

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques de Limoges
Ecole Doctorale STS
Laboratoire SPCTS

THESE N°

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue publiquement par
JULIE CEDELLE
le 17 octobre 2005

**ETUDE DE LA FORMATION DE LAMELLES RESULTANT DE L'IMPACT DE
GOUTTES MILLIMETRIQUES ET MICROMETRIQUES :
APPLICATION A LA REALISATION D'UN DEPOT PAR PROJECTION
PLASMA**

dirigée par : M.Vardelle - B. Pateyron

Membres du Jury :

Rapporteurs :

D.GOBIN Directeur de recherche CNRS/FAST Orsay
J.B. SAULNIER Professeur, ENSMA Poitiers

Examineurs :

N. MIDOUX Professeur, ENSIC Nancy
P. FAUCHAIS Professeur, Université de Limoges
M. VARDELLE Professeur, Université de Limoges
B. PATEYRON Ingénieur de recherche CNRS/SPCTS Limoges

Invités :

L. PAWLOWSKI Professeur, ENSC Lille
B. JODOIN Professeur, Université d'Ottawa
J.C. LABBE Professeur, Université de Limoges
A. VARDELLE Professeur, Université de Limoges
M. EL GANAOUI Maître de Conférences, Université de Limoges

A mes Parents et à Vincent

1 REMERCIEMENTS

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration entre le laboratoire *Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces* de l'Université de Limoges et le *Advanced Joining Process Laboratory* de l'Université de Toyohashi au Japon.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur Pierre Fauchais, responsable de l'axe 2 du laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour avoir porté un intérêt quotidien à l'avancée de mes travaux.

Je remercie aussi mes directeurs de thèse : Monsieur le Professeur Michel Vardelle et Monsieur Bernard Pateyron pour leurs recommandations et leur disponibilité. Je tiens particulièrement à dire merci à Michel Vardelle pour m'avoir encadrée au sein de son laboratoire et pour m'avoir fait partager sa passion pour la recherche. Ses conseils et son soutien m'ont permis de mener à bien mes travaux et de m'épanouir pleinement au sein du laboratoire.

Je remercie le Professeur Masahiro Fukumoto qui a bien voulu me recevoir dans son laboratoire au Japon. Les échanges scientifiques et les travaux réalisés sur place m'ont beaucoup apporté sur le plan professionnel et personnel.

Je remercie Madame le Professeur Armelle Vardelle, Monsieur Alain Grimaud, Monsieur Alain Denoirjean, Monsieur le Professeur Jean-Claude Labbe et Madame Paule Denoirjean pour leurs conseils et leur présence.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger mes travaux. Je remercie tout particulièrement Messieurs Jean-Bernard Saulnier, Professeur à L'ENSMA de Poitiers et Dominique Gobin, directeur de recherche CNRS au laboratoire FAST de l'Université d'Orsay, qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je souhaite remercier Gilles Rochette et Nicolas Lory pour leur aide et leur compétence dans la réalisation des pièces nécessaires aux développements techniques des dispositifs expérimentaux.

Je tiens tout particulièrement à remercier Vincent pour son soutien, sa patience et son amour qui m'ont aidé à tenir bon pendant ces trois années. Je tiens à remercier vivement mes parents

et mon frère qui m'ont toujours soutenue et qui ont parfois du subir mes mauvaises humeurs. Je remercie mes amies, Alexandra et Cécile, pour leur présence et leur écoute.

Enfin je remercie tous ceux avec qui j'ai partagé des moments formidables à la fac : mes deux compagnons de labo : Seb et Aurélien, qui m'ont aidé pendant ces trois années et qui vont beaucoup me manquer. Je remercie Elise, Cédric, François, Jérôme, p'tit Seb, Ramuntxo pour leur bonne humeur et pour tous les moments agréables passés ensemble. Je remercie aussi Christophe pour m'avoir présenté le laboratoire au début de cette aventure et pour m'avoir toujours soutenue et écoutée pendant toutes ces années ...

Table des matières

1	Remerciements.....	5
	Table des matières	7
	Liste des Figures	11
	Liste des Tableaux	16
	Introduction	18
2	Etude Bibliographique.....	22
2.1	Contexte de l'étude.....	22
2.1.1	Rappel sur le principe de la projection plasma	22
2.1.2	Optimisation de l'injection.....	23
2.1.3	Les différents paramètres influant sur l'impact.....	26
2.2	Premières études sur les gouttes liquides	28
2.2.1	Phénomène de "Splashing" ou d'éclaboussures.....	29
2.2.2	Paramètres mis en jeu lors de l'étalement de la goutte	31
2.2.3	Historique de l'étude des splats.....	37
2.2.4	Préchauffage des substrats	41
2.3	Corrélation étalement - solidification en projection plasma	48
2.3.1	Etalement et refroidissement : modèles simplifiés.....	49
2.3.2	Solidification : modèles simplifiés.....	51
2.3.3	Corrélation des deux : Modèles Complexes.....	52
2.3.4	Limites des modèles	54
2.4	Métrologie et Visualisation	56
2.4.1	Métrologie	56
2.4.2	Visualisation.....	57
2.5	Nature du phénomène de transition	63
2.5.1	Instabilité de Rayleigh Taylor	64
2.5.2	Phénomène de recul lors de l'étalement.....	66
2.5.3	Désorption des adsorbats de surface	67
2.5.4	Mouillabilité	70
2.6	Conclusion.....	75
3	Stratégie Expérimentale.....	78
3.1	Introduction	78
3.2	Dispositif expérimental de projection plasma	80
3.2.1	La torche et les paramètres de projection.....	81
3.2.2	Métrologie des particules en vol	86
3.2.3	Technique d'imagerie.....	101
3.2.4	Synchronisation du système	105

