HAL open science

Dépôt local de zircone yttriée par plasma atmosphérique basse puissance : applications aux turbines aéronautiques

Sandra Segondy

To cite this version:

Sandra Segondy. Dépôt local de zircone yttriée par plasma atmosphérique basse puissance : applications aux turbines aéronautiques. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. ⟨NNT : 2022UPSLC012⟩. ⟨tel-04027235⟩

HAL Id: tel-04027235

https://pastel.hal.science/tel-04027235v1

Submitted on 13 Mar 2023

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.

Autorisation HAL

HAL Authorization

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

Dépôt local de zircone yttriée par plasma atmosphérique basse puissance : applications aux turbines aéronautiques

Soutenue par

Sandra SEGONDY

Le 25 novembre 2022

Ecole doctorale n° 621

Ingénierie des systèmes, matériaux, mécanique, énergétique

Spécialité

Énergétique et génie des procédés

Composition du jury :

Farzaneh AREFI-KHONSARI Professeur, Sorbonne Université	*Présidente*
Marie-Pierre PLANCHE Professeur, Université de technologie de Belfort Montbéliard	*Rapporteur*
Francis REBILLAT Professeur, Université de Bordeaux	*Rapporteur*
Alain DENOIRJEAN Directeur de recherche, Université de Limoges	*Examinateur*
Cédric GUYON Maître de Conférences, Chimie ParisTech - PSL	*Co-encadrant*
Frédéric ROUSSEAU Maître de Conférences, Chimie ParisTech - PSL	*Directeur de thèse*

Chimie Paris ParisTech | PSL

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury, Marie-Pierre Planche et Francis Rebillat en tant que rapporteurs ainsi que Farzaneh Arefi-Khonsari et Alain Denoirjean en tant qu'examinateurs pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Ce travail n'aurait bien sûr pas vu le jour sans mes deux encadrants : Frédéric Rousseau et Cédric Guyon. Je vous remercie profondément pour votre accompagnement, votre disponibilité et votre constante bonne humeur pendant ces trois ans. Merci de m'avoir fait confiance. Vous êtes tous les deux la raison pour laquelle je suis restée à Chimie ParisTech pour mon doctorat.
J'aimerais également remercier les autres membres de l'équipe 2PM, à commencer par le chef du laboratoire, Michael Tatoulian, ainsi que Stéphanie Ognier, Siméon Cavadias, mais aussi Mengxue Zhang et Bruno Pelat pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours de la thèse ou pendant les TPs. Je tiens aussi à remercier Frédéric Prima et Jérôme Pulpytel pour leur contribution en tant que membres de mon comité de suivi de thèse. Je remercie également le personnel administratif de Chimie ParisTech et de l'école doctorale pour leur aide au cours des différentes démarches.

Je tiens également à remercier les partenaires du projet LPPR Atmo à commencer par Marie-Pierre Bacos. Merci pour toutes les discussions que nous avons pu avoir et pour vos retours toujours pertinents qui m'ont permis de progresser. Merci également à Catherine Rio pour toutes ces analyses qui m'ont fait gagner un temps précieux. Je remercie également les autres membres du projet : Stéphane Landais, Clément Morand et Baptiste Chevillard. Merci à Thierry Sindzingre d'AcXys Technologies pour les différents échanges lors du développement du nouveau pilote.

J'ai bien sûr une pensée pour mes partenaires de galère avec qui j'ai pu partager le bureau des doctorants. Vous avez tous participé à rendre ces trois années encore plus mémorables.
Maria, merci pour ton accueil à mon arrivée, pour tous tes conseils tout au long de la thèse et ta gentillesse débordante. Irène et Morvan, merci à tous les deux d'avoir rendu le bureau et le labo vivants. Essayez de ne pas vous entretuer quand je ne serai plus là. Irène, nos journées à manipuler dans le labo avec Two Steps From Hell en fond tout en se plaignant de ce qui ne marche pas ou nos après-midis au MEB me manqueront. Morvan, un grand merci pour ta bonne humeur contagieuse. Rwlrwlrwlrwl *cri du Murloc*.
Je n'oublie pas non plus les autres doctorants et postdoctorants : Giuvanni, Lison, Elias, Marion, Pierre-Alexandre, Bo, Ghewa, Gabriel, Victor, Maël et Pierre. Jennifer, je suis contente d'avoir pu t'avoir comme stagiaire. Merci pour ton aide sur les dernières expériences et je te souhaite bonne chance pour la suite de tes études à CP.

Je n'aurais pas été capable de mener à bien ce projet sans mes proches et leur soutien.
Donya, thank you my friend for always being there for me and constantly sheering me on. I am so grateful that we got to share a part of our PhD journeys together. Thanks again for your help on my presentations and papers and sharing with me your insight. Can't wait to have more time to discuss planners with you.
Merci du fond du cœur à mes parents pour avoir toujours été là pour moi, pour m'avoir encouragé et remonté le moral quand nécessaire. Merci d'avoir retiré toutes les embûches sur mon chemin pour que je puisse poursuivre mes études. Je suis arrivée jusque là grâce à vous. Mention spéciale à mon papa : merci de m'avoir appris toutes les ficelles d'Excel, ce qui m'a littéralement sauvé la vie pendant la thèse.
Un grand merci à mon Nicolas. Merci pour ton soutien permanent, merci de toujours trouver le moyen de me faire rire, merci pour toutes les fois où tu as discuté chimie avec moi (je reste persuadée que tu connais presque aussi bien le sujet que moi), merci pour toutes tes relectures et merci de me nourrir depuis cinq ans (j'en suis particulièrement reconnaissante). Je n'aurais pas voulu faire ça sans toi. À nous et à notre nouvelle vie qui nous attend à Lyon.
J'ai également une petite pensée pour ma sœur Laura et mon neveu Killian (et il a dit Kapoué !), pour mes grands-parents, mon tonton, mais aussi pour Georges et Cathy. Merci d'avoir tous été là pour moi.

J'aimerais maintenant clôturer cette section en remerciant chaleureusement Nathalie Pietri. Merci d'avoir cru en moi dès la licence et de m'avoir poussé dans les bonnes directions. J'ai finalement suivi votre conseil : d'abord ingénieur et bientôt docteur. Merci de m'avoir transmis la passion pour la chimie, sans quoi je n'aurais jamais poursuivi jusqu'au doctorat.

Avant-propos

Cette thèse a été financée par une bourse ministérielle (MESRI) accordée à l'Université Paris Sciences & Lettres (PSL).

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de trois ans (2020 – 2023) regroupant :

- L'équipe Procédés Plasmas Microsystèmes (2PM) de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) situé à Chimie ParisTech,
- L'Office national d'études et de recherches aérospatiales de Châtillon (ONERA),
- L'Atelier industriel de l'aéronautique de Bordeaux (AIA).

L'objectif principal est de faire évoluer la technologie plasma basse puissance à basse pression développée lors de l'ANR ASTRID RepCoat vers un fonctionnement à pression atmosphérique. L'équipe 2PM a la charge du développement du procédé et la réalisation des différentes expériences tandis que l'ONERA s'occupe de l'analyse des dépôts produits. Des échanges avec l'entreprise AcXys Technologies ont également lieu.

Les expériences présentées dans ce manuscrit ont été effectuées à Chimie ParisTech (Université PSL) et à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (IPGG) dont le laboratoire 2PM fait également partie.

Table des matières

Introduction générale **1**
Chapitre 1 : État de l'art **5**
1 Définition d'une barrière thermique et présentation de ses applications dans l'aéronautique **7**
1.1 Description générale d'un système barrière thermique 7
1.1.1 Couche de liaison (« bond coat » – BC) et couche d'oxyde (« Thermally Grown Oxide » – TGO) 8
1.1.2 Couche en céramique – Barrière thermique (BT) 10
1.1.3 Domaines d'application des barrières thermiques 13
1.2 Turboréacteur et matériaux utilisés 13
1.2.1 Description et principe de fonctionnement d'un turboréacteur 13
1.2.2 Présentation des superalliages 14
1.2.3 Description de la chambre de combustion 15
1.2.4 Description des aubes de turbine 17
2 Endommagement de la barrière thermique en service dans les turbines aéronautiques **18**
2.1 Processus d'oxydation : croissance de la couche d'oxyde (TGO) 18
2.2 Attaques physico-chimiques d'éléments externes 20
2.2.1 Interaction avec les CMAS 20
2.2.2 Exposition à des sulfates et vanadates 22
3 Réparation de la barrière thermique endommagée : Procédés de réparation totale **22**
3.1 Méthodes de décapage 22
3.1.1 Décapage par sablage 23
3.1.2 Décapage par jet d'eau 23
3.1.3 Décapage par traitement thermochimique par un composé halogéné 23
3.1.4 Décapage par dissolution dans une solution alcaline 24
3.1.5 Délamination par un laser pulsé haute puissance 24
3.1.6 Délamination par ondes de choc 24
3.2 Méthodes de dépôt de la couche céramique 25
3.2.1 Généralités sur les plasmas 25
3.2.2 Méthodes de dépôt classiques (EBPVD et APS) 28

3.2.2.a Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD) 28
3.2.2.b Atmospheric Plasma Spray (APS) 30
3.2.3 Autres méthodes de dépôt considérées pour la réparation (SPS, SPPS, HVOF et CVD) 34
3.2.3.a Suspension Plasma Spray (SPS) 34
3.2.3.b Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) 36
3.2.3.c Projection thermique à flamme : High Velocity Oxy Fuel (HVOF) et méthodes dérivées 38
3.2.3.d Chemical Vapor Deposition (CVD) et méthodes dérivées 39
3.3 Conclusion sur les méthodes de dépôt 40
4 Réparation locale de la barrière thermique endommagée : exemples de développement 40
4.1 Sol-gel 40
4.2 Colle céramique 42
4.3 Solution colloïdale 42
4.4 Variante de l'APS adaptée à des zones restreintes : ID-APS 43
4.5 Méthodes plasma basse puissance 44
4.5.1 Microplasma spray (MPS) 45
4.5.2 Low Power Plasma Reactor (LPPR) 45
5 Conclusion 49

Chapitre 2 : Matériel et méthodes pour l'étude du procédé plasma et la caractérisation des dépôts céramiques produits 51
1 Description du réacteur plasma basse puissance d'AcXys 53
1.1 Principe de fonctionnement 53
1.2 Précurseurs et substrats utilisés 54
1.3 Présentation du dispositif expérimental 56
1.3.1 Présentation de la torche plasma 57
1.3.2 Mise en évidence des limites d'utilisation et évolution de la buse d'injection jusqu'à la version utilisée dans l'étude 58
1.4 Récapitulatif des paramètres opératoires 62
2 Rappel des caractéristiques recherchées de la couche céramique déposée par plasma à la pression atmosphérique 62
3 Caractérisation de la post-décharge plasma 63
3.1 Visualisation de la post-décharge 63
3.2 Évaluation de la composition chimique de la post-décharge 64
3.2.1 Spectrométrie d'émission optique (Optical Emission Spectroscopy – OES) 64
3.2.2 Spectrométrie de masse (Mass Spectrometry – MS) 65
3.3 Analyse thermique de la post-décharge et du substrat 66
4 Analyse des solutions injectées 68
4.1 Analyse thermique des précurseurs : calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 69
4.1.1 Principe 69
4.1.2 Protocole expérimental 69
4.2 Évaluation de la limite de solubilité des précurseurs en solution (concentration limite) 70
4.3 Évaluation de la vitesse d'évaporation des solutions 71

4.4 Composition de la solution : spectrométrie d'émission de plasma à couplage inductif 71
4.5 Mesure de la viscosité : rhéomètre-viscosimètre 72
4.5.1 Principe 72
4.5.2 Protocole expérimental 73
4.6 Mesure de la tension de surface : analyse d'une goutte pendante 73
4.6.1 Principe 73
4.6.2 Protocole expérimental 75
4.7 Mesure de la mouillabilité : analyse de l'angle de contact 75
4.7.1 Principe 75
4.7.2 Protocole expérimental 76
4.8 Visualisation et étude du profil d'injection : ombroscopie 76
5 Caractérisation des dépôts produits par plasma à la pression atmosphérique 77
5.1 Composition des dépôts : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 78
5.2 Composition et structures cristallines des dépôts : diffraction des rayons X (DRX) 81
5.2.1 Principe 82
5.2.2 Protocole expérimental 82
5.2.3 Protocole de l'étape de recuit 83
5.3 Observation des morphologies : microscopie 83
5.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 83
5.3.1.a Principe 84
5.3.1.b Protocole expérimental 84
5.3.2 Microscopie optique 85
5.4 Mesure de la porosité : porosimétrie 86
6 Conclusion 88

Chapitre 3 : Oxydation des précurseurs par le plasma basse puissance à pression atmosphérique 91
1 Introduction 93
2 Mécanismes de décomposition des précurseurs 94
2.1 Compréhension du processus de décomposition thermique 94
2.2 Validation de la décomposition thermique des précurseurs nitrates 95
2.3 Évaluation du flux de chaleur mis en jeu lors de la transformation 99
3 Caractérisation de la post-décharge 104
3.1 Observation de la post-décharge 104
3.2 Caractérisation des espèces chimiques présentes dans la post décharge 106
3.2.1 Analyse par spectrométrie d'émission optique (OES) 106
3.2.2 Analyse par spectrométrie de masse (MS) 107
3.3 Mesures de la température 110
3.3.1 Température de la post-décharge 111
3.3.2 Température du substrat 112
3.3.3 Température de la torche 114

4 Étude de l'impact des paramètres opératoires sur la post-décharge ... 115
4.1 Fréquence ... 116
4.2 Nature et débit du gaz plasmagène ... 116
4.3 L'état des électrodes ... 118
4.3.1 Description du phénomène d'érosion dans la littérature ... 118
4.3.2 Étude de l'érosion des électrodes ... 119
4.3.3 Impact de l'érosion sur la puissance ... 123
5 Modélisation de la torche sous COMSOL Multiphysics® ... 125
5.1 Description du modèle 2D axisymétrique pour la simulation en stationnaire ... 125
5.1.1 Géométrie et matériaux ... 125
5.1.2 Modules de physique et multiphysique utilisés ... 126
5.1.2.a Écoulement laminaire ... 126
5.1.2.b Transfert de chaleur ... 127
5.1.2.c Courants électriques ... 128
5.1.3 Maillage ... 130
5.2 Résultats de l'étude stationnaire ... 130
5.2.1 Profil de vitesse ... 130
5.2.2 Potentiel électrique ... 131
5.2.3 Profil de température ... 132
5.3 Évolution du modèle 2D axisymétrique pour la simulation en transitoire ... 134
5.4 Résultats de l'étude transitoire ... 136
5.4.1 Profil de vitesse ... 136
5.4.2 Potentiel électrique ... 136
5.4.3 Profil de température ... 137
5.5 Conclusion sur la modélisation de la torche AcXys sous COMSOL Multiphysics® ... 139
6 Influence des paramètres sur l'oxydation des précurseurs et la masse déposée ... 140
6.1 Choix des conditions initiales et des gammes de l'étude paramétrique ... 141
6.2 Impact des paramètres liés à la génération du plasma ... 142
6.2.1 Nature et débit du gaz plasmagène ... 143
6.2.2 Fréquence ... 145
6.3 Influence des paramètres liés au déplacement de la torche ... 145
6.3.1 Distance buse/substrat ... 145
6.3.2 Distance et vitesse de déplacement de la torche ... 147
6.4 Impact des paramètres liés à l'injection des précurseurs ... 148
6.4.1 Concentration de la solution de précurseurs ... 148
6.4.2 Débit de la solution ... 149
6.4.3 Quantité de précurseurs ... 150
6.4.4 Orientation de l'injecteur ... 151
6.5 Conclusion de l'étude paramétrique sur le choix des conditions opératoires ... 152
7 Conclusion ... 153

Chapitre 4 : Morphologies des dépôts et étude du mécanisme de formation des couches 155
1 Introduction 157
2 Observation et optimisation des dépôts produits 158
2.1 Observation de la morphologie d'un dépôt produit dans les conditions définies par l'étude paramétrique 158
2.2 Observation de la surface des premiers instants du dépôt 159
2.3 Amélioration de l'adhésion dépôt/substrat : ajout d'un préchauffage du substrat 161
2.4 Impact d'un recuit sur la composition, la morphologie et la structure cristalline des dépôts 164
2.5 Étude de l'ajout d'un post-traitement sur la conversion et la morphologie du dépôt 166
2.5.1 Comparaison de différentes stratégies de post-traitement 166
2.5.2 Étude des dépôts formés en fonction de la quantité de précurseurs injectée 170
2.5.2.a Discussion à propos des caractéristiques des dépôts produits 170
2.5.2.b Prévision de l'épaisseur en fonction des conditions opératoires et des caractéristiques des dépôts 172
2.5.2.c Discussion à propos des morphologies avant et après recuit 174
2.6 Conclusion sur l'effet des étapes de préchauffage et de post-traitement sur les dépôts produits 176
3 Influence des propriétés thermiques des précurseurs sur le dépôt formé 176
3.1 Apport de chaleur supplémentaire par l'interaction entre nitrate et acétate 177
3.2 Étude des propriétés thermiques d'un mélange nitrate/acétate 178
3.3 Relation entre les premières particules déposées et la nature des précurseurs 185
3.4 Étude des dépôts formés à partir de solutions contenant de l'acétate 186
3.4.1 Comparaison de la conversion des précurseurs en fonction de la source et de la quantité d'acétate 186
3.4.2 Comparaison des morphologies formées en fonction de la quantité et de la source d'acétate 188
3.4.3 Impact du recuit sur la structure cristalline et la morphologie des dépôts 191
3.5 Conclusion sur l'influence des propriétés thermiques des précurseurs 193
4 Étude du mécanisme de formation des couches par le procédé plasma basse puissance 193
4.1 Point sur la littérature : réalisation de dépôts colonnaires en SPS et SPPS 193
4.2 Proposition d'un mécanisme de formation des couches 197
4.3 Étude des propriétés de solutions à base de nitrates en fonction de la nature du solvant 198
4.4 Étude des profils d'injection par ombroscopie 201
4.5 Influence de la nature du solvant sur les dépôts formés 205
4.5.1 Étude de la morphologie avant et après recuit 205
4.5.2 Étude de la conversion et de la structure cristalline des dépôts 206
4.6 Conclusion sur l'impact du solvant et du mécanisme de formation des couches 207
5 Comparaison des couches obtenues entre les différents procédés plasma 207
5.1 Synthèse des caractéristiques des dépôts produits en fonction des conditions opératoires 207
5.2 Premiers tests de recouvrement de pions (ø 10 mm) 209
5.3 Comparaison des procédés plasma basse puissance développés au sein du laboratoire 211

5.4 Replacement du procédé développé dans le contexte des procédés thermiques 211
6 Conclusion 212

Conclusion et perspectives 215
Liste des annexes 223
Bibliographie 233

Liste des figures

Figure 1-1 : Représentation schématique des différentes couches d'une barrière thermique et du principe de réduction de la température du substrat par la présence d'une barrière thermique..... 8
Figure 1-2 : Représentation des changements de phase de la zircone (adaptée de [8] disponible en open access)..... 10
Figure 1-3 : Diagramme de phases de la zircone en fonction de quantité d'yttrium en % mol. [9] 11
Figure 1-4 : Représentation schématique de l'insertion de Y_2O_3 dans une maille de ZrO_2 [12] (libre de droits) 12
Figure 1-5 : Évolution de la durabilité de la barrière thermique exprimée par le nombre de cycles avant rupture en fonction de la concentration de Y_2O_3 présente dans ZrO_2 (en % mass.) [9] 12
Figure 1-6 : Éléments principaux composant un turboréacteur (Figure adaptée de [30], libre de droits) 14
Figure 1-7 : Évolution de la température d'entrée des gaz dans la turbine en fonction de l'année et des matériaux et technologies employés [32] 14
Figure 1-8 : Image 3D [40] (libre de droits) et schéma de coupe d'une chambre de combustion annulaire 16
Figure 1-9 : Schéma représentatif d'une barrière thermique ayant une structure lamellaire (TGO : Thermally Grown Oxide) (Figure adaptée de [46] disponible en open access) 17
Figure 1-10 : Photographie d'une aube de turbine recouverte d'une barrière thermique [47] (libre de droits) 17
Figure 1-11 : (a) Schéma représentatif d'une barrière thermique ayant une structure colonnaire (TGO : Thermally Grown Oxide) (Figure adaptée de [46] disponible en open access) et (b) Photographie d'aubes de turbine recouvertes de barrière thermique (morphologies lamellaire ou colonnaire) après 4223 h de fonctionnement (Figure adaptée de [25]) 18
Figure 1-12 : Images MEB focalisées sur la zone d'interface entre la couche de liaison (BC), la couche d'oxyde (TGO) et la couche céramique (TC) pour des dépôts ayant subi un traitement thermique à 1100 °C pendant (a) 800 h et (b) 1700 h [6]..... 19
Figure 1-13 : Images MEB en coupe de couches céramiques infiltrées par des CMAS (zones gris clair : infiltration des CMAS) (a, b) type lamellaire [57] et (c, d) type colonnaire [58] 21
Figure 1-14 : Illustration d'une décharge plasma luminescente générée en laboratoire (gaz plasmagène : air ; courant continu) [85] (libre de droits) 25
Figure 1-15 : Variations des températures électronique (T_e) et des espèces neutres (T_n)/ions (T_i) avec la pression pour un courant fixe (1 Torr = 133,32 Pa et 760 Torr = 1 atm) (adaptée de [88])..... 27
Figure 1-16 : Schéma d'une enceinte EBPVD (Figure adaptée de [93], libre de droits) 29
Figure 1-17 : (a) Image MEB d'une couche de zircone yttriée obtenue par EBPVD [94] 29
Figure 1-18 : Principe d'une projection plasma à pression atmosphérique, type APS (injection radiale des précurseurs) [99] 30
Figure 1-19 : (a) Image MEB de lamelles obtenues par APS [107], (b) Image MEB d'un empilement de lamelles obtenu par APS [107] et (c) Schéma représentatif de la construction d'une couche par APS [108]..... 32
Figure 1-20 : Comparaison de dépôts de zircone yttriée produits par (a) APS classique et (b) DVC APS [94]..... 33
Figure 1-21 : (a) Image 3D de la torche APS Oerlikon Metco TriplexPro™-210 (L-175 × l-90 × h-161 mm) [112] et (b) schéma de la torche [99]..... 33

Figure 1-22 : Schéma du procédé SPS (avec injection radiale de la suspension) (figure adaptée de [116] disponible en open access) 34
Figure 1-23 : (a) Image MEB d'une coupe de zircone yttriée obtenue par SPS et (b) Image MEB de lamelles [107] 35
Figure 1-24 : (a) Photographie de la torche Praxair SG-100 et (b) schéma de la torche [121] 35
Figure 1-25 : (a) Photographie de la torche plasma ASPS Mettech Axial III M600 (longueur : 25 – 30 cm) et (b) Schéma de la torche [125] 36
Figure 1-26 : Principe de fonctionnement de la méthode SPPS [134] 37
Figure 1-27 : Image MEB d'une couche de zircone yttriée obtenue par SPPS [137] 38
Figure 1-28 : (a) Image 3D d'une torche plasma Oerlikon Metco 9MB [139] et (b) schéma de la torche [99] 38
Figure 1-29 : Image MEB d'une coupe de dépôt de zircone yttriée obtenue par la technique sol-gel [151] 41
Figure 1-30 : (a) Images 3D de différents modèles de torche pour revêtement interne (gamme SM-F100 Connex de Oerlikon Metco) [159] et (b) Torche plasma en fonctionnement (IDCoolFlow Mono, Thermico, Allemagne) [144] 43
Figure 1-31 : Graphique illustrant le positionnement des procédés plasmas (thermiques et froids) en fonction des gammes de distances de spray (en mm) et de puissance (en kW) pour des dépôts de céramiques (photographies illustrant les plasmas [163,164]) 44
Figure 1-32 : Schéma de fonctionnement du réacteur basse pression basse puissance (LPPR) pour le dépôt de barrière thermique [170] 46
Figure 1-33: Spectres infrarouges de dépôts obtenus par LPPR [168] 47
Figure 1-34 : Images MEB d'une coupe d'un dépôt réalisé par le LPPR après un recuit de 2h à 1100 °C (a) champ de 2,3 mm (b) champ de 1,1 mm (c) champ de 184 µm 48
Figure 1-35 : Images MEB illustrant l'infiltration du dépôt céramique dans l'ancienne barrière thermique [169] 48
Figure 2-1 : Schéma de fonctionnement d'un dispositif AcXys (torche plasma à pression atmosphérique) 54
Figure 2-2 : Substrats utilisés (a) plaque en superalliage multiperforée avec couche NiCrAlY (b) plaque superalliage sans couche NiCrAlY (c) plaque en inox 316L rayée 55
Figure 2-3 : Photographie annotée du dispositif expérimental 56
Figure 2-4 : Schéma d'une torche AcXys comprenant une buse d'injection 58
Figure 2-5 : Photographies illustrant le colmatage de la buse d'injection 59
Figure 2-6 : Photographies de différentes configurations d'injecteur externe considérées et leurs limites 60
Figure 2-7 : Exemple de photographie prise pour évaluer la longueur de la post-décharge (partie visible) Conditions : Air 33 L/min, 80 kHz 64
Figure 2-8 : Schéma du dispositif expérimental employé dans les mesures par spectrométrie optique 65
Figure 2-9 : (a) Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectrométrie de masse et (b) spectrogramme obtenu pour de l'air (attribution des m/z aux espèces majoritaires présentes dans l'air) 66
Figure 2-10 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de température de la post-décharge et de la torche plasma et (b) Exemple de l'évolution de la température de la post-décharge en fonction du temps (Conditions : Air 33 L/min 80 kHz) 67

Figure 2-11 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de température du substrat et (b) Exemple de l'évolution de la température du « substrat » en fonction du temps (Conditions : Air 33 L/min, 80 kHz, substrat : plaque inox, distance buse/substrat : 4 mm, Δy : 20 mm, vitesse de déplacement : 1 mm/s) 68
Figure 2-12 : Thermogramme DSC de l'eau (masse initiale = 51,3 mg, masse finale : 0 mg) 70
Figure 2-13 : Mesure de la vitesse d'évaporation de l'eau (a) graphique représentant le volume d'eau restant dans le bécher en fonction du temps (équation de la droite y = -0,39x + 20 → vitesse d'évaporation : 0,39 mL/min) ; (b) photographie du bécher à la 30e minute (température moyenne 90 °C) ; (c) photographie de référence (volume = 9 mL) 71
Figure 2-14 : Résultats obtenus pour de l'eau (a) contrainte de cisaillement en fonction du gradient de cisaillement (relation linéaire y = 1,1x) et (b) viscosité dynamique en fonction du gradient de cisaillement (valeur de la viscosité constante y = 1,1 mPa.s) 72
Figure 2-15 : (a) Schéma du dispositif expérimental de mesure de la tension de surface par la méthode de la goutte pendante [181] et (b) exemple de mesure effectuée sur une goutte d'eau (SFT : tension de surface) 74
Figure 2-16 : (a) Schéma représentant les forces prises en compte dans la mesure d'un angle de contact [182] et (b) exemple d'une analyse sur une goutte d'eau déposée sur de l'inox 75
Figure 2-17 : Photographie annotée du dispositif expérimental utilisé en ombroscopie 76
Figure 2-18 : Exemple d'image obtenue par ombroscopie et traitement des données 77
Figure 2-19 : Représentation schématique des composants d'un spectromètre FTIR [185] 79
Figure 2-20 : Spectres FTIR obtenus pour les précurseurs nitrates et une poudre commerciale de YSZ 80
Figure 2-21 : Courbe d'étalonnage reliant le pourcentage d'intensité du pic attribué aux nitrates au pourcentage massique de précurseurs dans l'échantillon (y = 0,42x, R^2 = 0,99) 81
Figure 2-22 : Principe de la diffraction des rayons X 82
Figure 2-23 : Exemple de diffractogramme d'une pastille de zircone yttriée commerciale (t : tétragonale) 83
Figure 2-24 : Schéma représentant les différents types de réponses produites au contact entre l'échantillon et le faisceau d'électrons incidents en MEB [188] 84
Figure 2-25 : Comparaison d'une même image (champ de 300 µm) obtenue avec un (a) microscope optique et (b) par MEB 86
Figure 2-26 : Schéma expliquant la marche à suivre pour évaluer la porosité par analyse d'image 88
Figure 3-1 : Représentations moléculaires (a) ion nitrate ionique et (b) ion nitrate coordiné à un métal de transition 94
Figure 3-2 : Spectres FTIR obtenus sur un mélange de poudres de nitrates de zirconium et d'yttrium avant et après un recuit à différentes températures 97
Figure 3-3 : (a) Photographie du gel sec obtenu après évaporation de la solution ZrO[n]Y[n]/16 g/L et (b) Spectre FTIR correspondant 100
Figure 3-4 : Étude par DSC et FTIR d'une solution à base de nitrates évaporée (ZrO[n]Y[n]/16 g/L) (a) thermogramme DSC (masse initiale = 52,9 mg et masse finale = 23,5 mg) et (b) spectre FTIR après l'analyse DSC 102
Figure 3-5 : Comparaison entre un schéma et une photographie de la torche et de la post-décharge 105
Figure 3-6 : Spectres d'émission optique d'une décharge à l'air et à l'azote 106
Figure 3-7 : Spectres de masse obtenus pour l'air (bleu) et l'azote (vert) à 33 L/min et l'attribution des différents pics [215,216] 108

Figure 3-8 : Spectres de masse obtenus pour l'air (bleu) et la post-décharge d'air (rouge) à 33L/min et 80 kHz et l'attribution des différents pics [215,216] 109
Figure 3-9 : Représentation de l'intensité des pics de m/z = 30 et 46 en fonction du temps 109
Figure 3-10 : Spectres de masse obtenus pour l'azote (vert) et la post-décharge d'azote (rouge) à 33 L/min et 80 kHz et l'attribution des différents pics [215,216] 110
Figure 3-11 : (a) Évolution de la température de la post-décharge en fonction de la distance buse/thermocouple, (b) représentation schématique de la post-décharge et (c) photographie du montage 111
Figure 3-12 : Évolution de la température de la post-décharge en fonction du temps 112
Figure 3-13 : (a) Photographie de la torche plasma en fonctionnement et (b) schéma représentant la circulation des gaz de la post-décharge en présence d'un substrat 112
Figure 3-14 : (a) Représentation des différentes positions du thermocouple sur la torche et (b) évolution de la température en ces différents points en fonction du temps 115
Figure 3-15 : Évolution de (a) la puissance et (b) la température de la post-décharge en fonction de la fréquence (Gaz plasmagène : Air, débit$_{gaz}$: 33 L/min, distance buse/thermocouple : 1 mm) 116
Figure 3-16 : (a) Évolution de la puissance en fonction du débit et de la nature du gaz plasmagène (f = 80 kHz) et (b) Évolution de la densité d'énergie spécifique (SED) en fonction du débit et de la nature du gaz plasmagène 117
Figure 3-17 : Évolution de la température de la post-décharge en fonction du débit et de la nature du gaz plasmagène (distance buse/thermocouple : 1 mm) 118
Figure 3-18 : Photographies des trois électrodes utilisées et mise en évidence du phénomène d'érosion 118
Figure 3-19 : Spectre FTIR du dépôt blanc formé au bout de l'électrode 120
Figure 3-20 : Évolution de la différence de masse de l'électrode entre un instant t (m_t) et la masse initiale (m_0) ($\Delta m = m_t - m_0$) en fonction des durées d'allumage cumulées (relation linéaire : $y = 0,04\ x$, $R^2 = 1,00$) 120
Figure 3-21 : Répartition des 85 h de fonctionnement de l'électrode par rapport à la durée d'un cycle d'allumage-arrêt de la torche 121
Figure 3-22 : Spectre EDX obtenu au niveau d'un liseré blanc visible sur l'image MEB d'un dépôt 121
Figure 3-23 : Photographies de l'extrémité de l'électrode à plusieurs instants correspondant à des temps de fonctionnement cumulés spécifiques 122
Figure 3-24 : Schéma illustrant le changement d'accroche de l'arc 123
Figure 3-25 : Évolution de la puissance en fonction des durées d'allumage cumulées 124
Figure 3-26 : Modèle 2D axisymétrique de la torche plasma avec les différents domaines mis en évidence 126
Figure 3-27 : Représentation du maillage (a) haut de la torche et (b) bas de la torche 130
Figure 3-28 : Profil de vitesse simulé (a) torche entière et (b) zoom sur la sortie de la post-décharge par le pion silencieux (étude stationnaire) 131
Figure 3-29 : Profil du potentiel électrique simulé au niveau de l'espace interélectrodes (étude stationnaire) 131
Figure 3-30 : Profils de température simulés à 1 et 150 s (étude stationnaire) 132
Figure 3-31 : Coordonnées des points 1 à 7 où la température a été extraite des simulations 133
Figure 3-32 : Représentation du modèle 2D axisymétrique pour la 2e étude et coordonnées des points où la température a été extraite 135
Figure 3-33 : Profil du potentiel électrique simulé au niveau de l'espace interélectrodes (étude transitoire) 137

Figure 3-34 : Profil de température simulé à 600 s (étude transitoire) 138
Figure 3-35 : Schéma illustrant les dix paramètres considérés lors de l'étude paramétrique 140
Figure 3-36 : Évolution du taux de nitrates restants en fonction de la nature et du débit de gaz plasmagène (a) même électrode et (b) électrodes différentes et plusieurs mois d'intervalle 143
Figure 3-37 : (a) Évolution de la masse déposée en fonction de la nature et du débit de gaz plasmagène et (b) Photographies de dépôts en fonction de la nature et du débit de gaz plasmagène 144
Figure 3-38 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction de la fréquence 145
Figure 3-39 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction de la distance buse/substrat (674 – 766 W ; 1,2 – 1,4 kJ/L) 146
Figure 3-40 : Photographies de dépôts réalisés à 3 et 20 mm et de la buse à la fin de l'expérience 147
Figure 3-41 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction de la vitesse et de la distance de déplacement (665 – 718 W ; 1,2 – 1,3 kJ/L) 148
Figure 3-42 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction du débit de la solution (731 – 810 W ; 1,3 – 1,5 kJ/L) 150
Figure 3-43 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction de la quantité de précurseurs injectée (665 – 775 W ; 1,2 – 1,4 kJ/L) 151
Figure 3-44 : (a) Photographie annotée de la buse mettant en évidence l'angle de l'injecteur et (b) schéma de la buse et des orientations possibles de l'injecteur 151
Figure 3-45 : Photographies de dépôts effectués avec l'injecteur dans différentes orientations 152
Figure 4-1 : Image MEB (champ de 1,4 mm) d'un dépôt produit dans les conditions optimales selon l'étude paramétrique 158
Figure 4-2 : (a) Photographie d'un dépôt réalisé sans préchauffage du substrat (ligne pointillée jaune : axe de l'injecteur ; rond jaune et rouge : point de départ de la torche) images MEB de la surface du dépôt, (b) champ de 126 µm et (c) champ de 26 µm 160
Figure 4-3 : (a) Photographie d'un dépôt réalisé avec préchauffage du substrat (1 min) (ligne pointillée jaune : axe de l'injecteur ; rond jaune et rouge : point de départ de la torche ; $d_{buse/substrat}$ = 4 mm) ; images MEB de la surface du dépôt (b) champ de 126 µm et (c) champ de 26 µm 162
Figure 4-4 : (a) Image MEB (champ de 1,6 mm) d'un dépôt réalisé avec le préchauffage du substrat, (b) image MEB (champ de 365 µm), (c) image MEB de l'interface dépôt/substrat (champ de 16 µm) et (d) photographie du dépôt (la ligne rouge représente la position de la coupe pour l'analyse MEB) 163
Figure 4-5 : (a) Spectres FTIR avant et après recuit d'un même dépôt et (b) Diffractogrammes d'un dépôt avant et après recuit à 1100 °C pendant 1 h (attribution des raies sur la figure ; t : phase tétragonale) 165
Figure 4-6 : Clichés MEB de dépôts réalisés dans les mêmes conditions (a, b, c) sans recuit (P = 739 ± 7 W, V = 16 mL), (d, e, f) avec recuit d'1h à 1100 °C (P = 780 ± 13 W, V = 16 mL) ; (a, d) champ de 175 µm, (b, e) champ de 43 µm à l'interface dépôt/substrat et (c, f) champ de 10 µm dans la partie haute du dépôt 166
Figure 4-7 : Exemples de photographie d'injecteur après un dépôt (a) sans post-traitement, (b) 20 s injection/20 s post, (c) 1 min injection/1 min post et (d) 1 min injection/2 min post 168
Figure 4-8 : Photographies d'angle de contact eau/inox (a) avant la post-décharge et (b) 20 min après la post-décharge (plasma allumé pendant 2 min) 168
Figure 4-9 : Images MEB (champ de 132 µm) illustrant les différentes stratégies de post-traitement testées (a) sans post-traitement, (b), (c) et (d) post-traitement au fur et à mesure et (e) post-traitement à la fin 170

Figure 4-10 : Évolution de (a) la masse déposée et (b) l'épaisseur du dépôt en fonction de la quantité de précurseurs injectée (relations linéaires : $y_a = 0,11x_a$; $R^2 = 1,00$ & $y_b = 0,56x_b$; $R^2 = 0,98$) 171

Figure 4-11 : Photographies de dépôts (a) 128 mg, (b) 256 mg et (c) 512 mg de quantité de précurseurs injectés et (d), (e) et (f) clichés microscope correspondants (champ de 5 mm) 172

Figure 4-12 : (a) Comparaison des modèles théoriques avec les valeurs expérimentales et (b) évolution de l'épaisseur théorique en fonction de la quantité de précurseurs injectée (relation linéaire $y = 0,53x$; $R^2 = 1$) 173

Figure 4-13 : Images MEB (champ de 177 µm) de dépôts réalisés avec différentes quantités de précurseurs injectées (1min inj/1 min post) (a) 128 mg (P = 770 ± 11 W, V = 8 mL), (b) 256 mg (P = 765 ± 15 W, V = 16 mL), (c) 512 mg (P = 780 ± 17 W, V = 32 mL) ; images MEB (champ de 15 µm) des mêmes dépôts à l'interface dépôt/substrat (d) 128 mg, (e) 256 mg, (f) 512 mg 175

Figure 4-14 : Images MEB d'un dépôt produit avec un cycle 1 min dépôt/1 min post-traitement (quantité de précurseurs injectée : 256 mg) après un recuit d'1h à 1100 °C (a) champ de 200 µm, (b) champ de 50 µm et (c) champ de 10 µm (P = 755 ± 10 W) 176

Figure 4-15 : Photographies des poudres ou gels obtenus après évaporation des solutions (a) ZrO[n]Y[n], (b) Zr[a]Y[n], (c) ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] et (d) ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] 178

Figure 4-16 : Schéma représentant la forme polymérique de l'acétate de zirconium lié par des ponts hydroxyles (acétate représenté comme ligand monodenté) 179

Figure 4-17 : Schémas représentant l'acétate sous forme d'ion et les différents modes de coordination dans un complexe métal–ligand 179

Figure 4-18 : Photographies des tubes contenant les précurseurs sous forme de poudre (a) ZrO[n]Y[n], (b) ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] et (c) ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] 180

Figure 4-19 : (a) Spectres FTIR des solutions évaporées (Zr[a]Y[n], ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a]) et (b) Comparaison du spectre de ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] avec celui de ZrO[n]Y[n] 181

Figure 4-20 : (a) Thermogrammes DSC des solutions évaporées ZrO[n]Y[n], Zr[a]Y[n] et de la poudre NH_4[a] et (b) Spectre FTIR de Zr[a]Y[n] après l'analyse DSC 184

Figure 4-21 : Thermogrammes DSC des solutions évaporées (mélanges nitrate/acétate) et (b) Spectres FTIR correspondants 185

Figure 4-22 : Images MEB des premières particules déposées en fonction de la nature de la solution (champ de 26 µm) (a) ZrO[n]Y[n], (b) Zr[a]Y[n], (c) ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] (d) ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] 186

Figure 4-23 : Spectres FTIR associés à des dépôts produits avec différentes solutions de précurseurs 187

Figure 4-24 : Observation d'un dépôt produit à partir de la solution Zr[a]Y[n] (P = 737 ± 8 W, V = 11 mL) (a) image MEB (champ de 333 µm), (b) photographie du dépôt (ligne rouge en pointillés : position de la coupe pour l'observation) et (c) image MEB à l'interface dépôt/substrat (10 µm) 189

Figure 4-25 : Observation d'un dépôt produit à partir de la solution ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] (P = 753 ± 7 W, V = 16 mL) (a) image MEB (champ de 333 µm), (b) photographie du dépôt (ligne rouge en pointillés : position de la coupe pour l'observation) et (c) image MEB à l'interface dépôt/substrat (10 µm) 189

Figure 4-26 : Observation d'un dépôt produit à partir de la solution ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] (P = 772 ± 21 W, V = 16 mL) (a) image MEB (champ de 333 µm), (b) photographie du dépôt (ligne rouge en pointillés : position de la coupe pour l'observation) et (c) image MEB à l'interface dépôt/substrat (10 µm) 190

Figure 4-27 : Diffractogrammes de dépôts produits à partir de solutions contenant une source d'acétate avant et après une étape de recuit d'1h à 1100 °C (attribution des raies sur la figure, t : phase tétragonale) 192

Figure 4-28 : Images MEB des dépôts après recuit (1 h à 1100 °C) (a, d) Zr[a]Y[n] (P = 733 ± 9 W), (b, e) ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] (P = 753 ± 7 W) et (c, f) ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] (P = 772 ± 21 W) avec (a, b, c) champ de 175 µm et (d, e, f) champ de 10 µm 192

Figure 4-29 : Schéma illustrant l'angle d'impact des gouttelettes en fonction de leur taille influencé par les composantes de la vitesse (F_D : « drag force », parallèle au substrat ; F_A : « adhesion force », perpendiculaire au substrat [253] (disponible en open access) 194

Figure 4-30 : Images MEB des extrémités de deux dépôts produits dans les mêmes conditions en coupe (a, b) transversale et (c, d) longitudinale (champ de 280 µm) 198

Figure 4-31 : (a) Vitesse d'évaporation des solvants et (b) Concentration limite des nitrates dans les solvants à 20 et 40 °C 199

Figure 4-32 : Propriétés physiques de mélanges eau/éthanol en fonction du % vol. d'éthanol (a) Tension de surface et (b) Viscosité 199

Figure 4-33 : Photographies de la solution fragmentée par la post-décharge (a) eau et (b) 50/50 % vol. eau/éthanol 201

Figure 4-34 : Superposition des éléments détectés sur les 100 images et distributions de ces éléments (expérimentale et théorique) en fonction de la nature du solvant (a) eau et (b) 50/50 % vol. eau/éthanol (lignes noires : délimitations du centre de la post-décharge ; rectangle jaune : zone étudiée) 203

Figure 4-35 : Distribution des diamètres équivalents des gouttelettes en fonction de la nature du solvant (a) eau et (b) 50/50 % vol. eau/éthanol 204

Figure 4-36 : Observation d'un dépôt produit à partir de la solution ZrO[n]Y[n] (50/50 % vol. eau/éthanol) (P = 740 ± 9 W, V = 16 mL) (a) image MEB (champ de 5,1 mm), (b) image MEB (champ de 900 µm), (c) photographies du dépôt (ligne rouge en pointillés : zone de coupe pour l'observation) et (d) image MEB (41 µm) 205

Figure 4-37 : Images MEB d'un dépôt produit avec la solution ZrO[n]Y[n] (50/50 % vol. eau/éthanol) après recuit (1h à 1100 °C) (a) champ de 175 µm, (b) champ de 50 µm et (c) champ de 10 µm (P = 748 ± 8 W) 206

Figure 4-38 : Analyses d'un dépôt produit avec la solution ZrO[n]Y[n] (50/50 % vol. eau/éthanol) (a) Spectres FTIR (en comparaison avec ZrO[n]Y[n] (eau)) et (b) Diffractogrammes avant et après recuit (1h à 1100 °C) 207

Figure 4-39 : (a) Photographie légendée du montage et (b) Photographies du dépôt après chaque cycle 209

Figure 4-40 : Images MEB d'un dépôt réalisé sur un pion circulaire de diamètre de 10 mm (a) champ de 4 mm, (b) champ de 1 mm et (c) champ de 300 µm 210

Figure 1 : Schéma récapitulatif des résultats principaux 218

Figure 2 : (a) Photographie du nouveau pilote AcXys et (b) Photographie d'un prototype de buse ... 221

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Rôle de certains éléments ajoutés aux superalliages à base nickel 15
Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des paramètres du procédé APS [100–106] 31
Tableau 2-1 : Récapitulatif des caractéristiques des systèmes d'injection initial et final 61
Tableau 2-2 : Récapitulatif des paramètres opératoires 62
Tableau 2-3 : Caractéristiques attendues d'une barrière thermique déposée dans une chambre de combustion 62
Tableau 2-4 : Mélanges de poudres produits pour la gamme étalon FTIR 80
Tableau 2-5 : Paramètres d'analyse DRX 82
Tableau 3-1 : Calcul des densités de charge des ions zirconium et yttrium 95
Tableau 3-2 : Comparaison entre les masses avant et après recuit à différentes températures cibles. 96
Tableau 3-3 : Récapitulatif des énergies nécessaires pour traiter 1 mL/min de solution (16 g/L) 103
Tableau 3-4 : Évaluation de la longueur de la post-décharge (partie visible) en fonction des conditions opératoires 106
Tableau 3-5 : Tableau récapitulatif des rapports masse/charge (m/z) des espèces principales attendues dans les post-décharges [213,214] 108
Tableau 3-6 : Valeurs de température et couple amplitude/période des sinusoïdes en fonction de la vitesse de déplacement (Gaz : Air, débit : 33 L/min, distance buse/substrat : 5 mm, puissance : 733 ± 10 W, substrat : inox) 113
Tableau 3-7 : Valeurs de température et couple amplitude/période des sinusoïdes en fonction de la distance de déplacement (Gaz : Air, débit : 33 L/min, distance buse/substrat : 5 mm, puissance : 731 ± 10 W, substrat : inox) 114
Tableau 3-8 : Températures relevées à différents temps et aux différentes positions sur la buse 115
Tableau 3-9 : Évolution des températures relevées aux positions 1 à 7 à différents instants (étude stationnaire) 134
Tableau 3-10 : Évolution des températures relevées aux positions 1 à 9 à différents instants (étude transitoire) 138
Tableau 3-11 : Récapitulatif des paramètres opératoires considérés et les gammes testées 142
Tableau 3-12 : Évolution du taux de nitrates restants et de la masse déposée en fonction de la concentration de la solution (738 – 804 W ; 1,3 – 1,5 kJ/L) 149
Tableau 3-13 : Évolution du taux de nitrates restants et de la masse déposée en fonction de la position de l'injecteur 152
Tableau 3-14 : Récapitulatif des conditions opératoires favorables à la transformation des réactifs 153
Tableau 4-1 : Comparaison des différentes stratégies de post-traitement au niveau de la puissance, du taux de nitrates restants, de la masse déposée et de l'épaisseur 167
Tableau 4-2 : Comparaison du taux de nitrates restants en fonction de la quantité de précurseurs injectée (cycle d'1 min injection/1 min post-traitement) 171
Tableau 4-3 : Propriétés thermodynamiques de l'eau et de l'éthanol 197
Tableau 4-4 : Propriétés des solutions de précurseurs 200
Tableau 4-5 : Récapitulatif des caractéristiques des dépôts produits avec le procédé plasma basse puissance (< 1 kW) à pression atmosphérique 208

Liste des sigles et acronymes

2PM	Procédés Plasmas Microsystèmes
AIA	Atelier Industriel de l'Aéronautique
ANR	Agence Nationale de la Recherche
APS	Atmospheric Plasma Spray
ASPS	Axial Suspension Plasma Spray
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
ATR	Attenuated Total Reflectance, Réflectance totale atténuée
BC	Bond Coat, couche de liaison
BSE	Back-Scattered Electrons, Électrons rétrodiffusés
BT	Barrière Thermique (équivalent de TBC)
CCD	Charge Coupled Device, dispositif à transfert de charges
CMAS	Calcium, Magnesium, Alumino-Silicates
CMC	Ceramic Matrix Composites, composites à matrice céramique
CMOS	Complementary Metal Oxide Semi-Conductor
CRMA	Société de Construction et de Réparation de Matériel Aéronautique
CS	Cold Spray
CVD	Chemical Vapor Deposition
DBD	Dielectric Barrier Discharge, décharge à barrière diélectrique
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry, Calorimétrie différentielle à balayage
DVC APS	Dense Vertical Cracks Atmospheric Plasma Spray
EBC	Environmental Barrier Coating, Barrière environnementale
EBPVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition
EDX	Energy-Dispersive X-ray, Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
FNS	First Negative System, Premier système négatif (spectrométrie d'émission)
FPS	First Positive System, Premier système positif (spectrométrie d'émission)
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HVAF	High Velocity Air Fuel
HVOF	High Velocity Oxy Fuel
ICP	Inductively Coupled Plasma, Plasma à couplage inductif
ID-APS	Internal Diameter Atmospheric Plasma Spray
IPGG	Institut Pierre-Gilles de Gennes
IR	Infrarouge
IRCP	Institut de Recherche de Chimie Paris
LCVD	Laser Chemical Vapor Deposition
LED	Light Emitting Diode, Diode électroluminescente
LPPR	Low Power Plasma Reactor
MEB	Microscopie électronique à balayage
MESRI	Ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation
MIR	Infrarouge Moyen
MPS	MicroPlasma Spray
MS	Mass Spectrometry, Spectrométrie de masse
NASA	National Aeronautics and Space Administration
OES	Optical Emission Spectroscopy, Spectrométrie d'émission optique

ONERA	Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PSL	Paris Sciences & Lettres
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (Téflon)
RVB	Rouge, Vert, Bleu
SE	Secondary Electrons, Électrons secondaires
SED	Specific Energy Density, Densité d'énergie spécifique
SFT	Surface Tension, Tension de surface
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell, Pile à combustible à oxyde solide
SPPS	Solution Precursor Plasma Spray
SPS	Suspension Plasma Spray
SPS	Second Positive System, Second système positif (spectrométrie d'émission)
TBC	Thermal Barrier Coating, barrière thermique
TEOS	Tétraéthoxysilane
TGO	Thermally Growth Oxide, couche d'oxyde
WS	Warm Spray
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia, zircone partiellement yttriée

Liste des abréviations et notations

AcXys	AcXys Technologies
Inox	Acier inoxydable
NH_4[a]	Acétate d'ammonium, CH_3COONH_4
s.u.	Sans unité, grandeur sans dimension
u.a.	Unité arbitraire
Y[n]	Nitrate d'yttrium, $Y(NO_3)_3$
Zr[a]	Acétate de zirconium, $Zr(CH_3COO)_4$
Zr[a]Y[n]	Solution composée de $Zr(CH_3COO)_4$ + 8 % mol. $Y(NO_3)_3$
ZrO[n]	Oxynitrate de zirconium, $ZrO(NO_3)_2$
ZrO[n]Y[n]	Solution composée de $ZrO(NO_3)_2$ + 8 % mol. $Y(NO_3)_3$

δ(X)	Vibration de déformation par cisaillement (scissoring)
ν(X)	Vibration d'élongation (stretching)
ν_{as}(X)	Vibration d'élongation antisymétrique
ν_s(X)	Vibration d'élongation symétrique
ρ(X)	Vibration de déformation par bascule (rocking)

Introduction générale

Depuis la création du premier turboréacteur dans les années 30, l'industrie aéronautique a cherché à accroître la rentabilité des appareils en optimisant les performances des matériaux. L'amélioration du rendement passe par l'augmentation de la température atteinte dans la chambre de combustion où a lieu la consommation du carburant. La protection des superalliages composant ces pièces est donc devenue un enjeu industriel primordial. Les avancées majeures sur l'emploi de dépôts céramiques en aéronautique remontent à des études conduites par la NASA dans les années 60 pour des applications militaires. Les efforts se sont ensuite poursuivis pour aboutir aux barrières thermiques utilisées de nos jours. Le terme « barrière thermique » sous-entend un ensemble de couches : une couche d'isolant thermique (céramique poreuse composée de zircone partiellement yttriée, YSZ) et une couche de liaison. La première confère les propriétés d'isolation thermique et la seconde améliore l'adhésion avec le substrat métallique et le protège de la corrosion.

La barrière thermique se dégrade néanmoins avec le temps. Les matériaux se dilatent et se contractent en raison des cyclages thermiques (différences de température en vol et au sol), ce qui applique des contraintes mécaniques fortes, en particulier aux interfaces entre deux revêtements. La nature des zones survolées par l'avion (déserts, mers, etc.) impacte aussi grandement la durabilité de la barrière thermique. Des attaques physico-chimiques de poussières aspirées par le compresseur ou bien d'impuretés présentes dans le carburant peuvent par exemple la déstabiliser. Cela conduit inévitablement à la délamination totale ou partielle de la couche céramique, qui doit par conséquent être reconditionnée.
En règle générale, les procédés de réparation utilisés (et acceptés par les agences d'aviation civile et militaire) consistent à décaper et à redéposer la barrière thermique à l'aide des méthodes classiques de dépôt :

- Atmospheric Plasma Spray (APS) pour les chambres de combustion,
- Electron-Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD) pour les aubes de turbines.

La réparation est alors considérée « totale ». Cela implique l'immobilisation de l'engin et le démantèlement du turboréacteur et de la chambre de combustion. Ces différentes étapes sont longues et coûteuses : d'une part par le coût des techniques utilisées pour opérer le reconditionnement, et d'autre part par le maintien au sol de l'appareil. Toutefois, une réparation totale est employée même dans le cas où les dégâts sont peu nombreux et localisés. Les géométries complexes des pièces (telle que la chambre de combustion) limitent leur accessibilité, ce qui ne permet pas de procéder à une réparation locale à l'aide des procédés existants trop puissants (50 kW en moyenne). Les températures atteintes en projection thermique exigent en effet des distances de spray de l'ordre de 10 cm, ce qui est incompatible avec les dimensions d'une chambre de combustion. Des alternatives au plasma thermique doivent donc être explorées.

Le développement d'un procédé de dépôt local d'YSZ présente un intérêt certain pour l'industrie aéronautique. En effet, la possibilité de reconditionner des zones abîmées sans avoir à démonter l'intégralité de la chambre permettrait un gain de temps considérable, ce qui serait également avantageux financièrement. Se rapprocher de la surface implique toutefois de réduire la thermicité de la décharge et donc sa puissance. Les fabricants de torches pour la projection thermique commencent en effet à se pencher sur ces questions.
À travers différents projets, l'équipe Procédés Plasmas Microsystèmes (2PM) accompagné de différents partenaires (l'Office national d'études et de recherches aérospatiales (ONERA), la société de Construction et de réparation de matériel aéronautique (CRMA) et l'Atelier industriel de l'aéronautique (AIA)) travaille depuis une dizaine d'années sur les questions de dépôt de céramique à basse puissance. Leurs efforts ont permis d'aboutir à un procédé plasma basse puissance (< 3 kW) capable de déposer une couche de zircone yttriée présentant une morphologie granulaire et une porosité élevée (≃ 50 % vol.). Ce procédé emploie des sels de zirconium et d'yttrium en solution. Il fonctionne néanmoins sous pression réduite (700 – 1200 Pa), ce qui est coûteux et s'applique mal à une approche locale. Cette technologie doit donc être transférée à la pression atmosphérique. Actuellement, les torches plasma atmosphérique basse puissance sont principalement utilisées pour fonctionnaliser des surfaces. À notre connaissance, ces torches n'ont jamais été employées pour le dépôt de céramique, telle que de la zircone yttriée.

Ce projet de recherche explore la possibilité de déposer une couche de zircone yttriée à l'aide d'un procédé plasma atmosphérique basse puissance à partir de précurseurs en solution. Le dispositif expérimental utilisé (conçu par AcXys Technologies) repose sur un plasma froid à arc soufflé généré par un courant alternatif dont la puissance est inférieure à 1 kW.

Cette étude s'articule autour de deux grands axes qui feront l'objet de chapitres distincts :

- La validation de la composition de la couche en s'assurant de la transformation des précurseurs (mélange de sels de zirconium et d'yttrium) en oxydes,
- L'étude de la morphologie obtenue en passant par la compréhension du mécanisme de formation des couches et l'étude de plusieurs stratégies.

Le premier chapitre a pour vocation de dresser un état de l'art sur les méthodes de dépôt et de réparation utilisées industriellement ou en cours de développement. Les spécificités d'une barrière thermique et de la chambre de combustion sont préalablement résumées. Les processus d'endommagement de la barrière thermique en service dans les turbines aéronautiques sont également discutés. En addition, une partie théorique succincte est consacrée aux plasmas.

Le second chapitre résume le matériel et les méthodes d'analyse utilisés. Il débute par la description du réacteur plasma employé en s'attardant sur son principe de fonctionnement et les paramètres opératoires disponibles. L'évolution de la buse d'injection de sa version initiale à finale est également décrite. Les méthodes de caractérisation de la post-décharge, des solutions produites et des dépôts produits sont ensuite présentées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'oxydation des sels de zirconium et d'yttrium. Leur mécanisme de décomposition thermique est étudié. La post-décharge est caractérisée d'un point de vue chimique et thermique pour évaluer sa capacité à convertir les précurseurs afin de former les oxydes de zirconium et d'yttrium recherchés. L'impact sur la puissance de certains paramètres opératoires, comme la fréquence ou la nature et le débit de gaz plasmagène, est également mis en évidence. En complément aux mesures expérimentales de température, la torche plasma a également été modélisée sous COMSOL Multiphysics®. Enfin, les résultats d'une étude paramétrique s'intéressant au taux de conversion et à la masse déposée sont discutés.

Le quatrième et dernier chapitre s'intéresse aux morphologies des couches obtenues. L'impact de l'ajout d'étapes de préchauffage et de post-traitement est évalué. L'influence sur le dépôt formé de la nature des précurseurs et de leurs propriétés thermiques est également évaluée. Un mécanisme de formation des couches est proposé et vérifié par une étude consacrée aux propriétés physico-chimiques des solvants employés. Pour finir, les caractéristiques des couches produites avec ce nouveau procédé sont comparées à celles obtenues avec les procédés courants et le procédé basse puissance sous pression réduite.

Chapitre 1 : État de l'art

Table des matières

1 Définition d'une barrière thermique et présentation de ses applications dans l'aéronautique 7

1.1 Description générale d'un système barrière thermique 7

1.2 Turboréacteur et matériaux utilisés 13

2 Endommagement de la barrière thermique en service dans les turbines aéronautiques 18

2.1 Processus d'oxydation : croissance de la couche d'oxyde (TGO) 18

2.2 Attaques physico-chimiques d'éléments externes 20

3 Réparation de la barrière thermique endommagée : Procédés de réparation totale 22

3.1 Méthodes de décapage 22

3.2 Méthodes de dépôt de la couche céramique 25

3.3 Conclusion sur les méthodes de dépôt 40

4 Réparation locale de la barrière thermique endommagée : exemples de développement 40

4.1 Sol-gel 40

4.2 Colle céramique 42

4.3 Solution colloïdale 42

4.4 Variante de l'APS adaptée à des zones restreintes : ID-APS 43

4.5 Méthodes plasma basse puissance 44

5 Conclusion 49

Comme cela a été présenté dans l'introduction générale, l'objectif de ce travail de recherche est de développer un nouveau procédé de dépôt local de couche céramique par plasma atmosphérique basse puissance. Le but est de pouvoir réparer des pièces du turboréacteur présentant des zones difficiles d'accès, en prenant pour étude de cas la chambre de combustion constituée de deux viroles. Avant de pouvoir comparer les méthodes de dépôt et de reconditionnement actuellement utilisées, il est nécessaire d'introduire ce qu'est une barrière thermique et ses domaines d'application.

1 Définition d'une barrière thermique et présentation de ses applications dans l'aéronautique

1.1 Description générale d'un système barrière thermique

Comme son nom l'indique, une « barrière thermique » a pour but de protéger de la chaleur un matériau. Les matériaux métalliques, et en particulier les superalliages employés dans les turbines aéronautiques ou à gaz, peuvent avoir des caractéristiques intéressantes sur bien des aspects (facilité d'usinage, tenue mécanique…). Néanmoins, leur conductivité thermique élevée combinée à une mauvaise résistance à l'oxydation constituent un point problématique pour des utilisations à haute température. En fonction du matériau considéré et de la température, la conductivité thermique varie entre 10 et 20 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [1]. Les matériaux métalliques emmagasinent trop d'énergie et leur température se rapproche de leur point de fusion (1400 °C environ) lorsqu'ils sont mis en contact avec des flux de chaleur très chauds. L'ajout d'une barrière thermique permet d'abaisser les températures du superalliage d'environ 250 °C, ce qui permet d'augmenter la durée de vie des matériaux [2].

La Figure 1-1 présente le mécanisme de réduction de la température par une barrière thermique. Le superalliage est principalement refroidi par de l'air froid circulant à travers des évents de refroidissement. En addition de ce refroidissement, la barrière thermique, du fait de sa faible conductivité thermique caractéristique des matériaux céramiques poreux, permet de réduire la température ressentie par le superalliage. Cette réduction est représentée par la formule suivante [3] :

$$\Delta T = \frac{1}{K \times A} \Delta x \frac{dQ}{dt} \tag{1-1}$$

Avec ΔT : écart de température (K) ; K : conductivité thermique de la barrière thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ; A : surface d'échange (m^2) ; Δx : épaisseur de la couche céramique (m) ; dQ/dt : flux de chaleur (W)

La différence de température est inversement proportionnelle à la conductivité thermique de la barrière thermique. En d'autres termes, plus la conductivité thermique est faible, plus l'écart de température est grand, donc plus la température ressentie par le superalliage est faible. La différence de température est également proportionnelle (dans une certaine mesure) à l'épaisseur de la couche de barrière thermique et au flux entrant d'air froid.

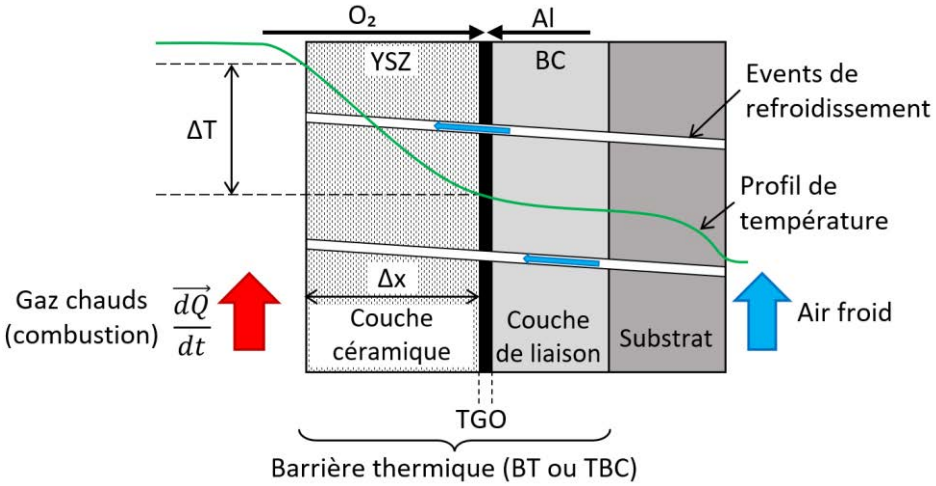


Figure 1-1 : Représentation schématique des différentes couches d'une barrière thermique et du principe de réduction de la température du substrat par la présence d'une barrière thermique
YSZ : « yttria stabilized zirconia », zircone partiellement yttriée ; BC : « bond coat », couche de liaison ; TGO : « thermally grown oxide »

Une barrière thermique (BT ou TBC en anglais) est composée d'un ensemble de couches, comme cela est présenté dans la Figure 1-1 : une couche de liaison (BC – Bond Coat) en contact avec le superalliage (substrat) et une couche céramique (composée le plus souvent de zircone partiellement yttriée, YSZ) conférant les propriétés isolantes de la barrière thermique. Une couche d'oxyde (TGO – Thermally Grown Oxide) se forme spontanément à température élevée entre la couche de liaison et la couche céramique due à la composition de la couche de liaison qui comporte de l'aluminium.

1.1.1 Couche de liaison (« bond coat » – BC) et couche d'oxyde (« Thermally Grown Oxide » – TGO)

La première utilité de la couche de liaison est de protéger les matériaux métalliques de l'oxydation et de la corrosion. Les atomes d'aluminium présents dans la couche de liaison peuvent former à l'interface avec la couche céramique, en présence d'air et à de hautes températures, une couche d'oxyde protectrice de composition α-Al_2O_3 (alumine) [4]. De plus, le second intérêt de la couche de liaison, et comme son nom l'indique, de favoriser l'accroche de la barrière thermique au substrat [2]. La couche de liaison a en général une épaisseur comprise entre 50 et 125 µm [5].

En fonction du temps d'exposition, la couche d'oxyde peut atteindre une épaisseur comprise entre 0,5 et 10 µm [5]. Selon Osorio *et al.* [6], après 1700 heures, la couche d'oxyde atteint une épaisseur de 6,7 ± 0,5 µm. Cette couche d'alumine permet de limiter les phénomènes de corrosion et d'oxydation du superalliage, car elle limite la diffusion des atomes d'oxygène, contrairement à la couche de barrière thermique qui a plutôt tendance à faciliter leur transfert vers le superalliage. De plus, l'alumine est un composé intéressant du fait de sa stabilité à haute température et sa faible vitesse de formation [4,6]. La formation de la couche d'alumine est gouvernée par la diffusion de l'aluminium qui est plus rapide que celle de l'oxygène à l'interface couche de liaison-couche d'oxyde.
C'est également cette couche d'oxyde qui favorise l'accroche de la céramique au substrat. En effet, l'adhésion à un substrat peut être mécanique (la présence de rugosité offrant des points d'accroche) et/ou chimique (création de liaisons chimiques entre les composants des couches). Dans le cas d'un dépôt d'une céramique sur un substrat métallique et en l'absence de la couche d'oxyde, l'accroche est mécanique. L'accroche initiale est satisfaisante, mais elle peut être mise à rude épreuve en service. L'addition de cette couche d'oxyde permet, en plus d'une accroche mécanique, d'avoir une accroche chimique (l'alumine étant une céramique).

Deux types de couches sont par exemple utilisés dans l'aéronautique suivant le type de superalliage à revêtir [2,4] :

- Des couches de type MCrAlY où le M peut représenter un atome de nickel, de cobalt et/ou de fer (pour revêtir l'Hastelloy des chambres de combustion par exemple).
- Des couches de type NiAl-Pt qui sont des aluminures de nickel modifiées au platine (à déposer sur le superalliage base nickel de type AM1 constitutif des aubes par exemple).

Les couches de MCrAlY sont généralement déposées par procédé plasma. La couche est composée en général de 15 à 25 % mass. de chrome, 10 à 15 % mass. d'aluminium et 0,2 à 0,5 % mass. d'yttrium [2]. Les couches de NiAl-Pt sont formées par électrodépôt du platine sur le superalliage puis dépôt en phase vapeur de l'aluminium (Chemical Vapor Deposition, CVD). Le nickel et l'aluminium diffusent à l'interface et forment la couche d'aluminures de nickel modifiées au platine [4].

1.1.2 Couche en céramique – Barrière thermique (BT)

Les caractéristiques attendues pour une barrière thermique performante sont listées ci-dessous :

- Une faible conductivité thermique pour réduire la température du substrat,
- Un point de fusion élevé pour que la couche ne soit pas détériorée à haute température,
- Une structure stable pour être durable dans le temps.

De façon générale, la couche céramique est composée d'oxyde de zirconium communément appelé zircone, ZrO_2. Cette couche a une épaisseur comprise entre 125 et 1000 µm suivant les pièces à revêtir et les méthodes de dépôt employées [5]. La zircone est un matériau céramique qui présente en général une porosité élevée. La présence de pores dans le dépôt ralentit le transfert thermique, ce qui explique que les céramiques poreuses ont une conductivité thermique faible. De plus, le point de fusion de la zircone est situé à 2710 °C, ce qui est suffisamment élevé par rapport aux applications dans lesquelles elle se trouve impliquée (en particulier dans les chambres de combustion). Cependant, la zircone pure n'a pas une structure cristallographique stable. En effet, la zircone subit deux changements de phase : un premier à 1170 °C en passant de monoclinique à tétragonale, et un second à 2370 °C en passant de tétragonale à cubique à faces centrées, comme cela est représenté dans la Figure 1-2. Lors de son refroidissement, la zircone change de phase ce qui conduit à une réduction de son volume entre 3 et 5 %. Cela impacte donc sa résistance mécanique et réduit considérablement sa durée de vie [5,7].

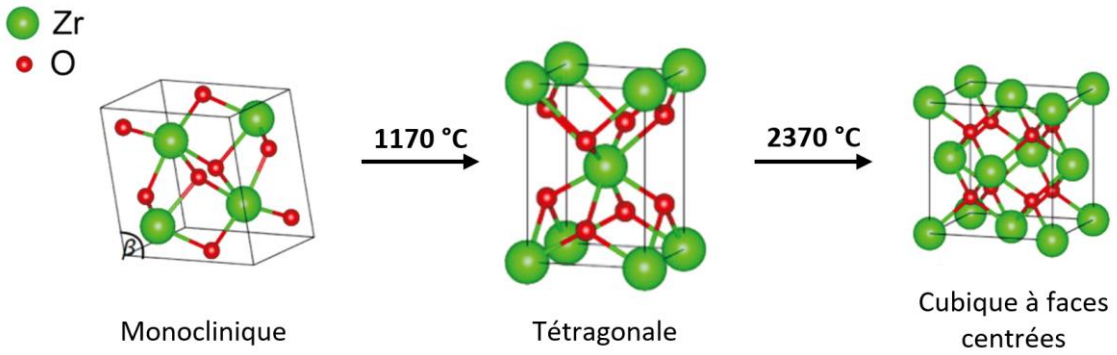


Figure 1-2 : Représentation des changements de phase de la zircone (adaptée de [8] disponible en open access)

La zircone n'est donc pas utilisée pure, mais est stabilisée par l'ajout de divers oxydes comme CaO, MgO, CeO_2, Sc_2O_3, In_2O_3, Y_2O_3 ou par des oxydes de terres rares [9]. La stabilisation s'explique pour la grande majorité des oxydes par le fait que :

- Le rayon du cation dopant est du même ordre que celui de Zr^{4+},
- Le cation existe sous un degré d'oxydation 2 ou 3^+ stable,
- L'oxyde dopant possède déjà une structure cristalline tétragonale ou cubique.

La zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 (YSZ) est la plus utilisée du fait de la stabilité dans le temps de la zircone yttriée [5,9,10].

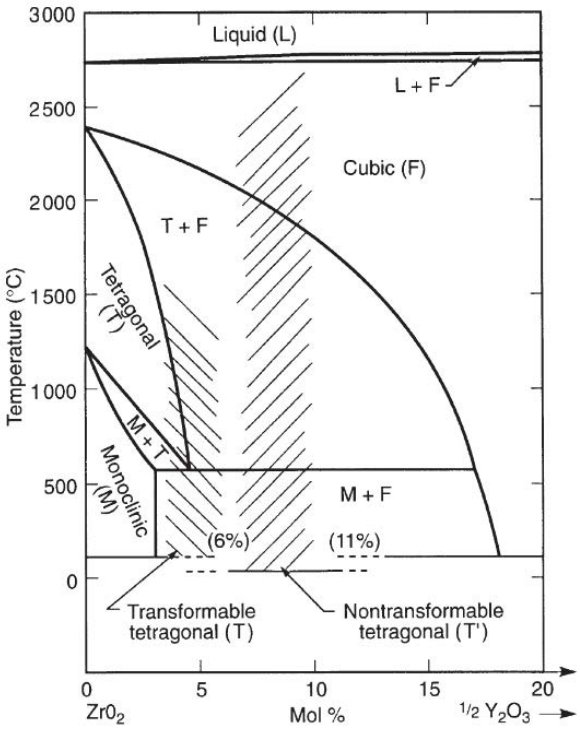


Figure 1-3 : Diagramme de phases de la zircone en fonction de quantité d'yttrium en % mol. [9]
(M : monoclinique ; T : tétragonale ; T' : tétragonale non transformable ; F : cubique à faces centrées ; L : liquide)
(reproduite avec l'autorisation de Springer Nature)

Comme illustré dans la Figure 1-3, une composition de ZrO_2 + 6 – 11 % mol. ½Y_2O_3 ($YO_{1,5}$) conduit à une structure tétragonale métastable (notée T') et est considérée comme non transformable. Cela signifie que la zircone partiellement stabilisée à l'yttrium ne subit pas le changement de structure tétragonale à monoclinique lors de l'étape de refroidissement. La structure tétragonale métastable (T') est donc stable pendant plusieurs heures à haute température [4].

La zircone est stabilisée par l'yttrium car la présence de cations Y^{3+} tétravalents induit une compensation des charges qui implique l'ajout de deux lacunes O^{2-} comme cela est montré dans la Figure 1-4.

La présence de lacunes permet une meilleure mobilité des atomes d'oxygène résiduels. De ce fait, le réseau cristallin est moins contraint. De plus, les cations, ayant une valence plus faible que Zr^{4+}, stabilisent les structures tétragonale et cubique à des températures plus basses. Les cations Y^{3+} ont un rayon atomique (R_{Y3+} = 0,102 nm) proche de celui des cations Zr^{4+} (R_{Zr4+} = 0,084 nm) si bien que l'ajout d'oxyde d'yttrium ne provoque pas de distorsion de la maille cristalline [9,11].

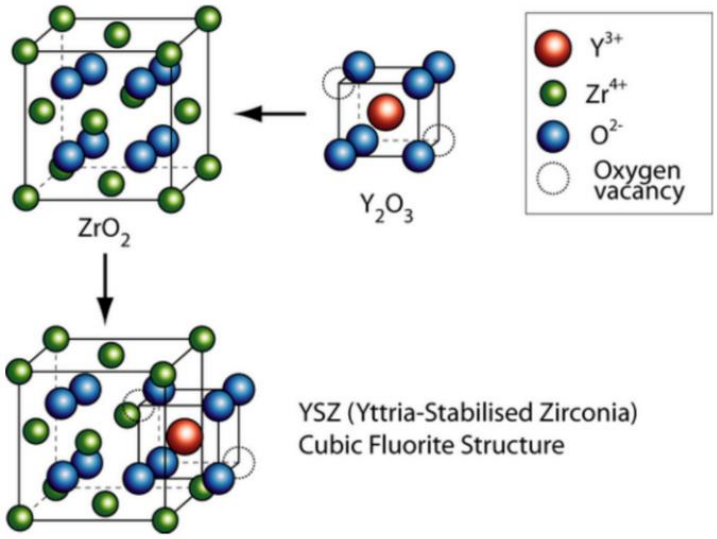


Figure 1-4 : Représentation schématique de l'insertion de Y_2O_3 dans une maille de ZrO_2 [12] (libre de droits)

Comme le montre la Figure 1-5, une zircone dopée avec une concentration comprise entre 6 et 8 % mass. d'Y_2O_3 apparait sur le tracé comme la plus durable. C'est pourquoi il s'agit de la quantité typiquement utilisée dans l'industrie aéronautique pour les barrières thermiques.

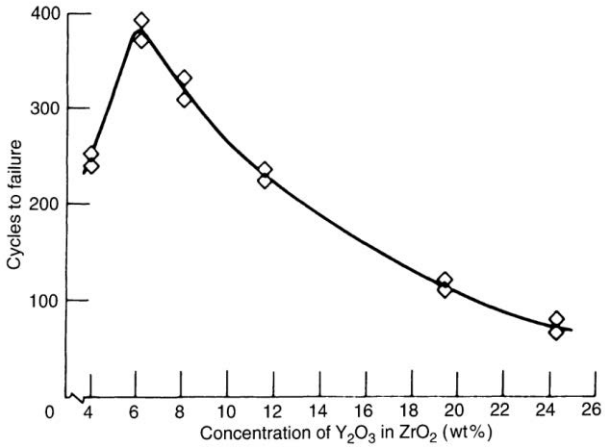


Figure 1-5 : Évolution de la durabilité de la barrière thermique exprimée par le nombre de cycles avant rupture en fonction de la concentration de Y_2O_3 présente dans ZrO_2 (en % mass.) [9]
(reproduite avec l'autorisation de Springer Nature)

1.1.3 Domaines d'application des barrières thermiques

Les applications en lien avec la production d'énergie fonctionnent en général à des températures élevées (combustion classique, réactions électrochimiques, fission nucléaire). Dans le but d'augmenter le rendement énergétique de ces procédés, et par conséquent réduire la consommation de carburant, un meilleur contrôle de la température est requis pour éviter les pertes de chaleur [13]. Les barrières thermiques peuvent ainsi être retrouvées dans le secteur du nucléaire [14–16] ou dans des éléments électroniques, comme les piles à combustibles type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) [17–19]. Elles sont aussi généralisées dans les turbines à gaz utilisées dans l'automobile (moteurs diesel) [20–22], dans les centrales électriques [23,24] et dans l'aéronautique (turboréacteurs) [25,26]. Ce dernier secteur est le domaine d'application de ce travail.

1.2 Turboréacteur et matériaux utilisés

1.2.1 Description et principe de fonctionnement d'un turboréacteur

Le turboréacteur est le système de propulsion le plus utilisé en aéronautique. Les premiers turboréacteurs datent des années 20 – 30 ; Whittle (ingénieur et pilote de la Royal Air Force) et Von Ohnain (physicien allemand) en sont reconnus comme les co-inventeurs [27,28]. Cette invention coïncide aux progrès réalisés pendant l'entre-deux-guerres et a révolutionné l'aviation civile et militaire permettant des temps de vol beaucoup plus courts.

Le principe du turboréacteur repose sur le déplacement de l'avion en créant une poussée par la conversion d'une énergie thermique en énergie cinétique. Le réacteur est composé de trois éléments principaux : un compresseur, une chambre de combustion et une turbine. De l'air passe à travers un compresseur ce qui conduit à l'augmentation de sa pression et de sa température et à la réduction de son volume. Puis l'air est mis en contact avec le carburant (en général du kérosène) dans la chambre de combustion. La combustion du carburant a alors lieu, ce qui augmente grandement la température et le volume de l'air tout en gardant une pression élevée. Au passage à travers la turbine, la température et la pression de l'air diminuent tandis que son volume et sa vitesse augmentent. La différence de vitesse entre l'entrée et la sortie est la cause de la poussée et donc du déplacement de l'avion [29]. La poussée est en général exprimée en kN. La Figure 1-6 résume la circulation de l'air et les différents composants du turboréacteur.

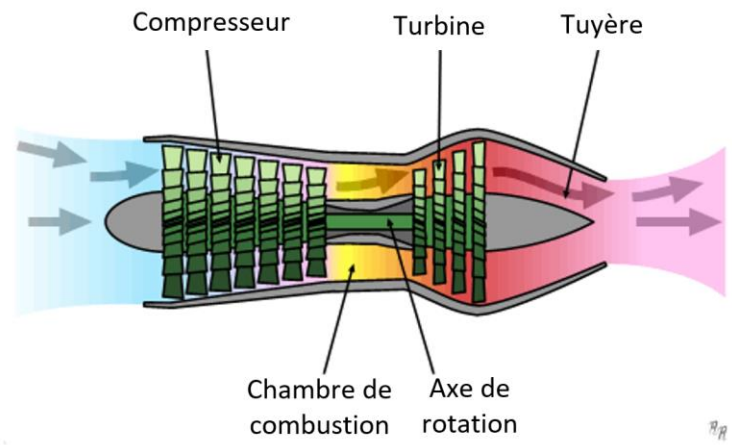


Figure 1-6 : Éléments principaux composant un turboréacteur (Figure adaptée de [30], libre de droits)

1.2.2 Présentation des superalliages

Depuis la commercialisation des premiers turboréacteurs, de nombreuses études ont porté sur la conception de nouveaux alliages capables de supporter des températures et des contraintes mécaniques plus élevées, comme cela est présenté dans la Figure 1-7. Depuis les années 40, les évolutions technologiques réalisées, que ce soit sur les matériaux utilisés ou le fonctionnement même des turbines, ont permis d'augmenter la température de la turbine de près de 700 °C [31].

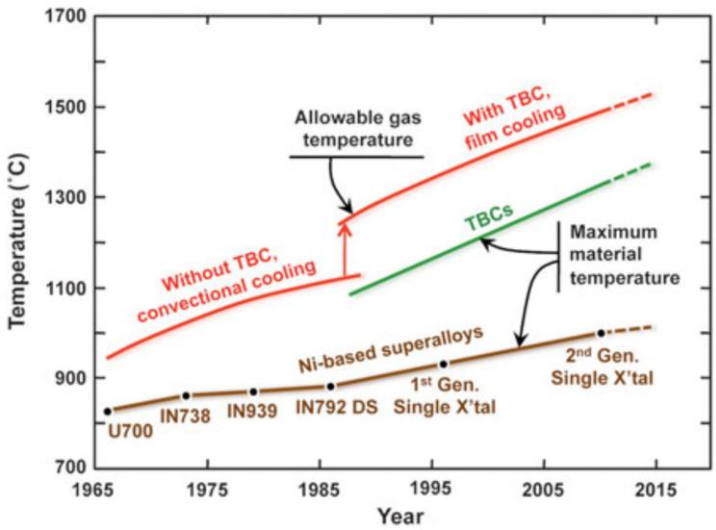


Figure 1-7 : Évolution de la température d'entrée des gaz dans la turbine en fonction de l'année et des matériaux et technologies employés [32]
(reproduite avec l'autorisation de Springer Nature)

Depuis le début des années 70, des superalliages à base de nickel ont été sans cesse développés. Le choix du nickel s'explique par sa température de fusion élevée (1455 °C) [33]. Pour améliorer sa résistance face aux contraintes, le nickel est utilisé sous forme d'alliage et est dopé avec un nombre important d'éléments (supérieur à dix) améliorant ses propriétés, telles que sa résistance à l'oxydation ou sa dureté [34,35]. Des exemples sont présentés dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Rôle de certains éléments ajoutés aux superalliages à base nickel

Éléments	Amélioration de
Chrome, cobalt, molybdène, fer…	Dureté
Bore, zirconium…	Résistance au fluage
Aluminium, chrome, tantale…	Résistance à l'oxydation

Il est cependant important de noter que de façon générale, un élément qui améliore une propriété peut en dégrader une autre. Un compromis est donc à faire entre les différentes caractéristiques et c'est pourquoi il existe un grand nombre de superalliages en fonction des atomes choisis et de leur quantité [36].
En raison de la composition de l'alliage métallique, différents oxydes peuvent former un film passif à la surface. Les superalliages riches en chrome (au moins 15-20 % mass.) peuvent par exemple former une couche de chromine Cr_2O_3 efficace contre l'oxydation [37]. Néanmoins, l'oxyde de chrome créé est instable, car il s'évapore sous forme de $CrO_2(OH)_2$ ou de CrO_3 [38]. C'est pourquoi pour assurer une meilleure protection contre la corrosion, une sous-couche riche en aluminium est appliquée à la surface du superalliage avant de déposer le matériau céramique. L'alumine formée est en effet plus stable.

En conclusion, ces différents dopages en font les meilleurs candidats pour les zones subissant le plus de contraintes liées aux très hautes températures : la chambre de combustion et les aubes de turbine. En général, les superalliages à base de nickel peuvent tolérer des températures entre 1050 et 1200 °C [39].

1.2.3 Description de la chambre de combustion

La chambre de combustion est une pièce fixe du turboréacteur exposée à de hautes températures. Il existe trois grands types de chambres de combustion : les chambres tubulaires, tubo-annulaires et les chambres annulaires. Les chambres annulaires sont les plus utilisées de nos jours et sont présentes dans la majorité des turboréacteurs de dernière génération [29]. Une représentation 3D et un schéma de la coupe d'une chambre de combustion annulaire sont présentés dans la Figure 1-8.

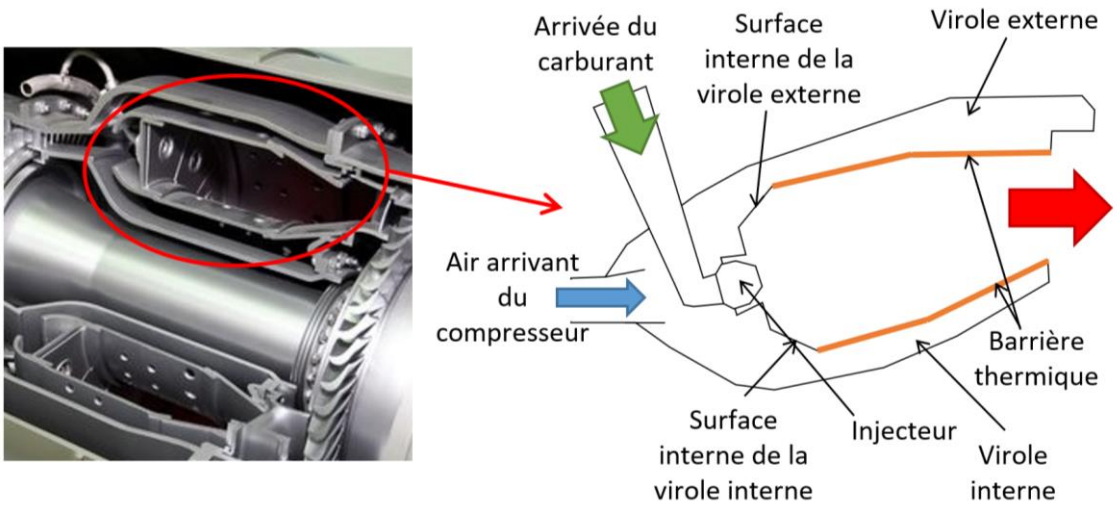


Figure 1-8 : Image 3D [40] (libre de droits) et schéma de coupe d'une chambre de combustion annulaire

Les constructeurs communiquent rarement sur les spécificités des composants, seules les dimensions globales du turboréacteur sont données. De ce fait, il n'est pas possible de connaitre les dimensions exactes d'une chambre de combustion. Malgré la différence importante entre le diamètre maximal d'un turboréacteur d'un engin civil et d'un engin militaire du fait de la largeur du compresseur (beaucoup plus large dans les applications civiles), la taille de la chambre de combustion reste plutôt standard. Le diamètre externe d'une chambre est considéré compris entre 60 et 100 cm et la distance entre deux viroles est supposée être de l'ordre de 10 – 20 cm environ [41–45]. L'accessibilité dans cette zone est donc complexe, en particulier s'il faut réparer une portion qui comporte une barrière thermique endommagée. Un tableau récapitulatif regroupant les spécificités de plusieurs turboréacteurs est présenté en Annexe 1.

La chambre de combustion est la pièce du turboréacteur la plus affectée thermiquement, mais elle est en revanche peu sollicitée mécaniquement, car elle reste statique par rapport à l'axe de rotation. De ce fait, la zircone yttriée déposée pour la protéger a une structure lamellaire (représentation schématique dans la Figure 1-9). La présence de porosités parallèles au substrat, et donc perpendiculaires au flux de chaleur permet de réduire le transfert de chaleur. C'est pourquoi cette morphologie est la plus efficace pour une couche d'isolant thermique.

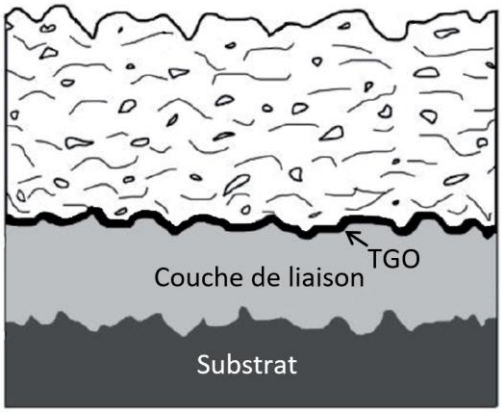


Figure 1-9 : Schéma représentatif d'une barrière thermique ayant une structure lamellaire (TGO : Thermally Grown Oxide) (Figure adaptée de [46] disponible en open access)

1.2.4 Description des aubes de turbine

La turbine permet la conversion de l'énergie thermique en énergie cinétique. Les aubes de turbine sont disposées sur le rotor et sont alors mises en rotation par la circulation des gaz chauds provenant de la chambre de combustion. Une photographie d'une aube de turbine est présentée en Figure 1-10.

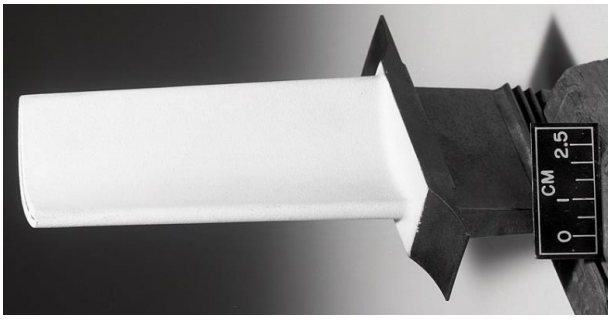


Figure 1-10 : Photographie d'une aube de turbine recouverte d'une barrière thermique [47] (libre de droits)

Les aubes de turbine sont sujettes à de fortes contraintes thermiques et mécaniques car elles subissent des vitesses de rotations extrêmement élevées. Pour compenser cela, la barrière thermique déposée a une structure composée de colonnes perpendiculaires au substrat (Figure 1-11 (a)). Moins efficace du point de vue de l'isolation thermique (les espaces intercolonnaires ou « porosités » étant parallèles au flux de chaleur), la structure colonnaire est cependant plus tolérante mécaniquement, comme cela est clairement visible dans la Figure 1-11 (b). L'écart entre les coefficients de dilatation thermique ($14 - 17 \times 10^{-6}$ °C^{-1} pour le superalliage/couche de liaison contre $9 - 10 \times 10^{-6}$ °C^{-1} pour la céramique [48,49]) conduit à une plus grande contraction du superalliage que de la couche céramique. Cela impose à cette dernière un stress mécanique important. La présence de colonnes permet au dépôt de mieux s'accommoder aux contraintes.

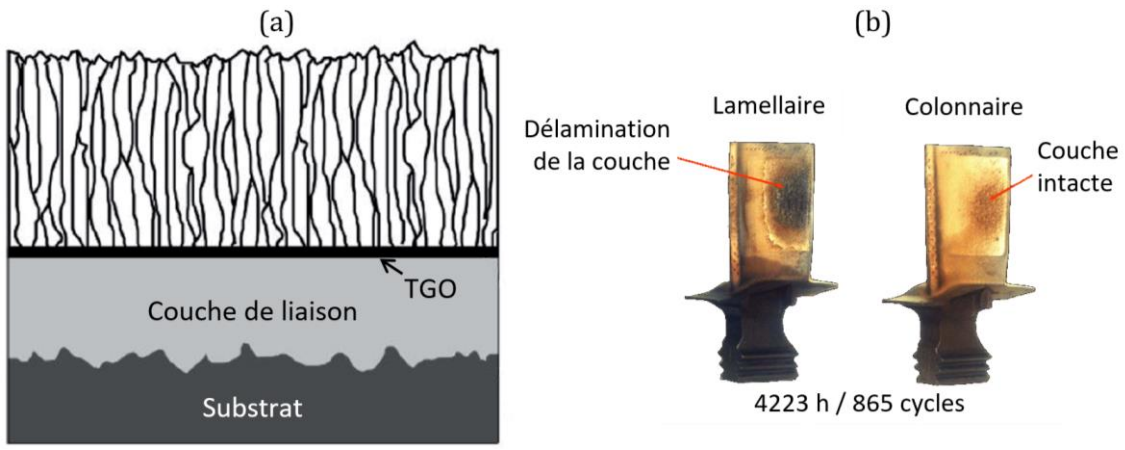


Figure 1-11 : (a) Schéma représentatif d'une barrière thermique ayant une structure colonnaire (TGO : Thermally Grown Oxide) (Figure adaptée de [46] disponible en open access) et (b) Photographie d'aubes de turbine recouvertes de barrière thermique (morphologies lamellaire ou colonnaire) après 4223 h de fonctionnement (Figure adaptée de [25])

2 Endommagement de la barrière thermique en service dans les turbines aéronautiques

L'objectif de cette seconde partie est de s'intéresser au vieillissement des barrières thermiques. Les conditions de fonctionnement sont particulièrement difficiles dans les turbines et induisent des processus de corrosion à haute température qui sont la cause de délaminations. Les barrières thermiques doivent donc faire face à de nombreuses contraintes et agressions. Cela comprend entre autres les processus d'oxydation/diffusion et les attaques physico-chimiques d'éléments externes. Ces différents phénomènes et leurs impacts sur la barrière thermique seront présentés succinctement dans la suite de cette partie.

Il est cependant difficile d'estimer au bout de combien d'heures de fonctionnement une barrière thermique peut être considérée comme assez endommagée pour induire son reconditionnement. Ce type d'information est en général confidentiel et dépend des zones géographiques survolées par les avions.

2.1 Processus d'oxydation : croissance de la couche d'oxyde (TGO)

La croissance d'une couche d'oxyde type α-Al_2O_3 entre la couche céramique et la couche de liaison ont été précédemment présentés dans la section 1.1.1 (page 8). Même si elle présente des avantages, c'est cette même couche qui peut conduire à une fragilisation de l'ensemble « barrière thermique » (BT). La vitesse de formation et la croissance même de cette couche par diffusion des atomes d'oxygène et d'aluminium provoquent des contraintes au cœur même de la BT. Quand ces contraintes deviennent trop importantes, des fractures au niveau de la couche céramique peuvent s'initier et se propager par déformation de la couche [50,51].

Une épaisseur trop importante de la TGO pose également problème au niveau de la réponse aux contraintes thermiques. L'écart entre les différentes valeurs de coefficients de dilatation thermique se creuse, puisque la couche TGO a un coefficient plus faible (8×10^{-6} °C^{-1}) que la couche céramique. Le décalage avec les valeurs des matériaux métalliques favorise des fractures au niveau de l'interface [50,52].

De plus, la couche de liaison qui sert de réservoir d'aluminium n'est pas infinie. Au bout d'un certain temps, la couche protectrice d'oxyde atteint une épaisseur critique et elle perd en efficacité. Par conséquent, l'oxygène continue à diffuser à travers la couche céramique jusqu'à l'interface avec la couche de liaison. Si la couche d'alumine est fragilisée localement, cela offre des points d'accès pour l'oxygène jusqu'à la couche de liaison, voire le substrat métallique. Cela conduit à la formation de divers oxydes métalliques du type $(Ni,Co)(Cr,Al)_2O_4$ et de chromine Cr_2O_3 [6,53,54]. Petit à petit, la couche d'alumine est consommée et les oxydes métalliques diffusent à l'interface avec la couche céramique, créant des îlots isolés, voire une couche plus uniforme. Cette réorganisation des atomes touche l'intégrité de la couche de liaison, impactant ses propriétés [53]. Ces différents processus sont illustrés dans la Figure 1-12.

