz plasmagènes utilisés. De bons transferts sont nécessaires afin d'obtenir le plus grand nombre possible de particules complètement fondues lors de l'impact et ainsi obtenir un dépôt de bonne qualité.

L'élément de base (gaz primaire) est l'argon car il forme un plasma visqueux stable ($\mu_{10000\text{K}} = 2,7 \text{ kg/m.s}$) mais de faible conductivité thermique ($k_{10000\text{K}} = 0,6 \text{ W/m.K}$). Il permet une stabilisation de l'arc et apporte la quantité de mouvement au jet. Les céramiques, matériaux à hauts points de fusion, nécessitent des plasmas plus énergétiques. L'hydrogène est habituellement utilisé comme gaz secondaire en mélange avec l'argon, dans des proportions pouvant atteindre 25 % en volume car sa viscosité ($\mu_{10000\text{K}} = 3,1 \text{ kg/m.s}$) et sa conductivité thermique ($k_{10000\text{K}} = 3,7 \text{ W/m.K}$), dans la gamme de température des plasmas, permettent de meilleurs transferts thermiques.

Cependant, le chauffage excessif peut entraîner une baisse des transferts thermiques due à la formation d'un nuage de vapeur périphérique [VAR 92]. En outre, les plasmas trop chauds endommagent les électrodes de la torche. Des particules de tungstène provenant des électrodes peuvent se retrouver projetées et emprisonnées dans le dépôt entraînant ainsi la formation de macro-défauts.

En mode HPPS, les mélanges utilisés sont soit binaires Ar/H₂ [TUL 02] soit ternaires Ar/H₂/He. Différentes études ont montré l'intérêt d'utiliser des plasmas obtenus à partir de ces mélanges ternaires plutôt que binaires [JAN 98] : la très grande viscosité

($\mu_{15000K} = 4,3 \text{ kg/m.s}$) de l'hélium semblent permettre de générer des plasmas de viscosité plus homogène et ainsi améliorer les transferts thermiques plasma - particules. S. SODEOKA *et al.* ([SOD 95], [SOD 96]) ont montré que la longueur du dard plasma diminuait lorsque la pression de l'atmosphère de projection augmentait. En se rapprochant des électrodes de la torche plasma, il peut endommager ces dernières lorsque sa puissance est trop élevée. Les mélanges de gaz plasmagènes utilisés en mode APS sont trop riches en hydrogène pour être utilisés en mode HPPS. Du fait de sa faible conductivité thermique ($k_{10000K} = 2,4 \text{ W/m.K}$), l'hélium ajouté au mélange permet de compenser la baisse du taux d'hydrogène tout en gardant un plasma suffisamment visqueux. Ces auteurs ont étudié plusieurs conditions avec différentes intensités d'arc, diamètres internes de tuyère, mélanges et débits de gaz plasmagènes [SOD 98]. L'effet de confinement du plasma dû à la suppression entraînait un échauffement plus grand des électrodes de la torche et un accroissement des pertes thermiques via le liquide de refroidissement. Des hauts débits de gaz plasmagènes ont été utilisés en mode HPPS afin de contrarier cet effet de confinement et conserver un rendement thermique de la torche élevé.

I.2.4. Porosités de dépôts plasma céramiques

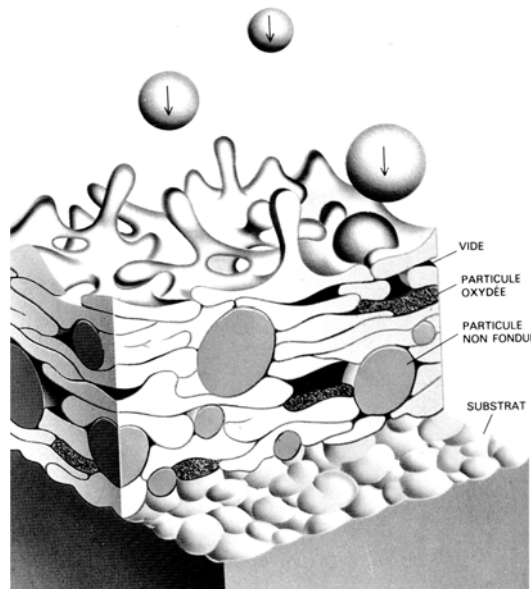


Figure I.9 : Représentation schématique de l'empilement de lamelle lors de la projection plasma (HER 88)

Un dépôt réalisé par projection plasma est constitué d'un empilement de particules étalées et solidifiées. Le matériau ainsi obtenu est fortement hétérogène. L'empilement n'étant pas parfait, sa microstructure comprend de nombreux défauts (Figure I.9) :

- des particules pas ou mal fondues, appelées infondues,
- des pores,
- des microfissures (inter et intra-lamellaires),
- des macrofissures,
- des particules qui ont réagi avec l'atmosphère lorsque cela est possible (particules oxydées dans le cas des métaux).

De nombreux auteurs proposent une classification qualitative de ces défauts suivant le phénomène qui en est l'origine. L. PAWLOWSKI *et al.* ont ainsi identifié 8 classes de défauts (Figure I.10) [PAW 92]. Dans le cas des céramiques qui sont principalement des oxydes, les défauts sont les particules infondues et la porosité constituée des pores et des fissures. Les macrofissures (entre chaque « passe » c'est-à-dire passage de torche ; de relaxation de contraintes) sont rares car leur présence est révélatrice d'un mauvais choix de paramètres de projection (chauffage trop poussé, cordon de matière déposée trop épais). Elles peuvent généralement être évitées.

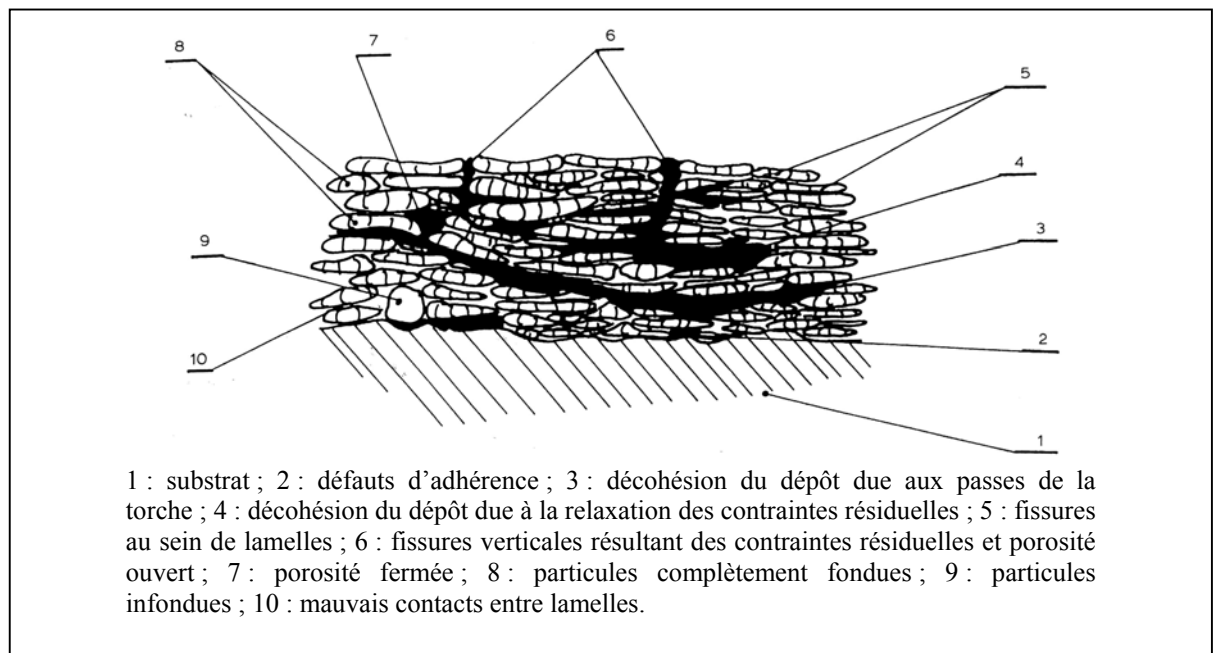


Figure I.10 : Représentation schématique d'ou coupe d'un dépôt plasma montrant les défauts possibles (naturellement exagérés) [PAW 92].

I.2.4.1. Etalement des particules

Les particules sont fondues et accélérées par le plasma. Lorsqu'elles impactent le substrat, elles s'étalent et prennent la forme d'une lamelle (appelée « splat ») souvent circulaire. Cette forme résulte du transfert de l'énergie cinétique de la goutte en énergie d'écoulement visqueux et en énergie de surface. Ces lamelles subissent alors une trempe (pouvant atteindre 10^8 K.s^{-1} , [VAR 95]). Suivant la qualité du contact substrat/lamelle (caractérisé par une résistance thermique de contact : de l'ordre de $10^5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour des lamelles d'alumine [McPH 81]), les transferts thermiques de la lamelle vers le substrat, donc les vitesses de solidification et de refroidissement, peuvent beaucoup varier et déterminent la microstructure finale de la lamelle.

De nombreux modèles et simulations numériques tentent de prédire la forme de ces lamelles. De nombreux auteurs ont fait l'hypothèse que les phénomènes d'étalement et de solidification n'étaient pas simultanés, en supposant que la vitesse du front de solidification à travers la lamelle était plus faible que les vitesses d'impact des gouttes [MAD 76], [JON 71].

Beaucoup d'études traitent de l'évolution de la morphologie des lamelles en fonction des paramètres de projection, les vitesses et températures des particules au moment de l'impact, la nature et la température du substrat. V. V. KUDINOV *et al.* ont présenté un classement qualitatif de 30 morphologies différentes de particules d'alumine étalée en fonction de leur vitesse et température au moment de l'impact [KUD 89] (Figure I.11). Une gouttelette correctement fondue s'étalerait correctement avec une vitesse faible (ex : cas 1) mais éclaterait au moment de l'impact sous l'action des forces de surface avec une vitesse élevée (ex : cas 6). Une particule avec une température faible ne serait fondue que partiellement (cas 30). Le noyau solide resterait piégé au centre de la lamelle ou éjecté conduisant à une lamelle de forme annulaire (cas 17).

Cependant, V. V. KUDINOV *et al.* n'ont pas pris en compte la nature du substrat et de l'interface. R. McPHERSON expliquait cet éclatement, appelé aussi « splashing », en faisant l'hypothèse que le film de liquide d'une goutte s'écrasant à grande vitesse devenait vite instable et se désintégrait en fine gouttelettes sous l'action des tensions de surface. Un bon mouillage du substrat par le liquide ou une viscosité élevée du liquide diminuerait ce phénomène d'éclatement. En outre, une interface de mauvaise qualité (occlusions gazeuses,

rugosité, oxydation superficielle du substrat [BIA 95]) réduirait la surface de contact lamelle/substrat, augmenterait le temps de refroidissement et donc favoriserait l'éclatement. Une lamelle de type « crêpe » aurait alors un bon contact avec le substrat et se serait solidifiée avant l'éjection de gouttelettes de matière [McPH 81]. Cette explication ne fait plus l'hypothèse que les phénomènes d'étalement et de solidification sont découplés : c'est la vitesse de solidification qui détermine la qualité de l'étalement. L. BIANCHI a montré la validité de cette hypothèse en projetant des particules d'alumine sur un substrat incliné de 60° : le profil de ces lamelles montre qu'elles continuaient de s'écouler alors qu'un film s'était déjà solidifié sur toute la base de la lamelle [BIA 95].

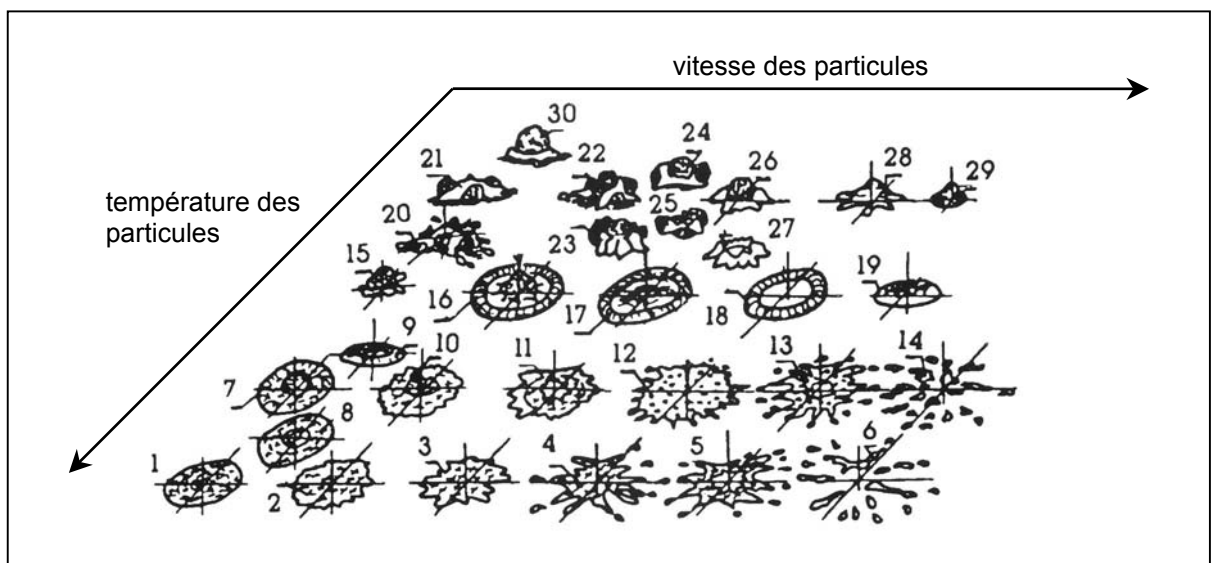


Figure I.11 : Morphologie de particules d'alumine projetées par plasma en fonction de leur vitesse et température avant impact [KUD 89].

Les zones de contact lamelle/substrat sont hétérogènes. Les zones de bons contacts permettraient un refroidissement rapide à partir du point de fusion, entraînant la formation de germes à l'interface et la solidification sous la forme de grains fins et colonnaires [BOS 79]. Les zones de mauvais contacts thermiques ne permettraient pas une évacuation rapide de la chaleur : les grains seraient alors plus grossiers et orientés vers la zone centrale de bon contact formant des motifs cristallin en « pétales » [BIA 95] (Figure I.12). Les grains colonnaires serviraient également de germes pour la cristallisation de la lamelle suivante. Cela permet ainsi la formation de grains colonnaires « traversant » plusieurs lamelles et ainsi le renforcement du contact et l'adhérence entre lamelles. L. BIANCHI *et al.* ont ainsi montré qu'une lamelle s'étalant sur de l'alumine γ colonnaire présentait des grains colonnaires et une

adhérence de 40 MPa alors qu'une lamelle s'étalant sur de l'alumine α colonnaire présentait des grains plus grossiers et une adhérence de seulement 4 MPa [BIA 96].

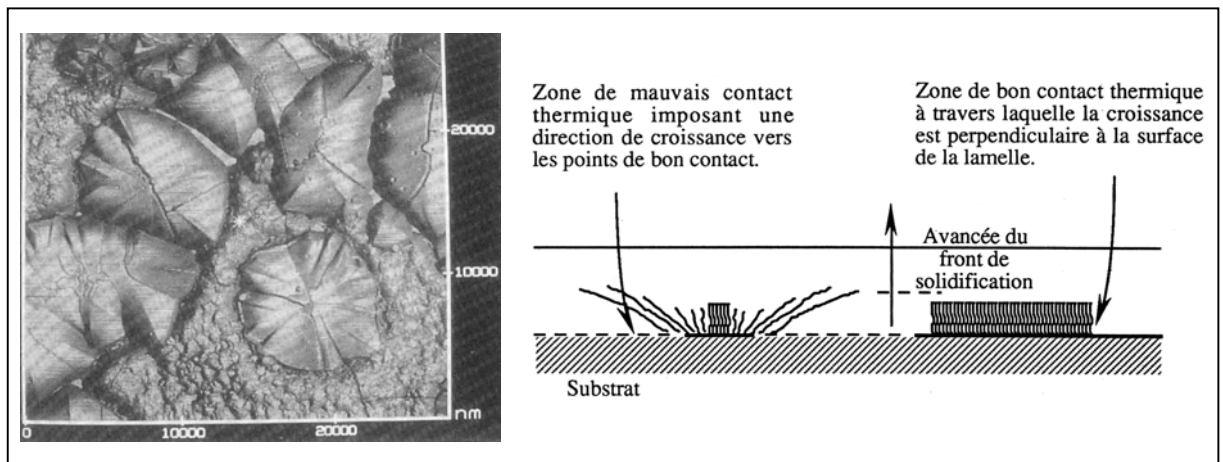


Figure I.12 : Vue AFM de la microstructure générale d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat en acier (à gauche) et représentation schématisée des directions de croissance cristalline dans une lamelle en fonction de la qualité du contact thermique à l'interface (à droite) [BIA 95].

La température du substrat au moment de l'impact joue aussi un rôle. Il a été constaté que des particules d'alumine s'épalaient mieux sur un substrat chaud [HAS 70], [MEL 94], [BIA 95]. On l'attribue à des liaisons renforcées entre les lamelles et les substrats préchauffés. Le préchauffage entraînerait une légère oxydation superficielle (pour les substrats métalliques) et une désorption de molécules comme l'eau qui amélioreraient le mouillage du substrat par la céramique liquide. Ainsi, des températures critiques de substrat ont été définies en dessous desquelles les lamelles éclateraient. M. FUKUMOTO expliquerait l'éclatement des lamelles (le « splash ») par la solidification prématurée du liquide au contact du substrat trop froid ($T_{\text{substrat}} < T_{\text{critique}}$) qui entraînerait un mauvais mouillage du substrat par le solide et la formation de pores à l'interface (Figure I.13) [FUK 99].

Les particules les plus grosses ou les plus fines ont eu une injection différente de l'injection « idéale » définie précédemment (I.2.3). Les échanges plasma / particule n'ont pas été pour elles suffisants pour qu'elles puissent atteindre le substrat à l'état fondu. Celles-ci peuvent soit rebondir sur la surface soit être emprisonnées dans le dépôt en construction. Ces particules non ou mal fondues ne sont rentrées en contact qu'avec la périphérie du plasma où les vitesses sont les plus lentes. J. GUYONNET propose d'utiliser une barrière d'air perpendiculaire au jet de particule afin d'empêcher ces particules lentes d'atteindre le substrat [GUY 68]. Les lamelles correctement fondues sont constituées de phase métastable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les particules

emprisonnées dans le dépôt et qui n'ont pas été fondues, ont gardé la phase de la poudre à projeter : la phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. L. BIANCHI a montré que les gouttelettes d'alumine liquide en présence de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pouvaient cristalliser aussi en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8% de phase α au lieu de 1 % dans un dépôt classique) [BIA 96]. L'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente dans le dépôt proviendrait donc des particules infondues et d'alumine liquide cristallisée à partir des germes constitués par ces mêmes infondues [McPH 80].

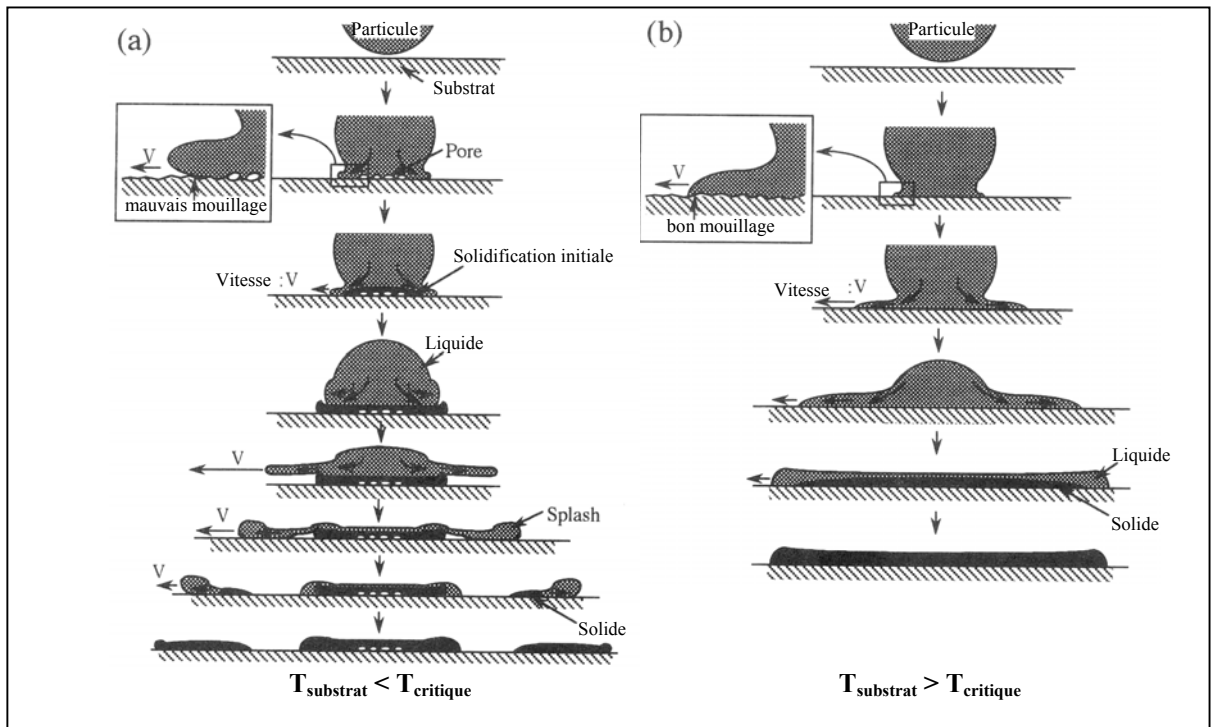


Figure I.13 : Représentation schématique de l'étalement d'une goutte en fonction de la température du substrat T_{substrat} (d'après [FUK 99]).

I.2.4.2. Porosité globulaire et défauts de contacts

Le taux de porosité global est souvent mesuré par les auteurs car il permet d'évaluer la qualité du chauffage des particules par le plasma. En effet, nous venons de voir que lorsque la température d'une particule au moment de l'impact est trop faible, celle-ci s'étale mal. Un empilement de telles particules génère un dépôt à forte rugosité. Ces particules trop visqueuses ne peuvent remplir toutes les anfractuosités de la surface (Figure I.14) ([BER 90]). Il se produit alors des défauts d'empilement.

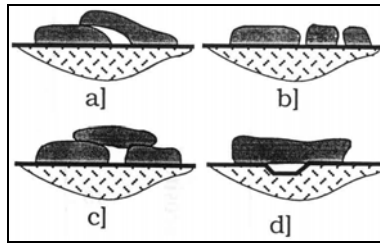


Figure I.14 : Représentations schématiques de mauvais étalements de lamelles qui génèrent des pores (a) mauvais recouvrement ; b) fragmentation de la lamelle ; c) et d) mauvais remplissage des anfractuosités de la surface) (d'après [BER 90]).

Ces défauts d'empilement peuvent prendre une forme globulaire ou surfacique lorsqu'il s'agit des contacts imparfaits entre les lamelles. Des accidents de surface (ex : une grosse particule infondue, une particule de tungstène,...) ou des inclinaisons du substrat (formant un angle inférieur à 60° avec le jet de matière [HEN 99]) peuvent créer des effets de « masquage » où des lamelles s'étalant sur l'accident, empêchent les suivantes d'atteindre le substrat : il se forme alors un pore à l'endroit de l'accident (Figure I.15).

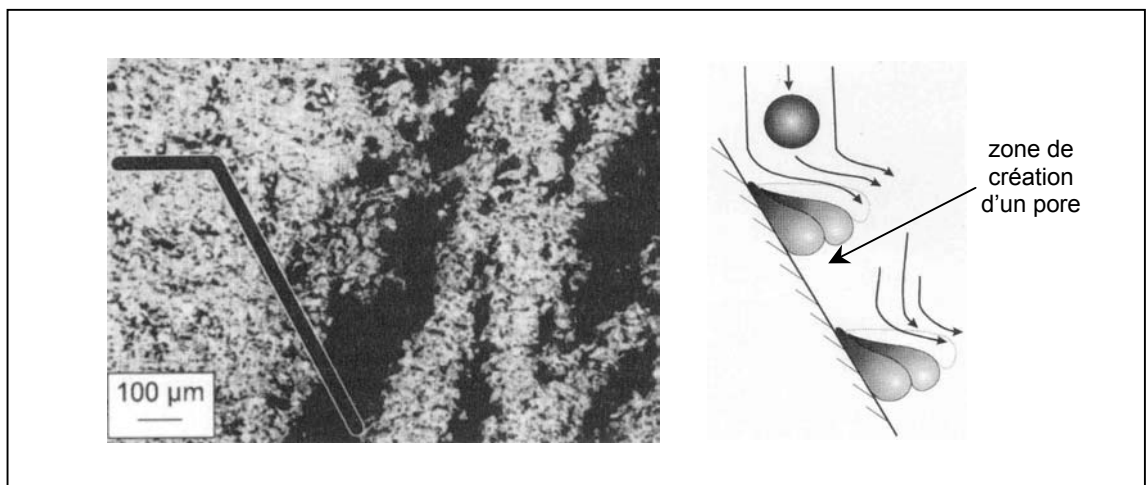


Figure I.15 : A gauche : coupe métallographique d'un dépôt d'alliage de chrome par plasma inductif sur un substrat en graphite formant un angle de 30° avec l'axe du jet de matière (l'orientation est schématisée par les traits en noir) révélant la formation de pores par « masquage » ; à droite représentation schématique de la formation de pores par masquage ([HEN 99]).

Cependant, le plus souvent, la porosité est caractérisée dans sa globalité sans faire la distinction entre les différentes formes. L. PAWLOWSKI a mesuré des taux de porosité allant de 5,5 % à 8,5 % en volume, augmentant lorsque la granulométrie de la poudre projetée augmente [PAW 88].

Ces défauts sont interconnectés y compris avec la surface du dépôt par la présence de fissures. A. KULKARNI *et al.* ont réalisé des dépôts d'alumine par projection APS où la porosité interconnectée avec la surface du dépôt (porosité ouverte mesurée par infiltration de mercure) représentait 75 à 95 % (en volume) de la porosité totale (mesurée par microtomographie) [KUL 00]. J. ILAVSKY *et al.* ont, en revanche, déterminé que la surface spécifique de la porosité fermée représentait 64 % de la surface totale et seulement 15 % du volume total de la porosité : le rapport volume/surface étant faible, les auteurs en ont déduit que la porosité fermée était principalement constituée de fissures [ILA 97].

Des micropores peuvent être présents dans le dépôt. Ils peuvent être des bulles de gaz dissous dans la céramique liquide, résulter du piégeage de vapeur lorsque la poudre a été trop chauffée, ou encore correspondre à de simples espaces intergranulaires [PEK 93].

I.2.4.3. *Fissures*

Le dépôt est constitué d'un empilement de particules chaudes. Celles-ci transmettent une partie de leur chaleur au substrat lors de leur solidification et de leur refroidissement. Un tel mode de construction génère des contraintes résiduelles qui restent présentes dans le dépôt après son élaboration [KUR 95]. Ces contraintes ont pour origine :

- la solidification rapide (en quelques microsecondes) des particules étalées (on parle de contraintes de trempe, toujours de tension) ;
- les gradients thermiques qui peuvent apparaître dans le dépôt lors de la projection ;
- la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le dépôt qui génère des contraintes, dites contraintes thermiques, lors du refroidissement ;
- les changements de phase susceptibles de se produire lors du refroidissement des particules et en service. C'est notamment le cas de l'alumine γ en alumine α quand la température de service est supérieure à 1100°C. Cette transformation est accompagnée d'une réduction de volume de 2,8 % [BIA 96] qui introduit des contraintes dans le dépôt.

Les contraintes de trempe générées à la solidification des lamelles doivent, lorsqu'elles sont trop élevées, se relaxer. Elles sont de tension et généralement supérieures à la limite d'élasticité du matériau. Celui-ci s'est solidifié trop rapidement pour pouvoir les absorber par

déformation plastique. Les céramiques comme l'alumine sont des matériaux fragiles, ils se fissurent pour relaxer ces contraintes.

Les contraintes thermiques de refroidissement dépendent de la différence entre les coefficients de dilatations de la céramique et du substrat. Celle-ci a un coefficient plus faible que celui du substrat (habituellement métallique) : les contraintes thermiques sont donc généralement des contraintes de compression, elles s'opposent aux contraintes de trempe. Suivant la température du substrat, les contraintes résiduelles (somme des contraintes de trempe et thermiques) peuvent donc être soit de tension soit de compression. Il existe une température où les contraintes s'annulent [KUR 91] (Figure I.16).

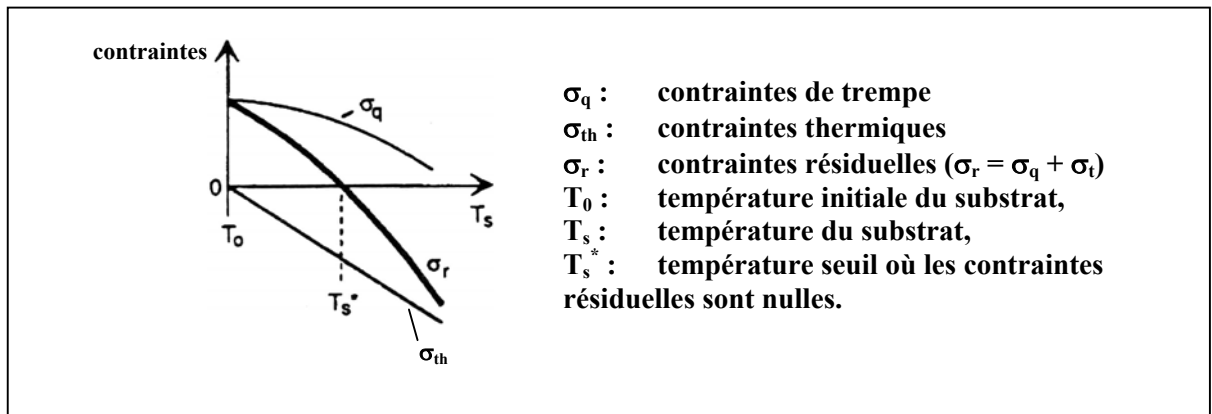


Figure I.16 : Evolution des contraintes de trempe, thermiques et résiduelles en cours de projection en fonction de la température du substrat, dans le cas où le coefficient de dilatation du dépôt est plus faible que celui du substrat (cas des céramiques sur métaux) [KUR 91].

Lorsque le contact entre les lamelles est de bonne qualité, ces contraintes sont relaxées par fissuration perpendiculairement au sens des lamelles. En revanche lorsque ces contacts sont moins bons, à des glissements interfaciaux peuvent se produire [KUR 95]. A. OHMORI a estimé à la suite d'une observation au MEB de coupes de dépôts imprégnés par du cuivre électrodéposé que les zones de contact réelles entre les lamelles ne représentaient que 25 à 30 % de la surface totale ([OHM 91], [LI 02]) (Figure I.17). La Figure I.18 illustre les deux types de fissures, intra-lamellaires et inter-lamellaires.

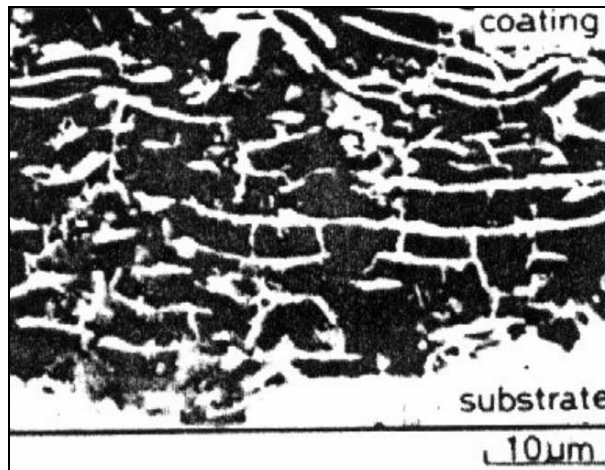


Figure I.17 : Coupe métallographique d'un dépôt plasma d'alumine imprégné de cuivre électrodéposé [LI 02].

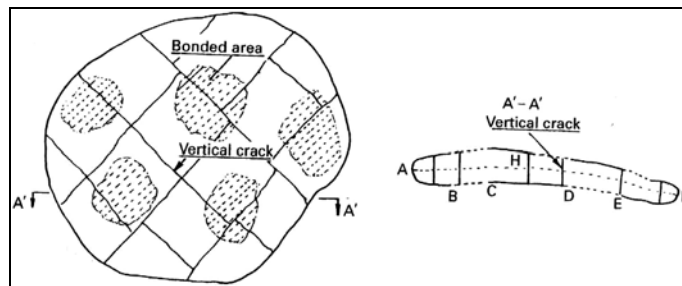


Figure I.18 : Représentation schématique vue du dessus (à gauche) et vu en coupe (à droite), de la structure d'une lamelle céramique d'un dépôt plasma avec ses défauts ; les fissures intra-lamellaires (« vertical crack ») et les défauts de contact inter-lamellaires entre les zones de contact (« bonded area ») [OHM 91].

I.2.5. Caractérisation de la porosité

I.2.5.1. Mesures physiques non destructives

Ces méthodes sont fondées sur le principe de l'infiltration d'un corps étranger dans la porosité (pycnométrie). Celui-ci peut-être de l'eau (on mesure alors la variation de masse, cf. Annexe I), du mercure (on mesure le volume du liquide non mouillant qu'est le mercure, en fonction de la pression appliqué pour l'imprégnation ; cette méthode permet de mesurer la taille des pores ouverts : plus ils sont petits plus la pression nécessaire pour les imprégner de mercure sera grande [KUR 95] [ILA 97]) ou même du gaz (généralement l'hélium ; on mesure alors l'augmentation de pression d'un volume de gaz constant, mesuré dans la cellule successivement vide et contenant l'échantillon [CES 02]). Elles donnent accès au volume de la porosité connectée avec la surface du dépôt, c'est-à-dire la porosité ouverte. Par calcul, on

peut ensuite déterminer le taux de porosité fermée (Figure I.19). Ces techniques présentent le désavantage de ne pas mesurer directement ce taux et de ne pas garantir une imprégnation complète de la porosité ouverte. L. PAWLOWSKI a utilisé la méthode par immersion dans l'eau qui a donné des pourcentages allant de 5,5 % à 8,5 % en volume pour des dépôts d'alumine projetée en APS [PAW 88]. A. KULKARNI *et al.* ont utilisé la méthode fondée sur l'infiltration de mercure [KUL 00]. La porosité ouverte représentait 8 à 25 % du volume total du dépôt. Dans ces deux cas, la porosité augmentait lorsque la granulométrie de la poudre projetée devenait plus grossière.

Enfin, l'introduction d'une solution conductrice dans la porosité ouverte permet de la caractériser en étudiant la réaction de corrosion qui s'amorce au fond des pores [VIS 03]. Pour cela, la spectrométrie d'impédance est utilisée. Elle consiste à mesurer l'impédance de la cellule électrochimique ayant le dépôt immergé comme électrode de travail. Cette technique est décrite plus précisément en Annexe II. Comme les méthodes décrites précédemment, elle est non destructive.

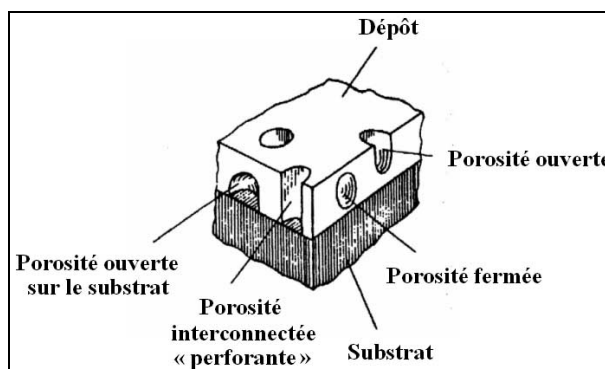


Figure I.19 : Représentation schématique de la porosité d'un dépôt projeté plasma [WIE 98].

I.2.5.2. Observation bi- et tri-dimensionnelle

La technique la plus classique comprend une observation de coupes métallographiques par microscopie à balayage et une quantification par analyse d'images [KOS 01]. Le plus souvent, seul le taux global de porosité est déterminé. Certains auteurs, comme P. BENGTSSON *et al.* se sont intéressés aux objets très fins, difficilement détectables, que sont les fissures. Ils ont calculé le taux de fissuration intra-lamellaire et le taux de délaminage inter-lamellaires par comptage du nombre d'intersections entre ces fissures et une droite

parallèle et perpendiculaire au plan moyen des lamelles (exprimés en mm^{-1}) [BEN 95]. Ces observations de fissures peuvent être rendues plus aisées par une imprégnation avec du cuivre électrodéposé [LI 02]. Des observations au Microscope Electronique en Transmission (MET) ont été réalisées mais représentent un gros travail de métallographie pour obtenir des lames minces observables [ARE 99].

Cependant, une grande partie des interconnexions ne se trouvent pas dans le plan d'observation mais à l'intérieur du dépôt. Il est possible d'observer en profondeur ces matériaux transparents à la lumière. La microscopie à balayage confocale laser a permis de visualiser en 3D (et de quantifier) jusqu'à (seulement) une profondeur de 10 μm la porosité imprégnée par une résine fluorescente de dépôts céramiques (Figure I.20) [LLO 99].

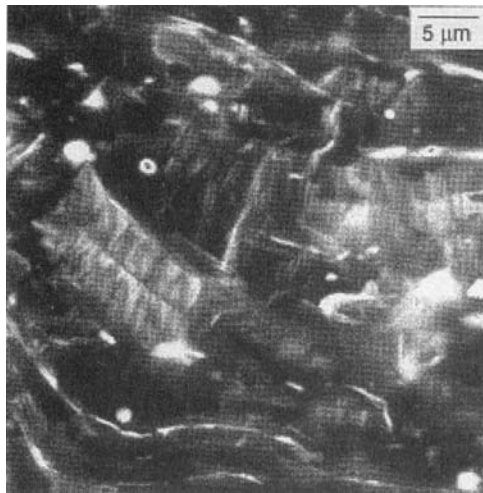


Figure I.20 : Assemblage de 9 sections de dépôt de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ projeté par HVOF observées par microscopie confocale laser, représentant un volume observé de $41 \times 41 \times 10 \mu\text{m}^3$ [LLO 99].

La microtomographie [KUL 00] a été utilisée pour visualiser en volume et quantifier la porosité anisotrope des dépôts d'alumine. Avec une résolution de 2,7 μm , elle cartographie dans les trois dimensions, l'absorption par l'échantillon de rayons X, le matériau et la porosité n'absorbant pas ces rayons de manière identique.

La diffusion neutronique aux faibles angles a permis également de quantifier la surface spécifique interne de la porosité. Elle détecte les interfaces entre les éléments qui diffusent de manière différente. En imprégnant la porosité ouverte d'un mélange « masquant » (eau lourde), qui diffuse les rayons X comme l'alumine, J. ILAVSKY *et al.* ont ainsi pu caractériser la surface spécifique interne de la porosité fermée [ILA 97]. L'anisotropie de la

porosité (fissures intra-lamellaires et pores inter-lamellaires) d'un dépôt de zircone a également été mise en évidence (Figure I.22) [ILA 99].

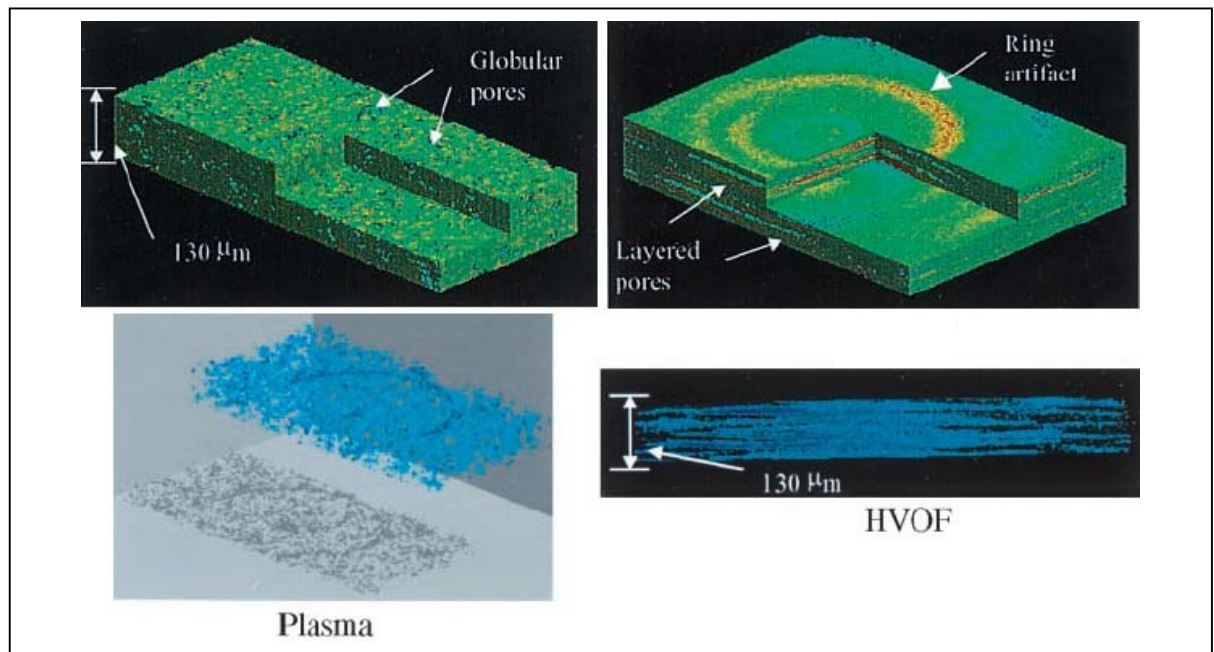


Figure I.21 : Utilisation de la microtomographie pour observer un dépôt APS d'alumine [-50 +15 μm] (images de gauche) et un dépôt HVOF d'alumine [-22 +5 μm] (images de droite) ; visualisations tridimensionnelles des dépôts (images du haut) et de leur porosité (images du bas) [KUL 00].

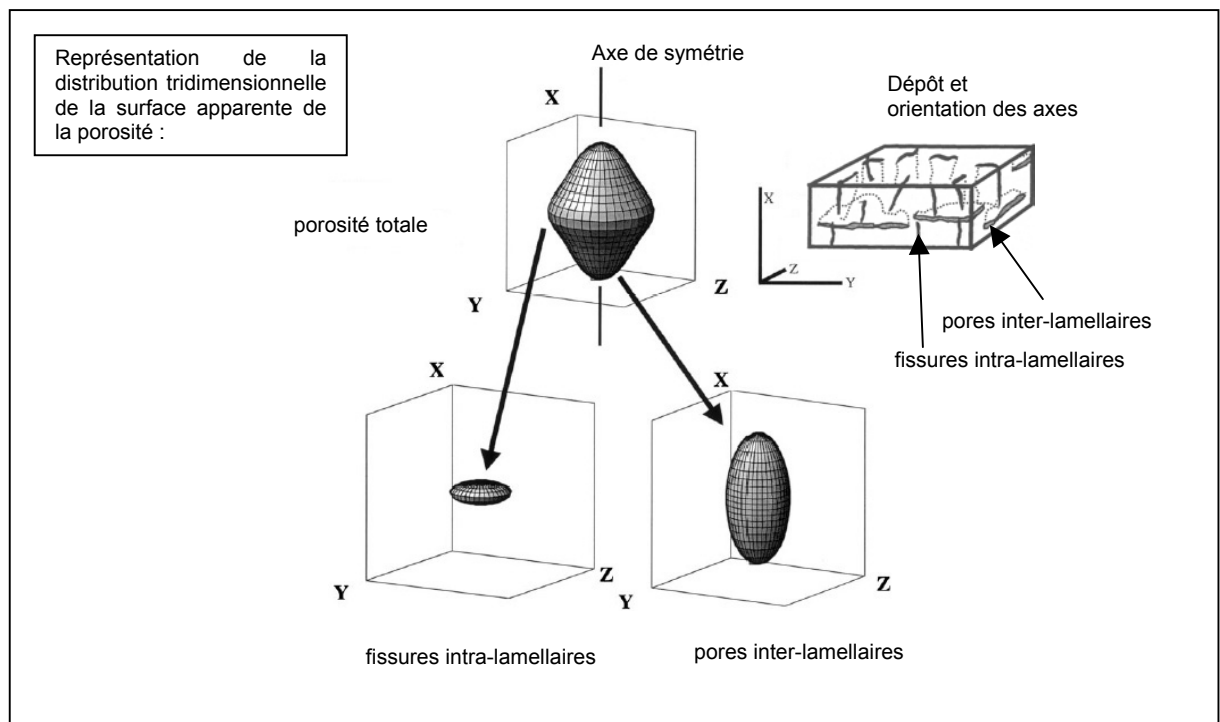


Figure I.22 : Représentation tridimensionnelle de la surface apparente de la porosité (au centre) qui peut être divisée en deux parties : celle provenant des fissures intra-lamellaires (à gauche) et celle provenant des pores inter-lamellaires (à droite) (Rq. : dépôt de $ZrO_2-Y_2O_3$ par projection plasma APS ; la graduation 0 se trouve au centre de chaque axe ; ces axes n'ont pas tous la même échelle) (d'après [ILA 99] et [HER 00]).

I.2.5.3. Modélisation et Simulation

L'observation de la porosité en trois dimensions est difficile à mettre en oeuvre et encore peu développée car les équipements sont peu nombreux. Pour remédier à cela, des modèles tentent de reproduire cette microstructure complexe. Beaucoup sont fondés sur l'empilement de lamelles. Devant la difficulté du phénomène de construction du dépôt, les auteurs ont généralement utilisé pour modéliser les lamelles et les pores des formes d'objets très simples et assez éloignées des formes réelles. Par exemple, P. Y. PEKSHEV *et al.* ont modélisé les défauts d'empilement : ils ont considéré que toutes les lamelles étaient des cylindres identiques et indéformables, que les pores étaient intergranulaires et que les grains étaient des polyèdres tous identiques [PEK 93]. Un modèle analogue a été développé par C. J. LI *et al.* : ils ont modélisé les lamelles par des disques tous identiques, parfaitement empilés (empilement compact). Les fissures inter-lamellaires ont été modélisées par des plans inter-lamellaires qui ne comprenaient que quelques zones de contact entre lamelles. Les pores et la tortuosité de l'empilement n'ont pas été pris en compte (Figure I.23) [LI 02].

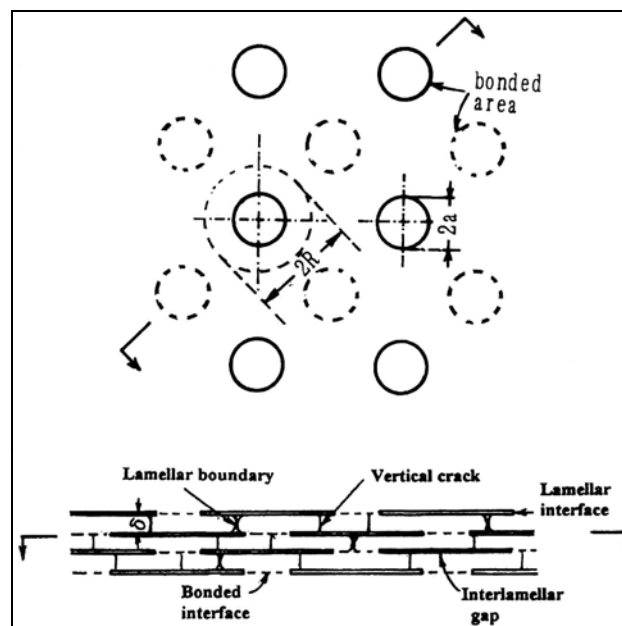


Figure I.23 : Modélisation de la microstructure d'un dépôt plasma où les lamelles sont des cylindres de rayon R et hauteur δ en contact les uns avec les autres au travers d'une zone centrale de contact (« bonded area ») de rayon a [(vue du dessus (en haut) et vue en coupe (en bas))] ([LI 02]).

L. DECKER *et al.* ont développé un modèle d'empilement « Gaz sur Réseau » (Lattice Gas Modeling) fondé sur le mouvement de particules dans un réseau 2D [DEC 99]. Ce modèle permet de simuler la génération de structures aléatoires [JEU 96]. Les particules peuvent

interagir entre elles. Les gouttes de matière étaient modélisées à l'aide de nombreuses particules (en l'occurrence, des pixels). Ainsi les gouttes pouvaient se déplacer, se déformer, s'étaler, se fragmenter... Ils ont simulé un empilement imparfait de lamelles où ils pouvaient introduire la formation de porosité [COC 99]. L'effet de « masquage » précédemment décrit a pu être simulé, révélant ainsi le fort potentiel de cette méthode (Figure I.24).

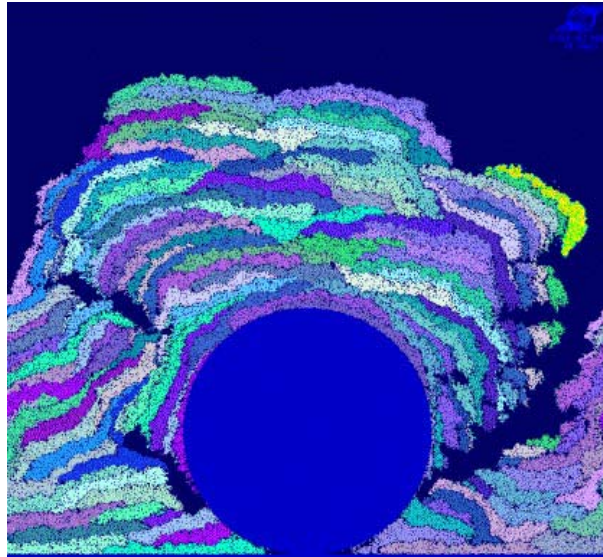


Figure I.24 : Simulation « gaz sur réseau » de lamelles s'étalant sur une fibre [DEC 99].

J. H. HARDING *et al.* ont simulé en 2D, un empilement se rapprochant de la réalité car ils tenaient compte de la tortuosité des dépôts et la formation possible de pores par défauts d'empilement. Dans ce modèle, les lamelles n'adhèrent que dans leur partie centrale, leurs bords pouvant se relever sous l'action des contraintes créant ainsi des pores à la périphérie (Figure I.25) [HAR 95]. Les interconnexions ainsi que les fissures intra-lamellaires n'ont pas été prises en compte.

Enfin, T. NAKAMURA *et al.* ont adopté une autre démarche. Ils ont choisi d'introduire aléatoirement dans une matrice 2D des défauts sensés représenter les pores et les fissures. Cette matrice poreuse a ensuite été maillée pour des calculs par éléments finis du comportement mécanique. Ces défauts n'étaient pas interconnectés et ne permettaient pas des calculs de conduction (thermique ou électrique) représentatifs [NAK 00].

Comme nous avons pu le voir, la plupart des modèles et simulations s'effectuent en 2D. Ainsi l'interconnexion des pores et fissures ne peut être pris en compte. Cela rend difficile tout

calcul de propriétés de conduction. Les calculs 3D ne concernent actuellement que des calculs d'écoulement de quelques lamelles. La complexité des calculs et les puissances de calculs des ordinateurs actuels limitent le nombre de lamelles empilables à une dizaine (Figure I.27) [PAS 02]. Ce nombre limité ne permet pas encore une introduction statistique représentative de défauts dans l'empilement.

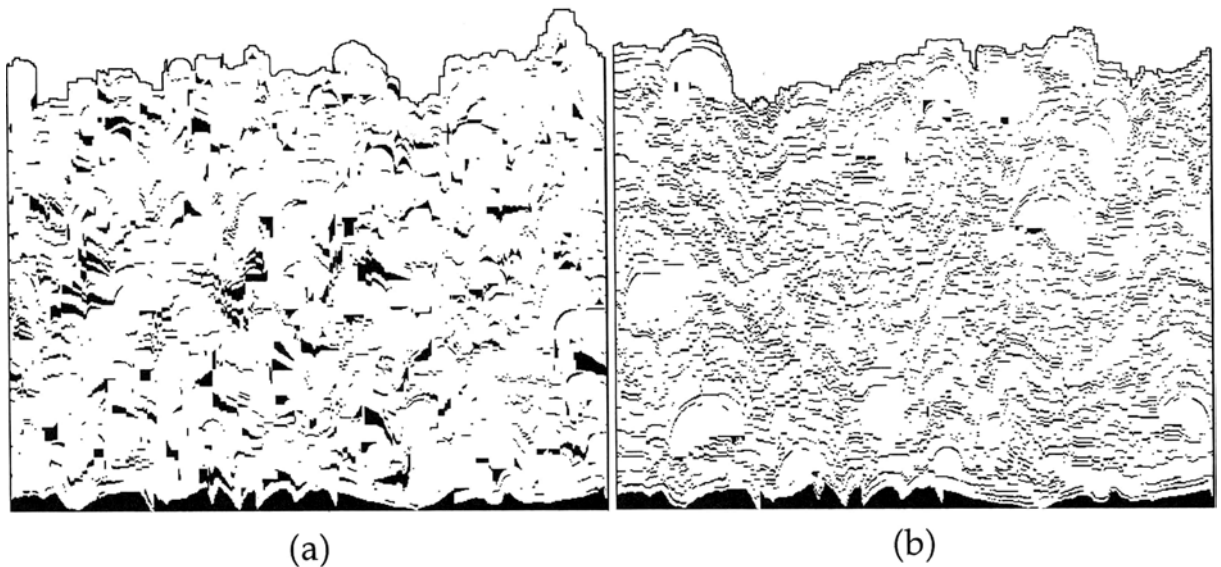


Figure I.25 : Simulation bidimensionnelle d'un dépôt plasma par empilement de lamelles ayant un paramètre de contact f (a) aléatoire (b) égal à 0,2 (f = diamètre de la zone de contact / diamètre de la lamelle) [HAR 95]

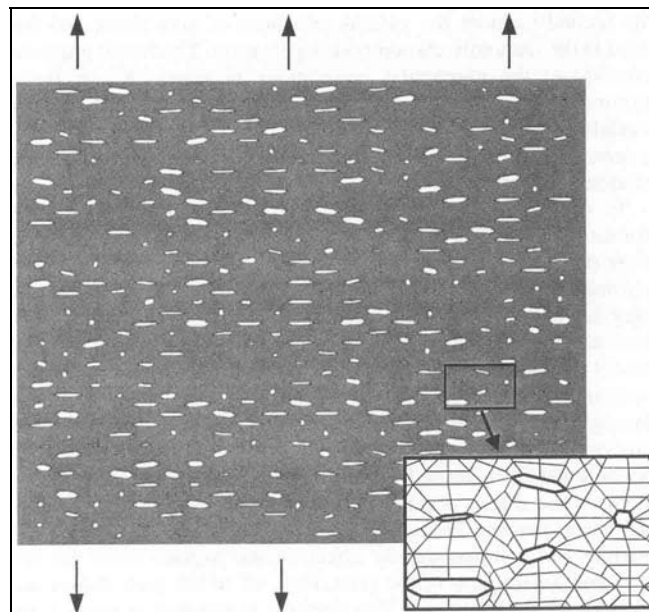


Figure I.26 : Modèle 2D de dépôt projeté par plasma et son maillage, pour calculer le comportement mécanique par éléments finis [NAK 00].

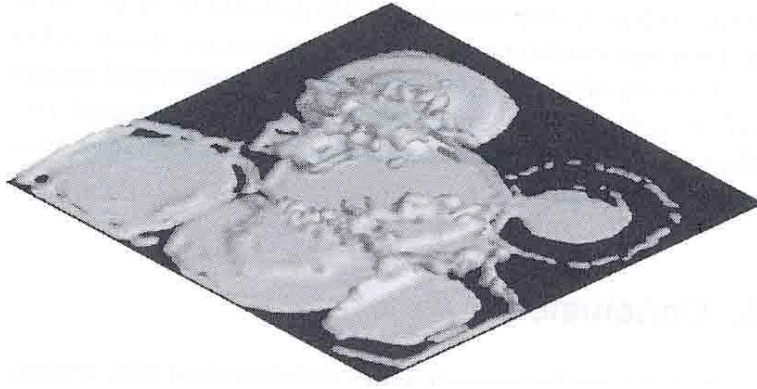


Figure I.27 : Simulation de l'empilement consécutif de 9 lamelles de nickel projetées par plasma sur une plaque de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ d'acier initialement à 20°C (au moment de d'impact : diamètre des particules compris entre 40 et $80 \mu\text{m}$, vitesse entre 40 et 80 m/s , température entre 1600 et 2000°C ; résistance de contact particules / substrat supposée égale à $10^{-7} \text{ m}^2\text{K/W}$) [PAS 02].

I.3. Propriétés électriques des céramiques projetées

I.3.1. Céramiques utilisées

Les céramiques projetées par plasma sont assez peu étudiées et utilisées comme isolant électrique. En effet, nous avons vu dans le paragraphe I.1.2 p.9 que la présence de défauts pouvait augmenter la conductivité de matériau. Nous avons vu également que ces dépôts présentent de très nombreux défauts (pores, fissures, joints de grains, impuretés comme Na [SWI 96]), ce qui n'incite pas à les utiliser comme isolant.

Cependant, la projection thermique présente de nombreux avantages (peu onéreux, facile d'utilisation, rapide, permet de couvrir de grandes surfaces) qui ont incité à l'utiliser pour réaliser des éléments isolants de systèmes électrotechniques (dans des ozoneurs [GAD 98], des lampes UV [PAU 02], des capteurs [GOL 83] et [FAS 95]). Les alumines sont les plus utilisées pour leur très grande résistivité ; la zircone [PAU 02], Y_2O_3 [NAK 95], et BaTiO_3 (comme isolant à forte permittivité, $\epsilon_r \approx 100$) [DEN 00], ont également été projetées.

I.3.2. Influence des impuretés

En projection thermique, le TiO_2 est souvent associé à Al_2O_3 afin d'améliorer la tenue mécanique (notamment la tenue aux chocs thermiques) et l'adhérence du dépôt ([NAK 01], [KIM 01] et [WIE 98]). Cependant Al_2O_3 est préférentiellement utilisée seule ([GAD 02],

[SWI 96], [BRO 86], [RAJ 02]) car le TiO_2 détériorerait les propriétés électriques du dépôt : il se réduirait en cours de projection devenant le conducteur TiO_{2-x} [FRI 99], [BRAN 03]. N. NAKIMICHI *et al.* ont mesuré une résistivité de $2.10^{13} \Omega.\text{cm}$ avec un mélange contenant 3 % de TiO_2 et $3.10^{12} \Omega.\text{cm}$ avec un mélange à 13 % [NAK 01].

I.3.3. Influence de la porosité

La porosité peut constituer des chemins privilégiés pour les charges. Elle peut être imprégnée par des éléments conducteur comme l'eau (en phase vapeur ou liquide), ce qui a pour effet de faire chuter les propriétés isolantes du dépôt. L. PAWLOWSKI attribuait la diminution de la tenue au claquage ($180 \text{ à } 90 \text{ kV.cm}^{-1}$) lorsque la porosité augmentait à la présence de vapeur d'eau dans les pores. De plus, les dépôts sont majoritairement constitués de la phase métastable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (80 à 90 %) plus hygroscopique que la phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pour éviter ce phénomène, une imprégnation de la porosité par une résine a été employée et a permis l'augmentation de la résistivité d'un ordre de grandeur ($10^{15} \Omega.\text{cm}$ au lieu de $10^{13}\text{-}10^{14} \Omega.\text{cm}$) [PAW 88], [WIE 98].

Cette présence de vapeur d'eau dans la porosité pourrait également expliquer les valeurs très élevées de permittivités diélectriques relatives des dépôts plasma APS mesurées par L. BROWN *et al.* [BRO 86]. Celles-ci ont des valeurs allant de 12 à 24 et sont intermédiaires entre celle de l'alumine pure ($\epsilon_r = 10$ [YOU 73]) et celle de l'eau pure ($\epsilon_r = 80$).

A l'inverse, ce phénomène est utilisé pour le développement de nouveaux détecteurs d'humidité [FAS 95].

C. FRIEDRICH *et al.* ont expliqué la baisse de la rigidité diélectrique lorsque l'épaisseur des dépôts augmentait, par le plus grand nombre de fissures intra-lamellaires dues aux contraintes résiduelles. En effet, le système dépôt / substrat chauffe plus lorsque l'on réalise des dépôts épais, ce qui provoque le plus souvent une augmentation du niveau de contraintes résiduelles donc une plus grande fissuration du dépôt final [FRI 99].

Au contraire, les pores et surtout les fissures peuvent être considérés comme des barrières de diffusion qui empêchent les porteurs de charges de se déplacer librement dans le matériau [SWI 96]. E. RAJAMAKI *et al.* ont attribué également la baisse de la permittivité relative de

dépôt HVOF de 8 à 5,5 par l'augmentation de 40 à 150 mm⁻¹ du nombre de fissures inter-lamellaires [RAJ 02]. A. KULKARNI *et al.* a observé le même phénomène pour un dépôt HVOF moins poreux (4 %) mais avec plus de fissures inter-lamellaires. Ce dépôt présentait une permittivité ($\epsilon_r = 7,9$) inférieure à celle d'un dépôt APS plus poreux (8 % ; $\epsilon_r = 8,7$) [KUL 00].

En conclusion, les dépôts d'alumine réalisés par projection plasma présentent des propriétés inférieures à celles de l'alumine dense. Leur porosité caractéristique les influence considérablement. Cependant, le rôle de chaque type de défauts (phases, pores, fissures inter et intra-lamellaires) n'est pas élucidé.

I.4. Conclusion

La projection plasma permet de réaliser des dépôts d'alumine. Ceux-ci comprennent de nombreux défauts (particules infondues, pores, défauts de contacts inter-lamellaires, fissures intra-lamellaires). La conduction électrique dans l'alumine s'effectue à l'ambiante par diffusion des électrons. Tous ces défauts constituent des « pièges » pouvant stocker les charges mais aussi favoriser la conduction électrique sous forme polaronique.

De nombreuses mesures de propriétés (di)électriques ont été effectuées. Elles dépendent visiblement de la microstructure des dépôts. Il est difficile de les corréler à la microstructure très complexe des dépôts plasma. En effet, tous les défauts proviennent de phénomènes différents mais liés, il est impossible de déterminer précisément l'influence de chaque type de défaut car il est impossible de faire varier leur nombre séparément.

Pour remédier à cet état de fait, le calcul de propriétés sur des microstructures simulées semble prometteur. Elle permettrait de faire varier individuellement chaque type de défaut sans affecter les autres. Cependant, comme nous l'avons vu, la microstructure très complexe de ces dépôts est très difficile à observer et à simuler. J. M. DORVAUX *et al.* ont calculé par la méthode des différences finies, la conductivité thermique de barrières thermiques à partir d'images 2D binarisées issues d'observations MEB [DOR 97]. Adopter la même démarche sur des images 3D représente une étape restant encore à franchir. En effet, seul un traitement

tridimensionnel du problème permettrait de prendre en compte l'interconnexion de la porosité.

Les dépôts plasma peuvent être considérés comme des matériaux composites biphasés (au minimum) céramique/air. De nombreux modèles ont été développés pour calculer les propriétés de matériaux composites. Les capacités numériques actuelles permettent des calculs à partir d'images 2D ou 3D issues d'observations ou de modélisations. Cette démarche est en plein développement. Pour ne citer que deux exemples, A. DELARUE a calculé les permittivités diélectriques de composites résine/carbone, sur des images 3D issues d'une modélisation par schéma booléen, en utilisant une méthode d'homogénéisation par itération de fonctions de Green dans l'espace de Fourier [DEL 01]. T. KANIT a déterminé les conductivités thermiques de composites crème/glace à partir d'images 3D issues d'observations par microscopie confocale et issues de simulations, en maillant et utilisant par la méthode des éléments finis ([KAN 03-1] et [KAN 03-2]).

I.5. Références bibliographiques du Chapitre I

- [ALI 79] G. ALIPRANDI, « *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques, Eléments de Céramurgie et de Technologie* », (éd.) Septima, Paris, 1979.
- [ALK 00] A. P. ALKHIMOV, V. F. KOSAREV et S. V. KLINKOV, « *The Features of Cold Spray Nozzle Design* », **J. Thermal Spray Technol.**, **10**(2), p. 375-381, 2001.
- [ARE 99] A. R. de ARELLANO-LOPEZ, « *Microstructural Characterization of Small-Particle Plasma Spray Coatings* », **J. Am. Ceram. Soc.**, **82**(2), p. 2204-2208, 1999.
- [AUD 98] S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE et H. MAZILLE, « *Revêtements et Traitements de Surface* », (éd.) Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1998.
- [BEN 95] P. BEGTSSON et T. JOHANNESSON, « *Characterization of Microstructural Defects in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings* », **J. Thermal Spray Technol.**, **4**(3), p. 245-251, 1995.
- [BER 90] D. BERNARD, « *Projection par plasma de la couche céramique de barrière thermiques ZrO_2 - Y_2O_3 – Etude des divers mécanismes rentrant en jeu* », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1990.
- [BIA 95] L. BIANCHI, « *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts* », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1995.
- [BIA 96] L. BIANCHI, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS et O. POSTEL, « *Generation of Alumina Plasma Sprayed Coatings on Alumina Substances* », Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference – Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, 7-11 octobre 1996, Cincinnati, Oh. USA ; (éd.) C. C. Berndt ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.749-755, 1996.
- [BIS 01] J. F. BISSON, B. GAUTHIER et C. MOREAU, « *Effect of Plasma Fluctuations on In-Flight Particle Parameters* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001 – New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.715-721, 2001.
- [BLA 92-1] G. BLAISE, « *Microscopic and Macroscopic Description of the Polarization of Dielectric Materials. The Concept of Polaron Applied to the Conduction and Trapping of Charges* », *Le vide – les couches minces*, **260**, 1992.
- [BLA 92-2] G. BLAISE, C. LE GRESSUS, « *Mise en Evidence d'un Claquage des Isolants Associé à la Déstabilisation d'une Charge d'Espace Localisée* », **C. R. Acad. Sci. Paris**, **314**, p. 1017-1024, 1992.
- [BLA 95] G. BLAISE, « *Space Charge Physics and the Breakdown Process* », **J. Appl. Phys.**, **77**, p. 2916-2927, 1995.
- [BLA 97] O. BLANDENET, « *Elaboration de revêtements, dont WC-Co, par canon à détonation* », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [BOS 79] P. G. BOSWELL, « *Solidification Models for High Cooling Rates* », **Metals forum**, **2**(1), p. 40-54, 1979.

- [BRAN 03] N. BRANLAND, E. MEILLOT, P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, F. GITZHOFFER et M. BOULOS, « *Microstructure and Electrical Properties of RF and DC Plasma-Sprayed TiO₂ Coatings* », Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2003 – Advancing the Science and Applying The Technology, 5-8 mai 2003, Orlando, Flo. USA ; (éd.) B. R. Marple et C. Moreau ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 1387-1394, 2003.
- [BRO 86] L. BROWN, H. HERMAN et R.K. McCRONE, « *Plasma-Sprayed Insulated Metal Substrates* », Proceedings of the 11th International Thermal Spraying Conference – Advances in Thermal Spraying, 8-12 septembre 1986, Montréal, Canada ; (éd.) Pergamon Press ; p. 507-512, 1986.
- [CAM 96] O. CAMUS, « *Modélisation des propriétés magnétiques de matériaux ferrite et de composites à base de ferrite absorbant le rayonnement électromagnétique* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy, 1996.
- [CAR 88] E. CARTIER, P. PFLUGER, **Physica Scripta**, **23**, p. 235-241, 1988.
- [CES 02] M. G. M. M. CESAR, D. C. L. VASCONCELOS et W. L. VASCONCELOS, « *Microstructural Characterization of Magnesias Derived from Different Sources and their Influence on the Structure of Ceramic Films Formed on a 3 % Silicon Steel Surface* », **J. Materials Sci.**, **37**, p. 2323-2329, 2002.
- [CLY 96] T. W. CLYNE et S. C. GILL, « *Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and their Effect on Interfacial Adhesion : A Review of Recent Work* », **J. Thermal Spray Technol.**, **5**(4), p. 401-418, 1996.
- [COE 93] R. COELHO et B. ALADENIZE, « *Les diélectriques, propriétés diélectriques des matériaux isolants* », (éd.) Hermès, Paris, 1993.
- [COC 99] E. COCHELIN, F. BORIT, G. FROT, M. JEANDIN, L. DECKER, D. JEULIN, B. ALTAWHEEL et P. NOËL, « *Oxidation and Particle Deposition Modeling in Plasma Spraying of Ti-6Al-4V/SiC Fiber Composites* », **J. Thermal Spray Technol.**, **8**(1), p. 117-123, 1999.
- [COO 02] C. A. COOPER et Y. S. LIN, « *Microstructural and Gas Separation Properties of CVD Modified Mesoporous γ -Alumina Membranes* », **J. Membrane Sci.**, **195**, p. 35-50, 2002.
- [COU 93] J. F. COUDERT, M. P. PLANCHE, O. BETOULE, M. VARDELLE et P. FAUCHAIS, « *Measurement of Flow Velocity and Correlation to Particle Velocity under Plasma Spraying Conditions* », Proceedings of the 5th National Thermal Spray Conference - Thermal Spray Coatings : Research, Design and Applications, 7-11 juin 1993, Anaheim, Calif. USA ; (éd.) C. C. Berndt et T. F. Bernecki ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 19-24, 1993.
- [CRE 03] R. CREMER, K. REICHERT, D. NEUSCHÜTZ, G. ERKENS et T. LEYENDECKER, « *Sputter Deposition of Crystalline Alumina Coatings* », **Surf. Coat. Technol.**, **163-164**, p. 157-163, 2003.
- [CUR 93] C. L. CURTIS, D. T. GAWNE et M. PRIETNALL, « *The Electrical Conductivity of Plasma Sprayed Ytria Stabilized Zirconia* », Proceedings of the 5th National Thermal Spray Conference - Thermal Spray Coatings : Research, Design and Applications, 7-11 juin 1993, Anaheim, Calif. USA ; (éd.) C. C. Berndt et T. F. Bernecki ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 19-24, 1993.
- [DEC 99] L. DECKER, « *Modèles de Structures Aléatoires de Type Réaction - Diffusion* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1999.
- [DEL 01] A. DELARUE, « *Prévision du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.

- [DEL 03] C. DELBOS, J. FAZILLEAU, J. F. COUDERT, P. FAUCHAIS, L. BIANCHI et K. WITTMANN-TENEZE, « *Plasma Spray Elaboration of Finely Structured YSZ Thin Coating by Liquid Suspension Injection* », Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2003 – Advancing the Science and Applying The Technology, 5-8 mai 2003, Orlando, Flo. USA ; (éd.) B. R. Marple et C. Moreau ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 661-669, 2003.
- [DEN 00] A. H. DENT, A. S. PATEL, J. GUTLEBER, S. SAMPATH, H. HERMAN et E. TORMEY, « *Structure-Dielectric Behavior Relationships in HVOF Sprayed BaTiO₃* », Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference – Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, 8-11 mai 2000, Montréal, Canada ; (éd.) C. C. Berndt ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 495-500, 2000.
- [DEP 94] C. DEPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT et J. L. SOUQUET, « *Electrochimie des solides* », (éd.) Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [DOR 97] J. M. DORVAUX, O. LAVIGNE, R. MEVREL, M. POULAIN, Y. RENOLLET et C. RIO, « *Modeling the Thermally Conductivity of Thermal Barrier Coatings* », Proceeding of the AGARD SMP Meeting – “Thermal Barrier Coatings”, 15-16 octobre 1997, Aalborg, Danemark ; (pub.) R-823 ; p. 13/1 à 13/10, 1997.
- [DVO 01] M. DVORAK et F. DIETRICH, « *A New Powder Feeder for the Transport of Ultrafine Powders* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 539-541, 2001.
- [FAG 01] I. FAGOAGA, G. BARYKLIN, J. de JUAN, T. SOROA et C. VAQUERO, « *Properties of Al₂O₃ Coatings Sprayed by HFPD* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 275-279, 2001.
- [FAS 95] M. FASCHING, F. B. PRINZ et L. E. WEISS, « *“Smart” Coatings: A Technical Note* », **J. Thermal Spray Technol.**, 4(2), p. 133-136, 1995.
- [FIN 91] J. R. FINCKE et W. D. SWANK, « *The Effect of Plasma Jet Fluctuations on Particle Time Histories* », Proceedings of the 4th National Thermal Spray Conference – Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applications, 4-10 mai 1991, Pittsburgh, Pen. USA ; (éd.) T. F. Bernecki ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 193-198, 1991.
- [FRI 99] C. FRIEDRICH A., R. GADOW et A. KILLINGER, « *Thermally Sprayed Multilayer Coatings as Electrodes and Dielectrics in High Efficiency Ozoner Tubes* », Proceedings of the United Thermal Spray Conference, 17-19 mars 1999, Düsseldorf, Allemagne ; (éd.) E. Lugscheider et P. A. Kammer ; (pub.) DVS-German Welding Society, Düsseldorf ; p. 676-682, 1999.
- [FRO 54] H. FRÖHLICH, « *Electrons in Lattice Fields* », **Adv. Phys.**, 13, p. 325-361, 1954.
- [FUK 99] M. FUKUMOTO et Y. HUANG, « *Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Nickel Particle Impinging on Flat Substrate Surface* », **J. Thermal Spray Technol.**, 8(3), p. 427-432, 1999.
- [GAB 84] C. GABRIELLI, « *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis* », documentation Solartron, Technical Report Number 004/83, 1984.
- [GAD 98] R. GADOW, A. KILLINGER, A. VOSS et C. FRIEDRICH, « *Combined Metallurgical and Ceramic Coating in the Development of Tubular Ozone Generators* », Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference – Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21th Century, 25-29 mai 1998, Nice ; (éd.) C. Coddet ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.1083-1089, 1998.

