

# Des barrières environnementales pour milieux extrêmes

L'émergence de nouvelles technologies requiert la mise au point de matériaux toujours plus performants. **Celle-ci s'accompagne le plus souvent de la nécessité de les protéger vis-à-vis d'un environnement agressif extrême**, que ce soit pour des applications dans le domaine nucléaire ou dans les secteurs de l'aéronautique et de l'automobile. L'évolution des procédés de dépôt a permis le développement de revêtements nanostructurés présentant des propriétés remarquables de résistance à l'usure, à la corrosion et aux hautes températures dans des conditions sévères.

Élaboration de couches dures nanostructurées à base de nitrures dans le réacteur d'évaporation par arc cathodique sous vide, installé au CEA/Grenoble.



P. Avavian / CEA

La protection des matériaux par mise en œuvre d'une barrière environnementale doit satisfaire à un cahier des charges associé à une application. En effet, il n'existe pas de revêtement universel qui constituerait une barrière efficace contre la corrosion en milieu très agressif, les hautes températures, les sollicitations mécaniques, la diffusion, ou une combinaison de ces conditions extrêmes. Le développement de telles barrières est donc profondément conditionné par les propriétés recherchées. Les méthodes d'élaboration de ces revêtements sont alors choisies en fonction de ces propriétés. Ainsi, diverses technologies de dépôt, matures à l'échelle industrielle, peuvent s'avérer complémentaires pour répondre aux différents besoins. La **projection thermique**, procédé de synthèse de dépôts épais (quelques centaines de **microns**) par voie sèche à pression atmosphérique, est par exemple utilisée pour la réalisation de barrières thermiques dans l'aéronautique. Ces barrières sont

capables de protéger le substrat à des températures élevées (typiquement 1 200 °C) dans des atmosphères de kérosène<sup>(1)</sup> brûlé. Le développement des technologies de dépôt par voie sèche sous pression réduite, conjugué à l'évolution des réacteurs, a permis l'élaboration de couches minces de quelques microns, qui peuvent constituer des barrières efficaces aux fortes sollicitations mécaniques.

Dans ce contexte, les nanomatériaux, portés par la dynamique des nanotechnologies, ont bénéficié d'un essor considérable et ouvrent de très larges perspectives dans divers domaines industriels. En effet, la structure **nanométrique** de ces nouveaux matériaux leur confère des propriétés très intéressantes par rapport à celles des matériaux conventionnels. Le

(1) Kérosène : issu du raffinage du pétrole, il est utilisé essentiellement dans la fabrication de carburant pour l'aviation. C'est un mélange d'**hydrocarbures** contenant des alcanes ( $C_nH_{2n+2}$ ) de formule chimique allant de  $C_{10}H_{22}$  à  $C_{14}H_{30}$ .



P. Avastian / CEA

Chambre de dépôt du réacteur d'évaporation par arc cathodique sous vide, comportant un porte-subsstrats pouvant se déplacer suivant trois axes de rotation.

domaine de la durabilité des matériaux par application de traitements de surface par projection, ou sous vide par voies sèches physique (PVD) ou chimique (CVD), a aussi fortement évolué dans ce sens. La plupart des revêtements développés ont aujourd'hui une structure nanométrique. Il existe principalement deux approches pour synthétiser sous vide un revêtement de structure nanométrique. La première vise à obtenir des **précipités** de taille nanométrique dans une matrice homogène, qui peut être **amorphe** ou non (dépôt de type **nanocomposite**). La seconde consiste à empiler des couches d'épaisseur nanométrique de plusieurs matériaux (dépôt de type nanocouche). Trois exemples sont décrits ci-après. Les deux premiers mettent en évidence l'influence de ces **nanostructurations** sur la résistance à l'usure et la résistance à l'**oxydation** des revêtements. Le troisième met en exergue l'intérêt de la synthèse de barrières thermiques nanostructurées par un procédé innovant de projection **plasma** de suspension.