3.3	Dispositif expérimental de chute libre (Toyohashi-Japon)	108
3.3.1	Génération de goutte métallique millimétrique.....	108
3.3.2	Mesure de température	109
3.3.3	Imagerie rapide.....	110
3.4	Dispositif expérimental de chute libre – Résistance thermique de contact (Limoges)	111
3.4.1	Le générateur de gouttes : la torche	112
3.4.2	Mesures de températures.....	113
3.5	Préparation des substrats	115
3.5.1	Substrat en acier inoxydable 304 L	115
3.5.2	Substrat en zircone stabilisée à l'yttrine (7% en masse)	117
3.6	Etude de mouillabilité	117
3.6.1	Méthode de la goutte posée.....	118
3.7	Techniques de caractérisations	122
3.7.1	Microscope à force atomique	122
3.7.2	Microscope électronique à balayage	123
4	Résultats expérimentaux	124
4.1	Introduction	124
4.2	Validation imagerie/mesures	125
4.2.1	Validité du système de synchronisation en projection plasma.....	125
4.2.2	Validité du système dans l'expérience de chute libre	127
4.3	Etude des phénomènes de "splashing"	129
4.3.1	"Impact Splashing"	131
4.3.2	"Flattening Splashing"	134
4.3.3	Influence de la température du substrat sur les deux types de "Splashing"	138
4.3.4	Influence de la température du substrat sur les temps d'étalement.....	141
4.3.5	Refroidissement de la lamelle	146
4.4	Modification de l'état de surface du substrat due au préchauffage	148
4.4.1	Modification de la topographie de surface à l'ordre du nanomètre	149
4.4.2	Effet chimique du préchauffage	151
4.4.3	Influence de la topographie de surface du substrat sur les vitesses de refroidissement des lamelles	153
4.5	Etude de l'influence du paramètre S_k du substrat sur la mouillabilité	159
4.5.1	Conditions expérimentales	160
4.5.2	Mesures et résultats obtenus en statique	162
4.5.3	Cas réel : cas dynamique.....	165
4.6	Réflexion sur la notion de résistance thermique de contact	168
4.6.1	Résistance thermique de contact : Définition.....	168
4.6.2	Influence de la modification de mouillabilité de la lamelle liquide sur la résistance thermique de contact : calculs simples pour une lamelle étalée.....	169
4.6.3	Evolution de la résistance thermique de contact au cours du temps	172
4.7	Formation d'une lamelle de zircone pour la réalisation d'un dépôt en projection plasma	177
4.7.1	Résultats expérimentaux :	177

4.7.2 Estimation de la résistance thermique de contact lamelle liquide/substrat solide
181

4.8 Conclusion du chapitre	184
Conclusion et perspectives.....	186
Annexes.....	190
Références bibliographiques	197
Résumé	203

Liste des Figures

Figure 1-1 : Schéma d'une torche à plasma	23
Figure 1-2 : Trajectoires des particules dans le jet plasma	24
Figure 1-3 : Coupe d'un dépôt	25
Figure 1-4 : Nodules d'oxyde dans des particules de fer (Espié G., 2000).....	25
Figure 1-5 : Paramètres influant sur la formation d'une lamelle	26
Figure 1-6 : Les différents types d'impacts en fonction de la valeur du paramètre K.....	30
Figure 1-7 : Paramètre K calculé pour des poudres usuelles en projection plasma.....	31
Figure 1-8 : Modèle compressible pour l'impact initial.....	33
Figure 1-9 : Angle de contact à l'équilibre sur une surface solide.....	34
Figure 1-10 : Angles de contact statique de goutte d'eau posées sur des cires en fonction de la rugosité du substrat.....	35
Figure 1-11 : Mobilité de la ligne triple	36
Figure 1-12 : Cartographie des morphologies de lamelles obtenues pour différentes conditions de projection.....	38
Figure 1-13 : Oxydation d'un métal par le dioxygène	44
Figure 1-14 : Définition de la température de transition.....	47
Figure 1-15 : Temps caractéristiques en projection plasma par arc soufflé.....	49
Figure 1-16 : Simulation de l'impact d'une goutte de nickel sur un substrat SUS à 563 K Après avoir étudié différents scénarios d'impact, Pasandideh-Fard et al.(Pasandideh-Fard S., 2002) proposent le phénomène de solidification comme cause principale du phénomène de « flattening splashing » (voir définition § 1-2-3-2). Une couche solide se forme environ 1,2 μ s après l'impact pour une particule de nickel de 60 μ m diamètre à une température de 600 K au-dessus de son point de fusion avec une vitesse de 48 m/s (voir figure 1-17).....	53
Figure 1-17 : Temps de solidification d'une particule de nickel sur substrat acier inoxydable à 567 K.....	54
Figure 1-18 : Lamelles de nickel sur acier inoxydable à 673 K : morphologies en fonction des valeurs de résistances thermiques de contact.	55
Figure 1-19 : Montage expérimental permettant la visualisation d'impact de goutte d'eau....	57
Figure 1-20 : Comportement de la goutte d'eau pour des valeurs de K différentes (Mundo C., 1995).....	58
Figure 1-21 : Dispositif de chute libre (Fukumoto M., 2002).....	58
Figure 1-22 : définition de v_i et v_f	59
Figure 1-23 : Dispositif pour la visualisation des instabilités de Rayleigh Taylor	60
Figure 1-24 : Photographies obtenues avec une goutte chutant de 28,8 cm avec trois flash à 2.0, 2.6 et 3.2 ms après l'impact.....	60
Figure 1-25 : Visualisation de l' "Impact Splashing"	61
Figure 1-26 : Répartition du comportement de la particule en fonction de K	62
Figure 1-27 : Photographies de la face supérieure (a) et postérieure (b) d'une lamelle d'étain ayant subi le phénomène de flattening splashing.....	65
Figure 1-28 : Schéma explicatif montrant la différence de comportement avec et sans formation de coussins gazeux à la surface du substrat.....	70
Figure 1-29 : Schéma du comportement de particule de Ni-Cr sur un substrat en acier maintenu à température ambiante (a) , porté à haute température à l'air (b).	71