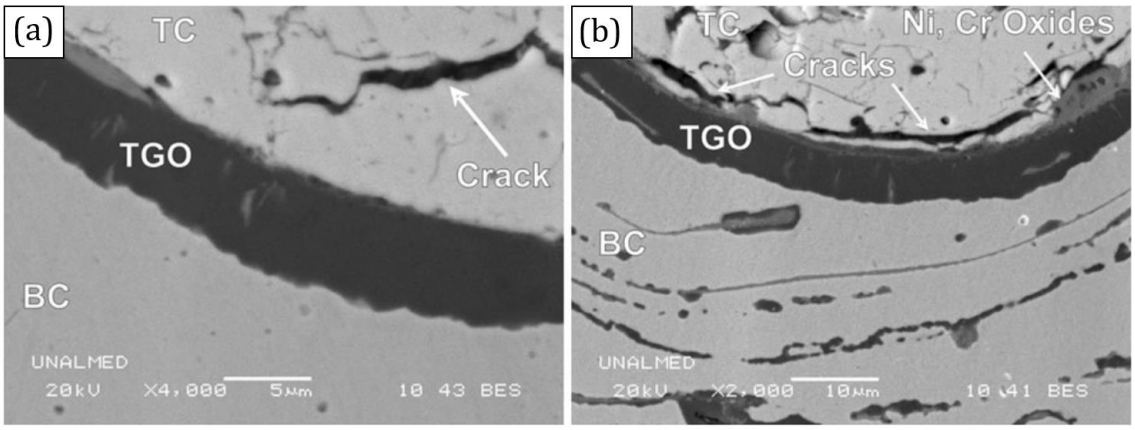


Figure 1-12 : Images MEB focalisées sur la zone d'interface entre la couche de liaison (BC), la couche d'oxyde (TGO) et la couche céramique (TC) pour des dépôts ayant subi un traitement thermique à 1100 °C pendant (a) 800 h et (b) 1700 h [6]
(reproduite avec l'autorisation de Springer Nature)

2.2 Attaques physico-chimiques d'éléments externes

Outre l'oxygène, d'autres éléments chimiques peuvent diffuser ou pénétrer dans la barrière thermique. Des composés provenant de l'air mélangés à d'autres présents dans le carburant, mais aussi des particules aspirées par le compresseur au niveau des pistes ou en vol peuvent altérer l'intégrité de la barrière thermique. Ces particules, telles que des poussières ou du sable, sont regroupées sous le terme d'aluminosilicates de calcium et de magnésium (« Calcium Magnesium Alumino-Silicates » en anglais – CMAS), faisant référence aux oxydes qui les composent (mélange de CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2). Ils sont caractérisés par une température de fusion assez faible comparée aux températures de fonctionnement dans le turboréacteur (autour de 1200 °C).

2.2.1 Interaction avec les CMAS

Le premier mécanisme d'attaque des CMAS mis en jeu contre la barrière thermique consiste en des collisions à haute vitesse. Les CMAS sont sous la forme de poussières et de grains de sable quand ils sont aspirés par le turboréacteur. Le mouvement du compresseur les entraine et ils pénètrent dans la chambre de combustion à des vitesses élevées. Bien qu'ils soient déjà en partie fondus, les collisions faites avec la couche céramique créent des chocs importants pouvant provoquer, par abrasion, une érosion superficielle ou des départs de fissures [51].

Le deuxième mécanisme d'attaque des CMAS est lié à leur infiltration dans la couche céramique. En général, une couche de CMAS finit par se déposer à la surface. Néanmoins, compte tenu de leur point de fusion assez bas ($T_{fusion,CMAS} \simeq 1220$ °C [55]), les particules ne restent pas à l'état solide et fondent. Par la présence de porosités proches de la surface (ou d'espaces intercolonnaires) dans la barrière thermique, les particules fondues pénètrent profondément dans la couche céramique par capillarité [56]. Des exemples de couches lamellaires et colonnaires infiltrées par des CMAS sont présentés en Figure 1-13 (a, b) et (c, d) respectivement.

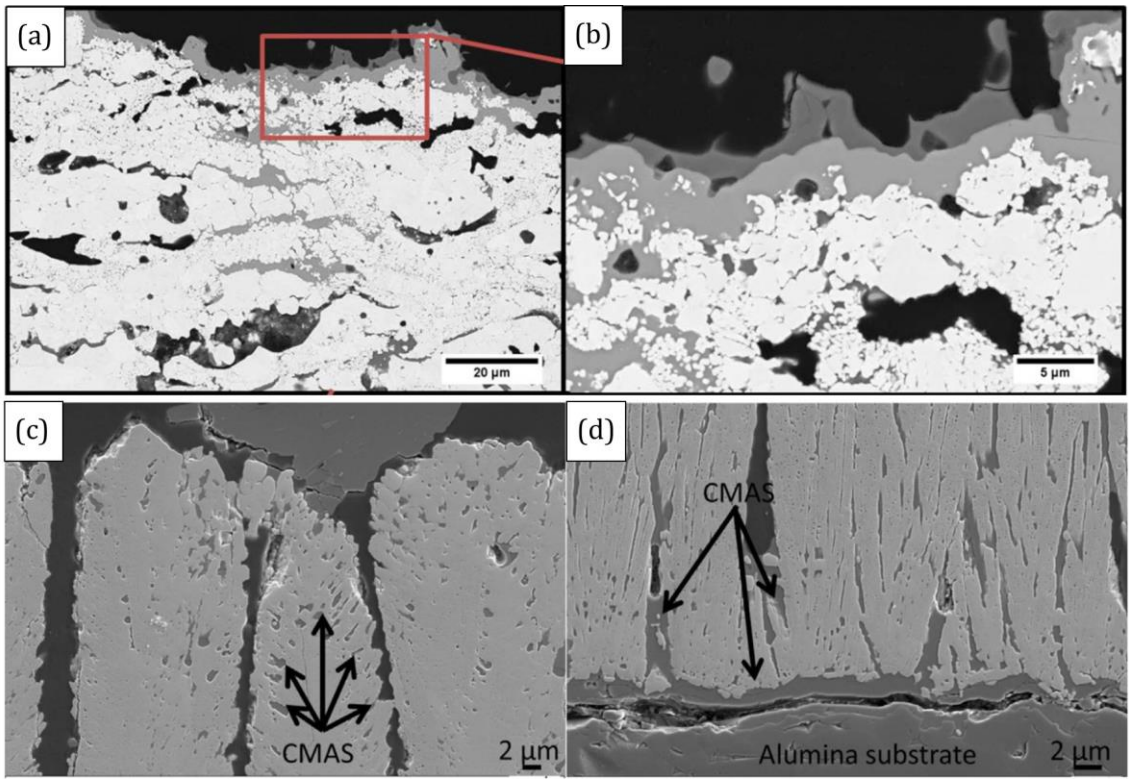


Figure 1-13 : Images MEB en coupe de couches céramiques infiltrées par des CMAS (zones gris clair : infiltration des CMAS) (a, b) type lamellaire [57] et (c, d) type colonnaire [58]
(reproduites avec l'autorisation de Elsevier)

La présence des CMAS perturbe la couche céramique en créant des contraintes supplémentaires qui peuvent initier des départs de fissures, en particulier pendant les phases de refroidissement où ils reviennent à un état solide [59]. Ils influent principalement sur :

- La composition chimique de la couche puisqu'un phénomène de dissolution/précipitation entre les CMAS et la zircone yttriée peut créer de nouvelles espèces et ainsi déstabiliser la structure cristalline (séparation des atomes de zirconium et d'yttrium) [59,60],
- Les caractéristiques de la couche, car comme les CMAS comblent des pores présents dans la couche céramique, ils diminuent également la porosité de la couche et par conséquent augmentent sa conductivité thermique [60],
- Les propriétés thermomécaniques de la couche YSZ à cause de la différence de coefficients de dilatation thermique entre les CMAS et la zircone et de la présence de phase monoclinique (dont l'influence a été expliquée dans la partie 1.1.2, page 10) [51,56],
- L'intégrité de la couche par la délamination d'une partie de la céramique car la couche se rigidifie due à la solidification des CMAS lorsque le moteur refroidit [59].

2.2.2 Exposition à des sulfates et vanadates

Que ce soit à cause d'un environnement corrosif ou de la présence d'impuretés dans le carburant, des sels de type vanadate (VO_4^{3-}) et sulfate (SO_4^{2-}) peuvent se former et diffuser dans la couche céramique. Par différentes réactions chimiques se déroulant à haute température, l'oxyde d'yttrium stabilisant la zircone se transforme en YVO_4 [61,62]. Comme expliqué dans la partie précédente, la migration des atomes d'yttrium appauvrit la zircone yttriée conduisant irrémédiablement à la transition vers la phase monoclinique lors du refroidissement. Cela accélère les phénomènes de délamination, réduisant par conséquent la durée de vie de la barrière thermique.

3 Réparation de la barrière thermique endommagée : Procédés de réparation totale

Dans la partie précédente, les modes de dégradation des barrières thermiques et en particulier au niveau de la céramique ont été rappelés. Cette troisième partie décrit les méthodes de réparation de la barrière thermique qui ont été investiguées et développées ses dernières années. La majorité des méthodes utilisées aujourd'hui repose sur le décapage complet de la barrière thermique abîmée puis sa redépose par les méthodes classiques de dépôt. Quand ces deux étapes coûteuses en temps et en moyens techniques sont effectuées l'une après l'autre, la réparation est dite « totale » [63–66].

3.1 Méthodes de décapage

La méthode de décapage utilisée doit être efficace pour enlever la couche céramique sans trop endommager le substrat, que ce soit en le déformant, en modifiant son état de surface ou en provoquant de la corrosion. Compte tenu de la composition et des propriétés de la couche céramique, les méthodes de décapage sont en général une combinaison de techniques mécaniques et chimiques. Les méthodes chimiques ont plutôt tendance à cibler les couches inférieures (la couche d'oxyde est principalement visée), ce qui induit la délamination de la couche céramique. En fonction de la méthode utilisée, il est souvent nécessaire de redéposer également la couche de liaison.

3.1.1 Décapage par sablage

Cette méthode consiste à décaper la couche céramique en réalisant un sablage à haute pression (4×10^5 Pa). Des particules (principalement du sable ou des particules de carbure de silicium SiC) sont projetées à l'aide d'un jet d'air sur la surface à décaper. Cette méthode est relativement agressive et ne peut pas être répétée un trop grand nombre de fois, car elle finit par attaquer la couche de liaison ainsi que le superalliage [63,67]. Elle peut également conduire à la contamination de la pièce traitée par les matériaux utilisés pour le sablage.

3.1.2 Décapage par jet d'eau

Le décapage par jet d'eau est comparable à la méthode précédente mais est plus propre. Le fonctionnement de cette technique est en effet basé sur l'application d'un jet d'eau à haute pression (entre 2800 et 4200 bar) et à haute vitesse (900 m/s). L'eau arrive à une pression si élevée qu'elle décroche la barrière thermique [68]. Le décapage par cette méthode est efficace, ce qui réduit le temps de traitement nécessaire. Ce procédé est moins agressif que le sablage, mais peut également abîmer la couche de liaison et le superalliage. L'équipement utilisé est relativement cher puisque l'embout d'injection peut être en saphir [69]. Ce procédé est considéré comme « ciblé sur la zone à décaper » puisque la distance de fonctionnement est comprise entre 15 et 50 mm [70]. Cependant, compte tenu de la force du jet d'eau et de la distance de travail, il est possible de supposer que cette zone doit tout de même mesurer une dizaine de centimètres.

3.1.3 Décapage par traitement thermochimique par un composé halogéné

Cette méthode requiert de plonger la pièce à décaper dans un bain acide, contenant un composé halogéné tel que HF, NH_4F, NH_4Cl, HBr ou HCl à pression atmosphérique. Les composés fluorés semblent être les plus efficaces pour décrocher la barrière thermique. Le mécanisme repose sur la migration des ions halogénés à travers la couche céramique et la réaction avec la couche d'oxyde sous-jacente. Après la phase de refroidissement, la couche céramique se décroche par blocs de la surface du substrat.

Le composé halogéné peut être utilisé sous forme gazeuse, solide ou liquide. Si le composé se trouve sous forme gazeuse ou solide, le traitement se fait à haute température (870 – 1050 °C) et il est suivi par une purge à l'argon ou à l'hydrogène. Dans le cas d'un gaz, le composé est introduit dans une enceinte à une concentration comprise entre 2 et 13 % vol. et le traitement dure en général quelques heures [71]. Dans le cas d'une poudre, la pièce à décaper est placée dans un récipient avec le composé halogéné (concentration 5 % mass.) [72].

Enfin, dans le cas de l'utilisation en solution, des attaques acides sont réalisées avec HCl en alternant dans la plupart des cas avec des étapes de sablage [73]. Cette combinaison de méthodes chimiques et mécaniques est la plus communément utilisée dans l'industrie.
L'utilisation de composés halogénés nécessite de travailler avec du matériel résistant ou avec l'ajout d'un inhibiteur de corrosion. De plus, il est important d'être vigilant au vu de la dangerosité de ces composés. Le travail à haute température nécessite l'utilisation d'un four, ce qui rend cette méthode peu adaptée et chère.

3.1.4 Décapage par dissolution dans une solution alcaline

La barrière thermique est traitée dans une solution basique dans une enceinte autoclave ($7 \times 10^5 - 2 \times 10^7$ Pa). L'enceinte est également chauffée à 150 – 250 °C. La solution contient un solvant organique (composé alcoolique en général), un composé basique, de l'eau ainsi que des surfactants. La solution alcaline peut être à base de soude (NaOH), d'hydroxyde de potassium (KOH) ou de triéthylamine ($N(CH_2CH_3)_3$) par exemple [69,74]. De la même façon que pour l'utilisation d'un composé halogéné, la barrière thermique se décroche de la surface en plusieurs morceaux. L'utilisation d'un autoclave rend cette méthode chère et peu pratique. De plus, la durée des cycles peut varier de quelques minutes à plusieurs heures [74].

3.1.5 Délamination par un laser pulsé haute puissance

La délamination des couches de la barrière thermique peut également être provoquée par un laser pulsé. En général, le laser est utilisé pour percer les évents de refroidissement, mais la délamination étant un processus secondaire lié au perçage, plusieurs études ont porté sur l'emploi de cette méthode pour décaper les couches déposées [75–77]. Un laser CO_2 ou Nd-YAG (grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au néodyme, Nd :$Y_3Al_5O_{12}$) peut être utilisé en mode pulsé en fonctionnant à une puissance comprise entre 0,5 et 5 kW [78]. Cette méthode a l'avantage d'être assez précise pour traiter de petites zones (de quelques centimètres carrés).

3.1.6 Délamination par ondes de choc

Une dernière méthode consiste à décrocher la barrière thermique en provoquant des ondes de choc. Ces ondes peuvent être produites par un champ électromagnétique ou par des ultrasons. La puissance des ondes doit être choisie judicieusement pour décrocher la barrière thermique sans abîmer, voire déformer le substrat [79,80].

3.2 Méthodes de dépôt de la couche céramique

Au cours de cette thèse, l'intérêt principal s'est porté sur le dépôt de la céramique sur superalliage et sur couche d'accroche. Il existe un grand nombre de méthodes permettant le dépôt de matériaux céramiques sur des pièces neuves ou à reconditionner après décapage. La plupart des méthodes de dépôt fonctionnent avec un plasma thermique. Une brève présentation des plasmas est donc effectuée en préambule de la partie sur les méthodes employées pour déposer la céramique.

3.2.1 Généralités sur les plasmas

Le terme « plasma » a été introduit pour la première fois par Irving Langmuir en 1928. Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière. Il correspond à un gaz partiellement ou totalement ionisé par l'apport d'une énergie suffisante (grâce à un champ électrique dans le cas des plasmas décrits dans cette étude). Le gaz excité est appelé gaz plasmagène. En fonction du gaz, différentes espèces réactives peuvent être créées (ions, radicaux, etc.) par l'arrachement d'électrons tandis que des photons seront également émis. Le plasma existe à l'état naturel (éclairs, aurores boréales), mais il peut être également fabriqué volontairement pour différentes applications (électronique, nucléaire, etc.) [81–84]. Il peut être généré en appliquant un courant entre deux électrodes (couple cathode-anode), comme cela est illustré par la Figure 1-14.

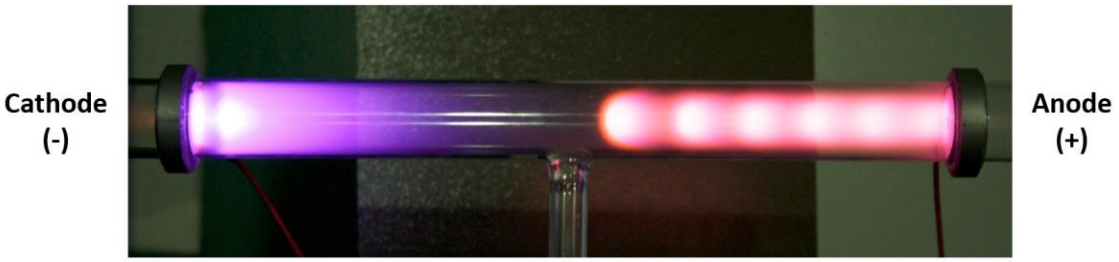


Figure 1-14 : Illustration d'une décharge plasma luminescente générée en laboratoire (gaz plasmagène : air ; courant continu) [85] (libre de droits)

Un plasma peut être caractérisé par deux grandeurs caractéristiques : sa densité d'ionisation et les températures (ou plutôt les énergies) des différentes espèces. La densité d'ionisation, notée α, a pour formule :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0} \tag{1-2}$$

Avec n_e : densité d'électrons et n_0 : densité d'espèces neutres

Dans le cas de plasmas fortement ou totalement ionisés, la valeur de α est comprise entre 10^{-1} et 1. Dans la majorité des cas en chimie des plasmas, le gaz n'est que partiellement ionisé et la densité d'ionisation se trouve dans l'intervalle 10^{-7} – 10^{-4}. En général, le plasma généré est quasi neutre (valable en dehors des zones proches des électrodes) : un équilibre se fait entre les concentrations d'espèces positives (ions, notée n_i) et d'espèces négatives (ions et électrons, notée n_e).

Chaque famille d'espèces (neutres, ions et électrons) possède sa température propre (respectivement T_0, T_i et T_e). En fonction de l'écart des températures entre les électrons et les espèces neutres, il est possible de distinguer les plasmas chauds et les plasmas froids. Les électrons accumulent de l'énergie et donc de la chaleur par le champ électrique créé. Au départ, ils ont donc une température plus élevée que les plus grosses particules (atomes, molécules). Les électrons transmettent une partie de leur chaleur aux particules neutres par effet Joule en rentrant en collision [81–84].

Deux types de collisions entre les électrons et les espèces neutres sont différenciables :

- Les collisions dites élastiques où l'énergie cinétique totale est conservée après la collision,
- Les collisions dites inélastiques où l'énergie cinétique totale est inférieure après la collision. Le changement d'énergie induit le passage aux premiers états excités. Ces collisions sont à l'origine de la formation des espèces réactives ayant des durées de vie très différentes (espèces excitées, espèces métastables voire des ions) [81–84].

S'il y a un assez grand nombre de rencontres (si la densité d'énergie est élevée), les températures des particules neutres et des électrons peuvent s'équilibrer : le plasma atteint un équilibre thermodynamique local. C'est le cas des plasmas « chauds » et des plasmas « thermiques ». Le plasma est défini comme chaud quand il est fortement ou totalement ionisé et qu'il se trouve à l'équilibre thermodynamique. Ce type de plasma est utilisé dans les applications de fusion nucléaire (il est question de millions de degrés). Un plasma thermique est partiellement ionisé et à l'équilibre thermodynamique. C'est le cas des plasmas d'arc (température de l'ordre du millier de degrés). Les plasmas thermiques sont principalement utilisés en métallurgie pour réaliser des soudures [86], des découpes [87] ou des dépôts par projection thermique. De façon générale, les méthodes de dépôt de céramiques pour les barrières thermiques utilisant une technologie plasma rentrent dans cette catégorie. En lien avec la conception de la torche, l'arc peut être transféré (si le substrat est également l'anode) ou soufflé (si les points d'ancrage de l'arc sont à l'intérieur de la torche plasma).

Dans le cas où les températures ne se sont pas totalement équilibrées et que la température des électrons reste supérieure à celle des espèces neutres, le plasma est dit « froid ». Il se trouve hors équilibre thermodynamique. La température est dans ce cas de l'ordre de plusieurs centaines de degrés. Les plasmas froids sont utilisés dans l'industrie pour des applications de traitement de surface (activation de surface et dépôt de couches minces). Que le plasma atteigne ou non l'équilibre thermodynamique, la température des électrons est du même ordre de grandeur (1 eV : 11600 K).

La décharge est initiée quand la tension dépasse la tension de claquage, qui correspond à la tension à partir de laquelle un électron-germe peut produire des électrons secondaires en les arrachant à des espèces neutres lors de collisions. Cela déclenche une avalanche électronique qui est à l'origine de la décharge plasma. D'après la loi de Paschen, la tension de claquage dépend du couple pression-distance interélectrodes. La pression dépendant de la température du gaz (loi des gaz parfaits), la loi de Paschen peut être exprimée en fonction du couple densité du gaz-distance interélectrodes [81–84].

La pression influe également sur la probabilité d'atteindre l'équilibre thermodynamique puisqu'elle agit sur la mobilité des espèces, comme cela est illustré dans la Figure 1-15. Si la pression est faible (< 1 atm), la densité du plasma le sera également et le taux de collision sera faible ; le plasma n'atteindra pas d'équilibre, la décharge sera dite luminescente. À pression atmosphérique (760 Torr), le taux de collision est élevé, ce qui permet d'observer des plasmas proches de l'équilibre (plasmas thermiques), la décharge tendra vers un régime filamentaire ou d'arc.

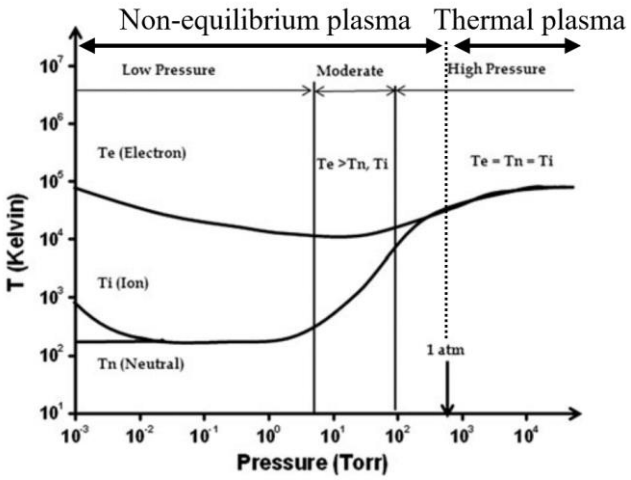


Figure 1-15 : Variations des températures électronique (T_e) et des espèces neutres (T_n)/ions (T_i) avec la pression pour un courant fixe (1 Torr = 133,32 Pa et 760 Torr = 1 atm) (adaptée de [88])
(reproduite avec l'autorisation de Springer Nature)

Cependant, il est possible de générer des plasmas froids à pression atmosphérique en mettant en œuvre l'une des stratégies suivantes qui impliquent de travailler avec un courant alternatif ou pulsé [89–91] :

- Changement de la localisation de la décharge plasma sur les électrodes : les décharges couronnes se produisent si le champ électrique est réparti de façon inhomogène entre les deux électrodes. Cela dépend de la géométrie d'une des électrodes (présence d'une pointe par exemple),
- Ajout d'un diélectrique à la surface d'au moins une des deux électrodes (Dielectric Barrier Discharge, DBD) : l'ajout d'un matériau isolant (verre, quartz, céramique, Téflon®) entre les deux électrodes métalliques permet de limiter la densité de courant. Cela empêche le passage à l'arc en créant une tension opposée à la tension de claquage. La tension est donc inférieure à la tension de claquage et la décharge s'éteint jusqu'à la demi-période suivante.

3.2.2 Méthodes de dépôt classiques (EBPVD et APS)

Deux principales méthodes de dépôt sont aujourd'hui utilisées industriellement. Le choix de la méthode dépend de la pièce à recouvrir et de la morphologie visée. Dans le cas de la chambre de combustion, une méthode de projection plasma sous air (Atmospheric Plasma Spray, APS) est utilisée. Pour les aubes de turbine, la barrière thermique est déposée par évaporation sous faisceau d'électrons (Electron Beam Physical Vapor Deposition, EBPVD).

3.2.2.a Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD)

Cette technique est utilisée comme méthode de dépôt initiale mais aussi de reconditionnement sur des aubes de turbine [66]. Elle repose sur l'utilisation d'un ou plusieurs canons à électrons pour faire fondre et évaporer un précurseur présent sous la forme d'un lingot solide. Les différents éléments de l'enceinte sont présentés dans la Figure 1-16. Il s'agit d'un dépôt en phase vapeur, car le précurseur se retrouve vaporisé sous l'action du canon et est entrainé par un gaz vecteur. Le précurseur gazeux finit par se condenser quand il rentre en contact avec le substrat plus froid et forme ainsi un dépôt sous la forme d'une couche mince [92]. Dans le cas d'un dépôt de zircone yttriée, le précurseur est un lingot de composition ZrO_2 – 7 % mass. Y_2O_3 et le gaz vecteur (dans certains cas un mélange d'hélium et d'oxygène) est injecté avec un débit d'environ 10 $L.min^{-1}$ [92].

La chambre est maintenue sous un vide poussé entre 10^{-2} et 10^{-3} Pa, ce qui rend cette méthode coûteuse et peu adaptée à des éléments trop imposants. En effet, il semble difficile d'imaginer une chambre de combustion entière d'un avion de ligne long-courriers placée dans une enceinte sous vide.

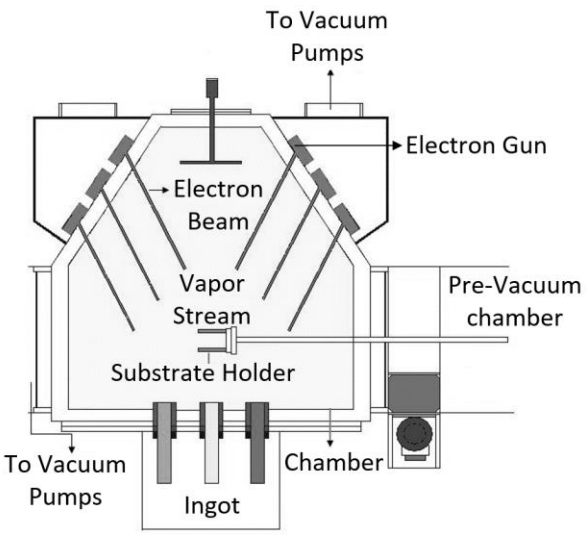


Figure 1-16 : Schéma d'une enceinte EBPVD (Figure adaptée de [93], libre de droits)

Les canons à électrons ont en général une puissance autour de 45 kW. Le substrat est préchauffé et sa température est maintenue stable autour de 1000 °C [5].

Malgré son prix, cette méthode a été rapidement développée et utilisée industriellement. Elle reste depuis les années 80 – 90 la méthode de choix pour le dépôt de barrière thermique sur les aubes de turbine. La morphologie colonnaire obtenue, visible dans la Figure 1-17, est caractéristique de cette technique. Elle permet d'augmenter grandement la durée de vie de ces pièces.

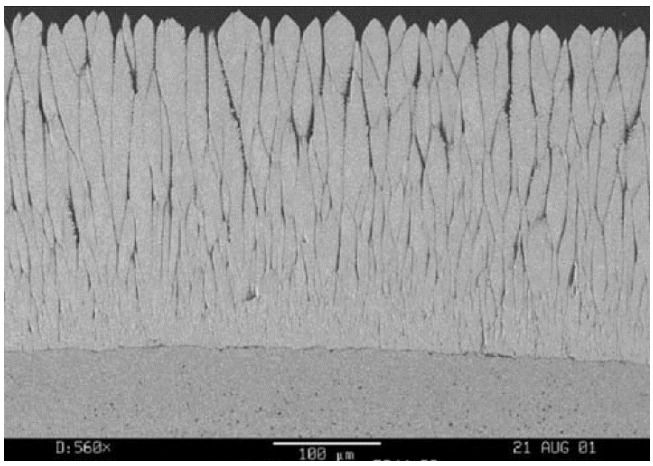


Figure 1-17 : (a) Image MEB d'une couche de zircone yttriée obtenue par EBPVD [94] (reproduite avec l'autorisation de Springer Nature)

Le mécanisme suit un phénomène de nucléation-croissance qui implique le réarrangement des particules pour minimiser l'énergie [5]. Dans l'épaisseur du dépôt, la taille des colonnes varie, comme cela est visible dans la Figure 1-17. Proche du substrat, les colonnes ont une densité de joints de grains plus élevée tandis que dans la partie supérieure les colonnes sont plus larges. Cela implique une variation dans la conductivité thermique et dans la porosité du dépôt. Dans la partie inférieure, la conductivité est de l'ordre de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et dans la partie supérieure, elle est plus élevée (2,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [95]. En moyenne, la conductivité thermique d'une barrière thermique réalisée par EBPVD est comprise entre 1,7 et 1,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [94,96]. Bien que la porosité soit plus importante dans la partie supérieure (25 % vol. contre 15 % vol. proche du substrat [97]), l'augmentation de la largeur des espaces intercolonnaires explique les valeurs de conductivité thermique plus élevées. Les porosités sont majoritairement perpendiculaires au substrat, c'est-à-dire parallèles au sens de circulation du flux de chaleur, ce qui facilite le transfert de chaleur.

La forme et la taille des colonnes dépendent fortement de la température du substrat et de l'angle avec lequel les molécules percutent la surface. Plus la température est élevée (supérieure à la moitié de la température de fusion du matériau), plus les colonnes obtenues sont larges [98].

3.2.2.b Atmospheric Plasma Spray (APS)

Cette méthode est citée comme méthode de réparation totale par Heidorn *et al.* [65] et est même utilisée pour de la réparation d'aubes de turbine. Elle est basée sur la projection de poudres par l'utilisation d'un plasma thermique à pression atmosphérique. Le principe d'une torche est présenté en Figure 1-18.

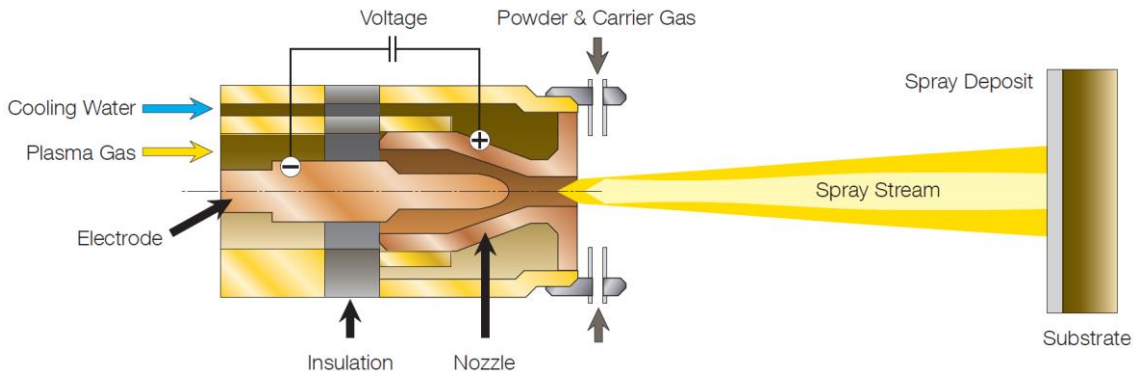


Figure 1-18 : Principe d'une projection plasma à pression atmosphérique, type APS (injection radiale des précurseurs) [99]

Cette technique est basée sur la génération d'un plasma thermique par l'application d'un courant continu dans une torche se présentant sous la forme d'un pistolet. Les caractéristiques du procédé sont présentées dans le Tableau 1-2. Dans le cas de méthodes de projection thermique, le plasma est utilisé pour son apport d'énergie créé par la décharge électrique pour fondre les particules, et non pour sa réactivité chimique (les gaz plasmagènes utilisés sont en général neutres). La température du plasma est supérieure à 5000 °C et peut atteindre des valeurs proches de 15000 °C. La vitesse des particules fondues peut quant à elle être comprise entre 150 et 230 m/s [100,101]. Le rendement de particules déposées est supérieur à 80 %. La torche plasma doit être perpendiculaire au substrat à revêtir afin d'obtenir la dépose la plus efficace. La taille des particules varie entre 10 et 125 µm [100–105].

Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des paramètres du procédé APS [100–106]

Puissance du plasma (kW)	45 – 60
Courant (A)	420– 650
Gaz plasmagène primaire	Argon
Débit gaz plasmagène primaire (L/min)	35 – 50
Gaz plasmagène secondaire	Dihydrogène, hélium
Débit gaz plasmagène secondaire (L/min)	4 – 12
Débit d'injection des particules (g/min)	15 – 105
Débit gaz vecteur de la buse d'injection (L/min)	5
Distance buse/substrat (mm)	80 – 250
Vitesse de déplacement (mm/s)	250 – 1000

Puisque la température du jet plasma est élevé, il est important de maintenir une distance importante entre la torche et le substrat à revêtir (typiquement une dizaine de centimètres). Les particules de ZrO_2–Y_2O_3 sont donc théoriquement fondues en vol (température de fusion de la zircone yttriée ≃ 2700 °C) et sont projetées avec une vitesse élevée à la surface du substrat. L'aspect des lamelles (ou « splats ») dépend de si elles impactent le substrat totalement fondues ou non (Figure 1-19 (a)). Cela conduit à un empilement de lamelles (ou « splats ») comme cela est illustré par l'image MEB et le schéma de la Figure 1-19 (b) et (c) respectivement.

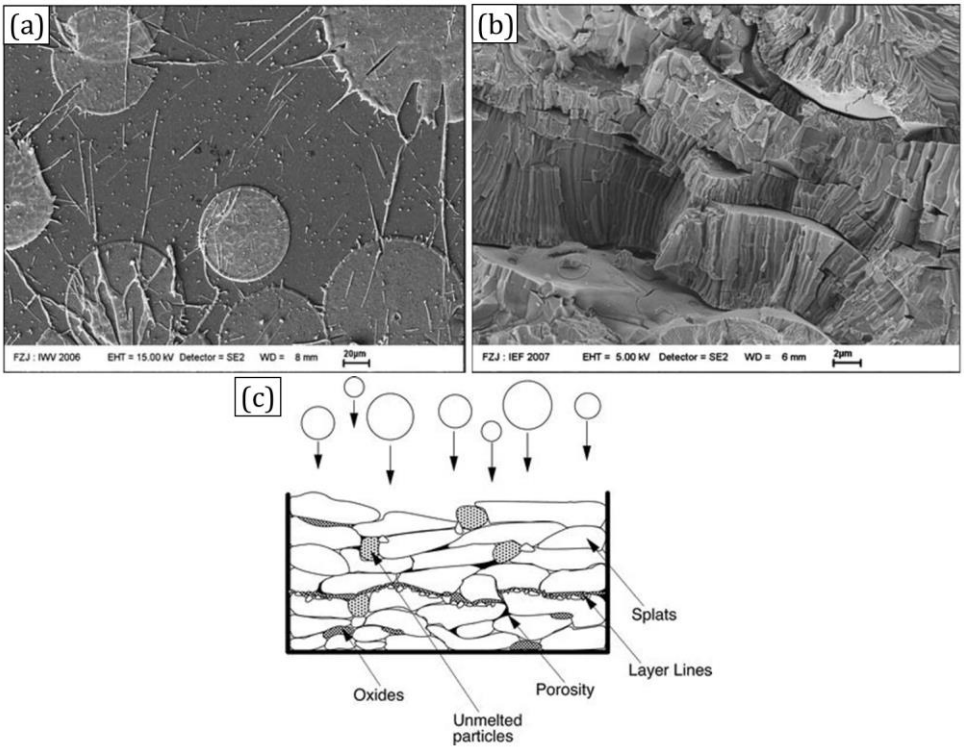


Figure 1-19 : (a) Image MEB de lamelles obtenues par APS [107], (b) Image MEB d'un empilement de lamelles obtenu par APS [107] et (c) Schéma représentatif de la construction d'une couche par APS [108] (reproduites avec l'autorisation de Springer Nature)

L'empilement des lamelles permet d'obtenir un dépôt poreux lamellaire (porosité en général comprise entre 10 et 20 % vol. [105,109]), ce qui lui confère une faible conductivité thermique (0,9 – 1,1 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [94,110]. En revanche, le fait que les porosités soient parallèles au substrat le rend plus fragile face à des stress mécaniques, ce qui tend à réduire la durée de vie de la couche.

Il est possible d'améliorer la résistance mécanique d'un dépôt réalisé par APS en produisant des fissures verticales dans le dépôt (Dense Vertical Cracks Atmospheric Plasma Spray, DVC APS) [111]. Une image MEB illustrant le type de morphologie obtenue est comparée à celle d'APS classique en Figure 1-20. La méthode repose sur l'augmentation de la température du substrat et la génération d'un gradient de température au cours du dépôt. La température du substrat peut être accrue en réduisant la distance de spray ou la vitesse de déplacement et en augmentant la puissance de la torche [105]. L'augmentation de la température du substrat améliore le contact entre les différentes lamelles, ce qui conduit à l'obtention d'un dépôt plus compact, avec moins de joints de grains. Le gradient de température (plus chaud à la surface du dépôt) permettrait de réduire le volume des lamelles lors du refroidissement, ce qui provoquerait la propagation de fissures verticales dans le dépôt.

De plus, la formation de ces fissures est favorisée par une épaisseur de matière déposée à chaque passage élevée, ce qui peut être achevé avec un débit d'injection des poudres plus important et une faible vitesse de déplacement [105].

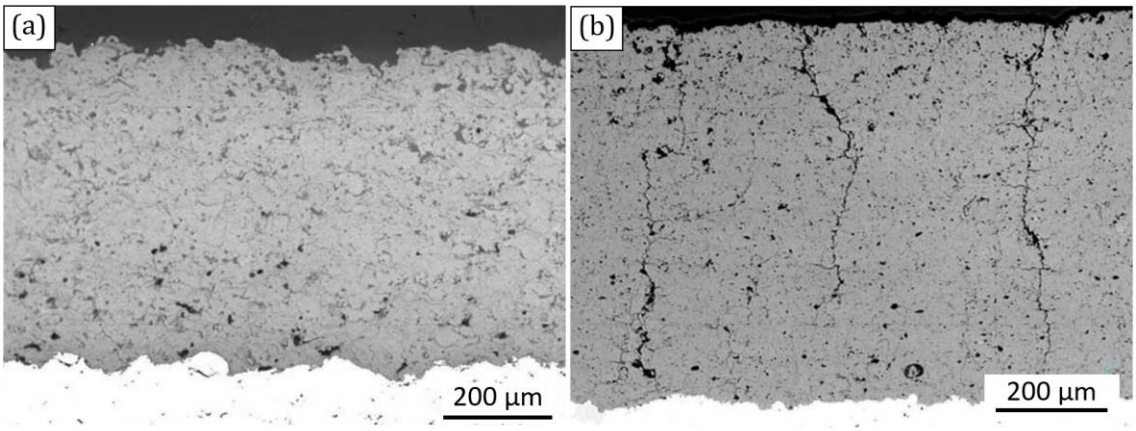


Figure 1-20 : Comparaison de dépôts de zircone yttriée produits par (a) APS classique et (b) DVC APS [94] (reproduites avec l'autorisation de Springer Nature)

D'un point de vue économique, la méthode APS est relativement peu coûteuse à mettre en œuvre et permet de revêtir rapidement de grandes surfaces. L'appareil se présente sous la forme d'un pistolet et les électrodes sont des éléments consommables. L'application d'un courant autour de 500 A permet d'augmenter la durée de vie des électrodes. Il est possible de citer à titre d'exemple les pistolets suivants :

- Oerlikon Metco TriplexPro™-210 (L-175 × l-90 × h-161 mm), illustré dans la Figure 1-21,
- Oerlikon Metco SinplexPro™-90 (L-159 × l-172 × h-90 mm).

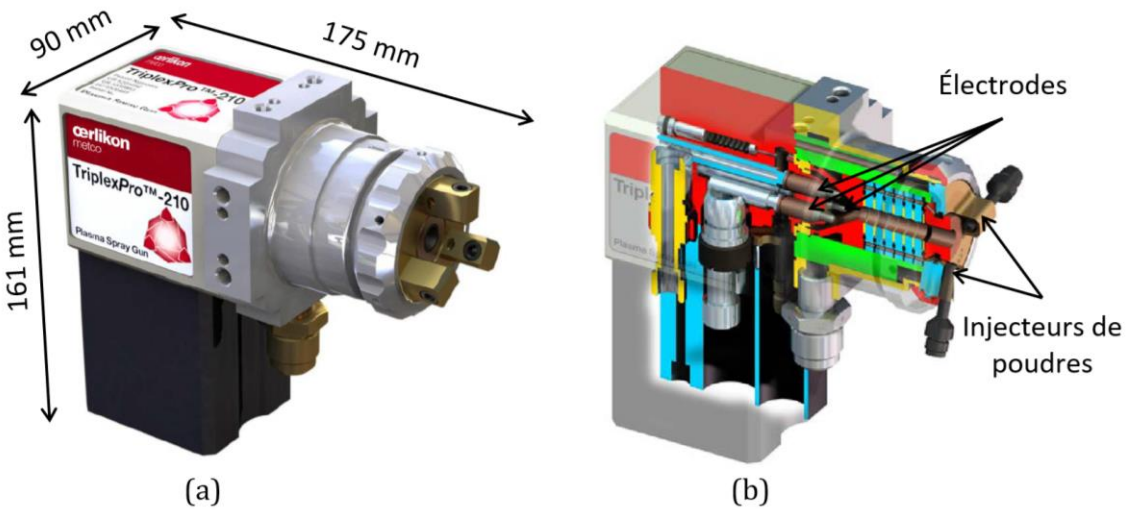


Figure 1-21 : (a) Image 3D de la torche APS Oerlikon Metco TriplexPro™-210 (L-175 × l-90 × h-161 mm) [112] et (b) schéma de la torche [99]

3.2.3 Autres méthodes de dépôt considérées pour la réparation (SPS, SPPS, HVOF et CVD)

D'autres méthodes de dépôt peuvent être utilisées pour réaliser la redépose de la barrière thermique après le décapage [113]. Leur utilisation n'est pas forcément généralisée, mais certaines de ces méthodes sont développées depuis des décennies comme des méthodes de dépôt alternatives.

3.2.3.a Suspension Plasma Spray (SPS)

Un moyen d'améliorer la morphologie obtenue par la méthode APS est de travailler avec des particules de taille inférieure à 5 µm (en général 400 nm) [114,115]. Pour faciliter la projection de si petites particules, elles sont injectées sous la forme de suspensions. Le principe de fonctionnement (illustré dans la Figure 1-22) est le même que pour la méthode APS.

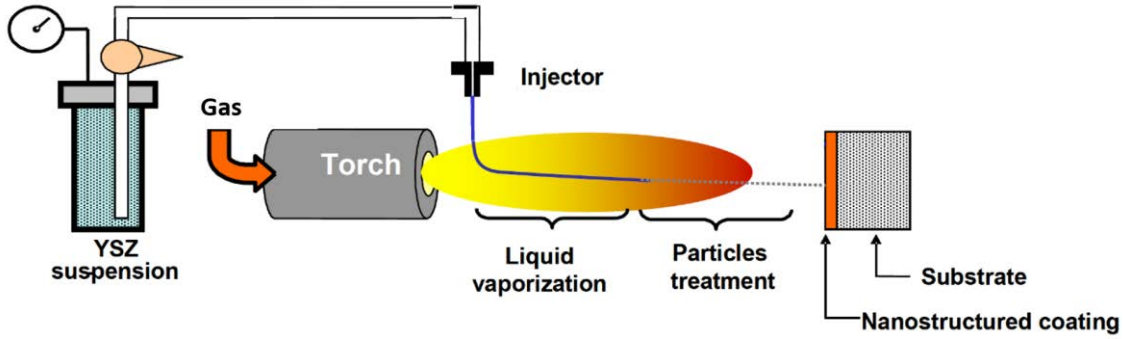


Figure 1-22 : Schéma du procédé SPS (avec injection radiale de la suspension) (figure adaptée de [116] disponible en open access)

Le solvant est rapidement évaporé tandis que les nanoparticules de YSZ sont plus ou moins fondues en vol et peuvent s'agglomérer. Elles sont finalement projetées sur le substrat pour former un dépôt. La puissance du plasma est comprise entre 15 et 55 kW [115,117]. Le gaz plasmagène est généralement un mélange d'argon et de dihydrogène avec des débits respectifs de 45 et 5 L/min. Typiquement la suspension est composée de 10 – 20 % mass. de la poudre de zircone yttriée. Le solvant peut être un mélange d'eau et d'éthanol ou seulement de l'éthanol [114,118]. La suspension est pulvérisée de façon radiale par une buse d'atomisation pneumatique fonctionnant sous pression (environ 0,03 MPa) à un débit compris entre 20 et 40 g/min (soit des débits volumiques autour de 40 – 100 mL/min) [115,118–120]. Les distances de spray sont comprises entre 40 et 100 mm dans la plupart des cas. Les vitesses de déplacement de la torche sont dans le même ordre que pour l'APS, c'est-à-dire entre 300 et 1000 mm/s [114,118].

Au niveau de la morphologie de la zircone, celle obtenue par SPS est similaire à ce qui peut être obtenu en DVC APS, comme cela est visible sur la Figure 1-23 (a). L'agencement du dépôt est lamellaire avec la présence de fissures verticales. L'utilisation de petites particules forme des lamelles jusqu'à 20 fois plus petites qu'en APS (Figure 1-23 (b)) ce qui permet d'atteindre un taux de porosités plus faible (entre 8 et 12 % vol.) [107,115]. La valeur de la conductivité thermique est très faible également (0,4 – 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [118]. L'avantage de cette morphologie est qu'elle pourrait être aussi bien utilisée pour la réparation d'une chambre de combustion que d'une aube de turbine au vu de ces caractéristiques proches de l'APS et de l'EBPVD.

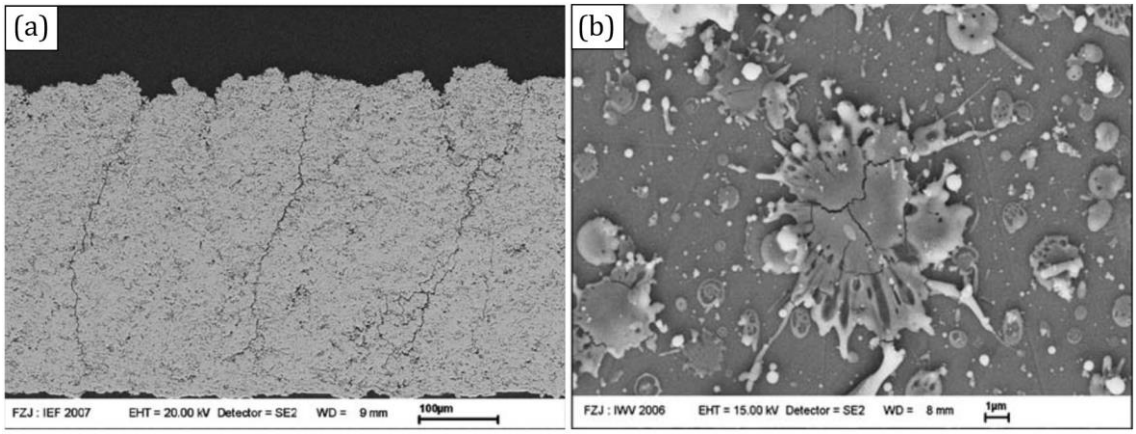


Figure 1-23 : (a) Image MEB d'une coupe de zircone yttriée obtenue par SPS et (b) Image MEB de lamelles [107] (reproduites avec l'autorisation de Springer Nature)

Les torches plasma les plus utilisées sont :

- Praxair (États-Unis) SG-100 (L-140 × l-130 × h-70 mm) illustrée en Figure 1-24,
- TriplexPro-210 d'Oerlikon Metco (Suisse) présentée dans la partie précédente.

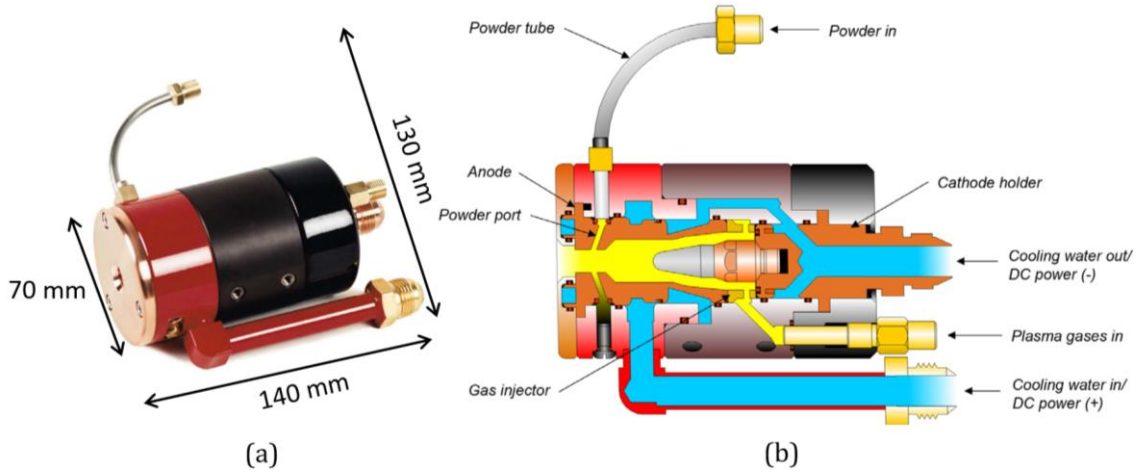


Figure 1-24 : (a) Photographie de la torche Praxair SG-100 et (b) schéma de la torche [121]

Plus récemment, une variante avec une injection axiale des suspensions est considérée (Axial Suspension Plasma Spray, ASPS) afin d'améliorer la pénétration des particules dans la plume du plasma. La torche la plus commune est l'Axial III développée par Northwest Mettech Corp. (Canada) illustrée en Figure 1-25. Du fait de la géométrie de la buse, le flux plasma converge jusqu'au point d'injection des suspensions. Les conditions opératoires sont équivalentes à celles de la version classique de SPS. L'injection axiale permet d'accéder à différents types de morphologie dont une caractérisée de colonnaire [122–124].

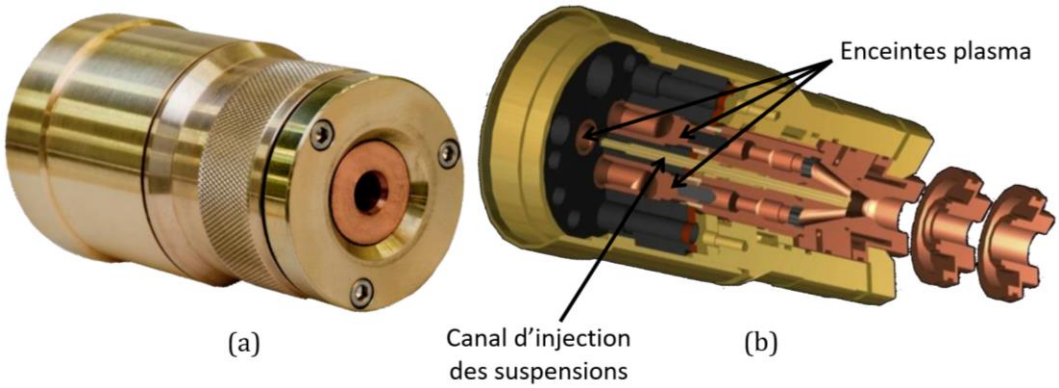


Figure 1-25 : (a) Photographie de la torche plasma ASPS Mettech Axial III M600 (longueur : 25 – 30 cm) et (b) Schéma de la torche [125]

3.2.3.b Solution Precursor Plasma Spray (SPPS)

Une autre variante de la technique APS est la méthode Solution Precursor Plasma Spay (SPPS), dont le principe de fonctionnement est présenté dans la Figure 1-26. Comme son nom l'indique, des précurseurs (type nitrates ou acétates) sont injectés en solution radialement dans le jet plasma (Ar/H_2, 35 – 45 kW). La concentration de la solution est de l'ordre de 0,6 – 2,4 M avec un débit compris entre 5 et 60 mL/min [126–128]. La solution est fragmentée en gouttelettes (23 < diamètre médian d_{50} < 38 µm) par une buse d'atomisation alimentée à l'azote [126,127]. Les nitrates de zirconium et d'yttrium sont des composés hydratés ($[ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O]$ avec x = 5 ou 6 et $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$). L'acétate de zirconium $Zr(CH_3COO)_4$ se trouve en général sous la forme d'une solution, dilué dans de l'acide acétique. Les précurseurs subissent un processus de décomposition thermique qui les transforme en oxydes. Dans le cas des nitrates, des études de calorimétrie ont montré qu'ils ne passent pas par un intermédiaire anhydre. L'oxynitrate de zirconium se décompose en oxyde de zirconium pour une température supérieure à 450 – 575 °C [129,130]. Le nitrate d'yttrium semblerait passer quant à lui par un intermédiaire. Certains notent l'apparition d'un oxynitrate $YONO_3$ pour des températures comprises entre 440 et 475 °C, puis l'oxydation en Y_2O_3 à des températures supérieures à 600 – 660 °C [129,131]. Les groupements « nitrates » sont en général évacués sous la forme de NO_x.

Dans le cas des acétates, des études menées sur différents réactifs (acétates de cobalt ou d'argent) ont mis en évidence la décomposition thermique du groupement « acétate » sous forme d'acide acétique gazeux, de CO_2 et d'acétone à des températures supérieures à 250°C [132,133]. Quelle que soit la nature des précurseurs, les températures nécessaires à leur décomposition thermique conduisant à la formation d'oxydes de zirconium et d'yttrium sont largement atteintes dans un plasma thermique, si bien que le dépôt présente la bonne composition chimique. L'énergie est telle que le solvant est évaporé puis les précurseurs sont décomposés et oxydés en vol avant d'atteindre le substrat. Il arrive tout de même que certaines particules n'impactent le substrat qu'en partie fondues, voire infondues.

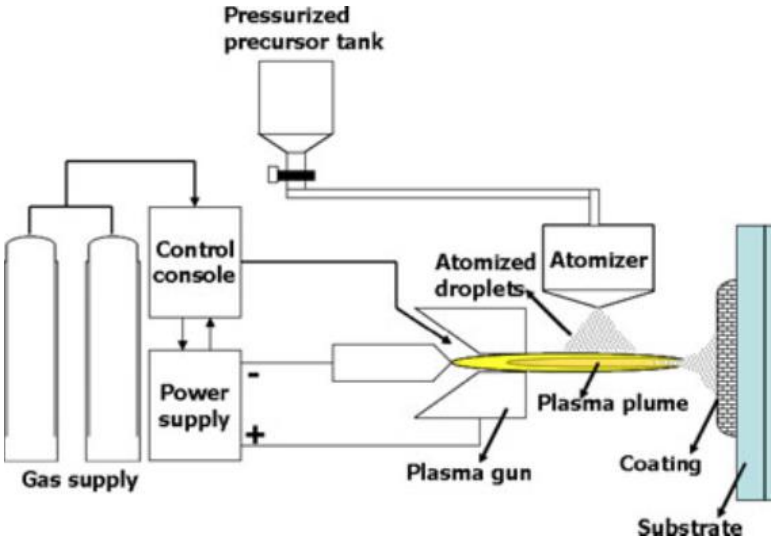


Figure 1-26 : Principe de fonctionnement de la méthode SPPS [134]
(reproduite avec l'autorisation de John Wiley and Sons)

Une équipe de l'université du Connecticut aux États-Unis s'est focalisée sur la compréhension et l'amélioration de cette méthode de dépôt au cours des années 2000 [126,127,135–137]. Les distances de spray utilisées sont de l'ordre de 50 mm [127,138]. La morphologie obtenue par cette méthode est assez similaire à celle obtenue par SPS, comme cela est illustré dans la Figure 1-27. Le dépôt consiste en une couche poreuse et compacte, composée de nanograins agglomérés et de nanoporosités. La conductivité thermique de la couche déposée est du même ordre de grandeur que les autres méthodes de projection thermique (1,0 – 1,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [135].

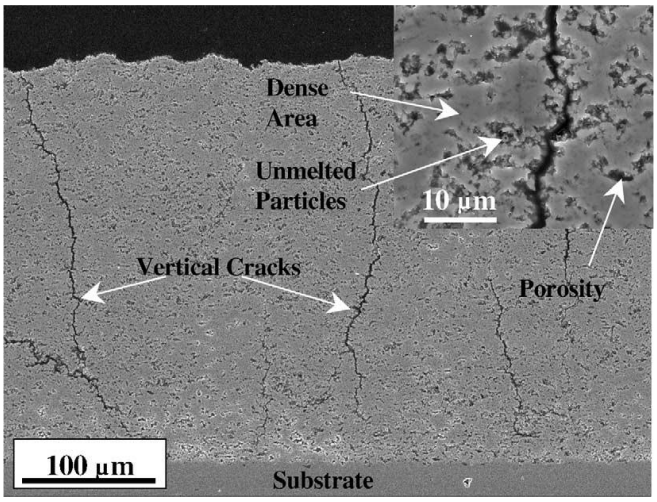


Figure 1-27 : Image MEB d'une couche de zircone yttriée obtenue par SPPS [137]
(reproduite avec l'autorisation de Elsevier)

Une des torches les plus utilisées est la Metco 9MB d'Oerlikon Metco, dont une représentation 3D est montrée dans la Figure 1-28 (L-280 × l-52 × h-110 mm).

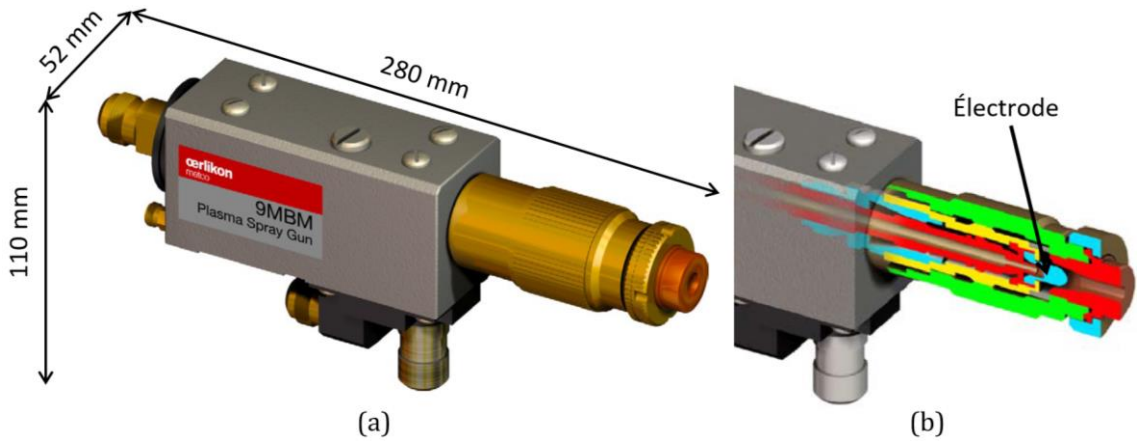


Figure 1-28 : (a) Image 3D d'une torche plasma Oerlikon Metco 9MB [139] et (b) schéma de la torche [99]

3.2.3.c Projection thermique à flamme : High Velocity Oxy Fuel (HVOF) et méthodes dérivées

D'autres méthodes de dépôt fonctionnent également par projection thermique. En revanche, au lieu d'utiliser une énergie électrique (génération d'un plasma) pour projeter les particules fondues, c'est une énergie thermique produite par la combustion d'un gaz qui est employée. C'est le cas de méthodes comme l'High Velocity Oxy Fuel (HVOF) ou l'High Velocity Air Fuel (HVAF). Ces procédés sont très inspirés du principe de fonctionnement des turboréacteurs. Ils reposent sur la rencontre d'oxygène ou d'air (dans le cas de l'HVOF et de l'HVAF respectivement) avec un carburant dans une chambre.

La réaction de combustion fournit l'énergie et la vitesse cinétique nécessaires à la projection de particules (sous la forme de poudres ou d'une suspension/solution) sur un substrat [140]. En général, les vitesses rencontrées en HVOF sont supérieures à celles des procédés plasmas thermiques (supérieures à 500 m/s) [141]. Une autre méthode alternative est le Warm Spray (WS) se trouvant à mi-chemin entre la projection thermique à flamme et le Cold Spray (CS) [141,142]. Les températures sont inférieures à celles atteintes en projection thermique (proches des points de fusion des particules, autour des 2000 °C) et la projection par énergie cinétique y est plus prépondérante (comme c'est le cas en CS).

Ces méthodes sont majoritairement utilisées pour des dépôts métalliques, tels que la couche de liaison, plus que pour des dépôts céramiques. Les dépôts réalisés sont en général très denses, ce qui n'est pas idéal pour des céramiques utilisées en tant que barrière thermique [143]. Le problème principal de ces méthodes provient du fait que les vitesses de particules sont tellement élevées qu'elles peuvent déformer le substrat au moment de l'impact. Cet inconvénient limite leur utilisation trop proche du substrat à recouvrir. Toutefois, certaines études récentes portent sur l'utilisation du WS ou de l'HVOF à de faibles distances de spray (10 – 70 mm) [142,144]. Il faut cependant noter que les meilleurs résultats sont toujours obtenus pour des distances de spray supérieures à 30 mm et ne concernent pas encore le dépôt de céramiques.

3.2.3.d Chemical Vapor Deposition (CVD) et méthodes dérivées

Outre ces méthodes de dépôt dont l'utilisation est généralisée ou se généralise, d'autres techniques existent, mais sont rarement utilisées pour de la réparation. Il est possible de citer le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) et ses variantes (Laser CVD, LCVD et Plasma-Enhanced CVD, PECVD), fortement investigués dans le début des années 2000. Cependant ces méthodes nécessitent une enceinte sous vide (de l'ordre de 100 – 1000 Pa dans le cas de la PECVD) et l'utilisation d'oxygène. Les précurseurs utilisés sont carbonés et peu répandus (groupement tétraméthyl heptanedione C_{11}). Le substrat est chauffé à 630 – 750 °C [145–147]. Cette méthode permet d'obtenir des structures colonnaires, assez proches de celles obtenues en EBPVD.

3.3 Conclusion sur les méthodes de dépôt

Quelle que soit la méthode présentée dans cette partie, les conditions de dépôt ne permettent pas d'envisager une réparation locale de la zircone sur une chambre de combustion au niveau d'une zone à accès réduit (10 à 20 cm). Les torches et autres systèmes présentent un encombrement conséquent. De plus, les distances de projection sont soit trop grandes (donc incompatibles avec une accessibilité restreinte) soit la méthode nécessite une faible pression (et donc une enceinte peu propice à une réparation locale). Cela implique que la chambre de combustion endommagée localement au niveau de sa céramique soit découpée en plusieurs parties pour effectuer sa réparation. Les viroles intérieure et extérieure doivent alors être traitées séparément par exemple. Les conditions d'autres méthodes sont cependant plus adaptées à une réparation locale. Elles seront présentées dans la partie suivante.

4 Réparation locale de la barrière thermique endommagée : exemples de développement

Les méthodes de réparation locale impliquent de façon générale la préparation de la surface à revêtir :

- Traitement pour dégraisser la surface,
- Décapage local par sablage ou jet d'eau pour retirer la couche céramique voire la couche de liaison.

La zone à réparer est délimitée des surfaces adjacentes par l'application d'un masque.

4.1 Sol-gel

Depuis une quinzaine d'années, un laboratoire de l'université de Toulouse en partenariat avec SAFRAN s'intéresse à la méthode sol-gel pour le dépôt de couche céramique type YSZ [148–152]. Le principe du procédé sol-gel repose sur le passage de l'état liquide (sol) à l'état solide (gel) par plusieurs étapes d'hydrolyse et de condensation. Les précurseurs sont en général le propoxyde de zirconium ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) et le nitrate d'yttrium et le solvant de l'éthanol ou du propanol.

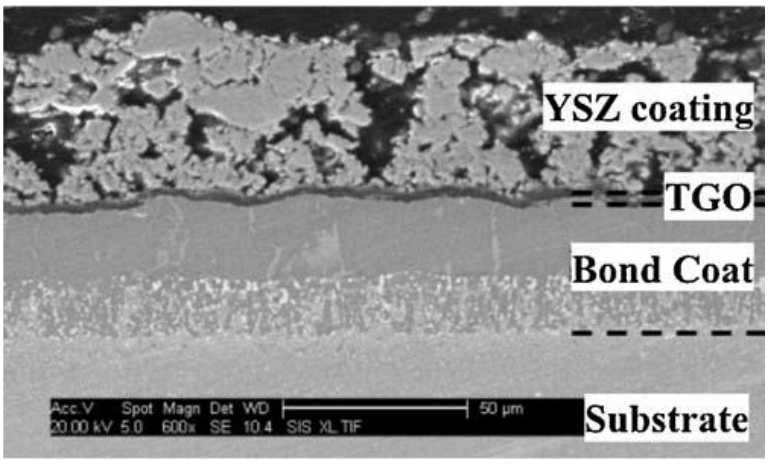


Figure 1-29 : Image MEB d'une coupe de dépôt de zircone yttriée obtenue par la technique sol-gel [151] (reproduite avec l'autorisation de Elsevier)

La morphologie obtenue par la méthode sol-gel, dont un exemple est présenté en Figure 1-29, n'est pas encore optimisée pour une application de barrière thermique. La couche comporte de grosses porosités réparties de manière inhomogène dans l'épaisseur. Des valeurs de porosité caractérisant le dépôt formé ne sont cependant pas communiquées.

Le gel peut être déposé de plusieurs façons différentes : par centrifugation (spin-coating), par trempage-retrait (dip-coating) ou au pinceau. La méthode trempage-retrait est la plus détaillée dans la littérature. Une demande de brevet portant sur une réparation locale d'une barrière thermique en appliquant ce type de mélange a été déposée en 2001 [153]. L'obtention d'une couche ayant une épaisseur suffisante nécessite de répéter le processus un nombre important de fois, ce qui rend cette technique laborieuse. Une autre demande de brevet déposée en 2010 décrit une technique de réparation alliant le principe sol-gel avec un patch (tissu céramique) [154]. Le patch est imbibé par le mélange sol-gel qui fait office de colle. La méthode repose sur l'utilisation d'un ou plusieurs patchs ayant des motifs en hexagone différents. À la suite du traitement thermique, l'ensemble durcit et comble la zone abîmée. L'avantage de cette méthode est que le mélange est assez visqueux pour que la réparation soit faite à la verticale. Aucune information n'est cependant donnée concernant la conductivité thermique de ce patch ni sur sa durabilité. Une grande différence entre les zones peut potentiellement créer un point de fragilisation.

4.2 Colle céramique

Un autre moyen de reconditionner localement une barrière thermique est l'application d'une colle céramique comme cela est décrit dans plusieurs brevets [155,156]. Une poudre céramique (mélange de particules de zircone yttriée de différentes tailles) est mélangée à un liant (à base de résines silicone ou de phosphate). Ce mélange est appliqué au niveau de la zone à réparer à l'aide d'une spatule et la réaction peut avoir lieu à pression atmosphérique et être accélérée en chauffant. Les particules de zircone se retrouvent piégées dans un réseau de silice. Cette méthode est plus facile à mettre en œuvre que la technique sol-gel, mais aucune information n'est donnée sur la morphologie obtenue ou sur la durée de vie de cette réparation.

4.3 Solution colloïdale

De façon assez similaire à la colle céramique, il est possible d'utiliser une solution colloïdale pour combler la zone à réparer [157]. La solution colloïdale est composée de particules de zircone yttriée de tailles variées (entre 250 nm et 150 µm), d'un solvant aqueux, d'un liant (tel que le polyéthylène glycol), d'un dispersant aqueux et d'ammoniaque. Le mélange est appliqué à la spatule puis subit différentes étapes de séchage. Un premier séchage a lieu à température ambiante pendant plusieurs heures, suivi d'un second à 100 °C, et finalisé par un recuit à 1000 °C. Une nouvelle fois, cette méthode étant peu étudiée et peu décrite, rien ne confirme l'intégrité de la barrière thermique obtenue.

Ces méthodes (sol-gel, colle céramique et solution colloïdale) peuvent être adaptées à une réparation locale du fait de leur facilité de mise en œuvre, mais présentent également quelques inconvénients et limitations. Premièrement, les mélanges fabriqués comportent de nombreux composants (liant, dispersant, etc.). Deuxièmement, la réparation pourrait être assez longue du fait que ces méthodes nécessitent de nombreuses répétitions avant d'atteindre l'épaisseur souhaitée. Troisièmement, et probablement le point le plus important, peu d'informations sont données sur l'intégrité et la stabilité de la barrière thermique. Les dépôts sol-gel ont des morphologies très poreuses, qui ne permettent pas de répondre aux critères d'une barrière thermique viable et validée par les agences de sécurité. Si les morphologies sont trop éloignées de ce qui est déjà déposé, la zone de réparation risque de devenir un point fragile. C'est pourquoi il semble plus judicieux de travailler avec une méthode plasma, qui se rapproche plus de ce qui est utilisé actuellement pour le dépôt.

4.4 Variante de l'APS adaptée à des zones restreintes : ID-APS

Assez récemment, un intérêt important s'est porté sur l'adaptation de la méthode APS à des zones restreintes [142,144]. L'application principale concerne le revêtement de tubes métalliques ayant des diamètres inférieurs à 20 cm, utilisés particulièrement dans l'industrie automobile. Il peut s'agir de dépôt de barrière thermique (couche de liaison et couche céramique) ou de dépôt de couche de protection contre l'usure, l'érosion et la corrosion (principalement, carbure de tungstène dopé au cobalt, WC-Co). Au vu des distances de spray utilisées en projection thermique détaillées dans la section 3.2.2.b (page 30), le dépôt à l'intérieur de ce genre de tubes implique :

- Soit de travailler avec des angles différents de 90 ° (projection pas optimale),
- Soit de rendre les procédés plus compacts.

Concernant le dernier point, Oerlikon Metco a développé différents modèles de torche plasma adaptés au dépôt interne (Internal Diameter-APS, ID-APS) [158]. Des exemples sont présentés en Figure 1-30. Dans ce type de modèles, la puissance est réduite à 9 – 20 kW et la torche a un diamètre de 48 mm et est donc beaucoup plus compacte que les modèles habituellement utilisés (cf. Figure 1-21, page 33 et Figure 1-28, page 38).

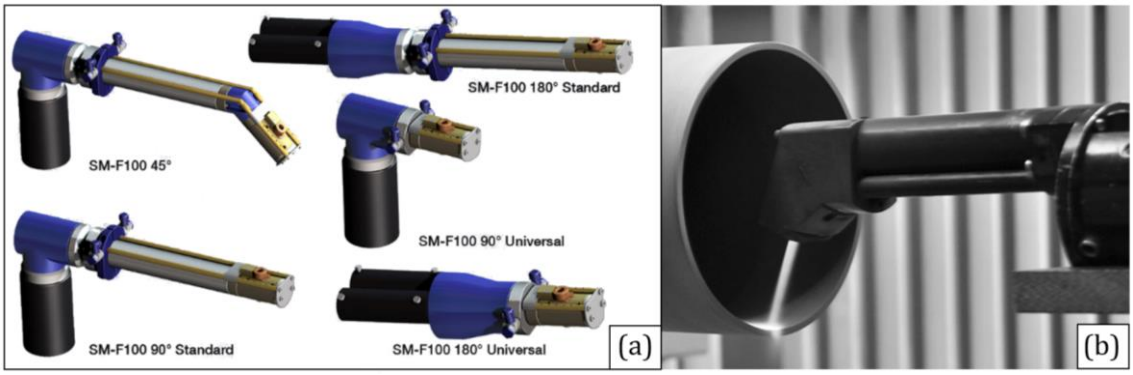


Figure 1-30 : (a) Images 3D de différents modèles de torche pour revêtement interne (gamme SM-F100 Connex de Oerlikon Metco) [159] et (b) Torche plasma en fonctionnement (IDCoolFlow Mono, Thermico, Allemagne) [144]
(b : reproduite avec l'autorisation de Springer Nature)

Dans le cas de dépôt de couche céramique type YSZ, la distance de travail est fixée à 70 mm, ce qui est bien inférieur aux distances habituellement rencontrées en APS classique (> 100 mm). De premiers résultats ont montré la capacité de déposer avec ce procédé une barrière thermique type lamellaire, très proche de l'APS [144]. Les particules atteindraient en vol des températures autour de 3000 °C, toujours suffisantes pour fondre les poudres d'YSZ avant l'impact. Néanmoins, la porosité du dépôt est très faible (7 ± 1 % vol.).

Les perspectives d'amélioration de la méthode ID-APS seraient de réduire la puissance du plasma pour pouvoir diminuer la température afin d'augmenter la porosité du dépôt ou de réduire encore la distance de projection (sans risque d'endommagement du substrat). Cependant, la projection de poudres d'oxyde implique que la température soit suffisante pour les fondre (> 2700 °C) pour qu'elles adhèrent bien à la surface du substrat. Ce requis de température élevée limite donc son utilisation à de faibles distances de projection. Aucun article ou brevet portant sur l'utilisation de ce type de buse pour entreprendre une réparation locale de barrière thermique n'ont pu être trouvés.

4.5 Méthodes plasma basse puissance

L'emploi d'une méthode de projection plasma pour réaliser une réparation locale de barrière thermique implique par conséquent de travailler à de plus faibles puissances. Des torches basées sur un plasma froid fonctionnant à faible puissance (entre 0,5 à quelques kW) existent et sont en général utilisées pour l'activation ou le nettoyage de surface et le dépôt de film [160–162]. Peu d'exemples portent sur le dépôt de céramique. La Figure 1-31 illustre le positionnement des différents procédés plasmas (thermiques et froids) par rapport aux gammes de distance de spray/puissance associées dans le cas de dépôt de céramiques. Ce graphique met en évidence le fait que les plasmas froids sont adaptés à un dépôt proche de la surface du fait des puissances faibles qu'ils requièrent.

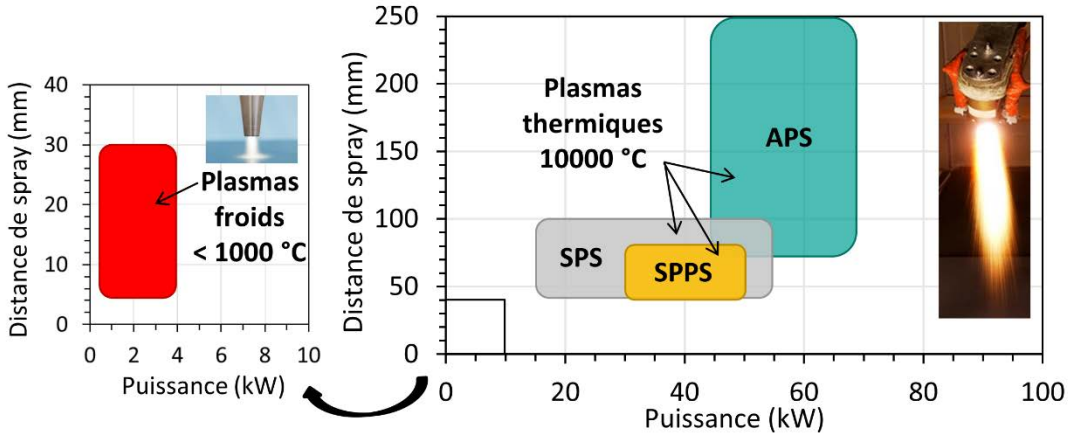


Figure 1-31 : Graphique illustrant le positionnement des procédés plasmas (thermiques et froids) en fonction des gammes de distances de spray (en mm) et de puissance (en kW) pour des dépôts de céramiques (photographies illustrant les plasmas [163,164])

4.5.1 Microplasma spray (MPS)

Le microplasma spray (MPS) est une méthode de dépôt fonctionnant à pression atmosphérique. Elle est en général utilisée en médecine pour déposer des matériaux biocompatibles en lien avec des implants ou prothèses, comme l'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) [165]. L'utilisation d'un microplasma pour le dépôt de YSZ pour des applications aéronautiques est peu étudiée [166,167]. La méthode de dépôt est dans le principe très proche de celles de projection thermique comme l'APS, puisque des poudres sont injectées de façon radiale dans la post-décharge afin d'être déposées sur un substrat. Ce type de torche fonctionne avec des puissances très faibles (entre 0,5 et 4 kW) du fait d'une distance très faible entre les deux électrodes (quelques millimètres). Le courant appliqué est inférieur à 50 A. Le gaz plasmagène (argon, dopé ou non au dihydrogène) circule à un débit très faible dans la torche (2–4 L/min), ce qui implique l'injection des poudres à un très faible débit également (0,5 – 8 g/min contre 15 – 105 g/min en APS). Les distances de fonctionnement sont en moyenne comprises entre 40 et 75 mm [165–167]. Ces gammes de distance et de débit permettent de traiter de très petites zones, rendant le système applicable à une réparation locale et ne nécessitant pas de masquer les zones non traitées aux alentours. En fonction des conditions de dépôt, la température du substrat oscillerait entre 100 et 250 °C. Néanmoins la température au sein de la post-décharge semble suffisante pour fondre les poudres d'oxydes en vol. Concernant la porosité, cette méthode conduirait également à des dépôts très denses (porosité inférieure à 3 % vol.) donc peu compatibles pour le dépôt de couche céramique isolante.

4.5.2 Low Power Plasma Reactor (LPPR)

Depuis plus de 10 ans, l'équipe Procédés Plasmas Microsystèmes (2PM) travaille sur les questions de réparation de barrières thermiques [168–170]. Dans le cadre de différents projets, un procédé plasma de dépôt de barrière thermique fonctionnant à basse puissance a été mis au point et un pré-pilote a été développé. Ce dernier est intitulé « Low Power Plasma Reactor » (LPPR). L'un des projets principaux ayant permis son développement est l'ANR ASTRID RepCoat. L'étude s'est déroulée entre 2014 et 2016 en partenariat avec l'ONERA, la CRMA et l'AIA de Bordeaux.

Ce procédé de plasma froid fonctionne à basse pression (700 – 1200 Pa) et à basse puissance (1,2 – 3 kW). Le schéma du procédé est présenté en Figure 1-32. La décharge plasma est générée à partir d'un mélange de gaz (Ar/O_2) ayant des débits faibles (2 et 0,5 L/min respectivement) et de deux générateurs micro-ondes (puissance totale comprise entre 1 et 4 kW).

Comme en SPPS, des précurseurs (mélange de nitrates de zirconium et d'yttrium) sont injectés en amont de la décharge plasma à un débit de 5 mL/min (concentration totale fixée à $1{,}9 \times 10^{-1}$ mol/L, soit 64 g/L). Le substrat est placé à 24 cm de l'injecteur et le temps de séjour est de l'ordre de 250 ms.

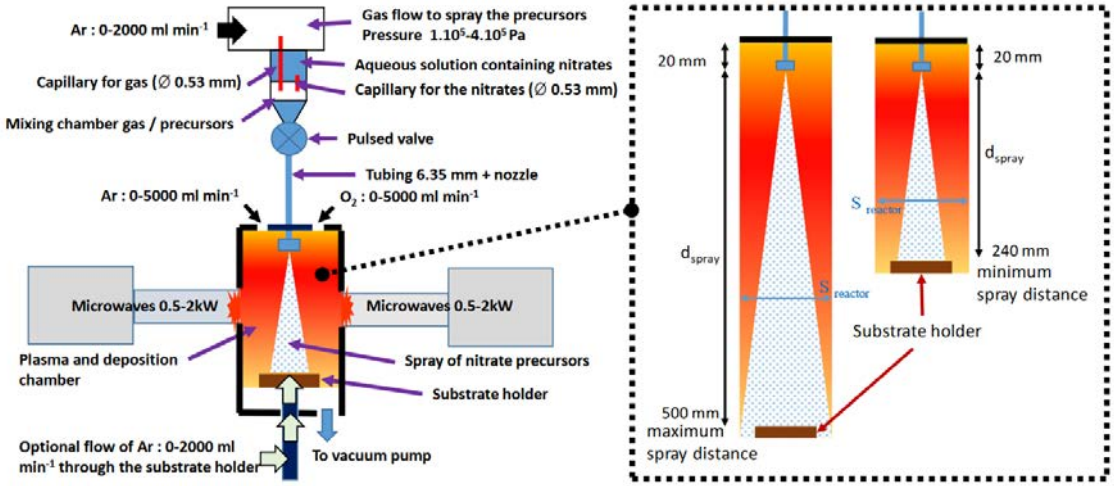


Figure 1-32 : Schéma de fonctionnement du réacteur basse pression basse puissance (LPPR) pour le dépôt de barrière thermique [170]
(reproduite avec l'autorisation de Elsevier)

Étant donné la nature du plasma, la température dans l'enceinte est relativement faible (inférieure à 300 °C). Cela est un point important à noter puisque dans le cas des méthodes de projection thermique, le plasma est utilisé pour ses propriétés thermiques plutôt que sa réactivité chimique. Dans le cas du LPPR, la thermique n'est pas suffisante pour induire la conversion des précurseurs en oxydes. Cela signifie que la conversion a lieu par la réactivité chimique des espèces oxydantes produites par la décharge plasma.

L'analyse de la décharge par spectroscopie d'émission optique (OES) a mis en évidence la présence d'oxygène monoatomique ainsi que de radicaux $OH^{\bullet}$, qui seraient produits par les réactions suivantes [168]:

$$Ar + e^- \rightarrow Ar_{métastable} + e^- \quad (1\text{-}3)$$

$$Ar_{métastable} + O_2 \rightarrow O + O + Ar \quad (1\text{-}4)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O + O + e^- \quad (1\text{-}5)$$

$$O + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (1\text{-}6)$$

$$H_2O + e^- \rightarrow OH^{\bullet} + H + e^- \quad (1\text{-}7)$$

Ces espèces sont donc en jeu dans les réactions d'oxydation. La conversion des précurseurs en oxydes est suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), dont un exemple de spectres est présenté en Figure 1-33.

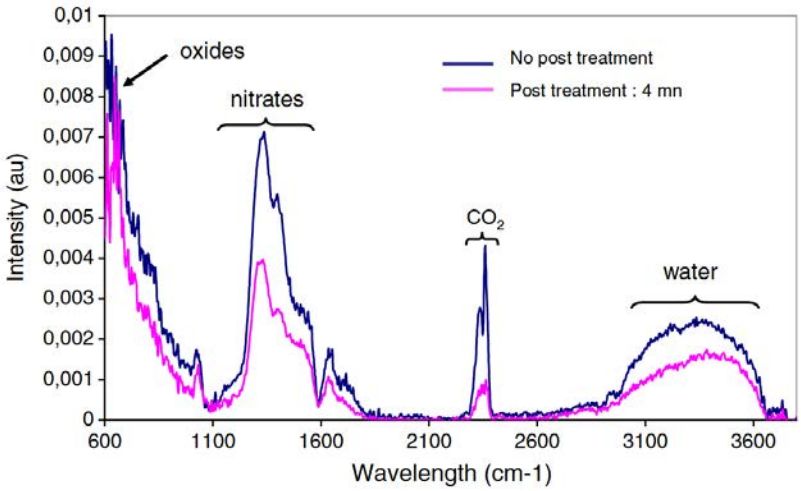


Figure 1-33: Spectres infrarouges de dépôts obtenus par LPPR [168]
(reproduite avec l'autorisation de Elsevier)

Un post-traitement correspond à une étape où la décharge plasma est toujours allumée, mais l'injection de précurseurs est stoppée. Cela permet d'augmenter le temps de contact entre les espèces déposées sur le substrat et celles oxydantes de la décharge. Comme cela est illustré en Figure 1-33, une étape de post-traitement permet de réduire la quantité de nitrates restante dans le dépôt. Cela confirme bien que la décharge plasma oxydante assure la conversion des précurseurs. Toutefois, chaque dépôt subit une étape de recuit d'une heure à 1100 °C pour finaliser la conversion.

Au niveau de la morphologie, la couche présente plutôt une structure granulaire avec quelquefois la présence de fissures verticales, comme cela est illustré dans la Figure 1-34. Cette microstructure particulière peut être expliquée par la précipitation lente des nitrates et leur conversion chimique dans des conditions thermiques douces. Cependant, contrairement à des dépôts réalisés par APS, les dépôts produits par le LPPR sont plus poreux. La valeur de la porosité totale peut atteindre jusqu'à 50 % vol., ce qui est particulièrement élevé pour des applications en chambres de combustion. L'observation de coupes permet de mettre en évidence la présence de micro et de nanopores qui réduisent la conductivité thermique de la couche.

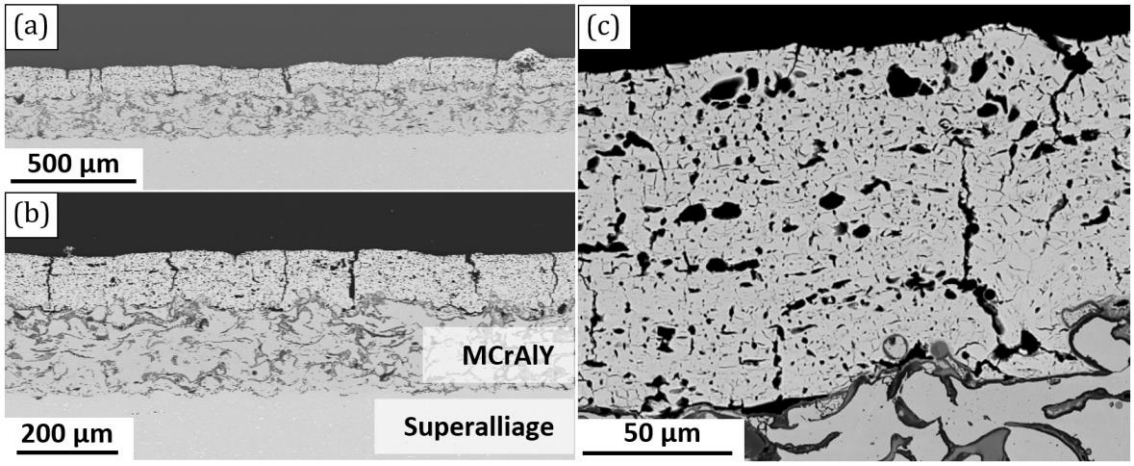


Figure 1-34 : Images MEB d'une coupe d'un dépôt réalisé par le LPPR après un recuit de 2h à 1100 °C (a) champ de 2,3 mm (b) champ de 1,1 mm (c) champ de 184 µm

Concernant le mécanisme de dépôt, les caractéristiques de ce procédé permettent à des gouttelettes d'atteindre le substrat. Cela signifie que tout le solvant n'est pas évaporé en vol et que les précurseurs arrivent à l'état liquide et non pas sous forme de poudres à la surface du substrat. Le reste du solvant est ensuite évaporé et les précurseurs sont en partie convertis par les étapes de post-traitement.

L'impact à l'état liquide des précurseurs nitrates permet une bonne adhésion de la couche céramique au substrat. En regardant de plus près cette interface, des infiltrations dans les différentes rugosités du substrat, voire dans les joints de grains sont visibles (Figure 1-34). Ce point est particulièrement intéressant, car il soutient l'idée d'une réparation locale des barrières thermiques en infiltrant la barrière thermique endommagée afin de la renforcer (Figure 1-35).

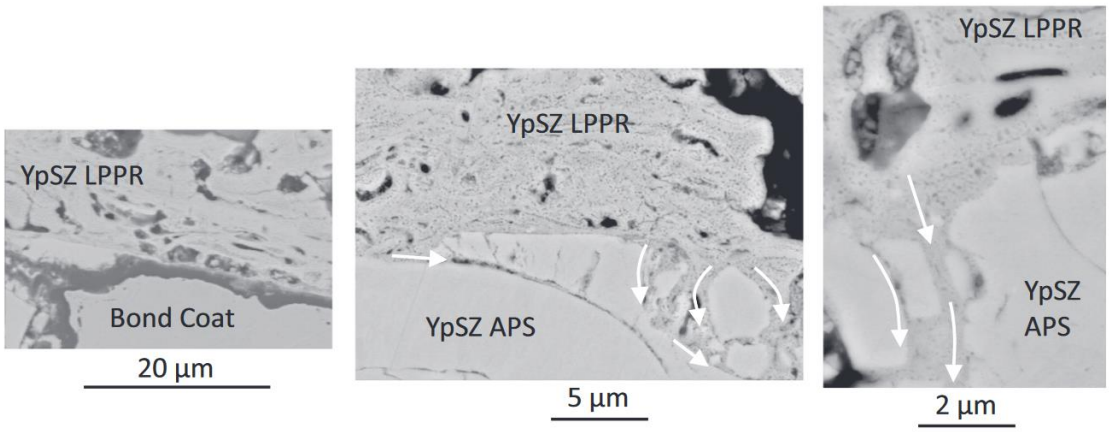


Figure 1-35 : Images MEB illustrant l'infiltration du dépôt céramique dans l'ancienne barrière thermique [169] (reproduite avec l'autorisation de Elsevier)

Ce procédé est pertinent puisqu'il est l'un des premiers exemples de techniques de dépôt de couche céramique à basse puissance qui s'appuie sur une conversion chimique plutôt que thermique des précurseurs. Le principal inconvénient de cette méthode et qui freinerait son utilisation à une échelle industrielle est l'emploi d'une basse pression et donc d'une enceinte sous vide. Travailler à basse pression est en effet coûteux et s'applique mal à une réparation locale de pièces volumineuses.

De plus, la conversion des précurseurs par une voie chimique uniquement ralentit la vitesse de dépôt. Par exemple, le dépôt présenté en Figure 1-34 a été obtenu en enchainant 80 cycles de dix minutes (une minute d'injection et neuf minutes de post-traitement) entrecoupés de phases de refroidissement (5 min). Cela représente un total de 20h pour recouvrir une surface de 491 mm^2 (pion de 25 mm de diamètre) d'un dépôt de 100 µm d'épaisseur (équivaut à un volume de 49 mm^3). Sans compter les phases de refroidissement, la vitesse de dépôt est estimée à 8 µm/h (ce qui représente un volume de 4 mm^3/h). Le procédé LPPR dans sa configuration basse pression devait donc subir une évolution technologique vers la pression atmosphérique pour pouvoir opérer ce dépôt local de zircone.

5 Conclusion

Les barrières thermiques sont des éléments indispensables dans un bon nombre d'applications à haute température, comme c'est le cas dans l'industrie aéronautique au niveau des moteurs. Elles permettent en effet d'augmenter le rendement des turboréacteurs en protégeant les superalliages métalliques utilisés dans les zones les plus critiques (aubes de turbine et chambres de combustion). La couche conférant les propriétés d'isolant thermique est une couche céramique composée de zircone partiellement yttriée (YSZ), mais l'ensemble barrière thermique fait référence à plusieurs couches (couches de liaison, d'oxyde et céramique).

La couche céramique peut être déposée de différentes manières, mais la plupart sont basées sur un processus de projection thermique par plasma. La présentation et la compréhension des méthodes de dépôt actuelles étaient nécessaires pour établir les requis d'une barrière thermique déposée dans une chambre de combustion. De plus, la compréhension des mécanismes de formation des différentes morphologies peut servir de point de départ ou de source d'inspiration pour ce projet de recherche.

Étant donné les conditions de fonctionnement parfois extrêmes (hautes températures, environnement nocif), la durée de vie des barrières thermiques est limitée. Au bout d'un certain temps de fonctionnement (plus ou moins court en fonction des zones géographiques que survole l'appareil), la barrière thermique doit être reconditionnée. Cela correspond dans la majorité des cas à immobiliser l'engin, démonter le turboréacteur et isoler la partie concernée, décaper puis redéposer une toute nouvelle barrière thermique. Dans certains cas, ces méthodes sont nécessaires, mais dans d'autres où les endommagements sont plus superficiels et locaux, elles représentent un coût important et sont chronophages. La possibilité de réaliser une réparation locale a donc un intérêt particulier pour l'aéronautique. Des méthodes de réparation locale sont développées, mais peu sont encore vraiment applicables. L'étude bibliographique des méthodes existantes a permis d'évaluer leurs avantages et leurs limitations afin de mettre en avant l'intérêt que représente le développement d'une méthode de dépôt par procédé plasma basse puissance à pression atmosphérique.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes pour l'étude du procédé plasma et la caractérisation des dépôts céramiques produits

Table des matières

1 Description du réacteur plasma basse puissance d'AcXys 53
1.1 Principe de fonctionnement 53
1.2 Précurseurs et substrats utilisés 54
1.3 Présentation du dispositif expérimental 56
1.4 Récapitulatif des paramètres opératoires 62
2 Rappel des caractéristiques recherchées de la couche céramique déposée par plasma à la pression atmosphérique 62
3 Caractérisation de la post-décharge plasma 63
3.1 Visualisation de la post-décharge 63
3.2 Évaluation de la composition chimique de la post-décharge 64
3.3 Analyse thermique de la post-décharge et du substrat 66
4 Analyse des solutions injectées 68
4.1 Analyse thermique des précurseurs : calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 69
4.2 Évaluation de la limite de solubilité des précurseurs en solution (concentration limite) 70
4.3 Évaluation de la vitesse d'évaporation des solutions 71
4.4 Composition de la solution : spectrométrie d'émission de plasma à couplage inductif 71
4.5 Mesure de la viscosité : rhéomètre-viscosimètre 72
4.6 Mesure de la tension de surface : analyse d'une goutte pendante 73
4.7 Mesure de la mouillabilité : analyse de l'angle de contact 75
4.8 Visualisation et étude du profil d'injection : ombroscopie 76
5 Caractérisation des dépôts produits par plasma à la pression atmosphérique 77
5.1 Composition des dépôts : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 78
5.2 Composition et structures cristallines des dépôts : diffraction des rayons X (DRX) 81
5.3 Observation des morphologies : microscopie 83
5.4 Mesure de la porosité : porosimétrie 86
6 Conclusion 88

Ce chapitre a pour but d'introduire le matériel et les différentes méthodes d'analyse employés pour étudier et caractériser le dispositif expérimental, les solutions de précurseurs et les dépôts de zircone yttriée produits. De plus, les spécificités d'une couche céramique utilisée usuellement en chambre de combustion sont également décrites (porosité et morphologie attendue). Les résultats obtenus lors de ce travail de recherche seront comparés à ces spécificités dans les chapitres suivants.

1 Description du réacteur plasma basse puissance d'AcXys

1.1 Principe de fonctionnement

L'installation expérimentale utilisée a été conçue par AcXys Technologies (nom raccourci à « AcXys » dans le reste de ce rapport). La technologie AcXys se base sur la génération d'un plasma froid à pression atmosphérique à l'intérieur d'une torche (schéma présenté en Figure 2-1). Un arc électrique se développe entre deux électrodes, une conique et l'autre représentée par la paroi de la torche (chambre cylindrique, Ø 20 mm) en employant un courant alternatif (fréquence comprise entre 80 et 200 kHz). La partie haute de l'électrode conique est entourée d'un matériau isolant (alumine). Les pôles des électrodes s'inversant régulièrement, l'arc n'a pas la possibilité de s'ancrer de façon permanente, ce qui permet d'éviter d'atteindre l'équilibre thermodynamique local habituellement rencontré dans les plasmas thermiques. Plusieurs cycles d'« allumage-développement-détachement » de l'arc s'enchainent rapidement [171]. Le couple tension/courant du système est dans une configuration haute tension (autour de 1000 V) et faible courant (proche de 1 A). Selon la formule (2-1), la puissance de la torche est de l'ordre de 1000 ± 400 W.

$$P = U \times I \tag{2-1}$$

Avec P : puissance (W), U : tension (V) et I : intensité du courant (A)

L'équipement plasma utilisé dans cette étude fait partie de la gamme ULS d'AcXys (ULS1, 2014) et est piloté avec un contrôle indirect de la puissance. La puissance générée dépend de la fréquence appliquée pour un même gaz plasmagène, un même débit et une même torche plasma.