- [GAD 02] R. GADOW, A. KILLINGER et C. LI, « *Plasma Sprayed Ceramic Coatings for Electrical Insulation on Glass Ceramic Components* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 4-6 mars 2002, Essen, Allemagne ; (éd.) E. Lugscheider ; (pub.) DVS-German Welding Society, Düsseldorf ; p. 213-219, 2002.
- [GAR 95] J. C. GARMIER, « *Formation à la projection plasma* », documentation Sulzer-Metco, Villefontaine, 1995.
- [GOL 83] L. GOLONKA et L. PAWLOWSKI, « *Ceramic on Metal Substrates Produced by Plasma Spraying for Thick Film Technology* », **Electrocomponent Science and Technology**, **10**, p.143-150, 1983.
- [GUI 02] V. GUIPONT, R. MOLLINS, M. JEANDIN et G. BARBEZAT, « *Plasma-Sprayed Ti-6Al-4V Coatings in a Reactive Nitrogen Atmosphere up to 250 kPa* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002, 4-6 mars 2002, Essen, Allemagne ; (éd.) E. Lugscheider ; (pub.) DVS-German Welding Society, Düsseldorf ; p. 247-252, 2002.
- [GUY 68] J. GUYONNET, Brevet CNRS 124111, 1968.
- [HAR 95] J. H. HARDING, P. A. MULHERAN, S. CIROLINI, M. MARCHESE et G. JACUCCI, « *Modeling the Deposition Process of Thermal Barrier Coatings* », **J. Thermal Spray Technol.**, **4**(1), p. 34-40, 1995.
- [HAS 70] A. HASUI, S. KITAHARA et T. FUKUSHIMA, « *On Relation Between Properties of Coating and Spraying Angle in Plasma Jet Spraying* », **Transaction of National Research Institute for Metals**, **12**(1), p. 9-20, 1970.
- [HEI 96] R. B. HEIMANN, « *Applications of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings* », **Key Eng. Materials**, **122-124**, p. 399-442, 1996.
- [HEN 99] R. HENNE, M. MÜLLER, E. PROSS, G. SCHILLER, F. GITZHOFFER et M. BOULOS, « *Near-Net- Shape Forming of Metallic Bipolar Plates for Planar Solid Oxide Fuel Cells by Induction Plasma Spraying* », **J. Thermal Spray Technol.**, **8**(1), p. 110-115, 1999.
- [HER 88] H. HERMAN, « *Les revêtements par projection plasma* », **Pour la science**, **133**, p. 48-55, 1988.
- [HER 00] H. HERMAN, S. SAMPATH et R. McCUNE, « *Thermal Spray : Current Status and Future Trends* », **MRS Bulletin**, **25**(7), 2000.
- [HIR 96] B. HIRSCHAUER, S. SÖDERHOLM, J. PAUL et A. S. FLODSTRÖM, « *Large Area Synthesis of Thin Alumina Films by Laser Ablation* », **Applied Surface Science**, **99**, p. 285-291, 2003.
- [HUG 78] R. C. HUGHES, « *High Field Electronic Properties of SiO₂* », **Solid State Electronics**, **21**, p.251-258, 1978.
- [HUG 79] R. C. HUGHES, « *Generation, Transport, and Trapping of Excess Charge Carriers in Czochralski-grown sapphire* », **Phys. Rev. B**, **19**, p. 5318-5328, 1992.
- [ILA 97] J. ILAVSKY, C. C. BERNDT et J. KARTHIKEYAN, « *Mercury Intrusion Porosimetry of Plasma-Sprayed Ceramic* », **J. Materials Sci.**, **32**, p. 3925-3932, 1997.
- [ILA 99] J. ILAVSKY, G. G. LONG, A. J. ALLEN, C. C. BERNDT, « *Evolution of the Void in Plasma-Sprayed YSZ Deposits during Heating* », **Mat. Sci. & Eng. A**, **272**(1), p. 215-221, 1999.
- [JAC 93] P. W. M. JACOBS et E. A. KOTOMIN, « *Theory of Point Defect and Vacancy Motion in Corundum Crystals* », **J. Solid State Chem.**, **106**, p. 27-34, 1993.

- [JAN 98] S. JANISSON, E. MEILLOT, A. VARDELLE, J. F. COUDERT, B. PATEYRON et P. FAUCHAIS, « *Plasma Spraying Using Ar-He-H₂ Gas Mixtures* », Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference - Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, 25-29 mai 1998, Nice ; (éd.) C. Coddet ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.803-808, 1998.
- [JEU 96] D. JEULIN, « *Random Structure Generation by Lattice Gas* », **Acta Stereol.**, **15**(1), p. 31-34, 1996.
- [JON 71] H. JONES, « *Cooling, Freezing and Substrate Impact of Droplets Formed by Rotary Atomization* », **J. Phys. D. : Appl. Phys.**, **4**, p. 1657-1660, 1971.
- [KAN 03-1] T. KANIT, « *Notion de Volume Élémentaire Représentatif en Mécanique des Matériaux Hétérogènes : Approche Numérique et Statistique* », Thèse de doctorat, Ecoles Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [KAN 03-2] T. KANIT, S. FOREST, I. GALIET, V. MOUNOURY et D. JEULIN, « *Determination of the Size of the Representative Volume Element for Random Composites : Statistical and Numerical Approach* », **Int. J. Solids and Structures**, **40**, p. 3647-3679, 2003.
- [KAR 01] E. KARMAZSIN, « *Thermoconductimétrie du Solide* », (éd.) Techniques de l'Ingénieur, **PA, P1300**, p. 1-22, 2001.
- [KIM 01] H. J. KIM, S. ODOUL, C. H. LEE et Y. G. KWEON, « *The Electrical Insulation Behavior and Sealing Effects of Plasma-Sprayed Alumina-Titania Coatings* », **Surf. Coat. Technol.**, **140**, p.293-301, 2001.
- [KIN 60] W. KINGERY, « *Introduction to ceramics* », John Wiley and Sons éd., New York, 1960.
- [KIR 75] P. KIREEV, « *La physique des semi-conducteurs* », (éd.) Mir, 1975.
- [KIT 74] K. KITAZAWA et R. L. COBLE, « *Electrical Conduction in Single-Crystal and Polycrystalline Al₂O₃ at High Temperatures* », **J. Am. Ceram. Soc.**, **57**(6), p. 245-250, 1974.
- [KOS 01] T. KOSCHLIG et R. LALLAMENT, « *Analysis of Porosity and Cracks in Cross Sections of Plasma Sprayed Oxide Coatings* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 627-632, 2001.
- [KRO 83] F. A. KRÖGER, « *Electrical Properties of α -Al₂O₃* », Advances in Ceramics Vol. 10 – Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ ceramics; (éd.) W. D. Kingery; (pub.) The Am. Ceram. Soc., Cambridge, Mass. USA ; p. 1-15, 1983.
- [KUD 89] V. V. KUDINOV, P. Y. PEKSHEV et V. A. SAFIULLIN, « *Forming of the Structure of Plasma Sprayed Materials* », High Temp. Dust. Laden Jets, (éd.) Solonenko et Fedorchenko, p. 381-418, 1989.
- [KUR 95] S. KURODA, T. DENDO et S. KITAHARA, « *Quenching Stress in Plasma Sprayed Coatings and its Correlation with the Deposit Microstructure* », **J. Thermal Spray Technol.**, **4**(1), p. 75-84, 1995.
- [KUL 00] A. KULKARNI, S. SAMPATH, A. GOLAND, H. HERMAN et D. DOWD, « *Computed Microtomography Studies to Characterize Microstructure-Property Correlations in Thermal Sprayed Alumina Deposits* », **Scripta Mater.**, **43**, p. 471-476, 2000.
- [KUR 91] S. KURUDA et T. W. CLYNE, « *The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings* », **Thin Solid Films**, **200**, p. 49-66, 1991.

- [LE CO 95] A. LE COENT, « *Observations microstructurales et modélisation statistique des propriétés diélectriques de composites* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995.
- [LI 02] C. J. LI et A. OHMORI, « *Relationships Between the Microstructure and Properties of Thermally Sprayed Deposits* », **J. Thermal Spray Technol.**, **11**(3), p. 365-374, 2002.
- [LIE 99] J. LIEBAULT, « *Comportement d'alumines face à l'injection de charges - Relations microstructure – claquage diélectrique – mesures des charges d'influence (méthode SEMME)* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1999.
- [LIE 01] J. LIEBAULT, J. VALLAYER, D. GOEURLOT, D. TREHEUX et F. THEVENOT, « *How the Trapping of Charges Can Explain the Dielectric Breakdown Performance of Alumina Ceramics* », **J. Eur. Ceram. Soc.**, **21**, p. 389-397, 2001.
- [LLO 99] N. LLORCA-ISERN, M. PUIG et M. ESPAÑOL, « *Improving the Methodology for Coating Defects Detection* », **J. Thermal Spray Technol.**, **8**(1), p. 73-78, 1999.
- [LYN 74] C. T. LYNCH, « *Handbook of Materials Science* », **2**, (éd.) CRC Press, p. 360-362, 1974.
- [McPH 80] R. McPHERSON, « *On the Formation of Thermally Sprayed Alumina Coatings* », **J. Materials Sci.**, **15**, p. 3141-3149, 1980.
- [McPH 81] R. McPHERSON, « *The Relationship Between the Mechanism of Formation, Microstructure and Properties of Plasma-Sprayed Coatings* », **Thin Solid Films**, **83**, p. 297-310, 1981.
- [MAD 76] J. MADEJSKI, « *Solidification of Droplets on a Cold Surface* », **Int. J. Heat Mass Transfer.**, **19**, p. 1009-1013, 1976.
- [MAS 99] J. MASALSKI, J. GLUSZEK, J. ZABRZESKI, K. NITSCH et P. GLUSZEK, « *Improvement in Corrosion Resistance of the 316L Stainless Steel by Means of Al₂O₃ Coatings Deposit by Sol-Gel Method* », **Thin Solid Films**, **349**, p. 186-190, 1999.
- [MEL 94] M. MELLALI, « *Influence de la rugosité et de la température de surface du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma* », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1994.
- [MEN 97] C. MENGUY, « *Mesure des Caractéristiques des Matériaux Isolants Solides* », (éd.) Techniques de l'Ingénieur, **DAB, D2310**, p. 1-29, 1997.
- [MEY 03] X. MEYZA, « *Relations Microstructures – Comportement face à l'injection de charges – Rigidité diélectrique pour des alumines polycristallines – Effet de la température et du vieillissement thermique* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2003.
- [MIZ 96] J. MIZUSAKI, S. TSUCHIYA, K. WARAGAI, H. TAGAWA, Y. ARAI et Y. KUWAYAMA, « *Simple Mathematical Model for the Electrical Conductivity of Highly Porous Ceramics* », **J. Am. Ceram. Soc.**, **79**(1), p. 109-113, 1996.
- [NAK 95] M. NAKAMICHI, H. KAWAMURA, R. OYAMADA, K. MIYAJIMA et Y. HARADA, « *Trial Fabrication of Y₂O₃ Coating on 316SS* », Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference – Thermal Spray – Current Status and Future Trends, 22-26 mai 1995, Kobe, Japon ; (éd.) A. Ohmori ; (pub.) High Temp. Soc. of Japan, Osaka ; p. 1027-1032, 1995.
- [NAK 00] T. NAKAMURA, G. QIAN et C. C. BERNDT, « *Effects of Pores on Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings* », **J. Am. Ceram. Soc.**, **83**(3), p. 578-584, 2000.

- [NAK 01] M. NAKAMICHI et H. KAWAMURA, « *Mechanical and Electrical Properties of Al_2O_3 - TiO_2 Coating as Electrical Insulator* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 1039-1043, 2001.
- [OHM 91] A. OHMORI et C. J. LI, « *Quantitative Characterization of the Structure of Plasma Sprayed Alumina Coatings by Using Copper Electroplating* », **Thin Solid Films**, **201**, p. 241-252, 1991.
- [PAQ 62] P. PAQUIN, « *Tendance de l'évolution des produits céramiques* », Paris, 1962.
- [PAS 02] M. PASANDIDEH-FARD, V. PERSHIN, S. CHANDRA et J. MOSTAGHIMI, « *Splat Shapes in a Thermal Spray Coating Process : Simulations and Experiments* », **J. Thermal Spray Technol.**, **11**(2), p. 206-217, 2002.
- [PAT 92] B. PATEYRON, G. DELLUC, M. F. ELCHINGER et P. FAUCHAIS, « *Study of the Behavior of the Heat Conductivity and Transport Properties of a Simple Reacting System : H_2 – Ar and H_2 – Ar – Air. Dilution Effect in Spraying Process at Atmospheric Pressure* », **J. High Temp. Chem. Proc.**, **1**(3), p. 325-332, 1992.
- [PAT 01] G. PATERMARAKIS et K. MOUSSOUTZANIS, « *Formulation of a Criterion Predicting the Development of Uniform Regular and Non-Uniform Abnormal Porous Anodic Alumina Coatings and Revealing the Mechanisms of their Appearance and Progress* », **Corrosion Science**, **43**, p.1433-1464, 2001.
- [PAU 02] T. PAUL, R. HARTMANN, J. HEBERLEIN, K. H. SCHOENBACH, W. SHI et R. STARK, « *A Novel Method for Manufacturing of Micro-Discharge Devices* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002, 4-6 mars 2002, Essen, Allemagne ; (éd.) E. Lugscheider ; (pub.) DVS-German Welding Society, Düsseldorf ; p. 793-796, 2002.
- [PAW 88] L. PAWLOWSKI, « *The Relationship Between Structure and Dielectric Properties in Plasma-Sprayed Alumina Coatings* », **Surf. Coat. Technol.**, **35**, p. 285-298, 1988.
- [PAW 92] L. PAWLOWSKI et P. FAUCHAIS, « *Thermal Transport Properties of Thermally Sprayed Coatings* », **Int. Mater. Reviews**, **37**(6), p. 271-289, 1992.
- [PAW 95] L. PAWLOWSKI, « *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings* », (éd.) John Wiley and Sons, Chichester, 1995.
- [PEL 86] G. P. PELLIS, « *Electrical Conductivity of Alumina in a Radiation Field at Temperature up to 700°C* », **Radiat. Eff.**, **97**, p. 199-207, 1986.
- [PEK 93] P. Y. PEKSHEV et I. G. MURZIN, « *Modeling of Porosity of Plasma Sprayed Materials* », **Surf. Coat. Technol.**, **56**, p. 199-208, 1993.
- [PEN 97] S. T. PENN, N. McN. ALFORD, A. TEMPLETON, X. WANG, M. XU, M. REECE et K. SCHRAPEL, « *Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina* », **J. Am. Ceram. Soc.**, **80**(7), p. 1885-1888, 1997.
- [PFE 91] E. PFENDER, J. R. FINCKE et R. SPORES, « *Entrainment of Cold Gas into Thermal Plasma Jets* », **Plasma Chem. and Plasma Proc.**, **11**(4), p. 529-543, 1991.
- [PRO 99] A. PRONER, « *Revêtements par Projection Thermique* », (éd.) Techniques de l'Ingénieur, **MD, M 1645**, p. 1-20, 1999.
- [RAJ 02] E. RAJAMÄKI, T. VARIS, A. KULKARNI, J. GUTLEBER, A. VAIDYA, M. KARADGE, S. SAMPATH et H. HERMAN, « *Parameter Optimization of HVOF Sprayed Alumina and Effect of the Spray Parameters on the Electrical Properties of the Coatings* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002, 4-6 mars 2002, Essen, Allemagne ; (éd.) E. Lugscheider ; (pub.) DVS-German Welding Society, Düsseldorf ; p. 622-626, 2002.

- [SAR 01] P. SARAVANAN, V. SELVARARJAN, S. V. JOSHI et G. SUNDARARAJAN, « *Experimental Design and Performance Analysis of Alumina Coatings Deposited by a Detonation Spray Process* », **J. Phys. D : Appl. Phys.**, **34**, p. 131-140, 2001.
- [SCH 03] A. SCHÜTZE et D. T. QUINTO, « *Pulsed Plasma-Assisted PVD Sputter-Deposited Alumina Thin Films* », **Surf. Coat. Technol.**, **162**, p. 174-182.
- [SOD 95] S. SODEOKA, M. SUZUKI, T. INOUE et K. UENO, « *Plasma Spraying under Controlled Atmosphere up to 300 kPa* », Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference – Thermal Spray – Current Status and Future Trends, 22-26 mai 1995, Kobe, Japon ; (éd.) A. Ohmori ; (pub.) High Temp. Soc. of Japan, Osaka ; p. 283-288, 1995.
- [SOD 96] S. SODEOKA, M. SUZUKI et K. UENO, « *Effects of High-Pressure Plasma Spraying for Ytria-Stabilized Zirconia Coating* », **J. Thermal Spray Technol.**, **5**(3), p. 277-282, 1996.
- [SOD 98] S. SODEOKA, M. SUZUKI, T. INOUE et K. UENO, « *Effect of Spray Parameters on the Plasma in High Pressure Plasma Spraying up to 300 kPa* », Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference - Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, 25-29 mai 1998, Nice; (éd.) C. Coddet; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA; p. 1437-1441, 1998.
- [SOD 01] S. SODEOKA, M. SUZUKI et T. INOUE, « *Control of Plasma Sprayed Particles Temperature and Velocity by Chamber Pressure* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001 – New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 737-741, 2001.
- [SOD 03] S. SODEOKA, M. SUZUKI et T. INOUE, « *Effect of Chamber Pressure and Spray Distance on the Plasma Sprayed Alumina Deposition* », Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2003 – Advancing the Science and Applying The Technology, 5-8 mai 2003, Orlando, Flo. USA ; (éd.) B. R. Marple et C. Moreau ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 597-601, 2003.
- [SUN 03] G. SUNDARARAJAN et L. R. KRISHNA, « *Mechanisms Underlying the Formation of Thick Alumina Coatings Through the MAO Coating Technology* », **Surf. Coat. Technol.**, **167**, p. 269-277, 2003.
- [SWI 96] C. J. SWINDEMAN, R. D. SEALS, W. P. MURRAY, M. H. COOPER et R. L. WHITE, « *An Investigation of the Electrical Behavior of Thermally Sprayed Aluminum Oxide* », Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference – Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, 7-11 octobre 1996, Cincinnati, Oh. USA ; (éd.) C. C. Berndt ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.793-797, 1996.
- [TUL 02] M. TULUI, F. RUFFINI, F. AREZZO, S. LASISZ, Z. ZNAMIROWSKI et L. PAWLOWSKI, « *Some Properties of Atmospheric Air and Inert Gas High-Pressure Plasma Sprayed ZrB₂ Coatings* », **Surf. Coat. Technol.**, **151-152**, p. 483-489, 2002.
- [VAR 80] M. VARDELLE, « *Etude de la structure des dépôts d'alumine obtenus par projection plasma en fonction des températures et des vitesses des particules au moment de leur impact sur la cible* », Thèse de troisième cycle, Université de Limoges, 1980.
- [VAR 92] M. VARDELLE, A. VARDELLE et P. FAUCHAIS, « *Diagnostics for Particulate Vaporization and Interactions with Surfaces* », **Pure and Appl. Chem.**, **64**(5), p. 637-644, 1992.
- [VAR 95] A. VARDELLE, M. VARDELLE, P. FAUCHAIS et D. GOBIN, « *Monitoring Particle Impact on a Substrate During Plasma Sprayed Process* », **NATO Series E : Applied Sciences**, **282**, p.95-121, 1995.

- [VIS 03] S. VISHWESWARAIAH, B. JAYARAJ, T. DU, V. H. DESAI et Y. H. SOHN, « *Non-Destructive Microstructural Evaluation of Thermal Barrier Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy* », Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2003 – Advancing the Science and Applying The Technology, 5-8 mai 2003, Orlando, Flo. USA ; (éd.) B. R. Marple et C. Moreau ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 1487-1493, 2003.
- [WIE 12] O. WIENER, « *Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der Stationären Strömung* », **Abh. Math. Phys. Säch Wiess**, **32**, p. 509-604, 1912.
- [WIE 98] B. WIELAGE, U. HOFMANN, S. STEINHÄUSER et G. ZIMMERMANN, « *Improving Wear and Corrosion Resistance of Thermal Sprayed Coatings* », **Surface Engineering**, **14**(2), p. 136-138, 1998.
- [WIL 92] F. G. WILL, H. G. DELORENZI et K. H. JANORA, « *Conduction Mechanism of Single-Crystal Alumina* », **J. Am. Ceram. Soc.**, **75**, p. 295-304, 1992.
- [YOS 81] H. YOSHIMURA et H. K. BOWEN, « *Electrical Breakdown Strength of Alumina at High Temperatures* », **J. Am. Ceram. Soc.**, **67**, p. 404-410, 1981.
- [YOU 73] K. F. YOUNG et H. P. R. FREDERIKSE, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, **2**, p. 313, 1973.
- [YOU 00] E. J. YOUNG, E. MATEEVA, J. J. MOORE, B. MISHRA et M. LOCH, « *Low Pressure Plasma Spray Coatings* », **Thin Solid Films**, **377-378**, p. 788-792, 2000.

II. Matériaux et procédés

La projection plasma est un procédé couramment utilisé pour mettre en forme les céramiques. Son principe est fondé sur la fusion de poudres projetées afin de permettre leur étalement sur un substrat. Les points de fusion des céramiques sont élevés et seul le pouvoir calorifique des plasmas permet d'atteindre une température suffisamment élevée pour cela. Les matériaux obtenus présentent une microstructure très caractéristique.

Le but de l'étude étant de comprendre le rôle joué par cette microstructure dans la conduction du courant électrique à travers le dépôt, il apparaît essentiel d'obtenir plusieurs microstructures différentes. Elles sont obtenues en faisant varier non seulement la granulométrie des poudres projetées, décrites dans la première partie, mais aussi les conditions de projection, décrites dans la deuxième partie. Les trois dernières parties présentent les moyens mis en œuvre pour caractériser puis simuler la microstructure des dépôts ainsi que leurs propriétés électriques.

II.1. Matériaux

II.1.1. Poudres

L'objectif final est l'obtention d'un très bon isolant électrique réalisé par projection plasma. Ce matériau peut-être soumis à des conditions d'utilisation très agressives. Il faut donc choisir un matériau à la fois projetable et présentant de bonnes propriétés. Les polymères, bien que très bons isolants, sont connus pour se charger en eau lorsqu'ils sont immergés et ainsi perdre leurs propriétés isolantes [MIS 99], [VOG 01]. En revanche, des matériaux céramiques, comme l'alumine, sont à la fois de très bons isolants électriques et ont une grande stabilité chimique et mécanique (en usure [WIE 98] ou en compression par exemple).

L'alumine est un matériau courant, peu onéreux et très abondamment décrit dans la bibliographie. Les impuretés présentes dans la céramique peuvent faire chuter de manière notable les propriétés électriques des dépôts. Le TiO_2 , par exemple, est souvent mélangé à Al_2O_3 pour améliorer les propriétés mécaniques du dépôt [NAK 01]. Il peut être réduit en cours de projection pour devenir non stœchiométrique et conduire le courant électrique à la manière d'un semi-conducteur [BRAN 03]. Les poudres retenues présentent toutes une très grande pureté.

Afin d'obtenir des microstructures différentes à paramètres de projection constants, trois poudres de granulométries différentes ont été choisies. En effet, du fait de sa faible conductivité thermique, une grosse particule d'alumine sera plus difficilement fondue par le plasma, ce qui entraînera un moins bon étalement sur le substrat.

Les trois poudres sont issues de fournisseurs différents mais obtenus par un même procédé de mise en forme par fusion - broyage, d'où leurs structures denses et leurs formes irrégulières très anguleuses. Le granulomètre laser FRITSCH PARTICLE SIZER – ANALYSETTE 22 de l'Université Technologique de Nanyang de Singapour a été utilisé pour la détermination de la répartition granulométrique et du diamètre moyen de ces poudres (Figure II.1, Figure II.2 et Tableau II.1).

Fournisseur	Réf.	Granulométrie	d_{moy} (μm)	Compositions chimiques (% en masse)					
				Al_2O_3	NaO	Fe_2O_3	ZrO_2	SiO_2	CaO
SNMI	22001369	[-70 +20 μm]	36	99,24	0,64	0,06	0,03	0,02	0,01
Sulzer Metco	105 SFP	[-25 +10 μm]	15	99,85	0,13	0,01	-	0,01	-
H.C. Starck	Amperit 740.090	[-12 +2 μm]	7	99,94	0,04	0,01	-	0,01	-

Tableau II.1 : Caractéristiques des poudres d'alumine projetées.

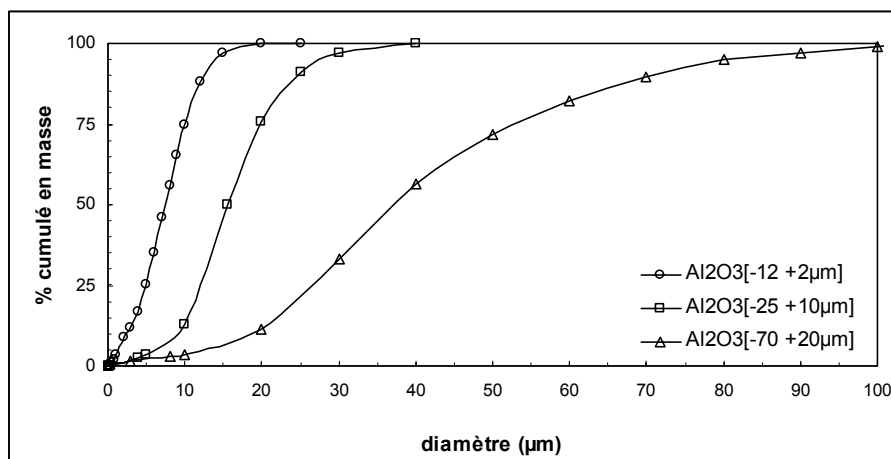
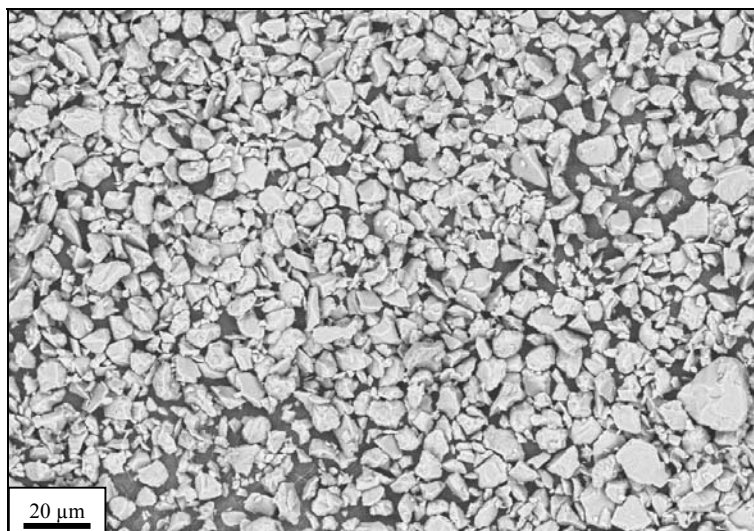


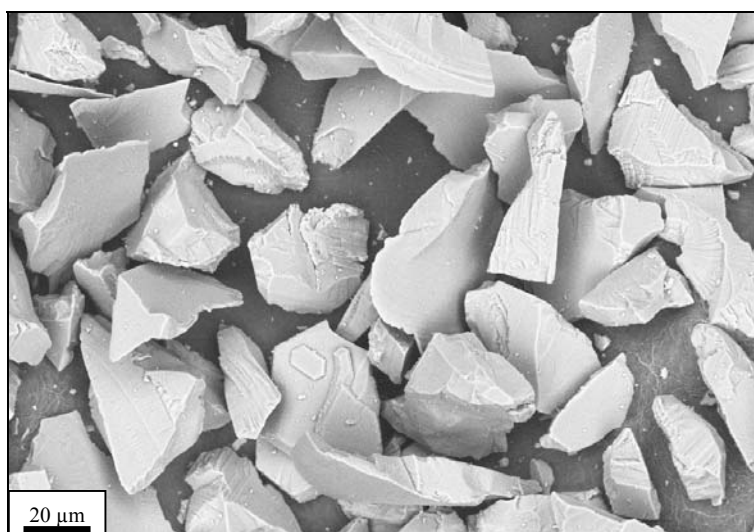
Figure II.1 : Répartition granulométrique des poudres d'alumine projetées.



a) Poudre Al_2O_3 [-12 +2 µm]



b) Poudre Al_2O_3 [-25 +10 µm]



c) Poudre Al_2O_3 [-70 +20 µm]

Figure II.2 : Micrographies MEB des poudres d'alumine projetées.

II.1.2. Substrats

La rugosité de la surface sur laquelle les particules s'étalent déterminera avec quelle facilité la matière en fusion pourra s'écouler avant de se solidifier. Certains auteurs ont montré que la rugosité du substrat limitait l'étalement des lamelles [MOR 95], [FEN 00]. Pour cette étude, les rugosités des différents substrats ont été caractérisées par la mesure du paramètre R_a avec un profilomètre à palpeur HOMMEL TESTER T 500. Les valeurs numériques déterminées sont une moyenne de 4 mesures faites sur des profils décalés de 45° les uns des autres.

La nature et la température du matériau sur lequel vont s'étaler les particules en fusion jouent un rôle important. L. BIANCHI [BIA 95] a montré que la morphologie des lamelles d'alumine variait énormément suivant que le substrat en acier était préchauffé (300°C) ou pas, oxydé ou non. Dans notre cas, nous nous intéressons aux propriétés des lamelles d'alumine au sein d'un dépôt d'alumine, c'est-à-dire après impact sur une surface d'alumine chaude. Pour les obtenir, deux méthodes ont été utilisées.

II.1.2.1. Obtentions de lamelles au sein d'un dépôt

Dans le cas le plus simple, où l'on n'étudiait que les propriétés de l'ensemble du dépôt, les substrats utilisés étaient des tôles d'acier inoxydable AISI 316L (X2 CrNiMo 17-12-2) de dimension $25 \times 30 \times 2 \text{ mm}^3$. Hormis la première couche, toutes les lamelles du dépôt se sont étalées sur une surface chaude en alumine constituée par les lamelles précédentes.

Pour certaines mesures de propriétés électriques, il est nécessaire que le dépôt reste adhérent sur le substrat. Afin d'accroître cette adhérence, les substrats ont été sablés juste avant les projections avec du corindon (de diamètre $300 \mu\text{m}$). La rugosité obtenue de quelques microns ($R_a = 4 \mu\text{m}$ environ) permet un ancrage mécanique des premières lamelles [LEG 95], [PAR 95]. La différence de coefficient de dilatation ($\alpha = 8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'alumine et $\alpha = 17.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'inox 316 L) entre le substrat et le dépôt est source de contraintes au refroidissement. Celles-ci peuvent atteindre un niveau tel qu'un délaminage du dépôt peut se produire. La projection d'une sous-couche métallique avec un coefficient de dilatation intermédiaire est souvent préconisée pour remédier à ce problème (par exemple du NiCrAlY avec un coefficient de dilatation d'environ $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [DIN 01]). Cependant, le risque de

pollution des dépôts céramiques par des particules de poudres métalliques encore présentes dans l'enceinte de projection nous a incité à ne pas retenir cette solution.

Afin d'améliorer l'étalement des premières lamelles pour accroître l'adhérence des dépôts, ces substrats ont été systématiquement préchauffés à l'aide de la torche plasma [MEL 94]. Avant chaque projection, la torche plasma a exécuté 2 à 3 passes sans refroidissement pour préchauffer le substrat à une température allant de 200°C à 300°C (cette température dépend de la distance entre la torche et le substrat ainsi que de la puissance du plasma).

II.1.2.2. *Obtention de lamelles individuelles*

Lorsque l'on veut étudier plus précisément les lamelles, il est indispensable de pouvoir les observer individuellement. La nature et la rugosité du substrat influencent de manière notable l'étalement des gouttelettes. Afin d'évaluer correctement la qualité de cet étalement en fonction de divers paramètres, ces lamelles ont été projetées sur des substrats plans, polis à la pâte diamantée jusqu'au grade 1 μm ($R_a = 0,1 \mu\text{m}$).

De plus, notre objectif n'est pas d'étudier les propriétés des premières lamelles qui atteignent un substrat métallique mais celles qui constituent l'épaisseur du dépôt. Afin de se rapprocher le plus possible des conditions de projection de ces lamelles, les substrats choisis sont des plaques d'alumine de dimension 25 x 25 x 4 mm³ et chauffées à 300°C. Ces plaques ont été percées jusqu'à 0,5 mm de la surface pour permettre à un thermocouple de mesurer la température du substrat proche de la surface.

Ces substrats sont en alumine α pure AL23 (> 99,8 %) (FRIALIT-DEGUSSIT, Mannheim, Allemagne), denses, constitués de grains équiaxes d'environ 10 μm de diamètre et réalisés par frittage. Comme nous le verrons plus tard, cette alumine est assez différente de l'alumine majoritairement γ des grains colonnaires de taille micrométriques constituant les lamelles. Ces différences seront cependant négligées dans cette étude.

II.2. Projection plasma

II.2.1. Installation de projection

Toutes les projections ont été effectuées avec le système de projection SULZER METCO CAPS (Controlled Atmosphere Plasma Spraying) du C2P (Centre de Compétence en Projection Plasma) (Figure II.3). Elle comprend une enceinte de 18 m³ dans laquelle l'atmosphère (nature et pression) peut être contrôlée, ce qui permet d'effectuer des projections dans la plupart des configurations actuellement rencontrées :

- la projection sous air (mode APS : « Atmosphere Plasma Spraying ») ;
- la projection sous vide partiel (mode VPS : « Vacuum Plasma Spraying »), appelée aussi projection sous faible pression (mode LPPS : « Low Pressure Plasma Spraying ») ;
- la projection en atmosphère inerte, constituée d'argon (mode IPS : « Inert Plasma Spraying ») ;
- la projection en atmosphère réactive (mode RPS : « Reactive Plasma Spraying ») ;
- la projection en surpression d'argon (mode HPPS : « High Pressure Plasma Spraying ») ou de gaz réactif (mode HPRPS : « High Pressure Reactive Plasma Spraying »).

Pour cette étude, seuls les modes APS et HPPS ont été utilisés. En mode APS, l'enceinte était remplie d'air à la pression atmosphérique (100 kPa) et en mode HPPS, elle était remplie d'argon à 250 kPa (soit avec 150 kPa de surpression).

Un robot programmable à 6 axes et une table tournante placés dans l'enceinte ont permis d'automatiser le déplacement de la torche de projection et d'élaborer des dépôts dans des conditions reproductibles et proches des conditions industrielles. La torche plasma utilisée est une torche classique, à plasma d'arc soufflé de 50 kW en courant continu (modèle F4-VB de SULZER METCO avec un diamètre interne d'anode de 6 mm).

Durant la projection, l'atmosphère a été refroidie et recyclée en passant au travers de filtres et échangeurs de chaleur. En outre, le refroidissement du substrat et du dépôt en cours de projection a été assuré par deux buses situées de part et d'autre de la torche plasma, qui soufflent de l'air comprimé (en mode APS) ou de l'argon gazeux (en mode HPPS).

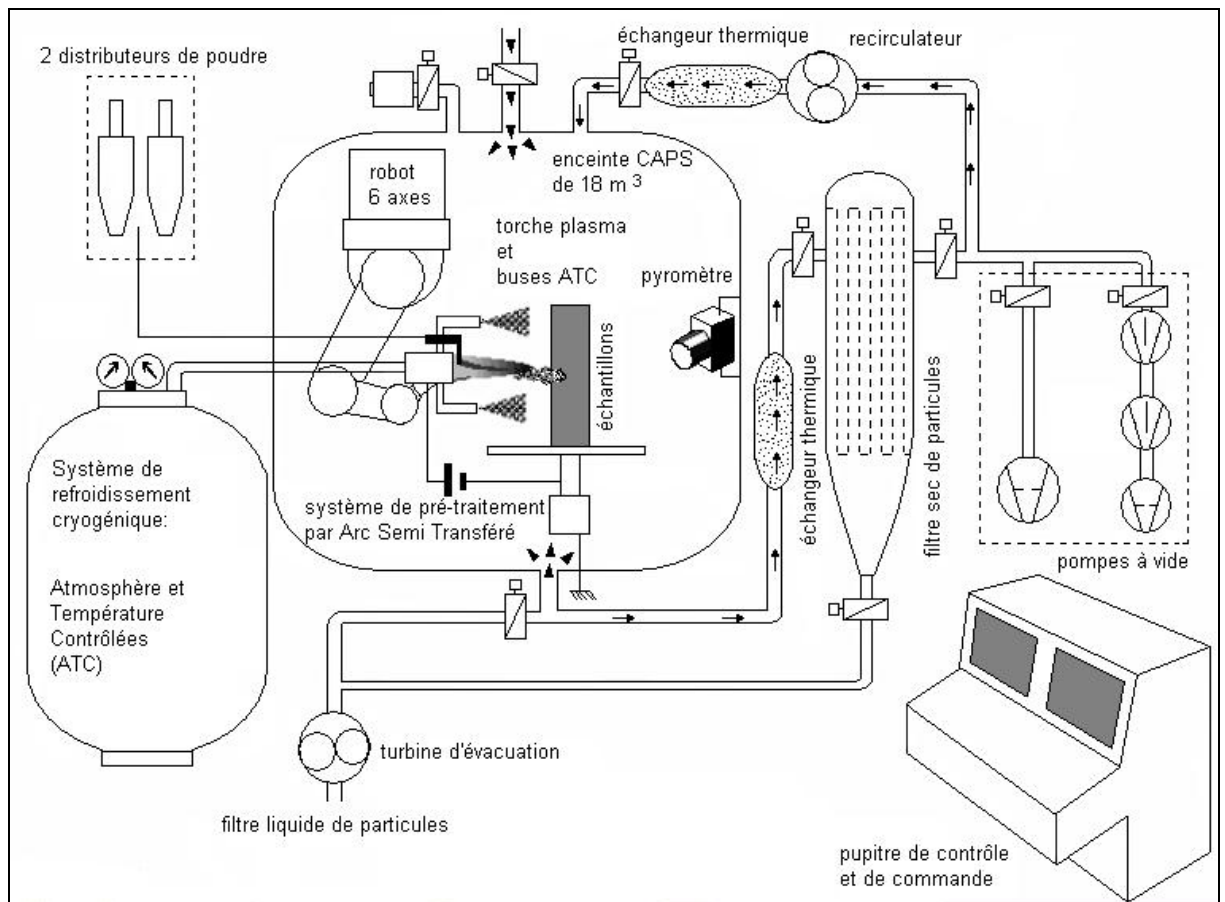


Figure II.3 : Photographie et Schéma du CAPS.

II.2.2. Nature du plasma

En mode APS, nous avons utilisé un plasma binaire d'Ar/H₂ préconisé par le fabricant SULZER METCO, qui est également le plus couramment employé dans la bibliographie pour projeter de l'alumine (Tableau II.2). B. PATEYRON *et al.* ont montré que l'utilisation de l'hydrogène en mélange avec l'argon permettait d'augmenter l'enthalpie et la conductivité thermique du plasma et ainsi améliorer les transferts thermiques plasma - particules [PAT 92].

En mode HPPS, nous avons utilisé 4 plasmas différents correspondant à trois mélanges de gaz plasmagènes différents. Ces mélanges sont soit binaires Ar/H₂ soit ternaires Ar/H₂/He. Différentes études soulignent l'intérêt d'utiliser des plasmas obtenus à partir de ces mélanges ternaires plutôt que binaires [JAN 98] : ils semblent permettre de générer des plasmas de viscosité plus homogène et ainsi améliorer les transferts thermiques plasma - particules.

S. SODEOKA *et al.* ont montré que le dard plasma, plus court en mode HPPS qu'en mode APS, donc plus proche des électrodes de la torche plasma, peut endommager ces dernières lorsque sa puissance était trop grande [SOD 96]. Le mélange de gaz plasmagènes utilisé en mode APS est trop riche en hydrogène pour être utilisé en mode HPPS. L'ajout d'hélium dans le mélange permet de compenser la baisse du taux d'hydrogène [SOD 98]. L'effet de confinement du plasma dû à la surpression entraîne un échauffement plus élevé des électrodes de la torche et un accroissement des pertes thermiques via le liquide de refroidissement. Des hauts débits de gaz plasmagènes ont été utilisés en mode HPPS afin de contrarier cet effet de confinement et conserver un rendement électrique de la torche élevé.

En outre, l'usure excessive des électrodes par des plasmas trop énergétiques conduirait à la fusion et la projection du tungstène des électrodes. La présence de ces particules métalliques dans le dépôt final pourrait entraîner une perte des propriétés d'isolant électrique de l'alumine. Les mélanges de gaz plasmagènes utilisés ici ont permis d'obtenir des plasmas, avec des puissances utiles différentes et donc des pouvoirs chauffants différents, tous compatibles avec une torche classique. La composition de ces plasmas figure dans le Tableau II.3. La puissance utile est la différence entre la puissance délivrée ($P = I.U$ où I est l'intensité de l'arc et U la tension délivrée à la torche) et la puissance utilisée pour échauffer l'eau de refroidissement (on suppose ici que ce sont les seules pertes).

$$P_{\text{utile}} = I.U - (T_s - T_e).C_p.D_{\text{eau}}$$

où :

P_{utile} : puissance utile du plasma (W),

I : intensité de l'arc (imposée) (A),

U : tension mesurée aux bornes de la torche (V),

T_s : température de l'eau mesurée en sortie de torche (K),

T_e : température de l'eau mesurée en entrée de torche (K),

C_p : capacité calorifique de l'eau ($4,18 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

D_{eau} : débit du circuit d'eau (kg/s).

Ces différents plasmas ont des viscosités différentes. Cela implique une adaptation des paramètres d'injection pour chaque poudre et chaque plasma. Les plasmas HPPS étant plus denses, les particules d'alumine pénètrent plus difficilement dans le dard. L'injection des poudres s'effectue perpendiculairement à l'axe du dard plasma par l'intermédiaire d'un tube appelé injecteur qui débouche à 6 mm en aval de la face de l'anode et à 9 mm de son axe. Afin de limiter au maximum la dispersion des trajectoires des particules et d'avoir des vitesses de particules élevées au moment de l'injection, le diamètre interne des injecteurs a été réduit : des diamètres de 1,5 et 1,1 mm ont été utilisés alors qu'en mode APS, le diamètre était de 1,8 mm.

Les poudres sont entraînées jusqu'à l'injecteur à l'aide d'un gaz porteur (argon). Les débits de gaz porteurs ont été ajustés de façon à ce que la plus grande proportion possible des particules injectées dans le plasma atteigne le substrat avec le meilleur état de fusion possible. L'étude des trajectoires des particules effectuée par M. VARDELLE *et al.* [VAR 93] a conduit à définir une trajectoire moyenne idéale, c'est-à-dire où les vitesses et les températures des particules seraient maximales. Cette trajectoire fait un angle de $3,5^\circ$ avec l'axe du dard et a été obtenue pour chaque poudre et pour chaque plasma en ajustant le débit de gaz porteur. Ces débits de gaz porteurs figurent dans les Tableau II.2 et Tableau II.3.

II.2.3. Distance de projection

M. VARDELLE *et al.* ont montré que la vitesse et la température des particules diminuaient lorsque qu'elles s'éloignaient de la torche [VAR 93] (Figure II.4). V. V. KUDINOV *et al.* ont

présenté l'évolution de la morphologie des lamelles en fonction de la vitesse et de la température des particules au moment de l'impact. La qualité finale du dépôt est étroitement liée à la morphologie des lamelles qui le constituent. Afin de faire varier la microstructure des dépôts, nous avons utilisé 3 distances de projection : 80, 100 et 130 mm. La distance de 130 mm est la distance la plus couramment utilisée, les deux autres ont été choisies en vue d'une amélioration de la densité des dépôts.

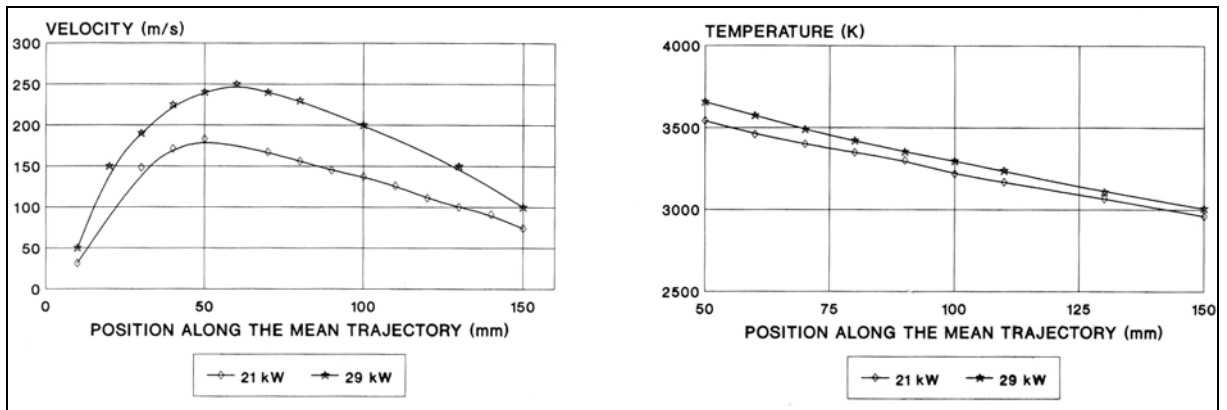


Figure II.4 : Evolution de la vitesse (à gauche) et de la température superficielle (à droite) des particules le long de leur trajectoire moyenne (particules d'alumine [-21 +15 μm] projetés avec deux plasmas Ar(75 slm) + H₂ (15 slm) de puissance 21 kW et 29 kW) [VAR 93].

Comme l'ont montré S. SODEOKA *et al.* [SOD 98], le dard plasma est plus court lorsque la pression dans l'enceinte augmente. Une diminution de la distance de projection paraît donc indiquée pour le mode HPPS.

L'ensemble des paramètres de projection figurent dans les Tableau II.2 et Tableau II.3.

Poudre	Al ₂ O ₃ [-12 +2 µm]	Al ₂ O ₃ [-25 +10 µm]	Al ₂ O ₃ [-70 +20 µm]
Atmosphère	mode APS (Air, 100 kPa)		
Torche	F4-VB (diamètre interne de 6 mm)		
<u>Plasma</u>			
Intensité	530 A		
Puissance utile	14,5 kW		
Distance de projection	130, 100 et 80 mm		
Débit Ar	41 l/min (soit 73g/min)		
Débit H ₂	14 l/min (soit 1 g/min)		
<u>Injection</u>			
Débit de poudre	1 g/min (pour l'obtention de lamelles), 20 g/min (pour l'obtention de dépôts)		
Angle de l'injection	90°		
Diamètre de l'injecteur	1,8 mm		
Position de l'injecteur	9 mm (par rapport à l'axe de l'anode) ; 6 mm (derrière l'anode)		
Débit de gaz porteur	7,0 l/min	3,4 l/min	3,4 l/min
<u>Cinématique</u>			
Vitesse de la torche	200 mm/s		
Pas de recouvrement	8 mm		

Tableau II.2 : Paramètres de projection en mode APS.

Poudre	Al ₂ O ₃ [-25 +10 µm]				Al ₂ O ₃ [-70 +20 µm]	
Atmosphère	mode HPPS (Ar, 250 kPa)					
Torche	F4-VB (diamètre interne de 6 mm)					
<u>Plasma</u>	600 A 130, 100 et 80 mm					
Intensité						
Distance de projection						
Puissance utile	12,5 kW	17 kW	19 kW	22 kW	17 kW	22 kW
Ar (l/min) (g/min)	73,5 (131)	67,5 (120)	73,5 (131)	67,5 (120)	67,5 (120)	67,5 (120)
H ₂ (l/min) (g/min)	1,5 (0,1)	7,5 (0,7)	1,5 (0,1)	7,5 (0,7)	7,5 (0,7)	7,5 (0,7)
He (l/min) (g/min)	15,0 (2,7)	-	35,0 (6,3)	35,0 (6,3)	-	35,0 (6,3)
<u>Injection</u>	1 g/min pour l'obtention de lamelles, 20 g/min pour l'obtention de dépôts 90° 9 mm par rapport à l'axe de l'anode ; 6 mm par rapport à l'anode					
Débit de poudre						
Angle de l'injection						
Position de l'injecteur						
Diamètre de l'injecteur (mm)	1,5 et 1,1	1,1				
Débit de gaz porteur (l/min)	9,3	7,2	8,0	8,1	7,2	8,6
<u>Cinématique</u>	200 mm/s 8 mm					
Vitesse de la torche						
Pas de recouvrement						

Tableau II.3 : Paramètres de projection en mode HPPS.

II.2.4. Montages

II.2.4.1. Montage utilisé pour l'obtention de lamelles individuelles

Ce montage a été utilisé afin de recueillir des particules isolées sur un substrat d'alumine plan poli et chaud (300°C) (Figure II.5). Pour cela, nous avons développé spécialement pour cette étude une version simplifiée du montage « line scan test » développé par K. A. ROBERTS *et al.* [ROB 90]. Il comprend une torche de projection qui exécute un seul passage à 200 mm.s⁻¹

devant un masque fixe en inox (de 3 mm d'épaisseur). Plusieurs fentes d'1 mm de large y ont été électro-érodées perpendiculairement au sens de déplacement de la torche.

Un substrat a été positionné à 20 mm derrière chaque fente. Dans notre cas, les substrats sont restés fixes. Ils ont été fixés sur une plaque de cuivre elle-même posée sur deux plaques chauffantes. La largeur des fentes est suffisamment faible pour éviter un chauffage des substrats par la torche. Elle évite également qu'une trop grande quantité de poudre ne puisse atteindre les substrats. Ceci permet de limiter le recouvrement des lamelles. Un débit de poudre très faible a également été choisi pour limiter ce recouvrement ($\sim 1 \text{ g.min}^{-1}$).

Le montage développé pour cette étude permet d'utiliser 7 conditions de projection différentes lors d'une même expérience, avec 4 échantillons identiques pour chaque. La plaque de cuivre est suffisamment grande pour permettre de fixer et chauffer 28 substrats d'alumine. Après chaque passage de torche, un jet d'air comprimé orienté vers les substrats permet d'évacuer de la surface des échantillons les poussières et les particules non fondues.

La température des substrats a été mesurée à l'aide de thermocouples de type K Chromel-Alumel ($\varnothing = 0,4 \text{ mm}$) introduits dans des trous faits dans les substrats d'alumine jusqu'à 0,5 mm de la surface. Une régulation de température a permis de maintenir cette température à 300°C.

II.2.4.2. Montage plan pour APS

Pour l'obtention de dépôts d'alumine en mode APS, le montage utilisé est très simple (Figure II.6). Les substrats en inox étaient fixés horizontalement sur un porte-échantillon plan. La torche plasma a effectué des cycles successifs composés de créneaux à pas constants de 8 mm, à une vitesse de 200 mm.s^{-1} et une distance de 80, 100 ou 130 mm au dessus des substrats. Le pas a été choisi afin d'obtenir le recouvrement d'un demi-cordon [BER 90]. Afin de permettre une croissance rapide du dépôt sans un chauffage excessif, le débit de poudre a été choisi à 20 g.min^{-1} .

Pour ce type de montage, la température du substrat a été mesurée à l'aide de thermocouples type K Chromel-Alumel ($\varnothing = 0,4 \text{ mm}$) soudés sur la face arrière des substrats métalliques.

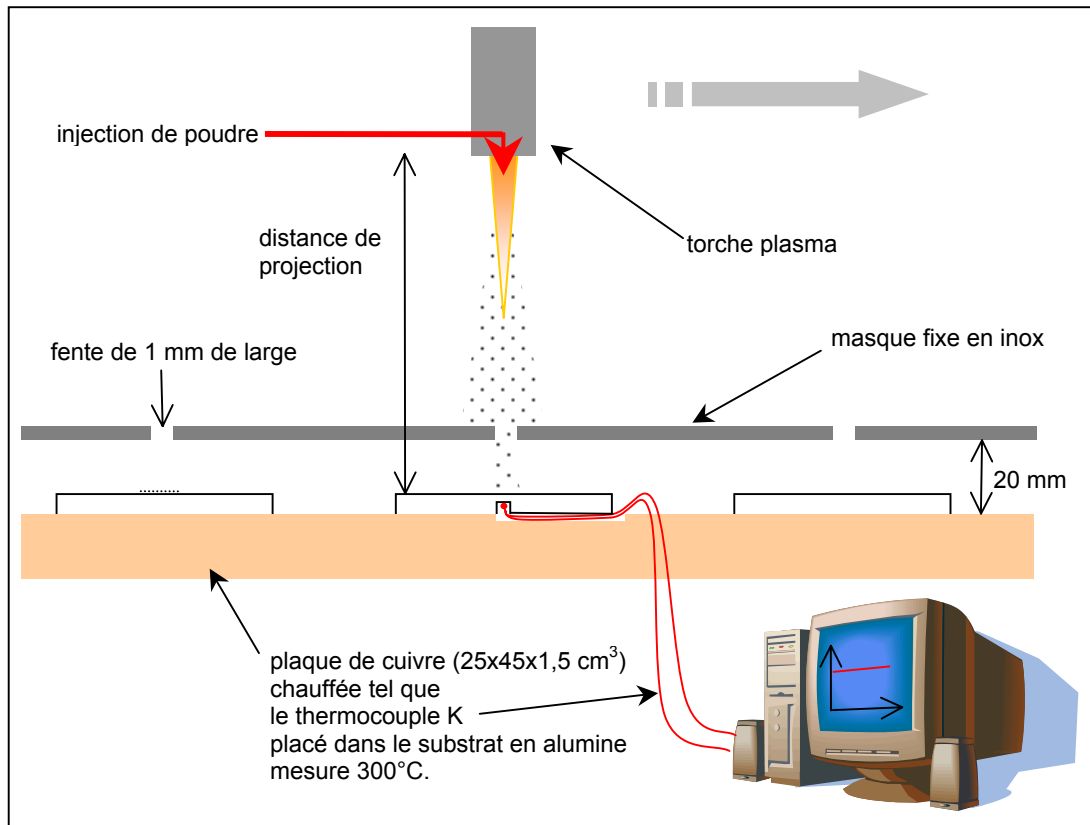


Figure II.5 : Schéma du montage utilisé pour l'obtention de lamelles individuelles d'alumine étalées sur des substrats en alumine polis et chauffés à 300°C (les échelles ne sont respectées).

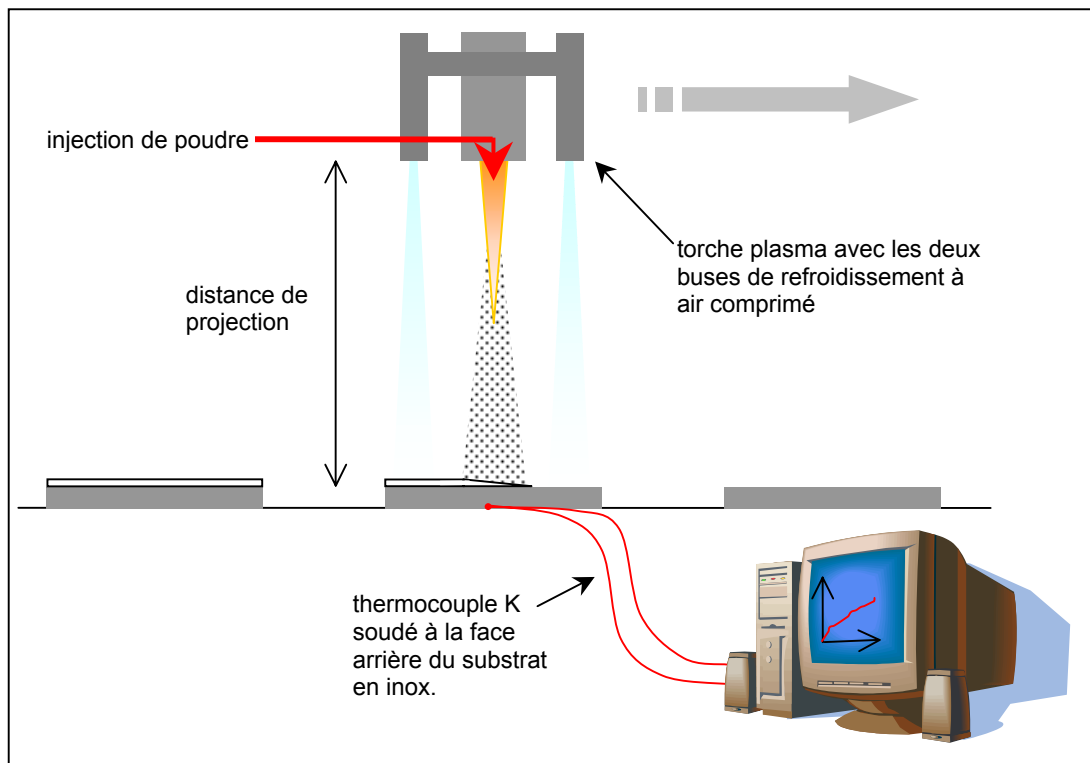


Figure II.6 : Schéma du montage utilisé pour l'obtention de dépôts d'alumine sur des substrats en inox en mode APS.

II.2.4.3. Montage cylindrique pour HPPS

Afin d'utiliser au mieux l'enceinte HPPS, un montage particulier a été développé au C2P pour permettre de projeter dans plusieurs conditions différentes sans avoir à renouveler l'atmosphère à chaque fois (Figure II.7). Il comprend un porte-échantillon cylindrique vertical de 260 mm de diamètre et tournant à 15 tour.min⁻¹. La torche se translait parallèlement à l'axe du cylindre à une vitesse de 2 mm.s⁻¹ et une distance de 80, 100 et 130 mm de la surface du cylindre. Sur celui-ci, 10 substrats en inox ont été fixés à la même hauteur. Ces conditions ont été choisies de telle manière que ces substrats subissent le même traitement qu'avec le montage plan de la Figure II.6 (vitesse d'éclairement de 200 mm.s⁻¹ avec des cordons espacés d'un pas constant de 8 mm). Six étages de ce type ont pu être utilisés, permettant ainsi d'étudier six conditions HPPS différentes et d'obtenir 60 substrats revêtus par remplissage d'enceinte.

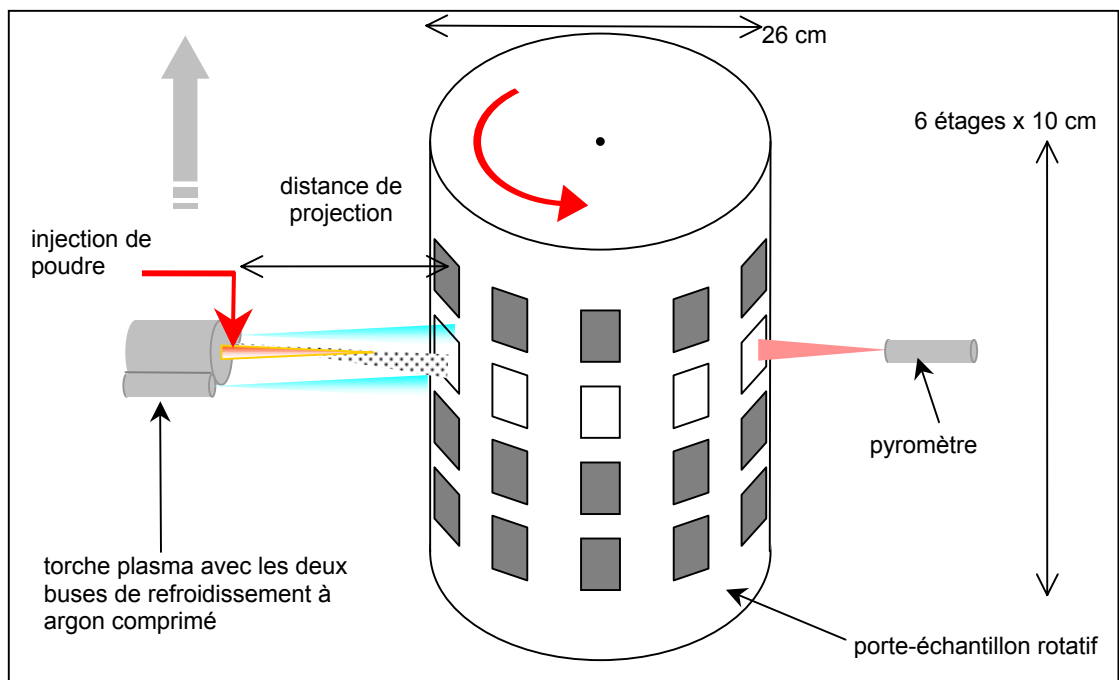


Figure II.7 : Schéma du montage utilisé pour l'obtention de dépôts d'alumine sur substrats en inox en mode HPPS.

Le système tournant de ce montage ne permet pas de fixer de thermocouples sur les échantillons. Dans ce cas, les températures du substrat puis du dépôt en cours de construction ont été mesurées à l'aide d'un pyromètre optique THI-302 (TASCO, captant les IR de longueur d'onde 8-12 μm) placé à l'opposé de la torche par rapport à la tour porte-échantillons. La température mesurée correspond alors à la température moyenne d'une zone

de 20 mm de diamètre, de la surface du dépôt en construction 2 secondes après son passage devant la torche plasma. Les débits de poudres ont été choisis ici égaux à 20 g.min^{-1} .

II.3. Analyse microstructurale

II.3.1. Mesures de la porosité par la méthode des 3 pesées

La porosité est constituée de pores et de fissures. Ils sont interconnectés et forment un réseau tridimensionnel. Lorsque la porosité est reliée à la surface du dépôt, on parle de porosité ouverte car elle laisse pénétrer dans le dépôt le milieu environnant : l'air avec son humidité, l'eau lorsque le dépôt est immergé ou encore la résine d'imprégnation lors de la préparation métallographique. Le reste de la porosité est dite fermée ; celle-ci restant remplie des gaz présents dans l'enceinte au moment de la projection (air et argon essentiellement).

Ces taux de porosité ouverte et fermée de dépôts sur substrat, ont été déterminés par la méthode par immersion dite « des 3 pesées ». La méthode est expliquée en Annexe I. Le solvant utilisé ici est le xylène car il mouille mieux les céramiques et donne des résultats plus fiables que l'eau même additionnée de tensioactifs. Les pesées ont été effectuées avec une balance AT 250 (METLER). Ce mode de mesure de la porosité est fastidieux, assez peu précis (étant donné que la majeure partie (98 %) des masses mesurées est relative au substrat). En outre, il ne donne aucune information sur la nature de cette porosité : pores ou fissures interconnectés ?

II.3.2. Microscopie couplée à l'analyse d'images

Une observation précise des lamelles est nécessaire pour caractériser la microstructure et la porosité. L'alumine est partiellement transparente à la lumière visible, ce qui pose des problèmes de mise au point en microscopie optique. La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir de meilleures images avec plus de détails. L'alumine étant un matériau isolant, il faut prendre certaines précautions afin d'éviter que le matériau ne se charge trop sous le faisceau d'électrons. Un film d'AuPd de 4 nm déposé sur les échantillons par pulvérisation cathodique ainsi que des contacts électriques entre les échantillons et la platine du MEB réalisés avec de la laque d'argent s'avèrent nécessaires. Les deux MEB utilisés sont

un MEB LEO 1450VP pour les observations courantes et un MEB GEMINI DSM 982 pour les observations à fort grossissement et faibles tensions. Ce dernier est en effet équipé d'un canon à émission de champ, permettant une excellente résolution même aux faibles tensions d'accélération.

II.3.2.1. Observation de surfaces

a) Au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB GEMINI permet une observation précise des lamelles avec une faible tension d'accélération des électrons (3 kV) par détection des électrons secondaires.

Pour une vision plus générale, une observation au MEB LEO à 15 kV avec une détection des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image volontairement très contrastée exploitable par analyse d'image (Figure II.8a). La distribution des diamètres des lamelles étalées sur un substrat d'alumine poli et chaud peut-être ainsi obtenue. Un lot de 20 images 1024x768 pixels², avec 256 niveaux de gris, prises au grandissement x 200 (ce qui correspond à une surface analysée totale de 5 mm²) a été analysé pour chaque cas. La succession des opérations du processus d'analyse d'image réalisé avec le logiciel « NIH/Scion », permet d'obtenir les informations morphologiques de chaque lamelle (position, aire et périmètre des lamelles) [COS 89]. Leur diamètre moyen correspond au diamètre du disque équivalent ayant la même aire que la lamelle.

La détection des lamelles s'effectue par seuillage de l'image, c'est-à-dire en ne retenant dans l'image que les pixels les plus sombres, qui correspondent au contour des lamelles, et les plus clairs, qui correspondent aux contours qui chargent sous le faisceau d'électrons (Figure II.8b et c). Les petits objets parasites dont la taille est inférieure à 5 pixels sont ensuite éliminés (Figure II.8d) et les surfaces fermées remplies (Figure II.8e). Enfin, les objets qui ne sont pas des lamelles sont éliminés (restrictions paramétriques, portant sur la taille et les formes des objets, choisies par l'opérateur). Les lamelles qui touchent les bords de l'image sont également éliminées. Le résultat de ce traitement est une image binaire où les lamelles figurent en noir et le substrat en blanc (Figure II.8f). Malheureusement, dans de nombreux cas, lorsque les lamelles se superposent ou lorsque les défauts de surface du substrat (arrachements et rayures dus au polissage, poussières, etc.) sont trop nombreux ou trop gros,

une détection manuelle sur calque avec le logiciel « Photoshop » s'avère plus efficace. Enfin, une analyse statistique des différentes caractéristiques de ces lamelles a été effectuée. Les lamelles de grande taille ont une plus forte probabilité de toucher un bord de l'image et donc d'être éliminée. Les différentes propriétés mesurées sont corrigées en utilisant la méthode de LANTUEJOUL, fondée sur la probabilité de présence de particules dans un masque de mesure [COS 89]

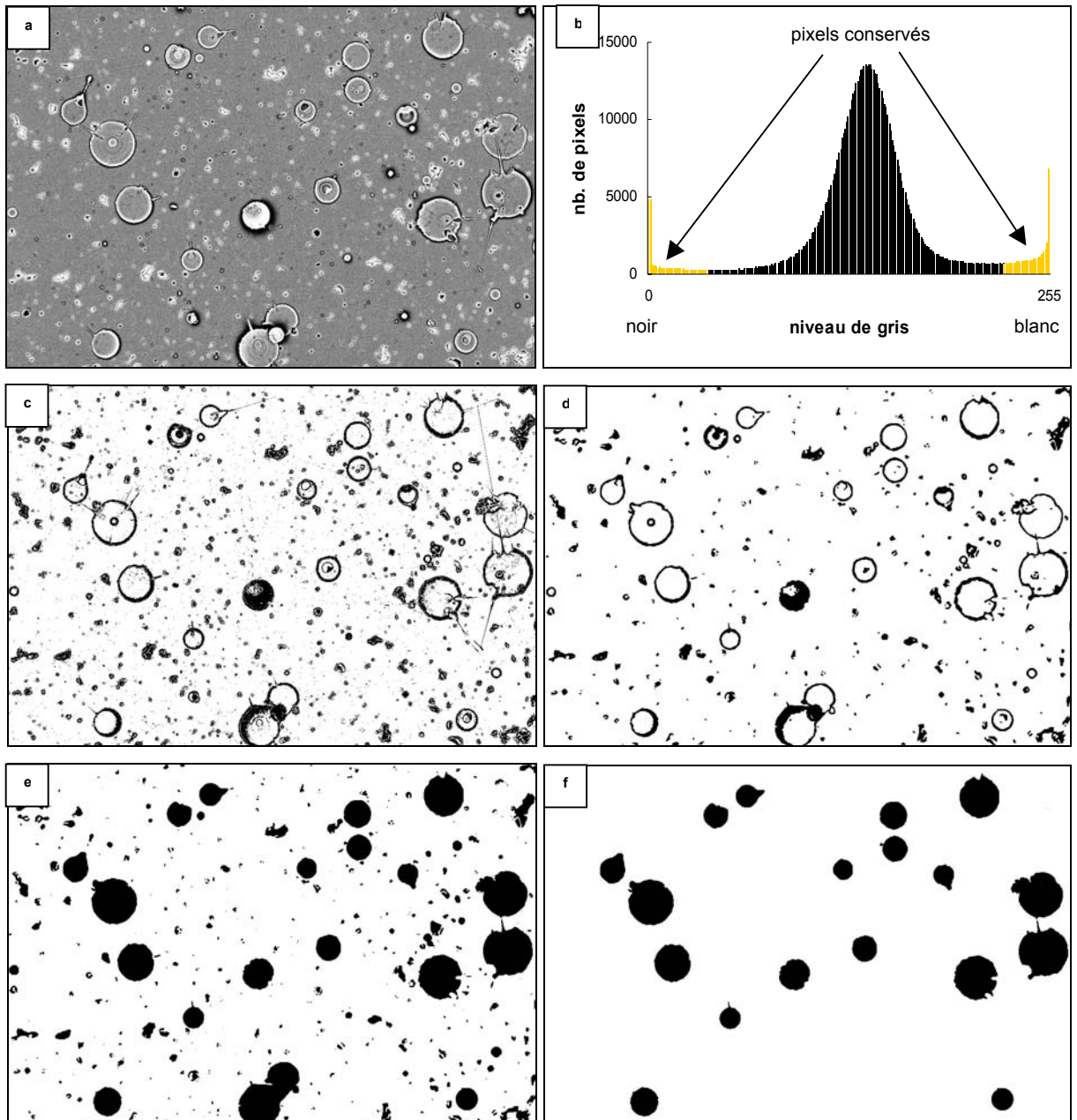


Figure II.8 : Processus d'analyse d'images des lamelles étalées (a : image MEB ; b : histogramme des niveaux de gris ; c : image seuillée ; d : image débruitée ; e : image avec les surfaces fermées remplies ; f : image finale) (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma APS-14,5 kW, 130 mm).

b) Au microscope confocal

Afin de mesurer l'épaisseur des lamelles étalées sur un substrat d'alumine poli et chaud, un mode d'observation tridimensionnel est nécessaire. Pour cela, un microscope confocal TSM (Tracor Northern) relié à un analyseur TN 8502 ont été utilisés. Afin de limiter les problèmes de mise au point dus à la transparence partielle de l'alumine à la lumière, un film d'AuPd de 4 nm projeté sur les échantillons par pulvérisation cathodique a, là aussi, été utilisé.

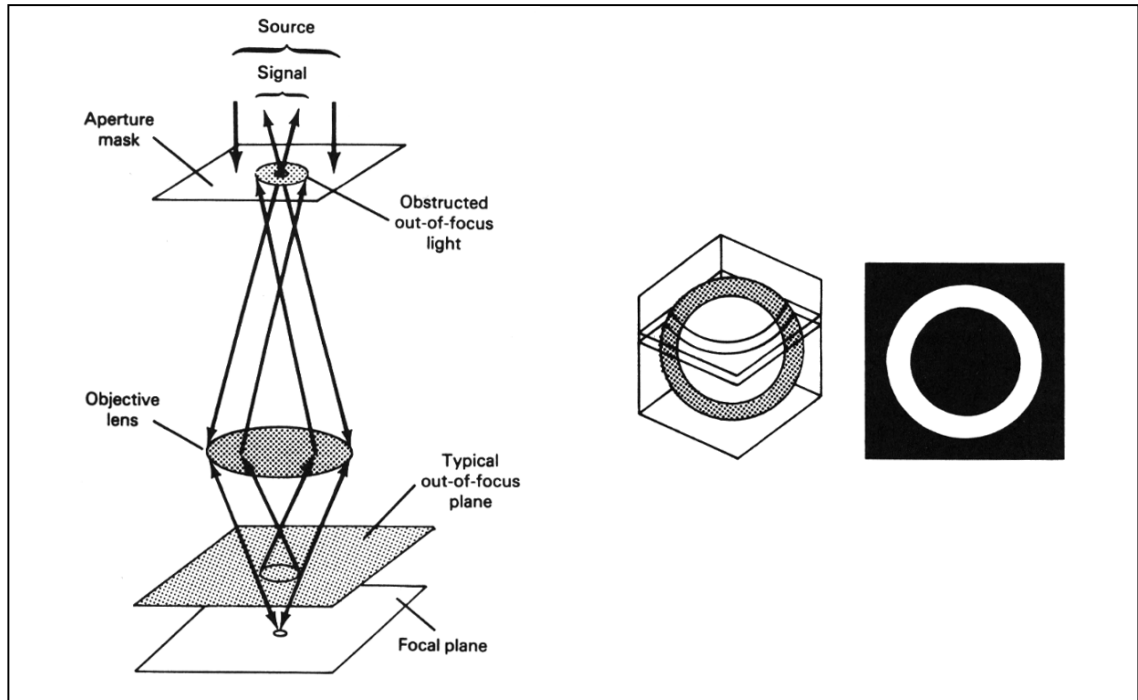


Figure II.9 : Schéma du microscope confocal (à gauche) et exemple d'image obtenue dans le cas d'une section de sphère (à droite) [SCH 92].

Ce type de microscope possède une optique dotée d'un disque tournant percé de trous qui permet d'obtenir une profondeur de champ très réduite [SCH 92], [LAN 93], (Figure II.9, Figure II.10). Ainsi, seules les zones de la surface de l'échantillon situées dans le plan focal sont visibles. L'image obtenue est alors une véritable section optique de l'échantillon très contrastée où les zones nettes sont claires et les zones floues, sombres. En réalisant un assemblage des zones claires des images successives, chacune obtenue pour un plan focal d'altitude différent, il est possible de reconstituer une carte topographique de la surface de l'échantillon. Ce microscope permet d'obtenir une image 512 x 512 des lamelles en 256 niveaux de couleur au grossissement x 100 (résolution en X et Y : 0,26 μm), où chaque couleur correspond à une altitude du plan focal. Ainsi, la couleur du pixel correspond à l'altitude où la brillance était la plus forte, c'est-à-dire où ce point de la surface se trouve dans

le plan focal. L'acquisition se fait sur 100 plans parallèles répartis sur 8 μm de profondeur (résolution en Z : 0,08 μm).