Figure 1-30 : Analyse Auger de la couche d'oxyde en épaisseur sur des substrats en acier 304 L poli à température ambiante (a) et porté à 673 K dans l'air (b).....	72
Figure 1-31 : Les différents cas de symétrie de surface pour un R_a identique.....	74
Figure 1-32 : Schéma présentant les différentes conditions de contact entre la goutte et la surface en fonction du S_k	75
Figure 2-1 : Etude de l'impact de goutte à deux échelles différentes	79
Figure 2-2 : Conductivité thermique des gaz plasmagènes en fonction de la température.....	81
Figure 2-3 : a) Trajectoire des particules déviée de 7° à 12 cm de la sortie de torche, b) Angle de déviation calculée par le SprayWatch® en fonction du temps.....	82
Figure 2-4 : Micrographie de la poudre de zirconne yttrée : a) granulométrie 40-53 μm , b) 50-63 μm	84
Figure 2-5 : Répartition granulométrique en volume de la poudre commerciale (22,5-45 μm) et des poudres tamisées (40-50 μm ,50-63 μm)	84
Figure 2-6 : Répartition granulométrique en nombre de la poudre commerciale (22,5-45 μm) et des poudres tamisées (40-50 μm ,50-63 μm)	85
Figure 2-7 : Dispositif expérimental de mesure des paramètres d'une particule individuelle .	87
Figure 2-8 : Principe de mesure de température par pyrométrie bi chromatique.....	88
Figure 2-9 : Dispositif expérimental de sélection de particule.....	89
Figure 2-10 : Technique de mesure par Phase Doppler Anémométrie	89
Figure 2-11 : Masque possédant deux fentes parallèles, disposé à l'extrémité de la fibre optique, coté détecteur.....	91
Figure 2-12 : Signal analogique recueilli en sortie du photomultiplicateur.....	91
Figure 2-13 : Génération des deux impulsions TTL à partir du signal de vitesse analogique .	93
Figure 2-14 : Génération d'une impulsion TTL pour le déclenchement des caméras au moment de l'impact.....	94
Figure 2-15 : Courbe d'étalonnage de la lampe à tungstène en fonction de l'intensité du courant dans la lampe.....	96
Figure 2-16 : Courbe d'étalonnage du pyromètre bi chromatique.....	97
Figure 2-17 : Exemple de signaux pyrométriques obtenus pour une particule de zirconne sur un substrat en acier inox (304L) en projection plasma	98
Figure 2-18 : Allure de signaux pyrométriques obtenus.....	99
Figure 2-19 : Explication des notations pour le calcul des températures.....	100
Figure 2-20 : Dispositif expérimental de la technique d'imagerie.....	101
Figure 2-21 : Axes d'orientation des caméras par rapport à la surface du substrat	102
Figure 2-22 : caractéristiques temporelles de la camera PCO Sensicam utilisée en version Fast Shutter	103
Figure 2-23 : a) Photo du microscope longue distance QM-1, b) Champ de vision du QM-1 (2/3 " CCD)	103
Figure 2-24 : Dimensions des images obtenues par les caméras	104
Figure 2-25 : Profondeur de champ suivant la trajectoire de la particule	104
Figure 2-26 : Profondeur de champ suivant l'axe z pour la caméra 2	105
Figure 2-27 : Profondeur de champ suivant l'axe y pour la caméra 2	105
Figure 2-28 : Essai de synchronisation des caméras à partir d'un même pulse TTL (temps d'ouverture 1 ms).....	106
Figure 2-29 : Synchronisation du système d'imagerie.....	107
Figure 2-30 : Dispositif expérimental de chute libre.....	108
Figure 2-31 : Courbe d'étalonnage du pyromètre pour le dispositif expérimental de chute libre	110
Figure 2-32 : Diagramme de connexion du système d'imagerie	110

Figure 2-33 : Exemple d'une séquence d'image obtenue grâce à la caméra rapide PHOTRON FASTCAM pour une goutte de cuivre impactant sur un substrat en acier inoxydable 304L	111
Figure 2-34 : Dispositif de chute libre et de mesure de résistance thermique de contact	112
Figure 2-35 : Schéma du dispositif de mesure par thermocouple	114
Figure 2-36 : Préchauffage des substrats par un bloc de cuivre contenant des crayons chauffants	115
Figure 2-37 : Relation linéaire permettant de relier la température de face avant du substrat à celle de la face arrière.....	116
Figure 2-38 : Evolution de la température de surface du substrat en fonction du temps	116
Figure 2-39 : Micrographie de la surface du substrat de zircone poli.....	117
Figure 2-40 : Goutte posée	118
Figure 2-41 : Représentation des variables de l'équation de Bashworth et Adams.	119
Figure 2-42 : Dispositif expérimental de goutte posée à haute température	120
Figure 2-43 : Plot de cuivre sur substrat d'acier inoxydable 304L	121
Figure 2-44 : Image d'une goutte de cuivre brute (a) et seuillée (b).....	122
Figure 3-1 : Validité de système de synchronisation	126
Figure 3-2 : Images obtenues par les caméras.....	127
Figure 3-3 : Impact d'une goutte de nickel de 1,2 mm de diamètre sur un substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé	129
Figure 3-4 : Signaux pyrométriques obtenus pour l'impact d'une goutte de nickel sur un substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé	129
Figure 3-5 : Visualisation du phénomène de splashing - Temps d'ouverture 1 ms	130
Figure 3-6 : Estimation des vitesses moyennes d'éjection de matière	131
Figure 3-7 : Expositions multiples pour la visualisation des éjections de matière	132
Figure 3-8 : Visualisation de l'impact d'une goutte de cuivre sur un substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir à température ambiante (diamètre =1,5 mm, $v_{\text{impact}} = 4\text{m/s}$)	132
Figure 3-9 : Mécanisme proposé pour le phénomène d'"Impact splashing"	133
Figure 3-10 : Formation de doigts en périphérie du liquide en expansion, (a) et (b) sont deux gouttelettes différentes de diamètre 40-50 μm	134
Figure 3-11 : Micrographie d'une lamelle de zircone sur substrat en acier inoxydable 304L poli miroir à 300 K.....	135
Figure 3-12 : Diamètre de la lamelle et de la goutte de cuivre avant son impact	136
Figure 3-13 : "Flattening splashing" observé lors de l'impact d'une goutte millimétrique de cuivre sur substrat acier inoxydable 304L poli miroir non préchauffé	136
Figure 3-14 : Observation des éjections de gouttelettes secondaires pendant la phase d'étalement d'une particule micrométrique de zircone : a) caméra perpendiculaire, b) caméra parallèle à la surface du substrat. Temps d'ouverture : 2 μs	137
Figure 3-15 : Signaux enregistrés.....	138
Figure 3-16 : lamelle déchiquetée résultante.....	138
Figure 3-17 : Influence du préchauffage sur l' "Impact splashing"	139
Figure 3-18 : Lamelle résultante en forme de disque.....	139
Figure 3-19 : Formation d'une lamelle en forme de disque sur substrat en acier inoxydable 304 L préchauffé à 673 K à partir d'une goutte de cuivre ($d_{\text{initial}} = 1,5 \text{ mm}$, $v = 4 \text{ m/s}$)	140
Figure 3-20 : Observation du splashing temps d'ouverture 3 μs : a) caméra parallèle au substrat, b) caméra orthogonal au substrat	142
Figure 3-21 : signaux enregistrés correspondants à la figure 3-20	142

