HAL
open science

Simulations 2D et 3D de microstructure d'alumine projetée plasma pour l'étude de ses propriétés mécaniques et électriques

Olivier Amsellem

To cite this version:

Olivier Amsellem. Simulations 2D et 3D de microstructure d'alumine projetée plasma pour l'étude de ses propriétés mécaniques et électriques. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1550 . tel-00331802

HAL Id: tel-00331802

https://pastel.hal.science/tel-00331802

Submitted on 17 Oct 2008

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.

Collège doctoral

ED n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

N°attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par
Olivier AMSELLEM

le 7 février 2008

SIMULATIONS 2D ET 3D DE MICROSTRUCTURE D'ALUMINE PROJETEE PLASMA POUR L'ETUDE DE SES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES

Directeur de thèse : Michel Jeandin

Jury

M.	Dominique Jeulin	Président
M.	Christian Coddet	Rapporteur
Mme	Armelle Vardelle	Rapporteur
M.	Marc Sentis	Examinateur
M.	Albert Tidu	Examinateur
M.	Frédéric Pauchet	Examinateur
M.	Vincent Guipont	Examinateur
M.	Michel Jeandin	Examinateur

A www.phdcomics.com [1]

Tout d'abord, je voudrais remercier ma famille, particulièrement mes parents et mon frère. Ils ont toujours soutenu mes choix et m'ont aidé pendant ces trois années de thèse. J'espère qu'ils ne m'en voudront pas de les avoir oubliés lors de ma soutenance. Les remerciements resteront la seule partie de ma présentation que je n'ai pas répétée. L'émotion ou tout simplement l'envie de trinquer ont eu raison de ma dernière prise de parole. Dans la même série de carte, je souhaite acclamer mon neveu Quentin pour ses prouesses techniques balle aux pieds, et ma nièce Chloé pour son rire terrifiant, vous m'avez tous les deux libéré l'esprit à de nombreuses reprises.

Je vais continuer plus classiquement. Cette thèse s'est déroulée au Centre des Matériaux au sein de l'équipe du Centre de Compétence en Procédé de Projection. Je souhaite donc remercier les deux directeurs successifs du CDM, Jean-Pierre Trottier et Esteban Busso, qui m'ont accueilli dans un laboratoire performant et convivial. Même si le Centre est situé entre un échangeur autoroutier et un parc industriel, c'est un lieu agréable pour étudier. J'en profite pour remercier tous les conducteurs de la ligne D du RER qui pendant trois ans, m'ont accompagné de la Gare de Lyon à Evry Courcouronnes. Je n'ai pas entrepris d'étude de la ponctualité des trains mais j'ai pu m'imprégner des revendications syndicales trimestrielles.
Je souhaite également remercier l'ensemble des membres de mon Jury. Plus particulièrement, Mme Armelle Vardelle, qui m'a apporté des idées nouvelles et M. Christian Coddet pour l'attention particulière qu'il a portée à mon manuscrit. Je remercie Dominique Jeulin d'avoir présidé mon Jury et pour ses conseils précieux. Je remercie également Marc Sentis qui a fortement contribué à l'étude. M. Albert Tidu avec lequel j'ai appris à apprécier l'étude des matériaux à l'ENIM. Enfin, Fréderic Pauchet, mon actuel collègue, pour sa disponibilité et son soutient.

Cette thèse est le fruit de deux collègues, mon directeur de thèse Michel Jeandin et Vincent Guipont. Merci à tous les deux, j'ai eu cette chance d'être guidé par vos points de vue respectifs, vous avez également fait confiance dans mes choix. Michel, merci pour ton optimisme et ta créativité scientifique. Vincent, merci pour tes encouragements. J'espère assister bientôt à ton HDR.

Cette thèse est le fruit de nombreuses collaborations dans différents domaines scientifiques. Vous vous en rendrez compte si vous avez le courage de la lire. Dans la catégorie « Elaboration et caractérisation », je remercie François Borit et Nicole Dedave Fabregue pour leur aide, leur patience et leur expérience. Sans vous, le C2P n'existerait pas. Merci Yves pour les essais mécaniques, finalement on a réussi à les réaliser... Jean Do, on a essayé … ce sera pour une autre fois … Cette thèse a demandé beaucoup d'éprouvettes, tout cela a été possible grâce à l'ensemble de l'atelier du CDM. Merci également à Richard Saenger pour vos idées précieuses concernant les mesures d'impédance. Pour l'analyse « tridimensionnelle », je remercie Franck Nguyen, Sylvain Galliegue, et Nicole Boller. Pour la « simulation », je remercie Samuel Forest, Jacques Besson et l'équipe de développement de Zebulon. J'ai appris énormément auprès de votre équipe. En ce qui concerne l'interaction laser-matière, merci à Philippe Delaporte du LP3 pour ta disponibilité et Stéphane Abed pour tes idées et ta motivation. Enfin, je tiens à remettre un prix exceptionnel à Kamel Madi qui a pris le temps de transmettre son savoir et qui a toujours su rester disponible.

Trois années de thèse, c'est aussi des rencontres, des soirées, des discussions, des blagues. Je tiens d'abord à remercier ceux qui m'ont supporté… Mélissa, Sophie, Dimitris, Gilles, Nicolas et Serge. Un petit clin d'œil à la promo 2004, Matthieu, Julie et Alex … Matthieu si tu retrouves mes lunettes, n'hésite pas à me les envoyer. Je n'oublierai pas les soirées entre thésards de l'ENIM, Sylvain, Lolo, Moumou et Christelle… Sylvain, merci pour les Ti-punch et ton clic clac… Pour avoir soigné mon Amsellemitte aigu, bisous à louloutte. Enfin, merci à tous ceux que j'ai rencontré mais que je n'ai pas cité …

Sommaire

Nomenclature 5

Introduction 7

Chapitre 1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES :

I.1 Dépôt céramique obtenu par projection plasma : 15
I.1.1 Projection par plasma d'arc soufflé : 15
I.1.1.1. Le plasma :
I.1.1.2. Injection et interaction des particules avec le plasma :
I.1.2 Nature et propriétés des revêtements : 18
I.1.2.1. Construction du revêtement :
I.1.2.2. Etalement des particules :
I.1.2.3. Pores :
I.1.2.4. Fissures :
I.1.2.5. Conclusion :
I.1.3. Etude de la porosité dans les revêtements obtenus par projection plasma: 22
I.1.3.1. Techniques fondées sur l'infiltration de la porosité :
I.1.3.2. Techniques d'observation bi- et tridimensionnelle de la porosité :

I.2 Amélioration des propriétés des dépôts projetés plasma : 28
I.2.1. Développement du procédé de projection : 29
I.2.2. Post-traitement avec apport de matière : 30
I.2.2.1. Imprégnation par une résine :
I.2.2.2. Phosphatation :
I.2.2.3. Procédé sol-gel :
I.2.2.4. Procédé électrolytique :
I.2.3. Post-traitement sans apport de matière : 33
I.2.3.1. Les traitements thermiques et mécaniques:
I.2.3.2. Post-traitement laser :
I.2.4. Simulation et modélisation : 38

Chapitre 2 MATERIAUX ET PROCEDES :

II.1. Elaboration de revêtement d'alumine : 45
II.1.1. Projection d'alumine et co-projection d'alumine-verre : 45
II.1.1.1. Matériaux :
II.1.1.2. Projection et co-projection :
II.1.2. Post-traitement sur revêtement d'alumine : 48
II.1.2.1. Imprégnation de revêtement d'alumine :
II.1.2.2. Surfaçage laser de revêtement d'alumine :

II.2. Etude microstructurale : 50
II.2.1. Analyse microstructurale bidimensionnelle : 50
II.2.1.1. Préparation des échantillons :
II.2.1.2. Observation et analyse:
II.2.2. Analyse microstructurale tridimensionnelle par microtomographie : 50
II.2.2.1. Principe :
II.2.2.2. Dispositif expérimental :
II.2.3. Analyse d'image : 55

II.3. Caractérisation des propriétés mécaniques et électriques: 58
II.3.1. Essai de nanoindentation : 58
II.3.2. Essai de traction 60
II.3.2.1. Préparation des éprouvettes :
II.3.2.2. Pilotage de l'essai de traction :
II.3.3. Essais d'impédance en milieu liquide : 61

Chapitre 3 ETUDES 2D ET 3D DE LA MICROSTRUCTURE DES REVETEMENTS D'ALUMINE :

III.1. Etude 2D de la microstructure d'un dépôt : 65
III.1.1. Définition de l'analyse 2D : 65
III.1.1.1. Définition de la matrice d'alumine:
III.1.1.2. Définition de la porosité:
III.1.1.3. Orthotropie à l'échelle microscopique et macroscopique :
III.1.1.4. Conclusion :
III.1.2. Influence des conditions d'élaboration sur les microstructures 2D : 69
III.1.2.1. Évolution de la microstructure 2D de dépôt d'alumine en fonction des conditions de projection :
III.1.2.2. Évolution de la microstructure 2D en fonction des conditions de co-projection d'alumine-verre :
III.1.2.3. Infiuence d'un post-traitement sur la microstructure 2D d'un revêtement d'alumine :
III.1.2.4. Influence d'un traitement par laser à excimère sur la surface d'un revêtement d'alumine :
III.1.2.5. Influence de l'imprégnation :
III.1.3. Conclusion : 95

III.2. Etude 3D de la microstructure d'un dépôt : 95
III.2.1. Définition de l'analyse 3D : 95
III.2.2. Influence des conditions d'élaboration sur les microstructures 3D : 99
III.2.2.1. Evolution de la microstructure 3D de dépôt d'alumine en fonction des conditions de projection :
III.2.2.2. Evolution de la microstructure 3D de dépôt d'alumine-verre en fonction des conditions de co-projection :
III.2.2.3. Evolution de la microstructure 3D de dépôt d'alumine après post-traitement par laser à excimère: 98
III.2.2.4. Conclusion :
III.2.3. Conclusion : 110

Chapitre 4 SIMULATION DES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES DES REVETEMENTS:

IV.1. Simulation électrique des revêtements d'alumine par la mesure de spectroscopie d'impédance en milieu liquide : 113
IV.1.1. Définition de la mesure d'impédance : 113
IV.1.2. Circuit électrique équivalent : 114
IV.1.2.1. Circuit électrique équivalent pour un revêtement d'alumine :
IV.1.2.2 Circuit équivalent pour des revêtements d'alumine imprégnés :
IV.1.3 Conclusion : 124

IV.2. Simulation numérique des propriétés mécaniques et diélectriques des revêtements : 125
IV.2.1. Etude microscopique du comportement mécanique des revêtements d'alumine : 125
IV.2.1.1 Détermination expérimentale des propriétés élastiques des phases de la matrice d'un revêtement d'alumine :
IV.2.1.2 Détermination numérique du module d'Young des phases d'un revêtement d'alumine :
IV.2.1.3 Comparaison des résultats numériques et expérimentaux, influence de l'orientation des grains :
IV.2.1.4 Conclusion :
IV.2.2 Etude du comportement mécanique et diélectrique macroscopique des revêtements alumine : 135
IV.2.2.1 Simulation 2D de microstructure d'alumine :
IV.2.2.2 Simulation 3D de microstructure d'alumine :
IV.2.2.3 Comparaison des modules d'Young obtenus par simulation numérique avec ceux obtenus par l'expérience :
IV.2.2.4 Conclusion :

Conclusion 155

Références bibliographiques 161

Annexe 1 173

Annexe 2 177

Annexe 3 181

Publications et communications 189

Nomenclature des grandeurs physiques :

Certaines grandeurs apparaîtront en gras pour ne pas être confondues avec d'autres grandeurs notées conventionnellement de la même façon. Sauf mention contraire, les unités données dans cette nomenclature sont celles utilisées dans ce mémoire.

A	aire de contact projetée de l'empreinte de dureté (m^2)
C	capacité (F)
C_{ij}	tenseur des constante d'élasticité (GPa)
E	module d'Young (MPa)
E_r	module d'Young réduit (MPa)
E	tenseur macroscopique des déformations
$E(t)$	potentiel (V)
F_i	réaction au nœuds i (N)
H	nanodureté (GPa)
$I(t)$	intensité (A)
I_{ox}	moment d'inertie ($kg.m^2$)
I_{xy}	produit d'inertie ($kg.m^2$)
L	dimensions (m)
P	pression (MPa)
R	résistance (Ω)
V	volume (μm^3)
Z	impédance (Ω)
a	coefficient d'anisotropie
e	épaisseur de la céramique (µm)
d_e	distance euclidienne (µm)
h_c	profondeur de contact (m)
u	déplacement imposé
Σ	tenseur macroscopique des contraintes
Φ	flux de chaleur (W)
α	coefficient de dilatation (K^{-1})
ε	déformation
$\boldsymbol{\varepsilon}$	permittivité diélectrique ($F.m^{-1}$)
ε_0	permittivité diélectrique du vide ($8,854.10^{-12}$ $F.m^{-1}$)
ϕ	déphasage (degré)
φ	densité de flux de chaleur ($W.m^{-2}$)
λ	longueur d'onde (µm)
λ_i	paramètre de fome
ν	coefficient de poisson (sans unité)
ρ	résistivité électrique (Ω.cm)
σ	contrainte (MPa)
τ	constante de temps (s)
ω	fréquence (Hz)

Introduction

« L'envolée du prix du baril, quasiment ininterrompue depuis 2002 (multiplication par 4), révèle avant tout l'inadéquation du renouvellement de l'offre pour satisfaire la demande mondiale de pétrole et, plus généralement, la demande d'énergie de ce début de troisième millénaire. A l'horizon de 2012, avec un taux de croissance de la demande proche de 1,5%, le monde sera dans l'obligation d'extraire, en sus de la production actuelle, l'équivalent de celle du Venezuela et de l'Iran réunis. » (Le point de vue de Olivier Reymondon, "Les ECHOS", 30/10/07). En plus d'être un défit géopolitique, l'extraction du pétrole est un enjeu technologique majeur pour les décennies à venir.

Dans ce contexte, la société Schlumberger offre des services aux compagnies pétrolières pour rechercher et extraire « l'or noir ». Elle développe notamment des sondes géologiques destinées à localiser les roches riches en pétrole. Les matériaux utilisés doivent supporter des conditions sévères d'utilisation. En effet, en fonction de la situation géographique, les puits pétroliers sont à des températures entre -50°C et 200°C. De plus, la présence d'une pression de 150MPa, les chocs occasionnés dans le puits ou encore des milieux corrosifs peuvent fragiliser les sondes géologiques. Enfin, la demande de plus en plus élevée, incite les compagnies pétrolières à exploiter des régions autrefois inaccessibles ("offshore") ou des puits de plus en plus difficiles (profondeur, difficulté d'extraction du pétrole…).

L'une des mesures réalisées par les sondes, selon les principes développés par les frères Schlumberger au début du 19ème siècle, est la conductivité de la roche. Elle permet de caractériser la structure de la roche présente au fond du puits. Ces outils comportent des composants qui doivent être isolés électriquement. Les ingénieurs ont donc développé des revêtements céramiques qui assurent l'isolation électrique mais aussi la tenue mécanique des outils dans des puits pétroliers. Ces traitements de surface représentent aujourd'hui un enjeu technologique car ils permettent de modifier les propriétés d'un assemblage en agissant uniquement sur les propriétés de surface. Les matériaux sont utilisés, d'une part, pour leurs propriétés intrinsèques, et d'autre part, pour répondre aux exigences d'utilisation des assemblages auxquelles ils appartiennent. Le contexte pétrolier impose de plus grandes exigences d'un point de vue tant diélectrique que mécanique ; ce qui incite les sociétés telle que Schlumberger à développer de nouveaux revêtements.

L'alumine est un matériau réputé pour ses propriétés d'isolation thermique et électrique ainsi que pour sa grande stabilité chimique. Les revêtements d'alumine sont généralement obtenus par projection plasma car ce procédé permet de réaliser des dépôts épais (de l'ordre du millimètre), sur de grandes surfaces pour un coût acceptable. Ces dépôts céramiques sont réalisés par un empilement de lamelles plus ou moins fondues. Les défauts dans l'empilement génèrent dans la structure des fissures et des pores qui sont interconnectés. Ce réseau caractérise la porosité de la céramique inhérente du procédé de projection plasma. On peut alors définir ce matériau comme un composite présentant deux « phases » : la matrice céramique et la porosité. L'orientation et la morphologie des phases régissent alors les propriétés des revêtements. Par exemple, lorsque les revêtements d'alumine sont en contact avec un environnement humide, ils perdent leurs propriétés d'isolation électrique. En effet, l'air humide peut facilement pénétrer dans la porosité et créer un contact électrique entre le milieu extérieur et la pièce revêtue. De plus, utiliser un matériau céramique fissuré dans un assemblage peut entraîner une faiblesse mécanique. Pour augmenter la tenue mécanique ou l'isolation électrique, les recherches actuelles tendent à réaliser de nouveaux composites en modifiant les propriétés des phases, notamment de la porosité (considérée comme une phase selon la définition du matériau donné). Ces nouveaux matériaux sont élaborés en développant les moyens de projection ou en utilisant des post-traitements pour en modifier la microstructure. Tous ces travaux ont comme objectifs de mieux comprendre et d'optimiser les propriétés de la structure composite.

Dans cette optique, ce travail de thèse propose la simulation de microstructure d'alumine projetée plasma pour l'étude de ses propriétés mécaniques et électriques. Tout d'abord, nous avons élaboré des revêtements et caractérisé le bien-fondé et les capacités du procédé de projection. Pour explorer une large gamme de composites, nous avons choisi la co-projection d'alumine et de verre car ces matériaux présentent des propriétés thermiques différentes, le surfaçage laser à excimère car cette source interagit sur de faibles épaisseurs avec les céramiques et, enfin, des techniques d'imprégnation car elles permettent de remplir la porosité par d'autres matériaux. Ensuite, pour simuler les microstructures composites, nous avons défini la nature, l'orientation et la répartition des phases. Une analyse bidimensionnelle classique (employant la microscopie électronique à balayage) a été comparée à une analyse tridimensionnelle (employant la microtomographie) de la microstructure pour mieux définir la morphologie des phases. Ces simulations 2D de microstructures ont été confrontées aux résultats 3D. Enfin, la caractérisation des propriétés de la matrice d'alumine à une échelle nanométrique a permis de construire un modèle numérique du comportement des revêtements. Ces travaux ont été réalisés pour relier les propriétés des revêtements aux paramètres d'élaboration par une méthode de simulation. L'objectif final a été de proposer de nouveaux matériaux et une méthode qui permette de rendre compte des liens entre la microstructure et les propriétés des revêtements.

Après avoir présenté les caractéristiques d'un revêtement céramique obtenu par projection plasma, nous décrivons dans le chapitre 1, les moyens de caractérisation des dépôts. Puis, nous introduisons les différents procédés utilisés pour les nouvelles générations de matériaux. Nous développons ceux qui permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et d'isolation électrique des revêtements. Enfin, dans ce chapitre bibliographique, nous montrons les différents modèles analytiques et numériques qui tentent de lier les propriétés des revêtements à leur microstructure. Dans cette dernière partie, nous insistons sur les modèles numériques fondés sur la microstructure réelle des matériaux. Ce chapitre aide à la compréhension des études menées dans les chapitres 3 et 4.

Le chapitre 2 présente les matériaux et les moyens utilisés, notamment la co-projection, la microtomographie ou encore la mesure de spectroscopie d'impédance en milieu liquide. Un paragraphe définit la méthode d'analyse d'image employée pour définir les fissures et les pores dans la matrice d'alumine.

Les approches bidimensionnelle et tridimensionnelle de la microstructure des dépôts d'alumine sont décrites dans le chapitre 3. Nous montrons le type de défaut qu'il est possible d'observer dans les revêtements par microtomographie à haute résolution (0,28µm). Une méthode d'analyse d'image 3D définit la morphologie et l'orientation des défauts 3D dans la matrice d'alumine. Enfin, nous détaillons les limites et les avantages des deux approches pour la caractérisation de la matrice et de la porosité. Parallèlement, nous définissons la microstructure des composites obtenus par projection ou co-projection (alumine-verre) et nous caractérisons les modifications entraînées par des post-traitements laser ou d'imprégnation.

Le quatrième chapitre propose des méthodes de simulation électrique et numérique. Tout d'abord, l'interconnexion de la porosité est étudiée par la mesure d'impédance en milieu liquide qui permet de décrire le comportement électrique d'un dépôt. En effet, les mesures d'impédance peuvent être reliées à la simulation de la microstructure par un schéma électrique équivalent. La bonne interprétation des composants du circuit donne les caractéristiques électrochimiques de la microstructure. Ensuite, on montre les possibilités de définir les propriétés élastiques et diélectriques de revêtements d'alumine par simulation numérique de la microstructure réelle. Ces simulations permettent alors d'établir le lien entre microstructure et propriétés des dépôts.

Une dernière partie résume les principaux résultats de cette étude. Elle ouvre également des perspectives sur des thématiques liées à la méthode de simulation de microstructures, notamment sur les possibilités d'étudier l'endommagement des revêtements céramiques.

Chapitre 1

Eléments bibliographiques :

La projection thermique regroupe les procédés qui permettent de fondre un matériau d'apport pour le projeter sur un support où il se solidifie. Dans cette étude, le procédé de projection plasma a été employé pour déposer de l'alumine, initialement sous forme de poudre, sur des substrats en acier inoxydable. Les revêtements sont obtenus par un empilement successif de particules. Ils présentent alors une microstructure stratifiée dont le comportement mécanique et électrique lui est propre. Dans une première partie, nous présenterons les moyens de caractérisation des dépôts qui permettent de les définir à différentes échelles et nous détaillerons l'influence du procédé de projection plasma sur les revêtements d'alumine. Ensuite, dans une seconde partie, nous développerons les procédés utilisés pour améliorer les propriétés des revêtements tels que l'imprégnation ou les post-traitements laser. On insistera également sur les moyens de modélisation qui permettent de lier les propriétés des revêtements aux microstructures. Ces méthodes visent à orienter le choix des paramètres des procédés pour obtenir les matériaux présentant les meilleures caractéristiques.

I.1 Dépôt céramique obtenu par projection plasma :

L'alumine est une céramique utilisée pour ses bonnes propriétés mécaniques et d'isolation électrique. Elle se caractérise également par son point de fusion élevé qui empêche l'utilisation de procédés classiques pour son insertion dans des pièces complexes. En effet, lorsqu'elle n'est pas utilisée comme pièce massive pour éviter les problèmes de fragilité, elle intervient dans des assemblages mécaniques, sous forme de dépôt, pour réaliser par exemple une isolation électrique. La fabrication de ces matériaux s'effectue grâce au procédé de projection thermique qui permet de fondre et projeter des matériaux à haut point de fusion sur des formes complexes et pour des épaisseurs élevées. On distingue plusieurs procédés de projection pour les céramiques :

-la projection à flamme rapide (HVOF : « High Velocity Oxy-Fuel »), qui utilise comme source de chaleur, une combustion continue, sous pression. On atteint des vitesses de gaz de 1800 à 2200m.s^{-1} et des températures de 2500 à 2800°C.

-la projection au canon à détonation qui utilise la combustion discontinue comme source de chaleur. Elle se produit dans un canon à l'aide d'une bougie qui enflamme un mélange acétylène-oxygène par exemple. La poudre est chauffée par cette explosion (4000°C) et entraînée par l'onde de choc (3000m.s^{-1}).

-la projection par plasma utilise un arc électrique éclatant dans un mélange de gaz plasmagènes comme source de chaleur.

Tous ces procédés sont utilisés pour des céramiques mais la projection plasma est techniquement la plus adaptée car elle permet d'atteindre des températures de fusion beaucoup plus élevées (§ suivant). De plus, c'est un procédé industriel flexible et rentable économiquement.

I.1.1 Projection par plasma d'arc soufflé :

La projection plasma peut être décomposée en quatre phases (Figure I. 1) :

-génération de la source de chaleur : un arc électrique de forte intensité est créé entre deux électrodes de la torche plasma pour ioniser des gaz (argon, hydrogène, azote et hélium) et créer le plasma (mélange électriquement neutre constitué de molécules, ions et atomes). Le flux gazeux, porté alors à haute température, est étranglé dans une tuyère et s'en échappe alors à vitesse élevée.

-injection des poudres dans le dard plasma à l'aide d'un injecteur métallique dans lequel circule un gaz porteur.

-interaction entre le plasma et les particules de poudre. La poudre est alors fondue et transportée à grande vitesse en direction du substrat où elle peut réagir avec l'atmosphère environnante.

-étalement et solidification des particules sur le substrat préalablement préparé (sablage…). L'empilement des particules crée le revêtement.

Ces étapes ont toutes une influence sur les matériaux élaborés car ils modifient la vitesse et la température des particules lors de l'impact sur le substrat. Nous allons donc préciser l'effet des conditions de projection sur la fabrication des revêtements.

I.1.1.1. Le plasma :

Dans le procédé, le plasma [FAU 96] n'est pas seulement la source de chaleur, il permet aussi d'accélérer les particules (Figure I. 2). En fonction des gaz plasmagènes utilisés, les transferts cinétiques et thermiques plasma/particule sont donc modifiés. En plus de la conductivité thermique, on étudie également la viscosité des plasmas car elle permet de diminuer les entrées d'air dans le jet plasma, d'augmenter la longueur du jet et d'éviter les réactions chimiques des particules (§I.1.1.2). Par exemple, les variations de proportion d'un gaz

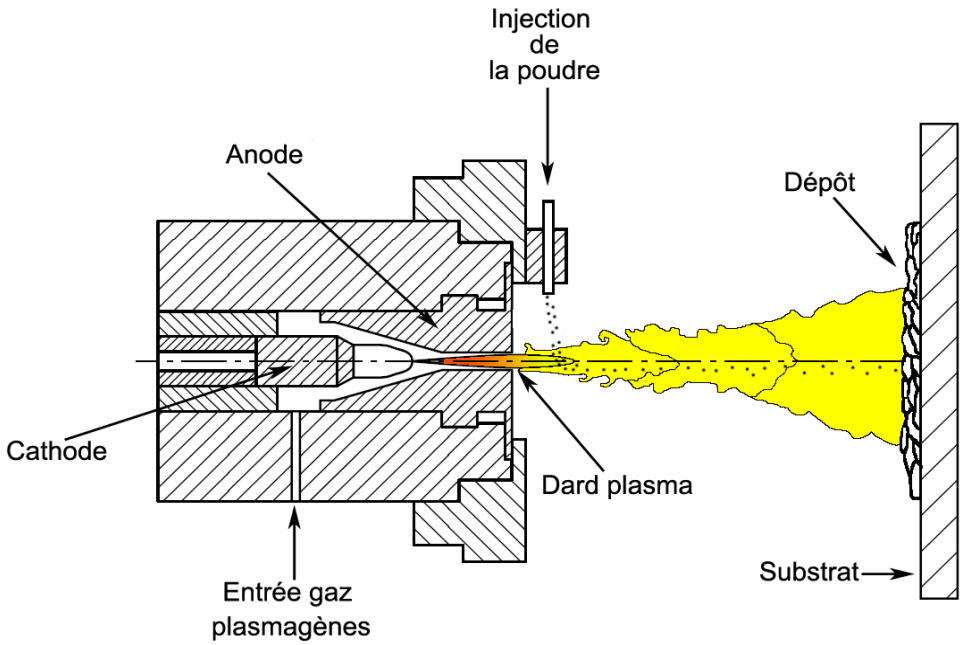


Figure I. 1 : Schéma de principe du procédé de projection plasma

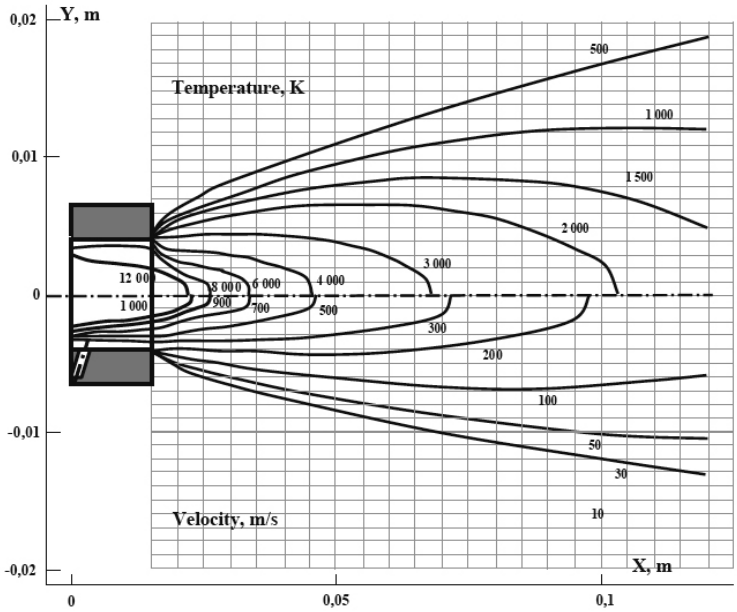


Figure I. 2 : Profil calculé de température et de vitesse pour un jet plasma d'une torche SG-100, Ar +2,5 vol.%H_2, [DYS 06]

plasmagène binaire Ar-H_2 modifient la viscosité et la conductivité thermique du plasma. Les valeurs les plus élevées de viscosité sont obtenues dans le cas d'un mélange plasmagène présentant une faible concentration en hydrogène alors que les meilleures conductivités thermiques correspondent aux plus fortes concentrations en hydrogène. Le mélange classique Ar-H_2 (25% en volume) correspond à un compromis entre propriétés thermiques et cinétiques. Enfin, l'échauffement des particules dépend aussi de la température du plasma qui est fonction de la puissance électrique utilisée dans la torche. En sortie de tuyère, le plasma présente, en fonction des gaz plasmagènes, une température entre 8000 et 15000K (à cœur), une vitesse de 200 à 1000m.s^{-1} et un flux de chaleur de l'ordre de 10^{10}W.m^{-2}.

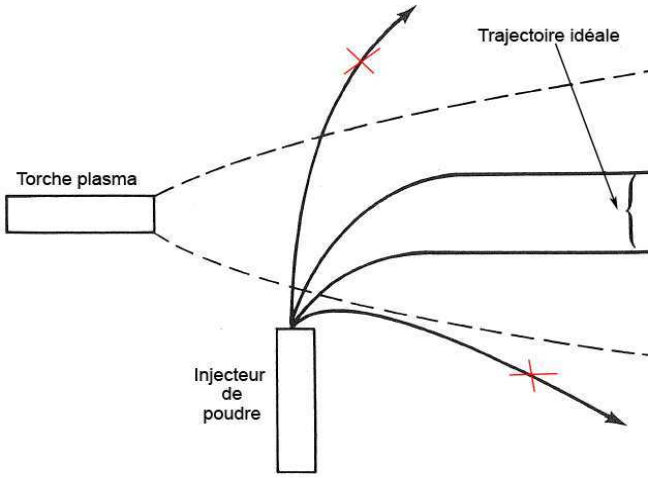


Figure I. 3 : Schéma représentant la trajectoire idéale de la poudre dans le plasma [DAV 04]

I.1.1.2. Injection et interaction des particules avec le plasma :

Le matériau est injecté dans le dard plasma sous forme de poudre. Il est véhiculé dans un tube jusqu'à l'injecteur métallique (diamètre de 1,1 à 4mm) à l'aide d'un gaz porteur. L'injecteur est généralement placé perpendiculairement à l'axe du jet plasma. En sortie de tuyère, le plasma présente des gradients thermiques et cinétiques très élevés (Figure I. 2). Le déplacement et la modification d'orientation des injecteurs permettent d'injecter la poudre dans des zones plus ou moins chaudes du plasma (Figure I. 3). La trajectoire de la poudre sera différente suivant le type d'injection. L'interaction entre les particules et le plasma dépend donc de la qualité de l'injection. Les plasmas sont des fluides visqueux et le gaz porteur doit être bien choisi pour obtenir le meilleur état de fusion des particules, c'est-à-dire permettre le temps de contact plasma-particules le plus long possible. Le débit de gaz doit être suffisant pour entraîner les particules au cœur du dard (température la plus élevée) en évitant de les faire traverser trop rapidement. D'autre part, on modifie également l'angle d'injection en inclinant l'injecteur. Cela permet d'injecter, par exemple, les particules à contre-courant par rapport au plasma et d'accroître le temps de contact entre les particules et le plasma. Enfin, le matériau utilisé a aussi une influence sur la qualité de l'injection. Plus une poudre est fine, plus elle doit être injectée avec une vitesse élevée. En fonction des matériaux utilisés, on peut rencontrer des problèmes de coulabilité.

Après l'injection dans la plasma, les particules, plus ou moins fondues se trouvent véhiculées jusqu'au substrat. Pendant cette période les particules peuvent interagir avec l'environnement extérieur. De nombreux développements ont permis de diversifier les revêtements en utilisant cette propriété du procédé. Ainsi, l'utilisation d'une enceinte fermée a permis de maîtriser l'atmosphère de projection, donc les réactions avec les particules. On distingue alors plusieurs procédés :

-la projection sous air (« Atmosphere Plasma Spraying » :APS),

-la projection en atmosphère inerte, constituée par exemple d'argon (« Inert Plasma Spraying » :IPS),

-la projection sous vide (« Vacuum Plasma Spraying » : VPS), appelée aussi projection sous pression réduite (« Low-Pressure Plasma Spraying » :LPPS),

-la projection sous atmosphère réactive (« Reactive Plasma Spraying » : RPS)

-La projection sous haute pression (« High-Pressure Plasma Spraying » :HPPS) ou de gaz réactif (« High-Pressure Reactive Plasma Spraying » : HPRPS).

Par exemple, si le matériau à projeter est peu sensible à l'oxydation, le procédé APS peut être envisagé. Dans le cas contraire, l'utilisation des modes LPPS ou IPS est préconisée. D'autre part, l'environnement extérieur a aussi une influence sur le plasma en sortie de tuyère. Ainsi, avec une faible pression (LPPS), l'expansion du

plasma est beaucoup plus grande qu'à la pression atmosphérique (Figure I. 4). Cela permet d'obtenir des vitesses de particules plus rapides donc d'améliorer leur étalement lors de l'impact sur le substrat.

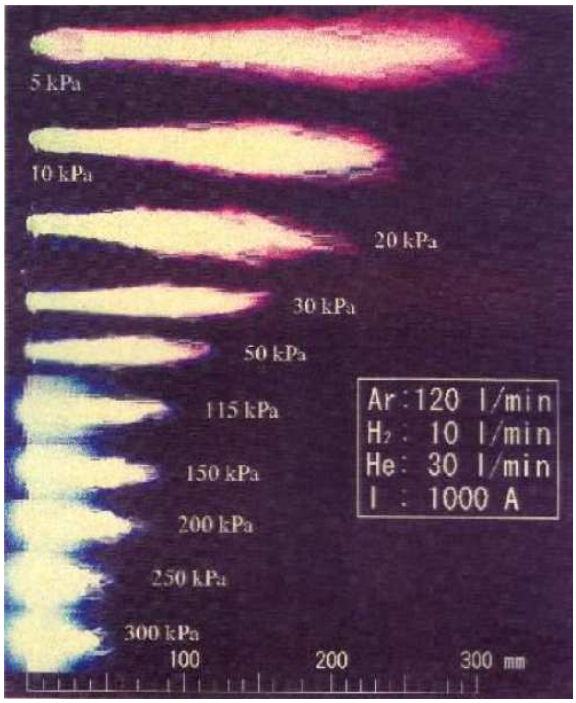


Figure I. 4 : Influence de la pression sur la forme du dard plasma [SOD 96]

I.1.2 Nature et propriétés des revêtements :

I.1.2.1. Construction du revêtement :

Un dépôt réalisé par projection plasma se construit par empilements de particules plus ou moins fondues (Figure I. 5). Le revêtement présente alors une microstructure lamellaire comprenant certains défauts :

-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.

Cette microstructure est responsable de l'anisotropie du comportement des revêtements. Pour les céramiques qui sont principalement des oxydes, les défauts sont généralement les pores et les microfissures. L'origine de ces défauts est essentiellement liée à la phénoménologie de l'étalement et du retrait des particules. Une bonne compréhension des mécanismes d'écrasement des particules est donc nécessaire.

I.1.2.2. Etalement des particules :

Les particules de poudres sont fondues et accélérées dans le plasma. Lors de la collision avec le substrat, elles prennent une forme lamellaire. L'énergie cinétique et thermique de la particule se transforme en déformation visqueuse et en énergie de surface. Ces lamelles subissent alors une trempe pouvant atteindre des vitesses de $10^8 K.s^{-1}$. L'écrasement de la particule peut alors être divisé en trois étapes : impact initial, étalement de la particule et enfin solidification. L'étalement des particules est un phénomène complexe qui dépend de nombreux paramètres liés à la particule (morphologie, vitesse, température…) et à l'état de surface du

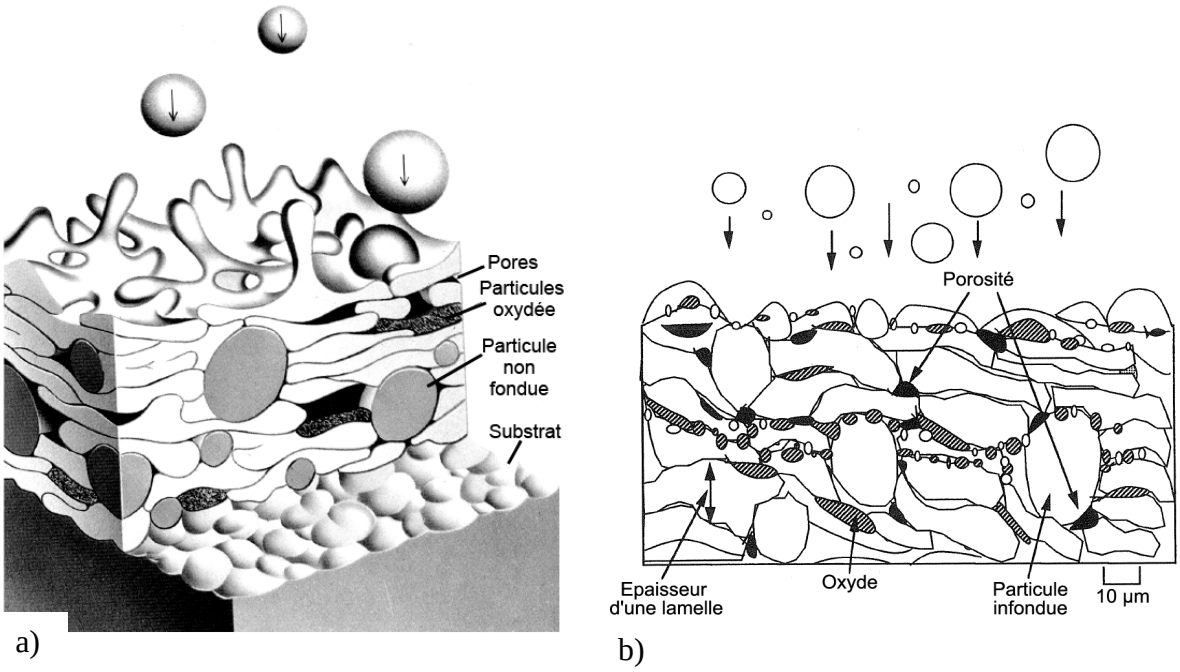


Figure I. 5 : Schéma du principe de construction 3D (a) [HER 88] et 2D (b)[DAV 04] d'un revêtement pour la projection plasma

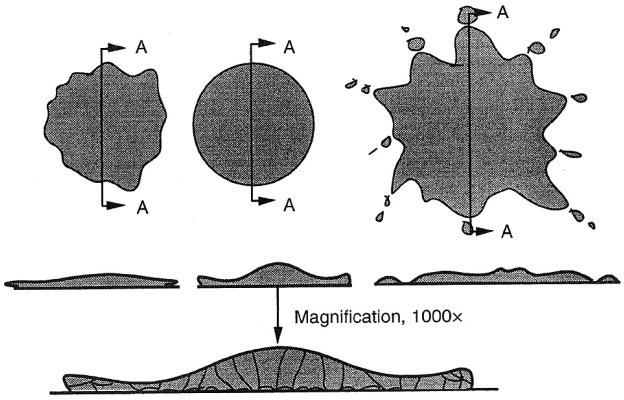


Figure I. 6 : Type de morphologie de particules projetées par plasma [DAV 04]

substrat ou du dépôt pendant la projection (matériau, rugosité, température…). Plusieurs études ont essayé de qualifier l'étalement des particules [CHR 06, KUD 89]. Elles ont défini par exemple la morphologie des lamelles en fonction des conditions de projection (Figure I. 6). Elles ont alors décrit les phénomènes de « splashing » désignant l'éclatement d'impact (vitesse trop élevée des particules) et les conditions permettant d'obtenir une morphologie de lamelles correctes. Cependant, la plupart de ces études sont réalisées sur des substrats lisses qui ne correspondent pas à la réalité mais facilitent les observations. De plus, on montre que la température du substrat joue également un rôle sur l'étalement des particules (Figure I. 7 et I.8) [KUL 03]. Des températures critiques de substrat ont été définies en dessous desquelles les lamelles éclatent. Pour l'alumine, il a été montré qu'elles s'étalaient mieux sur un substrat chaud. Ces changements ont été expliqués par les modifications de mouillabilité du substrat en fonction de la température. Enfin, l'étalement des particules influence également la microstructure des lamelles. Lors d'un bon contact entre lamelle et substrat, le refroidissement rapide associé entraîne la formation de germes à l'interface et la solidification sous forme de grains fins et colonnaires (Figure I.9) [KUL 03]. Dans les zones de mauvais contact, le refroidissement plus lent génère des grains plus gros et orientés vers la zone de bon contact. Les grains colonnaires servent également

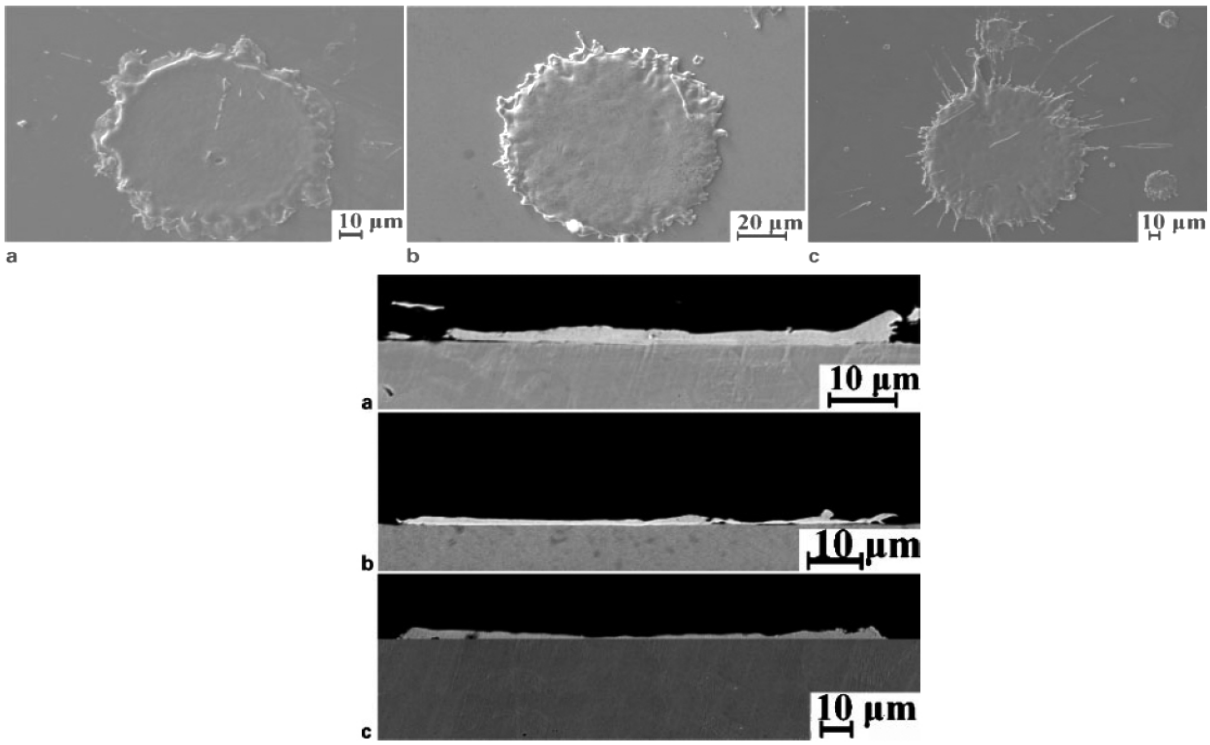


Figure I. 7 : Image par microscopie à balayage de l'étalement de lamelles de CuAl sur une surface polie en acier 304L en fonction de la température du substrat (a : T_s=25°C; b : Ts=65°C; c : T_s=270°C,d : T_s=270°C) [CHR 06]

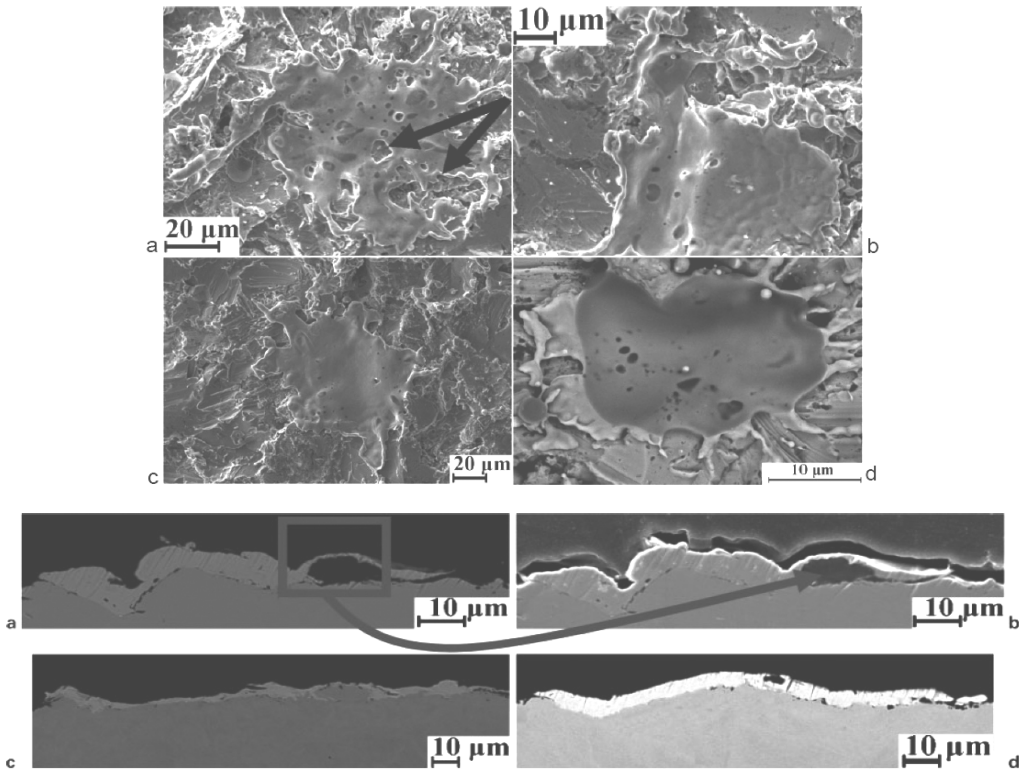


Figure I. 8 : Image par microscopie à balayage de l'étalement de lamelles de CuAl sur une surface rugueuse (1,89-2,43µm) en acier 304L en fonction de la température du substrat (a : T_s=25°C; b : Ts=65°C; c : T_s=270°C, d: T_s=270°C) [CHR 06]

de germes à la cristallisation de la lamelle suivante, ce qui permet la formation de grains traversant plusieurs lamelles qui renforce alors la structure lamellaire. Des particules arrivent également solides avant l'impact. Ces particules ont eu une injection différente. Elles ont partiellement ou pas du tout fondues dans le plasma. Lors de la construction du dépôt, ces particules infondues peuvent rebondir sur la surface ou être emprisonnées dans le dépôt. Lorsqu'elles restent dans le dépôt, ces particules vont être à l'origine de défauts dans leur empilement, notamment de pores.

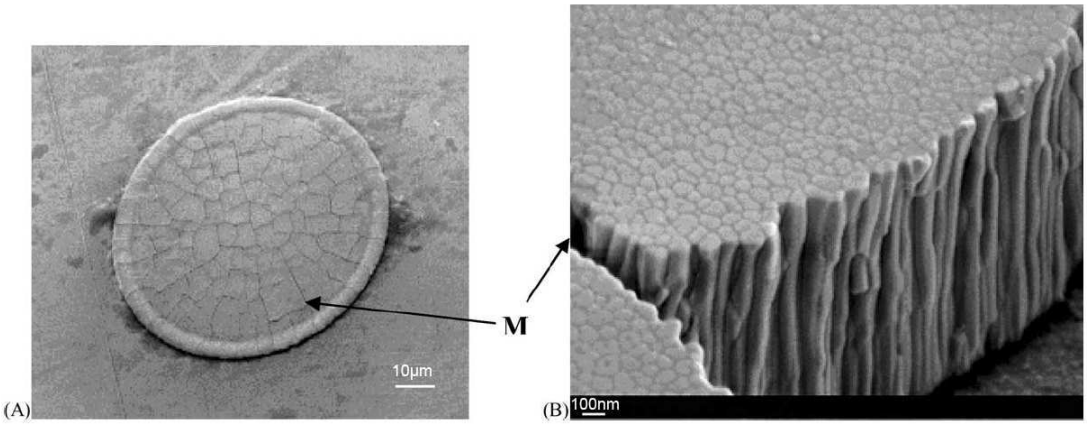


Figure I. 9 : Observation d'une lamelle de zircone projetée sur une surface métallique polie (A) et de la présence de microfissures et de grains colonnaires [KUL 03]

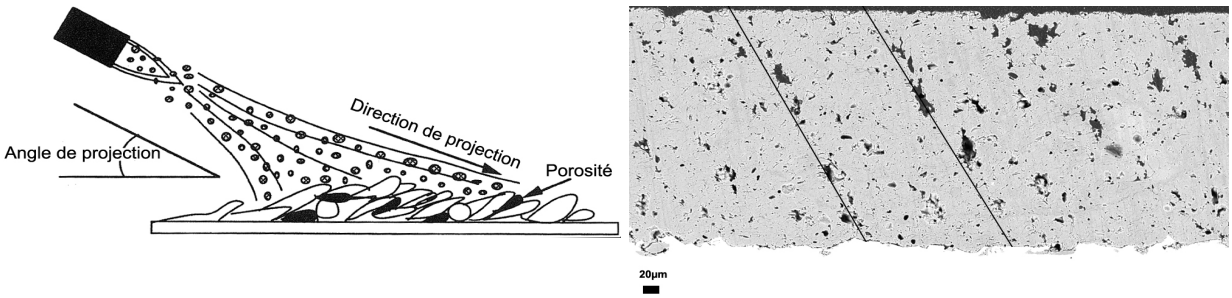


Figure I. 10 : Schéma et microstructure (dépôt d'alumine-APS) représentant l'influence de la direction de projection sur l'orientation de la porosité [DAV 04]

I.1.2.3. Pores :

Les revêtements se construisent par empilements successifs de lamelles. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la qualité d'un dépôt dépendait de la manière dont s'étalaient les particules les unes sur les autres. On distingue deux origines à la formation de pores dans une microstructure. Tout d'abord, la qualité des propriétés des particules à l'impact influence la microstructure. En effet, nous avons montré, dans le paragraphe précédent, que, si la température d'une particule est trop faible lors de son impact (particule infondue), elle ne s'étale pas correctement et entraîne alors un défaut dans la microstructure lamellaire. On obtient alors un revêtement à forte porosité. Ces pores peuvent prendre une forme plus ou moins globulaire lorsqu'on les observe sur une coupe transversale de dépôt. D'autre part, même si les propriétés des particules sont excellentes, c'est-à-dire que l'on a choisi les bonnes solutions pour le plasma et l'injection de poudre, le mauvais choix d'une direction de projection par rapport à une pièce à revêtir peut entraîner une porosité élevée dans le dépôt. Lors de la projection sur des formes complexes, des effets d'ombrage peuvent exister. Ils empêchent alors le dépôt de se former sur une partie du substrat. Cette porosité, créée initialement, est répétée successivement tout au long de la projection et on retrouve alors un revêtement avec une porosité orientée significative d'un mauvais choix des conditions de projection (Figure I. 10). Enfin, il arrive également

que des pollutions affectent le revêtement en construction (par exemple, des particules de tungstène provenant de l'usure de l'électrode de la torche, ces particules entraînant alors des défauts d'empilement qui génèrent de la porosité).

I.1.2.4. Fissures :

Dans un revêtement céramique obtenu par projection plasma, on distingue deux types de défauts : les pores que l'on vient de décrire dans le paragraphe précédent et la fissuration. Ces fissures sont identifiables, en particulier, sur coupes transversales. Elles proviennent des contraintes thermiques liées au mode de construction des dépôts. En effet, lorsqu'une lamelle s'étale à l'impact, elle se solidifie immédiatement (dans un temps correspondant à la microseconde) et génère alors des contraintes de trempe. Lorsque ces contraintes sont supérieures à la limite d'élasticité du matériau, cela entraîne une relaxation par fissuration. Dans les matériaux fragiles comme l'alumine, des fissures se forment dans les particules étalées. Parfois ces fissures traversent plusieurs épaisseurs de lamelle. Des contraintes dans les lamelles peuvent se créer si un changement de phase (accompagné d'une modification du paramètre cristallin) intervient suite au refroidissement rapide. D'autre part, des macrocontraintes se créent pendant le refroidissement du dépôt jusqu'à la température ambiante. Un gradient thermique s'établit pendant la projection, auquel s'associent les effets de différences de coefficients de dilatation entre le dépôt et le substrat. Lorsque la pièce est refroidie, des contractions thermiques apparaissent. Par exemple, à l'interface, le substrat métallique tend à se contracter plus que le revêtement du fait de son coefficient de dilatation thermique plus élevé. Si le contact entre les lamelles est de mauvaise qualité, des glissements inter-lamelles peuvent se produire et générer des fissures. Généralement, pour éviter des gradients thermiques dans le revêtement, on utilise un refroidissement par air comprimé qui abaisse la température du dépôt pendant la projection.

I.1.2.5. Conclusion :

Les revêtements céramiques obtenus par projection plasma présentent une structure lamellaire poreuse. Cette porosité peut être définie par un réseau de pores et de fissures. La « porosité ouverte » correspond au réseau qui relie la surface du dépôt au substrat. Au contraire, la « porosité fermée » constitue les pores et les fissures isolés dans la structure. Pour définir le comportement des dépôts, des techniques ont été mises en place pour déterminer les caractéristiques de ces porosités.

I.1.3. Etude de la porosité dans les revêtements obtenus par projection plasma:

I.1.3.1. Techniques fondées sur l'infiltration de la porosité :

-On mesure la variation de masse avant et après infiltration d'eau. L. Pawlowski a mesuré des porosités de l'ordre de 5,5% à 8,5% pour des dépôts d'alumine projetée en APS [PAW 88]. Cette technique est simple mais ne permet pas de différencier deux échantillons dont les porosités sont proches.

-On mesure le volume du liquide non mouillant qu'est le mercure en fonction de la pression appliquée pour l'imprégnation [ILA 97]. Cela permet de mesurer la porosité ouverte et la répartition de taille des pores en fonction de la pression utilisée pour l'imprégnation (plus les pores sont petits, plus la pression est importante). Cette méthode ne donne pas d'information sur la porosité fermée.

-Le volume de l'échantillon peut être calculé par la mesure de la différence de pression d'hélium entre deux chambres [DES 04]. Sans échantillon, la pression est la même dans les deux chambres. Mais lorsqu'il est introduit, une différence de pression est mesurée. Ces mesures permettent de déterminer le volume de pores ouverts et fermés mais ne caractérise pas la distribution des pores.

-La mesure de spectroscopie d'impédance en milieu liquide consiste à faire pénétrer un liquide conducteur dans la porosité ouverte. En effet, lorsque l'on place la surface d'un revêtement au contact de l'eau, celle-ci pénètre dans la porosité ouverte jusqu'au substrat. Il est possible alors de mesurer l'impédance de ce système électrochimique (eau+céramique+substrat) en appliquant un potentiel alternatif entre l'électrode de travail, ici un revêtement, et une grille de platine. La mesure du courant qui en résulte permet de déterminer le spectre de l'impédance du système. En fonction des conditions expérimentales et de la morphologie de la porosité on peut caractériser les surfaces où se déroulent des réactions électrochimiques. Ces études permettent alors de définir la porosité ouverte des revêtements. Pour un

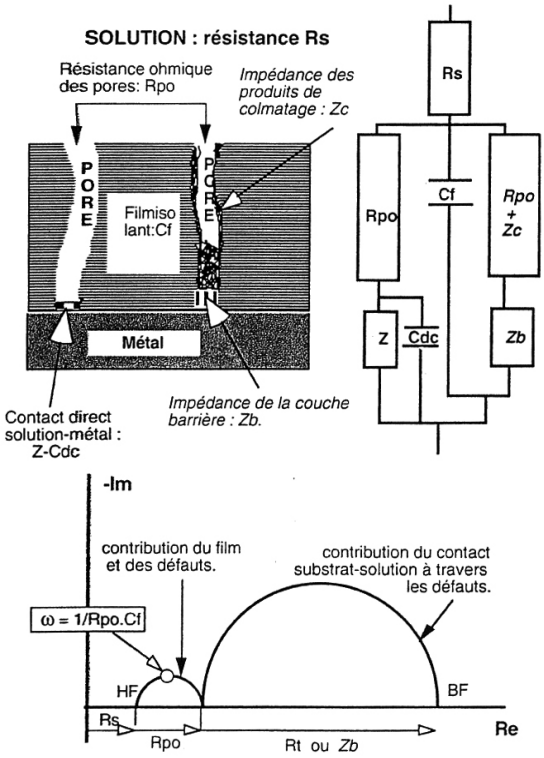


Figure I. 11 : Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent d'un système revêtement-substrat pour une mesure de spectroscopie d'impédance en milieu liquide [KED 94]

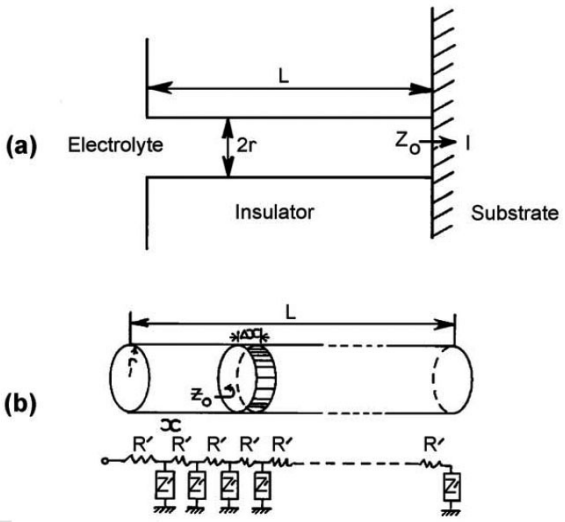


Figure I. 12 : Schéma représentant l'impédance d'un pore (a) actif et (b) inactif [SAE 05]

système électrochimique revêtement-substrat, l'impédance rend compte à la fois du comportement diélectrique du matériau constituant le dépôt, de la perméation ionique à travers le revêtement et de l'altération de l'interface substrat-dépôt par corrosion ou délaminage [KED 94] (Figure I. 11). L'impédance reflète l'électrochimie du contact métal-électrolyte et la contribution du revêtement par sa géométrie et ses éléments diélectriques et résistifs. On distingue pour les hautes fréquences les caractéristiques propres du revêtement. L'impédance de corrosion, quant à elle, est mesurée pour des fréquences inférieures et rend compte du passage du courant au fond de la porosité ouverte. R. Saenger *et al.* [SAE 05] distinguent deux types de revêtements lors de la mesure d'impédance. Tout d'abord, les dépôts dont les constituants peuvent réagir avec l'électrolyte. On qualifie alors d'active la porosité car elle est le lieu de réaction électrochimique comme pour la corrosion en fond de pore (Figure I. 12). Pour un pore actif, schématiquement représenté sur la figure I.12, la résistance de l'électrolyte dans un pore d'une épaisseur Δx est égale à :

$$R^{'} = R_0 \Delta x \qquad \text{Eq.I 1}$$

$$\text{ou } R_0 = \frac{\rho L}{\pi r^2}, \qquad \text{Eq.I 2}$$

avec R_0 la résistance de l'électrolyte, ρ est la résistivité de l'électrolyte dans le pore, L est la longueur du pore et r le rayon.

L'impédance d'interface, à la distance x, est $Z^{'}(x) = \frac{Z_0}{\Delta x}$ où Z_0 est l'impédance d'interface latérale d'un pore pour une unité de longueur. L'impédance d'un pore actif peut être représentée par l'équation suivante :

$$Z = \sqrt{R_0 Z_0} \coth\left(L \sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \right) \qquad \text{Eq.I 3}$$

Dans les cas simplifiés, $Z_0 = \frac{R}{1 + jRC\omega}$, où R et C sont respectivement la résistance de transfert de charge et la capacité de la paroi active du pore en contact avec l'électrolyte.

Au contraire, pour les revêtements céramiques d'alumine, les pores sont considérés comme inactifs car aucune réaction ne se déroule aux parois (Figure I. 12). L'impédance se limite donc à la résistance de l'électrolyte dans le pore et aux réactions de la surface du substrat en fond de pore.

Cette mesure reflète donc la microstructure poreuse des systèmes étudiés, c'est pourquoi elle est utilisée pour caractériser différents modes de dégradation [JAY 04]. J. W Byon *et al.* [BY0 05] ont décrit, au travers de la mesure d'impédance, la dégradation thermique de plusieurs systèmes (barrière thermique multi-couche). Ils ont alors défini les réponses électrochimiques des différents matériaux et corrélé ces caractéristiques à l'endommagement (Figure I. 13 et I.14). De la même manière J. Zhang *et al.* [ZHA 05] ont cherché à associer les mesures d'impédance à la microstructure de barrière thermique obtenue par projection plasma. Ils ont notamment établi une relation linéaire entre la porosité et la capacité de la matrice des revêtements (Figure I. 15). Aujourd'hui, les études essayent de corréler les moyens classiques de caractérisation de la porosité (analyse d'image) avec la mesure d'impédance [ANT 06] car cette technique permet d'obtenir beaucoup d'informations sur l'architecture 3D interconnectée de la porosité. Enfin, il existe d'autres méthodes électrochimiques comparatives pour caractériser la porosité. T. Haure *et al.* [HAU 03-1] ont mesuré les potentiels de corrosion d'échantillons revêtus et de substrats. Par comparaison, ils ont déterminé les porosités connectées et les réactions de corrosion. Les techniques électrolytique peuvent également donner des informations sur la porosité ouverte des revêtements [OHM 91] (§ 1.2.2.4).

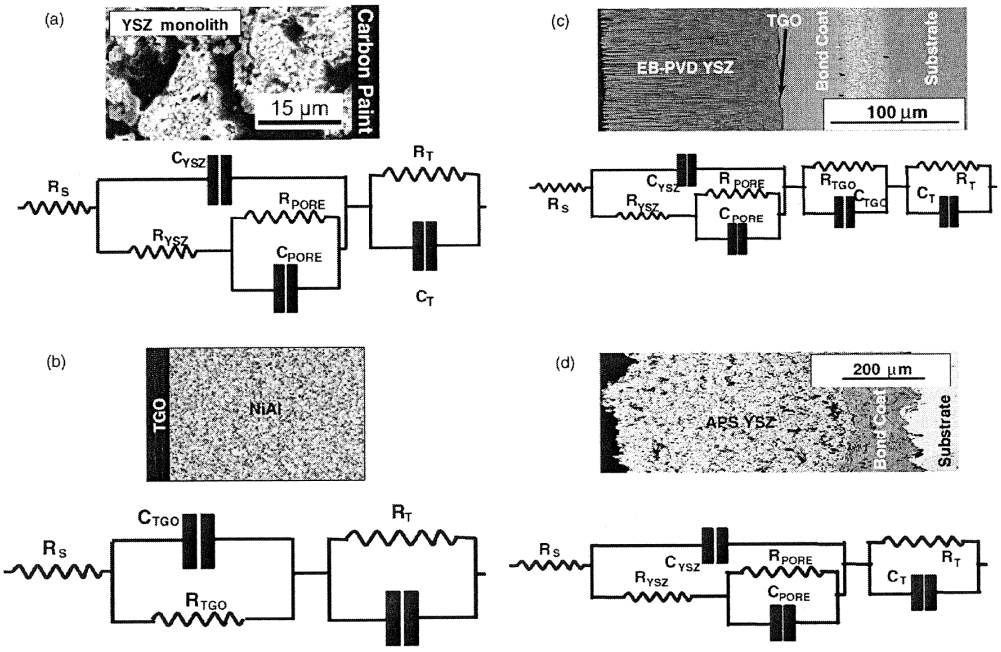


Figure I. 13 : Microstructures et circuits équivalents pour différents systèmes [BYO 05]

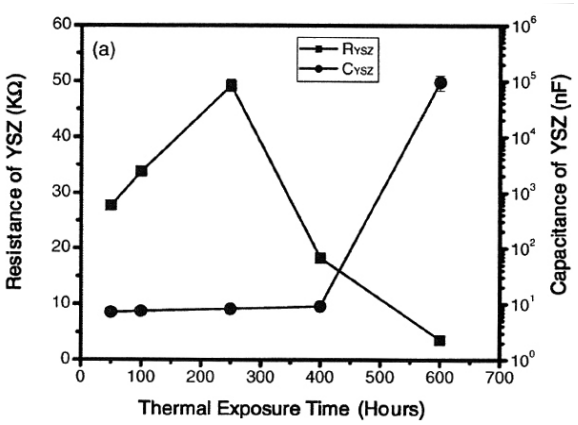


Figure I. 14 : Variation de la résistance et de la capacité d'un revêtement YSZ-EB-PVD maintenu à une température de 1121°C pendant 600 heures.

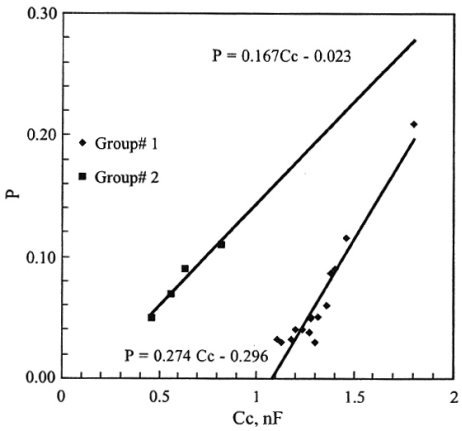


Figure I. 15 : Variation linéaire de la capacité en fonction de la porosité pour une barrière thermique [ZHA 05]

I.1.3.2. Techniques d'observation bi- et tridimensionnelle de la porosité :

La technique la plus classique consiste à observer des coupes métallographiques et qualifier la porosité par une méthode d'analyse d'image [DES 04]. On mesure simultanément les porosités fermée et ouverte sur la section d'un revêtement. Il est impossible de les différencier avec cette technique. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle n'est pas unique. Les comparaisons sont délicates à mettre en œuvre en fonction des études. Tout d'abord, la préparation métallographique est propre à chaque étude. On sait que les revêtements céramiques sont sensibles au polissage et subissent fréquemment l'arrachement. En fonction de la rugosité de surface obtenue après polissage, on peut obtenir des valeurs de porosité différentes après analyse d'image. Pour l'acquisition, la microscopie optique a été utilisée pour visualiser la porosité globale du revêtement [VEN 06] ou bien une observation plus fine des défauts (fissures, pores submicroniques) a été menée à l'aide d'un microscope électronique à balayage [DU 05]. Dans les deux cas, le choix de la résolution et de la taille de la surface analysée sont deux facteurs qui influencent la mesure de porosité par analyse d'image. En effet, en fonction du grandissement, l'analyse de petits défauts pourra être réalisée. De plus, si la surface étudiée est trop petite, il se peut que le taux surfacique de porosité ne soit pas représentatif de la structure. Il faut donc trouver un compromis entre taille et résolution pour déterminer les valeurs représentatives du matériau (Figure I. 16). H. Du *et al.* préconisent pour les revêtements projetés plasma une rugosité inférieure à 0,1µm après polissage et l'acquisition de 15 images avec un grandissement x1000. Ces valeurs dépendent évidement de la taille des défauts et du matériau observés. Enfin, la dernière étape de l'analyse d'image, qui est la partie numérique, est le point le plus controversé [DAV 04]. Cette méthode consiste essentiellement à réaliser des seuillages de niveaux de gris pour isoler la porosité de la matrice dans le revêtement (Figure I. 17). Cette étape est propre à chaque étude et évolue d'une image à l'autre car les niveaux de gris des images varient lors de l'acquisition. Les conditions d'observation vont influencer le contraste, la luminosité des images et le traitement numérique. Lorsque les conditions de polissage,

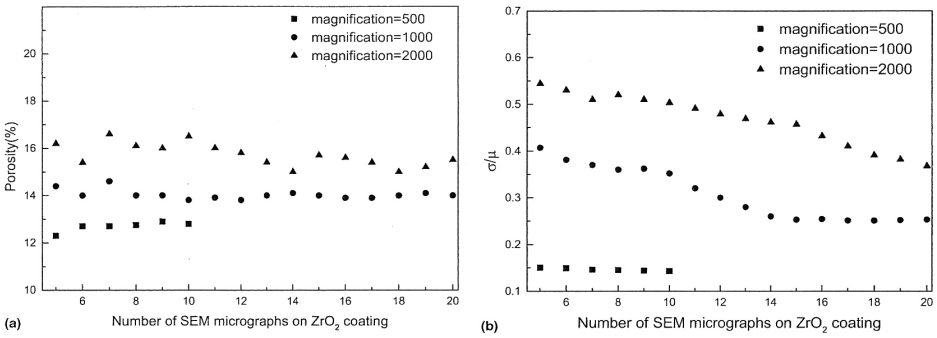


Figure I. 16 : Etude statistique de la porosité en fonction de la taille de l'image et du grandissement utilisé pour l'acquisition [DU 05]

Figure I. 17 : Image après *(a)acquisition MEB, (b) seuillage des pores, (c) seuillage des fissures d'une coupe transversale d'un revêtement d'alumine obtenu par projection plasma [BEA 03]*

d'acquisition et de traitement numérique sont correctement établies, la méthode d'analyse d'image s'avère rapide et simple à mettre en œuvre pour caractériser les revêtements.

L'analyse de la section décrit la porosité dans un plan. Cependant, on a montré dans les paragraphes précédents que la porosité est un réseau tridimensionnel interconnecté. G. Montavon [MON 98, MON 07, ANT 07] *et al.* et S.H Leigh *et al.* [LEI 99-1] ont cherché à caractériser ce réseau par analyse stéréologique de la microstructure. Cette analyse consiste à appliquer la méthode décrite précédemment en analyse d'image pour plusieurs sections décalées d'un angle α par rapport au substrat (Figure I. 18). Une analyse statistique et analytique des résultats permet de définir des facteurs de forme et la répartition des pores dans le revêtement. Cette technique présente les mêmes inconvénients que l'analyse d'image 2D mais donne des informations supplémentaires sur la distribution des particules. Pour éviter cette approche analytique de la forme des pores, une autre méthode, développée par P. Ctibor *et al.*, consiste à réaliser des coupes sériées d'un dépôt [CTI 06]. Dans ce cas, on effectue le traitement d'analyse d'image sur un plan fixe après des

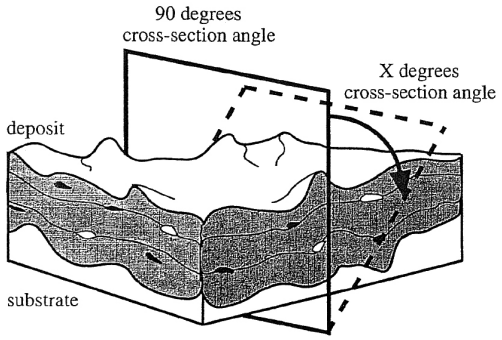


Figure I. 18 : Schéma représentant l'observation d'un revêtement pour une étude stéréologique [MON 98]

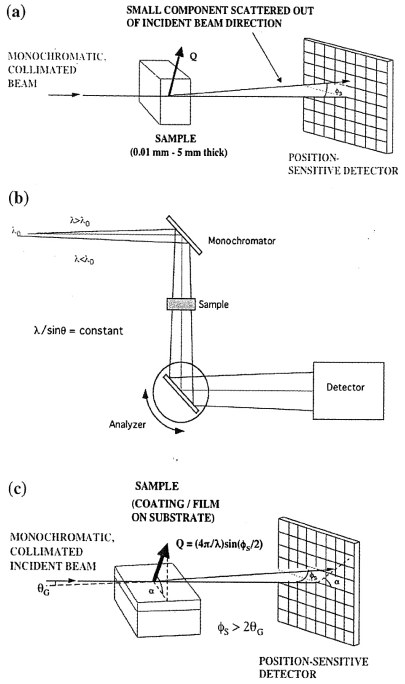


Figure I. 19 : Schéma des différents modes de la diffusion neutronique au faible angle [ALL 05]

polissages successifs. On obtient alors après reconstruction du volume, l'ensemble de la porosité en 3D. Cette méthode est longue et fastidieuse mais permet d'obtenir une analyse précise et réelle de la microstructure [CTI 03]. Deux autres techniques permettent de décrire la morphologie 3D de la porosité. La première est la diffusion neutronique au faible angle qui quantifie la surface spécifique interne de la porosité. On fait

traverser le revêtement par un faisceau de neutrons possédant une certaine longueur d'onde (Figure I. 19). La matrice et le vide ayant une densité différente, le faisceau est diffracté à l'interface [ALL 05]. L'interprétation de la qualité du faisceau après le passage dans le revêtement permet de décrire le réseau de pores, notamment la distribution. La résolution de la diffusion neutronique permet de définir des pores dont le diamètre est supérieur à 20 nm [ILA 99]. J. Ilavsky *et al.* ont alors pu décrire par cette méthode l'anisotropie de la porosité dans la matrice d'un dépôt d'alumine [ILA 99]. La seconde méthode est la microtomographie qui permet de déterminer la microstructure réelle des revêtements. Le matériau poreux est traversé par un faisceau de rayons X (Figure I. 20). La différence d'absorption entre le vide et la matrice du dépôt est déterminée grâce à un détecteur plan. La rotation de l'échantillon et la reconstruction par algorithme des différentes données 2D permettent de reconstruire le volume du matériau. P. Spanne *et al.* et A. A. Kulkarni ont montré les microstructures 3D de revêtements projetés plasma pour des résolutions de 3µm et 1,3µm respectivement [SPA 93, KUL 05]. L'inconvénient majeur des méthodes précédentes est leur mise en œuvre.