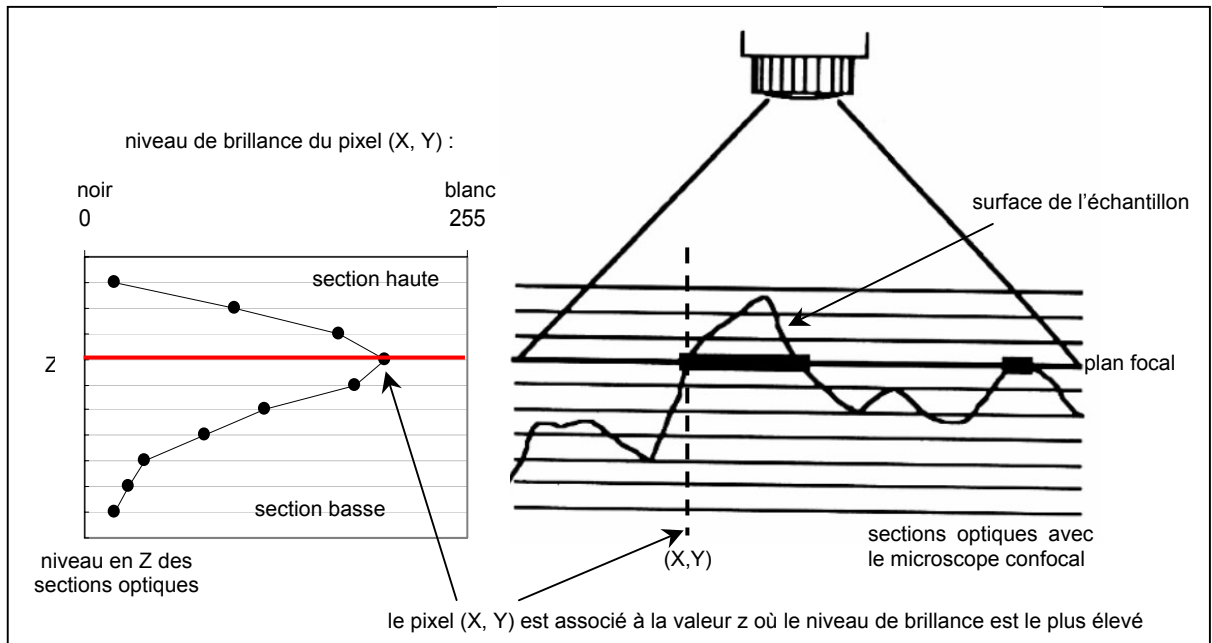


Figure II.10 : Principe de la construction d'une image topographique à l'aide d'un microscope confocal, d'après [LAN 93].

c) Au microscope à force atomique :

Afin de s'affranchir des problèmes de transparence, le mode d'observation tridimensionnel par microscopie à force atomique a également été utilisé. Cela nous a permis de valider les mesures réalisées par microscopie confocale. Le microscope utilisé est un microscope à force atomique AFM 1D3100 DIGITAL INSTRUMENT en mode « contact ». Le champ d'observation est plus petit (80 μm en X et Y avec une résolution latérale de 0,1 nm ; 5 μm en Z avec une résolution verticale de 0,01 nm) et permet d'avoir accès à des informations sur la microstructure à la surface des lamelles. Ce microscope est constitué d'une pointe de Si_3N_4 fixée sur un levier (« cantilever ») fixe. La surface de l'échantillon est placée au contact de la pointe et se déplace suivant les trois axes X, Y et Z, au moyen d'un tripode en céramique piézo-électrique. Les forces atomiques répulsives (de l'ordre de 10^{-7} N) entre la pointe et la surface influent sur le « cantilever ». La déflexion de celui-ci est détectée par un faisceau laser focalisé sur sa partie supérieure. La distance entre la pointe et la surface est maintenue constante par un système électronique d'asservissement, ce qui permet de reconstituer l'image tridimensionnelle de la surface (Figure II.11).

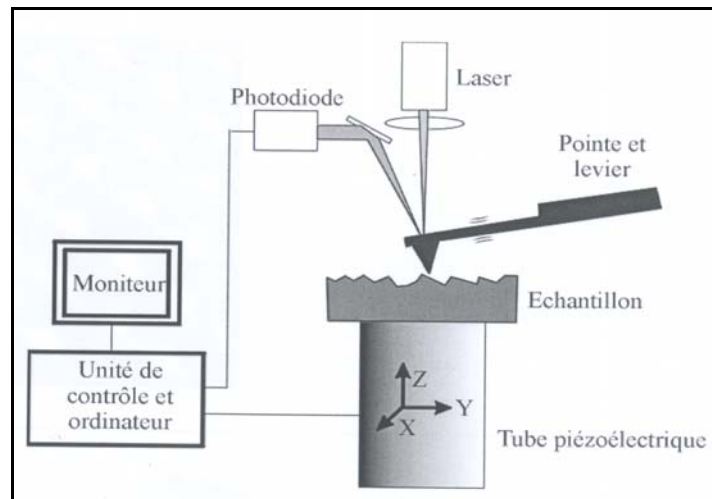


Figure II.11 : Schéma de principe de l'AFM

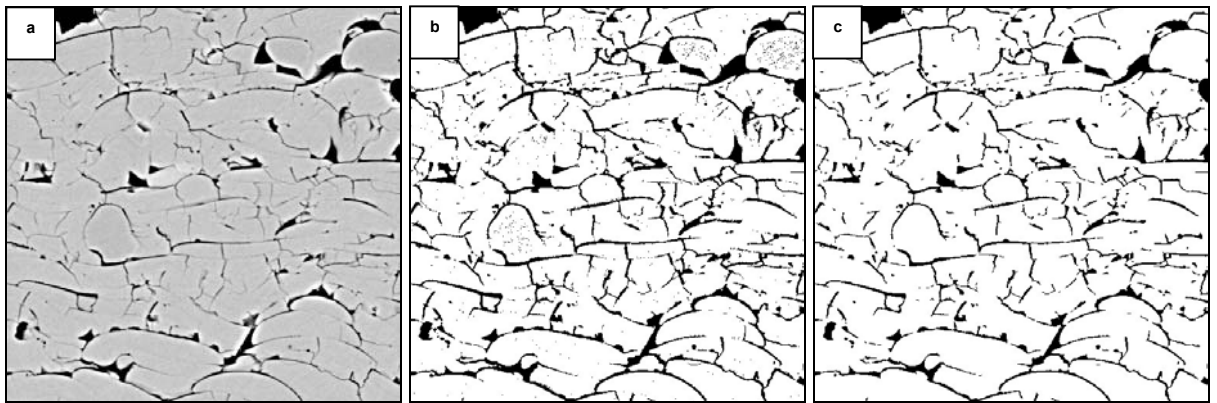
II.3.2.2. Observation de coupes

La porosité des dépôts n'est pas visible en observant uniquement la surface. Les fissures inter-lamellaires et les pores ne peuvent être vus que sur les coupes. Pour cela les dépôts ont été tout d'abord imprégnés par une résine époxy (EPOFIX de STRUERS) qui réticule à froid en 12 heures. L'imprégnation a été réalisée sous vide avec une résine dégazée au préalable. Les dépôts imprégnés ont ensuite été découpés avec une meule diamantée. Les coupes ont été polies « miroir » d'abord avec du papier abrasif à grains SiC de grade 600 et 1200 puis avec des feutres chargés en pâte diamantée de grade 7, 3 et, enfin, 1 μ m. Entre chaque étape, les échantillons ont été nettoyés par ultrasons dans un bain d'éthanol et séchés à l'air sec.

La porosité est visible lorsqu'elle est observée au MEB en mode « contraste chimique » par détection des électrons rétrodiffusés. La porosité remplie de résine ou vide apparaît noire et contraste avec l'alumine qui apparaît gris - clair. Ces images se prêtent bien à l'analyse d'image [COS 89].

Pour chaque microstructure, 25 images de 512 x 512 pixels² prises au grandissement x 800 (1 pixel = 0,14 μ m ; soit un champ total de 0,13 mm²) ont subi une succession d'opérations de traitement réalisées avec le logiciel « Matlab » afin de différencier et quantifier chaque élément de la porosité (pores, fissures inter-lamellaires et intra-lamellaires) (Figure II.12a). Pour cela, les images ont été seuillées en ne retenant que les pixels les plus sombres (Figure

II.12b). Les objets de moins de 3 pixels correspondant au bruit ont ensuite été enlevés. L'image obtenue est alors une image binaire avec les pores en noir et l'alumine en blanc (Figure II.12c). Le nombre de pixels noirs divisé par le nombre total de pixels dans l'image (262 144 pixels) donne le taux de porosité global. Dans toute l'étude, le nombre d'images choisies pour le traitement correspond au double du nombre minimum nécessaire pour que le facteur de confiance σ/m (où σ est l'écart type et m la moyenne) se stabilise et donc pour que la mesure soit reproductible. On peut comparer ces résultats aux mesures effectuées avec la « méthode des 3 pesées » (§ II.3.1). Ils sont assez proches, ce qui laisse supposer que les deux méthodes sont fiables. Les valeurs obtenues par analyse d'images sont légèrement plus faibles. Cela peut être expliqué par le fait qu'un certain nombre de pores et de fissures sont trop petits pour être détectés ou sont de la même taille que le bruit et donc ne sont pas pris en compte pour la mesure du taux de porosité par l'analyse d'image.



**Figure II.12 : Processus d'analyse d'images pour détecter la porosité (a : image MEB par détection des électrons rétrodiffusés ; b : image binaire ; c : image débruitée)
(poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-17 kW, 130 mm)**

Un filtre gaussien est appliqué à l'image initiale en niveau de gris (Figure II.12a) afin de la rendre floue et ainsi d'effacer les objets les plus petits (les fissures) et de garder les objets les plus gros (les pores) (Figure II.13a). Cette image est ensuite seuillée, le niveau du seuil est ajusté manuellement pour détecter tous les pores mais aucune fissure. On obtient alors une image binaire avec des taches noires correspondant aux pores (Figure II.13b). En calculant l'intersection entre l'image binaire de la porosité (Figure II.12c) et l'image binaire des pores flous (Figure II.13b), on obtient une image binaire des pores nets (Figure II.13c). Le nombre de pixels noirs divisé par le nombre total de pixels de l'image donne le volume relatif occupé par les pores.

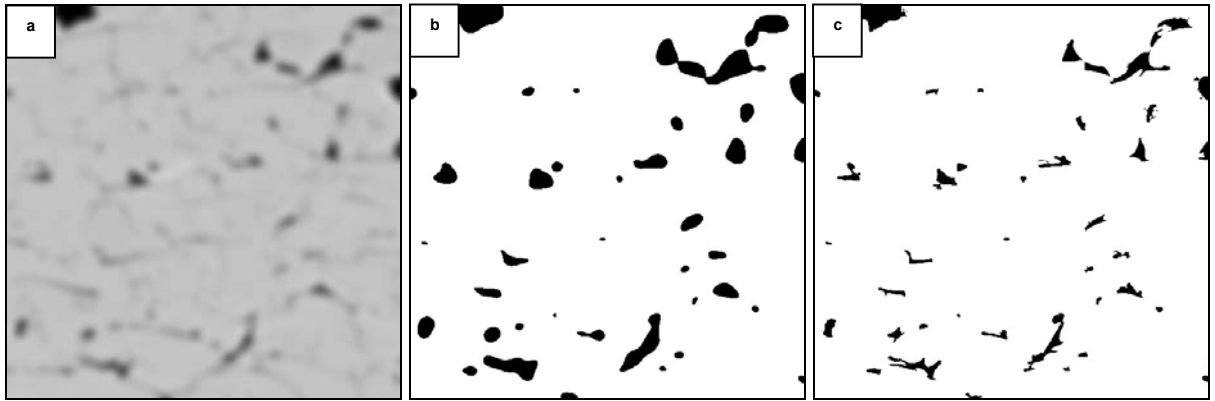


Figure II.13 : Processus d'analyse d'images pour détecter les pores (a : image MEB rendue floue ; b : image de la Figure II.13a binarisée ; c : image intersection des images des Figure II.12c et Figure II.13b)

En soustrayant l'image binaire des pores (Figure II.13c) à celle de la porosité (Figure II.12c), on obtient une image binaire des fissures (Figure II.14a). Pour quantifier de manière plus fine la porosité, la longueur totale des fissures visibles sur l'image a été préférée à l'aire qu'elles occupent (qui, pour un même échantillon, peut fluctuer légèrement en fonction des conditions d'observation) [PRY 01]. Pour cela, les fissures ont été « squelettisées » (Figure II.14b), les points triples et leurs premiers voisins qui correspondent aux intersections de fissures ont été enlevés (Figure II.14c). L'image binaire obtenue est alors constituée de segments noirs qui correspondent aux fissures. Il est alors possible de mesurer le taux de fissuration (exprimé en mm de fissures par mm² de coupe observée) en sommant les longueurs de tous ces segments. Il est également possible de mesurer l'orientation de ces segments (un angle compris entre 0° et 90° avec le substrat). On s'aperçoit alors qu'il existe deux familles distinctes de fissures : les fissures inter-lamellaires formant un angle inférieur à 45° et les fissures intra-lamellaires formant un angle supérieur à 45°. Il est alors possible de quantifier la présence de ces fissures en mesurant le nombre de fissures d'une famille interceptées par un segment de 100 µm perpendiculaire à l'orientation des fissures (un segment qui forme donc un angle de 0° ou 90° avec le substrat).

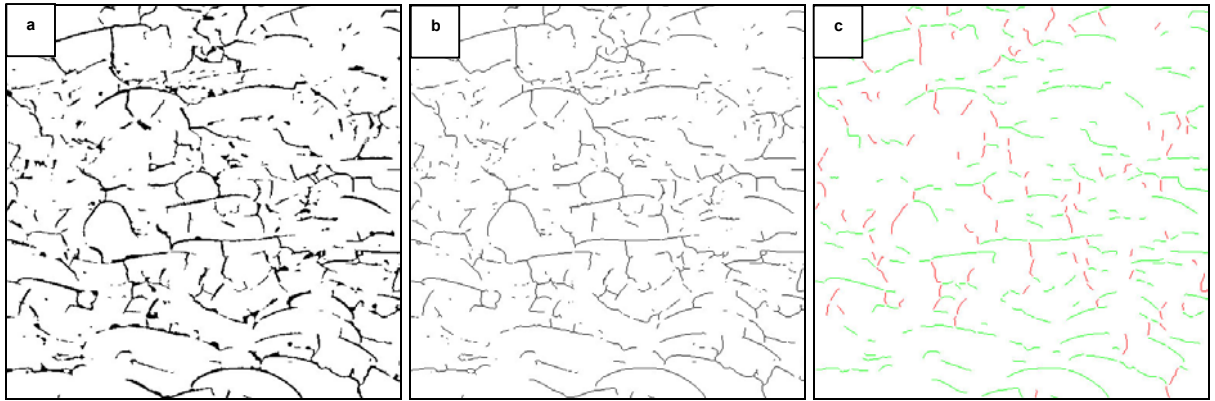


Figure II.14 : Processus d'analyse d'images pour détecter les fissures (a : image binaire des fissures ; b : image squelettisée ; c : image des fissures intra-lamellaires en rouge et inter-lamellaires en vert)

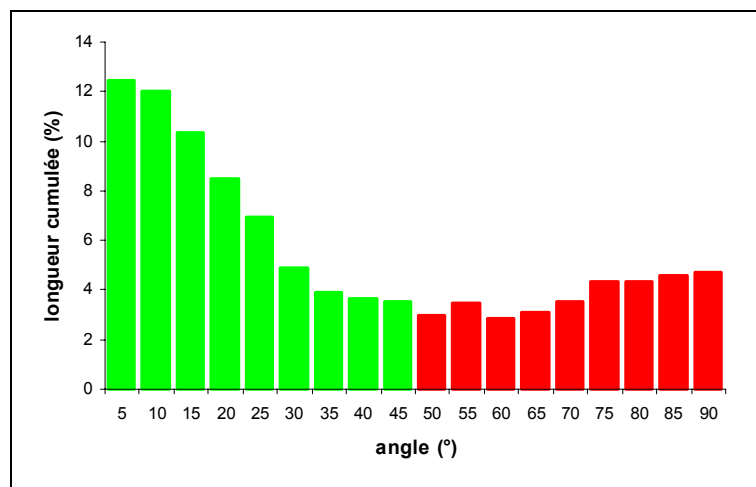


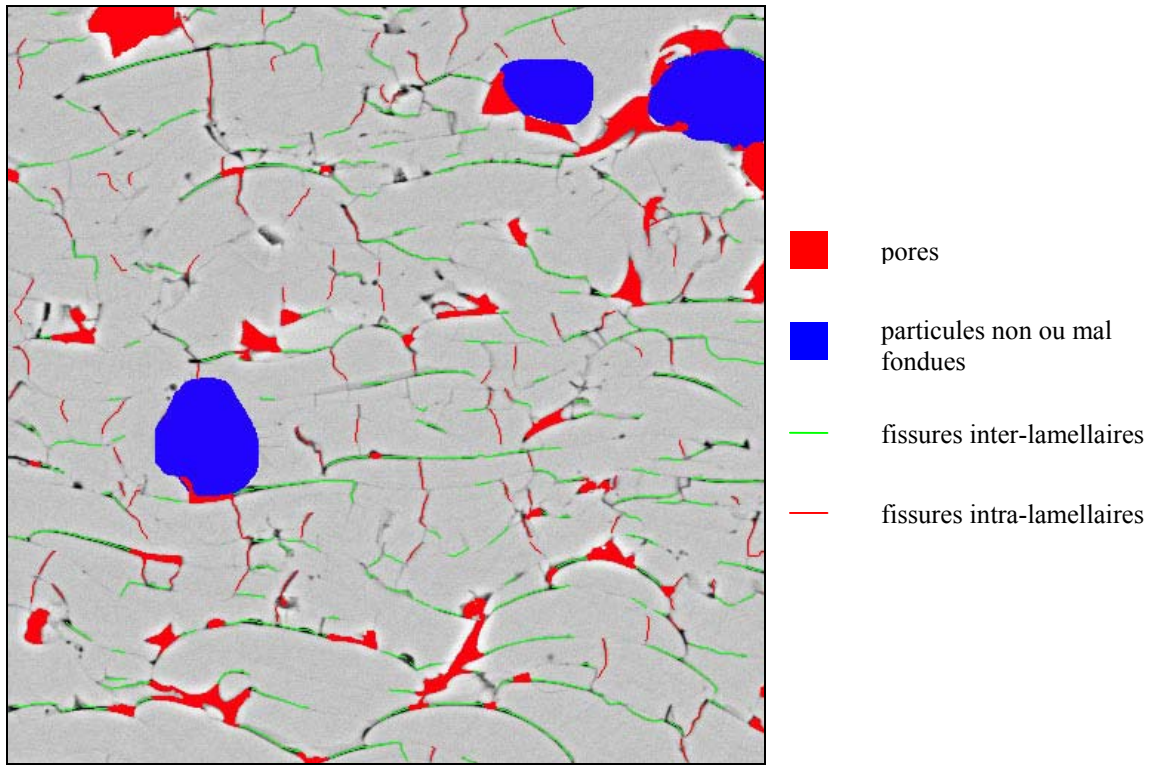
Figure II.15 : Répartition angulaire des fissures du dépôt plasma correspondant à l'image de la Figure II.12a (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-17 kW, 130 mm).

Les joints de grains ne sont pas visibles directement sur les coupes. Une attaque chimique peut cependant les révéler. Elle consiste en une immersion de l'échantillon poli « miroir » dans un bain bouillant (à 250°C) d'acide phosphorique concentrée à 85 % pendant 3 minutes.

Enfin, les particules peu ou pas fondues sont détectées manuellement sur calque avec le logiciel « Photoshop ». La somme des pixels appartenant à ces particules divisé par la somme des pixels correspondant à l'alumine (les pixels blancs de l'image binaire de la porosité) donne le taux de particules infondues (Figure II.16).

Toutes ces étapes permettent une caractérisation quantitative de la porosité et du taux de particules infondues des différents dépôts réalisés. La détection n'est pas complète, certains

éléments trop petits peuvent être ignorés (Figure II.16). Cependant, le processus est identique pour tous les dépôts et permet donc leur comparaison.



**Figure II.16 : Défauts de la microstructure de dépôts plasma détectés par analyse d'image.
(poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-17 kW, 130 mm)**

II.3.3. Mesures de microdureté

Les forces de liaison entre les lamelles dépendent de la fissuration et de la porosité. La mesure de microdureté sur coupes de dépôts polies permet d'en rendre compte. En effet, lors de cette mesure, une pointe de forme pyramidale de type Vickers, avec une charge de 300 g, s'enfonce dans le matériau. L'alumine étant un matériau fragile qui ne peut pas se déformer de manière plastique dans ces conditions de charges, les lamelles doivent se désolidariser les unes des autres pour laisser le passage à la pointe.

Les valeurs obtenues, notées HV300, sont la moyenne de 10 mesures. Elles ont été réalisées avec un appareil DURIMET (Leitz - Wetzlar).

II.4. Caractérisation des propriétés électriques

II.4.1. Mesure de résistivité

La résistivité élevée de l'alumine, supérieure à $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ à 25°C pour de l'alumine α dense [LYN 74], explique son utilisation répandue comme isolant électrique. Pour mesurer la résistivité du dépôt, celui-ci doit être placé entre deux électrodes qui amènent le courant. Dans notre cas, les amenées de courant sont situées sur la surface du dépôt et le substrat.

En supposant notre échantillon homogène, les amenées de courant parallèles (c'est-à-dire le dépôt d'épaisseur constante), le champ électrique est homogène et la valeur de la résistivité ρ se déduit de la résistance R mesurée (Équation II.1). Elle peut être déterminée expérimentalement en soumettant l'échantillon à un signal continu ou alternatif. Dans un premier temps, nous utilisons une tension continue.

Équation II.1 :

$$\rho = R \frac{S}{d}$$

où,

d est l'épaisseur du dépôt (cm),

S la surface de l'électrode (cm^2),

R est la résistance électrique mesurée (Ω),

ρ est la résistivité du dépôt ($\Omega \cdot \text{cm}$).

Lorsque l'on applique une tension U aux bornes d'une cellule galvanique constituée d'un électrolyte (le dépôt d'alumine) entre deux électrodes, la loi d'Ohm simple $U = RI$ n'est pas valable. Nous avons plutôt :

Équation II.2 :

$$U = RI + R_c I + \eta_a(I) - \eta_c(I) + E + \Delta\phi \quad [\text{DEP 94}]$$

où,

I est l'intensité du courant qui traverse la cellule,

R est la résistance de l'échantillon,

R_c est la résistance de contact entre l'électrolyte et les électrodes,

$\eta_a(I)$ et $\eta_c(I)$ sont les surtensions anodiques et cathodiques qui caractérisent les cinétiques des réactions de transfert de charges aux électrodes,

E est une force électromotrice qui apparaît lorsque les phénomènes électrochimiques aux deux électrodes sont différents,

$\Delta\phi$ est la différence de potentiel électrique qui apparaît au sein du matériau lorsqu'il y a création de charges d'espace.

Le montage schématisé dans la Figure II.17 a été utilisé pour mesurer R. La tension U utilisée est 500 V. Cette tension est inférieure d'au moins un ordre de grandeur à la tension qui produirait un claquage immédiat de l'alumine α dense (soit 7,5 kV pour l'épaisseur de nos dépôts sachant que la rigidité diélectrique de l'alumine α dense est de l'ordre de 300 kV/cm [LYN 74]). La résistance R est mesurée par un mégohmmètre MST 8.

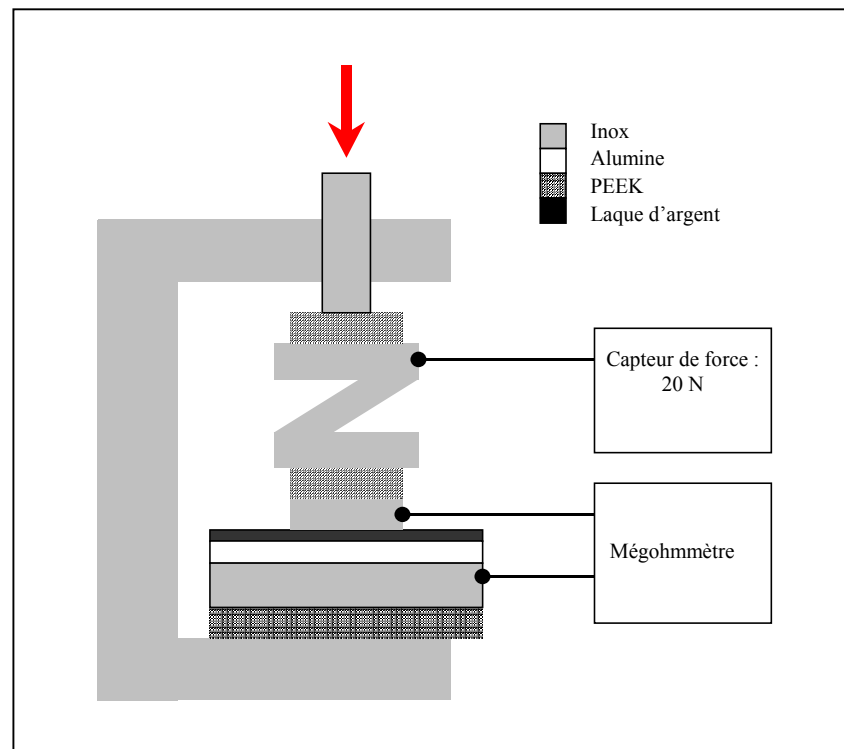


Figure II.17 : Montage utilisé pour les mesures de résistivités de dépôts.

Nous ne maîtrisons que U et ne mesurons que I : afin de connaître R, il faut minimiser les autres termes de l'Équation II.2. La résistance de contact R_c a été minimisée d'un côté par une métallisation. Les surfaces des dépôts ont été polies jusqu'à la pâte diamantée 1 μm (la rugosité finale est inférieure à 0,1 μm). Elles ont ensuite été recouvertes de peinture conductrice (laque d'argent, constituée d'un solvant organique et de particules métalliques d'environ une centaine de microns de diamètre). Les échantillons ont été étuvés pendant 1 heure à 110°C afin d'éliminer les traces de solvant susceptible d'avoir imprégné la porosité

ouverte des dépôts. Les particules d'argent sont trop grosses pour pénétrer dans la porosité. Une électrode en inox poli « miroir » est ensuite appliquée avec une force de 20 N sur la surface peinte. La résistance électrique entre chaque point de la surface et cette électrode est inférieure à 1 Ω , elle peut donc être considérée comme négligeable. Un dépôt de 10 nm d'Au-Pd en phase vapeur a également été essayé mais avec moins de succès, le dépôt étant vraisemblablement discontinu. Le contact dépôt/substrat est considéré suffisamment intime pour qu'une métallisation ne soit pas nécessaire.

Cependant, il est impossible d'affirmer que les autres termes sont négligeables devant RI. De plus, cette technique ne permet pas de mesures fiables, parfaitement reproductibles et suffisamment fines pour mettre en évidence l'influence de la microstructure.

II.4.2. Mesure d'impédance et de constante diélectrique

Les mesures en courant continu sont très aléatoires. Il peut être intéressant d'étudier le comportement de nos dépôts soumis à un courant alternatif de fréquence variable. On ne parle plus alors de résistance électrique mais d'impédance complexe. L'appareil utilisé est un analyseur d'impédance HP 4291B pouvant travailler entre 1 MHz et 1,8 GHz. Cet appareil est également muni d'une tête de mesure de la permittivité diélectrique ϵ HP 16453A (Figure II.18). Cette permittivité est également complexe et dépend de la qualité des propriétés électriques du matériau. Elle est calculée à partir des mesures d'impédance (cf. § I.1.3.2 p. 13). La tension alternative utilisée pour les mesures des valeurs réelles et imaginaires de l'impédance est 500 mV. Cet appareil utilise une onde électromagnétique circulant dans un câble coaxial. Elle se transmet à travers le dépôt placé en bout du câble puis se réfléchit sur une électrode en or placée de l'autre côté du dépôt. La mesure du déphasage et de l'atténuation entre l'onde transmise et l'onde réfléchie permet le calcul des impédances et permittivités du matériau [NIC 70].

Cela implique que les dépôts soient libres afin que le substrat n'influence pas le cheminement de l'onde électromagnétique entre les deux électrodes. Pour cette raison, les dépôts ont été décollés de leur substrat. Aucune sous-couche d'accrochage n'ayant été utilisée, ce décollement est assez aisé à condition que l'épaisseur du dépôt soit suffisante pour qu'il puisse garder sa cohésion une fois libre. Une immersion dans de l'acide chlorhydrique

concentrée à 25 % pendant 1 heure, a permis une attaque chimique du substrat et ainsi de fragiliser l'interface alumine/inox. Une observation au microscope optique des dépôts a permis de vérifier que l'acide n'attaquait pas l'alumine. Cependant, pour les dépôts les plus épais et/ou les plus denses, cela s'est avéré insuffisant. Un choc thermique a alors permis le délaminage : le dépôt sur son substrat a été porté à 500°C puis trempé dans de l'eau à 20°C. La différence des coefficients de dilatation du dépôt et du substrat conduit alors au décollement. L'emploi de cette dernière technique est cependant discutable car un endommagement microscopique du dépôt ne peut être exclu.

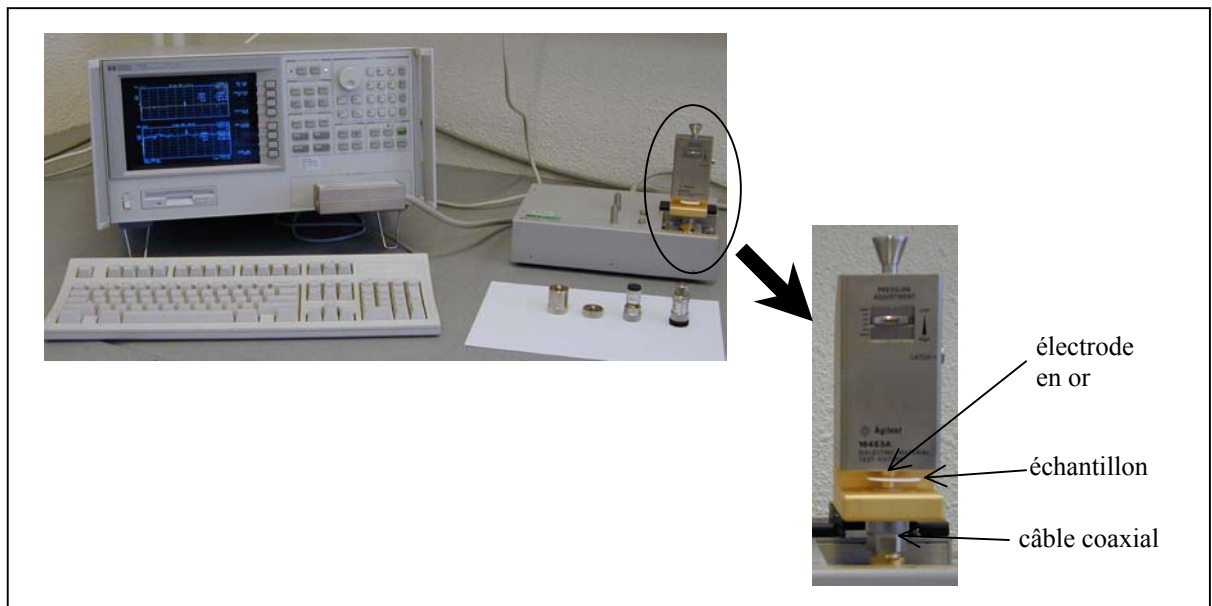


Figure II.18 : Analyseur d'impédance HP 4291B (à gauche) relié à la tête de mesure de permittivité diélectrique HP 16453A (à droite).

Les interfaces entre le dépôt et les électrodes ne doivent également pas perturber le cheminement de l'onde électromagnétique. Les deux faces (côté surface et côté interface) des dépôts décollés ont été polies jusqu'à la pâte diamantée 1 μm . Ils ont été ensuite nettoyés avec de l'alcool et par ultrasons puis étuvés à 100°C pendant une heure. La rugosité finale est inférieure à $R_a = 0,1 \mu\text{m}$.

Enfin, ces dépôts ont été caractérisés dans les deux sens : l'onde pénètre d'abord soit du côté de la surface du dépôt, soit du côté de l'interface. Aucune différence notable n'a pu être détectée.

II.4.3. Mesure d'impédance en milieu liquide

Les dépôts ne sont pas tous utilisés sous vide ou sous air. Ils peuvent être également immergés dans des liquides, parfois conducteurs, qui peuvent pénétrer dans la porosité ouverte. La porosité n'est alors plus perçue comme un manque de matière mais comme l'ajout d'un élément conducteur. Ce sont les propriétés de ce dernier que nous allons étudier. Ici, la conduction du courant se fait par la migration d'ions dans le liquide. Ce liquide imprègne la porosité ouverte du dépôt. Cette technique, couramment utilisée en électrochimie, permet de caractériser la réponse de la porosité, du solvant et du métal. Ces mesures ont été effectuées dans les laboratoires *Schlumberger-Riboud Product Centre* de Clamart.

II.4.3.1. Montage

Le montage qui a été utilisé ici est une cellule électrochimique constituée de trois électrodes plongées dans une solution conductrice (Figure II.19) :

- W : électrode de travail (échantillon à caractériser),
- Réf : électrode de référence (électrode au calomel saturé : ECS, ou fil de platine),
- Aux. : électrode auxiliaire constituée d'une grille de platine.

La solution est rendue conductrice par dissolution de 30 grammes de NaCl dans un litre d'eau (soit une concentration de 0,51 mol.l⁻¹).

L'électrode auxiliaire est utilisée pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence. Cette dernière sert uniquement à mesurer les variations de potentiel car elle reste à un potentiel fixe grâce à une concentration maintenue constante en ions en son sein. Un simple fil de platine peut également convenir comme électrode de référence : une fois plongé dans la solution, son potentiel reste fixe. Il a été utilisé pour les mesures à très hautes fréquences car l'électrode ECS peut dans ce cas apporter des artéfacts de mesure.

L'électrode de travail est constituée d'un substrat métallique de 25 x 30 x 2 mm³ revêtu d'un dépôt plasma d'alumine. Un fil métallique est soudé à ce substrat. Toutes les pièces

métalliques sont ensuite recouvertes de silicone qui polymérise en 24 heures, ne laissant voir que la surface externe du dépôt (environ 6 cm²) par la solution.

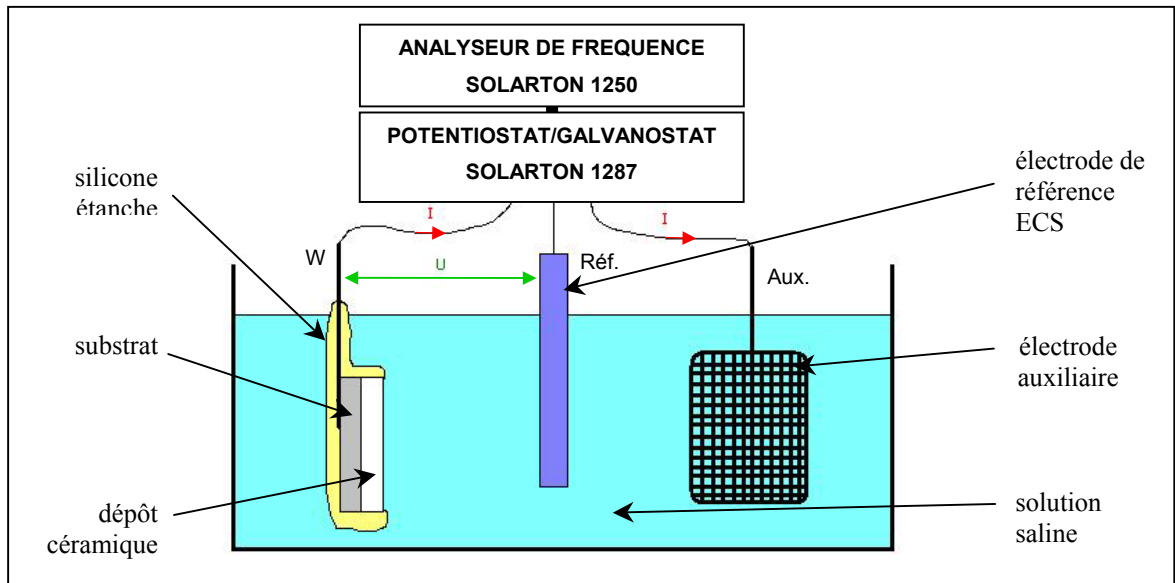


Figure II.19 : Schéma du montage utilisé pour mesurer l'impédance des dépôts plasma en milieu aqueux.

II.4.3.2. Principe

Cette technique permet de mesurer l'impédance électrique Z de la cellule électrochimique. Un Potentiostat/Galvanostat Solartron SI 1287 a fourni un courant sinusoïdal $I = I_0 \sin(\omega t)$ entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'amplitude du courant sinusoïdal utilisé dans cette étude était 0,1 mA et la fréquence décroissait de 65 kHz à 10 mHz et de 7 MHz à 25 kHz. Deux analyseurs de fréquence Solartron FRA 1250 et HP 4194A (pour les mesures à haute fréquence) mesuraient la réponse du système, la tension sinusoïdale $U = U_0 \sin(\omega t + \phi)$ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ces appareils sont pilotés par ordinateur avec le logiciel « Zplot ». L'impédance est la fonction de transfert Z définie par le rapport U/I .

Le diagramme de Nyquist représente aisément l'impédance dans le plan complexe : $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$. Le logiciel « ZSimpWin 2.0 » nous a permis d'analyser ces diagrammes afin de déterminer les circuits électroniques équivalents aux cellules. Le principe du calcul consiste à déterminer les valeurs des éléments d'un circuit (résistance, capacité) imposé par l'opérateur. Les valeurs obtenues sont celles qui donnent le diagramme de Nyquist théorique le plus proche du diagramme expérimental à 1% près (méthodes d'optimisation numérique de

type Marquart, Gauss et Downhill). Le choix du circuit dépend exclusivement de l'opérateur et doit être justifié par une étude bibliographique ainsi que par la possibilité d'interprétation physique du circuit (voir en Annexe II).

II.4.4. Mesure de stockage de charges : la méthode SEMME

II.4.4.1. Principe de la mesure

La mise en contact d'un matériau diélectrique comme l'alumine avec des électrodes entre lesquelles on applique une tension revient à injecter des charges dans le matériau. La méthode SEMME (Scanning Electron Microscopy Mirror Effect) est une autre méthode, développée dans les années 1990 [VAL 99], qui peut être utilisée pour injecter ces électrons dans le matériau sans entrer en contact avec celui-ci. Le canon à électrons d'un microscope électronique à balayage LEO 440 du laboratoire *IFOS, UMR 5621 de l'Ecole Centrale de Lyon* a été modifié pour cela : il est muni d'un dispositif de « blanking » qui permet de contrôler le temps d'irradiation électronique (par déviation du faisceau en sortie de colonne) (Figure II.20).

Les échantillons étaient placés sur la platine porte-échantillon, conductrice, programmable en température et connectée à la masse. Les injections ont été réalisées par un faisceau d'électrons, d'énergie 30 kV et d'intensité 5000 pA pendant 100 ms (soit une charge de 500 pC), normal à la surface de l'isolant à étudier.

Les électrons incidents, appelés électrons primaires, sont très énergétiques et pénètrent en profondeur dans l'isolant (4 μm à 30 keV dans de l'alumine massive [MEY 03]). Ils perdent de l'énergie en interagissant avec le matériau. Ce ralentissement des électrons primaires génère des paires électrons/trous. Ces électrons générés sont appelés électrons secondaires. Leur distribution est une gaussienne centrée à environ la moitié de la profondeur de pénétration. La densité de charges est essentiellement constituée d'électrons car leur durée de vie est supérieure à celle des trous [MEY 03]. Les électrons secondaires générés au voisinage de la surface (à une profondeur de l'ordre de leur libre parcours moyen, soit 50 Å [MEY 03]) peuvent être émis dans le vide. Les autres, ainsi que les électrons primaires, restent dans le matériau augmentant ainsi la densité de charges à la surface du matériau. Le potentiel de surface est alors négatif. La face arrière de l'échantillon étant relié à la masse, il est possible

de mesurer un courant de charge d'influence (ou courant de masse). Plus ce courant est élevé, plus la densité de charges en surface est grande.

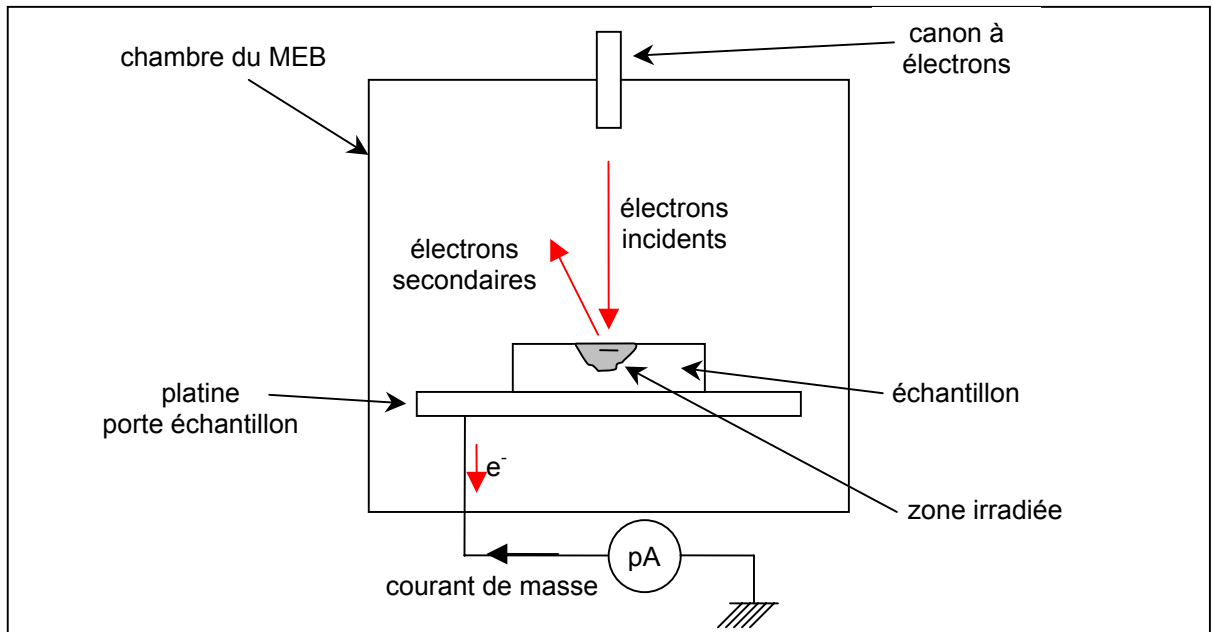


Figure II.20 : Schéma du dispositif expérimental de la méthode SEMME.

Lorsqu'au cours de l'injection, le matériau ne peut plus accumuler d'électrons supplémentaires, les électrons présents en surface sont brutalement relâchés dans la chambre du MEB. Il y a alors une hausse du potentiel de surface. Cela se traduit en réaction par une brusque baisse du potentiel du bord opposé par où est mesuré le courant de masse. Concrètement, le phénomène, appelé relaxation, apparaît comme une chute drastique et très brève du courant de masse.

L'évolution du courant de masse pendant chaque injection a été enregistrée à l'aide d'un picoampèremètre KEITHLEY 428. Le canon à électrons a ensuite été utilisé comme une sonde électrostatique. La zone analysée a été ensuite observée avec une très faible tension d'accélération afin de visualiser le miroir. L'énergie des électrons incidents était alors inférieure au potentiel de surface post-injection créé par les charges qui ont été piégées au cours de l'injection.

Plus leur trajectoire était proche de la normale, plus ceux-ci ont été déviés : proche de la normale, ils ont été réfléchis vers la colonne (cas 1), loin de la normale, ils ont atteint l'isolant (cas 3). Dans les cas intermédiaires (cas 2), les électrons ont été réfléchis vers les parois de la

chambre du MEB et ont été détectés par le détecteur d'électrons secondaires (capteur EES) formant ainsi une image de celle-ci : c'est l'effet « miroir » (Figure II.21).

Les électrons du cas 1 n'ont pas participé à la formation de l'image. Un disque sombre de diamètre d correspondant à l'image du dernier diaphragme de la colonne apparaissait au centre de l'image miroir (Figure II.21).

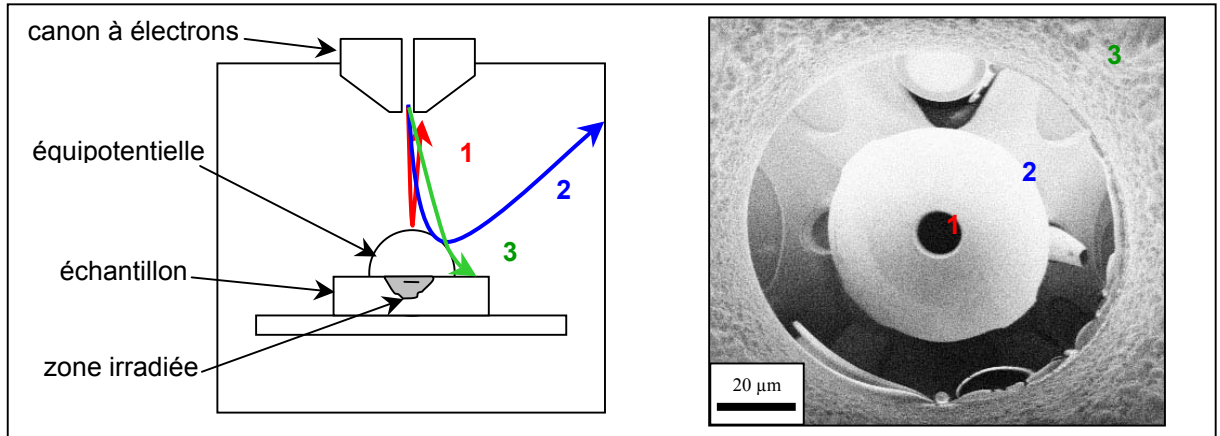


Figure II.21 : Principe de la formation de l'image miroir (à droite) obtenue à l'aide d'un MEB

Au-delà d'une certaine tension, le champ créé par les électrons piégés dans le matériau n'est plus suffisant pour repousser les électrons incidents. Le rapport $1/d$, où d est le diamètre apparent de la sortie de colonne, suit une loi de proportionnalité (Équation II.3, [VAL 99]) avec la tension de lecture et permet le calcul de la quantité de charges piégées sous le faisceau Q_p . Ensuite le miroir s'étire et se déforme plus ou moins suivant la rugosité de la surface.

Équation II.3 :

$$\frac{1}{d} = \frac{4L}{d'} \cdot \frac{2\pi \cdot \epsilon_0 (\epsilon_r + 1)}{K(h) \cdot Q_p} \cdot V$$

- d : mesure du diamètre de la sortie de colonne,
- d' : diamètre réel de la sortie de colonne (ici : 5,3 mm),
- L : distance de travail (ici : 10 mm),
- $K(h)$: fonction dépendant uniquement de l'épaisseur h de l'échantillon [VAL 99],
 $K(h) = 0,724 + 0,289 \cdot \log(h)$
- Q_p : quantité de charges piégées sous le faisceau,
- ϵ_0 : la constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$),
- ϵ_r : la constante diélectrique de l'isolant (pour l'alumine, $\epsilon_r = 10$ [YOU 73]),
- V : tension de lecture.

Cela permet de mesurer les caractéristiques suivantes (Figure II.22) :

- Q_m : quantité de charges d'influence (intégrale du courant de masse pendant l'injection),
- t_r : temps avant la première relaxation,
- Q_l : quantité de charges limite (intégrale du courant de masse jusqu'à t_r),
- Q_p : quantité de charges piégées au point d'impact du faisceau (obtenue par la mesure de la taille du miroir , à basse tension après l'injection), le rapport Q_p/Q_m donne le rendement de piégeage.

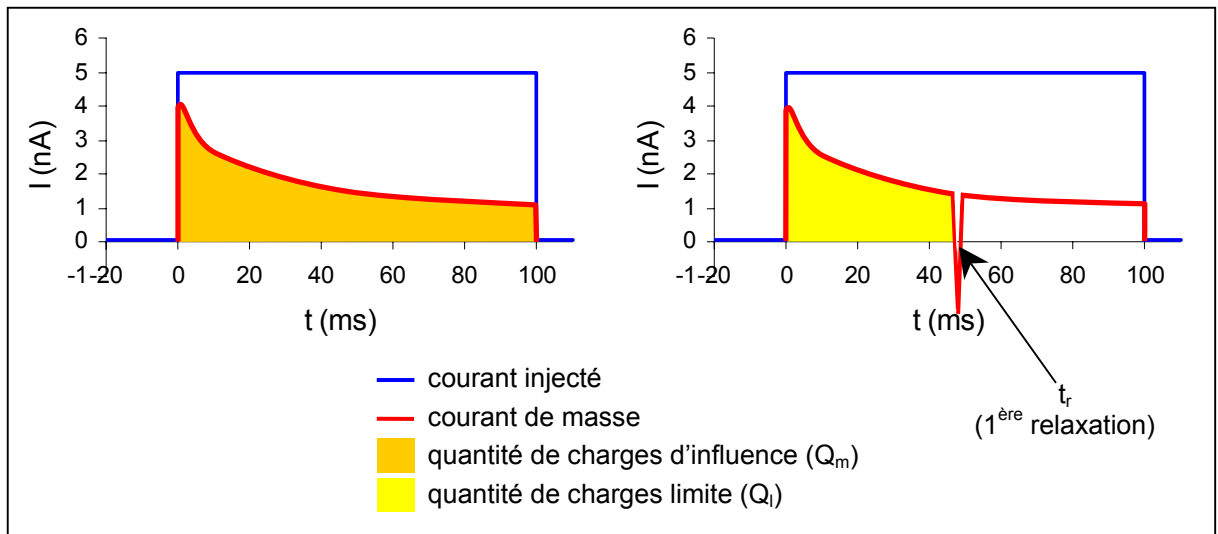


Figure II.22 : Mesures de Q_m , t_r et Q_l à partir des courbes $I = f(t)$.

Dans la plupart des cas étudiés ici, les courbes $I = f(t)$ présentent de nombreuses relaxations brutales ; leur détection par les oscilloscopes est incomplète et ne permet pas d'intégrer le courant de masse durant l'injection et ainsi de connaître précisément Q_m . Seuls Q_l et t_r ont alors pu être déterminés avec précision à partir des enregistrements du courant de masse. Le caractère aléatoire des relarguages induit un manque de précision sur les grandeurs mesurées. Seule une étude statistique permet une exploitation correcte de ces paramètres. Cette technique permet de comprendre le mouvement des électrons dans le matériau. Nous avons vu dans le chapitre précédent que lorsque le matériau est isolant, ce mouvement est très limité et consiste en un déplacement plus ou moins facile des électrons d'un piège à un autre. Ces pièges peuvent être des défauts cristallins comme les dislocations et les joints de grains. Ils peuvent également être des pores et des fissures. Le piégeage des charges modifie le comportement de l'isolant face à l'injection de charges. De cette capacité de mouvement des

électrons dépend le comportement global du matériau sollicité électriquement, comme sa tenue au claquage par exemple [LIE 01].

II.4.4.2. Paramètres utilisés

Six types de dépôts ont été étudiés. Les essais se sont déroulés dans un MEB (§ II.4.4.1) et ont consisté en une injection de 500 pC avec un faisceau d'électrons défocalisé. Le diamètre de la zone analysée était d'environ 30 μm (soit un flux d'électrons obtenu de 7.10^{-4} A/cm^2). La tension d'injection était 30 kV et le temps d'injection 100 ms. Dix injections, espacées de 2 mm les unes des autres, ont été réalisées sur chaque surface d'échantillon. Cinq injections, espacées de 2 mm les unes des autres, ont été réalisées sur des coupes de dépôts. L'évolution du courant de masse pendant chaque injection a été enregistrée avec une fréquence de 10 kHz. La visualisation des miroirs a été effectuée avec une tension d'accélération de 300 V.

II.4.4.3. Echantillons utilisés

Les échantillons utilisés pour l'analyse par méthode SEMME sont des dépôts d'alumine bruts de projection. Lorsque les électrons ont été injectés en surface, ces dépôts étaient adhérents sur les substrats en inox. Des injections ont également été effectuées sur des coupes polies de dépôts avec et sans leur substrat. Ces échantillons ont été nettoyés à l'alcool puis étuvés in situ dans la chambre du MEB à environ 100°C pendant 3 heures.

II.5. Simulation tridimensionnelle de la microstructure et de ses propriétés

Des essais de reconstruction tridimensionnelle de la microstructure, à partir de coupes séries espacées de 0,5 à 1 μm et sur une profondeur de totale de 1,5 μm (3 coupes au totale), ont d'abord été effectués. Ces coupes ont été obtenues après 3 polissages successifs à la pâte diamantée 1 μm d'une même coupe de dépôt. L'épaisseur enlevée après chaque polissage était estimée en mesurant les diagonales de micro-indentations faites juste avant. S'étant révélée très fastidieuse et relativement hasardeuse, cette démarche a été rapidement abandonnée.

L'observation tridimensionnelle de la microstructure des dépôts plasma étant difficile à mettre en œuvre, une simulation de celle-ci a été développée au cours de l'étude. Elle avait pour objectif la création d'une image 3D du dépôt avec ses lamelles et sa porosité. Cette image pourrait ensuite servir à calculer les propriétés de cette microstructure. Dans cette étude, à titre d'exemple, la permittivité diélectrique effective d'un dépôt a été déterminée.

II.5.1. Création d'une image tridimensionnelle

Ces images tridimensionnelles de 180 pixels de côté ont été réalisées à l'aide d'un code programmé en langage C avec le logiciel Matlab sur un PC biprocesseur Pentium III avec 4 Go de mémoire vive. Chaque réalisation prend près de 3 jours de calculs.

Les images de la microstructure complète sont constituées de voxels caractérisés par leurs coordonnées (X, Y, Z) ainsi que par leur couleur ou niveau de gris N (256 niveaux). Hormis le noir et le blanc, chaque couleur correspond à une lamelle. Le noir (niveau 0) signifie que le voxel est vide. Les images de la porosité globale, des pores et des fissures inter et intra-lamellaires sont quant à elles binaires : N vaut 0 lorsque le voxel appartient à la porosité et N vaut 1 lorsque le voxel appartient à la matrice en alumine.

La simulation est alimentée par les observations qualitatives et quantitatives de coupes de dépôts réels et de lamelles individuelles étalées. Le détail du processus est décrit dans le chapitre V.

II.5.2. Prévision des propriétés électriques

A titre d'exemple, une microstructure a été choisie pour calculer la permittivité diélectrique effective. Le résultat du calcul a ainsi pu être comparé à la valeur mesurée expérimentalement (§ II.4.2). Un cube de 80 pixels de côté a été prélevé dans le cube de 180 pixels de côté issu de la simulation de la porosité. Ce cube a été maillé et fractionné en 15 parties afin de calculer en parallèle sur 15 machines différentes. Le code de calcul « Zébulon 8.2 » ainsi que le mode opératoire développé par T. KANIT [KAN 03] ont ensuite été utilisés pour déterminer la permittivité effective de la structure.

II.6. Références bibliographiques du chapitre II

- [BER 90] D. BERNARD, « *Projection par plasma de la couche céramique de barrière thermique $ZrO_2-Y_2O_3$: Etude des différents paramètres entrant en jeu* », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1990.
- [BIA 95] L. BIANCHI, « *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts* », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1995.
- [BRAN 03] N. BRANLAND, E. MEILLOT, P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, F. GITZHOFFER et M. BOULOS, « *Microstructure and Electrical Properties of RF and DC Plasma-Sprayed TiO_2 Coatings* », Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference - Thermal Spray 2003 - Advancing the Science and Applying The Technology, 5-8 mai 2003, Orlando, Flo. USA; (éd.) B. R. Marple et C. Moreau; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA; p. 1387-1394, 2003.
- [COS 89] M. COSTER et J. L. CHERMANT, « *Précis d'Analyse d'Images* », Presses du CNRS, 1989.
- [DEP 94] C. DEPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT et J. L. SOUQUET, « *Electrochimie des solides* », (éd.) Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [DIN 01] Z. DING, R. KNIGHT et R. W. SMITH, « *Effect of Bond Coat Processes and Surface Characteristics on the Failure Mechanism of Thermal Barrier Coatings* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 275-279, 2001.
- [FEN 00] Z. G. FENG, M. DOMASZEWSKI, G. MONTAVON et C. CODDET, « *Finite Element Analysis of Effect of Substrate Surface Roughness on Liquid Droplet Impact and Flattening Process* », **J. Thermal Spray Technol.**, **11**(1), p. 62-68, 2000.
- [JAN 98] S. JANISSON, E. MEILLOT, A. VARDELLE, J. F. COUDERT, B. PATEYRON et P. FAUCHAIS, « *Plasma Spraying Using Ar-He- H_2 Gas Mixtures* », Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference- Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21th Century, 25-29 mai 1998, Nice, (éd.) C. Coddet, (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA, p.803-808, 1998.
- [KAN 03-1] T. KANIT, « *Notion de Volume Élémentaire Représentatif en Mécanique des Matériaux Hétérogènes : Approche Numérique et Statistique* », Thèse de doctorat, Ecoles Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [LAN 93] D. A. LANGE, H. M. JENNINGS et S. P. SHAH, « *Analysis of Surface Roughness Using Confocal Microscopy* », **J. Materials Sci.**, **28**(14), p. 3879-3884, 1993.
- [LEG 95] J. G. LEGOUX et S. DALLAIRE, « *Adhesion Mechanisms of Arc-Sprayed on Concrete* », Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference – Advances in Thermal Spray Science and Technology, 11-15 septembre 1995, Houston, Tex., USA ; (éd.) C. C. Berndt et S. Sampath ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 505-513, 1995.
- [LIE 01] J. LIEBAULT, J. VALLAYER, D. GOEURIOT, D. TREHEUX et F. THEVENOT, « *How the Trapping of Charges Can Explain the Dielectric Breakdown performance of Alumina Ceramics* », **J. Eur. Ceram. Soc.**, **21**, p. 389-397, 2001.
- [LYN 74] C. T. LYNCH, « *Handbook of Materials Science* », vol. 2, (éd.) CRC Press, p. 360-362, 1974.

- [MEL 94] M. MELLALI, « *Influence de la rugosité et de la température de surface du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma* », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1994.
- [MEY 03] X. MEYZA, « *Relations Microstructures – Comportement face à l'injection de charges – Rigidité Diélectrique pour des alumines polycristallines – Effet de la température et du vieillissement thermique* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2003.
- [MIS 99] V. B. MISKOVIC-STANKOVIC, M. R. STANIC et D. M. DRAZIC, « *Corrosion Protection of Aluminum by a Cataphoretic Epoxy Coating* », **Progress in Organic Coatings**, **36**, p. 53-63, 1999.
- [MOR 95] C. MOREAU, P. GOUGEON et M. LAMONTAGNE, « *Influence of Substrate Preparation on the Flattening and Cooling of Plasma-Sprayed Particles* », **J. Thermal Spray Technol.**, **4**(1), p.25-33, 1995.
- [NAK 01] M. NAKAMICHI et H. KAWAMURA, « *Mechanical and Electrical Properties of Al₂O₃-TiO₂ Coating as Electrical Insulator* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 1039-1043, 2001.
- [NIK 70] A. M. NICOLSON et G. F. ROSS, « *Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time Domain Technology* », **I. E. E. Instrument Measurement**, **IM-19**, p. 377-382, 1970.
- [PAT 92] B. PATEYRON, G. DELLUC, M. F. ELCHINGER et P. FAUCHAIS, « *Study of the Behavior of the Heat Conductivity and Transport Properties of a Simple Reacting System : H₂ – Ar and H₂ – Ar – Air. Dilution Effect in Spraying Process at Atmospheric Pressure* », **J. High Temp. Chem. Proc.**, **1**(3), p. 325-332, 1992.
- [PAR 95] S. PARTHASARATHI, K. SAMPATH et B. R. TITTMANN, « *Metrology of Grit Blasted Surfaces* », Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference – Advances in Thermal Spray Science and Technology, 11-15 septembre 1995, Houston, Tex. USA ; (éd.) C. C. Berndt et S. Sampath ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 505-513, 1995.
- [PRY 01] M. PRYSTAY, P. GOUGEON et C. MOREAU, « *Structure of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings Tailored by controlling the Temperature and Velocity of the Sprayed Particles* », **J. Thermal Spray Technol.**, **10**(1), p. 67-75, 2001.
- [ROB 90] K. A. ROBERTS et T. W. CLYNE, « *A simple Procedure for the Characterization of Spray Deposition Processes – The Linescan Test* », **Surf. Coat. Technol.**, **41**, p.103-115, 1990.
- [SCH 92] M. A SCHMIDT et R. D. COMPTON, « *Confocal Microscopy* », ASM Handbook; (éd.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p. 357-361, 1992.
- [SOD 96] S. SODEOKA, M. SUZUKI et K. UENO, « *Effects of High-Pressure Plasma Spraying for Yttria-Stabilized Zirconia Coating* », **J. Thermal Spray Technol.**, **5**(3), p. 277-282, 1996.
- [SOD 98] S. SODEOKA, M. SUZUKI, T. INOUE et K. UENO, « *Effect of Spray Parameters on the Plasma in High Pressure Plasma Spraying up to 300 kPa* », Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference- Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21th Century, 25-29 mai 1998, Nice; (éd.) C. Coddet; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA; p. 1437-1441, 1998.
- [VAL 99] B. VALLAYER, G. BLAISE et D. TREHEUX, « *Space Charge Measurement in a Dielectric Material After Irradiation With a 30 kV Electron Beam : Application to Single-Crystals Oxide Trapping Properties* », **Review of Scientific Instruments**, **70**(7), p.3102-3112, 1999.
- [VAR 93] M. VARDELLE, A. VARDELLE et P. FAUCHAIS, « *Spray Parameters and Particle Behavior Relationships During Plasma Spraying* », **J. Thermal Spray Technol.**, **2**(1), p. 79-91, 1993.

- [VOG 01] J. VOGELSANG et W. STRUNZ, « *New Interpretation of Electrochemical Data Obtained From Organic Barrier Coatings* », **Electrochimica Acta**, **46**, p. 3817-3826.
- [WIE 98] B. WIELAGE, U. HOFMANN, S. STEINHÄUSER et G. ZIMMERMANN, « *Improving Wear and Corrosion Resistance of Thermal Sprayed Coatings* », **Surface Engineering**, **14**(2), p. 136-138, 1998.
- [YOU 73] K. F. YOUNG et H. P. R. FREDERIKSE, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, **2**, p. 313, 1973.

III. Etude de la porosité des dépôts projetés

Un dépôt plasma est constitué d'un empilement de lamelles. Ces lamelles résultent du refroidissement de gouttelettes qui se sont étalées sur une surface rugueuse (substrat ou dépôt en construction). Cet étalement est imparfait. Les lamelles ne bouchent pas toutes les aspérités de la surface : il se forme alors des **pores**. De plus, le contact entre les lamelles n'est pas homogène sur toute l'interface lamelle/lamelle : il se forme alors des porosités bidimensionnelles entre les lamelles (grande taille mais très faible épaisseur). Nous appellerons ces porosités **fissures inter-lamellaires** ; elles sont parallèles au substrat.

L'alumine étant un matériau très fragile. Les contraintes qui apparaissent au cours du refroidissement ne peuvent se relaxer qu'en fissurant le dépôt. Ces fissures sont généralement transversales au plan des lamelles, c'est-à-dire perpendiculaires au substrat. Elles traversent complètement la lamelle lors du refroidissement de celle-ci et peuvent même traverser plusieurs lamelles lors du refroidissement du dépôt complet. Nous les appellerons **fissures intra-lamellaires**.

Il apparaît que la microstructure des dépôts, la porosité en particulier, dépend des propriétés (température, vitesse, viscosité) des particules au moment de l'impact. Ces propriétés sont étroitement liées aux paramètres de projection. L'installation de projection CAPS utilisée pour cette étude offre une large gamme de paramètres qui permettent de faire varier de manière conséquente et maîtrisée la porosité des dépôts.

III.1. Microstructure des dépôts

Des coupes transversales polies des dépôts ont été observées par microscopie électronique à balayage en utilisant un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Ceci permet d'avoir un fort contraste entre le matériau et la porosité partiellement remplie par la résine d'imprégnation. Les micrographies obtenues révèlent les différents défauts présents dans le dépôt. Elles ne permettent pas cependant de mettre en évidence la structure des lamelles. Celle-ci peut en revanche être observée au MEB (avec le détecteur d'électrons secondaires) sur les faciès de rupture perpendiculaire à la surface des dépôts.

Des particules quasi sphériques apparaissent piégées dans la structure lamellaire. Ces particules ne se sont visiblement pas étalées lorsqu'elles ont atteint la surface. Les poudres projetées étant obtenues par broyage, leur forme est très anguleuse. Ces particules quasi

sphériques sont donc des particules plus ou moins fondues par le plasma et solidifiées en vol avant d'atteindre le substrat. Elles sont d'autant plus nombreuses que la puissance du plasma est faible : elle peuvent occuper jusqu'à 15 % du volume d'un dépôt comme c'est le cas lors de la projection de la poudre $[-25 +10 \mu\text{m}]$ avec le plasma HPPS le moins puissant (12,5 kW) (Figure III.1).

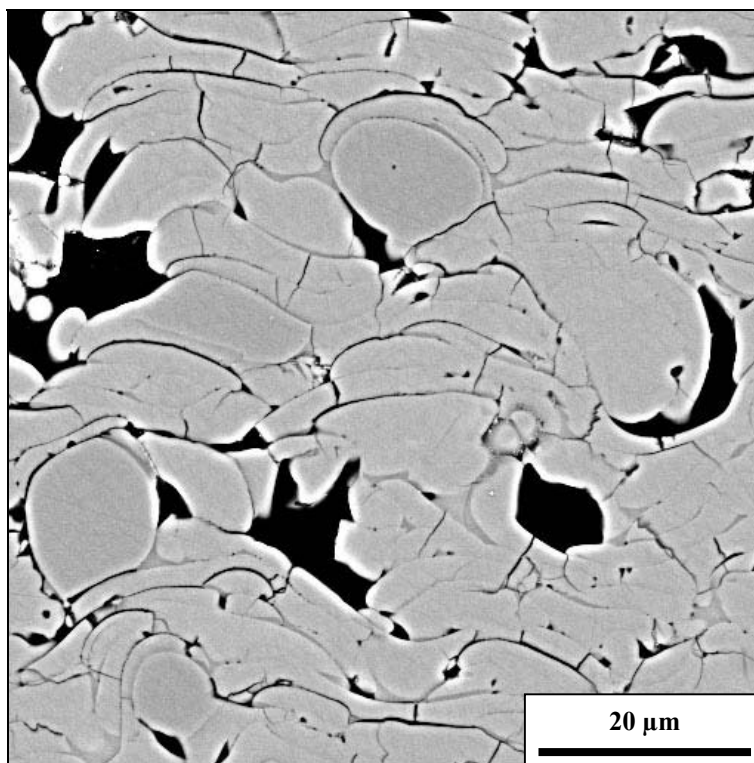


Figure III.1 : Micrographie MEB d'une coupe transversale d'un dépôt obtenue par la projection de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ avec le plasma HPPS-12,5 kW et une distance de projection de 130 mm.

Les pores sont situés entre ou dans les lamelles et apparaissent sur les coupes métallographiques comme des défauts bidimensionnels. Leurs tailles et formes peuvent beaucoup varier. Ils peuvent être causés par un empilement imparfait de lamelles. La présence de particules non ou mal fondues crée également des zones qui ne peuvent être remplies (Figure III.1). Enfin, de nombreuses bulles sub-microniques de gaz ont été piégées lors de la solidification dans la masse des cristallites au sein même de la lamelle (Figure III.2) ou entre deux lamelles (Figure III.3).

Les coupes transversales révèlent également les défauts de contacts inter-lamellaires comme des défauts unidirectionnels parallèles au substrat. La longueur de ces fissures est inférieure à

celle des lamelles. En effet, ces dernières ne semblent en contact qu'en certains points (Figure III.4).

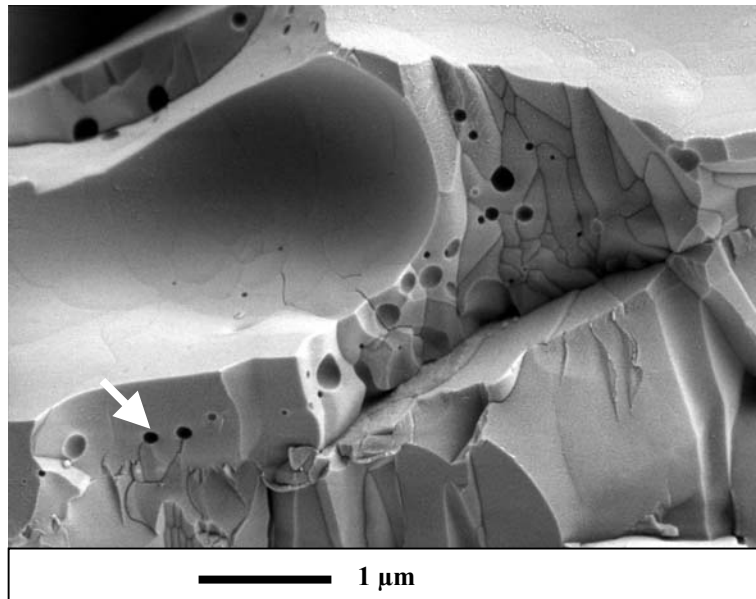


Figure III.2: Fractographie MEB d'un dépôt (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], mode APS, distance de projection de 130 mm) révélant des bulles submicroniques intra-lamellaires.

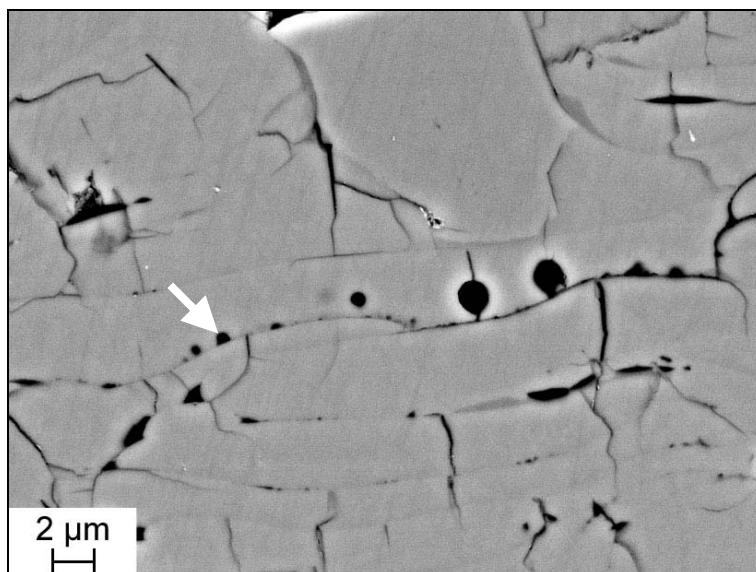


Figure III.3 : Micrographie MEB de la coupe d'un dépôt (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-22kW, distance de projection de 130 mm) révélant des bulles submicroniques aux interfaces inter-lamellaires.

Les micro-fissures perpendiculaires au plan des lamelles apparaissent également sur les coupes polies comme des défauts unidirectionnels. Elles sont dues à la relaxation des contraintes de trempes. Ces fissures peuvent traverser plusieurs lamelles empilées sans défauts de contact (Figure III.4). Elles ne se créent donc pas uniquement au moment de la

solidification de chaque lamelle, mais aussi au moment du refroidissement général de la zone environnante. Ces fissures sont également visibles à la surface libre du dépôt (Figure III.5). En effet, il y apparaît que les lamelles sont fragmentées en plusieurs parties par un microfaïençage. La nature de ces microfissures est majoritairement intergranulaire (Figure III.6)

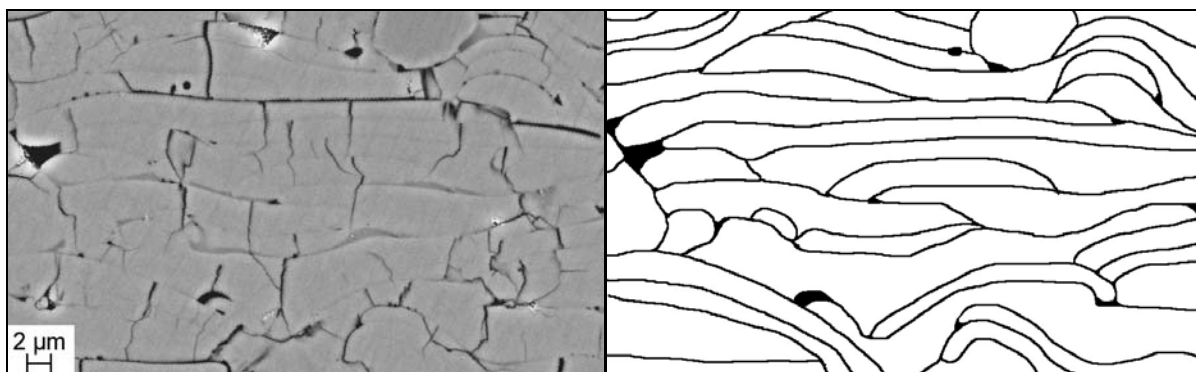


Figure III.4 : Micrographie MEB (à gauche) et schéma des frontières inter-lamellaires (à droite) de la coupe d'un dépôt (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-22 kW, distance de projection de 130 mm).

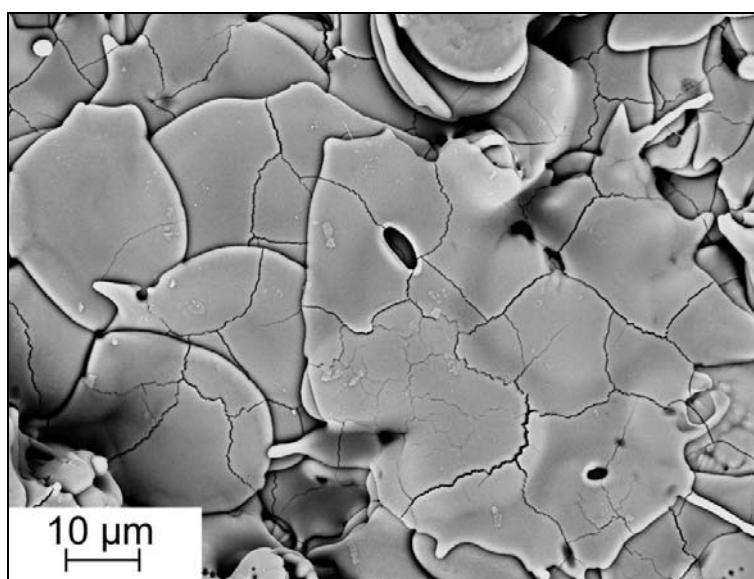


Figure III.5 : Micrographie MEB de la surface d'un dépôt (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS de 22 kW, distance de projection de 130 mm).