Figure 3-22 : Signaux pyrométriques pour déterminer le temps d'étalement d'une goutte de cuivre ($d=1,5$ mm $v = 4$ m/s) sur substrat acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé.....	143
Figure 3-23 : lamelle de cuivre déchiquetée	143
Figure 3-24 : Formation d'une lamelle circulaire de zircon en projection plasma :a) signaux enregistrés, b) image obtenu par la camera 1 (temps d'ouverture 2 μ s), c) lamelle résultante	144
Figure 3-25 : Morphologie de la lamelle observée au MEB	145
Figure 3-26 : Mesure du temps d'étalement d'une goutte de cuivre ($d =1,5$ mm, $v = 4$ m/s) sur substrat acier inoxydable 304 L poli miroir préchauffé (673 K).....	145
Figure 3-27 : image de la lamelle sphérique de cuivre résultante.....	145
Figure 3-28 : Visualisation du refroidissement d'une lamelle de cuivre ($d =2,1$ cm) sur acier inox 304L poli miroir	146
Figure 3-29 : Chronologie des évènements pour l'impact d'une particule en projection plasma sur substrat non préchauffé	147
Figure 3-30 : diamètres maximums pour les deux types de lamelles.....	148
Figure 3-31 : Etude AFM du substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé (300K)	150
Figure 3-32 : Etude AFM du substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir préchauffé (673K)	151
Figure 3-33 : Spectre XPS des substrats AISI 304 L	152
Figure 3-34 : Signaux pyrométriques et évolution de la température de la lamelle de nickel en fonction du temps après étalement pour différentes conditions de préparation de substrats	155
Figure 3-35 : Signaux pyrométriques et évolution de la température de lamelles de zircon en fonction du temps après étalement pour différentes conditions de préparation du substrat	158
Figure 3-36 : Photographies du comportement de la goutte sur l'échantillon 1 : a) à la mise en goutte, b) après 10 minutes à 1373 K.....	163
Figure 3-37 : $\theta_1 = f(S_k)$ pour les différents substrats	163
Figure 3-38 : $\theta_2 = f(S_k)$ pour les différents substrats	164
Figure 3-39 : Photographies des gouttes de cuivre après refroidissement	165
Figure 3-40 : Etude AFM des dessous des lamelles de nickel pour deux types de substrat .	166
Figure 3-41 : Topographies de surfaces des substrats en acier inoxydable 304 L poli miroir utilisés.....	167
Figure 3-42 : lamelle étalée sur le substrat.....	169
Figure 3-43: Topographie de surface du substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir préchauffé à 673 K	171
Figure 3-44 : Evolution de la température de la température du substrat durant les 2 ms après l'impact d'une goutte millimétrique de cuivre	173
Figure 3-45 : lamelle étalée sur le substrat.....	174
Figure 3-46 : Evolution de la résistance thermique de contact en fonction du temps après l'impact pour une goutte de cuivre impactant sur un substrat en acier inoxydable non préchauffé.....	175
Figure 3-47 : Courbe expérimentale de refroidissement d'une lamelle de zircon sur un substrat de zircon non préchauffé.....	179
Figure 3-48 : Courbe expérimentale de refroidissement d'une lamelle de zircon sur un substrat de zircon préchauffé à 520 K	180
Figure 3-49 : Image 3D AFM des substrats de zircon avant et après préchauffage.....	181

Figure 3-50 : Estimation de la résistance thermique de contact pour une lamelle étalée de zircon liquide sur substrat de zircon non préchauffé	182
Figure 3-51 : Estimation de la résistance thermique de contact pour une lamelle étalée de zircon liquide sur substrat de zircon préchauffé à 520 K	183

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Température de transition des poudres courantes sur acier SUS 304 L.....	48
Tableau 2 : Evaluation des résistances thermiques de contact R_{th} (m^2K/W).....	55
Tableau 3 : Paramètres de rugosité pour un substrat AISI 304 L	73
Tableau 4 : Calcul des nombres adimensionnels	80
Tableau 5 : Paramètres de projection plasma.....	83
Tableau 6 : Paramètres d'injection des poudres.....	83
Tableau 7 : Diamètres moyens des différentes gammes de poudres de zircone utilisées	85
Tableau 8 : Dimensions de l'image de la distance entre les deux fentes du masque.....	91
Tableau 9 : Influence du préchauffage du substrat sur les temps d'étalement des gouttelettes	141
Tableau 10 : Valeurs des S_a et S_k mesurés sur $100 \mu m^2$	151
Tableau 11 : Vitesse de refroidissement pour une goutte millimétrique de nickel sur un substrat en acier inoxydable 304 L.....	155
Tableau 12 : Vitesse de refroidissement pour une particule micrométrique de zircone sur un substrat en acier inoxydable 304 L.....	159
Tableau 13 : caractéristiques des substrats utilisés pour les mesures de mouillabilité	162
Tableau 14 : Mesures des angles de mouillage θ_1 et θ_2 pour les différents échantillons.....	163
Tableau 15 : Paramètre S_k des surfaces étudiées pour les couples lamelle/substrat.	167

Introduction

En projection plasma, le comportement d'une gouttelette (ou particule) individuelle à l'impact est l'élément fondamental pour comprendre la microstructure de la couche résultante. Les couches sont créées par la superposition de lamelles formées par l'étalement et la solidification des gouttelettes individuelles fondues. Le problème d'impact de goutte et de leur refroidissement conditionnant les propriétés d'adhésion et de cohésion des dépôts, il est important de lui consacrer un intérêt particulier.

De plus, l'étude du comportement individuel d'une gouttelette s'inscrit aussi dans une autre thématique importante pour l'industrie qui est l'obtention d'un contrôle et d'une reproductibilité dans la production de dépôt.

Le diamètre des particules pulvérisé en projection plasma appartient à la gamme de la dizaine de micromètres et la vitesse d'impact est environ quelques centaines de m/s (100-300 m/s) pour l'utilisation d'une torche à courant continu. Les temps caractéristiques pour la formation de couches sont de l'ordre de la microseconde : moins de 5 μ s la pour l'étalement de la particule fondue, l'étape de solidification semble avoir lieu entre 0,8 μ s et 10 μ s après l'impact (elle peut commencer avant la fin de l'étalement) et le temps entre deux impacts successifs est compris entre 10 et 100 μ s. L'examen de ces temps montre les difficultés existantes pour mener une étude expérimentale précise de la formation d'un dépôt en projection plasma. Dans le passé, beaucoup de travaux ont été consacrés à la compréhension de la formation de couche (Kudinov V.V, 1989; Roberts K.A, 1990; Bianchi L., 1997). Ces premières études reposaient sur l'observation des lamelles formées après impact et sur les modifications morphologiques engendrées par des modifications de paramètres expérimentaux (paramètres de projection ou paramètres du substrat). D'autres études plus récentes ont cherché alors à mieux comprendre les phénomènes en utilisant des techniques de visualisation des particules projetées par plasma (Moreau C., 1995; Escure C., 2003). Malgré les progrès réalisés, ces techniques présentent des limites (temps d'ouverture des caméras trop longs, visualisation de l'impact par transparence) ne permettant pas d'évaluer convenablement la chronologie des événements. La considération des difficultés existantes pour mener une étude précise du phénomène d'impact en projection plasma a nécessité le développement de techniques de simulation. La simulation de l'impact de particule en projection plasma a été réalisée en utilisant des gouttelettes plus

grosses (de l'ordre du millimètre) et des vitesses moins rapides (quelques m/s) permettant une bonne visualisation du phénomène. (Fukumoto M., 1999).