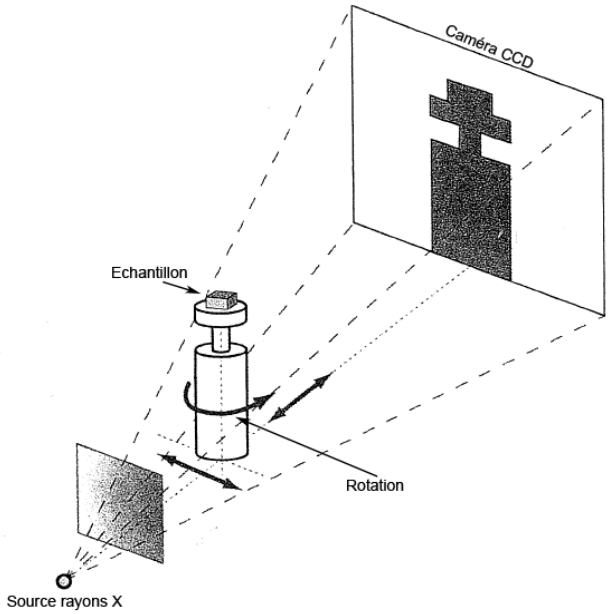


Figure I. 20 : Schéma de fonctionnement de la microtomographie

I.2 Amélioration des propriétés des dépôts projetés plasma :

Le procédé de projection plasma induit, dans les revêtements céramiques, des pores et des fissures qui déterminent les propriétés des dépôts. Pour améliorer la qualité des revêtements, plusieurs techniques ont été développées pour maîtriser la nature, la répartition et la forme de la matrice et de la porosité. Tout d'abord, les techniques de projection ont été développées pour proposer de nouvelles gammes de revêtements. Nous insisterons sur les composites obtenus par la méthode de co-projection qui permet d'ajouter des matériaux dans la matrice pour en changer les caractéristiques. Des post-traitements avec ou sans apport de matière sont proposés en fonction des propriétés souhaitées pour les revêtements. Les caractéristiques des post-traitements d'imprégnation et de surfaçage laser ainsi que les propriétés des dépôts qui en résultent seront décrites dans cette partie. Enfin, nous introduirons les techniques de simulation qui orientent l'élaboration des matériaux vers les microstructures aux propriétés optimisées.

I.2.1. Développement du procédé de projection :

La projection plasma est un procédé souple qui permet de projeter plusieurs matériaux simultanément. En effet, la projection d'un mélange de poudre ou la co-projection (injection dans le dard plasma de n poudres à partir de n injecteurs) permet de développer des matériaux composites aux propriétés complexes. Cependant, la maîtrise de ces procédés est longue car les poudres projetées présentent généralement des propriétés et une interaction avec le plasma différentes. La co-projection permet d'éviter la ségrégation de poudre dans le plasma (problème lors de la projection d'un mélange de poudre), il est nécessaire de déterminer les conditions idéales d'injection de plusieurs poudres dans le plasma. Différentes techniques d'injection ont été étudiées en fonction du placement des injecteurs autour de la buse ou encore la définition de l'injection (gaz porteur, distance par rapport à l'axe de projection) [DEL 07, ANS 04]. Ainsi, Cannillo *et al.* [CAN 07] ont réalisé des composites alumine-verre avec un gradient de verre dans la microstructure (Figure I. 21) qui a permis d'obtenir des comportements thermomécaniques plus avantageux que ceux de la structure composite homogène ou encore des structures multicouches. De la même manière Gawne *et al.* [GAW 00]

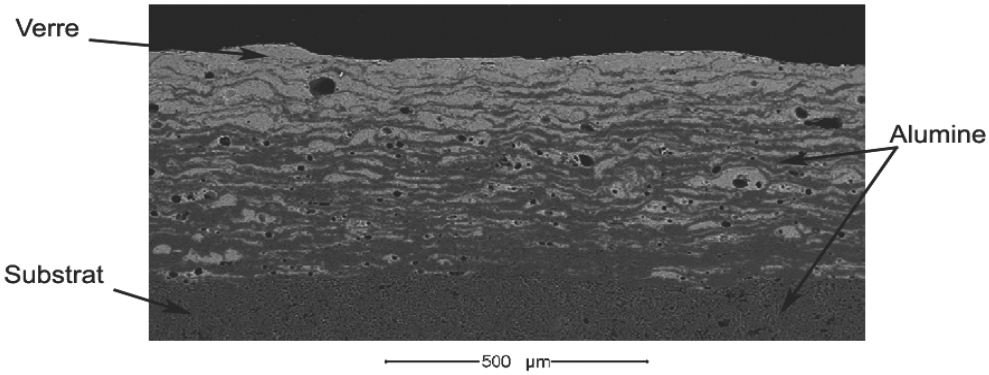


Figure I. 21 : Gradient de verre dans dépôt composite [CAN 07]

ont projeté un mélange de verre et d'alumine pour améliorer les propriétés des dépôts de verre seul. Ils ont obtenu des revêtements composites plus résistants au choc thermique et à l'usure.

D'autre part, la projection plasma a été associée à d'autres procédés pour améliorer les propriétés des revêtements. Par exemple, la projection PROTAL (PROjection Thermique Assistée par Laser) consiste à coupler un dispositif de projection thermique à un laser. Celui-ci modifie la surface du substrat quelques millisecondes avant l'étalement des premières particules projetées. L'intérêt attendu de ce procédé est de pouvoir réaliser la projection sans préparation préalable du substrat. Le sablage et le dégraissage ne sont alors plus nécessaires à la bonne adhérence des dépôts [COD 99]. T. Haure a développé des couches multifonctionnelles [HAU 03-2]. En associant des dépôts PECVD et projetés plasma d'alumine, le taux de pores interconnectés des dépôts projetés plasma APS a été réduit de 95%. G. Antou a modifié les propriétés des barrières thermiques à base de zircone par un procédé de refusion laser *in situ* couplant la projection thermique et la refusion par irradiation laser [ANT 04]. Cette technique a permis d'obtenir des microstructures présentant une meilleure conservation des caractéristiques thermomécaniques lors de maintiens à haute température.

I.2.2. Post-traitement avec apport de matière :

I.2.2.1. Imprégnation par une résine :

Principe :

Le but de l'imprégnation est de boucher toutes les porosités connectées à la surface. La procédure d'imprégnation est simple : elle consiste à recouvrir les dépôts de résine qui pénètre dans les pores et les fissures par capillarité [KNU 99]. Les principaux matériaux utilisés pour l'imprégnation sont organiques [KNU 99]. Les polymères, suivant leur viscosité, les additifs incorporés, leur mode d'application et leur utilisation sont appelés résines, matières plastiques, peintures, vernis, etc. En ce qui concerne leur structure moléculaire et leurs caractéristiques thermomécaniques, les polymères sont classés en deux grandes familles :

-les polymères thermodurcissables ;

-les polymères thermoplastiques.

Généralement, une résine organique est un système d'un ou deux composants choisis pour leur viscosité et leur tension de surface. Dans le cas d'un unique composant (thermoplastiques), le séchage est catalysé par chauffage, éclairage à ultraviolet, irradiation laser etc. En revanche, pour un système à deux composants (thermodurcissables) la réticulation est activée par le catalyseur. Les principales résines organiques sont les époxydes, phénoliques, polyméthacrylates, silicones, polyuréthanes et les polyvinylesters.

Dispositifs expérimentaux :

Il existe plusieurs méthodes pour améliorer la pénétration de la résine dans les revêtements [LEE 98, WIE 98]. Elles forment quatre catégories :

-Imprégnation à pression atmosphérique. K. Neufuss *et al.* proposent une méthode d'imprégnation à pression atmosphérique [NEU 97]. La résine est diluée par un solvant (mélange acétone-éthanol) et le dépôt y est plongé 3 fois. Dans la plupart des cas, l'imprégnation est effectuée par brossage, trempe ou projection. L'air résiduel des pores crée une force opposée qui limite l'imprégnation. Cet effet peut être diminué en constituant une résine adéquate.

-Imprégnation sous vide, qui permet de diminuer la force créée par l'air présent dans les pores.

-Imprégnation sous haute pression utilisée lorsque le colmatant ne mouille pas le dépôt.

-Imprégnation avec une combinaison des procédés précédents.

Le choix de la méthode dépend de l'épaisseur du dépôt, de la profondeur de pénétration souhaitée et, bien sûr, de la résine qui est choisie en fonction du matériau. Généralement, les imprégnations à haute pression et sous vide intéressent les petits composants alors que l'imprégnation à pression atmosphérique est plus viable économiquement pour les grandes pièces.

L'imprégnation sous vide est la plus efficace et rapide, elle demande un coût d'équipement faible. Plus de 95% des pièces sont imprégnées par cette méthode. L'efficacité de l'imprégnation sous vide est fondée sur la suppression de l'humidité et de l'air présents dans les pores et les fissures qui s'opposent à l'imprégnation par capillarité (Figure I. 22). La pression atteinte dans la chambre est comprise entre 0,01 et 0,05 MPa pendant 5 à 10 min ce qui permet à l'air de s'échapper.

L'imprégnation sous haute pression consiste essentiellement à appliquer une surpression après le dégazage et l'imprégnation ce qui permet à la résine de mieux s'infiltrer dans les porosités. Cette méthode est principalement utilisée lorsque la résine ne mouille pas la surface du dépôt ou bien lorsque le dépôt est très dense. C'est le cas lors des mesures de la porosité par infiltration de mercure, le mercure ne mouille pas le matériau et la pression extérieure l'aide à s'infiltrer dans les porosités.

Afin d'éviter toute contamination du dépôt, il est préférable de faire l'imprégnation après la projection lorsque le dépôt est encore chaud. Dans beaucoup de cas, le dépôt demande une rectification pour obtenir les bonnes tolérances dimensionnelles. Si le dépôt est imprégné antérieurement, il se peut que la rectification amène de nouvelles porosités. Si l'imprégnation est effectuée après la rectification, elle sera freinée par l'émulsion créée par la rectification. C'est pourquoi, il est préférable d'effectuer une imprégnation avant et après rectification. L'eau résiduelle peut également diminuer l'épaisseur de pénétration et l'efficacité de l'imprégnation. L'humidité doit donc être maîtrisée en gardant la température au dessus de la température de condensation. Si l'humidité pénètre dans les pores par un phénomène de capillarité, il sera alors difficile de supprimer l'eau subsistant dans les pores.

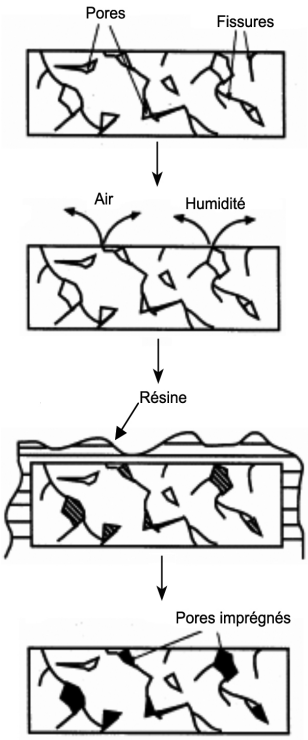


Figure I. 22 : Schéma de la méthode d'imprégnation

Propriétés des revêtements imprégnés :

H-J. Kim *et al.* ont montré [KIM 01-1, KIM 01-2] qu'en fonction des résines utilisées, ils pouvaient obtenir des pénétrations de résine de l'ordre de 0,2 à 0,5mm. De plus, l'imprégnation d'un dépôt par une résine modifie les propriétés mécaniques et électriques des céramiques obtenues par projection plasma. Ainsi, P. Ctibor *et al.* [CTI 07] ont montré que l'imprégnation augmentait la dureté (Figure I. 23) et la résistance à l'usure des revêtements d'alumine. Ils ont montré que l'utilisation de résine époxy était un bon moyen d'augmenter la durée de vie de pièces subissant des frottements. K. Neufuss *et al.* [NEU 97] ont réalisé des mesures de module d'Young sur des revêtements céramiques. Leurs résultats montrent que le module des dépôts peut être sensiblement augmenté par l'imprégnation de résine. Enfin, S. Liscano *et al.* [LIS 04] ont comparé les propriétés de corrosion de revêtements imprégnés ou non. Ils ont montré que le traitement d'imprégnation améliorait la résistance à la corrosion des dépôts céramiques obtenus par projection plasma car l'imprégnation diminuait la connectivité de la porosité (Figure I. 24).

D'autres méthodes d'imprégnation existent. Par exemple, une méthode consiste à faire pénétrer un matériau porté à l'état liquide en surface pour colmater la porosité des dépôts plasma. Cette technique reste limitée car des problèmes de tension interfaciale surviennent généralement [OHM 96].

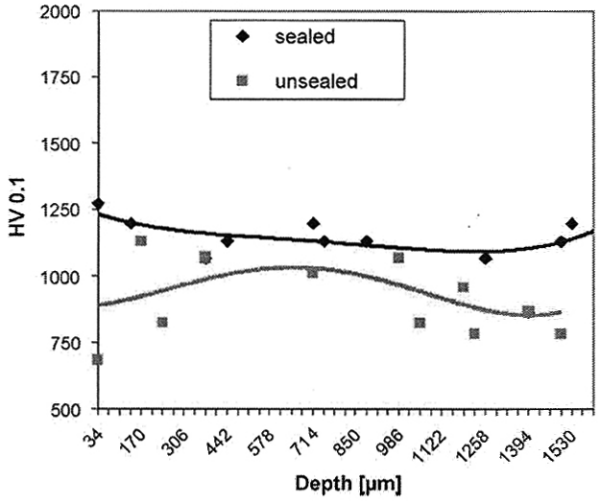
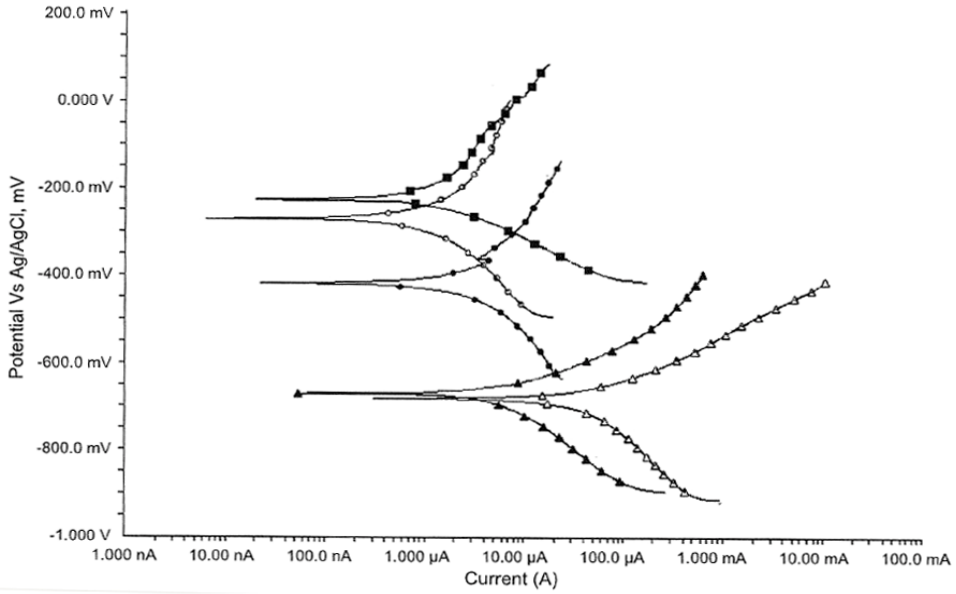


Figure I. 23 : Dureté sur la coupe d'un revêtement d'alumine après traitement d'imprégnation [CTI 07]



Polarization curves in 3.5% NaCl solution of unsealed coating (▲); phosphoric-sealed coating (●); phenol-sealed coating (○); epoxy-sealed coating (■); and AISI 1020 substrate (△).

Figure I. 24 : Estimation du potentiel de corrosion en fonction de l'imprégnation de dépôt d'alumine [LIS 04]

I.2.2.2. Phosphatation :

Ce procédé est présenté par une équipe finlandaise de l'Université Technologique de Tampere [VIP 02]. La méthode consiste à immerger un dépôt dans une solution d'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) et d'acide orthophosphorique (85% H_3PO_3), l'extraire, et le placer au four à la température nécessaire pour faire précipiter une céramique dans la porosité imprégnée par la solution. Le temps d'immersion dans la solution doit être d'au moins 12h. Il est suivi d'un traitement thermique constitué de deux paliers successifs à 100°C et 400°C. Il se forme alors un phosphate d'aluminium à l'intérieur du dépôt. Le colmatage peut atteindre des profondeurs de 300µm. Ce traitement améliore considérablement la résistance à la corrosion, en colmatant la porosité ouverte et la résistance à l'usure, en liant les lamelles du dépôt entre elles.

I.2.2.3. Procédé sol-gel :

La différence avec le traitement précédent réside dans la nature du produit de départ qui est, dans ce cas, un composé organique (tri-isopropoxyde d'aluminium dans l'isopropanol si l'on veut former de l'alumine). Le mécanisme chimique de précipitation du matériau céramique est différent mais la méthode et le résultat sont semblables [TR0 99, KOB 05]. L'infiltration peut être stimulée par l'emploi du vide (technique analogue à celle utilisée pour les résines) ou des ultrasons. Le traitement thermique suivant l'immersion dans la solution ne dépasse généralement pas 600°C mais peut atteindre 1000°C si l'on souhaite densifier au maximum la poudre cristalline qui se forme in situ. Le colmatage peut être réalisé sur une grande épaisseur car la viscosité du précurseur en solution est assez faible quand on ne dépasse pas une certaine concentration. Le matériau de colmatage se forme par films successifs après chaque cycle d'immersion-cuisson. Plus le temps et le nombre d'immersion seront élevés, plus la porosité sera colmatée. L'inconvénient de cette méthode réside dans les températures de précipitation qui peuvent entraîner la fissuration du revêtement.

I.2.2.4. Procédé électrolytique :

Il s'agit, par exemple, de faire pénétrer un métal par voie électrolytique, c'est-à-dire par réduction d'une espèce ionique en solution au moyen d'un courant, dans un matériau poreux isolant. A. Ohmori *et al.* [OHM 91] ont choisi d'utiliser un bain alcalin au cyanure de cuivre CuCN. L'anode est alors en cuivre métallique. C'est le substrat métallique qui sert de cathode : il est relié électriquement au générateur de courant et il est isolé de manière que seul le dépôt poreux soit en contact avec la solution saline. La céramique étant isolante, pour qu'il puisse y avoir réduction des ions Cu^+, ceux-ci doivent pénétrer jusqu'au substrat métallique, polarisé négativement, pour y puiser une charge. Le dépôt de cuivre métallique ne peut donc se former qu'à l'interface substrat-dépôt puis croître à l'intérieur des porosités de la céramique pour finalement atteindre la surface. Ce procédé permet également de mettre en évidence la porosité ouverte du revêtement.

I.2.3. Post-traitement sans apport de matière :

I.2.3.1. Les traitements thermiques et mécaniques:

Un traitement thermique permet d'améliorer l'adhérence des dépôts, de modifier la structure métallurgique [DAM 00] ou de relaxer les contraintes résiduelles. Cela peut être appliqué de manière à réduire les défauts tels que les pores ou les fissures pour obtenir une microstructure homogène. Ces traitements peuvent également améliorer l'adhérence du dépôt par la diffusion des composants du revêtement dans le substrat. Un traitement mécanique par projection de billes de verre, d'oxyde ou de métal peut être réalisé sur certains dépôts avec deux objectifs : le colmatage du dépôt par bombardement, lui faisant subir une déformation plastique ou la relaxation des contraintes résiduelles.

I.2.3.2. Post-traitement laser :

L'objectif du traitement laser est d'induire des transformations de surface pour modifier le comportement des revêtements céramiques. Généralement, les lasers sont utilisés afin de refondre la surface du revêtement pour boucher les pores avec un faible échauffement du milieu environnant. Cependant, l'inconvénient pour la refusion laser de revêtements céramiques est la fissuration des couches fondues lors du refroidissement. Bien que les fissurations verticales du dépôt augmentent la tolérance à la déformation, ces fissures facilitent l'oxydation du substrat. Pour réaliser un post-traitement laser, l'interaction entre la source laser et le matériau doit être maîtrisée. Nous allons donc détailler la nature de l'interaction laser-matière et présenter les effets qu'il est possible d'en attendre sur une céramique.

Lasers	CO_2	Nd-YAG	Diode	Excimère
Longueur d'onde (µm)	10,6	1,06	0,78<λ<0,92	0,15<λ<0,4
Mode	Continu/Pulsé	Continu/Pulsé	Continu	Pulsé

Tableau I. 1 : Longueur d'onde associée au laser

Un laser (« Light Amplification by Stimulated Emission Radiation ») émet un rayonnement monochromatique spatialement et temporellement cohérent. Les longueurs d'ondes des principales sources laser (Tableau I. 1) vont de l'ultra-violet (excimère) à l'infra-rouge lointain (CO_2). Ces sources peuvent fonctionner soit en mode continu soit en mode pulsé. Au cours de l'interaction laser-matière, seule une partie de l'énergie véhiculée par la radiation incidente est absorbée par la surface. On définit alors l'absorptivité de la surface A_λ à la longueur d'onde λ, le rapport entre la puissance absorbée et la puissance incidente. L'absorptivité peut ensuite être reliée aux paramètres optiques de la surface irradiée par l'équation suivante :

$$A_\lambda = 1 - R_\lambda - T_\lambda = \frac{4n_\lambda}{n_\lambda + 1} + k_\lambda^2 \qquad \text{Eq.I 4}$$

avec R_λ le coefficient de réflexion, T_λ le coefficient de transmission, n_λ et k_λ les indices optiques du matériau à la longueur d'onde λ.

L'absorption d'une irradiation laser est régie par la structure électronique des matériaux. En effet, l'absorption a lieu lors de la transition d'un électron entre deux états d'énergie quantifiée. L'énergie est alors absorbée sous forme d'un photon de fréquence $\nu = E/h$ ou h est la constante de Planck et E la différence d'énergie entre les deux niveaux considérés. On peut alors définir l'interaction laser-matière en fonction de l'organisation électronique des matériaux. Celle-ci est caractérisée par l'existence d'un domaine d'énergie interdit Eg entre les bandes de valence et de conduction (Figure I. 25).

-Pour les conducteurs comme les matériaux métalliques, la couche externe atomique est incomplète et la bande de conduction n'est pas pleine, les électrons peuvent très facilement changer d'énergie. Ces matériaux absorbent en principe tous les photons jusqu'à des fréquences élevées.

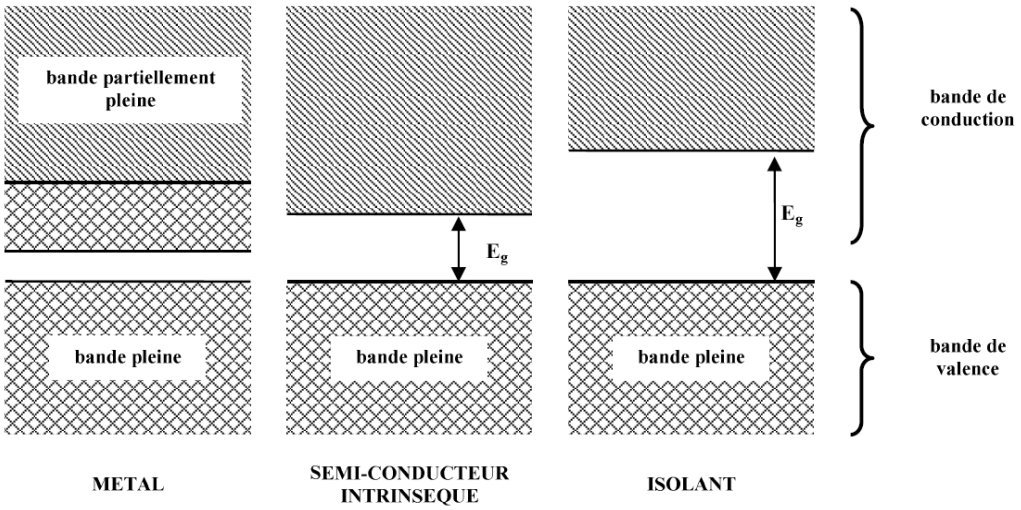


Figure I. 25 : Schéma des bandes d'énergie électronique des métaux, des semi-conducteurs et des isolants [BEA 03]

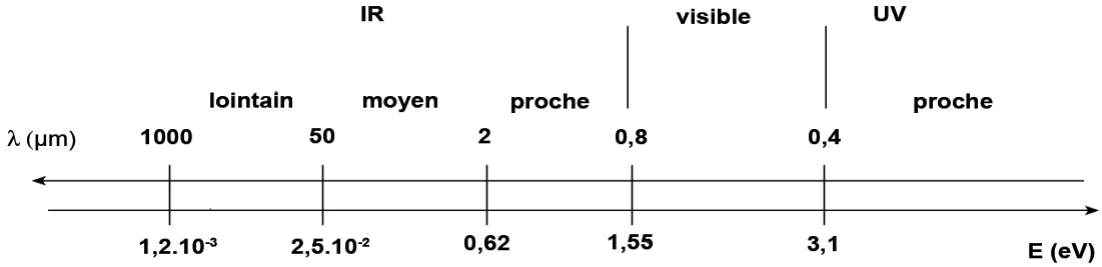


Figure I. 26 : Schéma représentant les énergies en fonction des longueurs d'onde des lasers [FAU 04]

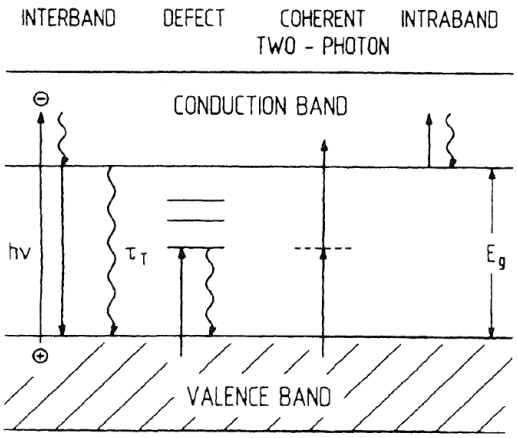


Figure I. 27 : Schéma représentant les différents types de transitions électroniques pour l'interaction laser-matière [MEN 02]

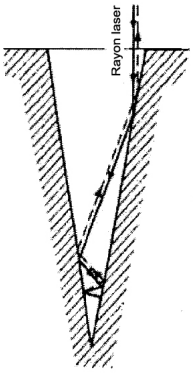


Figure I. 28 : Schéma représentant les effets de puits lors de l'interaction laser-matière

-Pour les semi-conducteurs, la bande interdite est de hauteur faible, les électrons peuvent assez facilement passer dans la bande de conduction.

-Pour les matériaux isolants, la bande interdite est large. L'énergie nécessaire pour déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction est élevée. C'est pourquoi, les matériaux isolants sont transparents aux photons dont l'énergie est inférieure à celle de leur bande interdite. En revanche, ils absorbent ceux dont l'énergie est assez grande pour franchir la bande interdite.

On comprend donc que l'effet induit par un rayonnement laser puisse être très différent en fonction du matériau irradié. Ainsi avec les rayonnements UV [MEN 02, SAD 98, PED 98, SCI 00] ou les photons sont très énergétiques (Figure I. 26), l'interaction laser-céramique est dominée par des transitions inter-bandes (Figure I. 27). Pour l'alumine, l'énergie nécessaire pour de telles transitions est de 9,6eV. Pour les rayonnements dont les photons ont une énergie inférieure à Eg, les propriétés de l'irradiation dépendent des transitions

électroniques intra-bandes (Figure I. 27). Le remplissage de la dernière bande électronique est donc un premier critère pour comprendre l'interaction laser-matière. D'autres paramètres jouent un rôle. L'introduction dans la céramique d'impuretés ayant un électron dans la bande de valence en plus ou en moins peuvent perturber le réseau cristallin et introduire des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite (Figure I. 27). Ces impuretés réduisent donc la quantité d'énergie nécessaire aux électrons pour quitter la bande de valence et participe à l'absorption du rayonnement. Enfin, l'absorption dépend également de l'état de surface, notamment de la rugosité et de la présence d'impuretés qui influent sur les propriétés optiques du matériau. Une rugosité élevée produit une augmentation de l'absorption due à des réflexions multiples dites effets de puits (Figure I. 28). La présence d'impuretés en surface modifie le phénomène d'absorption, soit parce qu'elles absorbent le rayonnement soit, parce qu'elles le réfléchissent, ce qui, dans les deux cas, change la répartition du champ électromagnétique associé à la structure cristalline, provoquant ainsi une variation d'absorptivité.

A partir de ces états électroniques excités, deux possibilités peuvent se présenter pour l'interaction laser-céramique :

-Les électrons ont été déplacés vers un niveau électronique très élevé, qui peut correspondre à une orbitale anti-liante. Dans ce cas, l'absorption des photons entraînera une rupture dans le solide ou ionisation (effets photochimiques).

-les électrons excités n'engendrent pas d'effets photochimiques. Ils se relaxeront alors et l'énergie se dissipera dans le réseau sous forme de chaleur. Si l'énergie thermique est suffisante, elle engendrera la fusion puis la vaporisation du solide.

Dans les deux cas, l'interaction peut engendrer un phénomène d'ablation. La deuxième étape consistera en l'éjection de débris se produisant pendant l'impulsion laser. Le nuage de débris va ensuite venir s'interposer entre la radiation incidente et la surface cible, entraînant d'une part, une atténuation du faisceau, et gênant, d'autre part, l'éjection des produits formés ultérieurement. L'ablation induite par une radiation résulte donc soit d'effets photochimiques conduisant à des ruptures de chaîne, soit d'effets thermiques. Le processus dépendra essentiellement de l'énergie véhiculée par les photons, de la nature des liaisons chimiques de la cible et du coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde utilisée. Dans les deux cas, il est nécessaire d'atteindre une densité d'énergie critique pour que l'ablation ait effectivement lieu. Cette fluence critique, appelée seuil d'ablation correspond à la quantité d'énergie minimale nécessaire pour rompre suffisamment de liaisons afin de vaincre la cohésion du solide. En dessous de ce seuil, l'irradiation n'entraînera pas d'ablation. Après irradiation laser et ablation, le matériau présente une nouvelle surface modifiée chimiquement et/ou thermiquement. On trouvera sur cette surface, tous les effets induits par la radiation mais n'ayant pas entraîné l'ablation, à savoir des liaisons chimiques rompues qui pourront se reformer ou interagir avec l'atmosphère environnante, ou une resolidification consécutive à une fusion, produisant des transformations du matériau, similaires à celles obtenues par trempe. Enfin, il est possible de retrouver, dans la zone irradiée, des débris d'ablation. Cette nouvelle surface présentera des caractéristiques optiques, thermiques et chimiques différentes de celles du matériau d'origine.

Les effets thermiques sont généralement utilisés pour des traitements de surface en phase liquide (i.e. refusion superficielle). Les lasers émettant dans l'IR se caractérisent par une interaction principalement thermique avec la céramique, d'où un échauffement du matériau, en profondeur mais aussi latéralement, qui provoque une transformation du matériau avec déformation. V. Lopez *et al.* [LOP 93] ont utilisé un laser CO_2 (10,6µm) pour modifier la surface d'un revêtement d'alumine obtenu par projection plasma. Pour cette longueur d'onde, la céramique absorbe peu l'irradiation. L'interaction se déroule donc sur une forte épaisseur et se dissipe sous forme de chaleur. En fonction des paramètres de traitement, ils ont réussi à refondre

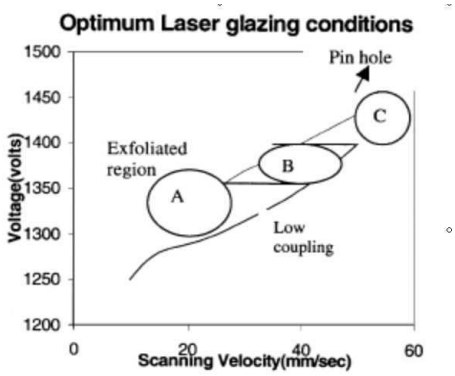


Figure I. 29 : Optimisation du procédé de glaçage laser pour des revêtements d'alumine [SRE 01]

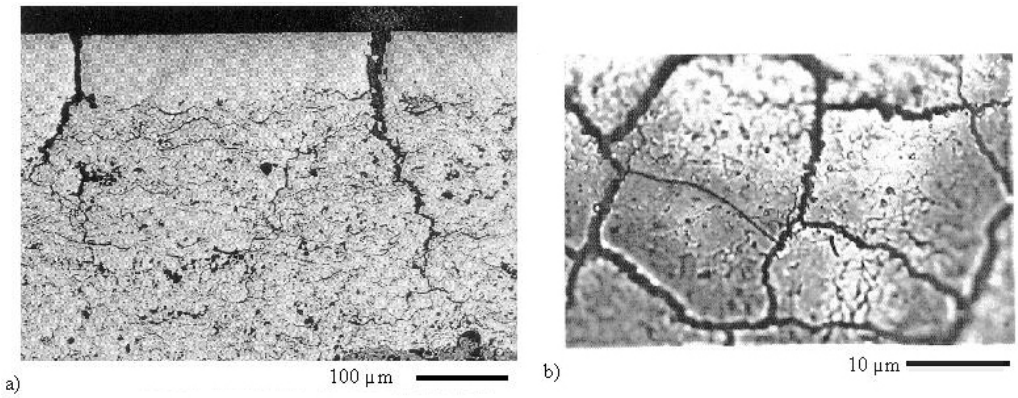


Figure I. 30 : (a) Vue en coupe et (b) surface du glaçage par laser YAG d'un revêtement de zircone

complètement la céramique, ce qui a provoqué la décohésion entre substrat et revêtement. Dans le cas où il ont refondu seulement 10µm du dépôt, ils ont obtenu une couche refondue très fissurée et contenant des microporosités. Ces phénomènes peuvent être expliqués par les gradients thermiques élevés lors de l'interaction laser CO_2-céramique. De la même manière, C. Sreedhar *et al.* [SRE 01] ont effectué le glaçage d'une céramique Al_2O_3 -TiO_2 obtenue par projection plasma avec un laser YAG (1.06 µm). Les essais de glaçage ont été effectués en faisant varier la tension (1350 à 1400V) avec la vitesse de déplacement (25 à 50 mm/s) afin d'obtenir les conditions optimales. En travaillant avec des vitesses faibles, ils ont observé une ablation de la surface du matériau (Figure I. 29). Dans ce type d'interaction, le principal facteur d'influence est le plasma qui se forme par vaporisation d'une partie de la surface du matériau irradié et qui, lors de sa détente, engendre un faisceau d'ondes de compression à l'intérieur du matériau. L'onde de choc associée peut aller jusqu'à écailler la microstructure. De la même manière que pour le laser CO_2, la formation de fissures est attribuée à la relaxation des contraintes lors du refroidissement. Pour des vitesses plus élevées, les phénomènes d'ablation disparaissent mais il reste tout de même des fissures (Figure I. 30). En fait, l'augmentation de la vitesse entraîne la diminution de l'énergie par impulsion, ce qui améliore la surface du dépôt. Cependant, au dessus d'une certaine valeur (40 mm/s), l'énergie n'est plus suffisante et les porosités de surface ne sont pas complètement bouchées. Il faut donc trouver un compromis entre puissance et vitesse afin d'obtenir une surface peu fissurée. L'utilisation de lasers fonctionnant dans l'IR pour les revêtements céramiques entraîne généralement des microstructures fissurées. Pour éviter les gradients thermiques, il est utile de porter le revêtement vers 800°C pendant l'interaction laser-matière, ce qui limite la fissuration [SIV 88]. Dans le cas de l'utilisation d'un laser émettant dans l'UV (laser à excimère, émission pulsée), l'énergie d'un photon à 0,248µm (laser à KrF) est 40 fois plus élevée que celle d'un photon de laser à CO_2 (10,6µm) et 4 fois plus élevée que celle d'un photon de laser YAG (1,064µm). Le mécanisme d'interaction matière-irradiation UV

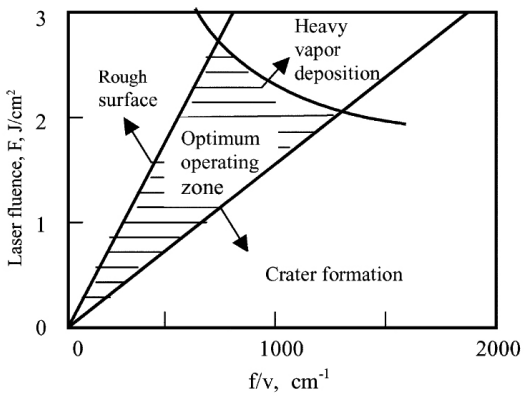


Figure I. 31 : Optimisation du procédé de glaçage laser à excimère pour des revêtements d'alumine [LIU 02]

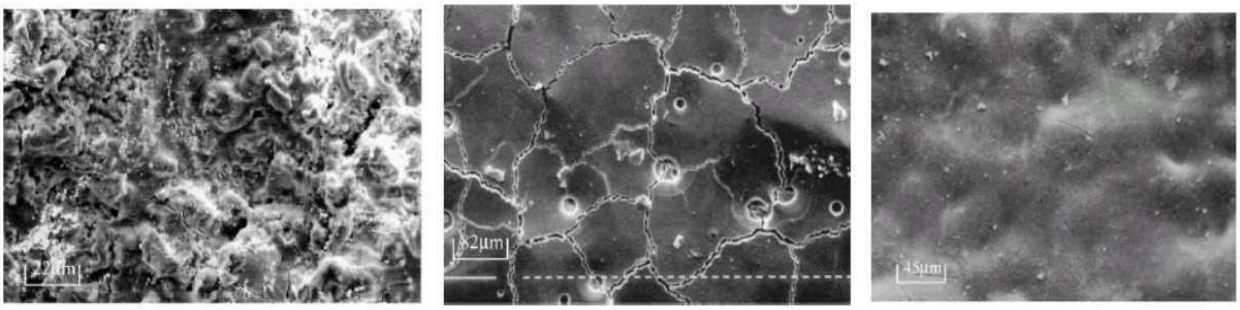


Figure I. 32 : Surface d'un revêtement 8wt.% Y_2O_3-ZrO_2 brut de projection (gauche), après un traitement avec un laser YAG (milieu) et après un glaçage avec un laser à excimère(droite) [LIU 02]

est donc plus direct que celui de l'irradiation IR. Les photons de grande énergie émis par les lasers à excimère interagissent avec les niveaux d'excitation électronique de la couche d'absorption, ce qui provoque une ionisation directe du matériau, une rupture des liaisons ou une excitation électronique, en même temps qu'un échauffement ultrarapide du matériau et une transformation sans déformation. Les photons des lasers à excimère ayant une très forte énergie, ils sont très bien absorbés par les céramiques. De plus, les lasers à excimère ont des temps d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde, ce qui entraîne une interaction sur une très faible épaisseur. Ainsi, Z. Liu [LIU 02] a obtenu une surface finement refondue lors du glaçage d'une céramique 8wt.% Y_2O_3-ZrO_2 avec un laser à excimère. Il a fait varier la vitesse de déplacement de l'échantillon, la densité de puissance ou encore la fréquence pour obtenir les paramètres optimaux de refusion. En fonction des paramètres, il a obtenu des phénomènes d'ablation, de fusion et de fissuration (Figure I. 31 et I.32). G. Gravanis *et al.* [GRA 91] et Y. Kobayashi *et al*. [KOB 07] ont fait les mêmes observations sur des revêtements d'alumine.

I.2.4. Simulation et modélisation :

Dans le paragraphe I.1.2, nous avons montré que les dépôts céramiques obtenus par projection plasma avaient une microstructure lamellaire. Elle présente de nombreux défauts: pores et fissures de diverses formes et d'orientations différentes. La conséquence de cette structure anisotrope est la réduction de la rigidité et de la conductivité des dépôts par rapport à la céramique dense. Pour améliorer l'élaboration des revêtements, donc leurs propriétés, des simulations et des modélisations ont été développées afin de lier ces propriétés aux microstructures obtenues par projection thermique. On peut distinguer les modélisations analytiques qui sont fondées sur l'étude statistique des microstructures, les simulations numériques de microstructure et les simulations de la construction de microstructure fondée sur une étude morphologique des revêtements. Il faut remarquer que la plupart des études suivent une approche microstructurale bidimensionnelle des

dépôts. Plusieurs modèles analytiques ont été proposés pour les dépôts plasma. L'objectif de ces modèles est de définir les caractéristiques des dépôts à partir des informations observées sur coupes métallographiques. L'intérêt de ces modèles est d'estimer les propriétés des dépôts à partir d'une information partielle du matériau et de qualifier l'influence de la microstructure sur les propriétés des dépôts. Les deux principales caractéristiques retenues sont les pores et les microfissures pour les revêtements céramiques. Ces modèles prennent en compte la dispersion, l'orientation, la forme des fissures et reposent, par exemple, sur des modèles de Monte-Carlo [ZHA 06] ou de Mori-Tanaka [SEV 04]. La difficulté est d'exploiter toutes les informations microstructurales d'un dépôt. Les différences entre les modèles proviennent alors de la précision de la simulation de la microstructure. Li *et al.* [LI 97] ont développé un modèle qui explique le faible module d'Young dans la direction de projection. Ils ont pris en compte les mauvais contacts entre les lamelles. Cependant, leur analyse n'explique pas l'anisotropie. Kroupa *et al.* [KRO 98] ont modélisé la porosité par des fissures circulaires verticales et par des pores sphériques. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte l'épaisseur des fissures. De la même manière, les modèles de Leigh et Berndt [LEI 99-2] décrivent la porosité par deux familles de sphères aplaties strictement parallèles et perpendiculaires à la direction de projection. Enfin, le modèle de Sevostianov el *al.* [SEV 04, KAC 05], jugé le plus complet, utilise une distribution statistique de pores et de fissures orientés (Figure I. 33). Ce modèle permet de décrire l'influence de la dispersion des défauts sur les propriétés mécaniques et thermiques d'un revêtement céramique.

Les méthodes analytiques induisent une simplification de la microstructure car ils prennent en compte seulement quelques aspects de la microstructure des revêtements. Dans le cas de composites plus complexes

PROPER PARAMETERS OF CONCENTRATION OF INHOMOGENEITIES FOR THE ELASTIC AND THE CONDUCTIVE PROPERTIES

MICROSTRUCTURE	PARAMETERS FOR ELASTICITY	PARAMETERS FOR CONDUCTIVITY
1 — 2-D isotropic matrix with cracks. Random orientations.	Scalar crack density $\rho = (1/A)\sum\left(a^2\right)^i$	Same
2 — 2-D isotropic matrix with cracks. Non-random orientations.	Second rank symmetric crack density tensor $\alpha = (1/A)\sum\left(a^2 nn\right)^i$	Same
3 — 3-D isotropic matrix with circular cracks. Random orientations.	Scalar crack density $\rho = (1/V)\sum\left(a^3\right)^i$	Same
4 — 3-D isotropic matrix with circular cracks. Non-random orientations.	Two parameters: Second rank crack density tensor $\alpha = (1/V)\sum\left(a^3 nn\right)^i$ Fourth rank tensor $(1/V)\sum\left(a^3 nnnn\right)^i$ (can be neglected in the first approximation)	$\alpha = (1/V)\sum\left(a^3 nn\right)^i$
5 — 3-D isotropic matrix with sliding (closed) circular cracks. Non-random orientations.	Two parameters: Second rank crack density tensor $\alpha = (1/V)\sum\left(a^3 nn\right)^i$ Fourth rank tensor $(1/V)\sum\left(a^3 nnnn\right)^i$ (cannot be neglected)	Closed cracks do not affect conductivity.

PROPER PARAMETERS OF CONCENTRATION OF INHOMOGENEITIES FOR THE ELASTIC AND THE CONDUCTIVE PROPERTIES (continuation)

MICROSTRUCTURE	PARAMETERS FOR ELASTICITY	PARAMETERS FOR CONDUCTIVITY
6 — 3-D isotropic matrix with crack-like pores of diverse aspect ratios filled with compressible fluid. Non-random orientations.	Two parameters: Second rank crack density tensor $\alpha = (1/V)\sum\left(a^3 nn\right)^i$ Fourth rank tensor $(1/V)\sum\left(\frac{2+\nu\delta}{2(1+\delta)} a^3 nnnn\right)^i$ (cannot be neglected)	See line 10
7 — 2-D isotropic matrix with elliptical holes of diverse eccentricities. Random orientations.	Two scalar parameters: Porosity $p = (\pi/A)\sum(ab)^i$ Average eccentricity $q = (\pi/A)\sum\left(a^2 - b^2\right)^i$	One scalar parameter: $r \equiv tr\beta = (\pi/A)\sum\left(a^2 + b^2\right)^i = 2p + q$
8 — 2-D isotropic matrix with elliptical holes of diverse eccentricities. Non-random orientations.	Second rank hole concentration tensor $\beta = (1/A)\sum\left(a^2 nn + b^2 mm\right)^i$	Same
9 — 3-D isotropic matrix with spherical inhomogeneities	Volume fraction of inhomogeneities $c = (1/V)\sum V^i$	Same
10 — 3-D isotropic matrix with spheroidal inhomogeneities of diverse aspect ratios. General case of non-random orientations.	Fourth rank compluance (or stiffness) contribution tensor H_{ijkl} (or N_{ijkl}) In certain cases may be expressed with good accuracy in terms of symmetric second rank tensor $\omega = \frac{1}{V}\sum(V_* nn)^i$	Second rank resistivity (or conductivity) contribution tensor. Expressed in terms of tensor $\omega = \frac{1}{V}\sum(V_* nn)^i$

Figure I. 33 : Paramètres de microstructure pour les modélisations analytiques [KAC 05]

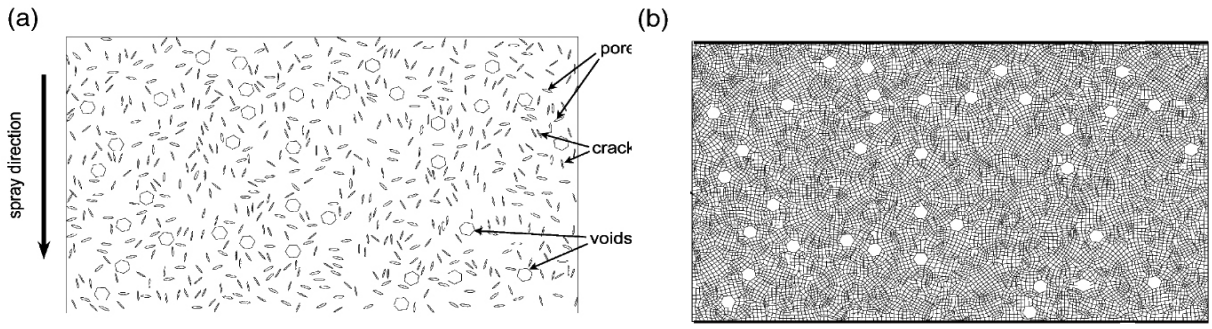


Figure I. 34 : (a) Porosité et (b) simulation associée, méthode SANS [ZHA 03]

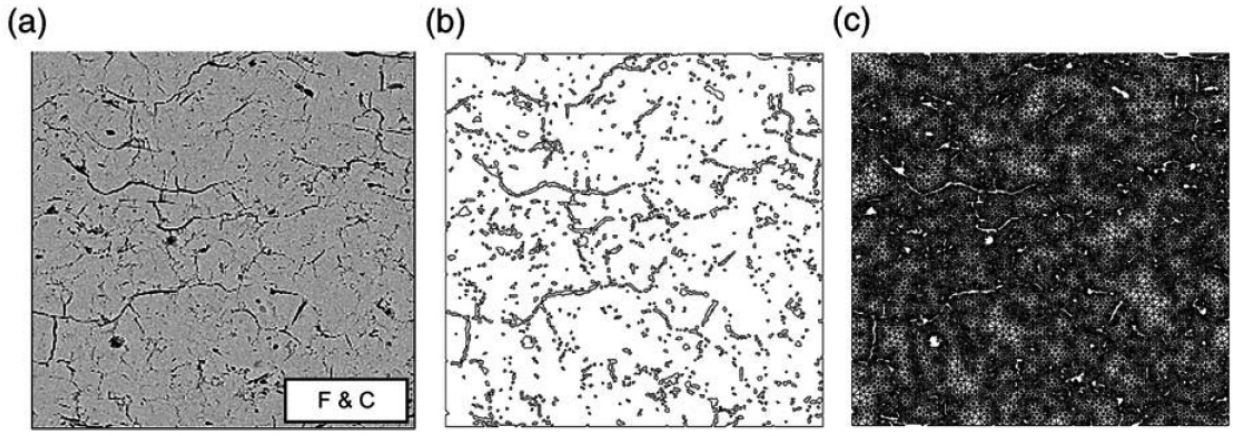


Figure I. 35 : (a) Images issues de microscopie électronique à balayage d'un revêtement de zircone, (b) traitement d'image et (c) maillage éléments finis associé [ZHA 03]

tels que les revêtements d'alumine-verre (§1.2.4), il est difficile de modéliser la microstructure. Les progrès considérables des moyens de calcul ont favorisé le développement des simulations numériques par éléments finis [FOR 02]. Cette approche a permis de prendre en compte les caractéristiques bi- et tridimensionnelles des revêtements. Le calcul de microstructure procède en trois étapes principales : représentation réaliste de la microstructure, choix de la méthode de résolution numérique, identification du comportement. Les simulations réalisées sur les revêtements céramiques se distinguent principalement par la définition de la microstructure. Ces simulations sont généralement des approches 2D de la microstructure à travers une analyse par microscopie électronique à balayage. T. Nakamura *et al*. et Z. Wang *et al.* ont déterminé le module d'Young dans les directions de projection et transversales en créant un maillage 2D d'une microstructure de zircone par une distribution aléatoire de pores [NAK 00, WAN 03]. Z. Wang *et al.* ont déterminé la distribution par la diffusion neutronique aux faibles angles (Figure I. 34). Ils ont comparé cette méthode avec un maillage réel de microstructure obtenue par analyse d'image : Object Oriented Finite element method [LAN 01] (Figure I. 35). Ils ont montré que le maillage de microstructure réelle apportait des informations supplémentaires sur le comportement local [WAN 03]. Ils ont déterminé le comportement anisotropique des revêtements et quantifié l'influence des interfaces entre lamelles. La polyvalence de la simulation de microstructure réelle s'est imposée. Y. Tan *et al.* [TAN 06] et A. D. Jadhav *et al*. [JAD 06] ont alors déterminé la conductivité d'une barrière thermique. Ils ont montré que les méthodes numériques donnaient des résultats plus précis que les méthodes analytiques. De la même manière, G. Bolleli *et al.* ont simulé des microstructures composites d'alumine-verre [BOL 06-1, BOL06-2]. Cependant, la taille des particules de verre ne leur a pas permis de

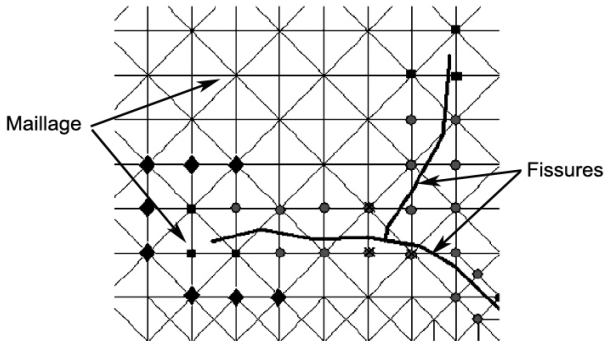


Figure I. 36 : Schéma d'un maillage dont les éléments à juxtaposer aux fissures ont un comportement particulier [MIC 06]

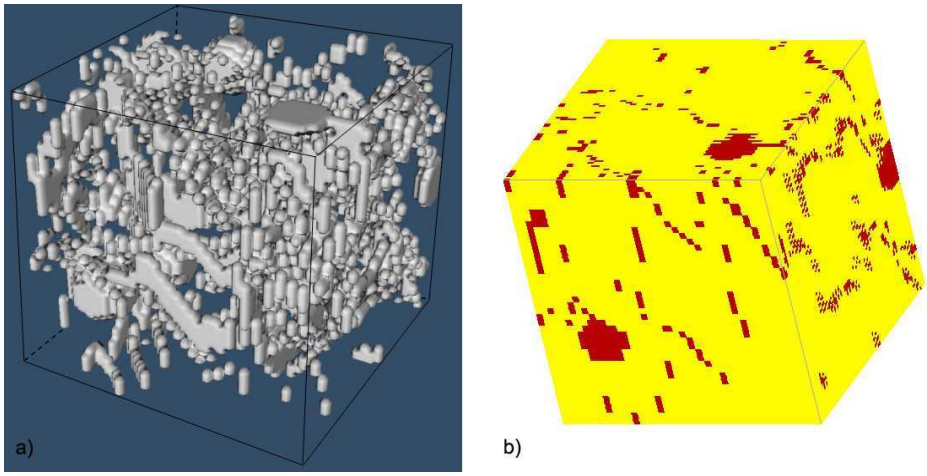


Figure I. 37 : Simulation de la porosité d'un dépôt par empilement de lamelles (a) et maillage 3D de la microstructure (b) [BEA 03]

simuler la fissuration de leurs dépôts. Ils ont préféré représenter une plus grande superficie de microstructure contenant un maximum de pores et de particules de verre. Toute la difficulté est de représenter toutes les singularités de la microstructure représentatives des phénomènes influant sur le comportement du dépôt aux échelles considérées. De nouvelles techniques de maillage sont développées pour éviter de mailler réellement les fissures dans les simulations de barrières thermiques. P. Michlik et C.C. Berndt [MIC 06] ont introduit le comportement des fissures dans les éléments de maillage (Figure I. 36). Cela permet alors de prendre en compte des fissures très fines (épaisseur inférieure à 1µm) et de mailler des surfaces plus grandes. Enfin, l'une des principales hypothèses de toutes ces simulations est la représentation bidimensionnelle du comportement des dépôts obtenus par projection thermique. Le développement des clusters d'ordinateurs, du calcul parallèle [FOR 02] et des techniques d'observation 3D (microtomographie) permettent aujourd'hui de développer des méthodes numériques 3D. S. Beauvais a mis en place une simulation de microstructure 3D qui a consisté à empiler successivement des lamelles d'alumine en y incorporant des défauts (Figure I. 37). Cette structure 3D a ensuite permis de générer un maillage 3D de microstructure qui a entraîné le calcul de la permittivité diélectrique dans les 3 directions principales de dépôts d'alumine [BEA 03].

Chapitre 2

Matériaux et procédés :

II.1. Elaboration de revêtement d'alumine :

II.1.1. Projection d'alumine et co-projection d'alumine-verre :

II.1.1.1. Matériaux :

Poudres :

L'objectif de cette étude est de réaliser des revêtements pour une isolation électrique. S. Beauvais, à l'Ecole des Mines, a déjà réalisé une étude sur la projection de différentes poudres d'alumine destinées à une application électrique [BEA 03]. Dans ces poudres, nous avons choisi celle qui présentait les meilleures caractéristiques au niveau de la projection plasma et de l'isolation électrique : la poudre d'alumine Metco 105SFP (forme allotropique α de l'alumine). Cette poudre présente une granulométrie de [-25+10µm] et une pureté de 99,85% d'alumine (Tableau II. 1 et II.2). Elle a été obtenue par fusion-broyage ce qui lui donne une structure irrégulière (Figure II. 1).

La poudre de verre pour la co-projection était destinée à modifier les caractéristiques microstructurales des revêtements. On a donc choisi une poudre présentant de bonnes caractéristiques pour la projection. Nous avons utilisé la poudre Potters-Ballotini P3000 amorphe qui présente l'avantage d'être sphérique (Figure II. 1). Après séchage, cette poudre de verre s'écoule de ce fait, assez bien entre le distributeur et la torche plasma. De plus, cette poudre présente une granulométrie comparable à celle de l'alumine (Tableau II. 1 et II.2).

Fournisseur	Référence	Granulométrie	Composition chimique (% en masse)							
			Al_2O_3	NaO	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	K_2O
Sultzer-Metco	105 SFP	[-25+10 µm]	99,85	0,13	0,01	0,01	-	-	-	-
Potters-Ballotini	P3000	[-26+12 µm]	0,4	-	0,2	72,5	13,7	9,8	3,3	0,1

Tableau II. 1 : Granulométrie et composition chimique des poudres P3000 et 105SFP

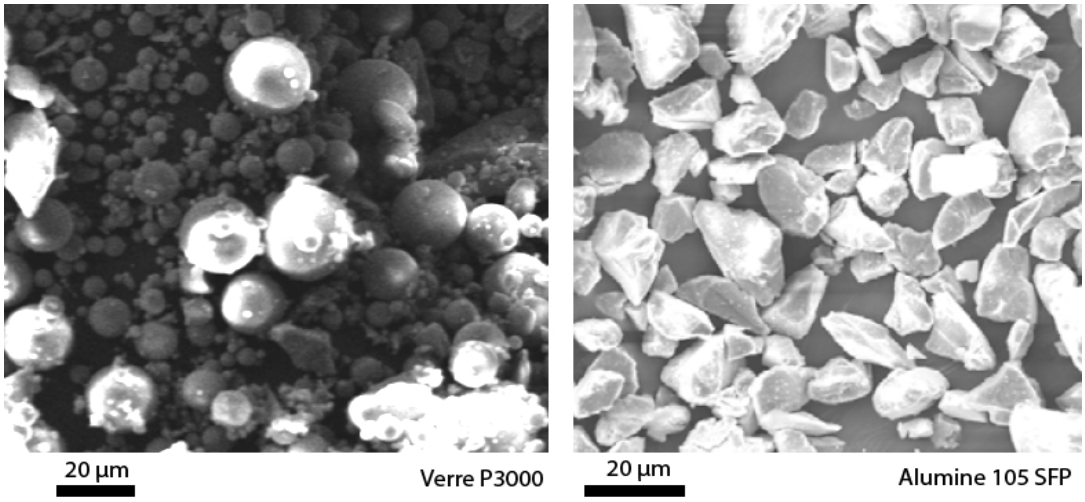


Figure II. 1 : Image par microscopie électronique à balayage des poudres de verre P3000 et d'alumine 105SFP

Substrat :

Le choix du matériau du substrat s'est porté sur l'acier inoxydable AISI 304L (Tableau II. 2). Cet acier est largement utilisé dans l'industrie. Les échantillons, de dimension 25x30x3mm³, ont été sablés avant la projection thermique pour créer une morphologie de surface favorable à l'accrochage mécanique:

-Sablage manuel: corindon blanc (granulométrie 700 µm), pression (400kPa), distance (10cm), angle d'incidence (45°-90°-135°), durée (20s),

-Nettoyage avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons.

Les échantillons obtenus présentaient un Ra≈3,5µm. Ces mesures de rugosité ont été réalisées avec un profilomètre à palpeur HOMMEL TESTER T500. Toutes les mesures ont été répétées au moins quatre fois dans deux directions.

Materiaux	105SFP	P3000	304L
Densité	3,9	1,5	8
Temp. Fusion (°C)	2054	730	1400
α (10^{-6}/°C)	7,4	8,5	17,3
E (GPa)	366	69	193-200
ρ (Ω.cm)	1015	107	-
ε	9,9	7,6	-

Tableau II. 2 : Propriétés des poudres P3000 et 105SFP et de l'acier 304L

II.1.1.2. Projection et co-projection :

La totalité des essais de projection a été effectuée sur l'installation de projection SULZER-METCO CAPS (Controlled Atmosphere Plasma Spraying) du C2P (Centre de Compétence en Procédés de Projection, www.mat.ensmp.fr/C2P, EVRY). L'utilisation d'une enceinte fermée d'environ 18 m³ (Figure II. 2) dotée d'un système complet de régulation de l'atmosphère (nature et pression) permet d'effectuer la projection dans toutes les configurations décrites dans le chapitre I (§I.1.1.2). Dans cette étude, seule la projection sous air ou mode APS « Air Plasma Spraying » a été utilisée. L'installation est équipée d'un robot programmable (à 6 axes) et d'une table tournante et basculante (2 axes supplémentaires). L'ensemble permet d'automatiser le déplacement de la torche de projection et d'élaborer des dépôts sur des pièces de forme complexe dans des conditions proches des conditions industrielles. La torche plasma employée, est une torche classique, à plasma d'arc soufflé de 50kW en courant continu (modèle F4-VB de sulzer METCO avec un diamètre d'anode de 6mm). Durant la projection, l'atmosphère est refroidie et recyclée en passant au travers de filtres et d'un échangeur de chaleur. De plus, 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.

Pour l'obtention de dépôt en mode APS, le montage est simple. Les substrats en acier inoxydable sont fixés horizontalement sur un porte-échantillon plan (Figure II. 3). Tous les essais ont été réalisés de manière à ce que la projection soit verticale et continue. Le mouvement de la torche était composé de cycles successifs en créneaux à pas constant au dessus des substrats, à une distance préalablement fixée (Figure II. 3). Cette installation permet de faire varier des paramètres tels que la vitesse de la torche, le recouvrement des passes et la distance de projection. Nous avons délibérément choisi une vitesse de torche constante de 200mm.s^{-1} avec des créneaux de 5mm et des distances de projection de 90, 110 et 130mm. L'épaisseur des revêtements élaborés est reliée au nombre de passages de la torche au dessus des échantillons.

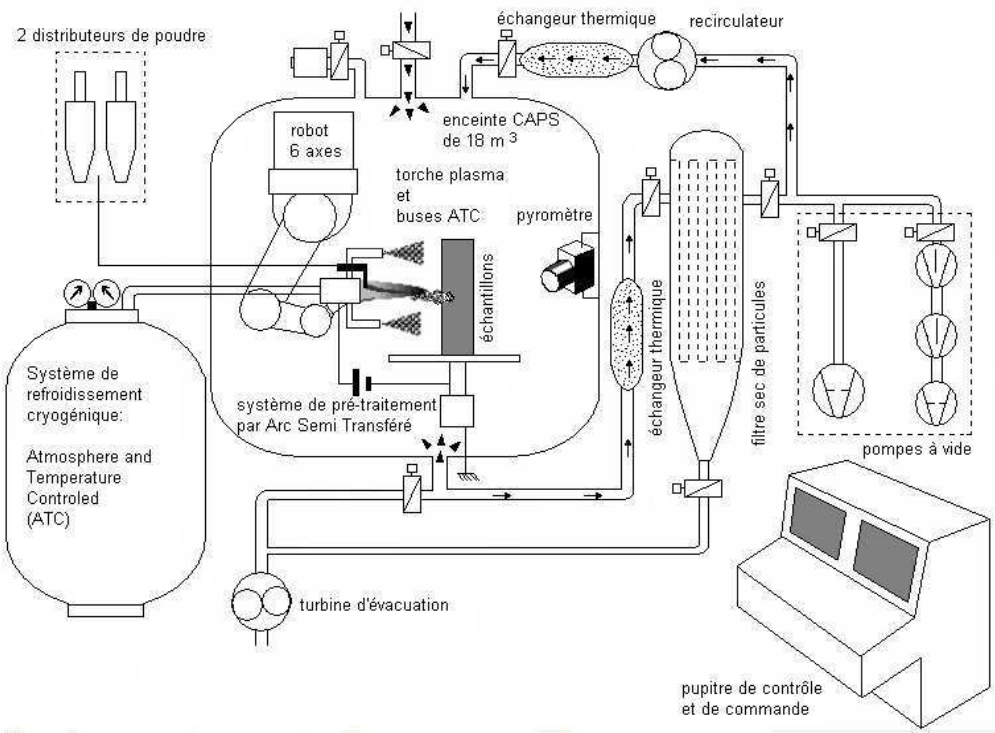


Figure II. 2 Photographie et schéma du CAPS

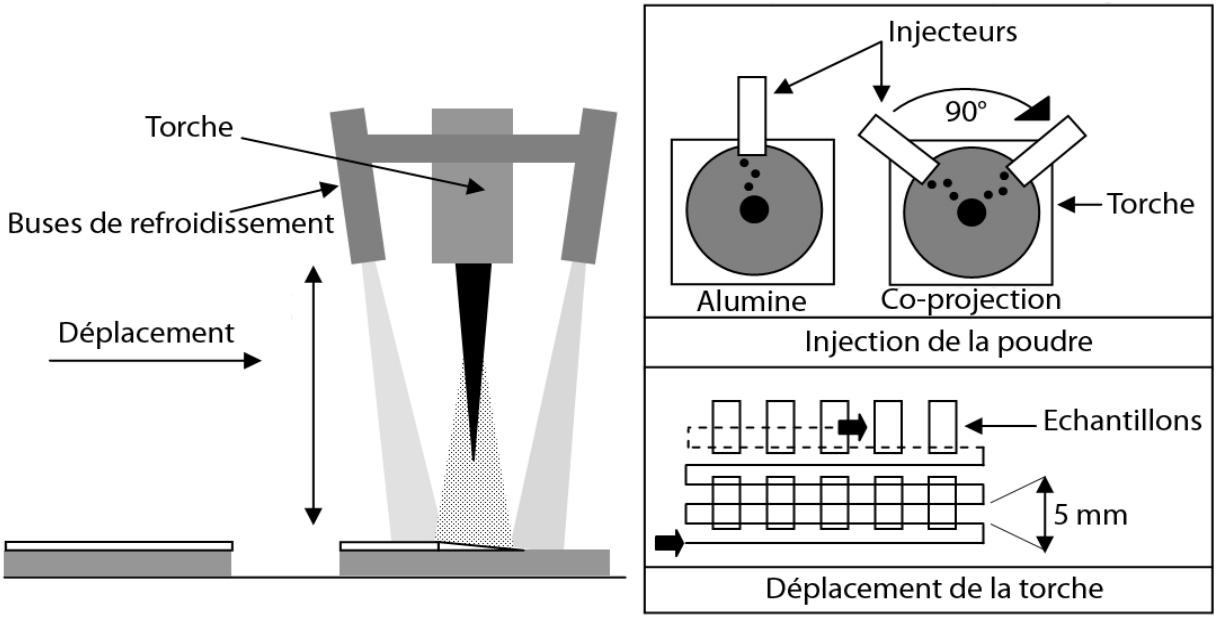


Figure II. 3 Schéma de principe des essais de projection et co-projection

Les poudres sont entraînées jusqu'à l'injecteur à l'aide d'un gaz porteur (argon). Le débit de poudre en sortie d'injecteur est déterminé par les conditions d'utilisation du distributeur de poudre et le débit de gaz porteur. L'injection de la poudre dans le dard plasma est assurée par le diamètre de l'injecteur car il influence la trajectoire et la vitesse des particules. Dans le cas de la co-projection nous avons choisi de projeter les deux poudres (verre et alumine) séparément pour mieux maîtriser le procédé de projection. Nous avons donc utilisé deux distributeurs de poudres associés à deux injecteurs distants d'un angle de 90° (Figure II. 3).

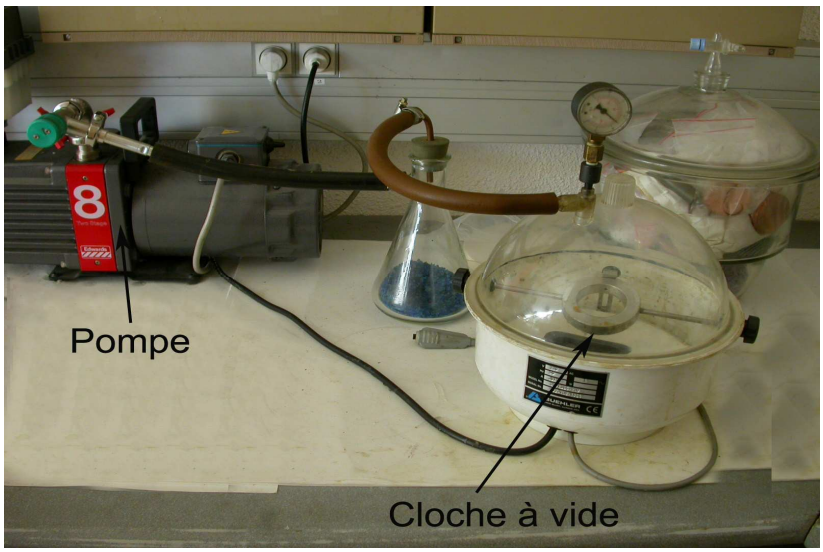
II.1.2. Post-traitement sur revêtement d'alumine :

II.1.2.1. Imprégnation de revêtement d'alumine :

L'imprégnation des revêtements a été réalisée dans les conditions optimales préconisées dans la bibliographie (§I.2.1). Les dépôts sont placés dans une cloche à vide avec la résine (Figure II. 4). Pendant une durée de 10 minutes environ, on installe un pompage primaire à l'aide d'une pompe à palette. Puis, toujours dans la cloche à vide, on verse la résine sur le dépôt pour faire pénétrer le liquide dans les pores ouverts. On attend une nouvelle fois dix minutes pour favoriser l'imprégnation du dépôt par la résine. Enfin on équilibre la pression de la cloche pour terminer le procédé d'imprégnation. On laisse alors la résine réticuler à température ambiante pendant environ 12h. Un léger polissage de la surface permet de supprimer le résidu de résine. La résine ERS de Sulzer METCO a été choisie pour ses propriétés diélectriques et sa viscosité. C'est un thermodurcissable qui ne nécessite pas de chauffage pour réticuler ce qui évite alors les chocs thermiques (chapitre 1, §I.2.1).

II.1.2.2. Surfaçage laser de revêtement d'alumine :

Tous les post-traitements laser ont été réalisés au LP3 (Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques de Marseille/Luminy) avec trois lasers à excimère [SAD 98]: un laser ArF Lamda Physic LPX220i (193nm, E_{max}=300mJ, fréquence max=100Hz, durée d'impulsion=15ns), un laser KrF Lamda Physic EMG203MSC (248nm, E_{max}=400mJ, fréquence max=200Hz, durée d'impulsion=27ns) et un laser XeCl EXI CILAS UV635 (308nm, E_{max}=1,2kW, 2J, fréquence max=600Hz, durée d'impulsion=80ns). Le post-traitement a consisté à



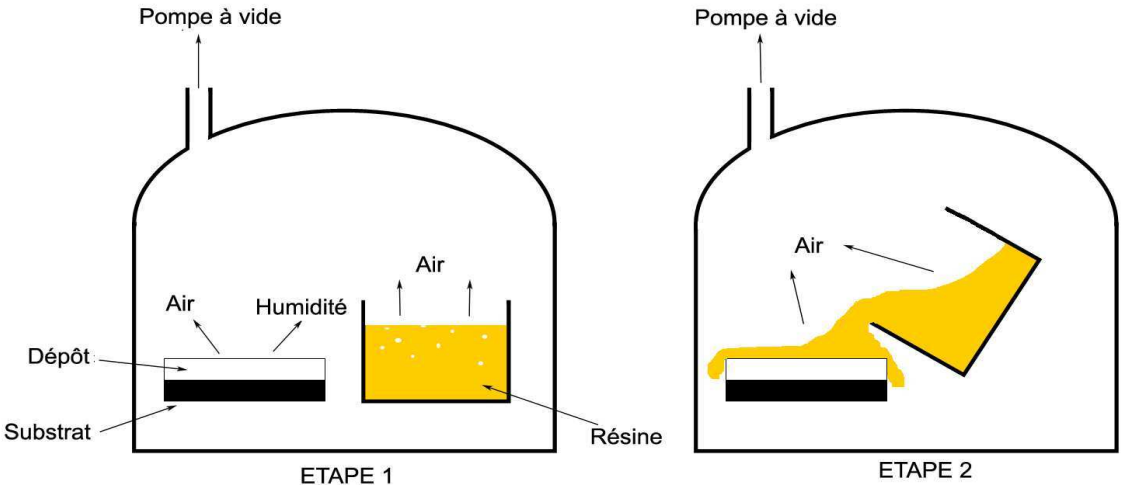


Figure II. 4 Photo et Schéma de principe des essais d'imprégnation

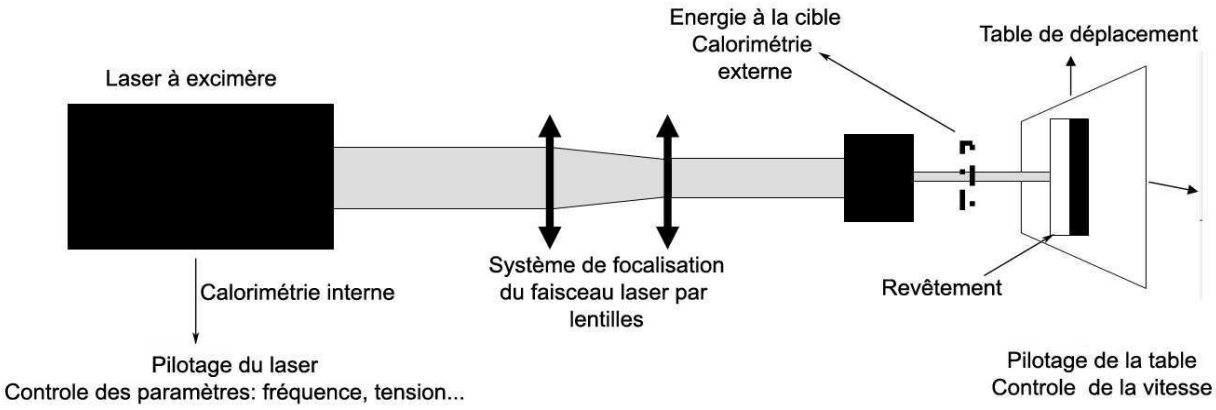


Figure II. 5 Schéma de principe du post-traitement laser

générer une tache laser rectangulaire d'une certaine énergie et de balayer la surface des revêtements d'alumine à l'aide d'une table de déplacement (Figure II. 5). La taille et l'énergie de la tache laser ont été obtenues en modifiant la distance de focalisation du faisceau laser sur la surface du substrat. Les changements de vitesse de la table ont également permis de modifier le nombre de tirs à la surface des dépôts. Avec ce dispositif, la fluence ($2<F<8 J.cm^{-2}$), le nombre de tirs ($50<T<1000$) et la longueur d'onde sont les paramètres qui ont pu être étudiés sur nos matériaux. Tous les essais ont été réalisés sur des surfaces brutes de projection préalablement nettoyées. Tout au long des traitements, l'énergie du faisceau a été contrôlée notamment par des mesures externes près de la cible.

II.2. Etude microstructurale :

II.2.1. Analyse microstructurale bidimensionnelle :

II.2.1.1. Préparation des échantillons :

L'une des étapes essentielles pour la caractérisation des revêtements céramiques est la préparation des échantillons. En effet, pour la comparaison des échantillons, la préparation doit être reproductible. Pour les observations en coupe, les échantillons sont enrobés sous vide dans une résine Epofix (RADIOMETAR) qui réticule à froid en douze heures sans réaction exothermique, permettant d'éviter tout endommagement à l'interface entre le dépôt céramique et le substrat. La gamme de polissage retenue pour les échantillons d'alumine est la suivante : polissage avec papiers abrasifs à grains SiC de grade 600 à 4000, puis sur des feutres à pâte diamantée aux grains de 6, 3 et 1µm avec rotation de l'échantillon, enfin une finition est assurée par un drap de feutre imbibé de silice colloïdale. Cette gamme de polissage permet d'éviter les phénomènes d'arrachement aux porosités. Avant chaque changement de papier et de feutre, les échantillons sont nettoyés par ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 1 minute puis séchés à l'air sec. Ils sont observés à l'aide d'un microscope binoculaire Axiovert 405M (ZEISS), couplé à une camera numérique Nikon DXM 1200.

II.2.1.2. Observation et analyse:

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'Au-Pd 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. Le MEB LEO 1450VP a été utilisé pour les observations courantes de la coupe des revêtements. La porosité a été visualisée en mode « contraste chimique » avec le détecteur 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 pour mesurer la porosité 2D. Pour chaque microstructure, des cartographies ont été réalisées à un grandissement de x1500. En ce qui concerne l'observation fine (faciès) et la caractérisation des surfaces, le MEB GEMINI DSM 982 a été préféré car il permet de travailler à faible tension et d'éviter les problèmes de charge.
La diffraction X (diffractomètre D500 SIEMENS) ainsi qu'une microsonde électronique de Castaing ou EPMA (« Electron Probe Micro-Analysis ») SX 50 (CAMECA) ont été utilisées pour identifier les différentes phases présentes dans les dépôts.