Le faciès de rupture perpendiculaire à la surface du dépôt observé au MEB révèle la structure colonnaire classique de ce type de dépôts. Les lamelles sont constituées d'un assemblage régulier de grains colonnaires perpendiculaires au plan de la lamelle (Figure III.7a). Ces grains traversent entièrement la lamelle : leur hauteur mesure de 1 à 2 μm, c'est-à-dire la hauteur totale de la lamelle, et leur diamètre mesure quelques centaines de nanomètres. Les joints de grains peuvent être révélés par l'attaque chimique d'une coupe polie. Des relations

d'épitéxie entre deux lamelles peuvent être observées lorsque le contact est sans défauts au niveau des interfaces (Figure III.7b et Figure III.8a). En effet, les cristallites des lamelles précédentes peuvent constituer des germes pour la cristallisation lors de la solidification de la lamelle.

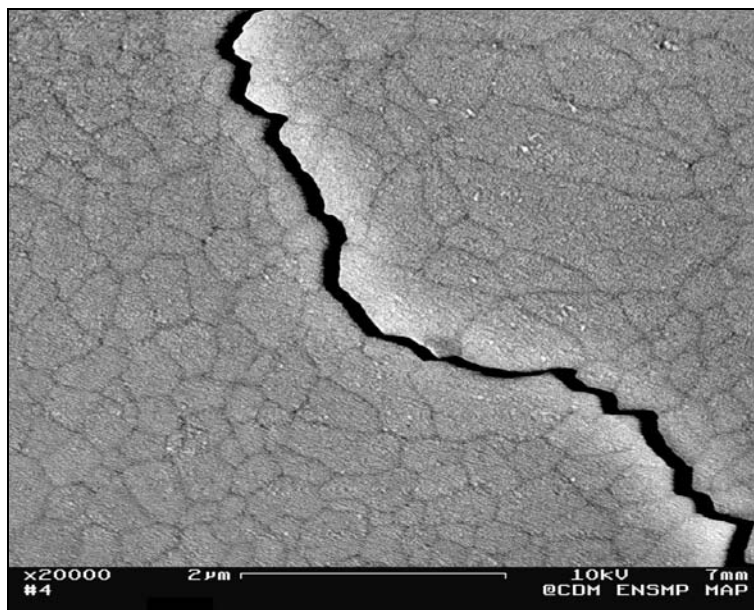


Figure III.6 : Micrographie MEB d'une fissure visible à la surface d'une lamelle (poudre d'alumine Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-22 kW, distance de projection de 130 mm).

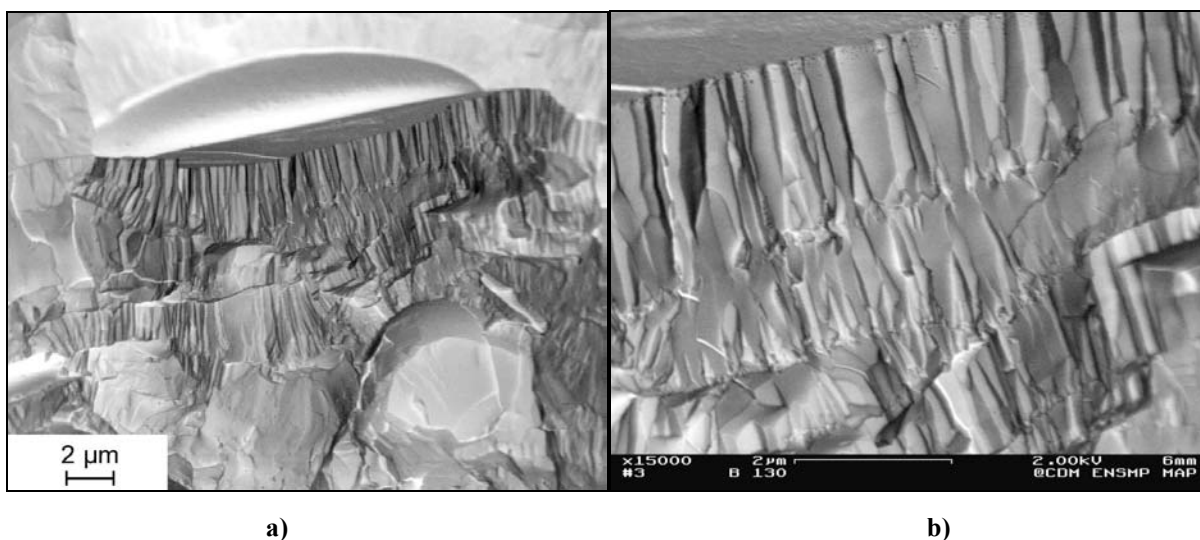


Figure III.7 : Fractographie MEB d'un dépôt (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-22 kW, distance de projection de 130 mm) ; (en b) : vue plus détaillée de a))

Lorsque la particule est épaisse, c'est-à-dire lorsqu'elle est peu ou pas étalée, les grains sont plus gros et ont une forme plus équiaxe (Figure III.8b). Ceci indique une germination plus homogène et un refroidissement plus lent de la particule permettant une croissance de grains.

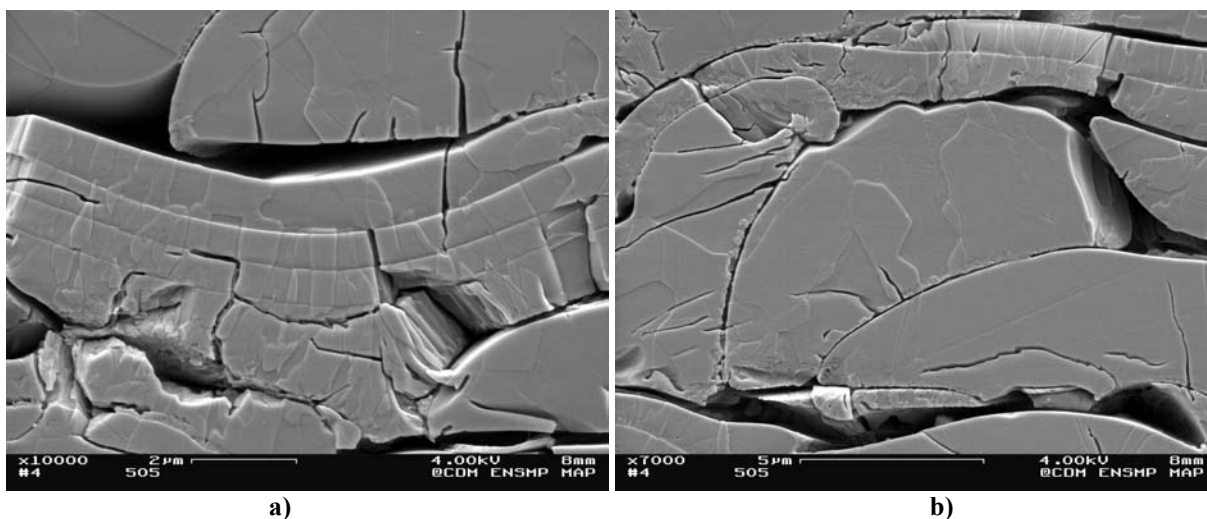


Figure III.8 : Micrographie MEB d'une coupe attaquée chimique (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-19kW, distance de projection de 100 mm).

Nous avons vu dans le chapitre précédent que ces différents défauts peuvent être détectés et quantifiés par analyse d'image. Nous pouvons ainsi déterminer :

- le pourcentage volumique occupé par les particules infondues,
- le taux de porosité globale,
- le pourcentage volumique occupé par les pores seuls,
- le taux de fissuration exprimé en mm de fissures détectées par mm^2 de coupe de dépôt analysée,
- la densité linéaire de fissures inter-lamellaires qui correspond au nombre moyen de fissures parallèles au substrat (la fissure et le substrat formant un angle compris entre 0° et 45°) interceptées par un segment de 100 μm perpendiculaire au substrat. Cela permet d'évaluer la quantité de défauts de contacts entre lamelles.
- la densité linéaire de fissures intra-lamellaires qui correspond au nombre moyen de fissures perpendiculaires au substrat (la fissure et le substrat formant un angle compris entre 45° et 90°) interceptées par un segment de 100 μm parallèle au substrat. Celle-ci sert à évaluer l'importance de la fissuration apparue lors de la relaxation des contraintes thermiques.

Toutes ces caractéristiques figurent dans les tableaux de la page 105. Elles seront analysées dans la suite de ce chapitre.

poudre	distance de projection (mm)	% vol. des infondus	% porosité	% vol. des pores	taux de fissuration (mm/mm ²)	taux de fissuration < 45°	taux de fissuration > 45°
[-70 +20 µm]	130	4,4 ± 1,0	20,7 ± 0,7	6,5 ± 0,4	182	14,9 ± 0,3	10,1 ± 0,4
[-25 +10 µm]	130	3,9 ± 0,8	15,4 ± 0,4	3,7 ± 0,4	149	11,5 ± 0,5	8,0 ± 0,3
	100	3,7 ± 0,9	22,2 ± 0,4	5,3 ± 0,4	194	17,1 ± 0,4	12,9 ± 0,3
	80	5,1 ± 0,9	21,3 ± 0,6	6,2 ± 0,8	174	15,2 ± 0,5	13,8 ± 0,3
[-12 +2 µm]	130	4,5 ± 0,3	17,2 ± 0,5	3,3 ± 0,5	223	22,8 ± 0,6	6,3 ± 0,4

Tableau III.1 : Caractéristiques de la microstructure des dépôts projetés en APS

poudre	distance de projection (mm)	% vol. des infondus	% porosité	% vol. des pores	taux de fissuration (mm/mm ²)	taux de fissuration < 45°	taux de fissuration > 45°
[-25 +10 µm]	130	15,0 ± 2,2	17,4 ± 0,9	7,0 ± 1,1	177	15,0 ± 0,6	6,5 ± 0,3
	100	7,8 ± 1,2	10,9 ± 0,4	2,7 ± 0,4	132	9,8 ± 0,3	7,6 ± 0,2
	80	9,8 ± 1,2	12,3 ± 0,6	3,3 ± 0,4	111	7,4 ± 0,4	5,3 ± 0,2

Tableau III.2 : Caractéristiques de la microstructure des dépôts projetés avec le plasma HPPS-12,5 kW

poudre	distance de projection (mm)	diamètre injecteur (mm)	% vol. des infondus	% porosité	% vol. des pores	taux de fissuration (mm/mm ²)	taux de fissuration < 45°	taux de fissuration > 45°
[-70 +20 µm]	130	1,1	9,8 ± 2,8	17,2 ± 0,8	4,1 ± 0,8	154	11,7 ± 0,4	5,4 ± 0,3
[-25 +10 µm]	130	1,1	3,1 ± 0,8	11,9 ± 0,4	3,0 ± 0,5	140	11,5 ± 0,6	6,3 ± 0,3
	130	1,5	6,0 ± 1,2	11,1 ± 0,4	3,3 ± 0,5	133	10,4 ± 0,2	4,7 ± 0,3
	100	1,5	4,6 ± 1,4	11,7 ± 0,3	2,4 ± 0,4	145	11,1 ± 0,2	9,0 ± 0,3
	80	1,5	3,4 ± 0,9	8,8 ± 0,4	2,2 ± 0,3	170	7,1 ± 0,4	9,9 ± 0,4

Tableau III.3 : Caractéristiques de la microstructure des dépôts projetés avec le plasma HPPS-17 kW

poudre	distance de projection (mm)	% vol. des infondus	% porosité	% vol. des pores	taux de fissuration (mm/mm ²)	taux de fissuration < 45°	taux de fissuration > 45°
[-25 +10 µm]	130	7,1 ± 1,5	10,9 ± 0,4	3,0 ± 0,4	145	10,9 ± 0,4	7,7 ± 0,2
	100	4,3 ± 0,8	9,0 ± 0,6	1,9 ± 0,4	120	7,2 ± 0,6	8,6 ± 0,4

Tableau III.4 : Caractéristiques de la microstructure des dépôts projetés avec le plasma HPPS-19 kW

poudre	distance de projection (mm)	% vol. des infondus	% porosité	% vol. des pores	taux de fissuration (mm/mm ²)	taux de fissuration < 45°	taux de fissuration > 45°
[-70 +20 µm]	130	9,5 ± 1,9	16,1 ± 0,6	3,6 ± 0,5	154	11,2 ± 0,4	6,1 ± 0,3
[-25 +10 µm]	130	4,6 ± 1,0	11,1 ± 0,7	2,4 ± 0,3	157	12,6 ± 0,6	7,9 ± 0,6
	100	2,5 ± 0,8	11,5 ± 0,4	3,3 ± 0,3	173	10,1 ± 0,4	11,4 ± 0,4

Tableau III.5 : Caractéristiques de la microstructure des dépôts projetés avec le plasma HPPS-22 kW

III.2. Etude des pores

Les pores présents au cœur du dépôt résultent d'un étalement imparfait des gouttelettes. Il est possible de relier leur présence aux paramètres de projection. En effet, l'étalement des gouttelettes dépend de leur température et vitesse au moment de l'impact [KUD 89], de leur cinétique de refroidissement donc de la température du substrat [FUK 99], ainsi que des forces de tension de surfaces.

Nous allons ici décrire quantitativement l'évolution de la porosité en fonction des paramètres de projection, à savoir, la granulométrie de la poudre, la distance de projection et la nature du plasma.

III.2.1. Evolution du volume relatif occupé par les pores en fonction de la granulométrie de la poudre

Trois poudres de granulométries différentes ont été projetées en mode APS (sous air, à 100 kPa) et en mode HPPS (sous argon, à 250 kPa). Deux plasmas HPPS de puissances différentes (17 kW et 22 kW) ont été utilisés.

La poudre Al_2O_3 [-12 +2 μm] est trop fine pour pouvoir s'écouler facilement dans les injecteurs de petits diamètres utilisés en mode HPPS (1,1 et 1,5 mm au lieu de 1,8 mm en APS ; chapitre II p. 62). Elle n'a pas été projetée en mode HPPS.

Le volume relatif occupé par les pores est obtenu par analyse d'une série d'images MEB (Figure III.9). Il apparaît que plus les particules projetées sont grosses, plus le dépôt contient de pores. Cela peut être expliqué par la taille des objets à empiler : plus les particules sont grosses, plus leurs lamelles le seront aussi et plus il sera difficile d'avoir un empilement compact sans créer de défauts. Cela peut également être expliqué par le fait qu'un plasma chauffe et accélère moins une grosse particule qu'une petite [VAR 93]. La grosse particule s'étalera alors moins et créera plus de pores.

Cependant, bien que la poudre Al_2O_3 [-12 +2 μm] soit beaucoup plus fine que la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], le gain de densité est très faible (3,3 % occupé par les pores au lieu de 3,7 %). Pour les particules très fines, les forces de tension de surfaces ne sont pas négligeables

et peuvent limiter l'étalement des particules. Les problèmes de projection font que le rendement de projection de la poudre fine ($22\text{ }\mu\text{m}$ par passe) est deux fois inférieur à celui de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10\text{ }\mu\text{m}]$ ($46\text{ }\mu\text{m/passe}$). Le choix d'une poudre fine pour l'obtention d'un dépôt plus dense ne semble donc pas particulièrement judicieux.

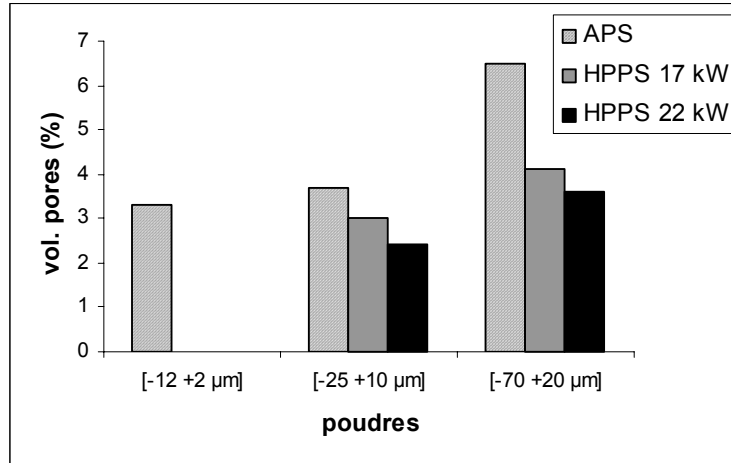


Figure III.9 : Evolution du volume relatif occupé par les pores dans les dépôts réalisés par projection de 3 poudres d'alumine différentes, en mode APS et HPPS (plasmas HPPS-17kW et HPPS-22kW).

III.2.2. Evolution du volume relatif occupé par les pores en fonction de la distance de projection

Trois distances de projection ont été étudiées (80, 100 et 130 mm), en mode APS (sous air, à 100 kPa) et en mode HPPS (sous argon, à 250 kPa), tous avec la poudre de granulométrie intermédiaire $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10\text{ }\mu\text{m}]$.

Les particules sont chauffées et accélérées lors de leur passage dans le plasma. Pendant leur vol jusqu'au substrat, le contact avec l'atmosphère environnante fait chuter leur vitesse et leur température. Plus la distance de projection, c'est-à-dire la distance entre la torche et le substrat, sera grande, plus la vitesse et la température de surface des particules seront faibles.

a) En mode APS :

Le volume occupé par les pores diminue lorsque la distance de projection passe de 80 mm à 130 mm (cf. Figure III.12). Cela peut s'expliquer par une température et une vitesse trop élevées des particules au moment de l'impact pour les distances inférieures à 130 mm. Les

gouttelettes sont alors très peu visqueuses ; elles éclatent lors de l'impact, ne laissant sur la surface qu'un petit disque entouré de bras d'éjection de matière. Comparée à la surface d'un dépôt réalisé avec une distance de 130 mm (Figure III.10), la surface de celui réalisé à 80 mm semble beaucoup plus irrégulière et avec des lamelles ayant des diamètres plus faibles (Figure III.11). L'empilement de ces lamelles aux formes très irrégulières conduit à un dépôt avec de nombreux pores.

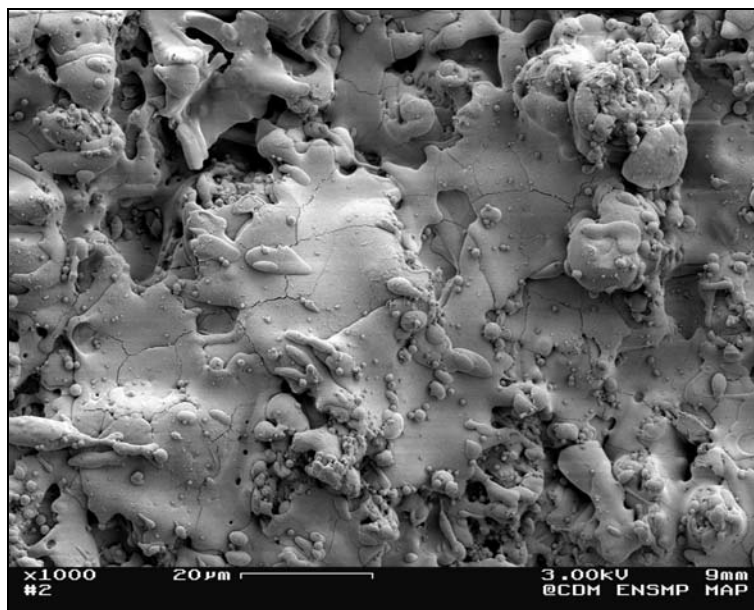


Figure III.10 : Micrographie MEB de la surface d'un dépôt réalisé par projection de poudre Al_2O_3 [-25 +10 µm] en mode APS et une distance de projection de 130 mm.

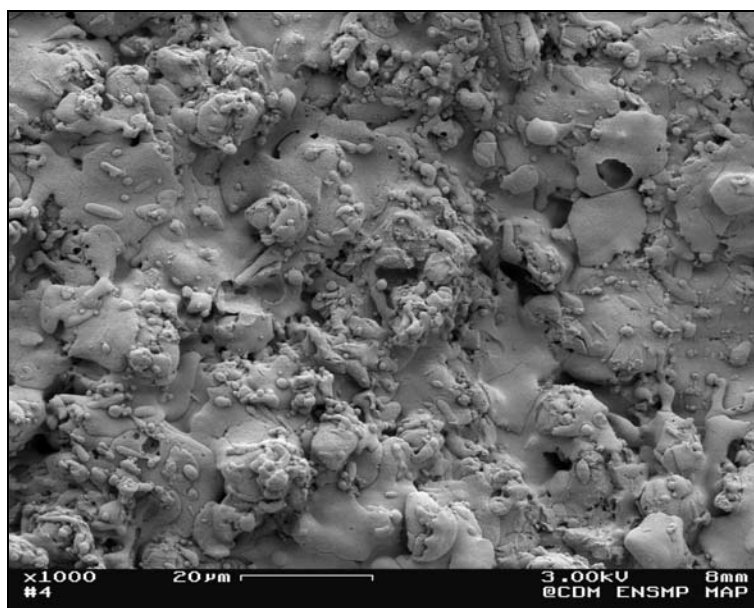


Figure III.11 : Micrographie MEB de la surface d'un dépôt réalisé par projection de poudre Al_2O_3 [-25 +10 µm] en mode APS et une distance de projection de 80 mm.

Aux faibles distances de projection, la température des lamelles qui s'empilent est très élevée. La torche est très proche du substrat et du dépôt en cours de construction. Le dépôt est alors très chaud : la température du substrat en inox mesurée par un thermocouple soudé sur la face arrière de celui-ci se stabilise à 240°C pour une distance de projection de 130 mm, à 270°C pour 100 mm et au-delà de 310°C pour 80 mm. Le dépôt emmagasine beaucoup de contraintes lors du refroidissement. Des macrofissures peuvent alors se former. Celles-ci peuvent être détectées comme pores au cours du traitement par analyse d'images et ainsi augmenter artificiellement la mesure du volume relatif des pores.

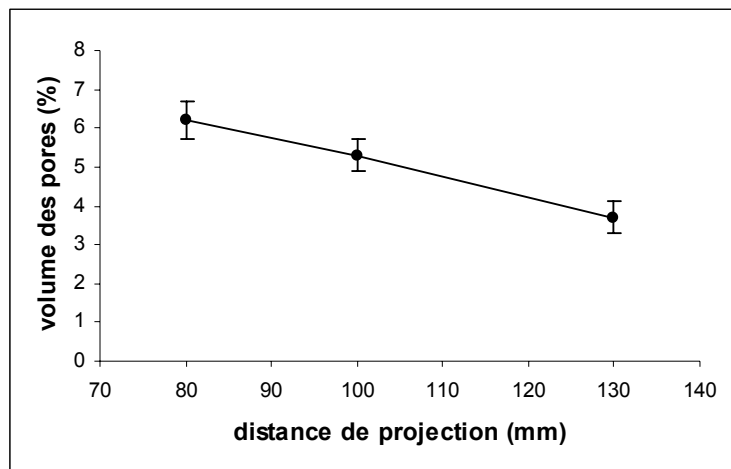


Figure III.12 : Volume occupé par les pores en fonction de la distance de projection de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ en mode APS

b) En mode HPPS :

En mode HPPS, il apparaît, au contraire, que le volume occupé par les pores dans le dépôt diminue lorsque l'on réduit la distance de projection de 130 mm à 100 mm (Figure III.13). En mode HPPS, le dard plasma est bien plus court [SOD 98], ce qui permet de diminuer la distance de projection sans trop chauffer le substrat. Les particules sont alors plus chaudes et plus rapides au moment de l'impact. Elles peuvent mieux s'étaler et mieux remplir les imperfections de la surface en dessous d'elles. Cela peut conduire à un dépôt avec très peu de pores (1,9 % pour le plasma HPPS-19 kW à 100 mm).

La diminution de la distance de projection entraîne celle du temps de vol des particules. Nombre d'entre elles évitent ainsi de se resolidifier avant d'atteindre le substrat. Ceci

explique également la baisse du taux de particules infondues lorsque la distance de projection diminue. Par exemple, en mode HPPS, avec un plasma de puissance 17 kW, ce taux est de 6,0 % avec une distance de projection de 130 mm, de 4,6 % à 100 mm et de 3,4 % à 80 mm (cf. Tableau III.3 p.105).

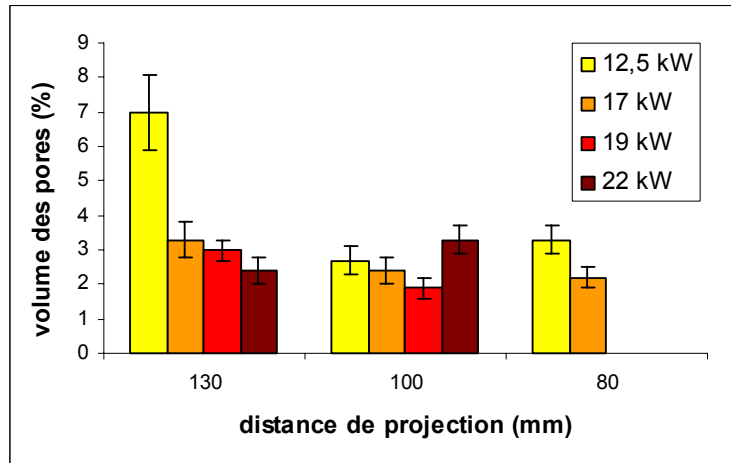


Figure III.13 : Volume occupé par les pores en fonction de la distance de projection de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] et la puissance du plasma HPPS

Cependant, comme pour les projections en mode APS, diminuer la distance de projection revient à augmenter la température du dépôt au cours de la projection. Celle-ci est mesurée par un pyromètre optique, 2 secondes après le passage du substrat devant la torche :

- Pour le plasma HPPS-17 kW : elle se stabilise à 190°C pour une distance de projection de 130 mm et à 400°C pour 80 mm,
- Pour le plasma HPPS-22 kW : elle se stabilise à 300°C pour une distance de projection de 130 mm et à 360°C pour 100 mm,

Pour les faibles distances de projection, la température du dépôt peut être telle qu'au moment du refroidissement, les contraintes se relaxent en créant des microfissures. Celles-ci ne peuvent pas toujours être différenciées des pores par analyse d'images. Ces défauts augmentent artificiellement la mesure du volume relatif occupé par les pores (comme le montre sur la Figure III.13, le cas du dépôt projeté avec le plasma HPPS-22 kW à 100 mm).

III.2.3. Evolution du volume relatif occupé par les pores en fonction du plasma

Les macro-défauts aux faibles distances de projection, perturbent les mesures du volume relatif occupé par les pores dans le dépôt. Nous ne comparerons donc que les dépôts projetés à 130 mm en mode APS et HPPS.

La puissance utile du plasma APS est de 14,5 kW. Le volume occupé par les pores (3,7 %) dans le dépôt APS de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] est intermédiaire entre ceux des dépôts HPPS de puissance 12,5 kW (7,0 %) et 17 kW (3,0 %) (Tableau III.1, Tableau III.2 et Tableau III.3, p.105).

De même, le dépôt APS obtenu avec la poudre Al_2O_3 [-70 +20 μm] est plus poreux que le dépôt obtenu avec le plasma HPPS-17 kW, lui-même plus poreux que celui obtenu avec le plasma HPPS-22 kW (Figure III.9, p.107).

Le pourcentage volumique des pores semble décroître lorsque la puissance utile du plasma augmente (Figure III.13). Cela peut s'expliquer facilement. En effet, plus la puissance du plasma est élevée, plus le plasma est chaud et rapide, donc plus sa capacité pour chauffer et accélérer les particules est grande [FAU 92]. Lorsque celles-ci arrivent sur le substrat, elles s'étalent alors mieux (par exemple, avec le plasma HPPS-22kW : Figure III.14) et ont, comparativement aux cas où la puissance du plasma est plus faible (par exemple avec le plasma APS à 14,5 kW : Figure III.10 p. 108), des formes plus régulières. Cela évite la création de nombreux pores.

Cela explique également l'évolution du taux d'infondus : plus la puissance du plasma est élevée, plus ce taux est faible. Par exemple en mode HPPS et avec une distance de projection de 100 mm, le taux de particules infondues est de 7,8 % pour un plasma de 12,5 kW, de 4,3 % pour un plasma de 19 kW et de seulement 2,5 % pour un plasma de 22 kW (Tableau III.2, Tableau III.4 et Tableau III.5 p.105).

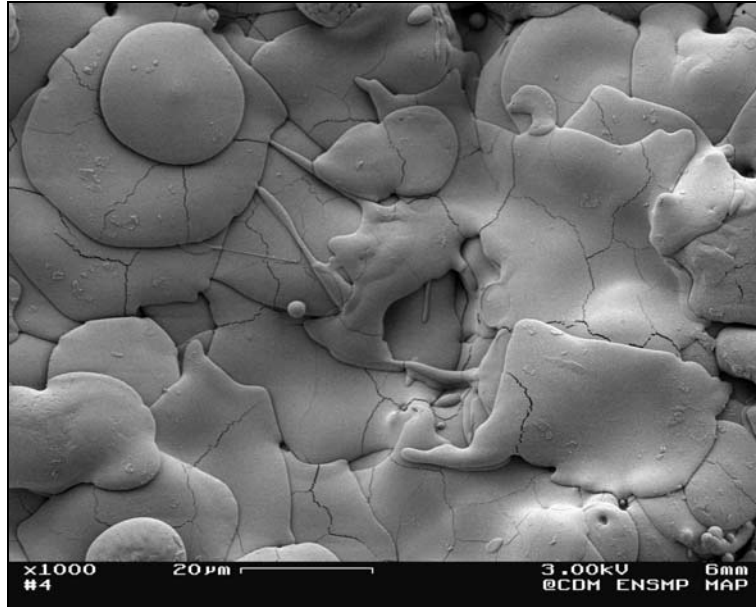


Figure III.14 : Micrographie MEB de la surface d'un dépôt de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] avec le plasma HPPS-22 kW et une distance de projection de 130 mm.

III.2.4. Conclusion

La présence de pores dans le matériau est liée à la qualité du chauffage des particules par le plasma donc à la qualité de leur étalement. La distance de projection doit être choisie avec attention car elle doit être suffisamment courte pour que les particules n'aient pas eu le temps de trop se refroidir pendant leur vol mais aussi suffisamment grande pour éviter un chauffage trop intense du dépôt par le dard plasma ce qui entraînerait la formation de macro-fissures voire un délaminage au refroidissement.

Le mode APS ne semble pas permettre une réduction notable du volume occupé par les pores dans le dépôt. Le choix d'une granulométrie de poudre très fine n'apporte qu'une très faible réduction de porosité au prix d'une réduction drastique du rendement de projection. Le choix de distances de projection plus courtes en entraîne au contraire l'augmentation. Le mode HPPS apporte un certain nombre de solutions comme la possibilité d'utiliser des distances de projection plus courtes ou encore d'utiliser des plasmas plus puissants.

III.3. Etude des fissures

Les pores ne sont pas les seuls éléments constitutifs de la porosité. Les fissures interconnectent les pores. Elles peuvent même les relier à la surface libre du dépôt et à

l'interface dépôt/substrat. Elles créent ainsi un réseau tridimensionnel qui peut complètement traverser le dépôt et le rendre perméable.

Ces fissures apparaissent sur les coupes métallographiques comme des lignes qui peuvent être détectées et mesurées par analyse d'image. Un taux global de fissuration peut ainsi être défini. Cependant, comme nous l'avons déjà dit au § III.1, plusieurs types de défauts peuvent être détectés comme des fissures sans avoir tous les mêmes causes. Il est en conséquence difficile de discuter de l'évolution du taux global de fissuration en fonction de tel ou tel paramètre.

Le procédé d'analyse d'image décrit dans le chapitre II, permet de définir deux types de fissures d'orientations très différentes :

- Les défauts de contacts entre lamelles qui apparaissent comme des fissures parallèles au substrat,
- Les fissures dues aux relaxations des contraintes qui apparaissent comme des fissures perpendiculaires au substrat.

L'importance de chaque population est exprimée en densité linéaire de fissuration, qui correspond au nombre moyen de fissures d'une famille interceptées par un segment de 100 μm perpendiculaire à leur direction.

Nous allons ici caractériser la fissuration des dépôts en fonction de l'évolution des paramètres de projection que sont la taille des particules projetées, la distance de projection, le mode de projection (mode APS ou HPPS) ainsi que la nature du plasma utilisés.

III.3.1. Evolution de la fissuration en fonction de la granulométrie de la poudre

La fissuration des dépôts déjà décrits au § III.2.1 a été caractérisée. Les mesures du taux global de fissuration indiquent que le dépôt APS de la poudre très fine $\text{Al}_2\text{O}_3[-12 +2 \mu\text{m}]$ est le plus fissuré et que le dépôt APS de la poudre intermédiaire $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ est le moins fissuré. Pour pouvoir l'expliquer, il faut étudier séparément chaque famille de fissures.

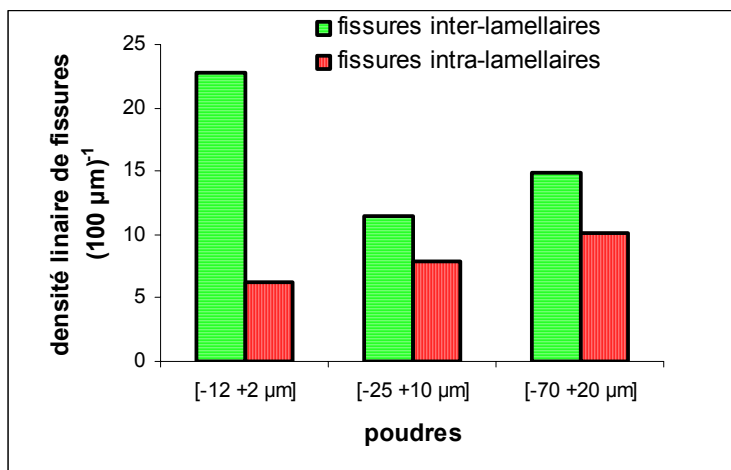


Figure III.15 : Evolution des taux de fissuration des dépôts projetés en mode APS

Le dépôt APS de la poudre très fine Al_2O_3 [-12 +2 μm] comprend beaucoup de fissures parallèles au substrat : 22,8 (100 μm)⁻¹ (Figure III.15). Les lamelles sont très petites donc très nombreuses comparativement aux dépôts avec des lamelles plus grosses. Les défauts de contacts entre lamelles sont donc plus nombreux. De plus, ces lamelles ont peu de fissures perpendiculaires au substrat : lors du refroidissement du dépôt, les lamelles relaxent les contraintes en se décollant les unes des autres, parfois sur toute leur longueur (cf. Figure III.16), plutôt qu'en se fissurant perpendiculairement.

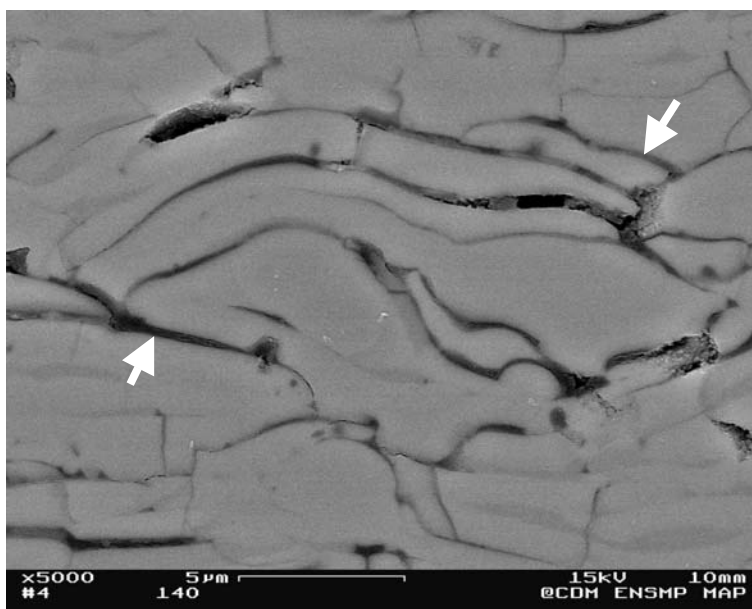


Figure III.16 : Micrographie MEB de la coupe d'un dépôt (poudre Al_2O_3 [-12 +2 μm] projeté à 130 mm et en mode APS) révélant notamment le décollement inter-lamellaire.

La fissuration intra-lamellaire augmente avec la granulométrie de la poudre (cf. Figure III.15). En effet plus les lamelles sont grandes, plus les contacts adhérents avec les lamelles environnantes sont nombreux et plus il est difficile de les rompre pour relaxer les contraintes par simple décollement. La relaxation des contraintes s'effectue alors par fissuration perpendiculairement au plan des lamelles.

Enfin, comme nous l'avons remarqué pour la formation de la porosité, plus les particules sont grosses, moins le chauffage par le plasma est bon. Ces particules s'étaleront moins bien et créeront plus de défauts de contact avec la surface en dessous. Le dépôt réalisé avec la poudre grossière $\text{Al}_2\text{O}_3[-70 +20 \mu\text{m}]$ a plus de fissures inter-lamellaires que le dépôt réalisé avec poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ plus fine (Figure III.15).

III.3.2. Evolution de la fissuration en fonction de la distance de projection et du plasma

Trois distances de projection ont été étudiées (80, 100 et 130 mm), en mode APS (sous air, à 100 kPa) et en mode HPPS (sous argon, à 250 kPa), avec la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$.

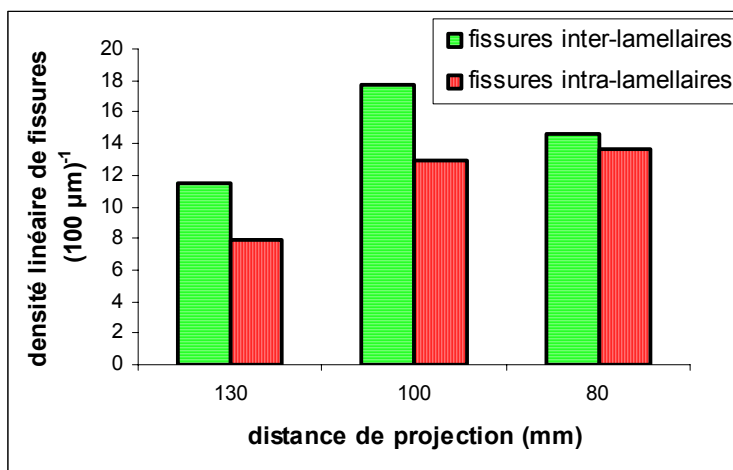


Figure III.17 : Evolution des taux de fissurations des dépôts de poudre intermédiaire $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ en mode APS en fonction des distances de projections.

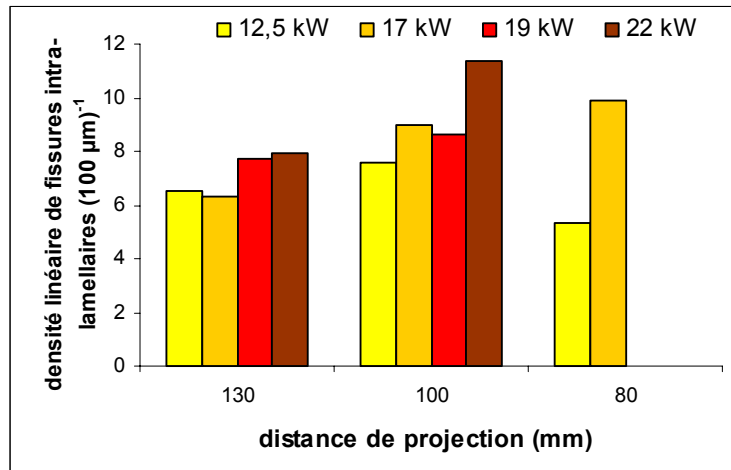


Figure III.18 : Evolution de la densité linéaire de fissures intra-lamellaires en fonction de la distance de projection de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ et de la puissance du plasma HPPS utilisé.

Nous avons vu dans le chapitre III.2.2 que, lorsque la distance de projection diminue, les particules arrivaient plus chaudes sur le substrat et que le dard plasma chauffait plus le substrat. De même, plus la puissance du plasma est élevée, meilleur est le chauffage des particules : les particules arrivent plus chaudes sur le substrat. Le dépôt en construction est alors plus chaud et emmagasine plus de contraintes. Il apparaîtra alors plus de fissures intra-lamellaires pour les relaxer. En APS et en HPPS, la densité linéaire de fissures intra-lamellaires augmente lorsque la distance de projection décroît (Figure III.17 et Figure III.18). La densité linéaire de fissures intra-lamellaires augmente également avec la puissance du plasma HPPS utilisé (Figure III.18).

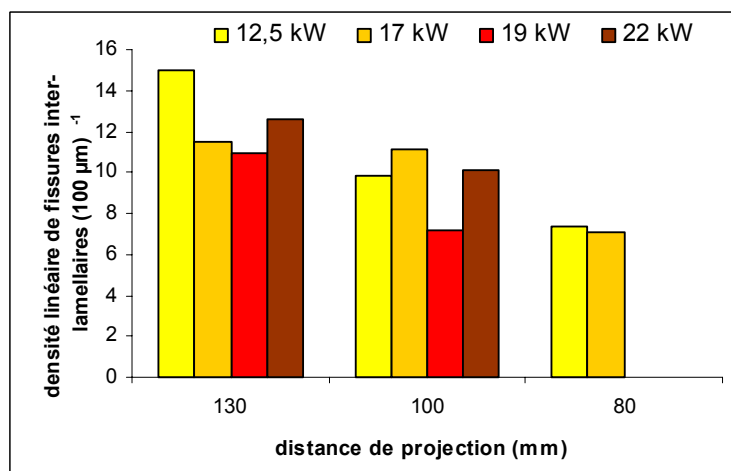


Figure III.19 : Evolution de la densité linéaire de fissures inter-lamellaires en fonction de la distance de projection de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ et de la puissance du plasma HPPS utilisé.

La densité de fissures inter-lamellaires reflète la qualité de contact entre les lamelles. Une température et une vitesse de particules élevées au moment de l'impact favorisent l'étalement et un contact étroit avec les lamelles inférieures. En mode HPPS, plus la distance de projection est courte, meilleur est le contact entre les lamelles (cf. Figure III.19). En mode APS, on peut observer une évolution inverse : aux faibles distances de projection, les particules sont trop rapides et trop chaudes en arrivant sur le dépôt. Cela provoque leur éclatement à l'impact et leur mauvais étalement donc un mauvais contact avec les lamelles sous-jacentes. La densité de fissures inter-lamellaires est plus grande pour les faibles distances de projection (Figure III.17).

III.3.3. Conclusion

Les deux familles de fissures résultent de phénomènes distincts. Les fissures intra-lamellaires apparaissent lorsque les contraintes emmagasinées dans le dépôt se relaxent. Elles sont d'autant plus nombreuses que les contraintes sont élevées, c'est-à-dire que le dépôt et le substrat ont chauffé pendant la projection. Ce fort chauffage provient de la taille des particules, plus faciles à chauffer lorsqu'elles sont fines, de distances de projection courtes ou encore de puissances de plasma élevées.

Les fissures inter-lamellaires proviennent d'un décollement des petites lamelles les unes des autres pour relaxer les contraintes ou d'un mauvais contact lors de l'étalement avec les lamelles sous-jacentes. Pour améliorer ce contact, il faut augmenter la vitesse et la température des particules au moment de l'impact en diminuant la distance de projection ou en augmentant la puissance du plasma. Cela doit être effectué de manière modérée car les particules trop accélérées et chauffées, éclatent lors de l'impact et ne s'étalent pas correctement.

III.4. Conclusion

Les dépôts céramiques réalisés par projection plasma comprennent un certain nombre de défauts. L'empilement imparfait des lamelles crée des pores. Une trop grande viscosité des gouttelettes juste après impact limite l'étalement de la matière avant sa solidification. Cette trop grande viscosité est due à une température et une vitesse des gouttelettes insuffisantes au moment de l'impact. La quantité d'énergie (énergie cinétique et chaleur) fournie par le dard

plasma aux particules peut être trop faible si par exemple ces particules sont trop grosses ou si la puissance du plasma n'est pas assez élevée. De plus, au cours du vol, les gouttelettes ralentissent et se refroidissent.

L'emploi de granulométries de poudres grossières, de puissances de plasma faibles ainsi que de grandes distances de projection favorise la formation de pores au sein du dépôt par un écoulement imparfait de la matière avant sa solidification.

Ce mauvais écoulement peut créer également une mauvaise cohésion inter-lamellaire par des contacts discontinus entre les lamelles. Cela est confirmé par les mesures de dureté Vickers faites sur les coupes de dépôts. Cette mesure reflète non seulement la densité de la matière qui se trouve sous la pointe mais aussi la cohésion entre les lamelles qui sont écartées les unes des autres lorsque la pointe s'enfonce dans le dépôt (Figure III.20). Plus la distance de projection est faible et plus le plasma est puissant, plus la dureté est élevée, donc meilleures sont la densité et les liaisons inter-lamellaires.

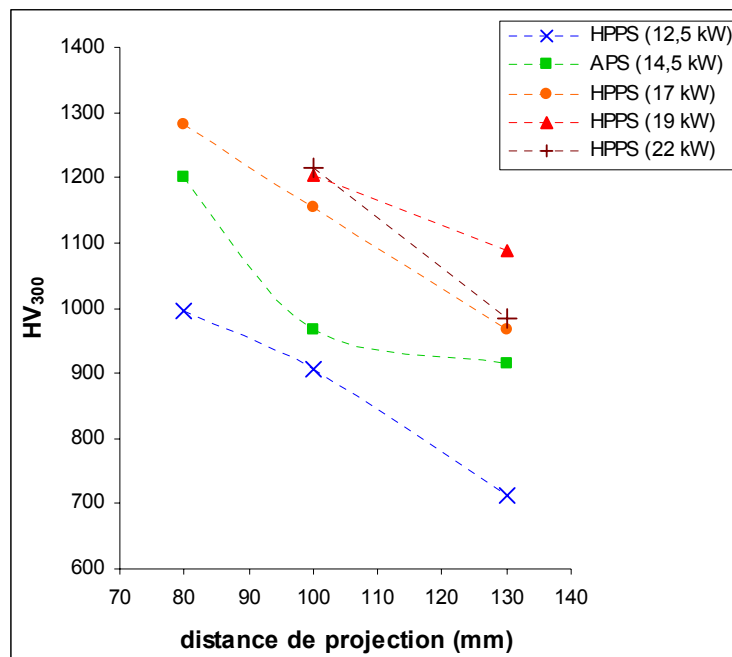


Figure III.20 : Evolution de la dureté Vickers de dépôts plasma de la poudre Al_2O_3 [-25+10 μm], indents avec une masse de 300 g, en fonction du plasma et de la distance de projection utilisés.

Au contraire, une température élevée des lamelles favorise la présence de contraintes de trempe et de contraintes résiduelles de refroidissement. En se relaxant, ces contraintes entraînent, soit la formation de fissures perpendiculaires au plan des lamelles soit des

décohésions entre lamelles. La présence de ces défauts est donc favorisée par une distance de projection courte et une puissance de plasma élevée.

Il apparaît que le choix de la granulométrie de la poudre à projeter, le choix du mode de projection (APS ou HPPS), du plasma ainsi que des distances de projection a permis l'obtention de nombreux dépôts avec des microstructures différentes. Ces dépôts permettront de mettre en évidence l'influence de cette microstructure sur les propriétés électriques du dépôt.

III.5. Références bibliographiques du chapitre III

- [FAU 92] P. FAUCHAIS, J. F. COUDERT, M. VARDELLE, A. VARDELLE et A. DENOIRJEAN, « *Diagnostics of Thermal Spraying Plasma Jets* », **J. Thermal Spray Technol.**, **1**(2), p.117-128, 1992.
- [FUK 99] M. FUKUMOTO et Y. HUANG, « *Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Nickel Particle Impinging on Flat Substrate Surface* », **J. Thermal Spray Technol.**, **8**(3), p. 427-432, 1999.
- [KUD 89] V. V. KUDINOV, P. Y. PEKSHEV et V. A. SAFIULLIN, « *Forming of the structure of plasma sprayed materials* », High Temp. Dust. Laden Jets, (éd.) Solonenko et Fedorchenko, p. 381-418, 1989.
- [SOD 98] S. SODEOKA, M. SUZUKI, T. INOUE et K. UENO, « *Effect of Spray Parameters on the Plasma in High Pressure Plasma Spraying up to 300 kPa* », Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference- Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21th Century, 25-29 mai 1998, Nice; (éd.) C. Coddet; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA; p. 1437-1441, 1998.
- [VAR 93] M. VARDELLE, A ; VARDELLE et P. FAUCHAIS, « *Spray Parameters and Particle Behavior Relationships During Plasma Spraying* », **J. Thermal Spray Technol.**, **2**(1), p. 79-91, 1993.

IV. Propriétés électriques des dépôts

Comme l'a montré l'étude bibliographique du chapitre I, la microstructure joue un rôle capital sur les propriétés d'isolation électrique des dépôts. Nous allons nous attacher dans ce chapitre à mettre en évidence l'influence des pores et des fissures sur les comportements électriques des revêtements réalisés.

IV.1. Choix de 6 microstructures différentes

La grande polyvalence de l'installation CAPS utilisée pour la projection a permis d'obtenir une grande variété de microstructures en faisant évoluer les paramètres de projection. Six types de dépôts d'alumine pure projetée par projection plasma sur des substrats d'inox 316L de 2 mm d'épaisseur ont ainsi pu être sélectionnés pour être étudiés. Ils présentent une large gamme de proportions et morphologies de porosités différentes.

Trois types de dépôts ont été projetés sous air (mode APS, 100 kPa) mais avec 3 poudres d'alumine α de différentes granulométries :

- La poudre [-12 +2 μm] pure à 99,8 %, pour un dépôt d'environ 200 μm d'épaisseur,
- La poudre [-25 +10 μm] pure à 99,9 %, pour un dépôt d'environ 600 μm d'épaisseur,
- La poudre [-70 +20 μm] pure à 99,2 %, pour un dépôt d'environ 400 μm d'épaisseur.

Les trois autres types de dépôts ont été réalisés par projection de la poudre de granulométrie intermédiaire Al_2O_3 [-25 +10 μm] sous atmosphère contrôlée (mode HPPS : Ar, 250 kPa) avec trois plasmas de différentes puissances :

- Un plasma peu puissant (12,5 kW), pour un dépôt d'environ 100 μm d'épaisseur,
- Un plasma très puissant (22 kW), pour un dépôt d'environ 300 μm d'épaisseur,
- Un plasma de puissance intermédiaire (19 kW) mais utilisé avec une distance de projection plus courte (100 mm au lieu de 130 mm). Le dépôt ainsi obtenu mesure environ 300 μm d'épaisseur.

Les six microstructures des dépôts ont été caractérisées par analyse d'image. Ces images sont des micrographies MEB de sections polies (Figure IV.1). Elles ont permis de quantifier leurs paramètres microstructuraux (Tableau IV.1 p.124).

Le **taux de particules non ou mal fondues** susceptibles d'être encore de l'alumine α alors que le reste du dépôt est de l'alumine γ peut jouer un rôle car les propriétés électriques de ces deux phases de l'alumine peuvent différer. Par exemple, la phase γ -Al₂O₃, qui représente plus de 80 % du dépôt, est plus hygroscopique que la phase α -Al₂O₃. Cela peut entraîner une perte de résistivité du dépôt par adsorption d'eau dans la porosité [PAW 88].

Afin de mettre en évidence l'influence de la porosité sur les propriétés électriques des dépôts, une caractérisation détaillée en a été menée. Le **taux de porosité global** (exprimé en %) comprend le volume relatif occupé par les pores et le volume relatif occupé par les fissures. Le **taux de fissuration global** est exprimé en mm de fissures détectées par mm² de coupe observée. On rappelle que ces fissures peuvent être divisées en deux familles suivant leur orientation : les fissures inter-lamellaires parallèles au substrat (d'angle compris entre 0° et 45°) dues aux contacts imparfaits entre les lamelles et les fissures intra-lamellaires perpendiculaires au substrat (d'angle compris entre 45° et 90°) dues aux contraintes thermiques. Ces deux **taux de fissurations** sont exprimés en nombre moyen de fissures d'une même famille interceptées par une ligne de 100 μ m perpendiculaire à ces fissures.

La porosité est remplie du milieu environnant (air) lorsqu'elle est ouverte, de restes de gaz de l'atmosphère contrôlée ou de gaz plasmagènes (c'est-à-dire essentiellement argon) lorsqu'elle est fermée. Ces gaz ont des propriétés électriques assez voisines (comparées à celles de l'alumine), il n'y a pas lieu de faire la distinction entre porosité ouverte et porosité fermée. En revanche, lorsque l'environnement possède des propriétés très différentes, comme l'eau par exemple, il peut être intéressant de différencier la porosité ouverte, remplie d'eau, de la porosité fermée remplie de gaz. Pour cela, la méthode de mesure de la porosité par immersion, dite des « 3 pesées », a été utilisée. Elle a permis en pesant les dépôts à sec, immergés dans du xylène, et humides (avec la porosité ouverte remplie de xylène) de déterminer les **taux de porosité ouverte et fermée** (Annexe I).

Les taux de porosité ouverte (mesurés par immersion) sont supérieurs aux volumes relatifs occupés par les pores seuls (mesurés par analyse d'image) : près de la moitié de la porosité est ouverte alors que les pores ne représentent que 20 % environ de la porosité totale. Les fissures jouent donc un rôle prépondérant en interconnectant les pores avec d'autres et avec la surface du dépôt. Les taux de porosité totale mesurés par immersion sont très proches des taux

mesurés par analyse d'image : cela permet de confirmer la validité des mesures sur coupes. Ils sont cependant légèrement supérieurs : une légère sous-estimation des taux de porosités peut se produire lors du traitement des images. En effet, certains pores ou fissures, trop petits, ont pu être effacés en même temps que le bruit de fond.

poudre	plasma	« 3 pesées »		Analyse d'images					
		taux de porosité ouverte (en %)	taux de porosité totale (en %)	taux de porosité (en %)	volume des pores (en %)	volume des infondus (en %)	taux de fissuration (mm/mm ²)	taux de fissuration < 45°	taux de fissuration > 45°
[-25 +10 µm]	HPPS 22 kW	5,7	12,4	11,1	2,4	4,6	157	12,6	7,9
	HPPS 19 kW	4,7	10,6	9,0	1,9	4,3	120	7,2	8,6
	HPPS 12,5 kW	9,7	20,8	17,4	7,0	15	177	15,0	6,5
	APS 14,5 kW	8,5	17,5	15,4	3,7	3,9	149	11,5	8,0
[-12 +2 µm]	APS 14,5 kW	11,2	17,8	17,2	3,3	4,5	223	22,8	6,3
[-70 +20 µm]	APS 14,5 kW	10,9	20,8	20,7	6,5	4,4	182	14,9	10,1

Tableau IV.1 : Paramètres microstructuraux des dépôts d'alumine déterminés par la méthode des « 3 pesées » et par analyse d'images.

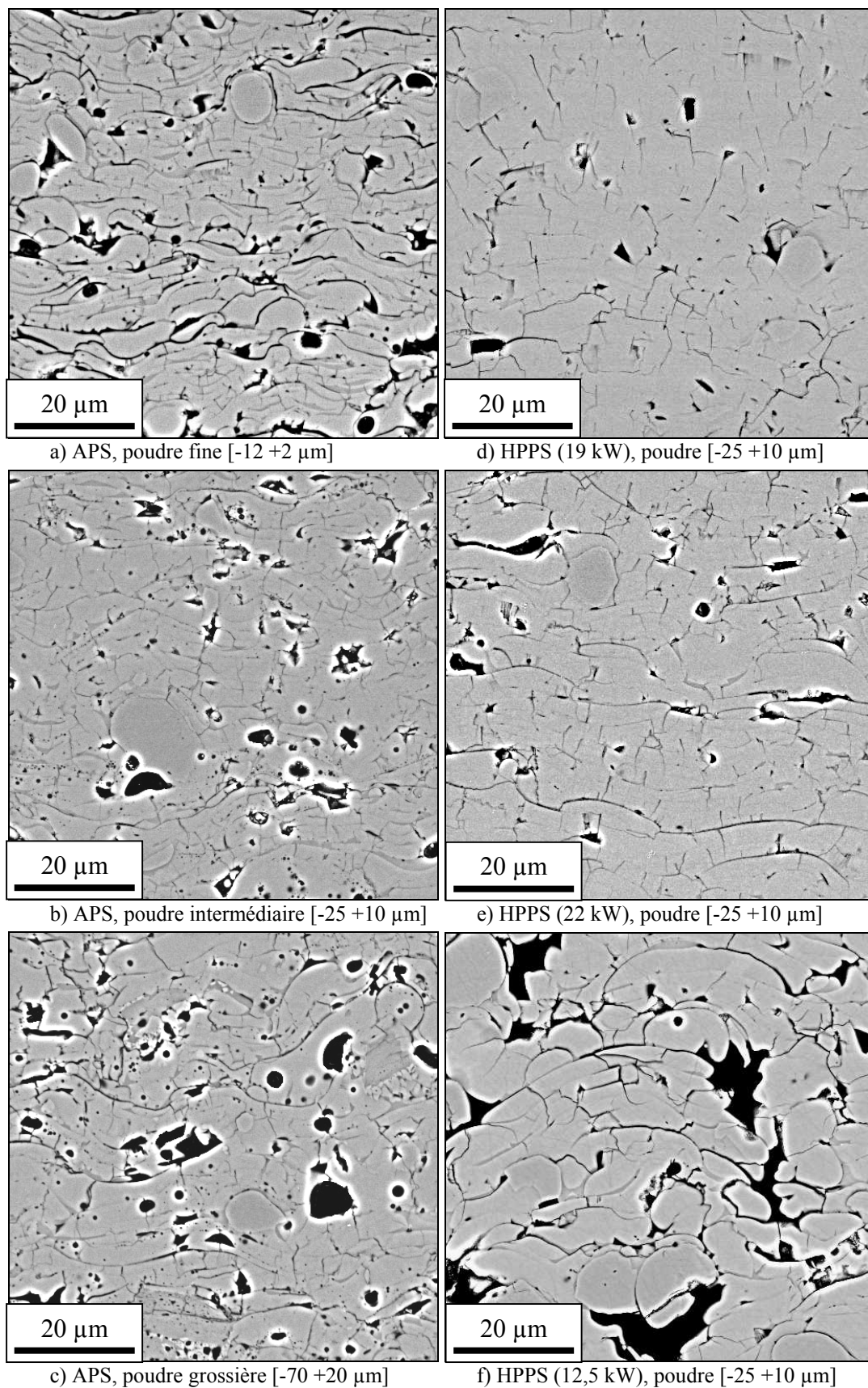


Figure IV.1 : Micrographies MEB de sections polies de dépôts d'alumine.

IV.2. Résistivités des dépôts

IV.2.1. Mesures de résistivités

Afin de déterminer la résistivité des dépôts réalisés, l'alumine a été placée entre deux électrodes d'après le montage décrit dans le chapitre II p.84. L'une est constituée par le substrat en inox, l'autre par une couche de peinture conductrice à base d'argent.

Lorsque l'on soumet l'échantillon à un champ électrique de l'ordre de 2.10^6 V/m – soit 500 V appliqué à un échantillon de 250 μ m d'épaisseur – on observe toujours un courant transitoire qui s'amortit de plus en plus lentement [COE 93] (Figure IV.2). Dès la fin du XIX^{ème} siècle, ces courants transitoires en circuit fermé ont été étudiés. Ils semblent suivre des lois empiriques simples de la forme t^{-n} , n étant compris entre 0,5 et 1,5 suivant le matériau étudié et les conditions expérimentales [CUR 89]. La valeur de n vaut 0,46 pour le dépôt plasma de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μ m] projetée en mode APS. La compréhension de ces courants de polarisation est encore loin d'être satisfaisante car ils résultent de combinaisons de phénomènes de polarisations et de conduction.

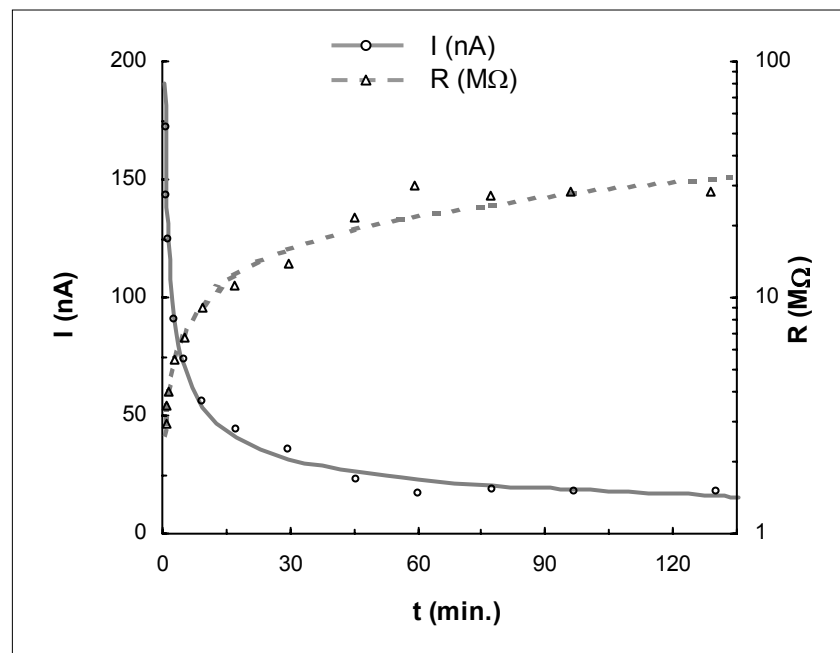


Figure IV.2 : Evolution du courant et de la résistance d'un dépôt d'alumine Al_2O_3 [-25 +10 μ m] projetée en mode APS, en fonction du temps de mesure.

Le courant décroissant continuellement, la valeur de la résistance R aux bornes des électrodes ne cesse donc de croître. C'est pour cette raison que les normes nationales et internationales

préconisent des mesures de courant après une durée déterminée de polarisation (arbitrairement choisie de 1 à 10 minutes) [BAR 87]. De telles normes permettent de comparer entre eux les matériaux mais ne permettent pas de donner la résistivité intrinsèque de ces matériaux. Afin de déterminer la valeur de la résistivité ρ à partir de celle de R ($\rho = R \frac{S}{d}$ où S est la surface et d l'épaisseur de l'échantillon), les mesures de R ont été effectuées après 5 minutes de polarisation. La qualité des interfaces ainsi que les conditions de mesure (comme le taux d'humidité dans l'air) influent beaucoup sur la reproductibilité des mesures (les variations peuvent être d'un ordre de grandeur). Les mesures ont donc toutes été effectuées le même jour et dans les mêmes conditions (20°C et 25 % d'humidité dans l'air). Malgré ces précautions, la dispersion dans les mesures est élevée (par exemple, sur les dépôts plasma de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] projetée en mode APS, elle est de l'ordre de 40 %).

IV.2.2. Résultats et interprétations

La résistivité diminue sensiblement avec le taux de porosité (Figure IV.3). L'alumine est un meilleur isolant électrique que l'air (la résistivité de l'alumine α dense est supérieure à $10^{14} \Omega.cm$, celle de l'air au niveau de la mer par temps clair vaut environ $4.10^{11} \Omega.cm$ [LID 95]). Les dépôts sont des composites alumine/air, leur conduction est intermédiaire entre celles des deux constituants. De plus, l'humidité de l'air présent dans les pores favorise cette diminution de la résistivité globale du dépôt lorsque le taux de porosité augmente. Ce même phénomène a déjà été observé par L. PAWLOWSKI [PAW 88] et a même été proposé comme principe pour un détecteur d'humidité réalisé par projection plasma par M. FASCHING *et al.* [FAS 95].

Ce composite, de résistivité ρ_d , a une résistance électrique $R_d = \rho_d d_d / S_d$. Il est constitué de deux éléments : l'alumine de résistivité ρ_a et de résistance $R_a = \rho_a d_a / S_a$, et l'air de résistivité ρ_p et de résistance $R_p = \rho_p d_p / S_p$ (S et d sont l'aire et l'épaisseur des éléments équivalents). La résistance du dépôt peut être modélisée par l'association des deux résistances montées soit en série soit en parallèle.

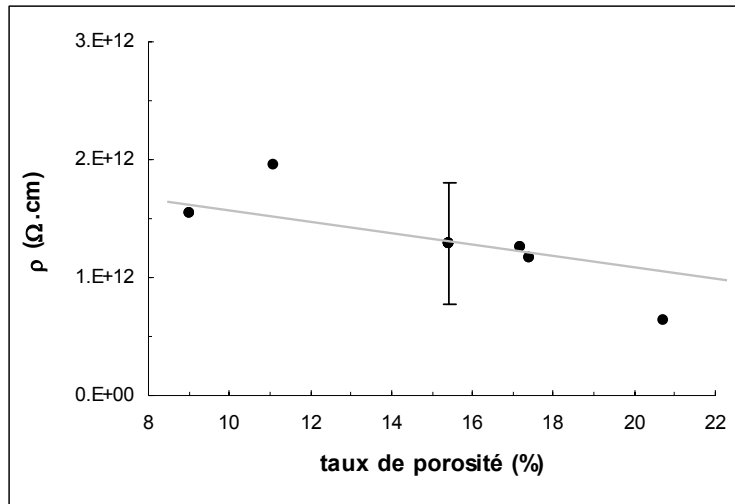


Figure IV.3 : Evolution de la résistivité ρ des dépôts plasma en fonction de leur taux de porosité.

IV.2.2.1. Montage en série

Le dépôt est alors modélisé par la superposition de deux couches (Figure IV.4).

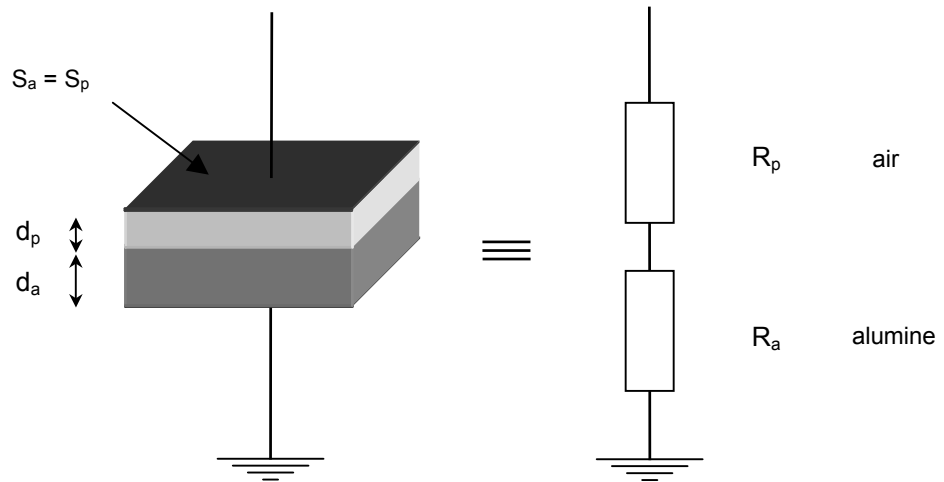


Figure IV.4 : Résistance à double couche et circuit équivalent.

Dans ce cas nous avons :

$$S_d = S_a = S_p$$

$$d_a = (1-x) d_d \text{ et } d_p = x d_d \quad (x \text{ étant le taux de porosité})$$

$$R_d = R_a + R_p$$

d'où :

Équation IV.1 :

$$\boxed{\rho_d = (1-x) \rho_a + x \rho_p}$$

Le calcul de la fonction $\rho_d = f(x)$ d'après l'Équation IV.1 permet de déterminer ρ_a et ρ_p . Les valeurs obtenues de ρ_a sont de l'ordre de $10^{12} \Omega.cm$ (valeur assez proche de celle de l'alumine dense) et celles de ρ_p sont négatives (ce qui n'a physiquement aucun sens) : la résistivité diminue de manière trop importante lorsque la porosité augmente pour pouvoir être modélisée par un circuit équivalent de type « série » (même en excluant un, voire deux points expérimentaux susceptibles d'être trop imprécis).

IV.2.2.2. Montage en parallèle

Le dépôt est alors modélisé par une juxtaposition de deux éléments (Figure IV.5).

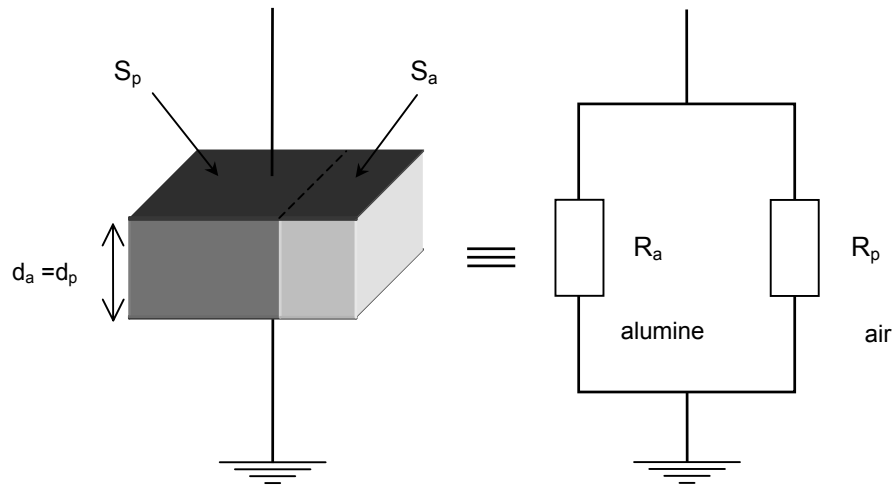


Figure IV.5 : Résistance à deux éléments juxtaposés et circuit équivalent.

Dans ce cas nous avons :

$$d_d = d_a = d_p$$

$$S_a = (1-x) S_d \quad \text{et} \quad S_p = x S_d$$

$$R_d = \frac{R_a R_p}{R_a + R_p}$$

d'où,

Équation IV.2 :

$$\rho_d = \frac{\rho_a \rho_p}{\rho_a x + \rho_p (1-x)}$$

Le calcul de la fonction $\rho_d = f(x)$ d'après l'Équation IV.2 permet de déterminer ρ_a et ρ_d . Les valeurs obtenues, en excluant les points expérimentaux extrêmes (ce qui correspond à la fonction continue de la Figure IV.3) afin d'obtenir une meilleure approximation, sont :

$$\rho_a = 2,2 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$$

$$\rho_p = 3,9 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$$

Ces valeurs sont beaucoup plus proches des valeurs de résistivité réelles que lors de l'approximation du montage en série. Celle de l'air est d'environ $4 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, celle de l'alumine est supérieure à $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, cette dernière valeur est celle de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dense obtenue par frittage et non celle de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenue par projection plasma. Cette dernière est susceptible d'être plus conductrice car elle est plus hygroscopique [PAW 88].

Le fait que le modèle « résistances en parallèle » reflète mieux le comportement réel des dépôts tend à montrer que la conduction électrique, à travers le revêtement, s'effectue à la fois dans des colonnes d'alumine et dans des colonnes d'air de même épaisseur que le dépôt. Ces colonnes d'air modélisent la porosité interconnectée des dépôts plasma.

Cependant, cette interprétation est à prendre avec précaution car cette technique de caractérisation est peu précise, très dépendante des conditions atmosphériques et ne permet qu'un classement très approximatif des dépôts réalisés. Elle n'apparaît pas comme suffisamment fine pour mettre en évidence le rôle joué par les pores et les fissures du dépôt dans la conduction du courant électrique.

IV.3. Mesure d'impédances et de constantes diélectriques

Comme nous avons vu précédemment dans le paragraphe IV.2.1, il est difficile de mesurer la résistivité d'un matériau en faisant passer un courant continu entre deux électrodes. Une technique dite des « 4 points », utilisant aussi un signal continu, apporterait des améliorations mais elle reste cependant peu précise et difficile à mettre en œuvre [DEP 94]. L'utilisation de courant alternatif semble bien plus prometteuse car elle permet d'éviter les surtensions de concentration et de polarisation de charges d'espace aux électrodes qui perturbent les mesures de résistivité. Cependant, placer un matériau diélectrique entre deux électrodes planes soumis à un courant alternatif revient à créer un condensateur. Il ne faut alors plus parler de résistance

électrique mais d'impédances complexes. Ces impédances permettent le calcul de la permittivité complexe du matériau. C'est cette dernière qui reflète la qualité du matériau.

IV.3.1. Mesures d'impédance en atmosphère sèche

IV.3.1.1. Résultats

Les dépôts ont été décollés afin de pouvoir être placés entre les deux électrodes de mesure. Le dépôt réalisé avec le plasma HPPS-12,5kW est trop fin et trop poreux pour pouvoir être décollé sans dommage. Il nous a donc été impossible de caractériser ses propriétés diélectriques.

La mesure de l'impédance complexe $\dot{Z}$ aux bornes du condensateur permet le calcul de la permittivité complexe du dépôt (voir § II.4.2) :

Équation IV.3 :
$$\dot{\epsilon}_r = \frac{d}{\epsilon_0 S j \omega \dot{Z}}$$

(où S et d sont l'aire des électrodes et l'épaisseur du dépôt)

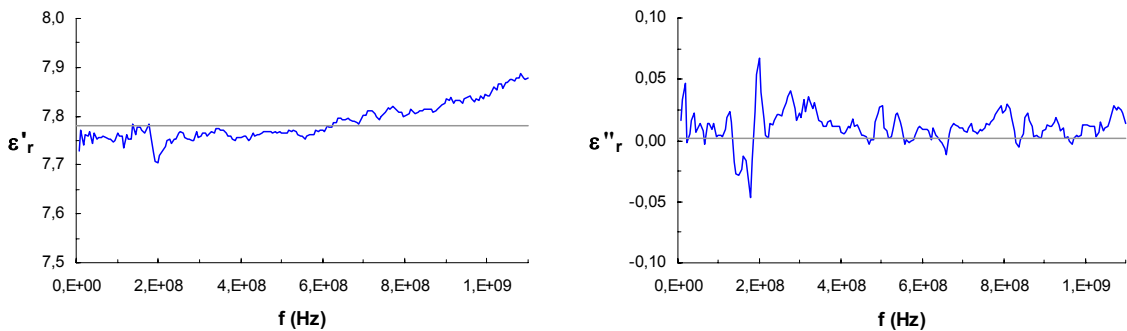


Figure IV.6 : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe d'un dépôt d'alumine Al_2O_3 [-25 +10 µm] projetée en mode APS.