De la même manière que les expériences utilisant les conditions réelles de plasma, même si les propriétés hydrodynamiques peuvent être approchées (ajustement des nombres de Reynolds et de Peclet), les expériences de chute libre présentent des limites qui empêchent une étude complète des phénomènes (nombre de Weber non ajustable à la réalité et pression d'impact beaucoup plus faible qu'en projection plasma).

De nombreuses études cherchant à lier les paramètres d'une goutte en vol (caractérisés par les nombres adimensionnels) avec la morphologie de la lamelle résultante ont été réalisées mais ne suffisent pas à ce jour d'expliquer les phénomènes observés. L'aspect hydrodynamique d'une goutte liquide a certes une influence sur la forme de la lamelle après impact, mais ne semble pas pour autant être le facteur déterminant lorsqu'il s'agit de gouttes liquides soumises à un refroidissement lors de leur étalement. Dans ces conditions, les caractéristiques de surface et de température du substrat semble jouer un rôle fondamental lors de la formation de la lamelle et par conséquent sur la qualité du contact définitif.

C'est dans ce contexte que le travail présenté dans ce manuscrit prend toute son importance, les recherches présentées ont été menées grâce à une collaboration utilisant deux méthodes expérimentales avec des échelles de temps et de taille différentes pour étudier l'impact d'une goutte. Le premier dispositif développé au laboratoire SPCTS (Limoges) utilise un nouveau dispositif expérimental permettant pour comprendre l'étalement et la solidification de particules de zircone projetées par plasma en utilisant une approche métrologique (mesures de la vitesse et de la température de la particule) couplée à une technique d'imagerie (deux caméras à ouverture rapide (temps d'exposition : 100 ns-1ms)).

Le deuxième dispositif sur lequel j'ai travaillé au sein du Advanced Joining Process Laboratory de Toyohashi (Japon) utilise un dispositif de chute libre (goutte millimétrique), un pyromètre bi chromatique (50 ns) permettant la mesure de la température de la goutte et une caméra rapide (4500 images/s). L'influence de la température du substrat (température de surface inférieure ou supérieure à la température de transition T_t) a été étudiée dans les deux installations expérimentales différentes. Chaque technique permet alors de donner des résultats intéressants et complémentaires grâce à une interprétation parallèle des signaux pyrométriques et des images.

La première partie de ce manuscrit fait un rappel chronologique des différentes études menées dans le domaine de l'impact de gouttes liquides et permet de réaliser une synthèse des techniques utilisées ainsi que des phénomènes observés. Cette partie illustre l'influence du préchauffage du substrat sur la morphologie finale de la lamelle et relate les différentes théories proposées pour expliquer le phénomène de transition observé (lamelle déchiquetée sur substrat non préchauffé et lamelle en forme de disque sur substrat préchauffé au-delà de la température de transition).

La deuxième partie présente la stratégie expérimentale choisie pour étudier l'impact de goutte et l'influence du préchauffage du substrat sur la formation de la lamelle. Les deux dispositifs expérimentaux permettant l'étude de l'impact de goutte à deux ordres de grandeur différents (temps et taille) sont présentés. Les techniques de mesures des paramètres de la goutte avant son impact, les techniques d'imagerie ainsi que le système de synchronisation permettant la comparaison des images avec les mesures sont détaillés ainsi que les différents matériaux utilisés. Les techniques de caractérisation telles que la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage sont utilisées pour l'étude de la morphologie de la surface des substrats utilisés et des lamelles obtenues après impact.

La troisième partie présente les résultats expérimentaux obtenus au sein des deux laboratoires SPCTS et Advanced Joining Process Laboratory. Les résultats obtenus grâce à l'imagerie permettent d'analyser les temps mis en jeu lors des différentes étapes de l'impact de la particule en projection plasma et de différencier ainsi deux types d'éjections de matières (splashing) : l'"Impact Splashing" et le "Flattening Splashing".

Une analyse des signaux pyrométriques aux deux ordres de grandeurs ainsi que l'exploitation des images obtenues permettent une étude de l'effet du préchauffage du substrat sur les temps d'étalement et sur les vitesses de refroidissement de lamelles métalliques (Ni, Cu) et céramiques (ZrO_2). L'influence de la modification de surface d'un substrat en acier inoxydable 304 L (provoquée par son préchauffage entraînant son oxydation) sur le comportement de la lamelle en terme de mouillabilité est examinée au cours de ce chapitre dans le but de proposer une explication à l'existence du phénomène de transition. Une étude de l'évolution de la résistance thermique de contact à l'interface lamelle millimétrique métallique-substrat réalisée de façon expérimentale est ensuite présentée. Enfin une étude sur l'impact de particules individuelles réalisées dans des conditions de formation d'un dépôt de

zircon (lamelle de zircon sur substrat de zircon) en projection plasma permet de corroborer les résultats obtenus sur l'effet du préchauffage du substrat et de proposer un mécanisme pour le phénomène de transition.

2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Contexte de l'étude

2.1.1 Rappel sur le principe de la projection plasma

La projection par plasma thermique consiste à introduire des particules solides, de dimensions généralement comprises entre 5 et 100 μm , dans un jet de plasma où elles sont chauffées et accélérées (figure 1-1). Le plasma, appelé aussi quatrième état de la matière, est un milieu ionisé, c'est à dire constitué d'un mélange d'ions, d'électrons et d'espèces neutres, excitées ou non. Les plasmas thermiques sont des milieux faiblement ionisés, 10 % au maximum, et suffisamment denses pour que les collisions élastiques y soient assez nombreuses pour chauffer le plasma. Les espèces ionisées sont produites par effet thermique (collisions élastiques). C'est pourquoi, dans un plasma thermique toutes les espèces ont sensiblement la même température, de 8000 à 15000 K dans la colonne d'arc et au cœur du jet. Certes sur les bords du jet, ou dans les zones d'injection d'un gaz froid (gaz porteur), les phénomènes de diffusion font que la température des électrons est plus élevée que celle des particules lourdes. Mais à toutes fins pratiques, pour le problème de projection que nous considérons, nous admettons que ce déséquilibre n'influe pratiquement pas sur le chauffage des particules (Fauchais P., 2001).