II.2.2. Analyse microstructurale tridimensionnelle par microtomographie :

II.2.2.1. Principe :

La microtomographie par rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'un objet à trois dimensions à partir de sections. Cette technique combine une source X, une platine tournante et un

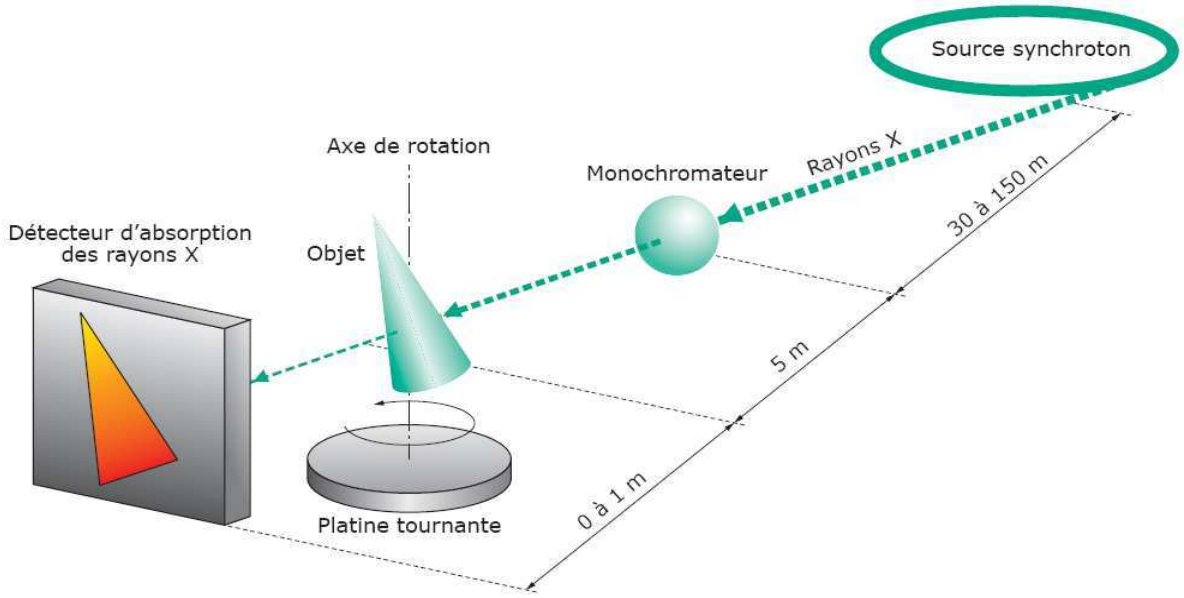


Figure II. 6 : Schéma de principe de la microtomographie

détecteur de rayon X (Figure II. 6). L'échantillon de l'étude est placé entre le faisceau de rayons X et le détecteur sur la platine. Pour chaque rotation, on effectue une radiographie de l'objet. La radiographie aux rayons X est fondée sur la loi de Beer-Lambert qui calcule, le long d'un trajet donné des rayons X au sein de la matière, le rapport entre le nombre de photons transmis N et le nombre de photons incidents N_0 :

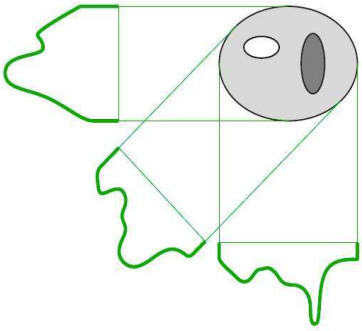
$$\frac{N}{N_0} = e^{\int_s \mu(s)ds} \qquad \text{Eq.II 1}$$

Comme le montre cette expression, ce nombre dépend du coefficient d'absorption (ou d'atténuation linéique) μ (m^{-1}) du matériau le long du trajet s. La projection de μ varie donc en fonction de la composition et de l'épaisseur du matériau traversé. Cette variation est à l'origine du contraste détecté en radioscopie d'absorption des rayons X. Chaque point d'un détecteur placé derrière un objet irradié reçoit un nombre de photons dépendant du chemin traversé. Si le matériau est homogène, le nombre de photons reçus ne dépend que de l'épaisseur traversée. Si le matériau est hétérogène, ce nombre dépend également de l'atténuation locale en tout point du matériau.

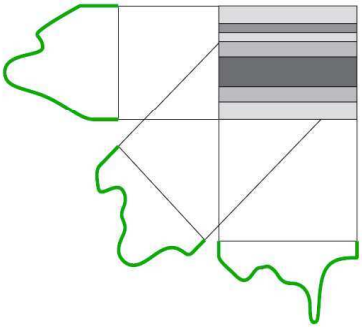
Pour obtenir la visualisation tridimensionnelle d'un matériau, la microtomographie combine les informations fournies par un très grand nombre de radiographies, chacune étant réalisée pour un angle différent de l'échantillon par rapport aux rayons X et au détecteur qui demeure fixe. Si l'angle entre chaque radiographie est suffisamment petit, il devient possible, à partir d'un ensemble complet de radioscopies, de calculer par reconstruction informatique la valeur locale du coefficient μ en chaque point de l'échantillon. La taille de ce point (le voxel) dépend de la résolution du système d'imagerie. Nous avons utilisé une méthode de reconstruction analytique utilisant un algorithme dit de "rétroprojection" (Figure II. 7) [MAD 06]. Après reconstruction, une image tridimensionnelle représentant la répartition des coefficients d'atténuation de l'échantillon est reconstruite en niveaux de gris.

II.2.2.2. Dispositif expérimental :

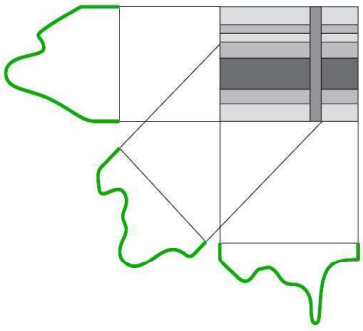
Tous les essais ont été réalisés à l'ESRF (« European Synchrotron Radiation Facility ») sur la ligne ID19 (Figure II. 8). Différents types de dispositifs peuvent être utilisés pour pratiquer la microtomographie. Le choix du dispositif doit être effectué en fonction du matériau analysé et de la résolution souhaitée. Le rayonnement



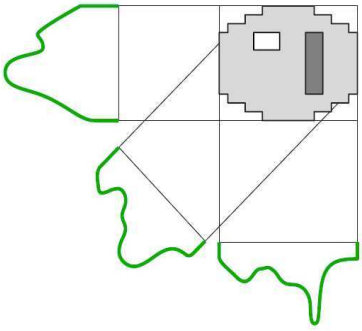
a) le point de départ concerne les profils d'absorption obtenus avec différents angles d'éclairement



b) on suppose que le profil observé vers la gauche correspond à des absorptions uniformément distribuées sur des bandes horizontales



c) le profil obtenu vers le bas est supposé correspondre à des absorptions uniformément réparties sur des bandes verticales



d) en procédant de même pour les profils obtenus avec les autres projections, on obtient une image de l'objet par rétroprojection

Figure II. 7 : Schéma de principe de la rétroprojection

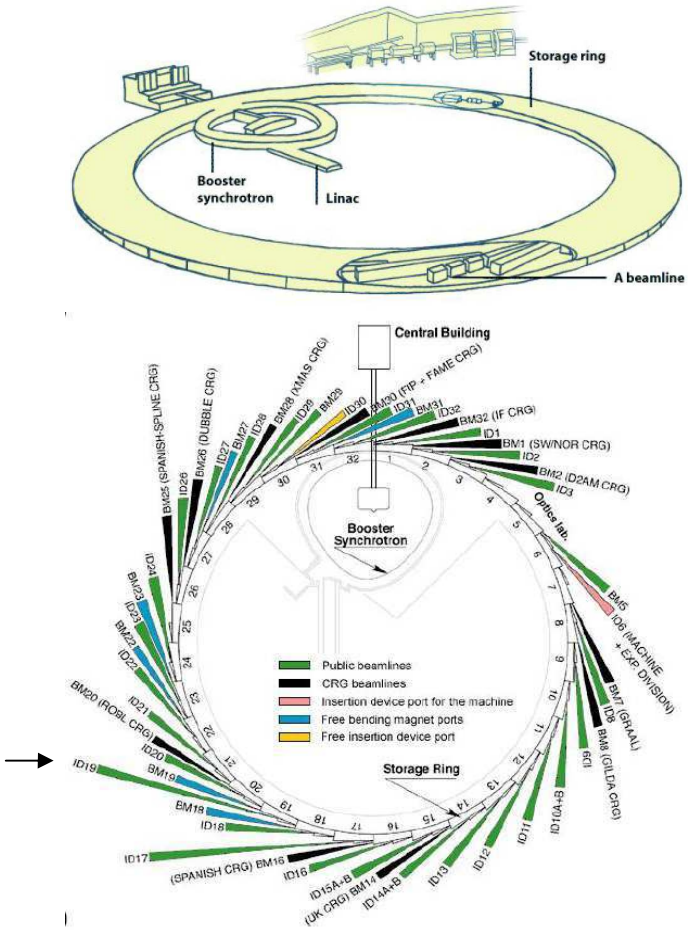


Figure II. 8 : Installation du rayonnement synchrotron ESRF et lignes de lumière installées tangentiellement à l'anneau (www.esrf.eu)

synchrotron donne les meilleures images pour ce qui est de la résolution spatiale, du rapport signal sur bruit et de l'exploitation quantitative. Les sources de rayonnement synchrotron les plus récentes ont comme particularité la maîtrise extrême de la trajectoire des électrons dans l'anneau de stockage. Cette propriété et la grande distance entre la source et l'échantillon (150 m sur la ligne ID19) donnent lieu à une cohérence spatiale du faisceau particulièrement bonne [MAD 06, PAR 07]. Les rayons X produits convenant particulièrement bien à la microtomographie. La gamme exploitable de leur énergie est en effet très large (de 6 à 150 keV). Ils sont adaptés à l'imagerie de matériaux à faible numéro atomique (polymères, matériaux du vivant...) mais également aux matériaux traditionnellement absorbants (fer, titane, cuivre...). Les faisceaux X sont très intenses (grand nombre de photons par unité de surface irradiée), ce qui assure des temps de pose très courts (jusqu'à 10 ms pour une radioscopie) pour un excellent rapport signal sur bruit.

Dans cette étude, nous avons travaillé à une énergie d'environ 19keV. Le faisceau X utilisé était parallèle et monochromatique. Les échantillons présentaient une section de 500x500µm^2 pour une hauteur de 15mm. Ils ont été obtenus par découpe avec une microtronçonneuse utilisant des disques de 200µm. Pour éviter les phénomènes d'arrachement ou de fissuration, les revêtements ont été préalablement enrobés dans la résine. Les échantillons ont été collés sur un support rigide pour éviter les vibrations et les risques de mouvement. Puis, pendant l'analyse, ils ont été placés sur une platine tournante pas à pas où 1500 radiographies ont été réalisées sur une rotation de 180°. La durée d'une analyse par échantillon était de 40min environ. Les photons X transmis sont absorbés par un écran fluorescent (scintillateur) qui produit une lumière visible détectée

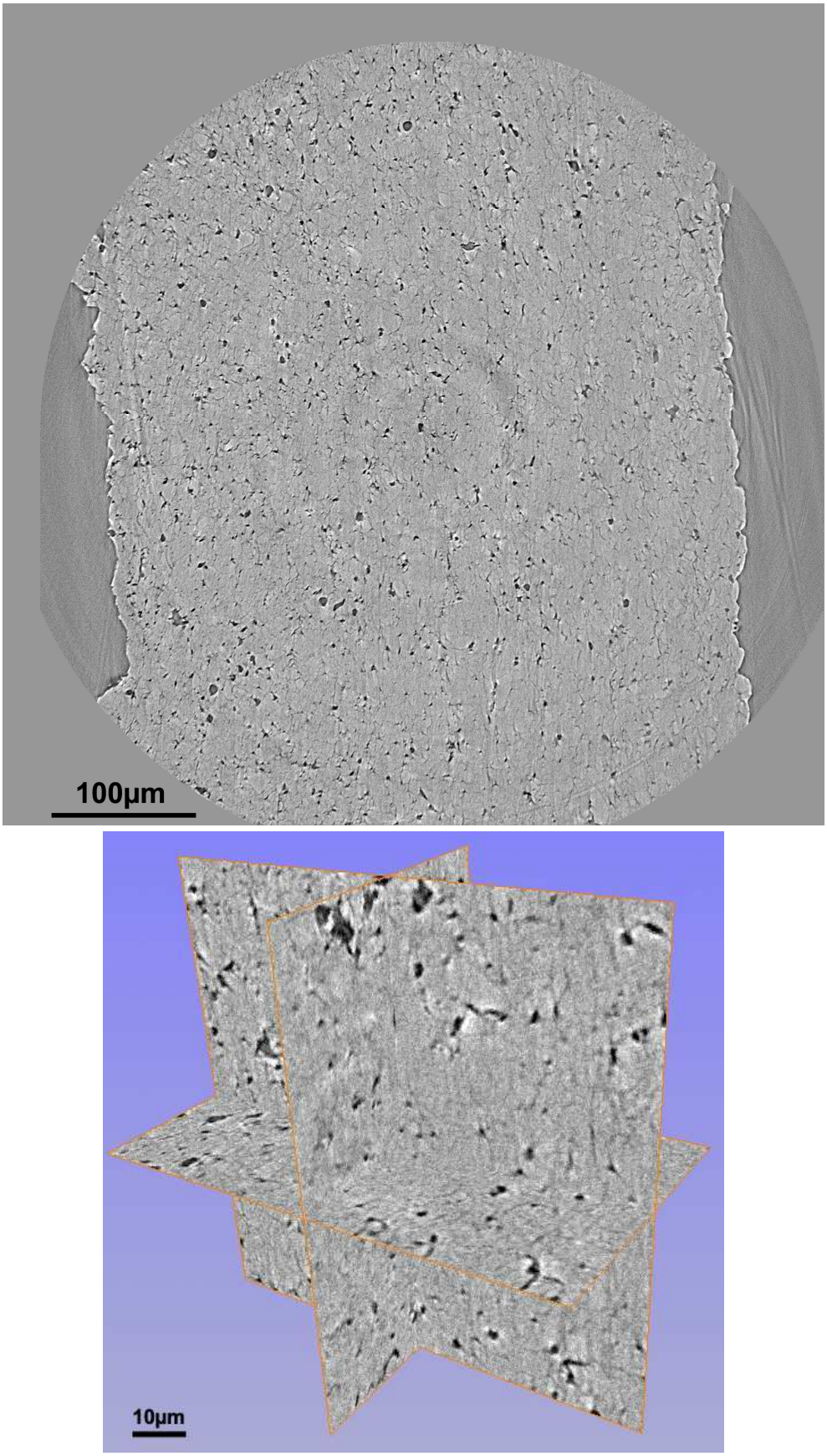


Figure II. 9 Images 2D et 3D de la microstructure d'un revêtement d'alumine obtenues après reconstruction

ensuite par des capteurs développés à l'ESRF. La caméra utilisée pour réaliser nos essais etait une caméra CCD composée de 2048x2048 détecteurs[2]. La taille des pixels pour ces détecteurs peut varier, en fonction de la résolution choisie, entre 0,28 et une dizaine de microns. La résolution à laquelle nous avons travaillé était de 0,28µm (taille du pixel du détecteur). On estime alors que la résolution des images correspond à deux fois la taille du pixel, soit environ 0,6µm. La reconstruction par la méthode de rétroprojection filtrée et l'encodage des volumes 3D a été réalisée à l'ESRF (Figure II. 9). Parfois les images obtenues demandent un traitement supplémentaire car des bruits (« Rings artefact ») dus à la technique de microtomographie existent [MAD 06]. Dans notre cas, aucun traitement d'image supplémentaire n'a été nécessaire pour la visualisation des volumes. Celle-ci a été effectuée sur le logiciel d'analyse d'image AMIRA® [AMI 97].

II.2.3. Analyse d'image :

L'analyse d'image est une méthode très répandue pour la description des matériaux [BRE 03]. Les techniques telles que la microscopie électronique ou la tomographie permettent d'acquérir des images matricielles (256 niveaux de gris) de la microstructure (Figure II. 10). Pour utiliser toutes les informations et décrire finement les microstructures, ces images sont traitées par des techniques numériques. Ce paragraphe décrit la méthode appliquée pour les revêtements d'alumine afin de décrire la porosité et la fissuration des dépôts pour les images issues de microscopie à balayage. Une méthode similaire a été utilisée pour les volumes issus de microtomographie. Dans les deux cas, les logiciels Image-Pro® et MATLAB® ont été choisis pour réaliser les différentes étapes du traitement. La première étape du traitement consiste à acquérir des images. Cette acquisition dépend des caractéristiques que l'on souhaite déterminer par l'analyse d'image. Nous avons utilisé, pour la microscopie électronique, le détecteur d'électrons rettrodiffusés pour un maximum de contraste entre la porosité et la matrice d'alumine. Ensuite, nous avons mis en place une méthode numérique pour ces images présentant une gamme de niveaux de gris. L'inconvénient de ce type d'acquisition par microscopie à balayage est la variation de l'histogramme des niveaux de gris pour chaque image. Ces changements induisent des modifications permanentes du programme d'analyse d'image (notamment pour les seuillages). Dans le cadre d'une étude statistique, cette méthode peut être limitante. Pour définir la porosité, la première étape du traitement numérique consiste à effectuer un seuillage de l'image initiale obtenue par microscopie à balayage (Figure II. 10). Cela consiste à éliminer les niveaux de gris de la matrice

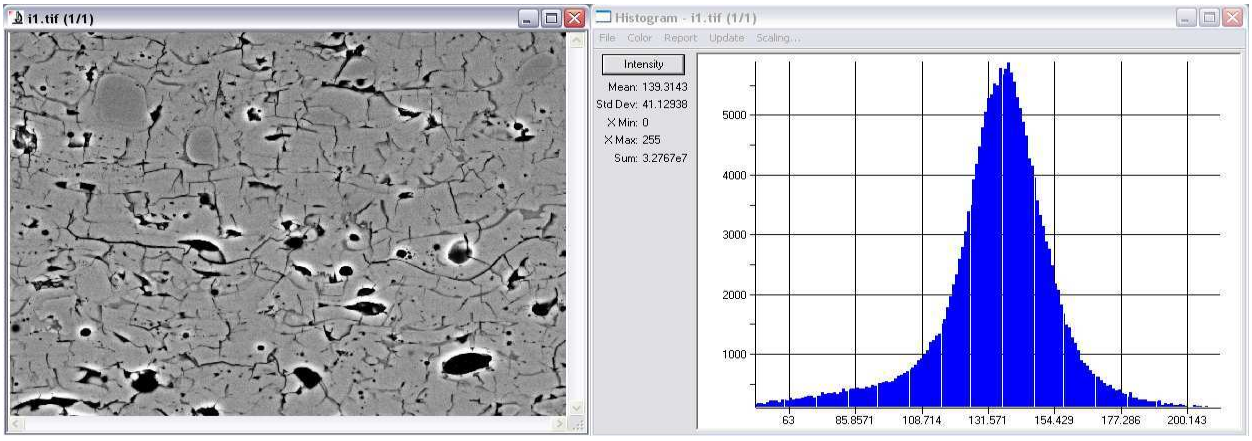


Figure II. 10 : Image en coupe d'un revêtement d'alumine obtenu par microscopie électronique à balayage et histogramme des niveaux de gris correspondants (copie de l'écran Image-Pro®)

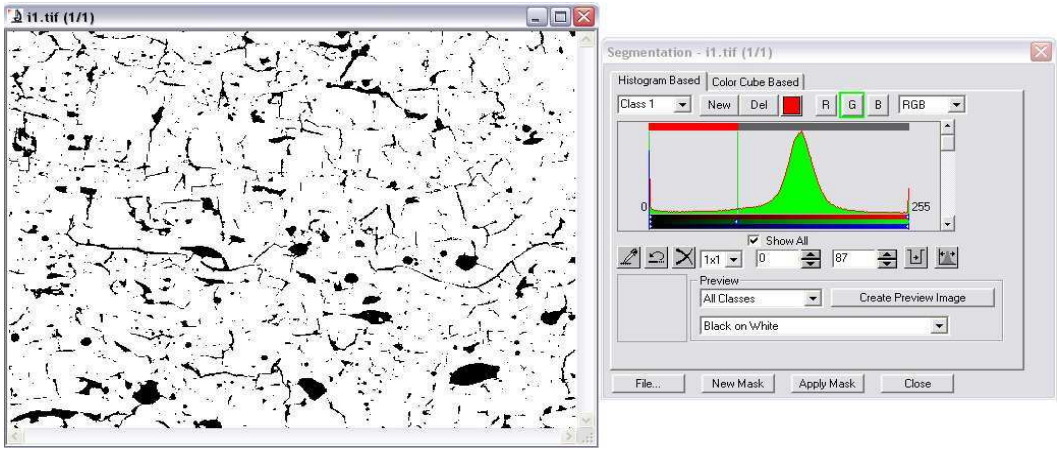


Figure II. 11 : Seuillage de l'image MEB (niveaux de gris <87)

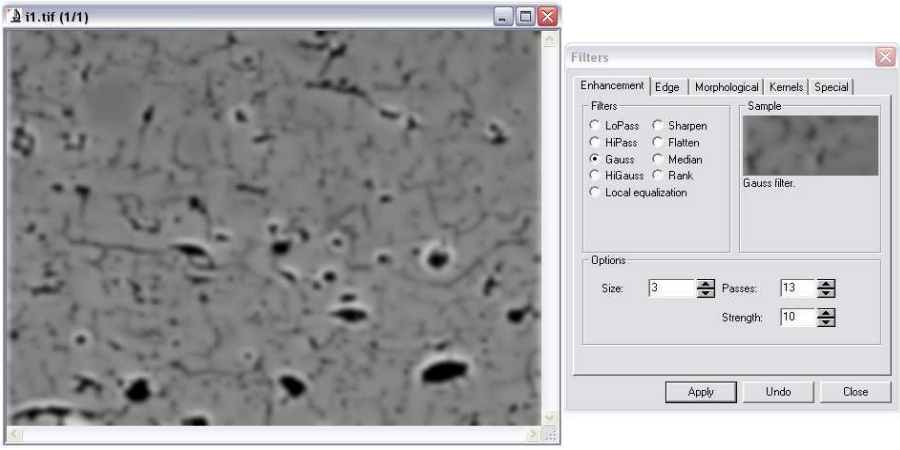


Figure II. 12 : Filtre gaussien de l'image MEB

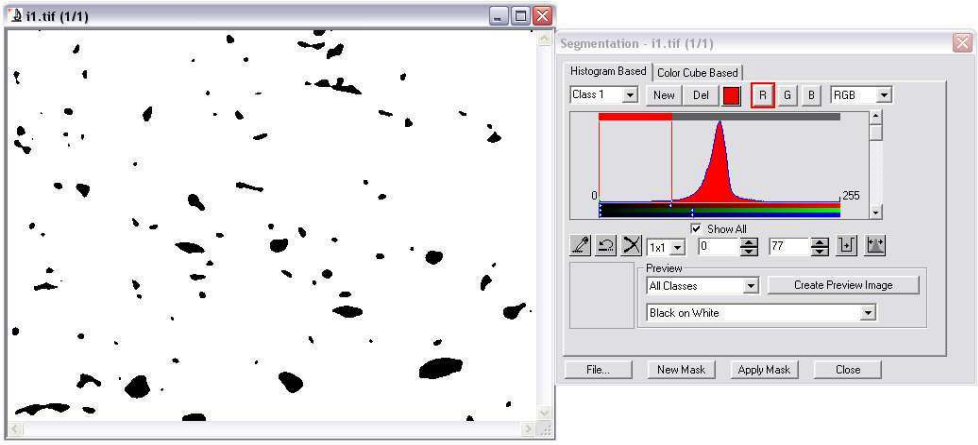


Figure II. 13 : Seuillage de l'image après le filtre gaussien (niveaux de gris<77)

d'alumine et ne garder que les pixels de la porosité dans l'image matricielle (niveaux de gris <87, Figure II. 11). On obtient alors une image binaire présentant la porosité totale : pores + fissures. Pour définir uniquement les pores, on applique un filtre gaussien à l'image MEB initiale. Cela permet de réaliser des transitions progressives entre les niveaux de gris de la porosité et ceux de la matrice (Figure II. 12). Un seuillage est ensuite appliqué à cette image filtrée (niveaux de gris <77, Figure II. 13), ce qui élimine les fissures et permet d'obtenir uniquement les sites où sont présents les pores. Cependant, ce seuillage ne décrit pas précisément les pores de l'image. Un dernier traitement consiste alors à appliquer un opérateur booléen entre les deux images obtenues après seuillage. Seuls les pixels appartenant aux pores pour les deux images sont ainsi

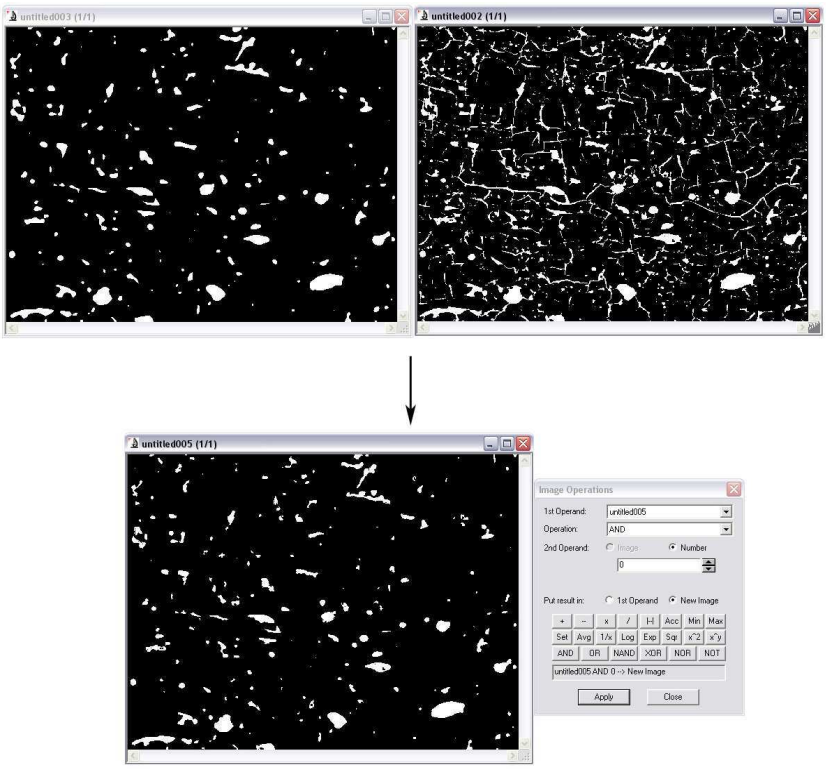


Figure II. 14 : Opération booléenne sur les deux images obtenues après seuillage

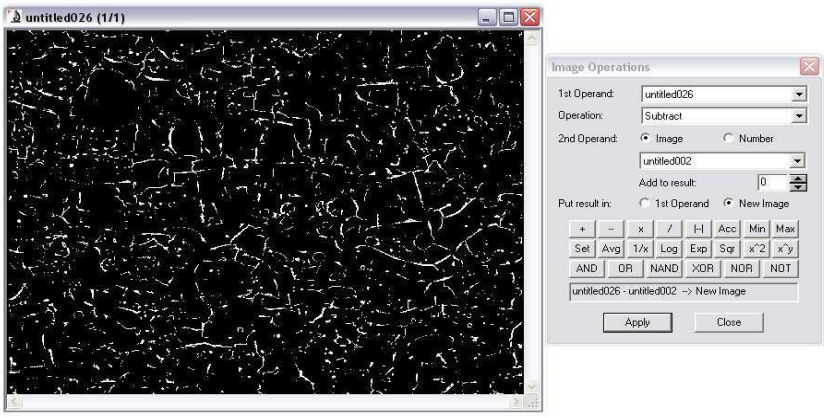


Figure II. 15 : Définition de la fissuration

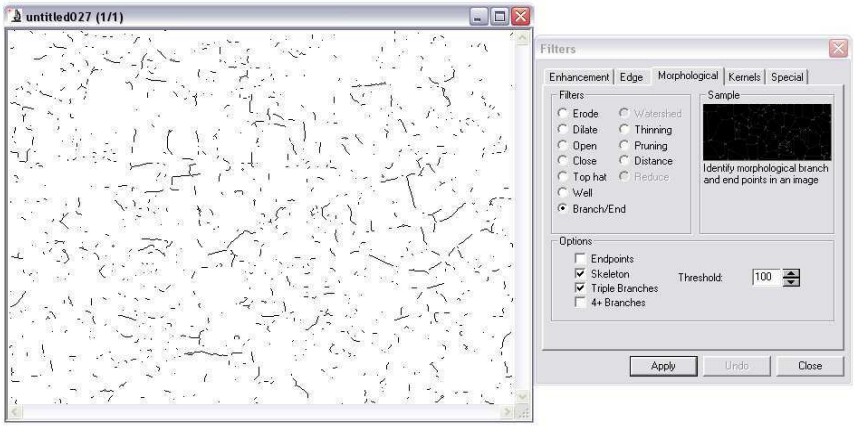


Figure II. 16 : Opération de squelettisation de la fissuration

conservés (Figure II. 14). On obtient alors une définition précise des pores. Cette image permet de calculer la répartition des pores dans la matrice d'alumine. Pour obtenir les fissures, il suffit alors de faire une dernière opération numérique consistant à soustraire l'image des pores à l'image de la porosité globale (Figure II. 15). Enfin, pour définir précisément les fissures, une squelettisation de l'image binaire des fissures est réalisée (Figure II. 16). On définit alors une fissure par une suite de pixels dont on peut connaître la taille et l'orientation dans l'image. Les intersections (points triples) entre les fissures sont déterminées pour différencier les fissures verticales et horizontales. Enfin, il subsiste quelquefois un bruit sur les images (pixels isolés) que l'on peut éliminer par des opérations numériques d'érosion-reconstruction.

II.3. Caractérisation des propriétés mécaniques et électriques:

II.3.1. Essai de nanoindentation :

La nanoindentation permet de déterminer la dureté (résistance à la pénétration) et les propriétés élastiques d'un matériau à une échelle micrométrique. Cette technique consiste à faire pénétrer une pointe de géométrie connue au sein d'un matériau et suivre la pénétration en fonction de la charge (Figure II. 17). Dans cette étude, les essais ont été réalisés au LMN (Laboratoire d'étude des Milieux Nanométriques) de l'Université Val d'Essonne, sur un nanoindenteur (Triboscope®, Hysitron SA) couplé à un microscope à force atomique (Digital Instrument 3100), équipement commun au LMN et au Centre des Matériaux. L'intérêt du couplage réside dans le repérage par AFM des zones à indenter avant essai en mode « contact ». L'indenteur était une pointe de type Berckovich de géométrie pyramidale à base triangulaire. Le dispositif AFM est constitué d'une pointe Si_3N_4 fixée sur un levier fixe. En balayant la surface de l'échantillon avec la pointe, il est possible de

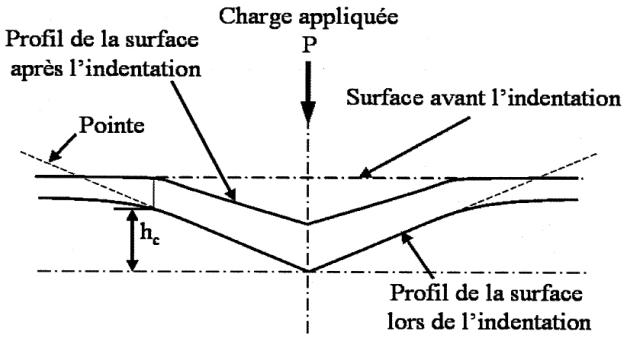


Figure II. 17 Schéma en coupe de l'empreinte d'un essai de nanoindentation [OLI 92]

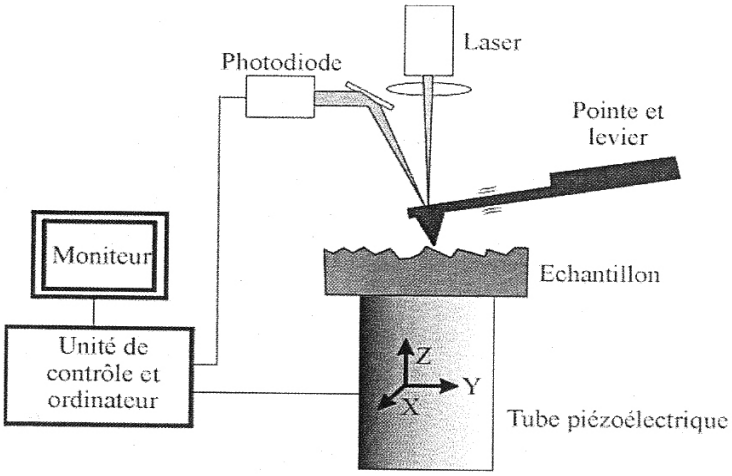


Figure II. 18 Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique

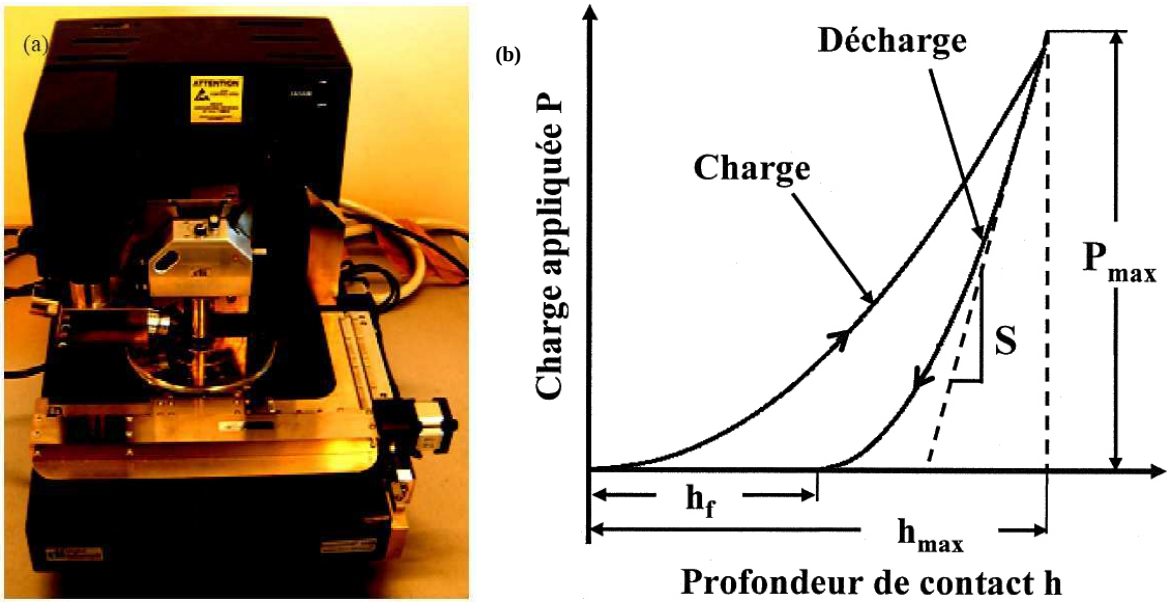


Figure II. 19 (a) Photo du dispositif utilisé pour les essais de nanoindentation et (b) courbe de charge-décharge en régime élasto-plastique

créer des images topographiques tridimensionnelles à très haute résolution. En mode « contact », les principales forces entre la pointe et la surface sont des forces répulsives à très courte portée (quelques nanomètres). En fonction de la morphologie et de la nature du matériau, ces forces provoquent la déformation du levier (Figure II. 18). En balayant la surface et en maintenant la force d'interaction fixe, il est possible de générer une image topographique.

A partir de la courbe de décharge (Figure II. 19), la dureté H du matériau peut être définie par le rapport entre la charge maximale appliquée et l'aire de contact de l'empreinte projetée ($A(h_c)$). Cette dureté s'exprime en GPa :

$$H = \frac{P_{max}}{Ah_c} \qquad \text{Eq.II 2}$$

La courbe de décharge lors de l'essai de nanoindentation dépend également du caractère élastique du matériau (Figure II. 17 et II.19). Le module d'Young réduit peut être exprimé en fonction de la rigidité du

matériau (S) qui correspond à la tangente prise au sommet de la courbe de décharge. Le modèle de W.C. Olivier et G.M. Pharr [OLI 92] relie la rigidité (S) à l'aire de l'empreinte (A) et au module d'Young réduit (E_r) du matériau par l'expression :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \qquad \text{Eq.II 3}$$

Tous les essais de nanoindentation ont été réalisés sur des surfaces polies de dépôts. Des mesures ont été réalisées sur la tranche et sur la surface des revêtements. Ces essais prennent donc en compte l'influence d'un polissage manuel sur le matériau.

II.3.2. Essai de traction

II.3.2.1. Préparation des éprouvettes :

Les matériaux pour les essais de traction ont été projetés sur des surfaces en acier inoxydable de 15x150 mm^2. Une épaisseur de 400µm minimum a été projetée pour chaque condition de projection. Pour réaliser une éprouvette de traction, nous avons dissous par voie chimique le substrat en acier dans une solution d'Eau Régale (3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 volume d'acide nitrique). Cette solution présente l'avantage de ne pas attaquer la céramique. Après dissolution, on obtient une lame de 400µm d'épaisseur d'alumine dont la surface est identique à celle du substrat. L'inconvénient de cette méthode est la relaxation de certaines contraintes résiduelles présentes initialement dues à la cohésion mécanique entre le substrat et le dépôt. Enfin la dernière étape de la fabrication des éprouvettes a consisté à coller des plaquettes en aluminium (30x15x2,5mm^3) aux extrémités des éprouvettes et sur chaque face. Ces renforts ont permis de protéger la céramique lors du contact avec les mors de la machine de traction (Figure II. 20). Les essais mécaniques ont été réalisés sur une machine Instron. L'objectif a été de calculer le module d'Young dans la direction transversale par rapport à la direction de projection. Nous avons donc effectué des essais de traction simple jusqu'à rupture (Figure II. 21).

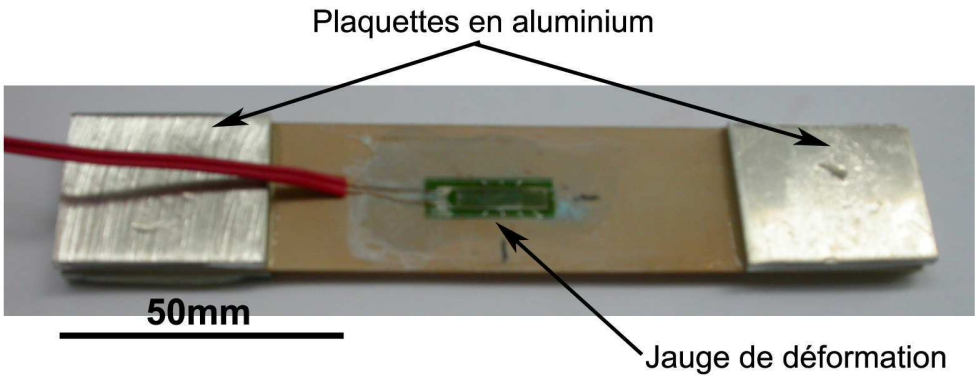


Figure II. 20 : Eprouvette de traction

II.3.2.2. Pilotage de l'essai de traction :

Nous avons choisi un contrôle de la consigne en charge pour avoir un pilotage de la machine plus stable. La vitesse choisie est de 0,75MPa/s qui est suffisamment lente pour permettre d'observer la déformation de la céramique et assez rapide pour limiter le temps des essais.

Nous avons utilisé une cellule de charge adaptée au revêtement d'alumine de 50daN et avons fait le choix de jauge de déformation EA06125UW120 pour obtenir un maximum de précision dans la mesure de la déformation.

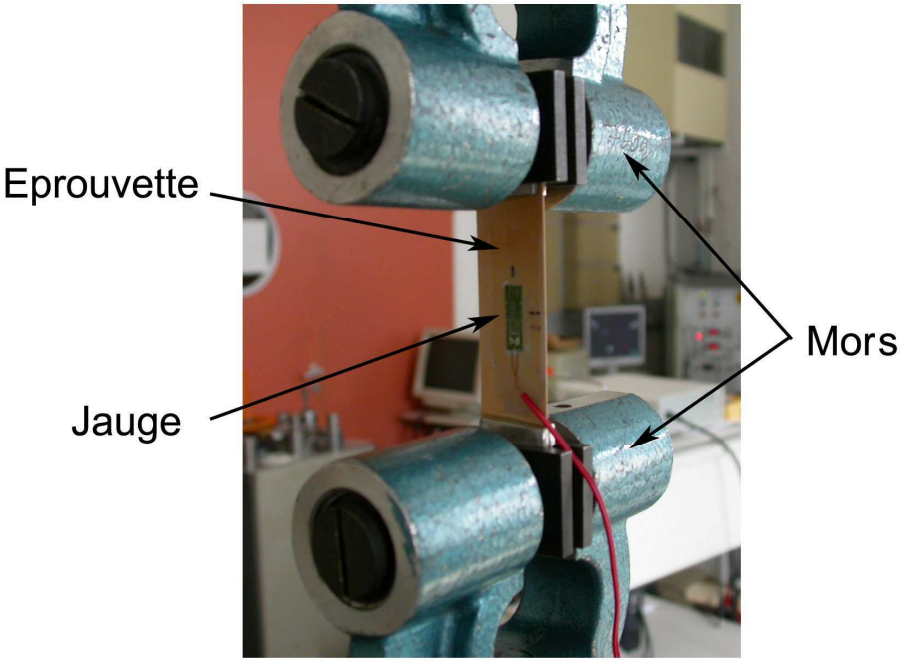


Figure II. 21 : Essai de traction

II.3.3. Essais d'impédance en milieu liquide :

Les essais d'impédance en milieu liquide ont été réalisés pour caractériser la porosité ouverte des revêtements. En effet, lorsque l'on place la surface d'un revêtement au contact de l'eau, celle-ci pénètre dans la porosité ouverte jusqu'au substrat. Il est possible alors de mesurer l'impédance de ce système électrochimique (eau+céramique+substrat).

La spectroscopie d'impédance en milieu liquide a consisté à appliquer un potentiel alternatif $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ entre une électrode de travail, ici un revêtement, et une grille de platine dans un milieu liquide (cellule à deux électrodes) [COT 99]. Un montage à trois électrodes peut être réalisé si l'on souhaite mesurer les variations de potentiel de la solution tout au long de l'essai. La mesure du courant $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ qui en résulte permet de déterminer le spectre de l'impédance du système :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \qquad \text{Eq.II 4}$$

Les caractéristiques électrochimiques de la cellule sont alors déterminées par l'analyse du spectre. Les mesures d'impédance ont été réalisées avec un potentiel de 0,1V, à température ambiante sur deux systèmes de mesure pour analyser un large spectre de fréquence. Les systèmes Hewlet Parckard 4192 et Solartron (1250 Frequency Response Analyser -1287 Electrochemical interface) ont permis d'effectuer les mesures d'impédance sur une plage de 0,005Hz à 13MHz. Les mesures ont été effectuées dans une solution à 30g.l^{-1}NaCl pour obtenir une bonne conductivité électrique. La cellule électrochimique a été réalisée spécialement pour ces essais afin de maîtriser la distance entre les électrodes (50mm) et la surface (8mm^2) vue

par l'électrolyte (Figure II. 22). Les échantillons ont été au préalable immergés pour faire pénétrer l'eau salée dans les pores.

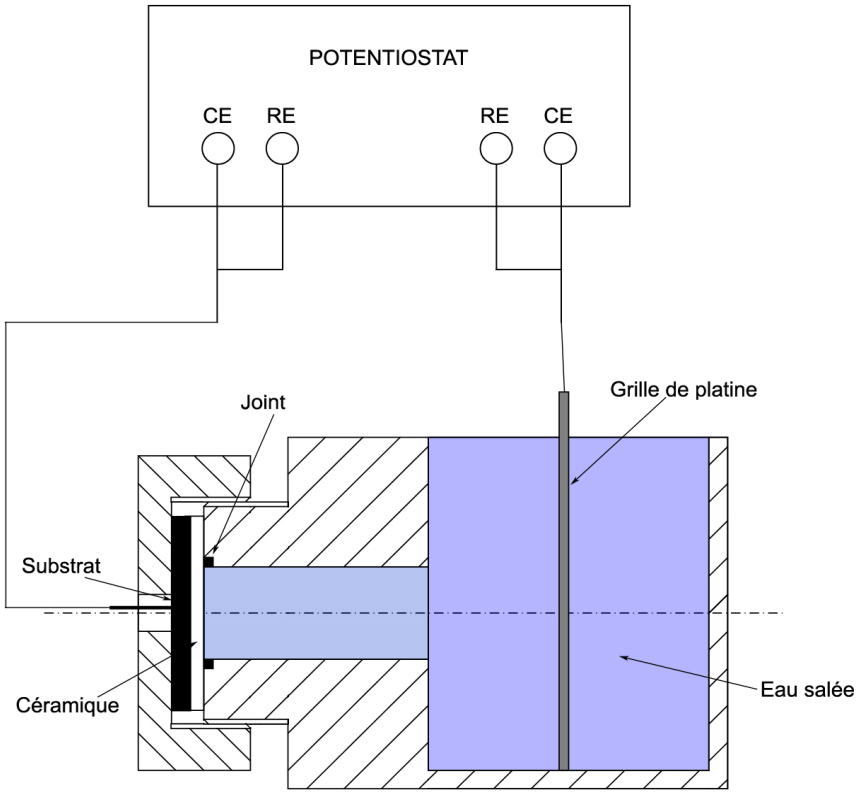


Figure II. 22 : Schéma de l'essai d'impédance en milieu liquide

Le logiciel Zview® a permis de suivre les mesures en temps réel et interpréter les résultats. En effet, l'impédance électrochimique Z(w) est un nombre complexe qui peut être représenté par :

-le diagramme de Nyquist qui représente dans le plan complexe, ImZ en fonction de ReZ, chaque point correspondant à une fréquence donnée.

-le diagramme de Bode qui représente le module |Z| et le déphasage ϕ en fonction de la fréquence.

A partir du spectre d'impédance et de la morphologie du dépôt, un circuit électrique équivalent est proposé. Ce circuit, composé de composants électriques élémentaires, reproduit à toutes les fréquences, la même réponse que le système expérimental. Les informations électrochimiques peuvent alors être identifiées par une bonne interprétation des variables du circuit électrique équivalent.

Chapitre 3

Etudes 2D et 3D de la microstructure des revêtements d'alumine :

La projection plasma est une technique qui permet de refondre et projeter des particules de poudre sur un substrat rugueux [FAU 01]. Le revêtement se construit alors par empilement de lamelles. La multitude et l'interdépendance des paramètres du procédé influencent l'histoire cinétique et thermique des particules dans le plasma [GUE 04]. Il en résulte une variation intrinsèque des propriétés des particules (température, viscosité) et du comportement lors de l'impact (qualité de d'étalement). Les propriétés des lamelles et la qualité de leur empilement vont définir les caractéristiques macroscopiques du dépôt.

Ce mécanisme d'empilement présente aussi des défauts. Les mauvais contacts ainsi que la présence de particules infondues engendreront des pores. La solidification rapide et l'impact à très grande vitesse généreront des fissures inter-lamellaires. Enfin, la relaxation des contraintes thermiques entraînera la formation de fissures intra-lamellaires qui peuvent traverser plusieurs épaisseurs de lamelles. L'ensemble des pores et des fissures engendre un réseau de défauts interconnectés appelé porosité. La connaissance de l'état de cette porosité est nécessaire car elle influence les propriétés des revêtements céramiques.

Une approche 2D classique a été mise en place pour définir la microstructure des dépôts. Ensuite, une analyse par microtomographie a permis la visualisation de la répartition, de la forme et de l'orientation des pores dans le volume du dépôt. Ces deux approches ont décrit complètement les microstructures des revêtements d'alumine produites par différents procédés tels que la projection d'alumine, la co-projection d'alumine-verre ou encore l'utilisation d'un post-traitement. Ce chapitre rend compte également des limites des deux approches.

III.1. Etude 2D de la microstructure d'un dépôt :

L'approche 2D consiste essentiellement en l'analyse de coupes transversales polies ou de faciès de ruptures perpendiculaires à la surface du dépôt (Chapitre 1, §I.1.3.2.). Les techniques d'analyses telles que le MEB ou la microsonde de Castaing associées à l'analyse d'image ont permis de définir la microstructure 2D des revêtements (Chapitre 2, §II.2.). Un dépôt d'alumine peut être considéré comme un composite par le fait qu'il assemble une matrice (alumine) et une porosité (pores et fissures). Cette partie donne les caractéristiques retenues pour ces deux phases lors d'une analyse 2D de la microstructure.

III.1.1. Définition de l'analyse 2D :

III.1.1.1. Définition de la matrice d'alumine

Les études de diffraction des rayons X et de microanalyse par microsonde de Castaing ont montré que la matrice d'alumine était essentiellement formée d'alumine γ métastable (cubique) avec quelques résidus d'alumine α (hexagonale) présents dans les particules infondues (Figure III. 1). On associe généralement la présence d'alumine α aux particules infondues car le difractogramme de la poudre initiale montre uniquement les raies de l'alumine α (Figure III. 1). Ces particules peuvent être observées car elles apparaissent non étalées et plutôt sphériques sur les coupes 2D (Figure III. 2). Ces particules ont été plus ou moins fondues par le plasma et solidifiées en vol avant d'atteindre le dépôt en construction (Chapitre 1, §I.1.2.2.). La bibliographie explique aussi les possibles évolutions des phases avec l'épaisseur du dépôt. En effet, pour la réalisation d'un dépôt épais, l'énergie calorifique est plus importante. L'évacuation des calories est plus difficile et donc la vitesse de refroidissement peut être plus lente dans ces conditions. On pourrait alors assister à la cristallisation d'une phase plus stable que l'alumine γ. Pour compléter l'analyse, il serait nécessaire

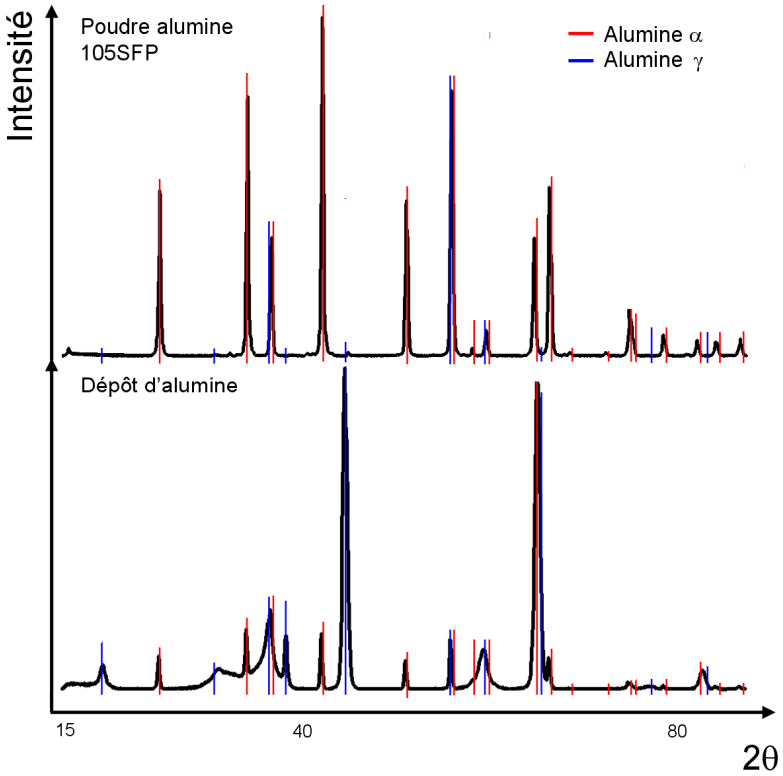


Figure III. 1: Diffractogramme de la poudre d'alumine et d'un revêtement d'alumine

d'étudier les phases sur l'épaisseur des dépôts. Enfin, la présence de particules riches en Na a également été décelée (Figure III. 3). Des analyses ont confirmé la présence des impuretés dans la poudre initiale (Figure III. 4). Ces impuretés proviennent donc d'une pollution lors de leur élaboration. En définitive, l'analyse 2D de la matrice consistera donc à définir les proportions de phases γ, α et des impuretés.

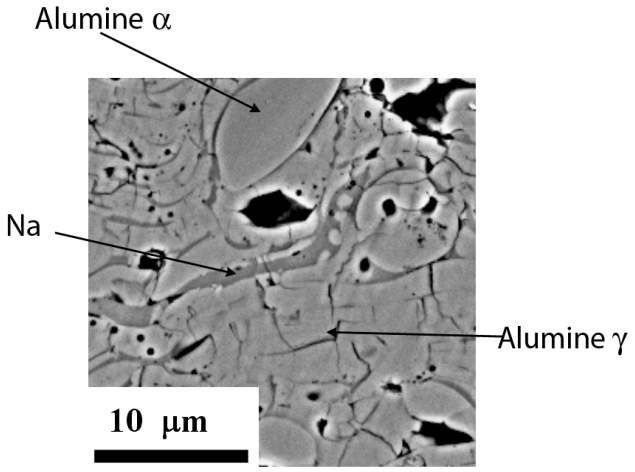


Figure III. 2 : Observation en coupe de la microstructure d'un revêtement d'alumine

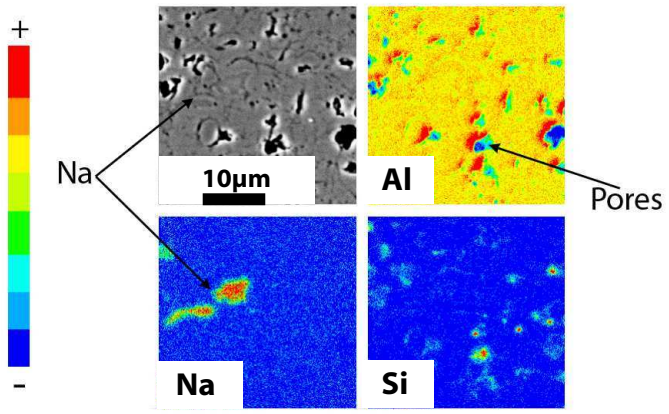


Figure III. 3: Microanalyse d'une coupe transversale d'un revêtement d'alumine

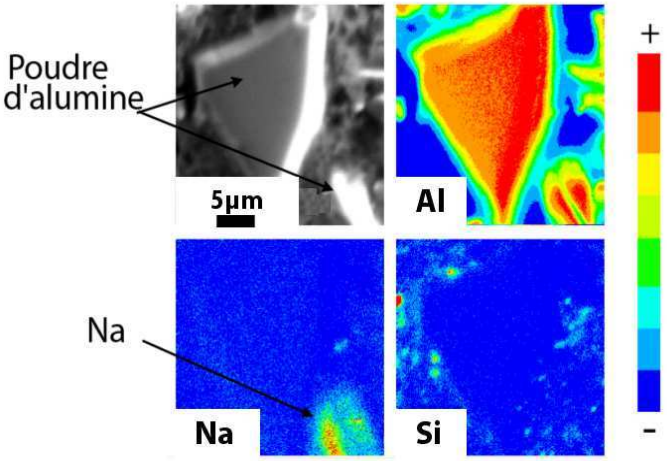


Figure III. 4 : Microanalyse de la poudre d'alumine METCO 105SFP

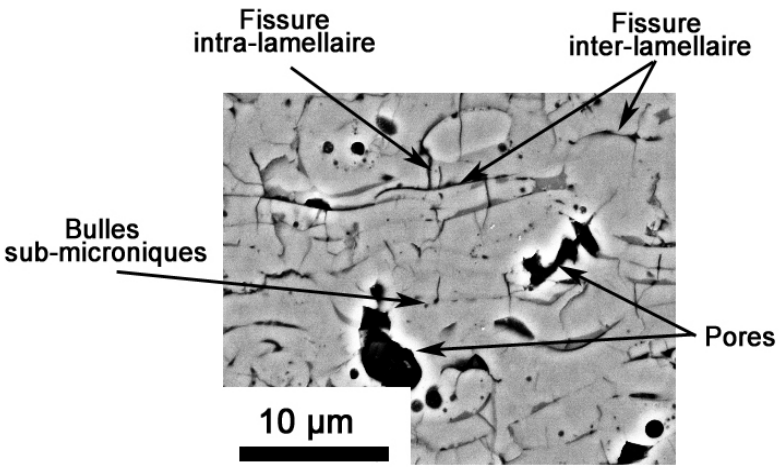


Figure III. 5 : Coupe transversale d'un dépôt d'alumine

III.1.1.2. Définition de la porosité

Pores :

Dans une coupe transversale d'un dépôt, les pores se présentent sous différentes formes (Chapitre 1, §I.1.2.3.). Tout d'abord, il existe de nombreuses bulles sub-microniques de gaz qui ont été piégées dans les lamelles lors de l'étalement des particules. Ensuite, il apparaît des pores plus grands en taille créés par les défauts d'empilement (Figure III. 5). Ils se forment notamment lors de l'impact d'une particule mal fondue dans le dépôt. Les caractéristiques 2D retenues pour les pores sont (Figure III. 6) :

-La densité surfacique (Figure III. 6A)

-La répartition en taille (Figure III. 6B)

-L'orientation (Figure III. 6C) : si l'on considère une ellipse englobant le pore et que l'on choisit l'axe principal comme définissant l'orientation

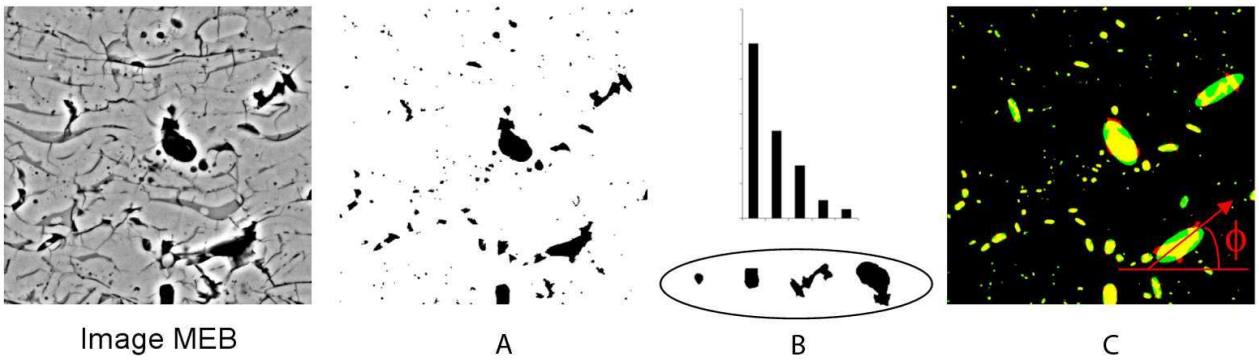


Figure III. 6 : Caractérisation des pores sur la coupe d'un dépôt d'alumine

Fissures :

La fissuration peut aisément être séparée en deux catégories lors de l'observation d'une section de dépôt(Chapitre 1, §I.1.2.4.). En effet, les fissures inter-lamellaires issues d'un mauvais étalement de particules sont parallèles au substrat. Au contraire, les fissures intra-lamellaires issues de la solidification des lamelles et du dépôt en général sont perpendiculaires au substrat et traversent quelquefois plusieurs lamelles. Les paramètres 2D retenus pour définir la fissuration d'un revêtement sont (Figure III. 7) :

-La distribution surfacique (Figure III. 7A)
-La répartition en taille de fissure inter- et intra-lamellaire (Figure III. 7B et 7C)

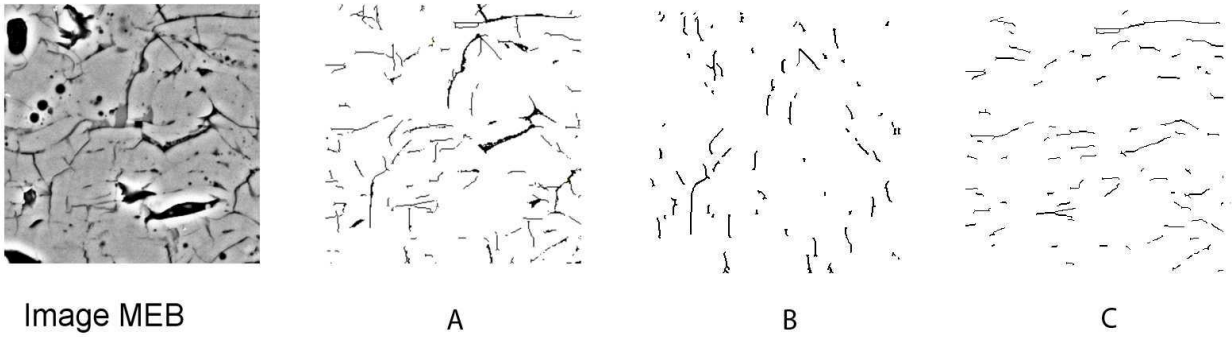


Figure III. 7 : Caractérisation des fissures sur la coupe transverse d'un dépôt d'alumine

III.1.1.3. Orthotropie à l'échelle microscopique et macroscopique :

L'approche 2D à travers les coupes transversales de dépôt et les caractéristiques du procédé permet de définir une orthotropie macroscopique de la microstructure. En effet, la répartition de la porosité et la construction de la matrice à travers l'étalement des particules supposent trois plans de symétrie. 3 directions suffisent donc à caractériser les revêtements : la direction de projection et les deux directions transversales. Si l'on observe maintenant les dépôts à plus fort grandissement, on observe sur les faciès de rupture perpendiculaire à la surface des dépôts la structure colonnaire des grains (Figure III. 8). Les lamelles sont constituées de grains colonnaires perpendiculaires à la direction de projection, leur hauteur représente généralement la hauteur de la lamelle et leur diamètre mesure quelques centaines de nanomètres (Chapitre 1, §I.1.2.2.). On peut également observer un prolongement des grains sur plusieurs lamelles. En définitive, une structure orthotrope à deux niveaux est obtenue, l'une à l'échelle microscopique (grain colonnaire), l'autre à l'échelle macroscopique (empilement des lamelles). Toutes ces caractéristiques de structure des dépôts d'alumine sont nécessaires pour expliquer leur comportement.

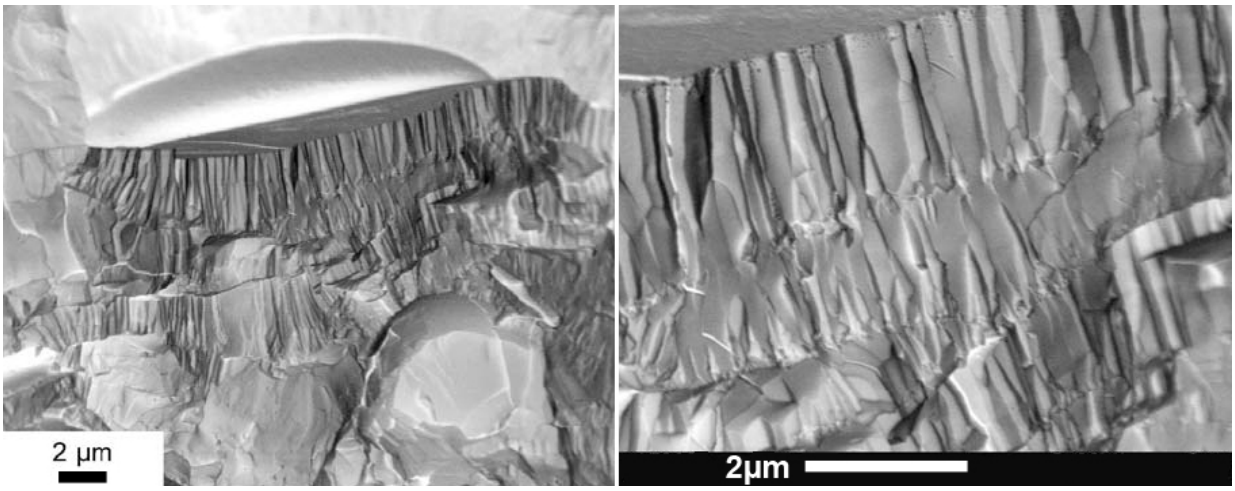


Figure III. 8 : Fractographie d'un revêtement d'alumine [BEA 03]

III.1.1.4. Conclusion :

L'analyse d'image 2D décrit les revêtements à travers les caractéristiques d'une section de dépôt. Des paramètres ont été définis pour décrire la matrice (phases) et la porosité (pores et fissures) dans les revêtements. Un schéma simple peut définir les dépôts d'alumine. La Figure III. 9 montre un substrat surmonté d'une matrice comportant les pores et les fissures. Dans la suite, ces outils seront appliqués à des matériaux issus de projection classique, de co-projection [BAO 00, BOL 04] ou encore à des revêtements ayant subi un post-traitement afin de mener une étude comparative. L'objectif a été de faire évoluer les matériaux pour relier le comportement d'un dépôt céramique à sa microstructure [LI 02, WAN 03].

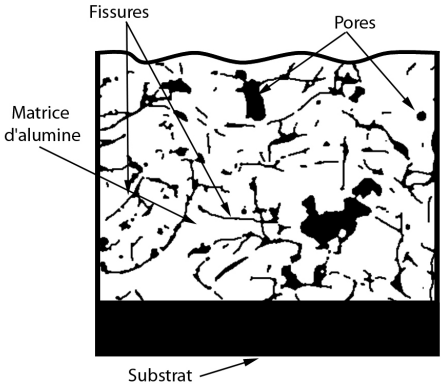


Figure III. 9 : Schéma d'un revêtement d'alumine

III.1.2. Influence des conditions d'élaboration sur les microstructures 2D :

III.1.2.1. Évolution de la microstructure 2D de dépôt d'alumine en fonction des conditions de projection :

Choix des conditions de projection :

La projection thermique dépend de nombreux paramètres [FAU 01, LI 02, SAR 05] liés à la poudre initiale, aux plasmas et aux caractéristiques géométriques de la projection (Chapitre 1, §I.1.). Une étude des poudres a été menée par S. Beauvais à l'Ecole des Mines [BEA 03]. Ce travail a privilégié l'étude des paramètres liés à la torche tels que le plasma, l'injection de poudre ou encore la position du substrat (Chapitre 2, §II.1.). De plus, des dépôts en céramique à faible porosité résiduelle (porosité < 8%) ont été recherchés. Les paramètres retenus (Tableau III. 1) pour ces campagnes de projection ont modifié la vitesse et la température des particules donc la microstructure des revêtements:

-Les variations des compositions d'un gaz plasmagène binaire Ar-H_2 modifient la viscosité et la conductivité thermique du plasma. Les valeurs les plus élevées de viscosité sont obtenues dans le cas de mélange plasmagène présentant une faible concentration en hydrogène alors que les meilleures conductivités thermiques correspondent aux plus fortes concentrations en hydrogène. Le mélange classique Ar-H_2 (25% en volume) correspond à un compromis entre propriétés thermiques et cinétiques. Dans cette étude, deux mélanges plasmagènes Ar-H_2 ont été comparés : 25% (condition D) et 34% (condition A).

-L'échauffement des particules dépend aussi de la température du plasma qui est fonction de la puissance électrique. Des intensités électriques de 530A et 600A (condition F) ont été étudiées.

-La distance de projection influence la vitesse et la température d'arrivée des particules sur le substrat. Trois distances ont été retenues : 130, 110 (condition B), 90mm (condition E).

-Le déplacement et la modification d'orientation des injecteurs permettent d'injecter la poudre dans des zones plus ou moins chaudes du plasma. La trajectoire de la poudre sera différente suivant le

type d'injection. Dans cette étude, l'injection de poudre a été modifiée en comparant deux diamètres d'injecteur : 1,8 et 1,5mm (condition C).

Echantillons	A	B	C	D	E	F
Mode	Alumina APS					
Intensité (A)	530	530	530	530	530	600
Distance de projection (mm)	130	110	130	130	90	130
Ar ($l.min^{-1}$)	41	41	41	30	41	41
H_2 ($l.min^{-1}$)	14	14	14	8	14	14
105 SFP ($g.min^{-1}$)	15	15	15	15	15	15
Diamètre injecteur (mm)	1,8	1,8	1,5	1,8	1,8	1,8

Tableau III. 1 : Conditions de projection

Caractérisation des revêtements :

Afin de faciliter la compréhension des phénomènes, un seul paramètre a été modifié pour chaque condition en partant d'une référence arbitraire (conditions A). Ces conditions de projection ont modifié le taux de porosité surfacique de 5,5% à 7,5% (Figure III. 10). Plusieurs hypothèses sur la qualité de l'étalement des particules peuvent être invoquées pour expliquer ces variations.

-Tout d'abord, le taux de pores et la fissuration inter-lamellaire ont diminué lorsque la distance de projection est passé de 130 à 90 mm. La température des particules lors de leur arrivée sur le substrat était plus élevée. L'étalement et l'empilement des particules ont donc été améliorés. Cependant, la température du dépôt ayant été plus élevée, la fissuration intra-lamellaire a augmenté (relaxation des contraintes thermiques plus marquée).

-Ensuite, la porosité a également changé en fonction du mélange plasmagène utilisé. Ainsi, le mélange Ar-H_2 25% (condition D, puissance de 35kW) a entraîné la diminution de la densité surfacique des pores mais il a également augmenté la fissuration du dépôt par rapport au mélange Ar-H_2 34% (condition A, puissance 40kW)). L'augmentation de la fissuration peut être expliquée par la relaxation des contraintes

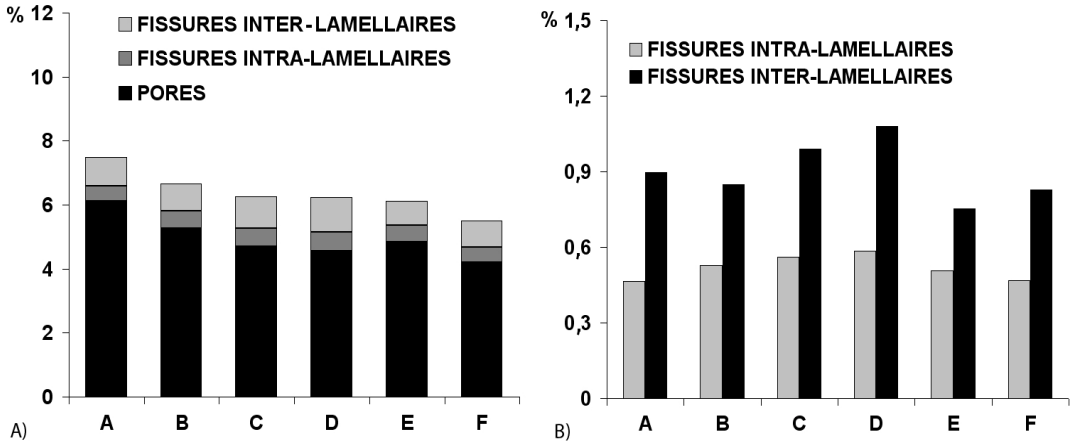


Figure III. 10 : Porosité globale des revêtements d'alumine en fonction des conditions d'élaboration

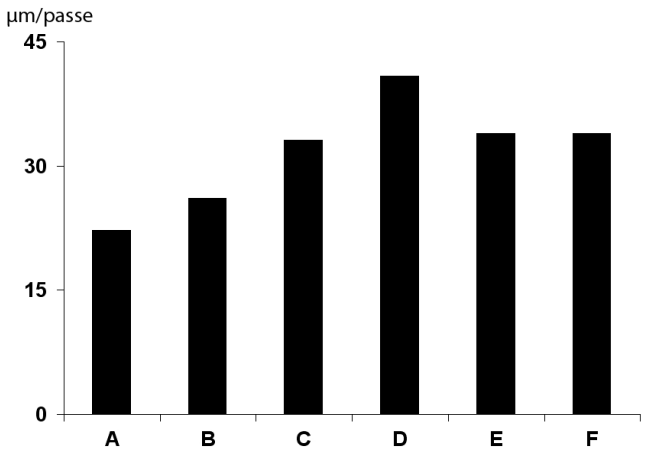


Figure III. 11 : Rendement des essais de projection

thermiques due au rendement élevé de cette projection (Figure III. 11).

-De la même manière, le passage d'une intensité de 530A (puissance 40kW) à 600A (puissance 45kW) a modifié la température du plasma donc celle des particules. Le plasma généré par une intensité de 600A a permis d'obtenir le plus bas taux de porosité : 5,5% (Figure III. 10, condition F).

-Enfin l'injection de la poudre qui influence le temps de contact et les transferts thermiques des particules dans le plasma a engendré des microstructures avec des taux de porosité intermédiaires.

Pour la suite de l'étude, nous avons privilégié les trois conditions de projection A, D et F dont les taux surfaciques de pores encadrent l'étude paramétrique présentée ci-dessus. L'objectif est de décrire finement la microstructure de ces dépôts pour mieux comprendre leur élaboration et leur comportement.

Les pores dans les dépôts d'alumine :

La densité surfacique ne suffit pas à décrire correctement les pores, il est nécessaire de définir leur répartition dans la matrice d'alumine. Tout d'abord, il faut remarquer que 95% des pores présentent une aire (sur la section de revêtement) inférieure à 5 µm^2 pour toutes les conditions de projection (Figure III. 12). Ensuite, on note que diminuer le taux surfacique de pores revient, pour ces conditions de projection, à

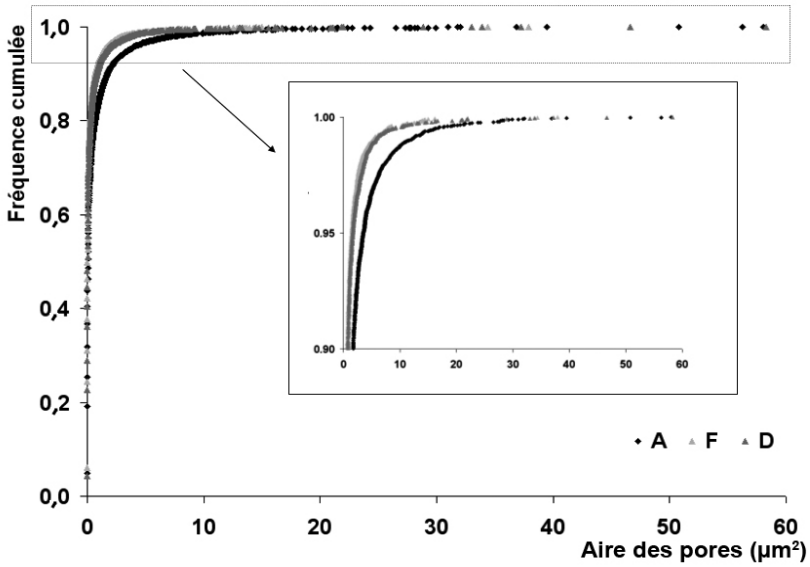


Figure III. 12 : Distribution cumulée de la taille des pores pour les conditions A, D et F

diminuer la taille des pores mais également le nombre de pores. Trois types de microstructures peuvent être définies (Figure III.12) :

-La première (A) décrit la matrice la plus poreuse avec les tailles de pores les plus grands (>20µm²).

-La deuxième (F) montre une porosité fine avec très peu de pores supérieurs à 20µm².