Le gaz plasmagène est en général de l'air, de l'azote N_2 ou de l'argon Ar. Il est introduit dans la torche par différentes ouvertures obliques à un débit relativement élevé compte tenu de ses dimensions : 33 – 53 L/min. Cette géométrie spécifique induit un mouvement circulaire (sous forme de tourbillons) autour de l'électrode haute tension poussant à ancrer un des pieds de l'arc au bout de l'électrode.

L'autre pied de l'arc s'accroche à la sortie des gaz de la torche (fabriquée en acier inoxydable « inox » 303L) au niveau d'un orifice cylindrique appelé « pion silencieux ». Par la poussée du gaz, l'arc est soufflé ce qui favorise son extension longitudinale. L'arc généré est ainsi le plus long possible (distance interélectrodes ≃ 30 mm), ce qui maximise la puissance obtenue. Les électrodes se consomment au fil du temps car l'arc est ancré majoritairement aux deux mêmes extrémités. C'est pourquoi pour améliorer la durée de vie de l'électrode haute tension, cette dernière est fabriquée en hafnium (dû aux points de fusion élevés de ce métal et de son oxyde). Au-delà du pion silencieux, seules les espèces réactives les plus stables persistent : elles constituent la post-décharge visible après le pion en sortie de torche. Les technologies plasma d'AcXys fonctionnent ainsi en post-décharge puisque l'arc est contenu dans la torche et ne rentre pas en contact avec le substrat. Elles sont utilisées principalement pour des traitements de surface et de dépôts de couches minces. Ce type de post-décharge doit être en mesure de présenter un caractère oxydant fort ou une thermicité suffisante pour produire les oxydes attendus dans cette étude.

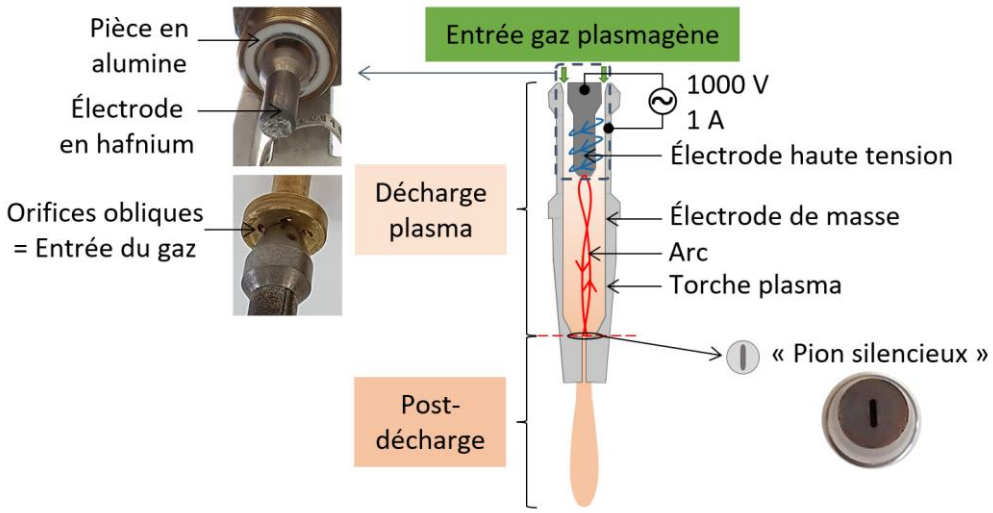


Figure 2-1 : Schéma de fonctionnement d'un dispositif AcXys (torche plasma à pression atmosphérique)

1.2 Précurseurs et substrats utilisés

Comme dans le cas du LPPR présenté dans le Chapitre 1 partie 4.5.2 (page 45), l'emploi d'un plasma froid oxydant donne la préférence à l'utilisation de précurseurs en solution aqueuse plutôt que des poudres à l'état solide. Sa température est en effet de l'ordre de la centaine voire du millier de degrés au maximum donc trop faible pour fondre des poudres comme dans l'APS. Les précurseurs les plus exploités et faciles à utiliser en solution aqueuse sont de type « nitrates », puisqu'ils sont peu chers et se dissolvent bien dans les solvants principaux (eau et éthanol). Pour rappel, ce type de composé est également retrouvé en tant que précurseurs en SPPS.

Le Zirconyl nitrate hydrate $ZrO(NO_3)_2 \bullet xH_2O$ (Sigma Aldrich, CAS : 1485-18-3 avec x = 5 ou 6, noté ZrO[n]) et l'Yttrium nitrate hexahydrate $Y(NO_3)_3 \bullet 6H_2O$ (Sigma Aldrich, CAS : 13494-98-9, noté Y[n]) ont ainsi été utilisés en solution dans de l'eau déionisée ou dans un mélange eau/éthanol (le ratio choisi sera discuté ultérieurement) de façon à obtenir une concentration finale après conversion de ZrO_2 + 7,4 % mass. Y_2O_3. Des solutions peu concentrées ont été produites et testées : 8 – 32 g/L de précurseurs dans le solvant (0,025 – 0,1 mol/L). Ces gammes de concentration ont été choisies à la suite de résultats obtenus lors de tests préliminaires.

Concernant les substrats sur lesquels sont réalisés les dépôts de céramique, trois types ont pu être utilisés (Figure 2-2) :

- Plaque en superalliage base nickel (Hastelloy X) multiperforée avec couche de liaison type NiCrAlY,
- Plaque en superalliage base nickel (Hastelloy X) multiperforée sans couche de liaison,
- Plaque en inox 316L achetée polie mais rayée à l'aide d'un embout de gravure fixé à un outil multi-usage (DREMEL®).

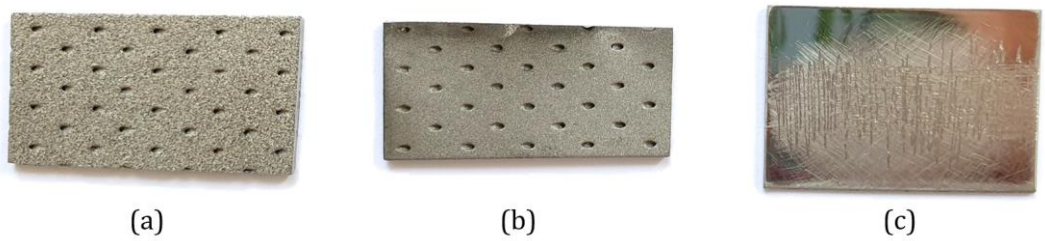


Figure 2-2 : Substrats utilisés (a) plaque en superalliage multiperforée avec couche NiCrAlY (b) plaque superalliage sans couche NiCrAlY (c) plaque en inox 316L rayée

Les dimensions des plaques en superalliage et en inox sont 32 mm × 17 mm × 1,5 mm et 30 × 20 × 0,9 mm respectivement. Comme expliqué dans la partie 1.1.1 – Chapitre 1, l'accroche entre la couche céramique et le substrat est principalement mécanique, c'est pourquoi il est important que la surface du substrat ne soit pas totalement lisse mais plutôt rugueuse.

1.3 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental global (illustré en Figure 2-3) se compose :

- D'une enceinte de protection dotée d'un bras aspirant et d'un thermohygromètre (RS PRO RS-325A) pour mesurer la température et le pourcentage d'humidité,
- De la torche plasma montée sur une table robotisée 3 axes (x, y, z) placée dans l'enceinte,
- De différents boitiers équipés d'une interface tactile contrôlant la nature et le débit de gaz plasmagène (mélangeur relié à des lignes de gaz), la fréquence appliquée (générateur) et la trajectoire de la torche (module de pilotage),
- D'un pousse-seringue (BIOSEB 8000/9000) permettant le contrôle du débit de la solution injectée.

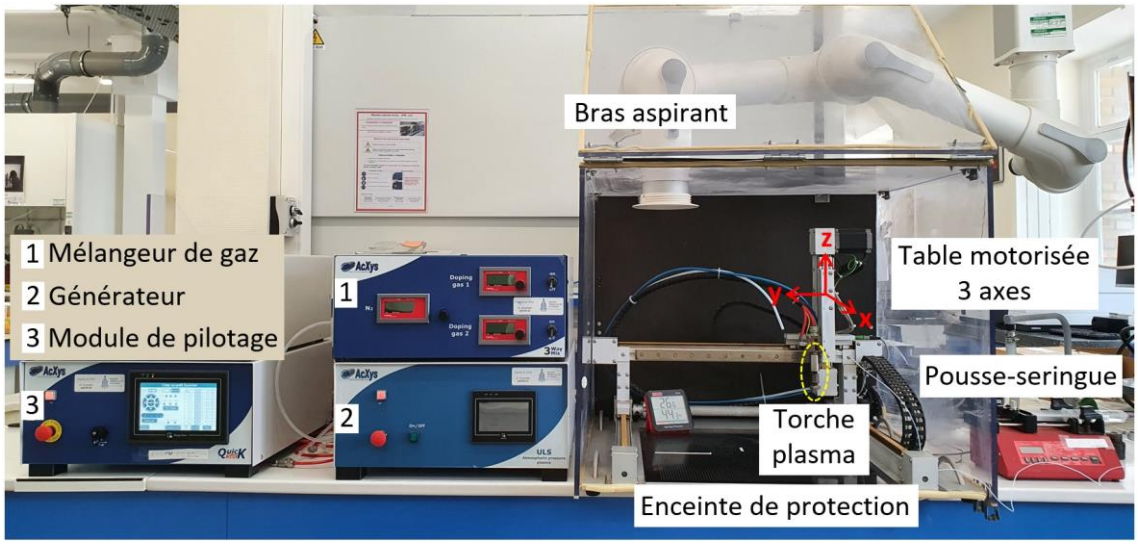


Figure 2-3 : Photographie annotée du dispositif expérimental

L'air utilisé provient de l'extérieur. Il est comprimé et préalablement séché, déshuilé et filtré (cartouche de filtration non visible sur l'image). L'azote utilisé est sous forme de bouteille pressurisée ($N_2 \geq 99{,}995$ %, Air Liquide). Le boitier mélangeur (ULG, 2014) permet de contrôler le débit du gaz plasmagène et comme son nom l'indique, il sert également à mélanger des gaz de nature différente à hauteur de 10 %. Il est ainsi possible de travailler avec un gaz principal (30 – 48 L/min) et de le doper avec un gaz secondaire (0 – 5 L/min) pour un débit maximal global de 53 L/min.

La torche plasma est placée dans une enceinte de protection pour trois raisons majeures :

- Protéger l'opérateur de la chaleur et des risques de brûlures (présence de la post-décharge plasma et par conséquent de pièces métalliques chaudes),
- Aspirer les gaz potentiellement nocifs émis par la décharge plasma (par exemple de l'ozone O_3 ou des NO_x),
- Réduire le bruit produit par la torche (86 ± 2 dB sans et 76 ± 2 dB avec la boite).

La trajectoire est pilotée par le robot QuickSet en programmant les coordonnées cartésiennes (x = 0 – 400 mm, y = 0 – 400 mm, z = 0 – 100 mm) et la vitesse de déplacement entre chaque point (v = 1 – 300 mm/s). Les dépôts sont obtenus par mouvement linéaire de la torche sur une même ligne (selon l'axe y) sous forme d'allers-retours à une vitesse fixe. Pour une expérience donnée : $\Delta x = 0$, $\Delta y > 0$ et $\Delta z = 0$.

Pour chacune des expériences effectuées, le substrat est pesé avant et après (balance Mettler Toledo AG135) pour évaluer la masse déposée et les informations suivantes sont relevées toutes les minutes :

- Le débit de gaz plasmagène effectif,
- La puissance,
- La température de l'enceinte,
- Le taux d'humidité de l'enceinte.

1.3.1 Présentation de la torche plasma

Il existe industriellement différents modèles de torches couplées ou non à une buse d'injection de solution. Dans le cadre de cette étude la réalisation d'un dépôt implique l'introduction de précurseurs en solution, la torche utilisée a donc été dotée d'une buse d'injection (illustrée en Figure 2-4). La buse d'injection est composée de deux pièces reliées entre elles par un pas de vis : la torche plasma et une pièce externe. Cette configuration facilite le démontage de la buse pour la nettoyer. La partie interne à la torche présente un espace annulaire comprenant quatre canaux (Ø 1,5 mm) débouchant directement dans la post-décharge. La partie externe comporte deux entrées rattachées à des tuyaux en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou Téflon® acheminant les précurseurs jusque dans l'espace annulaire. Les précurseurs liquides circulent ensuite dans les différents canaux et sont pulvérisés par le gaz de la post-décharge.

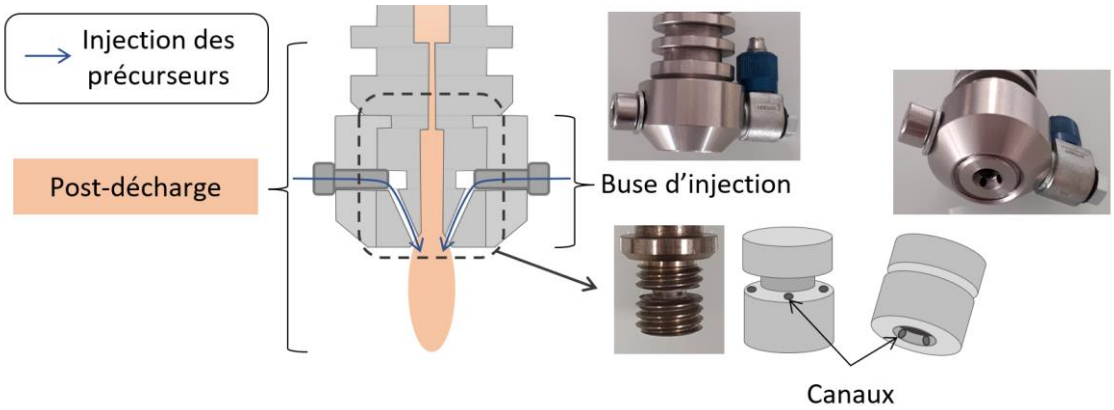


Figure 2-4 : Schéma d'une torche AcXys comprenant une buse d'injection

1.3.2 Mise en évidence des limites d'utilisation et évolution de la buse d'injection jusqu'à la version utilisée dans l'étude

Ce système d'injection a été développé et optimisé par AcXys principalement pour l'emploi de précurseurs organométalliques qui se vaporisent en général très facilement. Son utilisation n'avait jamais été appliquée à l'injection de précurseurs nitrates destinés à produire des céramiques jusqu'à ce projet. De premières études ont rapidement mis en évidence les limites de cette buse d'injection dans le cadre de précurseurs en solution. La principale contrainte repose sur le passage à l'état solide par :

- La précipitation des précurseurs par évaporation du solvant induite par la température de la post-décharge,
- La conversion en oxydes de zirconium et d'yttrium (céramique).

Ce changement d'état augmente grandement le risque de colmatage de la buse d'injection au niveau de l'espace annulaire et à l'intérieur des canaux. Un exemple de buse colmatée est présenté en Figure 2-5. La fréquence de formation d'un dépôt solide dans la buse dépend bien évidemment des conditions opératoires choisies (principalement puissance, débit et concentration de la solution). Par exemple, un débit de la solution trop faible à forte puissance accroît le risque de boucher l'injecteur du fait d'une précipitation des nitrates dans la buse chauffée par la post-décharge.

Figure 2-5 : Photographies illustrant le colmatage de la buse d'injection

Comme cela a été mis en évidence dans la partie 3.1 (Méthodes de décapage) – Chapitre 1, enlever ce type de matériau peut présenter un certain défi d'autant plus s'il est question de zones à accessibilité réduite. L'alternance entre bain à ultrasons et décapage mécanique de type ponçage à l'aide d'une brosse métallique rotative (DREMEL®) s'est avérée être la méthode la plus efficace pour l'espace annulaire. Cependant, une quantité inévitable de zircone yttriée restait systématiquement accrochée à l'intérieur des canaux. À cause de ces limites, la durée de fonctionnement de la torche se réduisait après chaque expérience tandis que le temps de nettoyage augmentait. Compte tenu du prix et du temps de façonnage d'une buse, il n'est bien sûr pas concevable de devoir remplacer la torche entière après quelques dépôts.

La buse d'injection industrialisée par AcXys ne s'est donc pas avérée viable pour un dépôt de céramique. Un effort particulier s'est porté sur le développement d'un nouveau système d'injection mieux adapté à l'application recherchée. L'emploi d'un injecteur « externe » à la buse permettrait en effet de le remplacer facilement en cas de colmatage (consommable). Pour augmenter le débit d'injection de façon à réduire le risque de colmatage, un seul point d'entrée a été utilisé au lieu de deux. À noter que le débit ne doit pas être trop élevé pour ne pas injecter trop de matière au même moment, ce qui conduirait à submerger le substrat si la post-décharge ne parvenait pas à évaporer suffisamment le solvant.

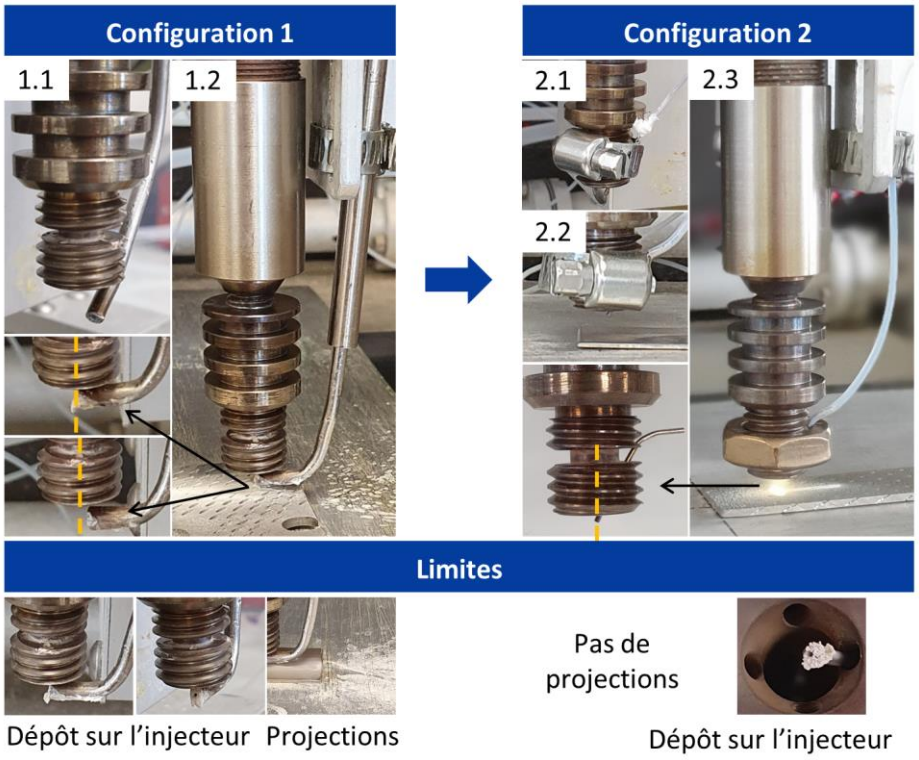


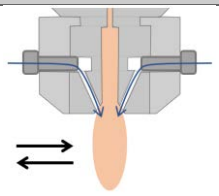
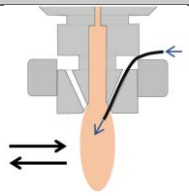
Figure 2-6 : Photographies de différentes configurations d'injecteur externe considérées et leurs limites

Différentes configurations d'injecteur ont été envisagées et sont illustrées en Figure 2-6. La première s'est portée sur un injecteur totalement extérieur à la torche. Le système d'injection consiste en un tube ($Ø_{interne}$ = 1 mm, $Ø_{externe}$ = 3 mm) en inox placé dans la post-décharge à différentes distances et positions. Un tube en PTFE est placé à l'intérieur du tube en inox jusqu'à la sortie. Dans une première version (1.1), le système d'injection pointait vers le bas et se trouvait à une distance de 5 mm de la buse. Cette version ne s'est pas avérée concluante. La solution était injectée trop bas dans la post-décharge et elle impliquait de travailler à une distance trop éloignée du substrat, ce qui provoquait des projections éparses. Une seconde version d'injecteur en position radiale (1.2) inspirée des plasmas thermiques a été envisagée. La solution a pu être injectée plus haut dans la post-décharge et la buse a pu être placée plus proche du substrat. Néanmoins, les problèmes de projection de la solution en périphérie ont empiré. Compte tenu des vitesses de gaz et de liquide, la solution ne parvenait pas à pénétrer dans la post-décharge et était projetée dans la direction opposée. La position du système d'injection par rapport au centre de la post-décharge a montré un impact important sur la pénétration des gouttelettes. Quand l'injecteur se trouvait plus près du centre, le volume de projections était réduit. Toutefois, l'injecteur en position radiale placé aussi proche du substrat perturbait le flux de gaz ce qui conduisait à la formation d'un dépôt à la sortie et sous l'injecteur. Il est important de noter que ce système était plus facile à nettoyer, mais complexe à changer ou mettre en place.

Une deuxième configuration a été expérimentée pour s'affranchir de toutes ces difficultés. Dans cette version, l'injecteur est un capillaire en inox ($Ø_{int}$ = 0,5 mm, $Ø_{ext}$ = 0,8 mm et L = 19 mm) qui est introduit dans l'un des canaux déjà présents au niveau de la buse d'injection AcXys. Cette configuration présente l'avantage de placer la sortie de l'injecteur au centre de la post-décharge, dans une position quasi axiale (angle avec le centre de la buse : 20 °). Cela limite les problèmes de projection observés avec la précédente configuration. La principale complexité de cet agencement est le maintien de l'injecteur en position et l'étanchéité entre le capillaire et le tuyau. Cela explique les différentes versions présentées dans la Figure 2-6. La version la plus stable (2.3) a nécessité d'usiner une petite fente dans le pas de vis au-dessus de l'espace annulaire afin de faciliter le positionnement de l'injecteur. Le capillaire est fermement tenu par un écrou en inox. De cette manière, l'injecteur est fixe et la jonction injecteur-tuyau est étanche. En fonction des conditions testées, un dépôt au bout de l'injecteur peut toujours se former. Cependant, le principal avantage de cette configuration est le fait que le capillaire peut être très aisément remplacé, ce qui résout les problèmes de nettoyage après colmatage. La simplicité pour placer ou changer l'injecteur a justifié l'emploi de ce système d'injection pour le reste de l'étude.

Il est important de noter que la position de l'injecteur n'étant pas tout à fait axiale, sa direction par rapport au déplacement de la buse peut avoir un impact. Dans la majorité des expériences, l'injecteur se situe dans l'axe de déplacement de la torche. Le Tableau 2-1 résume les différences, les avantages et les inconvénients des configurations initiale et finale de la buse d'injection.

Tableau 2-1 : Récapitulatif des caractéristiques des systèmes d'injection initial et final

	Système initial	**Système final**
	Buse d'injection	Injecteur externe
Géométrie		
Nombre d'arrivées de liquide	2	1
Type d'injecteur	1 espace annulaire & 4 canaux	1 capillaire
Avantages	Système d'injection intrinsèque à la torche	Fixation de l'injecteur simple Remplacement facile → Pas besoin de le nettoyer
Inconvénients	Colmatage au niveau de l'espace annulaire et des canaux Difficile à nettoyer	Colmatage ou dépôt possible au niveau de la sortie de l'injecteur

1.4 Récapitulatif des paramètres opératoires

Le système d'injection développé est fiable et capable d'assurer la reproductibilité des expériences. Les caractéristiques des dépôts produits dépendent de nombreux paramètres. L'influence de chacun, selon une gamme de fonctionnement établie, doit être évaluée pour caractériser le mode opératoire du procédé plasma. Pour résumer, les paramètres opératoires pouvant être étudiés sont récapitulés dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Récapitulatif des paramètres opératoires

Catégorie	Paramètre
Génération du plasma	Débit du gaz plasmagène (L/min)
	Nature du gaz plasmagène
	Fréquence (kHz)
Déplacement de la torche	Vitesse de déplacement (mm/s)
	Distance de déplacement (mm)
	Distance buse/substrat (mm)
Injection des solutions de précurseurs	Débit (µL/min)
	Concentration de la solution (g/L)
	Quantité de précurseurs injectée (mg)
	Orientation de l'injecteur (°)

2 Rappel des caractéristiques recherchées de la couche céramique déposée par plasma à la pression atmosphérique

L'objectif est d'utiliser ce dispositif expérimental pour réaliser des dépôts céramiques, de composition finale ZrO_2 + 8 % mol. $YO_{1,5}$ (ou 7,4 % mass. Y_2O_3 – 7,4YSZ). Pour une application en chambre de combustion, la couche déposée doit répondre à certaines exigences. Comme cela a été évoqué au cours du chapitre 1, la barrière thermique employée dans une zone à forte contrainte thermique doit présenter les caractéristiques exposées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Caractéristiques attendues d'une barrière thermique déposée dans une chambre de combustion

Composition	7 – 8 % mass. YSZ
Structure cristalline	Tétragonale métastable
Type de microstructure	Lamellaire
Épaisseur (µm)	200 – 300
Porosité (% vol.)	10 – 20
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,8 – 1,3

Obtenir un dépôt céramique présentant des caractéristiques proches à celles énoncées ci-dessus à partir du procédé plasma basse puissance constitue l'objectif de ce travail de recherche. Les résultats obtenus seront comparés à ces valeurs de référence. Le premier point concerne la composition chimique de la couche. Les précurseurs en solution doivent être convertis en oxydes pour que la composition de la couche soit conforme à celle attendue. Comme expliqué dans plusieurs parties du chapitre 1, les réactions d'oxydation peuvent être portées par un mécanisme chimique ou thermique. Il est donc important d'employer des techniques d'analyse pour caractériser thermiquement et chimiquement la décharge et la post-décharge plasma. Dans un second temps, d'autres méthodes ont également été mises en œuvre pour qualifier les solutions de précurseurs et analyser les dépôts produits par ce dispositif plasma basse puissance à pression atmosphérique. Il est important de préciser que la conductivité thermique des couches formées n'a pas pu être mesurée donc aucun résultat relatif à cette caractéristique ne sera présenté dans ce document.

3 Caractérisation de la post-décharge plasma

Comme cela a été abordé dans la section 3.2.1 (Généralités sur les plasmas) – Chapitre 1, la génération d'un plasma implique la création de différentes espèces réactives se trouvant dans un état excité. Une partie des espèces présentes dans la décharge et la post-décharge plasma peuvent émettre de la lumière dans le visible. Par conséquent, la post-décharge est lumineuse et colorée. Des méthodes peuvent donc être utilisées pour la visualiser et définir sa composition par spectrométrie.

3.1 Visualisation de la post-décharge

La post-décharge peut être photographiée dans différentes conditions à l'aide d'un appareil photo numérique et d'un trépied. Dans le cas de l'air, la post-décharge est jaunâtre. Il est possible de mesurer la longueur en millimètre de la post-décharge en plaçant une réglette dans le champ, comme cela est illustré par la Figure 2-7. Le fait de visualiser la post-décharge et d'avoir une idée de sa portée permet de choisir judicieusement des valeurs opératoires de distance buse/substrat. Si le substrat se situe dans une zone visible de la post-décharge, les composés déposés à sa surface seront théoriquement plus longtemps en contact avec des espèces réactives.

Figure 2-7 : Exemple de photographie prise pour évaluer la longueur de la post-décharge (partie visible) Conditions : Air 33 L/min, 80 kHz

3.2 Évaluation de la composition chimique de la post-décharge

3.2.1 Spectrométrie d'émission optique (Optical Emission Spectroscopy – OES)

Dans notre cas, la conversion des précurseurs implique des réactions d'oxydation. La présence d'espèces oxydantes dans la post-décharge apparait donc comme un avantage pour une conversion efficace des nitrates (est même indispensable dans le cas du LPPR). C'est pourquoi la spectrométrie d'émission optique (Optical Emission Spectroscopy – OES) a été utilisée pour identifier les espèces chimiques/réactives présentes dans la post-décharge plasma. Comme son nom l'indique, l'OES est basée sur l'émission de photons à la suite de la désexcitation des états excités d'espèces réactives. Chaque spectre d'émission est alors caractéristique d'une espèce et d'un état énergétique en particulier. Il est ainsi possible d'analyser la composition chimique de la post-décharge. À noter que seules les espèces dans un état excité (et non dans leur état fondamental) peuvent être détectées [172].

Le dispositif expérimental d'analyse (schématisé en Figure 2-8) se compose :

- D'une fibre optique qui permet la détection des espèces excitées,
- D'un spectromètre (Acton SpectraPro-2750 (distance focale : 0,750 m), Princeton Instruments) constitué d'un monochromateur à réseau et d'une caméra CCD (PIMAX2 1003-RB),
- D'un logiciel qui permet l'analyse des données collectées (WinSpec, Princeton Instruments).

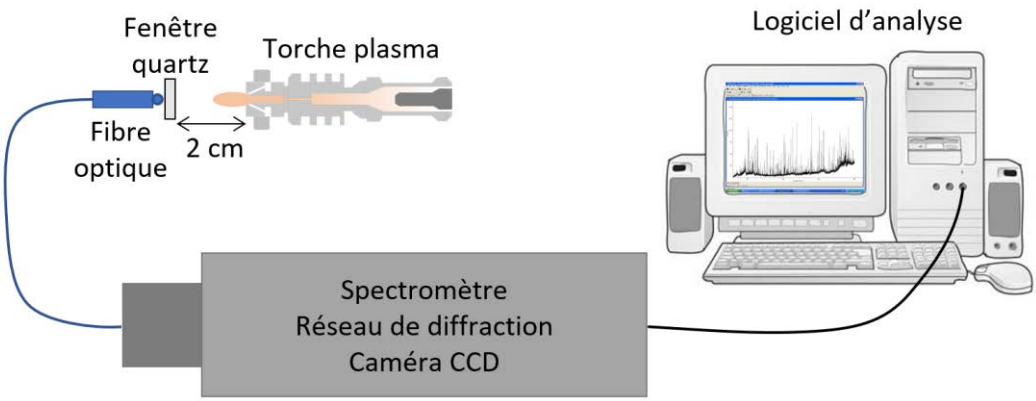


Figure 2-8 : Schéma du dispositif expérimental employé dans les mesures par spectrométrie optique

Le monochromateur à réseau de diffraction permet de séparer le faisceau lumineux en longueurs d'onde distinctes. Le spectromètre utilisé est équipé d'un réseau gravé en dents de scie (réseau échelette ou « blazé ») formé de 1200 traits/mm blazé à 300 nm. Concernant la caméra CCD, le temps d'exposition est fixé à 200 ms. Le spectre est enregistré dans une gamme spectrale comprise entre 220 et 900 nm avec une résolution de 0,01 nm à une vitesse de 100 nm/min.

La fibre optique est placée dans l'axe de la torche à 2 cm de la sortie de la buse. Elle est protégée par une fenêtre en quartz de qualité Spectrosil®. Disposer la fibre optique dans cette direction s'est avéré être le seul moyen de détecter un signal.

3.2.2 Spectrométrie de masse (Mass Spectrometry – MS)

Une autre méthode pouvant être employée pour obtenir des informations sur la composition de la post-décharge est la spectrométrie de masse (Mass Spectrometry – MS). Le principe repose sur la séparation des ions selon leur rapport masse/charge (m/z) quand ils sont soumis à des champs électrique et magnétique. Une source d'ionisation fragmente les molécules selon des rapports masse/charge spécifiques, ce qui permet d'attribuer les pics et d'en déduire la composition de l'échantillon. Il est possible d'utiliser cette méthode sur la post-décharge plasma pour y détecter les molécules principales. Le dispositif expérimental se compose :

- D'un spectromètre (ThermoStar® GSD 350 T2C, Pfeiffer Vacuum),
- D'un capillaire en quartz,
- D'un filament en tungstène (cathode),
- D'un logiciel qui permet de visualiser l'analyse en temps réel (PV MassSpec V21, Pfeiffer Vacuum).

La cellule ne peut analyser qu'un faible débit de gaz (1 – 2 mL/min). Il est donc nécessaire d'employer un système de prélèvement des flux provenant de la torche. C'est pourquoi des raccords Swagelok ont été utilisés pour diviser et réduire le débit entrant dans le spectromètre, selon le montage présenté en Figure 2-9 (a). La torche est directement en contact avec l'un des raccords.

La pression dans l'enceinte du spectromètre de masse est fixée à $3{,}0 \times 10^{-6}$ mbar. Le temps moyen d'une mesure est de l'ordre de 800 ± 100 s (représente 17 ± 2 scans). Le détecteur est programmé pour récupérer les données correspondant aux rapports m/z compris entre 1 et 70. Le débit de gaz provenant de la torche est fixé à 33 L/min. Le spectrogramme de l'air est présenté comme exemple dans la Figure 2-9 (b).

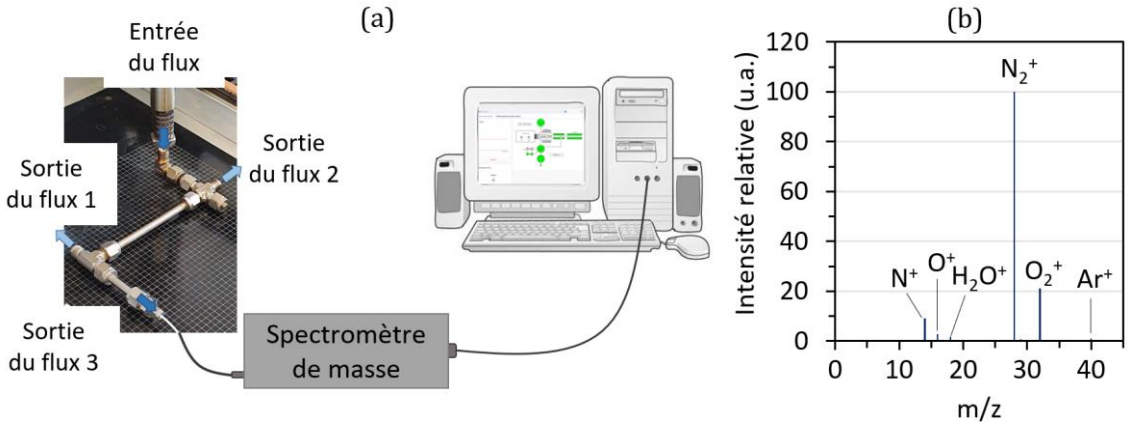


Figure 2-9 : (a) Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectrométrie de masse et (b) spectrogramme obtenu pour de l'air (attribution des m/z aux espèces majoritaires présentes dans l'air)

3.3 Analyse thermique de la post-décharge et du substrat

Comme cela a été abordé dans la partie 3.2.3.b – Chapitre 1 sur la méthode SPPS, les nitrates de zirconium et d'yttrium sont convertis en leur oxyde respectif pour des températures supérieures ou égales à 450 – 600 °C. Outre l'aspect chimique de la réaction d'oxydation, le mécanisme thermique peut être primordial. La mesure de la température moyenne de la post-décharge est donc un point important pour démontrer que la décomposition thermique des précurseurs peut avoir lieu dans le plasma basse puissance. Un thermocouple de type K (KM03 – Sonde type K 100 × 3 mm, TME Electronics) est placé directement dans la post-décharge à différentes hauteurs. Le thermocouple est relié à un thermomètre numérique (RS PRO 1384) capable d'afficher et d'enregistrer les données qui sont par la suite traitées sur ordinateur (Excel). Le thermocouple est maintenu de façon à ne pas pouvoir bouger pendant le temps de la mesure. Le schéma du dispositif expérimental complet est présenté en Figure 2-10 (a). Pour ce genre de mesure, la température évolue en général très rapidement au début avant d'atteindre progressivement un pallier synonyme d'un état stationnaire.

Les valeurs de température sont relevées sur un temps de 10 min à un intervalle d'une seconde pour la première minute, puis toutes les minutes pour le reste de la mesure (Figure 2-10 (b)). La température prenant quelques minutes à se stabiliser, la température moyenne est calculée sur les valeurs comprises entre la cinquième et la dixième minute. Chaque condition expérimentale a été reproduite au moins deux fois pour s'assurer de leur répétabilité.

D'autres mesures ont été effectuées en plaçant un second thermocouple type K à différents endroits sur la torche plasma (Figure 2-10 (a)). L'ensemble de ces mesures expérimentales ont été reprises pour modéliser la torche sur le logiciel COMSOL Multiphysics® (simulations détaillées dans le Chapitre 3).

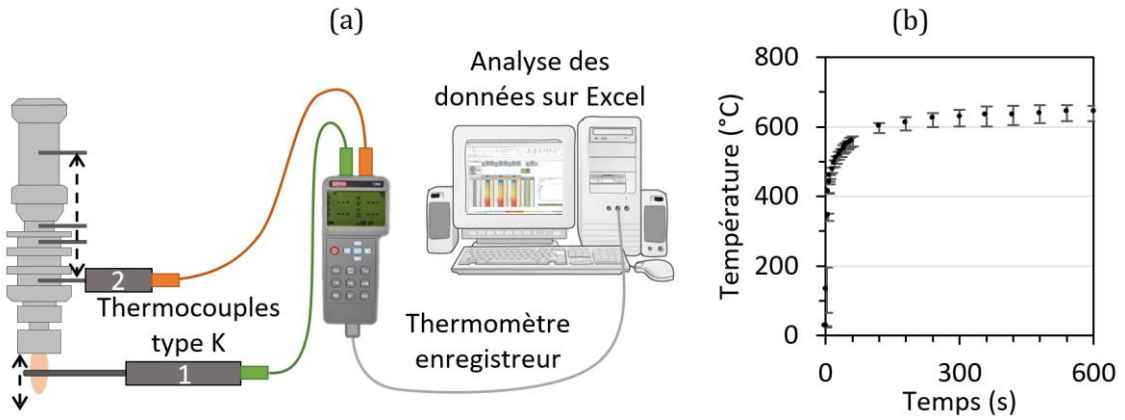


Figure 2-10 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de température de la post-décharge et de la torche plasma et (b) Exemple de l'évolution de la température de la post-décharge en fonction du temps (Conditions : Air 33 L/min 80 kHz)

La température du substrat a également été évaluée à l'aide de plusieurs thermocouples type K et du même thermomètre enregistreur. Il était difficile d'imaginer un dispositif expérimental mesurant la température du substrat directement (épaisseurs du substrat et des thermocouples, nature du dépôt produit, etc.). C'est pourquoi au lieu d'être en contact direct avec le substrat, les thermocouples ont été insérés dans une pièce en métal faisant office de porte-substrat, comme cela est illustré dans la Figure 2-11 (a). Le substrat et le porte-substrat étaient accrochés ensemble par l'intermédiaire d'un ruban adhésif carbone.

Les trois thermocouples ont été espacés de façon régulière (12 mm) afin de mesurer la température de la pièce à différents endroits (exemple de graphique obtenu en Figure 2-11 (b)). L'intérêt est de pouvoir homogénéiser les mesures de température compte tenu du fait que la torche se déplace au-dessus du substrat. L'approximation est faite que la température du porte-substrat est du même ordre que celle du substrat du fait que les matériaux métalliques conduisent bien la chaleur.

Pour être capable de relever des différences entre les conditions testées, une plaque en alumine est placée en dessous du porte-substrat. Cela a pour rôle d'isoler thermiquement le montage et d'éviter que la chaleur ne soit trop facilement dissipée par conduction vers le dessous de l'enceinte. Les données enregistrées sont par la suite traitées sur Excel.

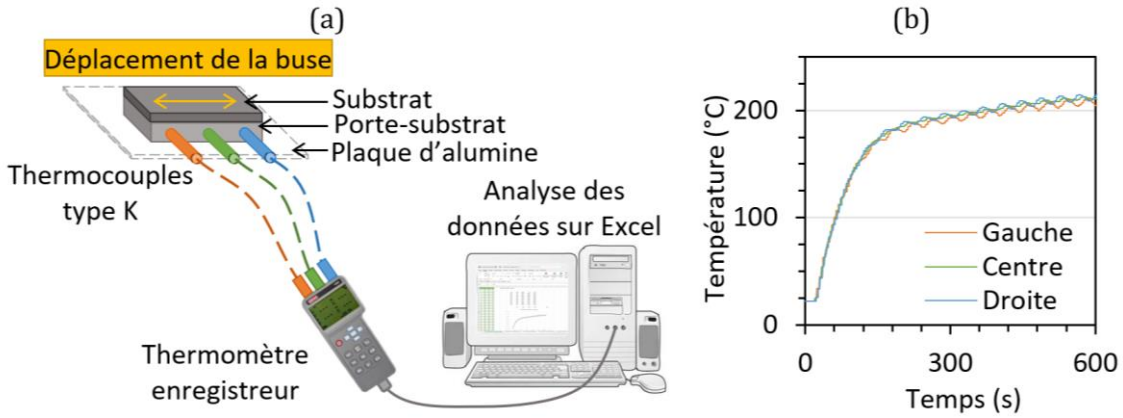


Figure 2-11 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de température du substrat et (b) Exemple de l'évolution de la température du « substrat » en fonction du temps (Conditions : Air 33 L/min, 80 kHz, substrat : plaque inox, distance buse/substrat : 4 mm, Δy : 20 mm, vitesse de déplacement : 1 mm/s)

4 Analyse des solutions injectées

Un autre aspect important permettant la compréhension des phénomènes en jeu est lié à l'injection des solutions de précurseurs dans la post-décharge. Les différentes propriétés des solutions (viscosité, tension de surface, mouillabilité) peuvent influencer les caractéristiques du dépôt obtenu. En effet, ces propriétés jouent par exemple sur le nombre et la taille des gouttelettes produites au niveau de la buse d'injection. Elles peuvent également influencer la trajectoire et l'angle d'impact des gouttelettes avec le substrat. La nature et l'intensité du transfert thermique entre la post-décharge et la solution de précurseurs agissent quant à eux sur l'évaporation du solvant et la conversion des précurseurs. En particulier, le transfert thermique est à l'origine d'un phénomène de colmatage si l'évaporation de la solution se produit au cœur de l'injecteur. Enfin, les réactifs et les solvants constitutifs des solutions sont transformés et subissent des changements de phase (par exemple l'évaporation de l'eau ou de l'éthanol) dans la post-décharge. Les enthalpies liées à ces phénomènes agissent sur la conversion des précurseurs et sur la construction du dépôt en soustrayant (endothermicité) ou en ajoutant (exothermicité) de l'énergie à la post-décharge. L'ensemble des méthodes employées pour appréhender tous ces phénomènes sont présentées dans cette section.

4.1 Analyse thermique des précurseurs : calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

4.1.1 Principe

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry – DSC) est une méthode qui permet de caractériser le comportement de composés face à un changement de température. Le traitement thermique peut provoquer par exemple une déshydratation, une évaporation, une décomposition thermique ou une combustion. L'intérêt de la méthode est de pouvoir visualiser ces réactions et de déterminer si elles sont endo ou exothermiques, c'est-à-dire si elles consomment ou produisent de la chaleur. Cette technique est capable, en théorie, d'estimer la quantité de chaleur nécessaire pour convertir les précurseurs. Le fonctionnement du dispositif expérimental est basé sur la détection des différences de flux de chaleur entre le composé à analyser et une référence.

4.1.2 Protocole expérimental

L'appareil DSC utilisé est de la marque SETARAM Instrumentation (DSC131 EVO). Les creusets sont en aluminium (120 µL) et sont fermés à l'aide d'un couvercle perforé au centre. La référence utilisée est de l'air et correspond donc à un creuset vide fermé par un opercule percé. Une masse d'environ 50 mg est déposée dans le creuset (cette quantité peut varier légèrement en fonction de la nature des composés étudiés). Les solutions sont préalablement évaporées sur une plaque chauffante avant d'être testées. Le profil de température employé est programmé sur le logiciel (Calisto Data Acquisition) comme suit :

- Une montée de 25 à 450 °C à une vitesse de 10 °C/min,
- Un plateau de 1 min à 450 °C,
- Une descente de 450 à 25 °C à une vitesse de 10 °C/min.

Pour information, la température maximale pouvant être atteinte par l'équipement est 450 °C, soit inférieure à priori à celle nécessaire à la décomposition totale des nitrates. Les thermogrammes sont traités sur un logiciel d'analyse (Calisto Processing) et retracés sous Excel.

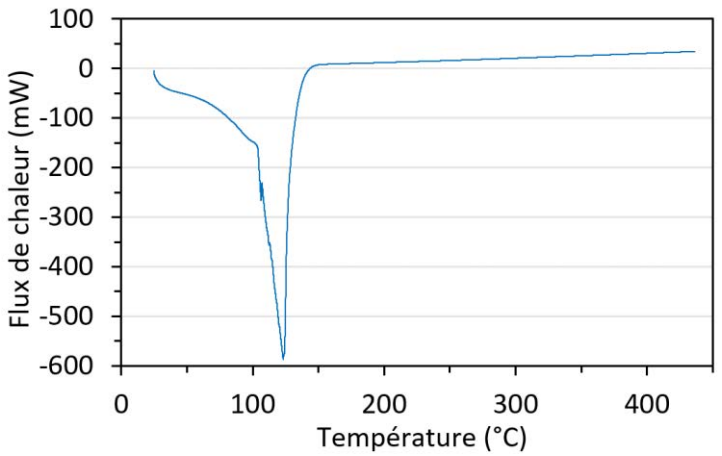


Figure 2-12 : Thermogramme DSC de l'eau (masse initiale = 51,3 mg, masse finale : 0 mg)

La Figure 2-12 illustre un exemple de thermogramme DSC obtenu pour de l'eau. Le graphique montre le changement de phase de l'eau (liquide → vapeur) pour une température supérieure à 100 °C. Il met également en évidence le fait que cette réaction requiert un apport d'énergie (flux de chaleur négatif).

4.2 Évaluation de la limite de solubilité des précurseurs en solution (concentration limite)

La limite de solubilité des précurseurs utilisés dans les solvants purs a été évaluée pour confirmer les concentrations choisies et connaitre les risques de précipitation. Pour rappel, les précurseurs employés sont un mélange de nitrates de zirconium et d'yttrium et les solvants sont de l'eau déionisée et de l'éthanol.

Les résultats ont été obtenus en employant le matériel suivant :

- Une burette graduée remplie du solvant à tester,
- Un bécher contenant 1 g de précurseurs (poudre au préalable broyée pour faciliter sa dissolution) et un barreau aimanté,
- Une plaque d'agitation magnétique (faisant également office de plaque chauffante).

Un volume de 1 mL est ajouté toutes les minutes, puis quand les cristaux commencent à se dissoudre, le temps d'attente est augmenté à 5 min. Lorsque la totalité de la poudre est dissoute et que la solution est claire, l'expérience est arrêtée et le volume noté. La limite de solubilité est exprimée en mg/mL. Les mesures sont effectuées à température ambiante et à 40 °C pour observer l'impact de la température. Chaque expérience est répétée deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

4.3 Évaluation de la vitesse d'évaporation des solutions

Pour certaines solutions, la vitesse d'évaporation a été estimée pour prévenir les risques de colmatage. Un volume de 20 mL de solution est versé dans un bécher. La plaque chauffante est réglée sur 230 °C afin d'atteindre une température proche de 100 °C dans le bécher. La température de la solution est mesurée à l'aide d'un thermocouple. L'expérience est considérée comme démarrée quand les premières bulles apparaissent. Le volume est ensuite relevé à un intervalle de 5 ou 10 minutes suivant le solvant employé (Figure 2-13 (a)). L'estimation du volume encore présent est faite visuellement. Un « étalonnage » a été préalablement effectué en remplissant le bécher millilitre par millilitre et en prenant des photos pour fixer la hauteur du liquide suivant son volume connu. Ces images servent alors de référence aux photos prises pendant l'expérience (Figure 2-13 (b) et (c)). Cette méthode n'est pas des plus précises, mais permet tout de même de donner un ordre de grandeur à la vitesse d'évaporation. L'expérience est arrêtée quand la solution montre des signes de précipitation. L'analyse est répétée deux fois pour chaque solution.

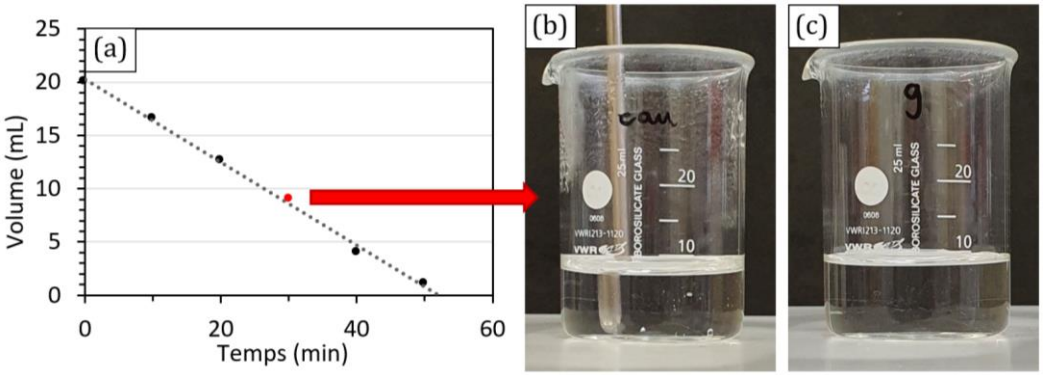


Figure 2-13 : Mesure de la vitesse d'évaporation de l'eau (a) graphique représentant le volume d'eau restant dans le bécher en fonction du temps (équation de la droite y = -0,39x + 20 → vitesse d'évaporation : 0,39 mL/min) ; (b) photographie du bécher à la 30e minute (température moyenne 90 °C) ; (c) photographie de référence (volume = 9 mL)

4.4 Composition de la solution : spectrométrie d'émission de plasma à couplage inductif

La spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP) est une méthode analytique permettant le dosage de composés présents dans une solution. Le plasma d'argon est utilisé pour vaporiser la solution et exciter les éléments présents [173]. L'ICP est ensuite connectée à un système de détection tel que :

- Un spectromètre de masse (MS) où les ions et éléments sont séparés selon leur rapport masse sur charge,
- Un spectromètre OES où les éléments sont séparés selon leur spectre d'émission.

Les analyses ICP-OES ont été réalisées par l'ONERA afin d'évaluer le ratio Zr/Y de la solution afin de le comparer :

- Aux quantités de réactifs ajoutées pour faire la solution afin de s'assurer que les hypothèses posées étaient correctes (degré d'hydratation des précurseurs nitrates influant sur la masse molaire utilisée pour les calculs),
- Au ratio Zr/Y calculé dans un dépôt (voir partie sur la Caractérisation des dépôts produits) pour vérifier si le ratio de la solution se maintient dans la couche.

4.5 Mesure de la viscosité : rhéomètre-viscosimètre

4.5.1 Principe

La viscosité d'un fluide se mesure à l'aide d'un rhéomètre-viscosimètre. La viscosité est définie comme une résistance à l'écoulement. Selon la loi de Newton, la contrainte est proportionnelle au gradient de cisaillement à une température et à une pression données. De ce fait, la valeur de la viscosité est constante par rapport au gradient de cisaillement [174]. L'équation de la viscosité dynamique pour un fluide newtonien est la suivante :

$$\eta = \frac{\tau}{\varepsilon/t} \text{ (Pa. s)} \tag{2-2}$$

Avec η : viscosité dynamique (Pa.s) ; τ : contrainte de cisaillement (Pa) ; ε/t : gradient de cisaillement (s^{-1})

Un rhéomètre permet de mesurer la contrainte et le gradient de cisaillement et ainsi remonter à la valeur de la viscosité. Les solutions produites sont supposées présenter un comportement newtonien et des valeurs de viscosité assez basses (< 10 mPa.s). Elles sont en effet à base d'eau ou d'éthanol avec des concentrations faibles de précurseurs. La Figure 2-14 illustre les résultats obtenus pour de l'eau déionisée. L'allure des deux graphiques confirme le comportement newtonien de l'eau.

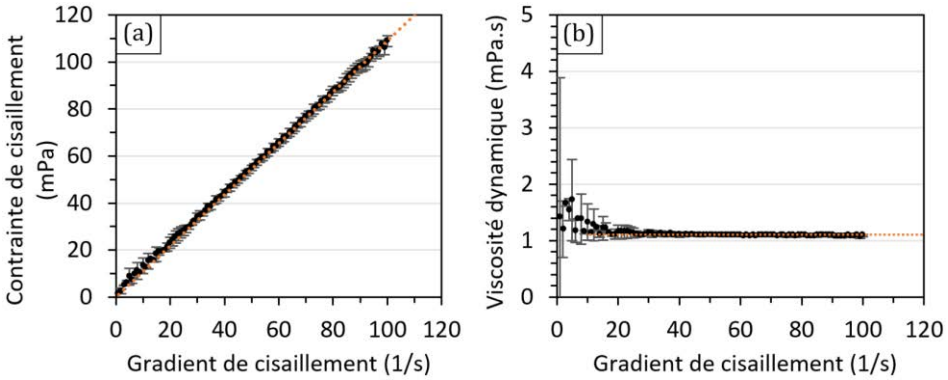


Figure 2-14 : Résultats obtenus pour de l'eau (a) contrainte de cisaillement en fonction du gradient de cisaillement (relation linéaire y = 1,1x) et (b) viscosité dynamique en fonction du gradient de cisaillement (valeur de la viscosité constante y = 1,1 mPa.s)

Le fluide à analyser est injecté dans une pièce fixe (stator) et une seconde pièce rotative (rotor) vient cisailler le fluide. Dans le cas de fluides à faible viscosité, le dispositif expérimental est composé de deux cylindres coaxiaux (géométrie de Couette) à deux espacements. Cette géométrie présente l'avantage de ne pas nécessiter un grand volume de solution (environ 5 mL par mesure). Le gradient de cisaillement dépend de l'espace entre les deux cylindres et de la vitesse de rotation. L'analyse est effectuée en fixant la vitesse de rotation et en évaluant la force requise (c'est-à-dire la contrainte de cisaillement) pour maintenir cette vitesse [174–176].

4.5.2 Protocole expérimental

Les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre rotatif de la marque Anton Paar (Modular Compact Rheometer MCR 302) à température ambiante (20 °C). L'appareil est équipé d'un système de mesure composé de cylindres concentriques à deux espacements (C-DG26.7) et connecté à un logiciel d'analyse (Anton Paar Rheo Compass). Le protocole de mesure correspond à une augmentation linéaire du gradient de cisaillement de 1 à 100 s^{-1}. Chaque mesure est répétée deux fois pour confirmer les résultats.

4.6 Mesure de la tension de surface : analyse d'une goutte pendante

4.6.1 Principe

La notion de tension de surface correspond aux forces associées aux particules à l'interface entre deux fluides. Les particules d'un même fluide ont tendance à s'attirer les unes les autres plus ou moins fortement. La force d'attraction qui existe au sein du fluide s'oppose donc à sa rupture au niveau de l'interface : cela équivaut à la tension de surface ou tension superficielle [177,178]. Ainsi, plus la tension de surface est élevée, plus il est difficile de fragmenter le fluide. Cette propriété est donc importante quand il est question d'atomiser un liquide au moyen d'un gaz. Elle est dépendante de la pression et de la température. La tension de surface a pour équation :

$$\sigma = \frac{F}{l} \tag{2-3}$$

Avec σ : tension de surface (mN/m) ; F : force appliquée (mN) ; l : longueur sur laquelle la force agit (m)

Il est possible d'évaluer la tension de surface d'un fluide avec l'air par l'étude d'une goutte pendante [179–181]. Un appareil tel qu'un analyseur de forme de goutte peut être utilisé (DSA25, Krüss Scientific). Un schéma est présenté en Figure 2-15 (a).

Le dispositif expérimental se compose :

- D'un pousse-seringue contrôlé par un logiciel (Advance, Krüss Scientific),
- D'une seringue de 1 mL équipée d'un embout (Luer LS21S, $Ø_{ext}$ = 0,81 mm et $Ø_{int}$ = 0,51 mm),
- D'une caméra (module CM4210, IDS) dont l'image est visible en temps réel sur le logiciel,
- D'une source de lumière placée à l'arrière pour éclairer la goutte.

La méthode de la goutte pendante consiste à analyser la forme d'une goutte à la pointe d'une aiguille (Figure 2-15 (b)).

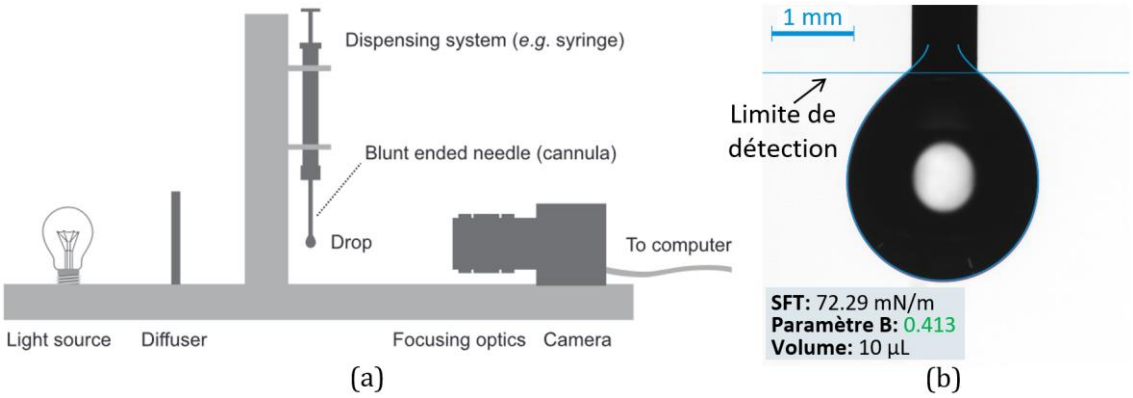


Figure 2-15 : (a) Schéma du dispositif expérimental de mesure de la tension de surface par la méthode de la goutte pendante [181] et (b) exemple de mesure effectuée sur une goutte d'eau (SFT : tension de surface)
(a : reproduite avec l'autorisation de Elsevier)

Pour remonter jusqu'à la tension de surface, le logiciel d'analyse résout l'équation de Young-Laplace (équation (2-4)). Le paramètre B indique si l'analyse de la goutte pendante est correcte. Pour que la détermination soit précise, sa valeur doit être comprise entre 0,4 et 0,6. Le coefficient B dépend des propriétés du liquide analysé, mais aussi du diamètre de l'embout de la seringue et du positionnement de la ligne fixant la limite de détection.

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \Delta P_0 \pm \Delta\rho g z \qquad (2\text{-}4)$$

Avec ΔP : différence de pression à l'interface (Pa) ; σ : tension de surface (N/m) ; R_1 et R_2 : rayons de courbure (m) ; ΔP_0 : différence de pression pour z=0 (Pa) ; $\Delta\rho$: différence de densité ($kg.m^{-3}$) ; g : constante gravitationnelle ($m.s^{-2}$) ; z : distance arbitraire de référence (m)

4.6.2 Protocole expérimental

Les mesures ont été réalisées à température ambiante (20 °C) en programmant le pousse-seringue sur un volume de goutte de 10 µL pour une vitesse de 1 µL/s. Le logiciel analyse les photographies acquises sur un intervalle de temps de 6 s (50 images/s, soit 300 images par goutte). La ligne de limite de détection est placée manuellement au niveau de l'extrémité de la pointe de l'aiguille. La tension de surface est calculée en moyennant les résultats obtenus sur quatre gouttes.

4.7 Mesure de la mouillabilité : analyse de l'angle de contact

4.7.1 Principe

L'angle de contact entre un liquide et une surface solide décrit la mouillabilité du solide par le liquide. Selon la loi de Young, l'angle de contact dépend des tensions de surface entre les interfaces liquide/gaz et liquide/solide, comme cela est illustré dans la Figure 2-16 (a) [182,183].

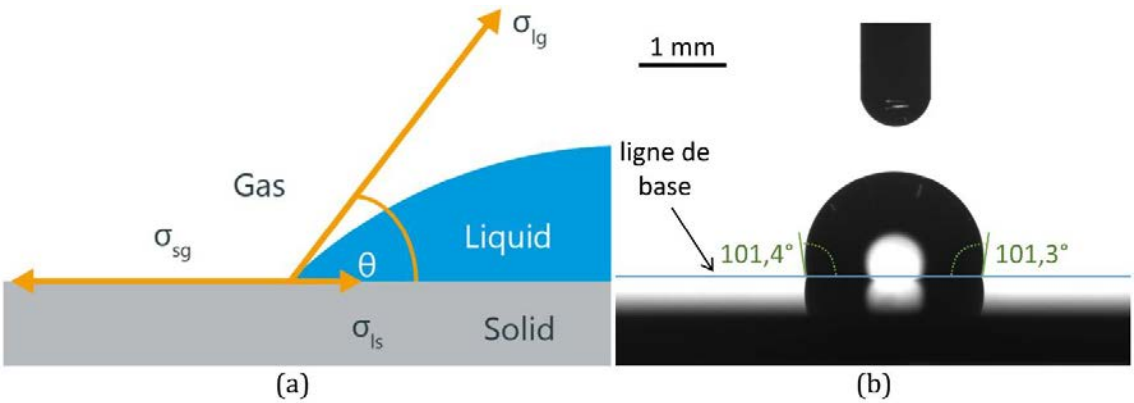


Figure 2-16 : (a) Schéma représentant les forces prises en compte dans la mesure d'un angle de contact [182] et (b) exemple d'une analyse sur une goutte d'eau déposée sur de l'inox

Il est possible de recourir à cette technique pour comparer la mouillabilité de différents matériaux par rapport à un même liquide (de l'eau par exemple). Si l'angle de contact est inférieur à 45 °, le matériau a une bonne mouillabilité (hydrophile). Si l'angle de contact est supérieur à 45 °, le matériau n'a pas une très bonne mouillabilité (hydrophobe). Cela dépend des propriétés du matériau et des liaisons chimiques présentes à sa surface. Un exemple d'analyse est présenté en Figure 2-16 (b). Cette méthode peut également être utilisée pour comparer le comportement de différentes solutions par rapport à un même solide.

4.7.2 Protocole expérimental

La mesure est réalisée avec le même analyseur de forme de goutte que pour la tension de surface. La méthode utilisée est celle de la goutte posée. Un volume de 3 µL est déposé à une vitesse de 2,7 µL/s sur un substrat en inox. La ligne de base est détectée automatiquement et le modèle de résolution utilisé est celui de la tangente, en supposant une gouttelette en forme d'ellipse. Ce modèle est adapté à des angles compris entre 10 et 100 ° pour des gouttelettes pouvant être légèrement asymétriques [184]. Pour une solution donnée, la valeur moyenne de l'angle de contact est calculée sur 4 gouttes. Toutes les mesures ont été effectuées à une température de 20 °C.

4.8 Visualisation et étude du profil d'injection : ombroscopie

La fracturation des gouttelettes de solution par l'injecteur dans la post-décharge peut être appréhendée par ombroscopie. Le dispositif expérimental (présenté dans la Figure 2-17) est similaire à celui utilisé par un analyseur de forme de goutte. Le principe repose en effet sur l'observation à haute résolution de gouttes éclairées par l'arrière.

Une caméra (Hisense Zyla, Dantec Dynamics) dotée d'un capteur CMOS (Complementary Metal Oxide Semi-Conductor) et équipée d'un objectif gros plan (AF Micro-Nikkor 60 mm f/2.8D, Nikon) capture les photographies du spray de gouttelettes. Les images sont transmises directement au logiciel de traitement (DynamicStudio, Dantec Dynamics) qui est capable de distinguer les objets d'intérêt de l'arrière-plan et d'en définir leur taille. En ombroscopie, la source de lumière se compose d'un laser à doubles impulsions, ce qui permet de prendre deux images consécutives à un intervalle connu. Cette spécificité rend possible le calcul de la vitesse des éléments par analyse d'image. La fréquence d'images est de 15 Hz. L'acquisition est fixée à 100 images par test (environ 6 s d'enregistrement).

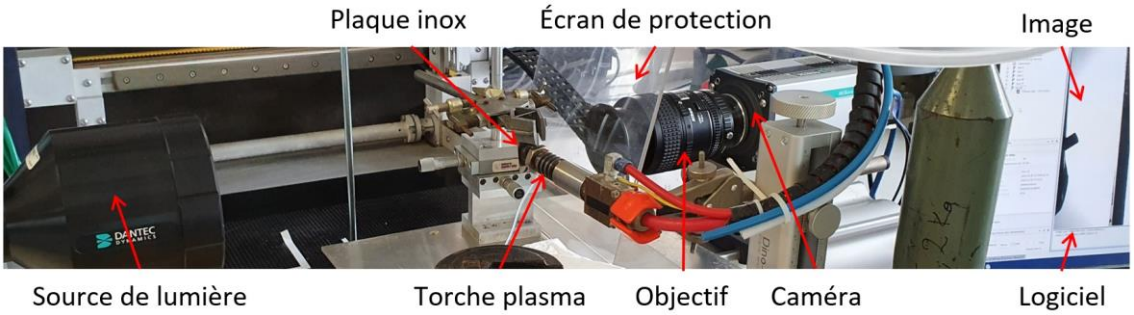


Figure 2-17 : Photographie annotée du dispositif expérimental utilisé en ombroscopie

Les images d'ombroscopie ont été prises par Dantec Dynamics et ont été analysées à l'aide du logiciel mis à notre disposition par l'entreprise. Les données ont ensuite été retraitées sur Excel. Ces mesures ont permis de visualiser le spray provenant de l'injecteur, d'estimer le diamètre équivalent moyen et la vitesse des gouttelettes formées pour différentes conditions opératoires. Comme le montre la Figure 2-18, les images recueillies ont une haute résolution. L'allure du spray peut être observée en superposant les 100 analyses sur une seule image.

Figure 2-18 : Exemple d'image obtenue par ombroscopie et traitement des données

Pour visualiser le spray dans une disposition proche des conditions expérimentales, une plaque en inox a été placée à une distance de 4 mm environ avec l'extrémité de la buse. Concernant les conditions opératoires, les débits de gaz plasmagène (air) et de solution ont été fixés à 33 L/min et 600 µL/min respectivement. La nature de la solution a varié en fonction de l'analyse.

5 Caractérisation des dépôts produits par plasma à la pression atmosphérique

Pour comprendre l'influence des paramètres opératoires et ainsi faire progresser le développement de ce procédé de dépôt local, il est crucial de s'intéresser aux caractéristiques des dépôts produits. Ces derniers doivent être systématiquement analysés pour estimer leur composition et de cette façon garantir la conversion des précurseurs nitrates en oxydes. Il est important pour cela d'avoir à disposition une technique d'analyse simple et rapide à mettre en œuvre qui puisse être répétée à maintes reprises. Quand leur composition est maitrisée, leur structure cristalline ainsi que leur morphologie (type, épaisseur, porosité) doivent être évaluées. Cet aspect structurel est en effet primordial pour s'assurer de la qualité, de l'efficacité et de la durée de vie de la couche céramique déposée.

5.1 Composition des dépôts : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode qui permet de déterminer les groupements chimiques présents dans un échantillon d'après le spectre d'absorption infrarouge (IR) généré. Les bandes correspondent aux transitions de niveaux d'énergie (vibrations moléculaires) de certaines liaisons après absorption d'énergie. Le phénomène d'absorption pour chaque liaison a lieu à une fréquence (ou nombre d'onde exprimé en cm^{-1}) donnée et est lié au changement du moment dipolaire. Il existe plusieurs modes de vibration possibles :

- Vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques (stretching) notées ν_s et ν_{as} respectivement,
- Vibrations de déformation d'angle,
    - Dans le plan : cisaillement δ (scissoring) et bascule ρ (rocking),
    - Hors du plan : balancement ω (wagging) et torsion τ (twisting).

Le spectre décrivant une fréquence, la hauteur des pics est reliée à leur proportion dans l'échantillon : la technique peut donc être quantitative. C'est pourquoi cette technique a été employée pour évaluer la composition chimique des dépôts produits.

Le spectromètre utilisé dans cette étude (Spectromètre FTIR Série Cary 600, Agilent Technologies) est constitué des éléments suivants (illustrés par la Figure 2-19) :

- Une source IR : Source IR moyen (MIR),
- Un séparateur de faisceau (KBr) qui divise le faisceau en deux vers des miroirs (fixe et mobile) puis les recombine en un seul faisceau générant des interférences (interféromètre),
- Un accessoire d'échantillonnage (GladiATR™, PIKE Technologies) type Réflectance totale atténuée (ATR) qui dirige le faisceau IR vers l'échantillon à analyser à l'aide d'un cristal (diamant monolithique) puis le renvoie vers le détecteur,
- Un détecteur (DLaTGS refroidi),
- Un laser employé comme fréquence de référence,
- Un logiciel (Resolutions Pro, Agilent Technologies) permettant de convertir le signal détecté en un spectre par application de la transformée de Fourier.

Si la molécule ne peut pas absorber l'énergie infrarouge, elle la transmet. Le spectre peut donc être obtenu en mode absorbance ou transmittance. La gamme d'IR examinée peut varier en fonction de la nature des composants pour chaque élément du spectromètre. Dans le cas de l'appareil utilisé dans ce travail de recherche, l'intervalle d'étude est 400 – 4000 cm^{-1} et la résolution est de 0,1 cm^{-1} en mode « absorbance ». Un « background » est effectué avant chaque série de mesure de manière à s'affranchir du bruit de l'appareil et de son environnement.

De façon pratique, une petite quantité de poudre (quelques mg) est grattée de l'échantillon à analyser jusqu'à atteindre le substrat. Elle est ensuite mise en contact avec le cristal de l'ATR en étant compressée à l'aide d'une plaque de verre et par la pression appliquée par la vis sans fin de l'ATR. Chaque échantillon est évalué à plusieurs endroits pour s'assurer de la reproductibilité de la mesure.

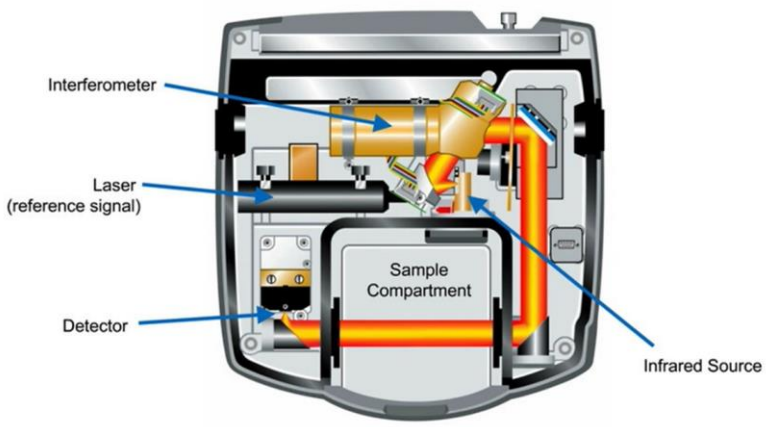


Figure 2-19 : Représentation schématique des composants d'un spectromètre FTIR [185]

La stratégie pour évaluer la conversion par FTIR est de comparer les intensités entre une bande qui apparait ou qui disparait au fil du temps lors de la transformation des précurseurs nitrates en oxydes et une bande fixe. Le pic situé à 400 cm^{-1} correspondant à la liaison **Zr–O** a l'avantage d'être présent à la fois dans les précurseurs et dans les oxydes ($ZrO(NO_3)_2$ et [$ZrO_2 \bullet Y_2O_3$]). Si la proportion d'yttrium avait été plus importante dans le mélange et si la bande Y–O (400 – 450 cm^{-1}) était plus éloignée de celle de Zr–O, il aurait été possible de l'utiliser [186]. En effet, l'augmentation de son intensité aurait permis de suivre l'oxydation des précurseurs. La bande associée au groupement nitrate (NO_3^-) située entre 1250 et 1300 cm^{-1} a de ce fait été préférée puisque son intensité doit diminuer avec la décomposition des précurseurs. Les spectres IR pour les oxydes et les nitrates sont donnés en Figure 2-20. Il apparait ainsi possible d'estimer le taux de nitrates restant à l'aide de cette technique [168]. L'attribution des différents pics sera discutée plus rigoureusement dans le chapitre suivant.

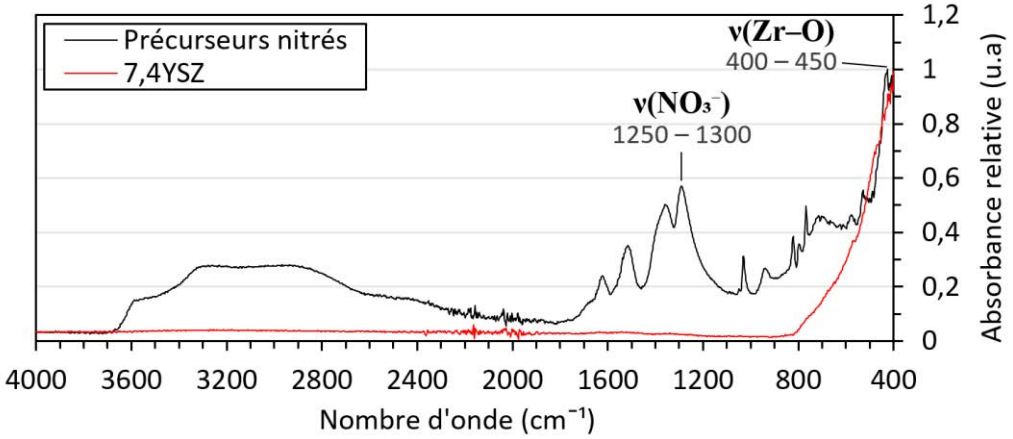


Figure 2-20 : Spectres FTIR obtenus pour les précurseurs nitrates et une poudre commerciale de YSZ

L'intensité du pic attribué à la liaison N–O par rapport à celui de la liaison Zr–O dépend de la quantité massique de nitrates dans l'échantillon. En réalisant différents ratios de précurseurs avec une poudre de YSZ commerciale, il est possible d'établir une gamme étalon. Plusieurs mélanges de poudres ont donc été réalisés selon les proportions présentées dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4 : Mélanges de poudres produits pour la gamme étalon FTIR

% mass. Précurseurs	% mass. YSZ
0	100
10	90
25	75
50	50
75	25
100	0

Le pourcentage d'intensité des précurseurs est calculé selon la formule suivante :

$$\% \, I_{nitrates} = \frac{I_{nitrates}}{I_{nitrates} + I_{YSZ}} \tag{2-5}$$

Avec $I_{nitrates}$: intensité du pic entre 1250 – 1300 cm^{-1} et I_{YSZ} : intensité du pic entre 400 – 450 cm^{-1}

La courbe d'étalonnage est présentée dans la Figure 2-21. Cette relation linéaire entre le ratio d'intensité du pic attribué aux nitrates et le pourcentage massique de nitrates présents dans l'échantillon permet pour chaque dépôt produit de connaitre la proportion de nitrates restants. En évaluant la masse de matière déposée sur le substrat et en comparant au bilan matière, il serait en théorie possible de remonter au taux de conversion en pourcentage molaire. La masse déposée est obtenue par pesée de l'échantillon avant et après dépôt.

Il est tout de même important de rappeler que la gamme étalon est obtenue avec des mélanges de nitrates (hexahydratés) et de zircone commerciale. Cependant, comme cela a été expliqué dans la partie SPPS – Chapitre 1, le processus de décomposition est progressif et se déroule en plusieurs étapes. De ce fait, en fonction de la température de la réaction, il n'est pas possible de connaitre exactement la composition dans le dépôt. Le « pourcentage de nitrates restant » peut englober potentiellement d'autres espèces (composés moins hydratés ou intermédiaires). Ce pourcentage ne permet donc pas de remonter à une valeur de conversion précise (le choix des masses molaires étant critique). Ce taux a plutôt vocation à servir d'outil de comparaison pour les différentes expériences.

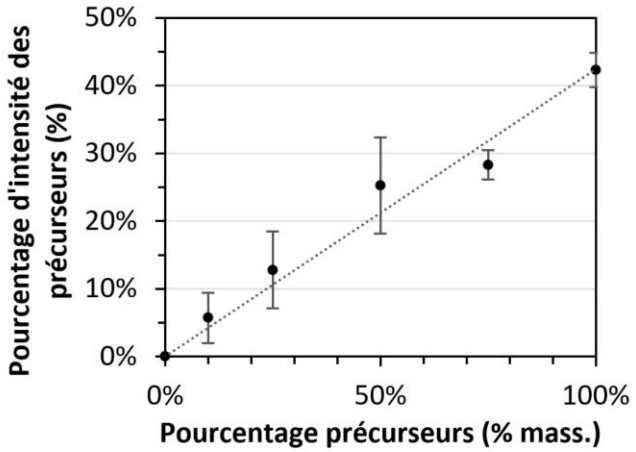


Figure 2-21 : Courbe d'étalonnage reliant le pourcentage d'intensité du pic attribué aux nitrates au pourcentage massique de précurseurs dans l'échantillon ($y = 0,42x$, $R^2 = 0,99$)

5.2 Composition et structures cristallines des dépôts : diffraction des rayons X (DRX)

La stabilité de la structure cristalline de la zircone yttriée en lien à des changements de température est déterminante pour la barrière thermique. Pour rappel, un ratio d'yttrine (Y_2O_3) compris entre 7 et 8 % mass. permet le maintien de la maille dans une structure tétragonale métastable. Vérifier la structure cristalline de la couche déposée par plasma constitue donc un point essentiel.

5.2.1 Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée dans le cas de matériaux cristallisés pour connaitre leur composition et dans quels agencements se trouvent les mailles. Comme illustré par la Figure 2-22, les rayons X incidents générés par une source rentrent en contact avec l'échantillon et sont diffractés en direction du détecteur. En balayant l'échantillon avec différents angles 2θ, il est possible de distinguer une multitude de rayons diffractés. Chaque composé et chacune de ses phases cristallines ont des diffractogrammes caractéristiques, ce qui permet de les identifier [187].

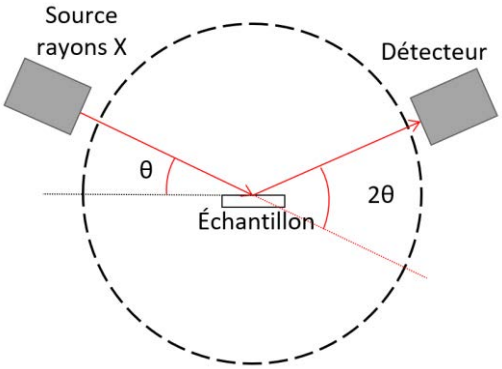


Figure 2-22 : Principe de la diffraction des rayons X

5.2.2 Protocole expérimental

Le diffractomètre utilisé dans cette étude (PANalytical XPERT Pro, Malvern) possède les composants suivants :

- Source : tube en cuivre (valeurs de fonctionnement du générateur : 45 kV et 40 mA),
- Support d'échantillon : platine rotative placée en mode réflexion,
- Détecteur (PIXcel).

Les diffractogrammes ont été produits dans les conditions résumées dans le Tableau 2-5. Les pics sont ensuite attribués en utilisant le logiciel Highscore et les diffractogrammes sont retracés dans Excel. Un exemple de spectre correspondant à une pastille commerciale de YSZ est présenté en Figure 2-23.

Tableau 2-5 : Paramètres d'analyse DRX

Angle $2\theta_{min}$	20
Angle $2\theta_{max}$	80
Pas	0,013
Vitesse (°/s)	0,042
Temps total (min)	25

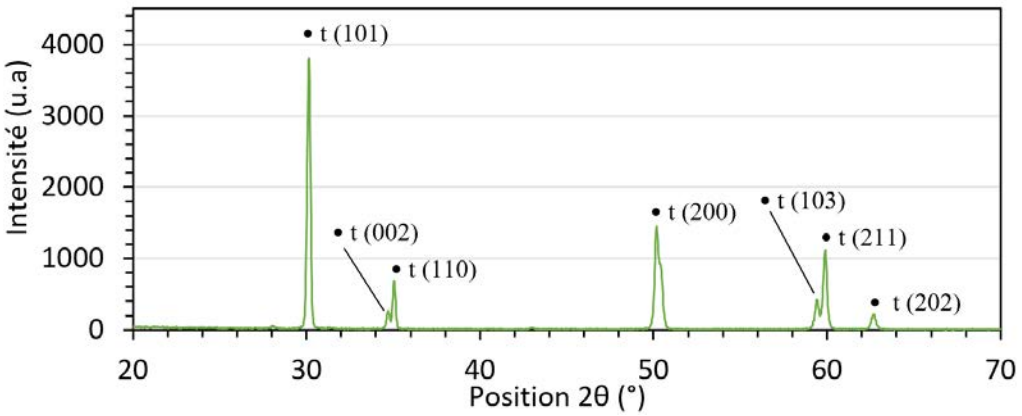


Figure 2-23 : Exemple de diffractogramme d'une pastille de zircone yttriée commerciale (t : tétragonale)

5.2.3 Protocole de l'étape de recuit

Une partie des dépôts a été analysée avant et après une étape de recuit à 1100 °C pour vérifier l'impact d'un tel traitement sur la structure cristalline. Le recuit est réalisé dans un four tubulaire à l'air ambiant (Pyrox Thermique Matériaux) selon le profil suivant :

- Montée de 25 à 1100 °C à une vitesse de 200 °C/min,
- Plateau de 1 h à 1100 °C,
- Descente de 1100 à 25 °C à une vitesse de 200 °C/min.

5.3 Observation des morphologies : microscopie

5.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Il est important de caractériser la morphologie de la couche céramique car elle influence ses propriétés et sa durée de vie. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet d'observer un échantillon à haute résolution. Cette technique peut être employée pour analyser la surface ou la coupe transverse/longitudinale d'un dépôt. Comparée à la microscopie optique, la microscopie électronique utilise un faisceau d'électrons accélérés comme source lumineuse plutôt que de la lumière et fonctionne sous vide (10^{-3} – 110 Pa). Les principaux avantages de la MEB par rapport à la microscopie optique sont sa résolution (échelle du nanomètre) et sa profondeur de champ qui permettent d'observer des objets ayant du relief tout en gardant une image nette. Le matériau étudié doit cependant avoir une conductivité électrique suffisante pour pouvoir évacuer les électrons. Si le matériau n'est pas conducteur (comme c'est le cas des céramiques), il est nécessaire de métalliser la surface avec un dépôt couche mince d'or ou de platine (Sputter coater 108 sous argon, Cressington).

5.3.1.a Principe

Le principe de la méthode repose sur l'interaction entre l'échantillon et des électrons focalisés par des lentilles, ce qui entraîne plusieurs types de réponses à la surface (illustrées dans la Figure 2-24). Les réponses principales générées et en général détectées sont :

- Des électrons secondaires (SE) qui restent relativement à la surface (faible énergie) : procurent des informations sur la topographie,
- Des électrons rétrodiffusés (BSE) qui pénètrent plus en profondeur (forte énergie) : informent sur la composition,
- Des photons (rayons X) qui peuvent être utilisés en spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour évaluer la composition élémentaire du dépôt (appareillage souvent couplé au dispositif expérimental de la MEB).

Grâce à ces informations collectées, le logiciel est capable de recréer l'image.

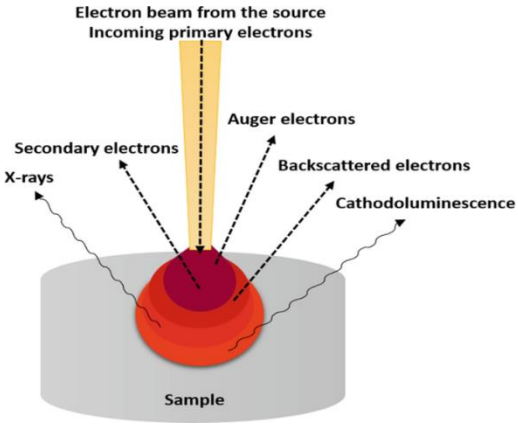


Figure 2-24 : Schéma représentant les différents types de réponses produites au contact entre l'échantillon et le faisceau d'électrons incidents en MEB [188]
(reproduite avec l'autorisation de Springer Nature)

5.3.1.b Protocole expérimental

Les images de surface ont été réalisées à l'aide d'un appareil MEB Quattro S (Thermo Fisher Scientific) dans les conditions suivantes :

- Mode : SE
- Distance de travail : 8 mm
- Courant : 52 pA
- Tension : 10 kV

Les images de coupe ont été réalisées par l'ONERA soit sur un appareil MEB TESCAN MIRA3 (TESCAN), soit sur le MERLIN (Zeiss) avec les paramètres suivants :

- Mode : BSE
- Distance de travail : 10–14 mm
- Courant : 1–5 nA
- Tension : 10–15 kV

Les échantillons analysés en coupe nécessitent un traitement particulier pour pouvoir être observés. Ils doivent être préalablement enrobés, coupés et polis. En général, ces derniers ont été préparés au laboratoire 2PM avant d'être envoyés à l'ONERA.

Les échantillons sont enrobés dans une résine époxy selon un mélange 83 % de résine Araldite, 17 % de durcisseur (produits achetés chez ESCIL) et sont séchés à l'air ambiant pendant 36 – 48 h. Ils sont ensuite coupés à l'aide d'une scie circulaire.
Ils sont ensuite polis à l'aide d'une polisseuse manuelle (Struers Planopol, vitesse de rotation 300 rpm). Ils sont d'abord prépolis au moyen de papiers abrasifs de carbure de silicium SiC à différentes granulométries ce qui permet d'enlever les plus grosses rayures :

- P320 pendant 5 min,
- P1200 pendant 5 min,
- P4000 pendant 5 min.

Le polissage est ensuite affiné pour obtenir un rendu poli miroir grâce à des suspensions abrasives composées de différentes tailles de particules (vitesse de rotation 300 rpm) :

- Suspensions diamantées 6 µm pendant 15 min,
- Suspensions diamantées 3 µm pendant 5 min,
- Suspensions diamantées 1/4 µm pendant 5 min.

Ces suspensions sont utilisées avec un lubrifiant sur des disques en feutre adaptés à la taille de particules employées. Les échantillons enrobés sont lavés avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 5 min entre chaque étape de polissage.

5.3.2 Microscopie optique

La microscopie optique classique a également été utilisée. Les images obtenues sont de moins bonne résolution, mais donnent un aperçu de la morphologie du dépôt (surface ou coupe). Elle permet également d'évaluer son épaisseur et son état de surface de façon rapide. Le dispositif expérimental se compose d'un microscope électronique portatif à grossissement élevé (Dino-Lite AM7515MT8A) connecté à un logiciel (DinoCapture 2.0). La source de lumière comporte huit LED (diodes électroluminescentes) dotées d'un filtre à infrarouge (longueurs d'onde supérieures à 650 nm). La lentille présente dans le microscope est fabriquée en verre avec un revêtement antireflet et permet un zoom compris entre 700 et 900×. Le capteur est de type CMOS avec une résolution de 5 Mégapixels (dimensions de l'image : 2592 × 1944 px) et un maximum de 30 images par seconde. Pour des images à plus faibles grossissements compris entre 10 et 140×, le modèle Dino-Lite AM7515MZTL présentant les mêmes caractéristiques a été utilisé.

La Figure 2-25 propose une comparaison d'une même zone d'un échantillon observée avec soit un microscope optique, soit par MEB. Pour des images à « champ large » comme celles présentées ci-après, le microscope optique utilisé parvient à un grossissement analogue à celui atteint en MEB. La résolution de l'image (a) est bien moindre, mais elle permet toutefois d'arriver à des mesures d'épaisseur équivalentes. Le microscope optique a donc été employé dans certains cas (tels que des essais de reproductibilité) à la place du MEB au vu de ses avantages et de sa rapidité d'exécution. Cette méthode offre en effet un gain de temps non négligeable au niveau de la préparation (l'échantillon ne doit pas être métallisé) ou de l'analyse en elle-même (étude à pression atmosphérique et appareil en libre-service). L'épaisseur a été mesurée sur au moins 15 points répartis uniformément sur une distance totale de 1 mm.

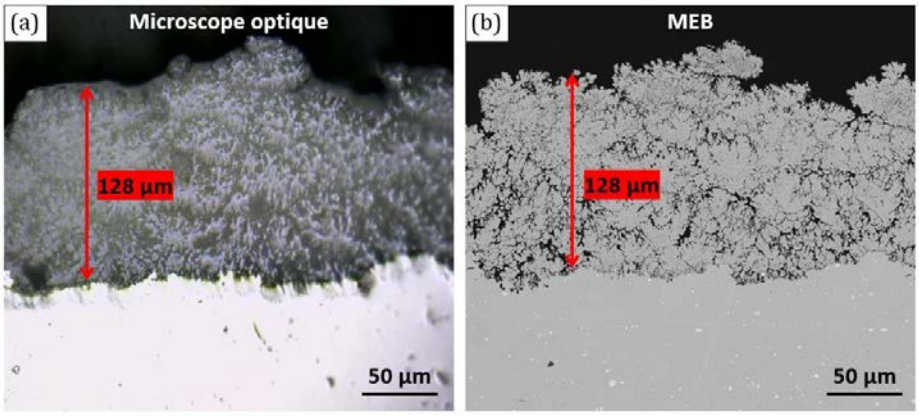


Figure 2-25 : Comparaison d'une même image (champ de 300 µm) obtenue avec un (a) microscope optique et (b) par MEB

5.4 Mesure de la porosité : porosimétrie

La porosité de la couche céramique constitue une caractéristique majeure puisqu'elle est intimement liée à la conductivité thermique du matériau. Il est donc important d'évaluer le pourcentage volumique de porosités. Les porosités sont classées en fonction de la taille des pores [189] :

- Micropores : diamètre des pores inférieur à 2 nm,
- Mésopores : diamètre des pores compris entre 2 – 50 nm,
- Macropores : diamètre des pores supérieur à 50 nm.

L'une des méthodes expérimentales de mesure des porosités ouvertes (pores connectés entre eux) est basée sur l'intrusion d'un liquide non mouillant tel que du mercure (toutefois toxique) en imposant une certaine pression. La quantité de liquide ayant pénétré dans le matériau et la pression appliquée renseignent sur le volume et la taille des pores [190,191]. Néanmoins, cette méthode est lente et difficile à mettre en œuvre.
Une autre technique (porosimétrie à l'eau) repose sur la différence de masse entre un échantillon sec puis mouillé à l'eau. La quantité d'eau ayant infiltré les pores après l'immersion de l'échantillon informe sur le pourcentage de porosités ouvertes et permet de remonter à une valeur de porosité [191,192]. La porosité d'une coupe peut également être estimée par analyse d'image (images MEB). Cette méthode est relativement pratique, car elle ne nécessite pas d'expériences ou d'équipement supplémentaires. C'est pourquoi l'analyse d'image est de nos jours l'une des approches les plus utilisées pour calculer la porosité de couches YSZ.

Dans le cadre de ce projet de recherche, la porosité a été évaluée par analyse d'image sur le logiciel libre de droits ImageJ selon le protocole suivant [193,194] :

1. L'image est convertie au format RVB (Rouge, Vert, Bleu ou RGB en anglais) pour pouvoir séparer les trois canaux. L'image MEB étant en nuances de gris, les trois images sont identiques, mais ce format est nécessaire pour les fonctions d'analyse utilisées. Cela permet également de répéter les étapes suivantes trois fois par image.
2. L'image à analyser est rognée à une zone ne contenant que le dépôt (le fond noir ou le substrat sont exclus).
3. Les niveaux de couleurs sont ajustés manuellement en déplaçant les deux curseurs de manière à ce que les zones rouges sur l'image coïncident avec les porosités. L'image est alors en noir et blanc. Les régions noires et blanches représentent respectivement les pores et le matériau.
4. Le ratio de pixels noirs/blancs (aire) est obtenu en affichant le récapitulatif des résultats de l'option « Analyze Particles ». Ce pourcentage correspond à la porosité estimée. Si des défauts particulièrement gros sont présents (bulles formées dans la résine par exemple) et sont visiblement englobés comme des porosités, il est possible de les écarter du calcul en jouant sur la taille maximale prise en compte.

Ces étapes sont synthétisées et illustrées dans la Figure 2-26. Comme énoncé plus haut, ce protocole est répété trois fois par image pour réduire l'erreur liée à l'opérateur et confirmer le résultat obtenu. Au moins cinq images MEB (champ compris entre 100 et 500 µm) distinctes sont traitées par échantillon. Concrètement, une porosité surfacique est évaluée, mais pour simplifier, elle est considérée comme équivalente à la porosité volumique.

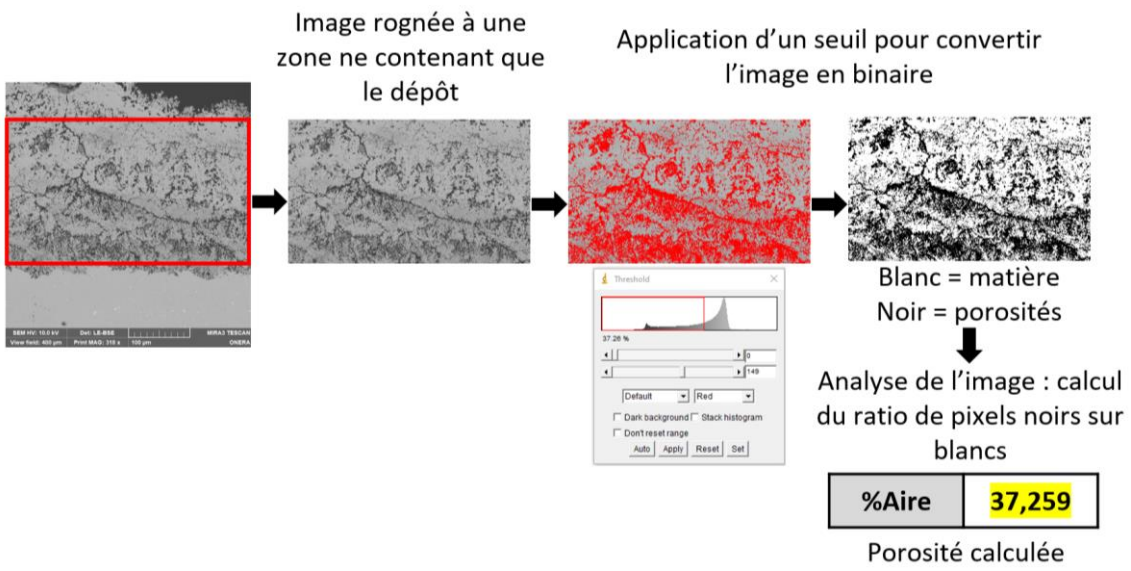


Figure 2-26 : Schéma expliquant la marche à suivre pour évaluer la porosité par analyse d'image

6 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de rappeler les principaux objectifs de ce projet et les moyens techniques mis en œuvre pour les atteindre. La technologie plasma atmosphérique basse puissance développée par AcXys a été retenue pour procéder au dépôt local de barrière thermique. La post-décharge d'AcXys, employée jusqu'à maintenant avec succès pour le traitement ou la fonctionnalisation de surface, n'avait jamais été employée pour produire un dépôt de zircone à partir de précurseurs en solution.

Les différentes solutions contenant la matière première des couches de zircone yttriée peuvent faire l'objet d'analyse par différentes méthodes pour caractériser leurs propriétés physiques en termes de mouillabilité, viscosité, tension de surface, solubilité et vitesse d'évaporation du solvant. La connaissance de ces propriétés est primordiale pour comprendre l'évolution de la solution dans la post-décharge : formation du spray au niveau de l'injecteur, devenir des gouttelettes, transfert de chaleur dans la post-décharge et impact des précurseurs sur le substrat pour former le dépôt.

Il a fallu également développer et tester une buse d'injection capable de produire un spray de qualité et reproductible au cœur de la post-décharge. Des moyens d'études et d'analyses de la post-décharge ont été déployés. Des méthodes de diagnostic en ligne (mesure de température, spectrométrie de masse, OES, ombroscopie) ont été employées au cours de ce projet afin d'appréhender la thermochimie de la décharge ainsi que la formation du spray de gouttelettes à l'origine du dépôt.