## Des revêtements nanostructurés pour résister à l'usure abrasive

L'application envisagée est la protection des outils coupants en **carbure** de tungstène (WC) contre l'usure, lors d'opérations d'usinage de l'Inconel 718. Ce **superalloy** de **nickel** (Ni), de **chrome** (Cr) et de fer (Fe), qui présente de hautes caractéristiques mécaniques, est entre autres employé pour la fabrication de composants de réacteurs nucléaires. Pour ce type d'application, des revêtements multicouches à base de **nitrides** – comme le nitrure de **titane** (TiN), le nitrure de chrome (CrN) et le nitrure mixte d'**aluminium** et de titane (AlTiN) – ont été déposés par **évaporation par arc cathodique**. Le choix de ce procédé de dépôt par voie physique est imposé par la nécessité d'atteindre des niveaux d'adhérence du revêtement sur l'outil compatibles avec les sollicitations très sévères attendues. En effet, en évaporation par arc cathodique, le taux d'**ionisation** de la phase génératrice de plasma est beaucoup plus important

que celui, par exemple, d'un plasma de **pulvérisation cathodique magnétron** : 80 % du titane est ionisé dans une décharge d'arc cathodique contre quelques pour cent dans une décharge de pulvérisation. Cette caractéristique offre la possibilité de réaliser un **décapage ionique** avec les **ions** du matériau à déposer et de conditionner la surface à revêtir.

Les technologies de dépôt sous vide mettent en œuvre des processus hors d'équilibre **thermodynamique** et conduisent généralement à des matériaux contenant des phases métastables. Ceux-ci sont dotés de propriétés parfois plus intéressantes que celles des matériaux conventionnels dont ils sont issus. Ici, la réduction de la taille des couches TiN et AlTiN dans un empilement d'épaisseur totale de 3  $\mu\text{m}$  permet d'obtenir une structure dite « super-réseau » (figure 1). Un dépôt nanocouche « super-réseau » est un empilement de couches **épitaxiées**, caractérisé par une continuité **cristallographique** à travers les interfaces. Le **durcissement** observé lorsque la période – épaisseur de deux couches successives – diminue (figure 2) est

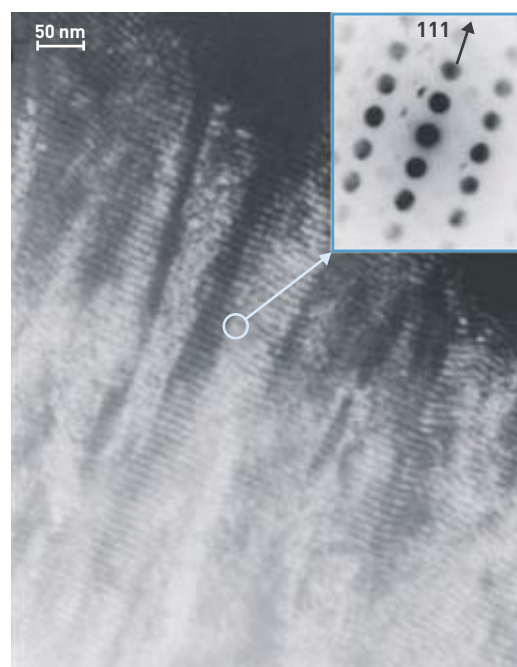


Figure 1. Image en **champ clair** de la coupe d'un revêtement TiN-AlTiN super-réseau observée en **microscopie électronique à transmission** avec le cliché associé de **microdiffraction des électrons**, mettant en évidence une croissance selon la direction [111] perpendiculaire à la surface du substrat. (reproduit à partir de Surface & Coatings Technology, volume 201, issues 1-2, C. DUCROS, C. CAYRON et F. SANCHETTE « Multilayered and nanolayered hard nitride thin films deposited by cathodic arc evaporation. Part 1: Deposition, morphology and microstructure », p. 136-142, © 2006, avec la permission de Elsevier)

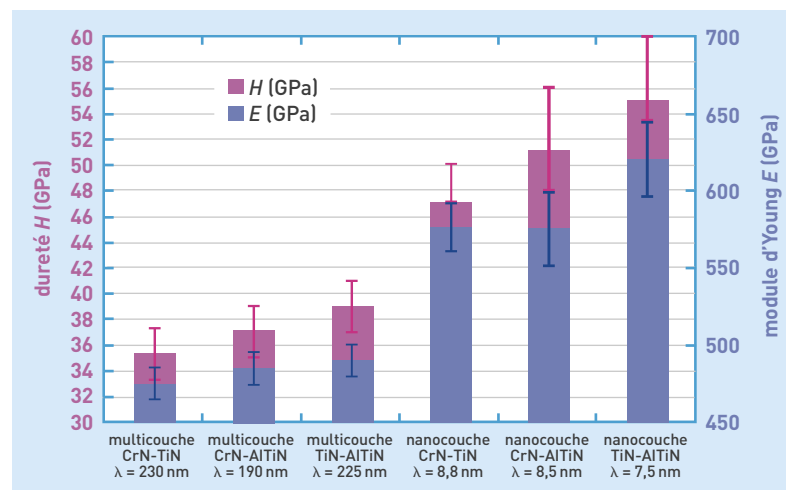
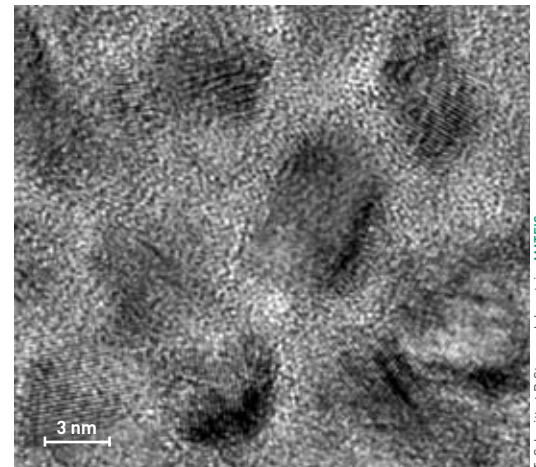