-Enfin la dernière (D) présente une porosité intermédiaire (superposition des courbes pour les conditions F et D) avec quelques pores de taille supérieure à 20µm².

La présence de particules mal fondues peut être à l'origine de ces différences (Chapitre 1, §I.1.2.2). L'analyse numérique des images 2D n'a pas permis d'isoler les particules infondues car elles ne peuvent pas se différencier de la matrice selon leur niveau de gris. Le comptage manuel de ces particules a montré une plus grande abondance dans les matériaux présentant la porosité élevée (conditions A). D'autre part, les pores 2D observés ont tendance à être parallèles à l'interface substrat-dépôt (Figure III. 13).

La qualité de l'étalement des particules influence donc la densité, la dispersion et la taille des pores. L'augmentation du rendement calorifique [SAR 05] permet d'améliorer l'étalement des particules en limitant, par exemple, la présence des particules infondues. Cependant, l'augmentation de la température (particules et dépôt) peut provoquer l'éclatement de particules lors de leur impact sur le substrat (Figure III. 14) ou créer des contraintes élevées dans le revêtement. Ces effets peuvent être évalués à travers l'étude des taux de fissuration inter- et intra-lamellaires qui renseignent sur l'histoire thermique des dépôts (Chapitre 1, §I.1.2.4).

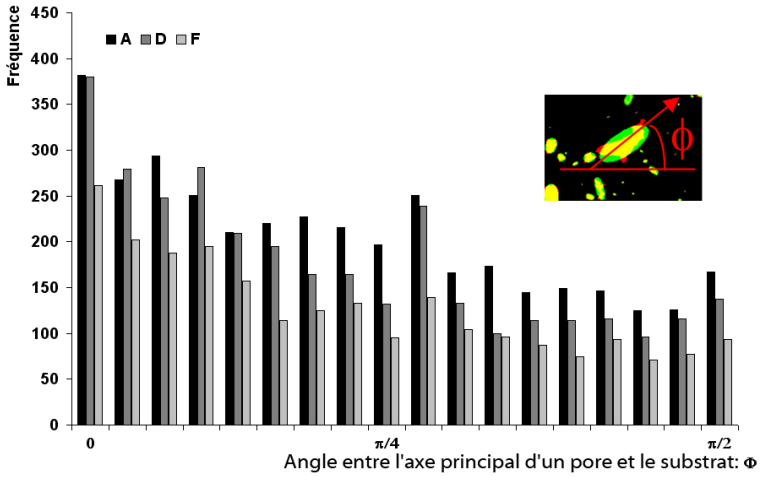


Figure III. 13 : Orientation 2D des pores dans la matrice d'alumine

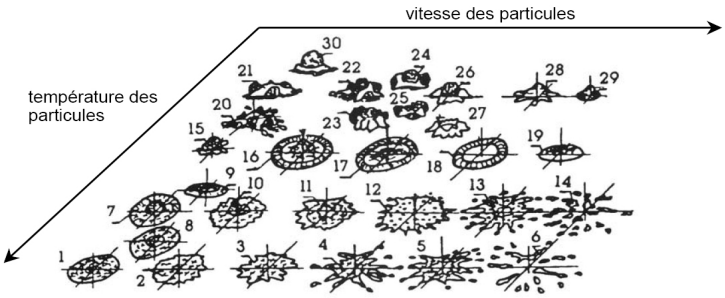


Figure III. 14 : Morphologie de particules d'alumine projetées par plasma en fonction de leurs vitesse et température avant impact [KUD 89]

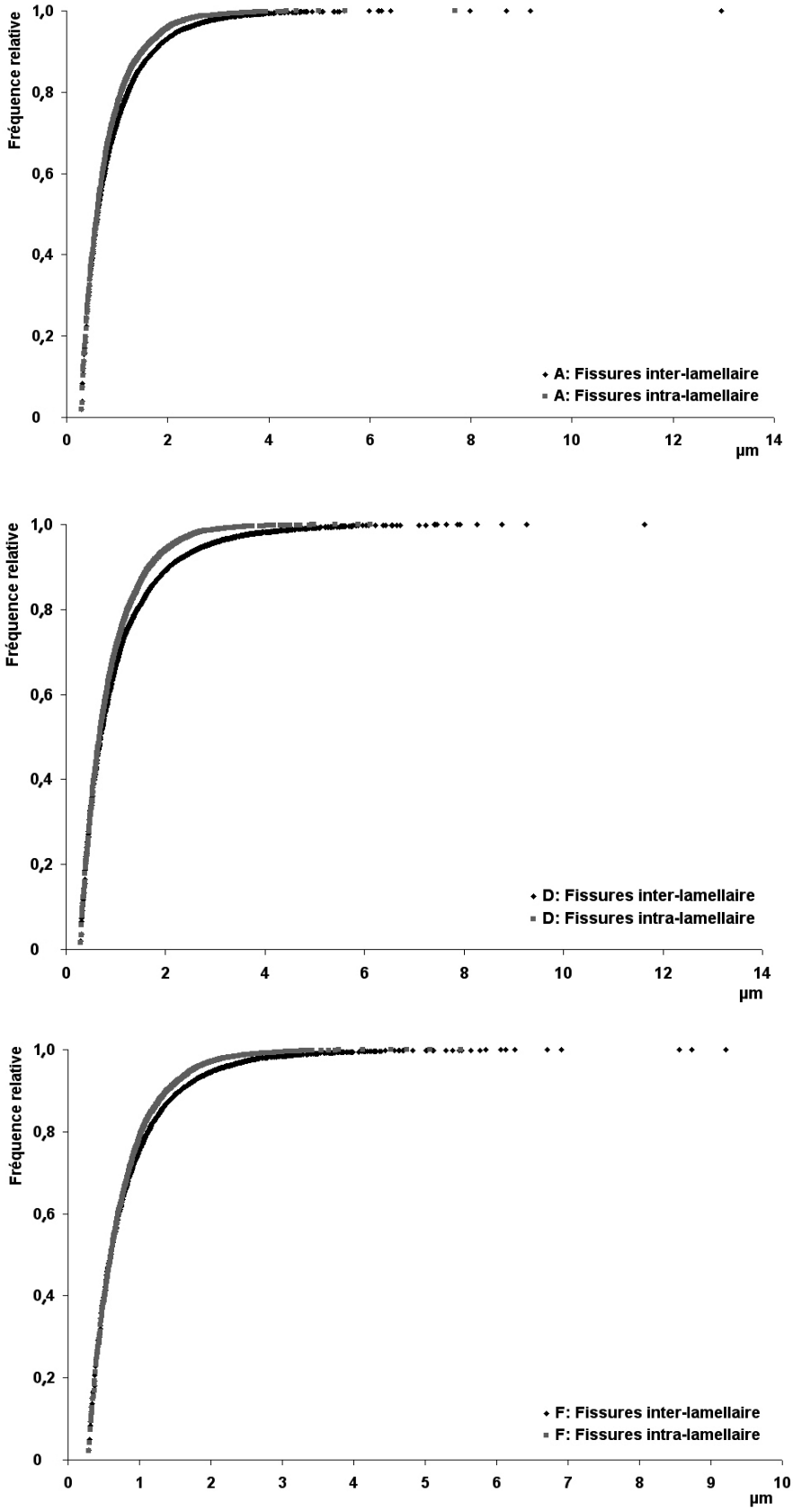


Figure III. 15 : Distribution cumulée des tailles de fissures inter et intra-lamellaire en fonction des conditions A, D et F

Les fissures dans les dépôts d'alumine :

Dans tous les dépôts, la densité surfacique de fissures inter-lamellaires est plus élevée que la densité de fissures intra-lamellaires. De plus, les fissures inter-lamellaires (95% des fissures < 2,3µm) sont en moyenne plus longues que les fissures intra-lamellaires (95% fissures <1,85µm) (Figure III. 15 et III.16). Les fissures inter-lamellaires atteignent des longueurs d'environ 13µm alors que les fissures intra-lamellaires ne dépassent pas 8µm. La comparaison des conditions de projection montre que les conditions D présentent le taux de fissuration le plus élevé. On remarque, pour ces conditions, des fissures inter- et intra-lamellaires plus grandes (95% fissures inter-lamellaires <2,7µm; 95% fissures intra-lamellaires <2,1µm). Ce taux de fissuration peut être expliqué par le rendement élevé de cette projection (Figure III. 11) qui a entraîné des contraintes thermiques dommageables.

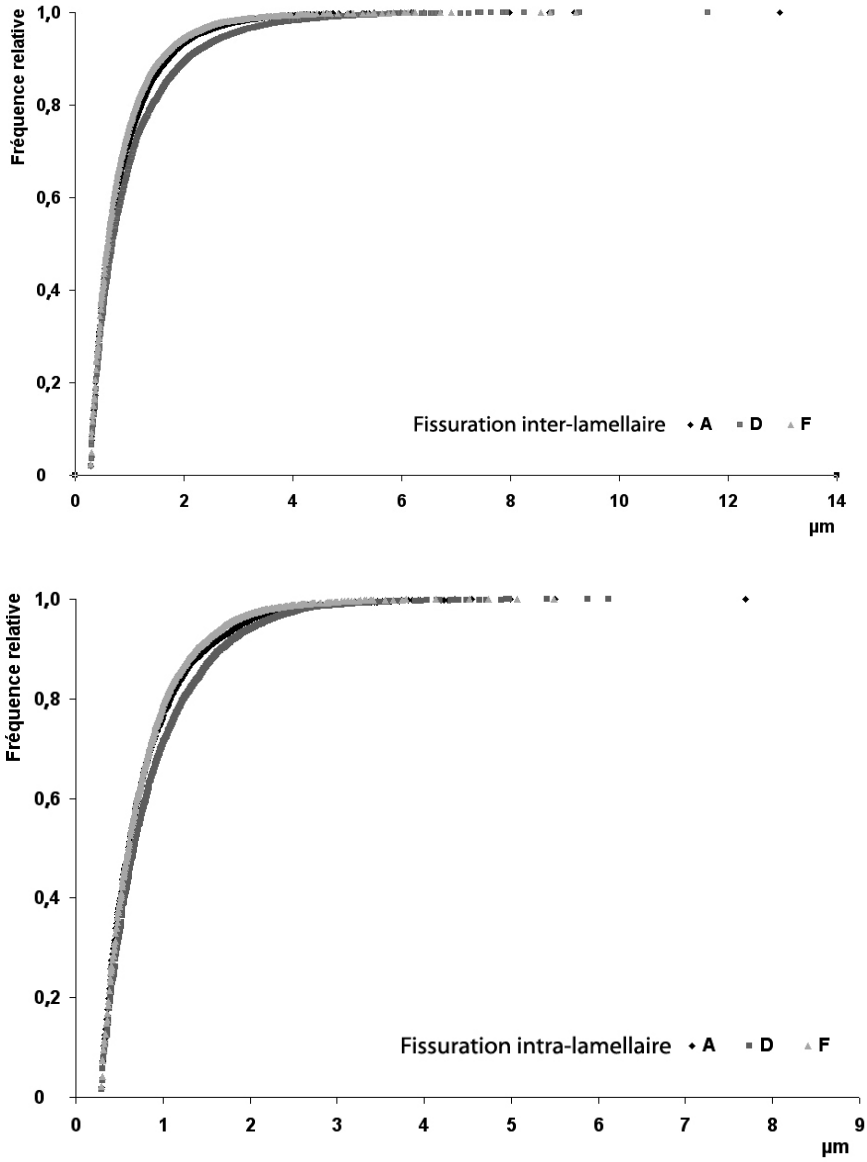


Figure III. 16 : Comparaison de la fissuration des revêtements A, D et F

Conclusion :

Les conditions de projection ont permis d'élaborer des composites « alumine-défauts » avec différentes densités surfaciques de pores et de fissures (Figure III. 17). L'analyse 2D a relié les paramètres de projection aux microstructures. Pour compléter cette étude, des mesures de température devraient être réalisées lors de l'élaboration. On conforterait nos hypothèses sur la densité de particules infondues et de fissures en fonction des températures. Dans la suite, nous allons caractériser des microstructures plus complexes.

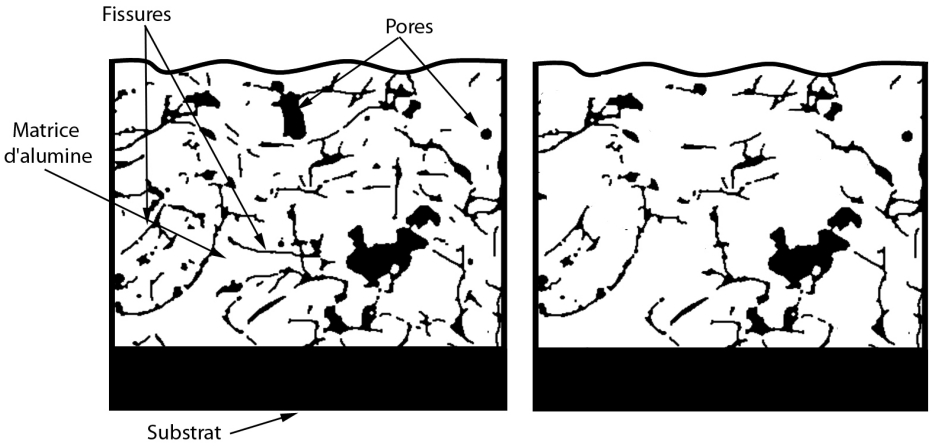


Figure III. 17 : Schéma des revêtements d'alumine obtenus par projection thermique

III.1.2.2. Évolution de la microstructure 2D en fonction des conditions de co-projection d'alumine-verre :

Afin d'améliorer les propriétés des dépôts d'alumine, de nouveaux matériaux ont été développés en projetant simultanément des poudres d'alumine et de verre (Chapitre 1, §I.2.1). Ces matériaux ont été choisis car ils présentent des propriétés thermiques différentes. Les essais ont montré le bon empilement des particules entre elles (Figure III. 18). De plus, la structure amorphe de la poudre de verre (Chapitre 2, §II.1.1.) a été

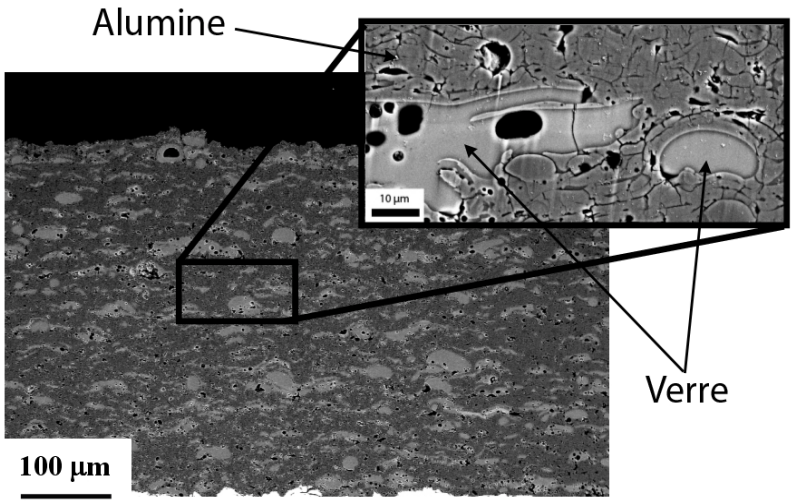
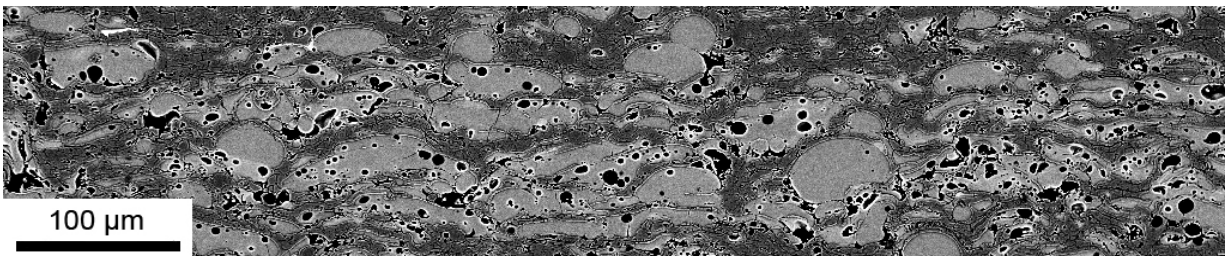


Figure III. 18 : Composite alumine-verre

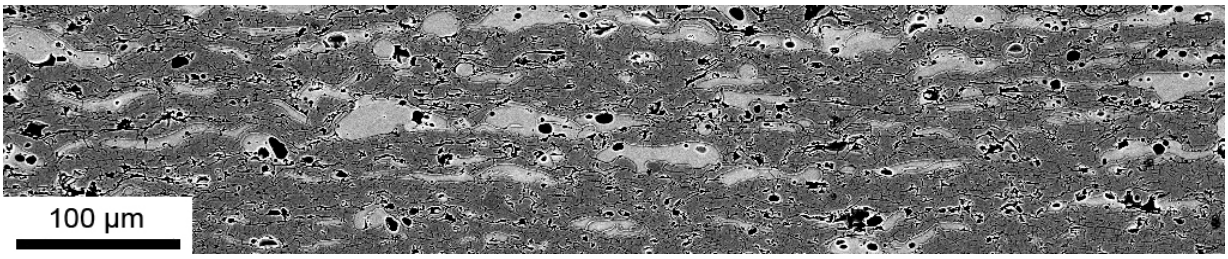
préservée dans les co-dépôts et la co-projection n'a pas présenté d'influence sur les phases de l'alumine. Ces dépôts présentent une porosité élevée et de grosses particules de verre. Les objectifs des campagnes de co-projection ont été de diminuer la porosité et améliorer l'étalement des particules de verre. Plusieurs paramètres ont été évalués : débit de poudre, intensité, distance de projection et mélange des gaz plasmagènes (Chapitre 2, §II.1.1.2). De la même manière que précédemment, les dépôts ont été comparés avec, en référence, la condition G (Tableau III. 2).

Conditions	G	H	I	J	K	L
Mode	Co-spraying APS					
Intensité (A)	530	600	530	530	530	530
Distance de projection (mm)	130	130	90	90	90	90
Ar ($l.min^{-1}$)	41	41	41	30	41	30
H_2 ($l.min^{-1}$)	14	14	14	8	14	8
105 SFP ($g.min^{-1}$)	15	15	15	15	15	15
Diamètre injecteur (mm)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
P3000 ($g.min^{-1}$)	2,5	2,5	2,5	2,5	5	5

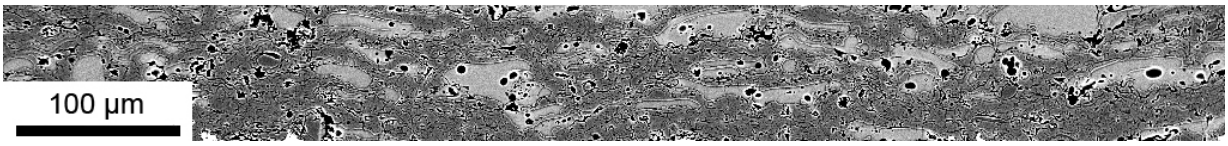
Tableau III. 2: Paramètres de co-projection



(a) Intensité 530A, distance de projection 130mm



(b) Intensité 600A, distance de projection 130mm

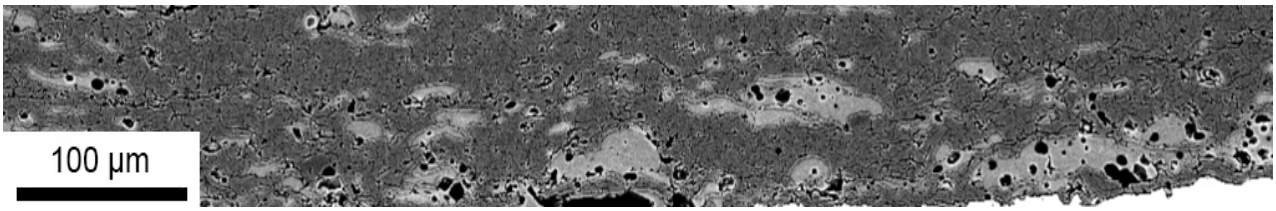


(c) Intensité 530A, distance de projection 90mm

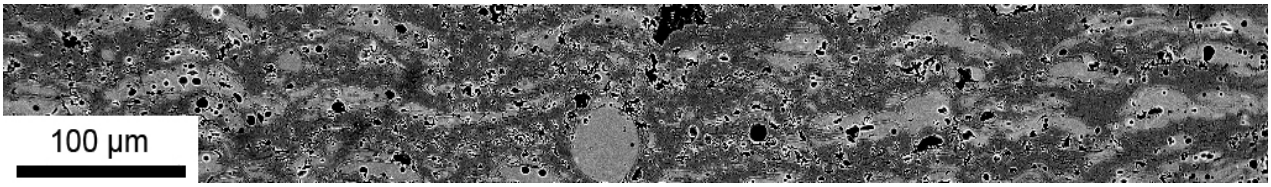
Figure III. 19 : Influence de l'intensité et de la distance de projection sur l'étalement des particules de verre

Étalement des particules de verre dans les dépôts co-projetés :

La Figure III. 19 présente trois microstructures obtenues en modifiant l'intensité et la distance de projection. L'étalement des particules de verre a été amélioré lorsque l'intensité du plasma a été augmentée (de 530 à 600A) ou la distance de projection diminuée (de 130 à 90mm) car ces paramètres ont changé la viscosité des particules de verre. De plus, pour ces dépôts, la proportion de verre a sensiblement diminué car ces conditions ont provoqué la vaporisation des plus petites particules de verre. La densité surfacique de verre a pu être augmentée en changeant le débit de poudre. Cependant, dans ce cas, les grosses particules de verre mal fondues réapparaissent. Le cas extrême a été obtenu lorsque la distance de projection 90mm a été associée au plasma Ar-H_2 25% (Figure III. 20a). Ces dépôts présentent alors une faible quantité de verre. Encore une fois, l'augmentation du débit de verre a permis d'obtenir un co-dépôt avec des proportions de verre plus élevées (Figure III. 20 b).



(a)



(b)

Figure III. 20 : Co-projection J (a) et co-projection L (b)

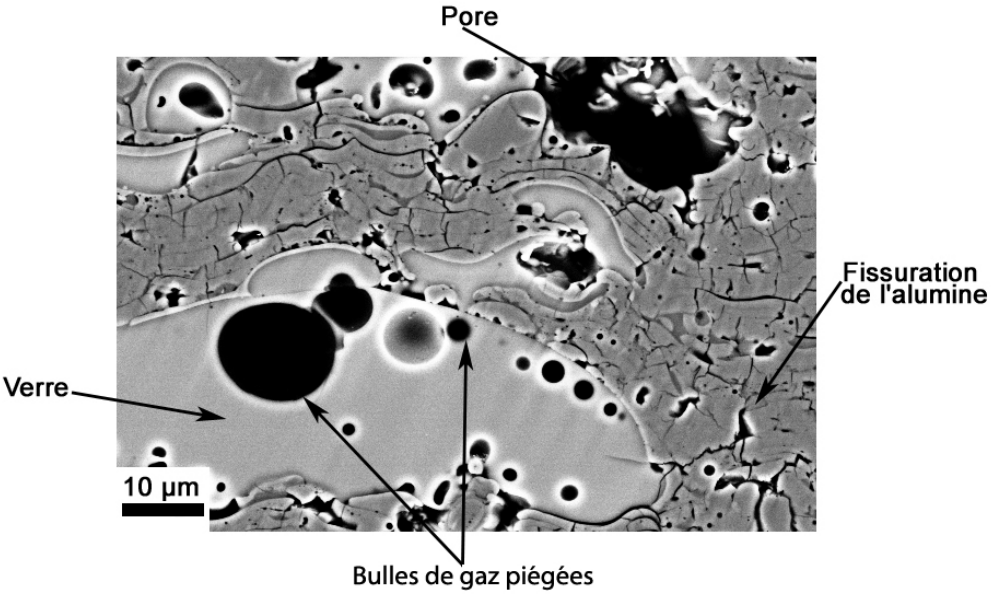


Figure III. 21 : Description de la porosité et des fissures dans les co-dépôts

Porosité dans les co-dépôts :

Les caractéristiques des pores et la fissuration ont également été recherchées pour les co-dépôts (Figure III. 21). La densité surfacique de pores a toujours été supérieure à 10%. De plus, il faut remarquer que des pores peuvent atteindre une aire de 200µm^2 alors que le maximum était de 70µm^2 pour les dépôts d'alumine seule (Figure III. 22). De la même manière que pour les particules infondues, l'empilement et la présence de grosses particules de verre ont engendré une porosité élevée même si la cohésion entre alumine et verre a toujours été correcte. De plus, les particules de verre elles-mêmes contenaient une certaine proportion de pores. Ces bulles de gaz ont été piégées lors de la solidification rapide des particules juste après impact (Figure III. 21). Enfin, contrairement à l'alumine qui est très fissurée dans les co-dépôts, le verre révèle une faible proportion de fissures. Il semblerait que la totalité des contraintes se soient relaxées dans la matrice d'alumine ((Figure III. 21). Des essais de projection de verre seul ont été menés afin d'améliorer l'étalement de ces particules mais même dans ces conditions, les dépôts de verre ont toujours présenté une porosité élevée (Figure III. 23). Pour éviter les défauts d'empilement dus aux grosses particules de verre, une poudre plus fine a été utilisée. Malheureusement, la mauvaise coulabilité de cette poudre dans les distributeurs et la vaporisation directe des fines particules dans le plasma adapté à l'alumine, n'a pas permis d'améliorer la qualité des co-dépôts.

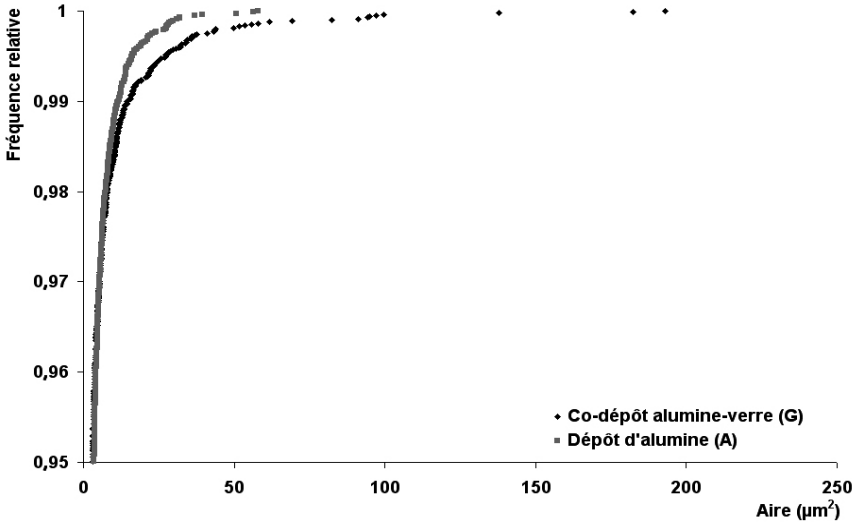


Figure III. 22 : Distribution cumulée de la taille des pores dans un co-dépôt d'alumine-verre

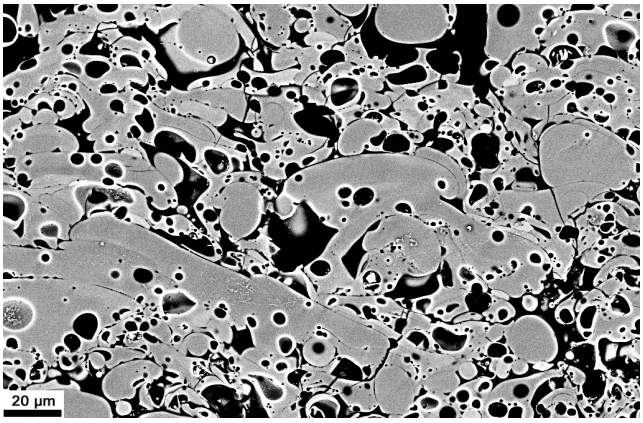


Figure III. 23: Section d'un revêtement de verre

Conclusion :

Cette campagne de co-projection a permis d'élaborer un matériau complexe présentant une matrice d'alumine-verre. La qualité de l'étalement des particules de verre a été étudiée car elle joue un rôle déterminant concernant la présence et la forme des défauts. Les dépôts obtenus ont toujours présenté une porosité élevée (>10%) et jamais un dépôt « dense » n'a été réalisé. Il serait nécessaire de changer le type de la poudre pour améliorer les co-dépôts d'alumine-verre. Une poudre présentant une plus faible viscosité associée à des paramètres de projection judicieux permettrait d'améliorer la densité de ces matériaux. Par rapport au schéma initial d'un revêtement d'alumine, l'ajout d'une nouvelle phase dans la matrice est nécessaire pour décrire le matériau (Figure III. 24).

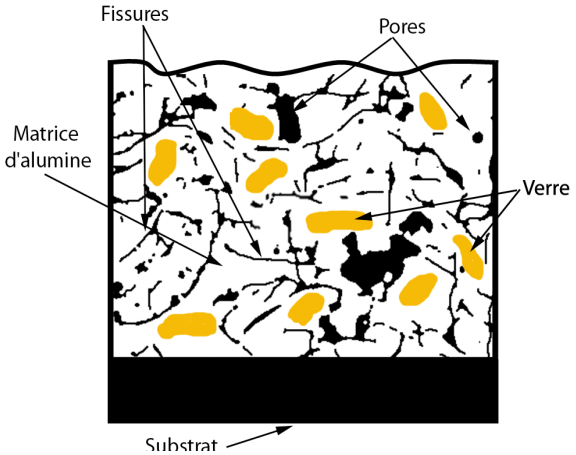


Figure III. 24 : Schéma des revêtements d'alumine-verre obtenus par projection plasma

III.1.2.3. Infiuence d'un post-traitement sur la microstructure 2D d'un revêtement d'alumine :

La partie précédente montre que les dépôts céramiques obtenus par projection plasma présentent une microstructure complexe. Les caractéristiques de cette structure (notamment la porosité) détériorent les propriétés des revêtements. Des post-traitements d'imprégnation [WIE 98] (Chapitre 1, §I.2.2.) et de surfaçage laser (Chapitre 1, §I.2.3.) ont été réalisés pour améliorer la microstructure des revêtements et diminuer la connexité, à travers la porosité, entre l'environnement extérieur et le substrat.

III.1.2.4. Influence d'un traitement par laser à excimère sur la surface d'un revêtement d'alumine :

L'objectif du traitement laser est d'induire des transformations de surface pour modifier le comportement des revêtements céramiques. La plupart des traitements laser sur céramique ont été effectués sur les barrières thermiques avec des lasers CO2 ou YAG [LAW 00, PAW 99, SIV 88]. Ces lasers ont été utilisés pour des traitements en phase liquide afin de densifier une partie de la microstructure. Généralement, ces traitements interagissent sur une grande épaisseur et entraînent une fissuration des dépôts due à l'importance des gradients thermiques et des retraits de matière, ce qui est souhaité notamment pour les barrières thermiques segmentées. Pour éviter ce type d'interaction, les lasers à excimère [FON 94] ont été préférés pour traiter les céramiques. Peu de travaux ont été réalisés sur l'interaction d'un laser à excimère avec un revêtement céramique [LIU 02]. L'originalité de ces lasers est leur courte longueur d'onde qui est très bien absorbée par les matériaux isolants. En fait, la majorité de la lumière émise par le laser, qui n'est pas réfléchie par la surface, est absorbée lors de l'interaction du rayonnement avec l'extrême surface de la céramique. L'absorptivité de la céramique étant très grande pour cette longueur d'onde, cela implique une faible profondeur de pénétration

du rayonnement. De plus, les courtes durées d'impulsion des lasers à excimères (dizaine de nanosecondes) limitent les effets thermiques. Cette partie décrit les modifications de surface de l'alumine induites par un traitement par laser à excimère, notamment les phénomènes d'ablation. Les modifications de surface ont été caractérisées en fonction des paramètres de traitement [OLI 98] (Chapitre 2, §II.1.2.2.). Des observations ont été réalisées sur la surface des revêtements puis une étude de la section des matériaux a été effectuée pour les matériaux les plus caractéristiques.

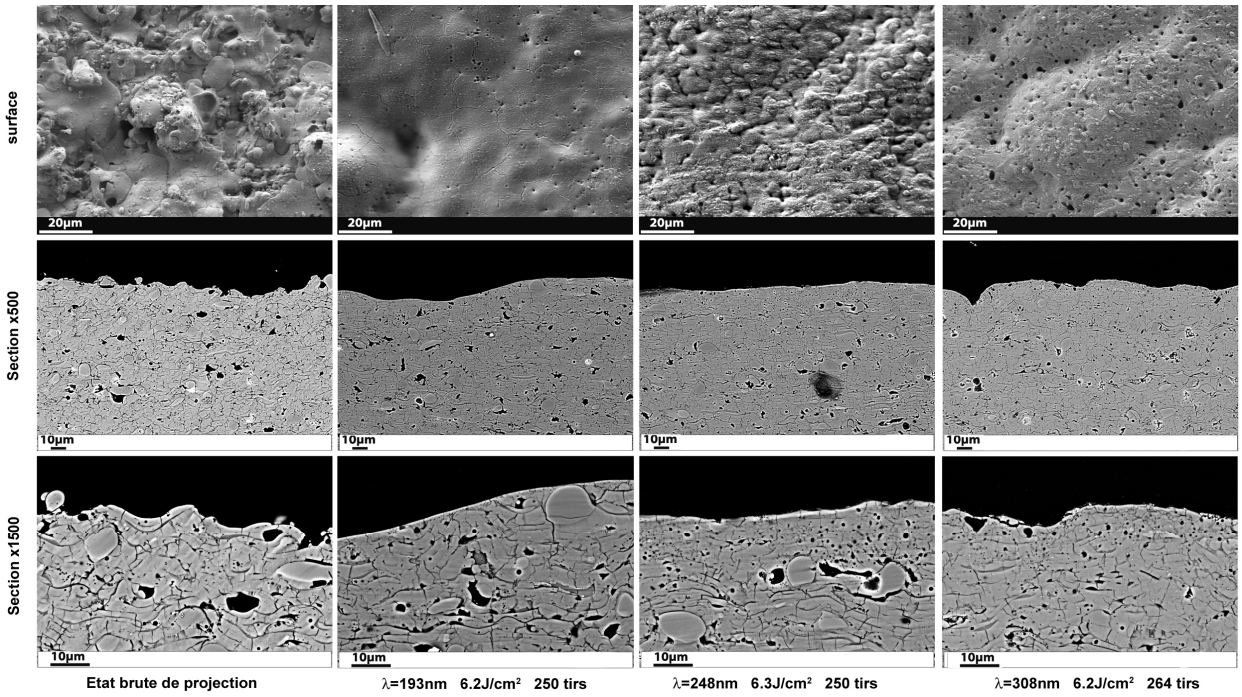


Figure III. 25 : Influence de la longueur d'onde sur l'interaction entre un laser à excimère et une surface d'un revêtement d'alumine brute de projection (observation de la surface et de la coupe des matériaux)

Influence de la longueur d'onde sur l'état de surface des dépôts d'alumine :

Trois longueurs d'onde ont été étudiées : 193, 248 et 308 nm pour 250 tirs et 6,2J.cm^{-2} sur des surfaces d'alumine brute de projection. Les Figure III. 25 et III.26 rendent compte des différences d'interaction laser matière qui existent pour ces trois longueurs d'onde. On observe que la rugosité se dégrade avec l'augmentation de la longueur d'onde. A 193nm, la surface est refondue avec son aspect caractéristique de faïençage. La rugosité initiale a complètement disparu. Si l'on observe la section, on remarque une couche de 1µm refondue et la présence de bulles submicroniques (Figure III. 27). Le liseré blanc qui apparaît en extrême surface des revêtements sur ces images n'est pas le produit de la refusion mais l'effet du polissage et de l'observation au microscope électronique. Pour 248 nm, la surface présente un aspect intermédiaire ou la rugosité initiale a été effacée par le traitement. Il existe des piqûres microscopiques uniformément réparties sur la surface et on observe aussi un dépôt secondaire formé par la matière ayant subi l'ablation. L'observation de la section (Figure III. 28) montre 2 zones distinctes : la première est une zone qui semble avoir été refondue (1µm), elle présente des fissures verticales caractéristiques d'un effet thermique, la deuxième montre une microstructure modifiée sur une dizaine de microns où l'on trouve des pores ronds avec des bulles submicroniques. Contrairement au traitement à 193nm, l'absorption pour 248nm se produit sur une plus grande épaisseur et l'effet thermique associé à cette interaction modifie la microstructure de la

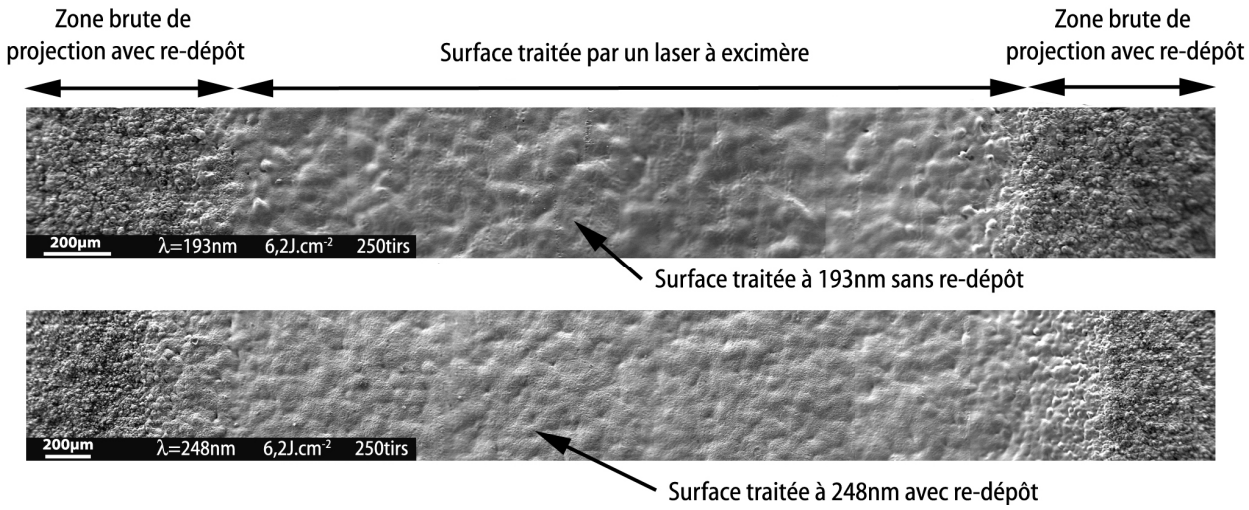


Figure III. 26 : Observation de la surface de revêtement d'alumine après un traitement à 193 et 248J.cm²

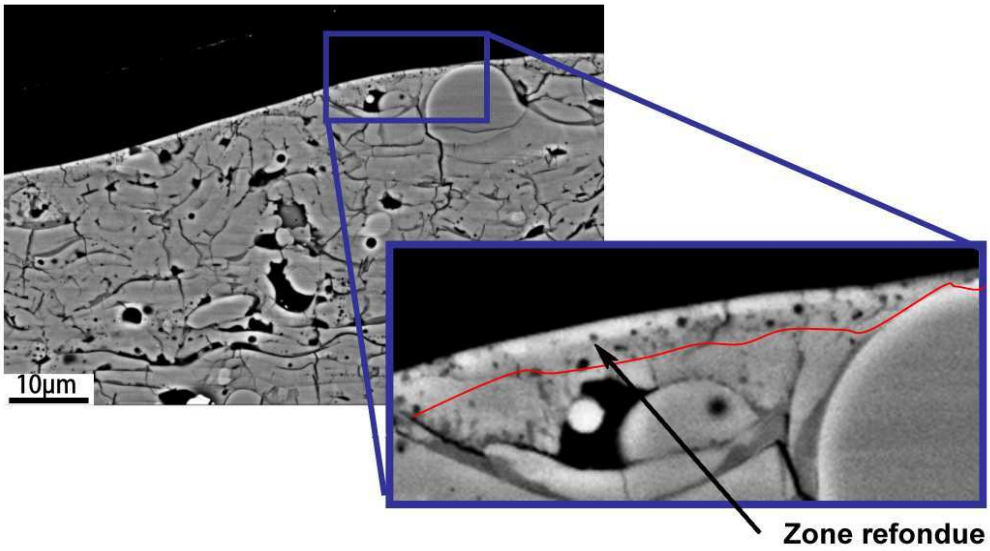


Figure III. 27 : Coupe de la microstructure d'un revêtement d'alumine après traitement laser à 193nm

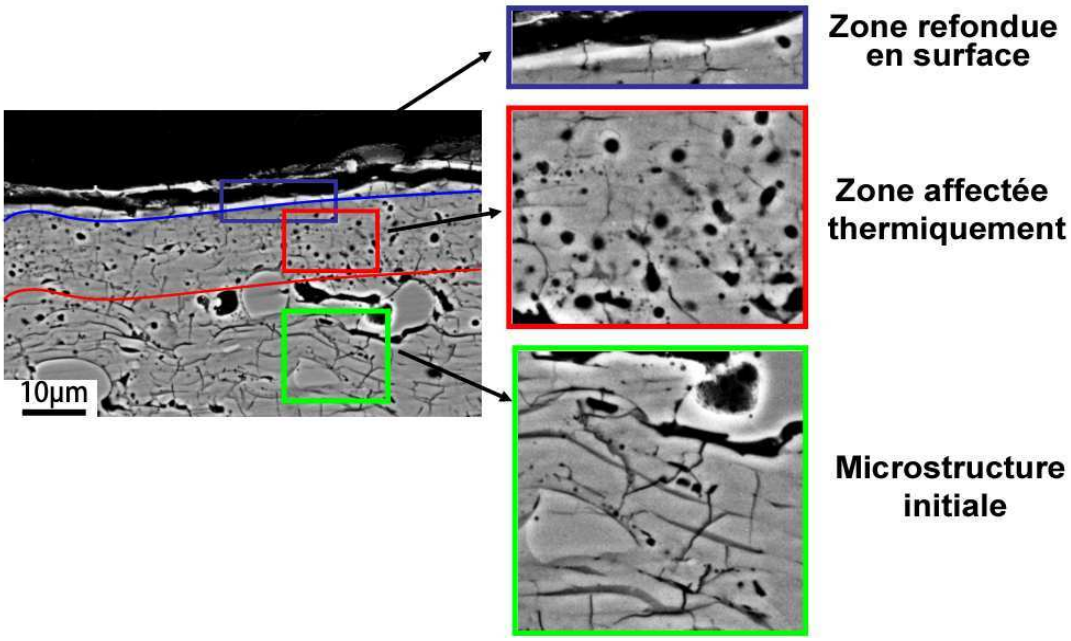


Figure III. 28 : Observation en coupe de la couche affectée par un traitement laser à 248nm

céramique sans créer de macrofissures. On remarque un phénomène identique pour 308nm (Figure III. 25). De plus, pour cette longueur d'onde, la rugosité initiale n'a pas complètement disparu. Lorsque l'on regarde la surface à plus fort grossissement, on observe un phénomène de dégazage de la porosité (Figure III. 29). Les gaz enfermés ont migré jusqu'à la surface des dépôts.

Par rapport à l'état initial, les trois longueurs d'onde ont généré des phénomènes d'ablation différents [PED 98, SAD 98, SCI 00]. Plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie est grande, plus l'ablation est violente. Pour 193nm, la rugosité initiale a complètement disparu et des phénomènes thermiques ont refondu la peau (<1µm) de la céramique. Une surface faïencée a été obtenue. Pour des longueurs d'onde plus élevées, la céramique est moins absorbante et des phénomènes thermiques existent alors dans l'épaisseur. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, une étude de la fluence et du nombre de tirs a été mise en place pour les faisceaux 193 et 248nm.

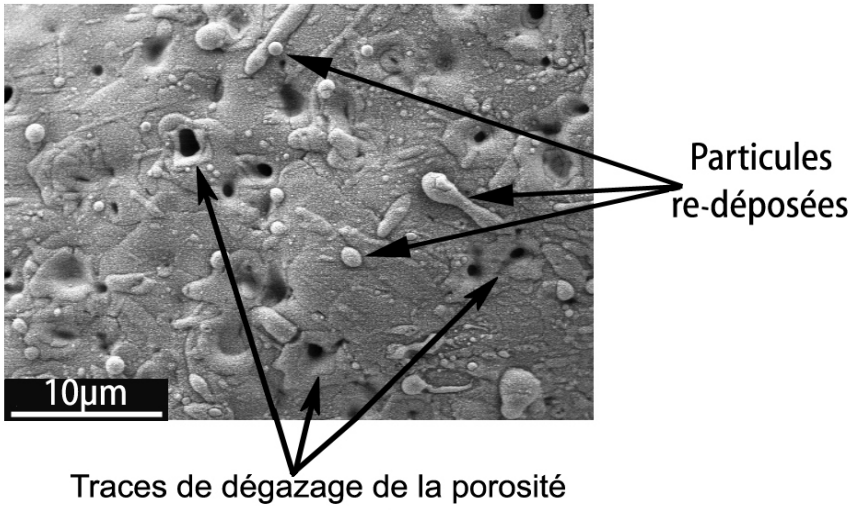


Figure III. 29 : Observation sur la surface des phénomènes de dégazage de la porosité et de re-dépôt pour un traitement à 308nm

Influence du nombre de tirs et de la fluence pour des traitements à 193 et 248nm de la surface de revêtement d'alumine brute de projection :

Pour l'irradiation à 193nm, la surface de l'alumine ne change pas dans sa morphologie pour les fluences (2<Fluence<8J.cm^{-2}) et les impulsions utilisées (80<Tirs<500) (Figure III. 30). On obtient toujours une surface lisse (Figure III. 31) avec la présence d'un faïençage. L'interaction a lieu en extrême surface, aucun changement n'etant observé dans l'épaisseur des échantillons. De plus on remarque des trous en surface (Figure III. 32) qui apparaissent lors du dégazage de la porosité. Pour cette longueur d'onde, le seuil d'ablation est atteint dès la fluence de 2J.cm^{-2}.

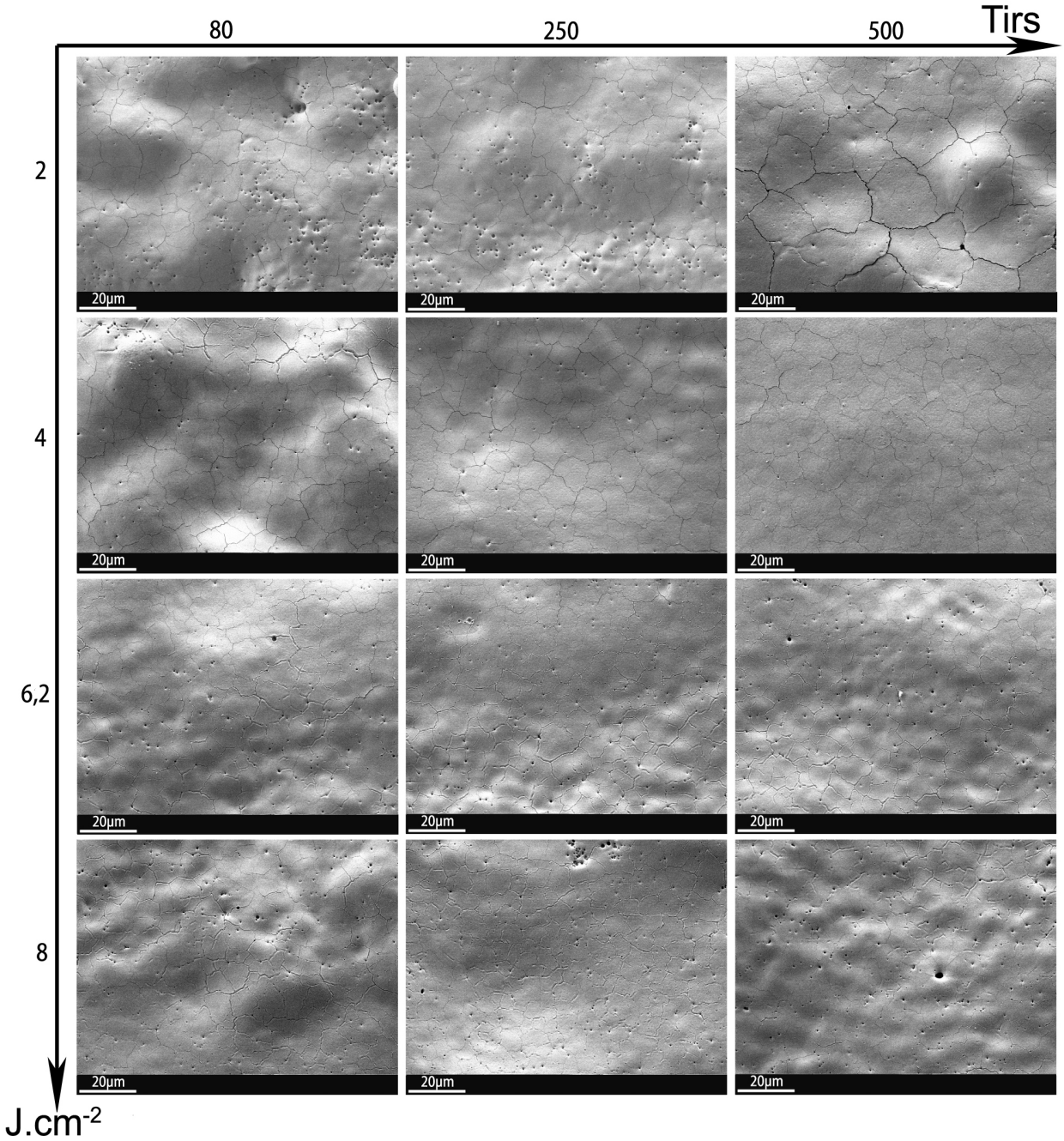


Figure III. 30 : Influence du nombre d'impulsions et de la fluence pour un traitement de la surface d'un revêtement d'alumine à 193nm

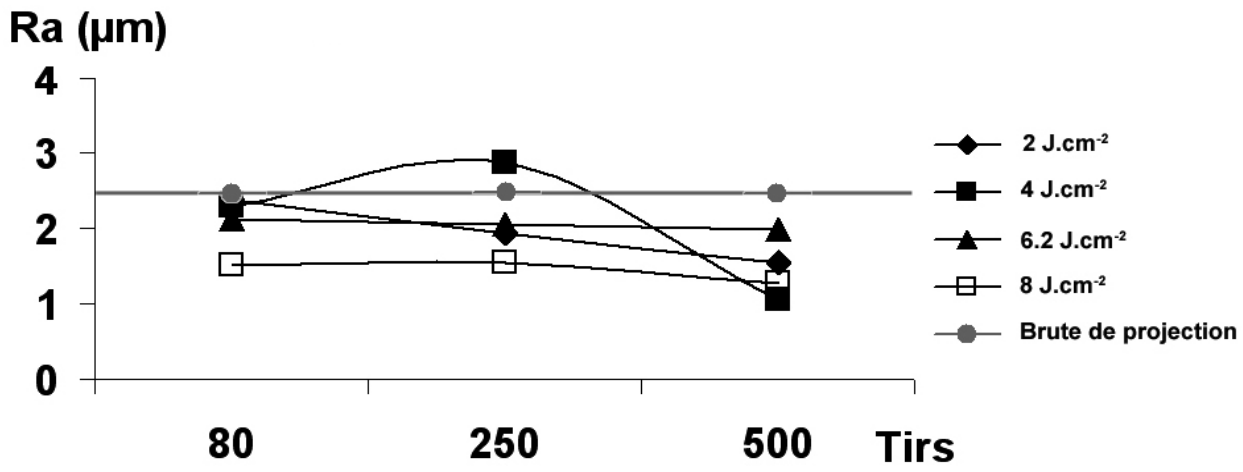


Figure III. 31 : Rugosité de la surface d'un revêtement d'alumine après traitement laser à 193nm

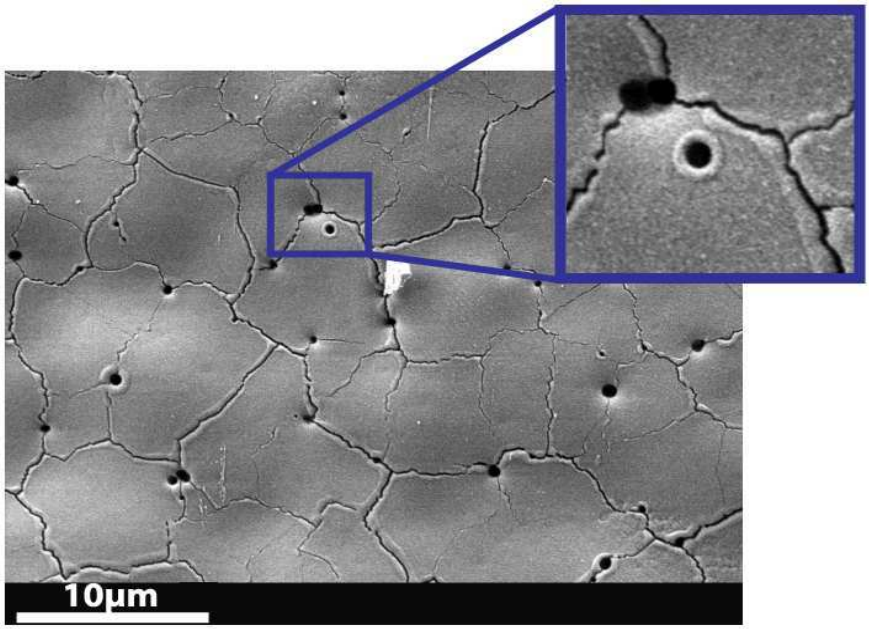


Figure III. 32 : Dégazage en surface d'un revêtement d'alumine traité à 193nm

A 248nm, le comportement de la céramique est différent (Figure III. 33 et III.34). En effet, on observe que la rugosité de surface varie en fonction des paramètres d'irradiation. Elle diminue lorsque la fluence augmente et le nombre de tirs accentue cet effet (Figure III. 35). Ainsi, pour 2J.cm^{-2}, l'augmentation du nombre d'impulsions dégrade l'état de surface alors que pour 8J.cm^{-2}, il l'améliore. En fait, pour un rayonnement à 2J.cm^{-2}, le seuil d'ablation atteint est insuffisant pour éliminer la rugosité initiale. Elle ne disparaît pas et se renforce même lorsque l'on augmente le nombre de tirs. Ce sont les effets de puits (chapitre 1) qui sont à l'origine de ces défauts. Au contraire, à 8J.cm^{-2}, le rendement d'ablation permet d'éliminer dès 40 tirs la rugosité initiale. Celle-ci est améliorée par l'augmentation du nombre de tirs. La fluence seuil qui permet d'éliminer la rugosité de surface est de 6J.cm^{-2} (Figure III. 35). D'autre part, à 248nm, le faisceau interagit sur une épaisseur pouvant atteindre une dizaine de microns. Les effets thermiques modifient la microstructure.

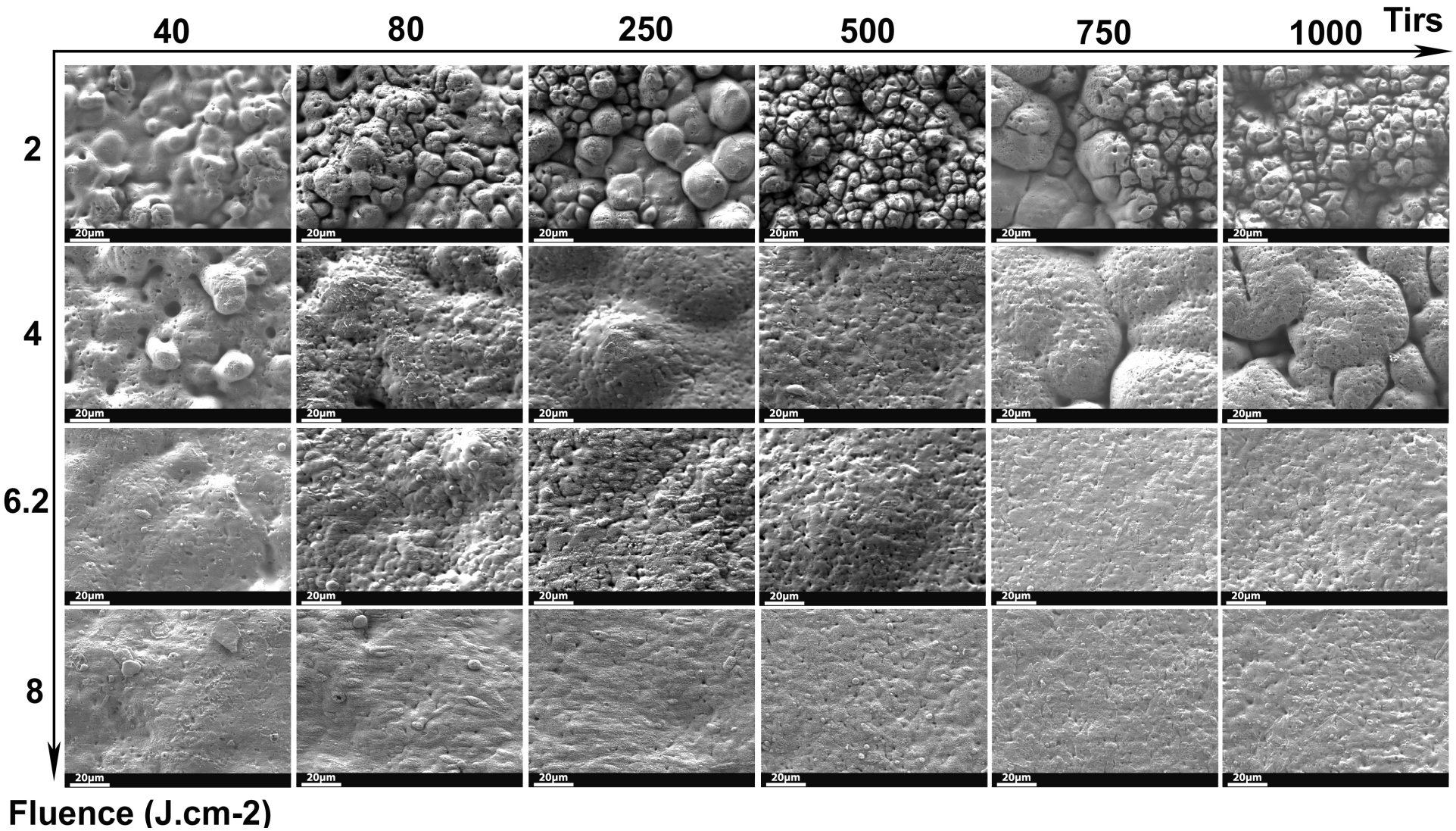


Figure III. 33 : Influence du nombre d'impulsion et de la fluence pour un traitement laser de la surface d'un revêtement d'alumine à 248nm (MEB :observation de la surface)

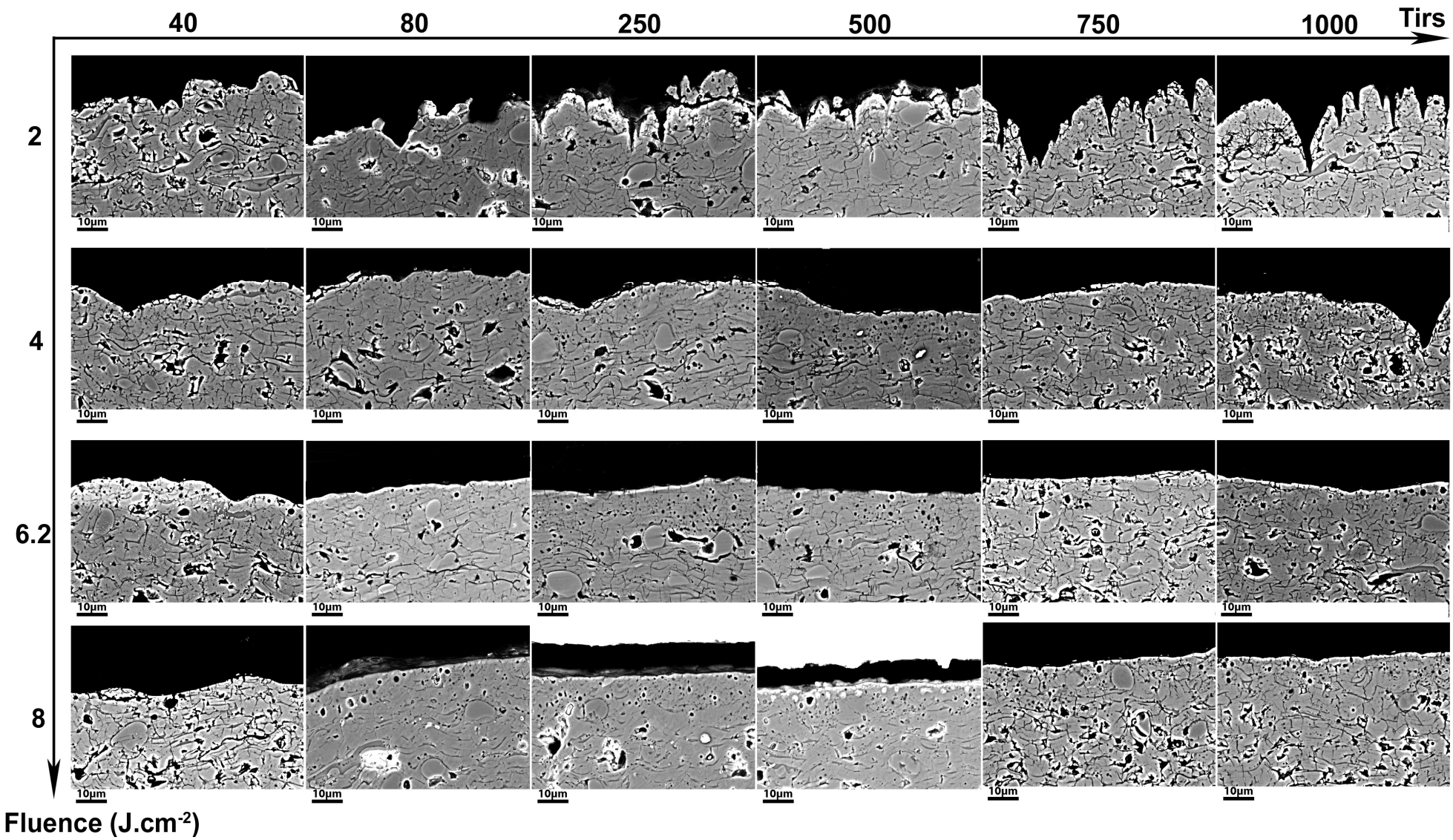


Figure III. 34 : Influence du nombre d'impulsion et de la fluence pour un traitement laser de la surface d'un revêtement d'alumine à 248nm (MEB :observation en coupe)

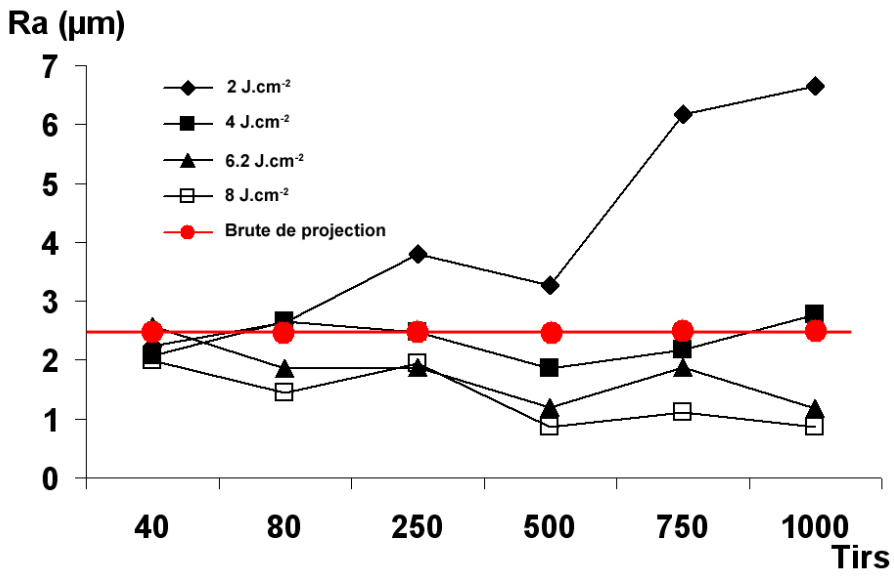


Figure III. 35 : Rugosité de la surface d'un revêtement d'alumine après traitement laser à 248nm

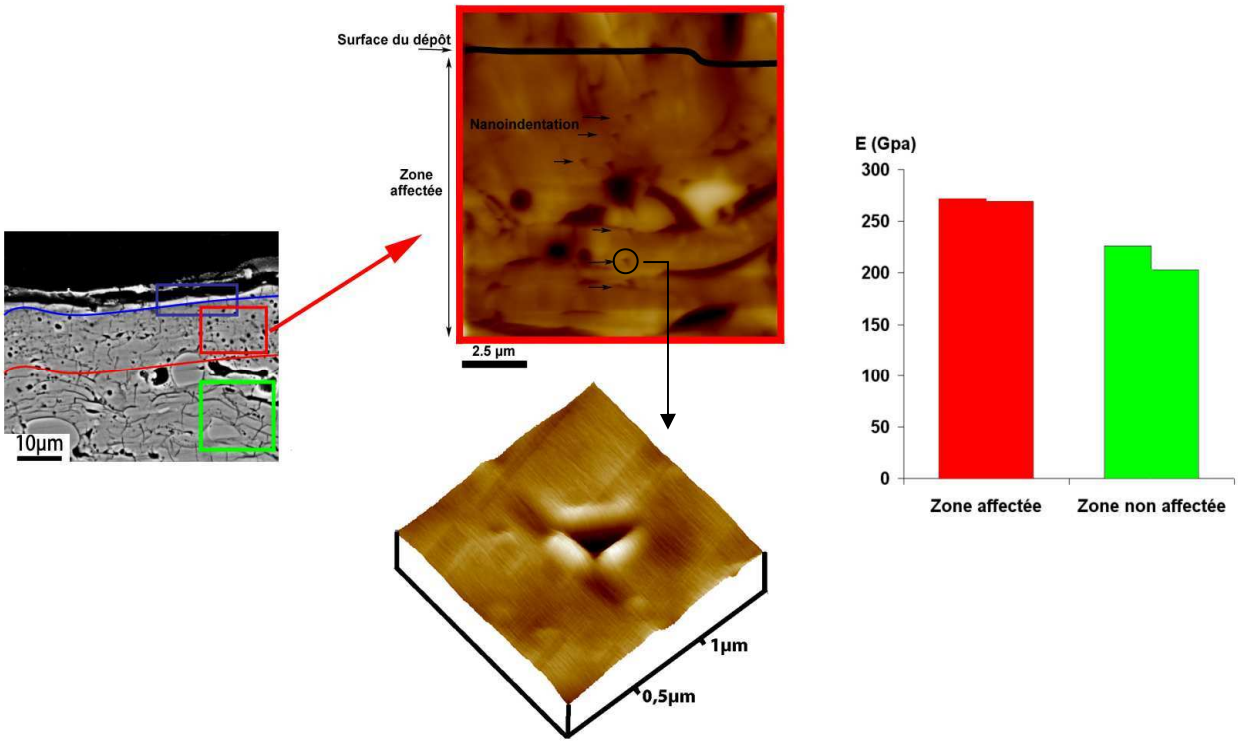


Figure III. 36 : Influence du traitement laser (8J.cm^{-2}) sur le module d'Young de l'alumine

Le nombre de fissures inter-lamellaires semble être diminué et des pores arrondis de diamètre inférieur à 3µm se forment. Ces changements se remarquent à partir de 4J.cm^{-2} pour un nombre d'impulsions supérieur à 80 ou une épaisseur de 3 à 5µm est affectée. Pour 6J.cm^{-2}, une couche supérieure à 5µm est affectée. Enfin pour 8J.cm^{-2}, l'interaction se déroule dans une couche d'une dizaine de microns sous la surface. Le faisceau à 248nm est moins bien absorbé, ce qui engendre une interaction avec la céramique sur une plus grande épaisseur. Augmenter la fluence et le nombre de tirs intensifie l'interaction thermique. D'autre part, l'état microstructural ne permet pas de dire que l'alumine est passée par un état liquide. Pourtant, la comparaison par des essais de nanoindentation [OLI 92] du module d'Young de la microstructure affectée et de la céramique initiale ont confirmé le changement d'état microstructural de cette couche. Des valeurs de module d'Young plus élevées ont été obtenues pour la zone affectée (Figure III. 36). L'apport de calories associé à des modifications électroniques a, sans doute, généré des transitions de phase de type $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ [BOC 83, DAM 00, DUB 07]. Ces traitements ont eu lieu en phase solide. Généralement, cette transformation en phase plus stable est régie par un mécanisme de type germination-croissance et s'accompagne d'une croissance de la taille des grains. La particularité dans ces traitements par laser à excimère concerne les temps d'interaction très courts et l'absence de fusion de la couche affectée [KOB 07]. Une caractérisation plus fine de cette surface serait nécessaire pour comprendre les phénomènes d'interaction laser-matière. Ce mécanisme pourrait être caractérisé par une fractographie de la zone affectée et par une étude à l'aide d'un microscope électronique en transmission. La connaissance exacte des phases en présence permettrait d'identifier l'histoire thermique de la céramique lors de l'interaction laser-matière. Enfin, pour compléter l'étude, il faudrait ajouter aux changements microstructuraux, la prise en compte d'un nouvel état de la porosité. Pour conclure, l'association complexe et simultanée de plusieurs mécanismes thermiques et/ou électroniques devrait expliquer l'origine de cette microstructure. Dans la partie suivante les mécanismes macroscopiques de l'interaction laser-matière seront décrits en fonction des différentes longueurs d'onde.

Discussion des mécanismes d'interaction en jeu lors du traitement de revêtements d'alumine par un laser à excimère :

On distingue deux mécanismes d'interaction en fonction de la longueur d'onde utilisée. Pour les longueurs d'onde de l'ordre de 193nm, l'interaction laser-matière n'affecte que l'extrême surface de la céramique (Figure III. 37). L'énergie des photons entraîne une ablation de la céramique. Après quelques tirs, la rugosité initiale de surface issue de projection est éliminée. Puis la surface subit une ablation homogène.

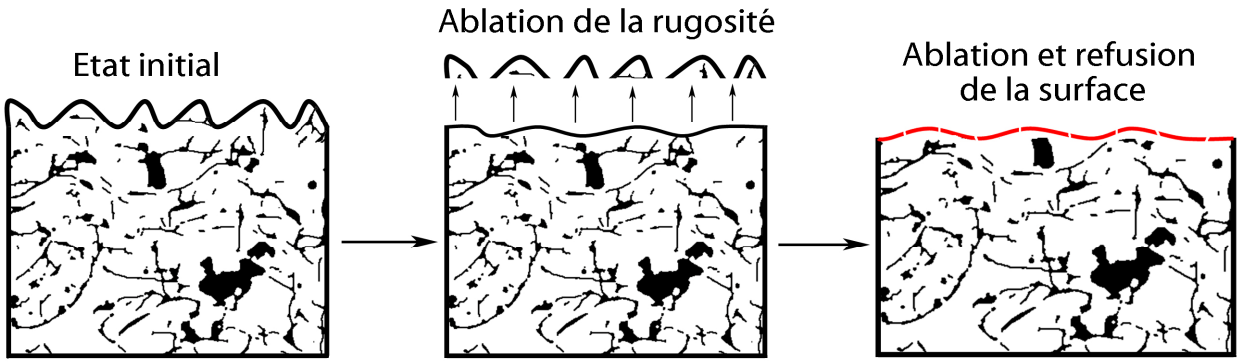


Figure III. 37 : Schéma du principe de l'interaction laser-matière à 193nm

Aux phénomènes d'ablation s'ajoutent des phénomènes thermiques en extrême surface. Le matériau est refondu sur une épaisseur inférieure à 1µm (formation d'une peau faïencée). Des éjections de matière ont alors lieu par évaporation de la surface et par éclatement de bulles dues à la remontée des gaz enfermés dans la porosité sous la surface. On obtient alors une surface à l'aspect refondu avec des trous (diamètre de 1µm). Cette couche présente des fissures verticales caractéristiques d'un traitement laser par voie liquide d'une céramique.