Des analyses ex situ sur les dépôts ont été associées à ces investigations. L'objectif était de contrôler la qualité et les caractéristiques des dépôt d'YSZ pour s'assurer que les critères attendus pour les barrières thermiques étaient respectés en termes de composition (FTIR, ICP-OES), structure cristalline (DRX), épaisseur, morphologie, porosité (MEB)… L'association des matériels et méthodes décrits dans ce chapitre a permis de mieux comprendre le mode opératoire de la post-décharge pour produire des dépôts de zircone yttriée. Le chapitre suivant présente l'étude menée sur la post-décharge pour mettre en évidence le mécanisme de formation des dépôts par conversion thermochimique des nitrates grâce au plasma basse puissance.

Chapitre 3 : Oxydation des précurseurs par le plasma basse puissance à pression atmosphérique

Table des matières

1 Introduction **93**
2 Mécanismes de décomposition des précurseurs **94**
2.1 Compréhension du processus de décomposition thermique 94
2.2 Validation de la décomposition thermique des précurseurs nitrates 95
2.3 Évaluation du flux de chaleur mis en jeu lors de la transformation 99
3 Caractérisation de la post-décharge **104**
3.1 Observation de la post-décharge 104
3.2 Caractérisation des espèces chimiques présentes dans la post décharge 106
3.3 Mesures de la température 110
4 Étude de l'impact des paramètres opératoires sur la post-décharge **115**
4.1 Fréquence 116
4.2 Nature et débit du gaz plasmagène 116
4.3 L'état des électrodes 118
5 Modélisation de la torche sous COMSOL Multiphysics® **125**
5.1 Description du modèle 2D axisymétrique pour la simulation en stationnaire 125
5.2 Résultats de l'étude stationnaire 130
5.3 Évolution du modèle 2D axisymétrique pour la simulation en transitoire 134
5.4 Résultats de l'étude transitoire 136
5.5 Conclusion sur la modélisation de la torche AcXys sous COMSOL Multiphysics® 139
6 Influence des paramètres sur l'oxydation des précurseurs et la masse déposée **140**
6.1 Choix des conditions initiales et des gammes de l'étude paramétrique 141
6.2 Impact des paramètres liés à la génération du plasma 142
6.3 Influence des paramètres liés au déplacement de la torche 145
6.4 Impact des paramètres liés à l'injection des précurseurs 148
6.5 Conclusion de l'étude paramétrique sur le choix des conditions opératoires 152
7 Conclusion **153**

1 Introduction

La technologie plasma à pression atmosphérique retenue dans le cadre de ce projet de recherche fonctionne à basse puissance et a été présentée dans le chapitre précédent. L'enjeu de ce nouveau procédé est de réaliser à basse température et à pression atmosphérique un dépôt céramique de type YSZ répondant aux contraintes imposées par une utilisation en chambre de combustion. Travailler dans ces conditions est primordial pour que le procédé soit capable d'effectuer un dépôt local dans un espace restreint et dans des zones difficiles d'accès. Cela constitue un défi car les conditions opératoires sont loin de celles des procédés utilisés actuellement. Avant de s'intéresser aux morphologies produites et de discuter de leur viabilité et stabilité en chambre de combustion, il est d'abord primordial de trouver les conditions opératoires qui permettent d'avoir la composition attendue dans le dépôt (7,4YSZ). Comme abordé dans le chapitre 1, cette conversion implique la transformation chimique des précurseurs nitrates en oxydes. Ces réactions d'oxydation peuvent être supportées par des processus chimiques (espèces oxydantes produites par le plasma comme dans le cas du LPPR) et thermiques (décomposition thermique des précurseurs comme en projection thermique de type SPPS). Un intérêt particulier devait donc être porté à ces deux aspects pour parvenir à un dépôt de YSZ. Les méthodes d'analyse présentées dans le chapitre 2 ont donc été utilisées dans cette étude afin de :

- Caractériser chimiquement et thermiquement la post-décharge plasma,
- Évaluer la composition des dépôts et les teneurs résiduelles en précurseurs.

Les connaissances ainsi acquises devaient permettre d'évaluer la faisabilité d'un tel dépôt par ce nouveau procédé et le cas échéant, de définir les conditions opératoires optimales.
En premier lieu, ce chapitre a pour but de présenter les mécanismes de décomposition des précurseurs et de caractériser la décharge plasma afin de poser les hypothèses de travail concernant la chimie et la thermique. La torche plasma est ensuite modélisée sous COMSOL Multiphysics® pour mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu et en particulier pour estimer les températures de la post-décharge. Enfin, les hypothèses formulées sont testées et validées lors d'une étude paramétrique focalisée sur l'oxydation des précurseurs et la masse déposée sur le substrat.

2 Mécanismes de décomposition des précurseurs

2.1 Compréhension du processus de décomposition thermique

La décomposition thermique des nitrates de zirconium et d'yttrium a été abordée dans la partie 3.2.3.b SPPS – Chapitre 1. Un apport d'énergie thermique suffisant peut amorcer ce processus et conduire à la conversion en oxydes de zirconium (ZrO_2) et d'yttrium (Y_2O_3). D'après la bibliographie, au-delà de 575 °C les nitrates de zirconium sont totalement convertis en oxyde sous flux d'azote [129,130]. Concernant les nitrates d'yttrium, la décomposition totale aurait lieu à partir de 600 °C [129,131]. Pour comprendre le phénomène de décomposition thermique, il est important de s'intéresser à la chimie atomistique des ions en jeu. Le zirconium et l'yttrium sont deux métaux de transition ayant pour configuration électronique :

- ^{40}Zr : $[^{36}Kr]\ 5s^2\ 4d^2$
- ^{39}Y : $[^{36}Kr]\ 5s^2\ 4d^1$

En général, le zirconium et l'yttrium se trouvent donc sous la forme de cations ayant quatre et trois charges positives respectivement. La décomposition thermique de l'ion nitrate NO_3^- se produit en général par la dissociation de la liaison N–O [195]. Cette liaison est la plus forte dans le cas de l'ion ionique où les trois liaisons sont considérées comme équivalentes (délocalisation du système π). Si l'ion est coordiné à un métal, et en particulier à un métal de transition, une des liaisons est affaiblie. Un phénomène de π-rétrodonation de l'orbitale π pleine du ligand vers l'orbitale d vide du métal a lieu, comme cela est illustré par la Figure 3-1.

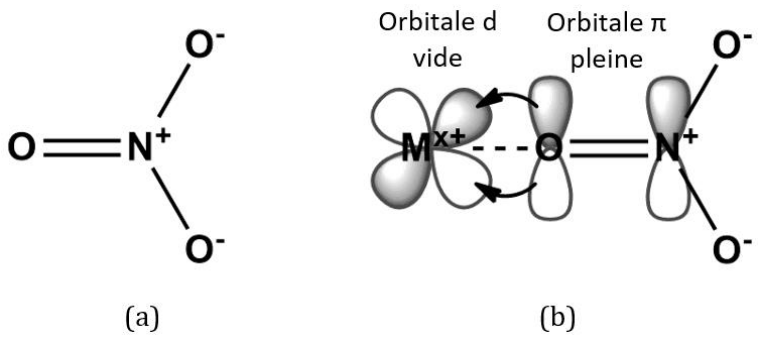


Figure 3-1 : Représentations moléculaires (a) ion nitrate ionique et (b) ion nitrate coordiné à un métal de transition

La polarisation de l'ion nitrate par le métal établit une sorte de covalence entre les deux ions, ce qui fragilise la liaison N–O. Ainsi, plus le métal est capable de partager son nuage électronique, plus la décomposition thermique de l'ion nitrate sera facile. Cette capacité est liée à la densité de charge de l'ion métallique selon la loi de Fajan [196]. Plus elle est élevée, plus la liaison N–O sera affaiblie.

Les densités de charge des ions zirconium et yttrium sont calculées dans le Tableau 3-1 selon la formule suivante [196] :

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{3 \times n \times e}{4 \times \pi \times r^3} \tag{3-1}$$

$\boldsymbol{\rho}$: densité de charge (C/mm³) ; n : charge effective de l'ion ; e : charge d'un électron ($1{,}60 \times 10^{-19}$ C) ; r : rayon ionique de l'ion (mm)

Tableau 3-1 : Calcul des densités de charge des ions zirconium et yttrium

Ion	Charge effective	Rayon ionique* ($\times 10^{-7}$, mm)	Densité de charge (C/mm³)
Zr^{4+}	4	0,86 [197]	240
Y^{3+}	3	1,040 [197]	102

* Nombre de coordination des ions : 6

L'ion Zr^{4+} a une densité de charge plus élevée que l'ion Y^{3+}, il polarisera donc plus facilement la liaison N–O de l'ion nitrate, facilitant la dissociation de cette liaison. Ces différences de densité de charge peuvent expliquer pourquoi la température de la décomposition thermique des nitrates d'yttrium est expérimentalement plus élevée que celle des nitrates de zirconium.

2.2 Validation de la décomposition thermique des précurseurs nitrates

Une première étude portant sur la décomposition thermique s'est appuyée sur la réalisation de recuits à différentes températures : 150, 300, 450 et 600 °C. Une quantité donnée ($m_{initiale}$ = 128 mg) d'un mélange de nitrates de zirconium et d'yttrium est déposée dans un support en alumine avant d'être placée dans un four tubulaire. Le four étant ouvert, la poudre se trouve à l'air ambiant (donc en présence d'oxygène) pendant toute la durée de l'expérience. Le mélange est produit de façon à avoir une composition égale à $ZrO(NO_3)_2$ + 8 % mol. $Y(NO_3)_3$, ce qui correspond à un ratio molaire d'oxydes de ZrO_2 + 8 % mol. $YO_{1,5}$ ou à un ratio massique de ZrO_2 + 7,4 % mass. Y_2O_3 (7,4YSZ). La poudre est moulue finement pour s'affranchir de gros cristaux de façon à la rendre la plus homogène possible. Le tableau d'avancement (Annexe 2) est établi en faisant l'hypothèse que les nitrates de zirconium sont hexahydratés, comme les nitrates d'yttrium. En considérant seulement les espèces solides formées et une conversion totale des réactifs, une masse de 128 mg de nitrates doit conduire à une masse finale d'oxydes de 46 mg.

Le mélange de nitrates est ainsi chauffé progressivement à 300 °C/h jusqu'à atteindre une température cible de 150, 300, 450 ou 600 °C puis il est laissé revenir à température ambiante. La poudre est pesée avant et après chaque recuit et les résultats sont résumés dans le Tableau 3-2.

Dès le recuit à 150 °C, une perte de masse de 27 ± 3 % est relevée. Cet écart peut être associé à la vaporisation de molécules d'eau faisant partie de la sphère d'hydratation des nitrates. En faisant l'approximation que le nombre de moles de nitrates reste constant, les nitrates passent supposément de hexa à bi ou monohydratés. Il semblerait que la décomposition thermique ait déjà commencé à 300 °C et soit quasi totale à 450 °C au vu des écarts de masse relevés. La poudre pèse 46,6 ± 0,2 mg à 600 °C, ce qui est en accord avec la valeur théorique obtenue par le tableau d'avancement. La réaction est bien totale pour une température égale à 600 °C. Ces mesures confirment qu'une transformation a bien lieu et que les nitrates de zirconium et d'yttrium ne sont pas stables à de hautes températures. Pour mieux comprendre les réactions en jeu, les poudres ont été analysées par FTIR.

Tableau 3-2 : Comparaison entre les masses avant et après recuit à différentes températures cibles

T_{cible} (°C)	Masse avant recuit (mg)	Masse après recuit (mg)	% de perte
150	128,8 ± 0,6	93,9 ± 4,7	27 ± 3 %
300	128,2 ± 0,1	54,8 ± 2,2	57 ± 2 %
450	128,2 ± 0,1	48,4 ± 0,6	62 ± 0,4 %
600	128,2 ± 0,3	46,6 ± 0,2	64 ± 0,2 %

Les spectres FTIR obtenus avant et après les différents recuits sont présentés avec les attributions des pics dans la Figure 3-2. Tous les spectres présentent des signaux caractéristiques, témoignant de plusieurs transformations. De façon simplifiée les bandes d'intérêt sont :

- La vibration d'élongation de la liaison Zr–O à 400 cm^{-1} (nitrates et oxydes),
- La vibration d'élongation de NO_3^- autour de 1250 – 1300 cm^{-1} (nitrates),
- O–H entre 2600 et 3600 cm^{-1} (molécules d'eau qui hydratent les nitrates).

La position des bandes sur le spectre informe sur la nature des liaisons entre le métal et l'ion nitrate. Si l'ion est sous forme ionique, ses liaisons sont identiques et donc l'ion NO_3^- est symétrique et plan. Il est caractérisé par trois bandes situées dans les gammes suivantes : 700 – 730, 800 – 830 et 1300 – 1390 cm^{-1}. En revanche, si l'ion est coordiné à un métal, c'est-à-dire que son nuage électronique est polarisé, les liaisons N–O ne seront alors plus équivalentes. Au niveau des vibrations, des bandes autour de 970 – 1000, 1250 – 1300 et 1480 – 1530 cm^{-1} apparaitront tandis que celles à 730 et 1390 cm^{-1} réduiront en intensité. Ainsi, la présence ou non de certaines bandes peut fournir des informations sur l'agencement des ions nitrates dans la poudre.

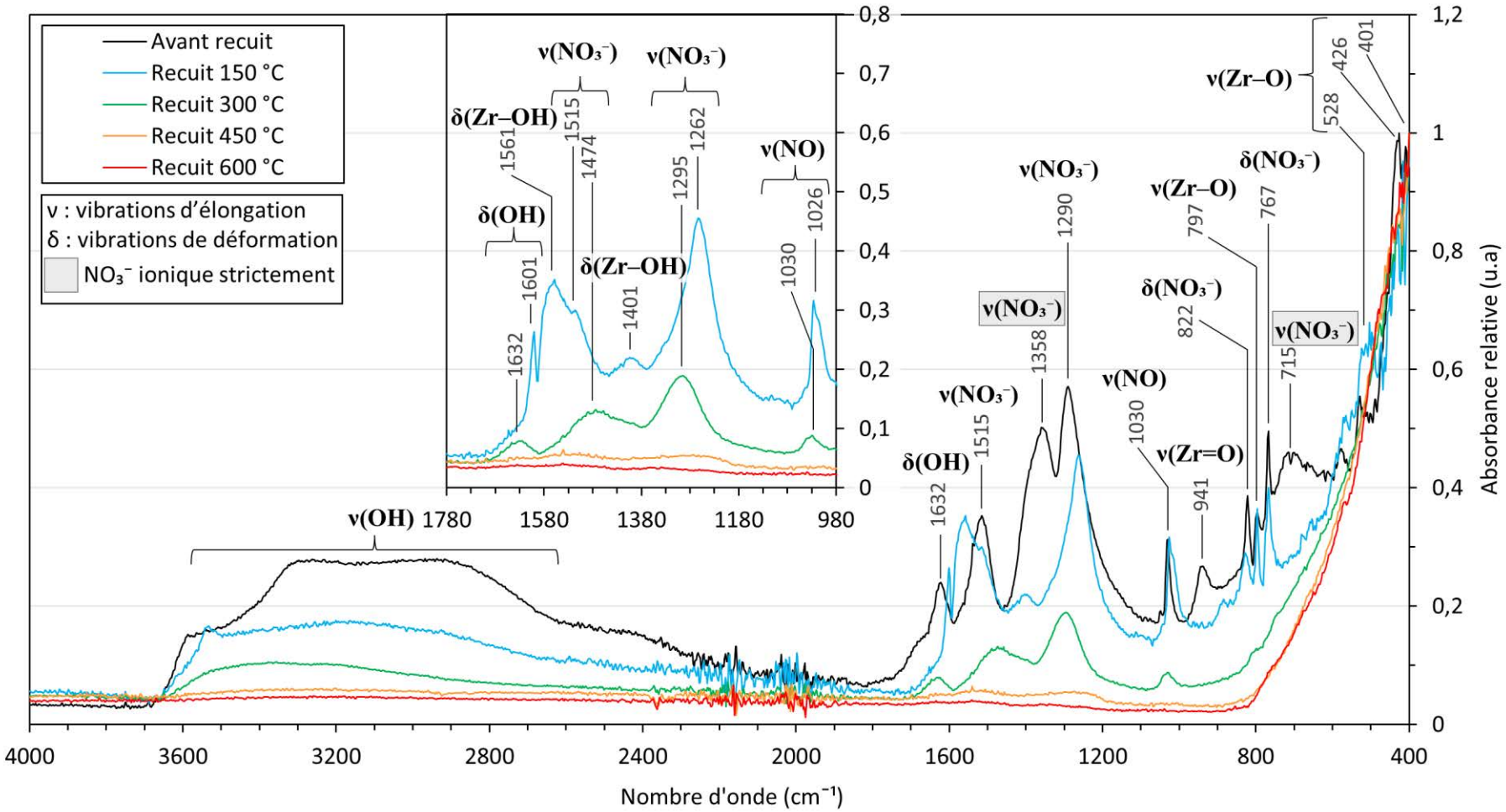


Figure 3-2 : Spectres FTIR obtenus sur un mélange de poudres de nitrates de zirconium et d'yttrium avant et après un recuit à différentes températures

Les différents spectres présentent les pics situés à 822, 1290 et 1515 cm^{-1} liés aux vibrations de l'ion NO_3^-. En revanche, le spectre à température ambiante présente également des pics à 715 et 1358 cm^{-1} caractéristiques des vibrations de l'ion NO_3^- symétrique [198,199]. Cela signifie que les ions dans le mélange de nitrates sont à la fois sous la forme ionique et coordinés aux atomes de Zr et d'Y. De façon intéressante, la diminution, voire la disparition des pics associés aux vibrations de l'ion symétrique à partir du recuit à 150 °C signifie que les nitrates sont liés plus fortement avec les ions métalliques. Il est également important de noter que le pic rattaché à la vibration d'élongation de la liaison zirconyle (Zr=O) à 941 cm^{-1} disparait sur les spectres après recuit [200]. Cela coïncide avec l'apparition de pics à 1401 cm^{-1} et 1561 cm^{-1} attribués à Zr–OH [201,202]. La liaison covalente entre le zirconium et l'oxygène est supposément cassée avec la température par hydrolyse [203]. L'oxynitrate de zirconium de formule $ZrO(NO_3)_2$ est donc probablement transformé en $Zr(OH)_2(NO_3)_2$. Par une réaction de condensation, les atomes de zirconium peuvent être reliés entre eux par des ponts hydroxyles, ce qui peut provoquer un processus de gélification [199,204]. L'apparition d'une seconde bande supposée reliée à la liaison Zr–O autour de 530 cm^{-1} en plus de celle à 400 cm^{-1} peut être reliée à la formation de ces ponts [205].

À partir du moment où la décomposition thermique est amorcée (au-delà de 300 °C), seuls les pics correspondants aux vibrations l'ion NO_3^- coordiné et celles de la liaison Zr–O sont visibles. L'absorbance des bandes $\nu(NO_3^-)$ diminue avec l'augmentation de la température, ce qui témoigne de la décomposition thermique des nitrates. La bande large entre 2600 et 3600 cm^{-1} et la bande à 1632 cm^{-1} associées aux molécules d'eau sont toujours présentes, mais leur valeur d'absorption diminue au fur et à mesure de la décomposition des nitrates à cause de la vaporisation de l'eau [206].

La bande située autour de 1260 cm^{-1} attribuée à $\nu(NO_3^-)$ est toujours présente à 450 °C, mais l'absorbance est très faible, ce qui est en corrélation avec les masses pesées. Il est possible de supposer que les nitrates restants sont associés à des ions yttrium puisque leur décomposition thermique est supposée nécessiter plus d'énergie. Très clairement, le spectre obtenu après un recuit à 600 °C est spécifique d'un oxyde. Seule la bande correspondant à la vibration de Zr–O à 400 cm^{-1} est visible. Il est important de préciser qu'une part de l'intensité de cette bande est également reliée à la liaison Y–O puisque toutes les bandes M–O sont situées aux mêmes nombres d'onde [186].

Cependant, en tenant compte du ratio Zr/Y dans le mélange, l'intensité est majoritairement apportée par la liaison Zr–O. Pour simplifier, la bande à 400 cm^{-1} n'est associée qu'au zirconium dans le reste des analyses FTIR et les composés à base d'yttrium sont négligés. Ces analyses FTIR confirment donc bien la conversion totale des précurseurs nitrates en oxydes pour une température atteignant 600 °C.

2.3 Évaluation du flux de chaleur mis en jeu lors de la transformation

Ces premiers résultats ont confirmé le processus de décomposition thermique des précurseurs. Cet échange de chaleur peut être maintenant caractérisé par calorimétrie (DSC). L'objectif est de savoir si cette décomposition absorbe ou produit de la chaleur (processus endo ou exothermique). Compte tenu du matériel utilisé, la température maximale est limitée à 450 °C, ce qui ne permet malheureusement pas d'atteindre une conversion totale. Cela informe toutefois sur le signe positif ou négatif de l'échange de chaleur.

Une quantité de la solution à base de nitrates (appelée ZrO[n]Y[n], concentration 16 g/L) est évaporée en la chauffant avec une plaque chauffante. Quand la majorité de l'eau en excès a été évaporée, les nitrates forment une sorte de gel qui une fois séché donne une poudre très friable (Figure 3-3 (a)). Cette dernière est analysée par FTIR (Figure 3-3 (b)) avant d'être analysée par DSC. Les pics obtenus sont semblables à ceux obtenus pour le mélange de nitrates recuit à 150 °C. Les nitrates semblent être sous la forme $Zr(OH)_2(NO_3)_2$ de par la présence des bandes à 590, 1403 et 1556 cm^{-1} associées aux vibrations de Zr–OH. L'absence des pics situés entre 700 – 730 et 1300 – 1390 cm^{-1} et la présence des bandes à 1266 et 1515 cm^{-1} indiquent que les ions nitrates ne se trouvent pas sous forme ionique, mais sont bien coordinés aux atomes de zirconium et d'yttrium. La cloche entre 2600 et 3600 cm^{-1} associée à OH est bien évidemment présente. La solution ayant été évaporée, il est probable que le taux d'hydratation des nitrates ne soit pas de six, mais que ce dernier soit similaire à celui estimé pour un recuit à 150 °C, c'est-à-dire proche de deux.

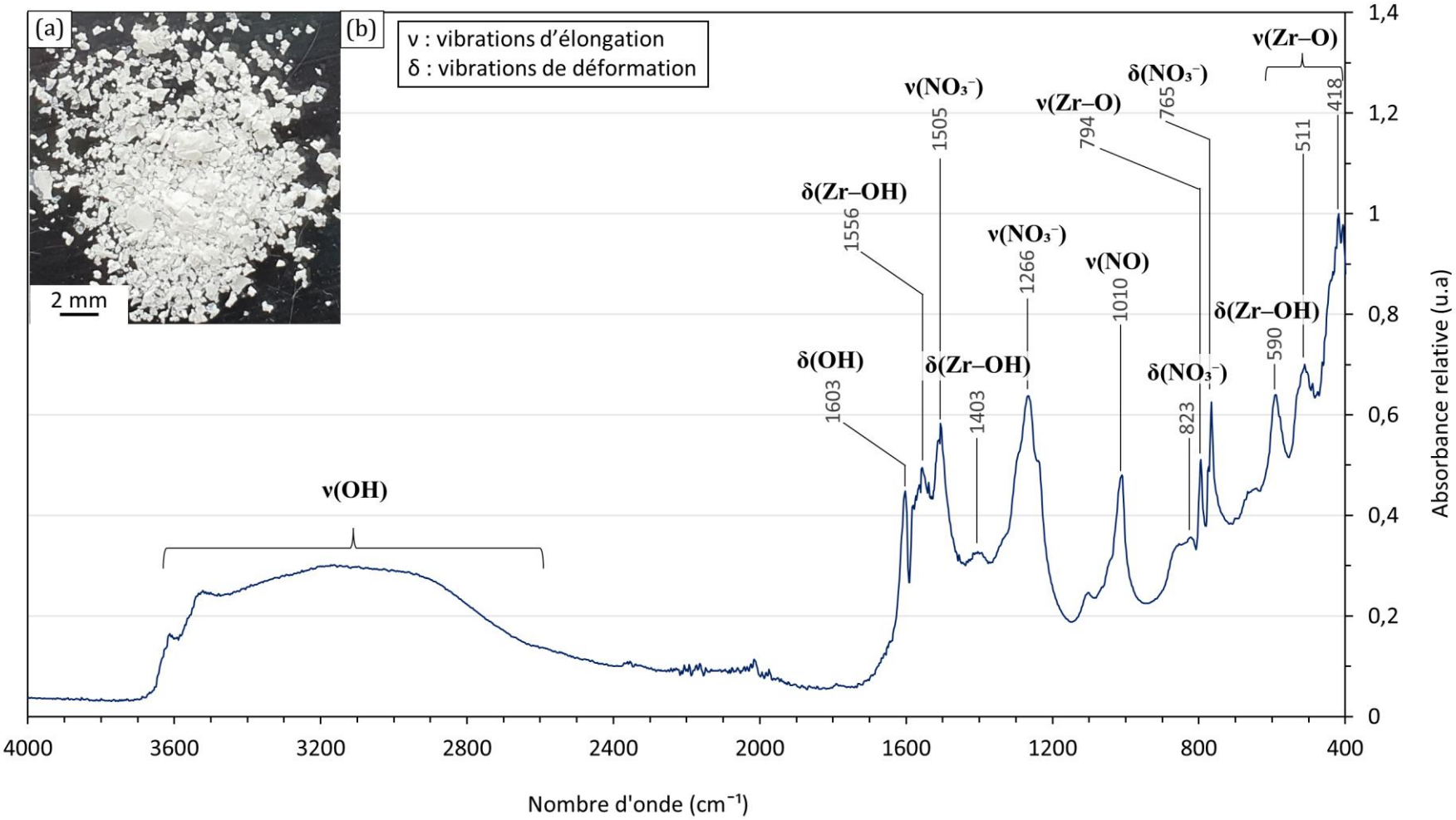


Figure 3-3 : (a) Photographie du gel sec obtenu après évaporation de la solution ZrO[n]Y[n]/16 g/L et (b) Spectre FTIR correspondant

Le thermogramme DSC est présenté en Figure 3-4 (a). Sans chercher à attribuer précisément les pics, il est tout de même possible de considérer que le pic endothermique autour de 125 – 150 °C est associé à l'évaporation de l'eau encore en surplus. Les deux autres pics endothermiques (valeurs proches de -50 mW) sont considérés comme liés à la décomposition des précurseurs. Le spectre FTIR de la poudre après l'analyse DSC est illustré en Figure 3-4 (b). Il confirme que la décomposition est quasi totale pour une température maximale de 450 °C. Le pic associé aux nitrates à 1266 cm^{-1} s'est déplacé à 1246 cm^{-1} après le traitement thermique et son intensité a fortement diminué. La valeur d'absorbance est légèrement supérieure à celle obtenue pour le recuit à 450 °C sur le mélange de poudres (0,07 contre 0,05). Cette différence peut s'expliquer par le type de chauffage utilisé : dans un cas l'emploi d'un four tubulaire ouvert en présence d'oxygène pour les recuits et dans l'autre un chauffage beaucoup plus local et sous azote pour la DSC. La surface d'échange n'est pas non plus la même puisque le mélange de poudres est bien étalé sur le support en alumine, alors que dans le creuset le gel sec obtenu par l'évaporation de la solution est plus compact.

Les masses initiales et finales des composés dans le creuset sont respectivement 52,9 et 23,5 mg. Cela représente une perte de masse de 56 %. Pour rappel, les nitrates sont considérés comme bidentés après l'étape de recuit compte tenu de la perte de masse relevée. En comparaison, le pourcentage de perte entre les étapes de recuit à 150 et 450 °C est de 48 ± 3 %, soit inférieur à celui calculé pour l'analyse DSC. Le taux d'hydratation des nitrates après évaporation de la solution est supposément supérieur à celui obtenu pour un recuit sur le mélange de poudres. Le pourcentage de nitrates restants est évalué à 15 ± 1 % mass. par la FTIR et les nitrates restants sont supposés bihydratés. Pour remonter à la masse initiale en tenant compte de ces hypothèses, les nitrates dans la solution évaporée doivent se trouver sous la forme trihydratée.

Au-delà de 300 °C le flux de chaleur apparait comme positif et augmente de façon croissante. Bien que le couvercle soit percé, il est probable que les gaz formés ne soient pas évacués assez rapidement. S'ils sont maintenus à haute température, ils peuvent se recombiner en N_2, NO et H_2O selon un processus exothermique. Ce phénomène a déjà été évoqué dans la littérature dans le cadre de la décomposition thermique du nitrate d'ammonium [207].

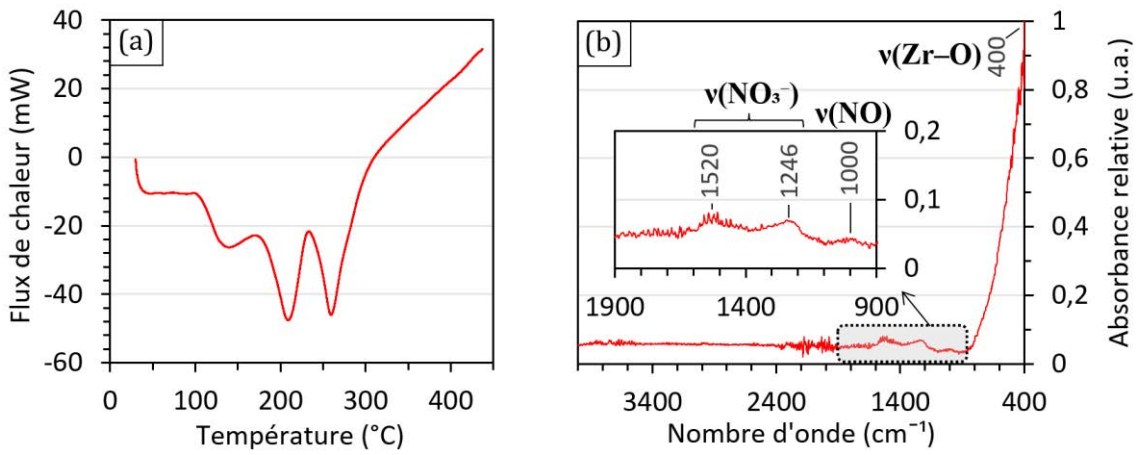


Figure 3-4 : Étude par DSC et FTIR d'une solution à base de nitrates évaporée (ZrO[n]Y[n]/16 g/L) (a) thermogramme DSC (masse initiale = 52,9 mg et masse finale = 23,5 mg) et (b) spectre FTIR après l'analyse DSC

En replaçant cette transformation dans le contexte de ce projet de recherche, la solution « nitrates » est injectée directement dans la post-décharge. La puissance libérée par la post-décharge doit donc être suffisante pour supporter les étapes suivantes :

- Monter la température jusqu'au point d'ébullition de l'eau,
- Évaporer l'eau (pour rappel, la solution est peu concentrée : elle est composée d'une quantité d'eau importante),
- Monter la température jusqu'à la décomposition (étape négligée dans le calcul) et transformer les précurseurs,
- Théoriquement, monter jusqu'au point de fusion de la zircone et la fondre.

Chaque étape a donc pour équation :

$$Q = \frac{\dot{m}}{M} \cdot C_p \cdot \Delta T \pm \frac{\dot{m}}{M} \cdot \Delta H_{trans} \tag{3-2}$$

Q : puissance (W) ; $\dot{m}$: débit massique (g/s) ; M : masse molaire (g/mol) ; C_p : capacité calorifique de la substance ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) ; ΔT : écart de température (K) ; ΔH_{trans} : enthalpie de transformation (J/mol)

Pour simplifier les calculs, seule la conversion $ZrO(NO_3)_2 \rightarrow ZrO_2$ est considérée. Les constantes sont bien sûres différentes de celles de 7,4YSZ. Si l'instrument DSC avait été équipé d'un module ATG (analyse thermogravimétrique), il aurait été possible de suivre la masse à chaque instant en fonction de la température. Cela aurait permis de calculer l'enthalpie de transformation de la réaction de décomposition.

L'enthalpie de transformation de décomposition thermique peut être estimée en prenant les enthalpies de formation des réactifs et produits (à 25 °C) de la transformation du $Mn(NO_3)_2$ en MnO_2 qui sont connus [208]. En effet, le manganèse possède une densité de charge proche de celle de l'ion Y^{3+} (144 C/mm^3 [197]) donc l'énergie nécessaire à la dissociation de la liaison N–O devrait être légèrement inférieure pour les nitrates coordinés au zirconium. L'enthalpie de décomposition pour la transformation des nitrates de manganèse est calculée et a pour valeur 122 kJ/mol (Annexe 3).

La répartition des énergies pour une injection de 1 mL/min d'une solution à 16 g/L de nitrates est présentée dans le Tableau 3-3. Les calculs sont détaillés dans l'Annexe 3. Comme il est possible de le constater, l'étape qui consomme le plus d'énergie est l'évaporation de l'eau. La solution utilisée est relativement diluée (concentration fixée à 16 g/L). De ce fait, pour 1 g d'eau à évaporer, il n'y a que 16 mg de précurseurs à traiter. De plus, le ratio massique d'oxyde de zirconium formée sur l'oxynitrate de zirconium est égal à 0,36 : la masse d'oxydes formés par seconde est donc très faible. Cela explique les valeurs négligeables obtenues concernant l'étape de formation des lamelles.
Ces calculs, bien qu'approximatifs, mettent en évidence le fait qu'il est important de ne pas injecter des débits de solution trop importants dans la buse. En effet, cela obligerait à évaporer des quantités d'eau plus importantes ce qui reviendrait à mal exploiter la chaleur produite par la post-décharge.

Tableau 3-3 : Récapitulatif des énergies nécessaires pour traiter 1 mL/min de solution (16 g/L)

Étape	**Sous-étapes**	**Puissance nécessaire (W)**	**Part de chaque étape (%)**
Évaporation de l'eau	Montée en température 20 → 100 °C	5,6	12,8 %
	Transformation liquide → vapeur (vaporisation)	38	86,5 %
Transformation des précurseurs	Décomposition thermique	$9,6 \times 10^{-2}$	0,2 %
Formation des lamelles	Montée en température 20 → 2700 °C	$1,2 \times 10^{-1}$	0,3 %
	Transformation solide → liquide (fusion)	$7,0 \times 10^{-2}$	0,2 %

3 Caractérisation de la post-décharge

La décomposition thermique des précurseurs nitrates a donc été confirmée pour des températures inférieures à 600°C. L'objectif est maintenant de s'intéresser à la post-décharge générée par la torche plasma d'AcXys afin d'évaluer sa capacité à induire ces processus d'oxydation.

3.1 Observation de la post-décharge

La torche plasma peut être soit alimentée par de l'air, soit par de l'azote avec un débit compris entre 33 et 53 L/min. La différence principale entre l'air et l'azote est leur composition. L'air est globalement constitué à 70 % de N_2 et à 30 % d'O_2 et contient également des molécules à base de ces deux composés. En comparaison, l'azote est un gaz monoatomique considéré comme neutre, car suffisamment stable pour ne pas réagir avec son environnement. La nature du gaz plasmagène joue un rôle dans les processus qui se déroulent dans la décharge plasma. En effet sans précurseurs introduits, l'azote ne peut qu'être excité ou ionisé, tandis que la présence de molécules dans l'air cause différents types d'excitation, d'ionisation, mais aussi de dissociation formant une multitude de radicaux.

Un autre point majeur et non négligeable dans notre étude est le coût d'usage du gaz plasmagène. Bien que l'air atmosphérique requière un traitement particulier afin d'être employé (filtré, déshuilé et séché), son utilisation reste relativement facile et peu onéreuse. Il est important de noter que les débits employés sont élevés (entre 33 et 53 L/min) et que les temps de traitement nécessaires pour le dépôt sont bien plus conséquents que ceux pour le traitement de surface. Pour un dépôt, il faut compter de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de minutes contre seulement quelques secondes, voire quelques minutes dans le cas d'un traitement de surface. De larges quantités de gaz sont donc consommées très rapidement. Cela suppose le changement très régulier de la bouteille de gaz dans le cas de l'azote. Par exemple, dans les conditions opératoires présentées ici, une bouteille d'azote U ayant une pression de 200 bar et une charge de 9,4 m^3 a une durée d'utilisation maximale comprise entre 3h et 4h45. Cela équivaut à environ une semaine d'expériences. L'emploi d'azote n'est donc pas très rentable pour ce type d'application et c'est pourquoi l'air a été privilégié. L'azote a tout de même été employé pour réaliser certains dépôts afin de comparer les résultats obtenus.

La post-décharge sort par le pion silencieux qui se présente comme un cylindre elliptique et ne sera donc pas symétrique. La géométrie de la buse confine approximativement la moitié de la post-décharge, ce qui signifie qu'une partie est cachée. La longueur de la partie visible peut être estimée en analysant des photographies prises de la post-décharge (illustration d'un exemple par la Figure 3-5).

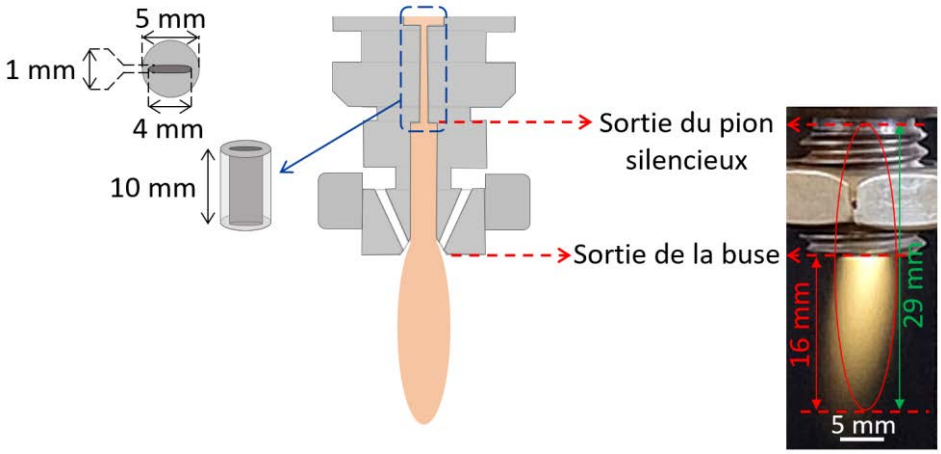
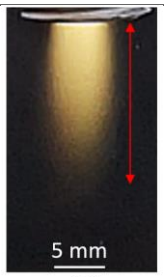
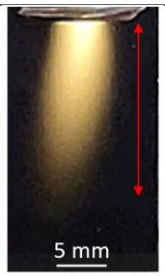
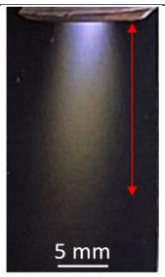


Figure 3-5 : Comparaison entre un schéma et une photographie de la torche et de la post-décharge (Gaz plasmagène : Air ; débit : 33 L/min ; fréquence : 80 kHz)

Visuellement, la post-décharge peut paraitre plus ou moins longue et lumineuse en fonction du positionnement du pion silencieux, comme cela est illustré dans le Tableau 3-4 (a) et (b). La post-décharge peut paraitre à la fois plus large et plus courte (quelques millimètres) quand elle est observée avec le pion en position transversale. La longueur et l'allure de la post--décharge dépendent principalement de la nature et du débit de gaz plasmagène. Les photographies (b) et (c) du Tableau 3-4 comparent des décharges à l'air et à l'azote. La post-décharge d'air apparait jaune tandis que celle d'azote est au départ bleue/violette puis tend vers le jaune. Elle est également beaucoup moins lumineuse que celle de l'air, mais la longueur est plus ou moins la même.

Tableau 3-4 : Évaluation de la longueur de la post-décharge (partie visible) en fonction des conditions opératoires

Direction du pion silencieux	Transversale	Longitudinale	
Nature du gaz	Air		Azote
Débit de gaz (L/min)	33		
Photographie	 (a)	 (b)	 (c)
Longueur de la post-décharge visible (mm)	15 ± 2	16 ± 2	16 ± 2

La longueur de la post-décharge peut être allongée de 5 mm en augmentant le débit de 33 à 53 L/min. En revanche, la fréquence influence peu la longueur de la post-décharge (valeurs testées comprises entre 80 et 100 kHz).

3.2 Caractérisation des espèces chimiques présentes dans la post décharge

3.2.1 Analyse par spectrométrie d'émission optique (OES)

La composition de la post-décharge a d'abord été analysée par spectrométrie d'émission optique (OES). Les espèces détectées ont une durée de vie suffisante pour apparaitre dans la post-décharge. La Figure 3-6 présente les spectres obtenus pour des décharges à l'air et à l'azote pour un débit de 50 L/min et une fréquence de 80 kHz.

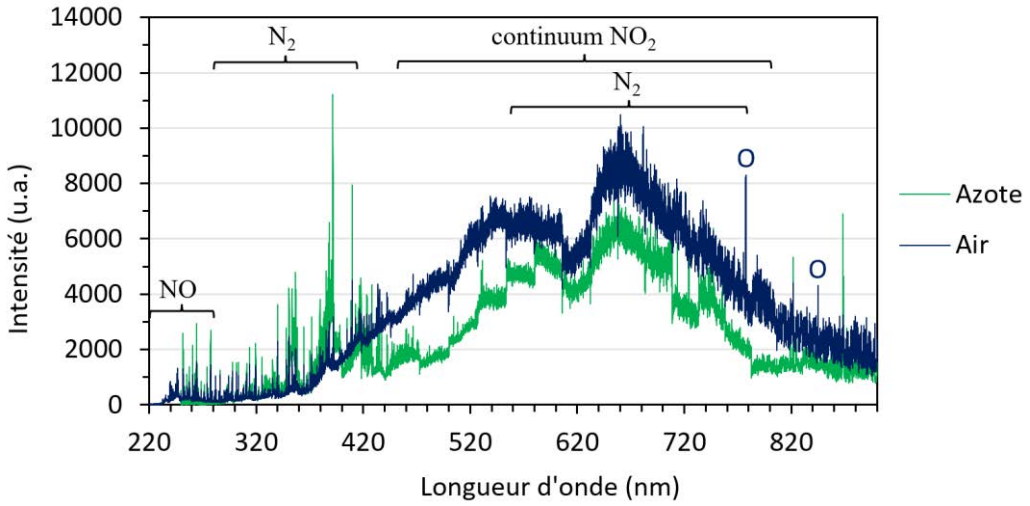


Figure 3-6 : Spectres d'émission optique d'une décharge à l'air et à l'azote
(Conditions : 50 L/min, 80 kHz)

Compte tenu de la composition de l'air, les espèces discernables sur le spectre de l'air sont à base d'azote ou d'oxygène (principalement des oxydes d'azote communément appelés NO_x). Concernant la décharge à l'azote, des espèces oxygénées sont observables sur le spectre obtenu, car la torche n'est pas placée dans une enceinte inerte. De ce fait, l'oxygène de l'air environnant peut interagir avec les espèces de la post-décharge et former des NO_x. Le point commun entre les deux décharges est la présence plus ou moins prononcée d'un continuum entre 450 et 800 nm associé à NO_2. Les émissions comprises entre 220 – 280 nm peuvent être reliées au système NO_γ [209,210].

Les bandes suivantes peuvent être rattachées à la molécule N_2 [211,212]:

- 280 – 390 nm : second système positif *SPS* $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$,
- 390 – 410 nm : premier système négatif *FNS* $N_2(C) \rightarrow N_2(X)$,
- 550 – 780 nm : premier système positif *FPS* $N_2(B) \rightarrow N_2(A)$.

Les deux premiers systèmes sont particulièrement visibles dans la décharge à l'azote (ce qui explique la couleur de la post-décharge). Les pics du dernier système sont moins discernables, car ils se superposent avec le continuum de NO_2. Les systèmes de N_2 sont également apparents dans la décharge à l'air, mais leur intensité est moindre. Le spectre de l'air se démarque toutefois par la présence des bandes caractéristiques de l'oxygène atomique situées à 777 et 844 nm [211,212]. Ce point est important puisque cela confirme la présence d'espèces oxydantes dans la post-décharge. Ces espèces pourront donc participer aux réactions d'oxydation des précurseurs mises en évidence dans le cas du procédé LPPR [169,170]. Des tests ont également été réalisés à un débit de gaz plasmagène plus faible (33 L/min) et en injectant de l'eau dans la post-décharge, mais les spectres obtenus sont identiques à ceux en Figure 3-6.

3.2.2 Analyse par spectrométrie de masse (MS)

Dans un second temps, la composition de la post-décharge d'air a été évaluée par spectrométrie de masse (MS). Cette méthode permet de compléter les résultats obtenus par spectrométrie d'émission optique. Chaque analyse a été effectuée en trois étapes :

- Injection du gaz étudié (air ou azote) à un débit de 33 L/min,
- Allumage de la décharge à ce même débit,
- Arrêt de la décharge et de l'injection de gaz (retour à l'air ambiant).

Les espèces attendues et leurs rapports masse/charge (m/z) sont résumés dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Tableau récapitulatif des rapports masse/charge (m/z) des espèces principales attendues dans les post-décharges [213,214]

Dioxygène O_2	**Diazote N_2**	**Dioxyde d'azote NO_2**	**Monoxyde d'azote NO**	**Protoxyde d'azote N_2O**	**Ozone O_3**	**Eau H_2O**
32*	**28***	46	**30***	**44***	48	**18***
16	14	**30***	16	30	**32***	17
		16	15	14	16	
		14	14			

* : pic supposé avoir l'intensité maximale

La Figure 3-7 regroupe les spectres de masse obtenus pour de l'air et de l'azote à un débit de 33 L/min en absence de la décharge plasma. La courbe bleue (air) met en évidence les espèces principales présentes dans l'air : N_2, O_2, H_2O, Ar, CO_2 et des NO_x [215,216]. La courbe verte (azote) possède les mêmes signaux, cependant ceux associés à des ions contenant de l'oxygène (tel que l'oxygène monoatomique) ou de l'argon ont des intensités moindres. La torche ne se trouve pas dans une atmosphère contrôlée donc il est normal d'observer ces espèces caractéristiques de l'air sur le spectre de l'azote. Seules les intensités des espèces azotées et de l'eau sont équivalentes entre l'air et l'azote. Maintenant que l'air et l'azote ont été caractérisés, il est possible de s'intéresser aux post-décharges lorsque le plasma est allumé pour visualiser la consommation ou la production d'espèces dans la décharge.

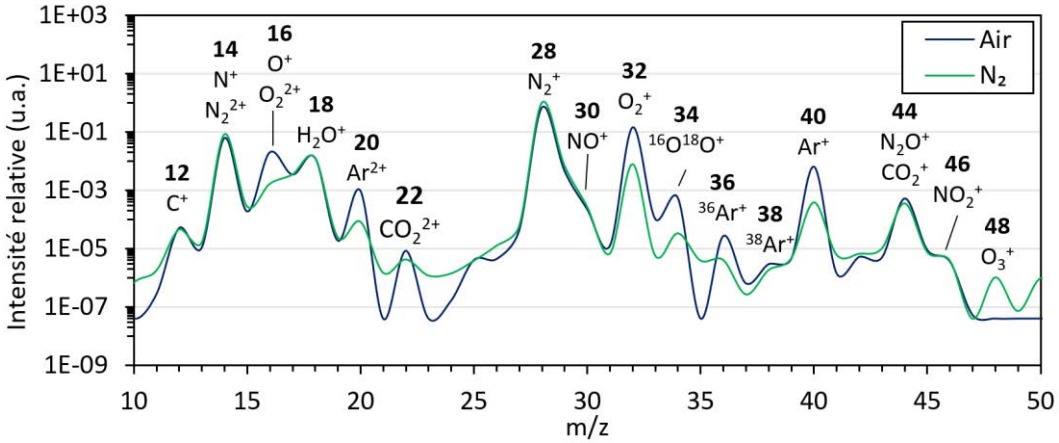


Figure 3-7 : Spectres de masse obtenus pour l'air (bleu) et l'azote (vert) à 33 L/min et l'attribution des différents pics [215,216]

La Figure 3-8 compare les spectres obtenus pour l'air et la post-décharge d'air. La courbe rouge (post-décharge d'air) présente les mêmes composés que ceux observés dans l'air avec toutefois une augmentation de l'intensité des pics associés aux m/z de 30 et 46. Ces derniers correspondent à des NO_x (NO^+ et NO_2^+ respectivement). L'ion NO^+ peut provenir de l'ionisation de NO, mais aussi de la décomposition de NO_2 (cf. Tableau 3-5). Cela démontre la production de ces deux composés par la décharge plasma, comme cela a été observé par OES.

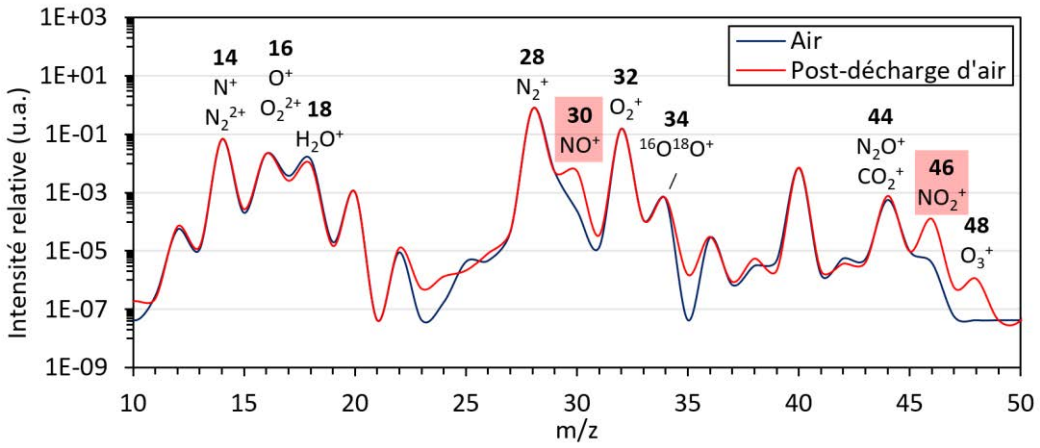


Figure 3-8 : Spectres de masse obtenus pour l'air (bleu) et la post-décharge d'air (rouge) à 33L/min et 80 kHz et l'attribution des différents pics [215,216]

La Figure 3-9 présente l'évolution des pics correspondant à NO^+ et NO_2^+ en fonction du temps. Leur intensité augmente de manière équivalente quand la décharge plasma est allumée et rediminue dès qu'elle est arrêtée. Cela permet de visualiser la production de ces composés par la décharge d'air et confirme leur présence dans la post-décharge. Il est important de préciser que seule l'intensité de ces pics a augmenté pendant la mesure. L'intensité des pics associés à N_2^+ ou O_2^+ par exemple est restée stable pendant toutes les phases de l'expérience (avant, pendant et après la décharge). Concernant le pic supposément associé à O_3^+ (m/z = 48), son intensité a oscillé durant toute la mesure. L'ion O_3^+ étant très instable, il s'est probablement recombiné rapidement et c'est pourquoi il n'est pas possible de visualiser la production d'ozone à l'allumage de la décharge. Des mesures ont été effectuées en injectant la solution à base de nitrates (ZrO[n]Y[n]/16g/L) à un débit de 900 µL/min. Comme dans le cas de l'OES, l'injection d'une solution majoritairement à base d'eau ne provoque aucun changement de la réponse en spectrométrie de masse.

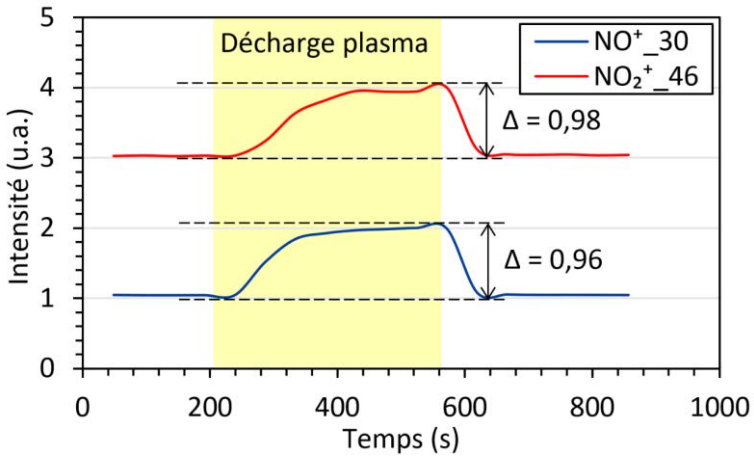


Figure 3-9 : Représentation de l'intensité des pics de m/z = 30 et 46 en fonction du temps
(Le rectangle jaune représente la période où la décharge plasma est allumée)

La Figure 3-10 présente les spectres obtenus pour l'azote et la post-décharge d'azote. L'intensité des pics des espèces présentes dans l'air diminue encore une fois à l'allumage de la post-décharge. Seuls les pics associés à N_2 et NO maintiennent la même intensité. Ces résultats coïncident avec ceux obtenus par OES qui relevaient les mêmes espèces. Contrairement à la décharge à l'air, l'intensité des bandes associées aux ions NO^+ et NO_2^+ n'augmentent pas quand la décharge plasma est allumée.

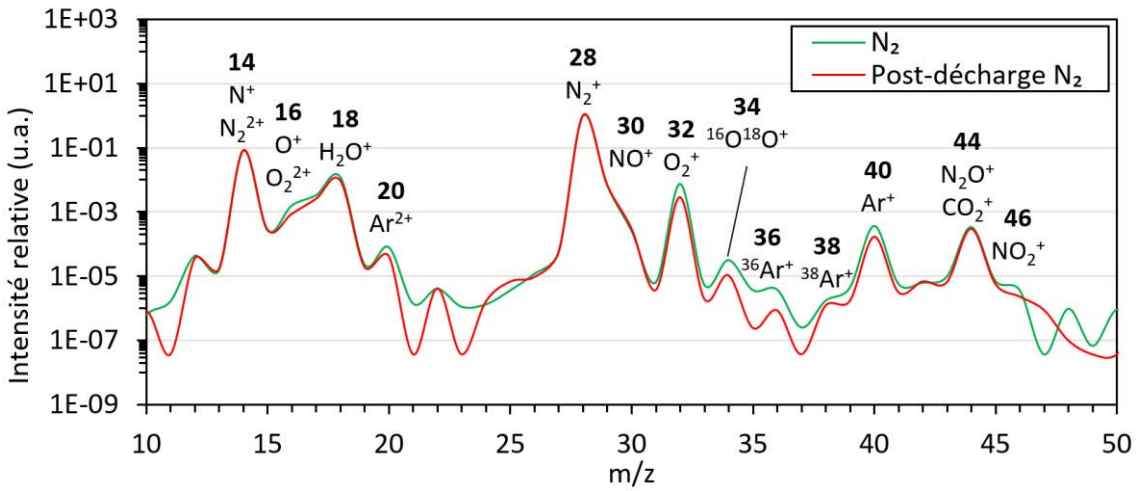


Figure 3-10 : Spectres de masse obtenus pour l'azote (vert) et la post-décharge d'azote (rouge) à 33 L/min et 80 kHz et l'attribution des différents pics [215,216]

Pour conclure, la post-décharge d'air contient plus d'espèces oxydantes que celles à l'azote. La spectrométrie d'émission optique a mis en évidence la présence d'oxygène atomique. Il est donc plus intéressant de travailler à l'air qu'à l'azote pour maximiser les réactions d'oxydation et limiter les coûts de fonctionnement. La génération de composés NO_x par la décharge à l'air témoigne de l'importance de conserver la torche à l'intérieur d'une enceinte équipée d'un système d'aspiration.

3.3 Mesures de la température

Maintenant que la composition de la post-décharge a été évaluée, il est important de se focaliser sur l'aspect thermique. Ces mesures ne cherchent en aucun cas à définir la physique du plasma. L'objectif n'est donc ni d'évaluer la température électronique ni celle des espèces neutres mais plutôt d'estimer la thermicité de la post-décharge. Pour cela, des températures moyennées de la post-décharge, de l'extérieur de la torche et du substrat ont été mesurées à l'aide de thermocouples. Ces valeurs permettent d'envisager la capacité ou non de la post-décharge à induire la décomposition thermique des précurseurs.

3.3.1 Température de la post-décharge

La température de la post-décharge a été relevée à plusieurs distances buse/thermocouple représentant différentes positions potentielles du substrat. La Figure 3-11 (a) met en évidence le fait que la post-décharge est la plus chaude proche de la sortie la buse. La température décroit ensuite rapidement pour des distances plus éloignées. L'écart est de l'ordre de 300 °C entre 1 et 20 mm. Cette différence de température est schématisée sur la Figure 3-11 (b). Outre la distance du thermocouple avec la buse (axe z), la position selon l'axe x est aussi importante (Figure 3-11 (c)). Si le thermocouple n'est pas placé au cœur de la post-décharge, la température décroit également très rapidement. C'est pourquoi les mesures d'une même série ont été effectuées sans déplacer le montage pour s'assurer du maintien de la position du thermocouple.

Concernant les conditions opératoires pour le dépôt de céramique, favoriser des distances buse/substrat faibles sera sans doute la meilleure façon d'accroitre la conversion. De cette manière, les précurseurs déposés seront en contact avec la température la plus élevée le plus longtemps possible.

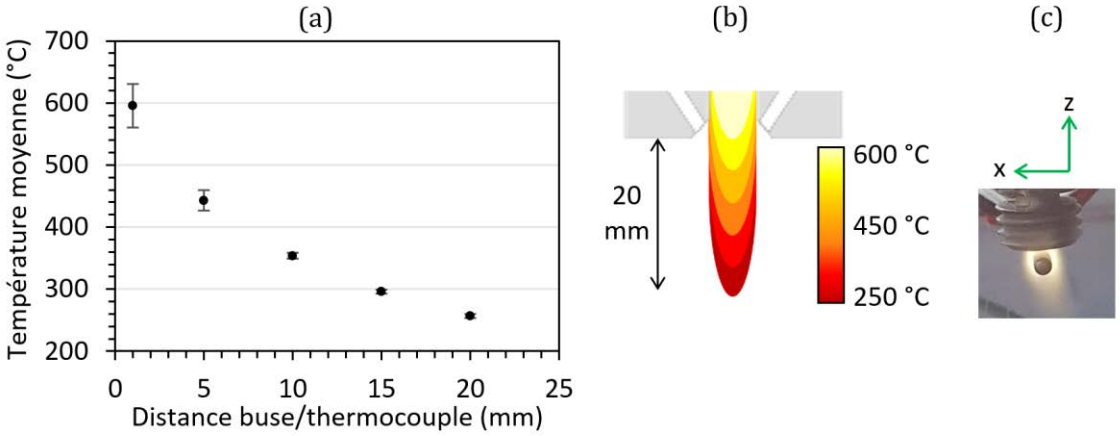


Figure 3-11 : (a) Évolution de la température de la post-décharge en fonction de la distance buse/thermocouple, (b) représentation schématique de la post-décharge et (c) photographie du montage

La température relevée à 1 mm de la sortie de la buse équivaut à la sortie de l'injecteur utilisé pour introduire les précurseurs. La Figure 3-12 présente l'évolution de la température sur une durée de 10 minutes. La courbe décrit une augmentation rapide dans les premières secondes puis aboutit sur un plateau situé proche de 600 °C. En seulement vingt secondes, la température atteint déjà les 450 °C. La zone rouge sur le graphique représente le temps nécessaire pour atteindre la température quasi maximale (ΔT avec la température la plus élevée de l'ordre de 50 °C). Cette durée (proche des deux minutes de fonctionnement) est décrite comme la phase de stabilisation de la température et dépend de l'inertie des transferts thermiques entre le gaz et les thermocouples.

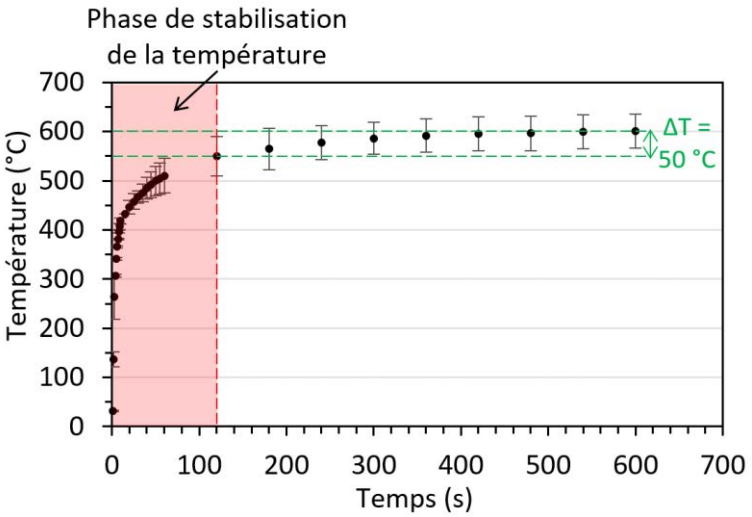


Figure 3-12 : Évolution de la température de la post-décharge en fonction du temps
Conditions opératoires : Gaz (Air), débit (33 L/min), fréquence (80 kHz), distance thermocouple/buse (1 mm), puissance (696 ± 21 W)

3.3.2 Température du substrat

La présence du substrat dans la zone de la post-décharge perturbe le flux comme cela est illustré par la photographie et le schéma de la Figure 3-13. Le substrat engendre l'apparition d'une composante de vitesse perpendiculaire à la torche et par conséquent parallèle au substrat. Ce phénomène accentue les turbulences existantes près de la sortie de la torche. Elles se présentent sous la forme de vortex entrainant la recirculation du gaz. Ce profil d'écoulement sera particulièrement important dans l'injection des précurseurs et la compréhension du mécanisme de dépôt.

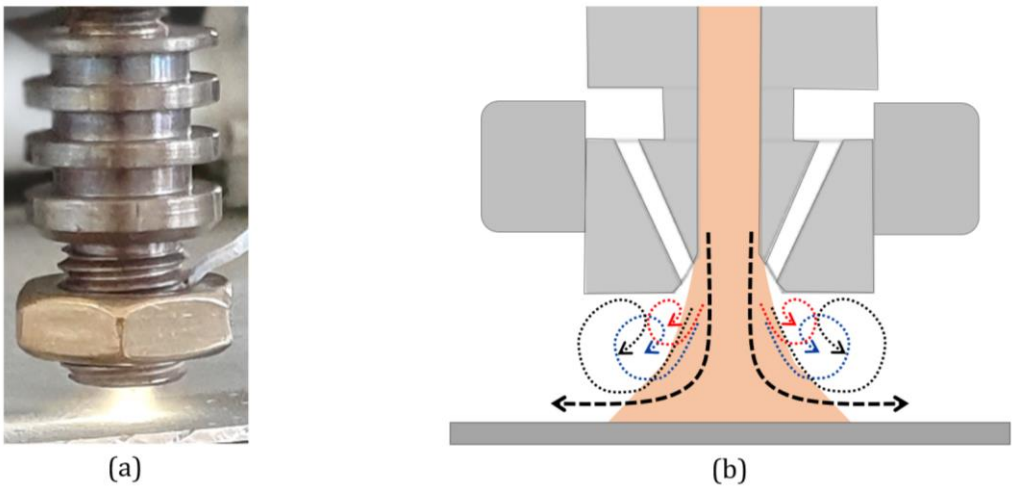


Figure 3-13 : (a) Photographie de la torche plasma en fonctionnement et (b) schéma représentant la circulation des gaz de la post-décharge en présence d'un substrat

La torche se déplace au-dessus du substrat à une certaine vitesse et sur une certaine distance. Il n'est pas possible de mesurer précisément la température du substrat au « point de contact » avec la post-décharge. Néanmoins, la température d'une pièce métallique placée en dessous du substrat a été mesurée. L'évolution de la température a été évaluée sur dix minutes en fonction de la vitesse (1, 2 ou 3 mm/s) et de la distance de déplacement de la torche (10, 20 ou 40 mm) et correspond à une valeur moyenne sur les deux dernières minutes de l'analyse. De façon générale, la température en chaque point suit une sinusoïde dont l'allure est plus marquée en périphérie qu'au centre. En effet, le centre est statistiquement en contact plus longtemps avec la post-décharge que les extrémités. Un exemple de graphique est présenté dans la Figure 2-11 (page 68). Une sinusoïde est caractérisée par une amplitude pic à pic (exprimée en degré Celsius) et une période (en seconde).

Les résultats concernant l'étude sur la vitesse de déplacement sont récapitulés dans le Tableau 3-6. La température moyenne au centre est la même, quelle que soit la vitesse de déplacement. L'amplitude et la période sont néanmoins différentes. Plus la vitesse de déplacement est rapide, plus l'amplitude se réduit. Un profil linéaire remplace même la sinusoïde au centre pour des vitesses supérieures à 2 mm/s. Cela s'explique par le fait qu'augmenter la vitesse de déplacement revient à accroitre le nombre de passages de la torche au même endroit (augmentation de 30 à 90 passages pour une vitesse de 1 à 3 mm/s). La valeur de la période correspond bien à chaque fois au temps nécessaire pour revenir au même point.

Tableau 3-6 : Valeurs de température et couple amplitude/période des sinusoïdes en fonction de la vitesse de déplacement (Gaz : Air, débit : 33 L/min, distance buse/substrat : 5 mm, puissance : 733 ± 10 W, substrat : inox)

				Centre		**Extrémités**	
Δy (mm)	**Vitesse (mm/s)**	**Nombre de passages**	**Temp. (°C)**	**Amplitude (°C)**	**Période (s)**	**Amplitude (°C)**	**Période (s)**
20	1	30	182 ± 5	2 ± 0,2	41 ± 2	6 ± 0,2	40 ± 1
20	2	60	186 ± 3	Quasi linéaire		4 ± 0,3	20 ± 2
20	3	90	186 ± 3	Linéaire		2 ± 0,4	13 ± 1

Δy : distance de déplacement ; Temp. : température moyenne entre 8 et 10 min ; Amplitude pic à pic

Concernant la distance de déplacement, les résultats sont résumés dans le Tableau 3-7. La température est équivalente pour des distances de 20 et 40 mm, mais est beaucoup plus élevée pour 10 mm (écart de 75 °C environ). La distance étant assez réduite, la torche est pratiquement immobile. De plus, la pièce métallique étant plus petite, sa température moyenne peut être plus importante. Travailler avec des distances de déplacement élevées implique un nombre de passages inférieur pour une même durée. Le substrat subit donc de plus grandes variations de température entre le centre et la périphérie.

Tableau 3-7 : Valeurs de température et couple amplitude/période des sinusoïdes en fonction de la distance de déplacement (Gaz : Air, débit : 33 L/min, distance buse/substrat : 5 mm, puissance : 731 ± 10 W, substrat : inox)

				Centre		**Extrémités**	
Δy (mm)	**Vitesse (mm/s)**	**Nombre de passages**	**Temp. (°C)**	**Amplitude (°C)**	**Période (s)**	**Amplitude (°C)**	**Période (s)**
10	1	60	256 ± 1	/		2 ± 0,4	20 ± 2
20	1	30	182 ± 5	2 ± 0,2	41 ± 2	6 ± 0,4	40 ± 1
40	1	15	177 ± 1	8 ± 2	40 ± 4	15 ± 3	80 ± 2

De façon à stabiliser la température sur l'intégralité du substrat, il semble plus judicieux de déplacer la torche sur de petites distances ou d'augmenter sa vitesse de déplacement. Toutefois, cela accroit le nombre de points nécessaires pour la programmation de la trajectoire de la torche.

3.3.3 Température de la torche

La température a également été mesurée à plusieurs endroits de la torche en mettant un thermocouple en contact direct avec la paroi externe, comme cela est illustré par la Figure 3-14 (a). L'évolution de la température est présentée dans la Figure 3-14 (b). En position 1, la température mesurée est faible (73 ± 4 °C). Cela n'est pas surprenant puisque la partie haute de la torche est composée de deux pièces métalliques qui ne sont pas intégralement en contact mais sont espacées l'une de l'autre, ce qui réduit le transfert de chaleur. La température est donc relevée au niveau de la pièce la plus éloignée de l'électrode. La position 2 correspond à la moitié de la torche et l'épaisseur du métal y est la plus fine. Il s'agit cependant d'un pas de vis donc le contact avec le thermocouple n'est pas idéal, ce qui explique les écarts-types plus élevés. La température tend vers les 300 °C dans cette zone. Les positions 3 et 4 sont les parties les plus chaudes de la torche (405 ± 20 °C). Elles coïncident avec les zones les plus proches de l'accroche de l'arc sur la torche.

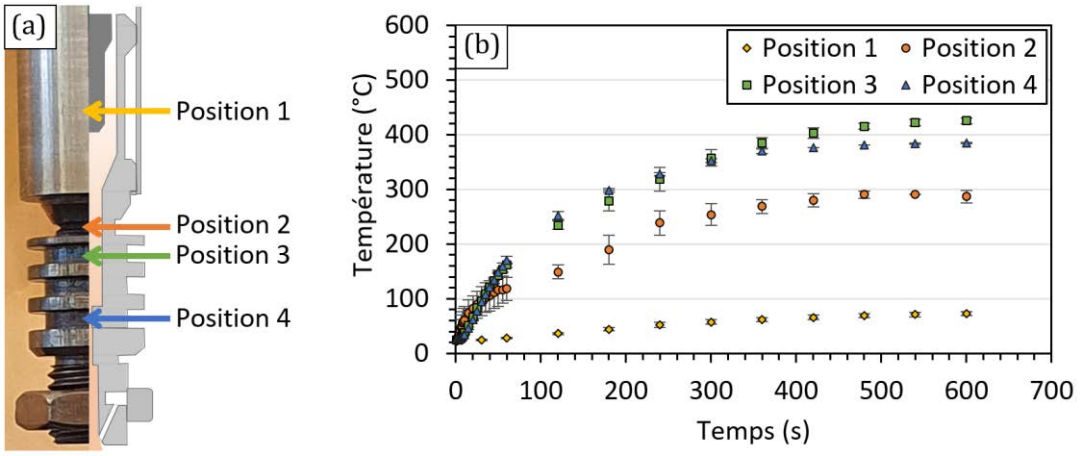


Figure 3-14 : (a) Représentation des différentes positions du thermocouple sur la torche et (b) évolution de la température en ces différents points en fonction du temps
Conditions opératoires : Gaz (Air), débit (33 L/min), fréquence (80 kHz), puissance (691 ± 7 W)

Le Tableau 3-8 récapitule les valeurs de température estimées pour différents temps et sur les quatre positions au niveau de la paroi extérieure de la torche. À une seconde, l'intégralité des pièces métalliques sont à température ambiante tandis que les différentes zones de la torche vont voir leur température augmenter différemment en fonction du temps. Une stabilisation de ces températures peut être notée lorsqu'un régime stationnaire est atteint à partir de 450 s de fonctionnement Ces valeurs serviront de comparaison expérimentale lors de la mise en œuvre de la modélisation de la torche sous COMSOL Multiphysics® (décrite plus loin dans ce chapitre).

Tableau 3-8 : Températures relevées à différents temps et aux différentes positions sur la buse

	Température (°C)				
Temps (s) / Position	**1**	**150**	**300**	**450**	**600**
1	23 ± 1	41 ± 3	58 ± 4	67 ± 4	73 ± 4
2	24 ± 0	169 ± 22	254 ± 20	287 ± 7	287 ± 11
3	25 ± 0	258 ± 14	357 ± 15	410 ± 9	426 ± 6
4	26 ± 1	278 ± 6	353 ± 4	379 ± 1	385 ± 1

4 Étude de l'impact des paramètres opératoires sur la post-décharge

La performance de la post-décharge dépend de plusieurs paramètres :

- La fréquence,
- La nature et le débit du gaz plasmagène,
- L'état des électrodes.

Leur valeur dicte la puissance disponible dans la post-décharge pour traiter les précurseurs.

4.1 Fréquence

La fréquence est contrôlée sur le générateur et peut varier entre 80 et 200 kHz. Toutefois dans le cas de la torche utilisée ici, la gamme de fonctionnement est plus réduite (80 – 120 kHz) autrement la décharge n'est pas amorcée/stabilisée. Comme cela a été mis en évidence par Bres *et al.* [160], la fréquence de résonance des systèmes AcXys est supposée inférieure à 80 kHz. C'est pourquoi la puissance est inversement proportionnelle à la fréquence, comme cela est illustré dans la Figure 3-15 (a). La puissance est donc maximale pour la fréquence la plus faible disponible. L'écart est de l'ordre de 120 W entre 80 et 120 kHz. Ces résultats coïncident avec des mesures de température de la post-décharge effectuées dans les mêmes conditions (Figure 3-15 (b)). La température est plus élevée pour la fréquence la plus faible. L'écart de température entre des fréquences entre 80 et 120 kHz est de l'ordre de 60 °C. De manière à maximiser la puissance délivrée et donc la température de la post-décharge, il semble plus intéressant de travailler à une fréquence de 80 kHz.

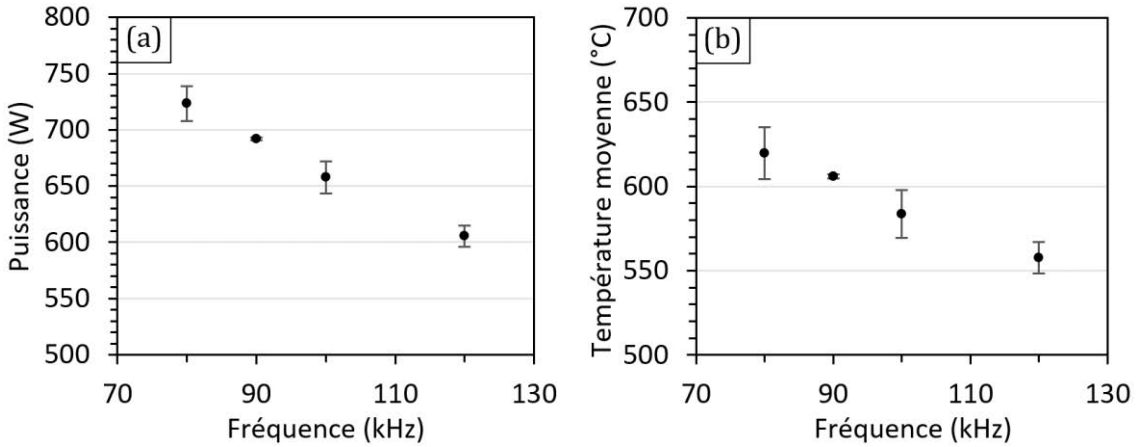


Figure 3-15 : Évolution de (a) la puissance et (b) la température de la post-décharge en fonction de la fréquence (Gaz plasmagène : Air, débit$_{gaz}$: 33 L/min, distance buse/thermocouple : 1 mm)

4.2 Nature et débit du gaz plasmagène

La nature du gaz plasmagène et le débit impactent également la puissance de la torche. La puissance augmente plutôt linéairement avec le débit de gaz plasmagène, comme cela est illustré par la Figure 3-16 (a). Dans le cas de cette torche, des puissances plus élevées sont atteintes avec l'air comme gaz plasmagène plutôt qu'avec l'azote. Outre la puissance, une autre grandeur caractéristique est la densité d'énergie spécifique (SED). Elle correspond à l'énergie délivrée pour un certain volume de gaz. Elle relie ainsi la valeur de puissance relevée sur le générateur au débit de gaz correspondant.

Elle est calculée pour chaque expérience par l'équation suivante :

$$SED = \frac{P}{F_{entrée}} \tag{3-3}$$

SED : Densité d'énergie spécifique (kJ/L) ; P : puissance (W) ; $F_{entrée}$: débit de gaz entrant (L/s)

Maintenir la SED constante signifie que les facteurs multiplicatifs de la puissance et du débit doivent être identiques. Cependant ici, l'augmentation de la puissance est inférieure à celle du débit, ce qui explique la tendance décroissante de la SED par rapport au débit observée dans la Figure 3-16 (b). Dans le cas de l'air par exemple, pour maintenir la SED calculée à 33 L/min (1,4 kJ/L) à 53 L/min, la puissance aurait dû être de l'ordre de 1200 W au lieu de 1060 W. Ainsi, bien que la puissance soit plus élevée à des débits de gaz plus importants, la densité d'énergie délivrée par litre de gaz est supérieure à des débits plus faibles.
La puissance est plus instable pour des débits élevés, en particulier dans le cas de l'air (± 30 W à 48 – 53 L/min contre ± 10 W à 33 – 43 L/min). Cela entraine des variations de la SED et il y a de ce fait perte du caractère linéaire de la courbe.

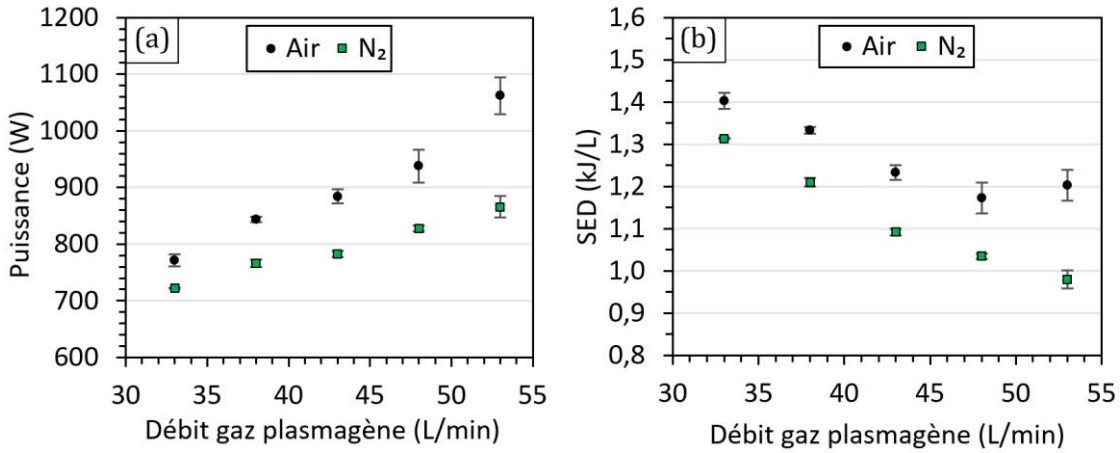


Figure 3-16 : (a) Évolution de la puissance en fonction du débit et de la nature du gaz plasmagène (f = 80 kHz) et (b) Évolution de la densité d'énergie spécifique (SED) en fonction du débit et de la nature du gaz plasmagène

La Figure 3-17 présente les résultats des mesures de température de la post-décharge. Dans le cas de l'azote, la température de la post-décharge décroit avec l'augmentation du débit de gaz ($\Delta T_{33\text{-}53\ L/min}$ = 100 °C). Un débit plus important favorise le refroidissement de la décharge par un phénomène de convection avec l'air ambiant. Les résultats obtenus avec l'air sont plus surprenants puisque la température varie peu avec le débit. La valeur moyenne est de 618 ± 17 °C. Compte tenu des températures et de la composition de la post-décharge, il semble plus intéressant d'employer de l'air que de l'azote. Concernant le débit de gaz, il faut plutôt privilégier le débit le plus faible possible (33 L/min) pour travailler avec la puissance la plus stable et la densité de puissance spécifique la plus élevée.

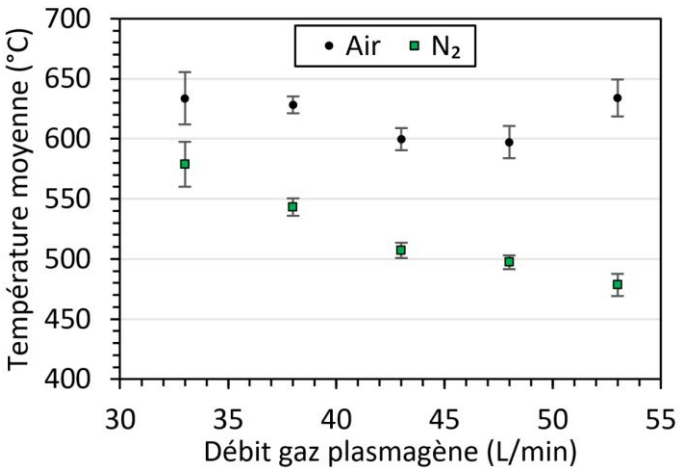


Figure 3-17 : Évolution de la température de la post-décharge en fonction du débit et de la nature du gaz plasmagène (distance buse/thermocouple : 1 mm)

4.3 L'état des électrodes

Un autre facteur influent sur la puissance est l'état des électrodes (principalement celle en hafnium). Ce facteur est d'autant plus important qu'il ne peut être qu'observé et non contrôlé. Dans le cadre de ce projet de recherche, trois électrodes ont pu être utilisées (illustrées en Figure 3-18). Les électrodes présentées montrent des signes d'érosion sous la forme de perte de matière ou de croissance d'un composé blanc au bout de l'électrode.

Figure 3-18 : Photographies des trois électrodes utilisées et mise en évidence du phénomène d'érosion

4.3.1 Description du phénomène d'érosion dans la littérature

Les électrodes s'érodent petit à petit dues au fonctionnement de la torche. Pour rappel, l'arc est soufflé au bout de l'électrode haute tension, ce qui permet son extension longitudinale. Le processus d'allumage-développement-détachement de l'arc s'accomplit de ce fait quasi exclusivement entre le centre de l'électrode et le pion silencieux de la torche. C'est pourquoi l'érosion des électrodes a majoritairement lieu en ces points.

Le phénomène d'érosion de la cathode en courant continu a été particulièrement étudié pour le procédé de découpage par plasma où le gaz est également injecté de façon à former un vortex [87,217–219]. Les études tendent vers un consensus : deux forces sont en compétition et régissent l'érosion. La première force implique que les ions/électrons sont attirés par la cathode due à la génération d'un champ électrique assez fort. Dans ce cas, quand les espèces se retrouvent proches de l'électrode, elles ont tendance à rester à proximité. Une partie de ces espèces peut alors interagir avec l'électrode et former des composés. Par exemple, si de l'air est utilisé comme gaz plasmagène, les espèces oxydantes sont à l'origine de la croissance d'oxyde d'hafnium sur l'électrode, comme cela est visible sur la Figure 3-18. La seconde force qui s'y oppose est liée au débit de gaz plasmagène. Comme le débit est assez élevé, les espèces sont poussées vers la sortie de la buse. Cette compétition est stoppée par la présence d'un point de non-retour.

Quand les espèces s'éloignent suffisamment du champ électrique, il n'est plus assez fort pour les retenir en périphérie de la cathode et elles sont donc irrémédiablement éjectées de la torche. Cela engendre une perte de matière et la formation de cratères. Cela implique que la température au niveau du point d'accroche de l'arc est localement supérieure au point de fusion du métal et même de son oxyde ($T_{fus,Hf}$ = 2231 °C et T_{fus,HfO_2} = 2758 °C [219]), d'où l'éjection de gouttelettes de matière [218].

L'érosion peut se produire soit pendant la phase de fonctionnement en continu, soit pendant les phases d'allumage et d'arrêt de la torche (décrite comme une érosion cyclique) [87,218,220]. L'érosion cyclique pendant la phase d'extinction est à l'origine de la majorité de la perte de matière observée. En effet, la différence de pression existant entre la torche en fonctionnement (pression élevée près du bout de l'électrode) et la torche éteinte favorise l'expulsion des composés. L'extinction du plasma provoque en effet une chute de la pression due à la recombinaison rapide des espèces et de l'évacuation du gaz de la zone de la décharge.

4.3.2 Étude de l'érosion des électrodes

La troisième électrode a été étudiée depuis sa première utilisation jusqu'à 5000 min de fonctionnement cumulées (environ 85 h). Une partie du dépôt blanc a pu être prélevée du bout de l'électrode pour être analysée par infrarouge. Le spectre FTIR entre 400 et 1000 cm^{-1} est présenté en Figure 3-19. Les pics d'absorption principaux sont situés à 400, 418, 509, 600 et 748 cm^{-1} et peuvent être attribués à l'oxyde d'hafnium d'après la littérature [221–223]. Le fait de pouvoir discerner les différents pics signifie que l'oxyde d'hafnium n'est pas amorphe, mais se présente dans la phase monoclinique. Cette indication prouve que la température au niveau du pied de l'arc dépasse au moins les 1000 °C.

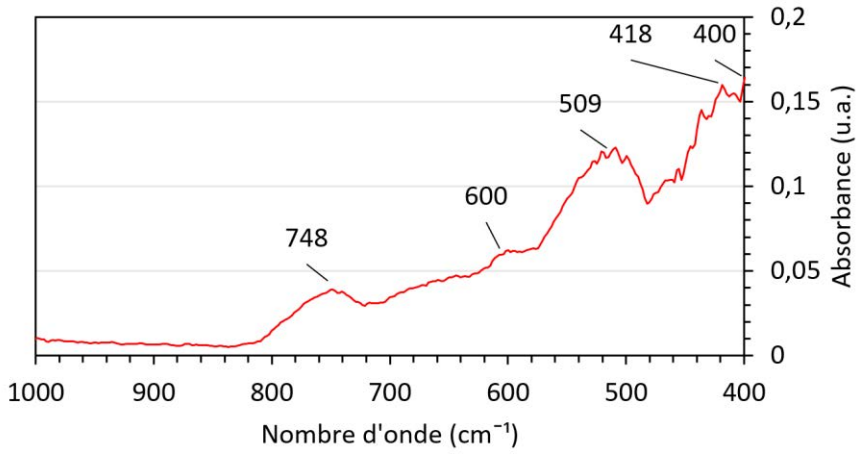


Figure 3-19 : Spectre FTIR du dépôt blanc formé au bout de l'électrode

La masse de l'électrode a été relevée à plusieurs reprises lors de sa période de fonctionnement. La différence entre la masse pesée à un instant t et celle initiale a été calculée et est représentée en Figure 3-20.

Bien que l'oxydation de l'hafnium induise une modification de la masse de l'électrode (HfO_2 étant plus lourd que Hf ; 210,47 g/mol contre 178,49 g/mol respectivement), cette différence peut être considérée comme négligeable vis-à-vis de la perte de masse observée au bout de l'électrode. Cet écart de masse à différents instants décrit une relation linéaire pouvant être analysée comme une vitesse d'érosion. Dans le cas de cette électrode, la vitesse est de l'ordre de 0,04 mg/min soit environ 2 mg/h.

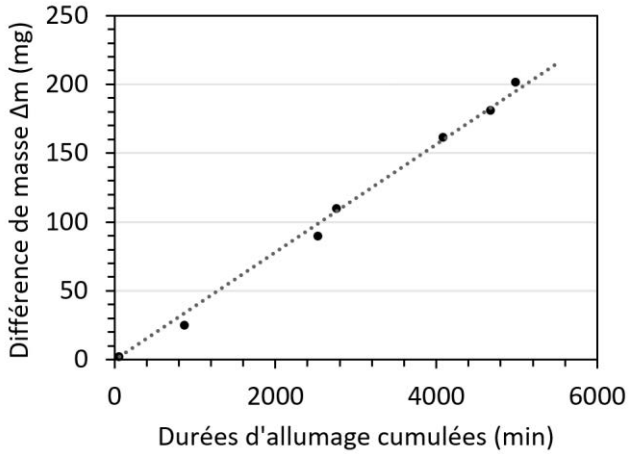


Figure 3-20 : Évolution de la différence de masse de l'électrode entre un instant t (m_t) et la masse initiale (m_0) ($\Delta m = m_t - m_0$) en fonction des durées d'allumage cumulées (relation linéaire : y = 0,04 x, R^2 = 1,00)

Le processus d'érosion dépendant en grande partie du nombre de cycles d'allumage-arrêt de la décharge plasma, la Figure 3-21 présente les statistiques d'utilisation de l'électrode utilisée. Le graphique montre que la torche est plutôt employée sur de courtes durées (10 – 30 min).

Le mode et la médiane se situent en effet à 10 min et à 13 min respectivement. Le temps moyen en fonctionnement est de l'ordre de 16 min et le nombre de cycles d'allumage-arrêt de la décharge est estimé entre 400 et 500 fois sur les 5000 min. Il est important de noter que l'électrode a été très majoritairement utilisée avec de l'air comme gaz plasmagène. Cela peut expliquer le fait que le processus d'érosion soit linéaire avec le temps.

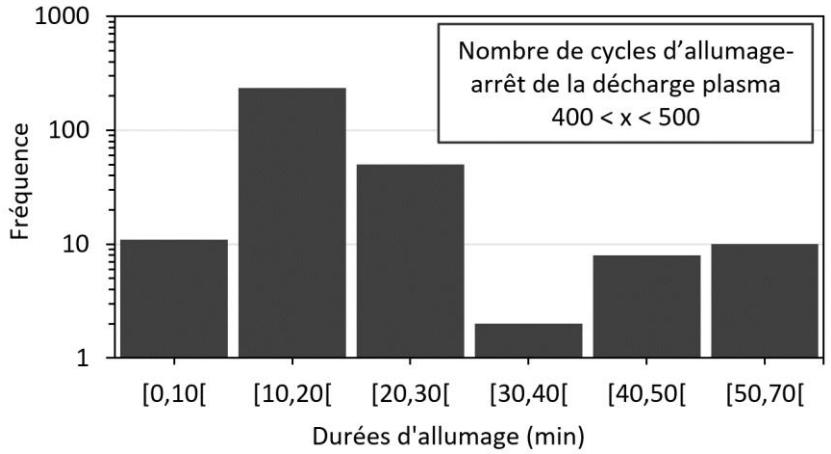


Figure 3-21 : Répartition des 85 h de fonctionnement de l'électrode par rapport à la durée d'un cycle d'allumage-arrêt de la torche

L'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de la composition de dépôts de céramique produits met en évidence un enrichissement ponctuel en fer (Fe) et en hafnium (Hf), comme cela est illustré par la Figure 3-22. Cela confirme l'érosion des électrodes (électrode haute tension et paroi de la torche) pendant les phases de fonctionnement. L'impact de ces incorporations est considéré minime car l'hafnium est une impureté naturelle du zirconium due à leur grande affinité [224].

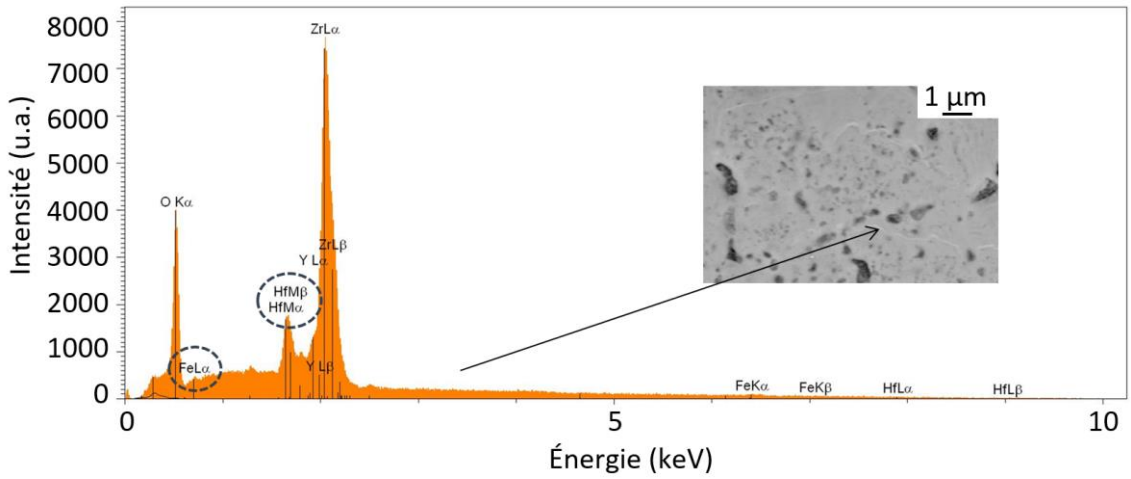


Figure 3-22 : Spectre EDX obtenu au niveau d'un liseré blanc visible sur l'image MEB d'un dépôt

La Figure 3-23 regroupe différentes photographies de l'extrémité de l'électrode prises à différents instants. Il est ainsi possible de suivre la croissance de l'oxyde d'hafnium (composé blanc sur la photo) et du cratère causé par l'érosion. Le cercle et la croix jaunes servent de repère pour localiser le centre de l'électrode. D'après l'image n°2, le cratère est au départ très localisé au centre et relativement homogène (formation d'un dôme creux). Le diamètre de l'érosion est légèrement inférieure à 2 mm. Cela confirme que le point d'accroche de l'arc est bien situé à la pointe de l'électrode.

À partir de 1700 min (images n°3 à 5), le cratère s'élargit et finit par occuper l'intégralité de la surface plane du bout de l'électrode. La taille et la profondeur des cratères formés augmentent donc progressivement. La profondeur du cratère peut dépasser 1 mm. Jusqu'à un certain point, la présence de cavités sur l'électrode favorise l'accroche de l'arc en ce point et conduit à un léger allongement de l'arc. De plus, comme cela a été révélé par Nemchinsky *et al.* [87], les cratères peuvent éloigner l'accroche de l'arc du centre de l'électrode. L'arc perd alors son axisymétrie et change de longueur. Dans le cas du procédé de découpage par plasma où l'arc est transféré (c'est-à-dire qu'il s'établit entre l'électrode haute tension et le substrat), un phénomène d'« arc double » se produit.

Pour simplifier, l'arc déstabilisé se dédouble et s'accroche d'abord sur la paroi de la torche (potentiel flottant) puis sur le substrat [225,226]. Le cercle rouge sur les images n°4 et 5 symbolise la perte de symétrie de l'arc. Le cratère est désaxé par rapport au centre de l'électrode.

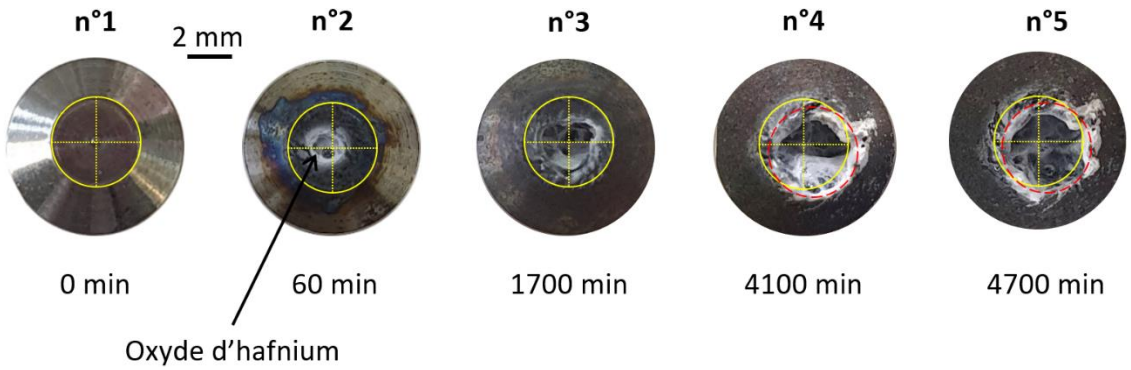


Figure 3-23 : Photographies de l'extrémité de l'électrode à plusieurs instants correspondant à des temps de fonctionnement cumulés spécifiques

Au vu de la géométrie de la torche, si l'arc perd son axe de symétrie, il peut trouver un autre point d'accroche que le pion silencieux. La perturbation de l'arc devient même visible sur la torche. En effet, au bout d'une certaine durée de fonctionnement un point chaud apparait sur la torche et des signes d'accroche de l'arc à différents endroits apparaissent. L'hypothèse proposée est qu'au moment où l'arc se désaxe, son point d'accroche sur la torche change (illustrée par la Figure 3-24) : au lieu de s'attacher au pion silencieux, il trouve un point d'accroche plus haut sur la torche. Cela peut s'expliquer par la géométrie même de la torche qui comporte une sorte de gorge de rétrécissement près de l'électrode haute tension.