La permittivité ainsi calculée a une valeur complexe $\dot{\epsilon}_r = \epsilon'_r - j \epsilon''_r$. Pour les 5 dépôts, les valeurs de ϵ'_r croissent légèrement avec la fréquence et ϵ''_r oscillent entre $-0,05$ et $+0,05$ dans la gamme de fréquences utilisées 1 MHz – 1,1 GHz (Figure IV.6). Afin d'avoir la mesure la plus représentative possible, nous avons pris les valeurs moyennées sur toute la gamme de fréquences 1 MHz – 1,1 GHz, de ϵ'_r (cette valeur moyenne correspond à la valeur

mesurée pour $f = 550$ MHz) et de ε_r'' . La permittivité complexe est souvent exprimée sous la forme :

$$|\varepsilon_r| = \sqrt{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} \quad \tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$$

Le terme $\tan \delta$ représente les pertes diélectriques, c'est-à-dire la dissipation du champ électrique dans le matériau (δ est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée et le courant qui en résulte). Les valeurs de ε_r' , ε_r'' , $|\varepsilon_r|$ et $\tan \delta$ figurent dans le Tableau IV.2. Les valeurs de ε_r'' sont faibles vis-à-vis de celles de ε_r' . Cela indique que les pertes diélectriques sont très faibles : soumis à une tension alternative, les dépôts plasma ont tous un comportement presque purement capacitif. Cela nous permet d'approcher la permittivité complexe des dépôts par la valeur de sa partie réelle ($\varepsilon_r = \varepsilon_r' = |\varepsilon_r|$). Les impuretés, les défauts cristallins et les défauts microstructuraux sont source de pertes diélectriques : le dépôt APS de la poudre d'alumine Al_2O_3 [-70 +20 μm] présente les pertes les plus élevées ($\tan \delta = 0,0056$). Cela peut être dû au fait que cette poudre est la moins pure (99,2 %) ou au fait que ce dépôt est le plus poreux (20,7 %).

poudre	plasma	ε_r'	ε_r''	$ \varepsilon_r $	$\tan \delta$
[-25 +10 μm]	HPPS 22 kW	7,84	0,003	7,84	0,0004
	HPPS 19 kW	7,87	0,003	7,87	0,0004
	APS	7,78	0,013	7,78	0,002
[-12 +2 μm]	APS	5,52	0,001	5,52	0,0002
[-70 +20 μm]	APS	7,33	0,041	7,33	0,0056

Tableau IV.2 : Valeurs de ε_r' , ε_r'' , $|\varepsilon_r|$ et $\tan \delta$ des 5 dépôts analysés.

Enfin, la permittivité diélectrique des dépôts diminue lorsque le taux de porosité augmente (Figure IV.7). Ces dépôts sont en réalité des composites alumine/air. La permittivité relative de l'air est 1,005, celle de l'alumine est plus élevée, proche de 10 ; la permittivité relative des dépôts est intermédiaire à celles de leurs deux constituants. Nous pouvons adopter la même démarche que dans le § IV.2.2 en modélisant le dépôt de capacité $C_d = \varepsilon_0 \varepsilon_{rd} S_d / d_d$, par l'association de deux condensateurs qui représentent l'alumine de capacité $C_a = \varepsilon_0 \varepsilon_{ra} S_a / d_a$, et l'air, de capacité $C_p = \varepsilon_0 \varepsilon_{rp} S_p / d_p$. Ces condensateurs peuvent être montés en série ou en parallèle.

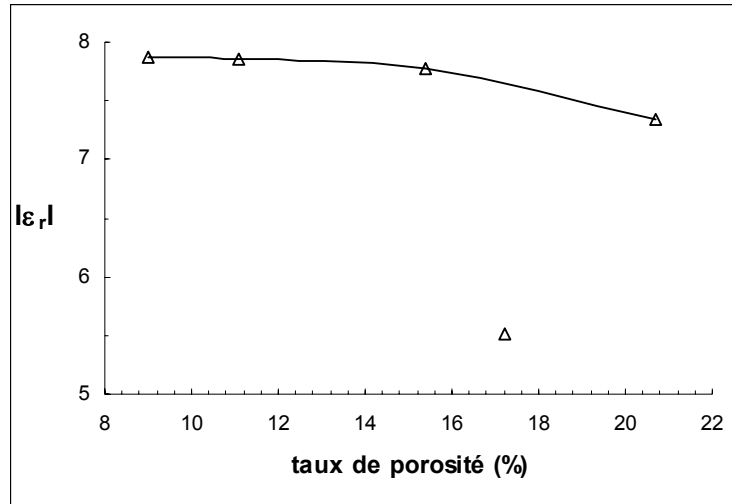


Figure IV.7 : Evolution de la permittivité ϵ_r des dépôts en fonction du taux de porosité.

IV.3.1.2. Montage en série

Le dépôt est modélisé par une superposition de deux couches (Figure IV.8).

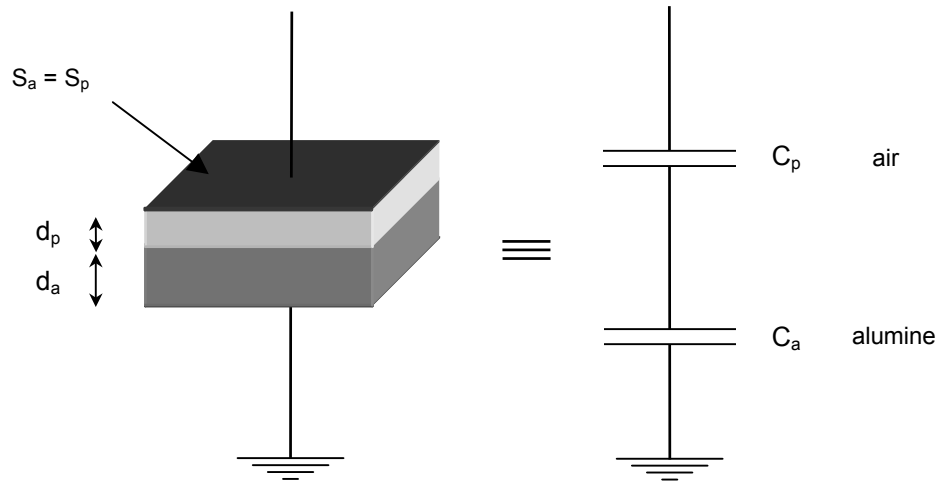


Figure IV.8 : Condensateur à double couche et circuit équivalent

Dans ce cas nous avons :

$$S_d = S_a = S_p \quad ; \quad d_a = (1-x) d_d \quad \text{et} \quad d_p = x d_d \quad ; \quad C_d = \frac{C_a C_p}{C_a + C_p}$$

d'où :

Équation IV.4 :

$$\epsilon_{rd} = \frac{\epsilon_{ra} \epsilon_{rp}}{\epsilon_{ra} x + \epsilon_{rp} (1-x)}$$

IV.3.1.3. *Montage en parallèle*

Le dépôt est modélisé par une juxtaposition de deux éléments (Figure IV.5).

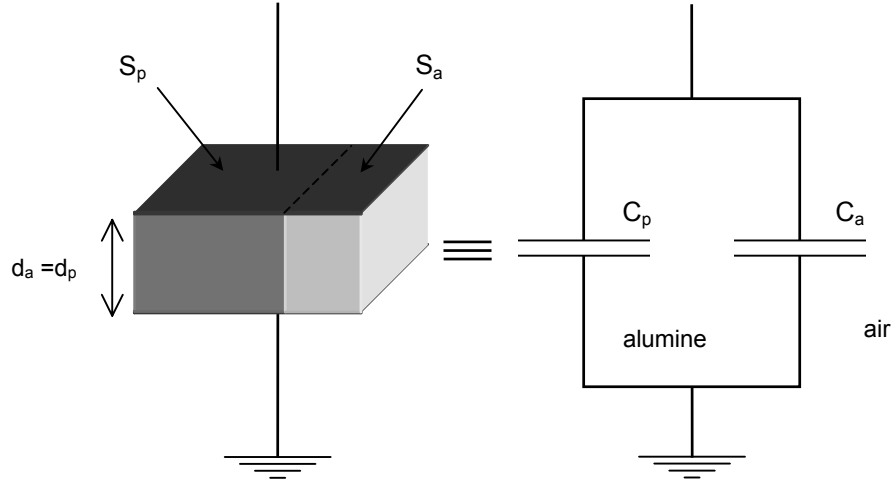


Figure IV.9 : Condensateur à deux éléments juxtaposés et circuit équivalent.

Dans ce cas nous avons :

$$d_d = d_a = d_p \quad ; \quad S_a = (1-x) S_d \quad \text{et} \quad S_p = x S_d \quad ; \quad C_d = C_a + C_p$$

d'où :

Équation IV.5 :

$$\boxed{\varepsilon_{rd} = (1-x) \varepsilon_{ra} + x \varepsilon_{rp}}$$

IV.3.1.4. *Discussion*

Aucun des calculs de ε_{ra} et ε_{rp} à partir, soit de l'Équation IV.4, pour le modèle « condensateurs en série », soit de l'Équation IV.5, pour le modèle « condensateurs en parallèle », ne donne de valeur satisfaisante (la permittivité relative de l'alumine y serait comprise entre 8 et 9 et celle de l'air entre 3 et 5). Aucun des deux modèles ne reflète seul le comportement du dépôt. Celui-ci suit un comportement intermédiaire, ce qui intuitivement se comprend très bien : la porosité est à la fois constituée de couches et de colonnes d'air emprisonnée dans une matrice d'alumine. En prenant les valeurs disponibles dans la bibliographie ($\varepsilon_{ra} = 10$ et $\varepsilon_{rp} = 1$), il est possible de calculer la permittivité théorique du composite pour chaque modèle. Les valeurs expérimentales sont intermédiaires entre ces deux valeurs théoriques, le modèle « série » constituant la borne inférieure, dite borne harmonique, et le modèle « parallèle », la borne supérieure, dite arithmétique (Figure IV.10). Ces bornes ont

été introduites pour la première fois par O. WIENER [WIE 12]. Nous pouvons définir la fraction F du matériau qui suit un comportement de type « série » et sa complémentaire (1-F) qui suit un comportement de type « parallèle » :

Équation IV.6 :
$$\varepsilon_{r \text{ mesuré}} = F \varepsilon_{r \text{ série}} + (1-F) \varepsilon_{r \text{ parallèle}}$$

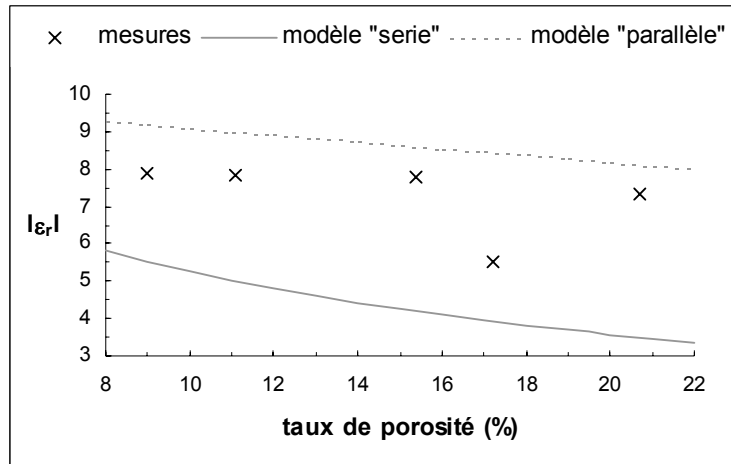


Figure IV.10 : Effet de la porosité sur la permittivité ε_r . Points expérimentaux et lois de Wiener (modèles de circuits équivalents avec deux condensateurs montés en « série » ou en « parallèle »).

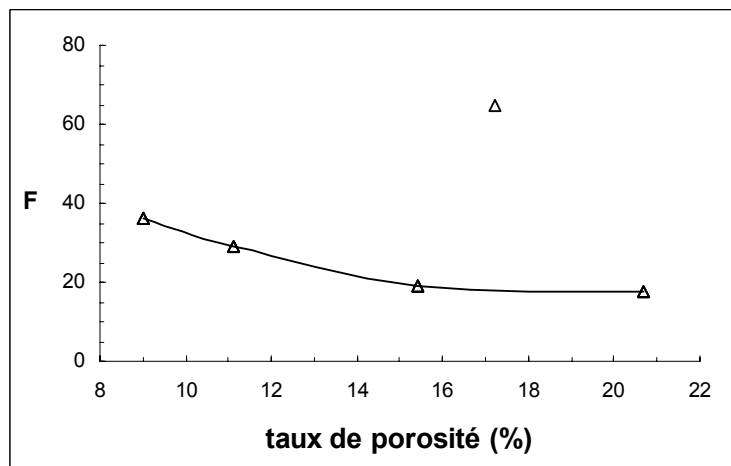


Figure IV.11 : Evolution de la fraction F de matériau modélisé par les condensateurs en série, en fonction du taux de porosité.

Les dépôts ont majoritairement une permittivité qui suit le modèle du type « condensateurs en parallèle » ($15 \% < F < 40 \%$). Plus le dépôt est poreux, plus F est faible (Figure IV.11). En effet, plus le dépôt est poreux, plus l'interconnexion de la porosité est grande et plus la porosité peut constituer des colonnes d'air traversant une grande épaisseur de dépôt. En

revanche, lorsque le taux de porosité est faible, les pores et les fissures sont faiblement interconnectés. Ils constituent des obstacles au milieu des colonnes d'alumine et se modélisent par une couche d'air s'intercalant dans le condensateur. Un des échantillons présente une permittivité qui suit le modèle « condensateurs en série » ($F = 65\%$: Figure IV.11) : il s'agit du dépôt de la poudre fine d'alumine Al_2O_3 [-12 +2 μm]. Celui-ci contient peu de pores, sa porosité est très majoritairement constituée de fissures interlamellaires. Celles-ci forment des couches d'air, parallèles au plan du condensateur, au milieu de l'alumine (Tableau IV.1 p.124). Cette même influence des fissures interlamellaires sur ϵ_r a été observée par A. KULKARNI *et al.* ([KUL 00]) qui a présenté un dépôt d'alumine réalisé par projection HVOF avec une permittivité plus faible que celle d'un dépôt deux fois plus poreux réalisé par projection plasma. Cette différence étant expliquée par la forme très anisotrope des pores, en couches parallèles au plan du dépôt.

IV.3.2. Mesures d'impédance en milieu liquide

Ici, la conduction du courant n'est plus assurée par le déplacement des électrons mais par la migration des ions dans la solution. Le liquide a imprégné la porosité ouverte du dépôt. Ceci nous a permis de caractériser la réponse de la solution, du dépôt, de sa porosité et du substrat métallique. Cette technique est décrite en Annexe II.

IV.3.2.1. Mesures

Les six types de dépôts ont été immergés dans une solution conductrice de NaCl (0,51 mol.l⁻¹, 3 % en masse) pendant environ 10 minutes. Ces échantillons sont enrobés dans du silicone de manière à ce que la solution ne puisse voir que la surface du dépôt. Ils ont été intégrés dans le montage à trois électrodes décrit dans le § II.4.3.1 p.87. Il a été possible de mesurer le potentiel libre de l'électrode revêtue en mesurant la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Elle s'est stabilisée en quelques minutes à - 150 mV/ECS.

Un courant sinusoïdal d'amplitude 0,1 mA et de fréquence décroissant de 65 kHz à 10 mHz a ensuite été superposé autour d'un courant nul, représentant les conditions de polarisation au potentiel libre, entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. La réponse de la cellule électrochimique est une tension déphasée par rapport au signal d'entrée et a été mesurée aux

bornes des électrodes de travail et de référence. On a pu ainsi déterminer l'impédance complexe Z et la visualiser dans le plan complexe sous la forme d'un diagramme de Nyquist. Les diagrammes obtenus ont tous la forme plus ou moins aplatie de la partie haute fréquence d'un arc de cercle (Figure IV.12a). Aux fréquences élevées, les parties imaginaires sont pratiquement nulles et les parties réelles ont des valeurs élevées (entre 60 et 300 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$). Lorsque l'on observe plus précisément le début de ces courbes pour les hautes fréquences, la fin d'un premier arc de cercle est mise en évidence (Figure IV.12b).

De nouvelles mesures ont été réalisées à plus hautes fréquences (entre 7 MHz et 25 kHz) avec le dépôt de la poudre d'alumine Al_2O_3 [-12 +2 μm] projetée en mode APS. La fin d'un premier demi-cercle apparaît sur le diagramme de Nyquist obtenu, devant l'arc de cercle précédemment observé (Figure IV.13). Les diagrammes complets comprendraient donc deux demi-cercles. Comme nous le verrons par la suite, seul le deuxième sera étudié ici.

Enfin, la conductivité de la solution a été mesurée en procédant de la même manière que précédemment mais en immergeant, à la place des substrats revêtus, un substrat sablé nu. Les valeurs obtenues donnent une impédance pratiquement exclusivement réelle $R_s = 15 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

cas:	poudre	plasma et distance de projection
1	[-25 +10 μm]	HPPS 22 kW; 130 mm
2	[-25 +10 μm]	HPPS 19 kW; 100 mm
3	[-25 +10 μm]	HPPS 12,5 kW; 130 mm
4	[-25 +10 μm]	APS; 130 mm
5	[-12 +2 μm]	APS; 130 mm
6	[-70 +20 μm]	APS; 130 mm

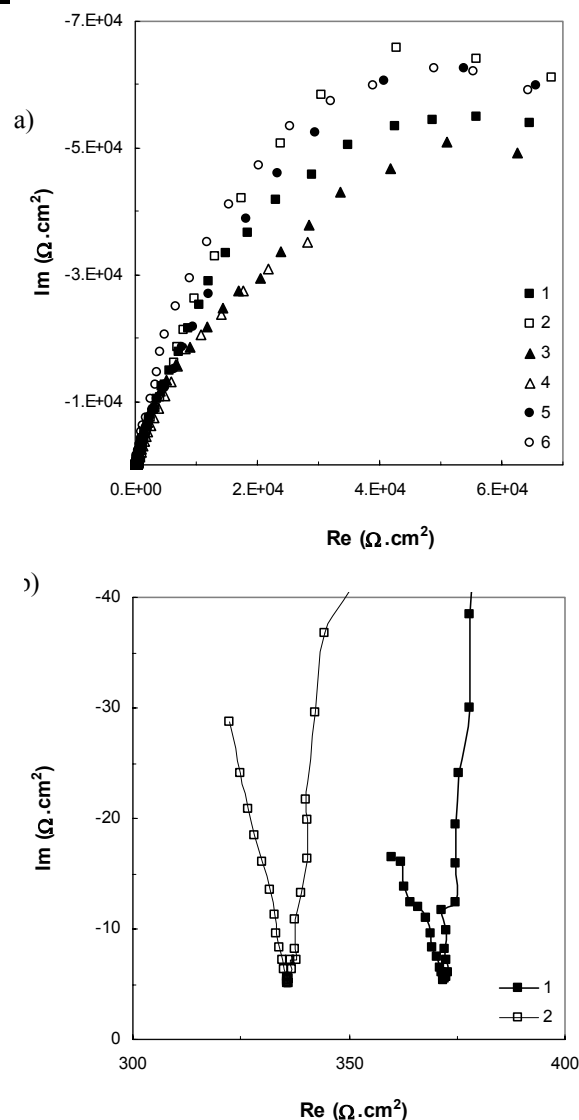


Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist des dépôts étudiés après immersion dans une solution de NaCl (3%) : a) courbes de 65 kHz à 10 mHz, b) exemples de début de courbes (cas 1 et 2) : de 65 kHz à environ 100 Hz.

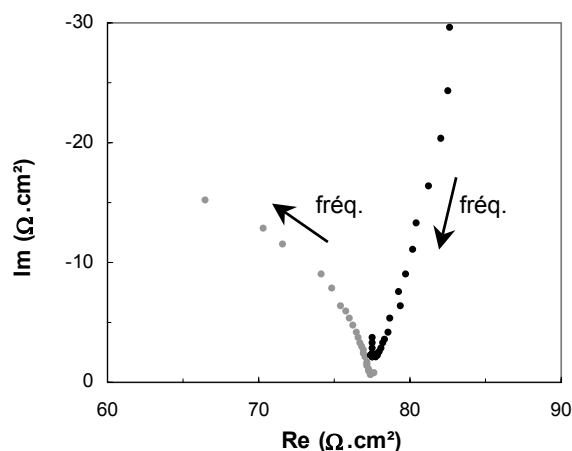


Figure IV.13 : Diagramme de Nyquist du dépôt APS de la poudre Al_2O_3 [-12 +2 μm] après immersion dans une solution de NaCl (3%) (en gris : mesures effectuées entre 7 MHz et 25 kHz ; en noir : mesures effectuées entre 65 kHz et 10 mHz).

IV.3.2.2. *Interprétation des diagrammes de Nyquist*

Une analyse à l'aide du logiciel « ZSimpWin » des premiers diagrammes obtenus aux fréquences 65 kHz à 10 mHz a permis de déterminer des circuits électroniques équivalents.

Afin d'obtenir des estimations de bonne qualité, il a été nécessaire de remplacer les capacités par des « éléments à phase constante » (CPE : « Constant Phase Element »), caractérisées par leur valeur Q et leur facteur de puissance n ($1 > n > 0$). L'impédance Z d'une CPE est donnée par :

$$\frac{1}{Z} = Q (j\omega)^n$$

Q est l'admittance ($1/|Z|$) lorsque $\omega = 1$ rad/s. La phase angulaire de l'impédance est indépendante de la fréquence et vaut $-(90 n)$ degrés (la droite en bleu sur la Figure IV.14). Lorsque $n = 1$, la CPE est une capacité pure : $Q = C$. Généralement, n reste proche de 1.

Ces CPE sont couramment introduites dans les circuits équivalents lorsqu'il existe des hétérogénéités dans les systèmes étudiés. Dans notre cas, une des explications possibles est la rugosité de l'électrode. W. H. MULDER *et al.* [MUL 90] ont montré que l'impédance interfaciale était modifiée selon un exposant $n = 1/(D-1)$ où D est la dimension fractale ($D = 2$ pour une surface lisse et $D = 3$ pour une surface très rugueuse, quasiment poreuse). Une autre explication pourrait être l'hétérogénéité des vitesses de réactions étant donné qu'elles ne se produisent qu'au fond de la porosité ouverte. Celle-ci présente en effet des formes et tailles très variées au sein d'un même dépôt. Enfin, la variation non négligeable des épaisseurs des dépôts plasma pourrait également justifier l'emploi de CPE.

Lorsque cette CPE est montée en parallèle avec une résistance, le diagramme de Nyquist montre un arc de cercle dont le centre n'est plus sur l'axe des $\text{Re}(Z)$ mais décalé d'un angle $(1-n) \times 90^\circ$ (le demi-cercle en rouge sur la Figure IV.14).

Le circuit équivalent le plus simple utilisé pour les métaux revêtus (cf. Annexe II) comprend la résistance du solvant R_s montée en série avec un ensemble constitué de la CPE Q_d et de la résistance R_d du dépôt montées en parallèle. La CPE Q_d modélise le dépôt avec sa porosité ouverte remplie d'eau ; elle dépend de l'épaisseur du dépôt et de sa constante diélectrique effective. La résistance électrique R_d modélise la conduction du courant à travers le dépôt par

le liquide présent dans la porosité ouverte. Le diagramme théorique de Nyquist pour ce type de circuit est un simple demi-cercle commençant aux fréquences élevées à R_s (Figure IV.16a).

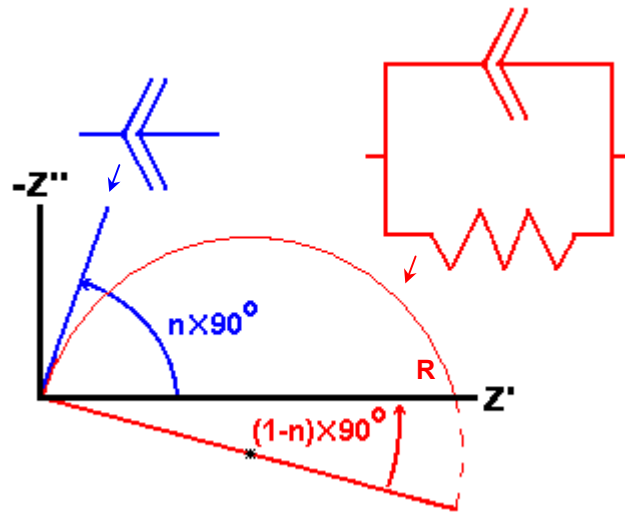


Figure IV.14 : diagramme de Nyquist pour une CPE seule (en bleu) et pour une CPE montée en parallèle avec une résistance R (en rouge).

Lorsque le liquide traverse complètement le dépôt et atteint le substrat métallique, des réactions électrochimiques peuvent se produire. Suivant ces réactions de corrosion, des composants supplémentaires peuvent être ajoutés derrière la résistance R_d du montage précédent. Une CPE de double couche Q_{dc} et une résistance R_{corr} montées en parallèles peuvent être introduites lorsqu'une réaction de corrosion se produit. Le diagramme théorique de Nyquist pour ce type de circuit est composé d'un premier demi-cercle correspondant au dépôt (qui dépend de R_d et Q_d) et qui commence aux fréquences élevées à R_s , suivi d'un deuxième demi-cercle correspondant à la réaction de corrosion (qui dépend de R_{corr} et Q_{dc}) (Figure IV.16b).

Ce dernier type de circuit correspond au diagramme complet de Nyquist que nous avons obtenu expérimentalement, avec un premier demi-cercle correspondant au dépôt, visible uniquement aux hautes fréquences ($f > 25$ kHz) et qui commence à $R_s = 15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, et le début du deuxième arc de cercle correspondant à la réaction de corrosion. Les dépôts, initialement d'un blanc immaculé, présentent ponctuellement des points de rouille, prouvant ainsi qu'il se produit des réactions électrochimiques à l'interface (Figure IV.15).

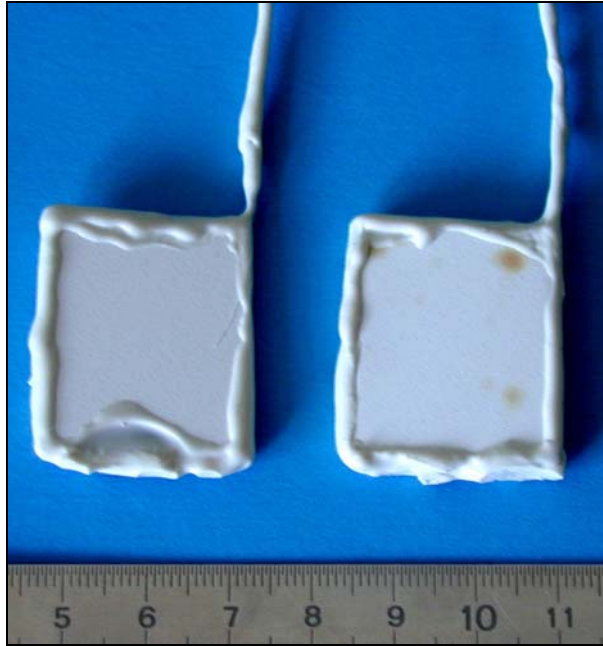


Figure IV.15 : Dépôts APS de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] sur des substrats en inox préparés pour des mesures d'impédance en immersion dans NaCl (3%) (à gauche : avant mesure ; à droite : après mesure).

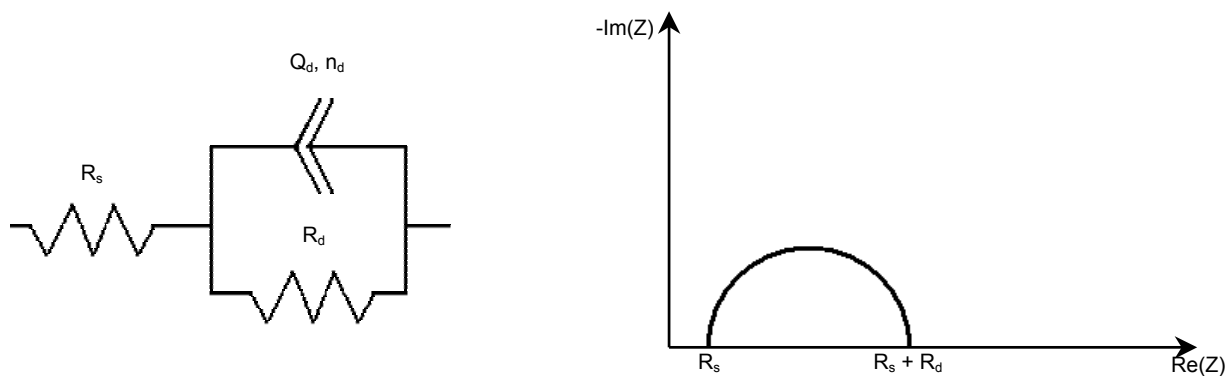
Plus la porosité est présente et interconnectée, plus les canaux « perforants », qui traversent le dépôt, sont nombreux. Plus la surface de contact entre la solution salée et le substrat métallique est étendue, plus les réactions de corrosion à l'interface le sont aussi. Ces réactions sont source de transferts de charges et donc de courant. Ce courant est modélisé par la résistance R_{corr} , il y a donc un lien étroit entre la porosité et cette résistance. Un substrat qui se corrode beaucoup donc revêtu par un dépôt riche en porosité « perforante », aura dans son modèle une résistance R_{corr} très faible. Le but de ces expériences n'étant pas de déterminer la permittivité effective du dépôt, nous ne nous intéresserons dans la suite qu'au second demi-cercle du diagramme de Nyquist.

Le modèle utilisé pour analyser les arcs de cercle de la Figure IV.12 comprend une résistance ($R_s + R_d$) montée en série avec une résistance R_{corr} et une CPE Q_{dc} , eux-mêmes montés en parallèles. Cela revient à négliger l'influence de la CPE Q_d aux faibles fréquences (Figure IV.16c). Leurs valeurs pour les six dépôts figurent dans le Tableau IV.3.

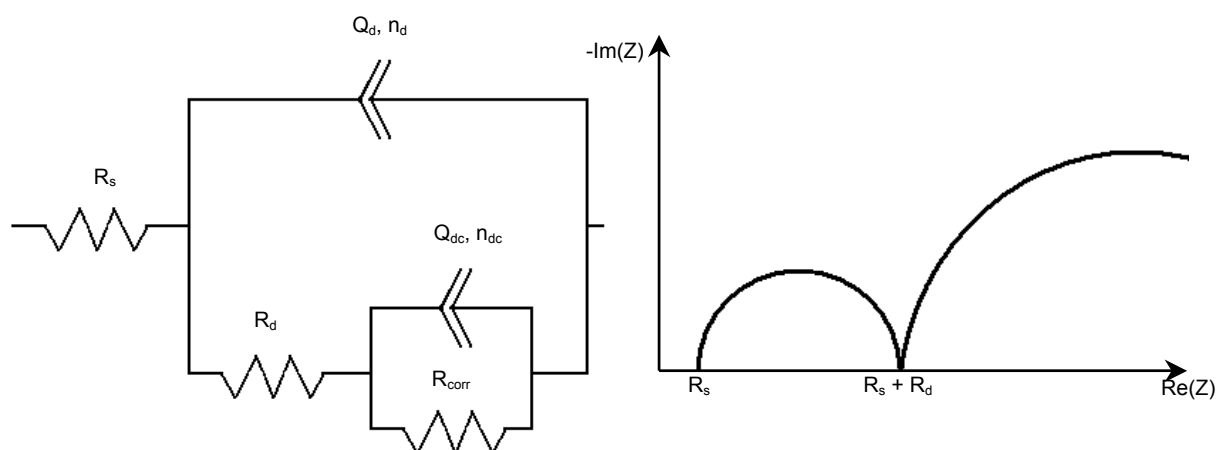
La valeur de R_d (en supposant que R_s est constante et égale à 15 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) varie d'un dépôt à l'autre. Elle dépend notamment de l'épaisseur du dépôt. On peut calculer la résistivité ρ_d du dépôt immergé en la divisant par l'épaisseur. Celle-ci semble décroître lorsque le taux de

porosité ouverte du dépôt augmente : l'eau salée présente dans les pores permet la conduction du courant à travers le dépôt (Figure IV.17a).

a)



b)



c)

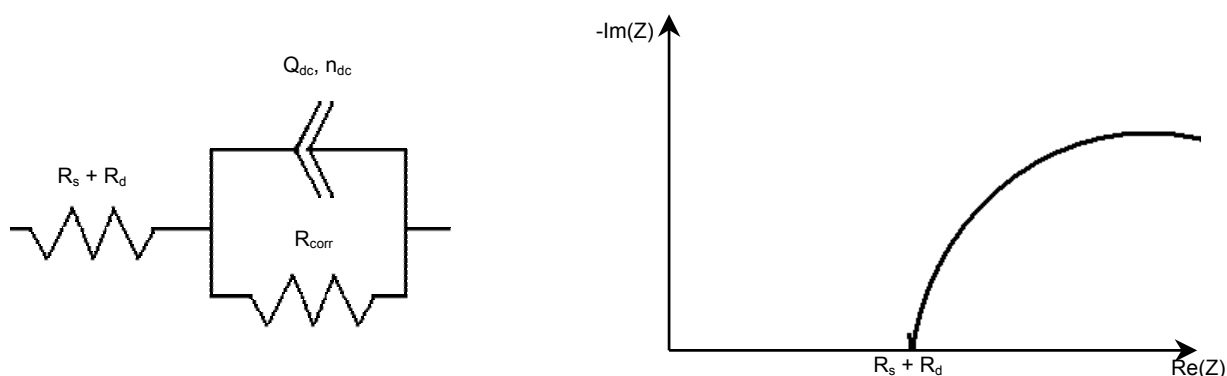


Figure IV.16 : Circuits équivalents (à gauche) et diagrammes de Nyquist (à droite) des substrats revêtus : a) sans réactions à l'interface, b) avec réaction de corrosion à l'interface, c) utilisés dans cette étude pour l'analyse des mesures d'impédances aux fréquences 65 kHz – 10 mHz.

Poudre	Plasma et distance de projection	$R_s + R_d (\Omega.cm^2)$	$Q_{dc} (S.s^n.cm^{-2})$	n_{dc}	$R_{corr} (\Omega.cm^2)$
[-25 +10 μm]	HPPS 22 kW 130 mm	364	$5,20.10^{-5}$	0,84	$1,59.10^5$
	HPPS 19 kW 100 mm	334	$8,30.10^{-5}$	0,85	$2,54.10^5$
	HPPS 12,5 kW 130 mm	64	$6,71.10^{-5}$	0,86	$1,11.10^5$
[-25 +10 μm]	APS 130 mm	252	$1,70.10^{-5}$	0,79	$1,41.10^5$
[-12 +2 μm]	APS 130 mm	77	$8,90.10^{-5}$	0,87	$1,62.10^5$
[-70 +20 μm]	APS 130 mm	235	$5,70.10^{-5}$	0,89	$1,71.10^5$

Tableau IV.3 : Valeurs des éléments des circuits équivalents des dépôts après 10 min. d'immersion.

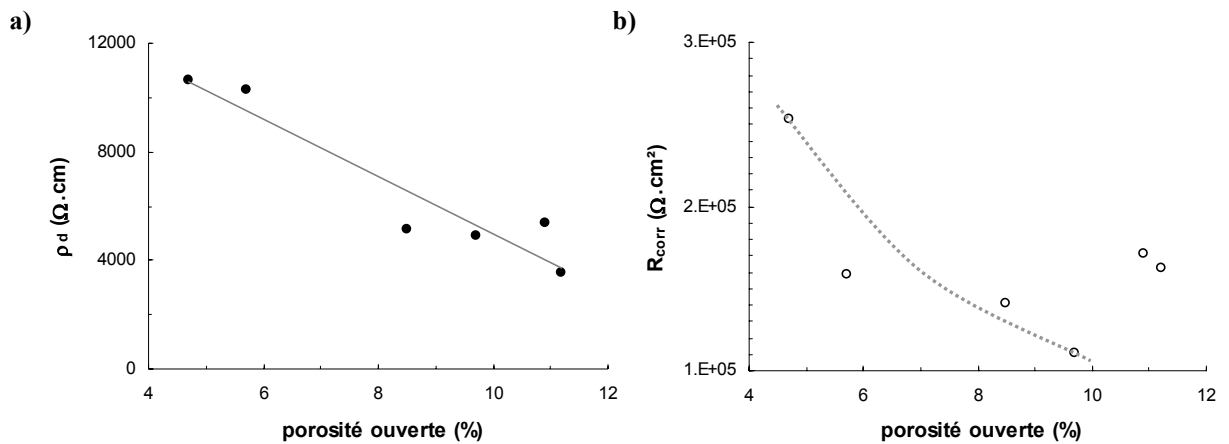


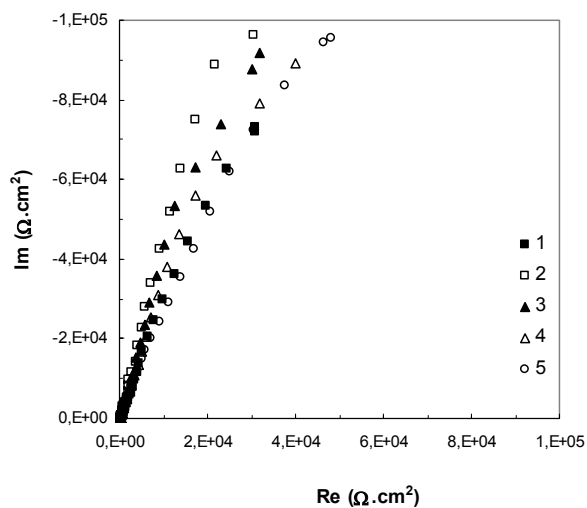
Figure IV.17 : Evolution de a) la résistivité du dépôt immergé ρ_d et b) R_{corr} , en fonction du taux de porosité ouverte.

De la même manière, la valeur de R_{corr} varie d'un dépôt à l'autre (Figure IV.17b). Le dépôt le plus dense, réalisé avec le plasma HPPS-19 kW (4,7% : Tableau IV.1), présente la valeur de R_{corr} la plus élevée (Tableau IV.3) : il se corrode peu. De même, un des dépôts les plus poreux, réalisé avec le plasma HPPS-12,5 kW, présente la valeur la plus faible : il se corrode beaucoup. Cela est renforcé par le fait qu'il était peu épais (dans notre cas 100 μm) : la porosité interconnectée a dans ce cas plus de chance d'être perforante. Pourtant, les dépôts

APS des poudres $\text{Al}_2\text{O}_3[-70 +20 \mu\text{m}]$ et $\text{Al}_2\text{O}_3[-12 +2 \mu\text{m}]$, bien que très poreux (respectivement 10,9 % et 11,2 % : Tableau IV.1), ont des valeurs de R_{corr} élevées. On peut l'expliquer par la présence de bulles d'air emprisonnées dans la porosité et qui ont empêché la solution d'atteindre et de corroder le substrat.

IV.3.2.3. Mesures après passage sous pression (imprégnation forcée)

Il est apparu dans les expériences précédentes que l'imprégnation de la porosité ouverte des dépôts par la solution conductrice n'était pas parfaite après environ 10 minutes d'immersion. Afin d'obtenir l'imprégnation la plus complète possible (mais aussi de voir comment ces dépôts se comporteraient lors d'un passage dans des conditions analogues à celles que l'on trouve au fond d'un puit de forage), cinq dépôts ont été plongés pendant 10 heures dans une enceinte au *Schlumberger Riboud Product Centre* de Clamart. Le dépôt APS de la poudre d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3[-12 +2 \mu\text{m}]$ n'a pu subir le même traitement à cause de problèmes techniques. L'enceinte étanche a été remplie d'eau à 1400 bar et 150°C. Ces dépôts sont ensuite restés dans l'eau jusqu'aux nouvelles mesures d'impédance. Celles-ci ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment.



avec :

Cas:	Poudre	Plasma et distance de projection
1	$[-25 +10 \mu\text{m}]$	HPPS 22 kW; 130 mm
2	$[-25 +10 \mu\text{m}]$	HPPS 19 kW; 100 mm
3	$[-25 +10 \mu\text{m}]$	HPPS 12,5 kW; 130 mm
4	$[-25 +10 \mu\text{m}]$	APS; 130 mm
5	$[-70 +20 \mu\text{m}]$	APS; 130 mm

Figure IV.18 : Diagrammes de Nyquist des dépôts plasma après imprégnation forcée par une solution de NaCl (3%).

Les diagrammes de Nyquist obtenus montrent à nouveaux des arcs de cercle (Figure IV.18). Ceux-ci sont situés au-dessus de ceux obtenus précédemment (Figure IV.19). Les circuits

équivalents ont été déterminés de même que dans le chapitre IV.3.2.2. Les nouvelles valeurs de $(R_s + R_d)$, Q_{dc} , n_{dc} et R_{corr} figurent dans le Tableau IV.4.

poudre	plasma et distance de projection	$R_s + R_d (\Omega.cm^2)$	$Q_{dc} (S.s^n.cm^{-2})$	n_{dc}	$R_{corr} (\Omega.cm^2)$
[-25 +10 μm]	HPPS 22 kW 130 mm	216	$1,12.10^{-4}$	0,80	$2,71.10^6$
	HPPS 19 kW 100 mm	203	$9,48.10^{-5}$	0,86	$6,61.10^6$
	HPPS 12,5 kW 130 mm	26	$1,08.10^{-4}$	0,85	$1,96.10^6$
	APS 130 mm	265	$1,49.10^{-4}$	0,85	$9,21.10^5$
[-70 +20 μm]	APS 130 mm	179	$7,8610^{-5}$	0,84	$4,13.10^5$

Tableau IV.4 : Valeurs des éléments des circuits équivalents des dépôts après le passage en pression.

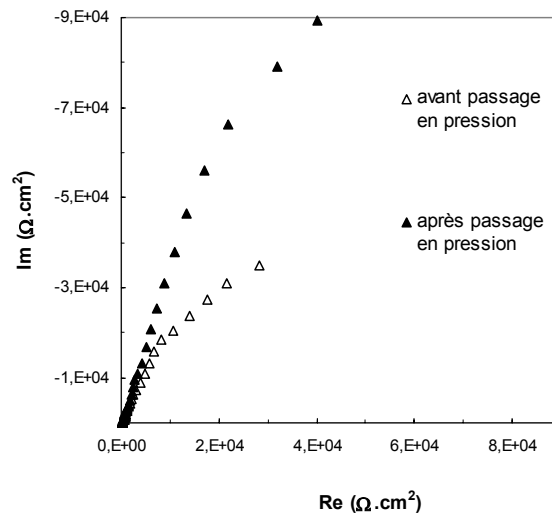


Figure IV.19 : Diagrammes de Nyquist du dépôt de Al_2O_3 [-25 +10 μm] projeté en APS, immergé dans une solution de NaCl (3%) avant et après passage sous pression.

A nouveau, la valeur de R_d (en supposant toujours que R_s est constante et égale à $15 \Omega.cm^2$) varie d'un dépôt à l'autre. La résistivité du dépôt immergé ρ_d décroît lorsque le taux de porosité ouverte du dépôt augmente. Elle est inférieure à celle obtenue par simple immersion, notamment pour les dépôts les plus denses qui sont aussi les plus difficiles à imprégner. La pression a permis à l'eau de mieux pénétrer dans les pores : le dépôt est devenu encore moins isolant (Figure IV.20a).

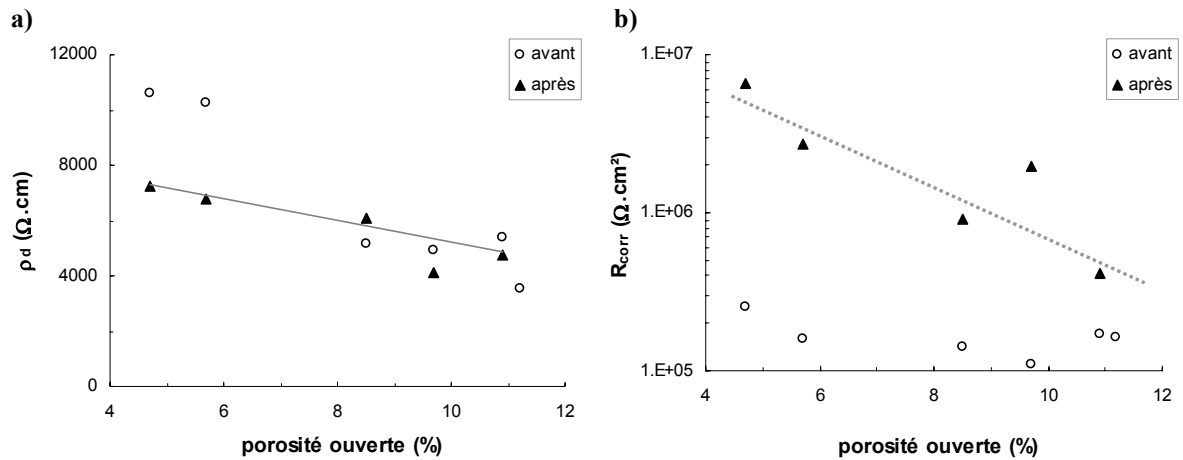


Figure IV.20 : Evolution de a) la résistivité du dépôt immergé ρ_d et b) R_{corr} , en fonction du taux de porosité ouverte avant et après passage en pression.

Là encore, la valeur de R_{corr} diminue lorsque le taux de porosité ouverte augmente (Figure IV.20b). Le dépôt APS de la poudre Al_2O_3 [-70 +20 μm] très poreux présente bien une valeur de R_{corr} faible : l'eau a pu pénétrer jusqu'au fond des pores et corroder le substrat. Cependant, les valeurs de R_{corr} obtenues après le passage en pression sont plus élevées qu'après une simple immersion : ceci signifie que les dépôts se corrodent moins après avoir été immergés à 150°C et 1400 bar. Deux explications sont envisageables :

- soit le fond de la porosité s'est bouché au niveau de l'interface, limitant ainsi les réactions électrochimiques. Un colmatage de l'alumine (Al_2O_3 devient $\text{Al}(\text{OH})_3$ à 100°C : [SEG 68] [YAF 90]) ou un bouchage par les résidus de corrosion sont envisageables, bien que non détectés lors de l'observation en microscopie optique d'une coupe d'un de ces dépôts.
- soit une couche protectrice s'est formée à la surface du substrat comme les aciers inoxydables s'y prêtent tout particulièrement [LAC 90].

Certains essais supplémentaires, que nous n'avons pu mener faute de temps ou qui sortent en partie du cadre de cette thèse, permettraient de confirmer l'une ou l'autre de ces hypothèses. Une mesure sur un substrat nu ayant subi un passage en pression permettrait de montrer si l'acier inoxydable forme une couche protectrice. L'utilisation d'un substrat qui n'est pas susceptible de le faire (comme un simple acier au carbone ou même du fer pur) permettrait de révéler de manière plus nette l'influence de la porosité sur la réaction de corrosion. Enfin, les tâches de rouille visibles sur les dépôts montrent qu'il y a des hétérogénéités dans le

phénomène de corrosion. Des réactions de corrosion caverneuse ou de piquûration peuvent se produire au fond de macrofissures, et ainsi fausser les mesures d'impédance : une étude statistique menée sur plusieurs dépôts identiques permettrait l'obtention de valeurs plus fiables.

IV.3.2.4. Conclusion

Les mesures d'impédances de dépôts immergés dans une solution conductrice ont montré qu'une simple immersion ne permettait pas une imprégnation complète de la porosité des dépôts les plus denses. Celle-ci doit être forcée par un passage sous pression. Une baisse de la résistance du dépôt peut alors être observée. En outre, plus le taux de porosité ouverte est élevé, plus cette résistance est faible. Il en va de même pour la réaction de corrosion : plus le dépôt est poreux, plus il se corrode. Cependant, les substrats se sont corrodés dans tous les cas : le gain de densité qu'offre le procédé HPPS ne permet pas un gain important vis-à-vis de la protection contre la corrosion. Non imprégné, et même s'il est très dense, un dépôt plasma en alumine ne peut protéger efficacement son substrat contre la corrosion.

IV.4. Mesures SEMME

Cette méthode utilise le canon à électrons d'un MEB pour injecter des charges dans un matériau diélectrique. Les électrons incidents, dits primaires, sont très énergétiques, pénètrent en profondeur dans l'isolant et perdent de l'énergie en générant des paires électrons-trous. La densité de charges est essentiellement constituée d'électrons car leur durée de vie est supérieure à celle des trous. Les électrons secondaires générés au voisinage de la surface peuvent soit être émis dans le vide, soit rester dans le matériau avec les électrons primaires, augmentant ainsi la densité de charges à la surface du matériau. Le potentiel de surface est alors négatif. La face arrière de l'échantillon étant reliée à la masse, il est possible de mesurer un courant de masse. Plus ce courant est élevé, plus les charges en surface sont nombreuses.

Dans notre matériau isolant, le mouvement des électrons est très limité et consiste en un déplacement plus ou moins facile des électrons d'un piège à un autre. Ces pièges sont les défauts cristallins (dislocations, joints de grains), les pores et les fissures. De cette capacité de mouvement des électrons, influencée par la microstructure du dépôt, dépend le comportement

global du matériau sollicité électriquement. Les microstructures étant très anisotropes, le comportement des six types de dépôts a été étudié à l'aide d'injections de 500 pC faites dans deux directions perpendiculaires : en surface et sur coupe.

Pour chaque cas, les caractéristiques suivantes ont été mesurées :

- Q_m : quantité de charges d'influence (intégrale du courant de masse pendant l'injection),
- t_r : temps avant la première relaxation,
- Q_l : quantité de charges limite (intégrale du courant de masse jusqu'à t_r),
- Q_p : quantité de charges piégées au point d'impact du faisceau (obtenue par la mesure de la taille du miroir , à basse tension après l'injection), le rapport Q_p/Q_m donne le rendement de piégeage.

Dans la plupart des cas étudiés ici, les courbes $I = f(t)$ présentent de nombreuses relaxations brutales ; leurs détections par les oscilloscopes ont été incomplètes et n'ont pas permis d'intégrer le courant de masse durant l'injection et ainsi de connaître précisément Q_m . Seuls Q_l et t_r ont alors pu être déterminés avec précision.

IV.4.1. Injections en surface

Les surfaces des dépôts étudiés sont brutes de projection et présentent une rugosité de quelques microns. La taille de la zone analysée choisie (30 μm de diamètre) est assez grande pour permettre de moyenner la réponse du matériau mais aussi d'injecter une densité de charges suffisamment grande pour remplir, en partie, les pièges que constitue la porosité.

Les caractéristiques de ces injections figurent dans le Tableau IV.5. Tous les dépôts ont piégé des charges : la présence d'un miroir (défini dans le Chapitre II p.91) dans tous les cas étudiés, indique que, même après le relarguage lors des relaxations, des charges ont été stabilisées au lieu d'impact du faisceau. Ces miroirs, plus ou moins stables et plus ou moins déformés par la rugosité de surface, ont pu être mesurés et ont permis de déterminer les quantités de charges restées piégées après l'injection Q_p .

poudre Al_2O_3	plasma	Q_m (pC)	% injections avec relaxations	Q_i (pC)	t_r (ms)	Q_p (pC)	Q_p/Q_m (%)
[-25 +10 μm]	HPPS-22 kW	138	90	70 ± 10	34 ± 5	54 ± 6	43
	HPPS-19 kW	117 ± 11	30	91 ± 13	46 ± 3	59 ± 6	51 ± 5
	HPPS-12,5 kW	112 ± 18	50	29 ± 7	12 ± 4	28 ± 6	22 ± 6
	APS	105	90	54 ± 7	27 ± 6	63 ± 14	57
[-12 +2 μm]	APS	81 ± 19	70	20 ± 7	10 ± 4	29 ± 10	33 ± 9
[-70 +20 μm]	APS	96 ± 8	50	86 ± 26	57 ± 13	48 ± 17	46 ± 11

Tableau IV.5 : Mesures caractéristiques des injections et des miroirs en surface de dépôts plasma.

IV.4.1.1. Etude du courant de masse

Les courbes de courant de masse caractérisent le comportement des charges au sein du matériau isolant. Elles permettent d'identifier en fonction de la microstructure les différents mécanismes d'autorégulation du piégeage des charges face à l'injection de charges. Ces mécanismes résultent des interactions du potentiel de surface et du champ électrique interne avec les électrons incidents et les charges distribuées dans l'isolant.

Du dépôt le plus dense au dépôt le plus poreux :

a) Dépôt obtenu avec le plasma HPPS-19 kW

Nous avons obtenu des courbes typiques comprenant trois phases (Figure IV.21) indiquant que cette microstructure a accepté une grande quantité de charges [MEY 03].

Lors de la première phase (phase A), la courbe de courant de masse indique un blocage très rapide des électrons incidents dès les premiers instants de l'injection. Les électrons secondaires émis ont été très nombreux. Ils ont contribué à augmenter rapidement le potentiel de surface généré par le piégeage de charges sous la surface irradiée. Ce potentiel de surface a ralenti les électrons incidents suivants. Les forces électrostatiques répulsives ont alors diminué l'énergie et donc la profondeur de pénétration des électrons incidents. Les électrons secondaires ont alors été générés en quantité moindre. Ils ont également été générés plus près de la surface où ils sont susceptibles d'être éjectés plus facilement dans le vide, ce qui a eu

pour conséquence de diminuer la densité de charges dans le matériau. Le courant de masse a alors décru rapidement.

Dans la phase B, jusqu'à 40 ms environ, l'intensité a diminué lentement. Il y a eu un ralentissement des électrons incidents avec une déviation de la trajectoire du faisceau par le potentiel de surface. Ceci a provoqué une défocalisation progressive du faisceau incident. L'injection s'est alors poursuivie seulement à la périphérie de la zone irradiée. L'angle d'incidence des électrons par rapport à la normale a augmenté. Leur profondeur de pénétration a diminué, ce qui a eu pour effet d'augmenter le rendement d'émission électronique secondaire vers le vide donc de diminuer le nombre de charges présentes en surface et a ainsi conduit à la décroissance du courant de masse.

Enfin, dans la phase C, le courant de masse a atteint une valeur asymptotique en fin d'injection qui peut être expliquée par un régime permanent résultant d'un équilibre des flux entre les charges injectées/générées et les charges qui diffusent hors du volume irradié. La densité de charges sous le faisceau incident et le potentiel de surface sont alors restés constants. Si l'énergie thermique a été suffisante, les charges ont successivement été piégées/dépiégées de sorte qu'elles se sont déplacées de piège en piège par sauts successifs. Cet écoulement de charges s'est effectué par les sites où la mobilité des électrons est la plus grande (la surface, les joints de grain, les interfaces, les fissures,...). Cette troisième phase montre que les électrons ont pu s'écouler correctement dans le matériau en ne provoquant pratiquement pas de relaxations (dans seulement 3 cas sur 10). Ce matériau peut bien accumuler les charges : il a conduit aux plus fortes valeurs de Q_1 (Tableau IV.5).

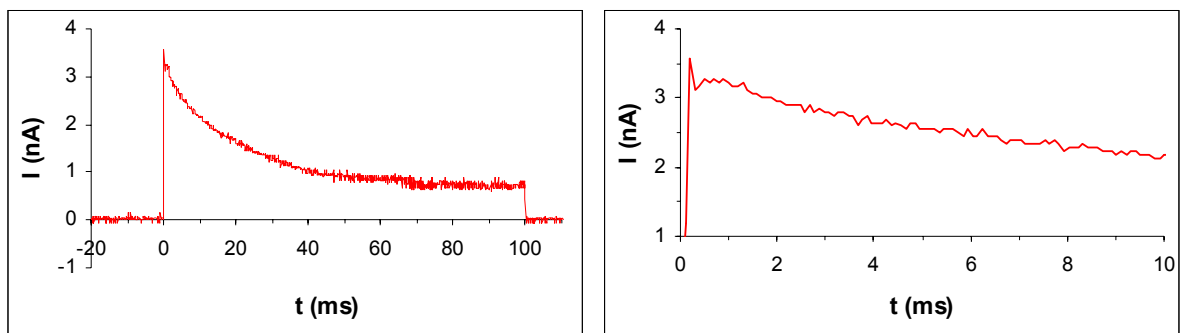


Figure IV.21 : Evolution du courant de masse lors de l'injection de 500 pC sur la surface du dépôt obtenu avec le plasma HPPS-19 kW (à droite, les 10 premières millisecondes).

b) Dépôt obtenu avec le plasma HPPS-22 kW

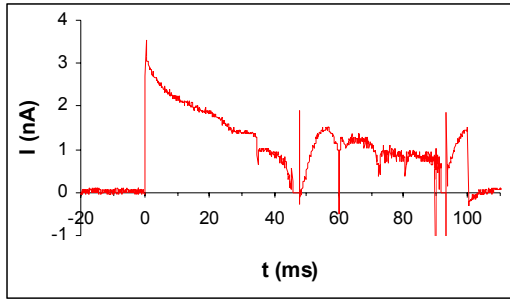


Figure IV.22 : Evolution du courant de masse lors de l'injection de 500 pC sur la surface du dépôt obtenu avec le plasma HPPS-22 kW.

L'injection des charges a conduit aux phases A et B du cas précédent puis à de multiples relaxations (dans 9 cas sur 10). Ne pouvant s'écouler, les charges ont créé dans le matériau un champ électrique supérieur au champ critique de dépiégeage. Elles ont été relarguées dans la chambre du MEB. Une dégradation très progressive des propriétés de stockage a été observée (Figure IV.22).

c) Dépôt APS avec la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm]

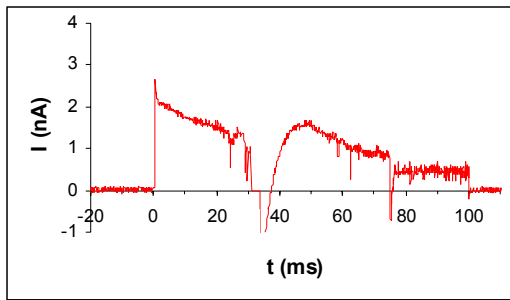


Figure IV.23 : Evolution du courant de masse lors de l'injection de 500 pC sur la surface du dépôt APS de la poudre [-25 +10 μm]

L'injection de charges a conduit ici dans un premier temps à une phase d'accumulation de charges (phases A et B) entrecoupée de relaxations et dans un deuxième temps, à une perte totale des propriétés de stockage du matériau qui s'est traduit par une suite de relaxations sans accumulation entre chaque (dans 9 cas sur 10) (Figure IV.23).

d) Dépôt APS avec la poudre Al_2O_3 [-12 +2 μm]

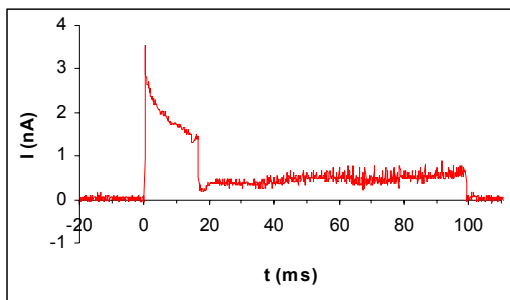


Figure IV.24 : Evolution du courant de masse lors de l'injection de 500 pC sur la surface du dépôt APS obtenu avec la poudre [-12 +2 μm].

L'injection des charges a conduit ici à une très brève période d'accumulation de charges (phases A et B) suivie d'une unique relaxation et d'une stabilisation à un faible courant (environ 500 pA) traduisant une perte des propriétés de stockage (dans 7 cas sur 10) (Figure IV.24).

e) Dépôt obtenu avec le plasma HPPS-12,5 kW

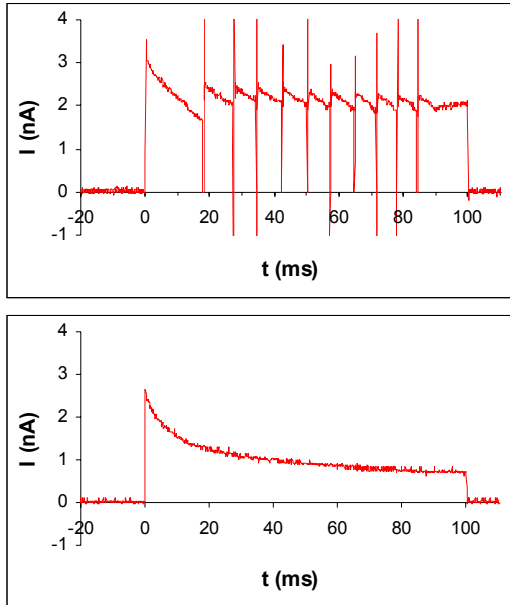


Figure IV.25 : Evolutions du courant de masse lors d'injections de 500 pC sur la surface du dépôt obtenu avec le plasma HPPS de 12,5 kW.

L'injection de charges a conduit ici, soit à une brève période d'accumulation suivie d'une ou plusieurs relaxations et d'une stabilisation à un fort courant de masse (environ 2000 pA) traduisant l'écoulement d'un grand nombre de charges non stabilisées hors du volume irradié (phase type C) ; soit à un écoulement des électrons dans le matériau sans relaxation (phases A, B et C) (dans 5 cas sur 10). Pour ce dépôt, les tailles des plus gros défauts (pores) et la taille de la zone analysée sont du même ordre de grandeur. Ceci conduit à une grande dispersion des résultats (avec ou sans relaxations). Dans tous les cas, le tracé du courant de masse montre une grande capacité à stocker les charges : les charges peuvent peut-être s'écouler le long des défauts tous interconnectés (Figure IV.25).

f) Dépôt APS avec la poudre Al_2O_3 [-70 +20 μm]

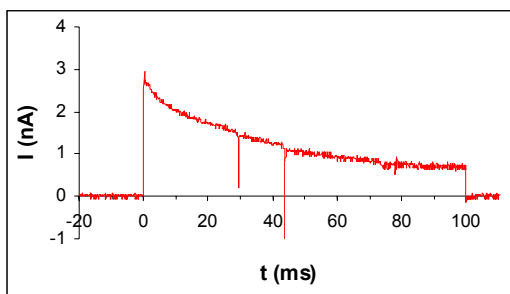


Figure IV.26 : Evolution du courant de masse lors de l'injection de 500 pC sur la surface du dépôt obtenu avec la poudre [-70 +20 μm] en mode APS.

Bien que très poreux, ce dépôt présente un comportement proche de ceux des dépôts très denses obtenus avec les plasmas HPPS de 19 et 22 kW, avec phase d'accumulation de charges sans relaxations (dans 5 cas sur 10) ou avec quelques rares relaxations (Figure IV.26).

En analysant la première partie des courbes avant la première relaxation, seul $I_{\max}$ varie, la vitesse de décroissance du courant est sensiblement la même (Figure IV.27). Cela pourrait indiquer que les phases A et B seraient toutes équivalentes et que la microstructure n'influencerait que la phase C de l'écoulement des charges hors du volume irradié.

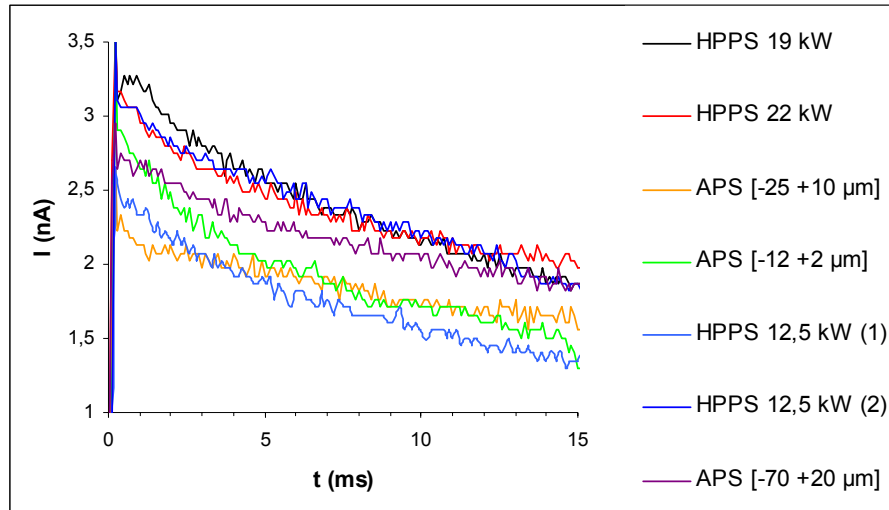


Figure IV.27 : Evolution du courant de masse lors des premières millisecondes de l'injection de 500 pC sur la surface des dépôts.

Dans les 5 premiers cas, plus le dépôt est poreux (pores et fissures) moins le matériau peut accumuler de charges sans relaxer et plus sa capacité de stockage semble se détériorer rapidement. En effet, les valeurs de Q_1 (et de t_r) diminuent lorsque la porosité augmente (Figure IV.28).

La poudre fine $\text{Al}_2\text{O}_3[-12 +2 \mu\text{m}]$ projetée donne un dépôt avec peu de pores (3,3 %). Ses valeurs de Q_1 et t_r sont pourtant très faibles et relativement proches de celles du dépôt très poreux projeté avec le moins puissant des plasmas HPPS (plasma à 12,5 kW ; 7,0 % en volume occupé par les pores). Il est très fissuré : leur niveau de porosité global est ainsi assez semblable. Les fissures influent donc sur le stockage des charges dans le dépôt.

L'évolution de Q_1 en fonction du taux de fissuration globale semble montrer qu'en règle générale plus le dépôt est fissuré moins le matériau peut accumuler de charges (Figure IV.29). Plus précisément, plus les contacts entre les lamelles sont imparfaits plus Q_1 est faible (Figure IV.30a). Ces défauts perpendiculaires au sens d'injection des électrons peuvent empêcher leur diffusion en profondeur dans le matériau et ainsi limiter les capacités de stockage du

dépôt. Inversement, plus le dépôt contient de fissures perpendiculaires au substrat, plus Q_i est élevé (Figure IV.30b). Ces défauts parallèles au sens d'injection des électrons pourraient constituer des chemins de diffusion préférentiels pour les électrons, augmentant la capacité de stockage de charges du dépôt.

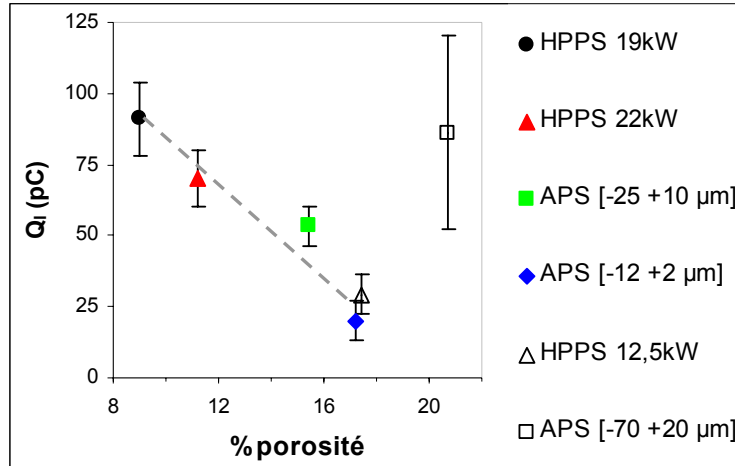


Figure IV.28 : Evolution de Q_i en fonction du taux de porosité

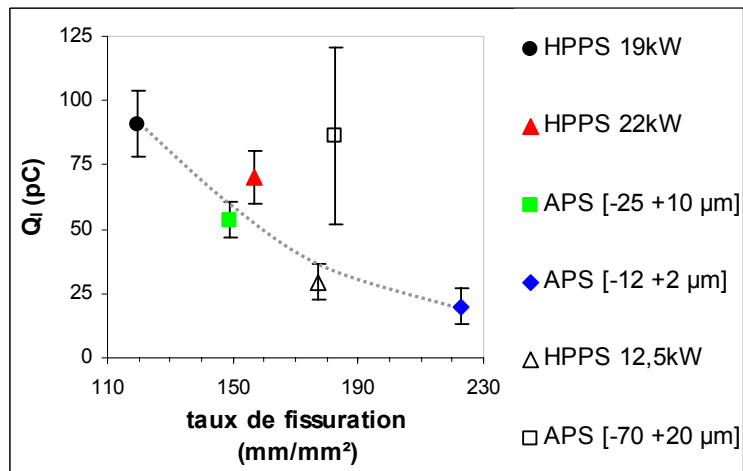


Figure IV.29 : Evolution de Q_i en fonction du taux de fissuration

Le rôle des pores ne peut cependant pas être négligé. La poudre $Al_2O_3[-25 +10 \mu m]$ projeté avec le plasma HPPS-22 kW donne un dépôt légèrement plus fissuré que lorsqu'elle est projetée en APS. Pourtant, sa valeur de Q_i du premier est plus élevée (Figure IV.30) : il accumule mieux les charges car il possède moins de pores (2,4 % au lieu de 3,7 %).

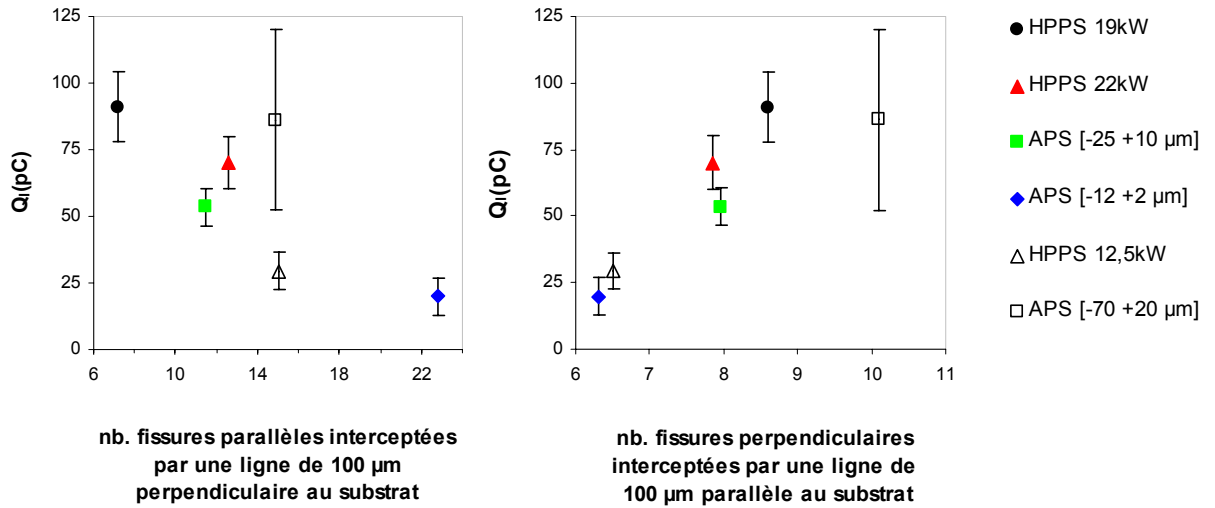


Figure IV.30 : Evolution de Q_l en fonction du taux de fissuration inter-lamellaire à gauche et intra-lamellaire à droite

IV.4.1.2. Etudes des miroirs

Après chaque injection, une observation à basse tension (V) de la zone irradiée, révèle un miroir. Ceux-ci restent stables jusqu'à une tension de 2 ou 3 kV. Au-delà, le champ créé par les électrons piégés dans le matériau n'est plus suffisant pour repousser les électrons incidents. Jusqu'à une tension de lecture d'environ 600 V, le rapport $1/d$, où d est le diamètre apparent de la sortie de colonne, suit une loi de proportionnalité avec la tension de lecture (Équation IV.7) et permet le calcul de la quantité de charges piégées sous le faisceau Q_p . Ensuite le miroir s'étire et se déforme plus ou moins suivant la rugosité de la surface (Figure IV.31). Puis la pente de $1/d = f(V)$ décroît, indiquant que les charges restent plutôt localisées en surface [ATT 00].

Équation IV.7 :

$$\frac{1}{d} = \frac{4L}{d'} \cdot \frac{2\pi \cdot \epsilon_0 (\epsilon_r + 1)}{K(h) \cdot Q_p} \cdot V$$

- d : mesure du diamètre de la sortie de colonne,
- d' : diamètre réel de la sortie de colonne (5,3 mm),
- L : distance de travail (10 mm),
- $K(h)$: fonction dépendant uniquement de l'épaisseur h de l'échantillon [VAL 99]
 $K(h) = 0,724 + 0,289 \cdot \log(h)$
- Q_p : quantité de charges piégées sous le faisceau,
- V : tension de lecture.

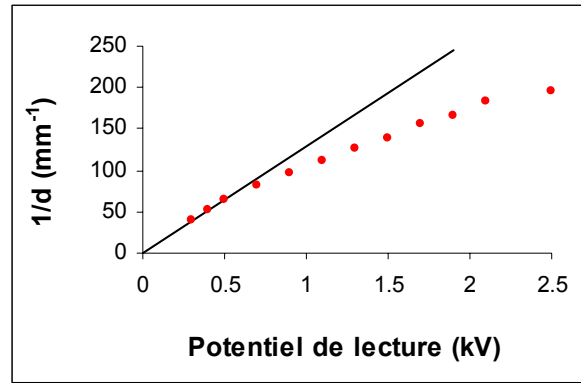


Figure IV.31 : Evolution du rapport 1/d en fonction du potentiel de lecture après injection de 500 pC sur la surface du dépôt obtenu avec le plasma HPPS de 22 kW.

Les mesures de Q_p confirment les observations précédentes ; son évolution en fonction de la microstructure suit celle de Q_l : plus un matériau peut accumuler de charges (Q_l élevé), plus il y aura de charges restées piégées après l'injection (Q_p élevée).

Les rendements de piégeage Q_p/Q_m présentés dans le Tableau IV.5, lorsqu'ils ont pu être calculés (c'est à dire lorsque la mesure de Q_m est fiable, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de relaxations), sont inférieurs à 40 % pour les dépôts très majoritairement fissurés parallèlement au substrat (dépôt APS avec le poudre $Al_2O_3[-12 +2 \mu m]$ et dépôt HPPS-12,5 kW avec le poudre $Al_2O_3[-25 +10 \mu m]$), et supérieurs à 40 % pour les autres dépôts, qui ont avec des fissures perpendiculaires au substrat très nombreuses. Les fissures perpendiculaires à l'injection (et donc parallèles au substrat) auraient donc tendance à disperser les charges alors les autres permettraient de les garder localisés proches du point d'impact et ainsi de créer un effet miroir intense. Afin de montrer plus clairement les effets de l'anisotropie de la fissuration sur le comportement des charges injectées, des injections ont été effectuées sur des coupes et comparées à celles effectuées en surface.