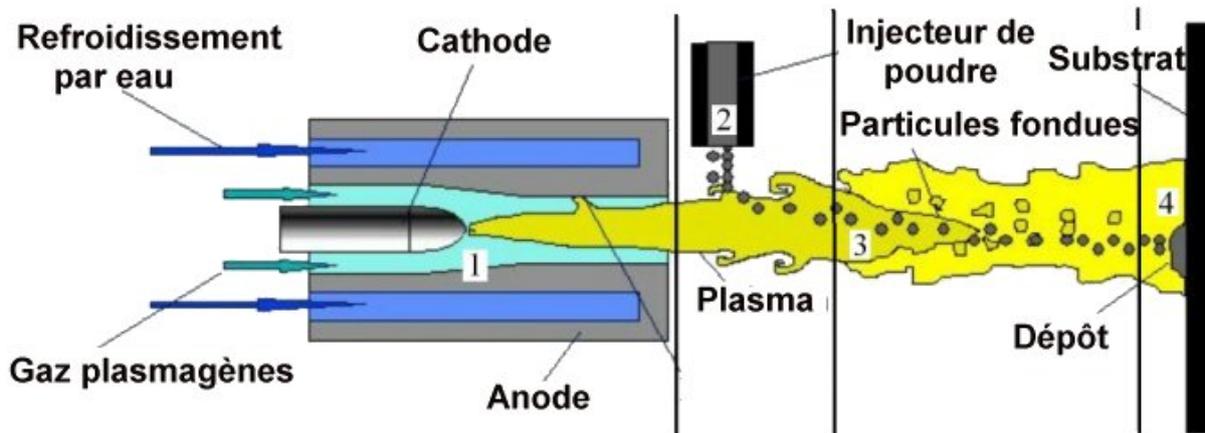


Figure 2-1 : Schéma d'une torche à plasma

Des fois les particules injectées fondues ou partiellement fondues, les gouttelettes ainsi formées s'écrasent sous forme de lamelles sur un substrat préalablement préparé. Le dépôt est alors formé par l'empilement des lamelles successives, chaque particule impactant en général sur une lamelle déjà solidifiée. La préparation du substrat avant la projection est capitale et s'avère une étape critique pour une bonne adhésion. Pour optimiser l'accrochage de la lamelle il est nécessaire de nettoyer la surface afin d'éliminer tout risque de contamination. Dans un second temps, il faut créer des irrégularités et des aspérités en surface pour promouvoir une adhésion de type mécanique. Le lien entre le dépôt réalisé et le substrat n'est pas seulement mécanique mais il peut aussi être métallurgique ou chimique. Ces différents types d'accrochage dépendent de nombreux critères tels que la nature, la taille et la morphologie du matériau à projeter, les propriétés thermiques ou transitoires (diffusivité, effusivité) de la particule et du substrat, le degré de rugosité et la propreté du substrat, la vitesse et la température ainsi que le degré d'oxydation ou de décomposition des non-oxydes de la particule à l'impact.

2.1.2 Optimisation de l'injection

Dans un procédé classique, les particules de quelques dizaines de micromètres sont injectées dans le jet de plasma à l'aide d'un gaz porteur. Pour une bonne injection, il est nécessaire que les particules acquièrent une quantité de mouvement proche de celle du plasma (Vardelle M., 2001). C'est alors que le débit du gaz porteur apparaît comme un paramètre déterminant ; si celui-ci n'est pas adapté, les particules n'atteignent pas le cœur du plasma et ne sont pas correctement fondues (voir figure 1-2). En effet plus la taille des particules que l'on veut

injecter est petite, plus la quantité de mouvement qu'il faut leur apporter doit être importante pour qu'elles puissent pénétrer dans la région centrale du jet de plasma. Cependant cette quantité de mouvement est apportée par le gaz porteur qui, au-delà d'un certain débit, va fortement perturber le plasma (Vardelle M., 2001). En pratique, les particules de taille inférieure à $10\mu\text{m}$ ne peuvent pas être injectées par le biais d'un gaz porteur. De plus, pour des particules de taille inférieure à $20\mu\text{m}$, les collisions avec la paroi de l'injecteur sont responsables d'une divergence du jet de particules d'autant plus importante que leur masse spécifique est faible. Certaines passent alors en dehors du centre du jet de plasma et peuvent être responsables de défauts dans le dépôt lorsqu'elles sont incluses mal fondues dans ce dernier.

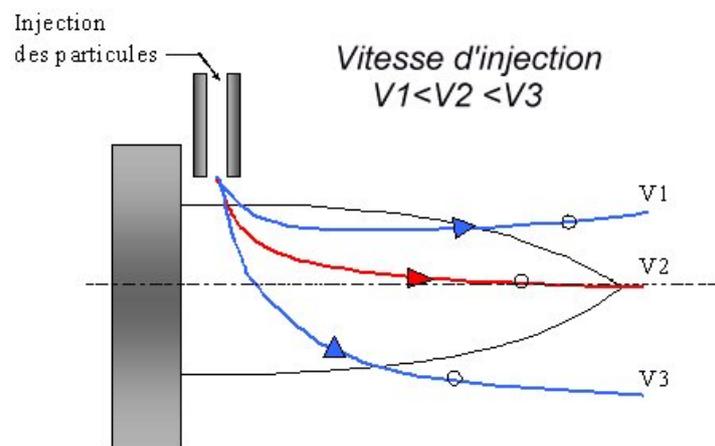


Figure 2-2 : Trajectoires des particules dans le jet plasma

Il est donc important, pour obtenir des quantités de mouvement pas trop divergentes, d'utiliser des particules de masse assez resserrée. En effet dans l'injecteur, la vitesse des gaz, sauf à la paroi, est relativement constante ($Re > 2000$) (Vardelle M., 2001) et la distribution de masse des particules va fortement jouer sur celle de leur quantité de mouvement. Pour les particules de granulométrie la plus resserrée disponible sur le marché, le rapport du diamètre maximum sur le minimum est de deux, ce qui correspond à un rapport de masse de huit ! Les particules dans le cas le plus favorable auront donc des rapports de quantité de mouvement de huit et le débit de gaz porteur ne pourra être adapté qu'à la valeur moyenne de la granulométrie. Il est donc important, pour obtenir un traitement de particules le plus uniforme possible, d'utiliser des particules avec une granulométrie resserrée. Les lamelles qui résultent de l'impact des particules refroidissent très vite, en quelques microsecondes : en effet, la vitesse de refroidissement peut presque atteindre 10^9K/s (Fauchais P., 2001). Ainsi l'impact d'une

seconde gouttelette au même endroit que la précédente ne se produisant pas avant quelques centaines de microsecondes. Elle arrive donc sur une lamelle déjà solidifiée.