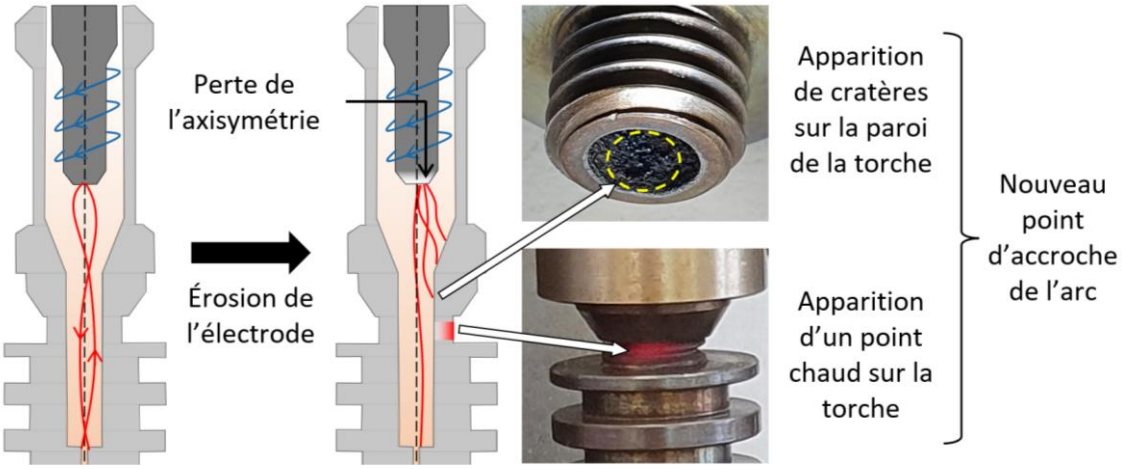


Figure 3-24 : Schéma illustrant le changement d'accroche de l'arc

4.3.3 Impact de l'érosion sur la puissance

Comme le montre la Figure 3-25, les valeurs de puissance relevées dans des conditions identiques (gaz plasmagène : Air, débit : 33 L/min et fréquence : 80 kHz) évoluent avec le temps. Jusqu'à 600 min environ (soit les dix premières heures de fonctionnement), la puissance est de l'ordre de 700 ± 20 W. La puissance augmente ensuite subitement et atteint des valeurs proches de 760 ± 20 W. Cette phase est numérotée 1 sur le graphique. Elle représente l'amorçage du processus d'érosion et par conséquent l'allongement de l'arc.

La phase 2 représente la stabilisation de l'arc aux extrémités des électrodes. Le maximum est atteint proche de 780 ± 10 W à 2500 min de fonctionnement (environ 40 h), mais la puissance est relativement constante entre 1250 et 3600 min.

La phase 3 coïncide avec la déstabilisation de l'arc et l'apparition du point chaud sur la torche. D'après les photographies de l'électrode, le cratère formé au bout de l'électrode n'est plus centré. La puissance commence à globalement décroitre et semble moins stable qu'auparavant : à 4800 min environ, la puissance moyenne est située à 740 ± 25 W.

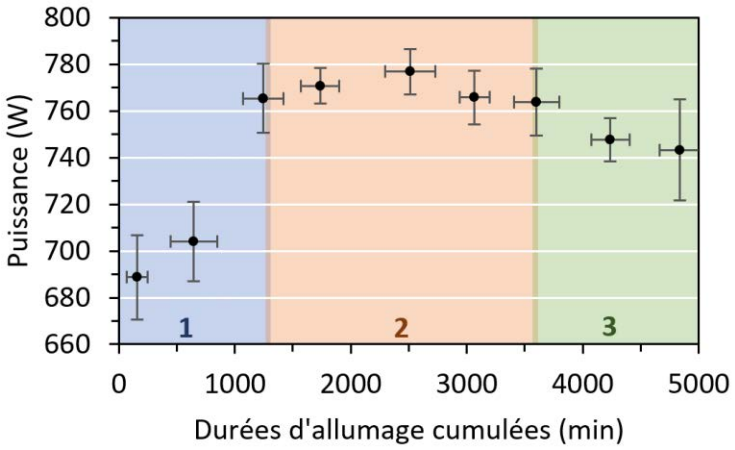


Figure 3-25 : Évolution de la puissance en fonction des durées d'allumage cumulées
Les valeurs de puissance considérées sont pour les conditions suivantes : Gaz (Air), débit (33 L/min) et fréquence (80 kHz)

Cette variation de longueur d'arc entraine une variation de puissance et supposément de température également. Les résultats obtenus dépendent par conséquent du moment où les expériences ont été réalisées (quelle électrode et à quel point le processus d'érosion est avancé). Cela peut compliquer la comparaison de certaines expériences faites à différentes époques et impacte d'une certaine façon la reproductibilité des résultats. Une possibilité qui n'a pas été testée est de corriger le bout de l'électrode pour favoriser à nouveau l'accroche de l'arc au centre. Cela impliquerait tout de même l'allongement de l'arc et donc une variation potentielle de la puissance et de la température de la post-décharge. Le positionnement du montage pour la mesure de la température peut entrainer de grandes variations entre deux mesures. En effet, un simple décalage de la hauteur ou de la position par rapport au centre de la post-décharge peut expliquer les différences observées. Ainsi, les mesures faites à différents moments ne sont pas comparées et l'écart n'est pas considéré comme significatif. C'est pourquoi aucun résultat de température n'est présenté dans cette partie.

L'érosion des électrodes dans des systèmes AcXys a déjà été signalée et des changements s'opérant au niveau de la longueur ainsi que du point d'accroche avaient été supposés [227]. Néanmoins, la géométrie de la buse actuelle favorise l'apparition du phénomène. Il faut également rappeler que les mêmes phénomènes d'érosion des électrodes sont rencontrés dans les plasmas thermiques employés industriellement pour déposer de la zircone. Dans le cas du procédé AcXys, les électrodes haute tension sont de tailles réduites et peuvent être assimilées à des consommables qui peuvent être changés facilement et rapidement. Contrairement à un usage de recherche exploratoire dans laquelle il y a de nombreuses phases d'allumage/arrêt sur des périodes courtes, une exploitation industrielle avec un allumage en continu de la post-décharge devrait entrainer une usure de l'électrode moins rapide.

5 Modélisation de la torche sous COMSOL Multiphysics®

La torche plasma a été modélisée sous COMSOL Multiphysics® (version 5.3) afin de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu et pour visualiser le transfert de chaleur opérant à l'intérieur de la torche et au niveau de la post-décharge. Une torche de type AcXys n'ayant jamais été simulée auparavant, le travail présenté ici a pour but de poser les bases d'une modélisation et reste donc simplifié et estimatif. L'intérêt est de pouvoir faire correspondre des modules de physique disponibles dans COMSOL avec ce qu'il se passe en pratique dans la torche. Deux types d'étude ont été utilisés : une première étude simplifiée en stationnaire et une deuxième plus complexe en transitoire. Un substrat est placé à 5 mm de la sortie de la buse dans le cadre des deux études. Dans le cas de l'étude stationnaire, l'étude a été réalisée à différents « temps » en faisant varier manuellement la température aux frontières de la torche. Les températures au niveau de la paroi extérieure ont été fixées suivant les valeurs des résultats expérimentaux (résumées dans le Tableau 3-8, page 115). Pour simplifier cette première étude, l'échauffement du substrat par la post-décharge n'est pas pris en compte. Les phénomènes ont été modélisés en tenant compte de l'écoulement de l'air, de l'application d'un courant électrique (considéré continu) et des transferts de chaleur dans le cadre des deux études. Le champ électromagnétique a été négligé.

5.1 Description du modèle 2D axisymétrique pour la simulation en stationnaire

Un modèle de type 2D axisymétrique présentant une résolution plus rapide a été employé puisque la géométrie de la torche est symétrique par rapport à l'axe central d'écoulement du gaz. La seule partie asymétrique est le pion silencieux qui se trouve sous la forme d'un cylindre elliptique. De manière à le rendre symétrique, il a été représenté par un cylindre circulaire ayant un volume équivalent (31,4 mm^3 obtenu avec un cylindre de rayon de 1 mm et hauteur de 10 mm).

5.1.1 Géométrie et matériaux

La torche a été représentée à l'échelle, comme cela est illustré dans la Figure 3-26. La géométrie est composée de quatre polygones de Bézier : l'électrode en hafnium, la partie creuse de la torche dans laquelle circule l'air, la torche en inox 316L et enfin le substrat en inox également (épaisseur de 1 mm). La géométrie est simplifiée dans la partie haute : l'électrode ainsi que la torche sont tronquées. De cette façon, l'entrée des gaz est élargie, ce qui permet au modèle de converger plus rapidement. Les différentes frontières sont associées à des couleurs distinctes pour les discerner facilement.

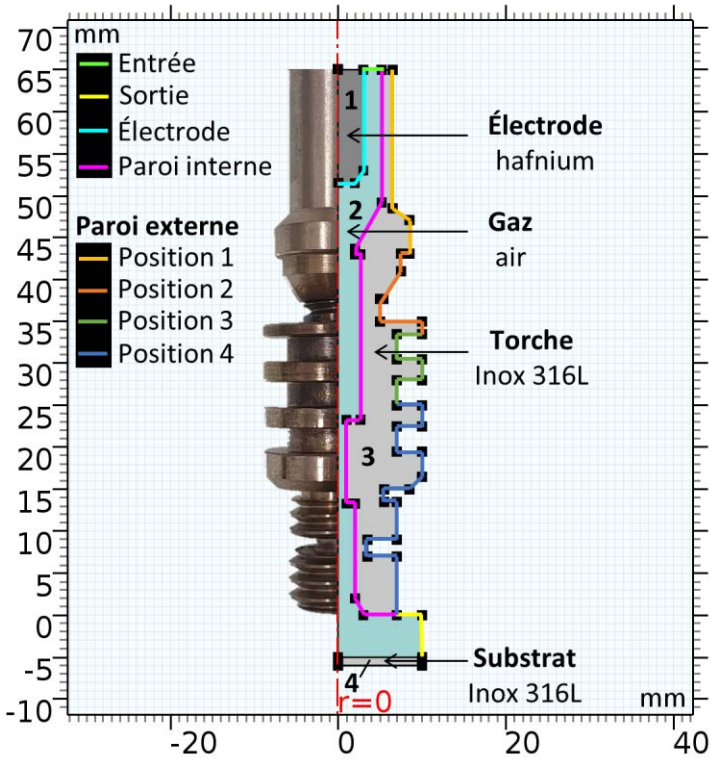


Figure 3-26 : Modèle 2D axisymétrique de la torche plasma avec les différents domaines mis en évidence

5.1.2 Modules de physique et multiphysique utilisés

Bien que COMSOL soit doté d'un module « Plasma », son utilisation n'est pas adaptée et trop complexe pour le type de décharge se produisant dans la torche AcXys. C'est pourquoi les phénomènes mis en jeu dans la torche ont été représentés par l'écoulement d'un fluide, un courant électrique avec échauffement par effet joule et un transfert de chaleur (fluide et solide). Les hypothèses suivantes sont posées :

- Le gaz est idéal et incompressible,
- L'écoulement est laminaire,
- L'effet de la gravité est négligé.

5.1.2.a Écoulement laminaire

La conservation de quantité de mouvement est décrite par l'équation de Navier-Stokes (en négligeant le terme de gravité « ρg ») :

$$\rho\left[\frac{\partial u}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u}\right] = \nabla\cdot\mathbf{P} + \mathbf{F} = \nabla\cdot(-p\mathbf{I} + \tau) + \mathbf{F} \qquad (3\text{-}4)$$

Avec ρ : densité ($kg.m^{-3}$) ; **u** : champ de vitesse (m/s) ; **P** : premier tenseur des contraintes Piola-Kirchhoff (N/m^2) ; **F** : résultante des forces s'exerçant sur le fluide (N/m^3) ; p : pression (Pa) ; **I** : tenseur identité ; τ : tenseur des contraintes visqueuses (Pa)

L'air est considéré comme un fluide newtonien. De ce fait, le tenseur des contraintes visqueuses est proportionnel au taux de déformation :

$$\tau = 2\mu\mathbf{S} - \frac{2}{3}\mu(\nabla\cdot\mathbf{u})\mathbf{I} = \mu\left(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u}^{T})\right) - \frac{2}{3}\mu(\nabla\cdot\mathbf{u})\mathbf{I} \quad (3\text{-}5)$$

Avec τ : tenseur des contraintes visqueuses (Pa) ; μ : viscosité dynamique (Pa.s) ; $\mathbf{S}$: second tenseur des contraintes Piola-Kirchhoff (N/m^2) ; $\mathbf{u}$: champ de vitesse (m/s) ; $\mathbf{I}$: tenseur identité ; $\nabla\mathbf{u}$: gradient de vitesse (s^{-1}) ; T : température (K)

Le fluide étant considéré comme incompressible, la densité du fluide ρ est considérée comme constante et l'équation de continuité a donc pour équation :

$$\rho\nabla\cdot\mathbf{u} = 0 \quad (3\text{-}6)$$

Avec ρ : densité ($kg.m^{-3}$) ; $\mathbf{u}$: champ de vitesse (m/s)

L'équation de conservation de quantité de mouvement (3-4) est simplifiée sous la forme :

$$\rho\frac{\partial u}{\partial t} + \rho(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u} = \nabla\cdot\left(-p\mathbf{I} + \mu\left(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^{T}\right)\right) + \mathbf{F} \quad (3\text{-}7)$$

Avec ρ : densité ($kg.m^{-3}$) ; $\mathbf{u}$: champ de vitesse (m/s) ; p : pression (Pa) ; $\mathbf{I}$: tenseur identité ; μ : viscosité dynamique (Pa.s) ; $\nabla\mathbf{u}$: gradient de vitesse (s^{-1}) ; T : température (K) ; $\mathbf{F}$: résultante des forces s'exerçant sur le fluide (N/m^3)

Dans le cas de l'étude stationnaire, le terme « $\rho\frac{\partial u}{\partial t}$ » est supprimé de l'équation. Concernant les conditions initiales de calcul, la pression initiale à l'intérieur de la buse est fixée à 3000 hPa et à 1500 hPa au niveau de la sortie. Un gradient de pression sera donc présent au sein de la torche. Au niveau de la vitesse du gaz en entrée, elle est donnée égale à 8,5 m/s (soit proche de 33 L/min compte tenu de la surface de passage à l'entrée).

5.1.2.b Transfert de chaleur

Le système étudié est composé d'un fluide (l'air) et de deux solides (l'électrode et la torche). Des échanges thermiques ont lieu entre ces différents domaines. L'arc généré dans le gaz plasmagène produit une certaine quantité de chaleur qui se répartit dans le fluide et est transmise aux solides et à l'air environnant. Le module de transfert thermique est régi par la résolution de l'équation suivante :

$$\rho C_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u}\cdot\nabla T\right) + \nabla\cdot\mathbf{q} = Q \quad (3\text{-}8)$$

Avec ρ : densité ($kg.m^{-3}$) ; C_p : capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) ; $\mathbf{u}$: champ de vitesse (m/s) ; ∇T : gradient de température ($K.m^{-1}$) ; $\mathbf{q}$: flux de chaleur conductif (W/m^2) ; Q : densité d'énergie thermique (W/m^3)

D'après la loi de Fourier, le flux conductif est égal à :

$$\mathbf{q} = -\lambda\cdot\nabla T \quad (3\text{-}9)$$

Avec $\mathbf{q}$: flux de chaleur conductif (W/m^2) ; λ : conductivité thermique du matériau ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ; ∇T : gradient de température ($K.m^{-1}$)

Dans le cas d'un solide, le terme Q_{ted} s'ajoute à droite de l'équation (3-8) et décrit la capacité de déformation du solide :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_{ted} \qquad \text{avec} \qquad Q_{ted} = -\alpha T : \frac{d\mathbf{S}}{dt} \tag{3-10}$$

Avec Q_{ted} : amortissement thermoélastique (W/m^3) ; α : coefficient de dilatation (K^{-1}) ; T : température (K) ; **S** : second tenseur des contraintes Piola-Kirchhoff (N/m^2)

Dans le cas d'un fluide, il faut ajouter à l'équation (3-11) un premier terme lié au changement de pression et un second en lien avec la dissipation visqueuse :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_p + Q_{vd} \tag{3-11}$$

$$\text{avec} \quad Q_p = \alpha_p T \left(\frac{\partial p}{\partial t} + u \cdot \nabla p \right) \quad \text{et} \quad Q_{vd} = \tau : \nabla u$$

Avec Q_p : travail de pression (W/m^3); Q_{vd} : dissipation visqueuse (W/m^3) ; α_p : coefficient de dilatation du fluide (K^{-1}) ; ∇p : gradient de pression ($Pa.m^{-1}$) ; τ : tenseur des contraintes visqueuses (Pa)

En état stationnaire (soit indépendant du temps), le terme « $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$ » disparait des équations (3-8), (3-10) et (3-11). En considérant l'air comme un fluide idéal, la loi des gaz parfaits définit la masse volumique comme :

$$\rho = \frac{p_A}{R_S T} \tag{3-12}$$

Avec ρ : densité ($kg.m^{-3}$) ; p_A : pression absolue (Pa) ; R_S : constante spécifique du gaz ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) ; T : température (K)

La multiphysique « Écoulement non isotherme » a été utilisée pour coupler l'écoulement du fluide au transfert de chaleur pour le domaine 2. Le chauffage de l'écoulement n'inclut pas le travail des variations de pression ni la dissipation visqueuse. De plus, le modèle employé néglige le transfert par rayonnement de surface à surface.

5.1.2.c Courants électriques

L'arc plasma est simulé par le module « Courants électriques ». Dans cette première étude, le potentiel est situé sur l'intégralité de l'électrode en hafnium. Pour simplifier, le courant électrique est considéré comme continu. La loi d'Ohm donne la densité de courant égale à :

$$J = (\sigma + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial}{\partial t}) E + J_e \qquad \text{avec} \qquad E = -\nabla V \tag{3-13}$$

Avec J : densité de courant (A/m^2) ; σ : conductivité électrique (S/m) ; ε_0 : permittivité du vide (S.U.) ; ε_r : permittivité relative (S.U.) ; E : champ électrique (V/m) ; J_e : densité de courant externe (A/m^2) ; V : potentiel électrique (V)

Le terme « $\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial}{\partial t}$ » disparait dans le cas d'une étude stationnaire.

La source de courant volumétrique est décrite par :

$$Q_{j,v} = \nabla \cdot J \tag{3-14}$$

Avec $Q_{j,v}$: source de courant volumétrique (A/m^3) ; J : densité de courant (A/m^2)

Au niveau des conditions imposées par la puissance de travail (695 W), le potentiel électrique est fixé à 695 V au niveau de l'électrode et la paroi interne de la torche est associée à la masse si un courant de 1 A est supposé. Cela constitue une simplification, car le courant électrique est censé se limiter à la paroi interne jusqu'au pion silencieux seulement.

L'échauffement du gaz plasmagène par le passage d'un courant électrique est modélisé par la multiphysique « Source de chaleur de décharge à l'équilibre » qui couple les physiques courants électriques et transfert de chaleur. Elle complète le terme de droite de l'équation (3-8) par :

- Le transport d'enthalpie (énergie transportée par le courant électrique)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{5k_B T}{2q}\right)(\nabla T \cdot J) \tag{3-15}$$

Avec k_B : constante de Boltzmann (J/K) ; T : température (K) ; q : charge (C) ; ∇T : gradient de température ($K.m^{-1}$) ; J : densité de courant (A/m^2)

- Le chauffage par effet joule (conversion de l'énergie du courant électrique en chaleur)

$$Q = E \cdot J \tag{3-16}$$

Q : densité d'énergie thermique (W/m^3) ; E : champ électrique (V/m) ; J : densité de courant (A/m^2)

- Les pertes volumiques nettes par rayonnement définies par le coefficient Q_{rad} spécifique du matériau

Concernant les conditions initiales de température, la température d'entrée est définie à 20 °C. Les températures de chaque portion de la paroi extérieure de la torche (positions 1 à 4) sont fixées selon les valeurs reportées dans le Tableau 3-8 (page 115). La torche est en réalité composée de deux pièces métalliques au niveau de la position 1, mais seule la pièce interne a été simulée sur COMSOL. La température de cette pièce est en réalité plus élevée que celle relevée au niveau de la pièce externe, donc la température de la paroi est sous-évaluée dans la simulation. La paroi interne de la torche ainsi que le substrat sont placés en « continuité », ce qui permet d'associer leur température à celle du fluide (domaine 2), qui dépend elle-même du courant électrique appliqué.

5.1.3 Maillage

La précision des résultats et le temps de calcul ont été pris en compte dans le choix du maillage. La taille des éléments du maillage à l'échelle des domaines a été calibrée pour de la dynamique des fluides et est définie sur « Plus fin » pour tous les domaines, sauf le deuxième. Ce dernier est fixé sur « Extra grossier », car certaines zones (espaces interélectrodes et pion silencieux) sont particulièrement étroites, ce qui peut complexifier le calcul. À l'échelle des frontières des domaines 1 et 2, le maillage est réglé sur « Grossier ». Dans le cas du domaine 1, cela agrandit la taille des éléments, tandis que pour le domaine 2 cela améliore la précision des calculs au niveau des interfaces. Le maillage est illustré dans la Figure 3-27 et comprend 12552 éléments de domaine et 1006 éléments de frontière. Le temps de calcul est proche d'une minute (processeur Intel Core i5, 4 cœurs).

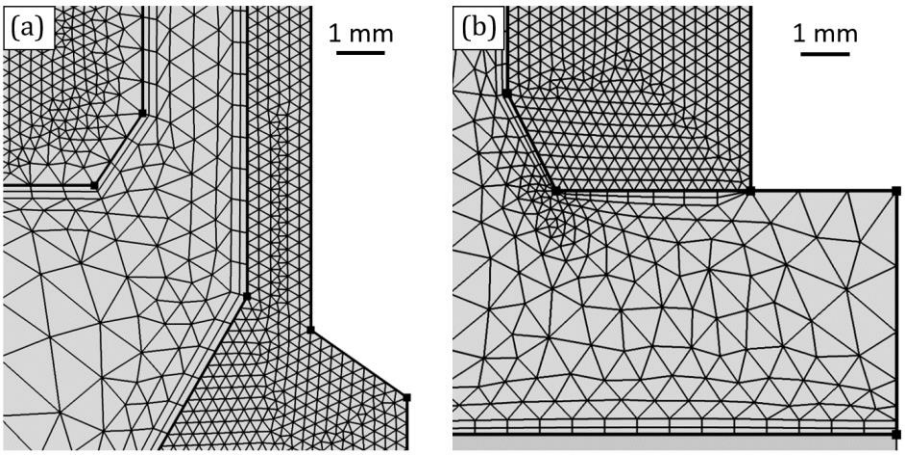


Figure 3-27 : Représentation du maillage (a) haut de la torche et (b) bas de la torche

5.2 Résultats de l'étude stationnaire

5.2.1 Profil de vitesse

Le profil de vitesse dans la torche est le même, quel que soit l'instant choisi. Il est présenté en Figure 3-28. La vitesse en entrée est fixée à 8,5 m/s. Le gaz accélère à partir du premier rétrécissement de la géométrie. La vitesse maximale est obtenue au niveau du pion silencieux, car son rayon est particulièrement faible (pour rappel, r_{pion} : 1 mm). La vitesse de la post-décharge diminue graduellement en se rapprochant du substrat. Elle maintient cependant une vitesse de l'ordre de 80 – 90 m/s. Le profil de vitesse obtenu met en évidence la présence de la composante parallèle au substrat, comme cela a été évoqué dans la partie 3.3.2 (page 112).

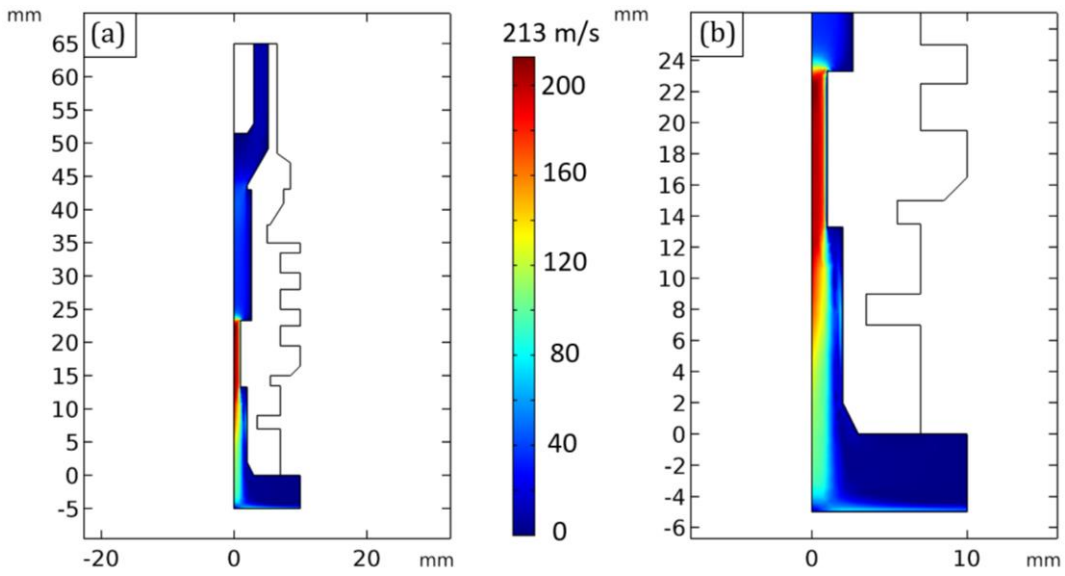


Figure 3-28 : Profil de vitesse simulé (a) torche entière et (b) zoom sur la sortie de la post-décharge par le pion silencieux (étude stationnaire)

5.2.2 Potentiel électrique

Le profil du potentiel électrique est illustré par la Figure 3-29. Le potentiel électrique est positionné entre la paroi de la torche et l'électrode en hafnium de laquelle il émane. Comme cela a été établi dans les paramètres de la simulation, toutes les parois de l'électrode sont considérées à un certain potentiel. C'est le cas également expérimentalement, seulement l'arc est soufflé donc il s'accroche plutôt au bout de l'électrode. Par la suite, cette frontière de laquelle émane le transfert électrique a évolué en densité de courant émise suivant un disque ce qui représente mieux physiquement l'arc à l'origine du plasma. La différence de potentiel électrique à l'origine de l'échauffement de la torche est bien visible en haut de la torche.

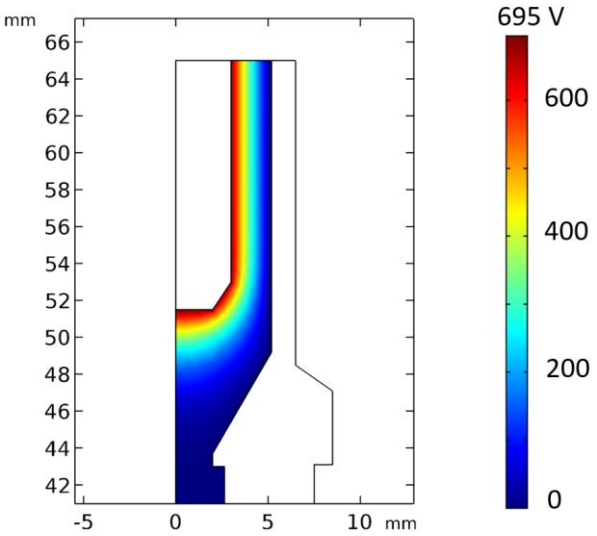


Figure 3-29 : Profil du potentiel électrique simulé au niveau de l'espace interélectrodes (étude stationnaire)

5.2.3 Profil de température

Les profils de température à 1 et 150 s sont représentés en Figure 3-30. À partir du moment où la décharge plasma est allumée, la température à l'intérieur de la torche atteint des valeurs importantes. La température atteint son maximum au niveau de l'électrode, proche de l'extrémité où l'arc est censé s'accrocher. La simulation estime des températures autour de 2300 – 2800 °C. Ces températures ne semblent pas aberrantes compte tenu de la consommation de l'électrode haute tension au fil du temps, qui impliquent de se rapprocher de son point de fusion (pour rappel, $T_{fus,\ Hf}$ = 2231 °C et $T_{fus,\ HfO_2}$ = 2758 °C [219]). Toutefois, ces températures sont supposées être atteintes beaucoup plus localement contrairement à ce que la simulation prédit. Cela vient sûrement du fait que le potentiel est appliqué sur toutes les parois de l'électrode. De façon à se rapprocher des phénomènes réels, il serait plus judicieux de ne définir le potentiel qu'au bout de l'électrode comme cela a été fait pour la simulation en transitoire (décrite plus loin).

D'après cette simulation, la température de la post-décharge est de l'ordre de 600 – 800 °C. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles relevées expérimentalement, mais restent assez proches. La température suit le profil de vitesse, c'est-à-dire que la température reste élevée à l'interface avec le substrat. Les valeurs obtenues sont néanmoins trop élevées, car ces températures ne sont supposément atteintes que très localement au point de contact entre la post-décharge et le substrat. Pour rappel, dans cette simulation le substrat n'est pas pris en compte dans le calcul, donc il ne participe pas à l'évacuation de la chaleur de la post-décharge par conduction.

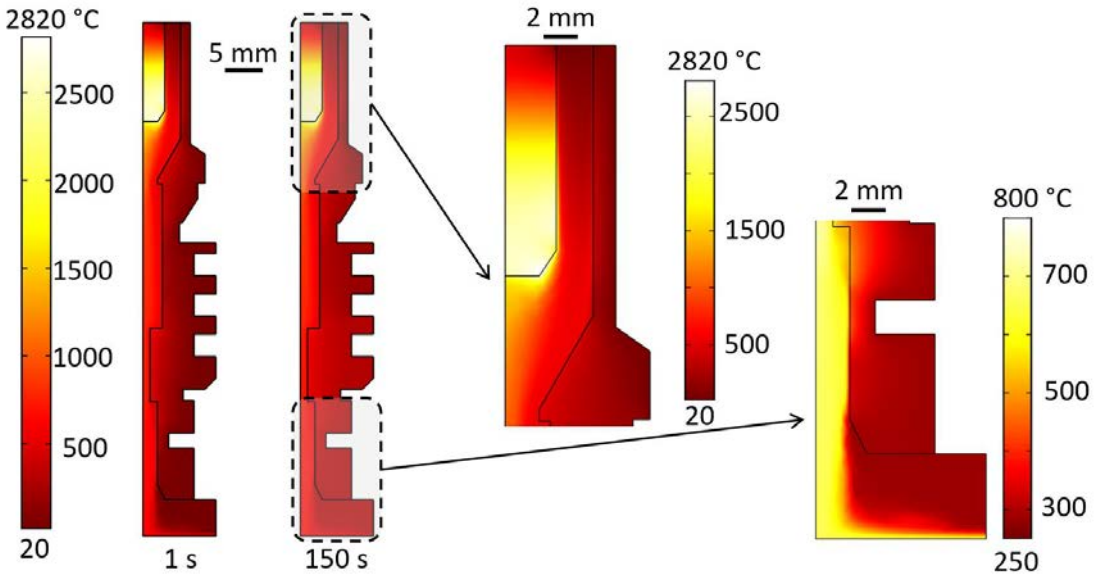
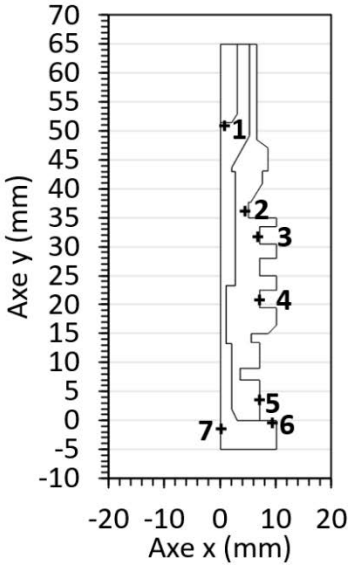


Figure 3-30 : Profils de température simulés à 1 et 150 s (étude stationnaire)

La Figure 3-31 présente les coordonnées des points pour lesquels la température a été extraite des différentes simulations de 1 à 600 s. Le point 1 représente l'extrémité de l'électrode. Les points 2 à 4 correspondent aux positions des thermocouples des mesures expérimentales présentées dans la partie 3.3.3 (Tableau 3-8, page 115). Les points 5 et 6 illustrent les températures de la buse et de l'air environnant la torche respectivement. Enfin, le point 7 correspond à la température de la post-décharge pour une distance buse/substrat de 1 mm. Cela permet de comparer avec les résultats expérimentaux de la partie 3.3.1 (Figure 3-12, page 111).



1	(0,98;51,45)	Extrémité électrode
2	(4,98;36,45)	Paroi torche (Position 2 thermocouple)
3	(6,98;31;95)	Paroi torche (Position 3 thermocouple)
4	(6,98;20,95)	Paroi torche (Position 4 thermocouple)
5	(6,98;3,55)	Buse
6	(9,93;0,05)	Air environnant
7	(0,03;-1,05)	Post-décharge

Figure 3-31 : Coordonnées des points 1 à 7 où la température a été extraite des simulations

Le Tableau 3-9 regroupe les valeurs de températures aux différents points et à plusieurs instants en comparaison avec les valeurs expérimentales. La température au niveau de l'extrémité de l'électrode reste constante sur l'intervalle considéré. Cette valeur est égale à 2377 °C, soit très proche du point de fusion de l'hafnium. Concernant les positions 2, 3 et 4, les températures sont équivalentes aux résultats expérimentaux puisqu'elles ont été fixées au niveau des frontières de la torche (cf. Figure 3-26). Néanmoins, la température au point 3 est inférieure à celle expérimentale. Cela est probablement dû au fait que le deuxième point d'accroche n'est pas représenté comme un point plus chaud. Au niveau de la buse (point 6), la température est équivalente à celle des points 4 et 5. Pour finir, la température de la post-décharge calculée par le logiciel est comprise entre 641 et 671 °C sur l'intervalle 1 – 600 s. Expérimentalement, la moyenne de l'intégralité des mesures effectuées dans ces conditions donne une température de 602 ± 44 °C. La simulation COMSOL estime donc plutôt bien cette température.

Tableau 3-9 : Évolution des températures relevées aux positions 1 à 7 à différents instants (étude stationnaire)

	Température (°C)					
Temps (s) / Position	**1**	**150**	**300**	**450**	**600**	**Valeurs exp. (600 s)**
1	2377	2377	2377	2378	2378	
2	23	189	245	281	305	287 ± 11
3	21	167	257	303	332	426 ± 6
4	21	284	352	376	388	385 ± 1
5	20	284	352	376	388	
6	21	285	352	376	388	
7	641	661	667	669	671	602 ± 44

Cette première étude stationnaire a permis de simuler simplement la torche et de pouvoir prédire les allures d'évolution des paramètres tels que la vitesse du gaz ou la température. Les valeurs de température obtenues sont plutôt proches des valeurs expérimentales relevées. Néanmoins, il s'agit d'une version simplifiée qui ne prend pas en compte les variations dans le temps au niveau des équations. La deuxième partie s'est donc portée sur une étude transitoire pour simuler l'évolution de la température en fonction du temps sans fixer de valeurs au niveau des frontières de la torche. Dans ce cas c'est la simulation qui produit l'évolution des températures de la torche en fonction du temps suivant la densité de courant imposée au niveau de l'électrode.

5.3 Évolution du modèle 2D axisymétrique pour la simulation en transitoire

Pour la simulation en transitoire, le modèle a été modifié pour tenir compte de l'échauffement du substrat (Figure 3-32). Le porte-substrat en inox a également été rajouté afin de pouvoir comparer les résultats avec les mesures de température effectuées dans la partie 3.3.2 (page 112). La simulation se déroule sur l'intervalle 1 – 600 s avec un pas de 1 s. Les mêmes modules de physiques et de multiphysiques que dans la première étude ont été utilisés. Le module décrivant l'écoulement laminaire a été programmé exactement de la même façon. Au niveau du transfert de chaleur, les températures des sections de la paroi externe n'ont pas été fixées. À la place, un flux de chaleur sortant vers l'extérieur par convection avec l'air libre a été défini sur toute la paroi et est calculé par :

$$q_0 = h \cdot (T_{ext} - T) = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} \qquad (3\text{-}17)$$

Avec q_0 : flux de chaleur entrant ($W.m^{-2}$) ; h : coefficient d'échange thermique ($W.m^{-2}.K^{-1}$) ; T_{ext} : température extérieure (K) ; T : température (K) ; n : vecteur normal ; **q** : vecteur du flux de chaleur ($W.m^{-2}$)

Le coefficient d'échange thermique est défini à 25 $W.m^{-2}.K^{-1}$, ce qui correspond à la convection naturelle de l'air [228]. La température extérieure est fixée à 293 K. Il en est de même pour les frontières extérieures du substrat et du porte-substrat. Cela modélise le transfert de chaleur du métal vers l'air ambiant.

Au niveau de l'électrode, la température de la frontière correspondant à l'extrémité (bleu cyan sur la Figure 3-32) a été fixée à 3000 K. Cette valeur est proche de la valeur calculée par le logiciel dans la première étude et s'accorde avec des valeurs de température trouvées dans la littérature lorsque des arcs sont générés au niveau d'électrodes [229,230]. Les deux autres frontières sont définies en tant qu'isolant thermique. Toutes les frontières communes à plusieurs domaines sont définies en continuité. La sortie est déclarée comme écoulement sortant.

Concernant le courant électrique, le potentiel électrique a été remplacé par une densité de courant entrant [230,231]. Elle est définie par l'équation suivante :

$$J_n = -n \cdot J \tag{3-18}$$

Avec J_n : densité de courant normal (A/m^2) ; n : vecteur normal ; J : densité de courant (A/m^2)

La densité de courant représente le courant réparti sur une surface. La surface équivalente est considérée égale à celle d'un cercle (πr^2). L'extrémité de l'électrode fait 2 mm de rayon l'arc est supposé dans cette étude faire moitié moins (soit un rayon de 1 mm). Cela semble cohérent avec les photographies prises de l'extrémité de la torche (Figure 3-23, page 122). Le courant est pris égal à un 1 A (donnée fournie par AcXys). La densité de courant équivaut alors à $3{,}2 \times 10^5$ A/m^2.

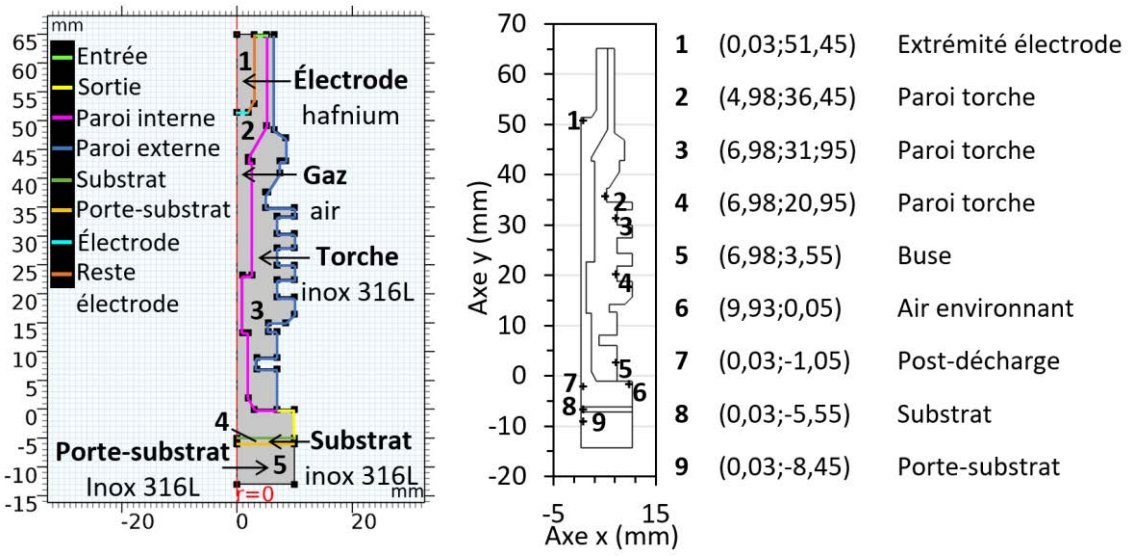


Figure 3-32 : Représentation du modèle 2D axisymétrique pour la 2e étude et coordonnées des points où la température a été extraite

Au niveau du maillage, la taille des éléments a été calibrée pour de la dynamique des fluides et est définie sur « plus fin » pour les domaines 3 et 4 et « Fin » pour le domaine 5. Le domaine 2 est fixé sur « plus grossier » pour que les éléments ne soient pas trop petits. À l'échelle des frontières communes aux domaines de 1 à 4, le maillage est réglé sur « plus grossier ». Le maillage consiste en 11265 éléments de domaine et 837 éléments de frontière. Le temps de calcul est de l'ordre de trois minutes sur le même ordinateur que l'étude stationnaire.

5.4 Résultats de l'étude transitoire

5.4.1 Profil de vitesse

Le profil de vitesse obtenu est identique à celui issu de l'étude stationnaire. La vitesse y est légèrement plus élevée de façon générale. La vitesse maximale atteint 239 m/s et celle à la sortie du pion vers le substrat varie de 220 à 100 m/s. Cette augmentation de la vitesse est probablement reliée à l'obtention de températures plus élevées, ce qui joue sur les propriétés de l'air telles que la viscosité.

5.4.2 Potentiel électrique

Le profil du potentiel électrique obtenu par l'étude transitoire est présenté en Figure 3-33. La densité de courant ayant été concentrée sur l'extrémité de l'électrode, le potentiel électrique émane de ce segment uniquement ce qui parait plus en accord avec la production d'un arc issu d'une différence de potentiel. Il diminue ainsi graduellement de l'électrode vers la paroi de la torche qui se trouve à la masse. Néanmoins, les valeurs de potentiel estimées ici par COMSOL sont inférieures à celles imposées dans le cas de l'étude stationnaire (pour rappel, 695 V du fait d'une puissance de travail de 695 W pour 1 A). Il est toutefois important de noter que la puissance relevée sur l'interface AcXys correspond à la puissance consommée par l'alimentation et non à celle aux bornes des électrodes. Cette différence devra encore faire l'objet d'étude pour améliorer la prédiction du potentiel électrique entre l'électrode et la torche.

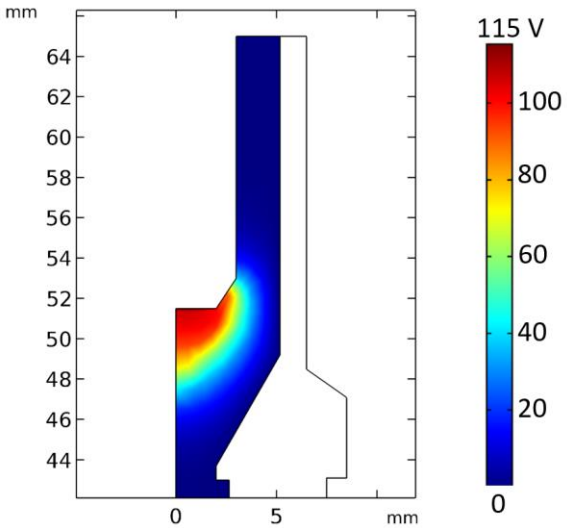


Figure 3-33 : Profil du potentiel électrique simulé au niveau de l'espace interélectrodes (étude transitoire)

5.4.3 Profil de température

Le profil de température à 600 s de fonctionnement est présenté dans la Figure 3-34. La température de la décharge plasma est plus élevée que dans l'étude stationnaire. Elle dépend principalement de la densité de courant appliquée, mais aussi de la température fixée à l'extrémité de l'électrode. Concernant la post-décharge, l'allure est la même que dans l'étude précédente avec des températures globalement plus élevées.

Les températures du substrat et du porte-substrat semblent quant à elles mal estimées, puisqu'elles restent constantes à quelques degrés près et devront donc être améliorées par la suite. De plus, avec le choix de la continuité, la température de la post-décharge est transmise directement au métal sans dissipation ou convection. Des températures aussi élevées sont potentiellement atteintes au niveau du substrat, mais seulement très localement. Des gradients sont bien évidemment présents sur la surface, mais aussi dans l'épaisseur.

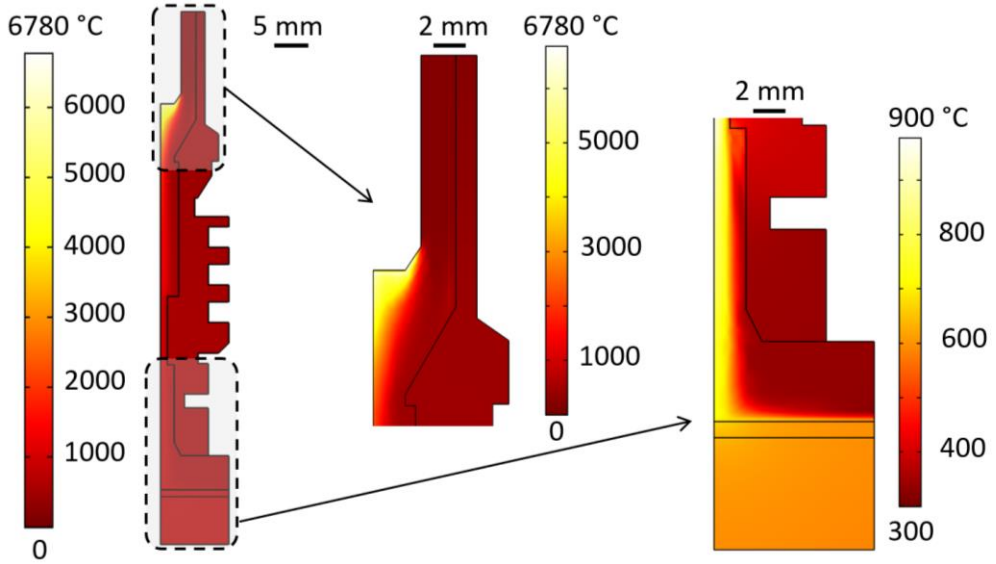


Figure 3-34 : Profil de température simulé à 600 s (étude transitoire)

Les températures aux positions 1 à 9 à différents temps sont résumées dans le Tableau 3-10. Au niveau de la paroi de la torche, les valeurs sont proches de celles obtenues expérimentalement. La température de la post-décharge calculée par COMSOL se trouve dans l'écart-type de la valeur expérimentale ce qui démontre que l'apport d'énergie par la densité de courant permet une modélisation pertinente de la torche. En revanche, la température au bout de l'électrode semble particulièrement élevée (proche de 4150 °C). Les valeurs choisies ou la position de la densité de courant ne sont donc pas optimales. Comme expliqué dans le point précédent, les températures aux positions 8 et 9 sont également surestimées et mal évaluées.

Tableau 3-10 : Évolution des températures relevées aux positions 1 à 9 à différents instants (étude transitoire)

	Température (°C)					
Temps (s) / Position	**1**	**150**	**300**	**450**	**600**	**Valeurs exp. (600 s)**
1	2187	4125	4105	4166	4148	
2	20	202	257	271	274	287 ± 11
3	20	211	274	291	293	426 ± 6
4	20	258	326	343	345	385 ± 1
5	19	183	270	304	311	
6	19	178	266	301	308	
7	19	625	638	630	639	602 ± 44
8	20	490	541	554	561	
9	20	431	502	522	529	182 ± 5

5.5 Conclusion sur la modélisation de la torche AcXys sous COMSOL Multiphysics®

Les simulations présentées dans cette partie posent les bases d'une modélisation d'une torche de type AcXys (plasma froid à pression atmosphérique). Cette étude est bien sûr non exhaustive et ne présente pour l'instant qu'une vision simplifiée des phénomènes mis en jeu. Toutefois, cela a permis d'obtenir des valeurs de température dont l'ordre de grandeur est cohérent avec les observations faites expérimentalement.

Des études futures pourront donc se consacrer à l'amélioration du modèle issus de ce travail, en particulier pour la conception des torches en relation avec les performances thermiques à atteindre par la post-décharge. La précision et l'exactitude des résultats pourraient être corrigées en modélisant l'arc plus précisément. Des modélisations de plasmas à courant alternatif ont déjà été décrites dans la littérature [229,232] mais le temps a manqué pour les mettre en pratique. De façon générale, ces simulations incluent le module « champ magnétique » et la multiphysique « force de Lorentz ». De plus, un arc électrique présente deux points d'accroche au niveau desquels la température est censée être plus élevée. L'énergie thermique n'émane ici que de l'électrode en hafnium par l'intermédiaire de la densité de courant. Néanmoins, les valeurs de températures estimées au niveau de la post-décharge sont proches de la réalité. Enfin, le transfert de chaleur depuis la post-décharge vers le substrat doit cependant être approfondi et amélioré. La condition aux limites (module « continuité ») ne semble pas être le meilleur choix pour simuler le phénomène d'échauffement du métal puisque les températures restent largement surestimées.

Ce modèle peut encore faire l'objet d'amélioration afin de se rapprocher du comportement réel de la torche. Pour rappel, de nombreuses hypothèses ont été posées pour simplifier les phénomènes mis en jeu. Le module « transfert de chaleur » ne tient par exemple pas compte du rayonnement de surface à surface ou de l'impact des variations de pression sur le chauffage du fluide. La physique (densité électronique) et la chimie du plasma (espèces N_2, O_2, NO_x…) sont également absentes et devraient également être incorporée dans COMSOL. La simulation pourrait à terme également intégrer l'injection de la solution, la fragmentation des gouttelettes et la croissance du dépôt. Ces aspects ont déjà été traités à maintes reprises dans la littérature dans le cas de la SPPS (c'est-à-dire en plasma thermique) [233–235].

6 Influence des paramètres sur l'oxydation des précurseurs et la masse déposée

L'objectif de cette partie est d'explorer l'impact des paramètres opératoires sur la conversion des précurseurs ainsi que sur la masse déposée. Cette étude a pour but de vérifier et d'affiner le choix des conditions de travail au niveau de la torche afin d'obtenir un dépôt de zircone yttriée présentant la bonne composition. L'étude paramétrique s'est portée sur l'investigation de dix paramètres regroupés en trois catégories :

- Génération du plasma,
- Injection des précurseurs en solution,
- Déplacement de la torche.

Les paramètres sont récapitulés dans la Figure 3-35. De façon générale, ces paramètres influencent tous plus ou moins l'oxydation en jouant sur le rapport :

$$\frac{\text{puissance disponible et quantité d'espèces oxydantes disponible}}{\text{quantité de précurseurs à convertir}} \tag{3-19}$$

Le défi est donc de trouver un équilibre entre ces deux ensembles afin de convertir efficacement les précurseurs.

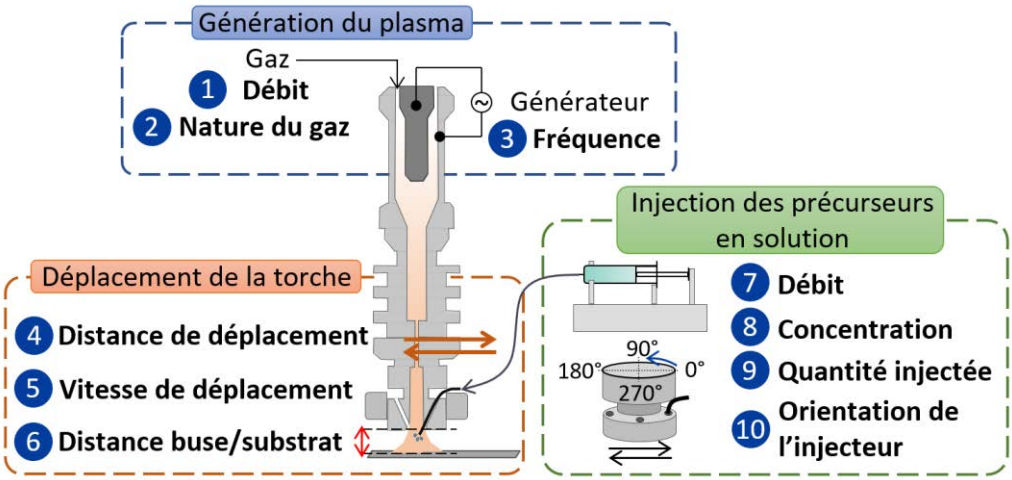


Figure 3-35 : Schéma illustrant les dix paramètres considérés lors de l'étude paramétrique

Comme il était difficile de prévoir si toutes les combinaisons seraient compatibles, le choix s'est porté sur une étude paramétrique classique plutôt que sur un plan d'expériences. De ce fait, les paramètres ont été testés les uns après les autres. De façon générale, seule la valeur d'un paramètre a été changée sur la gamme choisie en gardant les autres paramètres à leur valeur de référence. Toutefois dans certains cas, plusieurs paramètres ont été évalués parallèlement pour obtenir plus de données.

Cela implique un plus grand nombre d'expériences, mais permet d'assurer la validité et l'interprétation des résultats. Chaque paramètre a été investigué sur au moins trois valeurs différentes. Le dépôt, une fois terminé, a été pris en photo et pesé pour estimer la masse déposée sur le substrat. Il a également été analysé par FTIR afin d'évaluer le taux de nitrates restants selon la méthode décrite dans le chapitre 2 (partie 5.1, page 78).

6.1 Choix des conditions initiales et des gammes de l'étude paramétrique

Des valeurs standards de référence ont été sélectionnées pour chaque paramètre en fonction des observations faites lors des analyses présentées dans les parties 2 à 4 de ce chapitre. Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau 3-11, ainsi que les gammes choisies pour évaluer l'influence de chaque variable. Pour rappel, l'air employé comme gaz plasmagène permet à la post-décharge d'atteindre des températures plus élevées qu'à partir de l'azote et est plus rentable. De plus, les études de spectrométrie ont démontré la présence d'espèces oxygénées telles que l'oxygène monoatomique dans la post-décharge à l'air. Concernant le débit de gaz plasmagène, un débit de 33 L/min a été sélectionné pour optimiser la densité d'énergie spécifique (SED). De même, une fréquence de 80 kHz a été choisie pour maximiser la puissance et la température de la décharge. La vitesse de déplacement de la torche a été fixée à 1 mm/s pour surmonter les limites de la programmation, même si les valeurs de vitesse plus élevées entrainent une meilleure uniformisation de la température. En effet, l'interface AcXys ne peut pas dépasser 200 points d'exécution pour l'allumage, le déplacement et l'extinction de la torche. La priorité a donc été portée sur la capacité à réaliser le dépôt le plus épais possible en une seule étape. Le changement de pression à l'allumage et à l'extinction du plasma peut entrainer la délamination du dépôt ; il était donc préférable de limiter le nombre d'étapes en opérant à partir d'une vitesse faible pour augmenter le temps de dépôt possible. Pour la même raison, une longueur de déplacement de 20 mm a été préférée pour favoriser une température du substrat relativement stable et homogène. Concernant la distance buse/substrat, la valeur de référence a été fixée à 5 mm pour avoir une température suffisante sans risquer des problèmes de colmatage de l'injecteur en fonction des valeurs des autres paramètres.

Le débit de la solution est défini à 600 µL/min pour éviter d'injecter des volumes trop importants dans la post-décharge. Le calcul de la quantité de chaleur mise en jeu lors des différentes étapes du processus a conduit à retenir une concentration de 16 g/L. De cette façon, la concentration n'est pas trop élevée pour limiter le risque de colmatage par précipitation des nitrates au niveau de l'injecteur et n'est pas non plus trop faible pour éviter l'introduction de fortes quantités d'eau dans la post-décharge.

De même, la quantité de précurseurs injectée totale a été fixée à 128 mg pour avoir assez de matière déposée tout en réduisant le temps d'expérience. Enfin, l'injecteur a été maintenu à sa position la plus pratique pour garder le tube d'injection bien en place pendant le dépôt (position à 0 °).

Bien que cela ne soit pas idéal, tous les dépôts ont été réalisés sur des plaques inox, car le matériau était disponible en grandes quantités contrairement au superalliage. L'inox et le superalliage étant deux matériaux métalliques, ils ont des propriétés thermiques semblables. Leur conductivité thermique est comprise entre 10 et 14 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 20 °C [236].

Les morphologies ne seront pas analysées dans cette étude donc les différences d'adhésion dépôt-substrat sont moins critiques. Toutefois, la surface a été rayée pour leur conférer une certaine rugosité (cf. Figure 2-2, page 55). Chaque combinaison de paramètres a été testée au moins deux fois. Afin de tenir compte de l'éventuelle variation des résultats pour des dépôts effectués avec les valeurs de référence, ces dépôts ont été faits à nouveau pour chaque série d'expériences. La position du point correspondant à ces conditions peut ainsi légèrement varier entre deux graphiques due au changement de l'électrode en hafnium ou de son état d'érosion.

Tableau 3-11 : Récapitulatif des paramètres opératoires considérés et les gammes testées

Catégorie	Paramètre	Valeurs de référence	Gammes testées
Génération du plasma	Débit du gaz plasmagène (L/min)	33	33 – 53
	Nature du gaz plasmagène	Air	Air ; Azote
	Fréquence (kHz)	80	80 – 120
Déplacement de la torche	Distance buse/substrat (mm)	5	3–20
	Distance de déplacement (mm)	20	10 – 40
	Vitesse de déplacement (mm/s)	1	1–3
Injection des précurseurs en solution	Débit de la solution (µL/min)	600	500 – 900
	Concentration de la solution (g/L)	16	8 – 32
	Quantité de précurseurs injectée (mg)	128	128 – 384
	Orientation de l'injecteur (°)	0	0 – 270

6.2 Impact des paramètres liés à la génération du plasma

Comme cela a été évoqué dans la partie 4 de ce chapitre, la nature et le débit de gaz plasmagène ainsi que la fréquence influent sur la puissance relevée et peuvent modifier la température de la post-décharge. L'objectif de cette partie est de déterminer si cela a une incidence également sur le pourcentage de nitrates restants dans le dépôt. Ces paramètres affectent directement la quantité de chaleur disponible et le nombre d'espèces oxydantes en jouant sur la composition de la décharge, mais aussi sur la puissance délivrée.

6.2.1 Nature et débit du gaz plasmagène

Le taux de nitrates restants le plus bas est obtenu pour le débit de gaz plasmagène le plus faible, quelle que soit la nature du gaz (Figure 3-36). Cela est cohérent avec les résultats présentés dans la partie 4.2 (page 116). Maximiser la densité d'énergie spécifique (SED) en travaillant avec un débit minimum de gaz est un point important. De la même façon, de meilleurs résultats sont obtenus à l'air plutôt qu'à l'azote. La post-décharge à l'air est composée d'un plus grand nombre d'espèces oxydantes. De plus, comme cela est visible sur la Figure 3-36 (a), un écart de puissance compris entre 100 et 150 W est présent entre l'air et l'azote. Cette différence peut justifier l'impact sur la température de la post-décharge. L'apport thermique étant moins important, les réactions d'oxydation par décomposition thermique des précurseurs sont par conséquent minimisées. La Figure 3-36 (b) souligne un autre point important. Une série de mesures obtenue à l'air avec une autre électrode plusieurs mois auparavant rapporte des résultats très similaires à ceux obtenus à l'azote. Il est possible de noter que la gamme de puissance de cette série opérée à partir de l'air est inférieure à celle présentée en Figure 3-36 (a). La puissance à 33 L/min est plus ou moins du même ordre, cependant un écart de 70 W est observé entre les deux séries à 53 L/min. Cela confère globalement une SED plus faible à la deuxième série, quel que soit le débit. De ce fait, les taux de nitrates restants sont très proches de ceux de la série à l'azote. Aucun dépôt à l'azote n'a été effectué avec la deuxième électrode, mais les puissances auraient également été supposément plus faibles. L'état des électrodes joue donc un rôle majeur sur la conversion des précurseurs. Les tendances restent les mêmes, mais la position des courbes sur le graphique peut varier. De plus, ces résultats tendent à montrer que l'aspect thermique de la post-décharge est essentiel. La conversion des précurseurs dépend probablement plus de leur décomposition thermique que de la composante chimique apportée par la post-décharge.

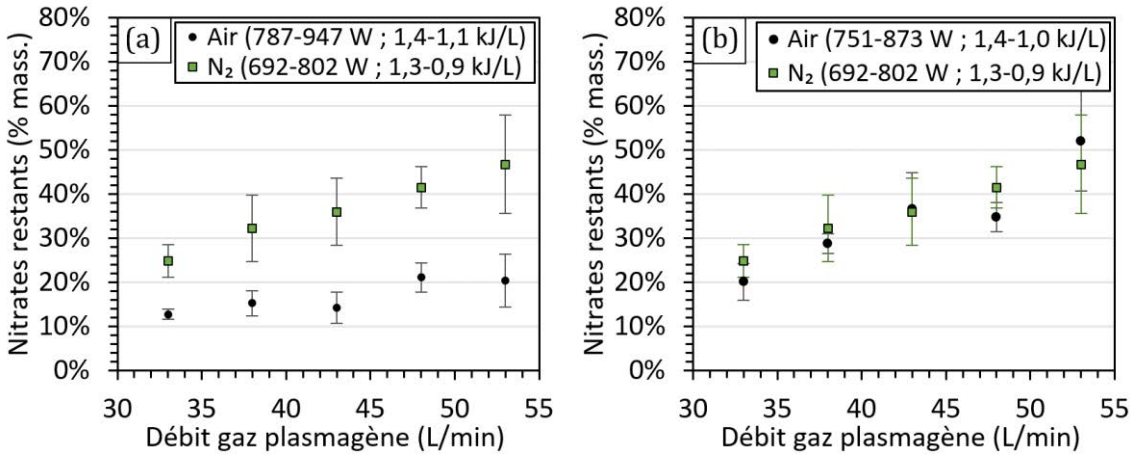


Figure 3-36 : Évolution du taux de nitrates restants en fonction de la nature et du débit de gaz plasmagène (a) même électrode et (b) électrodes différentes et plusieurs mois d'intervalle

La Figure 3-37 (a) présente les résultats concernant la masse déposée sur le substrat. Il est important de rappeler que les nitrates de zirconium et d'yttrium pèsent plus lourd que leurs oxydes respectifs. De ce fait, il est nécessaire de corréler la masse au taux de nitrates restants. En effet, une masse plus élevée peut signifier deux choses :

- La conversion est moins bonne et de ce fait plus de nitrates restent dans le dépôt le rendant par conséquent plus lourd,
- La conversion est équivalente donc plus de matière a été concrètement déposée à la surface (moins de perte sur la torche ou en dehors du substrat).

Dans le cas de la série à l'air, la courbe a l'allure d'une cloche. Cela est dû au fait que l'augmentation du débit de gaz plasmagène accroit également la probabilité que le dépôt se délamine des plaques en inox pendant l'expérience. La Figure 3-37 (b) présente des photographies de dépôts obtenus à 33 et 53 L/min et met ce phénomène en évidence. Le dépôt à 53 L/min n'est clairement pas homogène. Cela peut également expliquer l'écart-type plus important concernant le taux de nitrates restants. Le dépôt s'étant délaminé, il restait moins de matière convertie ou non. La tendance est similaire pour les dépôts produits avec l'azote comme gaz plasmagène. Il est important de noter que les dépôts se sont généralement moins délaminés à l'azote qu'à l'air, bien que le taux de nitrates restants soit plus élevé. Les dépôts où une majeure partie du dépôt s'est décrochée ont été exclus des graphiques.

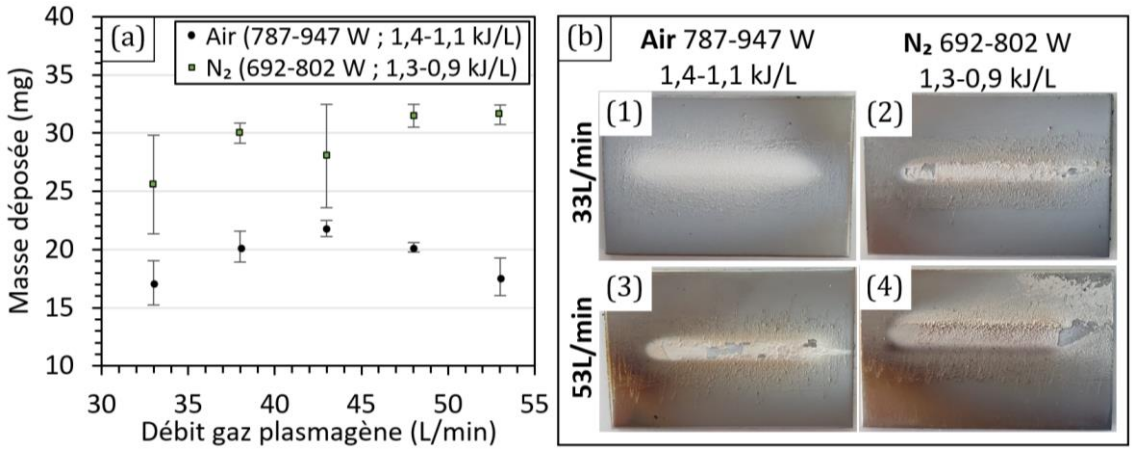


Figure 3-37 : (a) Évolution de la masse déposée en fonction de la nature et du débit de gaz plasmagène et (b) Photographies de dépôts en fonction de la nature et du débit de gaz plasmagène

6.2.2 Fréquence

Comme cela a été évoqué dans la partie 4.1 (page 116), la fréquence influe sur la puissance délivrée et par la même occasion sur la température de la post-décharge. Assez logiquement, le taux de nitrates restants est le plus bas pour la fréquence minimale, comme cela est illustré par la Figure 3-38 (a). Il est intéressant de noter qu'une droite pourrait passer par la majorité des points. Pour une valeur de fréquence élevée, la puissance et par conséquent la SED sont plus faibles. De ce fait, la post-décharge est de moins en moins énergétique, compromettant la conversion des précurseurs ainsi que l'évaporation de l'eau. Cela explique l'augmentation des masses déposées avec la hausse de la fréquence présentée en Figure 3-38 (b). À partir de 100 kHz, la probabilité de délamination du dépôt pendant l'expérience augmente considérablement. Les dépôts les plus écaillés ont été exclus des graphiques en Figure 3-38.

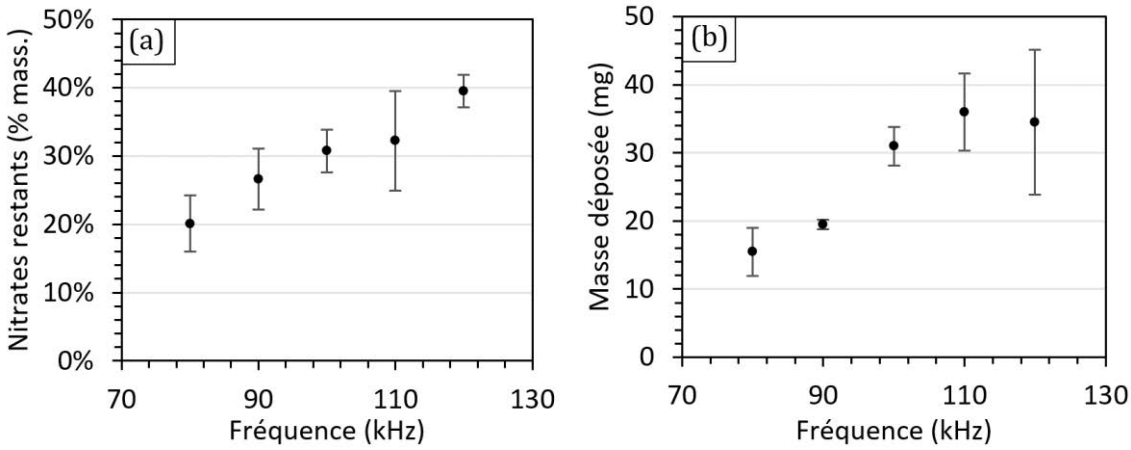


Figure 3-38 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction de la fréquence (774 – 614 W ; 1,4 – 1,1 kJ/L)

6.3 Influence des paramètres liés au déplacement de la torche

Le positionnement et le profil de déplacement de la torche peuvent également impacter la quantité de chaleur disponible pour évaporer le solvant et convertir les précurseurs. Les paramètres développés dans cette partie sont : la distance buse/substrat, la distance et la vitesse de déplacement.

6.3.1 Distance buse/substrat

La distance buse/substrat est un paramètre majeur puisqu'elle influe directement sur l'environnement du substrat. Plusieurs valeurs ont été choisies entre 3 à 20 mm et les résultats sont exposés dans la Figure 3-39. En corrélation avec les mesures de température effectuées (partie 3.3.1, page 111), le taux de nitrates restants est plus élevé quand le dépôt est réalisé à une distance buse/substrat importante (Figure 3-39 (a)).

À 20 mm, les nitrates représentent 64 ± 6 % mass. du dépôt. Dans ces conditions, le substrat n'est pas dans la partie la plus chaude de la post-décharge. Les particules sont moins en contact avec la post-décharge et sont déposées sur une surface moins chaude. De ce fait, la majorité de la conversion observée a lieu seulement dans le temps de vol, puisque l'énergie ne semble pas suffisante pour transformer les précurseurs après avoir atteint le substrat. À l'inverse, à une distance buse/substrat de 3 mm, le substrat se trouve dans une zone chaude de la post-décharge. La proximité du substrat confine même la post-décharge accentuant l'effet thermique et minimisant le transfert de chaleur par convection avec l'air ambiant. C'est pourquoi les taux de nitrates restants les plus faibles sont atteints pour des distances buse/substrat courtes. Assez logiquement, la masse déposée (Figure 3-39 (b)) suit la même tendance. Les dépôts effectués à partir de distances importantes pèsent plus lourd puisqu'ils sont quasi exclusivement composés de nitrates hydratés.

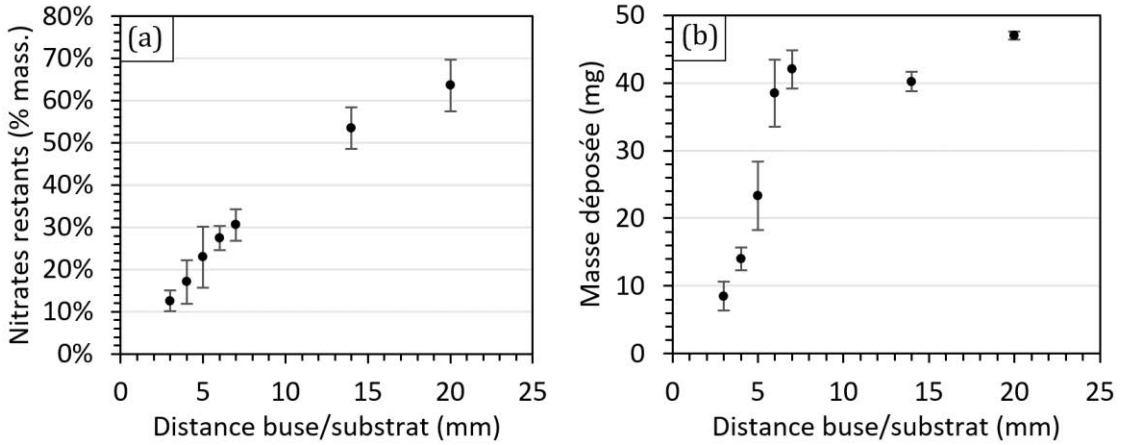


Figure 3-39 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction de la distance buse/substrat (674 – 766 W ; 1,2 – 1,4 kJ/L)

La Figure 3-40 présente des photographies de dépôts produits à 3 et 20 mm. En comparant tout d'abord les images de (a) à (e), il est possible de voir que les dépôts n'ont pas le même aspect. Le dépôt à 3 mm est relativement homogène et lisse comparé à celui fait à 20 mm. La couche réalisée à une distance buse/substrat importante est caractéristique d'un dépôt de type « nitrates » c'est-à-dire qu'elle est composée d'une sorte de glaçage craquelé et de grosses particules. Travailler à une distance buse/substrat faible est avantageux, mais présente également des limites. Comme cela est visible sur la photographie (c) et en comparaison avec la photo (f), beaucoup de matière s'est retrouvée sur l'injecteur et la buse. Ces projections illustrent les turbulences mentionnées dans la partie 3.3.2 (page 112). Un grand nombre de particules ont été emportées par les vortex environnant la post-décharge et sont allées se déposer sur la buse plutôt que sur le substrat.

Ces perturbations sont également discernables sur le dépôt (a) par la présence de trois lignes (visibles sur l'extrémité droite). L'injecteur qui dépasse de la buse se trouve forcément à une distance inférieure de la distance buse/substrat choisie. Dans le cas de 3 mm, il est donc particulièrement proche de la surface. Cela peut expliquer le fait que peu de matière est déposée sur le substrat. La majorité du dépôt est perdu sur la buse et l'injecteur. Bien que travailler proche du substrat soit une bonne manière de convertir les précurseurs, il faut tout de même faire attention de ne pas se trouver trop près du substrat pour limiter la perte de matière.

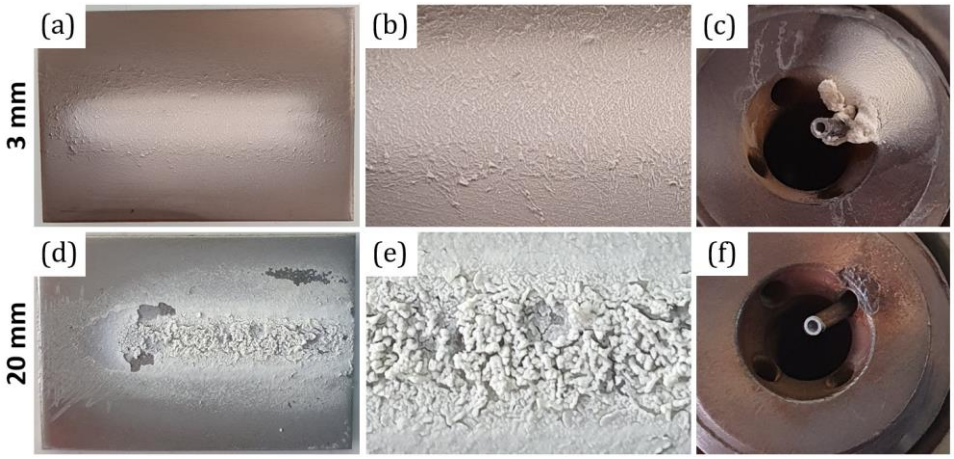


Figure 3-40 : Photographies de dépôts réalisés à 3 et 20 mm et de la buse à la fin de l'expérience

6.3.2 Distance et vitesse de déplacement de la torche

Les résultats concernant l'impact de la distance (Δy) et de la vitesse de déplacement sont présentés ensemble sur la Figure 3-41. Le taux de nitrates restants semble dépendant de la distance de déplacement (graphique (a)). Plus la distance est courte, plus les précurseurs sont convertis en oxydes car la post-décharge interagit plus longtemps avec la matière déposée sur une longueur réduite. Néanmoins, le substrat utilisé ne favorisant pas l'accroche du dépôt, accumuler plus de matière en épaisseur sur la même surface entraine des contraintes qui provoquent la délamination du dépôt. Ce phénomène est mis en évidence par les masses et écarts-types rapportés sur le graphique (b). Il en est de même pour des vitesses de déplacement plus rapides. Il est important de noter que pour une distance Δy de 40 mm, la quantité de nitrates restants dans le dépôt semble être plus importante à 3 mm/s qu'à 1 mm/s (39 ± 4 % mass. contre 30 ± 3 % mass. visible sur le graphique (a)). Au vu des mesures de température présentées dans la partie 3.3.2 (page 112), la température du substrat est censée être plus homogène dans le cas d'une vitesse de balayage plus élevée. Cela ne semble pourtant pas jouer en faveur de la conversion. Augmenter la vitesse signifie *de facto* accroitre le nombre de passages.

Cela implique une réduction du temps de contact de la post-décharge en un même point de la surface avant d'y déposer plus de matière. Pour améliorer la conversion, il faut donc plutôt augmenter ce temps de contact en réduisant la vitesse. Toutefois, même si une température du substrat plus homogène ne semble pas impacter la conversion, cela peut avoir une importance au niveau de la morphologie des dépôts obtenus.

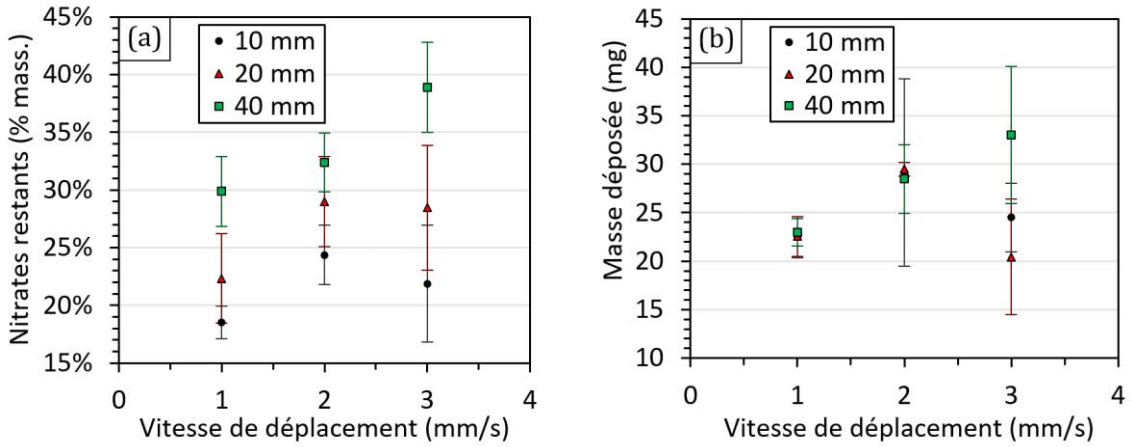


Figure 3-41 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction de la vitesse et de la distance de déplacement (665 – 718 W ; 1,2 – 1,3 kJ/L)

6.4 Impact des paramètres liés à l'injection des précurseurs

Les quatre paramètres suivants sont liés à l'injection des précurseurs : le débit et la concentration de la solution, la quantité de précurseurs injectée et l'orientation de l'injecteur. Ils impactent directement la quantité de précurseurs à traiter à un instant t et pendant l'intégralité de l'expérience.

6.4.1 Concentration de la solution de précurseurs

Des dépôts ont été réalisés avec des solutions de concentrations différentes. Pour pouvoir comparer les masses déposées, la même quantité de précurseurs a été injectée. C'est donc le volume et le temps d'expérience qui ont varié en fonction de la concentration. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 3-12. La concentration de référence (16 g/L) a été divisée et multipliée par deux. Plus la solution est concentrée, moins il y a d'eau à évaporer, ce qui devrait allouer plus d'énergie de la post-décharge à la conversion des précurseurs. Comme cela a été évoqué dans la partie 2.3 (Tableau 3-3, page 103), l'évaporation de l'eau est considérée comme l'étape la plus énergivore. Même si plus de précurseurs devront être convertis à un instant t pour une solution plus concentrée, la demande énergétique est moindre par rapport à l'évaporation de l'eau. Cependant, les taux de nitrates restants augmentent avec la concentration.

Le changement de concentration implique de diviser ou multiplier par deux la durée de l'expérience pour conserver une quantité de matière déposée équivalente. La majeure partie de la conversion se faisant après le dépôt des particules sur la surface, réduire le temps de traitement n'est donc pas bénéfique. C'est pourquoi, bien qu'il y ait plus d'eau à évaporer, les meilleurs résultats sont obtenus pour la concentration la plus faible. Néanmoins, des temps de traitement plus longs accroissent le risque de colmater la buse, ce qui explique les masses particulièrement faibles obtenues pour une concentration de 8 g/L.

Tableau 3-12 : Évolution du taux de nitrates restants et de la masse déposée en fonction de la concentration de la solution (738 – 804 W ; 1,3 – 1,5 kJ/L)

Quantité de précurseurs injectée (mg)	Concentration solution (g/L)	Volume injecté (mL)	Durée expérience	Nitrates restants (% mass.)	Masse déposée (mg)
128	8	16	26min40s	12 ± 2 %	9 ± 4
128	16	8	13min20s	16 ± 5 %	16 ± 3
128	32	4	06min40s	23 ± 3 %	17 ± 5

6.4.2 Débit de la solution

Les résultats de l'étude sur le débit d'injection de la solution sont présentés dans la Figure 3-42. Plus le débit de précurseurs est élevé, plus le taux de nitrates restants dans le dépôt est élevé (graphique (a)). Pour une même puissance de décharge et à un instant t, augmenter le débit de solution rend la quantité de précurseurs à convertir et d'eau à évaporer plus importante. De plus, pour injecter la même quantité de précurseurs, augmenter le débit équivaut à réduire la durée de l'expérience.

Similairement à l'influence de la concentration, le débit d'injection joue également sur le temps de contact entre les particules déposées et la post-décharge. Néanmoins, le débit présente une limite basse. Pour un débit inférieur ou égal à cette valeur, la solution ne circule pas à une vitesse suffisante, entrainant une précipitation des précurseurs et par conséquent le colmatage de l'injecteur. Dans les conditions testées dans cette étude, un débit de 500 µL/min est trop faible, ce qui explique la très faible masse moyenne déposée sur la Figure 3-42 (b).

Pour des valeurs de débit élevé (> 800 µL/min), la masse déposée varie beaucoup (jusqu'à ± 10 mg). L'injection rapide des précurseurs limite leur conversion et leur adhésion au substrat. De ce fait, le risque de délamination est important, ce qui explique les différences observées. Le débit d'injection est donc un paramètre majeur qui présente un optimum.

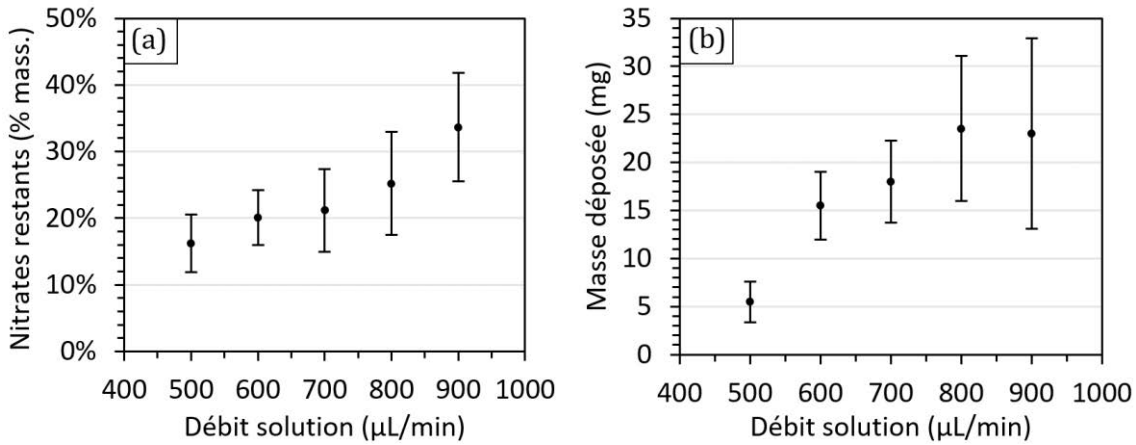


Figure 3-42 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction du débit de la solution (731 – 810 W ; 1,3 – 1,5 kJ/L)

6.4.3 Quantité de précurseurs

Pour une même concentration de solution, la quantité de précurseurs injectée équivaut au volume de solution. Le taux de nitrates restants semble se maintenir autour des mêmes valeurs, quelle que soit la quantité de précurseurs injectée, comme cela est illustré par la Figure 3-43 (a). Cela signifie que la quantité de nitrates restante est répartie de façon plutôt homogène sur toute l'épaisseur du dépôt. Il semble y avoir une légère diminution (environ 5%) pour des volumes plus élevés. La durée de l'expérience étant plus longue, les particules sont en contact avec la post-décharge plus longtemps, ce qui peut conduire à une meilleure conversion des nitrates présents.

Selon le graphique (b), la masse déposée semble augmenter quasi linéairement avec la quantité de précurseurs injectée. La quantité de nitrates restants étant relativement stable, cette augmentation décrit bien la prise de masse due à une plus grande quantité de matière déposée sur le substrat. Les écarts-types deviennent plus importants pour des quantités de précurseurs injectées élevées, car les délaminations sont plus fréquentes.

L'augmentation de l'épaisseur crée des tensions supplémentaires et l'accroche sur le substrat en inox n'étant pas favorable, cela provoque inévitablement le décrochage de l'intégralité ou d'une partie de la couche à un moment de la phase de dépôt.

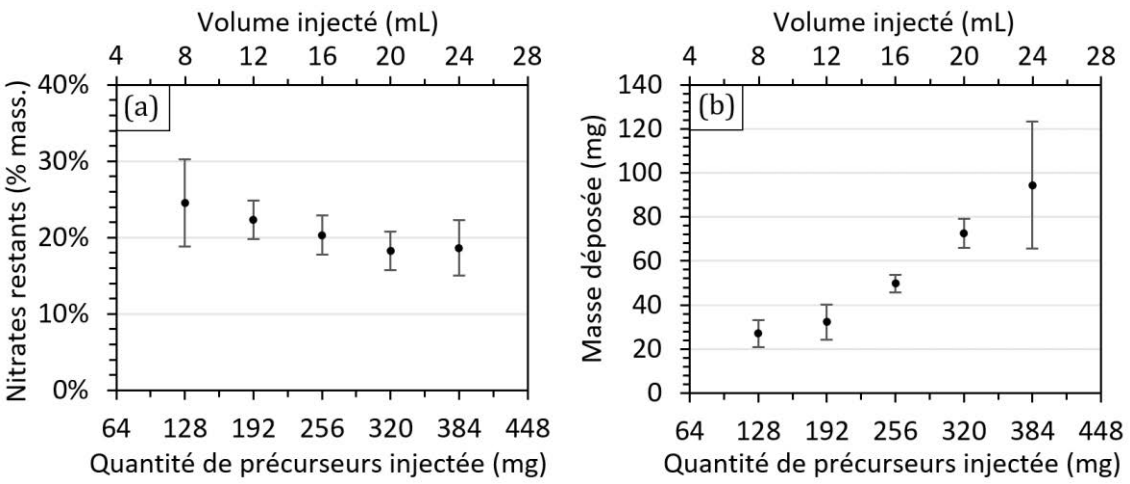


Figure 3-43 : Évolution (a) du taux de nitrates restants et (b) de la masse déposée en fonction de la quantité de précurseurs injectée (665 – 775 W ; 1,2 – 1,4 kJ/L)

6.4.4 Orientation de l'injecteur

Comme abordé dans le chapitre 2, la position de l'injecteur dans la post-décharge n'est pas axiale. Du fait de la géométrie de la buse développé par AcXys, l'injecteur a un angle de 20 ° avec le centre de la post-décharge (illustré par la Figure 3-44). La buse n'est donc pas symétrique et les positions de l'injecteur en fonction du sens de déplacement de la torche ne sont pas équivalentes. La direction de l'injecteur peut donc avoir un impact sur le dépôt.

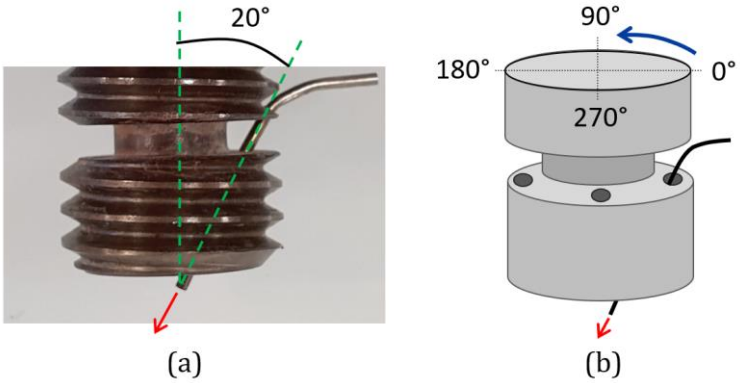


Figure 3-44 : (a) Photographie annotée de la buse mettant en évidence l'angle de l'injecteur et (b) schéma de la buse et des orientations possibles de l'injecteur

Le Tableau 3-13 résume les résultats obtenus en fonction de l'orientation de l'injecteur. Le taux de nitrates restants est relativement homogène, quelle que soit l'orientation de l'injecteur. La direction de l'injecteur par rapport à celle de la torche n'a donc pas d'influence sur la conversion. Une masse déposée plus faible est cependant relevée pour des angles de 180 et 270 °. Cela est principalement lié au maintien en place de l'injecteur et du tube. Une partie de la matière a donc été perdue au niveau de la buse.

Tableau 3-13 : Évolution du taux de nitrates restants et de la masse déposée en fonction de la position de l'injecteur

Position injecteur	Nitrates restants (% mass.)	Masse déposée (mg)
0 °	24 ± 4 %	23 ± 2
90 °	29 ± 5 %	25 ± 3
180 °	23 ± 5 %	14 ± 2
270 °	24 ± 3 %	17 ± 4

Néanmoins, bien qu'aucune différence n'ait été relevée par rapport à la conversion, la position de l'injecteur impacte grandement la répartition de la matière sur le substrat. La Figure 3-45 présente des photographies de dépôts obtenus dans chaque condition. Dans le cas où l'injecteur est parallèle au déplacement de la torche (0 et 180 °), le profil d'injection est identique puisque la torche réalise des mouvements d'allers-retours. C'est pourquoi l'allure des dépôts obtenus est très similaire. Dans le cas où l'injecteur est perpendiculaire au déplacement (90 et 270 °), le dépôt n'est plus centré et s'étale dans la direction dans laquelle l'injecteur pointe. En conclusion, l'orientation de l'injecteur a un impact majeur sur la largeur et doit donc jouer également sur l'épaisseur du dépôt. Pour s'affranchir de ces contraintes, il faudrait que l'injecteur soit totalement parallèle à la post-décharge en position axiale.

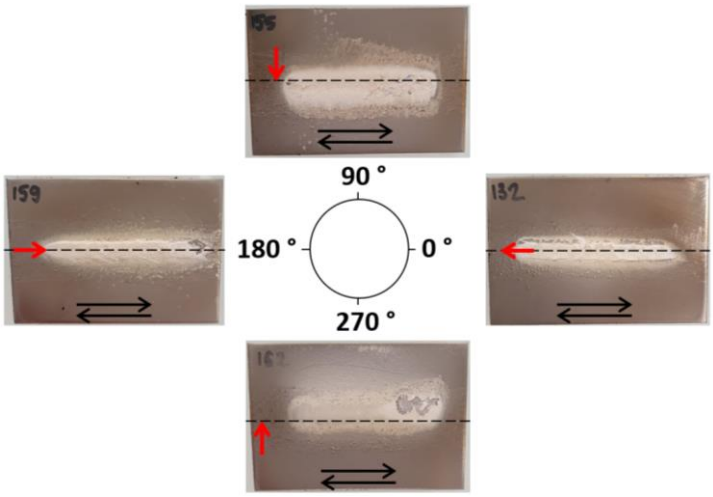


Figure 3-45 : Photographies de dépôts effectués avec l'injecteur dans différentes orientations
Ligne pointillée noire : centre de la plaque ; flèches noires : mouvement de la torche ; flèche rouge : direction dans laquelle pointe la sortie de l'injecteur

6.5 Conclusion de l'étude paramétrique sur le choix des conditions opératoires

L'étude paramétrique décrite ici a confirmé les tendances annoncées au travers des analyses portant sur la caractérisation des réactions d'oxydation des précurseurs et du procédé. Il est crucial de privilégier des conditions opératoires favorisant le rapport de quantités de chaleur et d'espèces oxydantes sur la quantité de réactifs à convertir.

Les conditions opératoires optimales dans le système actuel sont récapitulées dans le Tableau 3-14. Dans ces conditions, la conversion et la masse déposée sont les plus satisfaisantes. Ces conditions sont finalement très proches de celles choisies initialement grâce aux conclusions tirées des différentes études. Maintenant que les conditions opératoires ont été posées, la morphologie des dépôts peut être étudiée sur des substrats en superalliage.

Tableau 3-14 : Récapitulatif des conditions opératoires favorables à la transformation des réactifs

Catégorie	Paramètre	Valeurs sélectionnées
Génération du plasma	Débit du gaz plasmagène (L/min)	33
	Nature du gaz plasmagène	Air
	Fréquence (kHz)	80
Déplacement de la torche	Distance buse/substrat (mm)	4
	Distance de déplacement (mm)	20
	Vitesse de déplacement (mm/s)	1
Injection des précurseurs en solution	Débit de la solution (µL/min)	600
	Concentration de la solution (g/L)	16
	Orientation de l'injecteur (°)	0

7 Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'étude de l'oxydation des précurseurs de type nitrates en oxydes à partir de la post-décharge à basse puissance afin de produire un dépôt de composition attendue 7,4YSZ. Une première partie s'est donc portée sur la compréhension des mécanismes de décomposition des précurseurs. Différentes étapes de chauffage ont été effectuées dans un four ou par DSC et les composés analysés par FTIR. Ces résultats ont mis en évidence le processus endothermique de décomposition des nitrates de zirconium et d'yttrium pour des températures supérieures à 300 °C. Les post-décharges à l'air et l'azote ont été caractérisées chimiquement et thermiquement pour s'assurer que le procédé plasma à basse puissance soit en mesure de réaliser le dépôt souhaité. Des analyses de spectrométrie OES et de masse ont confirmé la présence d'espèces oxygénées telles que l'oxygène monoatomique dans la décharge à l'air. Ces composés peuvent donc participer aux réactions d'oxydation des précurseurs. Ces études ont également souligné la formation d'oxydes d'azote (NO_x) par les décharges plasma.

Des mesures de température ont ensuite été effectuées au niveau de la torche plasma, de la post-décharge et du substrat. Les températures relevées sont suffisantes pour induire la décomposition thermique des précurseurs. La caractérisation de la post-décharge a donc permis de démontrer la faisabilité d'un dépôt céramique présentant la composition recherchée par un procédé plasma basse puissance à pression atmosphérique. Les deux processus, chimique et thermique, rentrent donc en jeu dans ce procédé supportant les réactions d'oxydation recherchées. Ces études ont également mis en avant l'influence majeure de la fréquence, de la nature et du débit de gaz plasmagène ainsi que l'état d'érosion des électrodes sur la puissance relevée et donc sur la performance du procédé.

La modélisation du procédé sous COMSOL Multiphysics® a permis d'approfondir la compréhension des phénomènes physiques se déroulant dans la torche. Bien que la simulation soit encore approximative, les résultats obtenus, notamment au niveau des températures de la post-décharge, sont cohérents avec les valeurs expérimentales.

Connaissant maintenant le processus de transformation des précurseurs et les spécificités de la torche utilisée, des hypothèses de travail ont pu être posées. Il est important de privilégier des conditions opératoires optimisant la quantité de chaleur disponible par rapport à la quantité de précurseurs à traiter. L'étude paramétrique réalisée a confirmé ces tendances. De ce fait, les conditions opératoires optimales dans le système actuel ont pu être définies et serviront donc de base pour l'étude des morphologies décrite dans le chapitre suivant.