IV.4.2. Injections sur des coupes

Des dépôts obtenus avec les plasmas HPPS de 22 kW et 19 kW ont été coupés et polis jusqu'au drap chargé en pâte diamantée de 1 μm . Leurs dimensions étaient respectivement : $9 \times 23 \times 0,4 \text{ mm}^3$ et $9 \times 23 \times 0,2 \text{ mm}^3$.

Le dépôt réalisé avec le plasma HPPS-19kW a subi un recuit à 500°C pendant 1 heure afin d'éliminer les charges accumulées dans le dépôt lors du polissage. Bien qu'étant non magnétique, le substrat dévie malheureusement le faisceau rendant très difficile les injections dans la couche céramique. Une explication possible pourrait être l'apparition d'une aimantation du métal.

Le dépôt réalisé avec le plasma HPPS-22kW, délaminé au refroidissement juste après la projection, a subi lui aussi un recuit à 500°C pendant 1 heure. Ce recuit s'est avéré insuffisant pour évacuer les charges accumulées au polissage. Un deuxième recuit à 600°C a été effectué. Une visualisation à 300 V dans le MEB a été alors possible permettant ainsi d'effectuer les injections. Ces injections sur coupes ont pu être comparées à des injections en surface d'une même quantité de courant (Tableau IV.6).

échantillon	zone	Q_m (pC)	% injections avec relaxations	Q_l (pC)	t_r (ms)
HPPS-19kW	surface	117 ± 11	27	91 ± 13	46 ± 3
HPPS-19kW	coupe	-	100	109 ± 38	46 ± 14
HPPS-22kW	surface	138	90	70 ± 10	34 ± 5
HPPS-22kW	coupe	126 ± 26	20	68 ± 17	50 ± 17

Tableau IV.6 : Mesures caractéristiques des injections sur les coupes des dépôts.

IV.4.2.1. Etude du courant de masse

Les valeurs de Q_l et t_r sont sensiblement équivalentes quel que soit le sens d'injection (surface ou coupe) (Tableau IV.6). En revanche, les injections sur la coupe du dépôt HPPS-19kW et sur la surface du dépôt HPPS-22kW présentent presque toutes plusieurs relaxations alors que celles sur la surface du dépôt HPPS-19kW et sur la coupe du dépôt HPPS-22kW n'en présentent pratiquement pas (Figure IV.32 et Figure IV.33).

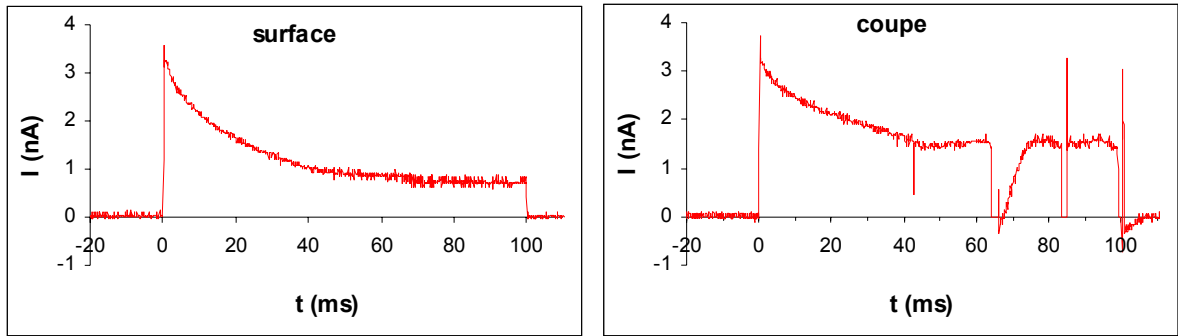


Figure IV.32 : Evolution du courant de masse lors d'injection de 500 pC sur la surface (à gauche) sur la coupe (à droite) du dépôt HPPS-19kW

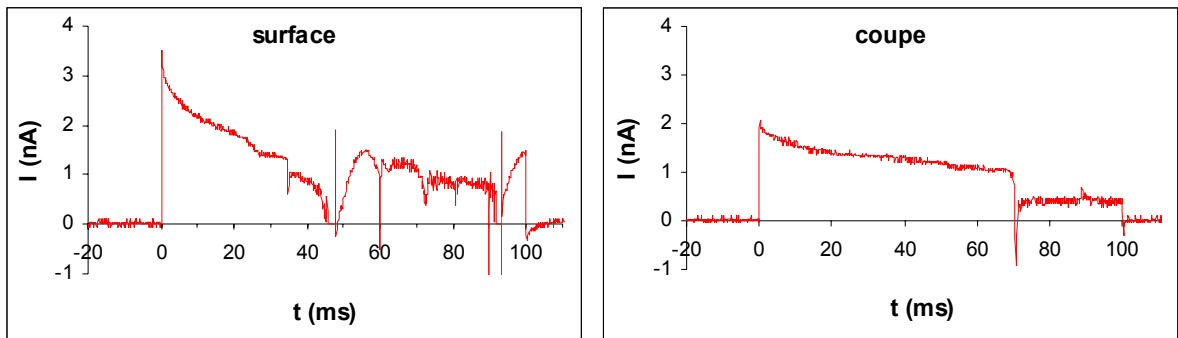


Figure IV.33 : Evolution du courant de masse lors d'injection de 500 pC sur la surface (à gauche) sur la coupe (à droite) du dépôt HPPS-22kW

IV.4.2.2. Observation des miroirs

La forme des miroirs change suivant le sens d'injection. En surface, les miroirs ont une forme plus au moins circulaire et se déforment de manière irrégulière suivant la rugosité du dépôt. En coupe, les miroirs s'étirent parallèlement au dépôt, c'est-à-dire dans le sens des lamelles (Figure IV.34).

L'anisotropie des coupes de dépôts entraîne une anisotropie du piégeage : la pente correspondant à d_1 est supérieure à celle de d_2 et donc Q_p selon d_1 est inférieur au Q_p selon d_2 (Figure IV.35). Les charges sont donc plus stabilisées/piégées selon d_2 : le miroir révèle où sont piégées les charges. Les électrons diffusent plus facilement selon d_2 au sein de la lamelle ou le long des interfaces interlamellaires. Ils sont, comme nous l'avons vu précédemment, piégés lorsqu'il leur faut traverser ces interfaces.

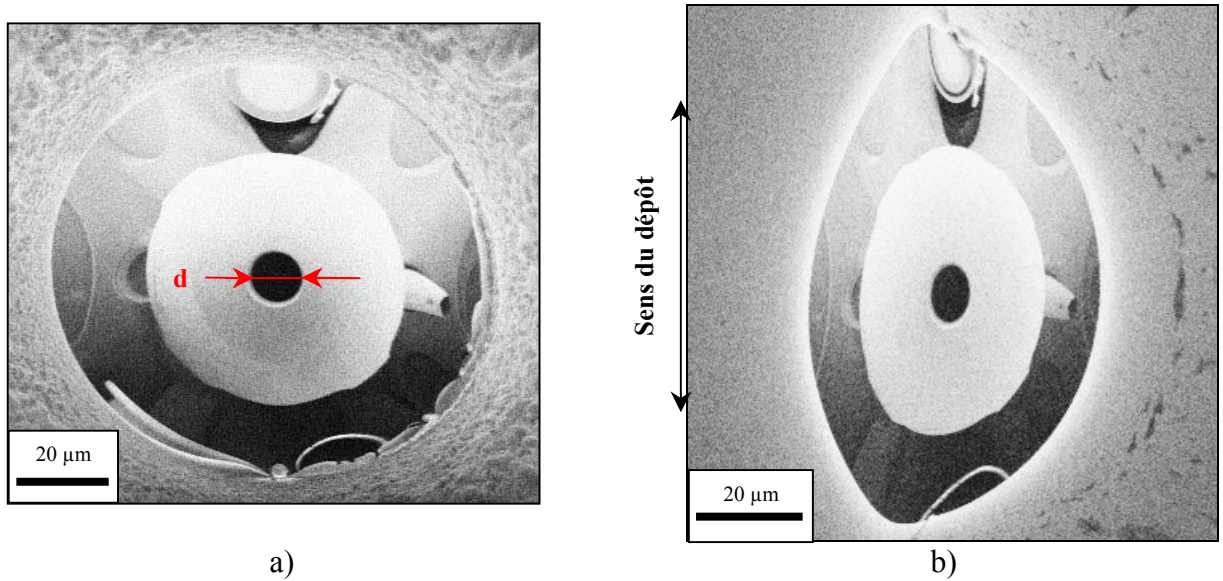


Figure IV.34 : Visualisation de miroirs à une tension de 700 V
a) après une injection en surface du dépôt HPPS-19kW (100 pC)
b) après une injection sur une coupe de dépôt HPPS-19kW (500 pC)

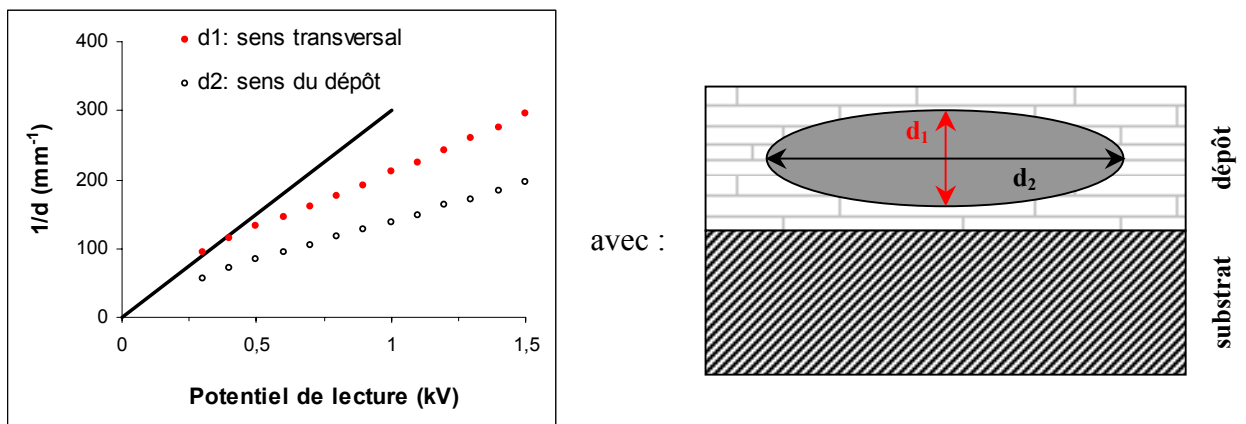


Figure IV.35 : Evolution de la taille (petit axe d_1 et grand axe d_2) apparente de la sortie de colonne en fonction du potentiel de lecture après injection de 500 pC sur la coupe du dépôt réalisé avec le plasma HPPS-19kW

Les miroirs des coupes du dépôt réalisés avec le plasma HPPS-22kW sont très grands, environ 40 fois plus grands qu'en surface et bien plus grands que l'échantillon lui-même. Cela tendrait à prouver que le recuit à 600°C n'a pas suffi à éliminer les charges déjà présentes dans le dépôt et que ces dernières empêchent de visualiser le miroir provoqué uniquement par les charges injectées puis piégées. Le fait que les valeurs de Q_m , Q_l et t_r soient équivalents quel que soit le sens d'injection et que les injections sur coupe présentent beaucoup moins de relaxations tendrait à prouver que ces charges déjà présentes dans le dépôt ne créent pas un

champ suffisant pour influencer l'injection d'électrons primaires très énergétiques (30 kV). Pour s'en assurer plusieurs essais à différents stade du polissage et du recuit (inférieur à 1100°C car l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deviendrait de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [BIA 96]) pourraient être réalisés. Il serait ainsi possible de confirmer que l'étape de polissage introduit bien des charges dans l'isolant et qu'un recuit permet (ou pas) de les évacuer.

IV.4.2.3. Discussion

La capacité globale d'accumulation de charges dans le matériau ne semble pas être affectée par le sens d'injection des électrons. En revanche, le nombre de relaxations au cours de l'injection varie de manière notable.

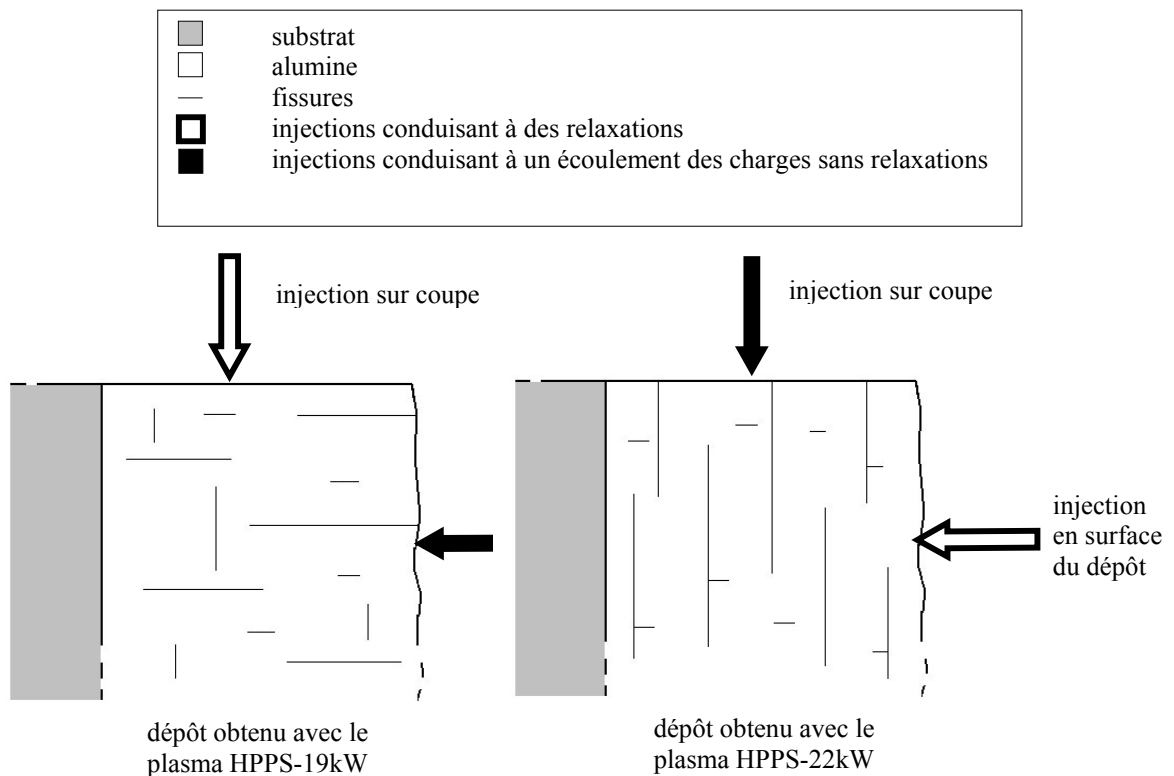


Figure IV.36 : Schéma des injections en surface et en coupe de dépôts.

Les deux dépôts ont, en effet, des comportements opposés. Or, leurs réseaux de fissures sont différents. Le dépôt réalisé avec le plasma HPPS-19kW est majoritairement fissuré perpendiculairement au substrat. Lorsque le sens d'injection est parallèle à ces fissures

(injection sur la surface), l'écoulement des électrons s'effectue facilement, ne générant pas de relaxations. Inversement, le dépôt réalisé avec le plasma HPPS-22kW est majoritairement fissuré parallèlement au substrat. Lorsque le sens d'injection est parallèle à ces fissures (injection sur la coupe), l'écoulement des électrons est là aussi progressif avec peu ou pas de relaxations. Lorsque le sens d'injection et le sens de la majorité des fissures sont parallèles, il y a écoulement régulier des électrons dans le dépôt (flèches pleines sur le schéma de la Figure IV.36). Lorsqu'au contraire, leurs sens sont perpendiculaires, les fissures s'opposent à l'écoulement des électrons conduisant ainsi à de nombreuses relaxations (flèches évidées sur le schéma de la Figure IV.36).

IV.4.3. Conclusion

La méthode SEMME a permis de mettre en évidence le rôle joué par les pores et les fissures dans l'écoulement de charges dans un dépôt plasma d'alumine.

Les défauts (pores et fissures) présents dans le dépôt constituent des pièges où peuvent s'accumuler les charges. Celles-ci s'évacuent dans le matériau lorsque celui-ci est dense ou lorsque les électrons rencontrent des fissures parallèles à leur sens d'écoulement qui, tel des courts-circuits, facilitent leur mouvement dans le dépôt. En revanche, ce mouvement est freiné par les fissures perpendiculaires au sens d'écoulement, qui constituent des barrières de diffusion pour les électrons. Lorsque ceux-ci ne peuvent plus s'écouler suffisamment dans le matériau, ils sont relâchés dans la chambre du MEB provoquant une relaxation.

Cependant, la détection incomplète des courants de masse ne nous a pas permis des mesures fiables de Q_m et donc de calculer le rendement de piégeage Q_p/Q_m de chaque microstructure. Ceci nous aurait permis de dissocier les comportements de « pièges à électrons » et de « courts-circuits » joués par la porosité. Pour cela, des injections de plus faibles quantités d'électrons seraient nécessaires.

IV.5. Conclusion

Six dépôts ont été choisis pour être caractérisés électriquement. Ils représentent une large gamme de porosités aux proportions et morphologies variées. Les résistivités et permittivités

diélectriques ont été mesurées. Afin d'interpréter leur évolution en fonction du taux de porosité, les dépôts ont été considérés comme des matériaux composites biphasés air/alumine. Chaque constituant a été modélisé par un composant électronique (une résistance pour les mesures en courant continu ; une capacité pour les mesures en courant alternatif). Majoritairement ces dépôts se comportent suivant le modèle où les composants sont montés en « parallèles ». Les fissures intra-lamellaires constitueraient des pores « perforants » déterminant le comportement global du matériau. Cela a été confirmé par des mesures d'impédances en milieu aqueux : même les dépôts les plus denses étaient traversés par le liquide pour corroder le substrat. La résistivité des dépôts a alors chuté ($\rho_{\text{sec}} \approx 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ à sec et $\rho_{\text{im}} \approx 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ en immersion).

En revanche, pour le dépôt où les fissures inter-lamellaires sont très nombreuses, le comportement correspondrait plutôt au montage en « série » où alternent des couches d'air et des couches d'alumine parallèlement au substrat. L'orientation des fissures influence donc le comportement électrique dépôt. Les injections d'électrons par canon à électrons lors des mesures SEMME, l'ont confirmé : suivant leur orientation, les fissures peuvent piéger les électrons et empêcher leur mouvement ou, au contraire, aider leur migration au sein du matériaux. X. MEYZA avait observé le même phénomène dans une alumine frittée et fissurée par fatigue thermique. Dans ce cas, les fissures ne présentaient pas d'orientation préférentielle : les deux effets s'annulaient mutuellement. Il en avait déduit que l'impact des fissures sur la capacité du matériau au piégeage de charge était neutre [MEYZ 03]. Dans notre cas, il y a deux orientations préférentielles, l'impact n'est plus alors neutre.

Ces mesures ont révélé que la fissuration jouait un rôle primordial dans la conduction du courant au sein du matériau. Or, pour interpréter ces mesures, nous avons principalement utilisé des mesures de paramètres microstructuraux sur coupe. Ces types de défauts sont en réalité tridimensionnels. Il faut en tenir compte. Pour cela, une simulation tridimensionnelle de cette porosité a été développée.

IV.6. Références bibliographiques du chapitre IV

- [ATT 00] C. ATTARD, J. BIGARRE et P. HOURQUEBIE, « *Determination of the Spatial Distribution of Trapped Charges in Insulators : Application of the Electrostatic Mirror Method to Polymers* », Proceedings de la 2nd Conférence sur l'Electrostatique SFE 2000, Montpellier, 10-11 juillet 2000, p. 77-83, 2000.
- [BAR 87] R. BARTNIKAS, « *Engineering Dielectrics* », 11B Electrical Properties of Solid Insulating Materials - Measurement Techniques, ASTM STP 926, (éd.) ASTM, Philadelphia, 1987.
- [BIA 96] [BIA 96] L. BIANCHI, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS et O. POSTEL, « *Generation of Alumina Plasma Sprayed Coatings on Alumina Substances* », Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference – Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, 7-11 octobre 1996, Cincinnati, Oh. USA ; (éd.) C. C. Berndt ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.749-755, 1996.
- [COE 93] R. COELHO et B. ALADENIZE, « *Les diélectriques, propriétés diélectriques des matériaux isolants* », (éd.) Hermès, Paris, 1993.
- [CUR 89] J. CURIE, « *Recherches sur la conductibilité des corps cristallins* », Annales de chimie et de physique, I :17, p. 385, II :18, p. 203, 1889.
- [DEP 94] C. DEPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT et J. L. SOUQUET, « *Electrochimie des solides* », (éd.) Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [FAS 95] M. FASCHING, F. B. PRINZ et L. E. WEISS, « "Smart" Coatings: A Technical Note », **J. Thermal Spray Technol.**, 4(2), p. 133-136, 1995.
- [KUL 00] A. KULKARNI, S. SAMPATH, A. GOLAND, H. HERMAN et D. DOWD, « *Computed Microtomography Studies to Characterize Microstructure-Property Correlations in Thermal Sprayed Alumina Deposits* », **Scripta Mater.**, 43, p. 471-476, 2000.
- [LAC 90] P. LACOMBE, B. BAROUX et G. BERANGER, « *Les aciers inoxydables* », (éd.) Les éditions de Physique, Les Ullis, 1990.
- [LID 95] D. R. LIDE, « *CRC Handbook of Chemistry and Physics* », (éd.) CRS Press, p. 14/27, 1995.
- [MEY 03] X. MEYZA, « *Relations Microstructures – Comportement face à l'injection de charges – Rigidité Diélectrique pour des aluminés polycristallines – Effet de la température et du vieillissement thermique* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2003.
- [MUL 90] W. H. MULDER, J. H. SLUYTERS, T. PAJKOSSY et L. NYIKOS, « *Tafel Current at Fractal Electrodes Connection with Admittance Spectra* », **J. Electroanal. Chem.**, 285(1-2), p. 103-115, 1990.
- [PAW 88] L. PAWLOWSKI, « *The Relationship Between Structure and Dielectric Properties in Plasma-Sprayed Alumina Coatings* », **Surf. Coat. Technol.**, 35, p. 285-298, 1988.
- [SEG 68] R. SEGOND, « *Colmatage des Films d'Alumine Obtenus par Anodisation* », **Revue de l'Aluminium**, p.209-215, fév. 1968.
- [VAL 99] B. VALLAYER, G. BLAISE et D. TREHEUX, « *Space Charge Measurement in a Dielectric Material After Irradiation With a 30 kV Electron Beam : Application to Single-Crystals Oxide Trapping Properties* », **Review of Scientific Instruments**, 70(7), p.3102-3112, 1999.

- [WIE 12] O. WIENER, « *Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der Stationären Strömung* », **Abh. Math. Phys. Säch Wiess**, **32**, p. 509-604, 1912.
- [YAF 90] B. YAFFE, « *Sealing of Anodized Aluminum – A Review* », **Metal Finishing**, p.41-45, mai 1990.

V. Simulation tridimensionnelle de la microstructure

Un dépôt céramique réalisé par projection plasma est caractérisé par une structure lamellaire. Sa porosité est composée de pores et de fissures. Ces dernières relient les pores les uns aux autres formant ainsi un réseau tridimensionnel de porosité. Afin de comprendre correctement le comportement du dépôt, il est donc impératif d'en avoir une vision tridimensionnelle. L'étude bibliographique du chapitre I mentionne quelques outils de visualisation comme la microtomographie ou la microscopie confocale laser. Ces outils sont peu courants et difficiles à utiliser.

Une simulation tridimensionnelle de cette porosité a été développée pour cette étude. Elle est fondée sur un empilement de lamelles dans un cube. Des observations de lamelles individuelles permettent de déterminer les caractéristiques morphologiques de ces lamelles. L'introduction des défauts (pores et fissures) dans cet empilement est fixée grâce aux mesures faites par l'analyse des images de coupes transversales (cf. Chapitre III). Cette simulation permet d'obtenir une image tridimensionnelle de la porosité d'un dépôt. Elle permet également de multiplier avec une grande souplesse les types de microstructures. Cette image 3D de la porosité sera une image binaire alumine/air. Après avoir été maillée, celle-ci est introduite dans le code de calcul Zébulon pour déterminer les propriétés électriques du dépôt.

Dans ce chapitre, nous allons décrire tout d'abord les lamelles d'alumine étalées, ensuite la simulation de l'empilement de ces lamelles et l'introduction de la porosité dans cet empilement et enfin le calcul des propriétés de conduction électrique de ces dépôts simulés.

V.1. Etude de lamelles réelles

La simulation nécessite la caractérisation morphologique des lamelles à empiler. Ces caractéristiques varient en fonction de divers paramètres tels que la vitesse et la température des particules au moment de l'impact. D'autres paramètres interviennent également comme la température, la nature et l'état de surface du substrat.

L'objectif est d'étudier l'étalement de particules d'alumine lorsque le dépôt est en cours de construction, c'est-à-dire l'étalement de particules d'alumine sur de l'alumine chaude. Les mesures obtenues par pyromètre optique lors de la réalisation des dépôts ont montré que la température du dépôt pouvait dépasser 300°C (chapitre III). La température de 300°C a été

retenue pour l'étude de l'étalement des particules car elle est relativement facile à atteindre expérimentalement et suffisamment élevée pour refléter le comportement des gouttelettes sur une surface chaude. La théorie indique qu'un liquide mouille parfaitement son solide, pourtant certaines expériences montrent que les gouttelettes de céramique s'étalent très mal sur une surface céramique froide (75°C) [BIA 95]. Cela est attribué à la présence d'espèces (eau par exemple) adsorbées sur la surface qui diminuent sa mouillabilité. Le fait de chauffer le substrat favorise également la désorption de ces espèces.

Afin de faciliter l'observation tridimensionnelle des lamelles, le substrat est un bloc d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, polie jusqu'au drap 1 μm avec de la pâte diamantée, afin d'obtenir une surface lisse. La rugosité de surface obtenue est $R_a = 0,1 \mu\text{m}$. Cependant, au cours de la construction d'un dépôt réel, les gouttelettes s'étalent sur une surface rugueuse et principalement d'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De cela découlent quelques hypothèses pour la simulation :

- tous les dépôts se construisent à une température de 300°C ;
- les lamelles s'étalent de la même manière sur un substrat lisse et sur un substrat rugueux ;
- les lamelles s'étalent de la même manière sur un substrat en alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et sur un substrat en alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les paramètres étudiés ici sont la granulométrie de la poudre projetée et les paramètres de projection suivant : distances de projection, mode CAPS utilisé, puissance du plasma.

V.1.1. Morphologie des particules étalées sur un substrat lisse chauffé à 300°C

V.1.1.1. Répartition au sein du dard plasma

Le montage décrit dans le § I.2.4.1 (p.30) a été utilisé pour obtenir des lamelles individuelles étalées sur un substrat d'alumine. Un cache percé de fentes a été intercalé entre la torche et le substrat afin de limiter le nombre de gouttelettes arrivant sur le substrat. Sur ce substrat, il apparaît ce que l'on appellera une « tache de poudre » (Figure V.1).

Une tache de poudre d'alumine Al_2O_3 [-25 +10 μm] projetée en mode APS a été étudiée de manière approfondie. Les lamelles ont été observées au MEB. Les images obtenues ont été

traitées et analysées, donnant ainsi accès à la concentration de lamelles par unité de surface pour chaque zone analysée et le diamètre pour chaque lamelle.

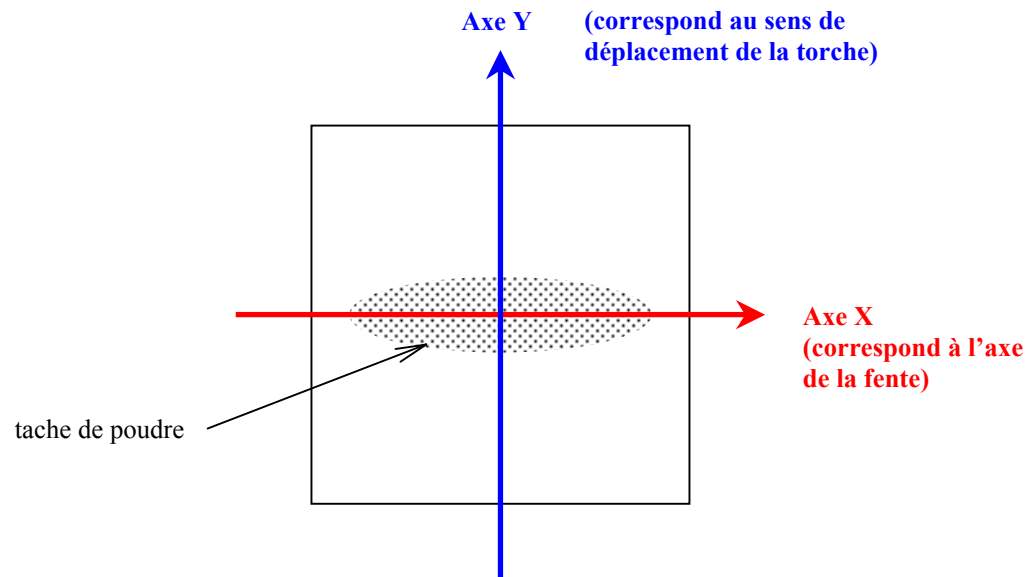


Figure V.1 : Schéma de la vue du dessus d'un substrat d'alumine avec sa tache de poudre projetée au centre.

La tache de poudre présente une forme elliptique. La Figure V.2 représente la concentration de lamelles le long du grand axe (X) et du petit axe (Y) de la tache. La distribution des particules dans le dard plasma est une gaussienne [VAR 93]. Cette distribution se retrouve au niveau de la tache de poudre avec un maximum au centre de la tache.

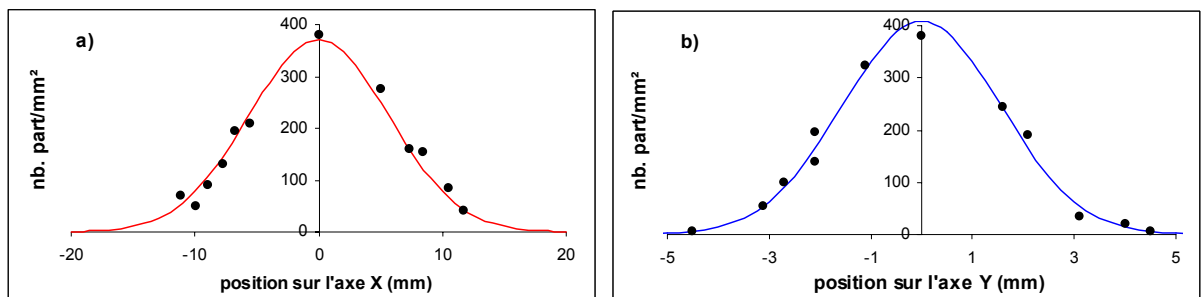


Figure V.2 : Evolution du nombre de particules au sein de la tache de poudre suivant les axes X et Y définis dans la Figure V.1.

Les lamelles ont également été observées avec un microscope confocal. Ceci permet de mesurer l'épaisseur moyenne h et le diamètre moyen D de la lamelle. Le volume de la lamelle

peut alors être calculé. En assimilant la particule en vol à une sphère, il est possible de calculer le diamètre de la gouttelette d . Le degré d'étalement est défini comme le rapport D/d .

$$d = \left(\frac{3}{2} h D^2 \right)^{\frac{1}{3}}$$

L'axe X est perpendiculaire à la trajectoire de la torche plasma et parallèle à la fente. Le diamètre moyen et le degré d'étalement des lamelles restent stables le long de cet axe (Figure V.3a). Hormis les bords extrêmes de la tâche, il apparaît que, dans notre cas, la position des particules dans le jet n'est pas un facteur déterminant pour la qualité de leur étalement.

L'axe Y est perpendiculaire à l'axe de la fente. La largeur de la fente est 1 mm, celle de la tâche d'environ 10 mm. Contrairement aux particules visibles sur l'axe X, celles de l'axe Y n'ont pas toutes pu arriver avec une incidence normale au substrat. Leur passage au niveau de la fente a pu perturber leur trajectoire ou les ralentir. Plus les lamelles sur l'axe Y sont loin du centre de la tâche plus leur diamètre et leur degré d'étalement sont faibles (Figure V.3b). Dans la suite de l'étude, afin d'avoir la meilleure représentativité, seules les lamelles sur l'axe X seront observées.

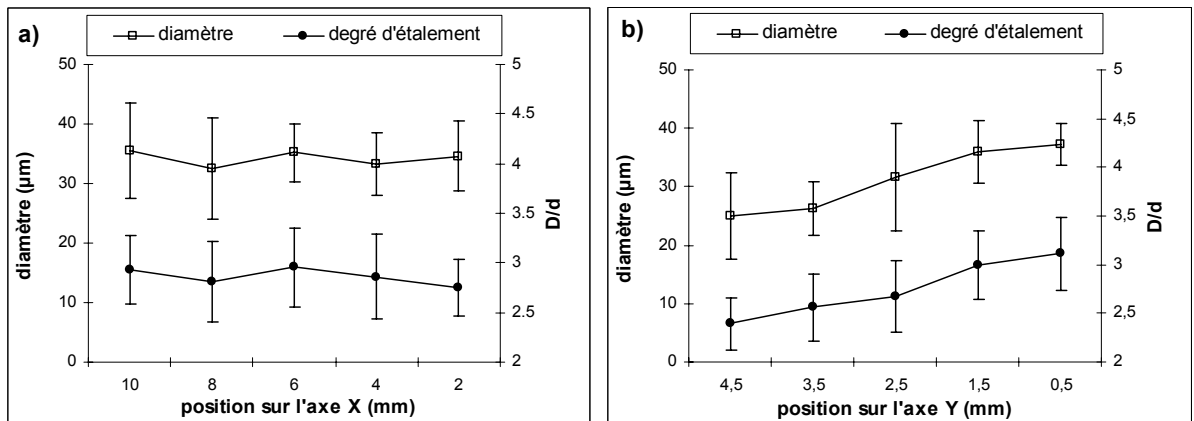


Figure V.3 : Evolution du diamètre et du degré d'étalement D/d des lamelles de la périphérie vers le centre de la tâche de poudre, le long des axes X et Y définis dans la Figure V.1.

V.1.1.2. Microstructure des lamelles

Les lamelles vues de dessus sont de forme circulaire avec quelques bras de matière qui semblent avoir été éjectés du centre vers la périphérie. La présence d'un réseau dense de fissures perpendiculaires au plan des lamelles indique que le contact entre ces lamelles et le

substrat poli chauffé à 300°C, est de bonne qualité. En effet, ces fissures apparaissent pour relaxer les contraintes de trempe lors de refroidissement de la gouttelette liquide jusqu'à la température du substrat. D'autres contraintes peuvent apparaître lors du refroidissement de l'ensemble lamelle/substrat jusqu'à la température ambiante. En effet, le substrat en alumine α -Al₂O₃ possède un coefficient de dilatation légèrement supérieure à celui de la lamelle en alumine γ -Al₂O₃ (coefficient théorique de α -Al₂O₃ : $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; coefficient théorique de γ -Al₂O₃ : $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; [BIA 96]). Si l'adhésion lamelle/substrat était de mauvaise qualité, ces contraintes provoqueraient un décollement de la lamelle. Ces fissures sont intergranulaires lorsque les grains sont fins et colonnaires mais peuvent devenir transgranulaires lorsque ces grains sont plus grossiers (Figure V.4).

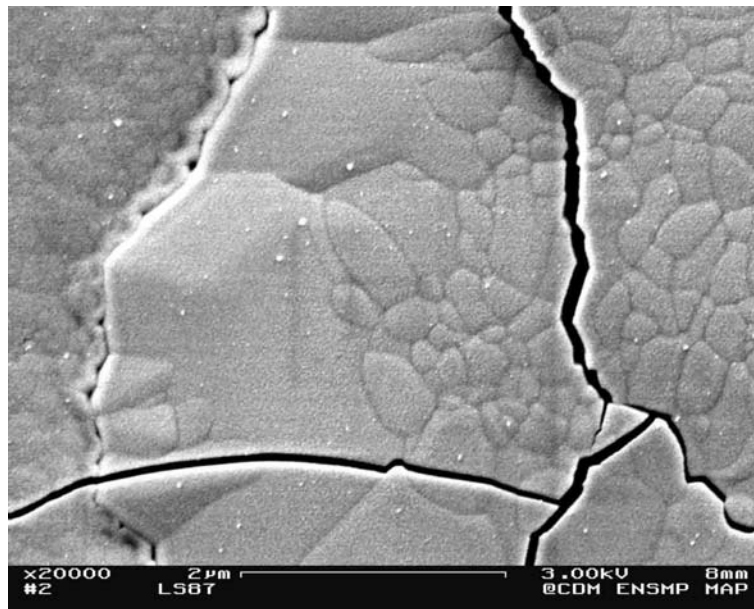


Figure V.4 : Fissures intra-lamellaires visibles à la surface d'une lamelle (poudre Al₂O₃[-25 +10 µm] ; plasma HPPS-19kW ; distance de projection de 130 mm.)

Des micro-bulles de gaz piégés sont également visibles à la surface des lamelles (Figure V.5). Ces bulles étaient déjà visibles sur les coupes de dépôts (Chapitre III p. 101). La structure granulaire apparaît également. Cette structure dépend étroitement de la qualité du contact entre la lamelle et le substrat [BIA 95]. La présence d'occlusions gazeuses à l'interface peut affecter l'évacuation du flux de chaleur lors de la solidification et donc l'orientation et la taille des grains au sein de la lamelle. Des grains de tailles différentes sont présents au sein d'une même lamelle, ce qui laisse présumer un contact hétérogène entre la lamelle et le substrat non uniforme.

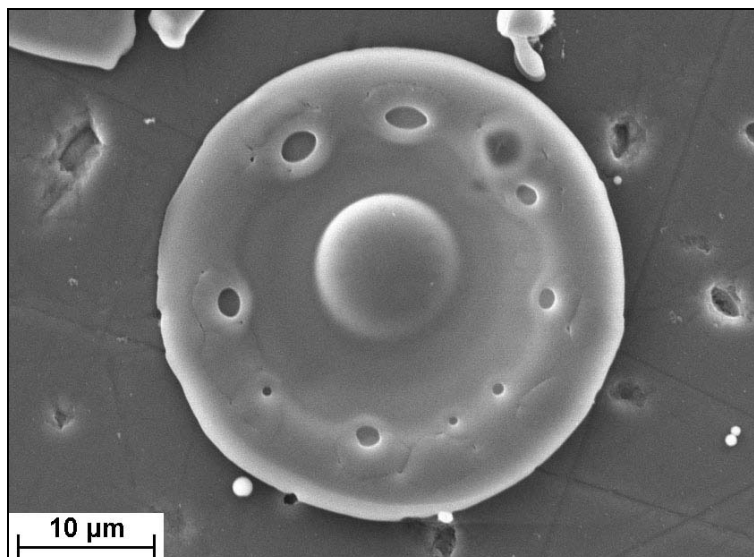


Figure V.5 : Lamelle de poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] (projetée en mode APS à 130 mm).

Des cristallites de taille importante et polygonales sont répartis au sein d'une matrice de petits cristaux colonnaires perpendiculaires au substrat (Figure V.6a). Les motifs cristallins en « pétales » (Figure V.6b) proviendraient, d'après P. G. BOSWELL, d'une croissance de grain partant d'une zone de l'interface où le contact est bon et s'orientant parallèlement à la surface lorsqu'une zone de mauvais contact est atteinte [BOS 79]. Lorsque le contact est bon partout, la croissance s'effectue perpendiculairement à la surface. Ce phénomène se retrouve parfois à la périphérie d'une lamelle où le bourrelet est constitué de colonnes orientées parallèlement à la surface (Figure V.7). En effet, les contraintes présentes dans la lamelle peuvent décoller légèrement la lamelle en périphérie y empêchant l'évacuation de la chaleur. Le flux thermique est alors parallèle au substrat et va vers le cœur de la lamelle. Enfin, cela se retrouve également au niveau de la marche de chevauchement de deux lamelles : dans cette zone la lamelle n'est pas en contact avec la surface inférieure, la chaleur ne peut s'évacuer que latéralement (Figure V.8b).

L'alumine liquide étant sensée mouiller parfaitement l'alumine solide, ces zones de mauvais contact peuvent être expliquées par des irrégularités de surface du substrat qui ont pu gêner l'écoulement de l'alumine liquide. En effet, ces substrats bien qu'ayant une rugosité très faible ($R_a = 0,1 \mu\text{m}$ et $R_t = 2,2 \mu\text{m}$) présentent de nombreux défauts de surface (rayures, arrachements de grains dus au polissage,...).

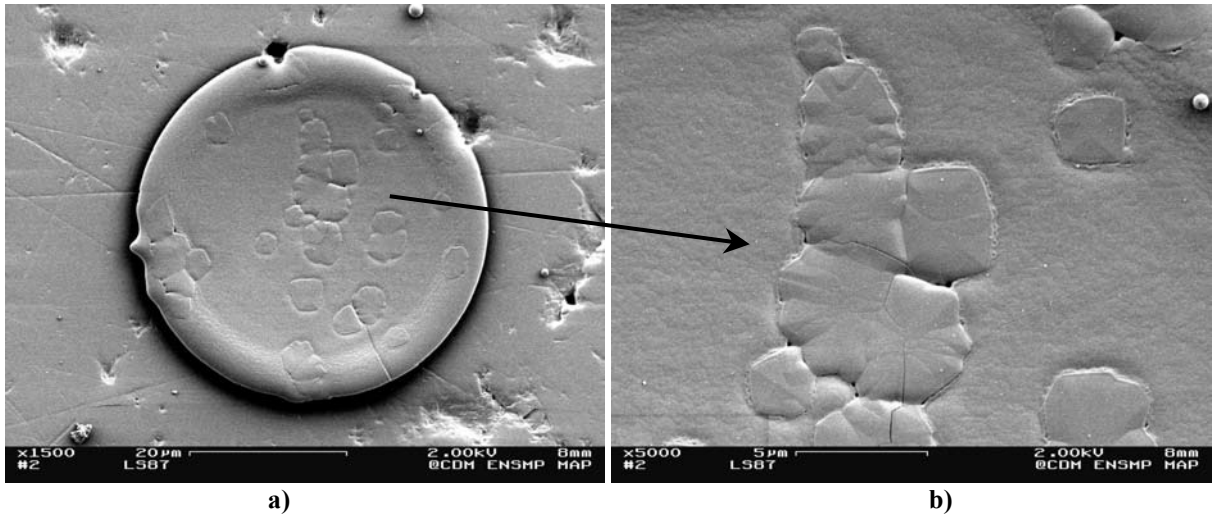


Figure V.6 : Lamelle de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] projeté avec le plasma HPPS-19kW et une distance de projection de 100 mm [la micrographie b) est un agrandissement de a)].

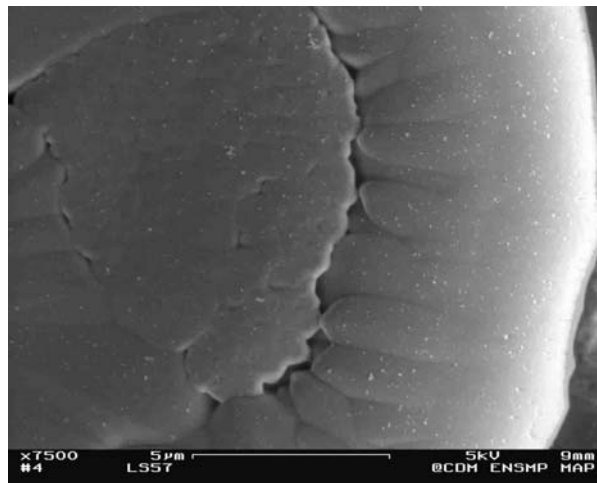


Figure V.7 : Orientation cristallographique suivant le flux thermique sur le bourrelet périphérique d'une lamelle (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], projeté avec le plasma HPPS-19kW, $d_{\text{proj}} = 130$ mm).

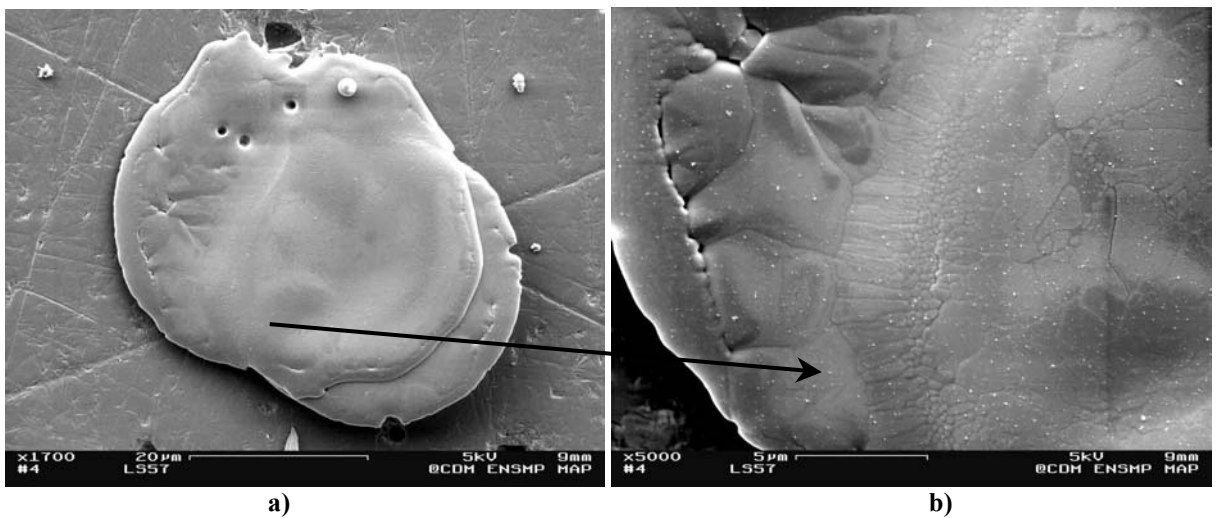
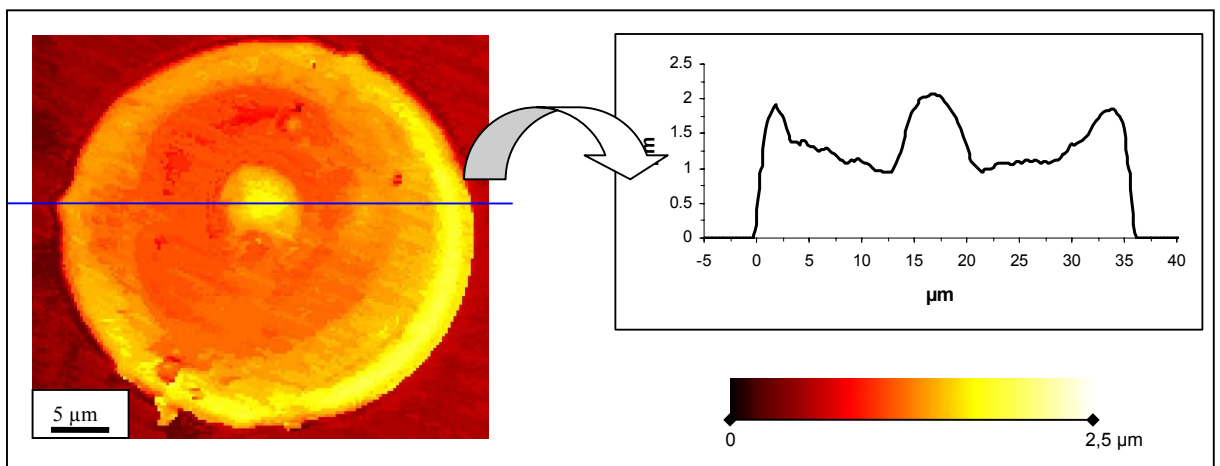


Figure V.8 : Orientation cristallographique suivant le flux thermique, sur la zone de recouvrement de deux lamelles (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], projeté avec le plasma HPPS-19kW, distance de projection de 130 mm) [la micrographie b) est un agrandissement de a)].

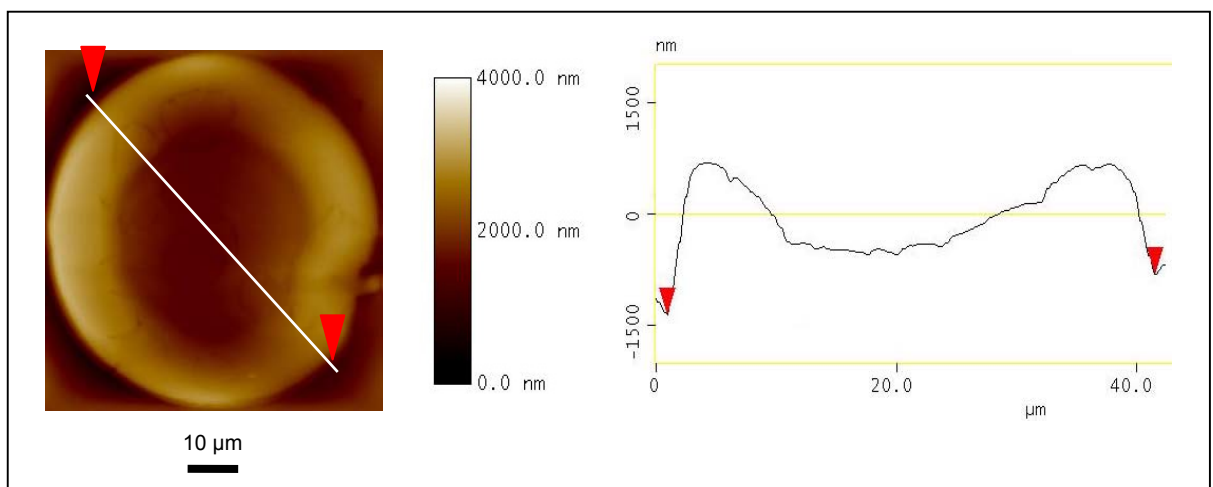
Les profils d'épaisseur des lamelles obtenues par microscopie confocale mettent en évidence deux ou trois zones différentes (Figure V.9) :

- un bourrelet de matière à la périphérie de la lamelle,
- une zone centrale constituant une dépression relativement plane,
- un pic central parfois présent.

Des observations au microscope à force atomique ont confirmé la justesse des acquisition faites en microscopie optique confocale : avec ces deux méthodes, les profils obtenus sont équivalents (Figure V.10). Cependant c'est la microscopie confocale qui a été retenue car elle est beaucoup plus rapide.



**Figure V.9 : Image par microscopie confocale d'une lamelle et son profil
(poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] projetée en APS pour une distance de projection de 130 mm)**



**Figure V.10 : Image par microscopie à force atomique (AFM) d'une lamelle et son profil
(poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], plasma HPPS-19 kW ;distance de projection de 100 mm)**

V.1.1.3. Evolution de la morphologie des lamelles en fonction de la granulométrie de la poudre projetée

Trois poudres de granulométries différentes ont été projetées en mode APS. Les taches de poudre sur les substrats ont d'abord été observées au MEB (Figure V.12). Les distributions des diamètres de plusieurs centaines de lamelles ont été déterminées par analyse d'image.

Plus les particules projetées sont grosses, plus le diamètre des lamelles est élevé. La morphologie des lamelles dépend également de la taille des particules avant impact. Plus le diamètre de la lamelle est faible, moins celle-ci est fissurée. Dans leur grande majorité, les lamelles de la poudre d'alumine fine $\text{Al}_2\text{O}_3[-12 +2 \mu\text{m}]$ ne sont pas fissurées (Figure V.11). Les lamelles de la poudre grossière $\text{Al}_2\text{O}_3[-70 +20 \mu\text{m}]$ sont en revanche extrêmement fissurées (Figure V.13). Cette tendance est également visible lors de l'observation des coupes de dépôts (§ III.3.1 p.113).

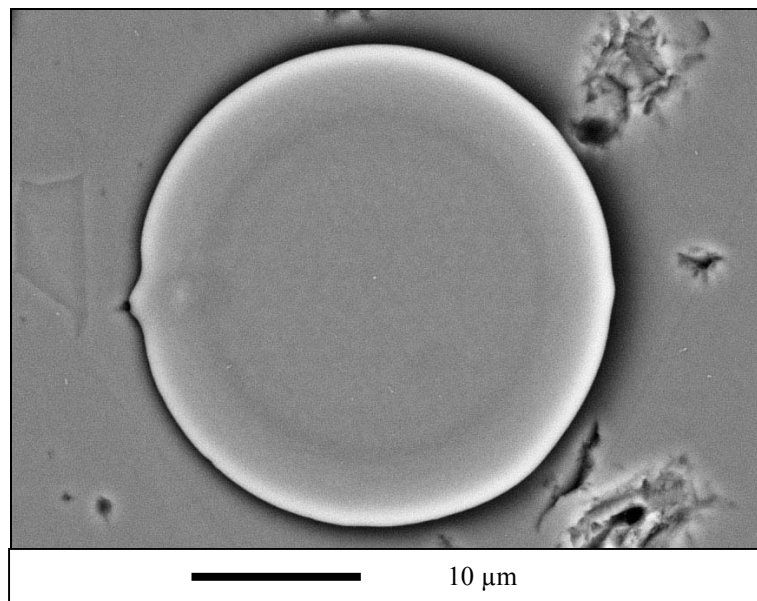
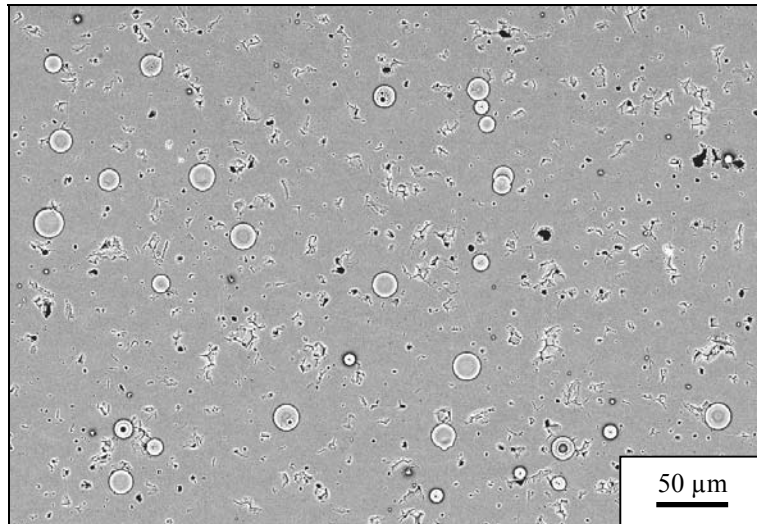
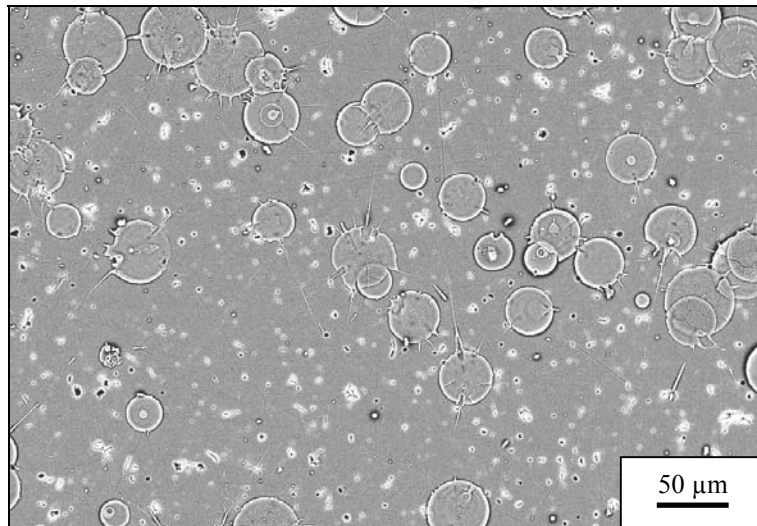


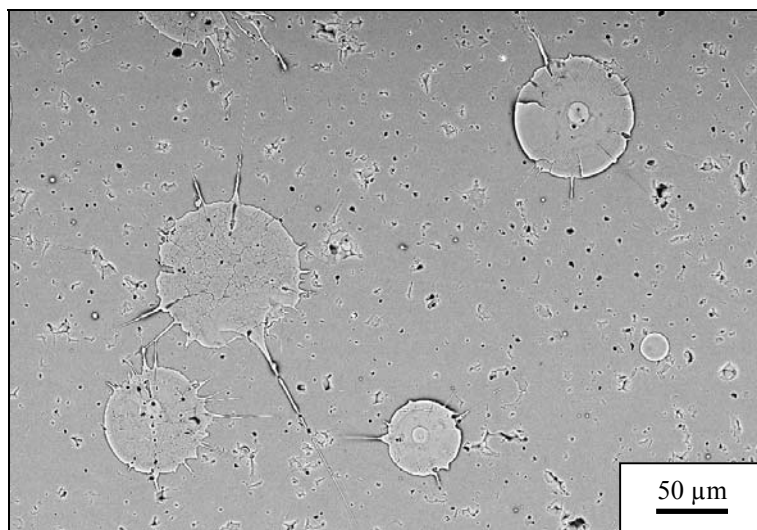
Figure V.11 : Particules d'alumine de la poudre fine $\text{Al}_2\text{O}_3[-12 +2 \mu\text{m}]$ projetée en mode APS.



a) poudre fine Al₂O₃[- 12 + 2 μm]



b) poudre intermédiaire Al₂O₃[- 25 + 10 μm]



c) poudre grossière Al₂O₃[- 70 + 20 μm]

Figure V.12 : Lamelles d'alumine projetée en mode APS.

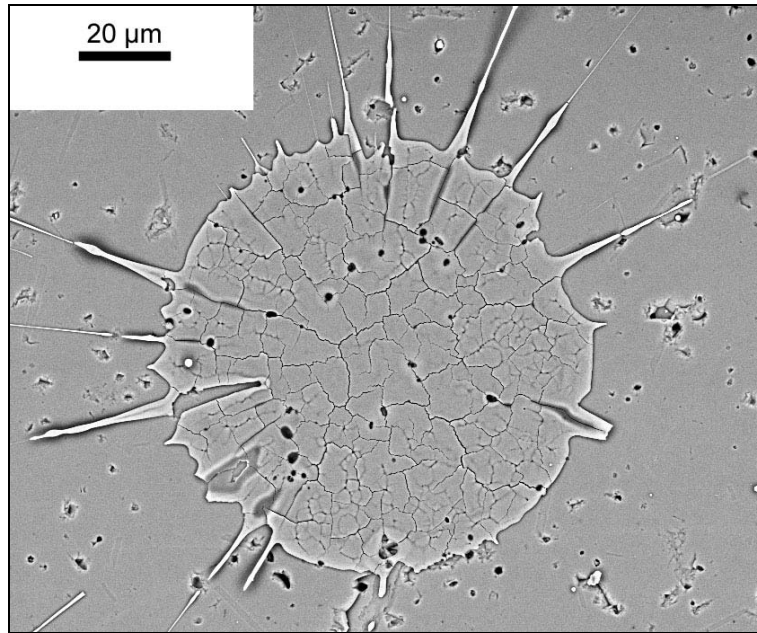


Figure V.13 : Particules d'alumine de la poudre grossière Al_2O_3 [- 70 + 20 μm] projetée en mode APS.

Un facteur de forme f peut être défini à partir du périmètre P et de la surface S de la lamelle mesurés par analyse d'image ; il vaut 1 pour un cercle parfait :

$$f = 4\pi \cdot \frac{S}{P^2}$$

Les bras d'éjection de matière visibles en périphérie des lamelles augmentent considérablement le périmètre de la lamelle mais peu sa surface. Selon R. McPHERSON, cet éclatement s'expliquerait par le fait que le film de liquide d'une goutte s'écrasant à grande vitesse deviendrait vite instable et se désintégrerait en fine gouttelettes sous l'action des tensions de surface [McPH 81].

Il apparaît que plus la particule est grosse plus ces bras sont nombreux (Figure V.12). Cela pourrait être expliqué par une inertie thermique plus grande des grosses particules car elles contiennent plus de matière. Ainsi, elles resteraient liquides plus longtemps, le film liquide aurait plus de temps pour se déstabiliser et conduire à des éjections de matières. Le facteur de forme moyen mesuré pour les particules quasi-circulaire de la poudre fine Al_2O_3 [-12 +2 μm] est proche de 1 ($f = 0,92$). Pour les lamelles de la poudre intermédiaire Al_2O_3 [-25 +10 μm] ce facteur est plus faible ($f = 0,89$) ; il est encore plus faible ($f = 0,70$) pour les lamelles de la poudre d'alumine grossière Al_2O_3 [-70 +20 μm] (Tableau V.1).

Pour chaque cas, 50 lamelles prélevées aléatoirement sur l'axe X (Figure V.1) de la tache ont ensuite été observées par microscopie confocale. Comme nous l'avons vu précédemment, cela permet d'obtenir leur diamètre D et après calcul, la taille de la particule en vol avant impact d. En comparant la distribution des diamètres de lamelles observées par MEB et celle des lamelles observées par microscopie confocale, on s'assure que l'échantillonnage de 50 lamelles est représentatif.

Pour chaque poudre, le diamètre des particules étalées est proportionnel au diamètre des particules avant impact (Figures V.15). On peut cependant remarquer qu'au sein d'une même poudre, les petites particules ont un coefficient d'étalement légèrement plus faible et les grosses particules légèrement plus élevé que le coefficient moyen. De même, plus la granulométrie de la poudre est grossière, plus le degré d'étalement moyen des lamelles est élevé (Tableau V.1). Dans l'équation de MADEJSKI, le diamètre de la gouttelette « d » a un terme puissance de 0,2 :

Équation V.1 :

$$\frac{D}{d} = 1,2941 \left(\frac{\rho v d}{\mu} \right)^{0,2} \quad [\text{MAD 76}]$$

où D : diamètre de la lamelle,
d : diamètre de la particule en vol,
 ρ : densité du liquide,
v : vitesse de la particule à l'impact,
 μ : viscosité du liquide.

Le terme de puissance obtenu dans notre cas est 0,4 (Figure V.14), ce qui reflète une plus forte dépendance du degré d'étalement vis-à-vis de la taille de la gouttelette. Dans son analyse, J. MADEJSKI a considéré les particules comme des cylindres de liquide visqueux ayant un écoulement laminaire sur le substrat complet avant la phase de solidification. Il a négligé l'énergie de surface devant l'énergie d'écoulement visqueux. Pourtant, notamment pour les petites particules, la phase de solidification commence avant la fin de l'étalement [BIA 95]. Ici, les forces de tension de surface ne sont pas négligeables, en particulier pour les particules de petite taille : ces forces ainsi que la solidification rapide de la base de la lamelle freinent l'étalement du liquide avant la solidification.

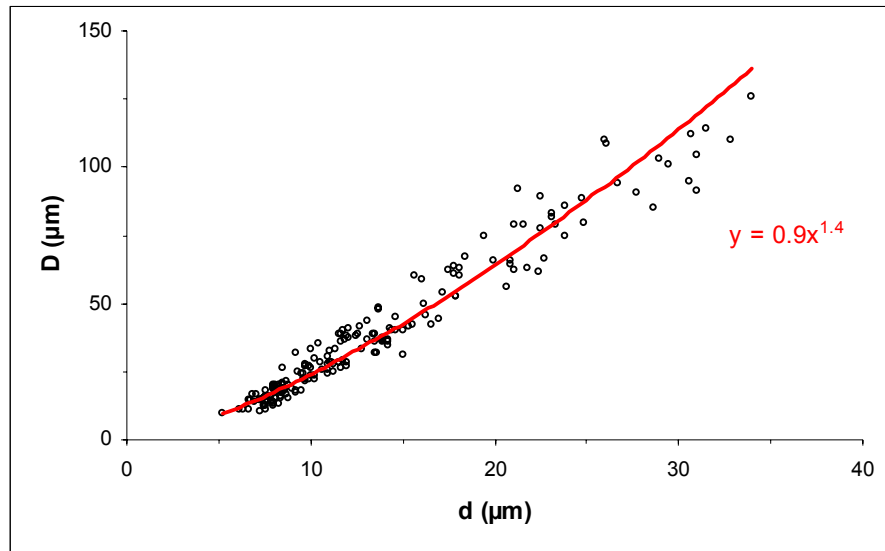
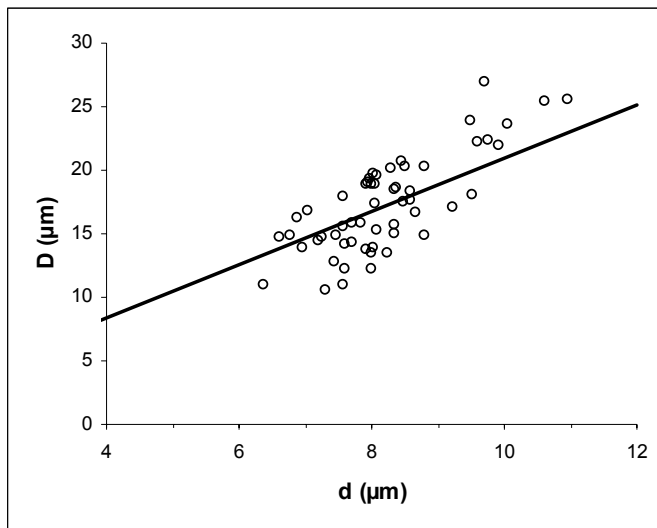


Figure V.14 : Evolution du diamètre des lamelles en fonction du diamètre de la sphère équivalente de la gouttelette d'alumine projetée en mode APS.

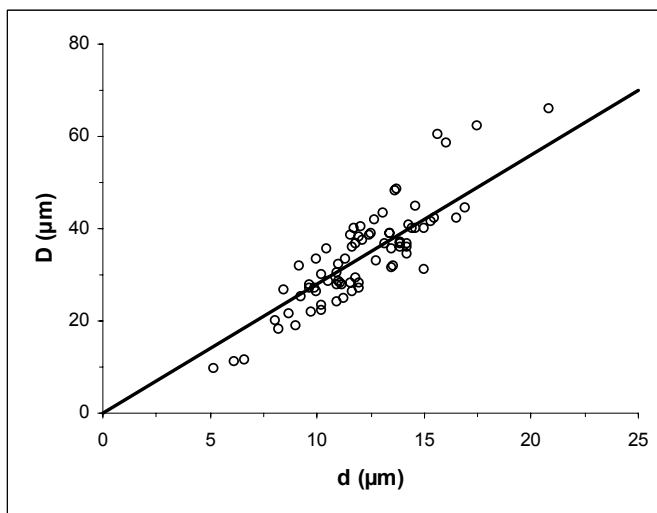
Poudre	diamètre moyen d particules avant impact (μm)	diamètre moyen D lamelles (μm)	degré d'étalement D/d	facteur de forme des lamelles
$Al_2O_3[-12 +2 \mu m]$	8	16	2,1	0,92
$Al_2O_3[-25 +10 \mu m]$	11	31	2,8	0,89
$Al_2O_3[-70 +20 \mu m]$	22	74	3,4	0,70

Tableau V.1 : Diamètre avant et après impact, degré d'étalement et facteur de forme des particules d'alumine projetées en mode APS.

Toutes les particules présentes dans la poudre de base ne peuvent être fondues par le plasma (Figure V.16). Pour la poudre d'alumine fine $Al_2O_3[-12 +2 \mu m]$, seules les gouttelettes de taille intermédiaire, c'est-à-dire ayant un diamètre compris entre 6 et 11 μm , se retrouvent sur le substrat (Figure V.16a). Pour les trois poudres projetées, les particules de diamètre inférieur à 6 μm ne sont pas présentes sur le substrat. De plus, pour les poudres $Al_2O_3[-25 +10 \mu m]$ et $Al_2O_3[-70 +20 \mu m]$, près de, respectivement 20 % et 40 % sont constituées de particules trop grosses que l'on ne retrouve pas sur le substrat. Plusieurs explications sont possibles. Certaines particules peuvent être trop petites pour être détectées par analyse d'images une fois sur le substrat. Les petites particules peuvent rebondir sur le dard plasma ou au contraire être vaporisées dans le dard ($T_{\text{ébullition}} = 2980^\circ C$). Les grosses particules sont lourdes et peuvent traverser trop rapidement le dard plasma. Les échanges de chaleur plasma-particules sont alors trop faibles et ces particules sont mal fondues ; elles ne peuvent s'étaler correctement donc se décollent du substrat ou rebondissent.

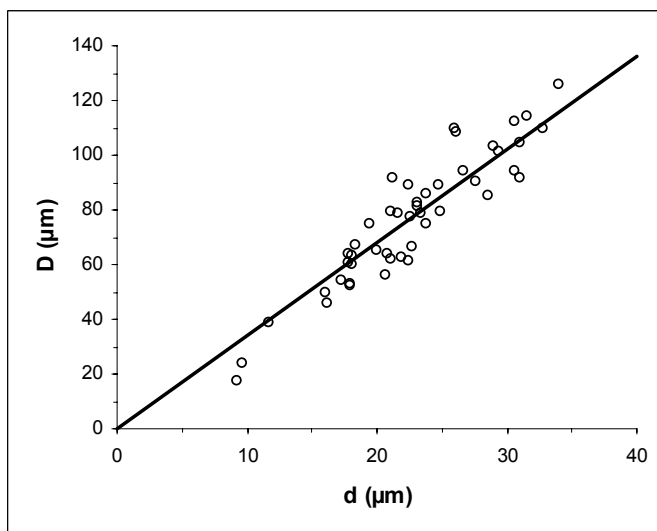


a) poudre fine [-12 +2 μm]



b) poudre intermédiaire [-25 +10 μm]

○ lamelle
— coefficient d'étalement moyen



c) poudre grossière [-70 +20 μm]

Figures V.15 : Evolution du diamètre des lamelles D en fonction du diamètre de la particule avant impact d .

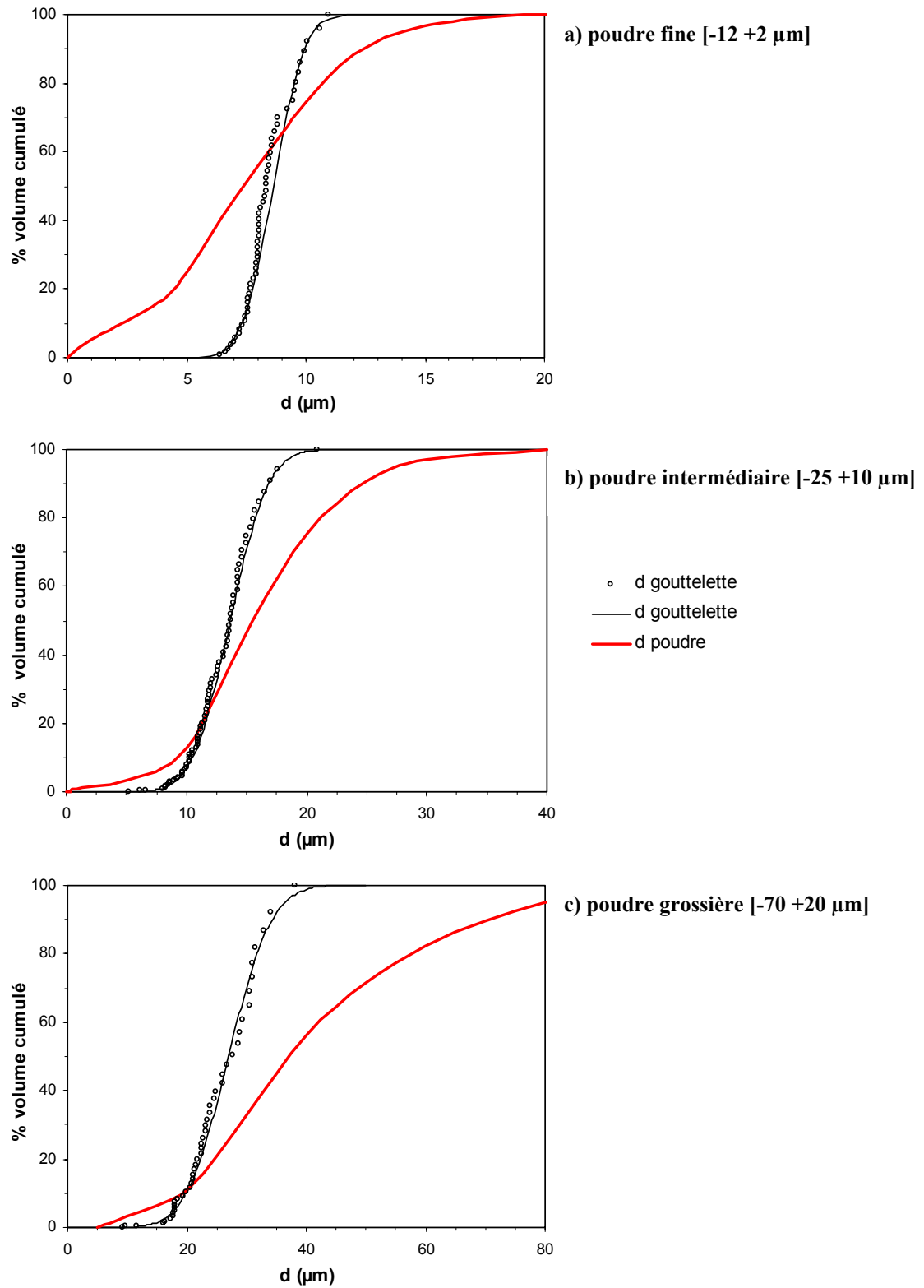


Figure V.16 : Distribution des diamètres des particules avant impact et des sphères équivalentes des particules de la poudre.

V.1.1.4. Evolution de la morphologie des lamelles en fonction de la distance de projection et de la puissance du plasma

Trois distances de projection (130 mm, 100 mm, 80 mm) ont été utilisées en mode APS et HPPS et avec les deux poudres d'alumine les plus grossières. Les taches de poudre ont été observées au MEB afin de mesurer les diamètres et les facteurs de forme moyens des lamelles pour chaque condition de projection. Ces derniers figurent dans le Tableau V.2.