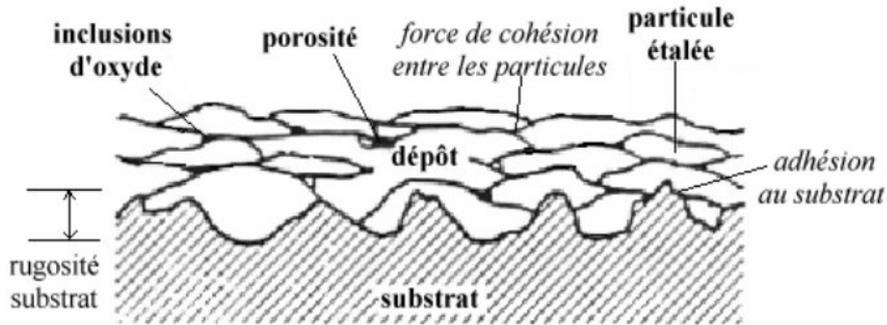


Figure 2-3 : Coupe d'un dépôt

Le dépôt ainsi formé (voir figure 1-3), résultant d'un empilement successif de matière, a une structure lamellaire avec des propriétés différentes de celle du matériau massif. Son épaisseur est généralement comprise entre 50 μm et quelques millimètres. Ses propriétés de cohésion et d'adhésion dépendent respectivement du contact entre lamelles et du contact lamelle-substrat. Le contact dépend, entre autres, de la mouillabilité de la goutte à l'impact sur le substrat ou sur les lamelles déjà déposées. La mouillabilité d'un matériau donné peut être fortement affectée par les réactions chimiques en surface de la particule (De Gennes P.G., 2002) pendant son temps de vol. En effet, avant leur impact sur le substrat, les particules en vol réagissent avec les gaz environnants. Par exemple, dans le cas d'une projection atmosphérique, les particules peuvent s'oxyder à l'air générant ainsi des inclusions d'oxydes dans le dépôt. Le phénomène d'oxydation est lié aux phénomènes convectifs induits au sein de la particule liquide (Espié G., 2000): la couche d'oxyde formée ou l'oxygène dissous en surface de la particule liquide va migrer vers le centre et générer ainsi des nodules d'oxyde (figure 1-4).

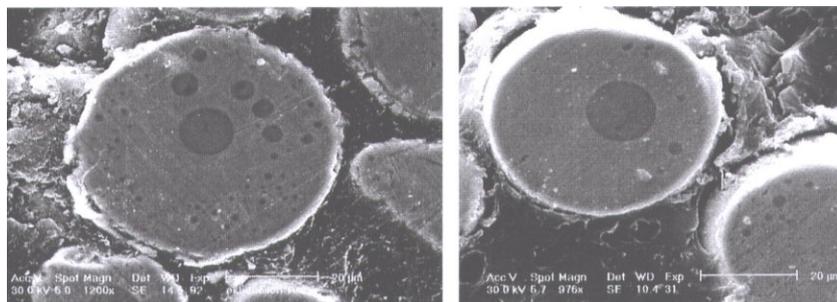


Figure 2-4 : Nodules d'oxyde dans des particules de fer (Espié G., 2000)

Si l'on veut fortement limiter ces effets dus à l'oxydation en vol des particules métalliques, il est alors nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide partiel.

La réalisation d'un dépôt par projection plasma résulte d'une succession d'empilements de lamelles, chaque nouvelle particule s'étalant en général sur une lamelle déjà solidifiée. L'étude de l'écrasement et de l'étalement d'une goutte individuelle fondue sur un substrat semble donc être le point clef pour pouvoir avoir une meilleure compréhension du processus de formation d'un dépôt.

2.1.3 Les différents paramètres influant sur l'impact

La géométrie des lamelles et la formation de la porosité sont essentiellement déterminées par les cinétiques d'étalement, de refroidissement, et de germination-croissance des phases cristallines. Un très grand nombre de paramètres déterminent les processus d'impact et d'étalement des particules sur le substrat comme on peut le voir sur la figure 1-5.

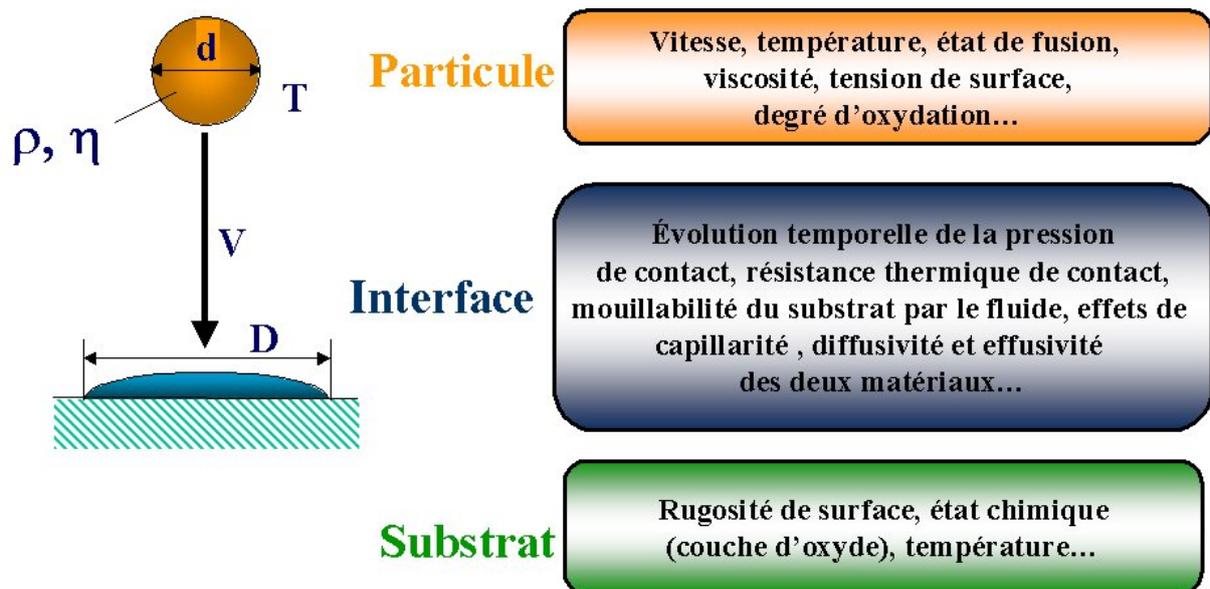


Figure 2-5 : Paramètres influant sur la formation d'une lamelle

Les paramètres mis en jeu lors de l'impact d'une goutte sur un substrat sont très nombreux et dépendent de la nature et des propriétés des matériaux mis en jeu (Fauchais P., 2005).