Pour les traitements aux longueurs d'onde supérieures à 248nm, on observe un autre mécanisme. Pour les fluences inférieures à 4J.cm^{-2}, l'ablation n'est pas suffisante pour supprimer la rugosité initiale lors des premiers tirs. Des phénomènes de puits dans la rugosité initiale du revêtement dominent alors le

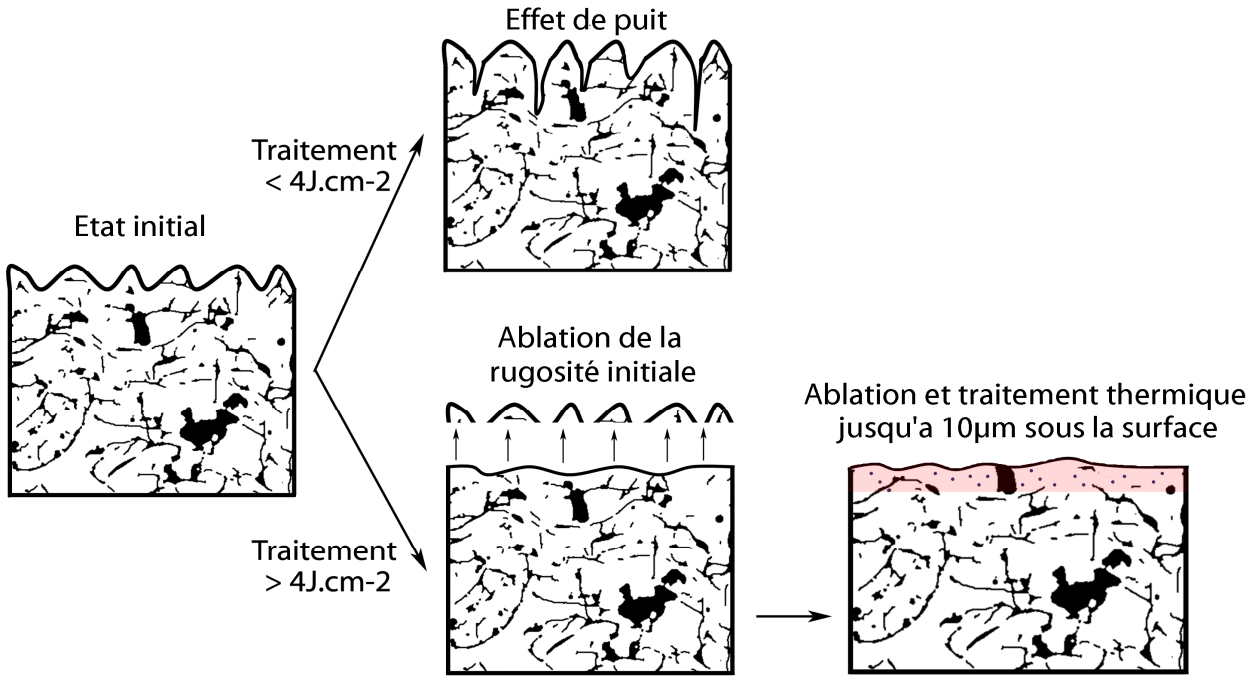


Figure III. 38 : Schéma du principe de l'interaction laser-matière à 248nm

traitement. L'augmentation du nombre de tirs amplifie cette réaction de surface. Pour des fluences supérieures à 4J.cm^{-2}, on atteint un seuil d'ablation qui supprime la rugosité de surface. Ensuite l'ablation se déroule sur une surface subissant des retombées de matière provenant de l'ablation. D'autre part, le faisceau étant moins énergétique, l'ablation ne domine plus la réaction et une interaction thermique a lieu dans l'épaisseur. Ces couches affectées atteignent 10µm d'épaisseur pour les fluences de 8J.cm^{-2}. On observe alors une transformation de la microstructure (Figure III. 38). L'aspect refondu en extrême surface est également observé sur les matériaux en coupe. Pour compléter ces hypothèses, des essais ont été réalisés sur des surfaces polies préalablement au traitement laser à 248nm (Figure III. 39 et III. 40). En supprimant la rugosité, les phénomènes de puits ont été évités. Des surfaces présentant même un aspect refondu ont été observées pour toutes les fluences et pour un nombre limité d'impulsions (<40). Pour les autres conditions, des phénomènes de dépôts secondaires sont apparus. De plus, l'observation en coupe de ces matériaux montre des zones affectées thermiquement qui atteignent 10µm d'épaisseur en fonction de la fluence. Ce traitement confirme le rôle de la rugosité initiale pour des traitements à des fluences inférieures à 4J.cm^{-2} et l'interaction sur 10µm d'épaisseur. Enfin, la comparaison a été difficile car l'état de surface des

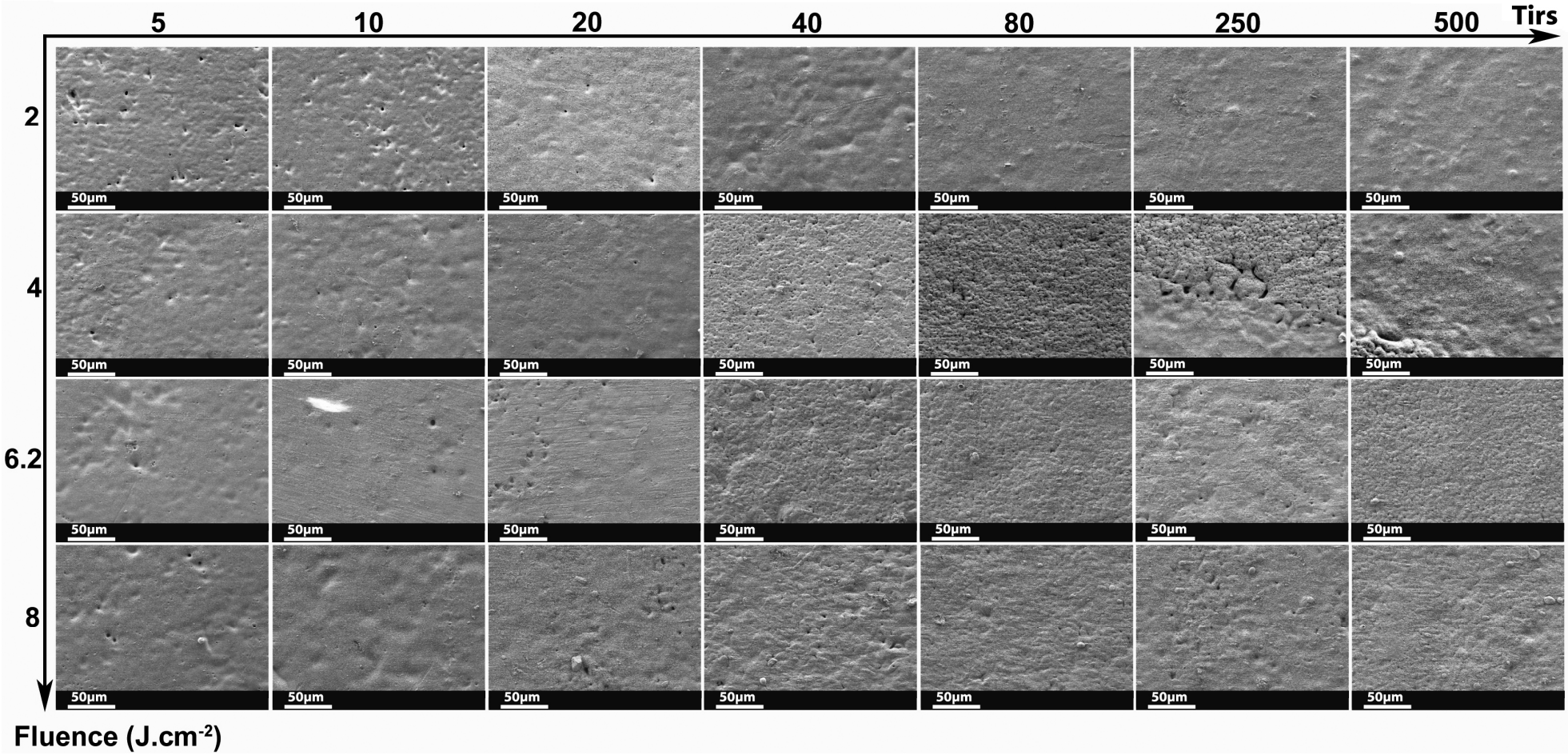


Figure III. 39 : Influence du nombre d'impulsions et de la fluence pour un traitement laser de la surface d'un revêtement d'alumine à 248nm préalablement poli (Vues de dessus)

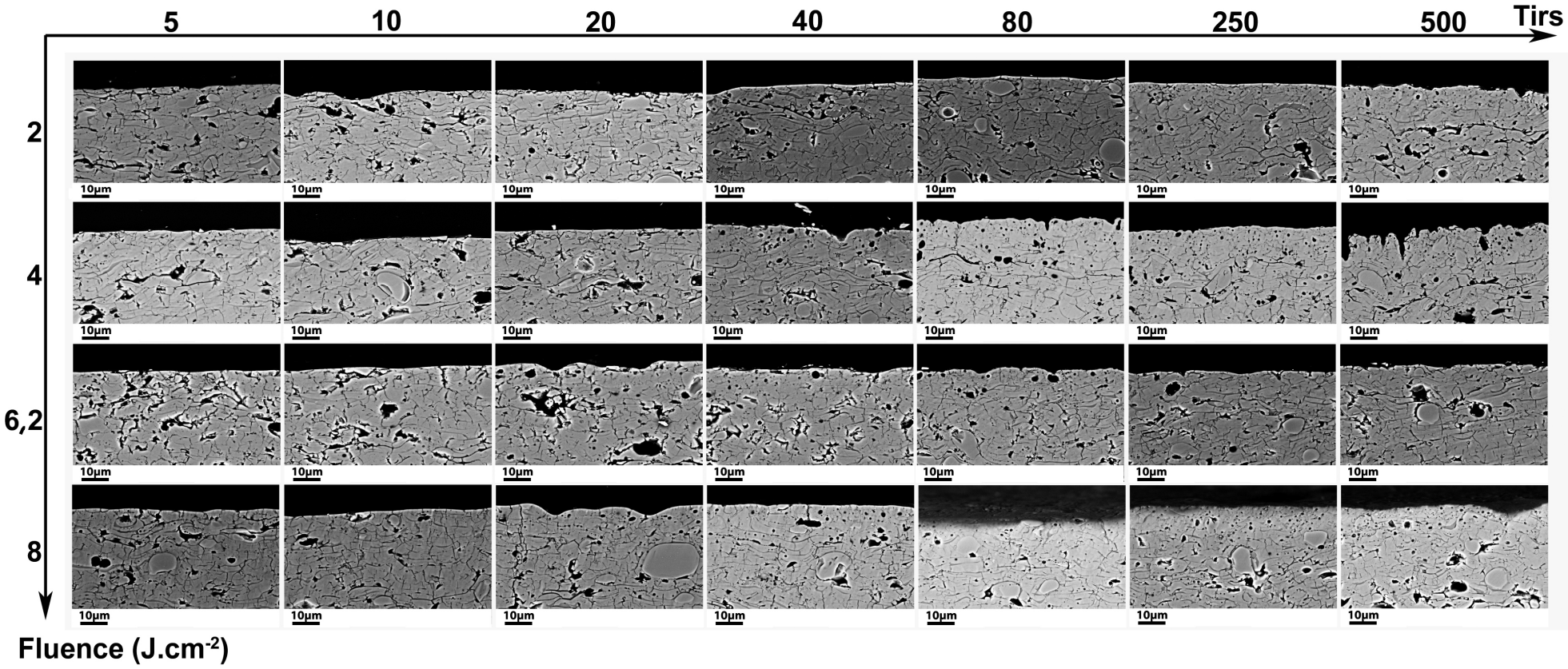


Figure III. 40 : Influence du nombre d'impulsions et de la fluence pour un traitement laser de la surface d'un revêtement d'alumine à 248nm préalablement poli (observation en coupe)

céramiques polies présentait des hétérogénéités. En effet, le polissage a entraîné la formation de porosités débouchantes. Les observations des surfaces ne traitaient donc jamais de zones identiques. Enfin, ces traitements et ces observations permettent également de montrer que le laser à excimère ne permet pas de refondre la céramique pour combler ces porosités ouvertes.

Conclusion :

Cette étude introduit l'interaction entre un laser à excimère et la surface d'un revêtement d'alumine brute de projection. Les caractéristiques de l'ablation pour les longueurs d'onde 193 et 248nm ont été montrées. Trois types de matériaux peuvent être identifiés :

-Une céramique ayant subi une ablation et refondue en extrême surface (<1µm) obtenue avec le laser à 193nm.

-Une céramique ayant subi une ablation au fond de la rugosité (effets de puits) obtenue avec le laser à 248nm pour des fluences inférieures à $4J.cm^{-2}$.

-Une céramique ayant subi une ablation présentant une couche affectée thermiquement de 10µm maximum obtenue avec le laser à 248nm pour des fluences supérieures à $4J.cm^{-2}$.

Pour compléter l'étude de l'interaction excimère-revêtement d'alumine, il faudrait analyser l'absorption en fonction de la longueur d'onde, de la fluence et du nombre de tirs. Parallèlement, une étude thermique des céramiques est nécessaire pour comprendre le changement de phase dans le matériau notamment à 248nm. Enfin, pour confirmer les hypothèses concernant les longueurs d'onde, une étude complémentaire à 308nm devrait être menée.

III.1.2.5. Influence de l'imprégnation :

L'infiltration d'une substance dans un matériau poreux peut s'effectuer de diverses manières (Chapitre 1, §I.1.2.2.). Deux procédés ont été retenus :

-l'imprégnation de résine [KAT 96, KIM 01-1, AHM 02, LIS 04].

-la précipitation de céramique [KUM 96, KNU 99, VIP 02].

Imprégnation de résine :

Le principe de l'imprégnation est simple. Elle consiste à recouvrir les dépôts de résine qui pénètre dans les pores et les fissures par capillarité. Les différentes méthodes d'imprégnation ont été décrites dans le chapitre 1. La méthode retenue dans cette étude est celle qui a donné la meilleure profondeur de pénétration de la résine dans le dépôt (Chapitre 2, §II.1.2.1.). L'étude bibliographique et les expériences préliminaires ont montré qu'il était nécessaire d'utiliser le vide pour évacuer l'humidité et l'air résiduel présents dans les pores afin d'augmenter le rendement d'imprégnation. La résine est placée à dégazer en même temps que le matériau à imprégner. Lorsque le vide a été maintenu un temps suffisant, l'échantillon est immergé dans le bain. Cette méthode permet ainsi d'obtenir des épaisseurs de pénétration de la résine de 600µm (Figure III. 41). La société Sulzer Metco propose deux résines différentes pour l'imprégnation des revêtements. Seule, la résine époxy a été retenue car elle présente de meilleures caractéristiques électriques par rapport à la résine polyuréthane. En effet, lors d'un essai ou les deux résines avaient été exposées à l'humidité pendant 24h à 20 °C, le polyuréthane avait absorbé 0,6% d'eau, alors que la résine époxy avait absorbé seulement 0,005 à 0,095% d'eau. Les propriétés électriques du polyuréthane et de l'époxy étaient alors de 10^{11} et 10^{12} à 10^{15} Ω.cm respectivement [DUB 98]. Ce post-traitement d'imprégnation a permis d'obtenir des matériaux où une partie de la porosité initiale a été remplacée par de la résine époxy. Ces observations 2D n'ont pas quantifié le remplissage des pores (Figure III. 42), seule le niveau atteint par la résine a pu être visualisé.

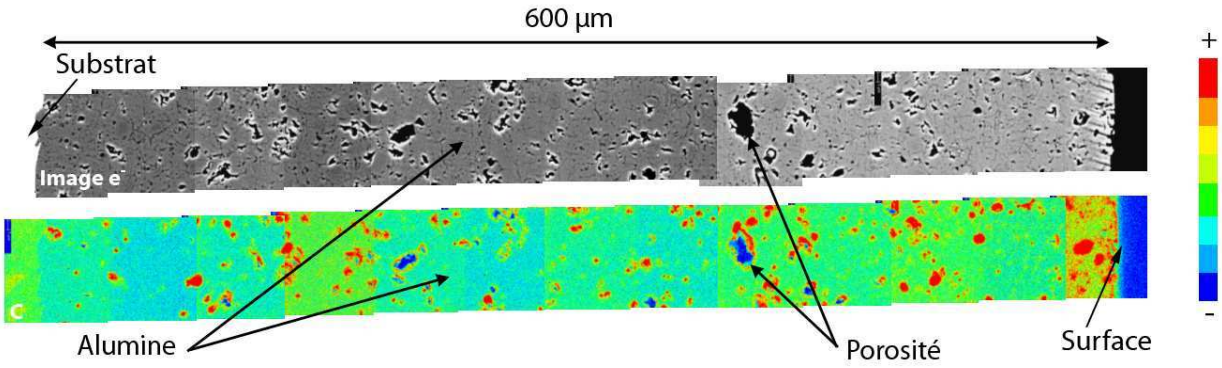


Figure III. 41 : Image X du carbone (raie Kα) sur la coupe d'un revêtement d'alumine imprégné par de la résine

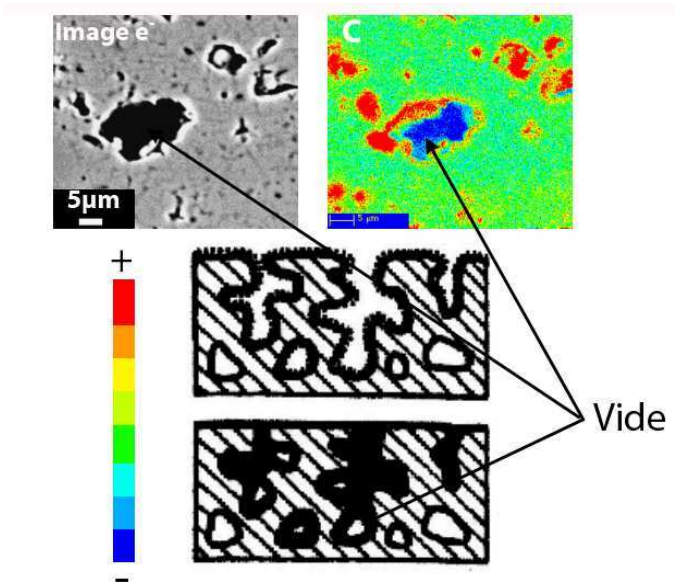


Figure III. 42 : Image X du carbone (raie Kα) d'une section de pore imprégné et schéma de l'imprégnation

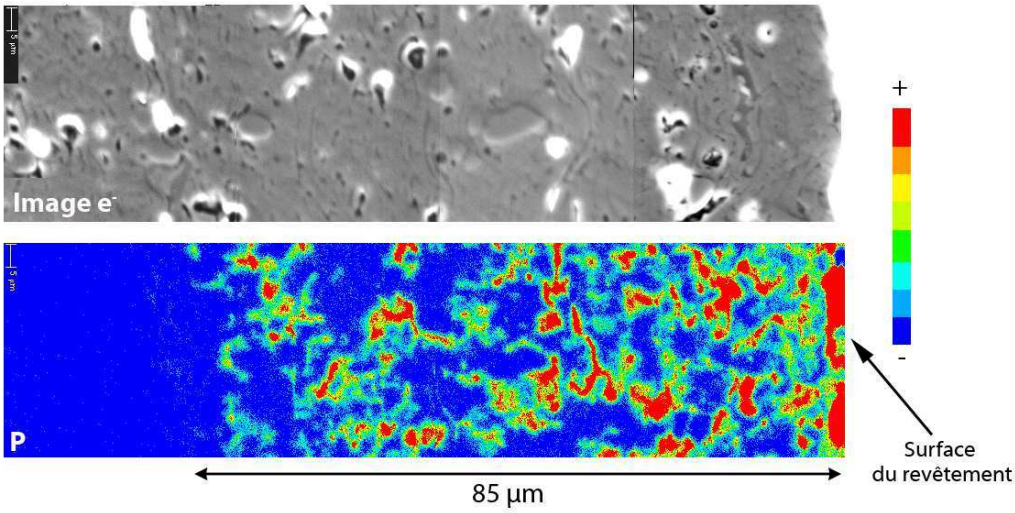


Figure III. 43 : Image X du phosphore (raie Kα) d'une section de revêtement d'alumine imprégné par phosphatation

Précipitation de céramique :

Le procédé de phosphatation consiste à transformer un mélange de précurseurs moléculaires liquides en phase solide à partir d'une réaction chimique de polymérisation. Les produits de départ sont de l'hydroxyde d'aluminium et de l'acide orthophosphorique dilués dans de l'eau distillée. Les revêtements d'alumine sont alors immergés dans cette solution pendant 1 heure puis ils subissent un traitement thermique de 1 heure à 250 °C. Il se forme alors du phosphate d'aluminium dans les porosités du dépôt. La phosphatation a été réalisée par une équipe finlandaise de l'Université de Tampere [KNU 99]. Ce traitement de phosphatation n'a pas imprégné totalement l'épaisseur des dépôts contrairement à la méthode d'imprégnation par résine classique. La cartographie du phosphore a montré l'imprégnation sur une épaisseur de 85µm (Figure III. 43). D'autre part, les essais de diffraction (Figure III. 44) ont montré la présence de la phase $Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$ après traitement.

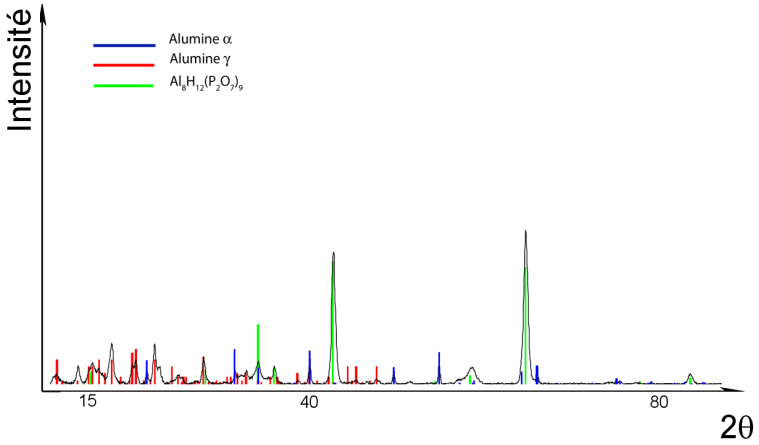


Figure III. 44 : Difractogramme d'un revêtement d'alumine imprégné par phosphatation

Conclusion :

Les techniques d'imprégnation ont produit des matériaux présentant une matrice d'alumine, une porosité remplie de résine ou de phosphate d'aluminium et une porosité non remplie (Figure III. 45). Les techniques d'analyses d'images n'ont pas permis de quantifier le taux de remplissage des pores après imprégnation.

Le post-traitement laser a permis d'élaborer des matériaux aux propriétés de surface particulières. L'analyse 2D a montré, notamment pour les traitements à 248nm, des changements de microstructure. Les perspectives de cette étude concernent l'utilisation du traitement laser sur d'autres composites tels que ceux obtenus par co-projection. En effet, l'utilisation du verre peut être une solution pour améliorer le dépôt, soit en utilisant une source excimère comme précédemment, soit une source YAG [KIE 05].

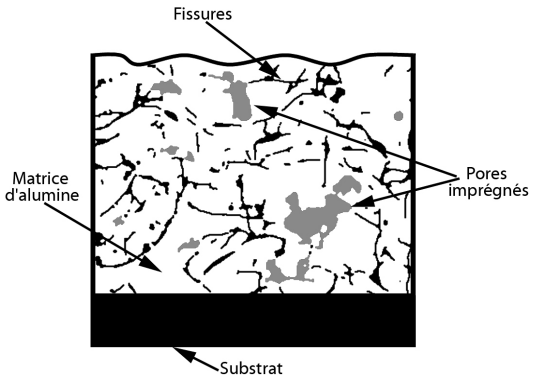


Figure III. 45 : Schéma d'un revêtement imprégné

III.1.3. Conclusion :

Cette partie montre que l'analyse 2D de la microstructure permet de différencier les matériaux en fonction de leur méthode d'élaboration. Ainsi, en fonction des taux de pores surfaciques, ou bien des taux de fissures ou encore de l'aspect 2D de la matrice, on a pu décrire un ensemble de matériaux obtenus par projection plasma:

-Des dépôts d'alumine présentant des taux de porosités différents en fonction des paramètres de projection (5,5%<Porosité<7,5%).

-Des co-dépôts contenant des particules de verre plus ou moins étalées dans une matrice d'alumine (Porosité>10%).

-Des matériaux traités par laser possédant des propriétés de surface différentes en fonction du traitement.

-Des composites dont une partie de la porosité a été remplie.

Cependant, cette méthode 2D ne décrit que partiellement les revêtements céramiques car elle nous renseigne sur l'état de la porosité dans une section de dépôt [MON 98]. De plus, le polissage induit des effets sur le matériau observé qui sont difficiles à mener et reproduire. En fonction de la pression exercée sur un échantillon obtenu par projection thermique, l'arrachement de matière peut entraîner une porosité plus élevée lorsque l'on observe les surfaces polies. De la même manière, l'orientation de la coupe peut induire des erreurs d'observation s'il existe une anisotropie dans la porosité. Enfin, les techniques d'analyses d'images elles-même peuvent générer des artefacts lors de la caractérisation des matériaux. En effet, l'acquisition et le seuillage ne sont pas reproductibles d'une image à l'autre. Tous ces procédés entrainent donc une erreur concernant l'estimation de la porosité. Cette erreur est difficilement quantifiable mais révèle la difficulté de comparer des revêtements ayant par exemple des taux de fissurations semblables. Il est donc nécessaire pour déterminer le comportement de ces matériaux de caractériser leur structure 3D. Une étude par microtomographie a été réalisée. La seconde partie de ce chapitre montre l'apport et les limites de cette méthode dans la description des revêtements.

III.2. Etude 3D de la microstructure d'un dépôt :

La microtomographie (Chapitre 1, §I.1.3.2.) est une technique d'imagerie non destructive qui permet la reconstruction d'un objet à trois dimensions à partir de sections. Les méthodes d'acquisition, à l'ESRF (« European Synchrotron Radiation Facility »), permettent d'obtenir une résolution de 0,28µm correspondant au domaine de caractérisation des revêtements céramiques obtenus par projection plasma. Cette partie rend compte des possibilités ainsi que des limites de ce procédé. Nous exposerons d'abord les résultats obtenus pour des dépôts d'alumine élaborés par projection plasma. Puis nous caractériserons les différents procédés d'élaboration cités dans la partie précédente.

III.1.2. Définition de l'analyse 3D :

L'objectif de l'analyse 3D est l'étude de la porosité dans le volume des dépôts. Cependant, il existe des différences d'acquisition selon que l'image est issue d'une observation au MEB ou bien issue de microtomographie (Figure III. 46). On remarque les limites actuelles du procédé 3D (0,28µm pour le tomographe de l'ESRF : chapitre 2, §II.2.2.) par rapport à la résolution de la microscopie à balayage (0,00735µm : chapitre2, §II.2.1.). Le seuillage des images ne nous a pas permis de définir la fissuration des dépôts même si elle est visible sur celles issues de microtomographie. Le gradient de niveau de gris autour de la fissuration y est, en effet, trop étendu. Seuls les pores ont pu être identifiés par le seuillage et caractérisés.

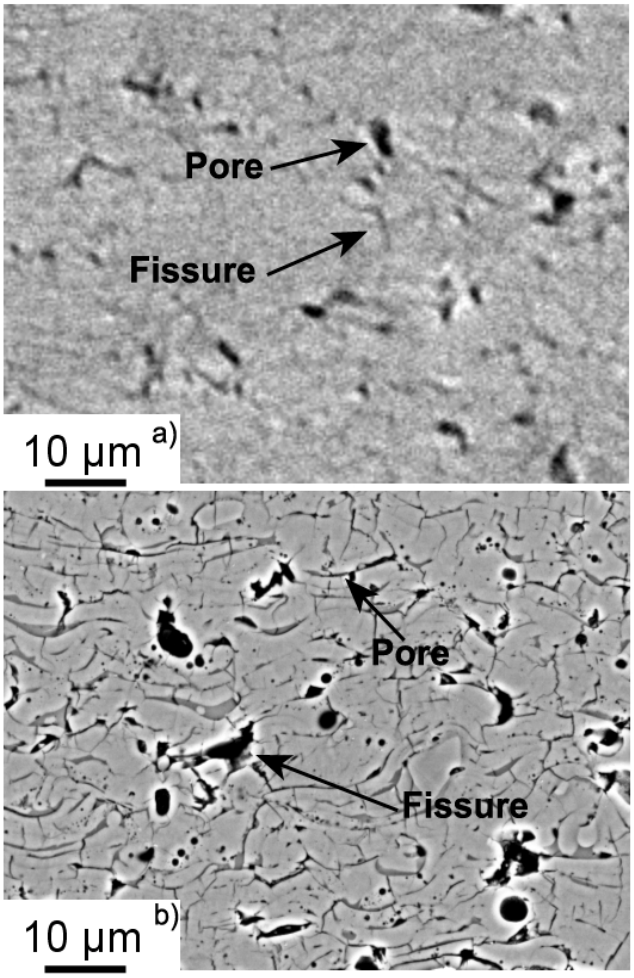


Figure III. 46 : Observation en coupe d'un revêtement d'alumine par (a) microtomographie et par (b) microscopie électronique à balayage

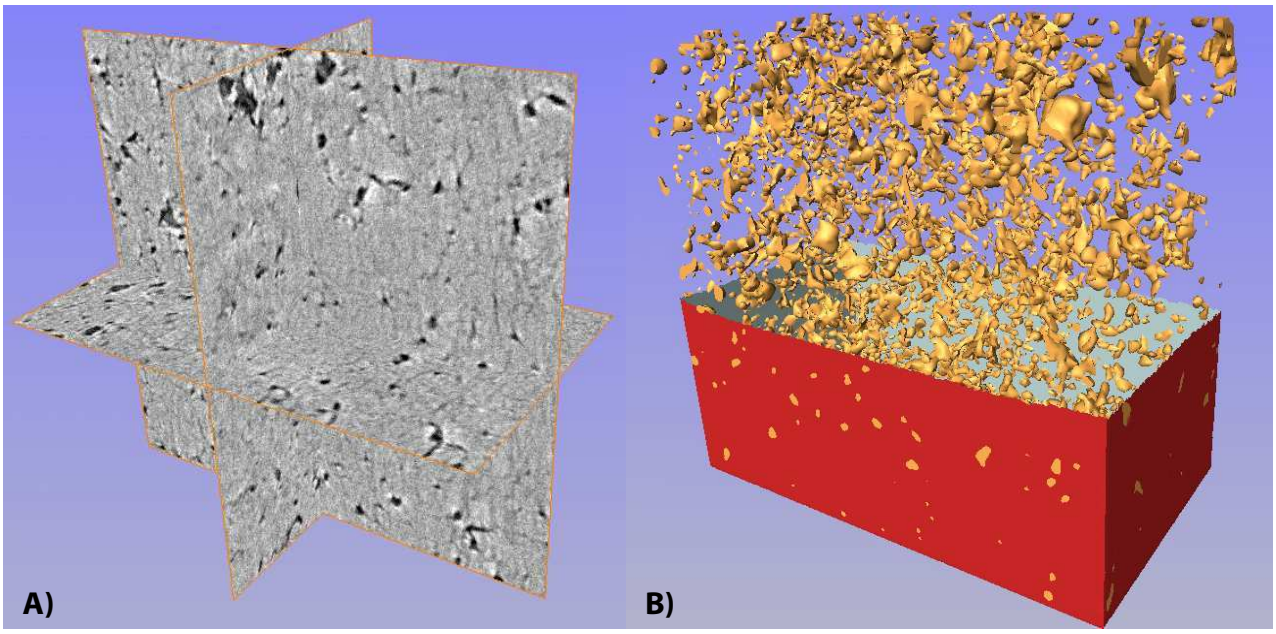


Figure III. 47: Acquisition 3D par (A) microtomographie de la microstructure d'un revêtement d'alumine et (B) simulation 3D de la porosité

Ainsi, on obtient une représentation de la morphologie des pores dans le volume du dépôt (Figure III. 47). La suite de l'étude a consisté à caractériser la forme tridimensionnelle complexe et la répartition spatiale de cette porosité dans les revêtements d'alumine. Pour cela, plusieurs critères associés à l'analyse d'images ont été mis en place :

-le volume : Il est calculé en comptant les voxels qui constituent le pore étudié.

-La distance euclidienne : L'objectif de cette mesure est de décrire la proximité entre les pores dans la matrice d'alumine. Elle est définie par :

$$d_e[(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)] = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \qquad \text{Eq. III 1}$$

-la covariance [MOR 06] (Annexe 1) : Elle rend compte de la dispersion volumique des pores dans l'alumine. Elle est utilisée pour caractériser l'isotropie du matériau. La covariance correspond en analyse d'images à l'étude de la corrélation d'une image avec elle-même déplacée d'un certain pas dans une direction donnée. Elle permet également de déterminer des tailles caractéristiques d'images définissant le matériau.

-Paramètres fondés sur la matrice d'inertie : des données obtenues à partir du calcul de la matrice d'inertie des pores, apportent des connaissances sur leur orientation dans l'espace et également sur leur forme par l'étude de la distribution des masses. Cette méthode a été développée par E. Parra-Denis [PAR 07] pour la caractérisation des intermétalliques dans les alliages d'aluminium. Dans cette étude, elle a été appliquée à la porosité dans les revêtements. Nous allons donc rappeler les caractéristiques de cette approche. Un pore est représenté par un ensemble de voxels après le traitement par analyse d'image du volume obtenu par microtomographie (Chapitre 2, §II.2.3.). Si l'on applique la mécanique du solide à cet ensemble, on peut supposer que chaque voxel correspond au volume élémentaire de masse m égale à 1. La matrice d'inertie d'une particule est alors définie par la matrice d'équation :

$$[J_o]_{(i,j,k)} = \begin{pmatrix} I_{ox} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{oy} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{oz} \end{pmatrix} \text{ avec } \begin{matrix} I_{xy} = \sum m_i(x_i.y_i) \\ I_{xz} = \sum m_i(x_i.z_i) \\ I_{yz} = \sum m_i(y_i.z_i) \end{matrix} \text{ et } \begin{matrix} I_{ox} = \sum m_i(y_i^2 + z_i^2) \\ I_{oy} = \sum m_i(x_i^2 + z_i^2) \\ I_{oz} = \sum m_i(y_i^2 + x_i^2) \end{matrix} \qquad \text{Eq. III 2}$$

ou x_i, y_i et z_i correspondent aux coordonnées des voxels dans le repère $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ centré au centre d'inertie de la particule et d'axes parallèles aux axes de l'image. On appelle produit d'inertie les éléments non diagonaux et moments d'inertie les éléments diagonaux. La matrice d'inertie étant réelle et symétrique, on montre en mathématique qu'il est toujours possible de trouver trois directions perpendiculaires, de vecteurs directeurs $(\vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3})$, telles que :

$$[J_o]_{(e_1, e_2, é_3)} = \begin{pmatrix} I_1 & & \\ & I_2 & \\ & & I_3 \end{pmatrix} \qquad \text{Eq. III 3}$$

Le repère $(O, \vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3})$ est appelé repère principal d'inertie. Les trois axes passant par O et respectivement parallèles à $\vec{e_1}$, $\vec{e_2}$ et $\vec{e_3}$ sont appelés axes principaux d'inertie. Leur composante par rapport à la base de départ est obtenue par la matrice de passage [P] :

$$[P] = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{21} & P_{31} \\ P_{12} & P_{22} & P_{32} \\ P_{13} & P_{23} & P_{33} \end{pmatrix} \qquad \text{Eq. III 4}$$

On obtient donc une matrice appelée matrice principale d'inertie dont les termes diagonaux I_1, I_2 et I_3 sont appelés moments principaux d'inertie. Cette matrice donne des informations concernant l'orientation des pores par rapport au repère de l'image et les caractéristiques de forme par rapport à sa distribution de masse :

-Orientation des pores dans la matrice d'alumine :

Les matrices $[J_o]$ et [P] permettent de définir une orientation moyenne des pores. En effet, l'axe principal d'inertie d'un pore correspond à l'axe dont la valeur numérique du moment principal est la plus élevée. De plus, l'orientation de l'axe principal d'inertie dans le repère du revêtement peut être définie à partir de la matrice de passage [P]. Cette matrice décrit le passage du repère global du matériau au repère local du pore par 3 rotations. Ces rotations en mécanique du solide sont définies par les angles d'Euler. Ensuite, une projection stéréographique a permis de caractériser la texture de l'axe principal d'inertie sur le plan parallèle ou perpendiculaire à la direction de projection du procédé. Les textures obtenues sur ces représentations ont alors décrit l'orientation des pores dans la matrice d'alumine.

-Paramètre de distribution de masse :

La valeur maximale des moments principaux d'inertie a permis de décrire l'orientation de la porosité. L'ensemble des moments définit aussi la forme des pores. E. Parra-Denis [PAR 07] a décrit une méthode originale pour caractériser la morphologie d'une particule : sphérique, cylindrique, filaire et plane. On peut déjà affirmer, que si les trois valeurs propres de la matrice sont égales, la distribution de la masse est isotrope et le système étudié est sphérique. Si deux valeurs propres sont égales, alors la distribution de la masse est cylindrique. Enfin, si les trois valeurs sont différentes, aucune hypothèse n'est valide. Lorsque l'on normalise les valeurs propres des axes principaux, on obtient des paramètres de forme originaux indépendants du volume de l'objet :

$$\lambda i = \frac{I_i}{I_1 + I_2 + I_3} \quad \text{avec } i=1,2,3 \qquad \text{Eq. III 5}$$

A partir de la définition des moments d'inertie, on décrit les propriétés des moments d'inertie normalisés :

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1 \qquad \text{Eq. III 6}$$

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \qquad \text{Eq. III 7}$$

$$\forall i, \lambda_i \leq \frac{1}{2} \qquad \text{Eq. III 8}$$

$$\lambda_2 \geq \frac{1}{2}(1 - \lambda_1) \qquad \text{Eq. III 9}$$

Il est possible à partir de ces équations et de ces inégalités de tracer la représentation des moments d'inertie normalisée dans le plan λ_1, λ_2. On reconnaît alors une zone triangulaire permise qui donne les informations sur la forme des pores dans la matrice d'alumine (Figure III. 48). A l'intérieur du triangle, la forme des objets varie continûment. Le long des arêtes les formes sont définies par des ellipsoïdes oblates et des ellipsoïdes prolates (allongés).

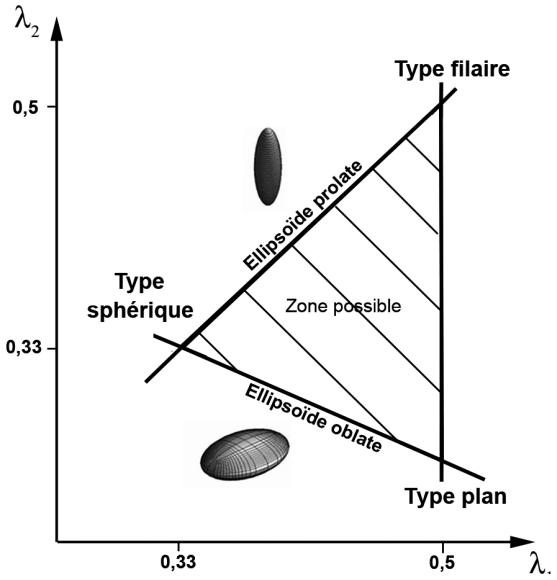


Figure III. 48 : Représentation de la morphologie des pores dans le plan $\lambda_1\lambda_2$

III.2.2. Influence des conditions d'élaboration sur les microstructures 3D :

III.2.2.1. Evolution de la microstructure 3D de dépôt d'alumine en fonction des conditions de projection :

Pour les revêtements d'alumine, seules les conditions de projection A, D et F ont été caractérisées par microtomographie. On obtient respectivement pour ces dépôts, des porosités de 2,4%, 2,8% et 3% (Figure III. 49 et III.50). Lorsque l'on compare ces résultats à ceux de l'analyse 2D, on remarque que les résultats par microtomographie définissent des matériaux plus denses. Ces différences s'expliquent par la prise en compte dans l'analyse 2D de la porosité fine alors que l'analyse 3D est limitée par sa résolution et par les techniques d'analyse d'image. Ainsi, les contours des pores sont moins bien définis avec la microtomographie (Figure III. 46). Cependant, les microstructures se distinguent par la densité volumique de pores. En effet, le matériau A présente la microstructure dont la densité volumique est la plus élevée alors qu'il est le moins poreux. Il présente donc une microstructure dont les pores sont petits mais plus nombreux par rapport aux

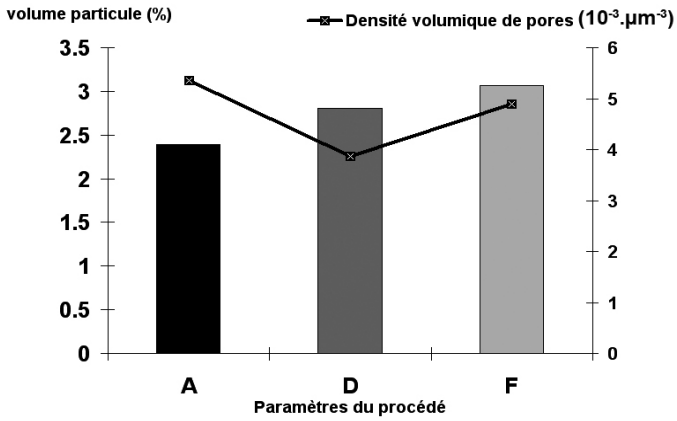


Figure III. 49 : Porosité 3D et densité volumique 3D de pores pour les revêtements d'alumine A, D et F

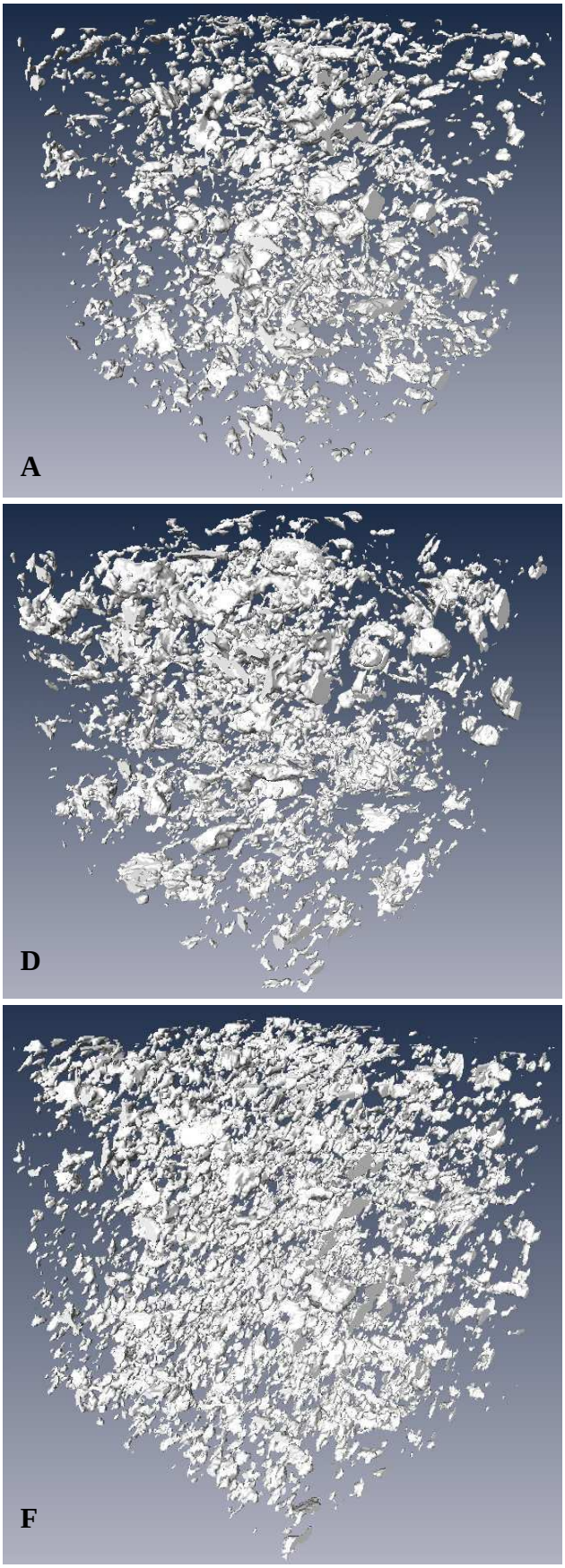


Figure III. 50 : Images issues de microtomographie de la porosité 3D d'un volume de 70x70x70µm³ pour les revêtements d'alumine A, D et F

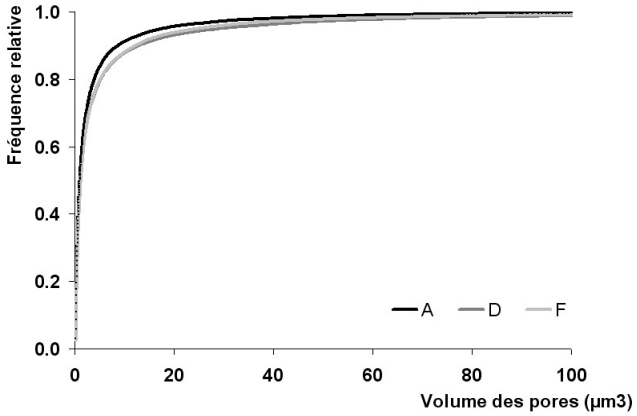
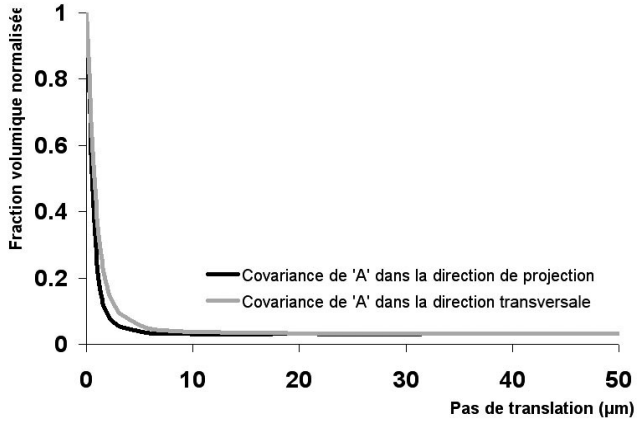
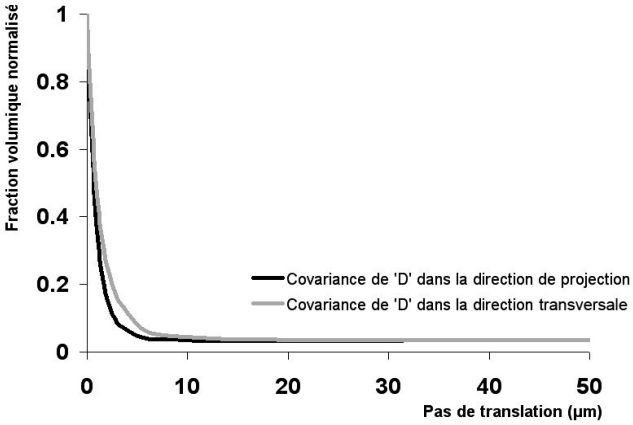


Figure III. 51 : Distribution de la porosité 3D dans les revêtements d'alumine A, D et F





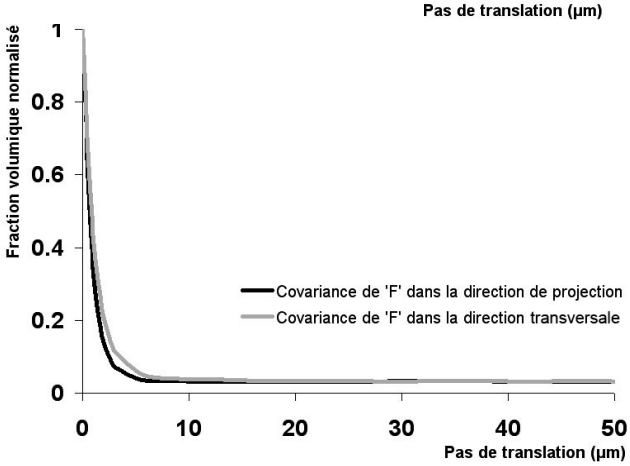


Figure III. 52 : Etude de la covariance des images issues de l'analyse par microtomographie des revêtements A, D et F

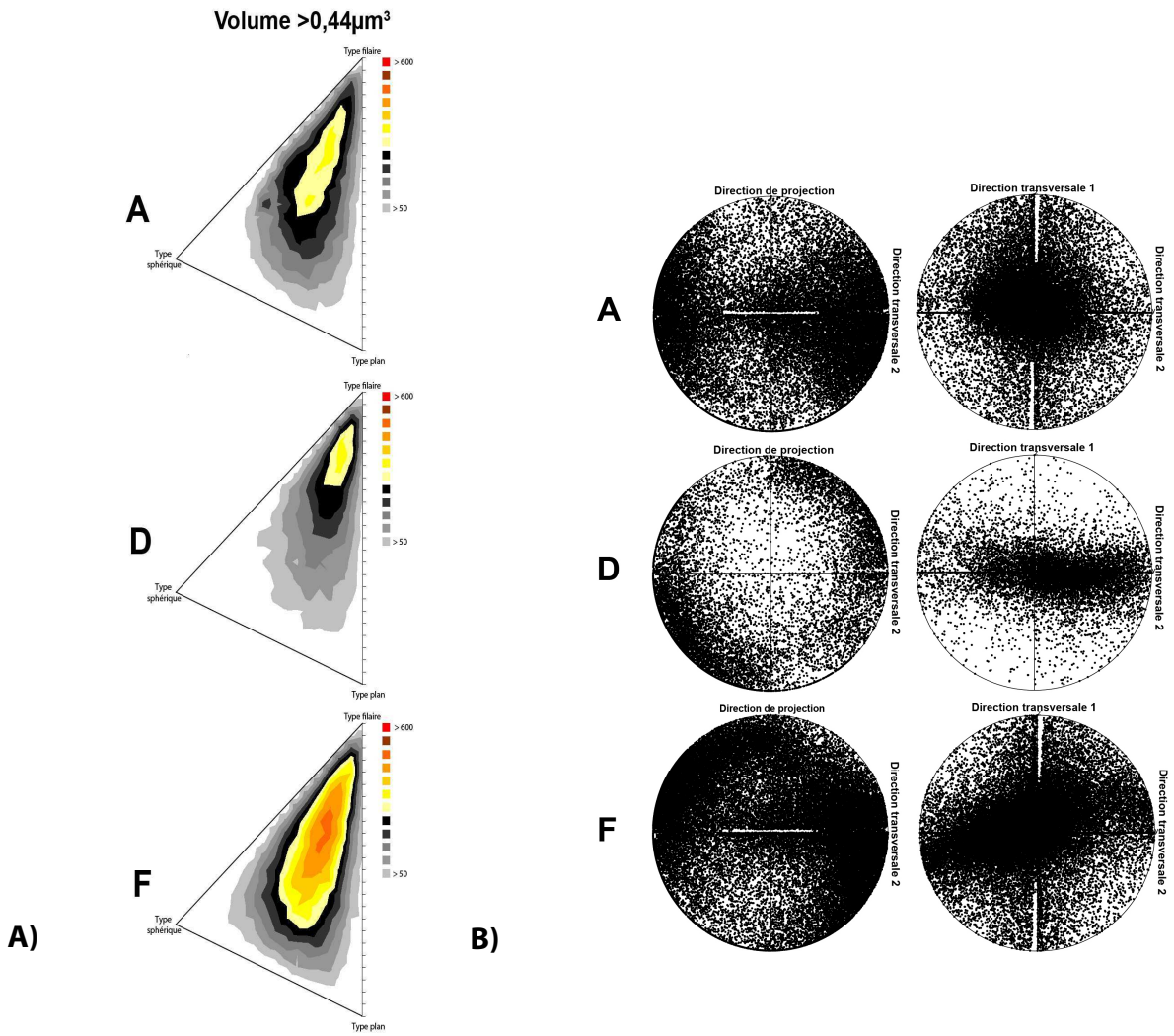


Figure III. 53 : (A) Morphologie et (B) représentation stéréologique de l'orientation des pores 3D des revêtements A, D et F en fonction des paramètres de la matrice d'inertie

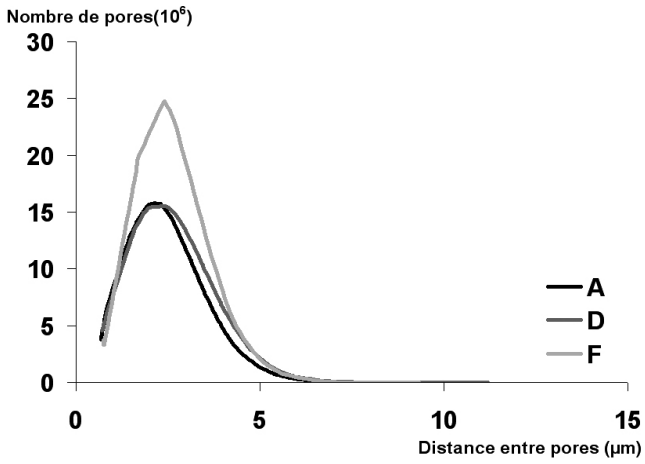


Figure III. 54 : Distance moyenne entre les pores 3D pour les revêtement A,D et F

microstructures D et F (Figure III. 49). Cette information est confirmée lorsque l'on définit la répartition des pores dans la matrice d'alumine (Figure III. 51). On remarque que la courbe du matériau A est au dessus de celle des autres matériaux ce qui confirme des pores plus petits pour cette microstructure. De plus, on note que 95% des pores présentent un volume inférieur à 40µm³ dans les revêtements d'alumine. D'autre part, l'étude de la covariance pour ces microstructures montre que la distribution des pores dans la matrice d'alumine n'est pas isotrope. En effet, les courbes de covariance dans la direction de projection et la direction transversale ne se superposent pas (Figure III. 52). De plus, la covariance donne une information sur l'échelle caractéristique des matériaux (Annexe 1). Elle diminue jusqu'à atteindre un palier. La valeur du pas de translation correspondant à ce palier représente la taille moyenne des pores. On obtient des valeurs d'environ 7µm pour les trois revêtements d'alumine et pour la direction de projection et sa transversale. L'étude des paramètres de masse des pores permet de définir la forme et l'orientation des pores dans la matrice d'alumine (Figure III. 53). Les pores dans les revêtements d'alumine s'apparentent à des formes plutôt filaires et complexes. (Figure III. 48 et III. 52A). L'orientation de cette porosité est donnée par les figures de pôle de l'axe principal d'inertie (Figure III. 53B). On note alors l'orientation parallèle des pores à la direction de projection. Cette information s'oppose aux tendances observées sur la coupe 2D des dépôts d'alumine. Enfin, nous avons déterminé la distance moyenne entre les pores. On observe pour les trois conditions de projection, une distance moyenne de 2,5µm environ (Figure III. 54).

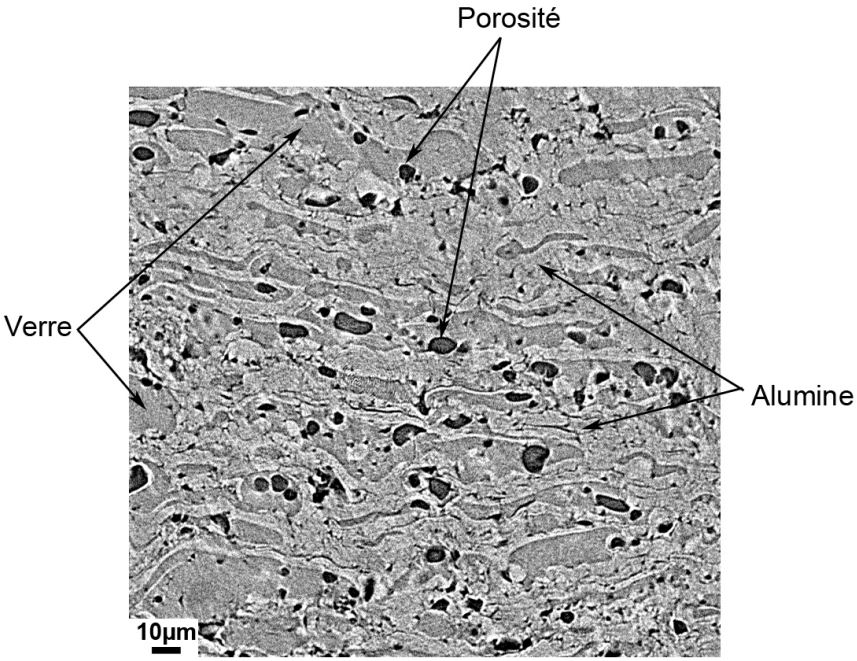


Figure III. 55 : Coupe d'un revêtement d'alumine-verre obtenu par microtomographie

III.2.2.2. Evolution de la microstructure 3D de dépôt d'alumine-verre en fonction des conditions de co-projection :

Les co-dépôts présentent une porosité mais également une matrice contenant du verre et de l'alumine. Les techniques d'analyses d'images utilisées dans cette étude n'ont pas permis de différencier le verre de l'alumine. En effet, même si il est possible d'identifier les deux matériaux sur les images (Figure III. 55), le gradient de gris est trop étendu pour distinguer les deux matériaux. Contrairement à l'analyse 2D où nous

avons comparé l'état des particules de verre dans des composites issus de différentes conditions de projection, nous avons préféré étudier l'état de la porosité 3D d'un composite (condition G, Tableau III. 2) ayant subi deux traitements thermiques. L'objectif du traitement thermique a été d'utiliser le verre pour modifier l'état de la porosité. En effet, deux températures présentent un intérêt pour le traitement des composites à base de verre : la température de recuit (550°C) avec laquelle il est possible d'éliminer les contraintes résiduelles présentes dans le verre et la température de ramollissement (750°C) où le verre s'écoule sous son propre poids. Les essais de traitements thermiques préliminaires ont montré qu'il était impossible de traiter les revêtements dans un four à des températures supérieures à 600°C. En effet, la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat en acier inoxydable et du revêtement composite ont provoqué l'éclatement des échantillons lors du traitement thermique à 750°C. C'est pourquoi nous avons choisi deux traitements thermiques :

-TT1 : Traitement du revêtement à l'aide d'une plaque en acier (10 mm d'épaisseur) chauffée à 750°C et déposée sur la surface du dépôt à l'air libre.

-TT2 : Traitement thermique des revêtements dans un four à 600°C pendant 5 heures puis refroidissement à une vitesse de 1°C.min^{-1}.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons décrire l'état de la porosité 3D de ces co-dépôts. Nous comparerons le revêtement brut de projection G aux dépôts ayant subi les post-traitements thermiques TT1 et TT2.

Tout d'abord, on remarque comme pour l'analyse 2D que les co-dépôts présentent une porosité plus importante que les revêtements d'alumine. En effet, la porosité 3D des co-dépôts (6,5%) est le double de la porosité des revêtements d'alumine (Figure III. 56). On montre aussi que les deux traitements thermiques ont modifié l'état de la porosité. Les post-traitements ont abaissé la porosité 3D respectivement à 5.5% et 3,5% pour le traitement TT1 et le TT2 (Figure III. 59). Pour le traitement TT1, nous nous sommes limités à une étude globale de la porosité, mais il faudrait compléter cette analyse par une étude sur l'épaisseur du revêtement pour caractériser une possible diffusion de la température lors du traitement thermique de surface. D'autre part, 95% des pores des co-dépôts ont un volume inférieur à 50µm^3 (Figure III. 58). Ces pores peuvent atteindre des volumes de 12.10^{3}µm^3. Les deux traitements thermiques ont diminué la taille maximale des pores par rapport à l'état initial. D'autre part, la définition de la covariance des images des co-dépôts montre

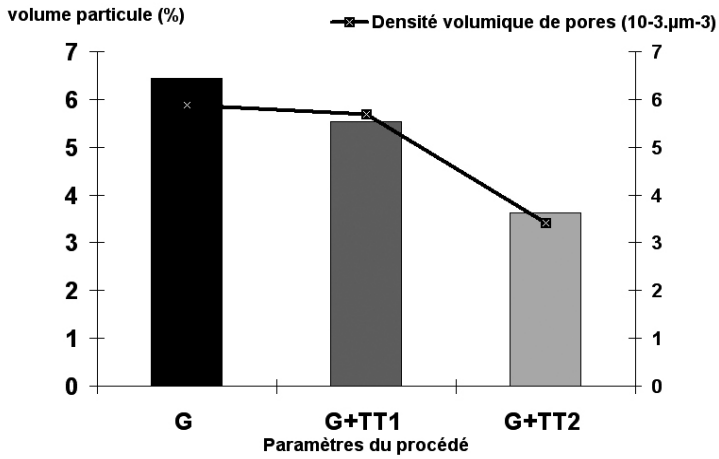


Figure III. 56 : Porosité 3D et densité volumique de pores pour les co-dépôts G, G+TT1 et G+TT2

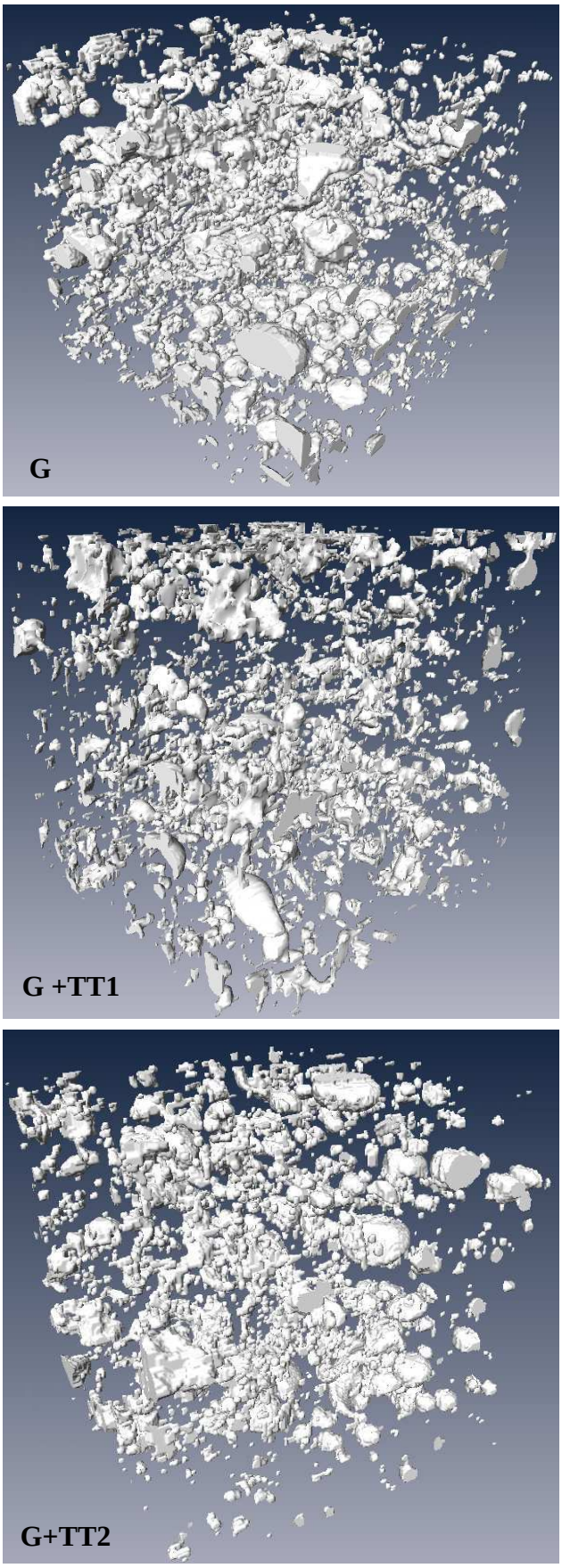


Figure III. 57 : Images issues de microtomographie de la porosité 3D d'un volume de 70µm³ pour les revêtements d'alumine-verre G, G+TT1 et G+TT2

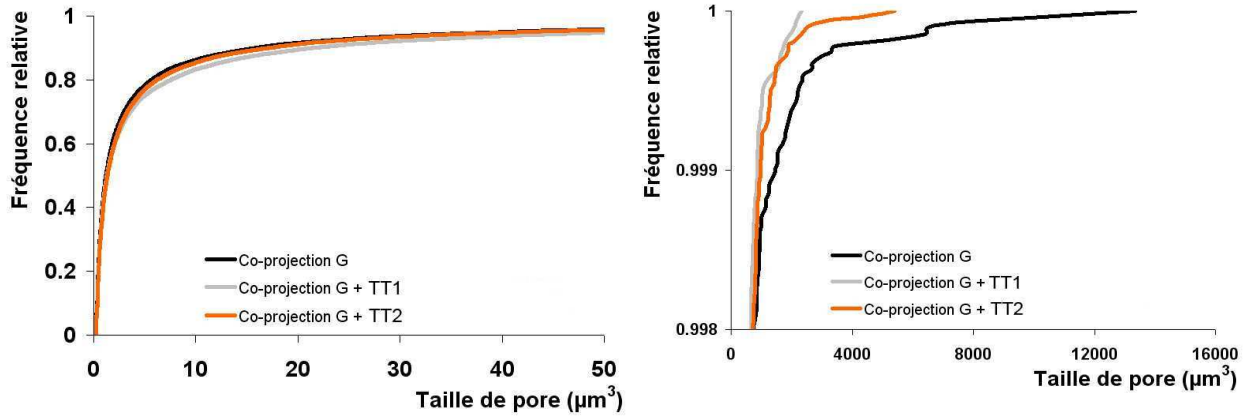


Figure III. 58 : Distribution de la porosité 3D dans les co-dépôts G, G+TT1 et G+TT2

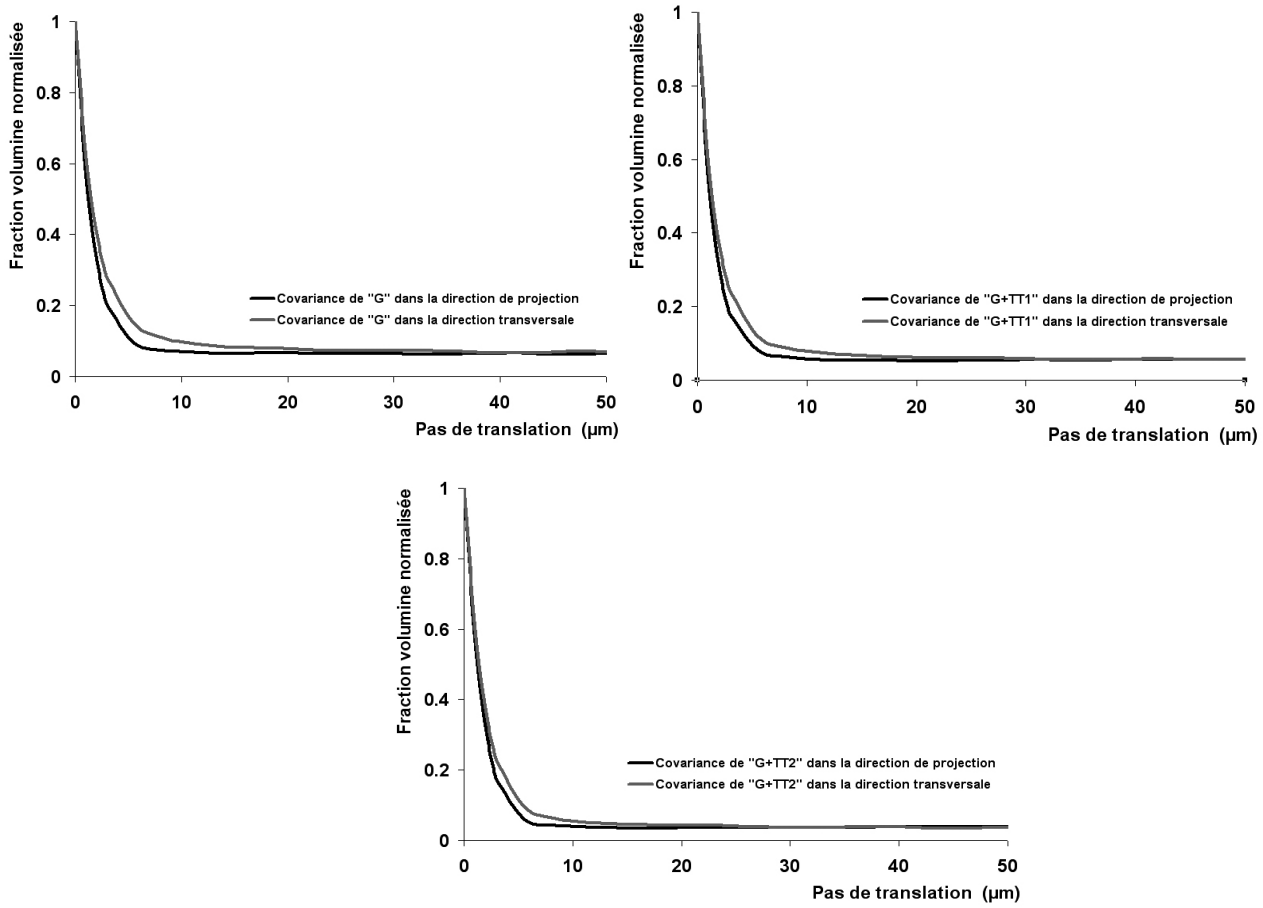


Figure III. 59 : Etude de la covariance des images issue de microtomographie pour les matériaux G, G+TT1 et G+TT2

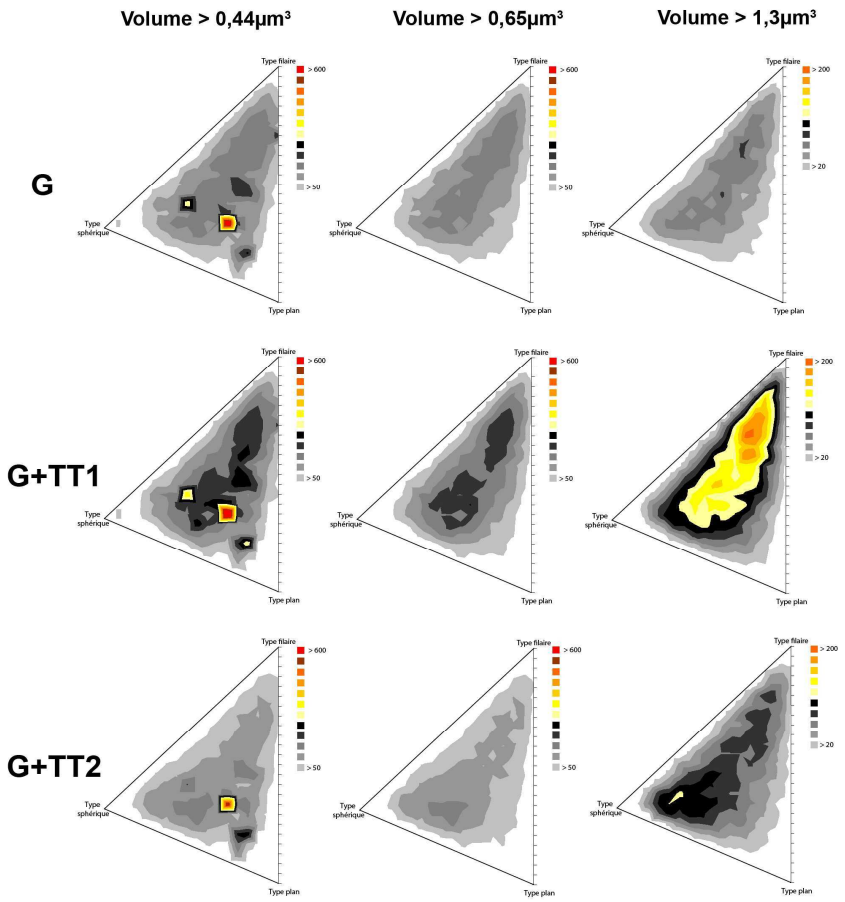


Figure III. 60 : Morphologie en fonction des paramètres de masse des matériaux pour différents volumes des pores G, G+TT1 et G+TT2

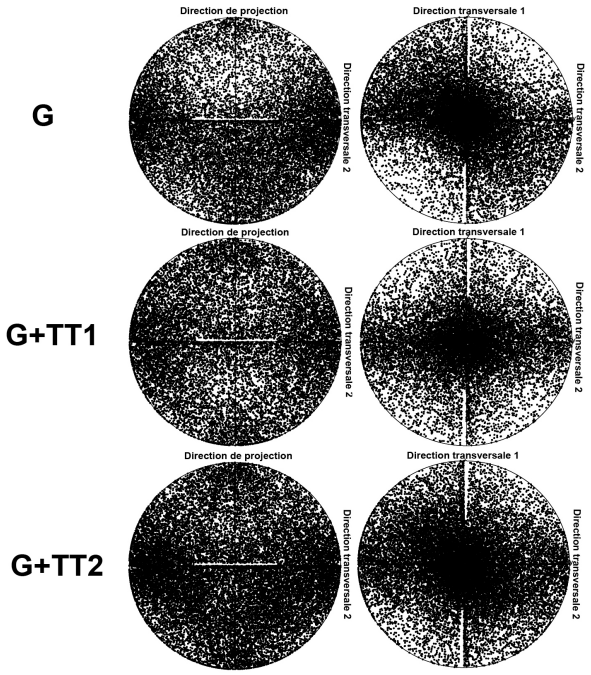


Figure III. 61 : Représentation stéréologique de l'orientation des pores 3D des revêtements G, G+TT1 et G+TT2 en fonction des paramètres de la matrice d'inertie

comme pour les dépôts d'alumine une anisotropie de la porosité. De plus, la taille moyenne des pores est de 20µm pour les co-dépôts (Figure III. 59). Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour les dépôts d'alumine. Enfin, les caractéristiques de la distribution de masse pour ces co-dépôts montrent l'influence des traitements thermiques sur la morphologie des pores. Même si il est difficile de comparer les pores des co-dépôts à des formes simples, les pores dont le volume est supérieur à 1,3µm^3 présenteraient plutôt des formes sphériques ou filaires (Figure III. 60). Ces schémas montrent aussi les changements apportés par les traitements thermiques. Ainsi, les pores supérieurs à 1,3µm^3 se rapprocheraient d'une forme sphérique après le traitement TT2. Enfin, comme pour les revêtements d'alumine, les pores dans les co-dépôts sont orientés parallèlement à la direction de projection et les traitements thermiques n'ont pas eu d'effet sur cette orientation (Figure III. 61). Enfin, on montre que la distance moyenne entre les pores dans ces matériaux a évolué lors des traitements thermiques. Ainsi, elle est passée de 2,5µm pour les conditions de projection G à 4,5µm pour le traitement thermique TT2 (Figure III. 62).

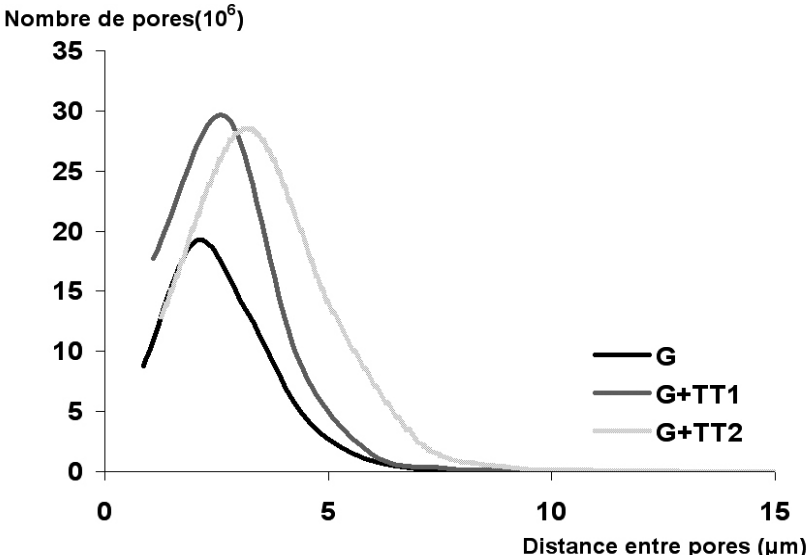


Figure III. 62 : Distance moyenne entre les pores 3D pour les revêtements G, G+TT1 et G+TT2

III.2.2.3. Evolution de la microstructure 3D de dépôt d'alumine après post-traitement par laser à excimère:

Nous avons cherché, avec l'analyse 3D, à définir la rugosité de surface des différentes microstructures obtenues par post-traitement laser. L'analyse 2D a permis de choisir pour 248nm et 500 tirs, les traitements à 2, 4 et 8J.cm^{-2}. L'observation des surfaces (Figure III. 63) par microtomographie montre la complexité de la rugosité pour 2J .cm^{-2} où le matériau a subi lors du traitement laser des effets de puits avec la formation de crevasses. De plus, on observe pour 4J.cm^{-2} des crevasses qui n'ont pas été décelées par l'analyse 2D. Enfin, pour 8J.cm^{-2}, l'analyse 3D met en évidence les trous dus au phénomène de dégazage. Pour cette fluence, nous avons limité l'analyse de la porosité aux 10µm affectés par le traitement laser. Les paramètres de masse n'ont pas montré de différences par rapport à l'orientation et à la morphologie des pores. Cependant, la comparaison des distributions de particules dans cette épaisseur révèle un changement par rapport à l'état initial de la microstructure (Figure III. 64). En effet, la courbe de distribution des pores apparaît au dessus de la

courbe du matériau initial. Le traitement laser a donc diminué la taille moyenne des pores dans l'épaisseur affectée. Environ 95% des pores ont un volume inférieur à 10µm³.