Poudre d'alumine	Plasma	Distance de projection (mm)	Diamètre lamelle D (μm)	Facteur de forme f	Degré d'étalement D/d
[-70 +25 μm]	APS (14,5 kW)	130	69	0,70	3,40
		100	81	0,58	-
		80	83	0,42	-
[-25 +10 μm]	APS (14,5 kW)	130	29	0,89	2,82
		80	41	0,85	-
	HPPS (12,5 kW)	130	26	0,90	2,22
		100	30	0,89	-
		80	35	0,87	-
	HPPS (17 kW)	130	34	0,90	-
	HPPS (19 kW)	130	34	0,88	2,43
		100	38	0,85	2,83
		80	40	0,78	-
	HPPS (22 kW)	130	34	0,84	2,69
		100	37	0,85	-
		80	46	0,54	-

Tableau V.2 : Diamètres, facteurs de forme et degrés d'étalement moyens pour les différentes conditions de projection utilisées.

Pour les modes APS (Figure V.17) et HPPS, pour les différentes puissances de plasmas HPPS (Figure V.18b), ainsi que pour les deux granulométries de poudres utilisées, diminuer la distance de projection revient à augmenter le diamètre moyen des lamelles. Nous savons également que diminuer la distance de projection revient à obtenir des particules plus chaudes (donc moins visqueuses) et plus rapides au moment de l'impact [VAR 93]. Cela favorise un meilleur étalement des gouttelettes sur le substrat. En effet, dans l'équation de MADJESKI (Équation V.1), le degré d'étalement D/d, et donc le diamètre final de la lamelle D dépend de la vitesse v et de la viscosité μ de la matière au moment de l'impact.

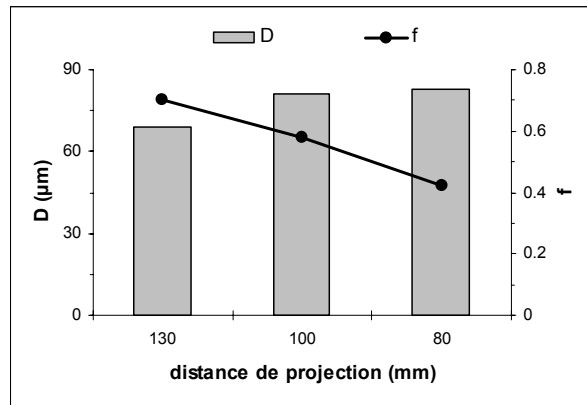


Figure V.17 : Evolution du diamètre moyen D et facteur de forme moyen f des lamelles de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-70 +20 \mu\text{m}]$ projetée en mode APS.

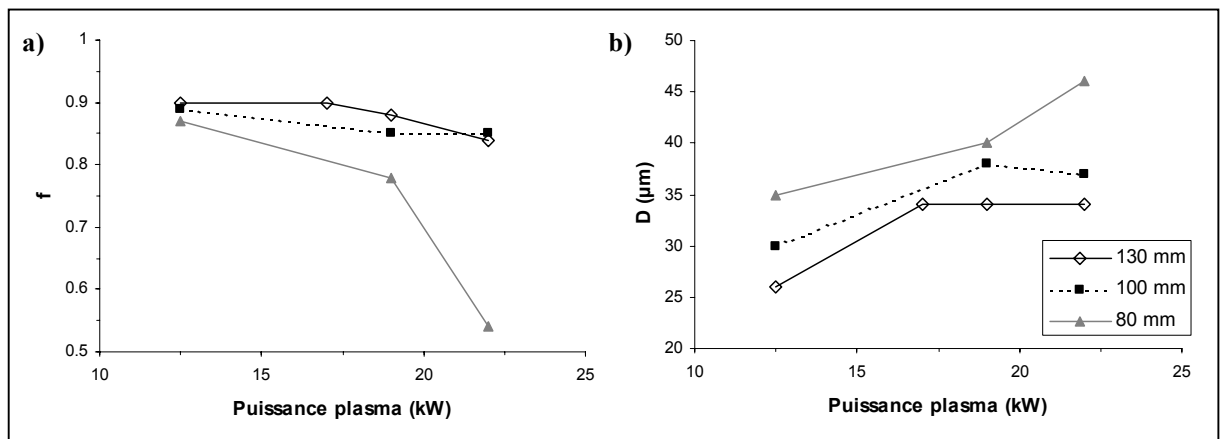


Figure V.18 : Evolution du facteur de forme f et du diamètre moyen des lamelles D en fonction de la puissance du plasma HPPS utilisé et de la distance de projection.

Il apparaît également pour les trois distances de projection, augmenter la puissance du plasma HPPS revient à augmenter le diamètre moyen des lamelles (Figure V.18b). M. VARDELLE *et al.* ont montré que l'augmentation de la puissance du plasma permettait une augmentation des températures et vitesses des particules projetées [VAR 93]. Pour la même raison que précédemment, cela favorise l'étalement des particules.

Le facteur de forme moyen f des lamelles varie également beaucoup : plus la distance de projection est faible et/ou la puissance du plasma HPPS utilisé élevée, plus ce facteur est faible (Figure V.18a). En effet, de nombreux bras d'éjection de matière à la périphérie des lamelles accroissent le périmètre sans faire accroître dans les mêmes proportions l'aire des lamelles. Pour les puissances les plus élevées et les distances les plus courtes, les lamelles

n'ont plus la forme de disque mais celle d'étoile (Figure V.19). Les particules sont alors trop chaudes, c'est-à-dire pas assez visqueuses, ou trop rapides et éclatent au moment de l'impact.

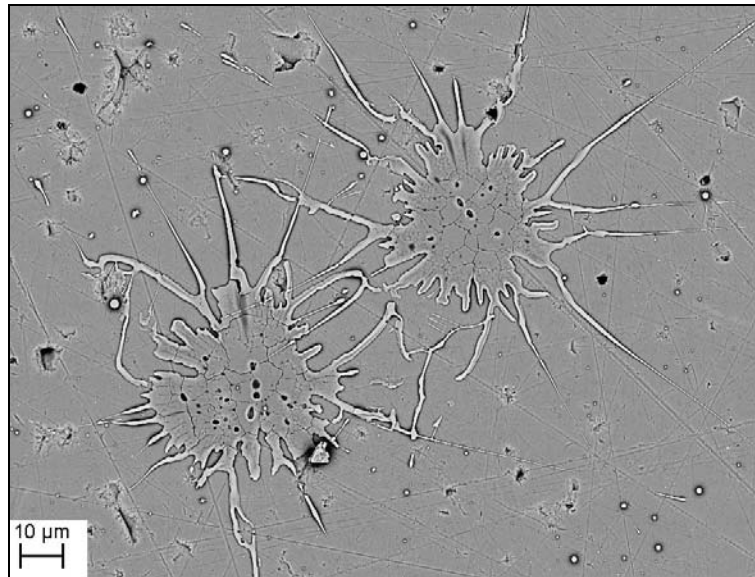


Figure V.19 : Lamelles de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 µm] projeté avec le plasma HPPS-22kW et une distance de projection de 80 mm.

Lorsque cela a été possible, les degrés d'étalement moyens ont été déterminés grâce à des observations de ces taches par microscopie confocale. En effet, lorsque les éjections de matière sont très nombreuses, il n'est plus possible de mesurer le volume de la lamelle afin de remonter au diamètre de la sphère équivalente nécessaire au calcul du degré d'étalement. Les résultats figurent dans le Tableau V.2 (p.181). Le degré d'étalement moyen augmente lorsque la puissance du plasma HPPS augmente et/ou lorsque la distance de projection diminue.

Les particules de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 µm] ne sont pas toutes fondues correctement. En mode HPPS, comme en APS, les particules de diamètre inférieur à 6 µm ne se retrouvent pas sur le substrat. Cependant, il y a une plus faible proportion de fines particules en mode HPPS qu'en mode APS (Figure V.20). Ces particules ont plus de difficultés à pénétrer dans les plasmas HPPS car ils sont plus denses, elles rebondissent plus facilement dessus. De plus, la taille du dard plasma diminue lorsque la pression dans l'enceinte de projection augmente [SOD 96]. La densité d'énergie y est donc bien plus grande qu'en mode APS ; les petites particules pourront s'y sublimer plus facilement.

En mode HPPS, augmenter la puissance du plasma permet de fondre correctement des particules plus grosses. Le plasma HPPS de puissance 12,5 kW ne permet de fondre que les particules de diamètre inférieur à 20 μm (comme le plasma APS), contre 25 μm pour les plasmas de puissance 19 et 22 kW (Figure V.20). La distribution des diamètres des particules fondues et étalées sur le substrat pour les plasmas HPPS de 19 et 22 kW sont très proches : la hausse des diamètres moyens des lamelles et de leurs degrés d'étalement ne peut-être expliqué que par l'augmentation de puissance du plasma (Tableau V.2).

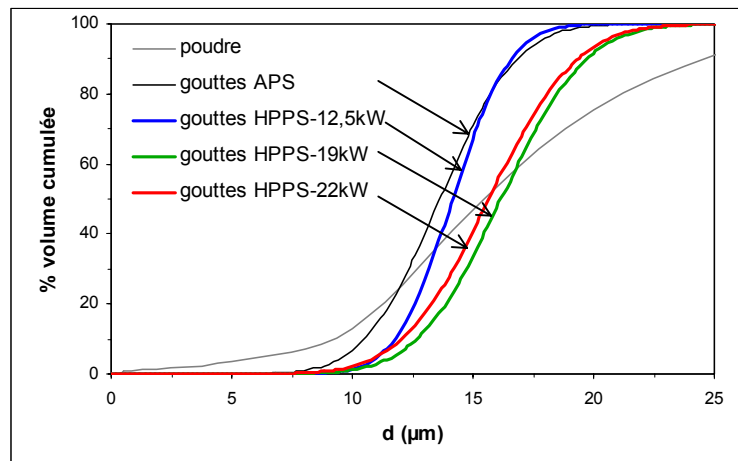


Figure V.20 : Distribution des diamètres des gouttelettes suivant la puissance du plasma HPPS utilisé, pour une distance de projection de 130 mm, comparée à celle de la poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] et à celle correspondant à la projection en mode APS.

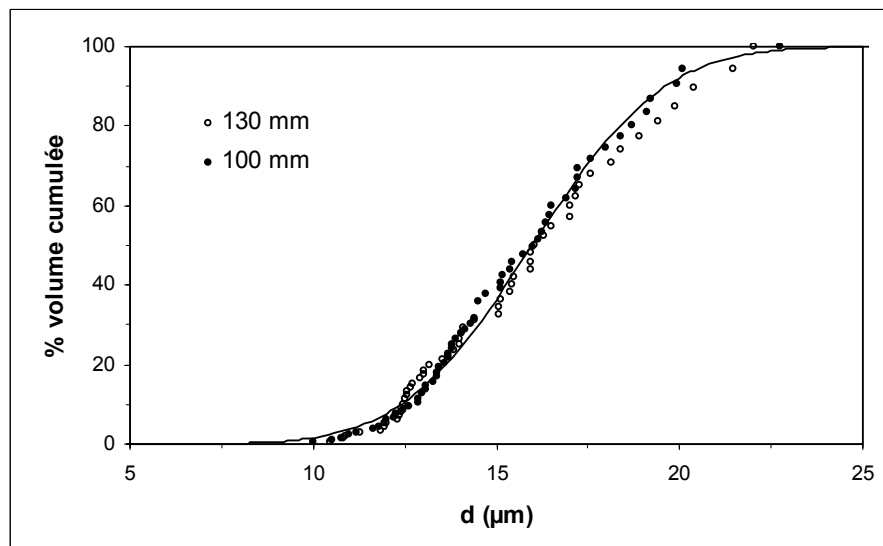


Figure V.21 : Distribution des diamètres des gouttelettes projetées avec le plasma HPPS-19kW avec les distances de projection de 130 et 100 mm.

V.1.1.5. Conclusion

Des gouttelettes projetées sur des substrats lisses d'alumine α maintenus à 300°C ont été observées au MEB et au microscope confocal. Suivant leur taille, les particules ne sont pas toutes fondues correctement par le plasma. Augmenter la granulométrie de la poudre permet d'augmenter le degré d'étalement. Cependant, cela peut entraîner une perte de rendement lorsque les particules les plus grossières sont trop massives pour être projetées.

Diminuer la distance de projection permet d'obtenir des gouttelettes plus chaudes et plus rapides au moment de l'impact. Leur bon étalement est favorisé.

En mode HPPS, augmenter la puissance du plasma permet également d'améliorer le transfert thermique aux particules et donc l'étalement des lamelles. Cependant, l'augmentation de puissance et la diminution de distance de projection doivent être modérées afin d'éviter l'éclatement des gouttelettes au moment de l'impact. Ces expériences ont montré que le mode HPPS est un moyen de projeter des particules céramiques plus grosses que celle projetée en mode APS.

V.1.2. Morphologie des particules étalées sur un dépôt

Les gouttelettes projetées sur un dépôt en construction n'ont pas exactement la même structure que celles décrites précédemment. Dans ces expériences, lorsqu'une gouttelette s'étale en partie sur une lamelle déjà étalée, la partie de la lamelle qui s'est étalée sur la lamelle est moins fissurée que la partie de la lamelle qui s'est étalée directement sur le substrat d'alumine α -Al₂O₃ poli et préchauffé à 300°C (Figure V.22). En effet, les contraintes de trempe et de refroidissement y sont plus faibles car la température de la surface y est supérieure à 300°C au moment de l'impact et la différence de coefficient de dilatation y est nulle. Dans ce cas le substrat et la lamelle sont en effet exactement de la même nature (majoritairement de l'alumine γ -Al₂O₃).

Ces zones de superposition ne comprennent pas les gros motifs cristallins attribués aux défauts de contact avec le substrat en alumine polie (décrit au § V.1.1.2 ; Figure V.23b). Le liquide y mouille parfaitement le solide et les vitesses de solidification y sont plus faibles, ce qui entraîne un meilleur écoulement et un meilleur contact interfacial : les grains y sont colonnaires et plus petits (Figure V.8a, p.172), la surface y est plus lisse (Figure V.23a).

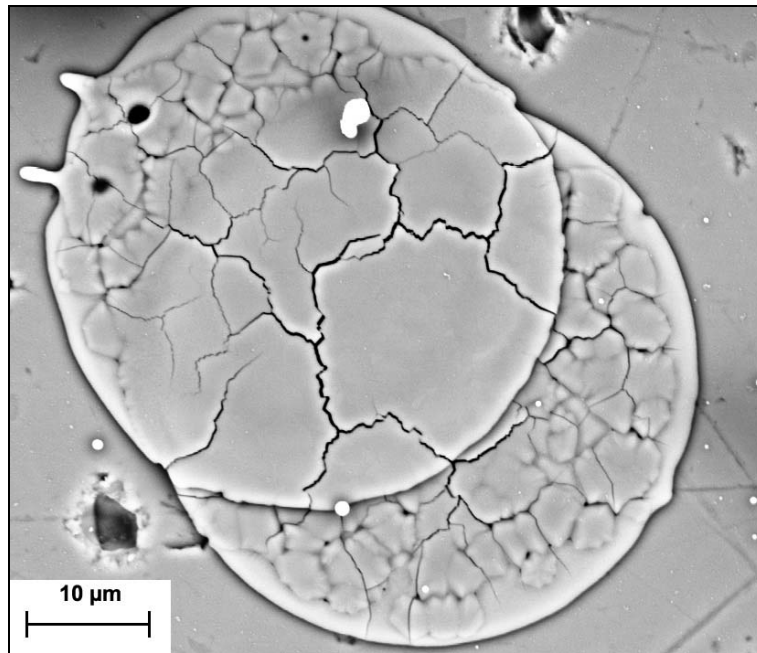
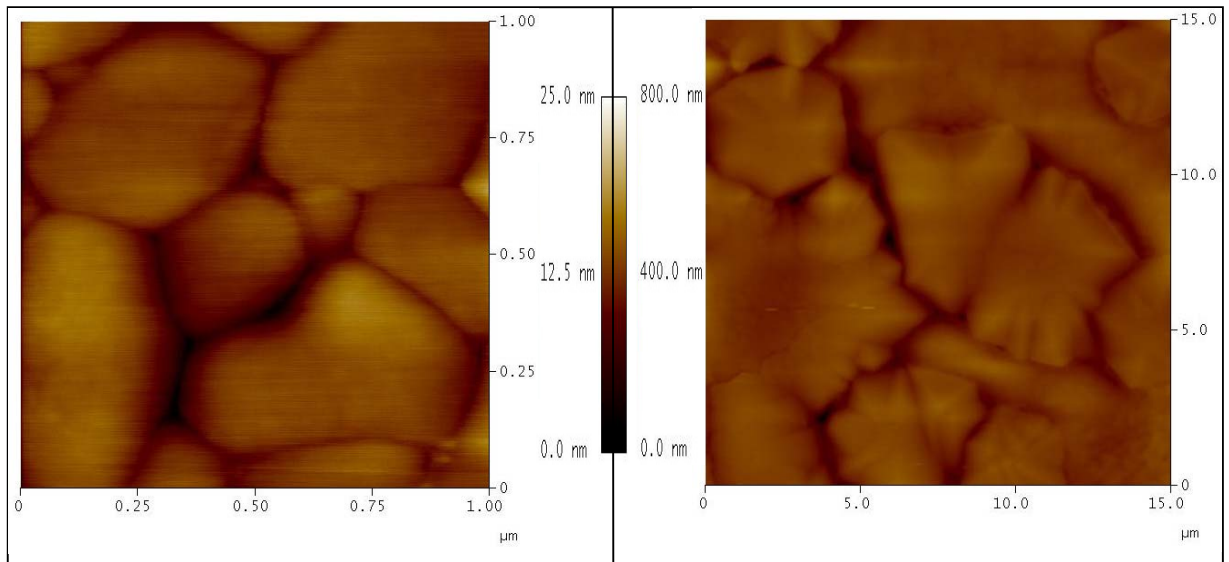


Figure V.22 : Lamelle partiellement recouverte par une autre (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm], projetée avec le plasma HPPS-17kW et une distance de projection de 130 mm).

Enfin, un dépôt en construction est bien plus rugueux ($R_a = 2,5 \mu\text{m}$ et $R_t = 15 \mu\text{m}$) qu'un substrat d'alumine poli ($R_a = 0,1 \mu\text{m}$ et $R_t = 2,2 \mu\text{m}$). Dans ce cas, l'observation des lamelles individuellement au microscope confocal est impossible. Cependant, une mesure approximative de leurs diamètres est possible au MEB. Par exemple, la poudre projetée en APS donne :

- sur substrat poli : $D_{\text{moy}} = 29 \pm 10 \mu\text{m}$
- sur dépôt en construction : $D_{\text{moy}} = 22 \pm 8 \mu\text{m}$

Les lamelles étalées sur le substrat ne sont pas exactement identiques à celles projetées sur un dépôt en construction. Elles n'ont pas la même microstructure : elles sont plus fissurées et ont des grains plus gros ; elles ont également un degré d'étalement supérieur. Ces différences seront cependant négligées pour notre simulation car elle ne fait pas intervenir la taille de grain et la fissuration sera déterminée à partir des observations sur coupes plutôt que sur lamelles. Quant au degré d'étalement, un facteur correctif pourra être introduit dans les développements futurs.



a)

b)

Figure V.23 :Images AFM de a) la surface d'une lamelle à grains fin qui recouvre une autre lamelle ; b) la surface d'une lamelle à gros grains directement en contact avec le substrat en alumine

V.2. Simulation tridimensionnelle de la microstructure d'un dépôt

L'observation tridimensionnelle de la microstructure des dépôts plasma étant difficile à mettre en œuvre, la simulation envisagée semble prometteuse car elle est souple d'utilisation et permet de calculer ses propriétés (thermiques, diélectriques, électriques, mécaniques,...). Cette simulation a consisté en un empilement de lamelles dans lequel les différents éléments de la porosité (les pores et les fissures inter- et intra-lamellaires) ont été introduits après coup. Elle a été réalisée par ordinateur, en langage de programmation C, à l'aide du logiciel « Matlab ». Cet empilement a été effectué dans des cubes de 180 pixels de côté. Le résultat final de la simulation est une image 3D binaire constituée de voxels blancs représentant l'alumine et de voxels noirs représentant la porosité.

V.2.1. Simulation d'une particule

Les particules empilées pour la simulation ont été modélisées à partir des lamelles réelles décrites dans le § V.1 et des particules infondues décrites dans le § III.1 (p.99). Deux microstructures différentes ont été retenues pour cette simulation.

- La microstructure la plus classique constituée par la projection de la poudre de granulométrie intermédiaire $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ projetée en mode APS et une distance de projection de 130 mm ;
- La microstructure avec le plus faible taux de porosité obtenue pour cette étude. Celle-ci résulte de la projection de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ avec le plasma HPPS-19kW et une distance de projection de 100 mm.

Le résultat est une image tridimensionnelle de la porosité. Celle-ci a été maillée afin de permettre au code de calcul par éléments finis « Zébulon » de déterminer sa permittivité diélectrique effective.

La majeure partie des particules à empiler est constituée de lamelles. Celles-ci ont des diamètres compris entre 10 et 80 microns. La taille du cube retenue pour la simulation étant de 180 pixels de côtés (Figure V.24), l'échelle choisie pour les axes X et Y du cube est :

$$1 \text{ pixel} = 0,5 \mu\text{m}$$

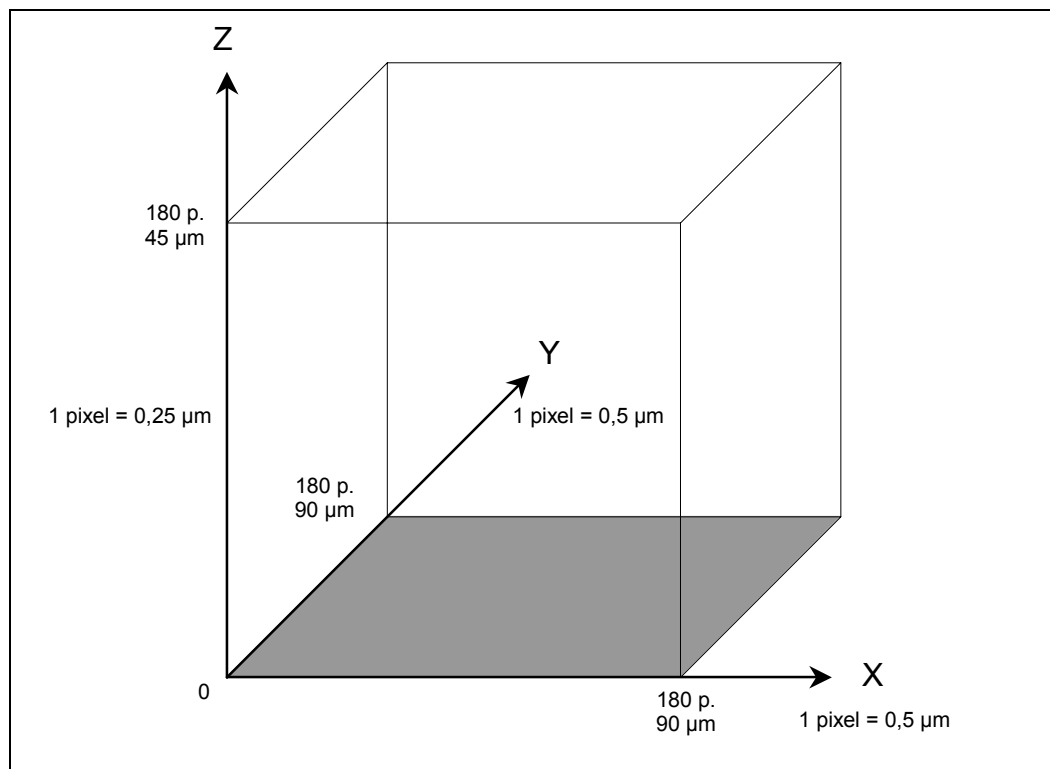


Figure V.24 : Taille de l'image utilisée pour la simulation de la porosité.

Ces lamelles ont 1 à 3 microns d'épaisseurs : pour ne pas avoir d'objets trop fins, il est apparu nécessaire de ne pas conserver la même échelle pour l'axe Z. L'échelle retenue pour ce dernier est :

$$1 \text{ pixel} = 0,25 \text{ } \mu\text{m}$$

Le résultat final de la simulation est donc une image 3D cubique de $90 \times 90 \times 45 \text{ } \mu\text{m}^3$ (soit $3,6 \cdot 10^5 \text{ } \mu\text{m}^3$). Cela a permis d'y empiler 100 à 200 particules. L'empilement peut être considéré comme représentatif de l'ensemble du dépôt.

V.2.1.1. *Particules étalées*

Les observations au microscope confocal ont permis une visualisation 3D des lamelles étalées sur le substrat en alumine (§ V.1.1) (Figure V.25). Leur volume a été approché par un assemblage de formes 3D simples calculées par le logiciel « Matlab » :

- un cylindre de hauteur h_c et de rayon R_c ;
- la moitié supérieure d'un tore, avec r_t comme petit rayon et R_t comme grand rayon (on prend $R_t = R_c$), qui modélise les bords de la lamelles et éventuellement le bourrelet périphérique.
- une demi-sphère centrale de rayon R_s qui modélise le pic central, lorsqu'il existe.

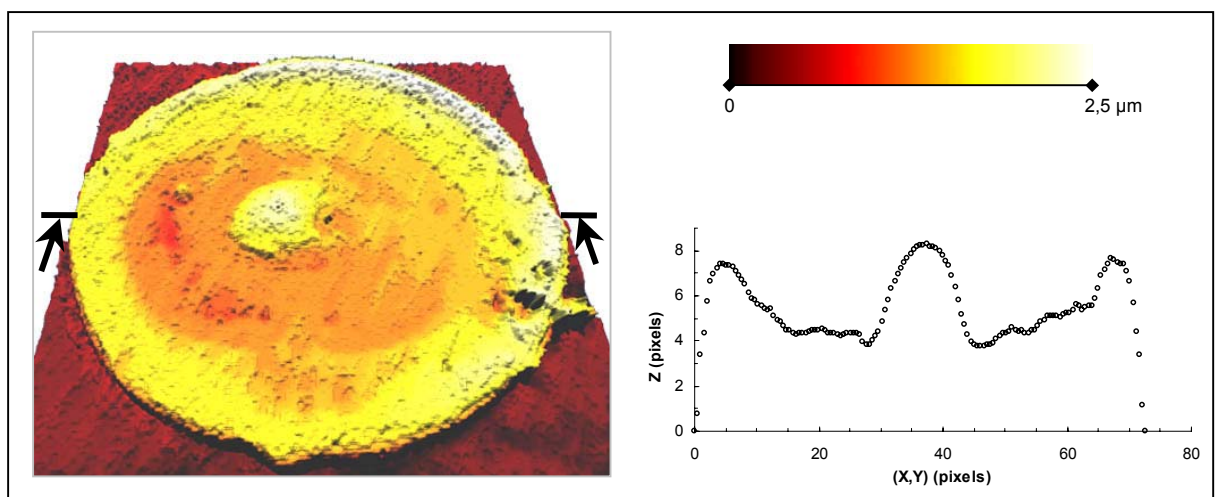
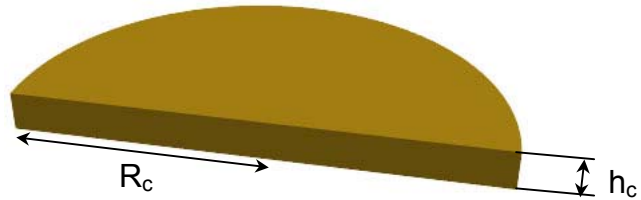


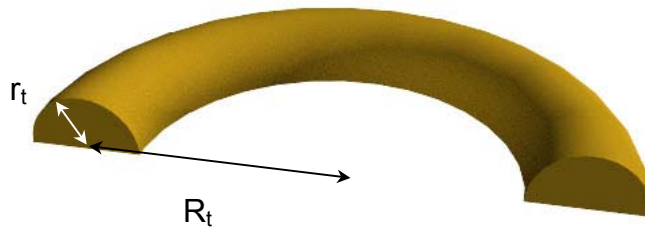
Figure V.25 : Image et profil utilisé pour la simulation, de la lamelle de la Figure V.9, obtenue par microscopie confocale, (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] projetée en mode APS).

L'union de ces 3 formes constitue un objet 3D (Figure V.26 et Figure V.27). Pour chaque type de microstructure, 50 lamelles ont ainsi été modélisées. Celles-ci ont permis de constituer une bibliothèque d'objets 3D (Figure V.28) qui ont servi à l'empilement.

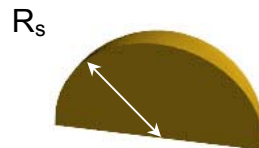
1) Cylindre :



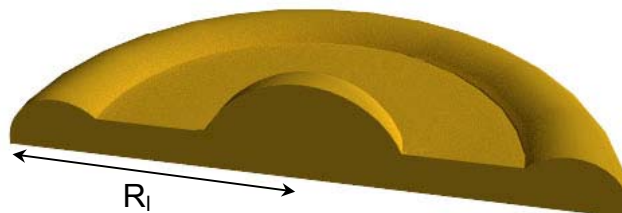
2) Demi-tore :



3) Demi-sphère :



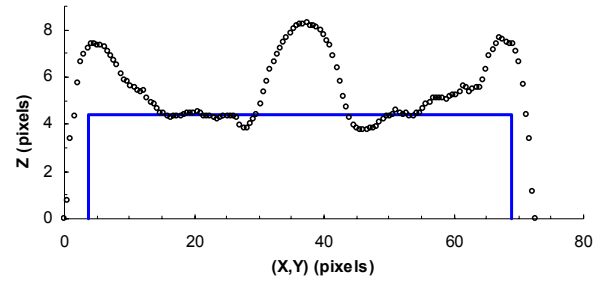
4) Union des 3 objets :



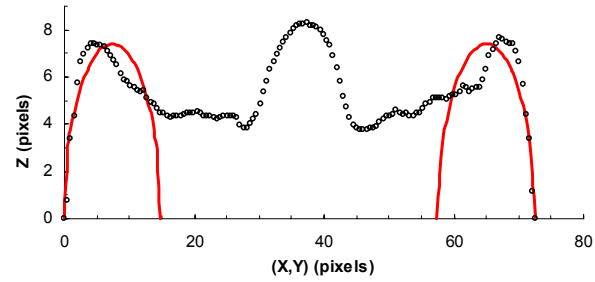
Avec $R_c = R_t = (R_l - r_t)$

Figure V.26 : Schéma de la simulation d'une lamelle.

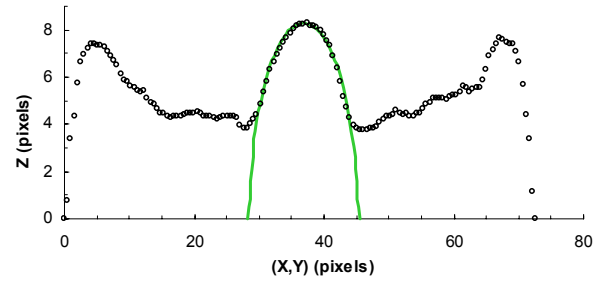
1) Cylindre :



2) Demi-tore :



3) Demi-sphère :



4) Union des 3 objets :

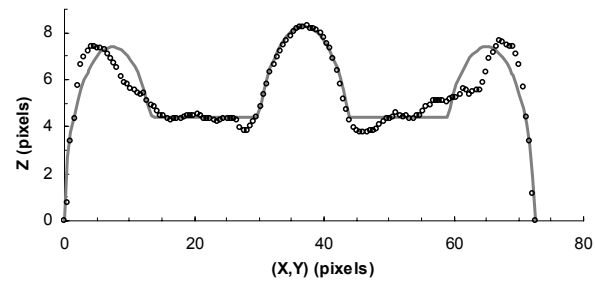


Figure V.27 : Coupe d'une lamelle réelle (points expérimentaux : ronds évidés o) et des divers éléments nécessaires pour sa simulation (en trait plein) (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] projetée en mode APS).

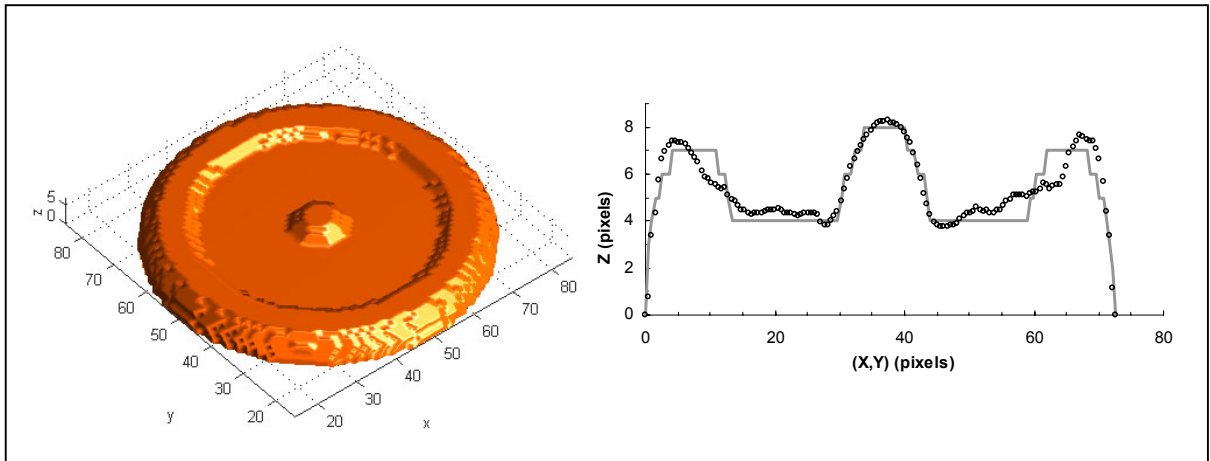


Figure V.28 : A gauche : simulation d'une lamelle par le logiciel « Matlab »; à droite, profils de la particule réelle de la Figure V.25 obtenu par microscopie confocale (points expérimentaux : ronds évidés o) et de sa simulation par le logiciel « Matlab » (en trait plein) ;(axes gradués en pixels) (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] projetée en mode APS).

V.2.1.2. Particules infondues

Les particules qui n'étaient pas dans un état de fusion suffisant au moment de l'impact avec le substrat en alumine, n'ont pas pu y adhérer. Ces particules n'ont donc pas pu être détectées lors de l'observation de ces substrats. Il a été montré dans le § III.3.1 (p.113) que ces particules non ou mal fondues pouvaient être emprisonnées dans le dépôt. Elles apparaissent sur les coupes avec des formes plus ou moins circulaires. Leur facteur de forme est en effet proche de 1 ($f \cong 0,85$: Figure V.29). Elles ont été modélisées pour la simulation par des sphères, ou plutôt des sphéroïdes une fois l'anamorphose prise en compte (Figure V.30).

Pour chaque cas, l'étude des coupes de dépôts par analyse d'image a permis de déterminer la répartition des diamètres et les pourcentages en masse de ces particules. Connaissant le volume occupé par les 50 lamelles de la bibliothèque d'objets 3D, il est ainsi possible de déterminer le nombre et la taille des sphéroïdes à y ajouter.

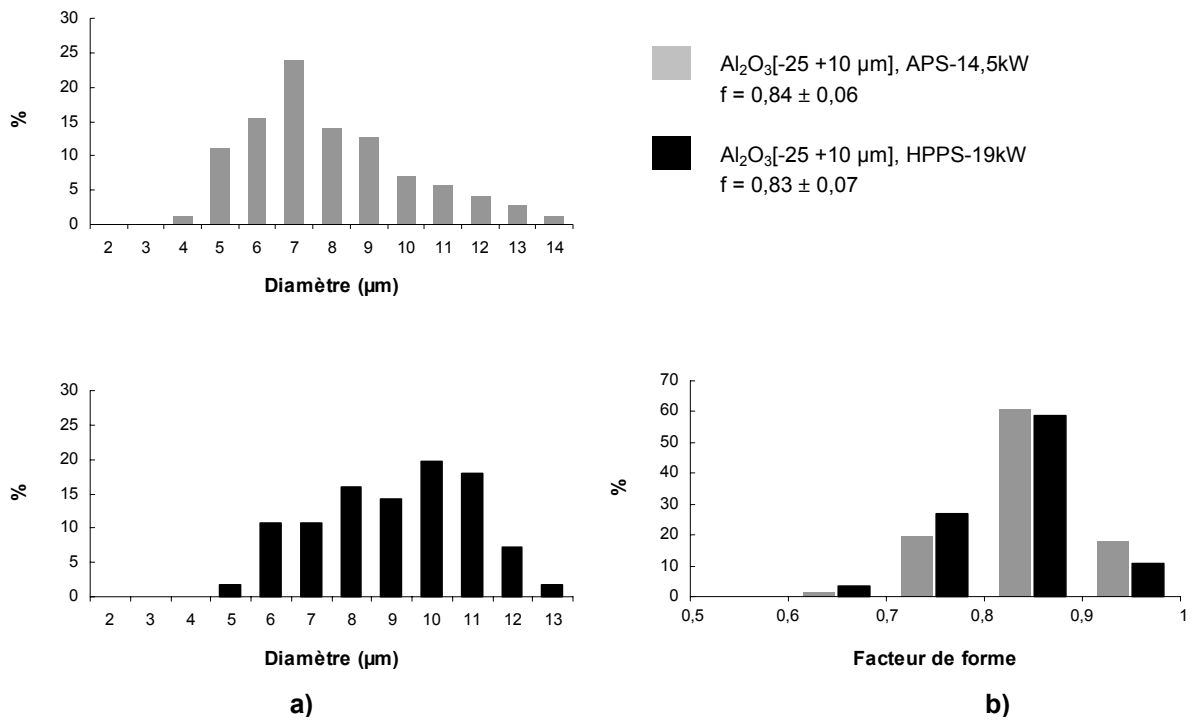


Figure V.29 : Répartition des diamètres en a) et des facteurs de forme b) des particules infondues pour les dépôts retenus pour la simulation.

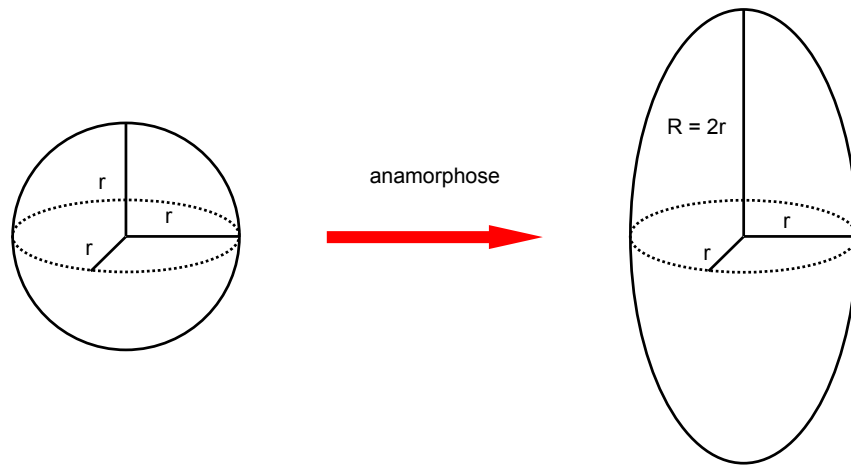


Figure V.30 : Schéma de la simulation d'une particule infondue.

V.2.2. Simulation de l'empilement

V.2.2.1. Principe

A l'image des dépôts plasma réels, la simulation consiste en un empilement de particules étalées. L'hypothèse est faite que ces particules s'étalent de la même manière quelque que soit la rugosité de la surface en dessous. Cette hypothèse est une grosse approximation car de

nombreux auteurs ([MOR 95], [FEN 00]) ainsi que nos observations (§ V.1.2) ont montré que ce n'était pas le cas. Elle a cependant l'avantage de ne pas nécessiter de lourds calculs d'écoulement de matière et ainsi de permettre l'empilement d'un très grand nombre de particules.

Les lamelles ont été implantées aléatoirement sur le plan (X,Y) de l'image 3D « lamelles ». Les lamelles modélisées sont constituées de voxels de coordonnées (x, y, z). Ces voxels ont été initialement implantés sur le plan (X,Y) en (x', y', z). Ils ont été ensuite montés les uns après les autres de z_i en $z_i + 1$ jusqu'à ce que le voxel de l'image 3D « lamelles » soit inoccupé (Figure V.31).

Lorsque certaines colonnes (x,y) étaient pleines sur leurs 180 voxels de hauteur, afin d'accélérer le remplissage du cube, les lamelles n'ont plus été implantées aléatoirement que dans les zones incomplètement remplies.

V.2.2.2. Vérification expérimentale

Une observation de deux lamelles se recouvrant partiellement a permis de valider mais aussi de montrer les limites de ce modèle d'empilement (image réelle : Figure V.32a). Les caractéristiques des deux lamelles ont été déterminées (profils réel et des 2 particules simulées : Figure V.32b). La simulation de l'empilement respecte la forme générale de l'empilement réel (profil en rouge sur la Figure V.32c ; image obtenue avec le logiciel « Matlab » : Figure V.32d). Il existe cependant une différence entre le cas simulé et le cas réel pour ce qui est de la périphérie de la lamelle inférieure : la lamelle supérieure simulée rejoint beaucoup plus rapidement le niveau du substrat. La simulation de l'empilement (Figure V.33a) ne tient pas compte du pore qui s'est vraisemblablement créé dans le cas réel (Figure V.33b).

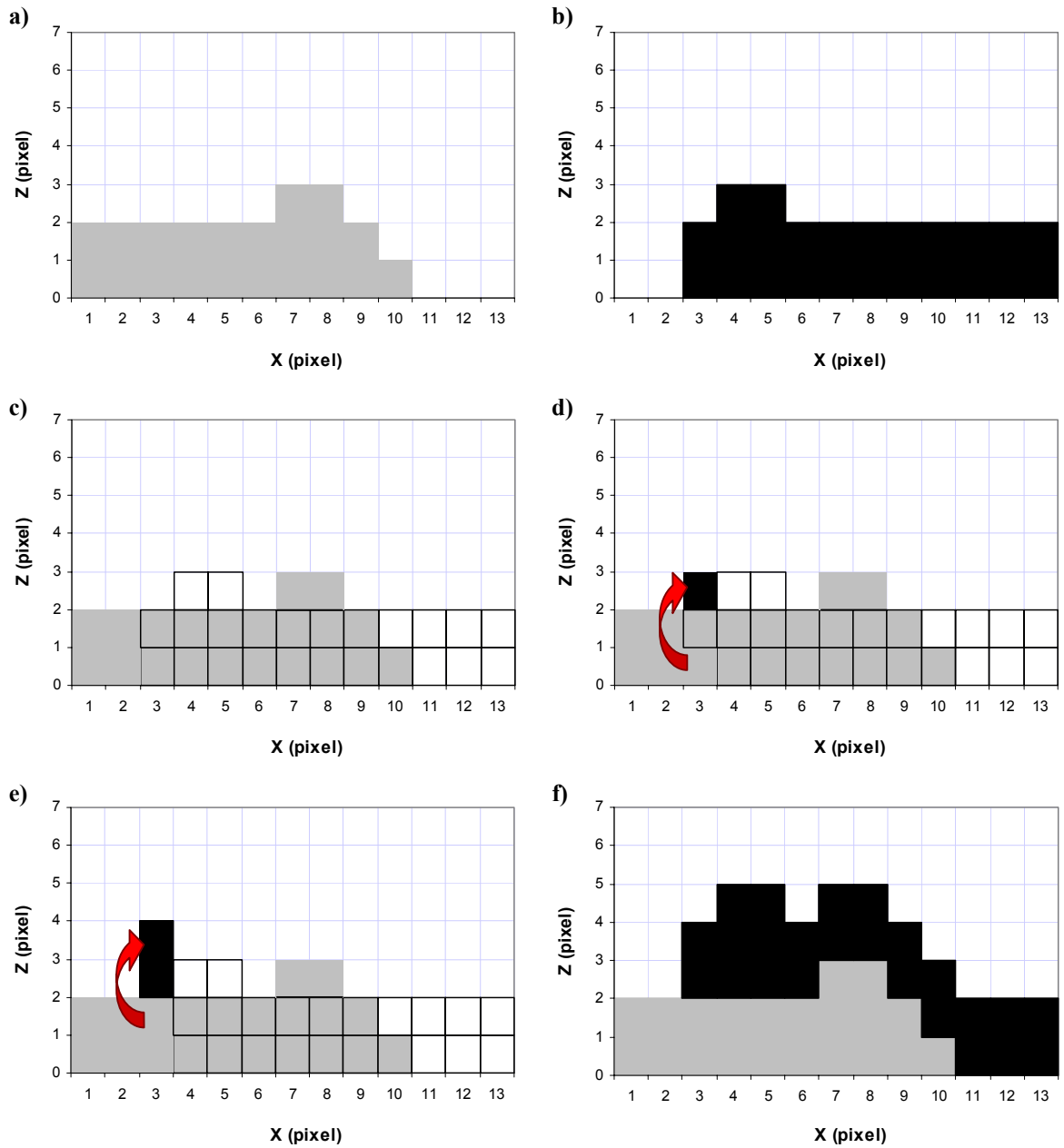


Figure V.31 : Schémas illustrant la simulation d'un empilement de deux lamelles :

- a)** placement de la particule 1,
- b)** visualisation de particule 2,
- c)** placement des voxels (□) de la particule 2 non empilés,
- d)** placement du premier voxel empilé (■),
- e)** placement du 2nd voxel empilé,
- etc.**
- f)** résultat final de la simulation d'empilement.

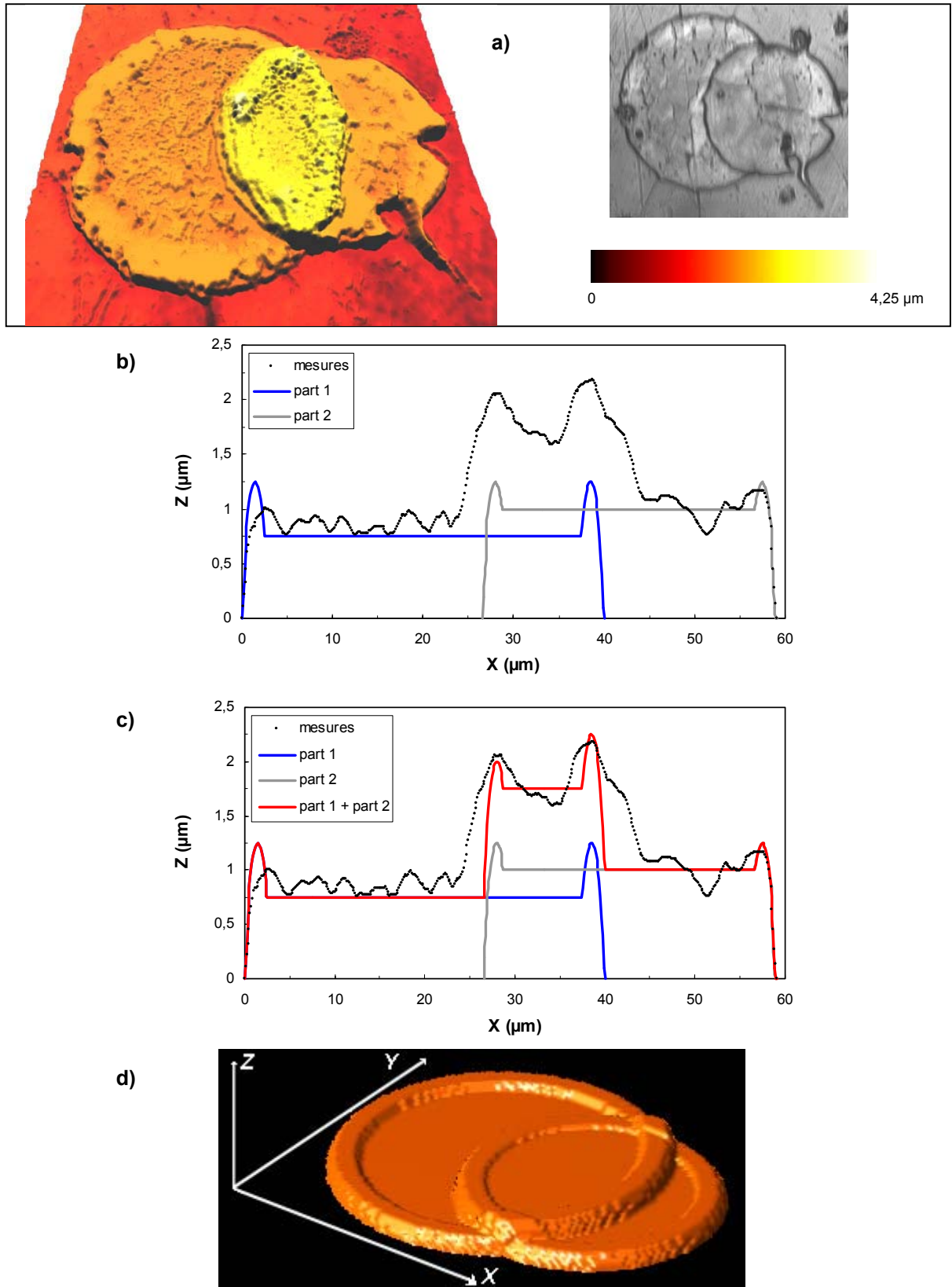


Figure V.32 : Schémas illustrant l'empilement sur un cas réel (poudre Al_2O_3 [-25 +10 μm] projetée à 100 mm avec le plasma HPPS-19 kW) ;
a) image issue d'une observation par microscopie confocale (à gauche), optique classique (à droite),
b) profil réel des particules empilées et profils des simulations des deux particules avant empilement,
c) même données qu'en b), avec en plus le profil de la simulation de l'empilement des deux lamelles,
d) image de la simulation de l'empilement des deux lamelles (avec le logiciel « Matlab »).

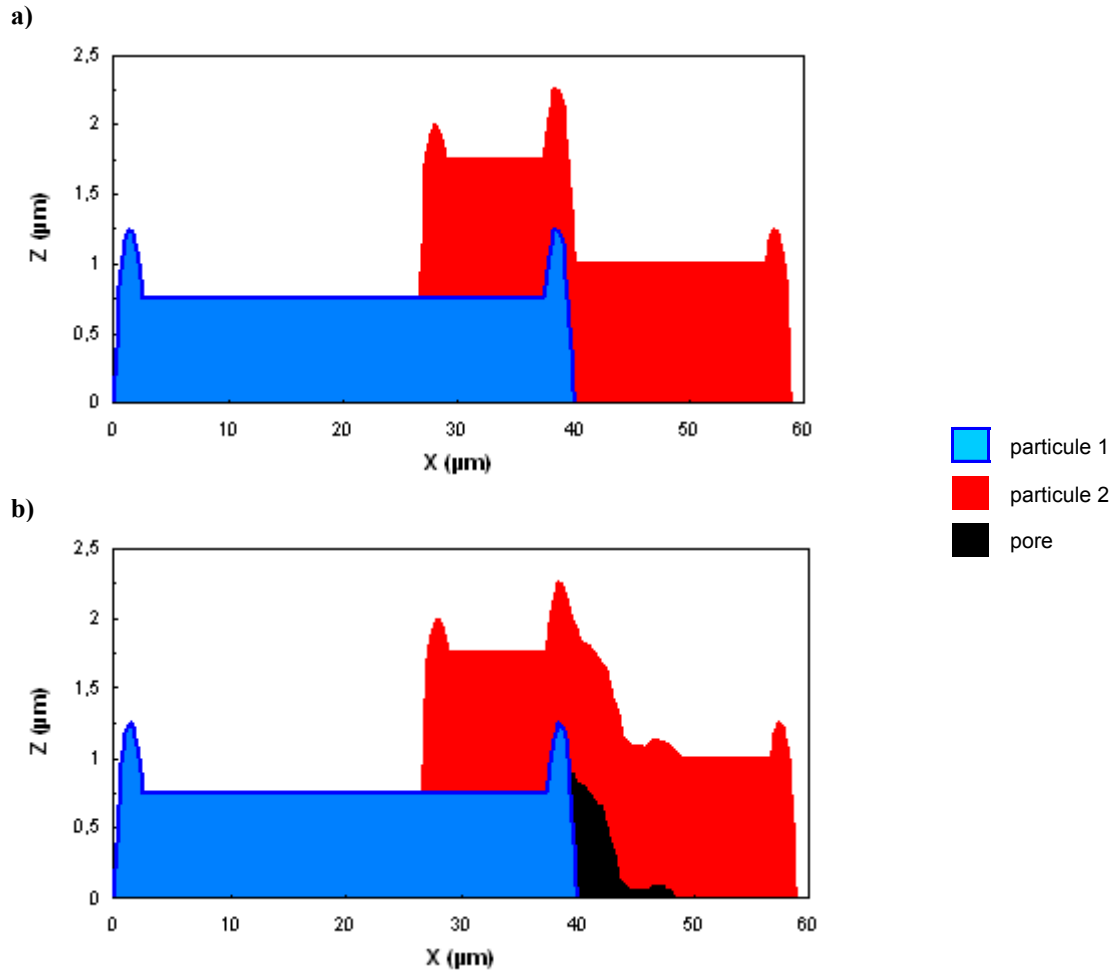


Figure V.33 : a) Simulation de l'empilement de deux lamelles, b) illustration de ce que donnerait une simulation qui tiendrait compte de la formation du pore au niveau de la zone de chevauchement.

V.2.3. Simulation des pores

Dans les dépôts réels, les pores sont en grande partie dus à des empilements imparfaits de particules. Nous venons de voir que la simulation n'introduit pas ces défauts d'empilement. Ceux-ci ont été créés indépendamment dans une deuxième image 3D « pores ». Ces pores apparaissent sur les coupes avec des formes très irrégulières. Leur facteur de forme est assez faible ($f \cong 0,6$: Figure V.34). En première approximation, ils ont été modélisés pour la simulation par des sphères, c'est-à-dire des sphéroïdes une fois l'anamorphose prise en compte (utilisant le même principe que le schéma de la Figure V.30 p.193). Pour chaque cas, l'étude des coupes de dépôts par analyse d'image (chapitre III) a permis de déterminer les distributions des diamètres et les pourcentages en volume des pores. Des sphéroïdes suivant la loi de distribution de tailles ont été implantés aléatoirement dans l'image 3D « pores » jusqu'à

ce que leur volume cumulé atteint le taux réel (Tableau V.3, p. 204). Seuls les pores de diamètre supérieur à $1\text{ }\mu\text{m}$ (soit 4 pixels) ont été modélisés (Figure V.35).

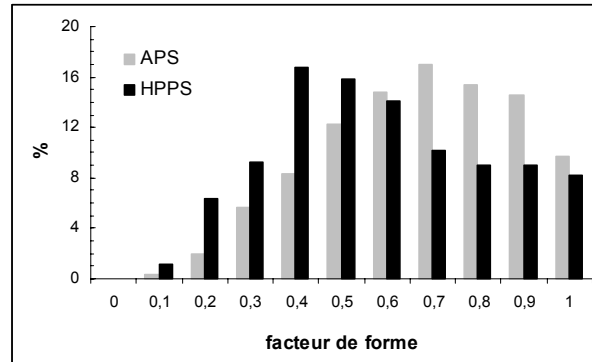


Figure V.34 : Distribution du facteur de forme des pores des dépôts de Al_2O_3 [-25 +12 μm] avec les plasmas APS-14,5 kW (à 130 mm) et HPPS-19kW (à 100 mm).

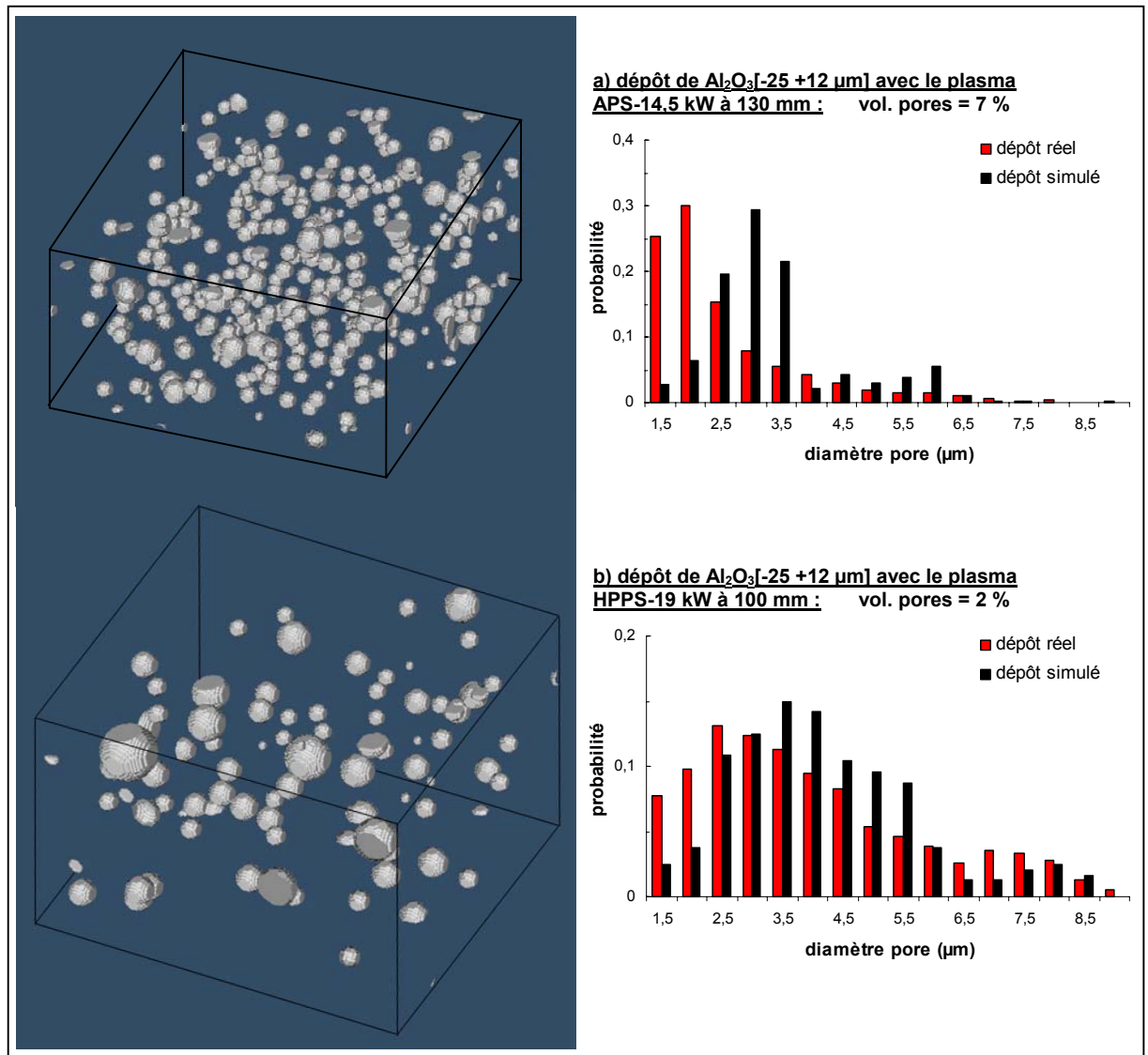


Figure V.35 : Images des pores simulés (sans anamorphose) et distributions des diamètres des pores réels et simulés pour les 2 dépôts.

V.2.4. Simulation de la fissuration

Nous avons vu au §III.3 (p.112) que les lamelles n'adhéraient pas toutes les unes aux autres. Ces défauts d'adhérence constituent ce que nous avons appelé les « fissures inter-lamellaires » parallèles au plan des lamelles. Ces lamelles se fissurent également transversalement pour relaxer les contraintes. Les fissures correspondantes sont dites « intra-lamellaires » et sont perpendiculaires au plan de la lamelle.

Pour chaque type de fissures, leur nombre a été exprimé par le nombre de fissures interceptées par une ligne d'une longueur de 100 μm qui leur était perpendiculaire. Ce nombre a été déterminé par analyse d'images de coupes de dépôts. Ces fissures ont été modélisées par des surfaces 3D d'un pixel d'épaisseur. Elles ont été générées au moment de l'empilement de chaque lamelle. Chaque type de fissure est conservé dans des images 3D indépendantes de 180 pixels de côté.

V.2.4.1. Fissures inter-lamellaires

a) Principe

Ces fissures ont été introduites à la base des lamelles. Les observations au MEB des coupes de dépôts ont montrés que les lamelles n'étaient en contact qu'en certains points. La morphologie des grains des lamelles étalées sur le substrat en alumine (§ V.1.1.2) laisse penser également que ce contact est hétérogène. Cependant, en première approche, ces fissures ont été modélisées par une surface d'un pixel d'épaisseur (soit 0,25 μm) qui comprend l'intégralité de la base de la lamelle.

L'épaisseur des lamelles avec une fissure inter-lamellaire a été augmentée d'un pixel à leur base. Ces lamelles ont ensuite été empilées sur les lamelles déjà présentes dans l'image 3D « lamelles ». Ces pixels supplémentaires ont été sauvés dans une troisième image 3D «fissures inter-lamellaires » (Figure V.36).

Lorsque la rugosité de la surface est élevée, des marches supérieures à 2 voxels peuvent apparaître et provoquer une discontinuité des fissures. Dans les dépôts réels, ces fissures jouent un rôle primordial dans l'interconnexion de la porosité. Il est capital que dans la

simulation, ces fissures restent les plus continues possibles. Des voxels intermédiaires provenant de la lamelle à empiler ont donc été ajoutés à l'image 3D «fissures inter-lamellaires» jusqu'à l'obtention d'une fissure continue dans son intégralité ou jusqu'à ce qu'il ne reste plus de pixels de la lamelle fissurée.

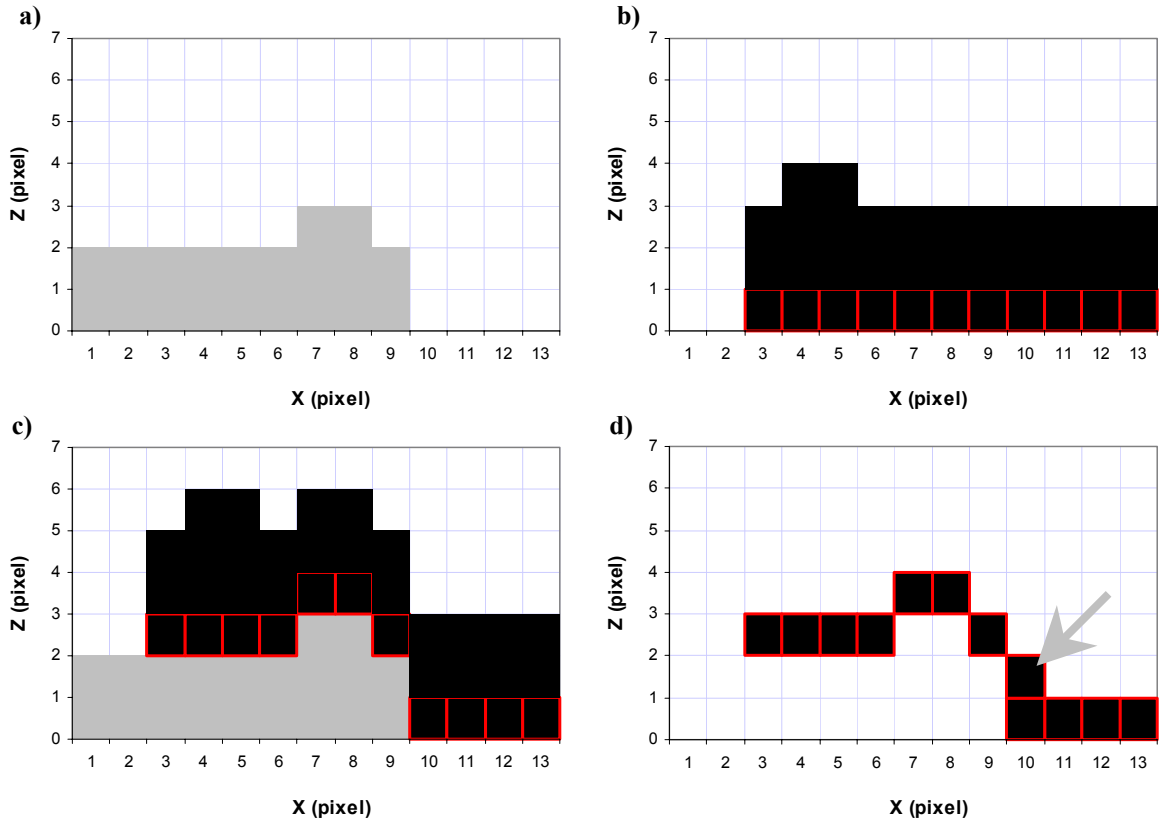


Figure V.36 : Schémas illustrant la fissuration inter-lamellaire ;
a) placement de la particule 1,
b) visualisation de la particule 2 (■) et rajout des voxels (□) correspondant à la fissure inter-lamellaire,
c) simulation de l'empilement,
d) création de la fissure dans l'image 3D «fissures inter-lamellaires» et rajout d'un voxel (fléché) pour conserver la continuité de la fissure.

b) Probabilité de présence

Pour jouer sur la densité de ce type de fissuration, la probabilité de présence d'une fissure à la base des lamelles a été modifiée. Une fois l'image 3D « lamelles » pleine, le nombre de fissures interceptées par une ligne de 100 μm (soit 400 pixels) parallèle à l'axe Z a été calculé dans l'image 3D «fissures inter-lamellaires» et comparée à la valeur mesurée sur le dépôt réel. De nouvelles simulations d'empilements ont ensuite été lancées avec une probabilité de présence modifiée en conséquence. Pour les deux dépôts, l'évolution des densités de fissuration sont identiques et proportionnelles aux probabilités de fissuration. Le dépôt réalisé

avec le plasma APS-14,5 kW est le plus fissuré (12,5 % des lamelles ont des contacts inter-lamellaires fissurés, ce qui revient lors de l'empilement à fissurer une lamelle sur huit). Le dépôt réalisé avec le plasma HPPS-19 kW a moins de fissures (7,7 % des contacts inter-lamellaires sont fissurés, soit une lamelle sur treize) (Tableau V.3, p.204). Ces valeurs sont assez éloignées des valeurs telles que 70 % donné par A. OHMORI *et al.* [OHM 91]. Il est possible que lors de l'observation au MEB, nous ayons sous-estimé la présence de ces fissures ou qu'à l'inverse A. OHMORI ait pu surestimer la présence de défauts inter-lamellaires.

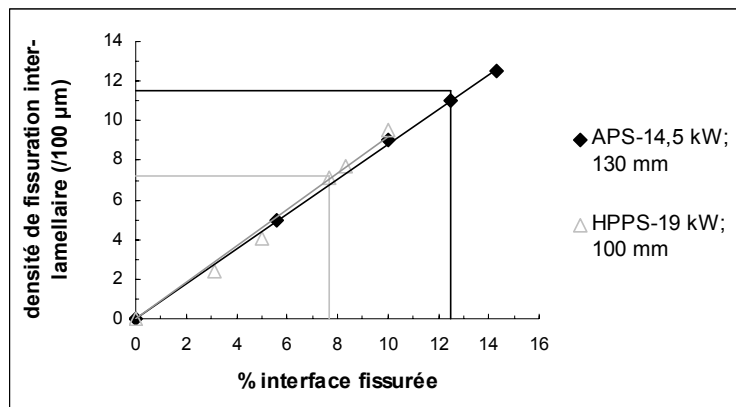


Figure V.37 : Densité de fissuration inter-lamellaire ($/100 \mu\text{m}$) en fonction du pourcentage de lamelles à base fissurée dans la simulation pour les 2 dépôts retenus.

V.2.4.2. Fissures intra-lamellaires

a) Principe

Les contraintes de refroidissement soumettent la lamelle en traction. Afin de les relaxer, celle-ci se fissure de manière transversale (cf. § I.2.4.3 p.35). Les fissures ainsi formées divisent la lamelle en plusieurs morceaux. Ces fissures sont modélisées par des plans perpendiculaires au plan (X,Y).

Autant de points « germes » que de morceaux dans la lamelle, sont placés aléatoirement dans la projection de la lamelle sur le plan (X,Y). Les lignes de type « partages des eaux » (lignes constituées de points équidistants des points « germes ») sont ensuite tracées dans cette projection. Ces lignes constituent les intersections entre le plan (X,Y) et les plans des fissures.

Connaissant leur intersection avec le plan (X,Y) et sachant qu'ils sont parallèles à l'axe Z, il est alors possible de déterminer ces plans. L'intersection entre ces plans et la lamelle constitue les fissures intra-lamellaires (Figure V.38). Les voxels compris dans cette intersection sont conservés dans une quatrième image 3D « fissures intra-lamellaires ».

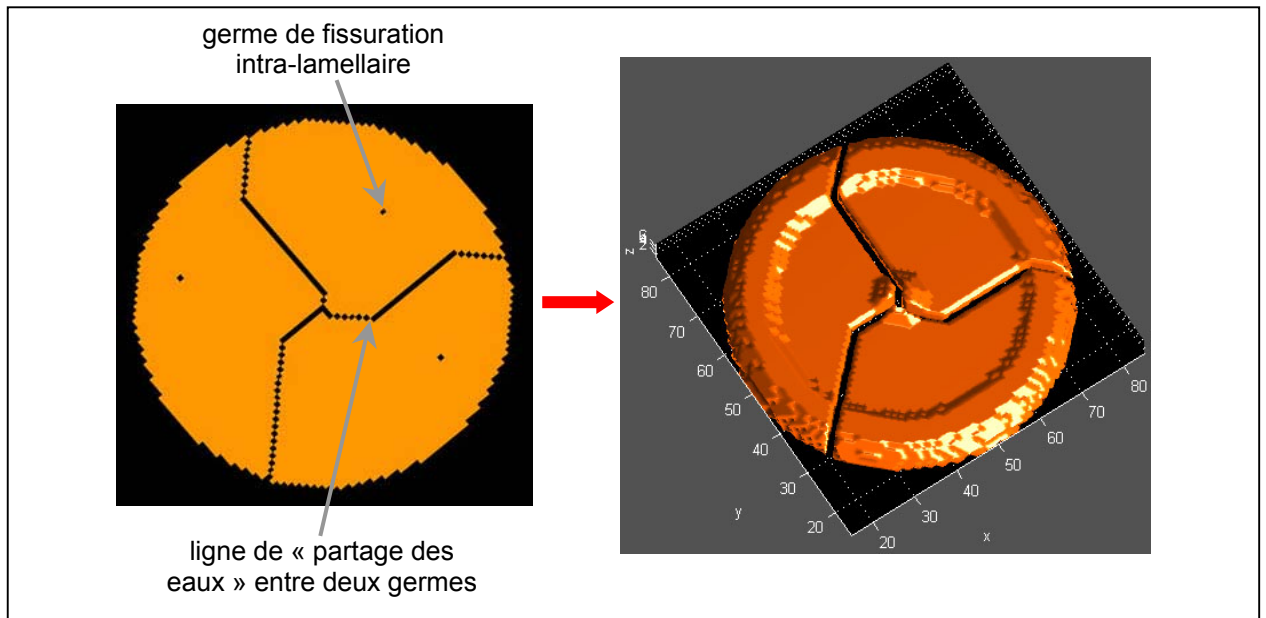


Figure V.38 : Schéma de la fissuration intra-lamellaire.

Ce mode de fissuration entraîne un certain nombre d'approximations :

- Ces fissures sont normalement perpendiculaires au plan des lamelles. Dans la simulation, elles sont perpendiculaires au substrat. Cependant, comme les lamelles sont en moyenne parallèles au substrat, l'approximation faite dans la simulation paraît raisonnable.
- Ces fissures traversent complètement une lamelle. Pourtant, l'observation des coupes a montré que les fissures pouvaient traverser plusieurs lamelles ; ce phénomène n'a pu être pris en compte pour cette simulation.
- Enfin, le nombre de points « germes » est identique pour toutes les lamelles, quel que soit leur diamètre, ce qui a pour effet de trop fissurer les petites lamelles et de ne pas assez fissurer les grandes lamelles.

b) Probabilité de présence

Pour jouer sur la densité de ce type de fissuration, nous faisons varier le nombre de points « germes » par lamelle. Une fois l'image 3D « lamelles » pleine, le nombre de fissures interceptées par une ligne de 100 μm (soit 200 pixels) parallèle à l'axe X est calculée sur l'image 3D « fissures intra-lamellaires » et comparée à la valeur mesurée sur le dépôt réel. Une nouvelle simulation d'empilement est alors lancée avec un nombre de points « germes » par lamelle modifié en conséquence (Figure V.39). Il faut approximativement 5 germes pour le dépôt APS contre 9 germes pour le dépôt HPPS (Tableau V.3, p.204). Cela est dû au fait que ce dernier est légèrement plus fissuré et est constitué de lamelles plus grandes.

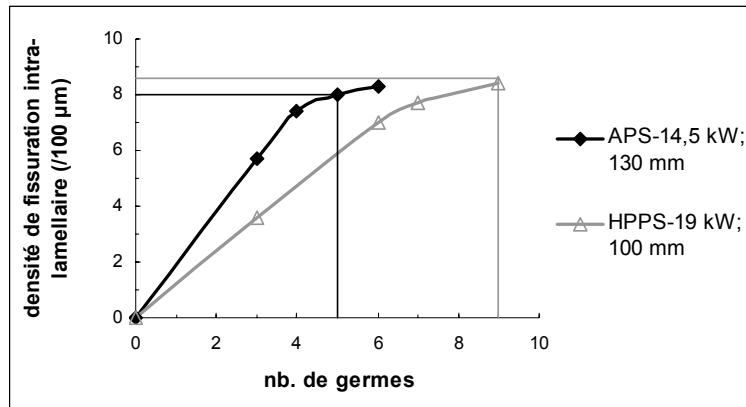


Figure V.39 : Densité de fissuration intra-lamellaire en fonction du nombre de « germes » par particule, pour les deux dépôts retenus pour la simulation.

V.2.5. Simulation complète de la microstructure

A ce stade de la simulation, pour les deux types de dépôts, quatre images 3D ont été créées : une image pour chaque type de défauts (« pores », « fissures inter-lamellaires » et « fissures intra-lamellaires ») et l'image « lamelle » qui contient les lamelles. Dans cette dernière, les voxels sont repérés (leur repère correspond au numéro de la lamelle).