Chapitre 4 : Morphologies des dépôts et étude du mécanisme de formation des couches

Table des matières

1 Introduction **157**
2 Observation et optimisation des dépôts produits **158**
2.1 Observation de la morphologie d'un dépôt produit dans les conditions définies par l'étude paramétrique 158
2.2 Observation de la surface des premiers instants du dépôt 159
2.3 Amélioration de l'adhésion dépôt/substrat : ajout d'un préchauffage du substrat 161
2.4 Impact d'un recuit sur la composition, la morphologie et la structure cristalline des dépôts 164
2.5 Étude de l'ajout d'un post-traitement sur la conversion et la morphologie du dépôt 166
2.6 Conclusion sur l'effet des étapes de préchauffage et de post-traitement sur les dépôts produits 176
3 Influence des propriétés thermiques des précurseurs sur le dépôt formé **176**
3.1 Apport de chaleur supplémentaire par l'interaction entre nitrate et acétate 177
3.2 Étude des propriétés thermiques d'un mélange nitrate/acétate 178
3.3 Relation entre les premières particules déposées et la nature des précurseurs 185
3.4 Étude des dépôts formés à partir de solutions contenant de l'acétate 186
3.5 Conclusion sur l'influence des propriétés thermiques des précurseurs 193
4 Étude du mécanisme de formation des couches par le procédé plasma basse puissance **193**
4.1 Point sur la littérature : réalisation de dépôts colonnaires en SPS et SPPS 193
4.2 Proposition d'un mécanisme de formation des couches 197
4.3 Étude des propriétés de solutions à base de nitrates en fonction de la nature du solvant 198
4.4 Étude des profils d'injection par ombroscopie 201
4.5 Influence de la nature du solvant sur les dépôts formés 205
4.6 Conclusion sur l'impact du solvant et du mécanisme de formation des couches 207
5 Comparaison des couches obtenues entre les différents procédés plasma **207**
5.1 Synthèse des caractéristiques des dépôts produits en fonction des conditions opératoires 207
5.2 Premiers tests de recouvrement de pions (ø 10 mm) 209
5.3 Comparaison des procédés plasma basse puissance développés au sein du laboratoire 211
5.4 Replacement du procédé développé dans le contexte des procédés thermiques 211
6 Conclusion **212**

1 Introduction

Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, une couche de type YSZ est en général caractérisée par une structure lamellaire ou colonnaire suivant la nature de protection thermique souhaitée. Une microstructure lamellaire est plus isolante thermiquement qu'un dépôt colonnaire mais apparait moins résistante aux contraintes mécaniques. Une morphologie lamellaire sera ainsi préférée pour revêtir une chambre de combustion statique de façon à répondre aux exigences imposées en termes de températures. Le chapitre précédent s'est focalisé sur la compréhension des processus d'oxydation des précurseurs. Cela a permis de sélectionner des conditions opératoires initiales qui ont pu être optimisées ensuite par une étude paramétrique. Les conditions optimales permettent d'obtenir un dépôt contenant une quantité de nitrates faible (< 20 % mass.) tout en préservant l'intégrité de l'injecteur pour la durée de l'expérience. Maintenant qu'une conversion des précurseurs suffisante a été atteinte, il est possible de s'intéresser aux morphologies des dépôts de zircone partiellement yttriée. Pour cela, les dépôts de YSZ sont réalisés sur du superalliage recouvert ou non d'une couche de MCrAlY.

Ce chapitre est consacré à l'observation des morphologies et la compréhension du mécanisme de dépôt des couches à travers l'étude de différentes conditions. La première partie porte sur l'observation des dépôts produits tels quels ou avec un apport d'énergie supplémentaire au système actuel par l'ajout d'une étape de post-traitement. La seconde partie explore une autre approche pour accroitre la quantité d'énergie disponible en jouant sur la nature même des précurseurs employés. Et enfin, la dernière partie se focalise sur l'impact des propriétés physiques des solvants employés dans les solutions à injecter. Chaque étude a permis de mieux comprendre le mécanisme de formation des couches afin d'expliquer les morphologies obtenues. Sauf indications contraires, les dépôts ont été réalisés suivant les conditions opératoires décrites dans le Tableau 3-14 (page 153).

2 Observation et optimisation des dépôts produits

2.1 Observation de la morphologie d'un dépôt produit dans les conditions définies par l'étude paramétrique

La première étape consiste à visualiser la morphologie obtenue dans les conditions définies comme optimales par l'étude paramétrique, en termes de conversion chimique. D'après l'analyse FTIR, le dépôt contient encore 18 ± 1 % mass. de nitrates (en accord avec les résultats de l'étude paramétrique). La Figure 4-1 présente une photographie du dépôt étudié et la partie centrale de l'analyse MEB en coupe. Concernant la morphologie de coupe, l'épaisseur du dépôt n'est pas homogène. Au point le plus faible, le dépôt mesure 100 µm tandis qu'au plus élevé il atteint 300 µm d'épaisseur. La morphologie n'est pas homogène et certaines zones apparaissent plus ou moins poreuses. Le point marquant est la présence de délaminations bien visibles à l'interface dépôt/couche de liaison. Cela explique que le dépôt se décroche facilement du substrat lorsqu'un flux d'air comprimé est appliqué par exemple. Le premier point d'amélioration doit donc se porter sur l'adhésion dépôt/substrat.

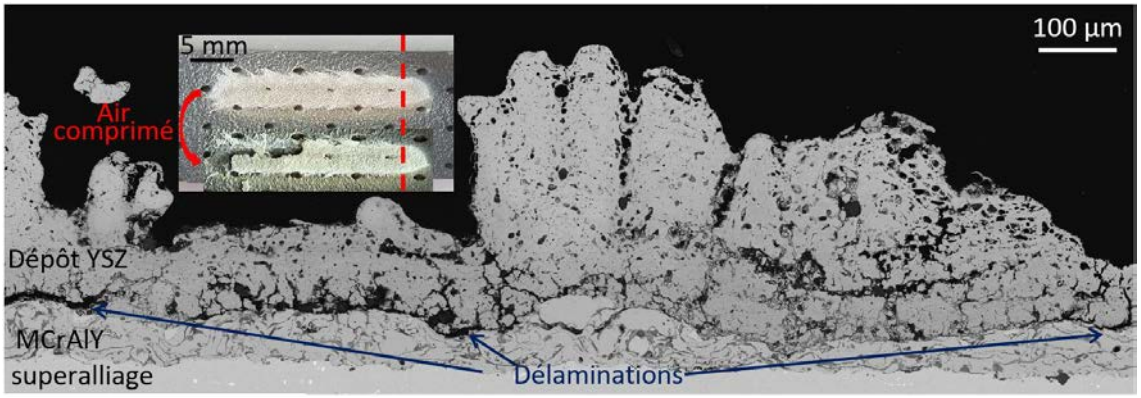


Figure 4-1 : Image MEB (champ de 1,4 mm) d'un dépôt produit dans les conditions optimales selon l'étude paramétrique
Conditions opératoires : $d_{buse/substrat}$ = 5 mm ; V = 12 mL ; P = 704 ± 8 W (la ligne rouge représente la position de la coupe pour l'analyse MEB)

Le ratio Zr/Y a été calculé dans la solution et dans ce dépôt pour confirmer qu'il se conserve et que les atomes se répartissent correctement. Dans la solution, le ratio Zr/Y est établi à 11,9 ± 0,1 par analyse ICP-OES. Ce ratio correspond à une concentration finale de ZrO_2 + 7,4 % mass. Y_2O_3 (en accord avec les calculs préparatoires de la solution). Cela confirme donc bien l'état hexahydraté des nitrates de zirconium et d'yttrium dans la solution. Dans le dépôt, le ratio Zr/Y est estimé par EDX sur 5 points à 11,6 ± 0,9 (7,5 ± 0,5 % mass. Y_2O_3). Cette valeur est ainsi proche de celle dans la solution ce qui signifie que les atomes de zirconium et d'yttrium se répartissent uniformément dans le dépôt. La zircone est donc dopée avec un taux d'yttrine suffisant pour stabiliser la maille.

2.2 Observation de la surface des premiers instants du dépôt

Pour tenter d'améliorer l'adhésion du dépôt au substrat, il faut s'intéresser aux premières particules déposées, c'est-à-dire aux premiers instants du dépôt. Si le dépôt n'est pas construit sur des bases/ancrages solides, il se délaminera dès que les contraintes thermiques et mécaniques augmenteront. Un volume de solution de 300 µL a été déposé à la surface d'un substrat en inox sous la forme d'un aller-retour (débit = 600 µL/min ; distance de déplacement = 15 mm ; $d_{buse/substrat}$ = 4 mm). Un substrat en inox poli (rayé à l'aide d'un papier abrasif) a été préféré pour bien discerner les particules au microscope, bien que les mêmes observations soient visibles sur le superalliage. Une photographie du dépôt ainsi que deux images MEB à des grossissements différents sont présentées dans la Figure 4-2.

Le dépôt (image (a)) n'est clairement pas homogène. Cette allure est la preuve que la solution arrive à l'état liquide à la surface du substrat. Il est important de rappeler que la solution n'est pas atomisée par l'injecteur comme cela est le cas en SPPS. Le fluide est atomisé par la post-décharge quand il s'écoule de l'injecteur. La distance entre l'injecteur et le substrat étant faible, l'évaporation de l'eau n'a pas le temps d'avoir lieu avant l'impact avec le substrat. Au niveau de l'axe sur lequel est aligné l'injecteur (ligne en pointillés jaune), il n'y a pratiquement pas de matière déposée. La solution a été chassée sur les côtés et a été poussée dans la direction du déplacement de la buse (illustré par les flèches rouges) entrainant une accumulation de la matière en périphérie. Les trainées visibles montrent que des gouttes ont été balayées par la post-décharge lors de son passage. Cela est principalement visible sur le premier mouvement de la torche. Peu de trainées sont discernables sur le retour de la torche à son point de départ (représenté par le rond jaune et rouge). Pour rappel, la température de la post-décharge est de l'ordre de 600 °C et le substrat est au départ à température ambiante. Il y a donc un contraste important entre la température de la post-décharge et celle du substrat et en particulier lors du premier passage. Le substrat a pu accumuler de la chaleur sur le premier déplacement, ce qui peut expliquer qu'aucune trainée ne soit visible sur le deuxième passage.

Les précurseurs ne sont probablement que peu convertis car étant toujours en solution, ils sont chassés par le flux de gaz et ne sont donc pas assez en contact avec la partie la plus chaude de la post-décharge. Des craquelures sont en effet discernables dans le monticule de matière, typique d'un dépôt composé de nitrates. Les clichés MEB présentés en Figure 4-2 (b) et (c) confirment l'apparence du dépôt formé. Ils mettent en évidence le glaçage craquelé observé à l'œil nu. Les premières particules déposées ne sont donc pas ou très peu converties et sont majoritairement composées de nitrates.

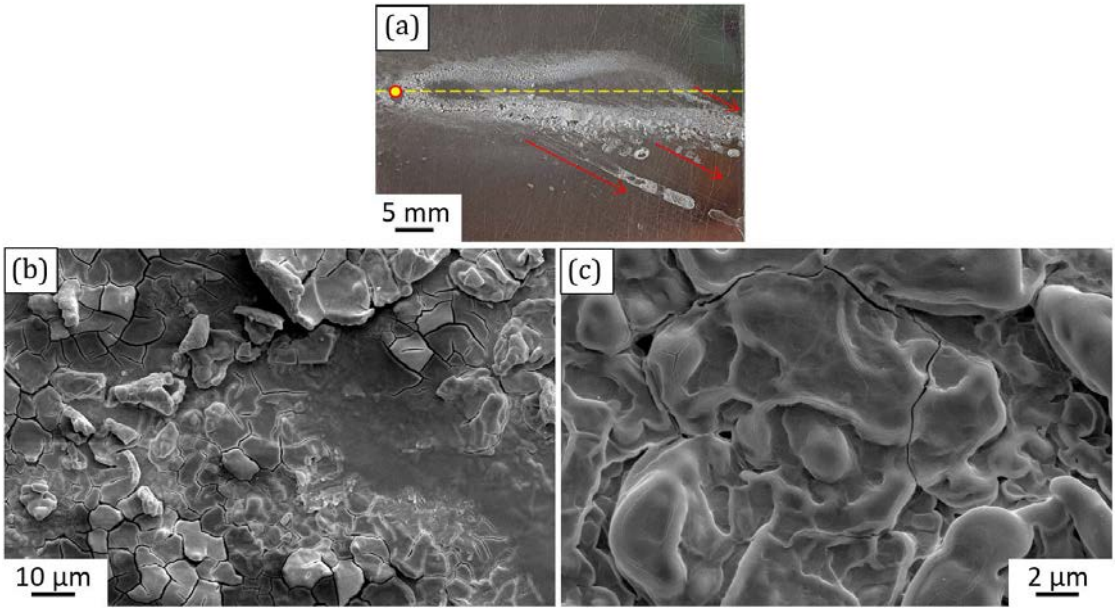


Figure 4-2 : (a) Photographie d'un dépôt réalisé sans préchauffage du substrat (ligne pointillée jaune : axe de l'injecteur ; rond jaune et rouge : point de départ de la torche) images MEB de la surface du dépôt, (b) champ de 126 µm et (c) champ de 26 µm

Par extrapolation, si un volume de solution plus important est injecté sur le substrat, l'adhésion devrait s'améliorer, puisque les particules déposées seront de plus en plus converties du fait d'un traitement de plus longue durée. Néanmoins, la manière dont s'est initialement répartie la matière mal convertie aura un impact négatif sur la tenue de la couche formée même si elle sera mieux convertie par la suite. Les « fondations » ne seront pas solides et cela créera une fragilisation entre les différentes couches favorisant la délamination du dépôt. Il est d'ailleurs possible de noter la présence de trainées autour du dépôt sur la photographie de la Figure 4-1. Injecter la solution sur un substrat à température ambiante ne semble donc pas favorable à la tenue du dépôt dans le temps.

2.3 Amélioration de l'adhésion dépôt/substrat : ajout d'un préchauffage du substrat

La différence de température entre la post-décharge et le substrat limite l'adhésion, et par la même occasion la conversion des premières particules déposées. La stratégie considérée pour améliorer l'adhésion dépôt/substrat est de préchauffer le substrat avant d'amorcer l'injection de la solution. Cedelle *et al.* ont montré que le préchauffage d'un substrat, même lisse, permettait d'améliorer l'étalement des gouttelettes [237]. La torche avec la décharge plasma allumée est programmée pour se déplacer au-dessus du substrat au niveau de la zone prévue pour le dépôt pendant une minute amenant le substrat à une température proche de 200 °C. C'est donc la post-décharge qui accroit la température du substrat métallique et qui le prépare au dépôt des premières particules. Un autre avantage du traitement par la post-décharge est le nettoyage de la surface de possibles contaminants [237]. Les espèces présentes dans la post-décharge d'air peuvent également oxyder le matériau métallique. L'ajout de groupements oxygénés à la surface peut faciliter l'impact de la solution, et par conséquent l'adhésion des premières particules.

La photographie du dépôt réalisé après une étape de préchauffage est présentée en Figure 4-3 (a). L'allure du dépôt est très clairement différente de celle obtenue sans préchauffage. Le dépôt est concentré sur l'axe sur lequel est aligné l'injecteur et aucune trainée n'est visible. Le substrat qui émet de la chaleur contribue à une meilleure vaporisation du solvant avant que les gouttelettes n'atteignent le substrat. De ce fait, les gouttelettes de solution émanant de l'injecteur sont mieux fragmentées. Au niveau des images MEB (b) et (c), des granules sont cette fois-ci bien discernables à la surface. Elles sont en général inférieures à 10 µm et peuvent être de l'ordre de la centaine du nanomètre. Cette disparité de taille est sûrement due à l'éclatement inhomogène et imprévisible des gouttelettes atomisées dans la post-décharge. Contrairement à ce qui est obtenu en SPPS, aucune lamelle correspondant à des gouttelettes fondues d'oxyde qui se seraient aplaties sur le substrat n'est visible. Ni la température ni la distance buse/substrat ne sont suffisantes pour produire de telles lamelles. Les granules visibles, se présentant sous la forme de clusters, qui contiennent sans doute des précurseurs amorphes qui n'ont pas encore été convertis et des oxydes de type YSZ amorphes ou cristallisés.

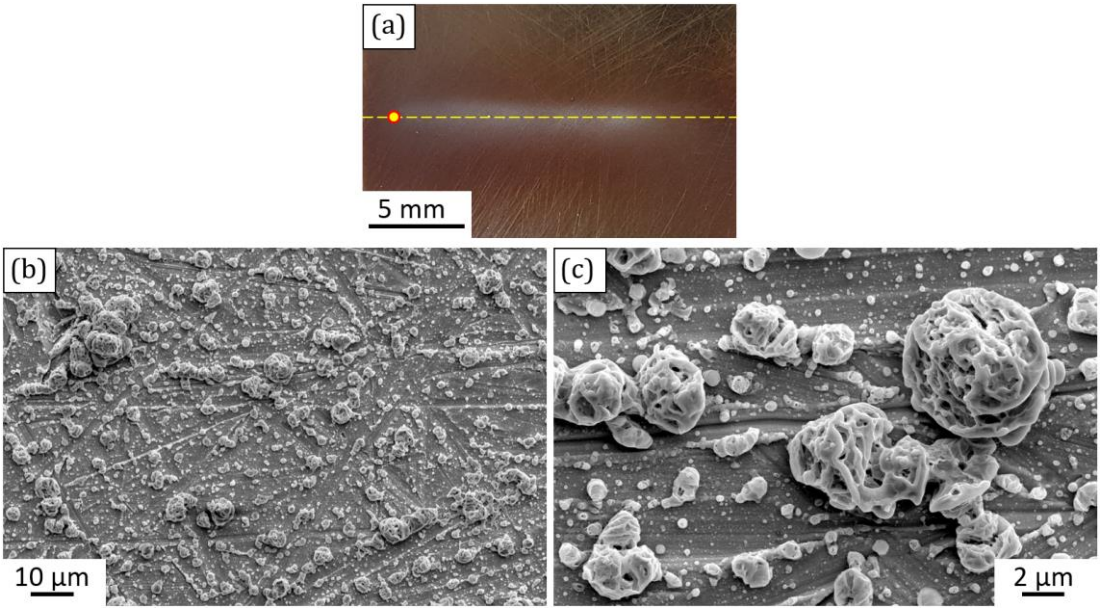


Figure 4-3 : (a) Photographie d'un dépôt réalisé avec préchauffage du substrat (1 min) (ligne pointillée jaune : axe de l'injecteur ; rond jaune et rouge : point de départ de la torche ; $d_{buse/substrat}$ = 4 mm) ; images MEB de la surface du dépôt (b) champ de 126 µm et (c) champ de 26 µm

Puisque les premières particules sont réparties de façon homogène sur le substrat et sont probablement mieux converties, les prochaines couches de particules adhéreront supposément mieux. Globalement, les dépôts devraient moins se délaminer à l'interface dépôt/substrat quand une étape de préchauffage est réalisée avant d'injecter la solution de précurseurs.

La Figure 4-4 présente les images MEB d'un dépôt réalisé avec une étape de préchauffage. Contrairement au dépôt présenté dans la Figure 4-1, le dépôt avec préchauffage est effectué avec une distance buse/substrat de 4 mm. Concernant la morphologie obtenue, la présence de morphologies colonnaires et un taux de porosité élevé (29 ± 3 % vol.) sont observables. Ces microstructures ne sont toutefois pas réparties de façon homogène sur toute la largeur. Des régions semblent en effet plus poreuses que d'autres. L'épaisseur du dépôt est relativement uniforme avec une moyenne de 154 ± 23 µm. De plus, le dépôt semble présenter deux régions différentes : une plutôt colonnaire proche du substrat et une plutôt granulaire au-dessus. Une ligne poreuse les délimite (mise en évidence par la ligne en pointillés jaune sur l'image (b)). Cette transition aussi nette est sûrement due à une mauvaise adhérence entre les deux régions, s'accentuant par l'enrobage dans la résine et la découpe de l'échantillon avant observation.

D'après le cliché (c) présentant l'interface dépôt/substrat, le dépôt semble mieux adhérer au substrat. Les premières particules suivent plutôt précisément l'état de surface de la couche de liaison. Aucune fracture à l'interface dépôt/substrat n'est discernable sur la Figure 4-4. Ces résultats confirment donc bien l'utilité d'une étape de préchauffage. Les dépôts présentés dans la suite de ce document ont ainsi tous été réalisés avec une étape de préchauffage de deux minutes (soit trois allers-retours). La durée du préchauffage a été fixée en tenant compte de l'allure des courbes de température de la post-décharge et du substrat (cf. Chapitre 3 partie 3.3, pages 110 – 115). Les températures de la post-décharge et du substrat commencent en effet à se stabiliser autour des deux minutes de fonctionnement. Il est probable que ce temps puisse être réduit. En effet, la température des différents éléments dépend également de l'inertie du transfert de chaleur entre le gaz, les pièces métalliques et les thermocouples. La température se stabilise sans doute plus vite que ce qui est observé expérimentalement à cause de l'inertie de la mesure.

Concernant le taux de nitrates restants, il est évalué à 14 ± 1 % mass. par analyse FTIR, soit légèrement plus faible que celui sans préchauffage. Cette différence est attribuée à l'abaissement de la distance buse/substrat et de la puissance objectivement plus élevée.

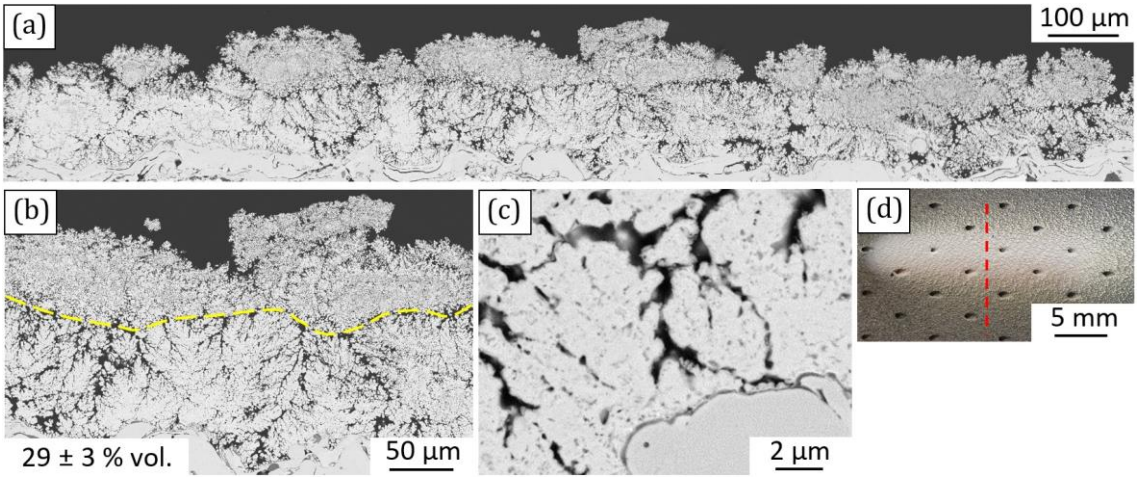


Figure 4-4 : (a) Image MEB (champ de 1,6 mm) d'un dépôt réalisé avec le préchauffage du substrat, (b) image MEB (champ de 365 µm), (c) image MEB de l'interface dépôt/substrat (champ de 16 µm) et (d) photographie du dépôt (la ligne rouge représente la position de la coupe pour l'analyse MEB)
Conditions opératoires : $t_{préchauffage}$ = 2 min ; V = 16 mL ; P = 739 ± 7 W

2.4 Impact d'un recuit sur la composition, la morphologie et la structure cristalline des dépôts

Un recuit correspond à un traitement thermique à haute température d'un dépôt élaboré par plasma. L'objectif d'une telle étape est d'atteindre des températures plus élevées que dans la post-décharge. Ce recuit doit permettre de finaliser la décomposition des nitrates résiduels en oxydes de zirconium et d'yttrium et NO_x et d'affiner la structure cristalline du dépôt [168]. La température cible est fixée à 1100 °C, ce qui est proche de la température de changement de phase de la zircone non dopée (passage de monoclinique à tétragonale). Pour rappel, le dopage de la zircone par de l'yttrine permet de maintenir la maille en phase tétragonale métastable. De façon pratique, cette montée en température a toujours lieu puisqu'elle équivaut à la première étape du fonctionnement d'un turboréacteur. Elle se fera donc naturellement au démarrage du moteur lors du développement industriel.

La composition et la structure cristalline d'un dépôt réalisé dans les mêmes conditions que celui présenté dans la Figure 4-4 sont évaluées. Au niveau de la composition du dépôt, appliquer un traitement thermique atteignant 1100 °C permet de bien achever la conversion des dernières molécules de précurseurs toujours présentes après le dépôt plasma. Le spectre FTIR obtenu après recuit confirme l'absence totale de nitrates, comme cela est illustré sur la Figure 4-5 (a) par la disparition des bandes situées à 1025, 1240 et 1550 cm^{-1}. Seule la bande associée à la vibration d'élongation de la liaison Zr–O à 400 cm^{-1} est visible.

La structure cristalline d'un dépôt est ensuite analysée par DRX. Les diffractogrammes avant et après recuit sont présentés dans la Figure 4-5 (b). Que ce soit avant ou après recuit, les raies caractéristiques de la zircone partiellement yttriée tétragonale sont discernables. Les raies spécifiques de la phase monoclinique (centrées sur 28,2 ° et 31,4 ° [238]) n'apparaissent pas. La différence avant et après recuit porte sur l'intensité et la résolution des raies. Avant recuit, les différentes raies sont assez larges et leur intensité est faible du fait de la température limitée au niveau de la post-décharge plasma à basse puissance. En revanche, les raies sont beaucoup mieux définies après recuit et ceci est dû à une température plus élevée. Cela se traduit par une couche mieux cristallisée après le recuit avec l'apport d'énergie thermique supplémentaire. Il est également possible de noter la présence de certains pics associés au substrat mieux discernables après le recuit du fait de l'affinage des raies du dépôt. Les diffractogrammes avant et après recuit des substrats nus sont présentés en Annexe 4. Ils mettent en évidence l'apparition de raies rattachées à l'oxydation du substrat recouvert ou non d'une couche de liaison de type NiCrAlY.

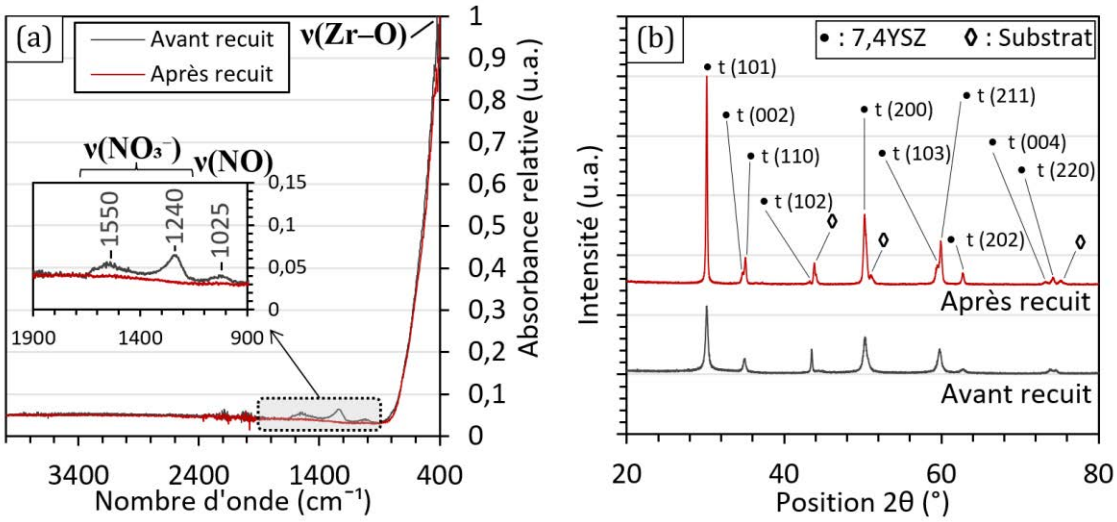


Figure 4-5 : (a) Spectres FTIR avant et après recuit d'un même dépôt et (b) Diffractogrammes d'un dépôt avant et après recuit à 1100 °C pendant 1 h (attribution des raies sur la figure ; t : phase tétragonale)

La Figure 4-6 regroupe les clichés MEB de deux dépôts réalisés dans les mêmes conditions avec l'un subissant une étape de recuit et l'autre non. L'intérêt est de comprendre l'influence du recuit sur la morphologie de la couche. L'emploi d'un traitement thermique conduit à une réorganisation des pores. Des porosités de l'ordre de la dizaine ou centaine de nanomètres se forment. La présence de ces pores augmente par conséquent la porosité globale du dépôt et réduit sa conductivité thermique. Les images (d) et (e) mettent en évidence la croissance de la couche d'oxyde (TGO) due à la diffusion des atomes d'aluminium et d'oxygène. Le recuit, permettant de finaliser la décomposition thermique des précurseurs, accentue également les fractures présentes (verticales ou horizontales) dans le dépôt. Cela est dû à l'augmentation des contraintes associées au changement de température. Ces premiers résultats sont prometteurs concernant la tenue de la barrière thermique après une étape de recuit. Ils devront être complétés par des tests supplémentaires de cyclages thermiques.

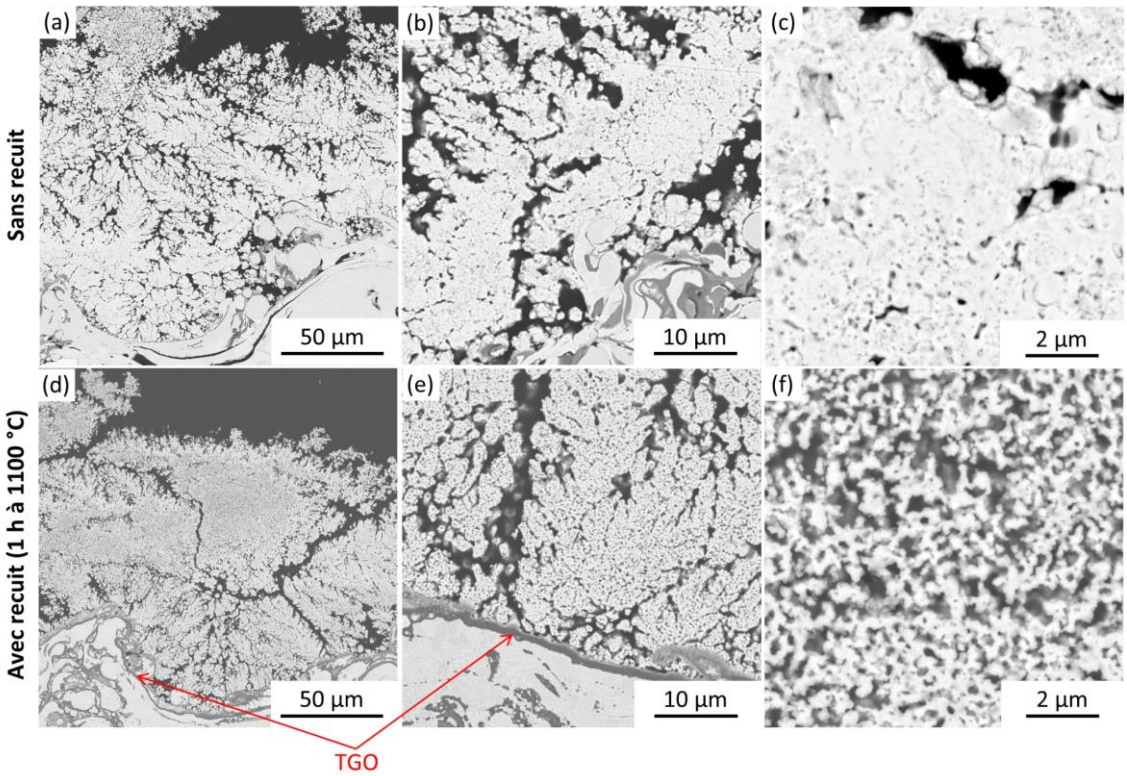


Figure 4-6 : Clichés MEB de dépôts réalisés dans les mêmes conditions (a, b, c) sans recuit (P = 739 ± 7 W, V = 16 mL), (d, e, f) avec recuit d'1h à 1100 °C (P = 780 ± 13 W, V = 16 mL) ; (a, d) champ de 175 µm, (b, e) champ de 43 µm à l'interface dépôt/substrat et (c, f) champ de 10 µm dans la partie haute du dépôt

Bien qu'une seule étape de recuit permette la conversion en oxydes, il reste important de convertir les espèces au fur et à mesure pour favoriser une morphologie homogène et durable dans le temps. Les conditions opératoires ont déjà été optimisées par l'étude paramétrique. Par conséquent, d'autres stratégies doivent être explorées pour améliorer la conversion (et *de facto* la morphologie) des dépôts formés.

2.5 Étude de l'ajout d'un post-traitement sur la conversion et la morphologie du dépôt

2.5.1 Comparaison de différentes stratégies de post-traitement

Comme cela a été évoqué dans le chapitre 1, l'ajout d'une étape de post-traitement permettrait de compléter la conversion des précurseurs [168,169]. Pour rappel, le post-traitement correspond à une étape où la post-décharge balaie toujours le dépôt, mais sans qu'aucun précurseur en solution ne soit injecté en plus. Cela permet de traiter plus longtemps les particules déjà déposées.

Deux types de stratégies ont été considérées :

- Le post-traitement est conduit au fur et à mesure avec une alternance entre injection et post-traitement pour différentes durées et différents ratios de temps (1:1 ou 1:2 injection/post-traitement),
- Une seule étape de post-traitement est réalisée à la toute fin du dépôt plasma (ratio 1:1).

Les résultats obtenus concernant la quantité de nitrates restants et la masse déposée sur le substrat sont résumés dans le Tableau 4-1. Pour une quantité de nitrates injectée de 128 mg (soit 8 mL), l'impact du post-traitement sur la conversion des précurseurs est minime. En effet, le pourcentage de nitrates restants est relativement le même sans ou avec un post-traitement et quelle que soit la stratégie employée. Il en est de même pour la masse déposée.

Tableau 4-1 : Comparaison des différentes stratégies de post-traitement au niveau de la puissance, du taux de nitrates restants, de la masse déposée et de l'épaisseur

	Configuration post-traitement	**Puissance (W)**	**Nitrates restants (% mass.)**	**Masse déposée (mg)**
(a)	Sans post-traitement	770 ± 6	13 ± 4 %	14 ± 4
(b)	20 s injection/20 s post (1:1)	767 ± 8	15 ± 3 %	14 ± 3
(c)	1 min injection/1 min post (1:1)	765 ± 4	13 ± 2 %	13 ± 3
(d)	1 min injection/2 min post (1:2)	720 ± 50	14 ± 2 %	15 ± 1
(e)	Post-traitement à la fin (1:1)	753 ± 6	15 ± 3 %	17 ± 3

Lorsque l'étape de post-traitement est faite au fur à mesure (conditions de (b) à (d)), le risque de dépôt de matière sur l'injecteur, voire son colmatage, augmente. L'état de l'injecteur après dépôt pour différentes conditions de post-traitement est illustré dans la Figure 4-7. L'écoulement de la solution pendant l'expérience permet de refroidir l'injecteur et d'éviter ainsi son colmatage. En effet lors d'une étape de post-traitement, la température de l'injecteur croît et la solution encore présente à l'intérieur peut s'évaporer provoquant la précipitation des précurseurs.

La probabilité de colmater l'injecteur augmente avec la durée de fonctionnement. Un ratio injection/post-traitement de 1:1 double le temps de l'expérience et un ratio de 1:2 le triple. Assez logiquement, l'injecteur a montré des signes de colmatage pour un cycle de 1 min injection/2 min post-traitement (Figure 4-7 (d)).

La stratégie la plus problématique est celle de 20 s injection/20 s post-traitement (Figure 4-7 (b)). Dans cette configuration, la durée de dépôt et de post-traitement correspond au temps nécessaire pour faire un aller (Δy = 20 mm à 1 mm/s). Dans ce cas, la solution ne circule pas à une vitesse suffisante et les arrêts et relances constants conduisent à une stagnation de la solution dans l'injecteur. Cela diminue le refroidissement de ce dernier et peut conduire plus rapidement à son obstruction. Le colmatage peut avoir lieu à l'extrémité de l'injecteur en contact avec la post-décharge, mais aussi plus haut dans le tube.

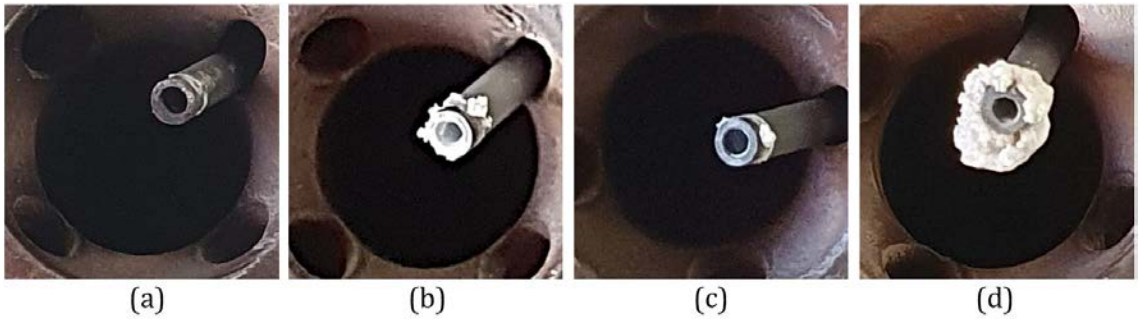


Figure 4-7 : Exemples de photographie d'injecteur après un dépôt (a) sans post-traitement, (b) 20 s injection/20 s post, (c) 1 min injection/1 min post et (d) 1 min injection/2 min post

De façon générale, la formation d'un dépôt au bout de l'injecteur est supposée être liée à l'affinité entre l'eau et l'inox (illustrée par l'angle de contact). En conditions classiques, l'inox est un composé hydrophobe (angle de contact de 101 ± 0,6 °). En revanche en contact avec la post-décharge d'air, l'inox s'oxyde naturellement. La présence d'une couche d'oxyde à sa surface rend le matériau hydrophile (angle de contact < 20 °). Ce changement de mouillabilité est illustré par la Figure 4-8. Ainsi, une gouttelette au bout de l'injecteur mouillera plus facilement l'inox, favorisant la formation d'un dépôt à l'extérieur, mais aussi dans certains cas à l'intérieur de l'injecteur.

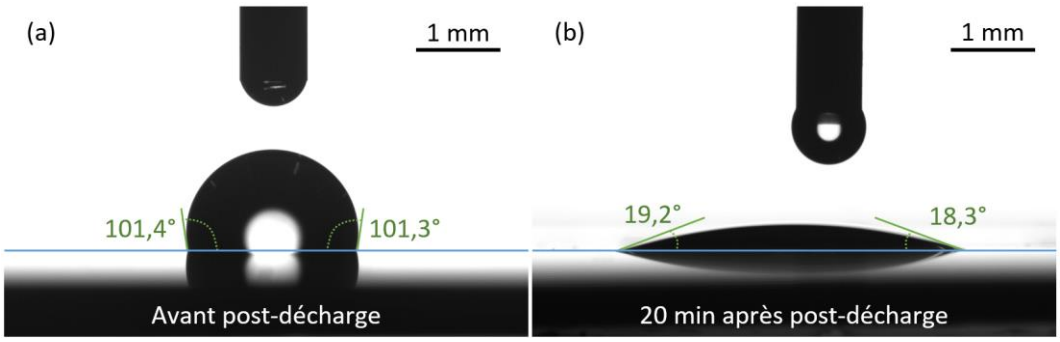
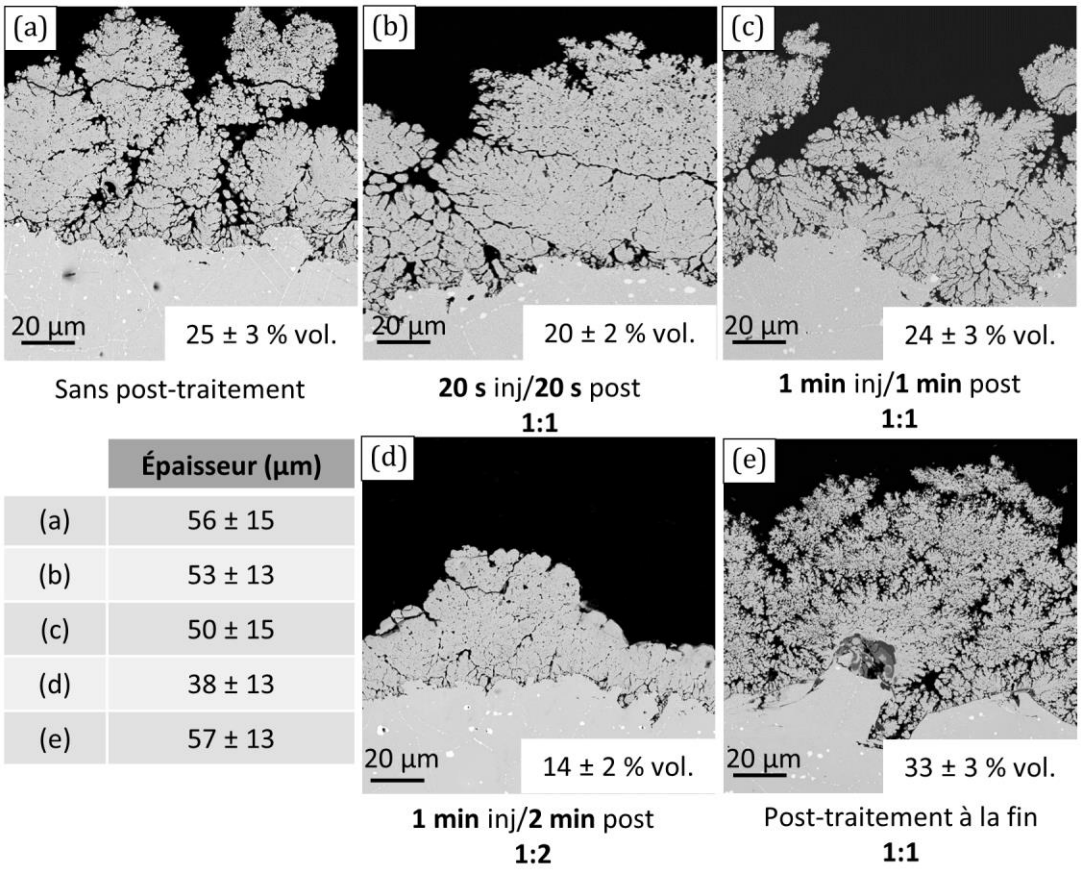


Figure 4-8 : Photographies d'angle de contact eau/inox (a) avant la post-décharge et (b) 20 min après la post-décharge (plasma allumé pendant 2 min)

Les clichés MEB correspondant à chaque stratégie sont affichés dans la Figure 4-9. Quelle que soit la condition considérée, la morphologie présente des similarités et se compose de structures colonnaires. Des fissures perpendiculaires au substrat sont en effet visibles. La porosité est estimée à 25 ± 3 % vol. sans post-traitement. Les dépôts apparaissent plus denses et compacts dans le cas d'un post-traitement réalisé au fur et à mesure (réduction de la porosité d'au moins quelques pour cent). Comme cela a déjà été expliqué dans le chapitre 3, les particules déposées sont traitées par les différents passages de la post-décharge. C'est pourquoi l'ajout d'une étape de post-traitement peut être bénéfique à la conversion des précurseurs. Leur décomposition thermique induit l'oxydation du zirconium et de l'yttrium et conduit à l'élimination des produits secondaires (NO_x) sous la forme de gaz. Si ces gaz ne sont pas évacués progressivement, ils devront se frayer un chemin vers la surface du dépôt, provoquant la formation d'« espaces intercolonnaires ». Cette hypothèse pourrait expliquer l'apparence des dépôts. En effet, la formation de fissures verticales en SPPS s'explique par l'augmentation des contraintes mécaniques induites par la décomposition des précurseurs encore présents dans le dépôt [239,240]. Traiter de plus petites quantités de matière (20 s/20 s) ou plus longtemps (1 min/2 min) permettrait donc de densifier la couche formée. Les valeurs de porosité sont les plus faibles dans les cas (b) et (d) (20 ± 2 % vol. et 14 ± 2 % vol. respectivement). De plus, l'épaisseur du dépôt (d) est de 38 ± 13 µm soit inférieure à celle des autres dépôts (autour des 50 µm), ce qui souligne le fait que le dépôt obtenu est plus compact. L'étape de post-traitement a donc un effet sur la construction du dépôt et par conséquent sur la porosité finale obtenue.

L'allure du dépôt (e) produit avec une seule phase de post-traitement appuie cette hypothèse. Sa structure parait en effet plus lâche que les autres, comme si le dépôt avait « éclaté ». Le post-traitement ayant eu lieu uniquement à la fin, l'élimination des gaz n'a pas pu se faire au fur et à mesure ce qui a fait évoluer la morphologie. La porosité est en effet évaluée à 33 ± 3 % vol. soit une augmentation de 8 % par rapport au dépôt sans post-traitement. Cela est également visible au niveau de l'épaisseur du dépôt puisque le dépôt est légèrement plus épais que les autres faits avec un post-traitement (57 ± 13 µm). De plus, il est intéressant de noter que les nitrates de zirconium et d'yttrium sont moins denses que l'YSZ. Le changement de composition (passage des nitrates aux oxydes) conduit donc à une variation de volume qui peut également expliquer l'éclatement de la morphologie par la formation de colonnes ou de « poches ».

En conclusion, il semble plus judicieux d'obtenir la composition cible au fur et à mesure et d'empiler les couches afin de former le dépôt, plutôt que d'accumuler sur plusieurs couches des quantités importantes de précurseurs à convertir.



	Épaisseur (µm)
(a)	56 ± 15
(b)	53 ± 13
(c)	50 ± 15
(d)	38 ± 13
(e)	57 ± 13

Figure 4-9 : Images MEB (champ de 132 µm) illustrant les différentes stratégies de post-traitement testées (a) sans post-traitement, (b), (c) et (d) post-traitement au fur et à mesure et (e) post-traitement à la fin
x:y correspond au ratio du temps d'injection par rapport à celui de post-traitement (P = 754 ± 33 W, V = 8 mL)

En considérant les résultats obtenus, le risque de colmatage de l'injecteur et la durée globale d'une expérience, un cycle d'une minute d'injection et d'une minute de post-traitement est retenu pour la suite de l'étude. Le ratio choisi n'est bien sûr pas considéré comme optimal et des expériences supplémentaires permettraient d'affiner cette valeur. L'objectif est plutôt tourné sur la compréhension des phénomènes afin de mieux appréhender le procédé.

2.5.2 Étude des dépôts formés en fonction de la quantité de précurseurs injectée

2.5.2.a Discussion à propos des caractéristiques des dépôts produits

Cette partie se focalise sur l'impact de la quantité de précurseurs injectée sur la morphologie du dépôt. Les résultats obtenus concernant la conversion pour une quantité de 128, 256 et 512 mg (soit 8, 16 et 32 mL respectivement) sont résumés dans le Tableau 4-2. De par la limitation du module de programmation de la trajectoire, le dépôt de 32 mL a été réalisé en deux fois. Le dépôt est revenu à température ambiante et l'injecteur a été changé entre les deux cycles.

La quantité de nitrates restants diminue avec l'augmentation du volume injecté et est pratiquement divisée par deux entre 128 et 512 mg. Ceci est cohérent avec les observations relevées durant l'étude paramétrique où la même tendance avait été observée sans post-traitement entre 8 et 24 mL (cf. Figure 3-43, page 151). Finalement, plus le temps de traitement est long, plus les précurseurs sont convertis en oxydes de zirconium et d'yttrium. Il est intéressant de noter que contrairement à ce qui a été observé dans la partie précédente, à partir d'un certain volume (ici 16 mL), le post-traitement permet de réduire le taux de nitrates restants. Comme cela a été présenté dans la partie 2.3 (page 161), le taux de nitrates restants est de 14 ± 1 % mass. sans post-traitement contre 10 ± 2 % mass. avec.

Tableau 4-2 : Comparaison du taux de nitrates restants en fonction de la quantité de précurseurs injectée (cycle d'1 min injection/1 min post-traitement)

Quantité de précurseurs injectée (mg)	Volume (mL)	Nitrates restants (% mass.)
128	8	13 ± 2
256	16	10 ± 2
512 (256 × 2)	32	7 ± 2

La Figure 4-10 (a) montre l'évolution de la masse déposée sur le substrat. Elle croît linéairement avec le volume de solution injecté. Il en est de même pour l'épaisseur au centre du dépôt (Figure 4-10 (b)).

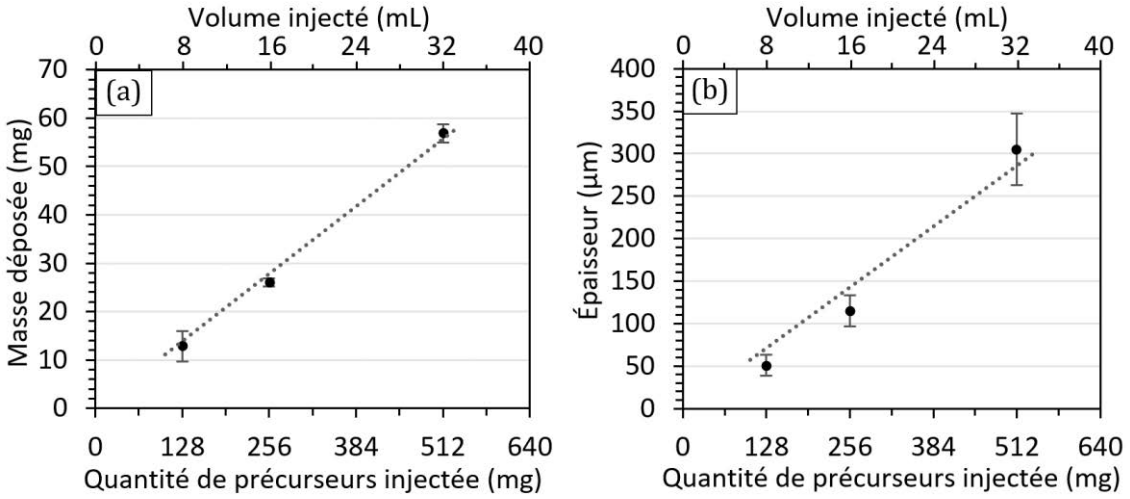


Figure 4-10 : Évolution de (a) la masse déposée et (b) l'épaisseur du dépôt en fonction de la quantité de précurseurs injectée (relations linéaires : $y_a = 0{,}11x_a$; $R^2 = 1{,}00$ & $y_b = 0{,}56x_b$; $R^2 = 0{,}98$)
(773 ± 8 W ; 1,41 ± 0,01 kJ/L)

Quelle que soit la quantité injectée, la largeur et la longueur d'un dépôt sont de l'ordre de 5 mm et 25 mm respectivement (Figure 4-11 (a, b, c). L'épaisseur moyenne est calculée au centre du dépôt sur une distance de 1 mm, car l'épaisseur n'est pas uniforme sur toute la surface recouverte. Plus le volume injecté est important, plus le dépôt prend l'allure d'une cloche : l'épaisseur au centre est plus élevée que sur les extrémités. Cette observation est mise en évidence sur les images microscopes (d, e, f) de la Figure 4-11.

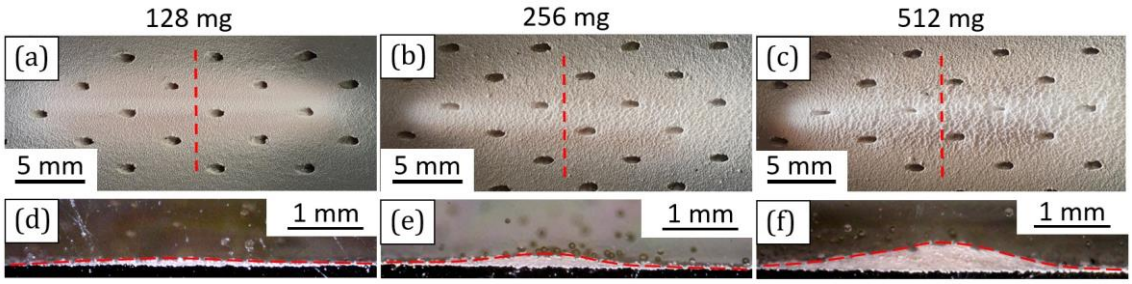


Figure 4-11 : Photographies de dépôts (a) 128 mg, (b) 256 mg et (c) 512 mg de quantité de précurseurs injectés et (d), (e) et (f) clichés microscope correspondants (champ de 5 mm)

2.5.2.b Prévision de l'épaisseur en fonction des conditions opératoires et des caractéristiques des dépôts

Dans l'optique d'industrialiser le procédé, il serait intéressant de pouvoir estimer le volume de solution nécessaire pour déposer une certaine épaisseur de couche. L'épaisseur théorique est donc calculée pour plusieurs valeurs de volume injecté à partir des caractéristiques du dépôt. Pour cela, les informations requises sont les dimensions (longueur et largeur), la composition du dépôt ainsi que la masse déposée. Cette dernière a été estimée en fonction du volume injecté par la relation linéaire établie dans la Figure 4-10.

Les hypothèses suivantes ont été posées pour le calcul à partir des observations expérimentales :

- La longueur du dépôt est considérée comme égale à 25 mm,
- La largeur du dépôt est fixée à 5 mm quelle que soit la quantité injectée,
- La forme du dépôt en coupe est supposée suivre une loi normale,
- La zircone partiellement yttriée est considérée avoir une porosité de 25 % vol.,
- Un taux de nitrates restants de 10 % mass. est pris en compte.

L'épaisseur est calculée de deux manières différentes. Dans un premier temps, la section du dépôt est considérée comme rectangulaire ; l'épaisseur est donc jugée comme uniforme sur toute la largeur du dépôt. Cette approximation est valable dans le cas de dépôts où la masse injectée est relativement faible puisque le profil est très plat. Dans un second temps, la coupe est représentée par une "cloche" ou gaussienne. L'épaisseur est donc calculée en traçant une loi normale et en simplifiant l'épaisseur au centre du dépôt par un nouveau rectangle. Un exemple de calcul est détaillé dans l'Annexe 5.

Le graphique en Figure 4-12 (a) présente la fiabilité des modèles théoriques en mettant en corrélation les épaisseurs théoriques et expérimentales. Dans le cas du calcul de l'épaisseur par une loi normale, les valeurs théoriques sont proches des résultats expérimentaux. Plus la quantité injectée est importante, plus le calcul d'épaisseur tenant compte d'une répartition uniforme de la matière s'éloigne de la réalité. Ces résultats pourraient être légèrement améliorés en estimant une largeur de dépôt plus étroite. Néanmoins, ils restent toujours inférieurs à ceux considérant une répartition gaussienne. La Figure 4-12 (b) illustre la relation linéaire théorique reliant la quantité de précurseurs injectée et l'épaisseur. L'équation est très proche de celle obtenue expérimentalement ($y_{th} = 0{,}53x$ au lieu de $y_{exp} = 0{,}56x$). Le calcul théorique minimise légèrement l'évolution de l'épaisseur. Toutefois, la courbe théorique illustre très bien la tendance observée et permettrait d'estimer le volume nécessaire pour recouvrir une certaine surface avec une épaisseur spécifique. Les hypothèses posées initialement sont donc validées. Le calcul pourrait être bien sûr perfectionné, mais il permet d'avoir une première approximation satisfaisante.

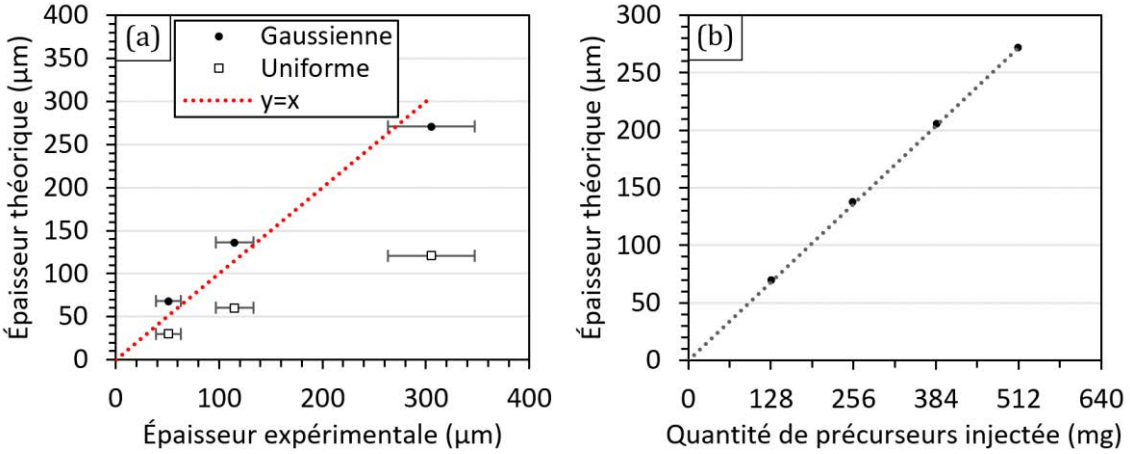


Figure 4-12 : (a) Comparaison des modèles théoriques avec les valeurs expérimentales et (b) évolution de l'épaisseur théorique en fonction de la quantité de précurseurs injectée (relation linéaire y = 0,53x ; $R^2 = 1$)

2.5.2.c Discussion à propos des morphologies avant et après recuit

Des images MEB correspondant aux dépôts réalisés avec différentes quantités injectées sont présentées dans la Figure 4-13. L'augmentation de l'épaisseur met en évidence plusieurs types de morphologie. L'aspect colonnaire observé dans la Figure 4-9 (page 170) est accentué pour une quantité injectée de 256 mg. La porosité se maintient cependant à une valeur autour de 25 % vol. même si l'épaisseur augmente. La morphologie à l'interface dépôt/substrat reste similaire comme cela est représenté par les images (d) et (e) de la Figure 4-13. Le dépôt s'est donc densifié par rapport au même dépôt réalisé sans post-traitement. Pour rappel, la porosité a été évaluée à 29 ± 3 % vol. (Figure 4-4, page 163). Pour une quantité de 512 mg, le dépôt atteint une épaisseur proche de 300 µm et met en évidence deux régimes différents. Le bas du dépôt à l'interface avec le substrat est particulièrement poreux (porosité estimée à 40 ± 7 % vol.). Cette différence de porosité proche de l'interface est clairement illustrée par l'image MEB à fort grossissement (f) par rapport à celles (d) et (e). À l'inverse, le haut du dépôt, plus proche de la surface, est relativement dense et sa structure se rapproche plus d'une morphologie granulaire (24 ± 4 % vol.). Cette évolution de la morphologie peut être attribuée à des gradients de température s'établissant progressivement et à un changement de l'état de surface. En effet, initialement les particules se déposent sur un substrat métallique qui conduit bien la chaleur. L'adhésion céramique/métal ne repose que sur une accroche mécanique. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche de céramique croît, les particules se déposent désormais sur une couche de céramique. L'adhésion est donc meilleure puisque l'accroche peut être mécanique, mais aussi chimique. De plus, la couche de céramique conduit moins bien la chaleur que le substrat métallique. Les particules déposées refroidissent donc moins vite, réduisant le gradient de température observé par le déplacement de la torche.

Enfin, le fait d'injecter une plus grande quantité de matière implique un temps de fonctionnement plus long. Les premières couches déposées sont de ce fait traitées plus longtemps. Cela peut expliquer un pourcentage de nitrates restants plus faible et une morphologie plus poreuse. La partie inférieure du dépôt (c) ressemble en effet au dépôt obtenu avec une étape de post-traitement finale (Figure 4-9 (e), page 170).

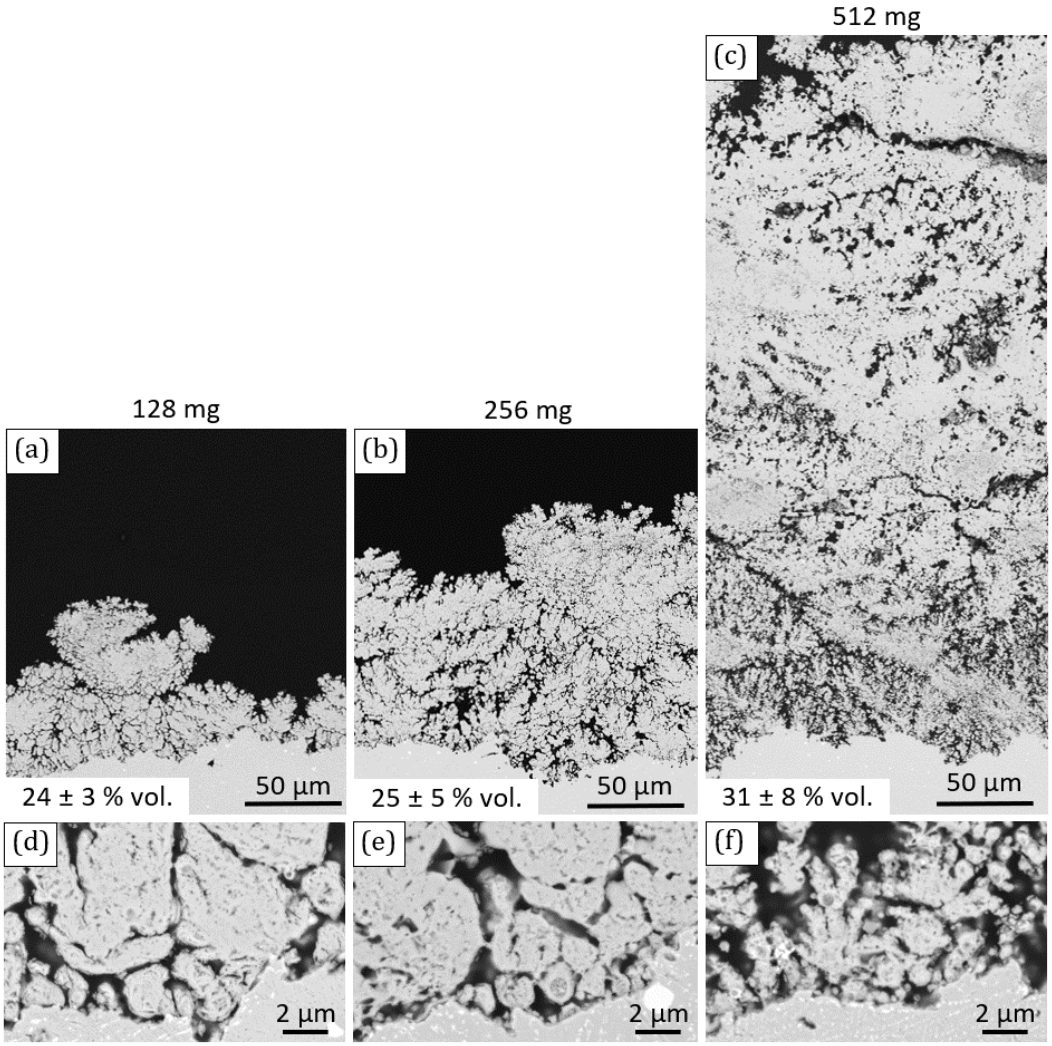


Figure 4-13 : Images MEB (champ de 177 µm) de dépôts réalisés avec différentes quantités de précurseurs injectées (1min inj/1 min post) (a) 128 mg (P = 770 ± 11 W, V = 8 mL), (b) 256 mg (P = 765 ± 15 W, V = 16 mL), (c) 512 mg (P = 780 ± 17 W, V = 32 mL) ; images MEB (champ de 15 µm) des mêmes dépôts à l'interface dépôt/substrat (d) 128 mg, (e) 256 mg, (f) 512 mg

Un exemple de morphologie d'un dépôt post-traité après un recuit d'une heure à 1100 °C est présenté en Figure 4-14. L'évolution de la morphologie est semblable à celle sans post-traitement. Le recuit accentue les fissures déjà présentes et provoque l'apparition de petites porosités. Concernant la structure cristalline avant et après recuit, les diffractogrammes sont identiques à ceux présentés dans la partie précédente ; c'est pourquoi ils ne sont pas présentés ici.

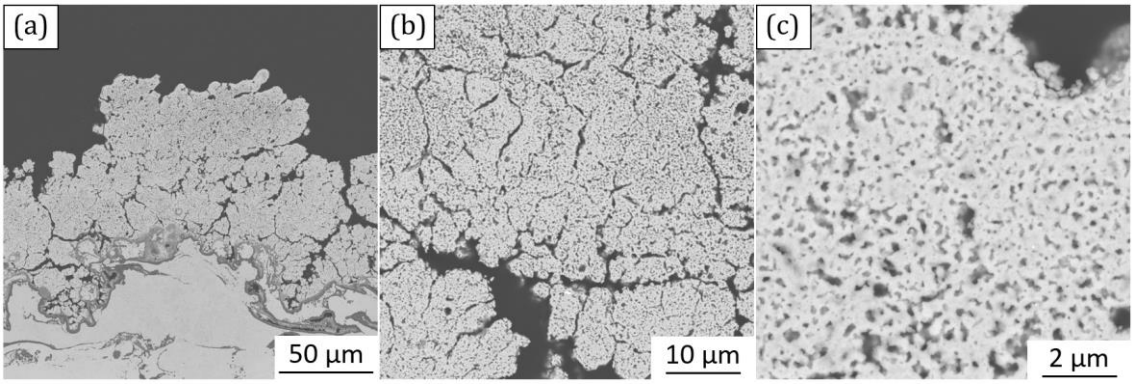


Figure 4-14 : Images MEB d'un dépôt produit avec un cycle 1 min dépôt/1 min post-traitement (quantité de précurseurs injectée : 256 mg) après un recuit d'1h à 1100 °C (a) champ de 200 µm, (b) champ de 50 µm et (c) champ de 10 µm (P = 755 ± 10 W)

2.6 Conclusion sur l'effet des étapes de préchauffage et de post-traitement sur les dépôts produits

En conclusion de cette partie, l'ajout d'une étape de préchauffage du substrat est crucial pour favoriser l'adhésion entre les premières particules et le substrat métallique. L'addition d'une étape de post-traitement au cycle de dépôt peut se montrer avantageuse pour améliorer la conversion des précurseurs en oxydes et densifier la morphologie formée. La formation de structures colonnaires est en partie attribuée à l'évacuation de gaz et au changement de densité entre les précurseurs et les oxydes. Néanmoins, un post-traitement implique l'allongement du temps de fonctionnement, ce qui est chronophage et augmente les risques de colmatage de l'injecteur.

3 Influence des propriétés thermiques des précurseurs sur le dépôt formé

La partie précédente a permis de relier la décomposition des précurseurs à la morphologie obtenue. Les résultats obtenus ont confirmé que l'apport de chaleur peut être assuré par une étape de post-traitement. L'objectif de cette partie est de tester un apport de chaleur différent, reposant sur les propriétés thermiques même des précurseurs. La décomposition thermique des nitrates est un processus endothermique. L'objectif serait de pouvoir compter sur une réaction exothermique produisant de la chaleur. Au lieu de consommer de l'énergie, la transformation des précurseurs offrirait un apport d'énergie supplémentaire. Cela pourrait augmenter localement la conversion des précurseurs et potentiellement remplacer l'étape de post-traitement, minimisant ainsi le temps d'expérience nécessaire pour produire un dépôt de qualité.

3.1 Apport de chaleur supplémentaire par l'interaction entre nitrate et acétate

Les nitrates NO_3^- sont des composés oxydants qui, lorsqu'ils sont couplés à un agent réducteur (tel que le groupement acétate CH_3COO^-), peuvent conduire à une réaction redox exothermique (équation (4-3)). La demi-équation 1 (4-1) présente la réduction totale de l'ion nitrate (diminution du nombre d'oxydation de +5 à 0). Il est cependant possible que cette réduction ne soit que partielle, conduisant à la formation de NO_2 (+4) ou de NO (+2). La demi-équation 2 (4-2) illustre l'oxydation de l'ion acétate (augmentation du nombre d'oxydation de +3 à +4).

Demi-équation 1	$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O$	(4-1)
Demi-équation 2	$CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H^+ + 8e^-$	(4-2)
Réaction redox	$8NO_3^- + 13H^+ + 5CH_3COO^- \rightarrow 4N_2 + 14H_2O + 10CO_2$	(4-3)

Muoto *et al.* ont investigué l'apport d'acétate en solution pour le dépôt par SPPS de nanocomposites de composition 50/50 % vol. Y_2O_3–MgO [241,242]. Ils ont montré que l'addition de réactions exothermiques pouvait influencer la morphologie obtenue. L'acétate peut provenir de :

- L'un des précurseurs (par exemple dans leur cas l'acétate de magnésium),
- L'ajout d'un composé supplémentaire (l'acétate d'ammonium CH_3COONH_4) au mélange de nitrates.

Dans le cadre de cette étude, les deux apports possibles d'acétate ont été expérimentés. La première stratégie a consisté à remplacer l'oxynitrate de zirconium par l'acétate de zirconium ($Zr(CH_3COO)_4$, noté Zr[a]). L'acétate de zirconium est un composé se trouvant à l'état liquide, dilué dans de l'acide acétique (d'après Sigma Aldrich, 16 % mass. Zr analyse gravimétrique [243]). Il sera nécessaire d'évaporer cet excès de solvant. En tenant compte du facteur de dilution et des différences de masse molaire, la concentration de la solution (notée Zr[a]Y[n]) a été choisie afin de produire la même quantité d'oxydes que dans le cas de la solution de nitrates pour un volume donné.

La seconde stratégie s'est portée sur l'ajout de différents pourcentages molaires d'acétate d'ammonium au mélange de nitrates de zirconium et d'yttrium. L'acétate d'ammonium est un composé qui se présente sous la forme de cristaux blancs. Ce sel a la particularité d'être hygroscopique et d'être très soluble dans l'eau (limite de solubilité : 1 g/mL) [244]. Cela facilite son utilisation en solution aqueuse.

Une première solution en proportions stœchiométriques acétate/nitrate (notée ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a]) a été produite. Une seconde comportant uniquement 50 % mol. d'acétate d'ammonium (ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a]) a également été réalisée.

3.2 Étude des propriétés thermiques d'un mélange nitrate/acétate

Les solutions ont été évaporées pour définir leurs propriétés thermiques par DSC. La Figure 4-15 présente les photographies des poudres ou gels obtenus par évaporation de chacune des solutions. La photographie (a) correspond à l'évaporation de la solution à base de nitrates uniquement et sert de référence. De façon étonnante, la solution Zr[a]Y[n] forme un gel assez rapidement lors du processus d'évaporation (photographie (b)). Dans le cas des solutions contenant le mélange nitrates de zirconium et d'yttrium/acétate d'ammonium, une précipitation sous la forme d'un gel apparait pendant l'évaporation. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour la solution contenant le ratio stœchiométrique. Cela explique la différence d'aspects des gels secs en Figure 4-15 (c, d) entre eux, mais aussi avec la photographie (a).

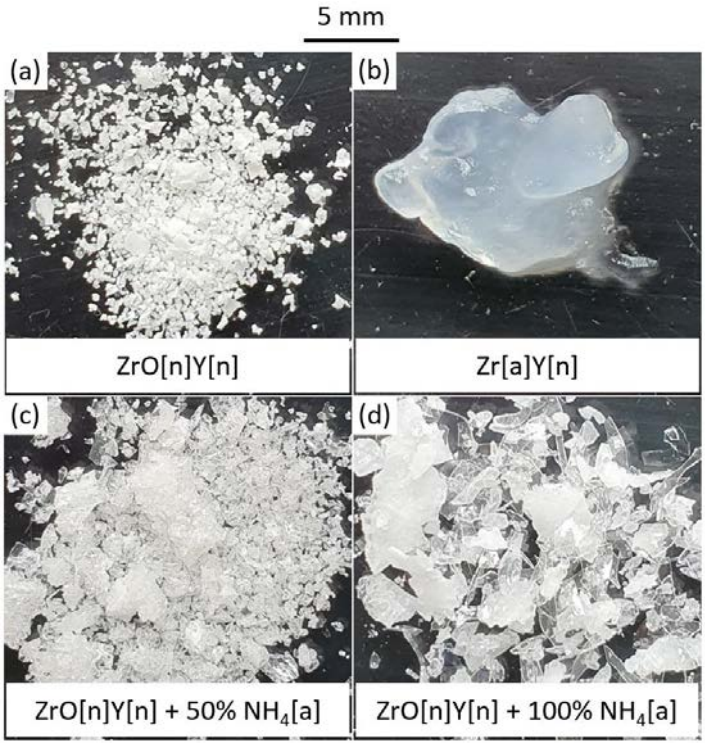


Figure 4-15 : Photographies des poudres ou gels obtenus après évaporation des solutions (a) ZrO[n]Y[n], (b) Zr[a]Y[n], (c) ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] et (d) ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a]

L'acétate de zirconium peut prendre la forme d'un gel quand les atomes de zirconium sont reliés entre eux par des ponts hydroxyles (Figure 4-16) [199,204]. Le composé polymérise et la réorganisation des groupes fonctionnels le rend à la fois hydrophile et hydrophobe [245,246]. En effet, les fonctions carbonyles se retrouvent proches des atomes de zirconium tandis que le groupement méthyle (CH_3) est placé à l'interface avec le solvant. Cela explique ainsi la précipitation de la solution Zr[a]Y[n].

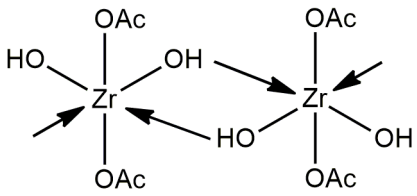


Figure 4-16 : Schéma représentant la forme polymérique de l'acétate de zirconium lié par des ponts hydroxyles (acétate représenté comme ligand monodenté)

Le groupement acétate peut se trouver sous forme ionique ou être coordiné au métal. De par la nature du ligand, il peut se connecter avec le métal de différentes manières récapitulées dans la Figure 4-17. Quelle que soit la connexion entre le métal et le groupement acétate, l'acétate de zirconium peut prendre une forme polymérique (par l'acétate lui-même ou par des groupements hydroxyles pontants). Le type d'accroche métal/ligand mis en jeu peut être déduit du positionnement des bandes en spectroscopie infrarouge.

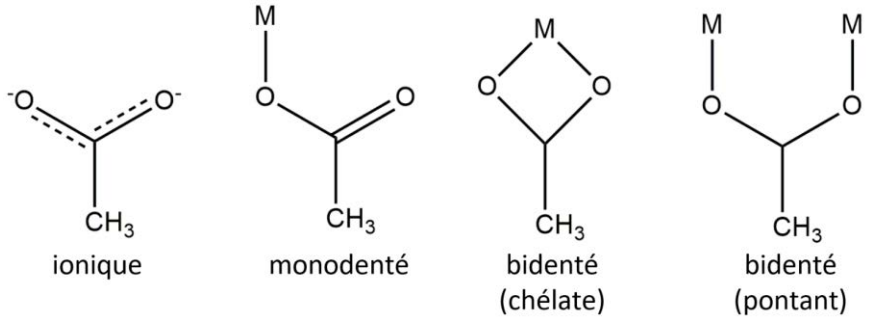


Figure 4-17 : Schémas représentant l'acétate sous forme d'ion et les différents modes de coordination dans un complexe métal–ligand

Quand l'oxynitrate de zirconium est mis en contact avec l'acétate d'ammonium, un échange de contre-ions doit avoir lieu, formant par conséquent l'acétate de zirconium qui gélifie [247]. Les composés solides restants après évaporation des solutions nitrate/acétate n'ont clairement pas le même aspect que ceux de la solution à base de nitrate uniquement, témoignant du passage par différents produits. Ce phénomène de gélification partielle a également été observé en mélangeant les réactifs sous forme de poudre indiquant ainsi que ce processus ne nécessite pas un apport de chaleur particulier (Figure 4-18).

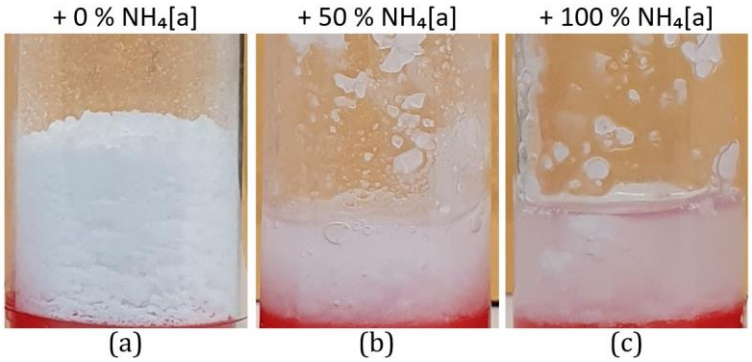


Figure 4-18 : Photographies des tubes contenant les précurseurs sous forme de poudre (a) ZrO[n]Y[n], (b) ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] et (c) ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a]

Les produits obtenus après évaporation ont été analysés par FTIR et les résultats sont présentés dans la Figure 4-19 (a). À titre de comparaison, le spectre de la solution ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] est superposé au spectre correspondant à la solution de nitrates seuls (cf. Figure 3-3, page 100) sur la Figure 4-19 (b).

Le profil du spectre pour le gel provenant de la solution Zr[a]Y[n] confirme que les groupements acétate sont coordinés au métal (intensité forte de la bande à 400 cm^{-1} associée à Zr–O). La bande large entre 3000 et 3600 cm^{-1} est en majeure partie liée aux vibrations des groupements –OH. Bien que la solution soit évaporée, le gel formé est resté sous une forme hydratée. Un très léger pic est visible à 1454 cm^{-1} et peut être rattaché à la vibration d'élongation symétrique de CO_2^-. Le pic à 1627 cm^{-1} présentant une intensité moyenne correspond à la vibration d'élongation antisymétrique de CO_2^- [248,249]. L'écart entre les vibrations symétrique et antisymétrique de CO_2^- est de 173 cm^{-1}, ce qui, d'après la théorie, implique que le ligand se trouve sous une forme pontante [248]. Ce mode de coordination justifierait la polymérisation de l'acétate de zirconium et donc le gel obtenu expérimentalement. L'absence de pic autour de 930 – 950 cm^{-1} (vibration de la liaison C–C) peut signifier qu'un groupement acétate est rattaché à deux atomes de zirconium et confirme donc la formation d'un pont [250].

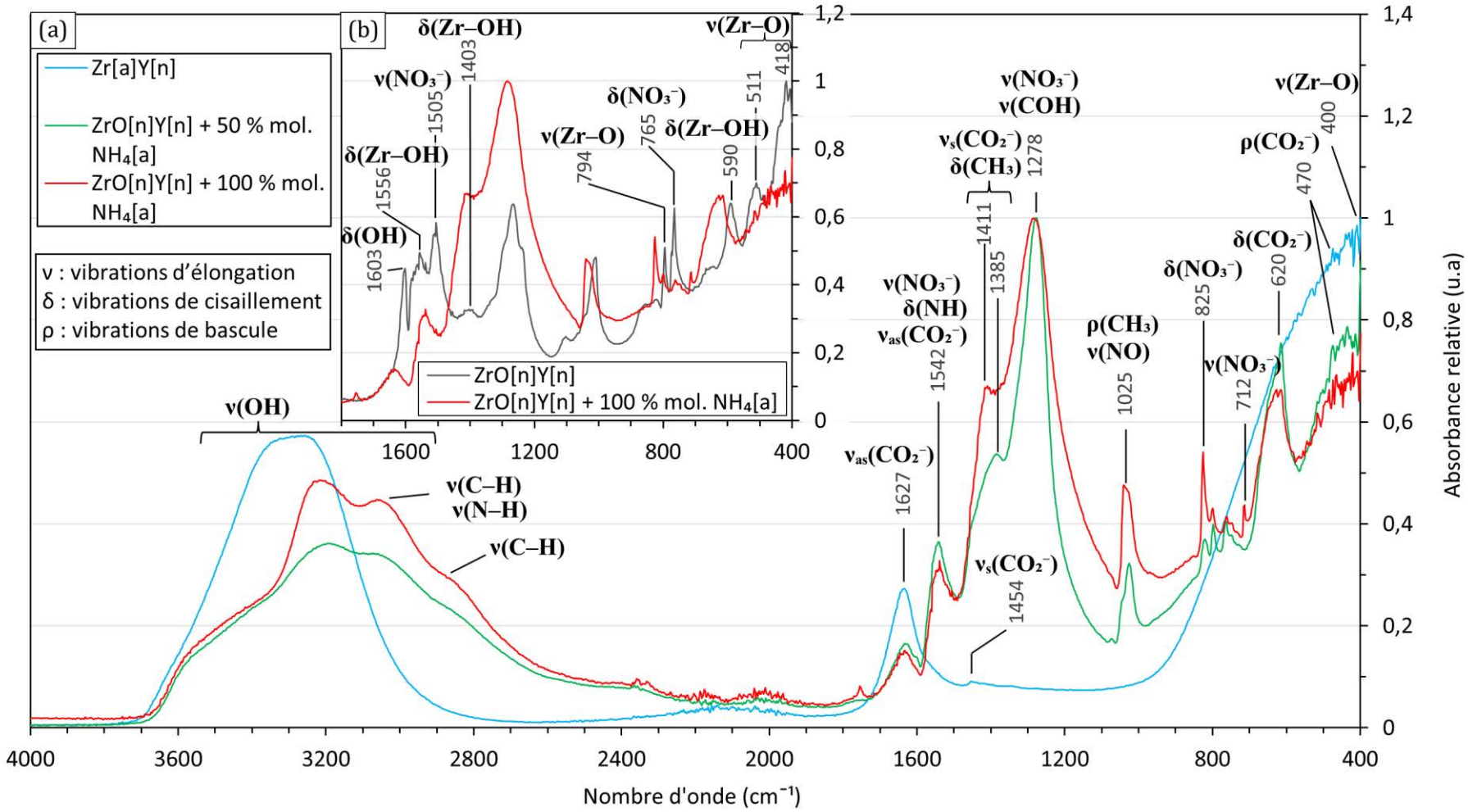


Figure 4-19 : (a) Spectres FTIR des solutions évaporées (Zr[a]Y[n], ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a]) et (b) Comparaison du spectre de ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] avec celui de ZrO[n]Y[n]

Les profils des spectres liés aux solutions de type ZrO[n]Y[n] + 50 et 100 % mol. NH_4[a] sont très similaires. Comparé à la solution de précurseurs classique, l'apparition de pics à 470, 620 et à 1627 cm^{-1} associés à des modes de vibration de CO_2^- est observable. Des bandes larges associées aux vibrations d'élongation de C–H et N–H sont également discernables entre 2800 et 3100 cm^{-1}. Les bandes suivantes peuvent correspondre à la superposition de différentes vibrations :

- 1025 cm^{-1} : $\rho(CH_3)$ – acétate et $\nu(NO)$ – nitrate,
- 1278 cm^{-1} : $\nu(COH)$ – acide acétique et $\nu(NO_3^-)$ – nitrate,
- 1385 et 1411 cm^{-1} pour 50 et 100 % mol. respectivement : $\nu_s(CO_2^-)$ – acétate, $\delta(CH_3)$ – acétate et potentiellement $\nu(NO_3^-)$ – nitrate (ionique),
- 1542 cm^{-1} : $\nu_{as}(CO_2^-)$ – acétate, $\delta(NH)$ – ammonium et $\nu(NO_3^-)$ – nitrate.

Outre la vibration d'élongation de NO_3^-, la bande située à 1278 cm^{-1} peut correspondre à la vibration de déformation par cisaillement de la liaison C–OH si de l'acide acétique s'est formé par des échanges de protons dans la solution [251]. Cela expliquerait en effet l'intensité importante de cette bande. Il est important de noter que l'intensité du pic à 400 cm^{-1} est plus faible pour le mélange nitrate/acétate. Une partie des précurseurs interagit avec l'ammonium donc l'intensité de la vibration de la liaison Zr–O par rapport à celles associées aux ions NO_3^- et CO_2^- peut être inférieure.

Un léger épaulement à 712 cm^{-1} associé à la vibration de NO_3^- ionique est visible sur le spectre de la solution contenant 100 % mol. d'acétate d'ammonium. Il est donc possible que le groupement nitrate se trouve en partie sous forme ionique au lieu d'être coordiné au métal si des échanges de contre-ions ont eu lieu entre les nitrates de zirconium/yttrium et l'acétate d'ammonium.

Les pics à 1542 et 1627 cm^{-1} ont tous deux été attribués à la vibration d'élongation du groupe CO_2^-. Il est en effet probable que tous les acétates ne soient pas coordinés de la même façon. Cela pourrait également expliquer l'absorbance plus faible du pic à 1627 cm^{-1} pour les solutions à base d'acétate d'ammonium comparé à celle avec Zr[a]Y[n]. La présence de la vibration d'élongation symétrique de CO_2^- autour de 1400 cm^{-1} et de celle antisymétrique à 1542 et 1627 cm^{-1} peut signifier que l'acétate se présente à la fois comme un ligand bidenté chélate et pontant. Ces modes de coordination restent cohérents avec l'absence du pic de la vibration d'élongation de la liaison C–C à 950 cm^{-1} et expliquent la formation d'un gel lors du processus d'évaporation.

Les thermogrammes DSC correspondant à la décomposition de Zr[a]Y[n] (sous forme de gel) et de l'acétate d'ammonium sont représentés en Figure 4-20 (a) et comparés au thermogramme de la solution évaporée de ZrO[n]Y[n]. La décomposition thermique de NH_4[a] suit une réaction endothermique. Comparé à la décomposition des nitrates, le processus a lieu à une température plus faible, mais nécessite plus d'énergie. Le flux de chaleur atteint -280 mW à une température de 160 °C. Plus aucune trace de poudre n'est présente dans le creuset après l'analyse DSC donc la transformation de l'acétate d'ammonium conduit à la formation de produits gazeux exclusivement (NH_3, CO_2).

Le thermogramme correspondant à l'analyse de la solution Zr[a]Y[n] évaporée relève lui aussi d'un processus uniquement endothermique. Ce résultat peut sembler étonnant du fait que les précurseurs sont composés d'acétate et de nitrate. Néanmoins, le ratio molaire Zr/Y dans la solution est trop faible (pour rappel, 8 % mol. de nitrates d'yttrium) pour que la réaction redox exothermique soit détectable. Le thermogramme obtenu est donc un mélange entre celui de l'eau et de l'acétate d'ammonium. Le flux de chaleur intense de -525 mW à 125 °C associé à l'évaporation de l'eau confirme que le gel formé est encore hydraté. L'épaulement entre 150 et 200 °C est sûrement lié à la décomposition du groupement acétate. En conclusion, dans le cas des deux solutions (ZrO[n]Y[n] et Zr[a]Y[n]), les précurseurs nécessitent un apport de chaleur externe afin d'être convertis.

Le spectre FTIR de la poudre restante dans le creuset après l'analyse DSC de Zr[a]Y[n] est représenté en Figure 4-20 (b). Une faible quantité de précurseurs (nitrates et acétates) est toujours présente puisque les pics majoritaires sont toujours présents. La température au niveau de la DSC restait probablement trop faible (450°C) pour conduire à une décomposition totale des nitrates et des acétates. Comparé au spectre de la solution évaporée, les pics à 1030 et 1325 cm^{-1} associés aux vibrations de NO/CH_3 et NO_3^- respectivement sont distinguables. La bande à 1170 cm^{-1} n'était visible dans aucune des solutions évaporées mais peut être associée à la vibration d'élongation de la liaison (C–O)Zr [252].

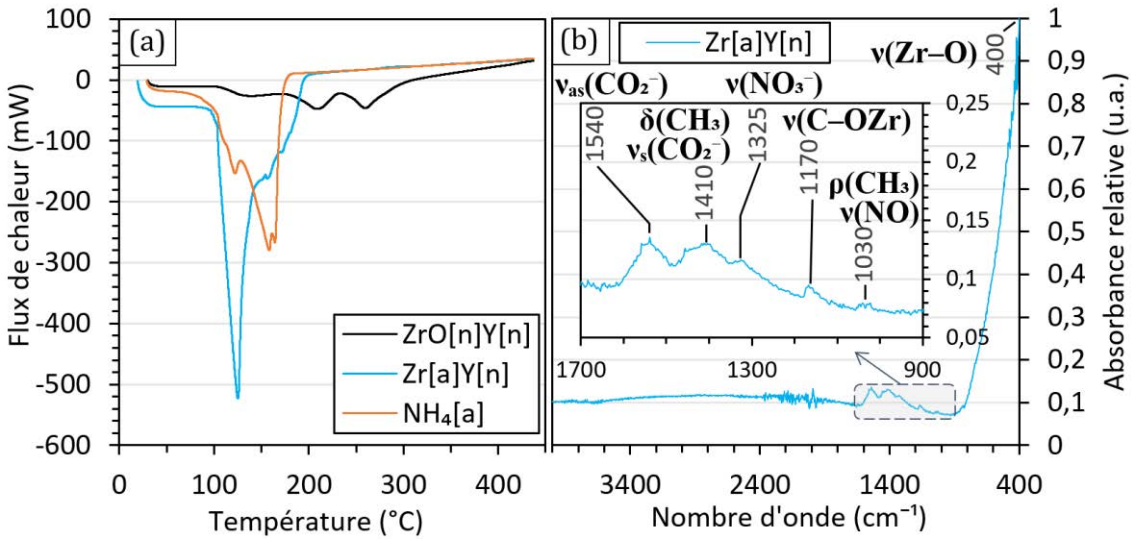


Figure 4-20 : (a) Thermogrammes DSC des solutions évaporées ZrO[n]Y[n], Zr[a]Y[n] et de la poudre NH_4[a] et (b) Spectre FTIR de Zr[a]Y[n] après l'analyse DSC

ZrO[n]Y[n] : m_i = 52,9 mg & m_f = 23,5 mg ; Zr[a]Y[n] : m_i = 68,1 mg & m_f = 8,7 mg ; NH_4[a] m_i = 50,6 mg ; m_f = 0 mg

Les thermogrammes des poudres obtenues par évaporation des solutions à base d'acétate d'ammonium sont présentés en Figure 4-21 (a). Après l'analyse DSC, les poudres restantes ont été analysées par FTIR et les spectres sont illustrés en Figure 4-21 (b). L'ajout de 50 ou 100 % mol. de NH_4[a] au mélange de nitrates conduit bien cette fois-ci à un processus exothermique. Deux pics exothermiques apparaissent après 250 °C. Le premier est fin et intense (atteint jusqu'à 245 mW pour 100 % mol.) et le second est plus large et moins marqué (70 mW maximum). Logiquement, la réaction redox est plus énergétique avec une quantité d'acétate plus importante. Concernant les analyses FTIR, les bandes relatives aux précurseurs (nitrates et acétates) sont toujours présentes et les spectres sont pratiquement équivalents. Dans les deux cas, la présence d'une bande autour de 1525 cm^{-1}, de l'épaulement à 1610 cm^{-1} ($\nu_{as}(CO_2^-)$) et du pic à 1350 cm^{-1} ($\nu_s(CO_2^-)$) témoignent de la présence de molécules restantes d'acétate sous une forme bidentée. L'intensité de ces pics étant plus importantes dans le cas de la solution ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a], il est fort possible qu'une plus grande quantité d'acétates soit présente dans l'échantillon.

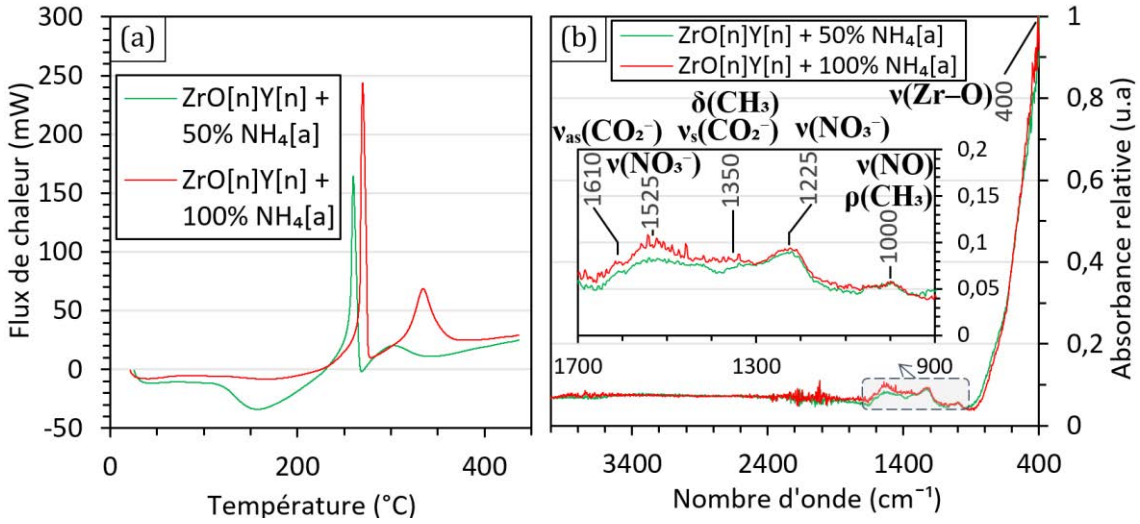


Figure 4-21 : Thermogrammes DSC des solutions évaporées (mélanges nitrate/acétate) et (b) Spectres FTIR correspondants

ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] : m_i = 54,6 mg & m_f = 26 mg ; ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] : m_i = 52,9 mg & m_f = 28,4 mg

Pour récapituler, la nature exothermique de la réaction redox ayant lieu entre les nitrates et les acétates est confirmée par DSC pour des pourcentages de 50 et 100 % mol. d'acétate d'ammonium. Pour un dépôt de type 7,4YSZ, le ratio molaire Zr/Y est trop faible pour utiliser l'acétate de zirconium comme source d'acétate pour engendrer la réaction exothermique. Néanmoins, à des fins de comparaison et de compréhension des phénomènes, des dépôts ont été réalisés en utilisant ces trois solutions.

3.3 Relation entre les premières particules déposées et la nature des précurseurs

La Figure 4-22 regroupe des clichés MEB des premières particules déposées à la surface d'un substrat en inox. L'image (a) correspond à la solution à base de nitrates classiques dont d'autres images ont été présentées dans la Figure 4-3 (page 162) et sert de référence. Quelle que soit la solution employée, les plus gros clusters maintiennent une forme circulaire. L'apparence des granules des solutions contenant une source d'acétates est clairement différente de la solution composée de nitrates uniquement. La formation d'un gel (décrite dans la partie 3.2) concernant l'évaporation des solutions se retrouve dans l'aspect des granules formés quand des molécules d'acétate sont présentes dans la solution (clichés (b) à (d)). Dans le cas de l'acétate d'ammonium, la porosité des granules dépend du ratio oxydant/réducteur présent dans la solution. Plus la quantité de réducteur est élevée, plus les clusters apparaissent denses.

En effet, la solution ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] contient une plus grande quantité d'acétate d'ammonium, et par conséquent est capable d'engendrer un plus grand ratio d'acétate de zirconium après l'échange des contre-ions. Bien qu'une réaction exothermique ait lieu entre les molécules d'acétate et de nitrate, l'aspect gel des granules déposés suppose qu'ils contiennent encore une certaine quantité d'acétate de zirconium. Le reste de précurseurs doit donc être converti à l'aide de plusieurs passages de la torche.