Figure 2. Dureté  $H$  et module d'Young  $E$  de revêtements multicouches ( $190 \text{ nm} < \lambda < 230 \text{ nm}$ ) et nanocouches ( $7,5 \text{ nm} < \lambda < 8,8 \text{ nm}$ ) pour les trois systèmes CrN-TiN, CrN-AlTiN et TiN-AlTiN.  $\lambda$  représente l'épaisseur de deux couches successives ou période.

souvent attribué, soit à la modulation des **modules d'élasticité** (**modules d'Young**) des deux matériaux, soit, dans une moindre mesure, au champ de contraintes alternatif résultant de la mise en cohérence des réseaux cristallins aux interfaces. Dans les deux cas, le durcissement serait dû au blocage des **dislocations** aux interfaces. En outre, il dépend fortement de la période et de la nature des matériaux constitutifs de l'empilement. L'augmentation de la **dureté** des revêtements, qui induit une meilleure résistance à l'usure abrasive, permet d'optimiser les performances en usinage (figure 3).

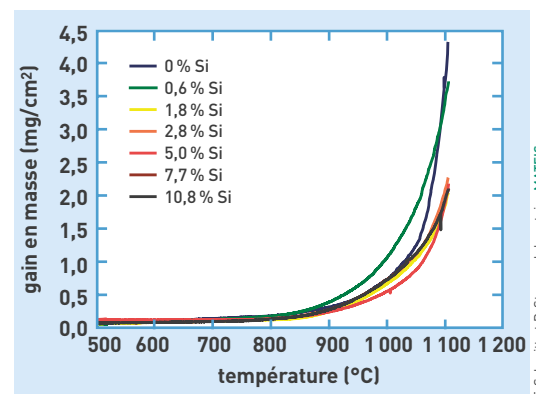
## Des revêtements nanostructurés pour résister à l'oxydation

Tout comme l'exemple précédent, celui-ci concerne des revêtements durs qui pourraient être utilisés pour une application similaire : la protection des outils de transformation (usinage, mise en forme). Néanmoins, la propriété à améliorer ici est la résistance à l'oxydation à des températures susceptibles d'atteindre 1 000 °C, tout en conservant des caractéristiques mécaniques compatibles avec de fortes sollicitations. La synthèse d'un tel nanocomposite est effectuée par ajout de **silicium** (Si) dans un nitrure de **métaux de transition**. En effet, l'addition de silicium dans un nitrure de chrome CrN peut conduire à la **microstructure** présentée à la figure 4. Celle-ci met en évidence la présence de **nanoparticules** dans une matrice amorphe, les deux phases contenant les trois **éléments**, mais avec des compositions différentes. Des tests d'oxydation montrent clairement que l'ajout de silicium, associé à la nanostructuration de type nanocomposite tridirectionnel (3D), améliore de façon significative la résistance des revêtements à haute température (figure 5). Cette augmentation de la résistance à l'oxydation a été attribuée à l'**effet barrière de diffusion** à l'oxygène de la matrice amorphe du nanocomposite.



T. Schmitt et P. Steyer - laboratoire MATEIS

Figure 4. Image en **champ clair** obtenue en **microscopie électronique à transmission** à haute **résolution**. Les nanoparticules sont une solution solide du silicium dans le nitrure de chrome CrN.



T. Schmitt et P. Steyer - laboratoire MATEIS

Figure 5. Résistance à l'oxydation de revêtements Cr(Si)N en fonction de la teneur en silicium. Une amélioration de la résistance à l'oxydation, caractérisée par des énergies d'activation et des cinétiques plus faibles, est observée.