Une soustraction à l'image « lamelle » des 3 autres images donne une image 3D où les voxels pleins correspondent à l'alumine et les voxels vides à la porosité. Cependant, pour notre calcul des propriétés du dépôt ainsi simulé, la connaissance du repère n'apporte pas de renseignements supplémentaires. Il suffit alors de faire l'union des images « pores », « fissures inter-lamellaires » et « fissures intra-lamellaires » pour obtenir l'image 3D binaire

de la porosité. Ces défauts forment des réseaux tridimensionnels complexes, difficiles à visualiser. Des coupes de ces simulations permettent de les comparer visuellement avec les coupes réelles (Figure V.40 et Figure V.41). Des zones plus petites peuvent être observées en 3D à l'aide du logiciel VTK (cube 20x20x20 μm^3 simulant le dépôt de Al_2O_3 [-25 +10 μm] projetée avec le plasma HPPS-19 kW à 100 mm, Figure V.42 et Figure V.43 p. 207). Les caractéristiques microstructurales des dépôts réels et simulés figurent dans le Tableau V.3.

dépôt		APS-14,5 kW; 130 mm	HPPS-19 kW; 100 mm
dépôts réels	volume des pores (%)	3,7 $\pm$ 0,4	1,9 $\pm$ 0,6
	densité de fissuration inter-lamellaire (/100 μm)	11,5 $\pm$ 0,5	7,2 $\pm$ 0,6
	densité de fissuration intra-lamellaire (/100 μm)	8,0 $\pm$ 0,3	8,6 $\pm$ 0,4
	taux de porosité totale (%)	15,4 $\pm$ 0,4	9,0 $\pm$ 0,6
dépôts simulés	volume des pores (%)	3,4	2,0
	densité de fissuration inter-lamellaire (/100 μm)	11,0	7,1
	% de lamelles à base fissurée	12,5 % soit 1/8	7,7 % soit 1/13
	densité de fissuration intra-lamellaire (/100 μm)	7,9	8,4
	nombre de germes par particule	5	9
	taux de porosité totale (%)	14,6	9,5

Tableau V.3 : Caractéristiques microstructurales des dépôts réels et des dépôts simulés (en rouge : les paramètres de la simulation de la fissuration).

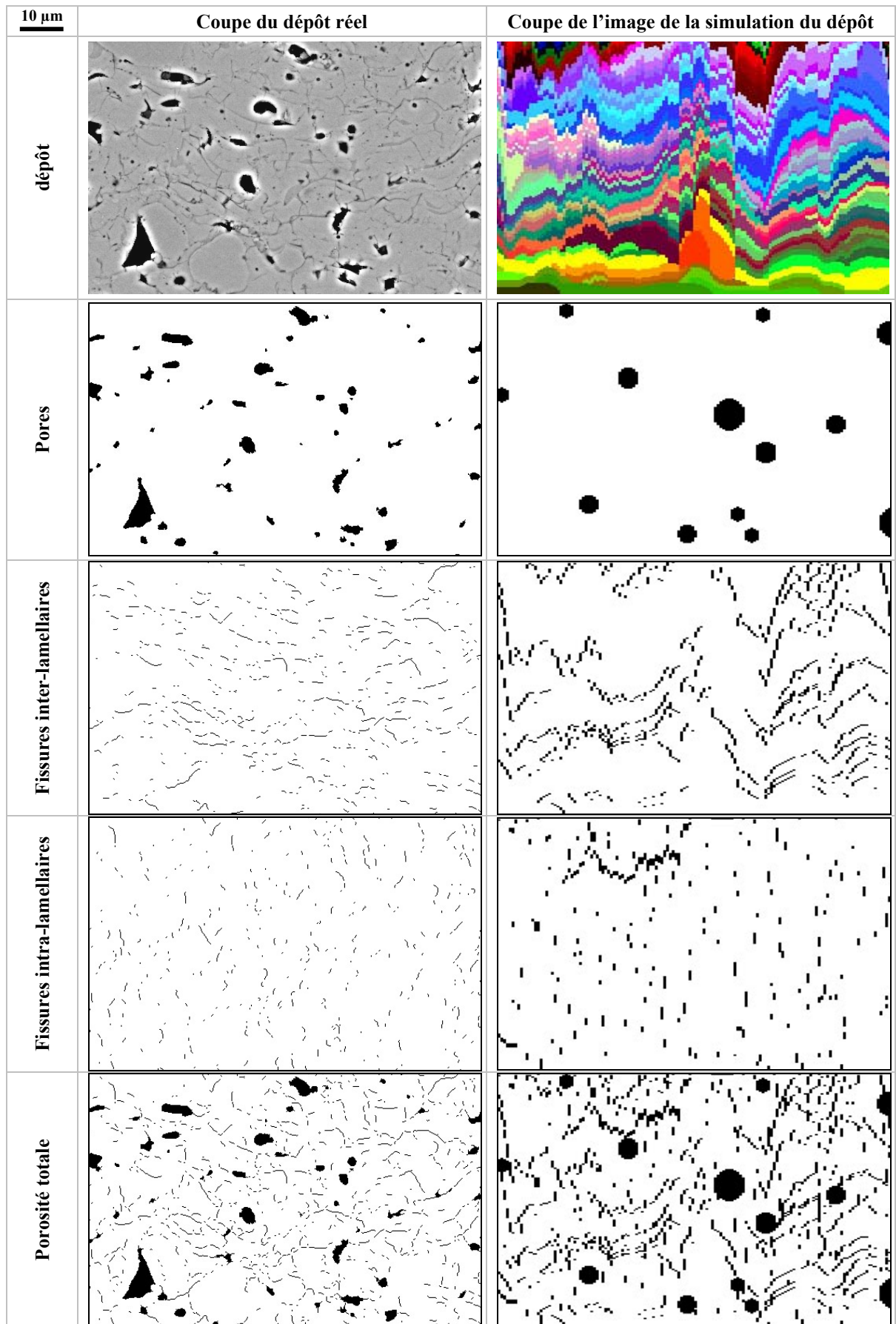


Figure V.40 : Coupes du dépôt réel et simulé (sans l'anamorphose : 1 pixel = 0,25 μm dans toutes les directions) projeté avec le plasma APS-14,5 kW à 130 mm.

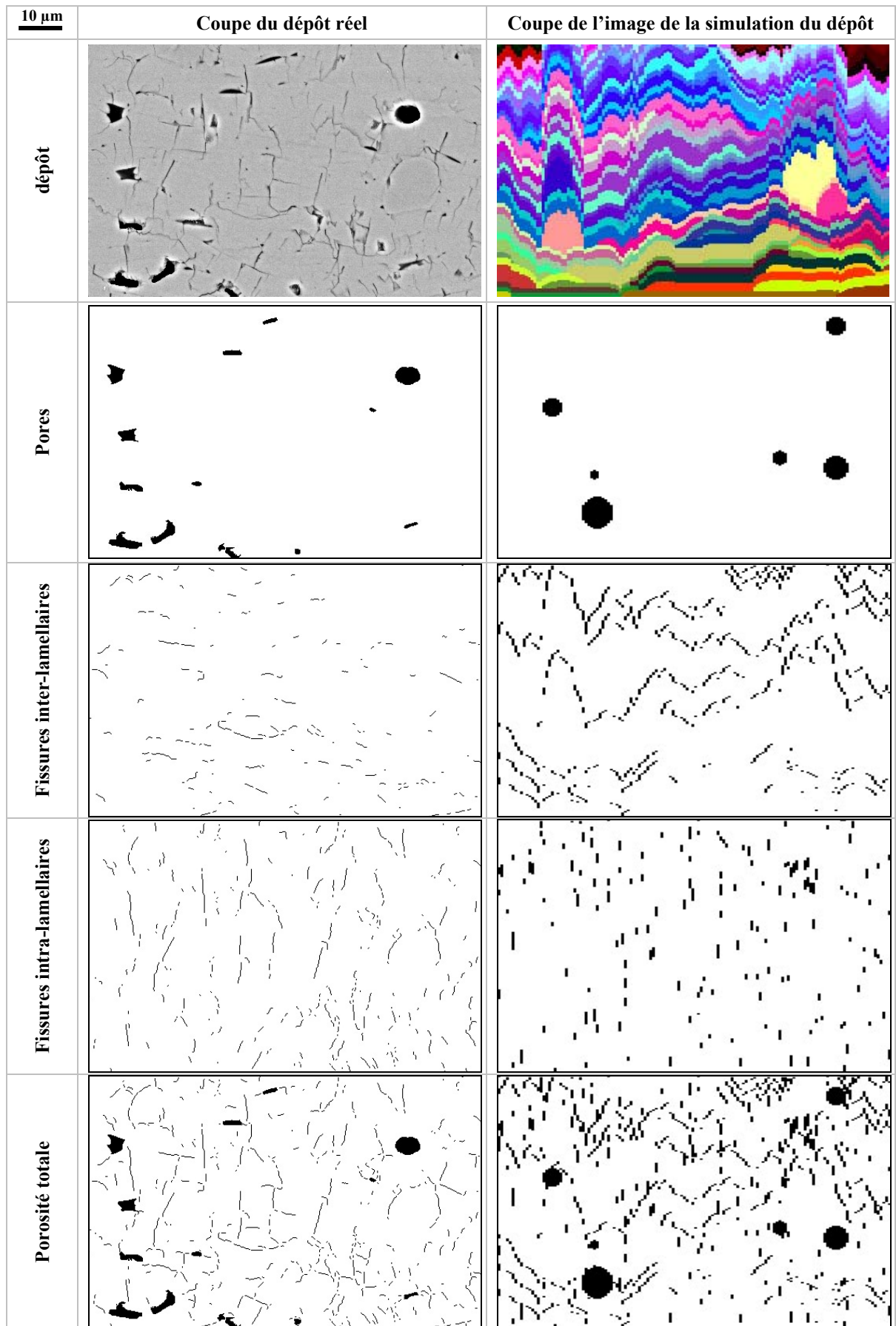
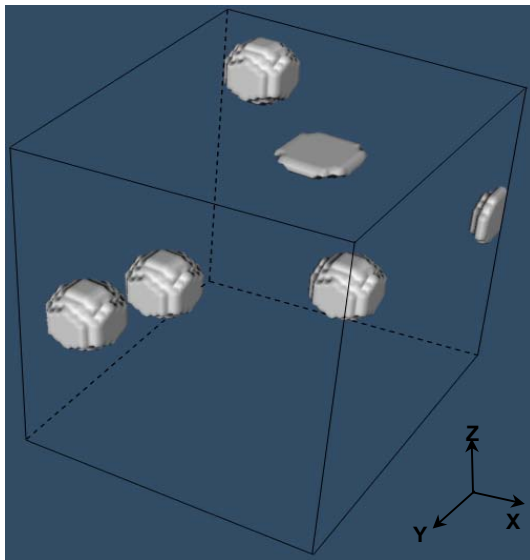
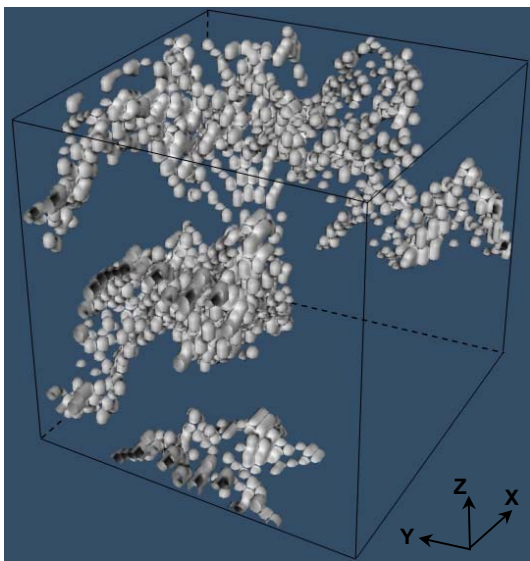
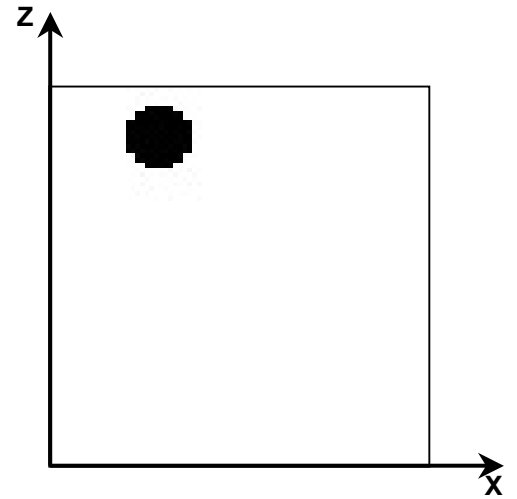


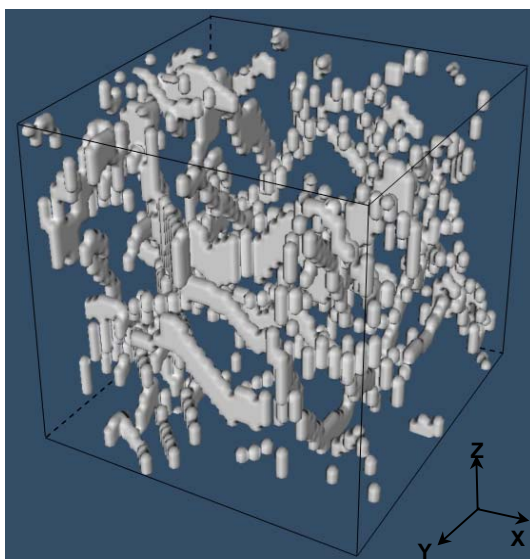
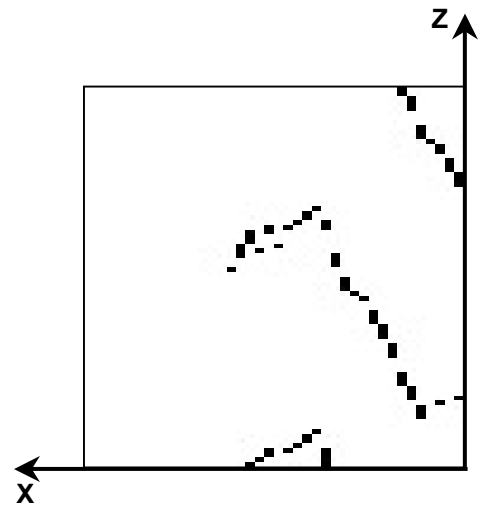
Figure V.41 : Coupes du dépôt réel et simulé (sans anamorphose : 1 pixel = 0,25 μm dans toutes les directions) projeté avec le plasma HPPS-19 kW à 100 mm.



a) Pores



b) Fissures inter-lamellaires



c) Fissures intra-lamellaires

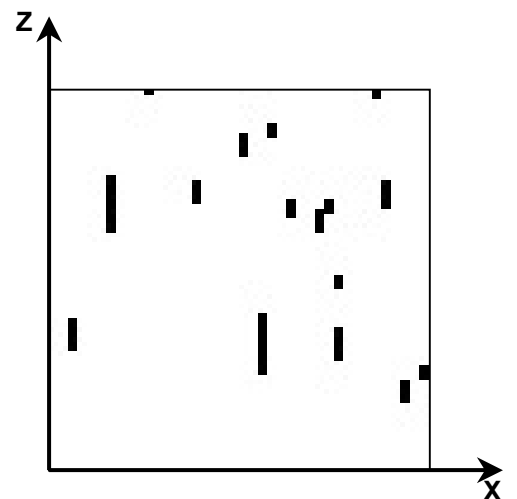


Figure V.42 : Simulation des éléments constitutifs de la porosité dans un cube de $20 \times 20 \times 20 \mu\text{m}^3$ (en a) les pores ; b) les fissures inter-lamellaires ; c) les fissures intra-lamellaire). Visualisation des images 3D (à gauche) et d'une coupe particulière ($Y = 3 \mu\text{m}$) (à droite).

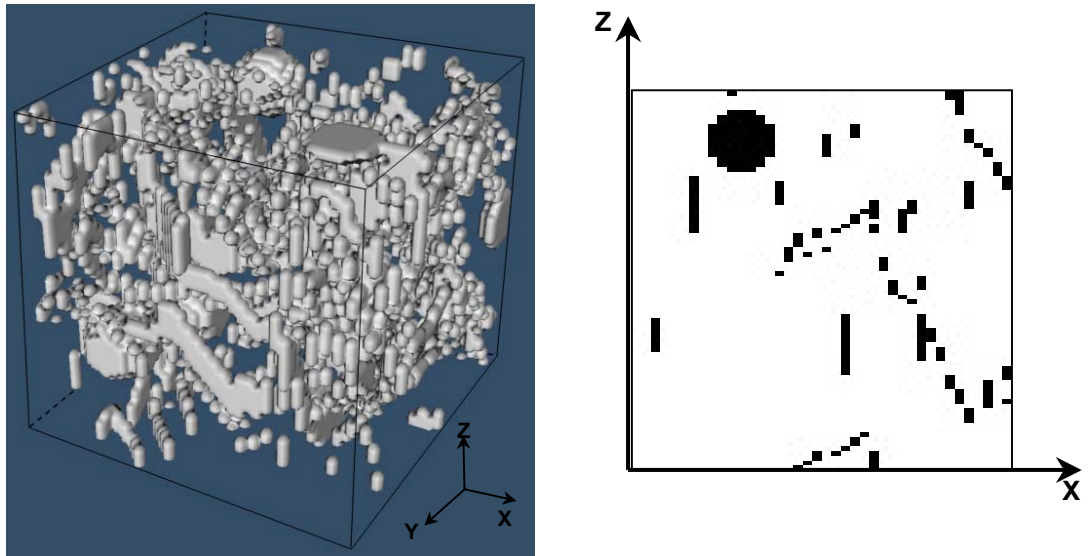


Figure V.43 : Simulation de la porosité totale dans un cube de $20 \times 20 \times 20 \mu\text{m}^3$ (somme des images a, b et c de la Figure V.42). Visualisation de l'image 3D (à gauche) et d'une coupe particulière ($Y = 3 \mu\text{m}$) (à droite).

V.3. Application : prévision des propriétés diélectriques du dépôt.

L'image 3D binaire d'un composite biphasé permet d'effectuer de nombreux calculs comme des calculs de percolation de la porosité, de comportement mécanique, de conduction thermique, de conduction électrique, de comportement diélectrique, ... A titre d'exemple, une microstructure a été choisie pour calculer la permittivité diélectrique effective du dépôt. Il s'agit du dépôt le moins poreux, réalisé par projection de la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3[-25 +10 \mu\text{m}]$ en mode HPPS avec le plasma de 19 kW et la distance de projection de 100 mm.

V.3.1. Maillage de l'image 3D

L'image 3D de la porosité a été dilatée d'un facteur 2 suivant les axes X et Y afin de perdre l'anamorphisme et revenir dans un espace isotrope. Les objets présents dans cette image peuvent avoir une épaisseur d'un pixel. Afin de tenir compte de tous les objets, la taille des éléments du maillage doit être suffisamment fine pour qu'au moins un point de Gauss appartienne à l'objet. Les éléments utilisés sont des éléments quadratiques contenant 8 points de Gauss (Figure V.44). Les plus gros cubes que peuvent traiter les ordinateurs PC du Centre des Matériaux P. M. Fourt comprennent 42 éléments, soit 84 points de Gauss de côté. Dans l'image 3D de la porosité, un cube de 80 pixels (soit $20 \mu\text{m}$) de côté a été prélevé.

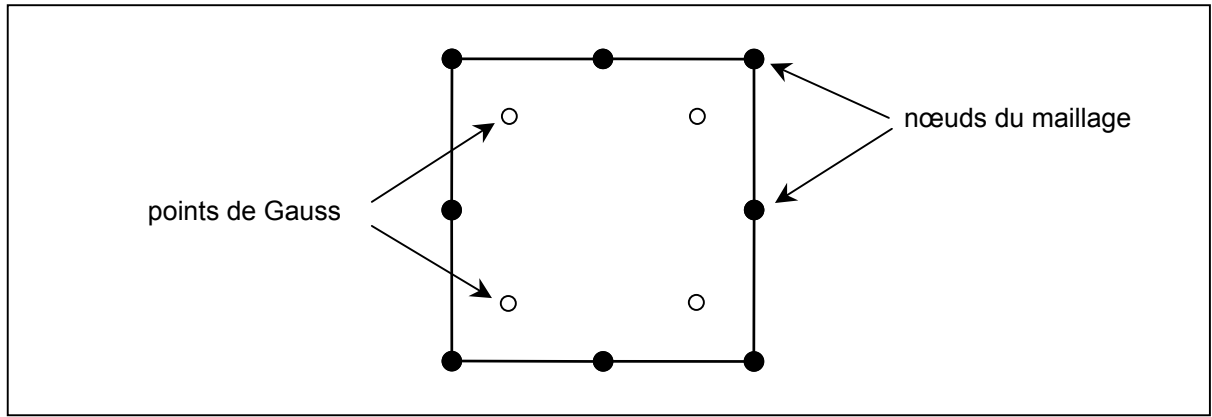


Figure V.44 : Maille quadratique utilisée pour le calcul par éléments finis.

Les caractéristiques de la porosité dans ce cube ont été calculées (Tableau V.4). La petite taille du cube ne permet pas de reproduire aussi bien la porosité du dépôt réel que l'image complète du § V.2.1 . Les densités de fissurations du cube choisi sont plus faibles mais l'anisotropie caractéristique de ce matériau est conservée : il y a plus de fissures intra-lamellaires qu'inter-lamellaires. Le taux de porosité totale du cube de la simulation est légèrement plus faible que le taux réel, la permittivité calculée devrait donc être plus élevée que la permittivité mesurée.

paramètres microstructuraux	dépôt réel	dépôt simulé
volume des pores (%)	$1,9 \pm 0,6$	1,7
densité de fissuration inter-lamellaire (/100 μm)	$7,2 \pm 0,6$	4,5
volume des fissures inter-lamellaires (%)	-	2,6
densité de fissuration intra-lamellaire (/100 μm)	$8,6 \pm 0,4$	7,8
volume des fissures intra-lamellaires (%)	-	3,9
taux de porosité (%)	$9,0 \pm 0,6$	8,2

Tableau V.4 : Paramètres microstructuraux du dépôt réel et du cube choisi dans l'image 3D simulée pour le calcul de la permittivité (dépôt de Al_2O_3 [+25 -10 μm] projetée avec le plasma HPPS-19 kW à 100 mm).

Le maillage est en suite superposé à l'image 3D biphasée constituée de la phase 0 représentant l'alumine avec une permittivité de 10, et de la phase 1 représentant l'air de permittivité 1. Il est ensuite regardé à quelle phase appartient chaque point de Gauss (au nombre de 592 704)

(Figure V.45). La fraction volumique de la porosité peut-être déterminée en comptant le nombre de Gauss compris dans la phase « air ». Cela donne un taux de porosité de 8,07 %. Le taux déterminé par analyse d'image en comptant le nombre de pixels dans la phase « air » donne une valeur très proche : 8,13 %.

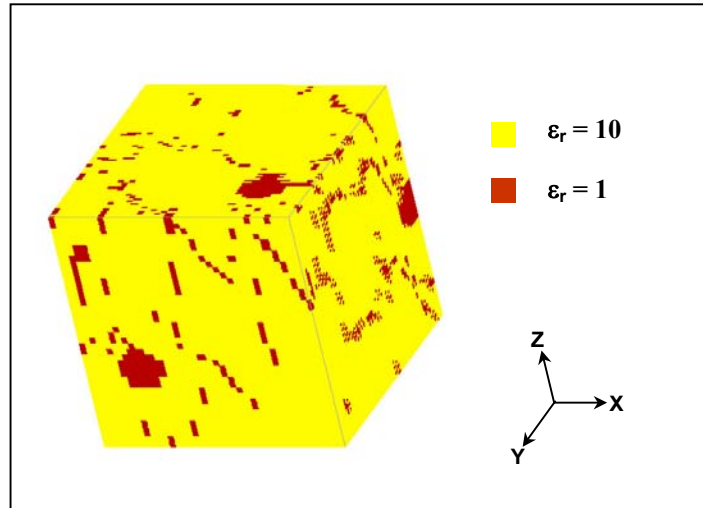


Figure V.45 : Répartition des permittivités relatives dans le cube maillé.

Ce calcul n'est possible qu'en utilisant le calcul parallèle sur plusieurs ordinateurs. Le cube a pour cela été divisé aléatoirement en 15 parties afin de calculer sur 15 machines différentes (Figure V.46).

Zebulon 8.2

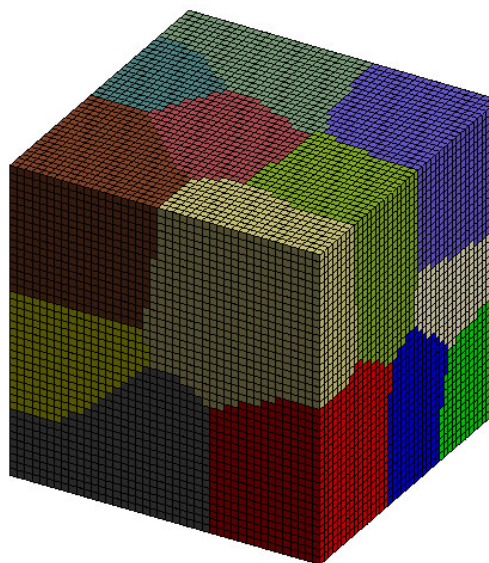


Figure V.46 : Cube maillé (42x42x42 éléments³) divisé en 15 parties pour le calcul parallèle.

V.3.2. Calcul de la permittivité

Nous avons vu au § IV.3.1.1 (p.131) que les pertes diélectriques étaient très faibles et que l'on pouvait assimiler la permittivité diélectrique complexe à sa partie réelle. Nous n'avons fait le calcul que pour les valeurs réelles des permittivités. Le code de calcul « Zébulon » ne calcule pas directement la permittivité diélectrique effective d'un composite biphasé. Cependant, en utilisant une analogie avec la conduction thermique et en appliquant une routine d'emploi mise au point par T. KANIT [KAN 03-1], il a été possible de calculer la permittivité effective du cube.

Pour la conduction thermique dans un matériau homogène, il existe la relation :

Équation V.2 :
$$\vec{J} = -k \vec{\nabla} T$$

Avec :

$\vec{J}$: le vecteur densité de flux thermique,

k : la conductivité thermique du matériau,

T : la température du matériau.

Pour un matériau diélectrique homogène, nous avons :

Équation V.3 :
$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$$

et

Équation V.4 :
$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V$$

d'où,

Équation V.5 :
$$\vec{D} = -\varepsilon \vec{\nabla} V$$

avec :

$\vec{D}$: le déplacement diélectrique,

$\vec{E}$: le champ électrique,

ε : la permittivité diélectrique du matériau,

V : le potentiel électrique.

Le code « Zébulon » permet de calculer la conductivité thermique effective d'un composite biphasé. En comparant l'Équation V.2 et l'Équation V.5, nous pouvons faire l'analogie entre,

d'une part le potentiel électrique et la température et, d'autre part, la permittivité diélectrique et la conductivité thermique.

Les conditions aux limites choisies pour le calcul imposent un champ électrique homogène au contour du cube. Trois conditions différentes ont été utilisées correspondant à trois directions différentes du champ (suivant les axes X, Y et Z)(Figure V.47) :

$$\vec{\nabla}V = -\vec{E} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ ou } \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ ou } \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

En tout point de Gauss, connaissant $\vec{E}$ et ϵ , il est possible de calculer $\vec{D}$ d'après l'Équation V.3. La valeur de la permittivité effective ϵ^{eff} est alors obtenue en faisant les moyennes spatiales $\langle \vec{D} \rangle$ et $\langle \vec{E} \rangle$:

Équation V.6 :

$$\epsilon^{\text{eff}} = \frac{\langle \vec{D} \rangle}{\langle \vec{E} \rangle}$$

Pour effectuer les calculs, nous avons pris 1 comme permittivité relative de respectivement l'air (en fait $\epsilon_{\text{r air}} = 1,000537$ [WEA 87]) et 10 comme permittivité relative de l'alumine (c'est une approximation ; en fait pour l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pure, $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 9,34$ et $\epsilon_{33} = 11,54$ [YOU 73] ; de plus, le dépôt est principalement constitué de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Les résultats sont donnés dans la Figure V.47 :

$$\epsilon_{\text{r}}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 8,84 & 0 & 0 \\ 0 & 8,91 & 0 \\ 0 & 0 & 9,04 \end{pmatrix}$$

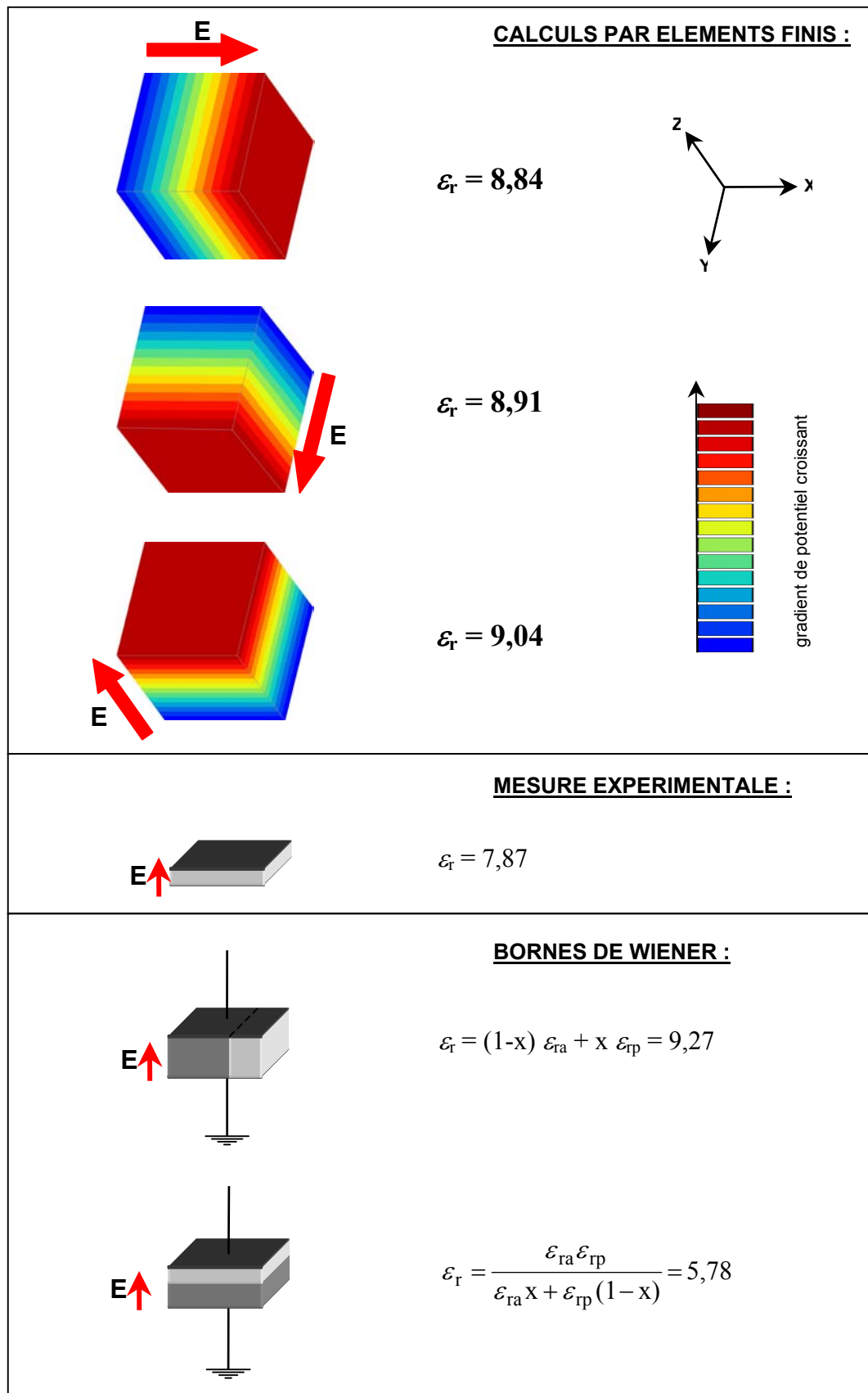


Figure V.47 : Résultats des calculs de permittivité diélectrique effective, rappels de la valeur mesurée expérimentalement et des valeurs calculées avec les lois de WIENER [WIE 12].

V.4. Conclusion

L'observation et la caractérisation des coupes de dépôts avaient permis de mettre en évidence l'influence de chaque paramètre de projection sur la qualité du dépôt final. L'étude de l'étalement des particules sur un substrat poli et chaud a permis de le confirmer (augmenter la puissance du plasma et/ou diminuer la distance de projection augmentent la qualité de l'étalement et donc celle du dépôt) et d'apporter des informations supplémentaires (les particules les plus grosses ne sont pas fondues par le plasma).

En outre, l'acquisition des volumes de ces lamelles a permis de les modéliser et de simuler leur empilement. Des défauts (pores, fissures), quantifiés sur coupes y ont été incorporés. Le résultat final est une image 3D de la porosité (représentant une zone de $90 \times 90 \times 45 \mu\text{m}^3$, c'est-à-dire 100 à 200 lamelles empilées).

Une partie de cette image a été maillée afin de pouvoir calculer la permittivité diélectrique et la comparer à la valeur expérimentale. Nous avons vu qu'il existe une borne supérieure et une borne inférieure pour la valeur de la permittivité d'un matériau composite (bornes de Wiener [WIEN 12], § IV.3.1.4 p.134). Ces valeurs correspondent aux modèles des condensateurs (un pour chaque phase) montés respectivement en parallèle et en série. Les valeurs calculées sont comprises entre ces deux bornes. Nous pouvons faire la même remarque que dans le chapitre IV : le dépôt a un comportement diélectrique qui se rapproche du montage de condensateurs en parallèle plutôt qu'en série (Figure V.47).

Dans ce cube, les fissures sont majoritairement dans des plans parallèles à l'axe Z. Les calculs suivant les axes X et Y donnent des valeurs de permittivité assez proches : le matériau est relativement isotrope dans le plan (X,Y) (plan moyen des lamelles). En revanche, lorsque le champ est orienté suivant cet axe, le calcul donne la valeur de permittivité la plus élevée. C'est en effet, la configuration qui se rapproche le plus de celle des condensateurs montés en parallèle. Le dépôt a d'autant plus un comportement diélectrique correspondant à un montage à de condensateurs en parallèle, que le champ électrique ne rencontre pas d'obstacles à faible permittivité (fissures).

Le fait que la valeur donnée par le calcul soit supérieure de 15 % à la valeur expérimentale, peut être dû à plusieurs raisons. Tout d'abord, le calcul a été mené sur un cube légèrement

moins poreux que ne l'est le dépôt en réalité (écart de 10 %) ; il est logique que sa permittivité soit plus élevée. Ensuite, le choix des conditions aux limites imposant un gradient de potentiel homogène au contour, implique l'obtention d'une valeur de permittivité calculée supérieure à la valeur réelle, lorsque le volume de la zone analysée est inférieur au volume représentatif minimal. Le choix d'imposer un déplacement diélectrique homogène au contour aurait normalement donné une valeur inférieure à la valeur réelle [KAN 03-2].

En effet, le volume du cube sur lequel le calcul a été fait est très petit. La question de la représentativité de la microstructure dans ce cube peut-être posée et ne pourrait être résolue que par une étude statistique de résultats de calculs sur plusieurs cubes tirés de l'image 3D de la porosité. Les grandes dimensions de cette dernière (360x360x180 pixel³) permettraient d'extraire 32 cubes utilisables pour le calcul parallèle de « Zébulon ». Elle demanderait beaucoup de temps de calcul, ce qui dépassait le cadre de ce travail.

Alimentée par l'observation de coupes et de lamelles étalées, cette simulation a cependant permis de révéler l'anisotropie des propriétés diélectriques qui est directement corrélée à l'anisotropie de la microstructure.

V.5. Références bibliographiques

- [BIA 95] L. BIANCHI, « *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts* », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1995.
- [BIA 96] L. BIANCHI, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS et O. POSTEL, « *Generation of Alumina Plasma Sprayed Coatings on Alumina Substances* », Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference – Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, 7-11 octobre 1996, Cincinnati, Oh. USA ; (éd.) C. C. Berndt ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.749-755, 1996.
- [BOS 79] P. G. BOSWELL, « *Solidification Models for High Cooling Rates* », **Metals forum**, **2**(1), p.40-54, 1979.
- [FEN 00] Z. G. FENG, M. DOMASZEWSKI, G. MONTAVON et C. CODDET, « *Finite Element Analysis of Effect of Substrate Surface Roughness on Liquid Droplet Impact and Flattening Process* », **J. Thermal Spray Technol.**, **11**(1), p.62-68, 2000.
- [KAN 03-1] T. KANIT, « *Notion de Volume Élémentaire Représentatif en Mécanique des Matériaux Hétérogènes : Approche Numérique et Statistique* », Thèse de doctorat, Ecoles Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [KAN 03-2] T. KANIT, S. FOREST, I. GALIET, V. MOUNOURY et D. JEULIN, « *Determination of the Size of the Representative Volume Element for Random Composites : Statistical and Numerical Approach* », **Int. J. Solids and Structures**, **40**, p.3647-3679, 2003.
- [McPH 81] R. McPHERSON, « *The Relationship Between the Mechanism of Formation, Microstructure and Properties of Plasma-Sprayed Coatings* », **Thin Solid Films**, **83**, p.297-310, 1981.
- [MAD 76] J. MADEJSKI, « *Solidification of Droplets on a Cold Surface* », **Int. J. Heat Mass Transfer.**, **19**, p.1009-1013, 1976.
- [MOR 95] C. MOREAU, P. GOUGEON et M. LAMONTAGNE, « *Influence of Substrate Preparation on the Flattening and Cooling of Plasma-Sprayed Particles* », **J. Thermal Spray Technol.**, **4**(1), p.25-33, 1995.
- [OHM 91] A. OHMORI et C. J. LI, « *Quantitative characterization of the Structure of Plasma Sprayed Alumina Coatings by Using Copper Electroplating* », **Thin Solid Films**, **201**, p.241-252, 1991.
- [SOD 96] S. SODEOKA, M. SUZUKI et K. UENO, « *Effects of High-Pressure Plasma Spraying for Ytria-Stabilized Zirconia Coating* », **J. Thermal Spray Technol.**, **5**(3), p.277-282, 1996.
- [SOD 03] S. SODEOKA, M. SUZUKI et T. INOUE, « *Effect of Chamber Pressure and Spray Distance on the Plasma Sprayed Alumina Deposition* », Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2003 – Advancing the Science and Applying The Technology, 5-8 mai 2003, Orlando, Flo. USA ; (éd.) B. R. Marple et C. Moreau ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.597-601, 2003.
- [VAR 93] M. VARDELLE, A ; VARDELLE et P. FAUCHAIS, « *Spray Parameters and Particle Behavior Relationships During Plasma Spraying* », **J. Thermal Spray Technol.**, **2**(1), p.79-91, 1993.
- [WEA 87] R. C. WEAST, « *Handbook of Chemistry and Physics – 1st Student Edition* », (éd.) CRS Press, p.E-48, 1987
- [WIE 12] O. WIENER, « *Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der Stationären Strömung* », **Abh. Math. Phys. Säch Wiess**, **32**, p.509-604, 1912.
- [YOU 73] K. F. YOUNG et H. P. R. FREDERIKSE, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, **2**, p.313, 1973.

CONCLUSION GENERALE

Du fait de leur mode de construction par empilement de gouttelettes, les dépôts projetés ont une microstructure complexe et rarement analysée en détail. En s'étalant et se solidifiant, les gouttelettes génèrent un réseau de porosité interconnectée, anisotrope et tridimensionnel. Cette porosité comprend les pores globulaires, les fissures inter-lamellaires, parallèles au plan des lamelles, dues à des contacts hétérogènes entre les lamelles par mauvais mouillage du substrat (ou de la lamelle inférieure) ou à la relaxation des contraintes par glissement inter-lamellaires et enfin, les fissures intra-lamellaires, perpendiculaires au plan des lamelles, dues à la relaxation des contraintes résiduelles. Cependant, les outils de visualisation en volume de ce réseau sont encore très rares et difficiles à mettre en oeuvre. Certaines études ont montré que suivant sa morphologie, la porosité pouvait plus ou moins dégrader les propriétés électriques de l'alumine massive. La difficulté apportée par ce caractère tridimensionnel fait que l'étude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques des dépôts céramiques réalisés par projection plasma ont été peu abordées. L'objectif de cette thèse était de le faire en tenant compte de l'interconnexion des pores.

Utilisant la polyvalence de l'installation CAPS du C2P, une grande variété de morphologies et de proportions de porosité a pu être obtenue par projection en mode classique APS (Air, 100 kPa) mais aussi en mode HPPS (Argon, 250 kPa). Cela a été permis en faisant varier les paramètres du procédé tels que la granulométrie de la poudre, la distance de projection, la puissance du plasma (en mode HPPS). Cette démarche nous a permis également de comprendre, à l'aide d'observations et de caractérisations de coupes de dépôts, l'influence de ces paramètres sur la formation de la porosité.

Les pores sont créés par l'empilement imparfait des lamelles. Une trop grande viscosité des gouttelettes juste après impact limite l'étalement de la matière avant sa solidification. Cela est dû à une température et une vitesse des gouttelettes insuffisantes au moment de l'impact. La quantité d'énergie (énergie cinétique et chaleur) fournie par le dard plasma aux particules peut être trop faible si, par exemple, ces particules sont trop grosses ou si la puissance du plasma n'est pas assez élevée. De plus, au cours du vol, les gouttelettes sont ralenties et se refroidissent. L'emploi de granulométries de poudres grossières, de puissances de plasma faibles ou de grandes distances de projection favorise la formation de pores au sein du dépôt par un écoulement imparfait de la matière avant sa solidification. A l'inverse, l'emploi de puissances trop élevées et de distances de projection trop courtes, provoque un échauffement trop grand du système, ce qui risque de générer un haut niveau de contraintes au sein du dépôt

et un endommagement de ce dernier par macro-fissuration ou délaminage. Le choix d'un plasma ternaire Ar(73,5 l/min)-H₂(1,5 l/min)-He(35 l/min) en mode HPPS et de puissance 19 kW, d'une distance de projection de 100 mm et d'une granulométrie de poudre intermédiaire Al₂O₃[-25 +10 µm] semble un bon compromis. Il a permis la réalisation de dépôts très peu poreux (moins de 2 % de pores et de 10 % de porosité totale).

Six dépôts, offrant une large gamme de taux et de morphologie de porosité différents, ont été sélectionnés pour la caractérisation de leurs propriétés électriques. Les résistivités et permittivités diélectriques de ces dépôts ont été mesurées. Ces dépôts, en réalité des matériaux composites biphasés air / alumine, ont été modélisés par l'assemblage de deux composants électroniques (résistances pour les mesures de résistivités, capacités pour les mesures de permittivités). Il s'avère que ces dépôts se comportent majoritairement comme un montage de type « parallèles », c'est-à-dire une juxtaposition de colonne d'air et de colonne d'alumine. Cela tendrait à prouver que la porosité constitue des canaux « perforants » qui relient le substrat à la surface du dépôt. Des mesures par spectroscopie d'impédance réalisées sur des dépôts immergés dans une solution conductrice l'ont confirmé. Pour tous les dépôts, le liquide arrivait à atteindre le substrat et à amorcer une réaction de corrosion au fond de la porosité. Les colonnes d'air décrites précédemment pourraient être majoritairement constituées par les fissures intra-lamellaires, perpendiculaires au plan du dépôt. Elles constitueraient des chemins privilégiés pour les porteurs de charges pour traverser le dépôt. Cette hypothèse a été confortée par les résultats obtenus par la méthode SEMME. Les électrons, injectés dans le matériau à l'aide d'un canon à électrons, pouvaient se déplacer dans le matériau lorsque l'orientation majoritaire des fissures était parallèle à l'injection. Inversement, ils semblaient rester piégés jusqu'à relaxation par ces fissures lorsque leur orientation était perpendiculaire à l'injection. Plus généralement, il est apparu que suivant l'orientation et la direction de sollicitation des dépôts (généralement transversale), les fissures constituaient soit des voies privilégiées soit des obstacles pour les porteurs de charges.

Cette porosité « perforante » est due à son grand degré d'interconnexion. Afin d'être en mesure d'évaluer correctement son influence sur les propriétés électriques, on a montré qu'il était capital d'en obtenir une image tridimensionnelle. L'observation directe étant très difficile, il a été alors décidé d'en effectuer une simulation par empilement de lamelles incorporant de manière aléatoire des défauts. Pour cela, des lamelles étalées sur un substrat d'alumine poli et chauffé à 300°C ont été observées et caractérisées. L'influence des

paramètres de projection sur la qualité de l'étalement des particules a pu ainsi être étudiée. Ces observations ont confirmé celles déjà effectuées sur coupes de dépôts : il est nécessaire de trouver un bon compromis température / vitesse des particules au moment de l'impact pour que l'écoulement soit de bonne qualité. Là encore, le choix du plasma ternaire Ar-H₂-He en mode HPPS et de puissance 19 kW, d'une distance de projection de 100 mm et d'une granulométrie de poudre intermédiaire Al₂O₃[-25 +10 µm] semble un bon compromis et a permis l'obtention d'un bon degré d'étalement (2,8) et d'éviter l'éclatement des gouttelettes à l'impact dû à une vitesse trop rapide ou une température trop élevée. Le mode de projection HPPS permet de projeter des particules chaudes et avec des vitesses faibles ; ce sont des conditions très favorables pour l'obtention de bons étalements donc de dépôts de bonne qualité.

L'acquisition des volumes des lamelles a permis de les modéliser. Pour deux dépôts (APS et HPPS-19 kW), une simulation de leur empilement a été développée. Les pores ainsi que les fissures inter-lamellaires et intra-lamellaires ont été incorporées de manière aléatoire dans ces lamelles. Leur probabilité de présence a été ajusté afin d'obtenir les mêmes paramètres microstructuraux que ceux mesurés sur les coupes des dépôts réels. Ainsi, cela a permis d'évaluer le pourcentage de fissuration des interfaces inter-lamellaires allant de 7 à 10 %. De même, la fissuration intra-lamellaire fragmenterait les lamelles en 5 à 9 éléments. Cette démarche a permis la création d'images 3D représentant 90x90x45 µm³ de dépôt réel. D'une de ces images (correspondant à HPPS-19kW), un cube représentant 20x20x20 µm³ a été prélevé et maillé. Des calculs par éléments finis, avec un champ électrique orienté dans les trois directions de l'espace, ont permis de révéler l'anisotropie de la permittivité diélectrique effective du matériau directement reliée à l'anisotropie de la microstructure.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses. Tout d'abord, le mode HPPS semble un procédé prometteur pour l'obtention de dépôts céramiques denses. Une étude plus systématique de l'influence des paramètres de projection sur la température et la vitesse des particules au moment de l'impact, notamment à l'aide de mesures directes par pyrométrie et vélocimétrie, devrait permettre d'améliorer encore la densité. Cependant, les mesures par spectroscopie d'impédance ont révélé que des porosités perforantes existaient même dans les dépôts les plus denses. Des post-traitement d'imprégnation (résine, céramique sol-gel, envernage) doivent être développés pour en éliminer l'influence si nécessaire selon les applications. La simulation doit également être encore développée afin de permettre

l'introduction des défauts de manière plus représentative. L'empilement des lamelles pourrait être limité afin de permettre la création de pores par défauts d'empilement. Les fissures inter-lamellaires pourraient ne plus être sur toute la base de la lamelle mais seulement à la périphérie. Le nombre de « germes » générant les fissures intra-lamellaires pourrait également tenir compte de la taille de la lamelle.

Enfin, le couplage « simulation de la porosité » / « calcul des propriétés par éléments finis » s'est révélé prometteur. Il permettrait de créer des microstructures fictives et faire évoluer tel ou tel paramètre microstructural sans changer les autres (ce qui n'est malheureusement pas possible avec des dépôts réels) et de montrer par le calcul son influence sur les propriétés finales du dépôt. De plus, ce type de calcul fonctionnerait également avec des matériaux multi-phasés comme, par exemple, les dépôts d'alumine imprégnés qui pourraient un jour se trouver dans des sondes géologiques.

Annexes

La porosité des dépôts plasma est constituée de pores et de fissures. Ils sont interconnectés et forment un réseau tridimensionnel. Lorsque la porosité est reliée à la surface du dépôt, on parle de porosité ouverte. Lorsqu'elle traverse le dépôt, elle est dite « perforante ». Le reste de la porosité est dite fermée ; celle-ci restant remplie des gaz présents dans l'enceinte au moment de la projection (air et argon essentiellement) (Figure 1).

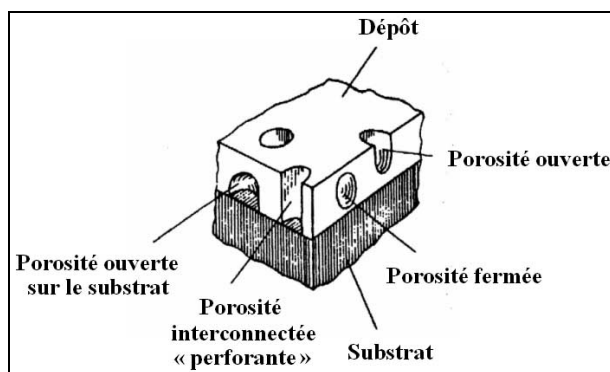


Figure 1 : Représentation schématique de la porosité d'un dépôt projeté plasma [WIE 98].

Ces taux de porosité ouverte et fermée de dépôts sur substrat, peuvent être déterminés par la méthode par immersion dite « des 3 pesées ». Le solvant utilisé ici est le xylène car il mouille mieux les céramiques et donne des résultats plus fiables que l'eau même additionnée de tensioactifs. Les pesées ont été effectuées avec une balance AT 250 (METLER).

Elle a permis de peser (Figure 2) :

- les dépôts à sec : pour avoir la masse sèche M_{sec} du dépôt, il faut soustraire à la masse sèche du substrat revêtu, la masse sèche du substrat seul mesurée juste avant la projection (et supposer que cette masse n'a pas varié au cours de la projection),
- les dépôts immergés dans du xylène : pour avoir la masse du dépôt immergé M_{im} , il faut soustraire à la masse immergée du substrat revêtu, la masse immergée du substrat seul mesurée juste avant la projection.
- les dépôts « humides » (avec du xylène uniquement dans la porosité ouverte) : pour avoir la masse humide M_{hum} du dépôt, il faut soustraire à la masse humide du substrat revêtu, la masse sèche du substrat (le substrat est dense : sa masse humide égale sa masse sèche).

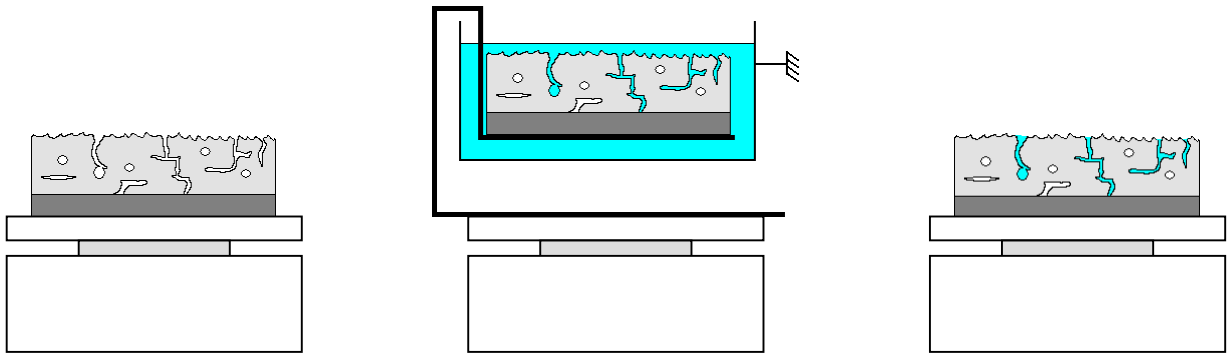


Figure 2 : Schéma de principe de la méthode des 3 pesées avec la mesure de la masse sèche (à gauche), la masse immergée dans du xylène (au centre) et la masse humide (à droite).

Connaissant M_{sec} , M_{im} et M_{hum} , il est possible de calculer le taux de porosité ouverte τ_{ouv} , totale τ_{tot} et fermée ($\tau_{\text{ferm}} = \tau_{\text{tot}} - \tau_{\text{ouv}}$) :

$$\tau_{\text{ouv}} = \frac{\text{volume de la porosité ouverte remplie de xylène}}{\text{volume de xylène occupant le même volume que le dépôt avec toute sa porosité}}$$

$$\tau_{\text{ouv}} = \frac{M_{\text{hum}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{hum}} - M_{\text{im}}}$$

$$\tau_{\text{tot}} = 1 - \frac{\text{volume occupé par l'alumine seule}}{\text{volume de xylène occupant le même volume que le dépôt avec toute sa porosité}}$$

$$\tau_{\text{tot}} = 1 - \frac{\left(\frac{M_{\text{sec}}}{\rho_{\text{alumine}}} \right)}{\left(\frac{M_{\text{hum}} - M_{\text{im}}}{\rho_{\text{xylène}}} \right)}$$

(avec $\rho_{\text{alumine}} = 3,9 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{xylène}} = 0,86 \text{ g.cm}^{-3}$)

Ce mode de mesure de la porosité est fastidieux, assez peu précis (étant donné que la majeure partie (98 %) des masses mesurées est relative au substrat). En outre, il ne donne aucune information sur la morphologie de cette porosité.

Références :

- [WIE 98] B. WIELAGE, U. HOFMANN, S. STEINHÄUSER et G. ZIMMERMANN, « *Improving Wear and Corrosion Resistance of Thermal Sprayed Coatings* », **Surface Engineering**, **14**(2), p.136-138, 1998.

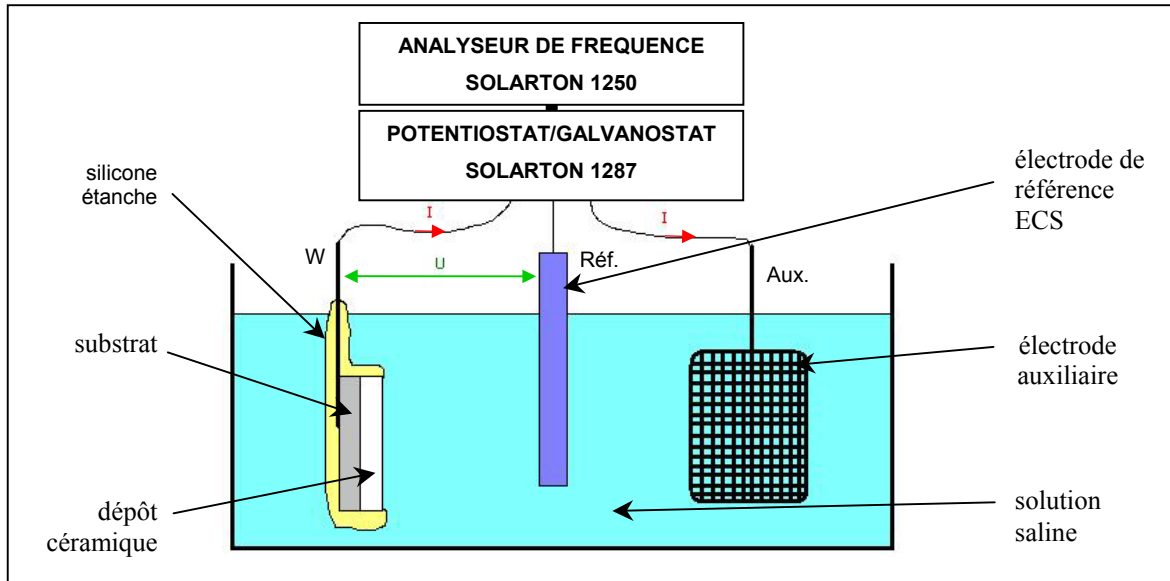


Figure 1 : Schéma de la cellule électrochimique utilisé pour cette étude

Cette technique permet de mesurer l'impédance électrique Z d'une cellule électrochimique (Figure 1) [GAB 84]. Un Potentiostat/Galvanostat fournit un courant sinusoïdal $I = I_0 \sin(\omega t)$ entre l'électrode de travail (dans notre cas le substrat revêtu) et l'électrode auxiliaire. Un analyseur de fréquence mesure la réponse du système, la tension sinusoïdale $U = U_0 \sin(\omega t + \phi)$ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé : ECS). L'impédance est la fonction de transfert Z définie par le rapport $Z = U/I$ et peut être représentée par un nombre complexe de module $|Z|$ et phase ϕ .

$$Z = |Z|e^{j\phi} \quad \text{et} \quad Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$$

Où $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ sont les parties réelle et imaginaire de l'impédance ; ($j^2 = -1$).

$$\text{d'où } |Z|^2 = \text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z)$$

$$\text{Re}(Z) = |Z|\cos\phi \quad \text{et} \quad \text{Im}(Z) = |Z|\sin\phi$$

$$\text{et } \phi = \text{Arctan}\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right)$$

Le diagramme de Nyquist représente l'impédance dans le plan complexe – $\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$. Le logiciel « ZSimpWin 2.0 » permet d'analyser ces diagrammes afin de déterminer les circuits électroniques équivalents aux cellules. Le principe du calcul consiste à déterminer les valeurs des éléments d'un circuit (résistance, capacité, inductance : Tableau 1) imposé par

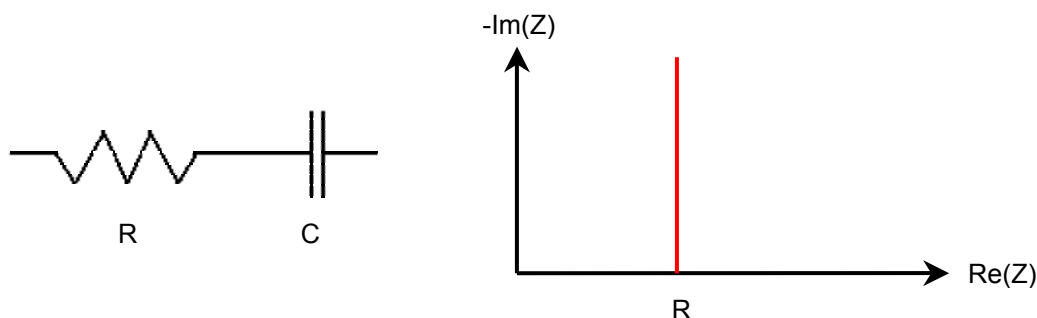
l'opérateur. Le choix du circuit dépend exclusivement de l'opérateur et doit être justifié par l'étude bibliographique ainsi que par la possibilité d'interprétation physique du circuit. Ces éléments se manipulent de la même manière que pour des calculs en électronique.

Composant	Relation tension-courant	Impédance
Résistance	$U = IR$	$Z = R$
Inductance	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacité	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

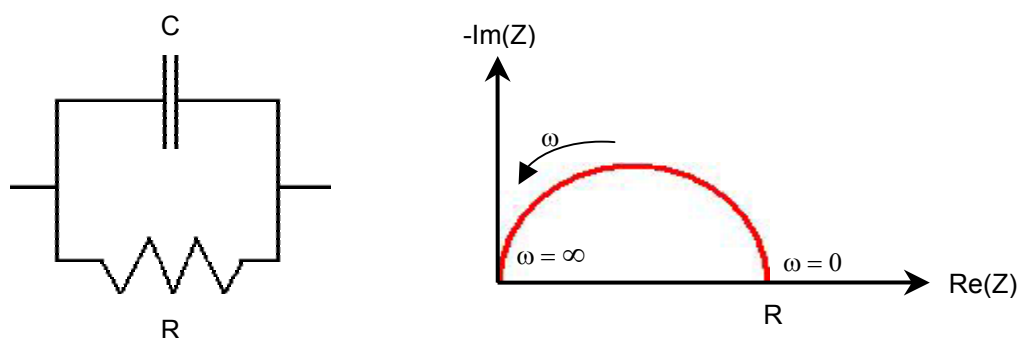
Tableau 1 : Composants simples utilisés pour modéliser les systèmes électrochimiques

Dans le cas des métaux revêtus, les éléments les plus utilisés sont les résistances R et les capacités C . Voici ci-dessous quelques montages type (à gauche) avec leur diagramme de Nyquist associé (à droite) :

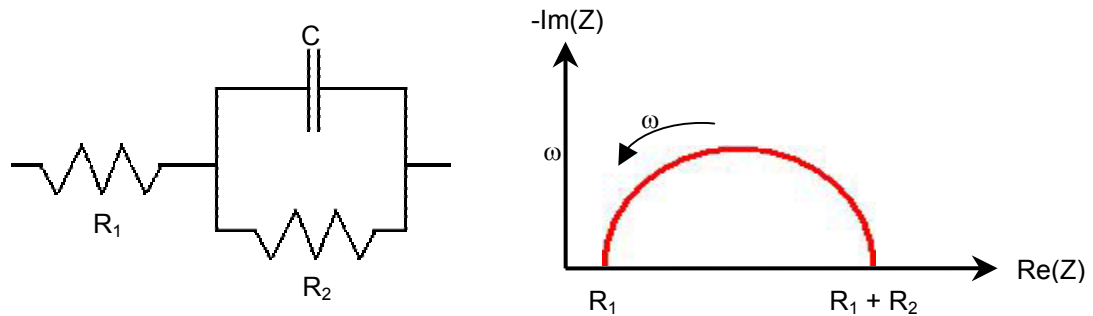
- le montage RC série : la partie réelle de Z est indépendante de la fréquence ($f = 2 \pi \omega$) :



- le montage RC parallèle : $Re(Z)$ et $-Im(Z)$ décrivent un arc de cercle :

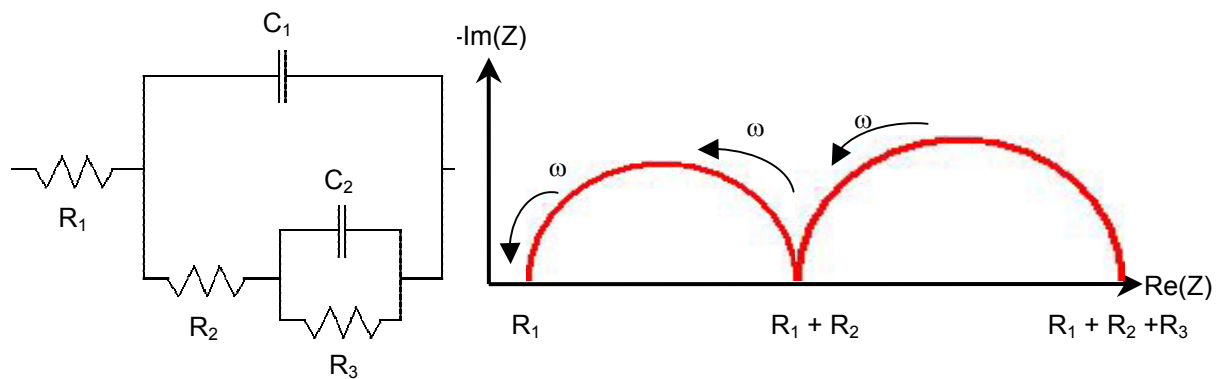


- le montage $R_1(R_2C)$: une deuxième résistance est montée en série avec le montage précédent, ce qui a pour effet de translater de $+R_1$, le diagramme de Nyquist précédent.



Ce modèle modélise généralement les métaux immergés. R_1 modélise la résistance de l'électrolyte, C la capacité de double couche (qui modélise l'interface métal/solution où les molécules ou ions adsorbés forment un condensateur) R_2 la résistance de polarisation (qui modélise les échanges de charges se produisant au niveau de l'interface métal/solution, à travers la double couche, sous la forme de réaction d'oxydo-réduction).

- le montage $R_1(C_1R_2(R_3C_2))$: c'est un montage plus complexe mais très utilisé pour modéliser les métaux revêtus. Le diagramme de Nyquist présente alors deux demi-cercles.



Ce modèle est très employé pour modéliser les métaux revêtus [KED 94], [MAS 99], [MIS 99], [BAJ 00], [VOG 01]. R_1 modélise la résistance de l'électrolyte, C_1 et R_2 la capacité et la résistance du revêtement [GIR 98], C_2 la capacité de double couche et R_3 la résistance de polarisation qui modélisent l'interface métal/solution au fond des pores.

D'autres éléments peuvent être incorporés dans ces schémas pour les rendre beaucoup plus complexes. Par exemple, l'impédance de Warburg modélise la diffusion des porteurs de charges vers l'interface [$Z_d = 1/(Y_0(j\omega)^{0.5})$]. Celle-ci peut avoir une influence sur le système électrochimique lorsque cette diffusion est rendue difficile à travers la porosité du revêtement [OH 98].

Références :

- [BAJ 00] J. B. BAJAT, Z. KACAREVIC-POPOVIC, V. B. MISKOVIC-STANKOVIC et M. D. MAKSIMOVIC, « *Corrosion Behavior of Epoxy Coatings Electrodeposited on Galvanized Steel and Steel modified by Zn-Ni alloys* », **Progress in Organic Coatings**, **39**, p.127-135, 2000.
- [GAB 84] C. GABRIELLI, « *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis* », documentation Solartron, Technical Report Number 004/83, 1984.
- [GIR 98] A. GIROUD, C. JOUANNY, J. L. HEUZE, F. GAILLARD et P. GUIRALDENQ, « *Friction and Corrosion Behavior of Different Ceramic Coatings (Oxides) Obtained by Thermal Spray for Qualification Tests in Sea Water* », Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference- Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, 25-29 mai 1998, Nice ; (éd.) C. Coddet ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.211-216, 1998.
- [KED 94] M. KEDDAM, « *Principes et Applications des Techniques Electrochimiques en Corrosion* », **Matériaux & Techniques**, **1-2**, p.39-45, 1994.
- [MAS 99] J. MASALSKI, J. GLUSZEK, J. ZABRZESKI, K. NITSCH et P. GLUSZEK, « *Improvement in Corrosion Resistance of the 316L Stainless Steel by Means of Al₂O₃ Coatings Deposit by Sol-Gel Method* », **Thin Solid Films**, **349**, p.186-190, 1999.
- [MIS 99] V. B. MISKOVIC-STANKOVIC, M. R. STANIC et D. M. DRAZIC, « *Corrosion Protection of Aluminum by a Cataphoretic Epoxy Coating* », **Progress in Organic Coatings**, **36**, p. 53-63, 1999.
- [OH 98] K. T. OH et Y. S. PARK, « *Plasma-Sprayed Coating of Hydroxylapatite on Super Austenitic Stainless Steels* », **Surf. Coat. Technol.**, **110**, p. 4-12, 1998.
- [VOG 01] J. VOGELSANG et W. STRUNZ, « *New Interpretation of Electrochemical Data Obtained From Organic Barrier Coatings* », **Electrochimica Acta**, **46**, p. 3817-3826.

Publications et communications

S. BEAUVAIS, V. GUIPONT, F. BORIT, M. JEANDIN, M. ESPAÑOL, K. A. KHOR., A. ROBISSON et R. SAENGER, « *Process-Microstructure-Property Relationships in Controlled Atmosphere Plasma Spraying (CAPS) of Ceramics* », Proceedings of the International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, 28-30 mai 2001, Singapour ; (éd.) C. C. Berndt, K. A. Khor et E. F. Lugscheider ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.479-486, 2001.

S. BEAUVAIS, V. GUIPONT, F. BORIT, M. JEANDIN, M. ESPAÑOL, K.A. KHOR., A. ROBISSON and R. SAENGER, « *Process-Microstructure-Property Relationships in Controlled Atmosphere Plasma Spraying (CAPS) of Ceramics* », **Surf. Coat. Technol.**, **183**, p.204-211, 2004.

S. BEAUVAIS, M. JEANDIN, F. N'GUYEN et D. JEULIN, « *Simulation Tridimensionnelle de la Porosité d'un Dépôt Plasma* », présenté lors de la 26^{ème} Journée ISS, Paris, France, 6 février 2003.

V. GUIPONT, J. P. FAUVARQUE, S. BEAUVAIS, M. JEANDIN, H. LEGUYADER, H. LEPRESLE et A. M. GROLLEAU, « *Ceramic Coating of Alloy 625 Using Controlled Atmosphere Plasma Spraying for Sea Water Corrosion Protection* », Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference – Thermal Spray 2003 – Advancing the Science and Applying The Technology, 5-8 mai 2003, Orlando ; Flo. USA, (éd.) B. R. Marple et C. Moreau ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.661-669, 2003.

D. I. PANTELIS, C. SARAFIOGLOU, M. KARAGOUNI, S. BEAUVAIS et M. JEANDIN, « *Study of Al_2O_3 Coatings of AISI 316 Stainless Steel Obtained by Controlled Atmosphere Plasma Spraying (CAPS)* », accepté pour publication à **Surface and Coatings Technology**, 2003.

S. BEAUVAIS, V. GUIPONT, M. JEANDIN, D. JUVE, D. TREHEUX, A. ROBISSON et R. SAENGER, « *Study of the Influence of Microstructure on Electric Properties of Plasma-Sprayed Alumina Coatings Using the Scanning Electron Microscope Mirror Effect (SEMME) Method* », accepté pour communication lors de : International Thermal Spray Conference & Exposition ITSC 2004 – Thermal Spray Solutions, Advances in Technology and Application, 10-12 mai 2004, Osaka, Japon.

S. BEAUVAIS, V. GUIPONT, F. N'GUYEN, M. JEANDIN, D. JEULIN, A. ROBISSON et R. SAENGER, « *Study of the Porosity in Plasma-Sprayed Alumina through an Innovative 3-Dimensional Simulation of the Coating Build-up* », accepté pour communication lors de : International Thermal Spray Conference & Exposition ITSC 2004 – Thermal Spray Solutions, Advances in Technology and Application, 10-12 mai 2004, Osaka, Japon.

Résumé :

L'alumine est un matériau très utilisé pour ses propriétés d'isolant électrique et sa grande stabilité chimique. Son utilisation comme revêtement isolant est envisagée pour l'amélioration des sondes géologiques. La souplesse du procédé de projection plasma a permis l'obtention de dépôts présentant une large gamme de porosités aux proportions et morphologies variées.

Le dépôt se construit par empilement de gouttelettes en fusion. Celles-ci, en s'étalant et se solidifiant pour former des lamelles, génèrent un réseau de porosité interconnectée, anisotrope et tridimensionnel. Ce dernier est difficile à observer et caractériser. Il comprend les pores globulaires, les fissures inter-lamellaires et les fissures intra-lamellaires. Leur caractérisation microstructurale a été réalisée par analyse d'images de coupes de dépôts.

Six d'entre eux, ont été sélectionnés pour mesurer leurs propriétés électriques. Ces microstructures très particulières, riches en défauts, entraînent une dégradation plus ou moins importante des propriétés électriques par rapport à l'alumine massive. Ces mesures ont montré que la porosité, principalement via les fissures intra-lamellaires, constituait des canaux « perforants » reliant le substrat à la surface du dépôt. Des mesures par spectroscopie d'impédance ont révélé que pour tous les dépôts, lors d'une immersion, le liquide arrivait à atteindre le substrat et à amorcer une réaction de corrosion au fond des pores. Enfin, la méthode appelée « Scanning Electron Microscopy Mirror Effect », consistant à irradier un matériau avec un canon à électrons, a démontré que suivant leur orientation, les fissures constituaient soit des chemins privilégiés, soit des obstacles pour les porteurs de charges au sein du matériau.

Cette porosité « perforante » étant due à son haut degré d'interconnexion, une simulation tridimensionnelle de la microstructure et de la porosité a été développée. Elle se fait par empilements successifs de lamelles incorporant de manière aléatoire les pores et les fissures. Pour cela, des lamelles étalées sur des substrats d'alumine polis et préchauffés ont été observées et caractérisées. L'acquisition de leurs volumes par microscopie confocale a permis de les modéliser. Les probabilités de présence des défauts ont été déterminées à partir d'observations de coupes de dépôts. Cette démarche a abouti à la création d'images 3D du dépôt réel. A partir de ces images, après un maillage approprié, des calculs par éléments finis, ont permis de révéler une anisotropie des propriétés électriques en relation directe avec celle de la microstructure. Cette simulation couplée au calcul par éléments finis semble très prometteuse pour la compréhension des relations microstructure/propriétés des dépôts réalisés par projection plasma.

Abstract :

Alumina is used extensively for its electrical insulating properties and its chemical stability. As an insulating coating, it is expected to improve oil drilling components. Due to flexibility of plasma spraying coatings with a large range of porosity (in proportion and morphology) can be obtained.

Coating results from building-up of melted droplets. They spread out over a substrate, solidify in splats and create a 3-dimensional anisotropic network of interconnected pores and cracks. Direct observation of this network is intricate and remains somewhat limited. Porosity is made of globular pores, intralamellar and interlamellar cracks. Their characteristics were determined from thorough quantitative image analysis of cross-section coatings.

Six different coating were selected to measure the electrical properties. These particular microstructures, with numerous defects, involve a more or less important drop of electrical properties in comparison with bulk alumina. Measurements show that porosity, i.e. mainly the intralamellar cracks, results in perforating channels which connect the substrate with the top surface of alumina coatings. Impedance spectroscopy measurements show that for all coatings, when immersed, liquid can reach the substrate and start a corrosion reaction at the bottom of the pores. The so-called "Scanning Electron Microscopy Mirror Effect" method, which consists in electron beam irradiation of an insulating material in a SEM, demonstrates that, depending on their orientation, cracks act as preferential paths or as diffusion barriers for the charges within the material.

This porosity, namely "perforating porosity", comes from its high level of interconnectivity. A 3-dimensional simulation of the microstructure and of the porosity was developed. It is based on the building-up of objects which simulate the lamellae and involves randomly cracks and pores. These objects were constructed from morphological measurements using confocal microscopy of actual splats sprayed on pre-heated and polished alumina substrates. The defects probabilities of presence were determined from cross-section measurements. Using 3-dimensional images of the porosity resulting from the simulation, finite element calculations were performed and exhibited the direct relationship between the anisotropy in electrical properties and that of the microstructure. This simulation coupled with finite element calculations should be very helpful to establish relationships between microstructure and properties of plasma sprayed coatings.