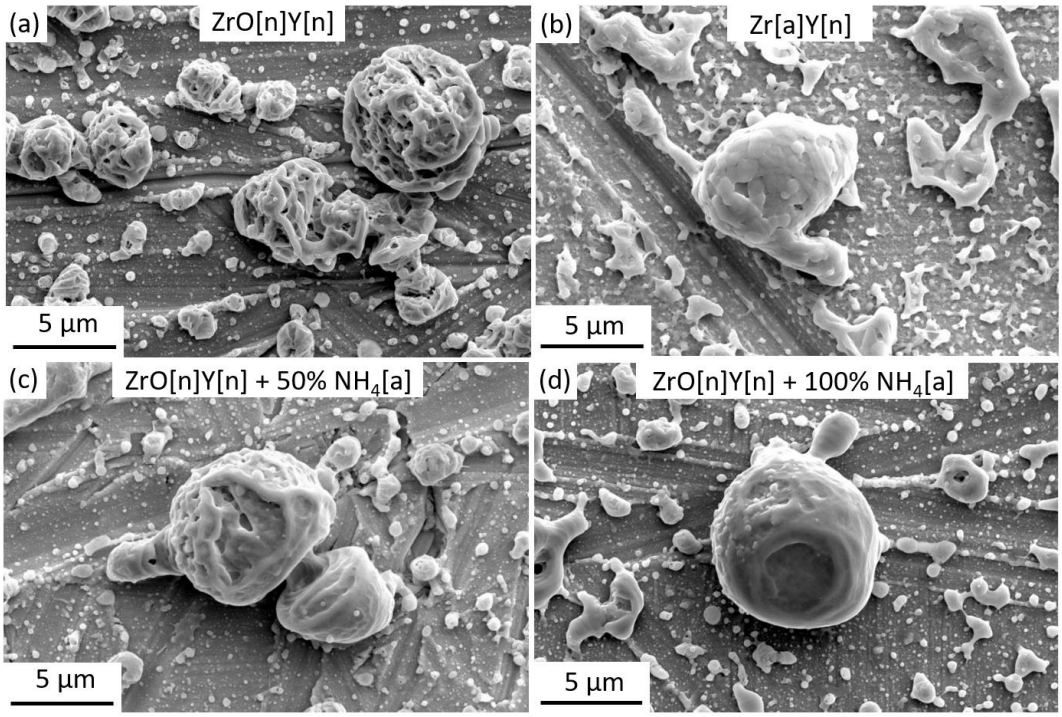


Figure 4-22 : Images MEB des premières particules déposées en fonction de la nature de la solution (champ de 26 µm) (a) ZrO[n]Y[n], (b) Zr[a]Y[n], (c) ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] (d) ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a]

3.4 Étude des dépôts formés à partir de solutions contenant de l'acétate

3.4.1 Comparaison de la conversion des précurseurs en fonction de la source et de la quantité d'acétate

La Figure 4-23 rassemble les spectres FTIR correspondants aux dépôts produits à partir des différentes solutions. Tout d'abord, il est possible de noter que, quelle que soit la solution, l'absorbance des bandes rattachées aux précurseurs est relativement faible (< 0,1) traduisant une bonne conversion chimique. Le spectre relié au dépôt produit avec la solution ZrO[n]Y[n] suivant un cycle de dépôt/post-traitement est représenté pour servir de point de comparaison aux solutions à base de nitrates et d'acétates. Pour rappel, les bandes représentatives du groupement nitrate sont situées à 1028, 1240 et 1537 cm^{-1}.

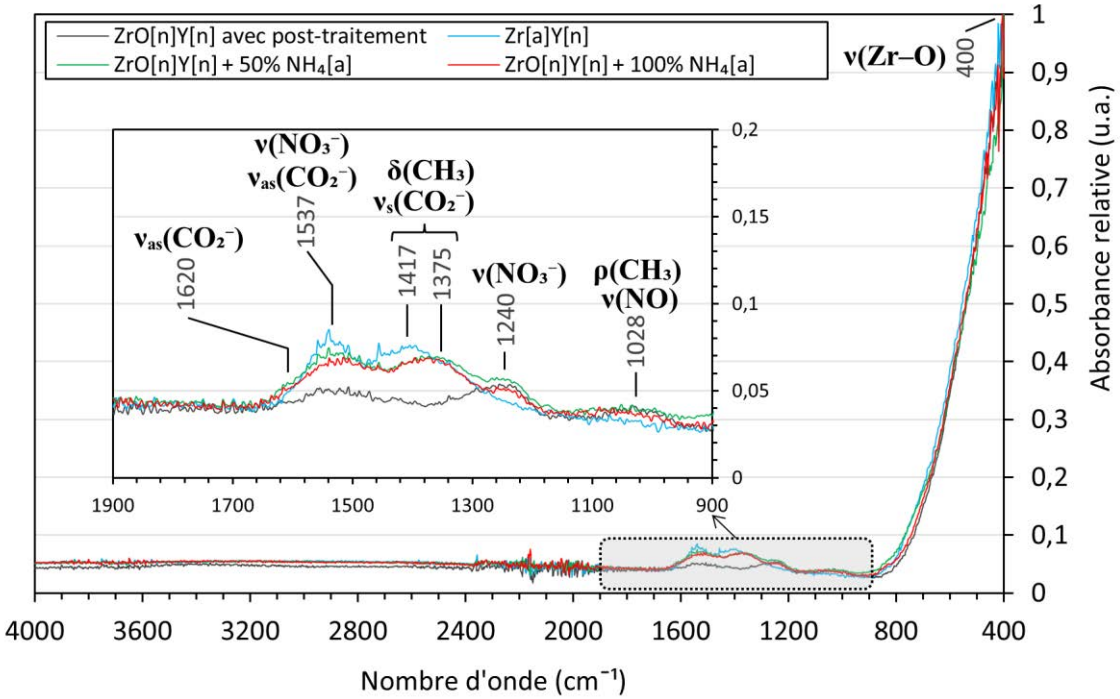


Figure 4-23 : Spectres FTIR associés à des dépôts produits avec différentes solutions de précurseurs

Le spectre associé à l'injection de la solution Zr[a]Y[n] (majoritairement composée de groupements acétate) est dépourvu de ces bandes. La bande à 1537 cm^{-1} correspond très probablement à la vibration antisymétrique de CO_2^-. La bande située à 1417 cm^{-1} coïncide avec la vibration d'élongation symétrique de CO_2^-. Ces pics sont plus rapprochés que dans le cas de la solution évaporée (cf. Figure 4-19, page 181). L'épaulement très discret à 1620 cm^{-1} peut également être attribué à la vibration antisymétrique de CO_2^-. Les groupements de type acétate sont plus probablement des ligands chélates que pontants. La présence de ces bandes sur le spectre implique qu'une certaine quantité d'acétate de zirconium n'a pas été convertie. Les spectres des dépôts produits avec les solutions composées d'un mélange de nitrates et d'acétate d'ammonium présentent l'intégralité des bandes décrites précédemment. Seule la bande associée à la vibration symétrique de CO_2^- s'est décalée de 1417 cm^{-1} à 1375 cm^{-1}. Cette bande peut également être associée à la vibration d'élongation de la liaison C–H du groupement méthyle. Dans les deux cas, cela signifie que le dépôt contient encore une faible quantité de molécules d'acétate. Au vu de l'absorbance de la bande à 1240 cm^{-1}, la quantité de nitrates restants semble légèrement inférieure pour la solution contenant 100 % mol. d'acétate d'ammonium comparé à celle à 50 % mol. uniquement. En revanche, les absorbances des bandes associées au groupement acétate sont équivalentes. Bien qu'accroitre le ratio de réducteur/oxydant soutienne la réaction exothermique, cela implique nécessairement l'augmentation de la quantité de groupements acétate à décomposer.

Dans les deux cas, l'absorbance de la bande située à 1240 cm^{-1} est équivalente à celle du dépôt produit avec la solution à base de nitrates à l'aide d'une étape de post-traitement. Ce point est important puisque cela signifie qu'en employant un mélange nitrate/acétate, il est possible d'atteindre la même conversion qu'avec un cycle de post-traitement. Néanmoins, le temps de fonctionnement de la torche est minimisé. Fournir plus d'énergie thermique au système favorise donc bien la conversion des précurseurs.

3.4.2 Comparaison des morphologies formées en fonction de la quantité et de la source d'acétate

Les dépôts produits en injectant les solutions contenant de l'acétate comme précurseurs sont présentés dans la suite de cette partie. Pour commencer, le dépôt le plus surprenant est celui formé par la solution Zr[a]Y[n] dont les résultats sont regroupés dans la Figure 4-24. Avant de s'intéresser aux clichés MEB, l'aspect même du dépôt est particulier puisque le dépôt apparait pratiquement noir (image (b)). Cette couleur coïncide avec les résultats FTIR soulignant la présence d'acétate dans le dépôt, et donc de carbone. De plus, ce revêtement reproduit l'allure du premier dépôt présenté au début de ce chapitre (Figure 4-1, page 158), à savoir les traces de projection de la solution sous forme de trainées autour du dépôt. L'apparence du dépôt n'est ici pas attribuée à la différence de température entre le substrat et la matière déposée, mais plutôt à la nature de la solution rendant l'accroche de plus en plus difficile au fur et à mesure des passages. Comme observé lors de l'évaporation de la solution, la forme polymérique rend le composé particulièrement hydrophobe, ce qui restreint son adhésion au substrat. Des gouttelettes roulant sur la surface ont pu être observées pendant la formation du dépôt. Ces remarques expliquent la morphologie observée en (a), qui apparait comme stratifiée et composée de grosses porosités (36 ± 6 % vol.). La répartition de ces porosités, mais aussi de la matière en général (épaisseur du dépôt évaluée à 173 ± 44 µm) est particulièrement inhomogène. Au niveau de l'interface dépôt/substrat dont une section est visible sur l'image (c), la matière entre les différents pores apparait très dense. En conclusion, dans les conditions définies dans cette étude, le procédé n'est pas adapté à l'utilisation d'une solution composée majoritairement d'acétate de zirconium. La puissance actuelle n'est en effet pas suffisante pour évacuer autant de composés carbonés sans apport supplémentaire de chaleur.

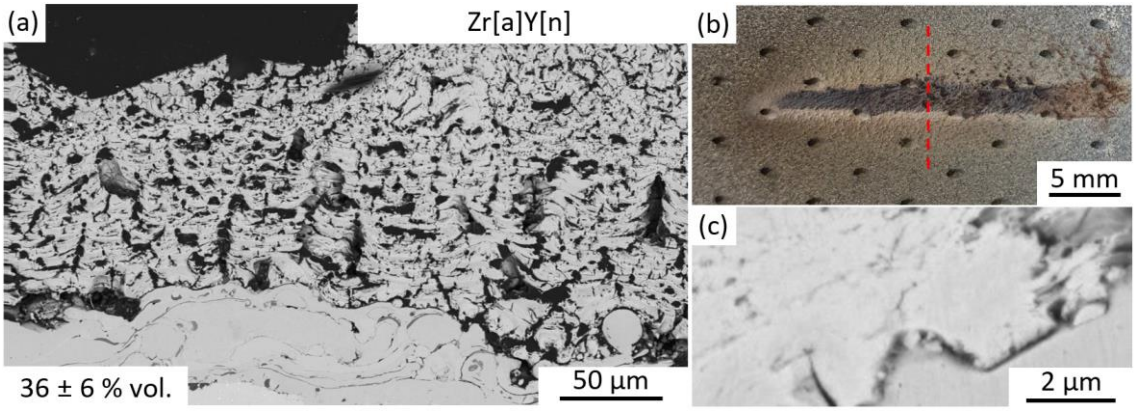


Figure 4-24 : Observation d'un dépôt produit à partir de la solution Zr[a]Y[n] (P = 737 ± 8 W, V = 11 mL) (a) image MEB (champ de 333 µm), (b) photographie du dépôt (ligne rouge en pointillés : position de la coupe pour l'observation) et (c) image MEB à l'interface dépôt/substrat (10 µm)

Concernant les couches réalisées à partir des solutions contenant de l'acétate d'ammonium, les dépôts (Figure 4-25 (b) et Figure 4-26 (b)) se rapprochent plus de ceux formés à partir de la solution ZrO[n]Y[n]. Toutefois, les images MEB mettent en avant des morphologies intéressantes. La coupe du dépôt formé à partir de la solution contenant 50 % mol. d'acétate d'ammonium est présentée en Figure 4-25 (a). Elle apparait comme plus uniforme et différente de celles présentées en Figure 4-4 (page 163) sans post-traitement et Figure 4-13 (page 175) avec post-traitement. La tendance colonnaire est toujours visible par endroit, mais est tout de même bien moins marquée. L'épaisseur est évaluée à 109 ± 22 µm. La Figure 4-25 (c) met en évidence le fait que la matière déposée est dense, comme cela avait été noté pour les premières particules (Figure 4-22). Il est également important de noter que le profil du dépôt est plus lisse et uniforme et ne suit pas les différentes aspérités présentes à la surface du substrat.

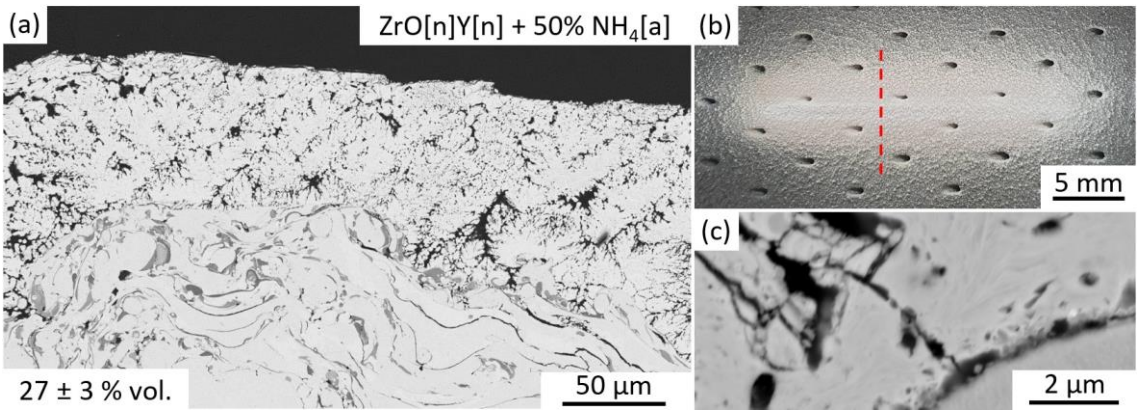


Figure 4-25 : Observation d'un dépôt produit à partir de la solution ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] (P = 753 ± 7 W, V = 16 mL) (a) image MEB (champ de 333 µm), (b) photographie du dépôt (ligne rouge en pointillés : position de la coupe pour l'observation) et (c) image MEB à l'interface dépôt/substrat (10 µm)

La morphologie du dépôt produit avec la solution contenant 100 % mol. illustrée en Figure 4-26 est également intéressante. L'épaisseur est du même ordre de grandeur que les autres dépôts (102 ± 25 µm). En revanche, la couche présente un contraste flagrant entre le bas et le haut du dépôt. La partie basse ressemble assez à ce qui est obtenu avec la solution à base de nitrates, c'est-à-dire que le dépôt présente un aspect colonnaire. Au contraire, dans la partie haute, le dépôt apparait dense. La porosité moyenne est estimée à 29 ± 11 % vol. et cet écart-type s'explique par les disparités entre les deux types de structure. La partie inférieure se présente comme plus poreuse avec une valeur moyenne de 37 ± 7 % vol. contre seulement 20 ± 4 % vol. pour la partie supérieure. Ces différences sont accentuées par le fait que le dépôt est littéralement coupé en deux par la présence d'une importante fracture horizontale. Comme illustré par les résultats de la DSC, l'ajout de 100 % mol. de NH_4[a] conduit à une réponse exothermique plus importante. Cette réaction est plus importante que celle dans le cas où seulement 50 % ont été ajoutés. Le fait que les spectres FTIR soient équivalents signifie que la différence de morphologie n'est pas due à la quantité de nitrates restants, mais plutôt à la vitesse et à l'ampleur de la réponse exothermique liée à la décomposition thermique des précurseurs.

Il est probable que les précurseurs soient convertis plus rapidement avec une quantité d'acétate plus importante. Cela entraine la libération de gaz dans un laps de temps plus court. Cela explique pourquoi la couche est plus poreuse au niveau de la zone qui est en contact le plus longtemps avec la post-décharge plasma et se délamine plus facilement. La fracture traduit également une mauvaise adhésion entre les deux régimes différents.

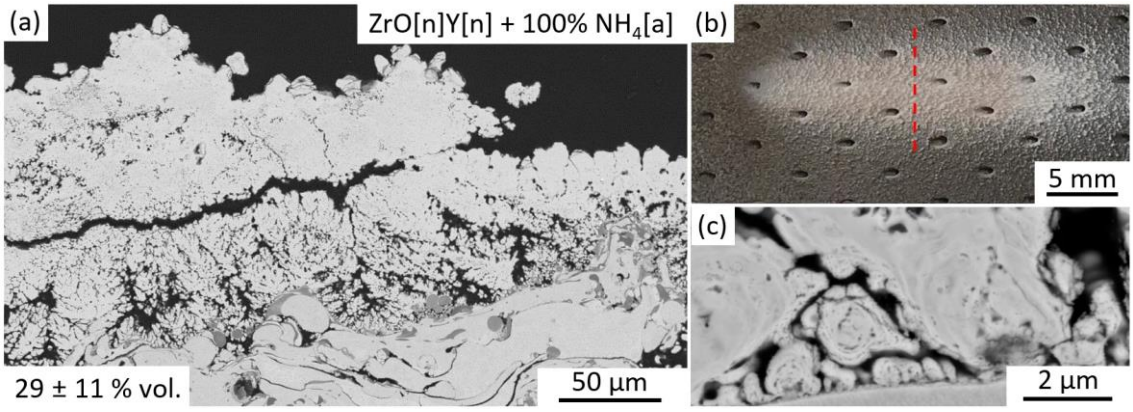


Figure 4-26 : Observation d'un dépôt produit à partir de la solution ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] (P = 772 ± 21 W, V = 16 mL) (a) image MEB (champ de 333 µm), (b) photographie du dépôt (ligne rouge en pointillés : position de la coupe pour l'observation) et (c) image MEB à l'interface dépôt/substrat (10 µm)

Le changement de nature des précurseurs permet de jouer sur les morphologies formées en apportant de la thermicité au système. Les solutions contenant de l'acétate d'ammonium pulvérisées dans le plasma basse puissance ont donné des résultats comparables à ceux obtenus par Muoto *et al.* [241,242] en conditions SPPS. La configuration testée la plus prometteuse est celle employant la solution ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a]. La morphologie obtenue est dans l'ensemble uniforme et dense. L'emploi d'acétate se substitue à la réalisation d'une étape de post-traitement qui accroit inévitablement le temps de dépôt.

3.4.3 Impact du recuit sur la structure cristalline et la morphologie des dépôts

La Figure 4-27 regroupe les diffractogrammes de dépôts produits avec les solutions à base d'acétate avant et après une étape de recuit. Comme précédemment, l'épaisseur des couches étant modérée, des pics associés au substrat sont discernables et ont donc été annotés comme tels. Concernant les dépôts avant recuit, les profils obtenus correspondent à la YSZ en phase tétragonale. Toutefois une différence d'intensité des raies est discernable. La présence de composés carbonés au sein de la couche est à l'origine d'une structure plus amorphe.

Après recuit, les raies peuvent toujours être attribuées à la zircone partiellement yttriée tétragonale. Les diffractogrammes des dépôts produits avec les solutions contenant de l'acétate d'ammonium sont équivalents entre eux et avec celui présenté en Figure 4-5 (page 165). Cela signifie que la présence d'une quantité d'acétate d'ammonium dans le mélange de précurseurs n'altère pas la structure cristalline du dépôt, en particulier après recuit. En revanche, le diffractogramme associé à Zr[a]Y[n] présente toujours une intensité inférieure. Les précurseurs restants dans le dépôt sont bien totalement convertis par le recuit, ce qui est confirmé par :

- L'analyse FTIR (le spectre ne présente que la bande à 400 cm^{-1} associée à Zr–O),
- Le changement de couleur du dépôt (passage de noir à blanc).

Si la présence de précurseurs n'est pas en cause, cette faible intensité peut être liée à l'inhomogénéité du dépôt (épaisseur variable, porosité élevée et présence de strates).

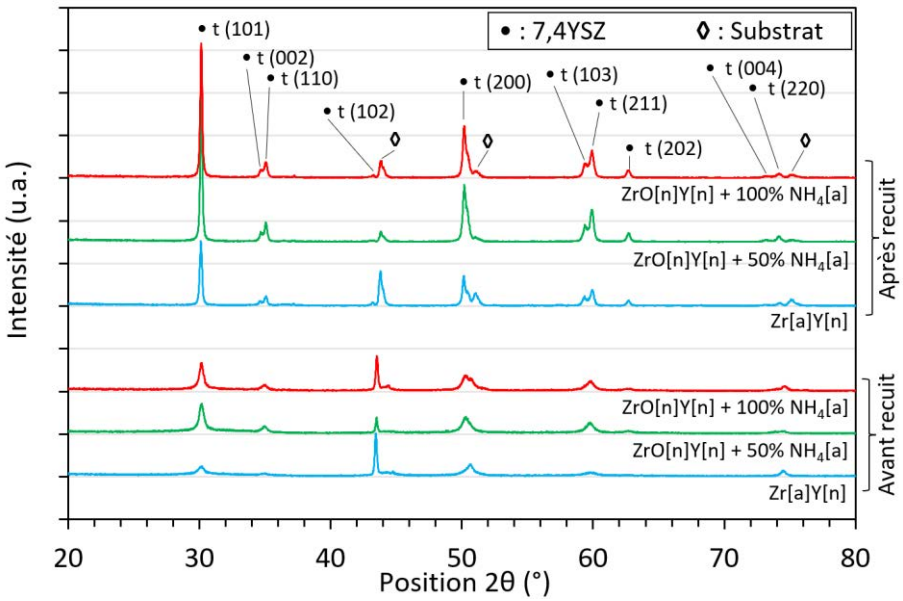


Figure 4-27 : Diffractogrammes de dépôts produits à partir de solutions contenant une source d'acétate avant et après une étape de recuit d'1h à 1100 °C (attribution des raies sur la figure, t : phase tétragonale)

Les images MEB des dépôts après recuit sont présentées dans la Figure 4-28. Dans chacun des cas, mais en particulier pour le dépôt Zr[a]Y[n], la porosité du dépôt augmente avec le recuit. Cela accroit certaines structures déjà présentes comme les espaces intercolonnaires ou les fractures horizontales. Concernant les images à l'échelle du micromètre, comme mis en évidence lors du recuit d'un dépôt à base de solution « nitrates » classique, l'étape de recuit fait apparaitre de très petites porosités. Ces porosités semblent même plus petites dans le cas du dépôt Zr[a]Y[n] (image (d)).

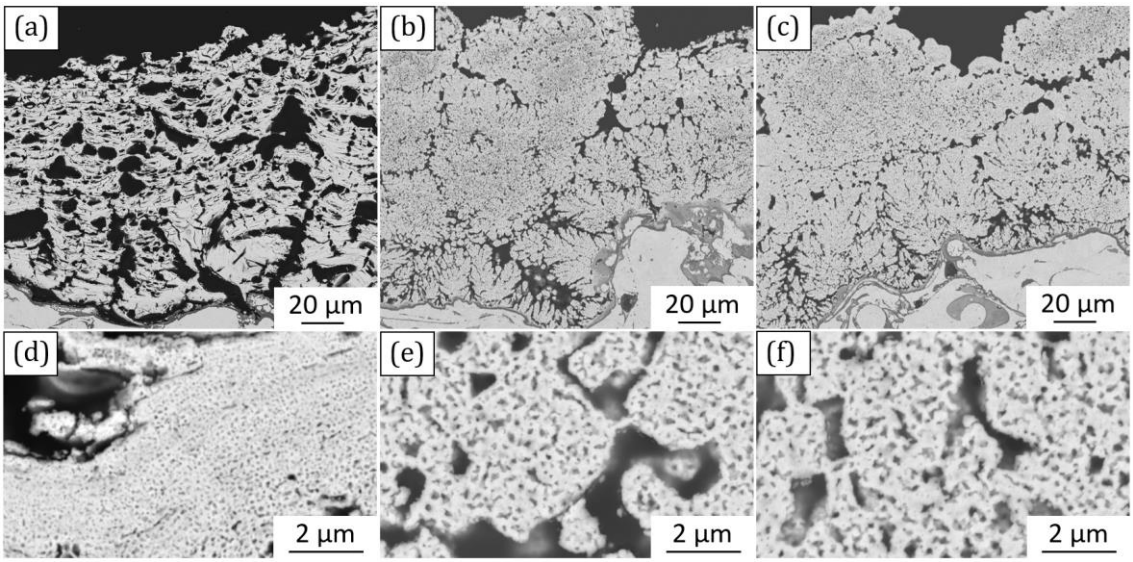


Figure 4-28 : Images MEB des dépôts après recuit (1 h à 1100 °C) (a, d) Zr[a]Y[n] (P = 733 ± 9 W), (b, e) ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a] (P = 753 ± 7 W) et (c, f) ZrO[n]Y[n] + 100 % mol. NH_4[a] (P = 772 ± 21 W) avec (a, b, c) champ de 175 µm et (d, e, f) champ de 10 µm

3.5 Conclusion sur l'influence des propriétés thermiques des précurseurs

Les résultats présentés dans cette partie ont montré l'intérêt d'incorporer de l'acétate dans le mélange de précurseurs. Cet ajout impacte la thermicité en provoquant une réaction redox exothermique. Cette réaction conduit à la formation des oxydes de zirconium et d'yttrium plus rapidement comparés à l'emploi des nitrates seuls. L'excès de carbone résiduel est entièrement éliminé par le recuit. Le couple nitrate/acétate se présente donc comme une alternative intéressante à l'étape de post-traitement.

4 Étude du mécanisme de formation des couches par le procédé plasma basse puissance

Cette partie se focalise sur la compréhension du mécanisme de formation des couches. Les différents dépôts présentés dans ce chapitre mettent en évidence des structures colonnaires plus ou moins marquées. Une première explication proposée porte sur la réponse aux contraintes mécaniques induites par la décomposition des précurseurs piégés dans la couche. Cela forme ainsi des zones équivalentes à des espaces intercolonnaires, justifiant la morphologie obtenue. Toutefois, l'initiation même de ces colonnes dépend d'autres processus qui doivent être approfondis.

4.1 Point sur la littérature : réalisation de dépôts colonnaires en SPS et SPPS

La capacité de réaliser des dépôts aussi bien lamellaires que colonnaires en SPS et SPPS a été de nombreuses fois démontrée [117,119,120,124,127,138,234,253]. Oberste Berghaus *et al.* [120] et VanEvery *et al.* [119] ont été les premiers à définir le concept de « shadow effect ». Ce terme évoque le fait que certaines zones du substrat peuvent ne pas être recouvertes dû à l'angle d'impact des particules sur le substrat et à l'état de surface du substrat. Ce dernier n'est en effet pas lisse et présente un certain nombre d'aspérités à sa surface. Dans certains cas, les particules se déposeront plus facilement au sommet d'une aspérité plutôt que dans un creux, ce qui rend la croissance de la couche inégale.

Cette inclinaison à former ou non des colonnes est associée à la trajectoire des gouttelettes (et par conséquent celle des particules) en fonction de leur taille dans la plume du plasma, mais aussi de l'état de surface du substrat. Les auteurs décrivent la présence de deux composantes de la vitesse du plasma. Une première composante est perpendiculaire au substrat et est centrée par rapport au flux du plasma. Une seconde composante est parallèle au substrat et pousse le gaz en périphérie. En fonction de la taille des gouttelettes injectées dans le flux, l'une ou l'autre des composantes sera dominante.

Deux cas de figure principaux se présentent et sont illustrés sur la Figure 4-29 :

- Cas n° 1 : les particules sont petites donc leur vitesse est ralentie dans la direction perpendiculaire au substrat. Elles sont donc plus facilement sujettes à la composante parallèle au substrat. Les particules se déposeront donc préférentiellement au sommet d'aspérités et impacteront le substrat avec un angle inférieur à 90 °. Les prochaines particules injectées viendront s'accrocher à ces premières particules et les espaces intercolonnaires s'agrandiront. Cela accentue donc la formation de colonnes obliques.
- Cas n° 2 : les particules sont plus grosses donc leur vitesse se maintient dans la direction perpendiculaire au substrat. Elles ne sont donc pas ou très peu impactées par la composante parallèle au substrat. Elles parviennent à rester dans la partie centrale du plasma. Elles impacteront donc le substrat avec un angle proche de 90 °.

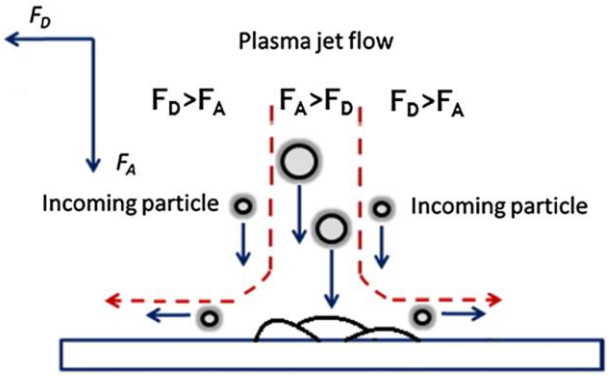


Figure 4-29 : Schéma illustrant l'angle d'impact des gouttelettes en fonction de leur taille influencé par les composantes de la vitesse (F_D : « drag force », parallèle au substrat ; F_A : « adhesion force », perpendiculaire au substrat [253] (disponible en open access)

La taille limite dépend de la vitesse des particules par rapport à celle du plasma. Si la vitesse des particules reste suffisante dans la direction perpendiculaire au substrat, elles ne suivront pas le flux du plasma vers la périphérie. Le fait que les particules soient chassées en périphérie implique également qu'elles ne restent pas dans la partie la plus chaude de la post-décharge. Elles seront donc moins bien traitées, voire moins converties dans le cas du procédé SPPS. L'allure de la distribution des diamètres est donc cruciale puisque cela influe directement sur la vitesse, la trajectoire et la montée en température des gouttelettes.

La taille des gouttelettes dépend principalement du régime de fracture du jet en sortie du capillaire d'injection. La capacité d'une gouttelette à être éjectée de l'injecteur est décrite par les nombres de Weber et d'Ohnesorge, notés We et Oh respectivement [254].

$$We = \frac{\rho_l \times u_l^2 \times L}{\sigma_l} \tag{4-4}$$

Avec ρ_l : densité du fluide ($kg.m^{-3}$) ; u_l : vitesse du fluide ($m.s^{-1}$) ; L : longueur caractéristique (m) ; σ_l : tension de surface du fluide ($kg.s^{-2}$)

$$Oh = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l \times L \times \sigma_l}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} \tag{4-5}$$

Avec μ_l : viscosité du fluide ($kg.m^{-1}.s^{-1}$) ; ρ_l : densité du fluide ($kg.m^{-3}$) ; L : longueur caractéristique (m) ; σ_l : tension de surface du fluide ($kg.s^{-2}$)

$$Re = \frac{\rho_l \times u_l \times L}{\mu_l} \tag{4-6}$$

Avec : ρ_l : densité du fluide ($kg.m^{-3}$) ; u_l : vitesse du fluide ($m.s^{-1}$) ; L : longueur caractéristique (m) ; μ_l : viscosité du fluide ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)

Dans le cas de l'équation (4-4), le nombre de Weber représente la capacité du fluide à quitter l'injecteur. Le nombre de Weber peut également être calculé en remplaçant les termes par la densité du gaz d'atomisation, la vitesse relative entre le gaz et le fluide, le diamètre d'une gouttelette et la tension de surface d'une gouttelette. Dans ce cas-là, le nombre de Weber représente la formation ou non de la gouttelette considérée. De façon générale, le numérateur correspond aux forces d'inertie qui sont à l'origine de la déformation du fluide. À l'inverse, le dénominateur est composé de la tension de surface, et représente donc la cohésion du fluide qui s'oppose à sa déformation.

Comme cela est visible dans les équations (4-4), (4-5) et (4-6) ces nombres adimensionnels dépendent donc directement des propriétés physiques de la solution injectée (viscosité et tension de surface).

De façon simplifiée et pour une valeur fixe du nombre d'Ohnesorge, les régimes correspondent à :

- Régime I ou régime de Rayleigh : le nombre de Reynolds est faible (régime laminaire), ce qui conduit à un goutte-à-goutte plus ou moins homogène,
- Régimes II et III : le nombre de Reynolds est suffisant pour atteindre les régimes transitoire et turbulent, ce qui donne lieu à un profil instable (commence par un goutte-à-goutte puis les gouttes sont fragmentées en gouttelettes),
- Régime IV ou régime d'atomisation : le nombre de Reynolds est encore plus élevé et les gouttelettes se forment dès la sortie de l'injecteur.

D'après la littérature, l'utilisation de solvants présentant une tension de surface et un point d'ébullition bas (tel que l'éthanol, σ = 22 mN/m [255] et P_b = 78 °C) permettrait l'obtention de dépôts plus denses en SPPS [127,138]. Les gouttelettes obtenues sont en général plus petites qu'avec de l'eau, mais la distribution des diamètres est plus resserrée. La tension de surface de l'eau (72 mN/m [255]) limite en effet la possibilité d'avoir une fracturation homogène, formant à la fois de très grosses et de très petites gouttelettes. En SPS, du fait que les particules d'oxydes sont en suspension, les tendances sont généralement inversées. Les colonnes sont obtenues dans le cas de suspensions à base d'éthanol [117,124]. Concernant la viscosité, son impact semble plus modéré. Néanmoins, des solutions ou suspensions plus visqueuses apparaissent plus difficiles à fragmenter. Les gouttelettes formées étant plus grosses, elles seront capables de rester dans la partie centrale du jet plasma, atteignant ainsi des températures et des vitesses plus élevées [117,138].

Toutefois, il est important de noter que les suspensions ou solutions employées en SPS et SPPS respectivement sont injectées à l'aide d'un gaz vecteur. Le liquide est donc fragmenté avant même de pénétrer dans le flux du plasma, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Les débits d'injection sont également plus élevés (pour rappel, 5 – 60 mL/min). En comparaison, le débit d'injection de la solution est très faible (0,6 mL/min) dans notre procédé et le diamètre interne de l'injecteur vaut 500 µm. Dans ces conditions à température ambiante et sans post-décharge, l'écoulement est laminaire (Re = 23) et le nombre d'Ohnesorge est faible (6×10^{-3}). Selon le graphique de référence (Annexe 6), le fluide se trouve dans le régime I et s'écoule donc sous la forme d'un goutte-à-goutte. Ce résultat est cohérent avec les observations faites du système. Cependant, les gouttes formées au bout de l'injecteur sont fracturées par le débit élevé et la température de la post-décharge. Il est alors difficile de prévoir le type de fragmentation obtenue.

Concernant le solvant, sa nature (organique ou aqueuse) lui confère des propriétés thermodynamiques différentes (Tableau 4-3). L'éthanol absorbe une plus faible portion de l'énergie de la post-décharge quand il se vaporise. En effet, l'éthanol présente une enthalpie de vaporisation plus faible que l'eau ce qui concède plus de chaleur aux particules de précurseurs ou d'oxydes. De plus, en présence d'oxygène, la combustion de l'éthanol peut avoir lieu, ce qui peut contribuer à l'enthalpie du plasma.

Tableau 4-3 : Propriétés thermodynamiques de l'eau et de l'éthanol

	Eau (H_2O)	**Éthanol (C_2H_6O)**	**Ref**
Enthalpie de vaporisation (à 25 °C) (kJ/mol)	44,0	42,3	[256,257]
Enthalpie de combustion (kJ/mol)	–	1367,6	[257]

4.2 Proposition d'un mécanisme de formation des couches

Afin de vérifier si le mécanisme de formation pour ce procédé est similaire à celui décrit plus haut, des dépôts produits à partir de la solution ZrO[n]Y[n] ont été observés en coupe transversale et longitudinale. L'intérêt s'est porté sur les extrémités en particulier et la Figure 4-30 regroupe les images produites. Comme cela est mis en évidence sur la figure, des colonnes présentant des angles inférieurs à 90 ° sont visibles à chaque extrémité (lignes rouges). Ces images soulignent également la présence de zones dépourvues de matière, situées dans des creux entre deux aspérités (cercles jaunes). En effet, les colonnes formées débutent préférentiellement au sommet d'une aspérité, créant ainsi des zones d'ombre. Ce phénomène est accentué par l'état de surface du substrat, mais son origine remonte au profil d'injection de la solution dans la post-décharge.

Comme l'illustre le schéma au centre de la figure, une fois injectée, la solution est fragmentée en gouttelettes qui peuvent suivre le profil de la post-décharge plasma. Pour rappel, la torche plasma se déplace sur un même axe en réalisant des mouvements d'allers-retours. Il est possible de supposer que les colonnes observées aux extrémités apparaissent également sur l'axe principal au fur et à mesure que la torche se déplace. À titre d'exemple, si la solution est injectée au point x_1, des particules atteindront le point x_2 selon une trajectoire oblique, donnant naissance à des colonnes. Ces dernières correspondront de ce fait aux fondations du dépôt au point x_2. Inversement, quand la torche atteindra le point x_2, des particules se déposeront avec un angle de 90 ° au point x_2, mais de façon oblique sur le point x_1. Cela peut ainsi expliquer la morphologie obtenue avec parfois la présence de deux régimes (colonnaire et granulaire) dans l'épaisseur ou même dans la largeur du dépôt.

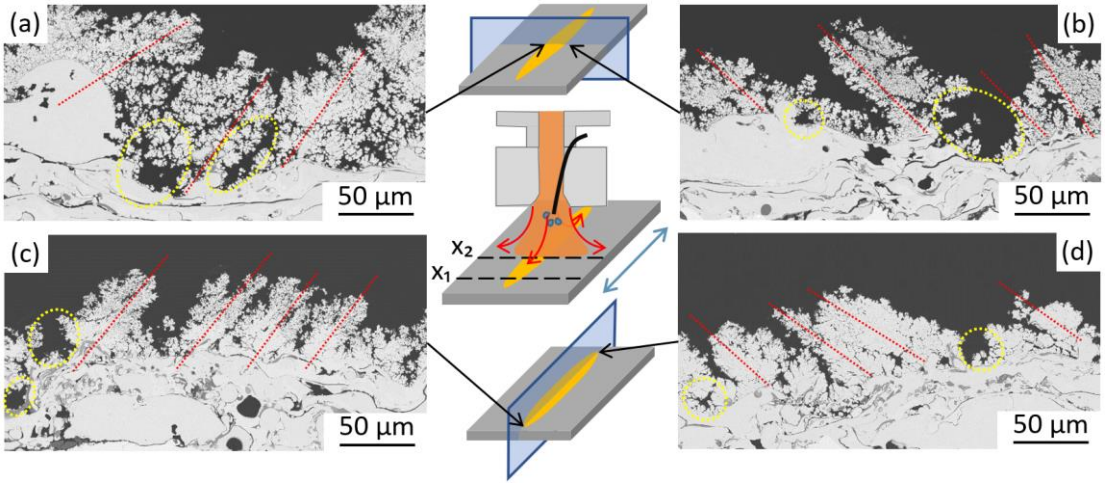


Figure 4-30 : Images MEB des extrémités de deux dépôts produits dans les mêmes conditions en coupe (a, b) transversale et (c, d) longitudinale (champ de 280 µm)
(Lignes en pointillés rouges : axes de croissance des colonnes ; cercles en pointillés jaunes : zones d'ombre entre deux aspérités)

L'angle d'impact des gouttelettes sur le substrat dépend des propriétés physiques de la solution. Afin d'évaluer si le profil d'injection impacte la morphologie obtenue dans notre cas, des solutions produites avec différents solvants ont été caractérisées et des dépôts analysés. Les profils d'injection correspondants ont également été évalués par ombroscopie.

4.3 Étude des propriétés de solutions à base de nitrates en fonction de la nature du solvant

Avant de s'intéresser aux propriétés supposées influencer le profil d'injection, les solvants (en particulier l'éthanol) ont été testés afin de s'assurer qu'ils puissent être injectés dans la post-décharge. En effet, l'éthanol présente un point d'ébullition plus faible que l'eau, ainsi qu'une enthalpie de vaporisation plus faible. Comme cela est illustré par la Figure 4-31 (a), un volume d'éthanol s'évapore plus vite qu'un même volume d'eau (en moyenne trois fois plus vite). Du fait que des solutions à base d'eau peuvent induire le colmatage de l'injecteur au débit défini dans l'étude, employer une solution uniquement à base d'éthanol ne semble pas envisageable dans les conditions actuelles. De plus, la limite de solubilité (ou concentration limite) des nitrates dans ces solvants a été évaluée. À 20 °C, les nitrates sont trois fois moins solubles dans l'éthanol que dans l'eau. Même si cet écart se réduit à des températures plus élevées (passe à deux fois à 40 °C), les nitrates sont toujours plus solubles dans l'eau au vu de leur nature hydratée. Si la solution à base d'éthanol est évaporée, les précurseurs finissent par précipiter et prennent la forme d'une poudre très fine et friable. L'utilisation d'éthanol est de ce fait délicate dans les conditions actuelles de fonctionnement. C'est pourquoi des ratios en-dessous de 50/50 (% vol.) eau/éthanol n'ont pas été considérés.

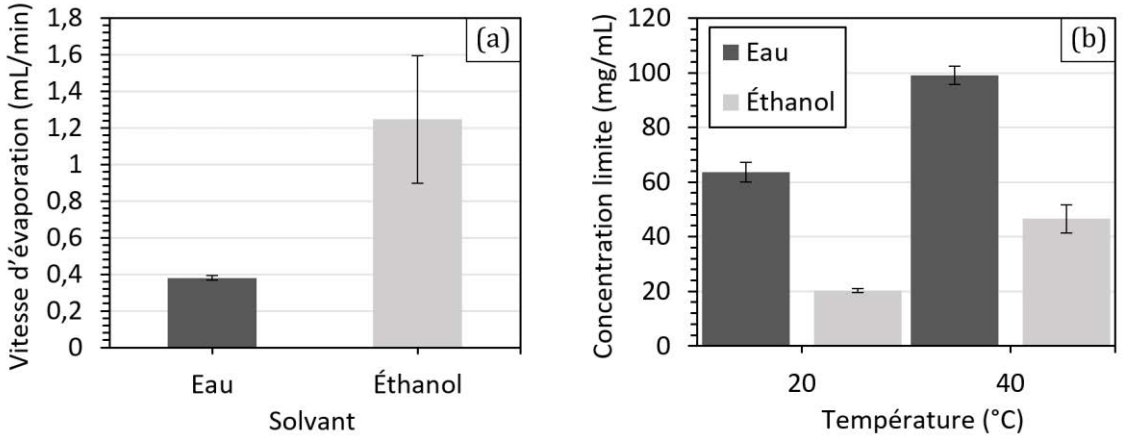


Figure 4-31 : (a) Vitesse d'évaporation des solvants et (b) Concentration limite des nitrates dans les solvants à 20 et 40 °C

La tension de surface ainsi que la viscosité de différents mélanges eau/éthanol ont été évaluées et les valeurs expérimentales sont représentées en Figure 4-32. Le graphique (a) illustre la diminution de la tension de surface avec l'augmentation du volume d'éthanol. Pour un ratio de 50/50 (% vol.) eau/éthanol, la tension de surface est estimée à 28,8 ± 0,8 mN/m, soit proche de la valeur de l'éthanol seul. De façon intéressante, la viscosité des mélanges eau/éthanol est supérieure à celle de l'eau et d'éthanol séparés. Pour un ratio de 50/50, la valeur de la viscosité atteint 2,9 ± 0,1 mPa.s. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature [258].

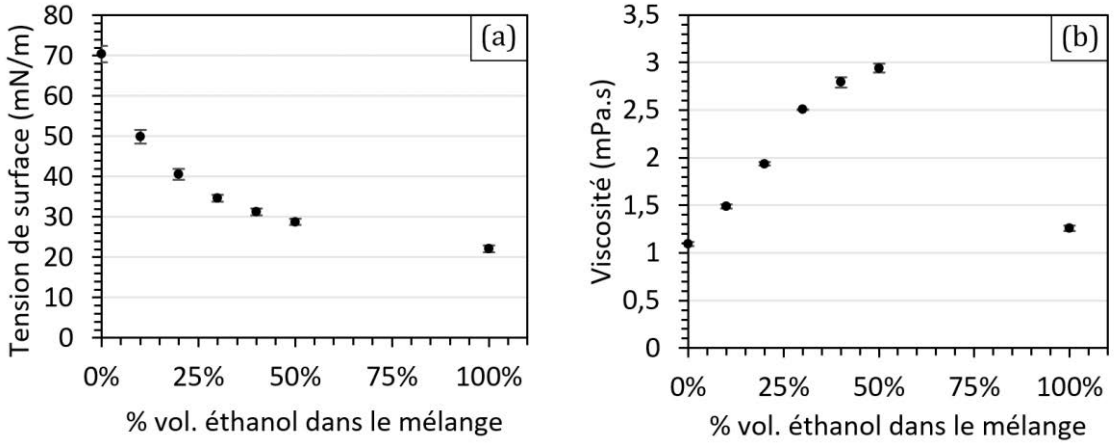


Figure 4-32 : Propriétés physiques de mélanges eau/éthanol en fonction du % vol. d'éthanol (a) Tension de surface et (b) Viscosité

Afin de tester une solution présentant des propriétés physiques différentes de l'eau, le mélange 50/50 eau/éthanol a été sélectionné. Ce mélange permet en effet d'avoir une solution ayant une tension de surface plus faible et une viscosité plus élevée qu'avec la solution à base d'eau uniquement.

Au vu des tendances démontrées dans la littérature, la tension de surface faible devrait favoriser la fragmentation des gouttes en gouttelettes de petites tailles mais plus homogènes qu'avec l'eau. La viscosité élevée est censée être défavorable à la fragmentation des gouttes, conduisant à des tailles de gouttelettes plus grandes. Cela devrait favoriser le maintien des gouttelettes au cœur de la post-décharge, réduisant ainsi l'aspect colonnaire de la morphologie. Le diamètre théorique des gouttelettes peut être estimé par l'équation (4-7) [124] :

$$D = \left(\frac{136 \cdot \eta \cdot \sigma^{3/2} \cdot d^{1/2}}{\rho_p^2 \cdot \rho_s^{1/2} \cdot u^4}\right)^{1/3} \tag{4-7}$$

Avec η : viscosité de la solution (Pa.s) ; σ : tension de surface de la solution (N/m) ; d : diamètre initial de la gouttelette (m) ; ρ_p : densité du gaz plasma (kg/m^3) ; ρ_s : densité de la solution (kg/m^3) ; u : vitesse du gaz plasma (m/s)

Les hypothèses posées pour le calcul sont :

- Les propriétés relatives à la solution sont prises pour une température de 20 °C,
- Le diamètre initial de la goutte est pris égal au diamètre de l'injecteur (500 µm),
- La densité du gaz plasma correspond à la densité de l'air à 500 °C (température approximative de la post-décharge), soit 0,457 kg/m^3 [259],
- La vitesse du gaz plasma est prise égale à 90 m/s (vitesse estimée par la simulation COMSOL).

Le diamètre final des gouttelettes est calculé à 52 et 47 µm pour les solutions à base d'eau et d'eau/éthanol 50/50 % vol.) respectivement. De façon intéressante, bien que les propriétés soient différentes, les diamètres attendus sont proches. Cela vient des effets opposés induits par une tension de surface faible, mais une viscosité élevée. Toutefois, les diamètres obtenus sont potentiellement surestimés puisque la viscosité et la tension de surface diminuent avec la température et que les solutions sont considérées à 20 °C.

Compte tenu de la concentration faible de précurseurs (16 g/L), ces derniers n'influencent pas les valeurs de tension de surface et de viscosité des solutions qui sont équivalentes à celles des solvants seuls (Tableau 4-4). De ce fait, les profils d'injection des solvants seront examinés à la place des solutions contenant les précurseurs.

Tableau 4-4 : Propriétés des solutions de précurseurs

Solution	Tension de surface (mN/m)	Viscosité (mPa.s)
ZrO[n]Y[n] (eau)	70,9 ± 1,9	1,12 ± 0,06
ZrO[n]Y[n] (50/50 % vol. eau/éthanol)	28,7 ± 1,0	2,87 ± 0,05

4.4 Étude des profils d'injection par ombroscopie

L'intérêt de l'ombroscopie est de pouvoir visualiser et analyser l'injection des différentes solutions dans la post-décharge. Le profil d'injection produit permettrait de mieux comprendre les morphologies obtenues. Pour rappel, le dispositif expérimental permet l'acquisition de deux images espacées par un intervalle de temps très court (15 Hz). Les résultats présentés dans cette partie correspondent à ceux de l'image 1, mais des tendances semblables peuvent être tirées de l'image 2.

Le fait d'employer les solvants plutôt que les solutions contenant les précurseurs permet de s'assurer que les éléments détectés sont des gouttelettes de solution encore à l'état liquide. Toutefois, des poussières présentes sur l'objectif ainsi que des artéfacts à la surface du substrat ont également été détectés par le logiciel de traitement des images. Leur taille étant du même ordre que les gouttelettes, les éléments se trouvant à ces coordonnées ont été retirés par un retraitement des données pour éviter de fausser les résultats (cf. Annexe 7). Cela permet d'assurer que chaque élément détecté correspond à une gouttelette de solvant. La fragmentation du liquide par la post-décharge en fonction de la nature du solvant est illustrée en Figure 4-33. Ces photographies informent sur le caractère inhomogène de cette fragmentation. Quelle que soit la nature du solvant, une goutte ayant le diamètre de l'injecteur n'a pas le temps de se former complètement qu'elle est déjà fracturée par le flux plasma. Des gouttelettes sont encore visibles proches du substrat, ce qui appuie ainsi l'idée que l'évaporation du solvant n'est pas complète avant impact avec le substrat.
Dans le cas de l'eau (a), des gouttelettes de tailles et de formes variées entre l'injecteur et le substrat sont discernables. Dans le cas du mélange eau/éthanol (b), le profil est équivalent, même s'il semble y avoir un plus grand nombre de fines gouttelettes.

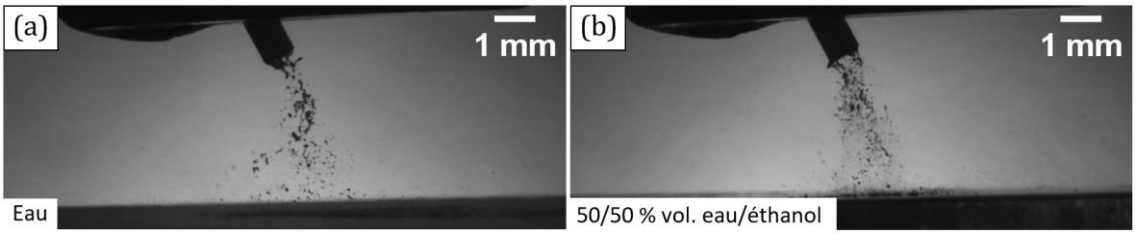


Figure 4-33 : Photographies de la solution fragmentée par la post-décharge (a) eau et (b) 50/50 % vol. eau/éthanol

Le centre des éléments détectés sur une série d'images est positionné en fonction de ses coordonnées (x, y) sur la Figure 4-34. Les courbes de distribution expérimentales sont obtenues en comptabilisant le nombre d'éléments présents à une même distance x (pas fixé à 1 mm). Afin de comparer les distributions en fonction du type de solvant employé, les valeurs expérimentales ont été modélisées par des courbes suivant une loi de type log-normale. Les paramètres de la loi (espérance μ et écart-type σ) ont été choisis dans chacun des cas pour que la courbe théorique corresponde le plus possible à celle expérimentale.
Il est en premier lieu possible de noter la différence concernant le nombre d'éléments détectés. Le logiciel a détecté près de 300 éléments de plus dans le cas du mélange eau/éthanol. Concernant la somme des surfaces de chaque gouttelette (estimée par le logiciel), elle équivaut à 3,3 mm^2 pour l'eau et 3,5 mm^2 pour le mélange eau/éthanol. Au vu de ces observations, les gouttelettes sont supposément plus espacées quand de l'eau est utilisée comme solvant.

À propos de l'allure des distributions, elles suivent assez bien le profil d'injection, bien que la courbe expérimentale soit tracée grossièrement. Le profil d'injection apparait légèrement plus large dans le cas de l'eau ($\sigma = 0{,}11$) que dans celui du mélange eau/éthanol ($\sigma = 0{,}09$). De plus, un plus grand nombre de gouttelettes « satellites » (éloignées de la distribution) sont visibles avec l'eau. Les valeurs d'espérance sont proches (2,03 contre 2,00), toutefois une espérance plus faible déplace la courbe vers la gauche. Une aire plus grande de la distribution se trouve donc entre les barres délimitant le centre de la post-décharge. Ces résultats tendent donc vers l'idée qu'avec le mélange eau/éthanol (viscosité élevée, tension de surface faible) le profil d'injection est plus étroit et plus centré par rapport à la post-décharge.
L'Annexe 8 récapitule les résultats obtenus pour l'éthanol (viscosité faible, tension de surface faible). Le profil d'injection est globalement compris entre les deux présentés ici. Il est en effet plus centré, mais est aussi large qu'avec l'eau. Cela peut signifier que c'est l'accumulation d'une tension de surface faible et d'une viscosité plus importante qui permet de contenir une plus grande proportion des particules dans le centre de la post-décharge.

Pour estimer la densité de gouttelettes au cœur de l'injection, un rectangle représentant une surface de 1 mm^2 a été délimité et caractérisé. Les éléments représentent la même surface du rectangle dans les deux cas (0,7 mm^2). Pour l'eau, 299 éléments ont été détectés contre 452 pour le mélange eau/éthanol. Le fait qu'un plus grand nombre de gouttelettes soit présent tout en recouvrant la même surface signifie donc que les gouttelettes sont plus petites pour le mélange eau/éthanol.

Comparés aux nombres d'éléments détectés totaux, 16 % des gouttelettes se trouvent dans ce rectangle pour l'eau contre 22 % pour le mélange eau/éthanol. Les gouttelettes sont donc plus concentrées dans cette zone avec le mélange eau/éthanol, ce qui peut justifier l'écart-type plus étroit de la loi log-normale.

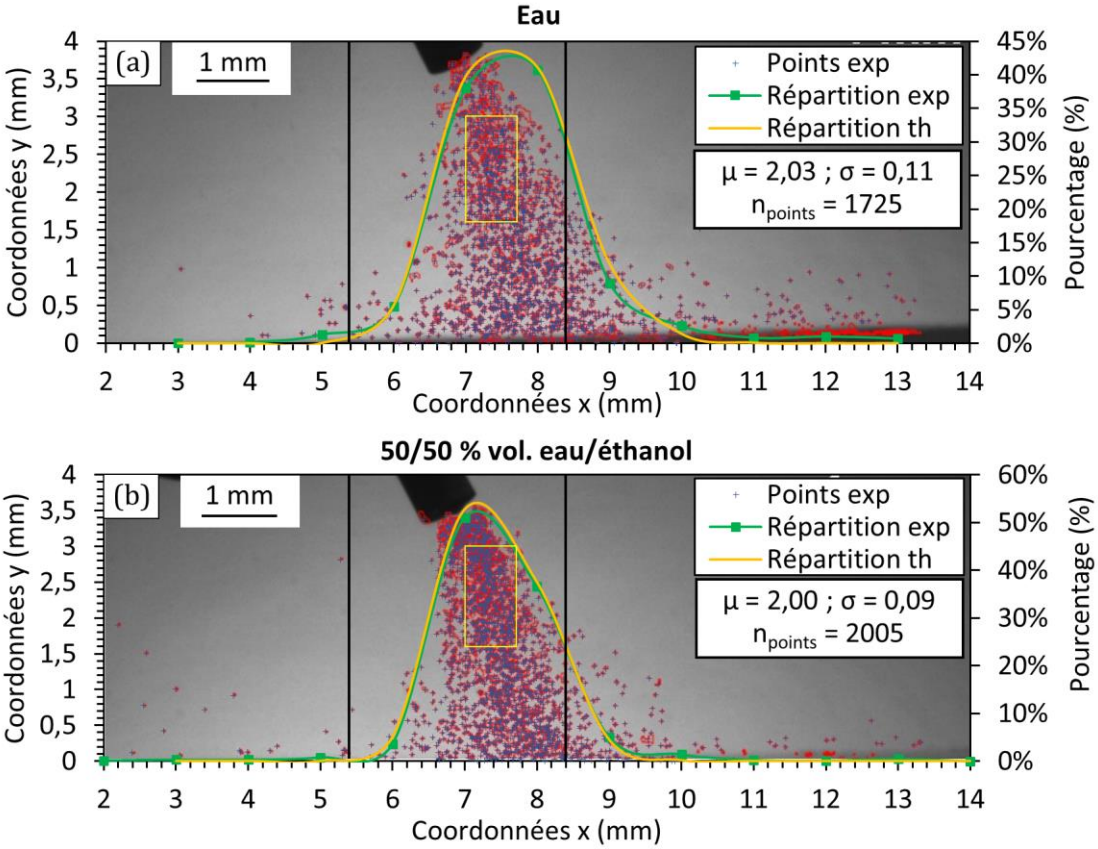


Figure 4-34 : Superposition des éléments détectés sur les 100 images et distributions de ces éléments (expérimentale et théorique) en fonction de la nature du solvant (a) eau et (b) 50/50 % vol. eau/éthanol (lignes noires : délimitations du centre de la post-décharge ; rectangle jaune : zone étudiée)

Les éléments détectés n'étant pas tous circulaires, un diamètre équivalent a été calculé afin d'estimer la distribution des volumes des gouttelettes. Les résultats pour les deux solvants sont présentés dans la Figure 4-35. Le premier point à noter est que, quelle que soit la nature du solvant, le diamètre équivalent le plus représenté est 36 µm. Le diamètre médian est cependant légèrement différent en fonction de la série puisqu'il est de 38 µm pour l'eau et de 36 µm pour le mélange eau/éthanol. Pour rappel, les diamètres théoriques étaient estimés à 52 et 47 µm pour l'eau et le mélange eau/éthanol respectivement. Comme supposé lors du calcul, le diamètre expérimental est en effet inférieur.

Il est possible de remarquer qu'avec l'eau (graphique (a)) il y a un plus grand nombre d'éléments correspondants à des diamètres compris entre 50 et 80 µm, ce qui pourrait confirmer une moins bonne fragmentation du liquide. Inversement, les diamètres dans l'intervalle 20 – 30 µm sont plus fréquents pour le mélange eau/éthanol, repérés par la forme ovale sur le graphique (b).

Cependant, il est important de noter que la limite de détection du logiciel semble fixée à 15 µm puisqu'aucun élément en dessous de cette valeur n'a pu être détecté. La focale de l'appareil étant fixe, il est également possible qu'une partie de ces éléments soient flous s'ils sont plus près ou plus loin. Pour détecter ces gouttelettes, il serait nécessaire d'effectuer plusieurs séries de mesures avec différentes mises au point. De plus, l'évaluation des vitesses est délicate dans le cas présent, car elle suppose normalement que les gouttelettes maintiennent leur forme et leur taille. Le logiciel doit en effet pouvoir détecter un même élément entre les deux images afin de calculer sa vitesse. La probabilité que les gouttelettes subissent un enchainement de déformation ou de fragmentation est ici trop importante pour discuter des résultats obtenus.

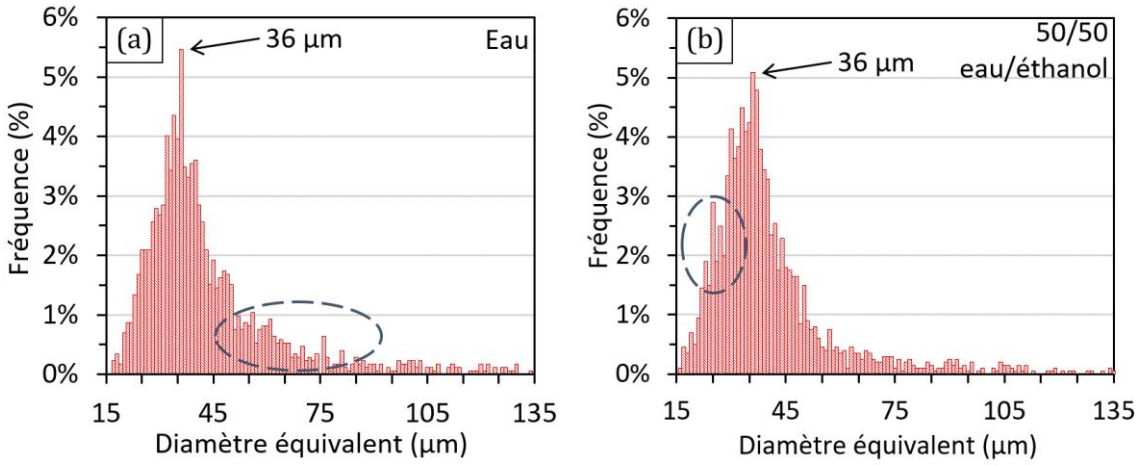


Figure 4-35 : Distribution des diamètres équivalents des gouttelettes en fonction de la nature du solvant (a) eau et (b) 50/50 % vol. eau/éthanol

En conclusion, l'étude des profils d'injection par ombroscopie a montré que les propriétés des solvants (et donc des solutions) ont bien un impact sur la fragmentation des gouttes. Cela joue en effet sur leur nombre, leur taille et leur trajectoire.

4.5 Influence de la nature du solvant sur les dépôts formés

4.5.1 Étude de la morphologie avant et après recuit

La photographie du dépôt ainsi que plusieurs images MEB sont regroupées dans la Figure 4-36. La différence de morphologies entre ce dépôt et celui réalisé avec la solution à base d'eau (cf. Figure 4-4, page 163) est flagrante. La morphologie de type granulaire est beaucoup plus homogène à travers l'intégralité de la coupe. L'absence de colonnes au centre du dépôt suppose que les gouttelettes ont impacté le substrat avec un angle proche de 90 °. Toutefois, la présence de colonnes aux extrémités du dépôt indique que certaines gouttelettes ont encore été projetées en périphérie.

Ces résultats sont encourageants pour un dépôt de YSZ à basse puissance et à pression atmosphérique. De plus, la matière est principalement regroupée sur l'axe d'injection permettant ainsi des épaisseurs plus importantes (moyenne de 323 ± 22 µm sur une distance de 1 mm). De plus, bien que le dépôt soit majoritairement granulaire, la valeur de porosité globale reste élevée (26 ± 5 % vol.), ce qui peut aussi jouer sur l'épaisseur du dépôt. La valeur est toutefois réduite au centre (21 ± 3 % vol.). Le changement de morphologie obtenu témoigne de l'influence des propriétés du solvant utilisé sur la trajectoire des gouttelettes et sur leur impact à la surface du substrat.

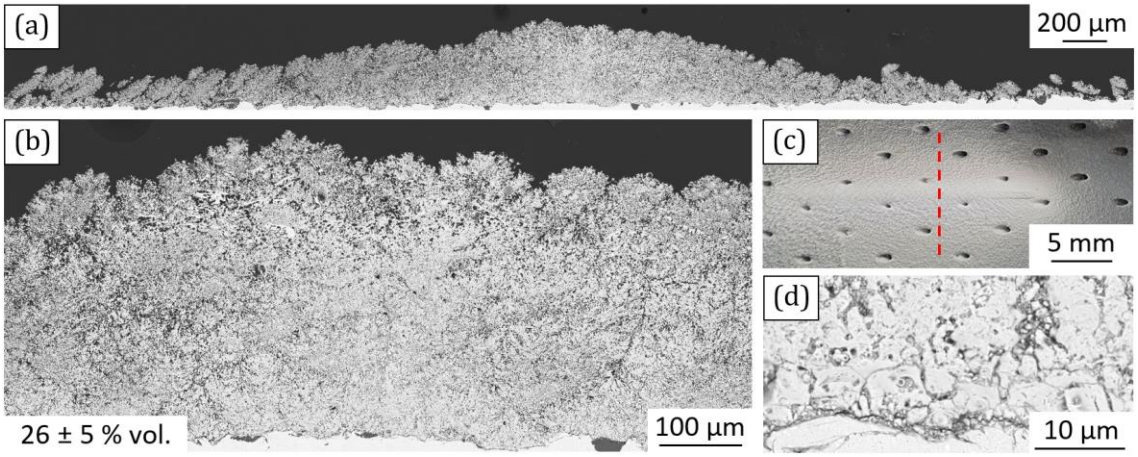


Figure 4-36 : Observation d'un dépôt produit à partir de la solution ZrO[n]Y[n] (50/50 % vol. eau/éthanol) (P = 740 ± 9 W, V = 16 mL) (a) image MEB (champ de 5,1 mm), (b) image MEB (champ de 900 µm), (c) photographies du dépôt (ligne rouge en pointillés : zone de coupe pour l'observation) et (d) image MEB (41 µm)

Pour revenir aux morphologies obtenues avec le mélange acétate/nitrate, c'est peut-être le changement des propriétés des particules (viscosité et densité) qui a permis un meilleur étalement des particules, formant ainsi une couche plus dense et moins sensible aux aspérités du substrat.

La Figure 4-37 présente les images MEB de coupe d'un dépôt produit dans les mêmes conditions après une étape de recuit d'une heure à 1100 °C. La porosité du dépôt accroit avec le traitement thermique et des « poches » apparaissent, ainsi que des fractures verticales. Il est important de noter que le dépôt n'a pas été réalisé sur un substrat recouvert d'une couche de liaison. L'accroche n'est de ce fait pas favorisée, ce qui explique la présence de délaminations par endroit à l'interface avec le substrat. Ces délaminations sont liées dans certains cas à des départs de fractures verticales. Les images (b) et (c) faites à plus gros grossissement mettent en avant la structure particulière du dépôt qui parait très dentelée. La morphologie est différente de celle des dépôts déjà observés dans les parties précédentes.

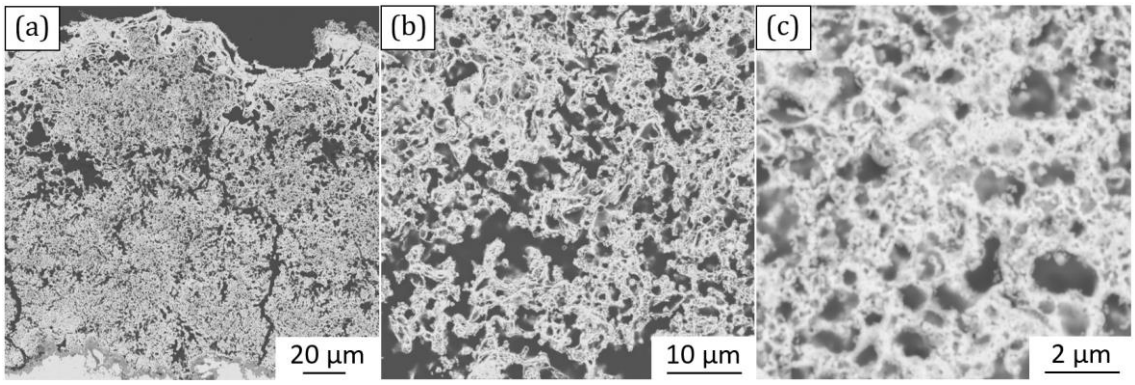


Figure 4-37 : Images MEB d'un dépôt produit avec la solution ZrO[n]Y[n] (50/50 % vol. eau/éthanol) après recuit (1h à 1100 °C) (a) champ de 175 µm, (b) champ de 50 µm et (c) champ de 10 µm (P = 748 ± 8 W)

4.5.2 Étude de la conversion et de la structure cristalline des dépôts

Le spectre FTIR d'un dépôt produit avec la solution ZrO[n]Y[n] (50/50 eau/éthanol) est comparé dans la Figure 4-38 (a) à celui d'un dépôt fait avec la même solution à base d'eau uniquement. L'absorbance des bandes liées aux nitrates (1025, 1240 et 1550 cm^{-1}) est particulièrement faible, témoignant d'une meilleure conversion des précurseurs. Cela peut être lié à la réduction de la quantité d'eau à vaporiser. Étonnamment, même si son absorbance est également très faible, la présence d'une bande à 1380 cm^{-1} (absente d'un dépôt obtenu en injectant une solution à base d'eau) est observable. Cette bande peut être associée à la vibration de déformation de la liaison C–H du groupement méthyle. Cela implique qu'une petite quantité d'éthanol est restée piégée dans le dépôt. Cela pourrait expliquer la formation des plus grosses porosités après recuit mises en évidence sur les images MEB.

Concernant les diffractogrammes avant et après recuit présentés dans la Figure 4-38 (b), les résultats sont similaires à ceux déjà obtenus dans les autres cas. Le dépôt exhibe une structure tétragonale avant et après le recuit d'une heure à 1100 °C. Avant recuit, le dépôt présente une part de phase amorphe (réduisant ainsi l'intensité des pics) qui disparait après recuit.

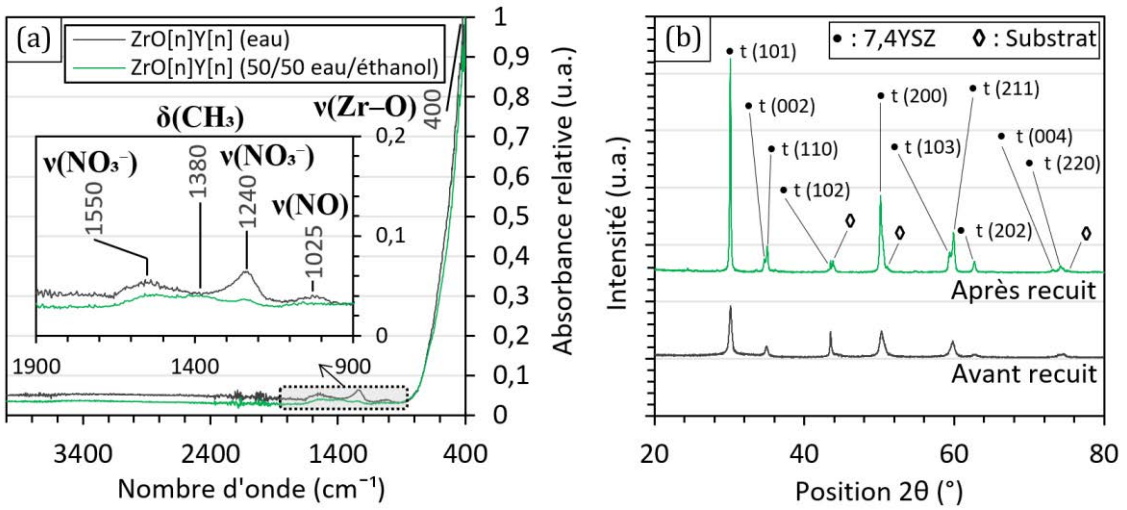


Figure 4-38 : Analyses d'un dépôt produit avec la solution ZrO[n]Y[n] (50/50 % vol. eau/éthanol) (a) Spectres FTIR (en comparaison avec ZrO[n]Y[n] (eau)) et (b) Diffractogrammes avant et après recuit (1h à 1100 °C)

4.6 Conclusion sur l'impact du solvant et du mécanisme de formation des couches

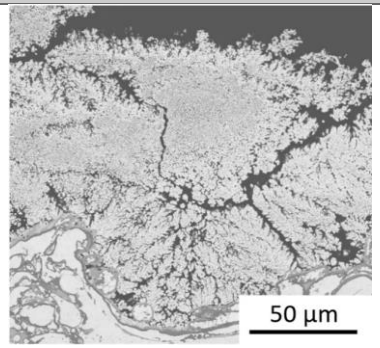
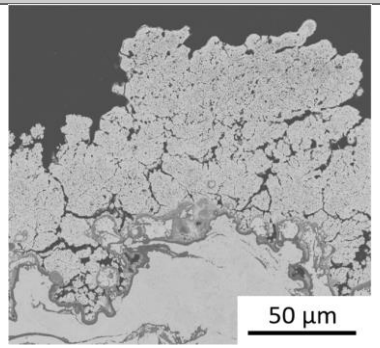
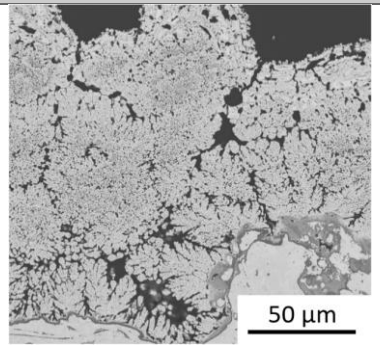
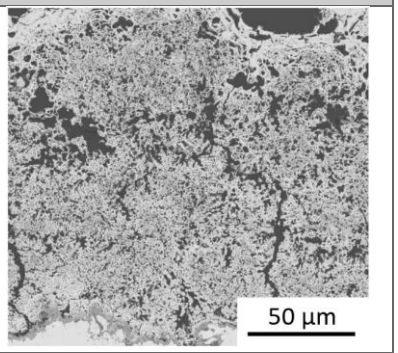
L'objectif de cette partie était de mieux comprendre le mécanisme de dépôt des couches YSZ par le procédé plasma basse puissance à pression atmosphérique. L'intérêt s'est porté sur le profil d'injection de la solution. L'étude de solutions possédant des propriétés physiques différentes (tension de surface et viscosité) a montré que la trajectoire des gouttelettes formées influe directement sur le type de morphologie obtenue. Les gouttelettes impactant le substrat avec un angle inférieur à 90 ° donneront naissance à des morphologies colonnaires. Au contraire, si les gouttelettes peuvent être maintenues au centre de la post-décharge, elles impacteront perpendiculairement le substrat entrainant une morphologie granulaire et les précurseurs seront mieux convertis.

5 Comparaison des couches obtenues entre les différents procédés plasma

5.1 Synthèse des caractéristiques des dépôts produits en fonction des conditions opératoires

En résumé, les différentes stratégies testées ont toutes donné des résultats intéressants et ont permis d'influer sur l'allure des morphologies produites par le procédé. Les conditions opératoires principales et les caractéristiques des dépôts correspondants sont récapitulées dans le Tableau 4-5. En tenant compte de la morphologie, du temps de dépôt et de la porosité, les conditions les plus prometteuses sont celles employant la solution « nitrates » avec le mélange de solvants eau/éthanol.

Tableau 4-5 : Récapitulatif des caractéristiques des dépôts produits avec le procédé plasma basse puissance (< 1 kW) à pression atmosphérique

Précurseurs	ZrO[n]Y[n]	ZrO[n]Y[n]	ZrO[n]Y[n] + 50 % mol. NH_4[a]	ZrO[n]Y[n]
Solvant	Eau déionisée	Eau déionisée	Eau déionisée	50/50 % vol. eau/éthanol
Préchauffage	Oui	Oui	Oui	Oui
Post-traitement	Non	Oui (1:1)	Non	Non
Volume injecté (mL)	16	16	16	16
Clichés en coupe avec recuit (1h à 1100 °C)				
Morphologie (au centre)	Colonnaire & Granulaire	Colonnaire & Granulaire	Colonnaire & Granulaire	Granulaire
Structure cristalline	Tétragonale	Tétragonale	Tétragonale	Tétragonale
Épaisseur maximale (µm)	154 ± 23 (1mm)	115 ± 18 (1 mm)	109 ± 22 (1 mm)	323 ± 22 (1 mm)
Porosité (% vol.)	29 ± 3	25 ± 5	27 ± 3	26 ± 5
Temps de dépôt	27min	54min	27min	27min

5.2 Premiers tests de recouvrement de pions (ø 10 mm)

L'intégralité des dépôts réalisés dans cette étude ont été jusqu'à présent effectués sur une même ligne. Le dépôt formé n'avait donc pas une épaisseur homogène sur toute la surface recouverte (allure de cloche). La prochaine étape consistait donc à recouvrir des pions circulaires entiers avec la même épaisseur partout. De premiers tests ont donc été conduits sur des pions de 10 mm de diamètre. Le pion est maintenu en place par un étau au moyen de trois mors. Afin de répartir la matière le plus uniformément possible, le substrat tourne sur lui-même pendant que la torche se déplace sur une distance Δy de 15 mm à 1 mm/s. Le support rotatif utilisé tourne à une vitesse de 6 rpm en sens horaire (montage représenté en Figure 4-39 (a)). La distance buse/substrat est allongée à 6 mm au lieu de 4 mm pour éviter que le substrat ne soit décroché par la post-décharge. Pour augmenter le temps de fonctionnement d'un injecteur, le débit de la solution est augmenté à 700 µL/min et le dépôt est réalisé en plusieurs cycles. Chaque cycle dure 10 min : une minute de préchauffage et neuf minutes d'injection. Par précaution, l'injecteur est changé après trois cycles. Le substrat est un pion en inox poli (ø 10 mm, épaisseur 0,5 mm, Neyco, France) par manque de pions en superalliage aux mêmes dimensions. Le dépôt présenté dans la Figure 4-39 (b) a été effectué en six cycles en injectant la solution ZrO[n]Y[n] (50/50 % vol. eau/éthanol) et a été répété deux fois.

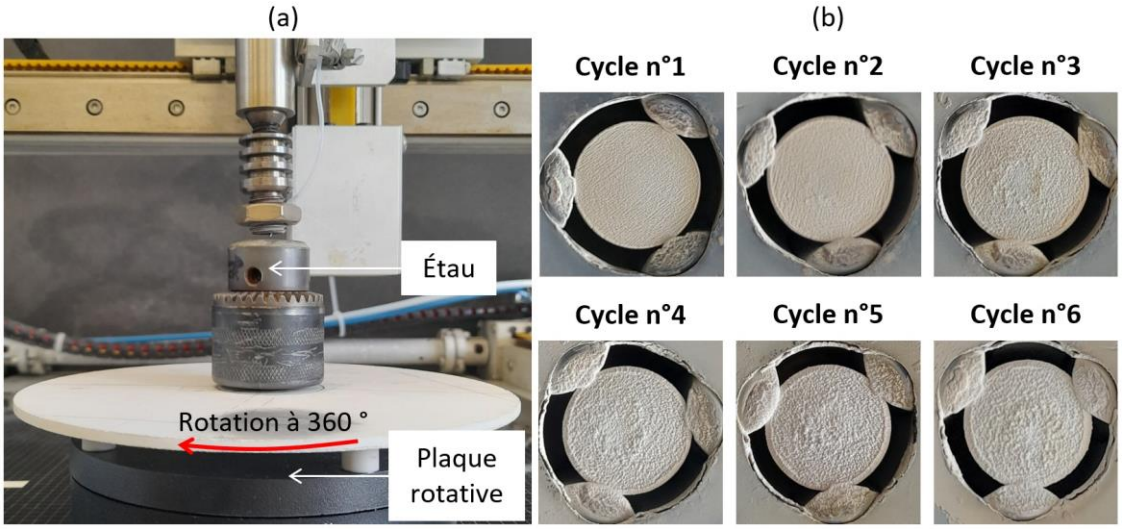


Figure 4-39 : (a) Photographie légendée du montage et (b) Photographies du dépôt après chaque cycle

Des images MEB de la coupe du dépôt après 6 cycles sont représentées en Figure 4-40. Du fait de l'état de surface du pion en inox, l'accroche mécanique est défavorable, ce qui a malheureusement conduit à la délamination du dépôt près de l'interface avec le substrat. C'est la raison pour laquelle une étape de recuit n'a pas été réalisée. Outre ce problème de délamination, la morphologie et l'épaisseur du dépôt (420 ± 50 µm) sont plutôt homogènes. Comparé au dépôt produit avec cette solution dans les conditions opératoires classiques (cf. Figure 4-36, page 205), le dépôt est ici plus poreux (31 ± 3 % vol.) ce qui est probablement lié à la distance buse/substrat plus grande et le débit d'injection de solution légèrement plus élevé. Comme l'épaisseur est relativement homogène sur toute la surface (79 mm^2), la vitesse de dépôt peut être calculée. Sans compter le temps de refroidissement entre les cycles 3 et 4 pour remplacer l'injecteur, la vitesse de dépôt est estimée à 423 ± 54 µm/h (soit 33 ± 4 mm^3/h). Dans le cas de dépôts formés à partir de la solution ZrO[n]Y[n] aqueuse (non présentés ici), la vitesse de dépôt est plus lente (248 ± 26 µm/h ou 19 ± 3 mm^3/h).

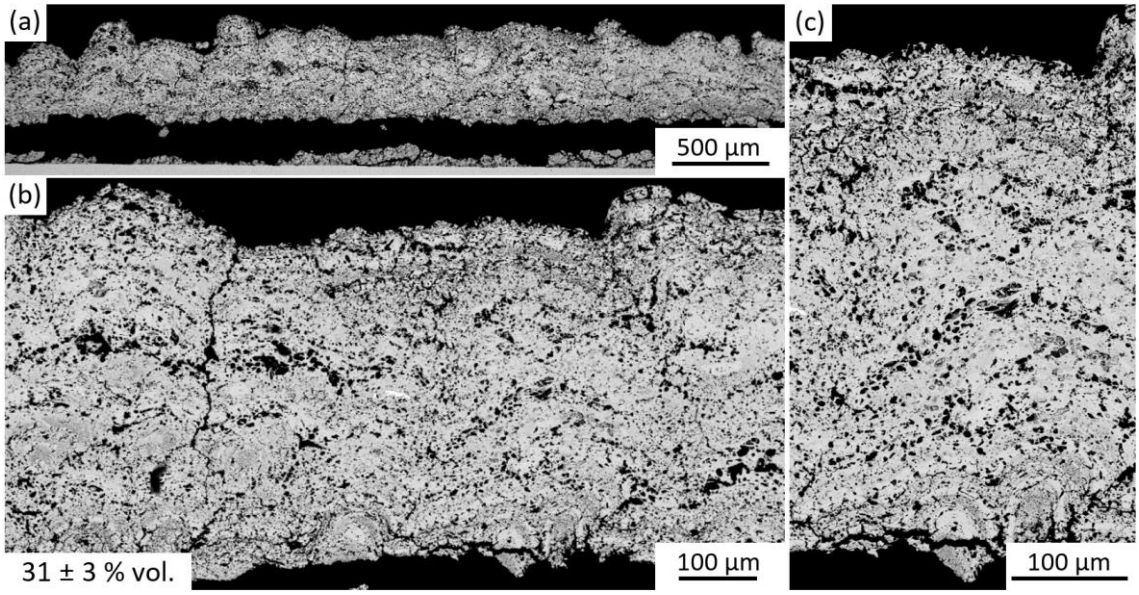


Figure 4-40 : Images MEB d'un dépôt réalisé sur un pion circulaire de diamètre de 10 mm (a) champ de 4 mm, (b) champ de 1 mm et (c) champ de 300 µm
Conditions opératoires : $d_{buse/substrat}$ = 6 mm ; Q_{sol} = 700 µL/min ; V = 38 mL ; P = 765 ± 8 W ; t_{total} = 1h

Bien que l'adhésion avec le substrat en inox soit mauvaise, ces premières tentatives de dépôt sur des pions circulaires sont très encourageantes. D'autres tests devront bien sûr venir les compléter pour optimiser les conditions opératoires afin de recouvrir des surfaces de plus en plus importantes.

5.3 Comparaison des procédés plasma basse puissance développés au sein du laboratoire

Les caractéristiques du procédé plasma basse puissance (LPPR) à basse pression et celles des dépôts produits ont été présentées dans la partie 4.5.2 – Chapitre 1 (page 45). Les deux procédés plasma basse puissance ont donné des morphologies granulaires puisque dans les deux cas la thermicité n'est pas suffisante pour fondre les oxydes et ainsi former des lamelles. Les morphologies colonnaires observées avec le procédé à pression atmosphérique en injectant des solutions exclusivement aqueuses sont spécifiques de ce LPPR. Les morphologies granulaires sont similaires, bien que le procédé basse pression ait conduit à des porosités plus élevées (jusqu'à 50 % vol.) et une organisation plus stratifiée. L'avantage du LPPR basse pression est qu'il permet de recouvrir une surface plus grande en une fois (pions traités de 25 mm de diamètre). Le procédé à pression atmosphérique a une portée proche de 5 mm de diamètre. Toutefois, la conversion purement chimique à basse pression implique un temps de post-traitement assez long (9 min pour 5 mL injectés à 5 mL/min) ce qui rallonge grandement le temps de dépôt. La vitesse de dépôt du nouveau procédé est au moins cinq fois supérieure à celle de l'ancien, ce qui représente un gain de temps non négligeable. De plus, le fonctionnement à pression atmosphérique plutôt que sous vide rend le procédé plus facile à mettre en œuvre.

5.4 Replacement du procédé développé dans le contexte des procédés thermiques

Les conditions opératoires du procédé basse puissance ne permettent pas d'obtenir des morphologies équivalentes à celles produites par les procédés à plasma thermique (APS, SPS et SPPS). En effet, le fonctionnement même du procédé plasma basse puissance rend difficile, voire impossible l'obtention de lamelles. Actuellement, les morphologies obtenues dans cette étude sont également plus poreuses (> 20 % vol.) réduisant potentiellement leur conductivité thermique, mais limitant leur tenue face aux contraintes thermiques et mécaniques (cela dépend du nombre de fissures). Néanmoins, cela ne veut pas dire que les morphologies granulaires obtenues ne peuvent pas s'accorder avec une morphologie lamellaire. Comme cela a été illustré par les résultats présentés au cours de cette étude, il est possible de jouer sur les conditions opératoires du procédé pour moduler les morphologies et donc potentiellement densifier les couches déposées.

6 Conclusion

Ce chapitre s'est consacré à l'étude des morphologies et à une meilleure compréhension du mécanisme de dépôt en jouant sur différentes conditions. Tout d'abord, les analyses MEB ont montré qu'un dépôt obtenu dans les conditions optimales établies par l'étude paramétrique présentait un problème majeur d'adhésion avec le substrat métallique. La solution s'est donc portée sur l'ajout d'une étape de préchauffage du substrat avant d'entamer l'injection de la solution de précurseurs. De cette façon, le solvant s'évapore mieux favorisant le dépôt et une meilleure conversion des premières particules. Même s'il a été observé que les premières particules consistent en un cluster composé d'un mélange de précurseurs et d'YSZ en partie cristallisée, le temps de vol n'est pas suffisant pour induire la transformation totale des précurseurs. C'est pourquoi la première stratégie retenue pour améliorer la conversion des précurseurs et densifier la morphologie a été d'ajouter une étape de post-traitement. Les différentes configurations testées ont mis en évidence l'intérêt de traiter le dépôt au fur et à mesure plutôt qu'une seule fois à la fin. Cela permet en effet d'évacuer les produits secondaires de la décomposition petit à petit, permettant une densification de la couche et une meilleure accommodation par rapport aux contraintes mécaniques. Dans tous les cas, des morphologies plutôt colonnaires, voire composées de deux régimes (colonnaire et granulaire) ont été observées. Les inconvénients d'un post-traitement sont le rallongement du temps de fonctionnement du procédé et l'accroissement du risque de colmatage de l'injecteur.

La seconde stratégie s'est portée sur un apport de chaleur au système par le biais des précurseurs eux-mêmes. Pour cela, une source d'acétate a été ajoutée aux nitrates pour induire une réaction redox exothermique. La décomposition des précurseurs n'est plus seulement un processus consommateur d'énergie, mais devient une source de chaleur. Outre l'apport thermique, la nature des précurseurs joue également sur les espèces en présence. L'addition d'acétate d'ammonium au mélange de nitrates de zirconium et d'yttrium a conduit à la formation d'acétate de zirconium, se présentant sous une forme polymérisée. Le gel formé a conduit au dépôt de particules particulièrement denses. Le ratio d'oxydant/réducteur choisi s'est présenté comme un paramètre important influant sur la morphologie obtenue. Un ajout de 100 % mol. d'acétate d'ammonium au mélange de nitrates a conduit à une couche se caractérisant par deux régimes distincts et se délaminant au centre.

La dernière partie s'est portée sur l'influence de la nature du solvant sur les dépôts formés en se basant sur des travaux menés en SPPS et SPS rapportés dans la littérature. Les propriétés physiques (tension de surface et viscosité) de plusieurs mélanges eau/éthanol ont été évaluées et un ratio 50/50 % vol. a été sélectionné pour ses propriétés distinctes de l'eau. Le dépôt produit avec ce mélange s'est démarqué des autres morphologies par l'absence totale de colonnes dans la partie centrale. La morphologie obtenue est alors principalement granulaire. Le mécanisme de formation des couches a donc été relié à la trajectoire des gouttelettes dans la post-décharge. En fonction des propriétés de la solution, le profil d'injection est plus ou moins semblable à celui de la post-décharge. Si les particules sont capables de rester au centre, elles impacteront le substrat avec un angle proche de 90 ° et seront plus longtemps en contact avec la partie la plus chaude de la post-décharge, conduisant à une morphologie plutôt granulaire et à une meilleure conversion. À l'inverse, si les gouttelettes sont chassées en périphérie, elles emprunteront une trajectoire oblique, favorisant la formation de colonnes.

En conclusion, l'évolution de paramètres opératoires en lien avec la solution (nature des précurseurs ou du solvant) a présenté des résultats encourageants en permettant de jouer sur la morphologie des couches obtenues pour favoriser un aspect granulaire plus en adéquation avec un emploi sur chambre de combustion. À terme, une étude approfondie des conditions opératoires pourrait ainsi permettre d'encore mieux contrôler la morphologie des couches et ainsi réduire le taux de porosité pour se rapprocher du cahier des charges.

Conclusion et perspectives

Conclusion sur les résultats expérimentaux principaux

L'objectif de ce projet de recherche s'articulait autour du développement d'un procédé permettant le dépôt de zircone yttriée à basse puissance (< 1 kW) et à pression atmosphérique. L'intérêt était de pouvoir réaliser ce dépôt localement dans des zones à accessibilité réduite (comme entre les deux viroles d'une chambre de combustion d'une turbine aéronautique). Une torche plasma « froid » a été employée (technologie AcXys) afin de travailler proche de la surface. Cette étude s'est inspirée de précédents travaux réalisés à basse pression pour la même application. Le passage à la pression atmosphérique représentait néanmoins un défi puisque les conditions opératoires sont éloignées de celles des procédés plasma thermique utilisés habituellement. De plus, les torches AcXys sont le plus souvent utilisées dans le cadre d'activation de surface ou de dépôt de couches minces à partir de précurseurs organométalliques. La première étape a donc été d'adapter la buse d'injection à l'introduction des précurseurs nitrates utilisés pour former la couche céramique de composition finale ZrO_2 + 7,4 % mass. Y_2O_3. Les différentes expériences menées ont conduit à l'élaboration d'un injecteur se présentant sous la forme d'un tube en inox passant à travers l'un des quatre canaux déjà présents dans le système initial. Son emploi a nécessité l'usinage d'une fente dans la buse. Passer à cette configuration a permis d'avoir un système facile à utiliser et dont la position par rapport à la sortie de la post-décharge était fiable.

La seconde partie (décrite dans le chapitre 3) a consisté à s'intéresser aux réactions de décomposition des précurseurs ainsi qu'à caractériser la post-décharge pour appréhender sa capacité à convertir efficacement les précurseurs. La décomposition thermique des nitrates de zirconium et d'yttrium a été d'abord évaluée par FTIR en réalisant des recuits à différentes températures dans un four tubulaire à l'air. Ces analyses ont montré que la conversion est quasi totale pour une température de 450 °C et l'est complètement à 600 °C. Les nitrates se décomposent sous la forme de produits gazeux (NO_x) tandis que les ions Zr^{4+} et Y^{3+} s'oxydent pour former la céramique.

L'analyse de calorimétrie (DSC) a mis en évidence le caractère endothermique de ces transformations. La post-décharge plasma doit donc fournir l'énergie nécessaire à la décomposition des précurseurs.

La caractérisation chimique de la post-décharge a souligné la présence d'espèces oxydantes (tel que l'oxygène monoatomique) dans la décharge et la post-décharge à l'air. L'analyse par spectrométrie de masse a confirmé la formation de NO_x par la post-décharge. L'air a donc été choisi comme gaz plasmagène pour son caractère oxydant, bénéfique aux réactions d'oxydation du zirconium et de l'yttrium. La caractérisation thermique de la post-décharge s'est concentrée sur l'évaluation d'une température moyenne plutôt que de chercher à définir la température électronique et celle des composés lourds. Ces mesures ont établi que la post-décharge pouvait atteindre des températures proches de 600 °C au niveau du bas de la buse. Des études sur la fréquence appliquée et le débit de gaz plasmagène ont permis de relier la puissance, et plus précisément la densité d'énergie spécifique (SED), à la température de la post-décharge. Ces études ont également fait ressortir l'impact de l'érosion de l'électrode sur la puissance de la décharge. Au fur et à mesure, l'arc peut en effet se désaxer et trouver d'autres points d'accroche sur les électrodes et former des points chauds. Ce phénomène est également lié à la géométrie de la torche.

Les premiers travaux de modélisation de la torche AcXys sous COMSOL Multiphysics® ont permis de poser les bases pour des études futures. Bien que simplifiées, ces modélisations ont abouti à des températures de post-décharge et de paroi externe de la torche proches de celles relevées expérimentalement.

Ces différentes études ont permis de mieux appréhender les capacités de la post-décharge et de sélectionner des gammes pour une étude paramétrique. Les dix paramètres évalués sont regroupés en trois catégories : génération du plasma, injection des solutions et déplacement de la torche. Cette étude a permis de confirmer les tendances définies à travers la caractérisation de la post-décharge et d'établir des conditions opératoires optimisées conduisant à un faible taux de nitrates restants dans le dépôt. Les résultats obtenus ont mis en avant le fait que la transformation des précurseurs n'a pas lieu pendant le temps de vol, mais plutôt lorsque les particules viennent de toucher la surface. Un temps de contact suffisant entre la post-décharge et la matière déposée est donc crucial pour avoir la bonne composition.

Les valeurs sélectionnées ont permis d'optimiser la quantité de chaleur et d'espèces oxydantes disponibles par rapport à la quantité de précurseurs à convertir. Par exemple, la distance buse/substrat est maintenue la plus faible possible (4 mm), le débit de gaz plasmagène est fixé à la valeur la plus basse (33 L/min) et le débit de solution est établi à 600 µL/min. En conclusion, la post-décharge d'air du procédé basse puissance à pression atmosphérique employé dans le cadre de ce projet de recherche est capable de transformer les précurseurs en zircone yttriée.

Le troisième axe d'étude (chapitre 4) a porté sur l'étude des dépôts produits en vue de caractériser les morphologies et de comprendre le mécanisme de formation des couches. L'ajout d'une étape de préchauffage du substrat a permis d'améliorer l'adhésion des premières particules et par conséquent la tenue globale du dépôt. Les dépôts présentaient une morphologie plutôt colonnaire, voire à deux régimes (colonnaire proche du substrat et granulaire sur le dessus). En observant le dépôt en périphérie, la formation de colonnes a pu être attribuée au profil d'injection des gouttelettes et à leur angle d'impact avec le substrat. Des trajectoires plus obliques favoriseraient le départ de colonnes. De plus, l'évacuation des produits secondaires gazeux de la décomposition pourrait accentuer les espaces intercolonnaires.

Dans l'idée d'augmenter la quantité de chaleur disponible et d'évacuer plus graduellement les produits de décomposition, trois stratégies différentes ont été envisagées :

- L'addition d'une étape de post-traitement pour augmenter la durée du traitement,
- L'ajout d'un composé réducteur au mélange de précurseurs pour induire une réaction redox exothermique produisant localement un pic d'énergie,
- L'emploi d'un solvant organique en complément de l'eau pour modifier les propriétés physico-chimiques des solutions (point d'ébullition, enthalpie de vaporisation, viscosité et tension de surface).

Ces trois méthodes ont permis de favoriser la transformation des précurseurs et ont impacté la morphologie formée. Les dépôts produits avec une étape de post-traitement réalisée au fur et à mesure ont présenté des morphologies plus denses, mais l'agencement de la couche est resté le même. Le principal inconvénient du post-traitement comme source d'énergie supplémentaire est l'allongement de la durée de l'expérience.