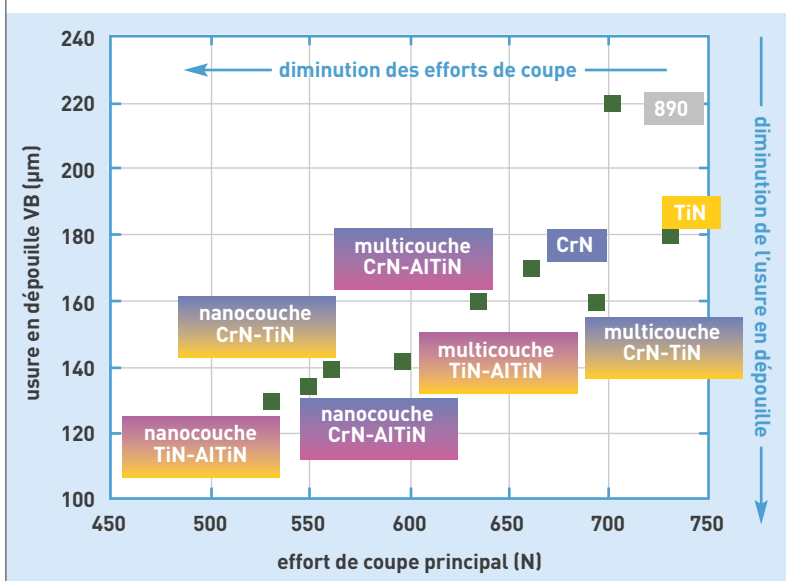


Figure 3. Évolution de l'**usure en dépouille** de l'outil (en µm), revêtu de matériaux de composition et d'architecture différentes, en fonction de l'effort de coupe principal (en newton N). Le substrat (l'outil) est une plaquette en carbure de nuance 890. Les paramètres de l'opération d'usinage en finition sur de l'Inconel 718 sont les suivants : vitesse de coupe 40 m/min ; avance par tour 0,2 mm/tour ; profondeur de passe (quantité de matière que va prendre l'outil) 1 mm.

## Optimiser les performances des barrières thermiques

Les revêtements en zircone yttrée ( $\text{ZrO}_2\text{-}x\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ) élaborés par **projection plasma** sont très largement utilisés comme barrières thermiques dans l'aéronautique. Ils présentent néanmoins quelques faiblesses, qui sont généralement attribuées à l'apparition de contraintes internes aux dépôts lors des cycles thermiques et au cours du refroidissement après fonctionnement.

Parmi les travaux qui sont menés actuellement pour améliorer les performances et la durée de vie des barrières thermiques, des résultats prometteurs ont été obtenus pour des revêtements nanostructurés en zircone yttrée, mis en œuvre par projection plasma de suspension (*Suspension Plasma Spraying*, SPS). Ce procédé innovant permet de mettre en forme des dépôts d'épaisseur comprise entre quelques microns et plusieurs centaines de microns, possédant une microstructure à l'échelle nanométrique. Le principe consiste à introduire une suspension stable, vecteur de nanoparticules, dans un jet de plasma, par le biais d'un injecteur calibré. Grâce à la quantité de mouvement<sup>(2)</sup> du plasma, le jet de suspension

(2) Quantité de mouvement : produit de la masse par la vitesse.



Projection plasma de suspension de poudres céramiques nanométriques menée au CEA/Le Ripault.

entrant est fragmenté en gouttelettes de taille micrométrique. Sous l'effet des fortes températures du jet de plasma – voisines de 10 000 °C en sortie de torche – le **solvant** formant les gouttes est évaporé, libérant ainsi les nanoparticules chauffées et accélérées pendant la phase de vol. En modulant les conditions de projection, il devient alors possible de privilégier des microstructures de dépôts denses ou **poreuses**, nanostructurées (figure 6). Les mesures de **diffusivité thermique**, présentées sur la figure 7, mettent clairement en évidence le bénéfice accessible avec ce type de microstructure par rapport à des barrières thermiques conventionnelles réalisées à partir de particules microniques.