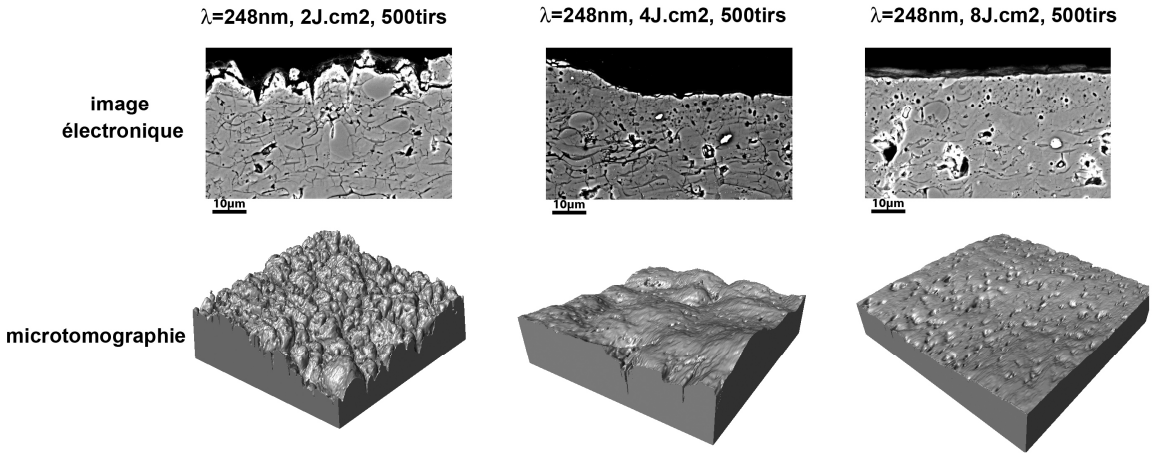


Figure III. 63 : Analyse 2D en coupe et 3D de la surface de revêtement d'alumine après un post-traitement laser à 248nm

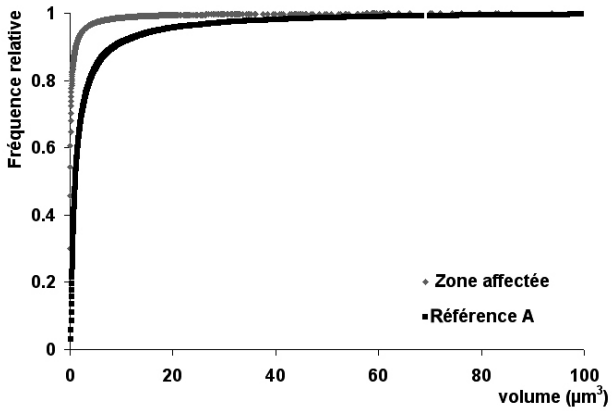


Figure III. 64 : Distribution des pores 3D dans la zone affecté par un traitement laser à excimère (248nm, 500tirs, 8J.cm²)

III.2.2.4. Conclusion :

L'analyse 3D appliquée aux revêtements issus de projection plasma a permis de caractériser les pores. La résolution actuelle et les techniques d'analyse d'images associées n'ont pas permis de correctement caractériser les fissures dans les dépôts céramiques. Cette méthode a donné des indications concernant la répartition, la forme et l'orientation des pores dans la matrice en fonction des conditions d'élaboration des dépôts. L'étude a montré l'orientation parallèle à la direction de projection et la morphologie plutôt filaire des pores dans les revêtements d'alumine. De plus, on a mis en évidence les changements de morphologie et de répartition des pores dans une matrice d'alumine-verre ayant subi des traitements thermiques. Enfin, la microtomographie a été utilisée pour l'étude de la surface des revêtements traités par laser à excimère et a confirmé le changement d'état de la porosité dans la couche affectée lors des traitements à 8J.cm^{-2}.

III.2.3. Conclusion :

L'analyse 2D a permis de décrire finement la microstructure des revêtements céramiques. Elle a différencié les matériaux en fonction de leur élaboration. Ainsi, en fonction du taux surfacique de pores, ou du taux de fissures ou encore de la caractérisation de la matrice, on a pu décrire un ensemble de matériaux obtenus par projection plasma. Cependant, cette méthode 2D ne décrit que partiellement les revêtements céramiques car elle nous renseigne uniquement sur l'état de la porosité dans une section de dépôt. De plus, le polissage induit des effets sur le matériau observé qui sont difficile à maîtriser. En fonction de la pression exercée sur un échantillon obtenu par projection thermique, l'arrachement de matière peut entraîner une porosité plus importante lorsque l'on observe les surfaces polies. De la même manière, l'orientation de la coupe peut induire des erreurs d'observation s'il existe une anisotropie dans la porosité.

L'étude 3D nous a renseigné seulement sur les pores des revêtements céramiques. Cette technique a décrit l'orientation et la morphologie des pores dans la matrice, ce qui n'était pas possible avec l'analyse 2D. Il serait nécessaire de poursuivre cette analyse 3D en améliorant l'acquisition des images par microtomographie en augmentant par exemple le temps d'acquisition et le nombre de prises de vue. De plus, d'autres techniques d'analyse d'images sont possibles, il faudrait mener une étude pour différencier les particules de verre et d'alumine dans les co-dépôts. Cette caractérisation permettrait de mieux comprendre l'étalement et l'empilement des particules.

Enfin, les deux études ont montré leurs limites et leurs avantages. Toutes ces informations sont complémentaires et ont permis de mettre en place une simulation des propriétés mécaniques et électriques des revêtements céramiques basée sur la microstructure.

Chapitre 4

Simulation des propriétés mécaniques et électriques des revêtements:

Les analyses 2D et 3D de la microstructure des dépôts d'alumine ont donné, en fonction des paramètres d'élaboration, des informations sur la répartition de la porosité et la constitution de la matrice. Cependant, les deux méthodes ont montré leurs limites pour décrire la connexion entre les défauts. Or, ce réseau complexe influence les propriétés des revêtements. Pour le définir, une caractérisation électrique des différentes interfaces présentes dans les dépôts a été mise en place. Cette première simulation consiste à mesurer l'impédance en milieu liquide d'une électrode constituée d'un revêtement [ZHA 05]. Ensuite, une simulation par éléments finis de la microstructure a permis de décrire le rôle de chaque constituant sur le comportement mécanique et diélectrique des dépôts d'alumine.

IV.1. Simulation électrique des revêtements d'alumine par la mesure de spectroscopie d'impédance en milieu liquide :

IV.1.1. Définition de la mesure d'impédance :

La spectroscopie d'impédance en milieu liquide est une méthode qui consiste à appliquer un potentiel sinusoïdal $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ à une fréquence ω entre une électrode de travail, ici un revêtement, et une grille de platine dans un milieu liquide (Figure IV. 1) [KED 94, JIA 97, COT 99] (Chapitre 1, §I.1.3.1.). La mesure du courant $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ qui en résulte pour différentes fréquences permet de déterminer le spectre de l'impédance du système : $Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)}$.

Les caractéristiques électrochimiques de la cellule sont alors déterminées par l'analyse du spectre. L'impédance électrochimique Z(ω) est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires (|Z|, ϕ), soit en coordonnées cartésiennes ($-Z_{Im}$, Z_{Re}) suivant les équations ci-dessous :

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi} = Z_{Re} + jZ_{Im} \qquad \text{Eq.IV 1}$$

$$|Z|^2 = Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2 \qquad \text{Eq.IV 2}$$

$$\phi = Arc\tan\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) \qquad \text{Eq.IV 3}$$

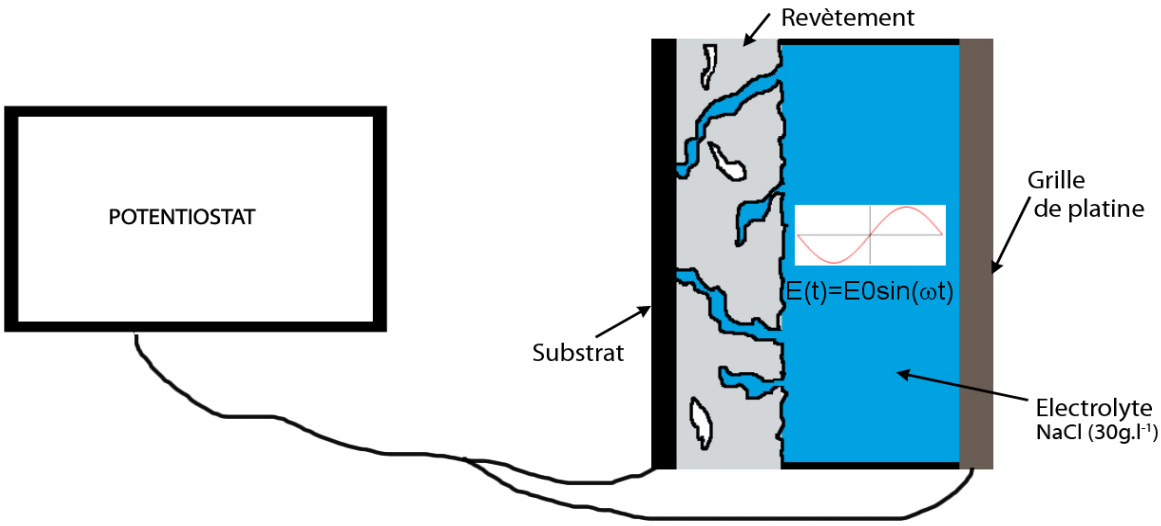


Figure IV. 1 : Définition de la mesure de spectroscopie d'impédance en milieu liquide

Le diagramme de Nyquist représente dans le plan complexe Z_{Im} en fonction de Z_{Re}, chaque point correspondant à une fréquence donnée. Le diagramme de Bode représente le module |Z| et le déphasage ϕ en fonction de la fréquence. Le spectre d'impédance rend compte des réactions qui se déroulent entre l'électrolyte et le matériau. Ces réactions définissent alors des interfaces électrochimiques où se déroulent, par

exemple, des phénomènes de corrosion (Chapitre 1, §I.1.3.1.). La simulation de ce comportement permet de réaliser un schéma électrique équivalent au spectre d'impédance mesuré expérimentalement en accord avec la microstructure de l'électrode [LIU 03]. Il est constitué de composants élémentaires tels que résistances, capacités… Pour toutes les fréquences, ce circuit simulé aura les mêmes réponses que le spectre issu de la mesure expérimentale. Les informations sur les interfaces électrochimiques pourront être déterminées par une bonne interprétation du schéma électrique équivalent. Dans notre cas, nous avons recherché les phénomènes électrochimiques donnant des informations sur l'interconnexion des porosités. Nous avons donc volontairement activé la corrosion en fond de pore pour identifier correctement la microstructure des dépôts au travers de la mesure d'impédance.

IV.1.2. Circuit électrique équivalent :

IV.1.2.1. Circuit électrique équivalent pour un revêtement d'alumine :

Les figures IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5 montrent le spectre d'impédance d'un revêtement d'alumine dans les diagrammes de Nyquist et de Bode pour des fréquences comprises entre 0,025Hz et 13MHz. (Chapitre 2, §II.3.3.) A partir de ce spectre d'impédance et de la morphologie du dépôt, un circuit électrique équivalent a été proposé (Figure IV. 6) [BEA 03, JAY 04, SAE 05]. Ce circuit, qui est constitué de composants électriques élémentaires reproduit, à toutes les fréquences, la même réponse que le système expérimental. Les caractéristiques électrochimiques peuvent alors être identifiées par une bonne interprétation des variables du circuit électrique équivalent. Chaque interface électrochimique, présente dans le système, est caractérisée par un circuit RC parallèle. Ce circuit RC est caractérisé par une constante de temps $\tau = RC$ représentée dans le diagramme de Nyquist par un demi-cercle et par un pic dans le diagramme de Bode. L'expression de l'impédance de ce type de circuit est la suivante [JAY 04]:

$$Z(\omega) = \frac{R - j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \qquad \text{Eq. 4}$$

La réponse en fréquence d'un dépôt d'alumine a révélé trois constantes de temps entre 0,025Hz et 13MHz . Le circuit électrique qui a été proposé pour décrire les différentes interfaces électrochimiques d'un revêtement exposé à une solution à travers les porosités a été le suivant : l'électrolyte est représentée par la résistance Re en série avec un premier circuit comprenant une capacité Cc décrivant le comportement diélectrique de la céramique observé à haute fréquence ($5Hz<\omega<13MHz$) en parallèle avec une composante Rep simulant la résistance de l'électrolyte dans la porosité ouverte. La capacité Cc peut être exprimée de la manière suivante :

$$C_c = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{e} \qquad \text{Eq. 5}$$

avec « ε_0 » la permittivité diélectrique du vide, « ε » la permittivité de la céramique, « A » la surface de l'échantillon exposée à l'électrolyte et « e » l'épaisseur de la céramique

En fait, on considère que l'ensemble du courant I(t) à basse fréquence atteint le fond des pores à travers la solution. Les pores sont inactifs, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune réaction électrochimique sur les parois de la porosité du revêtement [SAE 05]. La résistance Rep de la solution dans la porosité est en série avec une impédance de corrosion Zcorr. Celle-ci représente les réactions de surface entre l'électrolyte et le substrat [LIU 03].

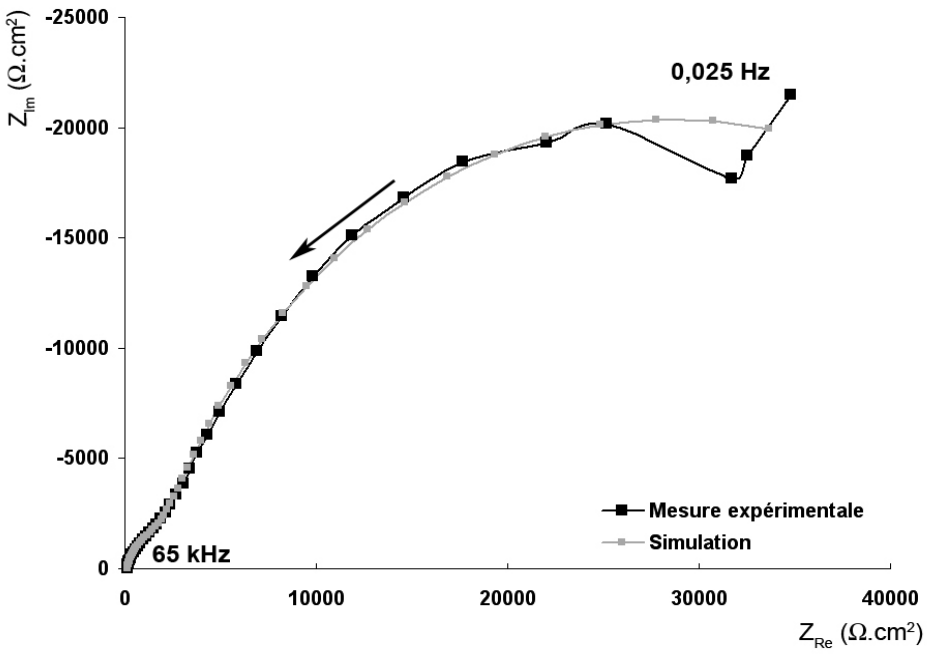


Figure IV. 2 : Diagramme de Nyquist d'un revêtement d'alumine pour une fréquence variant de 0,025Hz à 65KHz

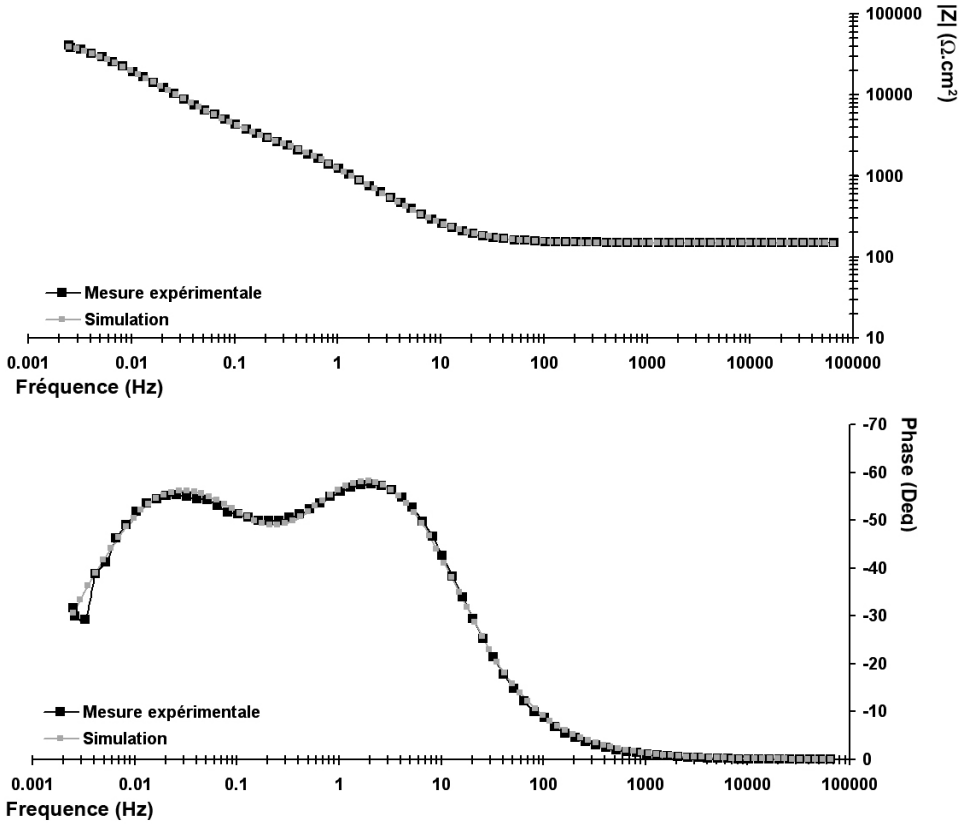


Figure IV. 3 : Diagramme de Bode d'un revêtement d'alumine pour une fréquence variant de 0,025Hz à 65KHz

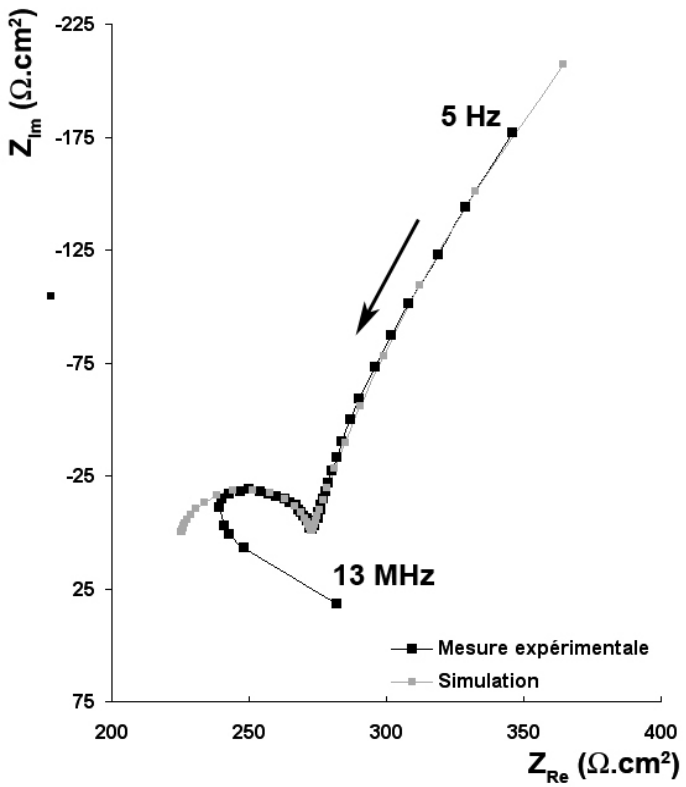


Figure IV. 4 : Diagramme de Nyquist d'un revêtement d'alumine pour une fréquence variant de 5Hz à 13MHz

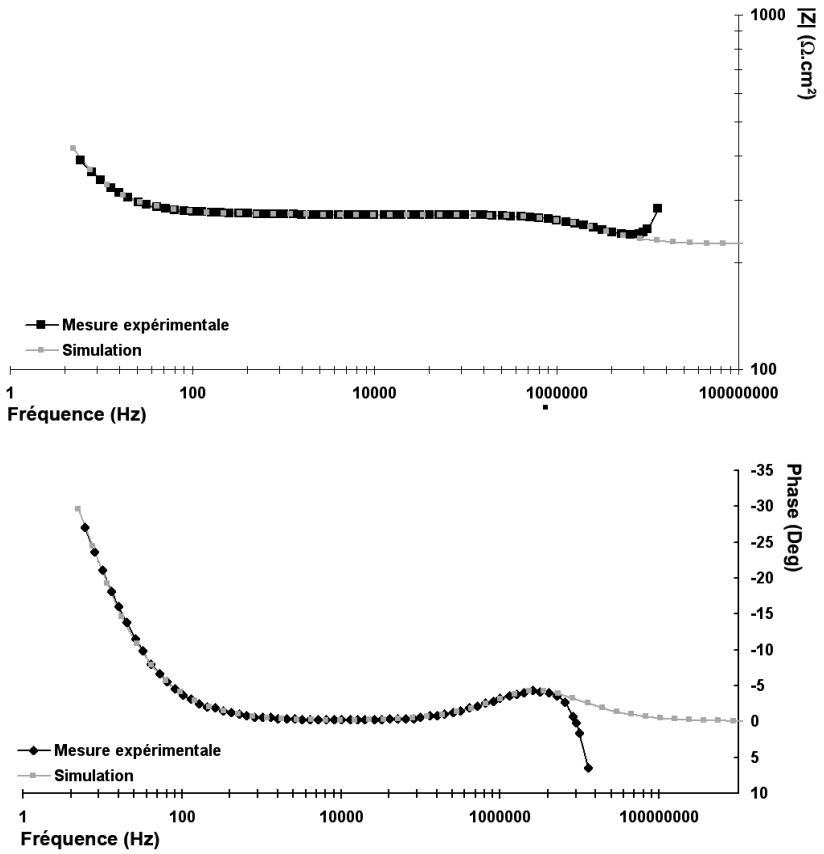


Figure IV. 5 : Diagramme de Bode d'un revêtement d'alumine pour une fréquence variant de 5Hz à 13MHz

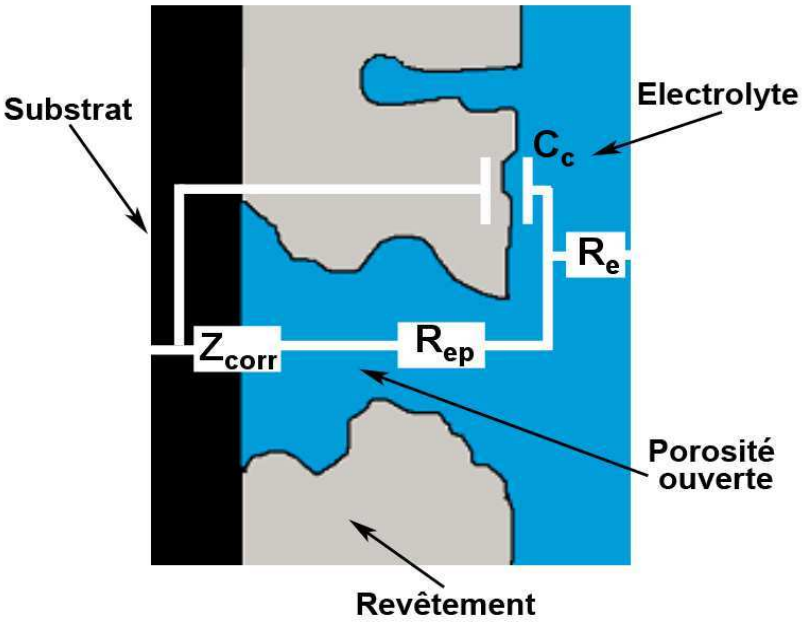


Figure IV. 6 : Schéma électrique équivalent pour un revêtement d'alumine

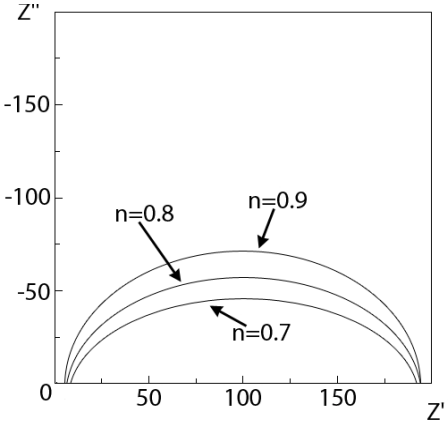


Figure IV. 7 : Impédance d'un circuit parallèle R-CPE pour différentes valeurs de n

Cette impédance peut être simulée par deux circuits RC en série. Lors de la simulation de la réponse en fréquence de notre système, les capacités du circuit équivalent ont été remplacées par des CPE (« Constant Phase Element ») pour mieux approcher les courbes expérimentales. L'impédance d'un CPE est la suivante : $Z = Z_0 (j\omega)^n$. En effet, une interface peut rarement être représentée par une capacité pure. Généralement, les courbes observées sont des demi-cercles plus ou moins aplatis (Figure IV. 7). Les circuits RC ne permettent alors pas de simuler les courbes expérimentales. Les origines physiques de ces faux demi-cercles ne sont pas encore établies, les premières études ont montré une influence de la rugosité des interfaces. Ainsi, dans la bibliographie, on assimile un CPE à une capacité lorsque n> 0,8 [COT 99].

D'après le circuit équivalent, il existe deux possibilités pour étudier la porosité dans les revêtements. Il s'agit de caractériser la corrosion du substrat ou de déterminer la résistance Rep de l'électrolyte dans la porosité (Chapitre 1, §I.1.3.1.). Ces expérimentations se sont déroulées dans de l'eau salée pour une meilleure conductivité de la solution. Le choix de cet électrolyte, agressif pour notre substrat en acier inoxydable, a conduit à des difficultés pour analyser la corrosion. En effet, les mesures de l'impédance de corrosion se sont

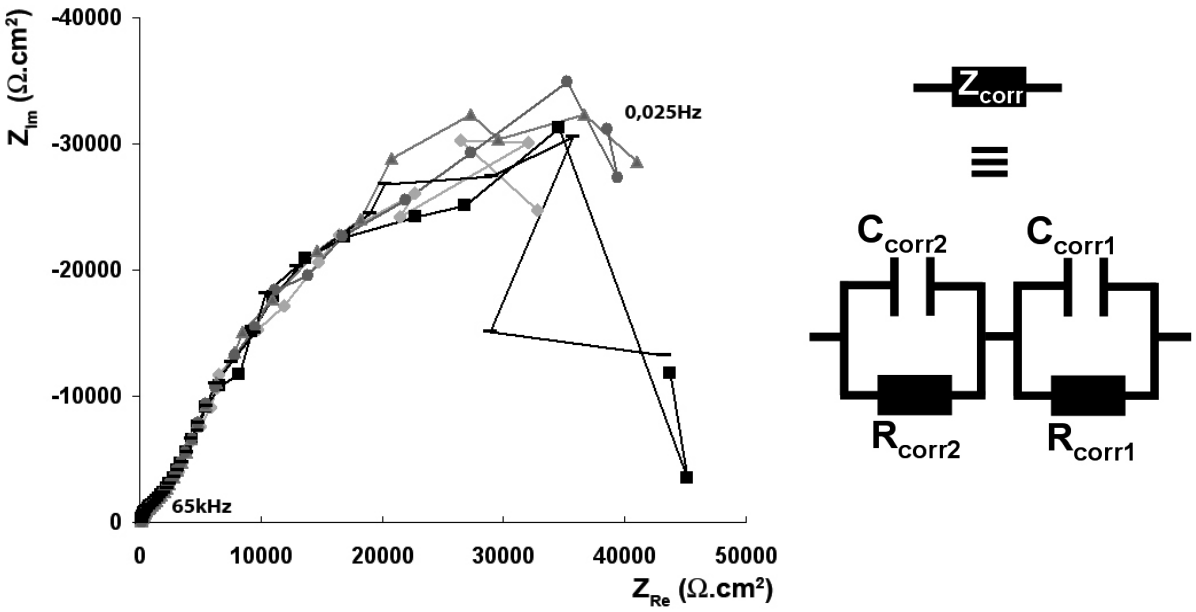


Figure IV. 8 : Diagramme de Nyquist entre 0,025hz et 65kHz pour une série de 5 mesures consécutives et schéma équivalent de l'impédance de corrosion

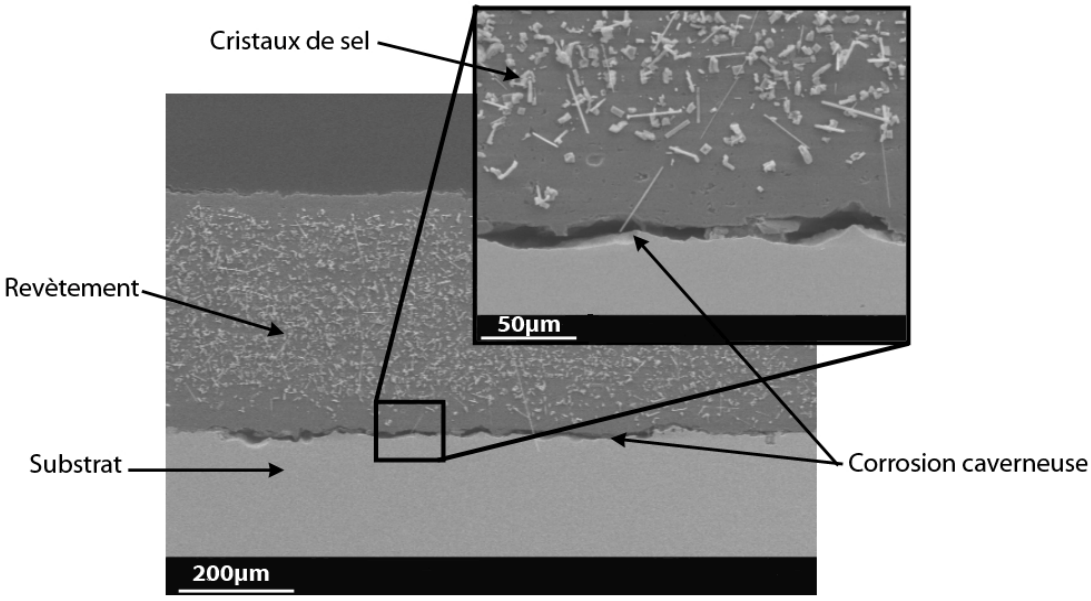


Figure IV. 9 : Interface entre le substrat en acier inoxydable et la solution d'eau salée après mesure d'impédance

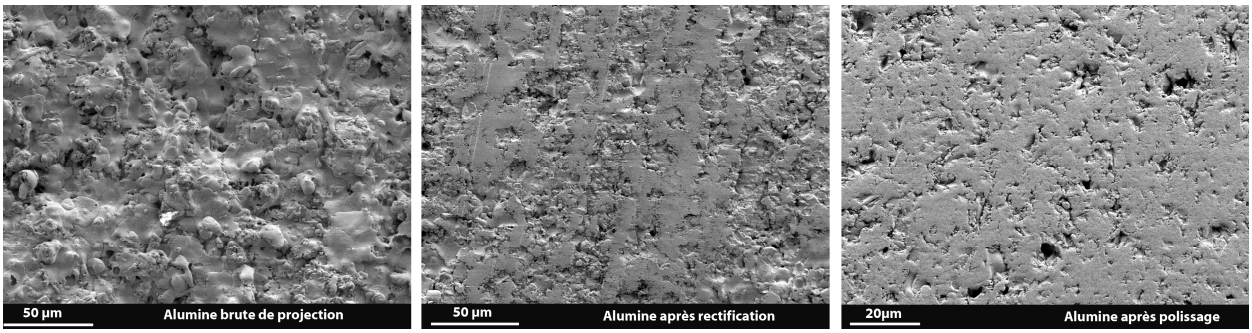


Figure IV. 10 : Surface de dépôt d'alumine brut de projection, rectifié et poli

révélées impossibles à stabiliser dans le temps (Figure IV. 8). Une observation de la coupe d'un échantillon au microscope électronique (Figure IV. 9) a révélé des phénomènes de corrosion caverneuse à l'interface entre l'électrolyte et le substrat. En fait, la morphologie de l'interface entre le substrat et le revêtement (rugosité) a été propice à l'accumulation d'espèces chimiques (Cl^-, OH^-) et à l'acidification progressive du milieu conduisant localement à la rupture de la couche passive permettant ainsi la corrosion du substrat. La caverne provoque très localement une modification du milieu et entraîne un changement des paramètres électrochimiques, notamment par couplage entre l'extérieur et l'intérieur de la crevasse. La corrosion caverneuse du substrat a été à l'origine des dérives dans les mesures d'impédance. C'est pourquoi, nous avons préféré étudier la résistance de la solution (Rep) présente dans les porosités.

L'objectif de ces mesures a été de qualifier par la mesure d'impédance la porosité ouverte présente dans les dépôts. Il était donc nécessaire, pour comparer les différents moyens d'élaboration, d'obtenir des échantillons de même dimension. Cependant, le procédé de projection plasma ne permet pas de garantir une précision suffisante pour ce qui est de l'épaisseur de dépôt. Celle-ci dépend du rendement par passe qui est lui-même fonction des conditions de projection. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons rectifié les échantillons. Cette étape de finition a affecté la microstructure des dépôts. Les mesures d'impédance ont montré des résultats très différents après l'étape d'usinage. Les observations d'une surface rectifiée ont révélé un arrachement de matière (Figure IV. 10). Les contraintes auxquelles est soumise la céramique ont généré des modifications dans la microstructure via celles du réseau de porosité. Les mesures ne rendaient plus compte de l'influence du procédé de projection mais plutôt de celle de la rectification. Nous avons donc préféré nous affranchir de cette étape d'usinage en comparant les échantillons à une référence arbitraire. Pour cela, nous avons déterminé la relation qu'il existe entre la résistance Rep et l'épaisseur des revêtements d'alumine obtenus avec les conditions de projection A (Chapitre 3, §III.1.2.1). Ces premières mesures ont montré que la simulation de Rep n'était pas perturbée par la corrosion en fond de porosité car elle restait stable dans le temps (Figure IV. 11). De plus, on démontre que la résistance de l'électrolyte dans la porosité varie linéairement en fonction de l'épaisseur de la céramique (Figure IV. 11). Les mesures donnent toujours l'impédance de la cellule ajoutée à celle de l'électrolyte dans la porosité. L'impédance de l'électrolyte de la cellule est constante. Elle a été mesurée dans le cas d'un substrat non revêtu. Une résistance Re de 80Ω a été calculée. Ces premiers résultats permettent également de remarquer que le nombre de passes n'influence pas la connexion dans la porosité. Au contraire, l'état de surface joue un rôle sur la perméabilité des revêtements. En effet, nous avons effectué des essais d'impédance sur des échantillons préalablement polis pour effacer la rugosité de surface (Figure IV. 10). L'épaisseur enlevée est restée minime par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. Lorsque l'on trace la courbe de l'épaisseur des dépôts polis en fonction de leur résistance Re+Rep, on remarque que la courbe est au dessus de celle qui correspond aux échantillons non polis (Figure IV. 12). En fait, le polissage a ouvert un réseau de porosités fermées initialement. Les transferts de charge ont alors été ralentis par ce réseau de porosité plus complexe, ce qui a entraîné une résistance plus élevée de l'électrolyte. L'augmentation de la résistance reflète donc un réseau plus grand et plus complexe. Ces résultats confirment les essais préliminaires effectués avec les échantillons rectifiés. Ce procédé de finition a entraîné des modifications de microstructure (arrachement, écrasement…). Une mesure d'impédance après chaque passe de rectification permettrait de mieux comprendre l'influence de ce procédé. Ces résultats pourraient être corrélés avec une étude fine de la microstructure.

Nous pouvons maintenant comparer nos procédés car nous avons établi et caractérisé une référence avec les conditions de projection A. Le chapitre précédent a permis de définir les microstructures en fonction de la porosité. Trois revêtements types A, D et F ont été caractérisés. Nous avons déterminé la résistance Rep de ces trois matériaux (Figure IV. 13). Les résistances sont assez proches pour ces revêtements. Le matériau F présente la résistance la plus grande. L'observation 3D a montré qu'il présentait le volume le plus

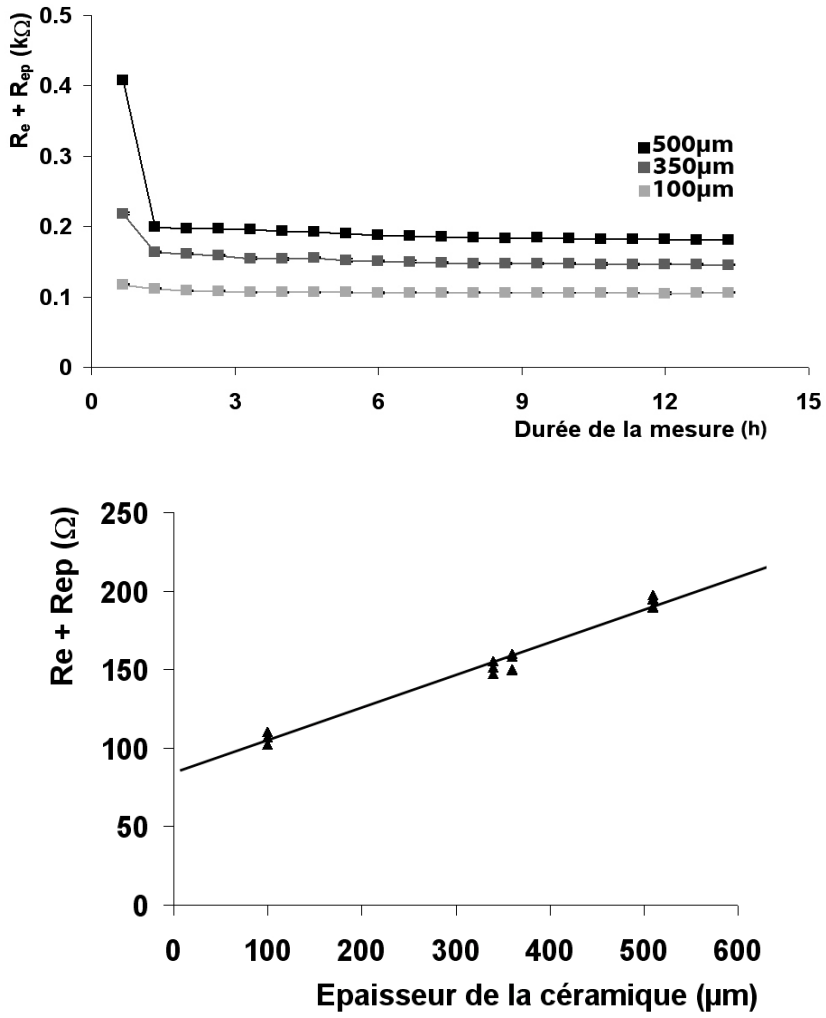


Figure IV. 11 : Résistance Re+Rep en fonction de l'épaisseur de dépôt d'alumine obtenu avec la condition de projection A

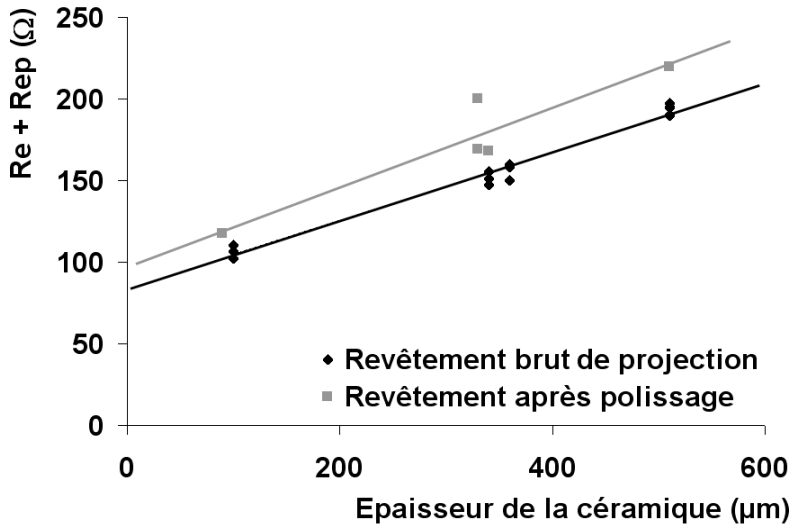


Figure IV. 12: Résistance Re+Rep en fonction de l'épaisseur de dépôts d'alumine polis obtenus avec la condition de projection A

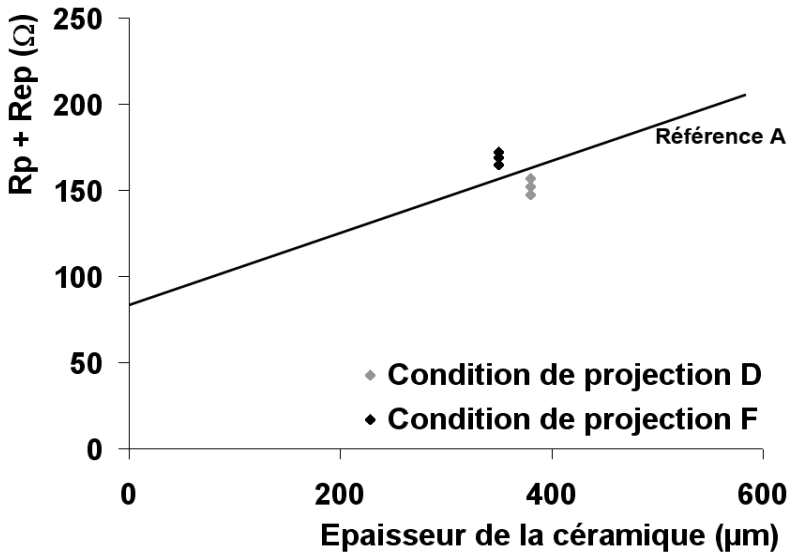


Figure IV. 13 : Re+Rep en fonction des conditions d'élaboration A, D et F

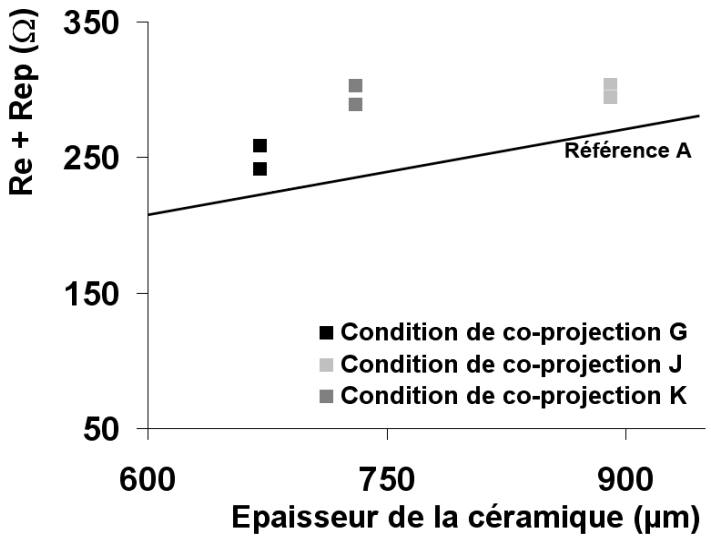


Figure IV. 14 : Résistance Re+Rep en fonction des conditions co-projection G, J et K

élevé de porosité, ce qui serait en accord avec un réseau de porosité complexe. Le matériau D présente la résistance la plus faible, pourtant, les analyses microstructurales ont montré que les conditions D de projection ont abouti au matériau le plus fissuré. Il n'est donc pas évident de comparer les résistances Rep aux microstructures de dépôts d'alumine présentant des densités de défaut proches. Lorsque l'on compare les résultats des résistances obtenues avec des échantillons co-projetés (Figure IV. 14), on remarque une augmentation franche de la résistance.

Dans les composites alumine-verre, la porosité est plus élevée (>10%, chapitre 3) par rapport aux revêtements d'alumine (≈6%). On confirme la relation qui existe entre l'augmentation de la résistance et la complexité de la porosité. Enfin, les mêmes phénomènes ont pu être observés sur les revêtements d'alumine traités par laser (Figure IV. 15). Les phénomènes d'ablation obtenus par le traitement pour 248nm à 2J.cm^{-2}, ont conduit à une croissance des connexions dans le réseau de porosité. La mesure de Rep a relevé une augmentation de la résistance pour ces échantillons. Le traitement à 8J.cm^{-2} qui a modifié la morphologie de la porosité sur 10µm n'a pas eu comme conséquence de densifier cette partie de la microstructure. En effet, la résistance Rep pour

ce type de matériau s'est révélée plus grande que pour le matériau initial. Ainsi, on a modifié mais également augmenté le réseau de pores connectés avec ce traitement. La présence de piqûres observées avec la microtomographie en surface des échantillons est également à l'origine de cette porosité ouverte. Enfin, le traitement à 4J.cm-2 est le surfaçage laser qui a eu le moins d'impact sur la microstructure d'après la mesure d'impédance (Figure IV. 15).

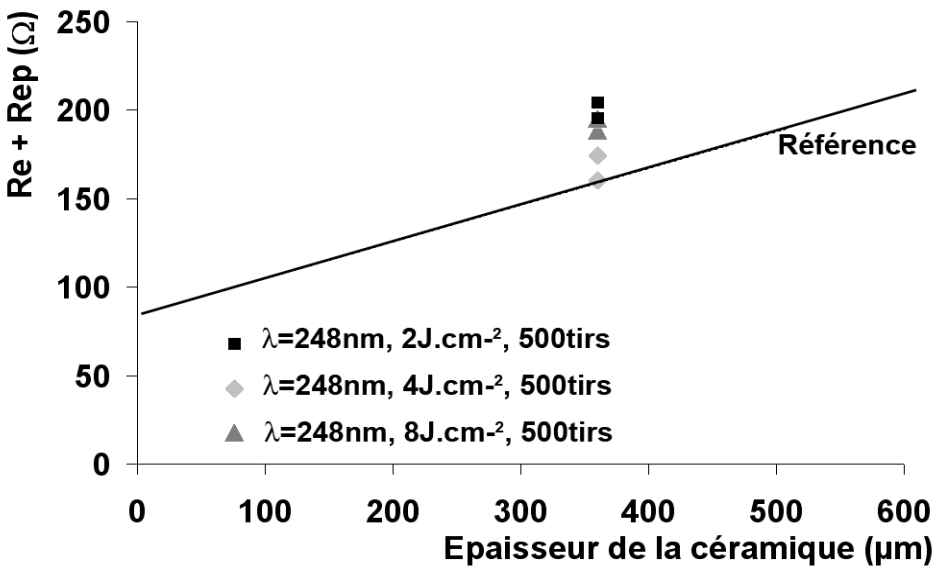


Figure IV. 15 : Résistance Re+Rep en fonction des conditions de post-traitement laser

IV.1.2.2 Circuit équivalent pour des revêtements d'alumine imprégnés :

Le paragraphe précédent a montré que la mesure d'impédance en milieu liquide était une technique capable de nous informer de l'état de la porosité connectée dans le revêtement. Nous avons utilisé cette méthode pour qualifier l'imprégnation d'un dépôt d'alumine. En effet, l'imprégnation a pour objectif de boucher par de la résine ou un autre matériau les porosités ouvertes.

Imprégnation par une résine époxy :

Le diagramme de Nyquist d'un échantillon imprégné par une résine époxy (Chapitre 3, §III.1.2.5.) ne dévoile plus qu'un seul demi-cercle et des valeurs d'impédance très élevées par rapport aux valeurs trouvées lors des mesures sur les revêtements bruts de projection (Figure IV. 16). Cependant, on note également la faible reproductibilité des mesures. Enfin, le diagramme de Bode de ces échantillons post-traités montre un comportement purement capacitif avec des valeurs de phase sensiblement inférieures à 90° (Figure IV. 16). Ces analyses révèlent donc l'absence de phénomène de corrosion du substrat. Le schéma équivalent de ce circuit peut être représenté par une résistance Re de l'électrolyte en série avec une capacité Cc de l'interface entre la solution et la surface du dépôt d'alumine (Figure IV. 16). La non-reproductibilité provient des phénomènes de charge et décharge de la surface. Enfin, des mesures identiques ont été effectuées sur des échantillons imprégnés sans utilisation du vide puis polis manuellement. Les mesures ont révélé la corrosion après polissage ce qui confirme la nécessité de procéder sous vide pour imprégner correctement les connexions entre les pores dans les couches successives des revêtements.

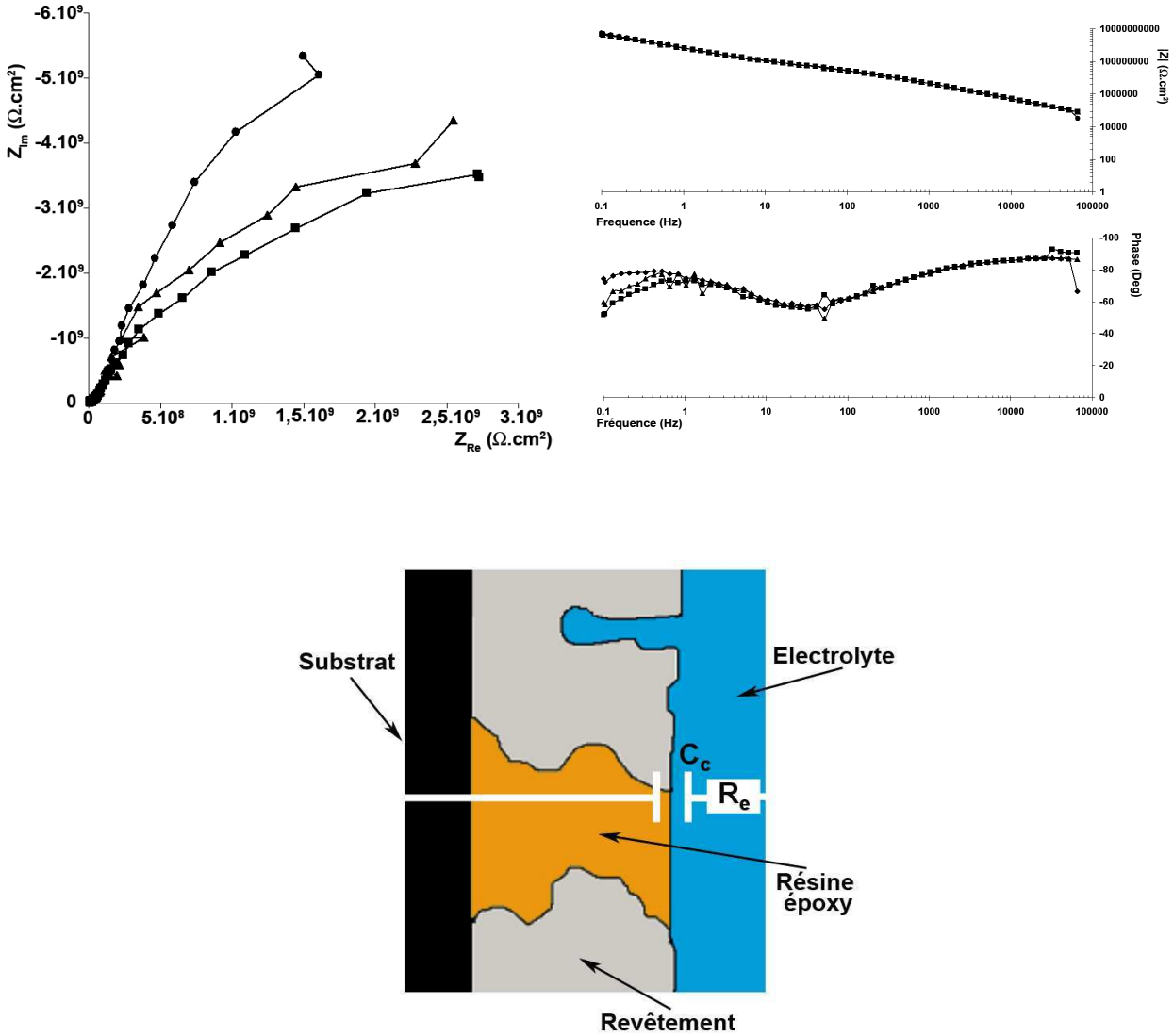


Figure IV. 16 : Diagramme de Nyquist, de Bode et circuit électrique équivalent d'un revêtement imprégné par une résine époxy

Imprégnation par phosphation :

L'observation des diagrammes de Nyquist et de Bode pour les dépôts d'alumine imprégnés par la méthode de phosphatation révèle deux demi-cercles (Figure IV. 17). L'un apparaît aux environs de 65kHz alors que l'autre apparaît pour les faibles fréquences. En fait, le second correspond aux phénomènes de corrosion qui se déroulent à l'interface entre le substrat et l'électrolyte. Le dépôt imprégné par phosphatation n'a pas complètement obstrué les porosités ouvertes. D'autre part, la première boucle correspond à l'interaction électrochimique qui se déroule à l'interface entre l'électrolyte et le phosphate d'aluminium. Dans le cas d'un revêtement d'alumine pure, les pores sont inactifs, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de réactions de surface entre l'alumine et l'électrolyte. Toutes les réactions chimiques se déroulent en fond de porosité, à l'interface entre la solution et le substrat en acier inoxydable. Contrairement au revêtement d'alumine, les pores imprégnés de phosphate d'aluminium sont actifs car ils donnent lieu à des réactions électrochimiques. Ces phénomènes apparaissent sous la forme d'un demi cercle dans le diagramme de Nyquist et d'un pic dans le diagramme de Bode de la phase. On peut donc proposer un dernier circuit équivalent pour ce matériau (Figure IV. 17): une résistance Re correspondant à l'électrolyte en série avec une résistance Rep de l'électrolyte dans la porosité

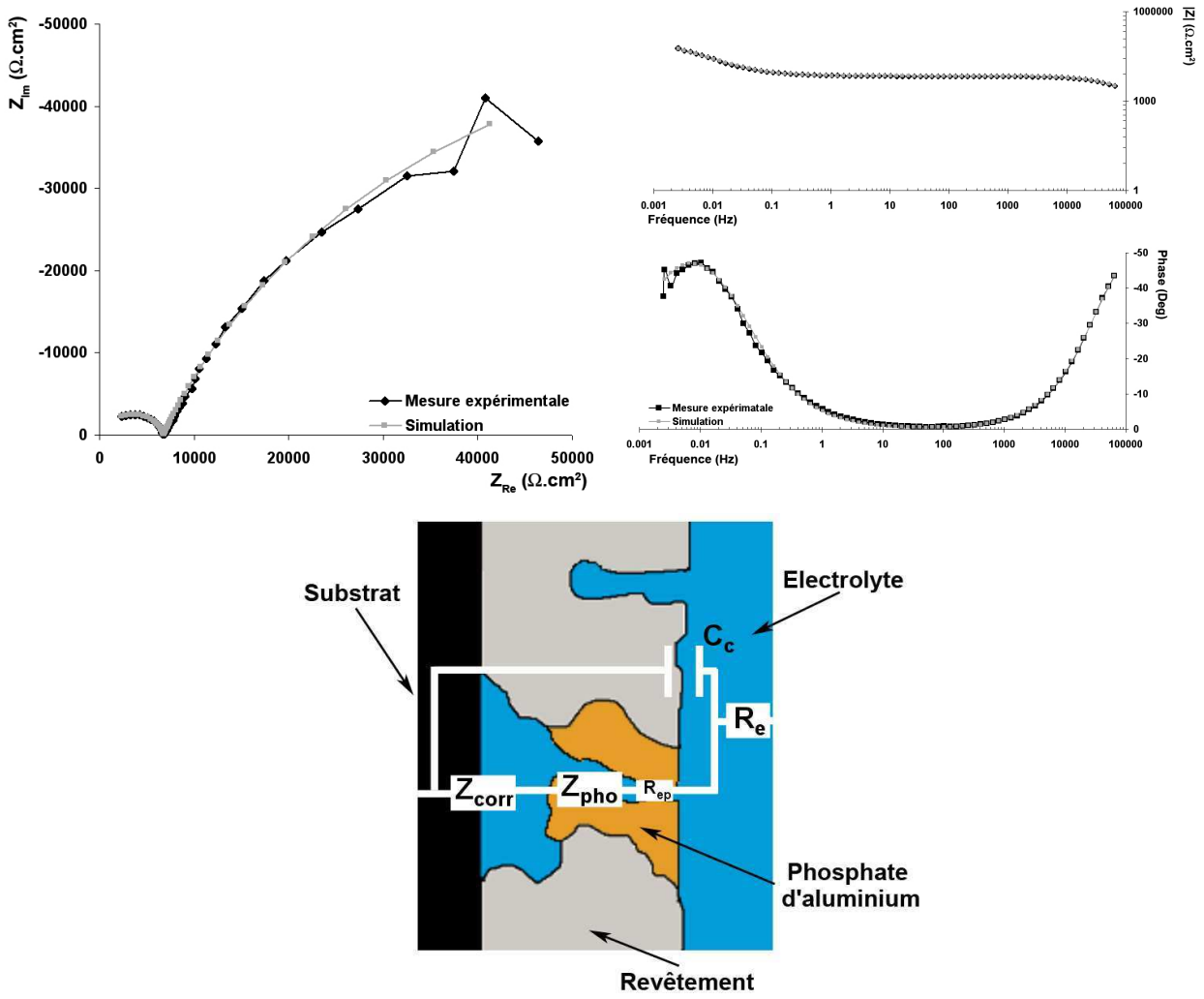


Figure IV. 17 : Diagramme de Nyquist, de Bode et circuit électrique équivalent d'un revêtement imprégné par phosphatation

reliant la surface au substrat et une capacité Cc correspondant à l'effet capacitif de la céramique à haute fréquence. En série avec Rep, on ajoute une nouvelle impédance Zpho correspondant aux réactions entre le phosphate d'aluminium et la solution d'eau salée. Enfin, pour la corrosion se déroulant en fond de porosité, il existe une dernière impédance Zcorr sur le schéma.

IV.1.3 Conclusion :

La simulation électrique des revêtements d'alumine par la mesure d'impédance en milieu liquide s'est révélée être une méthode intéressante pour définir les connexions de la porosité. En effet, par ces mesures, nous avons pu caractériser les procédés. On a montré qu'il n'existait pas une forte différence entre les revêtements d'alumine. Ces mesures ont également confirmé la mauvaise qualité des revêtements co-projetés. Enfin, les post-traitements ont également été traités. On a notamment découvert que le surfaçage laser à 248nm, ne densifiait pas la surface mais ouvrait plutôt de nouvelles connexions. Maintenant, l'étude devrait se diriger vers l'analyse de la corrosion en fond de pore pour mieux maîtriser la mesure d'impédance.

IV.2. Simulation numérique des propriétés mécaniques et diélectriques des revêtements :

IV.2.1. Etude microscopique du comportement mécanique des revêtements d'alumine

IV.2.1.1 Détermination expérimentale des propriétés élastiques des phases de la matrice d'un revêtement d'alumine

Les dépôts d'alumine présentent trois phases différentes (Chapitre 3, §III.1.1.1.):

-la phase présente dans les particules infondues qui possède les caractéristiques de la poudre (alumine α),

-la phase majoritaire qui correspond à la matrice du revêtement (alumine γ),

-la phase riche en sodium.

De plus, dans le cas de la co-projection, le verre doit être ajouté pour décrire la matrice composite. Afin de mettre en place un modèle numérique fondé sur la microstructure réelle des dépôts, les caractéristiques mécaniques des différentes phases ont été recherchées. Des mesures de dureté et de module d'élasticité de l'alumine ont été effectuées par nanoindentation (chapitre 2, §II.3.1.). Cette méthode permet de mesurer les propriétés à des échelles microscopiques [OLI 92]. La mesure nécessite d'appliquer et de maîtriser des charges de l'ordre de la dizaine de micronewtons. L'avantage est la résolution nanométrique et la pénétration de l'indenteur sur quelques micromètres. La dureté H et le module d'élasticité réduit E_r ont été calculés à partir de l'analyse des courbes charge-déplacement en se référant aux équations suivantes [OLI 92] :

$$H = \frac{P_{\max}}{Ah} \qquad \text{Eq.IV 6}$$

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{A}E_r \qquad \text{Eq.IV 7}$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \qquad \text{Eq.IV 8}$$

où P_{max} est la charge maximale d'indentation, h le déplacement de l'indenteur, A l'aire du contact projetée, dP/dh la raideur de contact, ν le coefficient de Poisson du matériau indenté et E_r son module d'élasticité réduit. E_i et ν_i sont respectivement le module d'élasticité (1017 GPa) et le coefficient de Poisson (0,07) de l'indenteur.

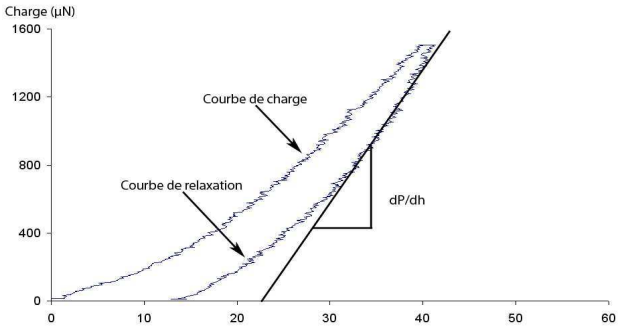


Figure IV. 18 : Courbe de chargement-déchargement d'un essai de nanoindentation

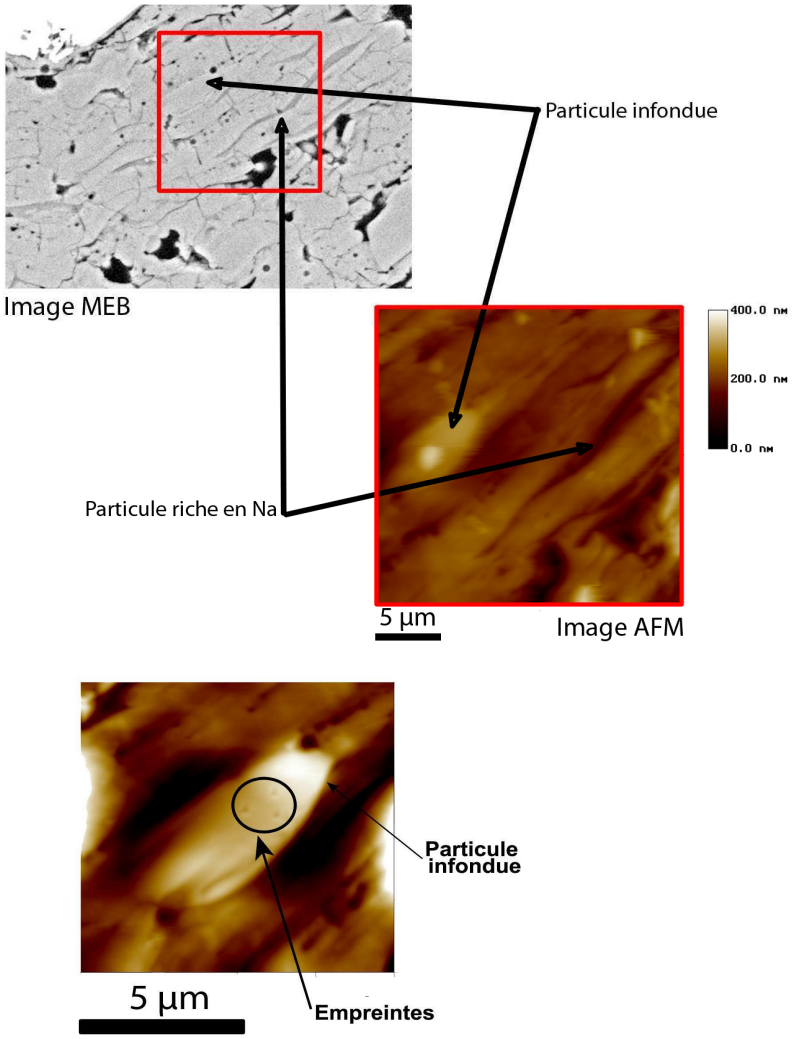


Figure IV. 19 : Image MEB et AFM des phases présentes dans la matrice d'alumine et image AFM d'empreinte de nanoindentation sur la coupe transversale d'une particule infondue

Phases	Particule alumine infondue	Matrice alumine	Particule alumine riche en Na	Verre
Module d'Young dans la direction de projection (GPa)	256±25	194±19		
Dureté dans la direction de projection (GPa)	22±3	18±2		
Module d'Young dans la direction transversale (GPa)	270±28	224±22	187±19	84±8
Dureté dans la direction transversale (GPa)	13±1	13±1	10±1	7±1

Tableau IV. 1 : Résultats des essais de nanoindentation

La courbe de chargement est caractéristique de la réponse élasto-plastique du matériau (Figure IV. 18). Lors de la phase de déchargement, le retrait de l'indenteur, est, en première approximation, une accommodation élastique du matériau. L'intérêt des mesures avec cet équipement (chapitre 2 §3.1) est de pouvoir différencier les phases sur les images issues de microscopie à balayage et les images AFM pour comparer, par la mesure de nanoindentation leur comportement mécanique (Figure IV. 19)

Le Tableau IV. 1 résume la campagne d'essai. Le module le plus élevé est celui des particules infondues (270GPa dans la direction transversale). En effet, ces particules ont gardé la structure initiale de la poudre (alumine α : structure hexagonale) qui présente de meilleures caractéristiques mécaniques que la matrice. De plus, on considère comme isotrope, le comportement de ces particules car elles n'ont pas été refondues lors

du procédé de projection. Ainsi, la valeur de 256GPa trouvée dans la direction de projection, est plutôt attribuée aux dérives expérimentales. Pour la matrice d'alumine γ (cubique), on obtient un module de 224GPa dans la direction transversale. Cette mesure confirme la différence entre les phases γ et α. De plus, on montre un module inférieur dans la direction de projection. Dans ce cas, ce changement peut être attribué aux propriétés cristallographiques (contraintes résiduelles, grains colonnaires), à la texture ou encore à la présence de porosité aux joints de grains. Nous développerons ce point dans la partie suivante. Enfin, la phase riche en impuretés montre les plus faibles propriétés mécaniques. Ces particules riches en Na ont présenté un module de l'ordre de 187GPa dans la direction transversale. La présence de ces impuretés modifie le réseau de l'alumine et diminue alors ces propriétés mécaniques. Enfin, un module de 84GPa a été mesuré sur le verre amorphe dans la direction transversale. La comparaison de ce module avec une mesure effectuée sur la poudre

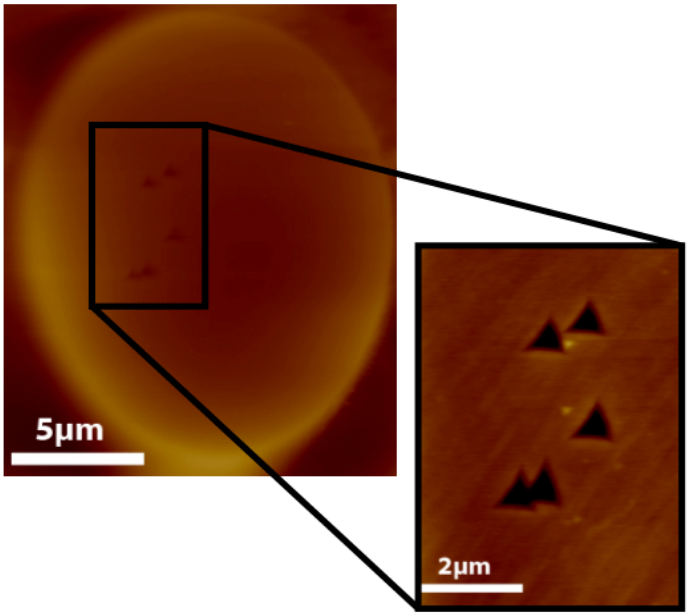


Figure IV. 20 : Image AFM d'empreinte de nanoindentation sur la coupe transversale de la poudre de verre

(55GPa, Figure IV. 20) révèle une augmentation qui peut être liée à la présence de contraintes résiduelles. En effet, l'observation de ces particules a montré l'absence de fissuration par rapport à l'alumine (chapitre 3). Pourtant, ces particules ont subi une trempe similaire lors de leur impact pendant la formation du dépôt. On peut donc supposer la mise sous contraintes des particules de verre dans le dépôt, ce qui explique la valeur supérieure du module par rapport à celui de la poudre initiale.

IV.2.1.2 Détermination numérique du module d'Young des phases d'un revêtement d'alumine :

Les essais de nanoindentation ont permis de définir les propriétés d'élasticités dans les directions de projection et transversale. Cependant, ces résultats restent limités car ils ne décrivent pas le comportement complet de la matrice d'alumine dans les revêtements. Une étude numérique a donc été mise en place pour obtenir le tenseur d'élasticité de la matrice d'alumine. Dans cette partie, nous nous plaçons à l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire à celle du polycristal. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, le polycristal de la matrice d'alumine est formé de grains colonnaires dont l'axe est parallèle à la direction de

projection. Cette analyse numérique a donc consisté à simuler la microstructure du polycristal pour déterminer les propriétés d'élasticité de la matrice.

Représentation de la microstructure :

Pour obtenir la microstructure du polycristal présent dans les dépôts d'alumine, nous avons utilisé une méthode fondée sur la mosaïque de Voronoï. Cette méthode permet de diviser l'espace en polyèdres. Les centres des polyèdres sont répartis suivant une loi statistique qui permet de décrire la taille et la distance les séparant. Elle est souvent utilisée en science des matériaux pour définir la structure des polycristaux. Dans un premier temps, un maillage surfacique est réalisé (Figure IV. 21). Ce premier maillage décrit la base des grains colonnaires de la microstructure. Ensuite, le maillage est extrudé dans la direction verticale (Figure IV. 21). En fonction de la hauteur des grains et du nombre d'éléments, on peut modifier la densité du maillage (paragraphe suivant). On considère dans cette simulation que tous les grains sont perpendiculaires à la surface du substrat. Dans la réalité, cette orientation peut évoluer en fonction de l'étalement de la particule d'alumine lors de la construction du dépôt. Avant de réaliser les simulations, deux points doivent être approfondis. Tout d'abord, les éléments finis demandent une étude de la densité du maillage. Puis, il est nécéssaire de caractériser le nombre de grains de la structure pour déterminer le Volume Elémentaire

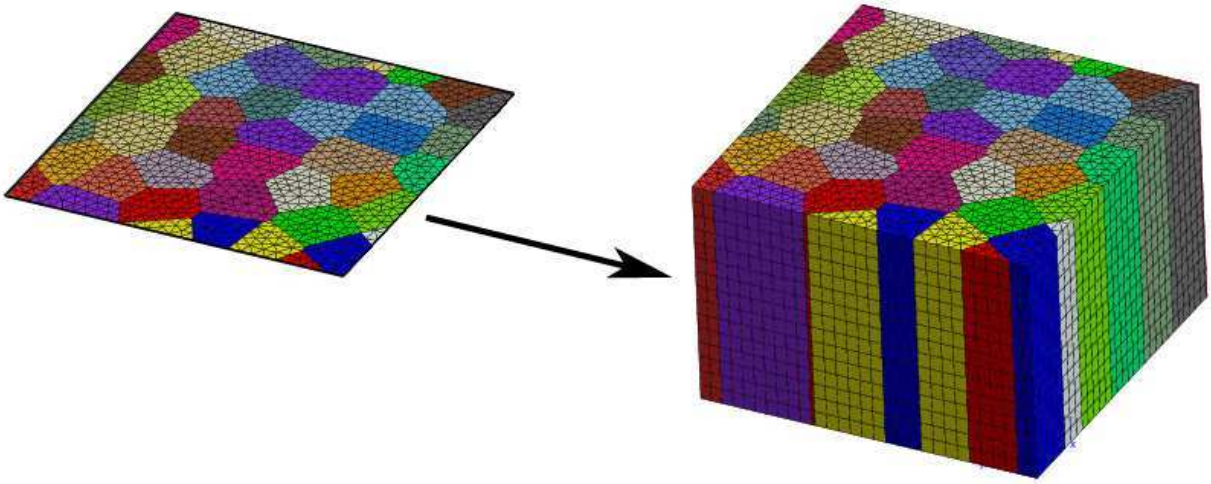


Figure IV. 21 : Réalisation d'un maillage polycristallin collonnaire

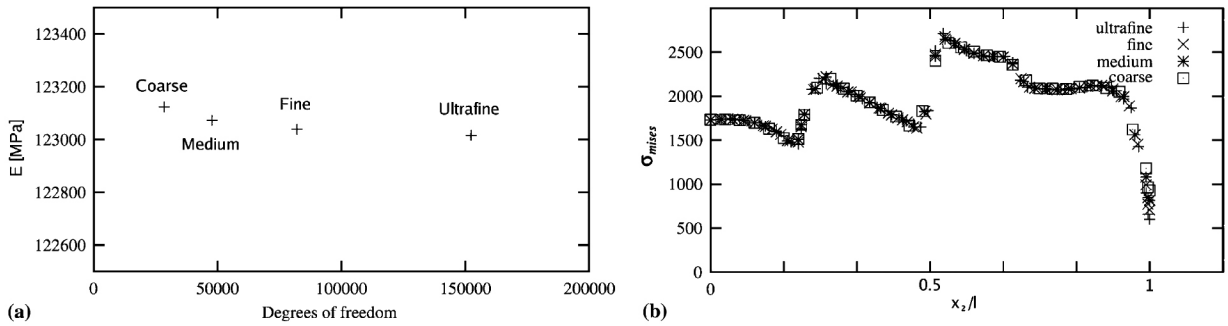


Figure IV. 22 : Convergence globale (a) et locale (b) pour un maillage polycristallin de grains de cuivre colonnaires [SIS 07]

Représentatif (cf. définition plus loin). Le premier problème est généralement résolu en maillant avec différentes densités une structure polycristalline identique. On compare ensuite les convergences globales et locales des calculs polycristallins (Figure IV. 22). La convergence globale consiste à comparer le module d'Young des différentes structures. La convergence locale caractérise les valeurs de la contrainte équivalente de Von Mises le long d'une arête. Dans notre cas, les différences entre les maillages n'étaient pas significatives, c'est pourquoi nous avons préféré choisir un maillage en fonction des temps de calcul. Deux cent quarante éléments par grain ont donc été choisis pour cette étude. De plus, les propriétés de la structure simulée varie en fonction du volume étudié donc du nombre de grains dans cette simulation. On introduit alors la notion de volume élémentaire représentatif (VER). Le VER est le volume pour lequel les propriétés effectives calculées ne dépendent pas des conditions aux limites imposées. Généralement, ce volume est grand et mène à des calculs longs et coûteux. C'est pourquoi, on définit un VER plus petit avec lequel on réalise plusieurs simulations pour approcher les propriétés effectives. La validation de ce VER est obtenue par le critère suivant:

$$\frac{D(E)}{\sqrt{n}\,\overline{E}} \leq 1\% \qquad \text{Eq.IV 9}$$

avec D(E), la dispersion, $\overline{E}$, la moyenne et n est le nombre de réalisations.

Dans notre cas, ce critère a été atteint pour un agrégat de 50 grains et 20 réalisations.

Conditions aux limites :

Comme nous l'avons écrit précédemment, la simulation des propriétés d'un agrégat dépend des conditions aux limites utilisées lors du calcul. Afin de déterminer le comportement élastique, trois types de conditions peuvent être proposées pour un domaine V :

-déformation homogène au contour (KUBC) : le champ de déplacement $\underline{u}$ est imposé à chaque point $\underline{x}$ du contour ∂V avec :

$$\underline{u} = E.\underline{x} \;\; \forall \underline{x} \in \partial V \;\Rightarrow\; \langle \varepsilon \rangle := \frac{1}{V}\int_V \varepsilon dV = E \qquad \text{Eq.IV 10}$$

E est un tenseur du deuxième rang indépendant de $\underline{x}$. Le tenseur macroscopique des contraintes Σ est alors obtenu par la moyenne spatiale :

$$\Sigma = \langle \sigma \rangle := \frac{1}{V}\int_V \sigma dV \qquad \text{Eq.IV 11}$$

-contrainte homogène au contour (SUBC) : le vecteur de contrainte $\underline{\sigma}$ est imposé à chaque point $\underline{x}$ du contour ∂V avec :

$$\underline{\sigma} = \Sigma.\underline{n} \;\; \forall \underline{x} \in \partial V \;\Rightarrow\; \langle \sigma \rangle := \frac{1}{V}\int_V \sigma dV = \Sigma \qquad \text{Eq.IV 12}$$

Σ est un tenseur symétrique du deuxième ordre. La normale à ∂V au point $\underline{x}$ est notée $\underline{n}$. Le tenseur macroscopique E est ensuite défini par la moyenne spatiale des deformations locales ε.