Le mélange de précurseurs nitrate/acétate a conduit à des morphologies à deux régimes plus marqués. Outre l'aspect thermique, l'ajout d'acétate d'ammonium a modifié l'aspect des particules en formant de l'acétate de zirconium sous une forme polymérisée (texture gel), ce qui a finalement impacté la formation des couches. Les résultats ont également mis en évidence l'importance du ratio de réducteur/oxydant choisi qui peut conduire, quand il est élevé, à des couches se délaminant au centre du dépôt. Le phénomène est associé à une réaction exothermique trop puissante.

Le remplacement du solvant, modifiant la tension de surface et la viscosité et donc le profil d'injection, a permis de confirmer le mécanisme de formation des couches proposées. L'emploi d'une solution à base d'un mélange 50/50 % vol. eau/éthanol a conduit à une morphologie majoritairement granulaire, présentant une épaisseur supérieure à 300 µm. La Figure 1 résume les principaux résultats obtenus.

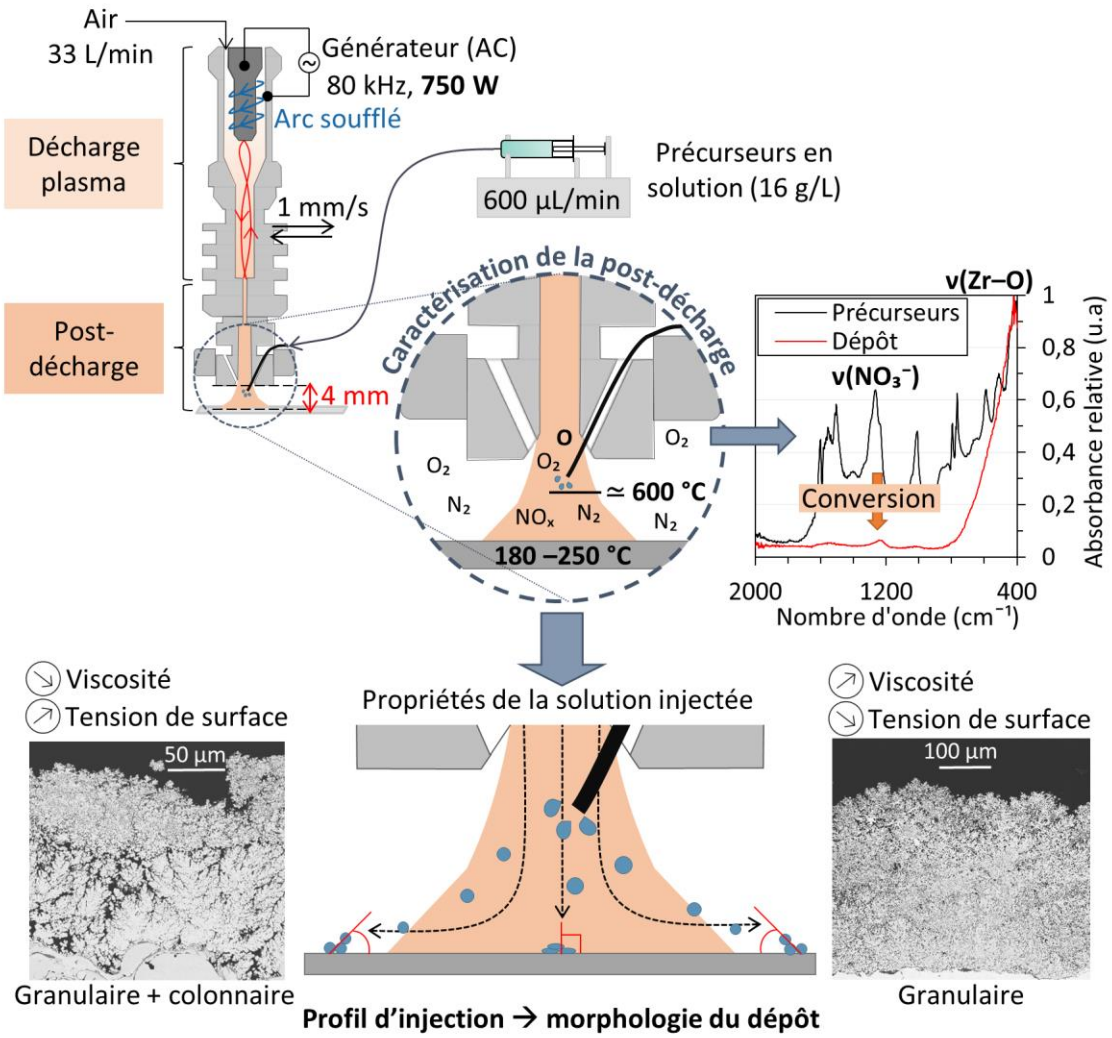


Figure 1 : Schéma récapitulatif des résultats principaux

En conclusion, ces études ont mis en évidence la possibilité de jouer sur le type de morphologie obtenue en fonction de certaines conditions opératoires. Les paramètres liés à l'injection de la solution ont un impact important sur la construction de la couche. Ces découvertes sont encourageantes pour l'avenir de ce procédé. Ce projet de recherche a finalement servi de preuve de concept pour le dépôt de zircone yttriée à basse puissance et à pression atmosphérique.

Limitations de l'étude et pistes d'amélioration

Bien que les résultats obtenus soient prometteurs, l'étude proposée présente encore certaines limites. Les principales difficultés ont porté sur la caractérisation des propriétés de la couche céramique déposée. La porosité est très souvent mesurée par analyse d'image dans la littérature, mais la méthodologie n'est pas toujours très détaillée. Dans le cadre de cette étude, les images ont été traitées manuellement. Des images ont été analysées plusieurs fois pour chaque échantillon, mais les valeurs obtenues dépendent grandement de l'opérateur. De plus, le grossissement et la résolution jouent sur la capacité de détection du logiciel, donc les plus petites porosités ne sont pas forcément prises en compte. Les analyses ont toutes été réalisées par le même opérateur, donc l'erreur est minimisée, mais elle persiste tout de même. Le développement de programmes automatisés par intelligence artificielle est une possibilité (« deep learning ») [260]. Il faudrait également mesurer expérimentalement la porosité par porosimétrie à l'eau. De la même façon, la conductivité thermique des dépôts n'a pas pu être estimée, ce qui est pourtant un paramètre déterminant d'une couche céramique. Malheureusement, la couche déposée doit pour cela recouvrir l'intégralité du substrat, ce qui n'est pas le cas pour la grande majorité des expériences. Les dépôts réalisés dans les conditions actuelles ne sont donc pas adaptés pour ces analyses, et c'est pourquoi des tests sur des pions circulaires ont débuté.

Le dépôt sur des surfaces plus grandes soulève cependant la question de la meilleure stratégie pour construire la couche avec l'épaisseur la plus uniforme possible. La stratégie de substrat en rotation présentée dans le chapitre 4 semble être une approche intéressante. Des études complémentaires doivent être réalisées pour trouver le bon ratio entre la vitesse de déplacement de la torche et de celle du substrat pour éviter la formation d'un dépôt plus épais au centre.

Il aurait été également intéressant de mesurer les forces d'adhésion du dépôt céramique au substrat afin de quantifier les différences entre les dépôts (exprimées en MPa) [261]. La méthode standard décrite par l'American Society for Testing and Materials (ASTM International) est particulièrement utilisée pour caractériser des couches déposées par projection thermique. Des tests de cyclages thermiques, de traction et d'érosion devraient être également réalisés pour évaluer la tenue d'une couche déposée par le procédé dans des conditions proches de celles réelles.

Concernant la torche plasma, les problèmes principaux se sont portés sur l'injection des solutions de précurseurs. Le système peut être encore amélioré en usinant une nouvelle buse d'injection. De par la géométrie de la buse actuelle, l'injecteur est placé avec un angle de 20 ° avec le centre de la post-décharge. Pour s'affranchir des questions de direction de l'injecteur par rapport à celle du déplacement de la torche, il faudrait que l'injecteur soit placé en position axiale strictement.

Perspectives : futur du procédé

Outre les pistes d'amélioration énoncées précédemment, il est possible de suggérer d'autres axes de recherche pour les futurs travaux.

Les recherches menées ont mis en avant l'importance des paramètres liés à l'injection par rapport à l'agencement de la couche. Pour compléter ces résultats, il serait intéressant d'évaluer l'impact (en fonction de la nature du solvant) de la concentration et du débit de solution sur la morphologie produite. Ces paramètres permettraient potentiellement de densifier la couche produite.

Afin de réaliser un dépôt local de zircone yttriée à l'intérieur d'un espace restreint, le procédé doit encore évoluer. La torche employée doit en effet se trouver à l'horizontale par rapport au substrat pour s'adapter aux contraintes stériques. Ce travail a ainsi permis le développement puis l'acquisition d'un nouveau pilote AcXys de dernière génération piloté par ordinateur (présenté en Figure 2 (a)). Un premier prototype de torche présentant un coude à 90 ° replaçant la post-décharge perpendiculaire à la surface à recouvrir est illustré en Figure 2 (b). La torche est pour le moment équipée du même type d'injecteur (tube inox) que précédemment. Les caractéristiques de ce nouveau pilote devront être évaluées pour les comparer à celles de l'ancien et des essais pourront être menés.

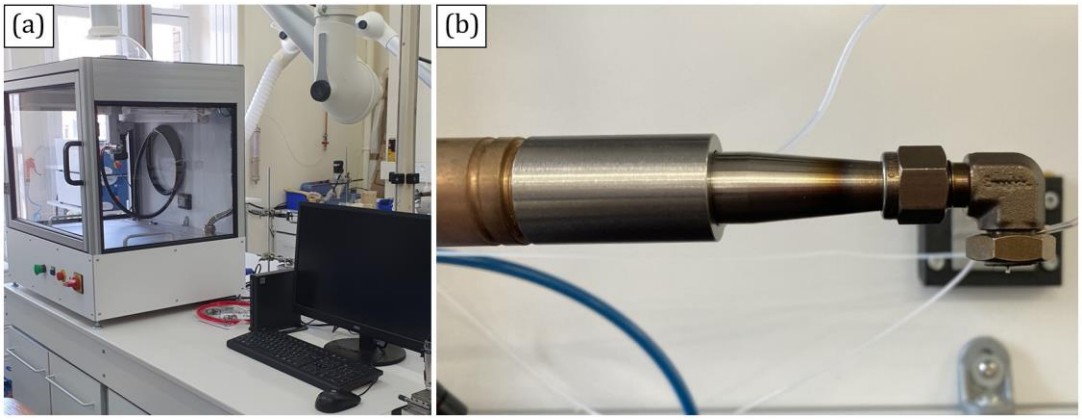


Figure 2 : (a) Photographie du nouveau pilote AcXys et (b) Photographie d'un prototype de buse

Pour finir, outre le dépôt de zircone yttriée, l'usage de ce procédé basse puissance à pression atmosphérique pour le dépôt local d'autres types de dépôts céramiques est envisageable. À titre d'exemple, le dépôt de barrières environnementales (Environmental Barrier Coating, EBC) sur des composites à matrice céramique (CMC) qui sont développés en vue de remplacer les superalliages à base nickel peut être cité. Les dernières générations d'EBC sont composées de silicate d'ytterbium (Yb_2SiO_5 ou $Yb_2Si_2O_7$). Jiang *et al.* ont montré la possibilité de déposer ce type de couche par le procédé SPPS à partir de nitrates d'ytterbium et de tétraéthoxysilane (TEOS) en solution dans l'éthanol [262].

Liste des annexes

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques principales des turboréacteurs les plus communs [41–45] 225
Annexe 2 : Tableau d'avancement 226
Annexe 3 : Détail du calcul du flux de chaleur mis en jeu lors de la transformation 227
Annexe 4 : Diffractogrammes des substrats utilisés avant et après un recuit à 1100 °C d'une heure 228
Annexe 5 : Calcul de l'épaisseur théorique d'un dépôt 229
Annexe 6 : Classification des différents régimes d'atomisation établie par Ohnesorge [254] 230
Annexe 7 : Informations complémentaires sur le traitement des données acquises par ombroscopie 231
Annexe 8 : Étude du profil d'injection de l'éthanol par ombroscopie 232

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques principales des turboréacteurs les plus communs [41–45]

	Modèle du turboréacteur	Fabricant	Modèle de l'avion	Longueur (m)	Diamètre maximum (m)	Masse (kg)	Poussée décollage maximale (kN)	Ratio Poussée/Masse
Aviation civile	**RB211 Trent 800**	Rolls Royce	Boeing-777	4,6	3,05	6078	400	6,7
	RB211 Trent 900	Rolls Royce	Airbus-A380	5,5	3,90	6246	320	5,2
	RB211 Trent 700	Rolls Royce	Airbus-330	5,6	2,74	6160	310	5,1
	RB211 Trent 500	Rolls Royce	Airbus-A340-500/600	4,7	3,37	4990	250	5,1
	PW4152	Pratt&Whitney	Airbus-A310	3,9	2,48	4272	250	6,0
	JT8D	Pratt&Whitney	Boeing 737, Boeing 727, Dassault-Mercure	4,2	1,37	2000	93	4,7
	PW1500G	Pratt&Whitney	Airbus-A320	3,0	2,01	2177	90	4,2
Aviation militaire	**F414**	General Electric	Boeing Super Hornet, Boeing Growler	3,9	0,90	1110	98	9,0
	F404-102/402	General Electric	T-50 Golden Eagle	3,9	0,89	1035	79	7,8
	M88-2	Safran	Dassault-Rafale	3,5	0,70	900	75	8,5
	Atar 09K50	Snecma	Dassault-Mirage F1 et Mirage 50	6,5	1,02	1580	70	4,5

Annexe 2 : Tableau d'avancement

Masses molaires		
ZrO_2	123,22	g/mol
Y_2O_3	225,81	g/mol
$ZrO(NO_3)_2 + 6H_2O$	339,23	g/mol
$Y(NO_3)_3 + 6H_2O$	383,01	g/mol

Composé	Lot	Fournisseur
$ZrO(NO_3)_2$	MKB0700	Sigma-Aldrich
$Y(NO_3)_3$	#MKBQ5224V	Sigma-Aldrich

	Nombre de moles		Ratio		Pesée		Ratio	
$ZrO(NO_3)_2 + 6H_2O$	3,45E-04	mol	92,0	% mol.	**117**	mg	91,1	% mass.
$Y(NO_3)_3 + 6H_2O$	3,00E-05	mol	8,0	% mol.	**11**	mg	**8,9**	**% mass.**
					128	**mg**		

	Nombre de moles		Ratio		Masse théorique		Ratio	
ZrO_2	3,45E-04	mol	92,0	% mol.				
$YO_{1,5}$	3,00E-05	mol	8,0	% mol.				
ZrO_2	3,45E-04	mol	95,8	% mol.	42	mg	92,6	% mass.
Y_2O_3	1,50E-05	mol	4,2	% mol.	3	mg	**7,4**	**% mass.**
					46	**mg**		

Perte de masse	**64%**
Ratio massique oxydes/nitrates	**0,36**

Annexe 3 : Détail du calcul du flux de chaleur mis en jeu lors de la transformation

Propriétés [224]	ZrO_2	Eau	$ZrO[n] \bullet 6H_2O$
Masse molaire M (g/mol)	123,22	18,02	339,23
Densité d (g/L)		1000	
Point de fusion P_m (°C)	2710		
Point d'ébullition P_b (°C)		100	
Capacité calorifique C_p à 25 °C (J/(mol.K)	56,2	75,3	
Enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} (J/mol)		$40,65 \times 10^3$	
Enthalpie de fusion ΔH_{fus} (J/mol)	90×10^3		
Enthalpie de décomposition ΔH_{dec} (J/mol)*			$122,43 \times 10^3$

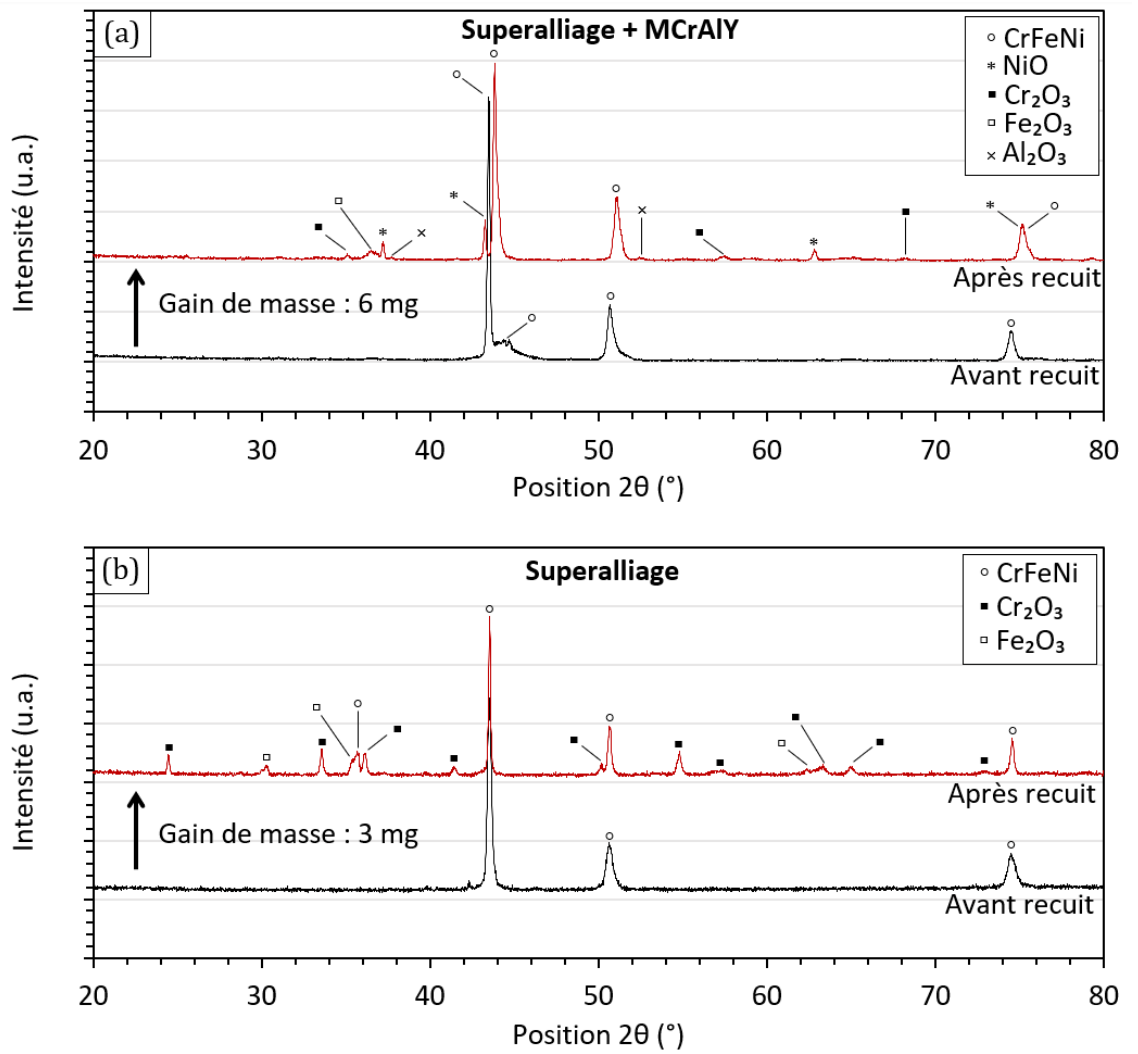
*$\Delta H_{dec} = \Delta H_{f,MnO_2} + 2 \times \Delta H_{f,NO_2} - \Delta H_{f,Mn(NO_3)_2}$ [208]

Réaction de décomposition	$Mn(NO_3)_2$	→	MnO_2	+	$2\ NO_2$ (g)
$\Delta H_{f,25\,°C}$ (kJ/mol)	-576,26		-520,03		33,1

Paramètres	Équation	Valeur
Débit solution Q_v (L/min)		1×10^{-3}
Débit solution Q_m (g/s)	$Q_m = \frac{Q_v}{60} \times d_{eau}$	$1,7 \times 10^{-2}$
Concentration des nitrates en solution C_n (g/L)		16
Quantité de nitrates en solution q_n (g/s)	$q_n = C_n \times \frac{Q_v}{60}$	$2,7 \times 10^{-4}$
Quantité d'oxydes formés en solution q_{ox} (g/s)	$q_{ox} = q_n \times 0,36$	$9,6 \times 10^{-5}$

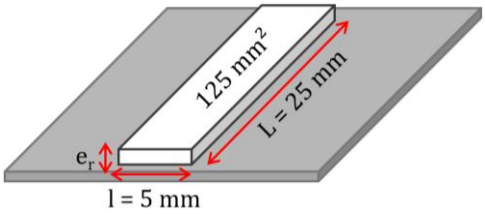
Étapes	Sous-étapes	Équation	Puissance (W)
Évaporation de l'eau	Montée en température 20 → 100 °C (ΔT_1 = 80 K)	$Q_1 = \frac{Q_m}{M_{eau}} \times C_{p,eau} \times \Delta T$	5,6
	Vaporisation	$Q_2 = \frac{Q_m}{M_{eau}} \times \Delta H_{vap}$	38
Transformation des précurseurs	Décomposition thermique	$Q_3 = \frac{q_n}{M_n} \times \Delta H_{dec}$	$9,6 \times 10^{-2}$
Formation des lamelles	Montée en température 20 → 2700 °C (ΔT_2 = 2680 K)	$Q_4 = \frac{q_{ox}}{M_{ox}} \times C_{p,ox} \times \Delta T_2$	$1,2 \times 10^{-1}$
	Fusion	$Q_5 = \frac{q_{ox}}{M_{ox}} \times \Delta H_{fus}$	$7,0 \times 10^{-2}$

Annexe 4 : Diffractogrammes des substrats utilisés avant et après un recuit à 1100 °C d'une heure



Annexe 5 : Calcul de l'épaisseur théorique d'un dépôt

Propriétés du dépôt	
Longueur L (mm)	25
Largeur l (mm)	5
Surface rectangulaire A_r (mm^2)	125
Nitrates restants (% mass.)	10 %



Propriétés des composés	
	Densité × 10^{-6} (g/mm^3)
$ZrO(NO_3)_2 + 6H_2O$	1415 [263]
$Y(NO_3)_2 + 6H_2O$	2682 [264]
ZrO_2	6000 à 100 % [265]
Y_2O_3	4500 à 75 %

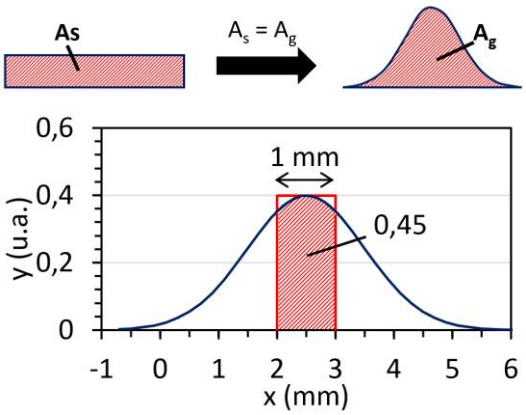
Étude de cas pour une quantité de nitrates donnée		
	Formule	**Valeur**
Volume injecté V_i (mL)		32
Quantité de nitrates injectée m_i (mg)		512
Masse déposée m_f (mg) *	$m_f = 0{,}11 m_i$	56

Répartition des masses et des volumes				
	$ZrO(NO_3)_2 + 6H_2O$	**$Y(NO_3)_2 + 6H_2O$**	**$ZrO_2 + Y_2O_3$**	**Total**
Masse m_f (mg)	5	1	51	**56**
Volume V_f (mm^3)	3,6	0,1	11,3*	**15**

*densité considérée de 75 %

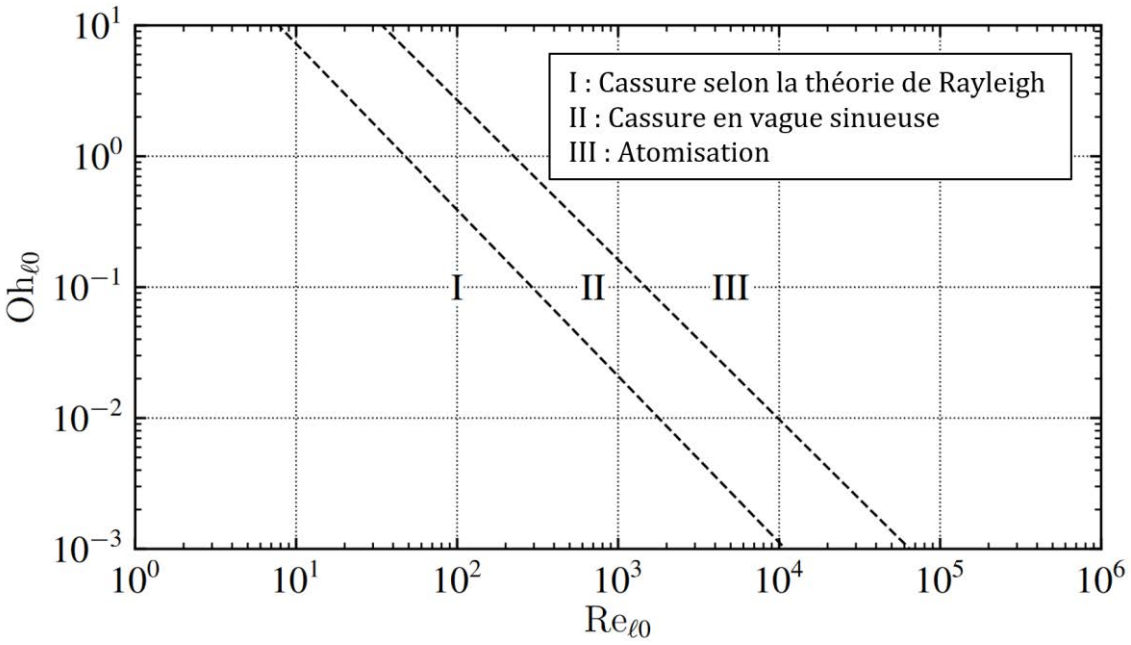
Calcul de l'épaisseur (rectangle)		
	Formule	**Valeur**
Épaisseur dépôt e_r (mm)	$e_r = V_f / A_r$	**0,121**
Aire de la section A_s (mm^2)	$A_s = l \times e_r$	0,603

Équivalence des aires	
A_s (mm^2)	**Aire sous la courbe (loi normale) (u.a.)**
0,603	1
0,271	0,45



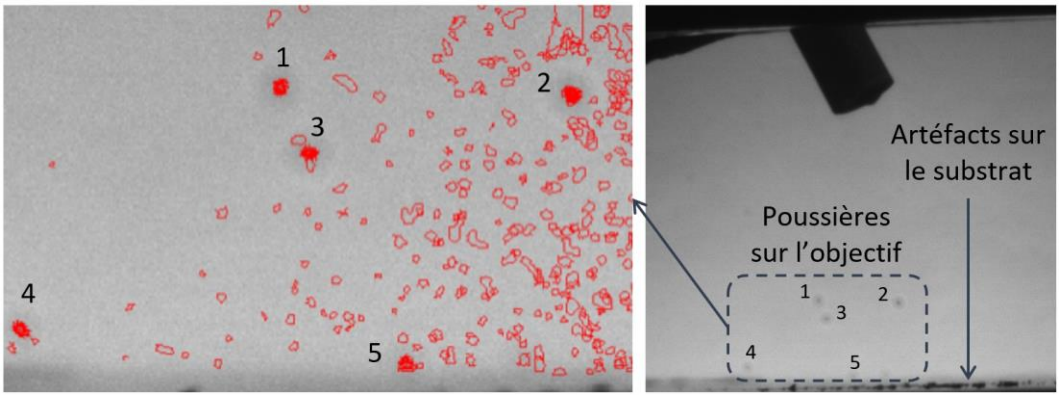
Calcul de l'épaisseur (gaussienne)	
Aire de la section A_g (mm^2)	0,271
Largeur l_g (mm)	1
Épaisseur e_g (mm)	**0,271**

Annexe 6 : Classification des différents régimes d'atomisation établie par Ohnesorge [254]
(figure reproduite par [266])

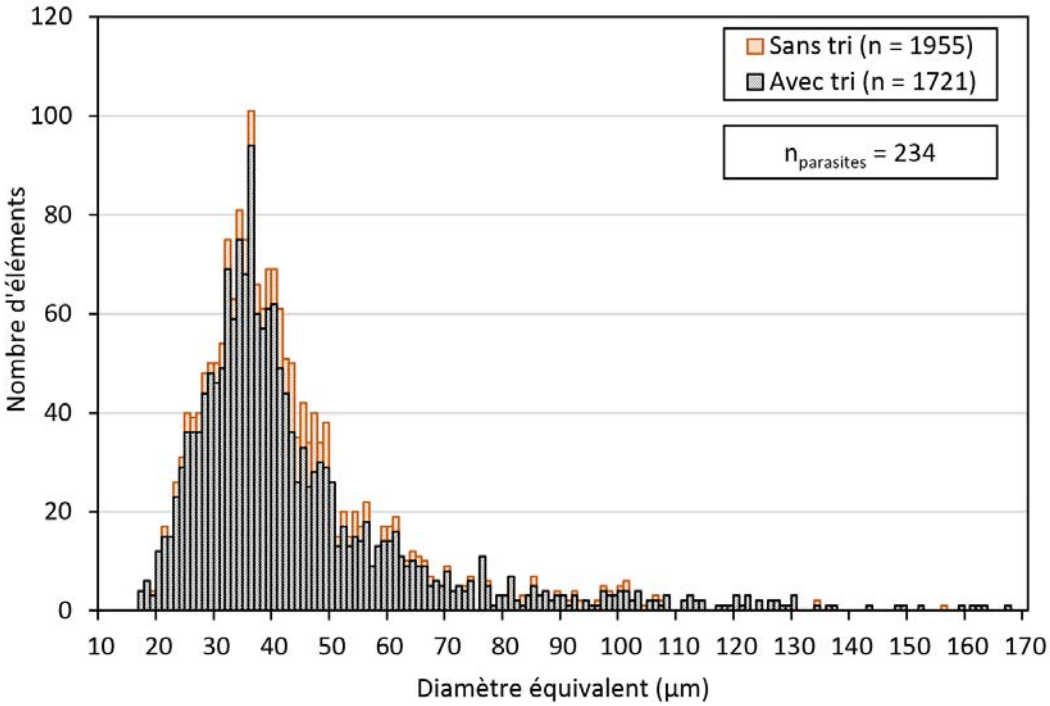


Annexe 7 : Informations complémentaires sur le traitement des données acquises par ombroscopie

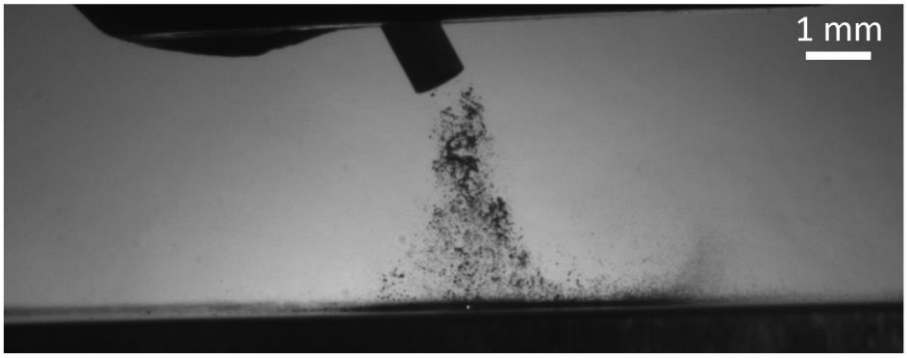
Comme le montre la figure de droite ci-dessous, certaines poussières présentes sur l'objectif sont discernables (numérotées de 1 à 5). Leur détection sur de multiples images conduit à leur superposition sur l'image de résultats, conduisant à des cercles rouge vif sur l'image de gauche. La même forme a de plus été détectée de nombreuses fois, faussant le compte du nombre d'éléments et leur diamètre équivalent correspondant. C'est pourquoi ces particules ont été retirées selon leurs coordonnées. De la même façon, des artéfacts présents à la surface du substrat ont également été enlevés.

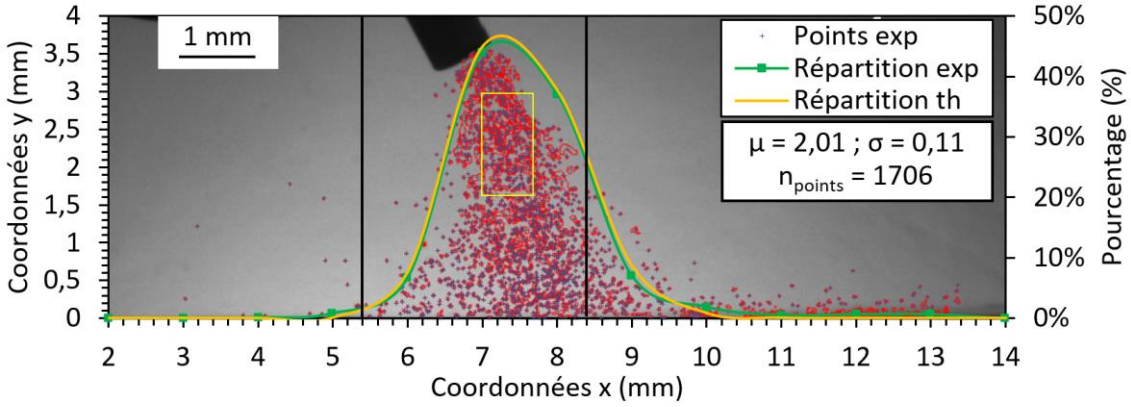


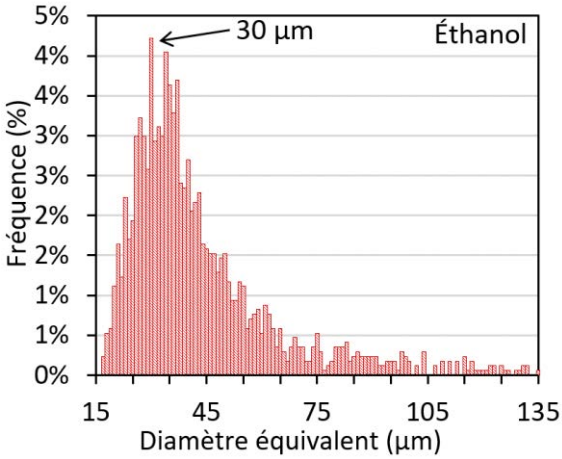
La figure ci-dessous superpose la répartition du nombre d'éléments en fonction des diamètres équivalents. Le retraitement des données a permis de soustraire 234 éléments « parasites ».



Annexe 8 : Étude du profil d'injection de l'éthanol par ombroscopie







Bibliographie

[1] M. Laurent, P.-L. Vuillermoz, Conductivité thermique des solides, (1993) 29.

[2] B. Gleeson, Thermal Barrier Coatings for Aeroengine Applications, Journal of Propulsion and Power. 22 (2006) 375-383. https://doi.org/10.2514/1.20734.

[3] S. Bose, High temperature coatings, Second edition, Butterworth-Heinemann, Kidlington, Oxford, 2018.

[4] D.R. Clarke, C.G. Levi, Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings, Annual Review of Materials Research. 33 (2003) 383-417. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718.

[5] S. Bose, Chapter 7 - Thermal Barrier Coatings (TBCs), in: S. Bose (Éd.), High Temperature Coatings (Second Edition), Butterworth-Heinemann, 2018: p. 199-299. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804622-7.00007-3.

[6] J.D. Osorio, J. Giraldo, J.C. Hernández, A. Toro, J.P. Hernández-Ortiz, Diffusion–reaction of aluminum and oxygen in thermally grown Al2O3 oxide layers, Heat Mass Transfer. 50 (2014) 483-492. https://doi.org/10.1007/s00231-013-1249-1.

[7] M. Prakasam, S. Valsan, Y. Lu, F. Balima, W. Lu, R. Piticescu, A. Largeteau, Nanostructured Pure and Doped Zirconia: Synthesis and Sintering for SOFC and Optical Applications, Sintering Technology - Method and Application. (2018). https://doi.org/10.5772/intechopen.81323.

[8] A.S. Hutama, L.A. Marlina, C.-P. Chou, S. Irle, T.S. Hofer, Development of Density-Functional Tight-Binding Parameters for the Molecular Dynamics Simulation of Zirconia, Yttria, and Yttria-Stabilized Zirconia, ACS Omega. 6 (2021) 20530-20548. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02411.

[9] K.H. Stern, éd., Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, Springer Netherlands, 1996. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1501-5.

[10] N.P. Padture, Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, Science. 296 (2002) 280-284. https://doi.org/10.1126/science.1068609.

[11] Kinoshita, H. , Ruramoto, K. , Uno, M. , Yamanaka, Phase Stability and Mechanical Property of Yttria-Stabilized Zirconia Form for Partitioned TRU Wastes, NUCEF: safety research and development of base technology on nuclear fuel cycle. 1999 (1999) 307-326.

[12] University of Cambridge, DoITPoMS - TLP Library Fuel Cells - • Electrolyte, (s. d.). https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php (consulté le 6 avril 2020).

[13] K. Mondal, I.I.I. Luis Nuñez, C.M. Downey, I.J. van Rooyen, Thermal Barrier Coatings Overview: Design, Manufacturing, and Applications in High-Temperature Industries, Industrial & Engineering Chemistry Research. (2021). https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00788.

[14] T. Dharini, P. Kuppusami, P. Panda, R. Ramaseshan, A.M.K. Kirubaharan, Nanomechanical behaviour of Ni – YSZ nanocomposite coatings on superalloy 690 as diffusion barrier coatings for nuclear applications, Ceramics International. 46 (2020) 24183-24193. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.198.

[15] P. Sengupta, D. Rogalla, H.W. Becker, G.K. Dey, S. Chakraborty, Development of graded Ni–YSZ composite coating on Alloy 690 by Pulsed Laser Deposition technique to reduce hazardous metallic nuclear waste inventory, Journal of Hazardous Materials. 192 (2011) 208-221. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.006.

[16] W. Schmid, S. Dirndorfer, H. Juranowitsch, M. Kress, W. Petry, Adhesion strength of sputter deposited diffusion barrier layer coatings for the use in U–Mo nuclear fuels, Nuclear Engineering and Design. 276 (2014) 115-123. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.05.025.

[17] X. He, B. Meng, Y. Sun, B. Liu, M. Li, Electron beam physical vapor deposition of YSZ electrolyte coatings for SOFCs, Applied Surface Science. 254 (2008) 7159-7164. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.271.

[18] P. He, H. Sun, Y. Gui, F. Lapostolle, H. Liao, C. Coddet, Microstructure and properties of nanostructured YSZ coating prepared by suspension plasma spraying at low pressure, Surface and Coatings Technology. 261 (2015) 318-326. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.010.

[19] R. Vaßen, H. Kaßner, A. Stuke, F. Hauler, D. Hathiramani, D. Stöver, Advanced thermal spray technologies for applications in energy systems, Surface and Coatings Technology. 202 (2008) 4432-4437. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.022.

[20] G. Sivakumar, S. Senthil Kumar, Investigation on effect of Yttria Stabilized Zirconia coated piston crown on performance and emission characteristics of a diesel engine, Alexandria Engineering Journal. 53 (2014) 787-794. https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.08.003.

[21] S. Caputo, F. Millo, G. Boccardo, A. Piano, G. Cifali, F.C. Pesce, Numerical and experimental investigation of a piston thermal barrier coating for an automotive diesel engine application, Applied Thermal Engineering. 162 (2019) 114233. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114233.

[22] N. Uchida, H. Osada, A New Piston Insulation Concept for Heavy-Duty Diesel Engines to Reduce Heat Loss from the Wall, SAE Int. J. Engines. 10 (2017) 2565-2574. https://doi.org/10.4271/2017-24-0161.

[23] M. Arai, H. Ochiai, T. Suidzu, A novel low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coating controlled by large pores, Surface and Coatings Technology. 285 (2016) 120-127. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.022.

[24] W.A. Nelson, R.M. Orenstein, TBC experience in land- based gas turbines, J Therm Spray Tech. 6 (1997) 176-180. https://doi.org/10.1007/s11666-997-0009-5.

[25] R.A. Miller, History of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engines, (2009) 29.

[26] D. Zhu, R.A. Miller, Thermal-Barrier Coatings for Advanced Gas-Turbine Engines, MRS Bull. 25 (2000) 43-47. https://doi.org/10.1557/mrs2000.123.

[27] P.G.A. Cizmas, Aerothermodynamics & jet propulsion, Cambridge University Press, New York, 2021.

[28] A.H. Lefebvre, D.R. Ballal, D.R. Ballal, Gas Turbine Combustion : Alternative Fuels and Emissions, Third Edition, CRC Press, 2010. https://doi.org/10.1201/9781420086058.

[29] C. Soares, Chapter 1 - Gas Turbines: An Introduction and Applications, in: C. Soares (Éd.), Gas Turbines (Second Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, 2015: p. 1-40. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410461-7.00001-8.

[30] Emoscopes, English: Schematic diagram of the operation of a axial flow turbojet engine. Drawn using XaraXtreme by Emoscopes 04:25, 14 December 2005 (UTC), s. d. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Turbojet_operation-_axial_flow.png (consulté le 21 septembre 2022).

[31] R.C. Reed, The superalloys: fundamentals and applications, Digital printed version, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2008.

[32] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, MRS Bulletin. 37 (2012) 891-898. https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232.

[33] Nickel - Element information, properties and uses | Periodic Table, (s. d.). https://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel (consulté le 12 mars 2022).

[34] G.R. Thellaputta, P.S. Chandra, C.S.P. Rao, Machinability of Nickel Based Superalloys: A Review, Materials Today: Proceedings. 4 (2017) 3712-3721. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.266.

[35] D.K. Ganji, G. Rajyalakshmi, Influence of Alloying Compositions on the Properties of Nickel-Based Superalloys: A Review, in: H. Kumar, P.K. Jain (Éd.), Recent Advances in Mechanical Engineering, Springer, Singapore, 2020: p. 537-555. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7_44.

[36] N. Eliaz, G. Shemesh, R.M. Latanision, Hot corrosion in gas turbine components, Engineering Failure Analysis. 9 (2000) 31-43.

[37] D. Chellaganesh, M.A. Khan, J.T.W. Jappes, S. Sathiyanarayanan, Cyclic Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Nickel–Iron-Based Superalloy, High Temperature Materials and Processes. 37 (2018) 173-180. https://doi.org/10.1515/htmp-2016-0130.

[38] K.M. Kraemer, C. Baumann, F. Mueller, M. Oechsner, On the corrosive behaviour of nickel-based superalloys for turbine engines: oxide growth and internal microstructural degradation, in: 2015: p. 5.

[39] T.M. Pollock, S. Tin, Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties, Journal of Propulsion and Power. (2012). https://doi.org/10.2514/1.18239.

[40] Photo « a aircraft jet engine detail » - ID:5599658 (image libre de droit), Stocklib. (s. d.). https://www.stocklib.fr/media-5599658/a-aircraft-jet-engine-detail-in-the-exposition.html?keyword=r%C3%A9acteur%20avion (consulté le 27 avril 2022).

[41] Type Certificate Data Sheets (TCDS), EASA. (s. d.). https://www.easa.europa.eu/document-library/type-certificates (consulté le 12 mars 2022).

[42] Turboréacteur SNECMA ATAR 09K50, (s. d.). https://www.caea.info/fr/la-collection/le-materiel/44-collection/moteurs/194-turboreacteur-snecma-atar-09k50 (consulté le 12 mars 2022).

[43] The F414 Engine | GE Aviation, (s. d.). https://www.geaviation.com/military/engines/f414-engine (consulté le 12 mars 2022).

[44] The F404 Engine | GE Aviation, (s. d.). https://www.geaviation.com/military/engines/f404-engine (consulté le 12 mars 2022).

[45] Pratt & Whitney JT8D Engine, (s. d.). https://prattwhitney.com/products-and-services/products/commercial-engines/jt8d (consulté le 12 mars 2022).

[46] M. Guven Gok, G. Goller, State of the Art of Gadolinium Zirconate Based Thermal Barrier Coatings: Design, Processing and Characterization, in: L. Nánai, A. Samantara, L. Fábián, S. Ratha (Éd.), Methods for Film Synthesis and Coating Procedures, IntechOpen, 2020. https://doi.org/10.5772/intechopen.85451.

[47] U. authorUnknown author or not provided, CERAMIC COATED TURBINE BLADE, 1973. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CERAMIC_COATED_TURBINE_BLADE_-_NARA_-_17448648.jpg (consulté le 21 septembre 2022).

[48] M.S.A. Karunaratne, S. Kyaw, A. Jones, R. Morrell, R.C. Thomson, Modelling the coefficient of thermal expansion in Ni-based superalloys and bond coatings, J Mater Sci. 51 (2016) 4213-4226. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9554-3.

[49] Z. Hongsong, S. Lei, Z. Yongde, L. Gang, L. Zhenjun, Thermal Conductivities and Thermal Expansion Coefficients of (Sm0.5Gd0.5)2(Ce1−x Zr x)2O7 Ceramics, J. of Materi Eng and Perform. 24 (2015) 3394-3399. https://doi.org/10.1007/s11665-015-1621-z.

[50] D. Naumenko, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Failure mechanisms of thermal barrier coatings on MCrAlY-type bondcoats associated with the formation of the thermally grown oxide, J Mater Sci. 44 (2009) 1687-1703. https://doi.org/10.1007/s10853-009-3284-3.

[51] Z.-C. Hu, B. Liu, L. Wang, Y.-H. Cui, Y.-W. Wang, Y.-D. Ma, W.-W. Sun, Y. Yang, Research Progress of Failure Mechanism of Thermal Barrier Coatings at High Temperature via Finite Element Method, Coatings. 10 (2020) 732. https://doi.org/10.3390/coatings10080732.

[52] G. Mehboob, M.-J. Liu, T. Xu, S. Hussain, G. Mehboob, A. Tahir, A review on failure mechanism of thermal barrier coatings and strategies to extend their lifetime, Ceramics International. 46 (2020) 8497-8521. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.200.

[53] F. Xie, D. Li, W. Zhang, Long-Term Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings in Heavy-Duty Gas Turbines, Coatings. 10 (2020) 1022. https://doi.org/10.3390/coatings10111022.

[54] E.A.G. Shillington, D.R. Clarke, Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminum depletion in the bond-coat, Acta Materialia. 47 (1999) 1297-1305. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00407-8.

[55] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration, Materials Science and Engineering: A. 490 (2008) 26-35. https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.006.

[56] E.J. Gildersleeve, S. Sampath, Dynamic interactions of ingested molten silicate particles with air plasma sprayed thermal barrier coatings, J. Mater. Res. 35 (2020) 2321-2334. https://doi.org/10.1557/jmr.2020.196.

[57] D.E. Mack, T. Wobst, M.O.D. Jarligo, D. Sebold, R. Vaßen, Lifetime and failure modes of plasma sprayed thermal barrier coatings in thermal gradient rig tests with simultaneous CMAS injection, Surface and Coatings Technology. 324 (2017) 36-47. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.071.

[58] R. Naraparaju, M. Hüttermann, U. Schulz, P. Mechnich, Tailoring the EB-PVD columnar microstructure to mitigate the infiltration of CMAS in 7YSZ thermal barrier coatings, Journal of the European Ceramic Society. 37 (2017) 261-270. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.027.

[59] M.H. Vidal-Setif, N. Chellah, C. Rio, C. Sanchez, O. Lavigne, Calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: Characterization of CMAS damage on ex-service high pressure blade TBCs, Surface and Coatings Technology. 208 (2012) 39-45. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.074.

[60] J. Wu, H. Guo, Y. Gao, S. Gong, Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits, Journal of the European Ceramic Society. 31 (2011) 1881-1888. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.006.

[61] H. Jamali, R. Mozafarinia, R. Shoja-Razavi, R. Ahmadi-Pidani, Comparison of hot corrosion behaviors of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings exposure to molten vanadium pentoxide and sodium sulfate, Journal of the European Ceramic Society. 34 (2014) 485-492. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.006.

[62] S.Y. Park, J.H. Kim, M.C. Kim, H.S. Song, C.G. Park, Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion, Surface and Coatings Technology. 190 (2005) 357-365. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.065.

[63] M. Ohara, Repairing Method for Thermal Shield Coating, JP2004190602A, 2004.

[64] R. Darolia, C.-P. Lee, J.D. Rigney, Procédé de réparation d'une aube de turbine à haute pression, EP1531232A2, 2005.

[65] R.W. Heidorn, D. a Kastrup, E.Z. Lanman, B. a Nagaraj, D. a Schorr, T.J. Tomlinson, C.D. Young, Méthode pour l'application et réparation de revêtements barrières thermiques, EP1473378A1, 2004.

[66] J.A. Conner, B.A. Nagaraj, J.D. Rigney, D.J. Wortman, Rénovation d' un revêtement d'isolation thermique, EP1013796A1, 2000.

[67] M. Anguelo, G. Angulo, Stripper assembly for combustion chambers of turbine or jet engines, US5018320A, 1991. https://patents.google.com/patent/US5018320/en (consulté le 14 avril 2020).

[68] J.M. Sohr, M.L. Thorpe, Stripping of Thermal Spray Coatings with Ultra High Pressure Water Jet, SAE Transactions. 101 (1992) 51-59.

[69] B.M. Warnes, J.E. Schilbe, Molten metal hydroxide removal of thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology. 146-147 (2001) 147-151. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01370-6.

[70] P.J. Singh, J. Munoz, W.L. Chen, W.R. Kratochvil, Ultra-High Pressure Waterjet Removal of Thermal Spray Coatings, in: A. Lichtarowicz (Éd.), Jet Cutting Technology, Springer Netherlands, Dordrecht, 1992: p. 461-480. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2678-6_32.

[71] J.D. Reeves, M.K. Whiteaker, P.C. Fry, Process for removing a thermal barrier coating, US5614054A, 1997. https://patents.google.com/patent/US5614054A/en?oq=US+Patent++5%2c614%2c054 (consulté le 14 avril 2020).

[72] C.C. McComas, Gaseous removal of ceramic coatings, US4889589A, 1989. https://patents.google.com/patent/US4889589/en (consulté le 14 avril 2020).

[73] A. Scrivani, G. Rizzi, U. Bardi, Chemical Stripping Methods for the Removal of NiCrAlY Thermal Spray Coatings, Kovove Mater. (2005) 6.

[74] D. Sangeeta, Thermal barrier coating removal on flat and contoured surfaces, US5643474A, 1997. https://patents.google.com/patent/US5643474A/en?oq=D.+Sangeeta%2c+US+Patent+5%2c643%2c474+(1997). (consulté le 14 avril 2020).

[75] H.K. Sezer, A.J. Pinkerton, L. Li, P. Byrd, An investigation into delamination mechanisms in inclined laser drilling of thermal barrier coated aerospace superalloys, Journal of Laser Applications. 17 (2005) 225-234. https://doi.org/10.2351/1.2080527.

[76] S. Marimuthu, A.M. Kamara, H.K. Sezer, L. Li, G.K.L. Ng, Numerical investigation on laser stripping of thermal barrier coating, Computational Materials Science. 88 (2014) 131-138. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.022.

[77] C. Guinard, V. Guipont, H. Proudhon, M. Jeandin, J. Girardot, M. Schneider, L. Berthe, A. Martin, Study of Delamination Induced by Laser-Drilling of Thermally-Sprayed TBC Interfaces, in: Houston (USA), 2012: p. 7.

[78] C. Kilburn, Method and apparatus for removing a thermal barrier coating from a power generation component, US20050224474A1, 2005. https://patents.google.com/patent/US20050224474A1/en (consulté le 12 mai 2022).

[79] D.A. Helmick, D.L. Burin, Method and system for removing thermal barrier coating, US20100224602A1, 2010. https://patents.google.com/patent/US20100224602/en (consulté le 12 mai 2022).

[80] D.A. Helmick, D.L. Burin, Thermal barrier coating removal via shockwave stresses, US20100326971A1, 2010. https://patents.google.com/patent/US20100326971A1/en (consulté le 16 avril 2020).

[81] A. Fridman, éd., 1 - Introduction to Theoretical and Applied Plasma Chemistry, in: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 2008: p. 1-11. https://doi.org/10.1017/CBO9780511546075.003.

[82] A. Ricard, Plasmas réactifs, sfv, 1995.

[83] F. Massines, S. Mottin, Plasmas froids. Génération, caractérisation et technologies, MRCT-CNRS, 2004.

[84] M.S. Naidu, V. Kamaraju, High Voltage Engineering, Tata McGraw-Hill Education, 2004.

[85] J.A. Schnitzer, Gas discharge, 2010. https://www.flickr.com/photos/xjs-khaos/4444189404/ (consulté le 13 septembre 2022).

[86] FERTE Jean-Pierre, Assemblage métallurgique dans la construction des turboréacteurs, Techniques de l'ingénieur Moteurs et matériaux pour structures aéronautiques. base documentaire : TIB632DUO (2006). https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/ingenierie-des-transports-th14/moteurs-et-materiaux-pour-structures-aeronautiques-42632210/assemblage-metallurgique-dans-la-construction-des-turboreacteurs-bm7778/.

[87] V.A. Nemchinsky, W.S. Severance, What we know and what we do not know about plasma arc cutting, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) R423-R438. https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/22/R01.

[88] K.C. Sabat, P. Rajput, R.K. Paramguru, B. Bhoi, B.K. Mishra, Reduction of Oxide Minerals by Hydrogen Plasma: An Overview, Plasma Chem Plasma Process. 34 (2014) 1-23. https://doi.org/10.1007/s11090-013-9484-2.

[89] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 61 (2006) 2-30. https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003.

[90] C. Riccardi, R. Barni, Chemical Kinetics in Air Plasmas at Atmospheric Pressure, in: V. Patel (Éd.), Chemical Kinetics, InTech, 2012. https://doi.org/10.5772/38396.

[91] R. Brandenburg, Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments, Plasma Sources Sci. Technol. 26 (2017) 053001. https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa6426.

[92] H. Zhao, F. Yu, T.D. Bennett, H.N.G. Wadley, Morphology and thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia coatings, Acta Materialia. 54 (2006) 5195-5207. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.028.

[93] Arunrammohan, EBPVD schematic, 2006. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Edited_EBPVD.jpg (consulté le 21 septembre 2022).

[94] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review, J Therm Spray Tech. 17 (2008) 199-213. https://doi.org/10.1007/s11666-007-9148-y.

[95] H.-J. Rätzer-Scheibe, U. Schulz, T. Krell, The effect of coating thickness on the thermal conductivity of EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology. 200 (2006) 5636-5644. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.109.

[96] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs., (2002). https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01651-6.

[97] A.A. Kulkarni, H. Herman, J. Almer, U. Lienert, D. Haeffner, J. Ilavsky, S. Fang, P. Lawton, Depth-Resolved Porosity Investigation of EB-PVD Thermal Barrier Coatings Using High-Energy X-rays, Journal of the American Ceramic Society. 87 (2004) 268-274. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00268.x.

[98] D. Zhang, 1 - Thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition (EB–PVD), in: H. Xu, H. Guo (Éd.), Thermal Barrier Coatings, Woodhead Publishing, 2011: p. 3-24. https://doi.org/10.1533/9780857090829.1.3.

[99] Oerlikon Metco Group, Atmospheric Plasma Spray Solutions, (2022).

[100] G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia coatings with specific porosity, Surface and Coatings Technology. 204 (2009) 172-179. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.017.

[101] M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, O. Guillon, R. Vaßen, Systematic Investigation on the Influence of Spray Parameters on the Mechanical Properties of Atmospheric Plasma-Sprayed YSZ Coatings, J Therm Spray Tech. 27 (2018) 566-580. https://doi.org/10.1007/s11666-018-0697-z.

[102] X. Zhao, M. Zhao, X. Ren, Y. Zheng, Y. Xing, J. Yang, M. Wang, C. Wan, W. Pan, Thermal conductivity prediction in air plasma sprayed thermal barrier coatings containing multifarious defects, Journal of the American Ceramic Society. 104 (2021) 4788-4802. https://doi.org/10.1111/jace.17848.

[103] F. Chang, K. Zhou, X. Tong, L. Xu, X. Zhang, M. Liu, Microstructure and thermal shock resistance of the peg-nail structured TBCs treated by selective laser modification, Applied Surface Science. 317 (2014) 598-606. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.084.

[104] S. Tao, J. Yang, M. Zhai, F. Shao, X. Zhong, H. Zhao, Y. Zhuang, J. Ni, W. Li, S. Tao, Thermal Stability of YSZ Thick Thermal Barrier Coatings Deposited by Suspension and Atmospheric Plasma Spraying, Crystals. 10 (2020) 984. https://doi.org/10.3390/cryst10110984.

[105] M. Karger, R. Vaßen, D. Stöver, Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior, Surface and Coatings Technology. 206 (2011) 16-23. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.032.

[106] W. Tillmann, O. Khalil, I. Baumann, Influence of Direct Splat-Affecting Parameters on the Splat-Type Distribution, Porosity, and Density of Segmentation Cracks in Plasma-Sprayed YSZ Coatings, J Therm Spray Tech. 30 (2021) 1015-1027. https://doi.org/10.1007/s11666-021-01180-4.

[107] H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stoever, Application of Suspension Plasma Spraying (SPS) for Manufacture of Ceramic Coatings, J Therm Spray Tech. 17 (2008) 115-123. https://doi.org/10.1007/s11666-007-9144-2.

[108] A.N. Lombardi, L.C. Casteletti, G.E. Totten, Thermal Spray Technologies: An Overview, in: Q.J. Wang, Y.-W. Chung (Éd.), Encyclopedia of Tribology, Springer US, Boston, MA, 2013: p. 3607-3617. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_684.

[109] P. Planques, V. Vidal, P. Lours, V. Proton, F. Crabos, J. Huez, B. Viguier, Mechanical and Thermo-physical Properties of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: A Literature Survey, Oxid Met. 88 (2017) 133-143. https://doi.org/10.1007/s11085-016-9693-1.

[110] D. Chen, M. Gell, E.H. Jordan, E. Cao, X. Ma, Thermal Stability of Air Plasma Spray and Solution Precursor Plasma Spray Thermal Barrier Coatings, J American Ceramic Society. 90 (2007) 3160-3166. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01864.x.

[111] T.A. Taylor, Thermal barrier coating for substrates and process for producing it, US5073433A, 1991. https://patents.google.com/patent/US5073433A/en (consulté le 25 mars 2020).

[112] Oerlikon Group, External Atmospheric plasma, Oerlikon Metco, (s. d.). https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/thermal-spray-equipment/thermal-spray-components/spray-guns/plasma/ (consulté le 19 mars 2022).

[113] M.T. Ucasz, Thermal Barrier Coating Repair, 20160281204, 2016. http://www.freepatentsonline.com/y2016/0281204.html (consulté le 17 mars 2020).

[114] P. Sokołowski, S. Kozerski, L. Pawłowski, A. Ambroziak, The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings, Surface and Coatings Technology. 260 (2014) 97-106. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.078.

[115] X. Chen, S. Kuroda, T. Ohnuki, H. Araki, M. Watanabe, Y. Sakka, Effects of Processing Parameters on the Deposition of Yttria Partially Stabilized Zirconia Coating During Suspension Plasma Spray, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 3546-3555. https://doi.org/10.1111/jace.14393.

[116] F. Girard, E. Meillot, S. Vincent, L. Bianchi, J.P. Caltagirone, Mechanisms of heat transfer between a droplet and a plasma jet in Suspension Plasma Spraying, J. Phys.: Conf. Ser. 550 (2014) 012022. https://doi.org/10.1088/1742-6596/550/1/012022.

[117] R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying, Surface and Coatings Technology. 202 (2008) 4337-4342. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.006.

[118] L. Łatka, A. Cattini, L. Pawłowski, S. Valette, B. Pateyron, J.-P. Lecompte, R. Kumar, A. Denoirjean, Thermal diffusivity and conductivity of yttria stabilized zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying, Surface and Coatings Technology. 208 (2020) 87-91.

[119] K. VanEvery, M.J.M. Krane, R.W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, Column Formation in Suspension Plasma-Sprayed Coatings and Resultant Thermal Properties, J Therm Spray Tech. 20 (2011) 817-828. https://doi.org/10.1007/s11666-011-9632-2.

[120] J. Oberste-Berghaus, S. Bouaricha, J.-G. Legoux, C. Moreau, Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nano-ceramics, in: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, C. Berndt and E. Lugsheider, Ed., ASM International, May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), 2005.

[121] Praxair Surface Technologies, TAFA Plasma Spray, (s. d.). https://www.praxairsurfacetechnologies.com/en/materials-and-equipment/coating-equipment/thermal-spray-coating-systems/plasma-spray (consulté le 15 septembre 2022).

[122] A. Ganvir, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Characterization of Microstructure and Thermal Properties of YSZ Coatings Obtained by Axial Suspension Plasma Spraying (ASPS), J Therm Spray Tech. 24 (2015) 1195-1204. https://doi.org/10.1007/s11666-015-0263-x.

[123] A. Ganvir, S. Joshi, N. Markocsan, R. Vassen, Tailoring columnar microstructure of axial suspension plasma sprayed TBCs for superior thermal shock performance, Materials & Design. 144 (2018) 192-208. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.011.

[124] A. Ganvir, R.F. Calinas, N. Markocsan, N. Curry, S. Joshi, Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings, Journal of the European Ceramic Society. 39 (2019) 470-481. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.023.

[125] Northwest Mettech Corp. - Axial III Plasma Spray System, 2014. https://www.youtube.com/watch?v=ukX7chWm1Nk (consulté le 26 juin 2020).

[126] L. Xie, X. Ma, A. Ozturk, E.H. Jordan, N.P. Padture, B.M. Cetegen, D.T. Xiao, M. Gell, Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray patterns, Surface and Coatings Technology. 183 (2004) 51-61. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.071.

[127] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, The Solution Precursor Plasma Spray Coatings: Influence of Solvent Type, Plasma Chem Plasma Process. 30 (2010) 111-119. https://doi.org/10.1007/s11090-009-9200-4.

[128] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process, Surface and Coatings Technology. 202 (2008) 2132-2138.

[129] W.W. Wendlandt, The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates, Analytica Chimica Acta. 15 (1956) 435-439. https://doi.org/10.1016/0003-2670(56)80082-2.

[130] P.F. Campbell, M.H. Ortner, C.J. Anderson, Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis of Fission Product Oxides and Nitrates to 1500° C., Anal. Chem. 33 (1961) 58-61. https://doi.org/10.1021/ac60169a016.

[131] P. Melnikov, V.A. Nascimento, L.Z.Z. Consolo, A.F. Silva, Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, Y(NO3)3·6H2O and modeling of intermediate oxynitrates, J Therm Anal Calorim. 111 (2013) 115-119. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2236-3.

[132] M. Nakano, T. Fujiwara, N. Koga, Thermal Decomposition of Silver Acetate: Physico-Geometrical Kinetic Features and Formation of Silver Nanoparticles, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 8841-8854. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02377.

[133] T. Wanjun, C. Donghua, Mechanism of thermal decomposition of cobalt acetate tetrahydrate, Chemical Papers. 61 (2007). https://doi.org/10.2478/s11696-007-0042-3.

[134] S. Govindarajan, R.O. Dusane, S.V. Joshi, In situ Particle Generation and Splat Formation During Solution Precursor Plasma Spraying of Yttria-Stabilized Zirconia Coatings, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 4191-4199. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04773.x.

[135] M. Gell, E.H. Jordan, M. Teicholz, B.M. Cetegen, N.P. Padture, L. Xie, D. Chen, X. Ma, J. Roth, Thermal Barrier Coatings Made by the Solution Precursor Plasma Spray Process, J Therm Spray Tech. 17 (2008) 124-135. https://doi.org/10.1007/s11666-007-9141-5.

[136] L. Xie, X. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, Danny.T. Xiao, M. Gell, Identification of coating deposition mechanisms in the solution-precursor plasma-spray process using model spray experiments, Materials Science and Engineering: A. 362 (2003) 204-212. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00617-8.

[137] M. Gell, L. Xie, X. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process, Surface and Coatings Technology. 177-178 (2004) 97-102. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.06.023.

[138] M. Yaghtin, A. Yaghtin, P. Najafisayar, Z. Tang, T. Troczynski, Deposition of Columnar-Morphology Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coatings by Solution Precursor Plasma Spraying, J Therm Spray Tech. (2021). https://doi.org/10.1007/s11666-021-01258-z.

[139] Oerlikon Group, Metco 9MB Plasma Spray Gun, (s. d.). https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/thermal-spray-equipment/thermal-spray-components/spray-guns/plasma/external-atmospheric-plasma/9mb/ (consulté le 13 septembre 2022).

[140] D. Tejero-Martin, M. Rezvani Rad, A. McDonald, T. Hussain, Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings, J Therm Spray Tech. 28 (2019) 598-644. https://doi.org/10.1007/s11666-019-00857-1.

[141] S. Kuroda, M. Watanabe, K. Kim, H. Katanoda, Current Status and Future Prospects of Warm Spray Technology, J Therm Spray Tech. 20 (2011) 653-676. https://doi.org/10.1007/s11666-011-9648-7.

[142] I. Baumann, W. Tillmann, C. Schaak, K. Schmidt, L. Hagen, J. Zajaczkowski, G. Schmidtmann, G. Matthäus, W. Luo, Internal Diameter Coating by Warm Spraying of Fine WC-12Co Powders (− 10 + 2 µm) with Very Short Spray Distances up to 10 mm, J Therm Spray Tech. 30 (2021) 1344-1364. https://doi.org/10.1007/s11666-021-01195-x.

[143] T.A. Dobbins, R. Knight, M.J. Mayo, HVOF Thermal Spray Deposited Y2O3-Stabilized ZrO2 Coatings for Thermal Barrier Applications, Journal of Thermal Spray Technology. 12 (2003) 214-225. https://doi.org/10.1361/105996303770348320.

[144] W. Tillmann, C. Schaak, L. Hagen, G. Mauer, G. Matthäus, Internal Diameter Coating Processes for Bond Coat (HVOF) and Thermal Barrier Coating (APS) Systems, J Therm Spray Tech. 28 (2019) 233-241. https://doi.org/10.1007/s11666-018-0781-4.

[145] T. Goto, Chemical Vapor Deposition of YSZ Films for Thermal Barrier Coating, Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement. 112 (2004) S868-S872. https://doi.org/10.14852/jcersjsuppl.112.0.S868.0.

[146] T. Kimura, T. Goto, Rapid Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Films by Laser Chemical Vapor Deposition, Materials Transactions. 44 (2003) 421-424. https://doi.org/10.2320/matertrans.44.421.

[147] B. Préauchat, S. Drawin, Properties of PECVD-deposited thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology. 142-144 (2001) 835-842. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01211-7.

[148] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications, Surface and Coatings Technology. 201 (2006) 3889-3893. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.241.

[149] J. Sniezewski, Y. LeMaoult, P. Lours, L. Pin, V.M. Bekale, D. Monceau, D. Oquab, J. Fenech, F. Ansart, J.-P. Bonino, Sol–gel thermal barrier coatings: Optimization of the manufacturing route and durability under cyclic oxidation, Surface and Coatings Technology. 205 (2010) 1256-1261. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.036.

[150] L. Pin, F. Ansart, J.-P. Bonino, Y. Le Maoult, V. Vidal, P. Lours, Reinforced sol–gel thermal barrier coatings and their cyclic oxidation life, Journal of the European Ceramic Society. 33 (2013) 269-276. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.037.

[151] L. Pin, V. Vidal, F. Blas, F. Ansart, S. Duluard, J.-P. Bonino, Y. Le Maoult, P. Lours, Optimized sol–gel thermal barrier coatings for long-term cyclic oxidation life, Journal of the European Ceramic Society. 34 (2014) 961-974. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.013.

[152] F. Blas, F. Ansart, P. Lours, J.-P. Bonino, S. Duluard, V. Vidal, L. Pin, G. Pujol, L. Bonin, Processing thermal barrier coatings via sol-gel route: Crack network control and durability, Surface and Coatings Technology. 334 (2018) 71-77. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.008.

[153] G.R. Leverant, S.T. Schwab, P.P. Paul, N.S. Cheruvu, Method of repairing a thermal barrier coating, US6235352B1, 2001. https://patents.google.com/patent/US6235352B1/en (consulté le 17 mars 2020).

[154] F.M.S. Silverio, S. Duval, P.-D. Grasso, D. Reitz, A. Stankowski, Comprehensive Method for Local Application and Local Repair of Thermal Barrier Coatings, US2010247740A1, 2010.

[155] W. Stowell, R. Johnson, A. Skoog, J. Begovich, T. Rentz, J. Murphy, C.-P. Lee, D. Ivkovich, Method for repairing a thermal barrier coating and repaiied coating formed thereby, US20020182362A1, 2002. https://patents.google.com/patent/US20020182362A1/en (consulté le 17 mars 2020).

[156] M.N. Azer, J.D. Rigney, Method for replacing a damaged TBC ceramic layer, EP1304446A1, 2003.

[157] S. Corah, H. Keshavan, K.P. Mcevoy, J. Ruud, A. Saha, L.E. Szala, Thermal barrier coating repair compositions and methods of use thereof, US10384978B2, 2019.

[158] Oerlikon Metco Group, Internal Atmospheric Plasma, Oerlikon Metco, (s. d.). https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/thermal-spray-equipment/thermal-spray-components/spray-guns/plasma/ (consulté le 19 mars 2022).

[159] Oerlikon Metco Group, SM-F100 Connex, (s. d.). https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/thermal-spray-equipment/thermal-spray-components/spray-guns/plasma/internal-atmospheric-plasma/sm-f100-connex/ (consulté le 12 avril 2022).

[160] L. Brès, N. Gherardi, N. Naudé, B. Rives, Experimental investigations of a remote atmospheric pressure plasma by electrical diagnostics and related effects on polymer composite surfaces, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 95 (2021) 30801. https://doi.org/10.1051/epjap/2021210110.

[161] S. Bourg, S. Griveau, F. d'Orlyé, M. Tatoulian, F. Bedioui, C. Guyon, A. Varenne, Surface functionalization of cyclic olefin copolymer by plasma-enhanced chemical vapor deposition using atmospheric pressure plasma jet for microfluidic applications, Plasma Process Polym. 16 (2019) 1800195. https://doi.org/10.1002/ppap.201800195.

[162] N.D. Boscher, S. Olivier, R. Maurau, S. Bulou, T. Sindzingre, T. Belmonte, P. Choquet, Photocatalytic anatase titanium dioxide thin films deposition by an atmospheric pressure blown arc discharge, Applied Surface Science. 311 (2014) 721-728. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.145.

[163] Sulzer, Atmospheric plasma spraying APS, (s. d.). https://www.sulzer.com/en/shared/services/atmospheric-plasma-spraying-aps (consulté le 27 avril 2022).

[164] AcXys Technologies, Traitement de surface par plasma atmosphérique, Acxys Technologies. (s. d.). https://www.acxys.com/fr/ (consulté le 27 avril 2022).

[165] A. Dey, A.K. Mukhopadhyay, S. Gangadharan, M.K. Sinha, D. Basu, Development of Hydroxyapatite Coating by Microplasma Spraying, Materials and Manufacturing Processes. 24 (2009) 1321-1330. https://doi.org/10.1080/10426910902997035.

[166] D.R. Blankenship, G. Shubert, P.H. Zajchowski, Microplasma spray coating apparatus, US7115832B1, 2006. https://patents.google.com/patent/US7115832/en (consulté le 7 avril 2020).

[167] E. Lugscheider, K. Bobzin, L. Zhao, J. Zwick, Assessment of the Microplasma Spraying Process for Coating Application, Adv. Eng. Mater. 8 (2006) 635-639. https://doi.org/10.1002/adem.200600054.

[168] F. Rousseau, C. Fourmond, F. Prima, M.H. Vidal Serif, O. Lavigne, D. Morvan, P. Chereau, Deposition of thick and 50% porous YpSZ layer by spraying nitrate solution in a low pressure plasma reactor, Surface and Coatings Technology. 206 (2011) 1621-1627. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.024.

[169] F. Rousseau, A. Quinsac, D. Morvan, M.-P. Bacos, O. Lavigne, C. Rio, C. Guinard, B. Chevillard, A new injection system for spraying liquid nitrates in a low power plasma reactor: Application to local repair of damaged thermal barrier coating, Surface and Coatings Technology. 357 (2019) 195-203. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.069.

[170] F. Rousseau, C. Guyon, D. Morvan, M.-P. Bacos, O. Lavigne, C. Rio, C. Guinard, B. Chevillard, Low power plasma spray assisted thermal barrier coating repair without the plugging of cooling holes, Surface and Coatings Technology. 412 (2021) 127050. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127050.

[171] D. Lee, K.-T. Kim, H. Kang, S. Jo, Y.-H. Song, Optimization of NH3 Decomposition by Control of Discharge Mode in a Rotating Arc, Plasma Chemistry and Plasma Processing. (2014). https://doi.org/10.1007/s11090-013-9495-z.

[172] J.W. Coburn, M. Chen, Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density, Journal of Applied Physics. 51 (1980) 3134-3136. https://doi.org/10.1063/1.328060.

[173] What is ICP Spectroscopy?, XRF. (2018). https://www.xrfscientific.com/what-is-icp-spectroscopy/ (consulté le 13 juin 2022).

[174] H.F. George, F. Qureshi, Newton's Law of Viscosity, Newtonian and Non-Newtonian Fluids, in: Q.J. Wang, Y.-W. Chung (Éd.), Encyclopedia of Tribology, Springer US, Boston, MA, 2013: p. 2416-2420. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_143.

[175] A. Ghanbari, Z. Mousavi, M.-C. Heuzey, G.S. Patience, P.J. Carreau, Experimental methods in chemical engineering: Rheometry, The Canadian Journal of Chemical Engineering. 98 (2020) 1456-1470. https://doi.org/10.1002/cjce.23749.

[176] Rotational viscometry - Anton Paar Wiki, Anton Paar. (s. d.). https://wiki.anton-paar.com/fr-fr/viscosimetrie-rotative/ (consulté le 14 juin 2022).

[177] surface tension | Definition, Examples, & Facts | Britannica, (s. d.). https://www.britannica.com/science/surface-tension (consulté le 14 juin 2022).

[178] Surface tension, (s. d.). https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/surface-tension (consulté le 14 juin 2022).

[179] Pendant drop, (s. d.). https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/pendant-drop (consulté le 14 juin 2022).

[180] Pendant drop method - DataPhysics Instruments, (s. d.). https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/pendant-drop-method/ (consulté le 14 juin 2022).

[181] J.D. Berry, M.J. Neeson, R.R. Dagastine, D.Y.C. Chan, R.F. Tabor, Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry, Journal of Colloid and Interface Science. 454 (2015) 226-237. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012.

[182] Contact angle, (s. d.). https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/contact-angle (consulté le 14 juin 2022).

[183] Young's equation, (s. d.). https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/youngs-equation (consulté le 14 juin 2022).

[184] Drop shape analysis, (s. d.). https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/drop-shape-analysis (consulté le 14 juin 2022).

[185] Thermo Fisher, FTIR Spectroscopy Basics, (s. d.). https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html (consulté le 11 juin 2022).

[186] NIST WebBook, Yttrium oxide, (s. d.). https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1314369&Mask=80#IR-Spec (consulté le 11 septembre 2022).

[187] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriştioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, Critical Reviews in Analytical Chemistry. 45 (2015) 289-299. https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616.

[188] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, in: S.K. Sharma (Éd.), Handbook of Materials Characterization, Springer International Publishing, Cham, 2018: p. 113-145. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4.

[189] A. Lale, M. Schmidt, M.D. Mallmann, A.V.A. Bezerra, E.D. Acosta, R.A.F. Machado, U.B. Demirci, S. Bernard, Polymer-Derived Ceramics with engineered mesoporosity: From design to application in catalysis, Surface and Coatings Technology. 350 (2018) 569-586. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.061.

[190] L.M. Anovitz, D.R. Cole, Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 80 (2015) 61-164. https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04.

[191] F. Andreola, C. Leonelli, M. Romagnoli, P. Miselli, Techniques Used to Determine Porosity, American Ceramic Society Bulletin. 79 (2000) 49-52.

[192] Aquapore Water Intrusion Porosimeter, Porous Materials Inc. (s. d.). https://pmiapp.com/products/aquapore-water-intrusion-porosimeter/ (consulté le 13 juin 2022).

[193] M. Michalak, L. Łatka, P. Szymczyk, P. Sokołowski, Computational image analysis of Suspension Plasma Sprayed YSZ coatings, ITM Web Conf. 15 (2017) 06004. https://doi.org/10.1051/itmconf/20171506004.

[194] H. Du, S.W. Lee, J.H. Shin, Study on porosity of plasma-sprayed coatings by digital image analysis method, J Therm Spray Tech. 14 (2005) 453-461. https://doi.org/10.1361/105996305X76450.

[195] S. Yuvaraj, L. Fan-Yuan, C. Tsong-Huei, Y. Chuin-Tih, Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 1044-1047. https://doi.org/10.1021/jp026961c.

[196] G. Rayner-Canham, T. Overton, Descriptive inorganic chemistry, 5th ed, W.H. Freeman, New York, 2010.

[197] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica Section A. 32 (1976) 751-767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.

[198] B.M. Gatehouse, S.E. Livingstone, R.S. Nyholm, Infrared spectra of some nitrato and other oxy-anion co-ordination complexes, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 8 (1958) 75-78. https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80166-9.

[199] P.D. Southon, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, B. Ben-Nissan, Formation and Characterization of an Aqueous Zirconium Hydroxide Colloid, Chem. Mater. 14 (2002) 4313-4319. https://doi.org/10.1021/cm0211913.

[200] G.-Y. Guo, Y.-L. Chen, W.-J. Ying, Thermal, spectroscopic and X-ray diffractional analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values, Materials Chemistry and Physics. 84 (2004) 308-314. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.10.006.

[201] T. Dallali Isfahani, J. Javadpour, A. Khavandi, R. Dinnebier, H.R. Rezaie, M. Goodarzi, Mechanochemical synthesis of zirconia nanoparticles: Formation mechanism and phase transformation, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 31 (2012) 21-27. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.08.011.

[202] J. Meza Galvez, O. Olea Mejía, S. Hernández López, E. Vigueras Santiago, M.A. Camacho López, Amorphous Zr(OH)4 to t-ZrO2 transformed isothermally, Superficies y Vacio. 31 (2018) 44-47. https://doi.org/10.47566/2018_syv31_1-030044.

[203] O.A. Govorukhina, V.N. Brusentsova, T.N. Vasil'eva, N.L. Mikhajlova, S.D. Nikitina, R.I. Shchegoleva, V.A. Masloboev, ZrO2-HNO3-H2O systems at 20 and 100 deg C, Zhurnal Neorganicheskoj Khimii. 34 (1989) 3159-3163.

[204] AJ Van Reenen, NA Dowler, RD Sanderson, EP Jacobs, Research On The Development Of Polymers For The Formation Of Dynamic Membranes - Part 2, Institute For Polymer Science University Of Stellenbosch, 1986. https://www.wrc.org.za/wp-content/uploads/mdocs/143-2-861.pdf.

[205] S.B. Patel, N. Baker, I. Marques, A. Hamlekhan, M.T. Mathew, C. Takoudis, C. Friedrich, C. Sukotjo, T. Shokuhfar, Transparent TiO2 nanotubes on zirconia for biomedical applications, RSC Adv. 7 (2017) 30397-30410. https://doi.org/10.1039/C7RA03940A.

[206] M. Falk, T.A. Ford, Infrared spectrum and structure of liquid water, Can. J. Chem. 44 (1966) 1699-1707. https://doi.org/10.1139/v66-255.

[207] R. Gunawan, D. Zhang, Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite, Journal of Hazardous Materials. 165 (2009) 751-758. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.054.

[208] K.H. Stern, High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites, Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1 (1972) 747-772. https://doi.org/10.1063/1.3253104.

[209] U. Lommatzsch, D. Pasedag, A. Baalmann, G. Ellinghorst, H.-E. Wagner, Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement, Plasma Processes and Polymers. 4 (2007) S1041-S1045. https://doi.org/10.1002/ppap.200732402.

[210] M. Sutoh, Y. Morioka, M. Nakamura, Absolute rate constant for the chemiluminescent reaction of atomic oxygen with nitric oxide, The Journal of Chemical Physics. 72 (1980) 20. https://doi.org/10.1063/1.438878.

[211] B.C. Adhikari, P. Lamichhane, J.S. Lim, L.N. Nguyen, E.H. Choi, Generation of reactive species by naturally sucked air in the Ar plasma jet, Results in Physics. 30 (2021) 104863. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104863.

[212] N.C. Roy, M.R. Talukder, A.N. Chowdhury, OH and O radicals production in atmospheric pressure air/Ar/H2O gliding arc discharge plasma jet, Plasma Sci. Technol. 19 (2017) 125402. https://doi.org/10.1088/2058-6272/aa86a7.

[213] William E. Wallace, National Institute of Standards and Technology, Mass Spectra, in: Base de Données Standard de référence NIST numéro 69, P.J. Linstrom et W.G. Mallard, s. d. https://doi.org/10.18434/T4D303 (consulté le 27 juin 2022).

[214] J.T. Herron, H.I. Schiff, Mass Spectrometry of Ozone, J. Chem. Phys. 24 (1956) 1266-1267. https://doi.org/10.1063/1.1742773.

[215] P.T. Palmer, T.F. Limero, Mass spectrometry in the U.S. space program: past, present, and future, Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 12 (2001) 656-675. https://doi.org/10.1016/S1044-0305(01)00249-5.

[216] M. Ohkubo, S. Shiki, M. Ukibe, G. Fujii, N. Matsubayashi, Superconducting Tunnel Junction Detectors for Analytical Sciences, Applied Superconductivity, IEEE Transactions on. 24 (2014) 1-8. https://doi.org/10.1109/TASC.2014.2318316.

[217] V. Nemchinsky, Cathode Erosion due to Evaporation in Plasma Arc Cutting Systems, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 33 (2013). https://doi.org/10.1007/s11090-013-9440-1.

[218] V. Nemchinsky, Erosion of Thermionic Cathodes in Welding and Plasma Arc Cutting Systems, Plasma Science, IEEE Transactions on. 42 (2014) 199-215. https://doi.org/10.1109/TPS.2013.2287794.

[219] S. Ghorui, K.C. Meher, R. Kar, N. Tiwari, S.N. Sahasrabudhe, Unique erosion features of hafnium cathode in atmospheric pressure arcs of air, nitrogen and oxygen, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 295201. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/29/295201.

[220] V. Nemchinsky, Cyclic erosion of a cathode in high-pressure arcs, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 1573-1576. https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/322.

[221] D.A. Neumayer, E. Cartier, Materials characterization of ZrO2–SiO2 and HfO2–SiO2 binary oxides deposited by chemical solution deposition, Journal of Applied Physics. 90 (2001) 1801-1808. https://doi.org/10.1063/1.1382851.

[222] X. Zhao, D. Vanderbilt, First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide, Phys. Rev. B. 65 (2002) 233106. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.233106.

[223] K. Tomida, H. Shimizu, K. Kita, K. Kyuno, A. Toriumi, Infrared Absorption Study of HfO2 and HfO2/Si Interface Ranging from 200cm−1 to 2000cm−1, MRS Proc. 811 (2004) D10.9. https://doi.org/10.1557/PROC-811-D10.9.

[224] W.M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2014.

[225] B.R. Mancinelli, F.O. Minotti, L. Prevosto, H. Kelly, Numerical investigation of the double-arcing phenomenon in a cutting arc torch, Journal of Applied Physics. 116 (2014) 023301. https://doi.org/10.1063/1.4887490.

[226] V.A. Nemchinsky, Plasma flow in a nozzle during plasma arc cutting, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 3102-3107. https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/21/016.

[227] L. Bres, Interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces thermoplastiques industrielles : application à l'activation de surface, Université Toulouse III, 2018.

[228] Philip Kosky, Robert Balmer, William Keat, George Wise, Exploring Engineering, Elsevier, 2021. https://doi.org/10.1016/C2017-0-01871-2.

[229] N.V. Obraztsov, V.Y. Frolov, V.E. Popov, D.I. Subbotin, A.V. Surov, Time dependent 2-dimensional model of an alternating current arc, J. Phys.: Conf. Ser. 1135 (2018) 012101. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1135/1/012101.

[230] R. Huang, H. Fukanuma, Y. Uesugi, Y. Tanaka, Simulation of Arc Root Fluctuation in a DC Non-Transferred Plasma Torch with Three Dimensional Modeling, Journal of Thermal Spray Technology. 21 (2011). https://doi.org/10.1007/s11666-011-9710-5.

[231] M. Alaya, C. Chazelas, G. Mariaux, A. Vardelle, Arc-Cathode Coupling in the Modeling of a Conventional DC Plasma Spray Torch, J Therm Spray Tech. 24 (2015) 3-10. https://doi.org/10.1007/s11666-014-0162-6.

[232] N.V. Obraztsov, A.A. Kadyrov, A.V. Surov, D.I. Subbotin, V.E. Popov, A non-stationary model of the AC plasma torch, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 643 (2019) 012075. https://doi.org/10.1088/1757-899X/643/1/012075.

[233] A. Ozturk, B. Cetegen, Modeling of plasma assisted formation of precipitates in zirconium containing liquid precursor droplets, Materials Science and Engineering A. 384 (2004) 331-351. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(04)00870-6.

[234] Hongbing Xiong, Weiqi Sun, Investigation of Droplet Atomization and Evaporation in Solution Precursor Plasma Spray Coating, Coatings. 7 (2017) 207. https://doi.org/10.3390/coatings7110207.

[235] Y. Shan, Y. Hu, Heat and Mass Transfer Within an Evaporating Solution Droplet in a Plasma Jet, J Therm Spray Tech. 21 (2012) 676-688. https://doi.org/10.1007/s11666-011-9726-x.

[236] J.N. Sweet, E.P. Roth, M. Moss, Thermal conductivity of Inconel 718 and 304 stainless steel, Int J Thermophys. 8 (1987) 593-606. https://doi.org/10.1007/BF00503645.

[237] J. Cedelle, M. Vardelle, P. Fauchais, Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation, Surface and Coatings Technology. 201 (2006) 1373-1382. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.003.

[238] G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda, H.-P. Bossmann, Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns, J American Ceramic Society. 90 (2007) 2935-2940. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x.

[239] L. Xie, D. Chen, E.H. Jordan, A. Ozturk, F. Wu, X. Ma, B.M. Cetegen, M. Gell, Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology. 201 (2006) 1058-1064. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.020.

[240] S. Govindarajan, R.O. Dusane, S.V. Joshi, Understanding the Formation of Vertical Cracks in Solution Precursor Plasma Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 3396-3406. https://doi.org/10.1111/jace.13129.

[241] C.K. Muoto, E.H. Jordan, M. Gell, M. Aindow, Identification of Desirable Precursor Properties for Solution Precursor Plasma Spray, J Therm Spray Tech. 20 (2011) 802-816. https://doi.org/10.1007/s11666-011-9636-y.

[242] C.K. Muoto, E.H. Jordan, M. Gell, M. Aindow, Phase Homogeneity in Y2O3–MgO Nanocomposites Synthesized by Thermal Decomposition of Nitrate Precursors with Ammonium Acetate Additions, Journal of the American Ceramic Society. 94 (2011) 4207-4217. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04787.x.

[243] Zirconium acetate dilute acetic acid CAS 7585-20-8, (s. d.). http://www.sigmaaldrich.com/ (consulté le 10 février 2022).

[244] Ammonium acetate, CAS 631-61-8, (s. d.). http://www.sigmaaldrich.com/ (consulté le 18 août 2022).

[245] P. Moles, Mel Chemicals, The Use of Zirconium in Surface Coatings (Data Sheet 117), s. d. https://www.semanticscholar.org/paper/%2C-MEL-CHEMICALS-The-Use-of-Zirconium-in-Surface-117-Moles-Chemicals/7c6d437b93653a74c5c5d9fe765fd72d378ab54b (consulté le 11 juillet 2022).

[246] S. Deville, C. Viazzi, C. Guizard, Ice-Structuring Mechanism for Zirconium Acetate, Langmuir. 28 (2012) 14892-14898. https://doi.org/10.1021/la302275d.

[247] A.C. Geiculescu, H.G. Spencer, Thermal Decomposition and Crystallization of Aqueous Sol-Gel Derived Zirconium Acetate Gels: Effects of the Additive Anions, Journal of Sol-Gel Science and Technology. 17 (2000) 25-35. https://doi.org/10.1023/A:1008700803565.

[248] J.E. Tackett, FT-IR Characterization of Metal Acetates in Aqueous Solution, Appl. Spectrosc., AS. 43 (1989) 483-489.

[249] M. Kakihana, M. Kotaka, M. Okamoto, Vibrational analysis of acetate ion molecules and estimation of equilibrium constants for their hydrogen isotopic exchange reactions, J. Phys. Chem. 87 (1983) 2526-2535. https://doi.org/10.1021/j100237a016.

[250] B.P. Straughan, W. Moore, R. McLaughlin, Structural investigations of zirconium tetra-acetate and the group IVB tetra-acetates, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. 42 (1986) 451-456. https://doi.org/10.1016/0584-8539(86)80039-3.

[251] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid, Journal of Non-Crystalline Solids. 89 (1987) 206-216. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80333-2.

[252] M.T. Colomer, Straightforward synthesis of Ti-doped YSZ gels by chemical modification of the precursors alkoxides, J Sol-Gel Sci Technol. 67 (2013) 135-144. https://doi.org/10.1007/s10971-013-3059-9.

[253] P. Sokołowski, L. Pawłowski, D. Dietrich, T. Lampke, D. Jech, Advanced Microscopic Study of Suspension Plasma-Sprayed Zirconia Coatings with Different Microstructures, J Therm Spray Tech. 25 (2016) 94-104. https://doi.org/10.1007/s11666-015-0310-7.

[254] W.V. Ohnesorge, Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen, ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. 16 (1936) 355-358. https://doi.org/10.1002/zamm.19360160611.

[255] Surface Tension, (s. d.). https://www.engineeringtoolbox.com/surface-tension-d_962.html (consulté le 31 août 2022).

[256] Water - Heat of Vaporization vs. Temperature, (s. d.). https://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1573.html (consulté le 21 juin 2022).

[257] Ethanol - phase change data, in: NIST 69: WebBook de Chimie NIST, National Institute of Standards and Technology, s. d. https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=64175&Units=SI (consulté le 4 septembre 2022).

[258] I.S. Khattab, F. Bandarkar, M.A.A. Fakhree, A. Jouyban, Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K, Korean J. Chem. Eng. 29 (2012) 812-817. https://doi.org/10.1007/s11814-011-0239-6.

[259] Air - Density, Specific Weight and Thermal Expansion Coefficient vs. Temperature and Pressure, (s. d.). https://www.engineeringtoolbox.com/air-density-specific-weight-d_600.html (consulté le 4 septembre 2022).

[260] Y. Lu, W.-B. Chen, X. Wang, Z. Ailsworth, M. Tsui, H. Al-Ghaib, B. Zimmerman, Deep Learning-Based Models for Porosity Measurement in Thermal Barrier Coating Images, International Journal of Multimedia Data Engineering and Management (IJMDEM). 11 (2020) 20-35. https://doi.org/10.4018/IJMDEM.2020070102.

[261] ASTM International, ASTM C633-13(2017) Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, (2017). https://www.techstreet.com/standards/astm-c633-13-2017?product_id=1975130 (consulté le 22 avril 2020).

[262] C. Jiang, D. Cietek, R. Kumar, E.H. Jordan, Ytterbium Silicate Environmental Barrier Coatings Deposited Using the Solution-Based Precursor Plasma Spray, J Therm Spray Tech. 29 (2020) 979-994. https://doi.org/10.1007/s11666-020-01046-1.

[263] A. Elements, Zirconyl nitrate (CAS 14985-18-3) - Density, American Elements. (s. d.). https://www.americanelements.com/zirconyl-nitrate-14985-18-3 (consulté le 16 août 2022).

[264] Yttrium(III) nitrate (CAS 13494-98-9) - Density, (s. d.). http://www.sigmaaldrich.com/ (consulté le 16 août 2022).

[265] Yttria Stabilized Zirconia, YSZ - Density, (s. d.). https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=4e3988dd9adb4d1ca37a1b2cbab87d9a&n=1&ckck=1 (consulté le 16 août 2022).

[266] B. Trettel, Reevaluating the jet breakup regime diagram (preprint), engrXiv, 2019. https://doi.org/10.31224/osf.io/nqhs5.

RÉSUMÉ

La protection durable des pièces internes des turbines aéronautiques contre les fortes températures liées à la combustion est un enjeu industriel majeur. Une barrière thermique, constituée d'une couche d'accroche et d'une céramique en zircone partiellement yttriée (Yttria Stabilized Zirconia - YSZ), est déposée sur un superalliage pour assurer l'isolation thermique. Cette barrière est dégradée par les températures extrêmes et diverses agressions. Le reconditionnement de la couche d'YSZ endommagée entraine une série d'étapes longues et coûteuses, et ce même pour des dégâts localisés. Le développement d'une méthode de dépôt de couche céramique qui serait adaptée au recouvrement de zones à accessibilité réduite (telle que la chambre de combustion) présente donc un intérêt important pour l'industrie aéronautique. Ce travail de recherche a porté sur le développement d'un nouveau procédé de dépôt local de zircone yttriée par plasma atmosphérique basse puissance (< 1 kW). Les précurseurs sont constitués d'un mélange de sels de zirconium et d'yttrium en solution. Ils sont injectés dans la post-décharge plasma afin d'être oxydés et déposés sur des substrats métalliques (avec ou sans couche de liaison). La caractérisation de la post-décharge a mis en évidence la présence d'espèces oxydantes et des températures de l'ordre de 600 °C (par mesures et modélisation) favorables à la formation des oxydes recherchés. Un apport thermique suffisant pour évaporer le solvant et décomposer les précurseurs est apparu comme un point décisif. Différentes stratégies ont été envisagées : ajout d'une étape de post-traitement, modification de la nature des précurseurs et du solvant. En fonction des conditions testées, les morphologies formées ont présenté des structures granulaires et/ou colonnaires avec une porosité de l'ordre de 25 % vol. et une épaisseur atteignant jusqu'à 300 µm.

MOTS CLÉS

Barrière thermique, YSZ, développement de procédé, plasma atmosphérique basse puissance, dépôt local, précurseurs en solution

ABSTRACT

The lasting heat protection of aircraft turbines against high temperatures resulting from combustion is a major industrial concern. A thermal barrier coating (TBC) composed of a bond coat and a ceramic coating (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) is deposited onto superalloys to ensure thermal insulation. The TBC is deteriorated by extreme temperatures and various aggressions. Repairing the damaged YSZ coating involves a series of steps, which is time- and money-consuming, even if the damages are localized. Developing a new ceramic coating method that could be compatible with hard-to-reach areas (such as the combustion chamber) is of great interest to the aeronautic industry. This work focused on new process development for YSZ local deposition at atmospheric pressure and low power (< 1 kW). Precursors were a mixture of zirconium and yttrium salts in solution. They were injected into the plasma afterglow to be oxidized and deposited onto metallic substrates (with or without a bond coat). The afterglow characterization highlighted the presence of oxidative species and temperatures in the range of 600 °C (measurements and modeling) which were favorable for the formation of expected oxides. A thermal input high enough for the solvent evaporation and the precursor decomposition appeared to be crucial. Different strategies were tested: adding a post-treatment step and changing precursors and solvent types. Depending on the operating conditions, microstructures were granular and/or columnar with a porosity of 25 vol% and a thickness reaching 300 µm.

KEYWORDS

Thermal barrier coating, YSZ, process development, low power atmospheric plasma, local deposition, solution precursors