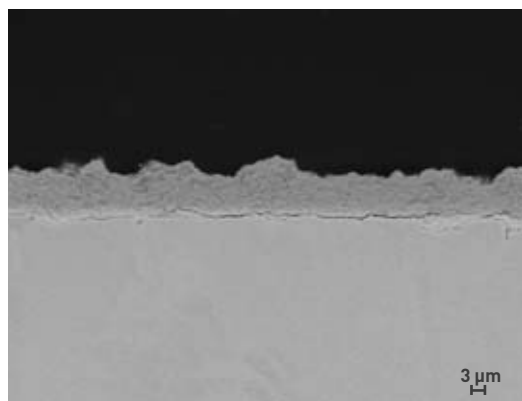
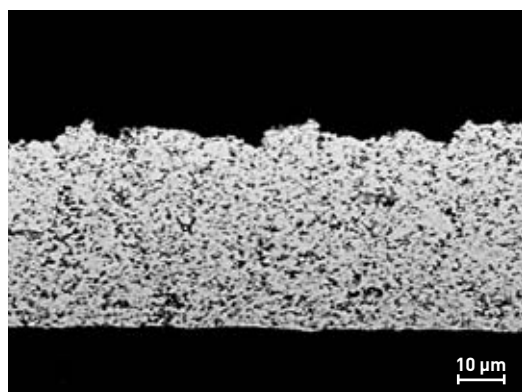


Figure 6. Revêtements en zircone yttrée, mis en œuvre par projection plasma de suspension, observés en coupe polie par **microscopie électronique à balayage** (microstructure poreuse en haut, microstructure dense en bas).

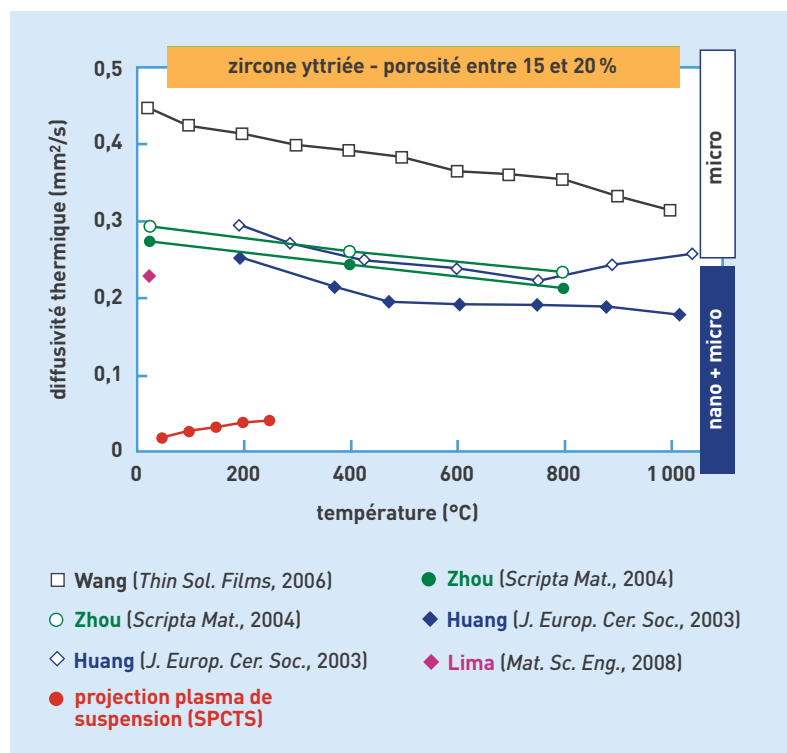


Figure 7. Comparaison de la diffusivité thermique de dépôts de zircone yttrée mis en œuvre par projection de poudres micrométriques ou nanométriques agglomérées à celle d'un dépôt réalisé par projection plasma de suspension. Ce dernier résultat a été obtenu dans le cadre du Laboratoire de recherche correspondant LRC CEA M08 par le laboratoire **SPCTS**.

## Des potentialités démontrées

L'évolution des technologies de dépôt a donc permis la mise au point de barrières environnementales devenues incontournables dans de nombreux domaines. Les procédés de traitement de surface, en général, de dépôt par projection et de dépôt sous vide, en particulier, ont montré tout leur potentiel pour la synthèse de barrières thermiques, de diffusion, de résistance à la corrosion... Les exemples évoqués mettent en évidence la possibilité de nanostructurer des revêtements afin d'optimiser leur résistance à l'usure, à l'oxydation et aux hautes températures dans des conditions sévères. Ces matériaux ont été développés avec des technologies innovantes qui peuvent faire l'objet d'un transfert à l'échelle industrielle.

### > Frédéric Sanchette, Cédric Ducros

Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux)  
Direction de la recherche technologique  
CEA Centre de Grenoble

### > Karine Wittmann-Ténèze, Luc Bianchi

Département matériaux  
Direction des applications militaires  
CEA Centre du Ripault

### > Frédéric Schuster

Programme transversal  
« matériaux avancés »  
CEA Centre de Saclay