-*conditions périodiques (PER)* : le champ de déplacement est imposé en tout point du volume V :

$$\underline{u} = E.\underline{x} + \underline{v} \quad \forall \underline{x} \in V \qquad \text{Eq.IV 13}$$

La fluctuation $\underline{v}$ est périodique. Deux points homologues sur les faces opposées du volume V ont la même fluctuation et des réactions $\underline{\sigma}.\underline{n}$ opposées.

Le comportement local à tous les points d'intégration du calcul à l'intérieur de chaque grain dans la simulation est décrit par le tenseur d'élasticité du quatrième rang tel que :

$$\sigma(\underline{x}) = c(\underline{x}) : \varepsilon(\underline{x}) \qquad \text{Eq.IV 14}$$

Pour un volume V dans un problème d'élasticité, les tenseurs C_E^{app} et S_Σ^{app} du quatrième rang peuvent être définis tels que :

$$\Sigma = \langle \sigma \rangle = \frac{1}{V}\int_V \sigma dV = C_E^{app} : E \;\; ; \;\; E = \langle \varepsilon \rangle := \frac{1}{V}\int_V \varepsilon dV = S_\Sigma^{app} : \Sigma \qquad \text{Eq.IV 15}$$

La première relation est utilisée pour les conditions KUBC et PER, la seconde pour les problèmes SUBC. Il faut remarquer que le tenseur S_Σ^{app} coïncide avec l'inverse du tenseur C_E^{app} uniquement pour de grands volumes V. En effet, les modules apparents ne dépendent alors pas des conditions aux limites imposées (Figure IV. 23) :

$$S_\Sigma^{app-1} = S^{eff\,-1} = C^{eff} = C_E^{app} \qquad \text{Eq.IV 16}$$

*

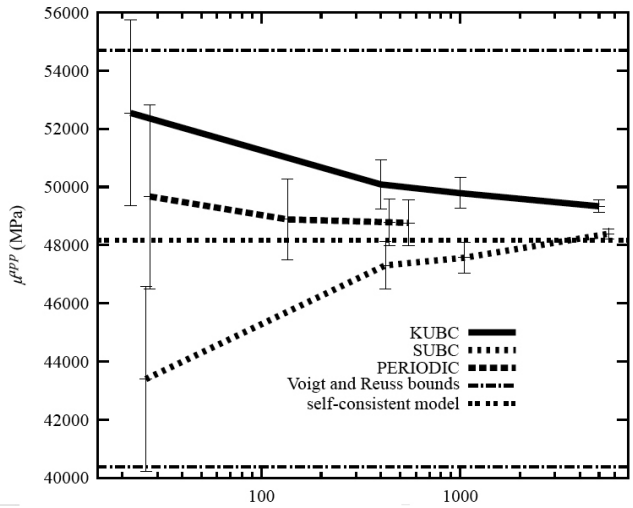


Figure IV. 23 : Module de cisaillement μ^{app} en fonction de la taille du domaine pour trois conditions aux limites différentes (polycristal de cuivre [HOU 07])

Pour les volumes intermédiaires comme ceux utilisés dans cette étude, S_Σ^{app} ne coïncide pas avec l'inverse de C_E^{app} :

$$S_{\Sigma}^{app-1} \leq C^{eff} \leq C_{E}^{app} \qquad \text{Eq.IV 17}$$

Dans la suite, nous montrerons l'influence des conditions KUBC et SUBC sur les composantes du tenseur d'élasticité de notre agrégat. Nous n'avons pas étudié les conditions périodiques même si des études récentes [HOU 07] montrent que ces conditions mènent à la meilleure précision (Figure IV. 23).
Nous avons défini la structure de l'agrégat et les conditions de travail numérique à imposer. Nous devons maintenant définir les propriétés d'un monocristal d'alumine.

Propriété d'élasticité et orientation du monocristal :
L'alumine γ présente une symétrie cubique. Les constantes d'élasticité C_{ij} du monocristal d'alumine γ ont été définies dans la bibliographie [BOC 83, CAR 91]. Ces constantes permettent de caractériser le comportement élastique du monocristal qui est généralement anisotropique. L'anisotropie du cristal, qui est liée à ses différentes caractéristiques mécaniques suivant les directions cristallographiques, conduit à la forme suivante du tenseur des constantes d'élasticités :

$$\Sigma = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} .E \qquad \text{Eq.IV 18}$$

Ce tenseur décrit le comportement global du monocristal d'alumine. Il relie les déformations aux contraintes dans le cas d'un matériau cubique. En utilisant les notations de Voight, on obtient $C_{11} = 319GPa$, $C_{12} = 153GPa$ et $C_{44} = 163GPa$ [BOC 83, CAR 91]. Dans le cas de la symétrie cubique, on définit le coefficient d'anisotropie « a » tel que :

$$a = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \qquad \text{Eq.IV 19}$$

Pour l'alumine γ, le coefficient d'anisotropie est égal à 1,96. Dans le cas de d'un cristal isotrope, ce coefficient est de 1. Cette première étape décrit le comportement d'un monocristal d'alumine dans un repère quelconque. Cependant, l'étude de la texture des revêtements d'alumine montre qu'il est possible d'obtenir une orientation privilégiée des grains dans les revêtements céramiques. Pour des dépôts épais (600µm), les grains équiaxes sont préférentiellement orientés avec un plan basal (100) parallèle à la surface du dépôt. Le pourcentage de cristallites orientés est de l'ordre de 30%. En plus de l'anisotropie du comportement du monocristal, notre calcul a pris en compte la texture observée sur les grains colonnaires. Le comportement de 16 grains sur 50 a été orienté de manière à définir le plan (100) parallèle à la surface du dépôt. L'orientation du repère des grains du polycristal (Figure IV. 24) est caractérisée par les angles d'Euler. L'orientation est obtenue en modifiant ces angles par rapport au repère de la structure. Tous les grains texturés ont donc la même orientation et, pour les autres, une distribution aléatoire des angles d'Euler a été mise en place.

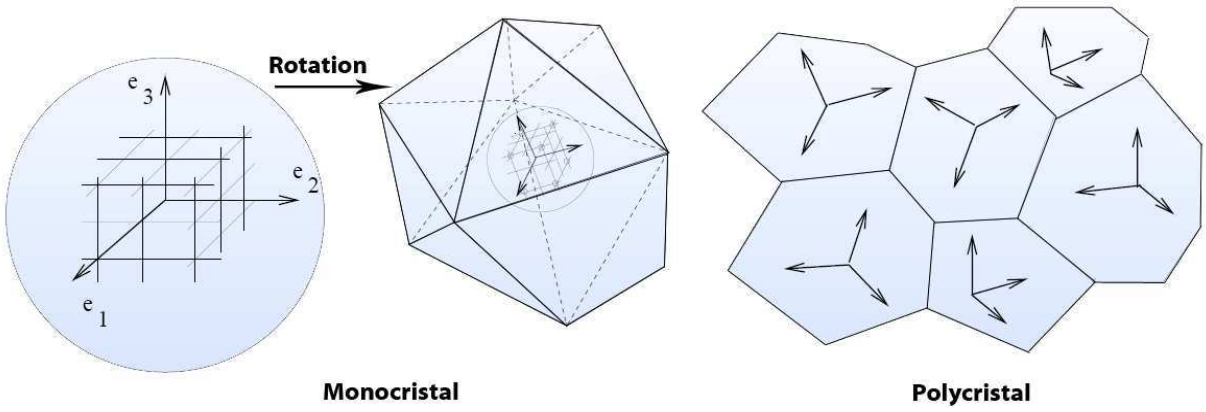


Figure IV. 24 : Orientation du repère des monocristaux dans un polycristal

IV.2.1.3 Comparaison des résultats numériques et expérimentaux, influence de l'orientation des grains :

Le calcul d'agrégat a permis de déterminer le comportement global de la matrice des revêtements d'alumine. En effet, en appliquant les conditions aux limites KUBC particulières telles que : $E_{11} = 1$ et toutes les autres composantes $E_{ij} = 0$, il a été possible de déterminer la composante C_{11} du tenseur C_E^{app} en fonction des composantes Σ_{ij} obtenues par le calcul. Toutes les composantes de C_E^{app} ont été déterminées de la même manière. On a alors défini le comportement de la matrice d'alumine par le tenseur d'élastcité C_γ^{app} :

$$C_\gamma^{app} = \begin{pmatrix} 382 & 111 & 131 & & & \\ 111 & 378 & 135 & & & \\ 131 & 135 & 357 & & & \\ & & & 141 & & \\ & & & & 136 & \\ & & & & & 113 \end{pmatrix} \qquad \text{Eq.IV 20}$$

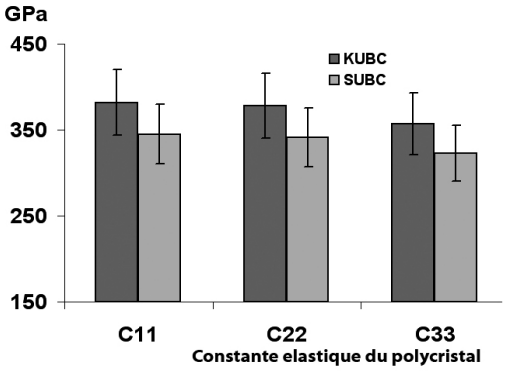


Figure IV. 25 *: Composante C11, C22 et C33 en fonction des conditions aux limites KUBC et SUBC.*

Pour déterminer cette matrice, nous avons utilisé des conditions aux limites homogènes en déformation. Nous avons montré précédemment que l'utilisation de ces conditions avec un VER limité ne conduisait pas au résultat le plus précis. Nous avons donc etudié l'influence des conditions homogènes en contrainte pour comparer les valeurs du tenseur d'élasticité C_γ^{app}. On montre alors, pour les coefficients C_{11}, C_{22} et C_{33}, une

différence d'environ 30GPa entre les conditions KUBC et SUBC (Figure IV. 25). Il serait nécessaire d'entreprendre une étude plus approfondie du VER et d'étudier également les conditions périodiques. On définirait alors une matrice qui s'approcherait plus de la matrice effective C_E^{eff} .

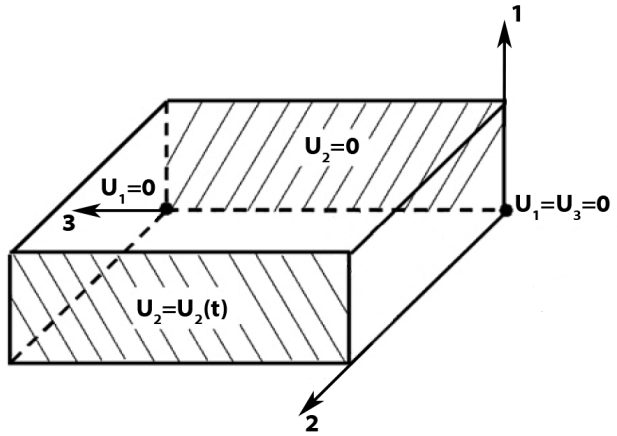


Figure IV. 26 : Conditions aux limites KUBC pour un essai de traction dans la direction 2

Tous ces calculs prennent en compte la texture des revêtements céramiques (30% des grains colonnaires ont le plan (100) parallèle à la surface du dépôt). On sait que cette texture évolue dans l'épaisseur de la céramique lorsque l'on réalise une projection continue. En effet, lors de la construction du dépôt, l'énergie emmagasinée dans le dépôt d'alumine est élevée. L'alumine ayant une faible conductivité thermique, les calories s'évacuent lentement. Les grains dont la direction cristallographique préférentielle de croissance est la plus proche de la direction macroscopique d'évacuation des calories (direction de projection) sont favorisés. Ainsi, plus un dépôt est épais, plus les couches proches du substrat vont dissiper lentement leur énergie calorifique. Ces différences dans le dépôt influencent alors la texture des grains. Ce qui explique les possibles gradients de texture dans un dépôt. Dans cette étude, on a recherché l'influence de l'orientation des grains sur les modules d'Young dans la direction de projection et dans les directions transversales. Pour chaque texture, nous avons simulé des essais de traction suivant les 3 directions 1,2 et 3 (Figure IV. 26). Nous avons imposé des conditions aux limites de type KUBC. Par exemple, pour déterminer le module d'Young dans la direction 2:

-une déformation de 10% est appliquée sur les noeuds de la face supérieure dans la direction 2,
-le nœud à l'origine est bloqué dans les trois directions pour éviter les mouvements de corps rigide,
-le déplacement dans la direction 1 d'un nœud placé sur l'axe 3 est bloqué pour éviter les mouvements de corps rigide,
-les faces latérales sont laissées libres.

Le module d'Young suivant cette direction est donné par le rapport entre la contrainte moyenne et la déformation moyenne suivant cette direction :

$$E_{22} = \frac{\langle \sigma_{22} \rangle}{\langle \varepsilon_{22} \rangle} \qquad \text{Eq.IV 21}$$

La Figure IV. 27 montre alors l'évolution de l'anisotropie du comportement de la matrice d'alumine en fonction de l'orientation des grains dans la microstructure. Dans le cas d'une texture de 30%, les calculs de module ont été comparés avec les valeurs de module obtenues par nanoindentation (Figure IV. 28). On remarque que les valeurs expérimentales sont plus basses dans les deux directions $(E_{\exp} < E_{num})$. Cette

différence est liée à la présence de défauts entre les grains eux-mêmes. En effet, on peut observer des pores submicroniques et on imagine très bien la présence de fissures entre les grains. Ces défauts proviennent du procédé de projection plasma qui engendre des contraintes mécaniques et thermiques très élevées dans le dépôt. De plus, l'utilisation d'un VER limité et de conditions aux limites KUBC n'a pas optimisé les résultats des calculs. En revanche, le calcul permet d'observer l'anisotropie obtenue dans la direction de projection et la direction transversale pour l'alumine γ. On peut donc relier cette anisotropie à la texture de la matrice. Il serait intéressant pour la suite de l'étude de mener une campagne de nanoindentation sur l'épaisseur d'un dépôt. Cette campagne permettrait de caractériser la texture des revêtements céramiques et de valider les hypothèses précédentes.

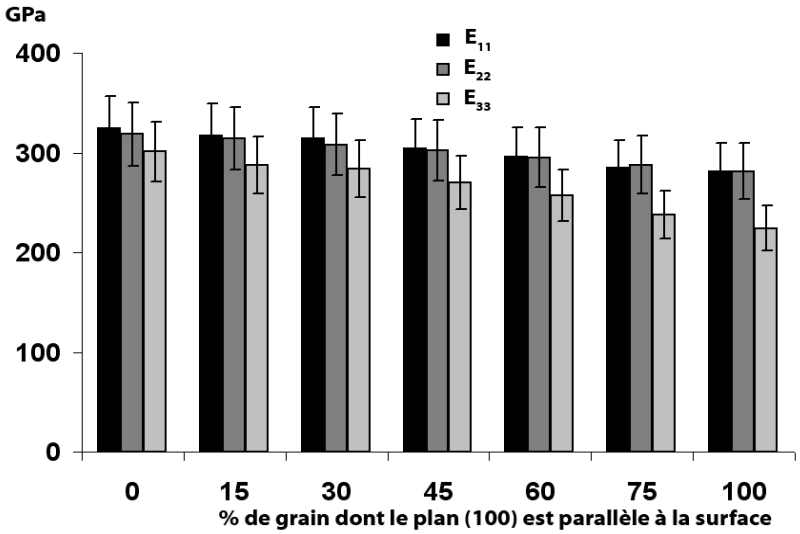


Figure IV. 27 : Module d'Young du polycristal d'alumine en fonction de la texture du matériau

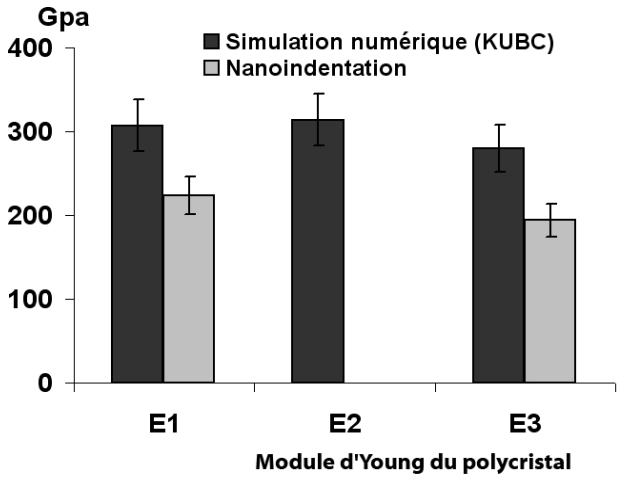


Figure IV. 28 : Comparaison entre le module d'Young obtenu par un calcul polycristallin et le module expérimental obtenu par nanoindentation

IV.2.1.4 Conclusion :

Nous avons déterminé le comportement élastique de la matrice d'alumine γ. Les calculs doivent être optimisés pour approcher les résultats expérimentaux. Les notions de VER et de conditions aux limites doivent être enrichies. De plus, les défauts tels que la porosité ou les fissures présentes aux joints de grains doivent être également pris en compte dans les futurs calculs. Pour les calculs mécaniques de microstructure réelle que nous décrirons dans les paragraphes suivants, nous avons choisi de garder le comportement complet de l'alumine γ obtenu avec la simulation polycristalline.

IV.2.2 Etude du comportement mécanique et diélectrique macroscopique des revêtements d'alumine :

IV.2.2.1 Simulation 2D de microstructure d'alumine :

Nous avons montré dans le chapitre 3 que l'analyse 2D des dépôts par microscopie électronique à balayage permettait d'avoir une information globale sur la microstructure. La matrice, les pores et les fissures ont pu être caractérisés sur des coupes transversales des dépôts. Ainsi, nous avons mis en place une simulation 2D par éléments finis de la microstructure réelle des revêtements (chapitre 1, §I.2.4.). Cette méthode consiste à caractériser le comportement d'un maillage qui reproduit aussi fidèlement que possible la microstructure du matériau. Nous montrerons alors le choix des images, le type de maillage et enfin les avantages et les limites de cette technique pour définir les propriétés des revêtements.

Définition de la surface élémentaire représentative :

Comme pour les calculs polycrstallins, il est nécessaire de déterminer la structure représentative du matériau. Pour limiter les temps de calculs et l'influence des conditions aux limites, nous avons déterminé la surface élémentaire représentative de notre matériau à l'aide de l'analyse d'image. En effet, l'objectif est de caractériser une microstructure comprenant tous les défauts de la microstructure. Dans cette étude, nous nous sommes limités à la matrice d'alumine γ et à la porosité. Deux paramètres de l'image sont essentiels pour ce type de matériau :

-Tout d'abord, le grandissement va influencer la qualité et la précision de l'image. Plus le grandissement est élevé, mieux les petits défauts et les contours sont définis. Nous avons donc essayé trois grandissements différents sur la même microstructure (x800, x1000, et x1500, Figure IV. 29). Pour des grandissements supérieurs à 1500, il devient difficile de réaliser des images de bonne définition pour des temps d'acquisition satisfaisants (>4min). Pour cette étude nous avons choisi le grandissement x1500 car cette résolution a permis de mieux définir la porosité de nos matériaux. Les différences de niveaux de gris aux alentours des fissures ont été mieux marquées et l'analyse d'image a donc été facilitée. On obtient alors une meilleure précision de mesure pour la fissuration intra-lamellaire (Figure IV. 30). On remarque également les différences obtenues dans la mesure de porosité, on trouve alors une densité de pores plus élevée car les contours sont mieux définis et les plus petits pores (submicroniques) sont pris en compte (Figure IV. 30).

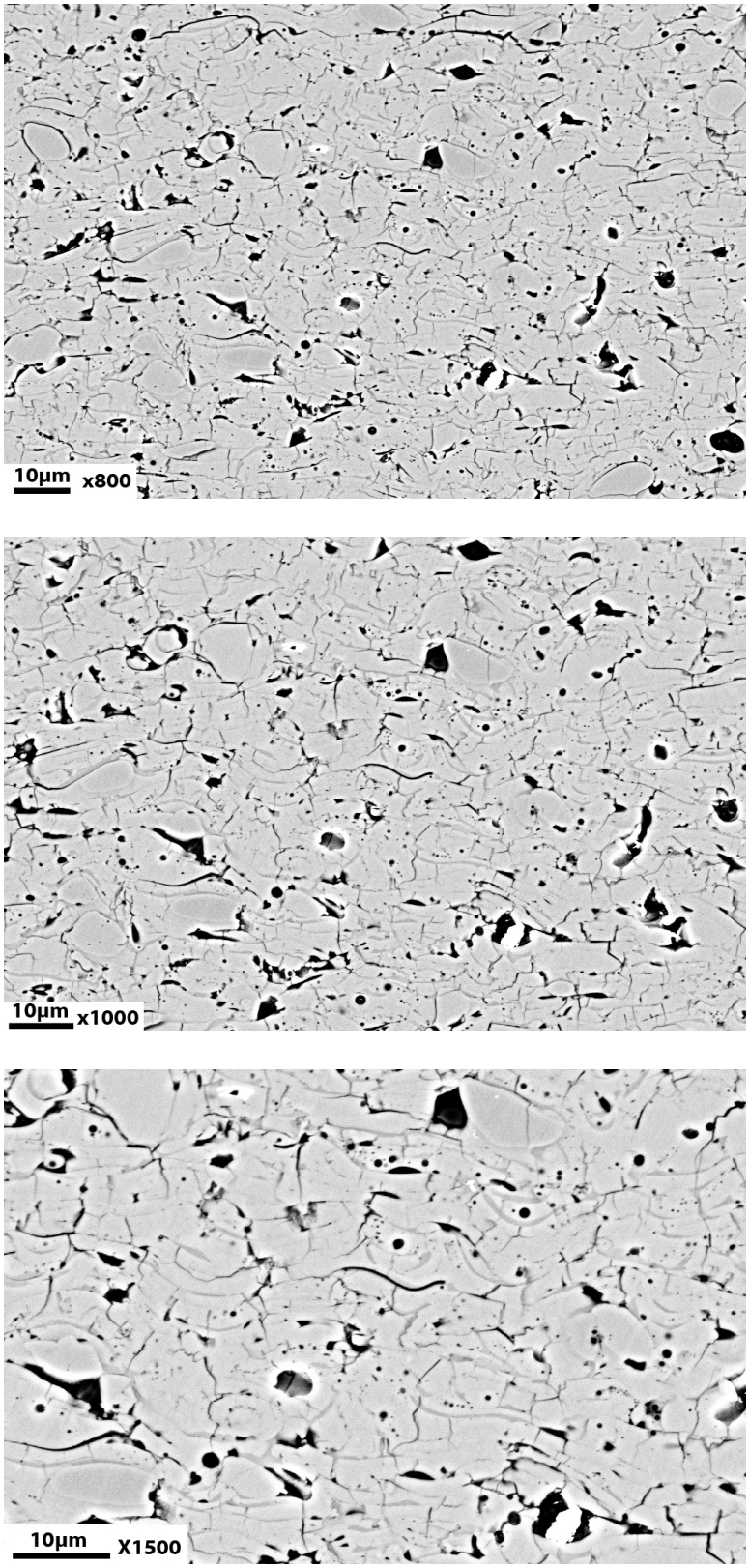


Figure IV. 29 : Coupe transversale d'un échantillon d'alumine observé au microscope électronique à balayage pour trois grandissements

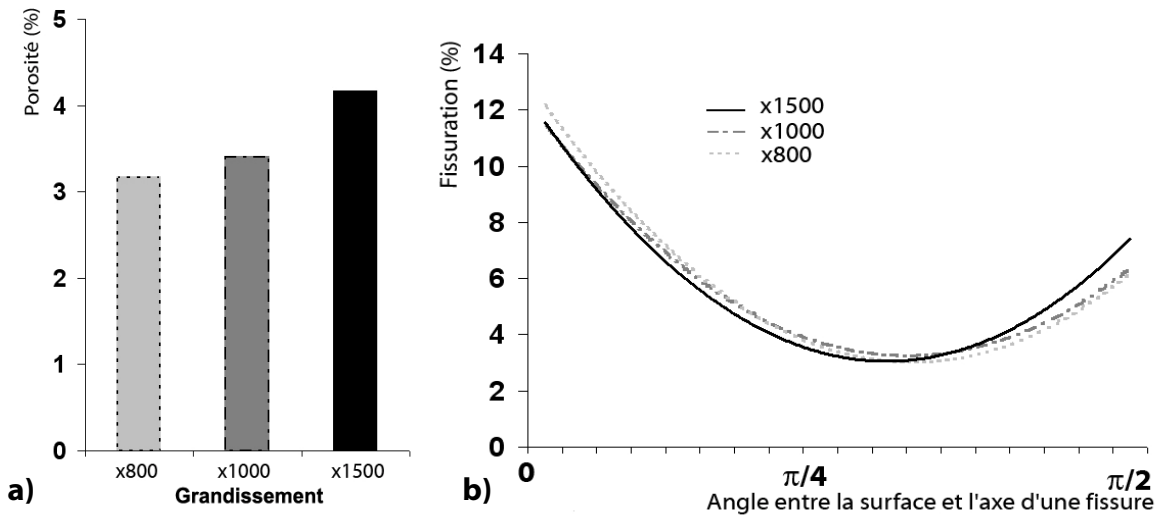


Figure IV. 30: Porosité (a) et répartition de la fissuration (b) en fonction du grandissement (x800, x1000 et x1500) utilisé au microscope électronique à balayage

-Le second paramètre est la taille de l'image. La surface de l'image doit être représentative du matériau. Cette taille correspond à l'image qui contient suffisamment d'informations statistiques pour représenter le matériau de l'étude (Figure IV. 31). La condition à laquelle doit répondre la taille de l'image est la suivante :

$$d_0 << d << l << L \ ; \ l << \lambda \qquad \text{Eq. 22}$$

avec d_0 la limite à partir de laquelle les outils de la mécanique des milieux continus ne sont plus valables, d est la taille caractéristique des hétérogénéités (porosité), l est la taille de la surface élémentaire représentative, L est la taille de la strcuture et λ est la longueur d'onde caractéristique du spectre spatial de sollicitation.

$d << l$ est une condition nécessaire pour que l'on puisse affecter aux points macroscopiques de la structure un comportement mécanique homogène. Dans notre cas, on a déterminé, grâce à l'étude de la covariance, la taille caractéristique de $d = 7\mu m$ pour la porosité (Chapitre 3). L'analyse d'image a permis de déterminer la porosité de structures carrées dont la surface était comprise entre 8x8µm² et 184x184µm². On observe que la porosité a tendance à se stabiliser pour des tailles d'images supérieures à 60x60µm² (Figure IV. 32). L'étude de la distribution en taille des défauts a également montré une distribution se stabilisant à partir de 50µm². Nous avons donc choisi comme surface élémentaire représentative une image de 73x73µm². C'est-à-dire pour une résolution de 0,0735µm, une image de 1000x1000pixel². Cette surface correspond à trois passages de la torche pendant la construction d'un dépôt. Enfin, $l << L$ est la condition pour que l'on puisse traiter la structure comme un milieu continu et y déterminer des champs continus de contraintes et de déformations. D'autre part, le matériau se construit par empilement de particules. On obtient alors une structure anisotrope dont il faut tenir compte pour l'étude de la surface élémentaire représentative. Nous avons donc recherché pour une même surface (73x73µm²), l'influence de la forme (Longueur>>Largeur, Largeur>>Longueur) sur la distribution statistique de la porosité (Figure IV. 33). On a alors montré que, pour toutes les formes, la porosité restait constante. La forme de la structure n'ayant pas d'influence, nous avons préféré garder un carré de 73µm de côté comme surface élémentaire représentative.

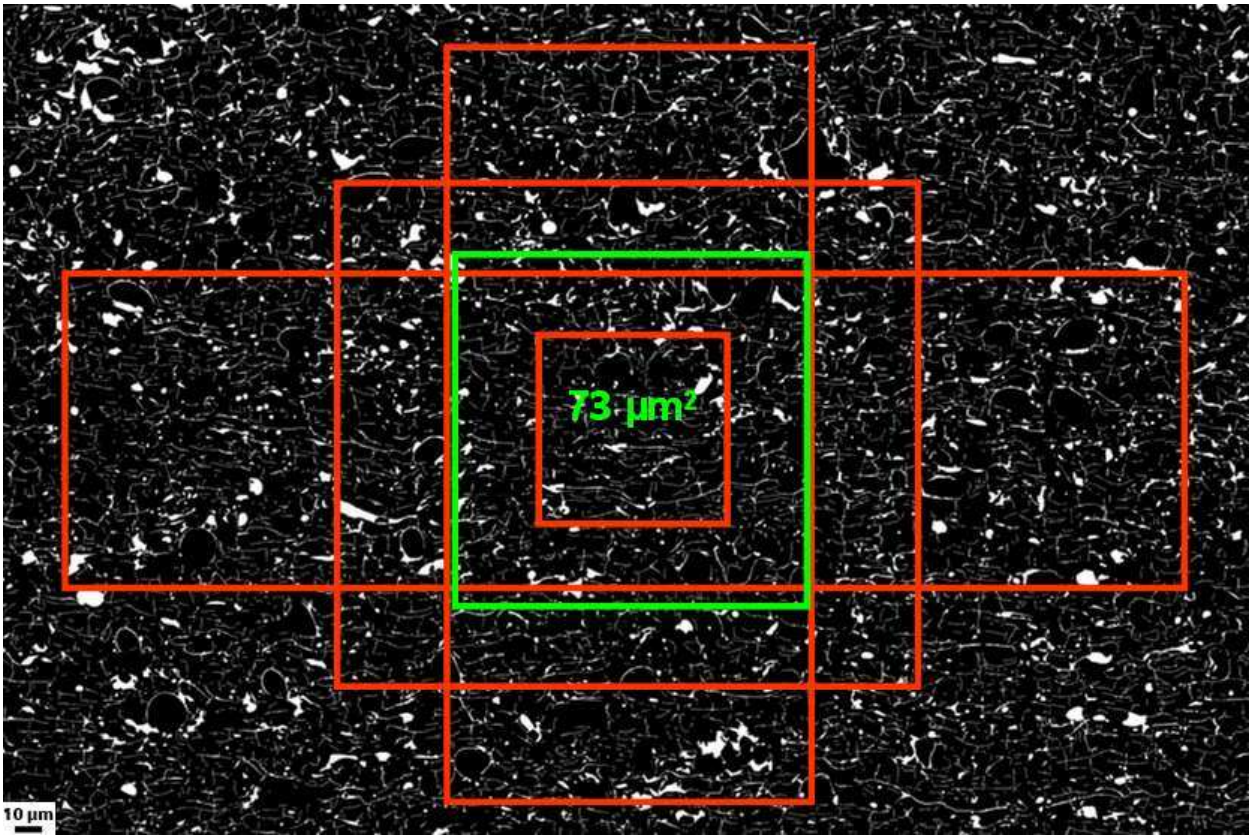


Figure IV. 31 : Schéma de principe de l'identification de la surface élémentaire représentative

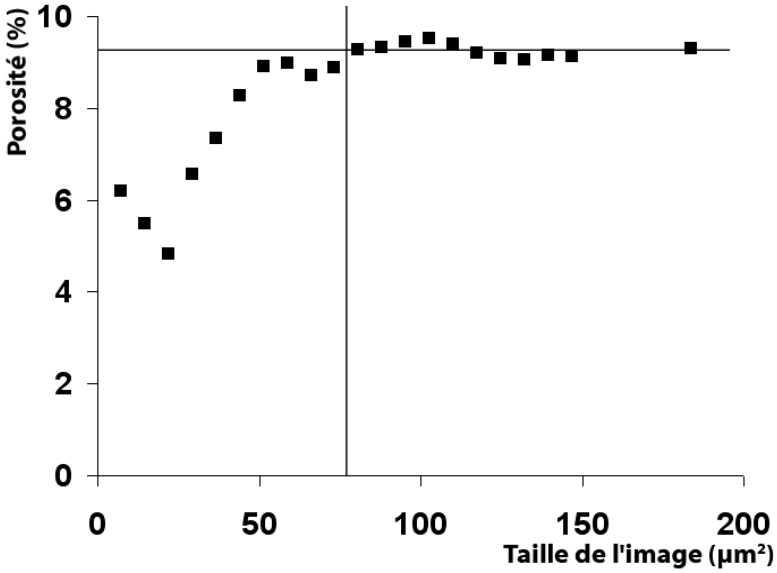


Figure IV. 32 : Evolution de la porosité d'une image en coupe d'un dépôt d'alumine en fonction de la taille de l'image

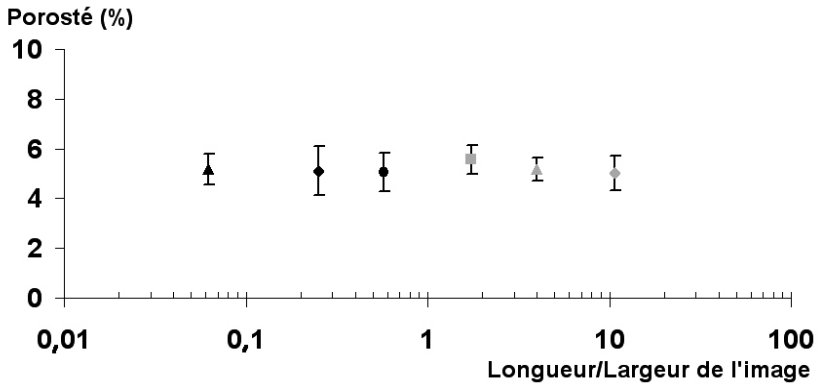


Figure IV. 33 : Evolution de la porosité en fonction de la forme de l'image

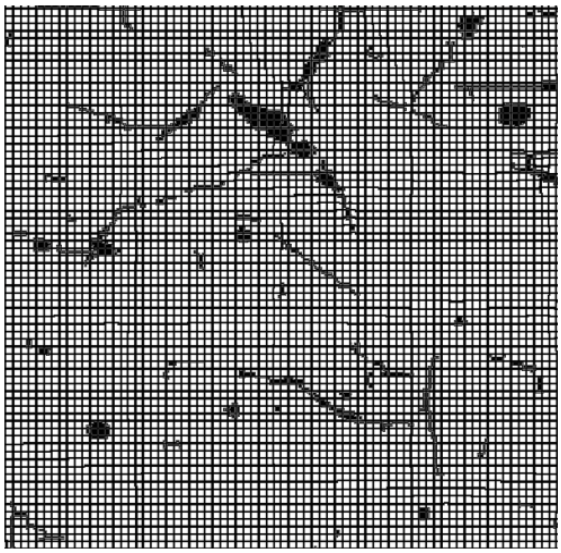


Figure IV. 34 : Superposition d'un maillage carré sur une image issue de la coupe d'un revêtement d'alumine

Réalisation d'un maillage 2D:

Le paragraphe précédent a permis de définir l'image représentative du matériau étudié. A partir de ces images, nous avons mis en place une méthode de maillage d'image par éléments finis. Il existe plusieurs manières de mailler une image :

-La méthode la plus simple consiste à utiliser une image matricielle dont on différencie les phases par le niveau de couleur des pixels. On utilise alors un maillage régulier de la même dimension que l'image que l'on vient superposer sur la microstructure [LIP 97, GAR 95]. On fait correspondre alors le comportement des phases aux points d'intégration du maillage. La précision de cette technique vient essentiellement de la densité du maillage. En effet, plus la densité de mailles sera élevée, plus les défauts fins pourront être pris en compte dans le comportement (Figure IV. 34). La densité du maillage est alors étroitement liée à la résolution de l'image. L'avantage de cette technique est la régularité de la forme des éléments utilisés mais l'inconvénient, pour cette microstructure complexe, est la mauvaise définition des interfaces entre les fissures et la matrice. De plus, même si cette méthode est simple à mettre en œuvre, la finesse du maillage peut entraîner un nombre de nœuds élevé et donc des temps de calcul peu économiques.

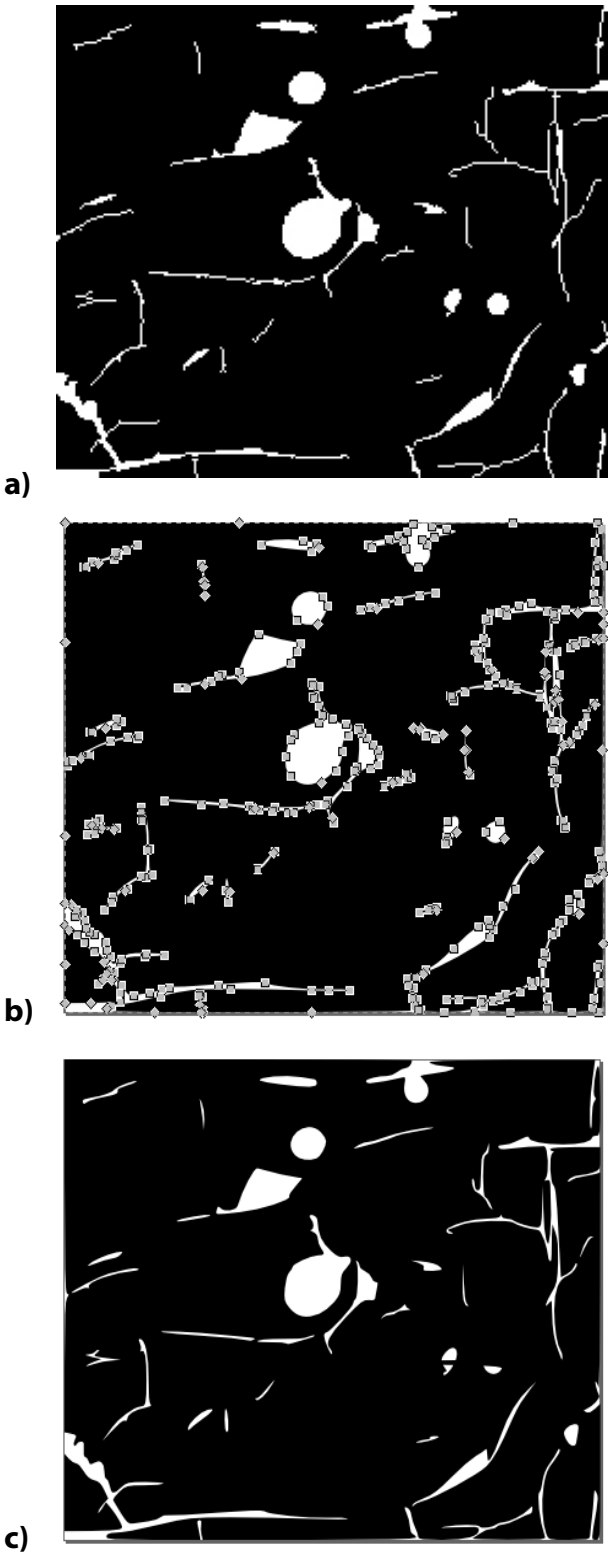


Figure IV. 35 : Image binaire (a), image avec la distinction des contours (b) Inkscape®, image vectorielle(c)

-La deuxième méthode, souvent utilisée et développée sur le logiciel ABAQUS®, est le maillage à partir d'un format vectoriel d'une image (Figure IV. 35). C'est-à-dire que l'on définit les phases de la microstructure par leur contour géométrique. Des logiciels tels que Inkscape® permettent de transformer une image binaire en une image vectorielle. Les contours sont alors définis par des arêtes rectilignes ou courbes dont on maitrise les positions géométriques. Cette méthode est généralement utilisée dans les logiciels de CAO. Nous avons réalisé des essais avec une image vectorielle où les contours sont définis par des arêtes rectilignes. La densité des arêtes définit la précision des contours donc la qualité de l'image vectorielle. L'avantage de cette méthode est la qualité des images vectorielles et des maillages obtenus. Cependant, les temps de maillage pour des microstructures complexes, comme celles étudiées, étaient trop élevés. Nous avons donc préféré abandonner cette voie.

-La troisième technique utilisée dans cette étude, s'apparente aux deux précédentes. Elle consiste, avec le mailleur AMIRA® [YOU 05, AMI 97], à générer un maillage surfacique obtenu à partir d'une image matricielle binaire. Ce logiciel est conçu pour mailler des volumes, c'est pourquoi nous avons maillé, dans un premier temps, deux images identiques superposées pour représenter le volume. Après la génération du maillage volumique, les nœuds n'appartenant pas à la surface 2D sont détruits. On récupère alors le maillage 2D initialement recherché. AMIRA® réalise un maillage volumique en deux temps [PAR 07, MAD 06]. Tout d'abord, l'algorithme discrétise les interfaces (frontières entre les phases) de l'objet en triangle. Pour cela, il utilise un algorithme de reconstruction de surface : le "Marching Cube" [LOR 87] qui permet de détecter la frontière en assurant une continuité à l'interface. Le "Marching Cube" consiste à faire traverser l'ensemble des voxels du volume par un cube dont les 8 sommets correspondent à 8 pixels. Chaque sommet reçoit une valeur scalaire corespondant à un bit. Le cube est donc représenté par un octet. Si la valeur scalaire est supérieure à la valeur de l'isosurface (frontière), alors le bit correspondant est mis à un, sinon il prend la valeur zéro. La valeur finale obtenue pour le cube après le test des huit points permet de déterminer une configuration polygonale. Il existe 256 configurations de polygones possibles dans le cube formé qui sont réduits à 15 cas du fait des symétries (Figure IV. 36). Le résultat est donc une surface constituée de triangles.

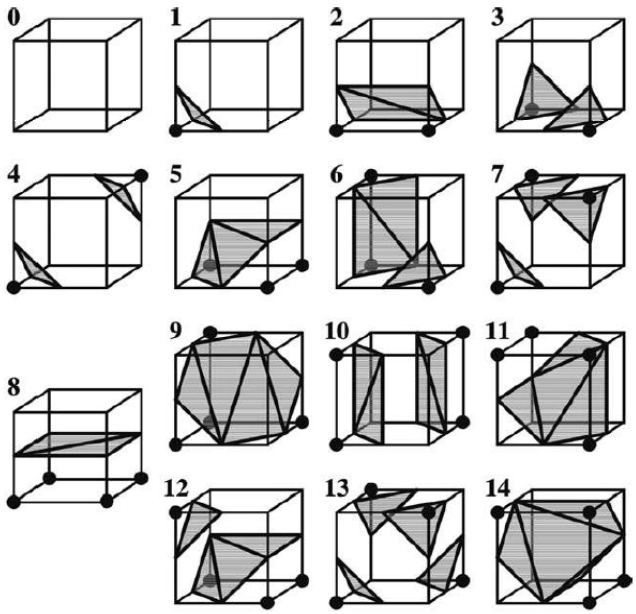


Figure IV. 36: Représentation des 15 configurations pour décrire les intersections possibles du cube avec l'isosurface dans une image 3D [LOR 87]

La seconde étape du maillage est de remplir le volume avec des tétraèdres. La méthode utilisée dans le logiciel AMIRA® est la méthode frontale. L'idée des méthodes frontales est de mailler le domaine par itérations successives en faisant propager vers l'intérieur du domaine un front initialisé sur la frontière, jusqu'à recouvrement complet du domaine. La qualité des tétraèdres est obtenue en imposant des paramètres géométriques. Par exemple, le rapport entre le rayon R de la sphère circonscrite au tétraèdre et le rayon r de la sphère inscrite au tétraèdre ne doit pas dépasser une certaine valeur imposée. Cela permet d'éviter des tétraèdres dégénérés.

Enfin, la dernière étape de ce maillage volumique est la simplification. Un algorithme [GAR 97] permet de réduire le nombre de degrés de liberté en diminuant le nombre de triangles. Cet algorithme est également contrôlé par des critères qui conservent la qualité dimensionnelle des tétraèdres.

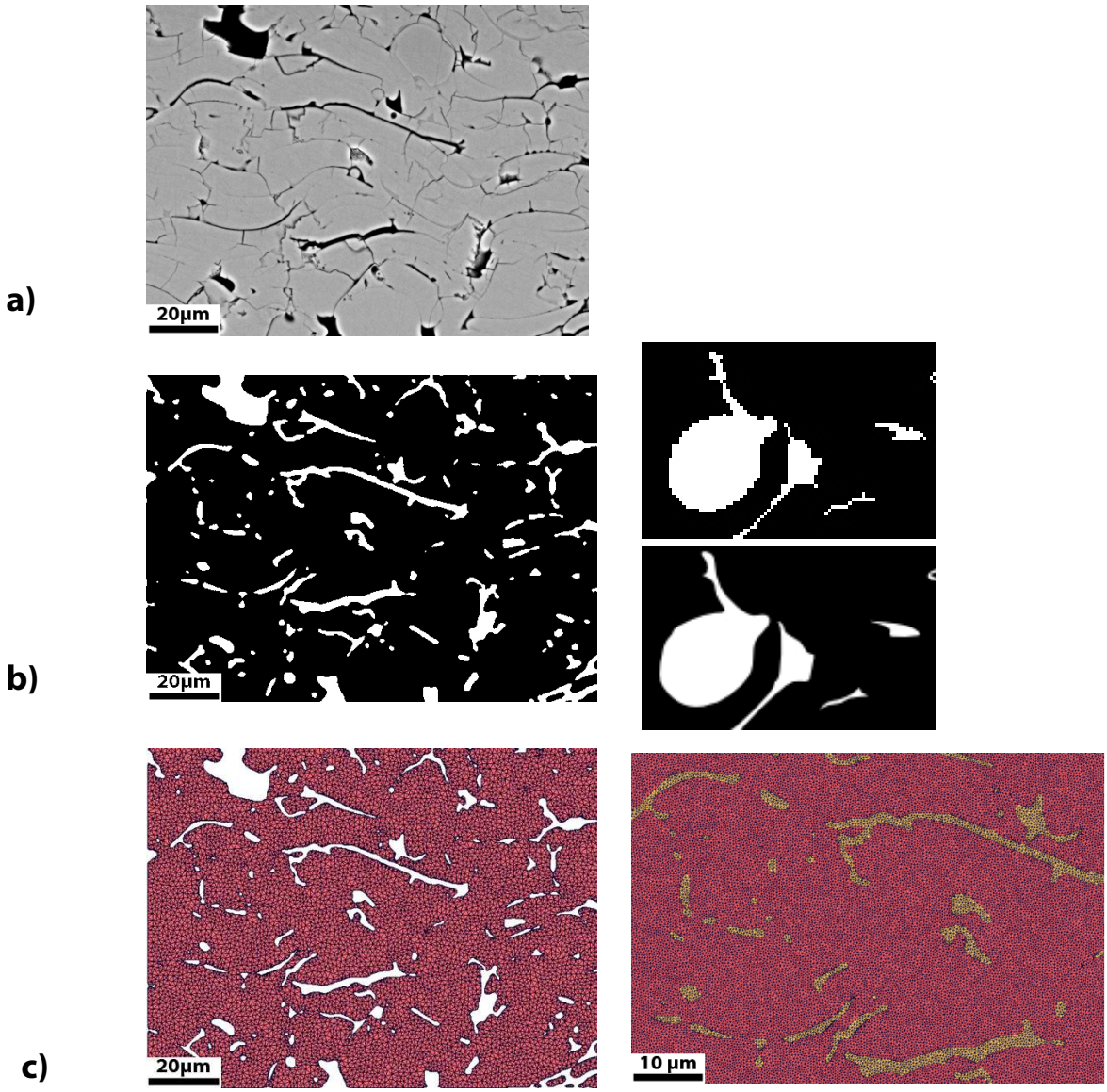


Figure IV. 37 : Etapes pour la réalisation du maillage de microstructure,(a) acquisition d'image de microstructure par microscopie électronique à balayage, (b) traitement d'image, (c) maillage de la matrice d'alumine ou du composite alumine+porosité

Dans la partie précédente, nous avons décrit la méthode employée pour déterminer la surface élémentaire représentative de notre matériau et la technique de maillage de microstructures. Nous allons maintenant détailler les étapes qui ont permis de faire les calculs de microstructures :

-Acquisition des images par microscopie électronique à balayage (Figure IV. 37a). L'utilisation du détecteur d'électrons rétrodiffusés a été nécessaire pour obtenir un contraste élevé entre la porosité et la matrice d'alumine. Une cartographie de la microstructure des revêtements d'alumine a été réalisée.

-Traitement des images (Figure IV. 37b): initialement, les images présentent un gradient de gris. L'objectif du traitement a été de réaliser un seuillage des images afin d'obtenir des images binaires présentant seulement deux niveaux pour la matrice et la porosité. L'analyse d'image a également permis de lisser les contours de la porosité et mieux définir les fissures. D'autre part, les plus petits défauts ont été supprimés pour pouvoir être détectés par le maillage. Enfin des images ayant une surface de 73x73µm^2 (SER) ont été générées pour le calcul.

-Réalisation du maillage des microstructures (Figure IV. 37c) : AMIRA® a permis de réaliser des maillages de microstructure à partir des images binaires. Les éléments utilisés dans cette étude ont toujours été des éléments à 6 noeuds et 6 points d'intégration. Ainsi, on a pu réaliser des maillages présentant simplement la matrice, ou bien des maillages complets de la porosité et de la matrice. A la suite de ces réalisations, des calculs mécaniques et diélectriques ont pu être entrepris sur ces structures en important les maillages sur le logiciel de calcul Zebulon®.

Simulation 2D des propriétés d'élasticité de revêtement d'alumine:

Dans ces calculs, nous n'avons pas pris en compte la complexité de la matrice d'alumine (chapitre 3). Nous avons préféré nous limiter au comportement de l'alumine γ. C'est pourquoi, dans ces calculs 2D, nous avons pris le comportement issu des calculs polycristallins (§ IV.2.1.3). D'autre part, les maillages, pour les calculs d'élasticité, ne représentaient que la matrice d'alumine (Figure IV. 37).

Nous avons imposé des conditions aux limites de type KUBC. Par exemple, pour déterminer le module d'Young dans la direction de projection 2 (Figure IV. 38):

-une déformation de 10% est appliquée sur les nœuds de l'arête supérieure dans la direction 2,

-le nœud à l'origine est bloqué dans les deux directions pour éviter les mouvements de corps rigide,

-les nœuds de l'arête inférieure sont bloqués dans la direction 2,

-les arêtes latérales sont laissées libres.

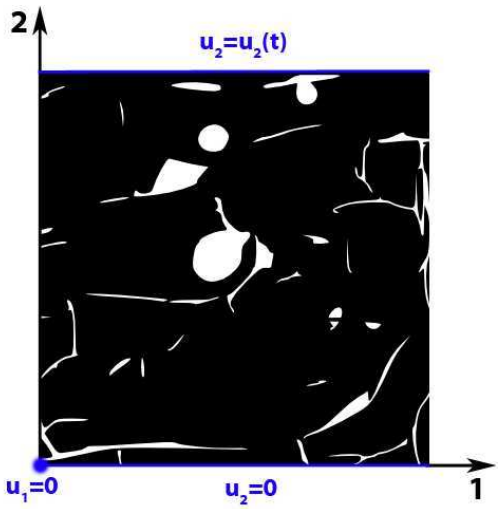


Figure IV. 38 : Schéma des conditions aux limites pour un essai de traction 2D

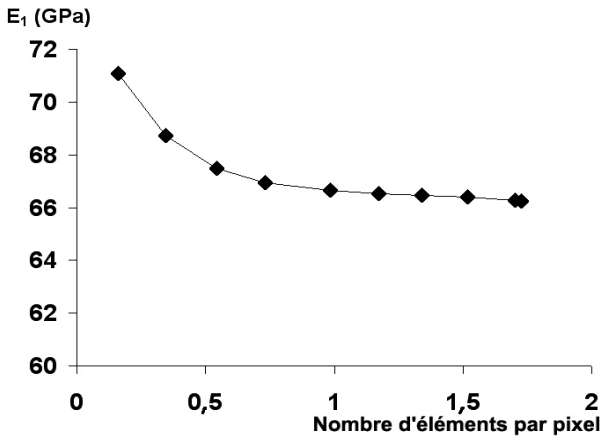


Figure IV. 39 : Influence du nombre d'élements par pixel en fonction du module d'Young dans la direction de projection d'une même structure d'alumine.

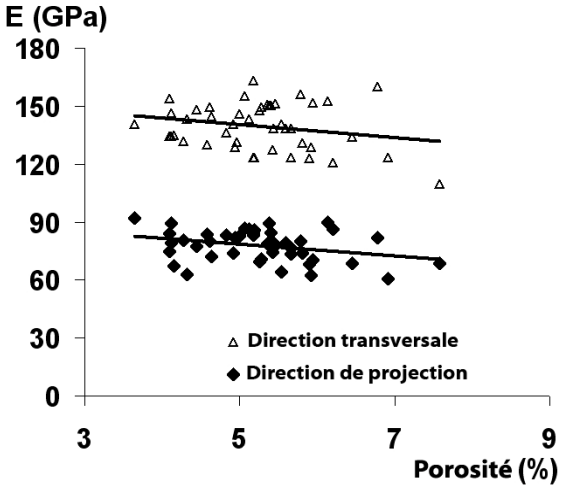


Figure IV. 40 : Module d'Young dans les directions de projection et transversale en fonction de la porosité pour des simulations de microstructure d'alumine

Toutes les simulations ont été réalisées avec l'hypothèse de déformation plane. Plusieurs images ont été nécessaires pour avoir une bonne représention de la structure de nos matériaux. Enfin, le calcul 2D du module a été réalisé de la manière suivante :

$$E_2 = \frac{L_2 \sum F_i}{L_1 \Delta L} \qquad \text{Eq.IV 23}$$

avec F_i les réactions au x nœuds i de l'arrête supérieure, ΔL est le déplacement $u_2(t)$ imposé, L_1 et L_2 sont les dimensions dans la direction 1 et 2 du modèle.

Pour toutes les simulations, les résultats dans la direction transversale ont été obtenus en modifiant les conditions aux limites par une rotation. D'autre part, les calculs ont été optimisés en évaluant l'influence du maillage sur le calcul du module d'Young pour une structure donnée. La structure étant une image matricielle, nous avons caractérisé les maillages par la densité définissant le nombre d'éléments par pixel.

Ainsi, une densité de 1,5 éléments par pixel a été utilisée car elle définissait le point à partir duquel un raffinement du maillage n'avait plus d'influence sur le comportement de la structure (Figure IV. 39).
Nous avons défini l'outil de calcul, nous allons maintenant présenter les résultats pour le comportement élastique macroscopique des dépôts. L'anisotropie du comportement mécanique des revêtements céramiques a été révélée par ces simulations (Figure IV. 40). Le module d'Young dans la direction de projection s'est toujours révélé inférieur au module d'Young dans la direction transversale. De plus les calculs ont montré la baisse du module dans les deux directions avec l'augmentation du taux de porosité. Les simulations mécaniques ont révélé deux caractéristiques des défauts qui influencent les caractéristiques mécaniques. En effet, la distribution des pores dans la microstructure et la longueur totale des fissures influencent le module d'Young des revêtements. Par exemple, une microstructure avec le même volume et la même distribution de pores mais avec des longueurs de fissures différentes a montré des modules variant de 60 à 90GPa. D'autre part, la simulation de microstructures est un outil polyvalent. En effet, nous avons réalisé des calculs sur des microstructures présentant seulement des pores ou seulement des fissures (Figure IV. 41). Ces simulations ont permis de déterminer l'influence des défauts sur les propriétés mécaniques des revêtements (Figure IV. 42 et IV. 43). Dans la direction de projection, on a montré que les fissures jouaient un rôle majeur sur le comportement élastique. Dans cette direction, il existe une étroite relation entre le

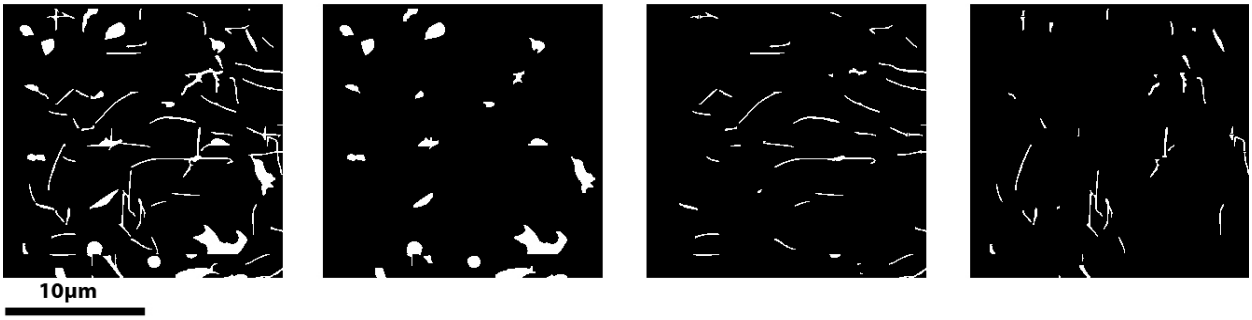


Figure IV. 41 : Représentation de la porosité, des pores et des fissures

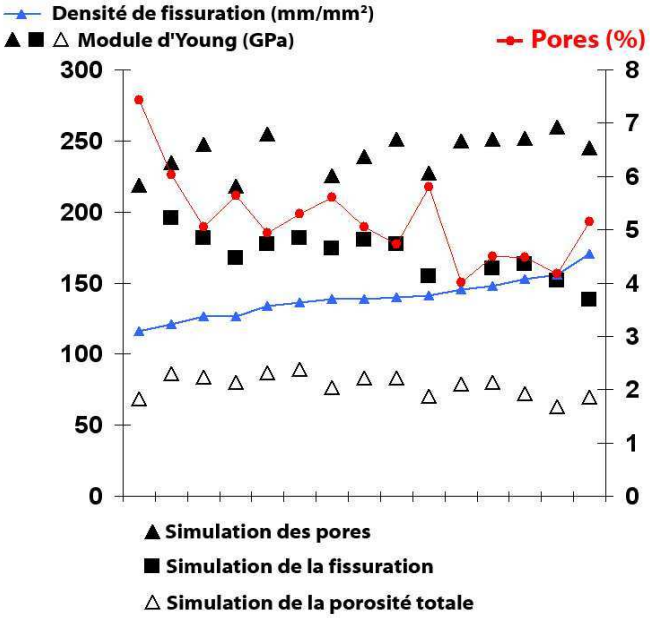


Figure IV. 42 : Densité de fissuration, porosité et module d'Young simulée dans la direction de projection pour des microstructures contenant seulement les fissures, seulement les pores ou avec la porosité complète

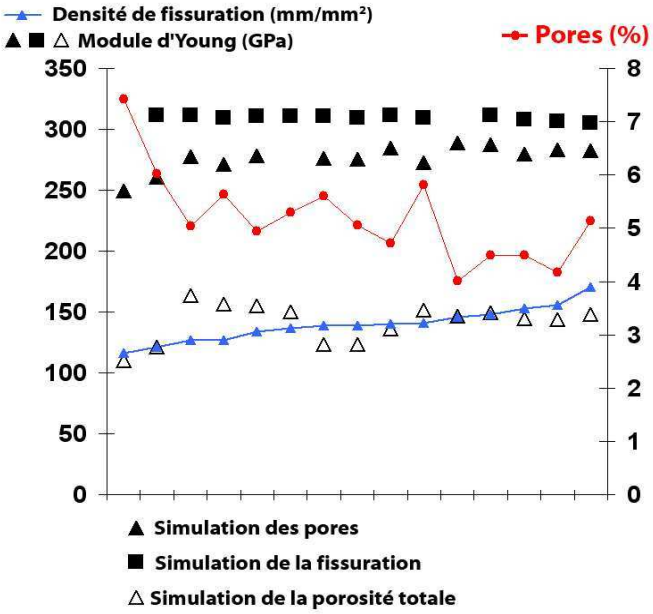


Figure IV. 43 : Densité de fissuration, porosité et module d'Young simulée dans la direction transversale pour des microstructures contenant seulement les fissures, seulement les pores ou avec la porosité complète

module d'Young et la densité de fissuration. Au contraire, dans la direction transversale, c'est la distribution des pores qui influence le niveau du module d'Young. L'une des explications est la faible quantité de fissures intra-lamellaires par rapport aux fissures inter-lamellaires. Enfin, il est évident que c'est l'association des fissures et des pores qui a donné le comportement final de ces microstructures. Une des limites de l'approche 2D est de ne pas prendre en compte les connexions des défauts.

Simulation 2D des propriétés diélectriques de revêtement d'alumine:

La permittivité effective dépend des permittivités des matériaux constituants, de leur fraction volumique et de la forme des inclusions. La méthode des éléments finis est donc bien adaptée aux matériaux composites tels que les revêtements d'alumine. En effet, cette méthode a permis de prendre en compte la morphologie réelle des constituants des matériaux. La méthode employée dans cette étude est celle développée par S. Beauvais [BEA 03]. Elle consiste à négliger les pertes diélectriques dans les revêtements et déterminer la permittivité effective de l'alumine en établissant une analogie avec les calculs de conduction thermique développés sur Zebulon®.

D'un point de vue local, la loi de Fourier rend compte des effets de la conductivité thermique pour un champ de température donné pour un milieu homogène :

$$\varphi = -\lambda \nabla T \qquad \text{Eq.IV 24}$$

avec φ la densité de flux de chaleur. Dans le cas d'un transfert thermique unidirectionnel, elle s'écrit sous la forme simplifiée :

$$\Phi = -\lambda . S . \frac{dT}{dx} \qquad \text{Eq.IV 25}$$

Cette équation analytique définit le flux de chaleur Φ traversant une section S sur une distance dx. En régime stationnaire, le flux est considéré constant en tout point du système. Le signe moins indique que le flux se dirige de la zone la plus chaude vers la zone la plus froide.

De la même manière, on définit la permittivité effective dans un milieu homogène comme le rapport entre le déplacement électrique D et le champ électrique ∇V [ORL 03] tel que :

$$D = \varepsilon_{eff} \nabla V \qquad \text{Eq.IV 26}$$

Si l'on considère comme négligeables les pertes diélectriques dans le matériau, il est facile de faire l'analogie entre les expressions 24 et 26 et de calculer la permittivité macroscopique d'une microstructure d'alumine avec le code de calcul Zebulon®. Les conditions aux limites choisies imposent un champ électrique homogène au contour. Pour les microstructures 2D, nous avons donc imposé un champ électrique dans la direction de projection et la direction transversale. La valeur de la permittivité effective des microstructures a alors été obtenue en faisant la moyenne du déplacement électrique $\langle D \rangle$ et du champ électrique $\langle E \rangle$ sur la structure :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\langle D \rangle}{\langle E \rangle} \qquad \text{Eq.IV 27}$$

Pour effectuer les calculs de permittivité diélectrique, nous avons pris 1 comme permittivité relative de l'air et 10 comme permittivité de l'alumine. Ces deux valeurs sont approximatives. En réalité, ε_{reau}=1,000537 [WEA 87] et $\varepsilon_{r\text{-}alumine}$ (alumine α) [YOU 73] sont définis par :

$$\varepsilon_{r-alumne\alpha}^{eff} = \begin{pmatrix} 8{,}84 & & \\ & 8{,}91 & \\ & & 9{,}04 \end{pmatrix} \qquad \text{Eq.IV 28}$$

Les calculs 2D montrent que la permittivité dépend de la porosité et révèle également l'anisotropie du comportement diélectrique des revêtements d'alumine. On obtient dans la direction de projection une permittivité variant de 8 à 7,5 pour une porosité évoluant entre 3,5 et 7%. Dans la direction transversale, la permittivité est plus élevée et varie entre 8,5 et 8. Les valeurs expérimentales montrent dans la direction de projection, une permittivité ε_{eff} de 7,87 pour une microstructure d'alumine. Cette comparaison permet de dire que la simulation 2D de microstructure est correcte et donne des informations proches de la réalité. L'anisotropie peut être expliquée par le fait qu'il existe un plus grand nombre de pores et de fissures dans la direction de projection qui empêchent les porteurs de charges de se déplacer librement dans le matériau. On peut également faire le rapprochement avec les mesures d'impédance en milieu liquide. En effet, les mesures à haute fréquence (5Hz< ω <13MHz) permettent de déterminer par l'expérience la capacité d'un revêtement de la manière suivante (Chapitre 4, §IV.1.2.1) :

$$C_c = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{e} \qquad \text{Eq.IV 29}$$

avec ε_0 » la permittivité diélectrique du vide, ε la permittivité de la céramique, A la surface de l'échantillon exposée à l'électrolyte et e l'épaisseur de la céramique.

La détermination par la mesure expérimentale de C_c et la connaissance de la géométrie du montage expérimental ont alors permis de déterminer ε_{eff}. Pour un revêtement d'alumine de 660µm, nous avons obtenu une valeur $\varepsilon_{eff} \approx 16$. Cette valeur plus élevée que celle obtenue par simulation peut être expliquée par la présence de l'électrolyte dans la porosité. En effet, lors de la mesure d'impédance, les dépôts sont immergés dans une solution d'eau salée (Eau pure : $\varepsilon_{eff} \approx 80$). Toute la porosité connectée est donc remplie de l'électrolyte. On ne mesure pas la capacité d'un revêtement composite alumine-vide mais bien la capacité d'un dépôt composite alumine-vide-eau salée. On obtient de ce fait des valeurs de permittivité plus élevées. Pour la suite de cette étude, la simulation d'un composite alumine-vide-eau salée permettrait alors de déterminer la proportion de porosité remplie par l'électrolyte et d'en définir la connectivité.

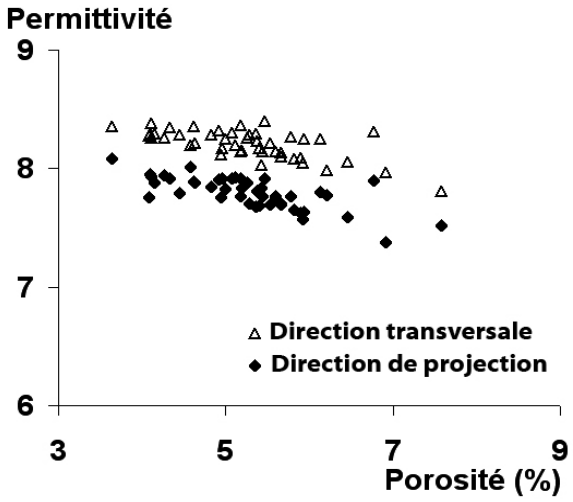


Figure IV. 44 : Permittivité simulée dans les directions de projection et transversale en fonction de la porosité pour des simulations de microstructure d'alumine

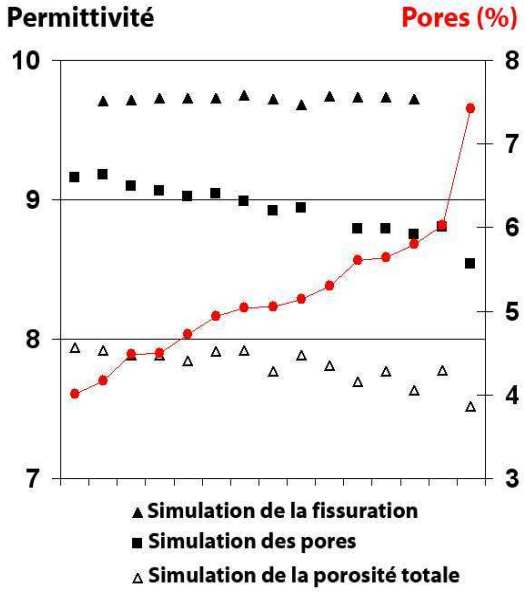


Figure IV. 45 : Permittivité simulée dans la direction de projection pour des microstructures contenant seulement les fissures, seulement les pores, ou les deux

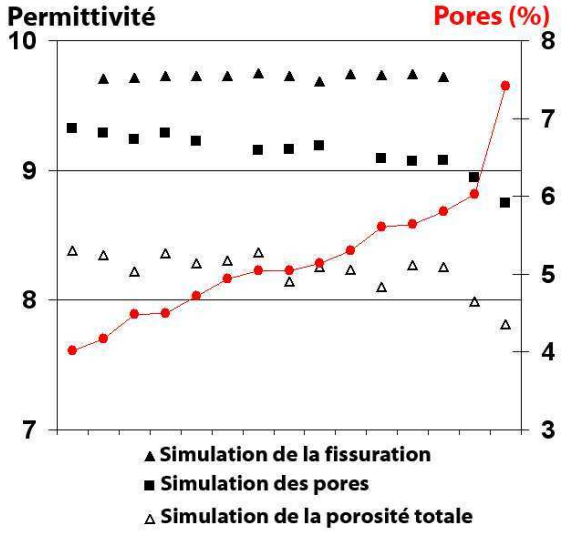


Figure IV. 46 : Permittivité simulée dans la direction transversale pour des microstructures contenant seulement les fissures, seulement les pores ou les deux

Comme pour les simulations mécaniques, nous avons réalisé des simulations électriques 2D pour connaître l'influence des défauts sur la permittivité (Figure IV. 41). On a montré que les pores étaient la principale barrière aux déplacements des charges. Les fissures n'ont qu'une faible influence sur la permittivité effective des revêtements dans les deux directions (Figure IV. 45 et IV.46). On peut donc dire que plus un matériau est poreux plus sa permittivité sera basse. Cette hypothèse est réaliste dans le cas d'un air sec. L'air est généralement humide, ce qui augmente sa permittivité donc également celle du revêtement. D'autre part, l'hypothèse de la simulation 2D montre également ses limites car on ne tient pas compte dans ces simulations de la complexité du réseau de pores et de fissures 2D et 3D.

Conclusion :

Si l'on a en tête la construction d'un dépôt, on se rend compte que la microstructure d'un revêtement céramique peut être définie seulement à partir d'une coupe transversale. En effet, l'empilement de gouttelettes génère des fissures parallèles ou perpendiculaires au substrat et les défauts d'empilement provoquent des pores. La simulation 2D de microstructures reflète bien les propriétés des matériaux si l'on considère que les défauts sont orientés parallèlement au substrat. Cette orientation peut être acceptable pour les fissures mais se révèle fausse pour les pores (chapitre 3). Cette réalité est la première limite de la simulation 2D. La seconde est la non- représentation des connexions entre défauts. Or, ces caractéristiques influencent les propriétés des revêtements. Nous avons donc développé une méthode 3D similaire à la méthode précédente.

IV.2.2.2 Simulation 3D de microstructure d'alumine :

Définition de la microstructure 3D et réalisation du maillage volumique :

Dans le chapitre 3, nous avons montré la description de la microstructure 3D des revêtements d'alumine par microtomographie. Pour les calculs 3D, l'obtention du maillage de la microstructure (Figure IV. 47) est identique à celle utilisée en 2D à l'aide du logiciel Amira®. Comme décrit précédemment, ce logiciel a permis

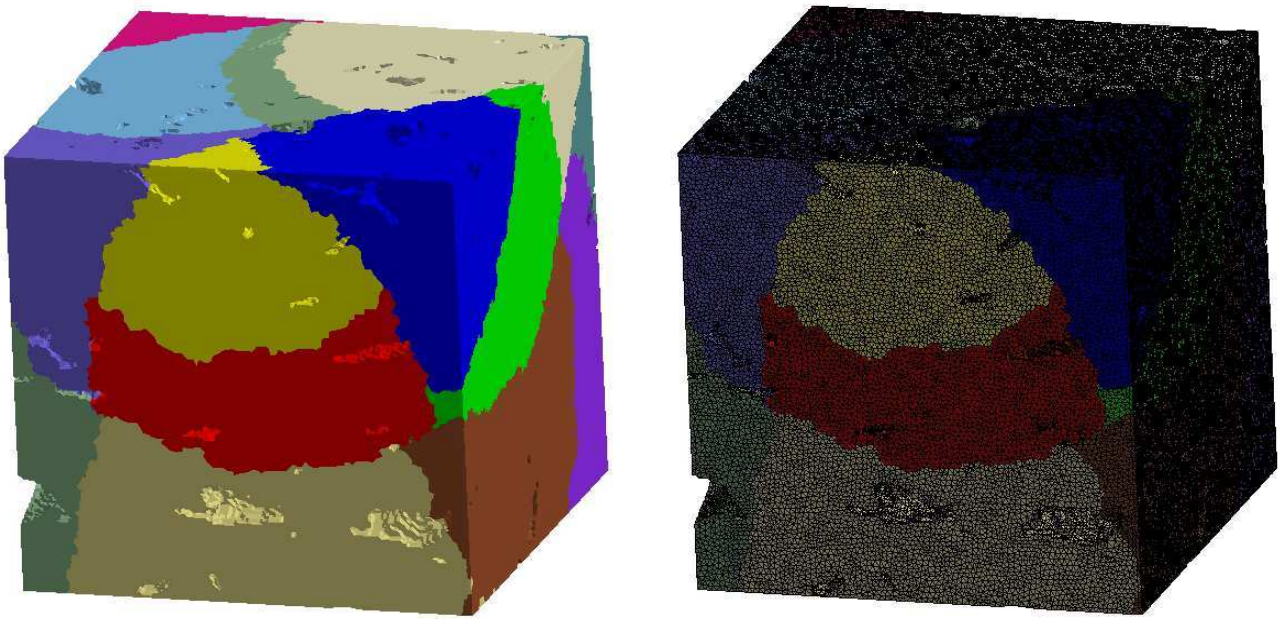


Figure IV. 47 : Découpage en sous-domaines et maillage 3D de la microstructure d'un revêtement d'alumine

de mailler des microstructures 3D. Les éléments utilisés sont des tétraèdres quadratiques à 10 noeuds et 4 points d'intégration. Le temps de calcul pour générer ce maillage est de 40 minutes environ sur un PC de 16 Go de RAM avec un processeur Pentium 4M de vitesse 2,7 GHz. La complexité de la microstructure et les limites de la machine ont limité le maillage à un volume de 30µm³. De plus, nous avons montré précédemment que la microtomographie et l'analyse d'image n'ont pas permis de déterminer la fissuration. Tous les calculs 3D présentés ici montrent uniquement l'influence des pores dans les revêtements d'alumine.
Le coût de ces simulations 3D est très élevé. En effet, le calcul de ces volumes a demandé l'utilisation du calcul parallèle. La définition du calcul parallèle dans le code Zébulon® a été établie par Feyel [FEY 98]. En fait, le problème est résolu par la méthode FETI (« Finite Element Tearing and Interconnecting method »). Le maillage 3D est décomposé en sous-domaines. Chaque sous-problème est traité séparément. Une interface assure la compatibilité des calculs entre les sous-domaines. Les échanges de données entre les sous-problèmes sont réalisés par un protocole de communication PVM. Dans cette étude, un cluster de 40 microprocesseurs a été utilisé. Cette machine virtuelle représentait 120Go de mémoire.

Simulation 3D des propriétés élastiques de revêtement d'alumine:
Nous avons imposé des conditions aux limites de type KUBC (§2.1.2). L'essai de traction est identique à celui utilisé pour les essais de traction sur les polycristaux (Figure IV. 26). La différence entre les deux calculs réside dans la détermination du module d'Young. En effet, le maillage de la microstructure 3D représente uniquement la matrice d'alumine. Pour déterminer le module d'Young de la structure on utilise alors l'équation suivante :

$$E_{eff} = \frac{V_{Al_2O_3}}{V} \frac{L.\langle\sigma\rangle}{\Delta L} \qquad \text{Eq.IV 30}$$

avec $V_{Al_2O_3}$ le volume de la matrice d'alumine, V le volume total (matrice+porosité), ΔL le déplacement imposé, L la dimension horizontale ou verticale du modèle et enfin $\langle\sigma\rangle$ la moyenne des contraintes dans la matrice d'alumine.

A l'aide de ce maillage (3% de pores), nous avons déterminé un module d'Young de 260Gpa dans la direction de projection. Ce calcul montre la faible influence des pores sur le comportement élastique. Les calculs 2D qui prennent en compte la fissuration ont montré des modules de 90GPa, ce qui reste beaucoup plus réaliste. Pour la suite, il faudrait améliorer le calcul en réalisant une étude statistique du volume élémentaire représentatif et une caractériser la qualité 3D du maillage. De plus, l'amélioration des techniques d'analyses d'image permettraient d'intégrer les fissures aux calculs 3D. Enfin des calculs 3D de la permittivité permettraient également de voir l'influence des pores, notamment, l'anisotropie du comportement des revêtements obtenus par projection plasma.

IV.2.2.3 Comparaison des modules d'Young obtenus par simulation numérique avec ceux obtenus par l'expérience :

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer, par l'expérience, le module d'Young d'un revêtement. Dans cette étude nous avons comparé et évalué trois méthodes :

-la flexion quatre points avec substrat [YOU 06] (Annexe 2) ;

-la flexion quatre points sans substrat ;

-la traction simple sans substrat

Toutes les mesures de déformation ont été réalisées à l'aide de jauges extensométriques. D'autre part, la séparation du revêtement et de la céramique a été obtenue par voie chimique. Nous avons placé les revêtements en céramique dans de l'Eau Régale, pour dissoudre rapidement le substrat en acier inoxydable sans détruire la céramique. On a opté pour l'essai de traction simple car des essais préalables de flexion se sont révélés peu précis (Annexe 2). Les éprouvettes ont été réalisées de la même manière que les éprouvettes composites. Pour éviter le contact entre les mors de la machine de traction et la céramique, des plaquettes en aluminium ont été collées de part et d'autre des extrémités de l'éprouvette (Figure IV. 48). On a alors obtenu des résultats fiables. Cependant, le fait d'enlever le substrat a induit des changements dans la céramique. Par exemple, les contraintes résiduelles présentes initialement ont probablement été diminuées. On a obtenu pour les revêtements d'alumine (conditions A, Chapitre 3) un module de 111±12GPa (Figure IV. 49) et, pour des dépôts issus de co-projection avec les conditions J, un module de 63±6GPa. Ces résultats montrent bien l'influence de la porosité sur le comportement des dépôts. En effet, dans le chapitre 3, nous avons montré la forte porosité dans les matériaux co-projetés. De plus, si l'on compare ces résultats avec les modules dans la direction transversale obtenus par la simulation numérique 2D (130GPa, §2.2), on s'aperçoit que le calcul numérique de microstructure 2D reflète assez bien le comportement réel de la céramique.

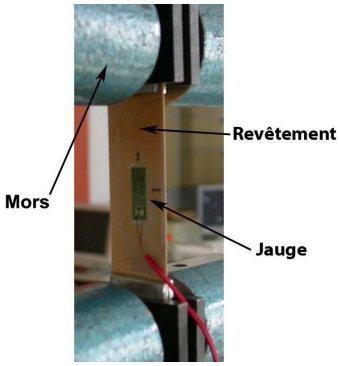


Figure IV. 48 : Essai de traction sur un revêtement d'alumine dans la direction transversale

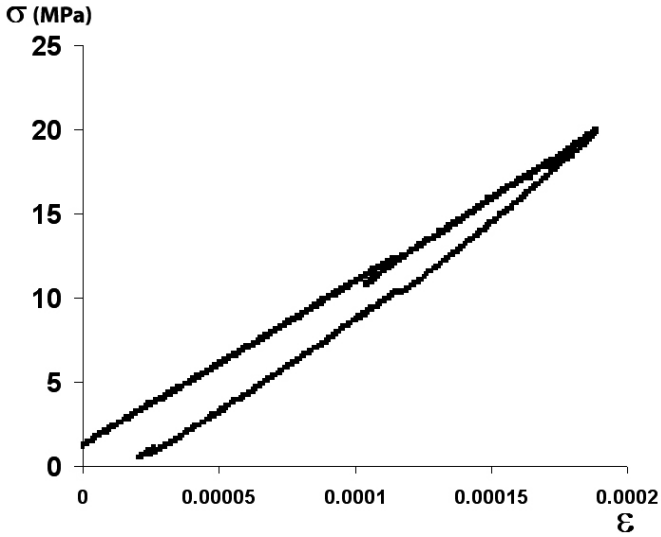


Figure IV. 49 : Détermination de la déformation pendant un essai de traction

IV.2.2.4 Conclusion :

Pour cette étude numérique, nous avons choisi une approche microstructurale. Tout d'abord, le comportement de la matrice d'alumine a été déterminé par un calcul d'agrégat. Cette approche a permis d'utiliser la morphologie des grains colonnaires présents dans les revêtements céramiques pour déterminer le comportement global de la matrice. Ces calculs restent encore limités car la morphologie des grains est plus complexe dans la réalité. En effet, la présence de pores ou de fissures entre les grains n'a pas été prise en compte dans la simulation. De plus, dans le chapitre 3 nous avons montré la présence de plusieurs phases dans la matrice qui ont été négligées dans la détermination du comportement élastique de la matrice. Dans cette première étape nous nous sommes placés à l'échelle mésoscopique. La suite a consisté à déterminer le comportement des revêtements en plaçant l'étude à l'échelle microscopique. Dans ce cas, la microstructure a été définie par les défauts tels que les fissures ou les pores. Nous avons considéré des approches 2D et 3D pour ces microstructures. Nous en avons montré les limites en déterminant la permittivité et le module d'Young des revêtements d'alumine. Il serait nécessaire pour la suite d'une étude numérique de prendre en compte les contraintes résiduelles, un comportement plus précis de la matrice d'alumine et la morphologie 3D de la microstructure qui joue également un rôle dans le comportement global du matériau.

En outre, travailler sur des microstructures réelles, a permis de débuter une étude de l'endommagement de microstructures. En effet, les revêtements d'alumine sont souvent utilisés dans des assemblages mécaniques. Ils subissent alors des contraintes mécaniques et thermiques. L'utilisation de la simulation à l'aide des éléments finis nous a permis de développer une méthode numérique pour visualiser l'endommagement dans les microstructures 2D. Cette méthode repose sur deux critères [LEG 01]. Tout d'abord, la théorie des concentrations de contraintes suppose que, si en un point quelconque d'un solide, la contrainte locale est suffisante pour briser une liaison atomique, alors une fissure se propage provoquant la rupture du solide. Or, la plupart des matériaux ne se brisent pas spontanément. La concentration de contraintes ne suffit pas, à elle seule, à rendre compte du mécanisme de rupture. C'est donc une condition nécessaire mais non suffisante. En fait, un matériau ou une structure qui supporte une charge se comporte comme un ressort : il stocke de l'énergie élastique. Cette énergie se répartit dans un volume considérable de la structure. Pour qu'une rupture se produise, une part suffisante de cette énergie doit être transmise à la fissure pour actionner effectivement le mécanisme de rupture. Ainsi, deux critères ont été mis en place pour déterminer l'endommagement des microstructures d'alumine fragile:

-Critère lié à la contrainte maximale : $\sigma \geq \sigma_c$ Eq.IV 31

-Critère énergétique de Griffith : $-\frac{\partial W_p}{\partial S} \geq G_c$ Eq.IV 32

avec ∂W_p la variation d'énergie potentielle.

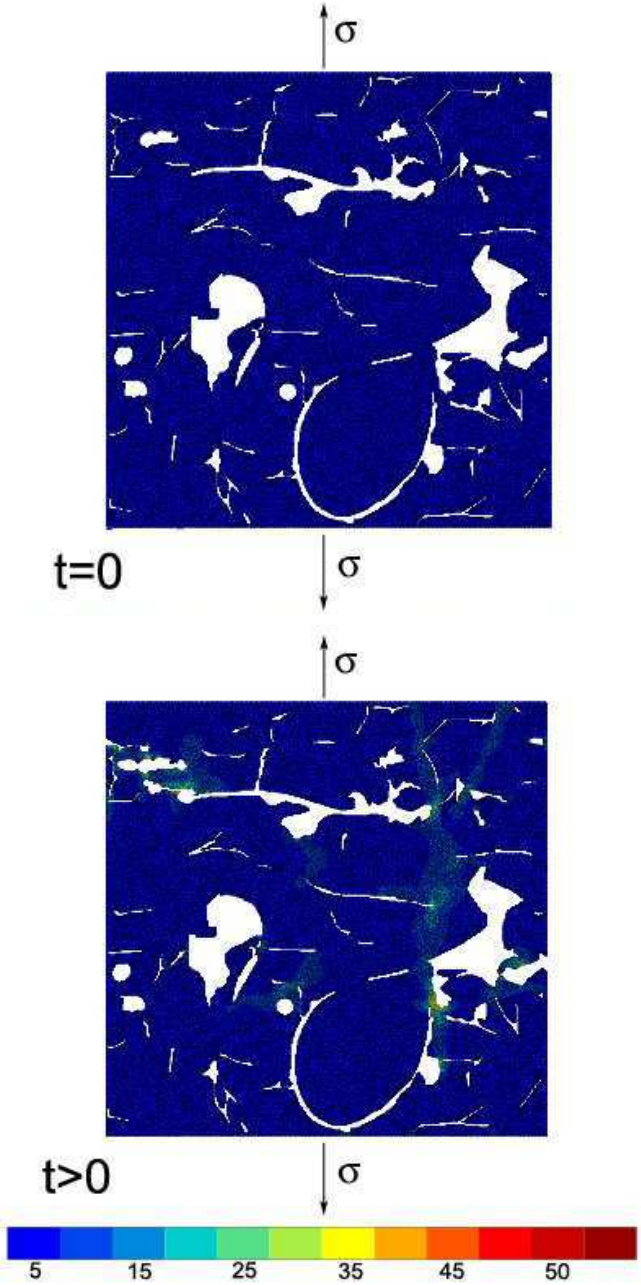


Figure IV. 50 : Résultats d'endommagement de microstructure : distribution des contraintes locales équivalentes de Von Mises dans une microstructure d'alumine et représentation de l'endommagement par la suppression d'éléments du maillage

Lorsque ces critères sont atteints, il y a rupture de la céramique et donc propagation de fissure. La propagation de fissure se traduit sur les microstructures par la suppression d'éléments du maillage (Figure IV. 50). Des calculs préliminaires ont été réalisés pour des essais de traction simple (Figure IV. 50). La bonne définition de la microstructure par le maillage nous a permis d'obtenir des résultats encourageants. Ce type d'étude pourra être réalisé sur des composites pour optimiser leurs propriétés.

Conclusion

Les revêtements d'alumine présentent une microstructure complexe due à leur élaboration. L'analyse 2D de la microstructure des dépôts a permis de différencier les matériaux en fonction de leur méthode d'élaboration. En fonction du taux de pores surfacique, ou bien du taux de fissures ou encore de l'aspect 2D de la matrice, on a pu décrire un ensemble de matériaux obtenus par projection plasma :

Pour les dépôts d'alumine, les conditions de projection ont permis d'élaborer des composites « alumine défaut » avec différentes densités surfaciques de pores et de fissures. L'analyse 2D a relié les paramètres de projection aux microstructures. Pour compléter cette étude, des mesures de température devraient être réalisées lors de l'élaboration. On conforterait nos hypothèses sur la densité de particules infondues et de fissures en fonction des températures. De plus, les analyses de la matrice d'alumine ont révélé la présence de trois phases : l'alumine γ, l'alumine α et des particules riches en sodium (impuretés déjà présentes dans la poudre initiale). Une structure colonnaire des grains a également été décrite, ce qui a permis de définir une orthotropie de la microstructure à deux niveaux, l'un microscopique et l'autre macroscopique.

La campagne de co-projection a permis de construire un composite complexe présentant une matrice d'alumine-verre. La qualité de l'étalement des particules de verre a été étudiée. Les dépôts obtenus ont toujours présenté une porosité élevée et jamais un dépôt dense n'a pas pu être réalisé. Il serait nécessaire de changer le type même de la poudre pour améliorer les co-dépôts d'alumine-verre. Une poudre de verre présentant une plus faible viscosité associée à des paramètres de projection judicieux permettrait d'améliorer la densité de ces matériaux.

Le traitement par laser à excimère a généré des matériaux possédant des propriétés de surface différentes. L'interaction entre un laser à excimère et la surface d'un revêtement d'alumine brute de projection a été définie. Les caractéristiques de l'ablation pour les longueurs d'onde 193 et 248nm ont été montrées. Trois types de matériaux ont pu être identifiés. Tout d'abord, une céramique ayant subi une ablation et refondue en extrême surface (<1µm) a été réalisée avec le laser à 193nm. Ensuite, une céramique ayant subi une ablation en fond de rugosité (effets de puits) a été obtenue avec le laser à 248nm pour des fluences inférieures à $4J.cm^{-2}$. Enfin, une céramique ayant subi une ablation et présentant une couche affectée thermiquement de 10µm maximum a été caractérisée pour un traitement par laser à 248nm avec des fluences supérieures à $4J.cm^{-2}$. Pour compléter l'étude de l'interaction excimère-revêtement d'alumine, il faudrait analyser l'absorption en fonction de la longueur d'onde, de la fluence et du nombre de tirs. Parallèlement, une étude thermique des céramiques est nécessaire pour comprendre le changement de phase dans le matériau notamment à 248nm. Enfin, pour confirmer les hypothèses touchant aux longueurs d'ondes, une étude complémentaire à 308nm devrait être menée. Les perspectives de cette étude intéressent l'utilisation du traitement laser sur d'autres composites tels que ceux obtenus par co-projection. En effet, l'utilisation du verre peut être une solution pour améliorer le dépôt, soit en utilisant une source excimère comme précédemment soit une source YAG (Annexe 3).

Les techniques d'imprégnation ont produit des matériaux présentant une matrice d'alumine, une porosité remplie de résine ou de phosphate d'aluminium et une porosité non remplie. Les techniques d'analyses d'images n'ont pas permis de quantifier le taux de remplissage des pores après imprégnation.

Cette méthode 2D a décrit partiellement les revêtements céramiques car elle nous a renseigné sur l'état de la porosité dans une section de dépôt. De plus, le polissage induit des effets sur le matériau observé qui sont difficiles à maîtriser. En fonction de la pression exercée sur un échantillon obtenu par projection thermique, l'arrachement de matière peut entraîner une porosité majorée lorsque l'on observe les surfaces polies. De la même manière, l'orientation de la coupe peut induire des erreurs d'observation s'il existe une anisotropie de porosité. Enfin, les techniques d'analyses d'images elles-mêmes peuvent générer des artefacts lors de la caractérisation des matériaux. En effet, l'acquisition et le seuillage ne sont pas reproductibles d'une image à l'autre et des variations peuvent en découler.
Il était donc nécessaire pour déterminer le comportement de ces matériaux de caractériser leur structure 3D. Une étude par microtomographie a été réalisée. Cette analyse 3D appliquée aux revêtements issus de projection plasma a permis uniquement de caractériser les pores. La résolution actuelle et les techniques d'analyse d'image associées n'ont pas, en effet, correctement défini les fissures dans les dépôts céramiques. Cette méthode a donné des indications concernant la distribution, la forme et l'orientation des pores dans la matrice en fonction des conditions d'élaboration des dépôts. L'étude a montré l'orientation parallèle à la direction de projection et la morphologie plutôt filaire des pores dans les revêtements d'alumine. De plus, cette technique a mis en évidence les changements de morphologie et de répartition des pores dans une matrice d'alumine-verre ayant subi des traitements thermiques. Enfin, la microtomographie a caractérisé la surface des revêtements traités par laser à excimère et a confirmé le changement d'état de la porosité dans la couche affectée lors des traitements à $8J.cm^{-2}$.

L'analyse 2D a permis de décrire finement la microstructure des revêtements céramiques. Elle a différencié les matériaux en fonction de leur méthode d'élaboration. En fonction du taux surfacique de pores, ou bien du taux de fissures ou encore de l'aspect 2D de la matrice, on a pu décrire un ensemble de matériaux obtenus par projection plasma. Cependant, cette méthode 2D décrit partiellement les revêtements céramiques car elle ne nous renseigne que sur l'état de la porosité dans une section de dépôt. On peut également remarquer la difficulté de comparer des revêtements ayant par exemple des taux de fissurations semblables car cette technique 2D entraine une erreur difficilement quantifiable concernant l'estimation de la porosité.
L'étude 3D nous a renseigné seulement sur les pores des revêtements céramiques. Cette technique a décrit l'orientation et la morphologie des pores dans la matrice ce qui n'était pas possible avec l'analyse 2D. Il serait nécessaire de poursuivre cette analyse 3D en améliorant l'acquisition des images par microtomographie en augmentant par exemple le temps d'acquisition et le nombre de prises de vue. Il faudrait mener une étude pour différencier les particules de verre et d'alumine dans les co-dépôts. Cette caractérisation permettrait de mieux comprendre l'étalement et l'empilement des particules.
Enfin, les deux études ont montré leurs limites et leurs avantages. Elles ont également contribué à la meilleure compréhension des propriétés des structures composite. Toutes ces informations complémentaires ont permis de mettre en place une simulation des propriétés mécaniques et électriques des revêtements céramiques pour relier les caractéristiques de la microstructure aux propriétés des revêtements.

La simulation électrique des revêtements d'alumine par la mesure d'impédance en milieu liquide s'est révélée être une méthode expérimentale propre à définir les connexions de la porosité. En effet, à travers ces mesures, nous avons caractérisé la résistance électrique de l'électrolyte présente dans les revêtements pour tous les types de dépôt. On a montré qu'il n'existait pas une forte différence pour les revêtements d'alumine obtenus par projection plasma en mode APS. En revanche, ces mesures ont confirmé la mauvaise qualité des revêtements co-projetés (forte porosité) par rapport au dépôt d'alumine. Enfin, les post-traitements ont également été caractérisés. On a notamment découvert que le surfaçage laser à 248nm ne densifiait pas la surface mais ouvrait plutôt de nouvelles connexions dans le réseau poreux. Maintenant, l'étude devrait se

diriger sur l'analyse de la corrosion en fond de pore. Elle permettrait d'approfondir l'étude des connexions entre la porosité et le substrat.

En ce qui concerne l'étude numérique, nous avons choisi d'avoir une approche microstructurale. Tout d'abord, le comportement de la matrice d'alumine a été déterminé par un calcul polycristallin. Cette approche a permis d'utiliser la morphologie des grains colonnaires présents dans les revêtements céramiques pour déterminer le comportement global de la matrice. Ces calculs restent encore limités car la morphologie des grains est, dans la réalité, plus complexe. En effet, la présence de pore ou de fissure entre les grains n'a pas été prise en compte dans la simulation. De plus, dans le chapitre trois nous avons montré la présence de plusieurs phases dans la matrice qui n'ont pas été prises en compte dans la détermination du comportement élastique polycristallin. Dans cette première étape nous nous sommes placés au niveau microscopique. La suite a consisté à déterminer le comportement des revêtements en plaçant notre étude à l'échelle macroscopique. Cette fois, la microstructure a été définie par les défauts tels que les fissures ou les pores. Nous avons opté pour des approches 2D et 3D pour ces microstructures. Nous avons alors montré les limites de ces deux approches en déterminant la permittivité et le module d'Young des revêtements d'alumine. Si on observe la construction d'un dépôt, on se rend compte que la microstructure d'un revêtement céramique peut être définie seulement à partir d'une coupe transversale. En effet, l'empilement de gouttelettes génère des fissures parallèles ou perpendiculaires au substrat et les défauts d'empilement provoquent des pores. La simulation 2D de microstructures reflète bien les propriétés des matériaux si l'on considère que les défauts sont orientés parallèlement au substrat. Cette orientation peut être acceptable pour les fissures mais ne peut s'appliquer aux pores. Les propriétés élastiques des revêtements peuvent donc être bien approchées par la simulation 2D car ce sont les fissures qui jouent le rôle majeur dans les revêtements. En revanche, pour la permittivité, ce sont les pores qui déterminent les caractéristiques électriques. Il serait donc nécessaire de simuler la microstructure 3D des pores et des fissures pour en approcher les valeurs effectives. Pour la suite d'une étude numérique, le champ des contraintes résiduelles, un comportement plus précis de la matrice d'alumine et la morphologie 3D de la microstructure devraient être pris en compte. Enfin, continuer de travailler sur des microstructures permettrait d'étudier l'endommagement de microstructures. En effet, les revêtements d'alumine sont souvent utilisés dans des assemblages mécaniques. Ils subissent alors des contraintes mécaniques et thermiques. L'utilisation de la simulation à l'aide des éléments finis permettrait de développer une méthode numérique pour visualiser l'endommagement dans les microstructures 2D. Tous ces outils de simulation permettraient alors d'optimiser les propriétés des revêtements.

Références bibliographiques

[ALL 05] A. J. ALLEN, «Characterization of ceramics by X-ray and neutron small-angle scattering», J. Am. Ceral. Soc., 88, p. 1367-1381, 2005.

[AHM 02] S. AHMANIEMI, P.VUORITO, S. AHMANIEMI, P. VUORISTO, T. MANTYLA, «Improved sealing treatments for thick thermal barrier coatings», Surface and Coatings Technology, 151-152, p. 412-417, 2002.

[AMI 97] AMIRA, An Advanced 3D Visualisation and Volume Modeling System, http://wwww.amiravis.com, 1997.

[AND 00] F. ANDREOLA, C. LEONELLI, M. ROMAGNOLI, P. MISELLI, «Techniques used to determine porosity», The American Ceramic Society Bulletin, 79(7), p. 49-52, 2000.

[ANS 04] S. A. ANSAR, «Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc», Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.

[ANT 07] G. ANTOU, G. MONTAVON, «Quantifying thermal spray coating architecture by stereological protocols: part II. Key points to be addressed», Journal of Thermal Spray Technology, 16(2), p. 168-176, 2007.

[ANT 06] G. ANTOU, G. MONTAVON, F. HLAWKA, A. CORNET, C. CODDET, «Exploring thermal spray grey alumina coating pore network architecture by combining stereological protocols and impedance electrochemical spectroscopy», Proceeding of the 2006 Internationnal Thermal Spray Conference, 15-18 mai 2006, Seattle, Washington, USA, ASM International, 2006.

[ANT 04] G. ANTOU, «Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes», Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 2004.

[BAO 00] Y. BAO, D. T. GAWNE, T. ZHANG, Z. QIU, K. ZHANG, «Influence of secondary phase on residual stress of plasma sprayed glass coating», Surface Engineering, 16(6), p. 473-479, 2000.

[BEA 03] S. BEAUVAIS, «Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.

[BOC 83] P. BOCH, C. GAULT, F. PLATON, «Sintering of plasma sprayed alumina deposits», Proceedings of the 5th International Meeting on Modern Ceramics Technologies, Lignano Sabbiadoro, Italy, 1982.

[BOL 06-1] G. BOLELLI, V. CANNILLO, L. LUSVARGHI, T. MANFREDINI, «Glass-alumina composite coatings by plasma spraying. Part I: Microstructural and mechanical characterization», Surface and Coatings Technology, 201(1-2), p. 458-473, 2006.

[BOL 06-2] G. BOLELLI, V. CANNILLO, L. LUSVARGHI, T. MANFREDINI, M. MONTORSI, «Glass-alumina composite coatings by plasma spraying. Part II: Microstructure-based modeling of mechanical properties», Surface and Coatings Technology, 201(1-2), p. 474-486, 2006.

[BOL 04] G. BOLELLI, V. CANNILLO, L. LUSVARGHI, T. MANFREDINI, C. SILIGARDI, C. BARTULI, A. LORETO, T. VALENTE, «Plasma-sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles : microstructure, chemical resistance and mechanical properties», Journal of the European Ceramic Society, 25, p. 1835-1853.

[BRE 03] S. BRES, J. M. JOLION, F. LEBOURGEOIS, «Traitement et analyse des images numériques», Hermes sciences , Lavoisier éd., Paris, 2003.

[BYO 05] J. W. BYEON, B. JAYARAJ, S. WISHWESWARAIAH, S. RHEE, V. H. DESAI, Y.H. SOHN, «Non-destructive evaluation of degradation in multi-layered thermal barrier coatings by electrochemichal impedance spectroscopy», Materials Science Engineering A, 407, p. 213-225, 2005.

[CAN 07] V. CANNILLO, L. LUSVARGHI, C. SILIGARDI, A. SOLA, «Characterization of galss-alumina functionally graded coatings obtained by plasma spraying», Journal of the European Ceramic Society, 27, p. 1935, 1943, 2007.

[CAR 91] H. CARREROT, «Etude du comportement mécanique de dépôts céramiques projetés par plasma pour application orthopédiques», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1991.

[CHR 06] D. K. CHRISTOULIS, D. I. PANTELIS, F. BORIT, V. GUIPONT, M. JEANDIN, «Effect of substrate preparation on flattening of plasma sprayed aluminium bronze powders», Surface Engineering, 22(6), p. 420-431, 2006.

[COD99] CODDET C., MONTAVON G., AYRAULT-COSTIL S. et al., «Surface preparation and thermal spray in a single step: the PROTAL process, example of application for an aluminum-base substrate», Journal of Thermal Spray Technology, 8, p. 235-242, 1999.

[COT 99] R. COTTIS, S. TURGOOSE, «Electrochemical impedance and noise», NACE International éd., Houston, 1999.

[CTI 07] P. CTIBOR, K. NEUFUSS, F. ZAHALKA, B. KOLMAN, «Plasma sprayed ceramic coatings without and with epoxy resin sealing treatment and their wear resistance», Wear, 262, p. 1274-1280, 2007

[CTI 06] P. CTIBOR, R. LECHNEROVA, V. BENES, «Quantitative analysis of pores of two types in a plasma-sprayed coating», Materials Characterization, 56, p. 297-304, 2006.

[CTI 03] P. CTIBOR, O. ROUSSEL, A. TRICOIRE, «Unmelted particles in plasma-sprayed coatings», J. European Ceramic Society, 23, p. 2993-2999, 2003.

[DAM 00] R. J. DAMANI, P. MAKROCZY, «Heat treatment induced phase and microstructural development in bulk plasma sprayed alumina», Journal of European Ceramic Society, 20, p. 867-888, 2000.

[DAV 04] J. R. DAVIS, «Handbook of thermal spray technology», Materials Park, OH, ASM International, 2004.

[DEL 07] M. DELQUE, «Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetes plasma», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.

[DES 04] S. DESHPANDE, A. KULKARNI, S. SAMPATH, H. HERMAN, «Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering», Surface & Coatings Technology, 187, p. 6-16, 2004.

[DU 05] H. DU, J. HEYG, S. WOHN LEE, «Study on porosity of plasma-sprayed coatings by digital image analysis method», Journal of Thermal Spray Technology, 14(4), p. 453-461, 2005.

[DUB 07] L. DUBOURG, R.S. LIMA, C. MOREAU, «Properties of alumina-titania coatings prepared by laser-assisted air plasma spraying», Surface & Coatings Technology, 201, p. 6278-6284, 2007.

[DUB 98] J-C. DUBOIS, «Propriétés diélectriques des polymères», Techniques de l'ingénieur, E1850, 1998.

[DYS 06] S. DYSHLOVENKOA, L. PAWLOWSKI, B. PATEYRON, I. SMUROV, J.H. HARDING, «Modelling of plasma particle interactions and coating growth for plasma spraying of hydroxyapatite», Surface & Coating Technology, 200, p. 3757-3769, 2006.

[FAU 04] S. FAURE, «Etude de l'interaction rayonnement-matière dans un milieu granulaire en cue de l'application au procédé de frittage laser», Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.

[FAU 01] P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, B. Dussoubs, «Quo Vadis Thermal Spraying», Journal of Thermal Spray Technology, 10(1), p. 44-66, 2001.

[FAU 96] P. FAUCHAIS, J. F. COUDERT, B. PATEYRON, «La production des plasmas thermiques», Rev. Gén. Therm., 35, p. 543-560, 1996.

[FEY 98] F. FEYEL, «Application du calcul parallèle aux modèles à grand nombre de variables internes», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998.

[FON 94] A. FONTES, M. JEANDIN, O. UTEZA, M. SENTIS, M. FRAINAIS, «Excimer laser processing of nodular iron», Materials and Munufacturing Processes, 9, p. 415, 1994.

[FOR 02] S. FOREST, G. CAILLETAUD, D. JEULIN, F. FEYEL, I. GALLIET, V. MOUNOURY, S. QUILICI, «Introduction au calcul de microstructures», Mécaniques & Industrie, 3, p. 439-456, 2002.

[GAW 00] D. T. GAWNE, Z. QIU, T. ZHANG, Y. BAO, K. ZHANG, «Abrasive wear resistance of plasma-sprayed glass-composite coatings», Proceeding of the 2000 Internationnal Thermal Spray Conference, Montreal, Canada, May, ASM International, p. 977-981, 2000.

[GAR 97] M. GARLAND, P.S. HECKBERT, «Surface simplification using quadric error metrics», Proceedings of the 24th annual conference on Computer graphics and interactive techniques, ACM, p. 209–216, 1997.

[GAR 95] E.J. GARBOCZI, A.R. DAY, «An algorithm for computing the effective linear elastic properties of heterogeneous materials: three-dimensional results for composites with equal phase Poisson ratios», Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 43, p.1349–1362, 1995.

[GRA 91] G. GRAVANIS, A. TSETSEKOU, T. ZAMBETAKIS, C. STOURNARAS, «Ceramics coatings and laser treatment», Surface & Coating Technology, 45, p. 245-253, 1991.

[GUE 04] S. GUESSASMA, G. MONTAVON, C. CODDET, «Effect of injection parameters on velocity and temperature distributions of alumina-titania in-flight particles in atmospheric plasma-spraying», Advanced Engineering Materials, 6, p. 689-693, 2004.

[HAU 03-1] T. HAURE, A. DENOIRJEAN, P. TRISTANT, J. DESMAISON, P. FAUCHAIS, A MAITRE, «Interconnected porosity of plasma sprayed alumina coatings: evaluation and modification», Proceeding of the 2003 Internationnal Thermal Spray Conference, Ohio, USA, ASM International, 2003.

[HAU 03-2] T. HAURE, «Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique», Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.

[HER 88] H. HERMAN, « Les revêtements par projection plasma», Pour la science, 133, p. 48-55, 1988.

[HOU 07] F. El HOUDAIGUI, S. FOREST, A. F. GOURGUES, D. JEULIN, «Représentative volume element sizes for copper bulk polycrystals and thin layers», Colloque 3M Matériaux, Mécanique, Microstructure, CEA Saclay/INSTN, p. 141-153, 2007.

[ILA 97] J. ILAVSKY, G.G. LONG, A.J. ALLEN, C.C. BERNDT, «Mercury intrusion porosimetry of plasma-sprayed ceramic», J. Materials Sci., 32, p. 3925-3932, 1997.

[ILA 99] J. ILAVSKY, A.J. ALLEN, L. LEBALANC, M. PRYSTAY, C. MOREAU, «Anisotropic microstructure of plasma-sprayed deposits», Journal of thermal spray Technology, 8(3), p. 414-420, 1999.

[JAD 06] A. D. JADHAV, N. P. PADTURE, E. H. JORDAN, M. GELL, P. MIRANZO, E. R. FULLER, «Low-thermal conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures», Acta Materialia, 54, p. 3343-3349, 2006.

[JAY 04] B. JAYARAJ, S. WISHWESWARAIAH, V. H. DESAI, Y.H. SOHN, «Electrochemical impedance spectroscopy of thermal barrier coatings as a function of isothermal and cyclic thermal exposure», Surface & Coatings Technology, 177-178, p. 140-151, 2004.

[JIA 97] S. P. JIANG, J. G. LOVE, S. P. S. BADWAL, «Electrochemical techniques in studies of solid ionic conductor», Key Engineering Materials, 125-126, p. 81-132, 1997.

[KAC 05] M. KACHANOV, I. SEVOSTIONOV, «On quantitative characterization of microstructures an effective properties », International Journal of Solids and Structures», 42, p. 309-336, 2005.

[KAT 96] J.KATHIKEYAN, C.C. BERNDT, A. RISTORUCCI, H. HERMAN, «Ceramic impregnation of plasma sprayed thermal barrier coating», Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems, p. 477-482, 1996, Ohio, Etats-Unis

[KED 94] M. KEDMAN, «Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion», Matériaux & Techniques, 1-2, p. 39-45, 1994.

[KIE 05] T. KIEFDROWSKI, E. WILLENBORG, K. WISENBACH, S. HACK, «Generation of design structures by selective polishing of metals with laser radiation», Proceedings of the Third International WLT-Conference on lasers in Manufacturing, p. 451-455, juin 2005, Munich, Allemagne.

[KIM 01-1] H. J. KIM, C. H. LEE, Y. G. KWEON, «The effects of sealing on the mechanical properties of the plasma-sprayed aluminia-titania coating», Surface & Coatings Technology, 139, p. 75-80, 2001.

[KIM 01-2] H. J. KIM, S. ODOUL, C. H. LEE, Y. G. KWEON, «The electrical insulation behaviour and sealing efiects of plasma-sprayed alumina-titania coating», Surface and Coatings Technology, 140, p. 293-301, 2001.

[KNU 99] J. KNUUTILA, P. SORSA, T. MANTYLA, «Sealing of thermal spray coatings by impregnation», Journal of Thermal Spray Technology, 8(2), p. 249-257, 1999.

[KOB 07] Y. KOBAYASHI, E. OHMURA, S. UEKI, «Effects of laser irradiation on plasma sprayed Al2O3 coatings», Proceeding of the 2007 International Thermal Spray Conference, Beijing, China, ASM International, p. 1035-1040, 2007.

[KOB 05] Y. KOBAYASHI, T. ISHIZAKA, Y. KUROKAWA, «Preparation of alumina films by sol-gel method», Journal of Material Science, 40, p. 263-283, 2005.

[KNU 99] J. KNUUTTILA, P. SORSA, T. MANTYLA, «Sealing of thermal spray coating by impregnation», Journal of thermal spray technology, 8(2), p. 249-257, juin 1999.

[KRO 98] F. KROUPA, M. KACHANOV, «Effect of microcracks and pores on the elastic properties of plasma sprayed materials», Proceedings of the 19th Riso International Symposium on Material Science: Modelling Structure and Mechanics of Materials from Microscale to Product, Roskilde, p. 325-330, 1998.

[KUD 89] V.V. KUDINOV, P. Y. PEKSHEV, V.A. SAFIULLIN, «Forminf of the structure of Plasma Sprayed Materials», High Temp. Dust. Laden Jets, (éd.) Solonenko et Fedorchenko, p. 381-418, 1989.

[KUL 05] A. A. KULKARNI, A. GOLLAND, H. HERMAN, A. J. ALLN, J. ILAVSKY, G. G. LONG, F. D. CARLO, «Advanced microstructural characterization of plasma-sprayed zirconia coatings over extended length scales», Journal of Thermal Spray Technology, 14(2), p. 239-250, 2005.

[KUL 03] A. KULKARNI, A. VAIDYA, A. GOLAND, S. SAMPATH, H. HERMAN, «Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings», Materials and Engineering A, 359, p. 100-111, 2003.

[KUM 96] E. KUMPULAINEN, M. VIPPOLA, P.VUORISTO, P. SORSA, T. MANTYLA, «Characteristics of phosphoric acid sealed ceramic oxide coatings», Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems, p. 489-491, 1996, Ohio, Etats-Unis.

[LAN 01] S. A. LANGER, E. R. FULLER, W. C. CARTER, «OOF: An image-based finite-element analysis of material microstructures», Computing in Science & Engineering, May-June, p. 15-23, 2001.

[LAW 00] J. LAWRENCE, L. LI, «Determination of the absorption length of CO2 and high power diode laser radiation for a high volume alumina-based refractory material», Applied Surface Science, 168, p. 71-74, 2000.

[LEE 98] P. W. LEE, , «Handbook of powder metal technologies and application», Materials Park, OH, ASM International, 1998.

[LEG 01] D. Leguillon, «Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch», European Journal of Mechanics A/Solids, 21, p. 61-72, 2002.

[LEI 99-1] S. H. LEIGH, C. C. BERNDT, «Quantitative evaluation of void distributions within a plasma-sprayed ceramic», J. Am. Ceram. Soc, 82, p. 17-21, 1999.

[LEI 99-2] S.H. LEIGH, C. C. BERNDT, «Modelling of elastic constants of plasma spray deposits with ellipsoid-shaped voids», Acta Mater, 47(5), p. 1575-1586, 1999.

[LI 02] C. -J. LI, A. OHMORI, «Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits», Journal of Thermal Spray Technology, 11(3), p. 365-374, 2002.

[LI 97] C. J. LI, A. OHMORI, R. MCPHERON, «The relationship between microstructure and Young's Modulus of thermally sprayed ceramic coatings», J. Mater. Sci., p. 997-1004, 1997.

[LIP 97] N. LIPPMANN, T. STEINKOPFF, S. SCHMAUDER, P. GUMBSCH, «3d-finite-elementmodelling of microstructures with the method of multiphase elements», Computational Materials Science, 9, p. 28–35, 1997.

[LIS 04] S. LISCANO, L. GIL, M. H. STAIA, «Effect of sealing treatment on the corrosion resistance of thermal-sprayed ceramic coatings», Surface & Coatings Technology, 188-189, p. 135-139, 2004.

[LIU 03] C. LIU, Q. BI, A. LEYLAND, A. MATTHEWS, «An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0,5 N NaCl aqueous solution : Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling; Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour», Corrosion Science, 45, p. 1243-1273, 2003.

[LIU 02] Z. LIU, «Crack-free surface sealing of plasma sprayed ceramic coating using an excimer laser», Applied Surface Science, 186, p. 135-139, 2002.

[LOP 93] V. LOPEZ, M. L. ESCUDERO, J. M. BELLO, «Laser melting of plasma-sprayed alumina coatings», Materials Science Engineering A, 172, p. 189-195, 1993.

[LOR 87] W.E. LORENSEN, H. E. CLINE, «Marching cubes : high resolution 3-D surface reconstruction algorithm», Proceedings of the 14th annual conference on Computer graphics and interactive techniques, p. 163–169, 1987.

[MAD 06] K. MADI, «Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.

[MEN 02] M. MENDES, « Excimer laser micromachining of Al_2O_3-TiC ceramics. Study of the process », Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal, 2002.

[MIC 06] P. MICHLIK, C. BERNDT, «Image-based extended finite element modelling of thermal barrier coatings», 201, p. 2369-2380, 2006.

[MON 07] G. MONTAVON, G. ANTOU, «Quantifying thermal spray coating architecture by stereological protocols: Part I. A historical perspective», Journal of Thermal Spray Technology, 16(1), p. 6-14, 2007.

[MON 98] G. MONTAVON, C. CODDET, C.C. BERNDT, S.H. LEIGH, «Microstructural index to quantify thermal spray deposit microstructures using image analysis», Journal of Thermal Spray Technology, 7(2), p. 229-241, 1998.

[MOR 06] M. MOREAUD, «Propriétés morphologiques multi-échelles et prédiction du comportement diélectrique de nanocomposites», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.

[NAK 00] T. NAKAMURA, G. QIAN, C. C. BERNDT, «Effects of pores on mechanical properties of plasma-sprayed ceramic coatings», J. Am. Ceram. Soc., 83(3), p. 578-584, 2000.

[NEU 97] K. NEUFUSS, P. CHRÁSKA, B. KOLMAN, S. SAMPATH, Z.TRÁVNICEK, «Properties of plasma sprayed freestanding ceramic parts» , Journal of Thermal Spray Technology, 6(4), p. 434-438, 1997.

[OHM 96] A. OHMORI, Z. ZHOU, K. INOUE, K. MURAKAMI, T.SASAKI, «Penetration treatment of plasma-sprayed ZrO_2 coating by liquid Mn alloys», Journal of Thermal Spray Technology, 5(2), p. 134-138, 1996.

[OHM 91] A. OHMORI, C.J. LI, «Quantitative characterization of the structure of plasma-sprayed Al_2O_3 coating by using copper electroplating», Thin Solid Films, 201, p. 241-252, 1991.

[OLI 98] V. OLIVEIRA, R. VILAR, O. CONDE, «Excimer laser ablation of Al2O3-TiC ceramics: laser induced modifications of surface topography and structure», Applied Surface Science, 127-129, p. 831-836,1998.

[OLI 92] W. C. OLIVIER, G. M. PHARR, «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments», Journal of Materials Research, 7(6), p. 1564-1583, 1992.

[ORL 03] S. ORLOWSKA, «Conception et prediction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale», Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2003.

[PAR 07] E. PARRAS DENIS, «Analyse morphologique 3D de particules de forme complexe: Application aux intermétalliques dans las alliages d'aluminium», Thèse de doctorat , Université de Saint-Etienne, 2007.

[PAW 99] L. PAWLOWSKI, «Thick laser coatings: A review», Journal of Thermal Spray Technology, 8(2), p. 279-295, juin 1999.

[PAW 88] L. PAWLOWSKI, «The relationship between structure and dielectric properties in plasma-sprayed coatings», Surface & Coatings Technology, 35, p. 285-298, 1988.

[PED 98] A. J. PEDRAZA, «Interaction of UV laser light with wide band gap materials: Mechanisms and effects», Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: Beam Interactions with Materials & Atoms, 141, p. 709-718, 1998.

[SAE 05] R. SAENGER, D. MARTIN, C. GABRIELLI, «Electrochemical characterization of plasma sprayed WC-Co coatings by impedance techniques», Surface & Coatings Technology, 194, p.335-343, 2005.

[SAD 98] B. SADRAS, «Traitement de surface du polyether-ether cétone (PEEK) par un laser excimère. Application à l'amélioration des propriétés d'adhésion», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – PARIS VI, 1998.

[SAR 05] O. SARIKAYA, «Effect of the substrate temperature on properties of plasma sprayed Al2O3coatings», Materials & Design, 26, 53-57, 2005.

[SCI 00] D. SCITI, C. MELANDRI, A.BELLOSI, «Excimer laser induced microstructural changes of alumina and silicon carbide», Journal of Materials Science, 35, p. 3799- 3810, 2000.

[SEV 04] I. SEVOSTIANOV, M. KACHANOV, J. RUUD, P. LORRAINE, M. DUBOIS, «Quantitative characterization of microstructures of plasma-sprayed coatings and their conductive and elastic properties», Materials Science and Engineering A, 386, p. 164-174, 2004.

[SIS 07] F. SISKA, S. FOREST, P. GUMBSCH, «Simulations of stress-strain heterogeneities in copper thin films: texture and substrate effects», Computational Materials Science, 39, p. 137-141, 2007.

[SIV 88] R. SIVAKUMAR, B. L. MORDIKE, «Laser melting of plasma sprayed ceramic coatings», Surface Engineering, 4(2), p. 127-140, 1988.

[SPA 93] P. SPANNE, K.W. JONES, H. HERMAN, W.L. RIGGS, « Measurment of imperfections in thermal spray coatings using synchrotron-computed microtomography », Journal of Thermal Spray Technology, 2(2), p.121-125, 1993.

[SOD 96] S. SODEOKA, M. SUZUKI, T. INOUE, K. UENO, «Effects of high-pressure plasma spraying for Yttria-stabilized zirconia coating», J. Thermal Spray Technol., 5(3), p. 277-282, 1996.

[SRE 01] C. SREEDHAR, G. SANTHANAKRISHAN, C. V. GOKULARATHNAM, R. KRISHNAMURTHY, «Effect of processing parameters on the laser glazing of plasma-sprayed alumina-titania ceramic»,Journal of Materials, Processing Technology, 114, p. 246-251, 2001.

[TAN 06] Y. TAN, J.P. LONGTIN, S. SAMPATH, «Modeling thermal conductivity of thermal spray coatings: comparing predictions to experiments», Proceeding of the 2006 International Thermal Spray Conference, May, Seattle, Washington, USA, ASM International, 2006.

[TRO 99] T. Troczynski, Q. Yang, G. John, «Post-deposition treatment of zirconia thermal barrier coatings using sol-gel alumina», J. Thermal Spray Technol., 8(2), p. 229-234, 1999.

[VEN 06] R. VENKATARAMA, G. DAS, B. VENKATARAMA, G.V. NARASHIMA RAO, R. KRISHNAMURTHY, «Image processing and statistical analysis of microstructures of as plasma sprayed alumina-13 wt.% titania coatings», Surface & Coatings Technology, 201, p. 3691-3700, 2006.

[VIP 02] M. VIPPOLA, S. AHMANIEMI, J. KERANEN, P. VUORISTO, T. LEPISTO, T. MANTYLA, E. OLSSON, «Aluminium phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure», Materials Science Engineering A, 323, p. 1-8, 2002.

[WAN 03] Z. WANG, A. KULKARNI, S. SESHPANDE, T. NAKAMURA, H. HERMAN, «Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings», Acta Materialia, 51, p. 5319-5334, 2003.

[WEA 87] R. C. WEAST, « Handbook of Chemistry and Physics – 1st Student Edition », (éd.) CRS Press, p. E-48, 1987.

[WIE 1998] B. WIELAGE, U. HOFMANN, S. STEINHAUSER, G. ZIMMERMANN, «Improving wear and corrosion resistance of thermal sprayed coatings», Surface Engineering, 14, p. 136-138. 1998.

[YOU 06] J. H YOU, T. HOSCHEN, S. LINDIG, «Determination of elastic modulus and residual stress of plasma-sprayed tungsten coating on steel substrate», Journal of Nuclear Materials, 348, p. 94-101, 2006.

[YOU 05] S. YOUSSEF, E. MAIRE, R. GAERTNER, «Finite-element modelling of the actual structure of cellular materials determined by X-Ray tomography», Acta materialia, 53, p. 719–730, 2005.

[YOU 73] K. F. YOUNG, H. P.R. FREDERIKSE, «Compilation of the static dielectric constants of inorganic solids», J. Phys. Chem., 2, p313, 1973.

[ZHA 06] J. ZHAO, V. V. SILBERSCHMIDT, «Micromechanical analysis of effective properties of plasma sprayed alumina coatings», Materials Science and Engineering A, 417, p. 287-293, 2006.

[ZHA 05] J. ZHANG, V. DESAI, «Evaluation of thickness, porosity and pore shape of plasma sprayed TBC by electrochemical impedance spectroscopy», Surface & Coatings Technology, 190, p. 98-109, 2005.

Annexe 1

Covariance :

La covariance correspond à l'étude de la corrélation d'une image avec elle-même déplacée d'un certain pas dans une direction donnée [MOR 06]. Soit une image binaire 2D faisant partie d'un espace D, celle-ci est composée de deux ensembles : un ensemble A (correspondant à la porosité de la céramique), ainsi que son complémentaire A^c (désignant la matrice du matériau). La covariance C(x, x+h) d'un ensemble aléatoire A est donnée par :

$$C(x, x+h) = P\{x \in A, x+h \in A\}$$ avec P probabilité

La covariance C(h) peut être mesurée de manière directionnelle :

$$C(h) = P\{x \in A, x+h \in A\}$$ pour tout $x \in D$ et h fixé dans une direction.

La mesure de la covariance C(h) fournit de nombreuses indications (Figure Annexe1-1) :

-La fraction surfacique p de l'ensemble A (Taux de porosité par exemple) pour h=0.

-Observation de la structure à une échelle correcte. Si la covariance atteint son niveau asymptotique (p^2) pour h petit, la structure est observée à trop grande échelle. A l'inverse, si elle se stabilise pour h supérieur au tiers de l'image, l'échelle d'observation est trop faible.

-Taille moyenne de l'ensemble A (correspondant à la taille moyenne de la porosité) lorsque C(h) atteint son niveau asymptotique. Cette portée est la longueur caractéristique de la structure.

-Détermination de l'isotropie ou anisotropie de la structure en considérant h dans différentes directions. Si les courbes sont identiques, la structure est isotrope.

-Détection de la façon dont l'ensemble A est distribué. Par exemple, cela revient à détecter si la porosité qui constitue un matériau est distribuée de façon aléatoire ou périodique.

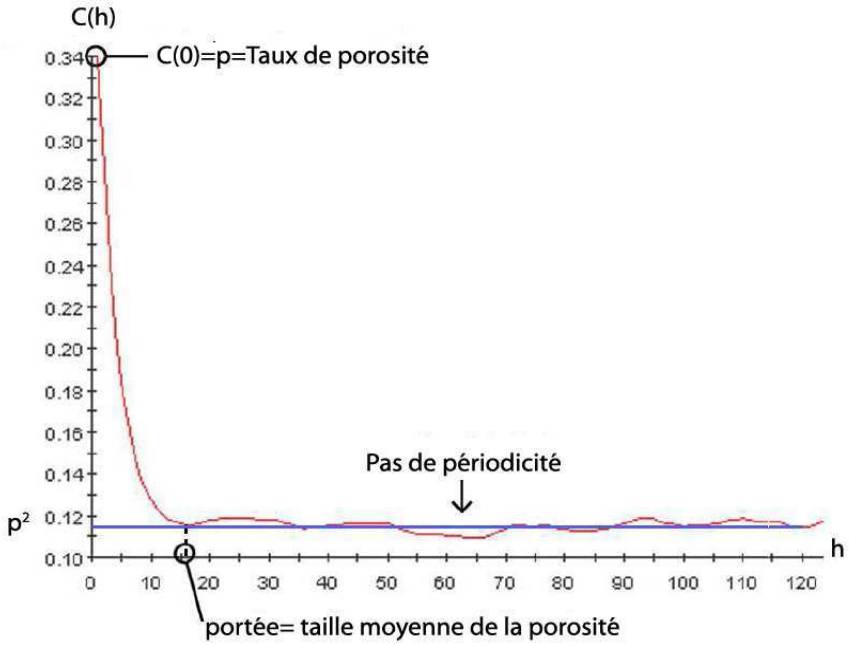


Figure Annexe1-1 Courbe de covariance pour une image binaire[MOR 06]

Annexe 2

Flexion quatre points :

Cette méthode permet de déterminer le module d'Young d'un dépôt dans la direction transversale. Les mesures ont été réalisées par essai de flexion 4 points d'une éprouvette en acier inoxydable 304L revêtue d'un dépôt d'alumine. L'étude se place en flexion pure. L'effort tranchant est considéré nul et seul s'exerce le moment fléchissant. Les déformations des fibres longitudinales sont proportionnelles à la distance les séparant de la surface neutre et inversement proportionnel au rayon de courbure (Figure annexe2-. 1).

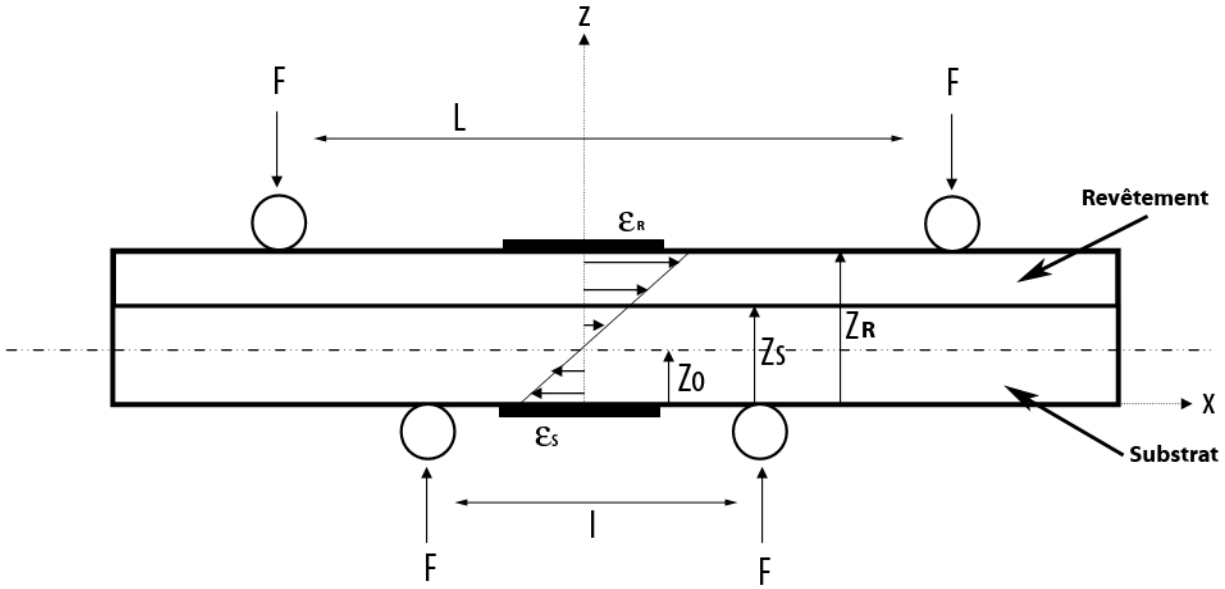


Figure annexe2-. 1 : Schéma de l'essai de flexion 4 points sur une éprouvette composé du substrat surmonté du revêtement d'alumine

$$\varepsilon_x = \frac{z - z_0}{R} \qquad \text{Eq.IV 1}$$

avec z_0 les coordonnées de la fibre neutre et R le rayon de courbure.

Pour les déformations en surface mesurées par les jauges de déformation, on a :

Pour le revêtement $\varepsilon_x^r = \dfrac{z_r - z_0}{R}$ Eq.IV 2

Pour le substrat $\varepsilon_x^s = \dfrac{-z_0}{R}$ Eq.IV 3

d'où

$$z_0 = \frac{z_r \varepsilon_x^s}{\varepsilon_x^s - \varepsilon_x^r} \qquad \text{Eq.IV 4}$$

Soit dA l'aire élémentaire d'une section située à une distance z de l'axe neutre. L'effort agissant sur cette aire élémentaire est le produit de la contrainte par l'aire dA. Du fait que tous ces efforts, répartis sur la section transversale, représentent un système équivalent à un couple, leur résultante suivant l'axe x est nulle :

$$\int \sigma_x dA = 0 \qquad \text{Eq.IV 5}$$

avec $$\sigma_x = E.\frac{z - z_0}{R} \qquad \text{Eq.IV 6}$$

$$\int E.\frac{z - z_0}{R} dA = 0 \qquad \text{Eq.IV 7}$$

Si l'on considère comme parfaite, la liaison entre le substrat et la céramique, alors :

$$\int_{substrat} E_s.(z - z_0)dA + \int_{revêtement} E_r(z - z_0)dA = 0 \qquad \text{Eq.IV 8}$$

$$z_0 = \frac{z_s^2 E_s + (z_r^2 - z_s^2)E_r}{2(z_s E_s + (z_r - z_s)E_r} \qquad \text{Eq.IV 9}$$

La connaissance des épaisseurs du substrat et du revêtement ainsi que le choix dans la bibliographie du module d'Young du substrat permettent, avec les expressions ci-dessus, de calculer le module d'Young du revêtement. Dans la pratique, l'éprouvette est soumise à plusieurs moments de flexion,les déformations des deux fibres externes ε_r et ε_s sont mesurées par les jauges extensiométriques collées respectivement sur le substrat et sur le revêtement. La détermination de la position de la fibre neutre z_0 permet de calculer le module d'Young du revêtement (Figure annexe 2-. 2).

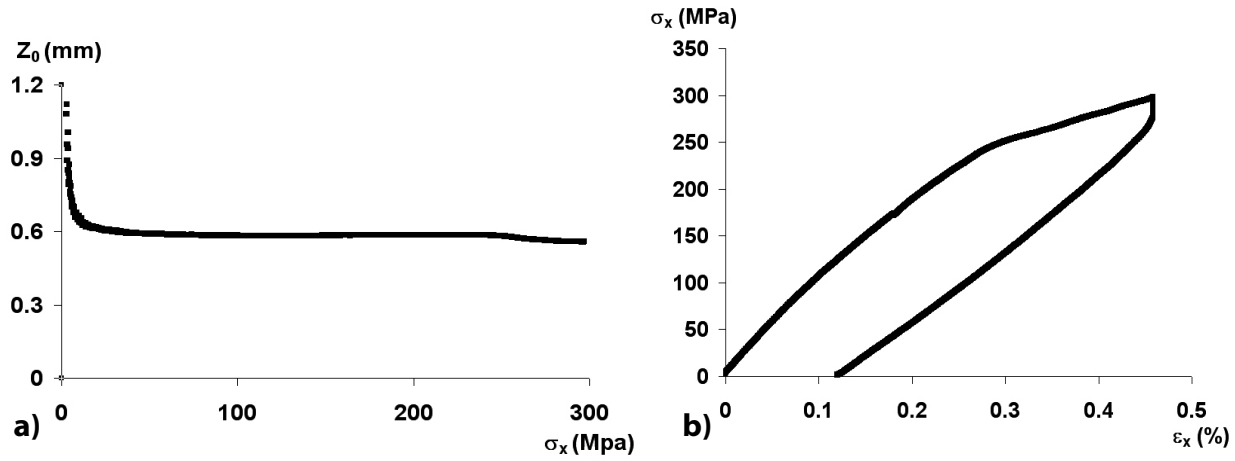


Figure annexe 2-. 2 : Essais de flexion 4 points « revêtement + substrat », détermination de z0 (a) et mesure de la déformation en fonction de la chage (b)

Pour $z_s = 1mm$, $z_r = 0{,}3mm$ et $E_s = 190GPa$, le module d'Young (direction transversale) obtenu pour un revêtement d'alumine est de 74±0,8GPa. Le problème pour cette méthode est l'utilisation de substrat le plus fin possible par rapport à l'épaisseur de céramique. En effet, pour que la mesure et le calcul soient significatifs

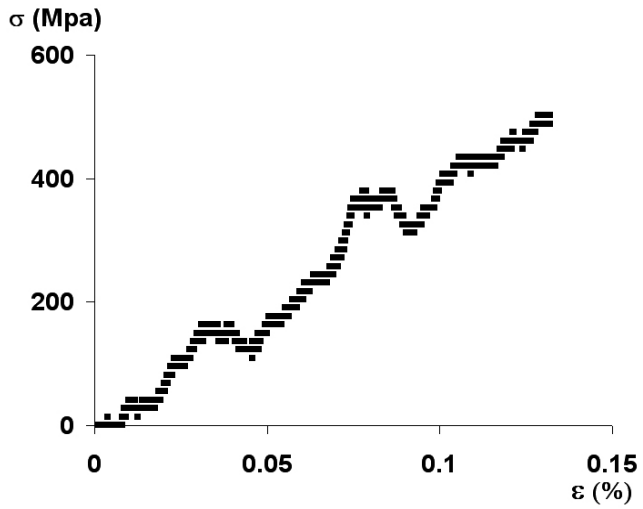


Figure annexe 2-. 3 : Essai de flexion 4 points pour un revêtement d'alumine seul

il faut minimiser l'influence du substrat. Le problème revient alors à revêtir des substrats de 1mm par de l'alumine. L'échauffement pendant la projection a considérablement déformé l'acier inoxydable, donc les éprouvettes. Nous avons décidé de réaliser des mesures sur revêtements seuls. Ces éprouvettes ont été obtenues par dissolution du substrat. Dans un premier temps nous avons gardé le montage de flexion quatre points mais on s'est rendu compte de l'inefficacité de ce montage. En effet, les frottements au niveau des contacts ont perturbé les mesures des jauges (Figure annexe 2-. 3).

Annexe 3

Traitement des revêtements céramiques par laser YAG (essais préliminaires) :

1. Traitement des revêtements composites d'alumine-verre multicouches par laser YAG (Fraunhofer Institute for Laser Technology):

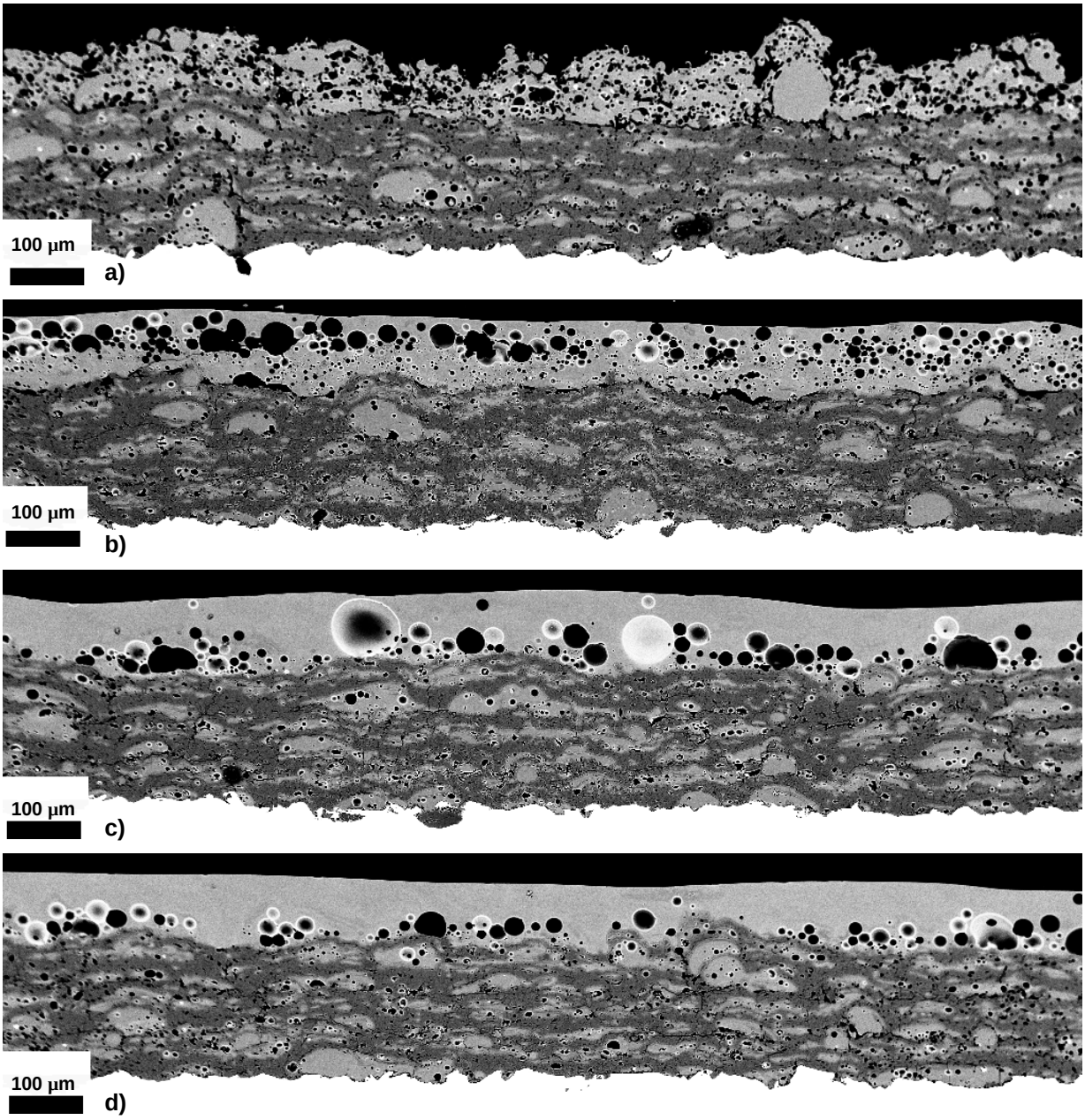


Figure Annexe1-1 :Vue en coupe d'un revêtement composite d'alumine-verre multicouches traité par laser YAG : a) revêtement brut de projection ; b->c->d section de dépôts traités avec une diminution de la fluence

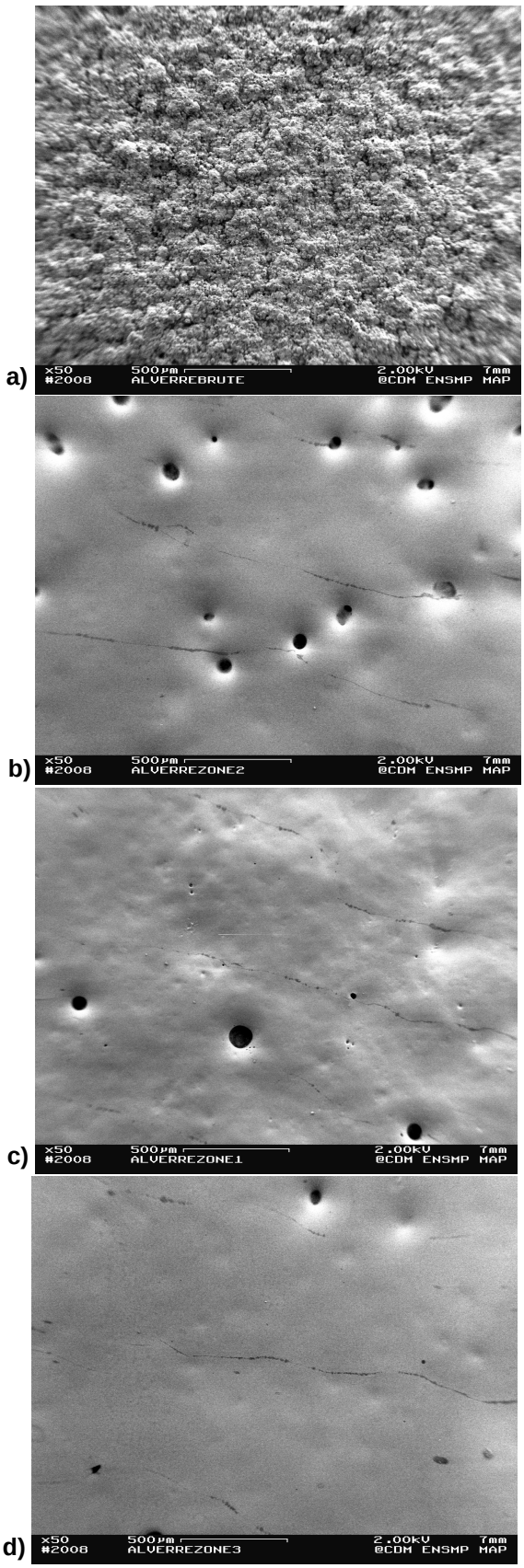
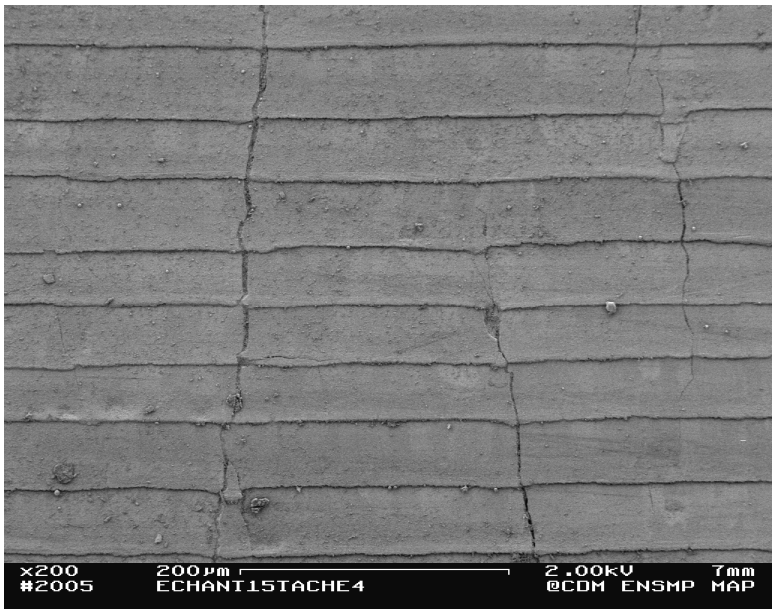


Figure Annexe1-2 :Surface d'un revêtement composite d'alumine-verre multicouches traité par laser YAG : a) revêtement brut de projection ; b->c->d surface de dépôts traités avec une diminution de la fluence

2. Traitement des revêtements d'alumine par laser YAG :



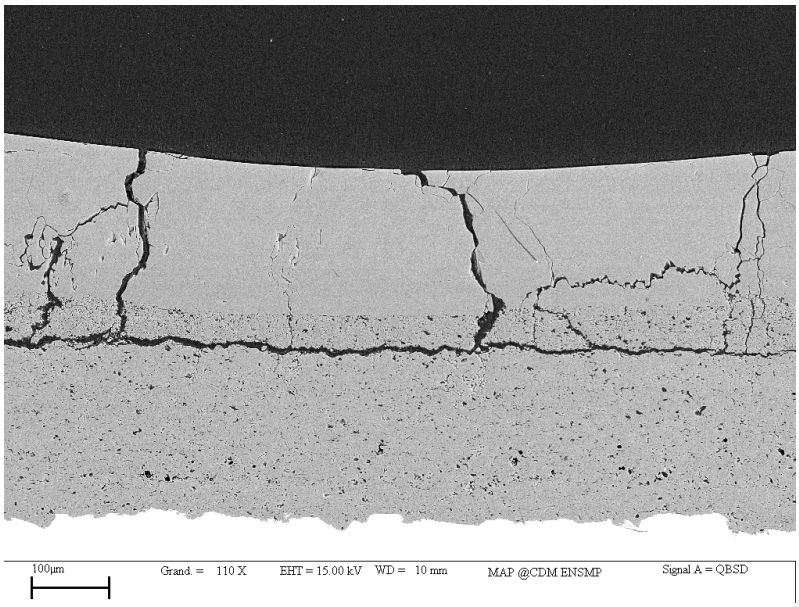


Figure Annexe1-3 : Traitement par laser YAG d'un revêtement d'alumine : a) surface du dépôt traité, b) vue en coupe du dépôt traité

Publications et communications :

O. AMSELLEM, F. BORIT, V. GUIPONT, F. PAUCHET, M. JEANDIN, «A Composite Approach to Al_2O_3-based Plasma-Sprayed Coatings», **Proceedings of the 20th international conference on Surface Modification Technology**, 25-29 September, Vienna, Austria, 2006.

O. AMSELLEM, K.MADI, F. BORIT, D. JEULIN, V. GUIPONT, F. PAUCHET, M. JEANDIN, «Two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) analyses of plasma-sprayed alumina microstructures for finite element simulation of Young's Modulus», sous presse, **Journal of Materials Science**, décembre 2007.

O. AMSELLEM, K. MADI, F. BORIT, D. JEULIN, V. GUIPONT, F. PAUCHET, E. BOLLER, M. JEANDIN, «Three-dimensional simulation of porosity in plasma-sprayed alumina using microtomography and electrochemical impedance spectroscopy for finite element modelling of properties», acceptée pour présentation orale, **Internationnal Thermal Spray Conference and Exhibition**, 2-4 June, Maastricht, The Netherlands, 2008.

O. AMSELLEM, F. BORIT, V. GUIPONT, F. PAUCHET, P. DELAPORTE, M. SENTIS, M. JEANDIN, «Excimer surface treatment of Al_2O_3-based Plasma-Sprayed Coatings», publication en préparation, **Surface and Coatings Technology**, 2008.

O. AMSELLEM, F. BORIT, V. GUIPONT, F. PAUCHET, M. JEANDIN, «Evaluation of porosity and pore shape of alumina plasma sprayed coating by electrochemical impedance spectroscopy», publication en préparation, **Materials Science & Engineering A**, 2008.

Résumé :

L'alumine est un matériau réputé pour ses propriétés d'isolation électrique. Elle est utilisée dans les sondes géologiques qui mesurent la résistivité des roches. Le contexte pétrolier incite les sociétés telles que Schlumberger à développer de nouvelles générations de revêtement dont certains en alumine. Ils sont obtenus par le procédé de projection plasma qui génère dans la structure des fissures et des pores interconnectés. Ce réseau caractérise la porosité de la céramique et dégrade plus ou moins les propriétés des revêtements.
Ce travail de thèse propose l'étude d'une gamme de revêtements d'alumine réalisés par projection plasma. Il définit le revêtement d'alumine comme un composite présentant deux phases : la matrice céramique et la porosité. Tout d'abord, une analyse bidimensionnelle classique (employant la microscopie électronique à balayage) a été comparée à une analyse tridimensionnelle (employant la microtomographie) pour déterminer la nature, l'orientation et la répartition des phases :

-l'analyse 2D de la microstructure des dépôts a permis de différencier les matériaux en fonction de leur méthode d'élaboration. Nous avons élaboré des composites « alumine-défauts » avec différentes densités surfaciques de pores et de fissures. Pour la co-projection, des composites présentant une matrice d'alumine-verre ont été élaborés. Un post-traitement par laser à excimère a généré des matériaux possédant des propriétés de surface différentes. Enfin, les techniques d'imprégnation ont produit des composites présentant une matrice d'alumine, une porosité remplie de résine ou de phosphate d'aluminium et une porosité non remplie.

-l'analyse par microtomographie synchrotron a permis uniquement de caractériser les pores dans les composites. L'étude a montré leur orientation parallèle à la direction de projection et leur morphologie plutôt filaire dans les revêtements d'alumine. De plus, cette technique a mis en évidence les changements de morphologie et de répartition des pores dans une matrice d'alumine-verre ayant subi des traitements thermiques ou bien dans les surfaces traitées par laser.

Toutes ces informations complémentaires ont permis de mettre en place une simulation des propriétés mécaniques et électriques fonction des caractéristiques microstructurales. Les mesures d'impédance en milieu liquide ont défini les microstructures composites par des schémas électriques équivalents. Cette mesure s'est révélée être une méthode expérimentale propre à définir les connexions de la porosité. Elle a permis de comparer les composites. Enfin, à partir des images 2D et 3D, une simulation numérique par éléments finis de microstructures réelles a permis de calculer les propriétés élastiques et diélectriques des composites. Ces simulations ont permis d'établir le lien entre microstructures et propriétés des dépôts. Elles semblent très prometteuses pour établir les conditions d'élaboration des revêtements en fonction des propriétés souhaitées.

Abstract :

Alumina is a material known for its electrical insulation properties. It is used in geological tools to measure the conductivity of rocks. The context encourages oil companies like Schlumberger to develop new generation of coatings such as alumina. These are obtained by plasma spraying process which generates a microstructure with interconnected cracks and pores. This network characterizes the porosity of the ceramic and decreases the properties of coatings.
This thesis work rests on study of a range of plasma sprayed alumina coatings. It defines the alumina coating as a composite of two phases: a ceramic matrix and porosity. First, a classical two-dimensional analysis (using scanning electron microscopy) was compared to a three-dimensional analysis (using X-ray microtomography) to determine the nature, orientation and distribution of phases.

-A 2D analysis of the coating microstructure helped on discriminating the materials as a function of their elaboration process. We developed "alumina-defects" composite with different surface densities of pores and cracks. With the co-spraying process, alumina-glass composites were developed. A post-treatment with an excimer laser led to materials with different surface properties. Finally, impregnation technologies could result in composites of alumina with a porosity filled with resin or aluminum phosphate and unfilled porosity.

- X-ray microtomography analysis allowed only to characterize pores in composites. The study showed their orientation parallel to the spraying direction and their needle morphology in alumina coatings. Moreover, this technique highlighted the changes in morphology and distribution of pores in a matrix of alumina-glass which underwent heat treatment or in the surfaces which were treated by laser.

All this information allowed to develop a simulation of mechanical and electrical properties depending on microstructural characteristics. Impedance measurements identified composite microstructures as an equivalent electrical circuit. This measure was shown to be an experimental method to exhibit connections between pores. This helped in comparing composites. In a final stage, from 2D and 3D images, a finite element simulation of real microstructures allowed to calculate the elastic and dielectric properties of composites. These simulations showed the link between microstructure and properties of coatings. They seem very promising to select the process for the development of coatings with targeted properties.