Les paramètres propres à la goutte influant sur l'impact peuvent être décrits comme les suivants : température, vitesse de la particule, état d'oxydation, état de fusion, propriétés thermiques, physiques et chimiques du matériau, angle d'impact.

Les propriétés du substrat ne sont pas moins importantes vis à vis du comportement de la goutte à l'étalement : en effet, sa diffusivité, son effusivité, sa température, sa rugosité, la présence de contaminants ou d'une couche d'oxyde en surface ainsi que l'angle d'impact de la goutte peuvent venir agir sur le comportement à l'écrasement et lors de l'étalement.

D'une manière conventionnelle, la rugosité d'une surface est définie par l'équation suivante :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad .2-1$$

Avec $z(x)$: hauteur locale de la surface à l'abscisse x et L la distance entre deux points de la surface.

Le R_a ainsi calculé correspond à la rugosité moyenne qui est l'intégrale de la valeur absolue du profil de rugosité sur la longueur d'évaluation, il a la dimension d'une longueur.

On définit aussi un second type de rugosité appelé R_t qui correspond à la distance entre le pic le plus haut et le creux le plus profond. Cette distance prend toute son importance lors de l'accrochage mécanique de la lamelle sur le substrat. Un bon accrochage sera favorisé pour une valeur de R_t correspondant à deux à trois fois le diamètre de la lamelle formée.

Trois autres sortes de paramètres ont été utilisées pour évaluer l'état de surface du substrat en complément du paramètre de rugosité moyenne R_a . Le paramètre de rugosité R_q ou R.M.S (root mean square), Le paramètre d'oblicité (skewness) S_k et le paramètre de kurtosis K_u . Les définitions de ces trois paramètres sont données par les expressions suivantes :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (z-m)^2 dz} = \sigma \quad .2-2$$

$$S_k = \frac{1}{\sigma^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (z-m)^3 \phi(z) dz \quad .2-3$$

$$K_u = \frac{1}{\sigma^4} \int_{-\infty}^{+\infty} (z-m)^4 \phi(z) dz \quad .2-4$$

Où $\phi(z)$ est la fonction de distribution d'amplitude de la rugosité sur la surface. R_q représente l'écart type des amplitudes en surface. S_k et K_u sont des paramètres de forme sans dimension permettant d'évaluer la distribution des amplitudes présentes en surface (Stout J., 1977; Hasegawa M., 1982). Les paramètres S_k et K_u caractérisent respectivement la symétrie et l'uniformité de la fonction de distribution d'amplitude. Pour un S_k égal à 0 et un K_u égal à 3, la fonction de distribution d'amplitude obéit à une loi de distribution Gaussienne.

Un substrat ayant subi un polissage ou ayant subi une oxydation en surface mais présentant un $R_a < 0,05 \mu\text{m}$ sera défini dans la suite de ce manuscrit comme lisse ou poli miroir. Cependant, ceci ne signifie nullement que les S_k et K_u , à des échelles nanométriques soient nulles. Les substrats ayant subi un sablage, c'est à dire une technique mécanique provoquant des aspérités de surface en arrachant de la matière présentent des rugosités moyennes généralement largement supérieures à $0,05 \mu\text{m}$. Ce type de substrat, alors qualifié de rugueux permet de favoriser un accrochage mécanique des lamelles.

2.2 Premières études sur les gouttes liquides

L'étude de l'impact de gouttes sur paroi sèche et lisse est un vaste sujet qu'il est cependant nécessaire d'aborder pour pouvoir appréhender et comprendre l'impact de gouttes, phénomène présent dans de nombreuses applications industrielles (problème de l'impact de goutte dans les imprimantes à jet d'encre, projection d'aérosols de peintures pour l'industrie automobile, visibilité des parebrises de voiture, arrosage...) et pour comprendre le cas plus particulier de l'impact de goutte en fusion de taille plus petite (de l'ordre du micromètre) lors de la réalisation d'un dépôt par projection plasma.

Trois catégories d'impacts sur surface sèche permettent d'obtenir des informations complémentaires pour pouvoir analyser le phénomène complexe d'impact en projection plasma :

- **L'impact de gouttes liquides sans effet thermique.**
- **L'impact de gouttes métalliques millimétriques fondues.**
- **L'impact de gouttes micrométriques en projection plasma.**

Les premiers travaux visant à étudier le comportement d'une goutte liquide sur une surface sèche datent de 1876. Lord A.M Worthington réalisa ses observations avec des gouttes de lait impactant sur des surfaces recouvertes de cire. Ne disposant d'aucune technologie à l'époque, il travaillait dans une pièce sombre et il imagina un système de flash lui permettant de visualiser la goutte à différents stades de son impact. Il retranscrivait alors la séquence de l'impact par dessin en fonction de ce qu'il avait observé (Worthington A.M., 1876). Grâce à

cette expérience simple, il réussit à mettre en évidence plusieurs phénomènes comme la formation d'un bourrelet autour d'un disque résultant de l'étalement, la phase de rétraction du film liquide après que la goutte étalée ait atteint son rayon maximum. En utilisant du mercure, il mit en évidence la formation de filaments dès le début de l'impact et l'éjection de petites gouttelettes en bout de ces filaments.

Ces premiers travaux ne permettent pas d'approche quantitative des phénomènes mais offrent cependant la possibilité de distinguer deux cas distincts : le cas "mouillant" et le cas "non mouillant".

Les études effectuées sur des gouttes liquides ont permis d'établir les grandes tendances mises en jeu lors de l'impact dans son problème général. Des phénomènes comme la génération d'éclaboussures ou "splashing" en anglais, terme que nous utiliserons par la suite, correspondant à une destruction de la goutte lors de sa collision, et les effets de mouillabilité, de capillarité et de la pression d'impact sur le processus d'étalement ont pu être étudiés à l'échelle du millimètre. Ils ont permis de constituer une première étape en ce qui concerne plus particulièrement l'impact d'une goutte en projection plasma. En effet, les besoins actuels de dépôts de plus en plus sophistiqués pour des applications de plus en plus nombreuses nécessitent une meilleure compréhension du phénomène qui apparaît après l'impact de la particule sur le substrat et qui semble jouer un rôle clef sur les propriétés du dépôt.

Comme l'étalement d'une goutte résulte de la conversion de l'énergie cinétique en travail de déformation visqueuse et en énergie de surface, les paramètres relatifs à la goutte en vol (vitesse, diamètre, température...) ainsi que ceux se rapportant à l'état de surface (nature, rugosité, degré d'oxydation...) semblent jouer des rôles aussi importants les uns que les autres vis-à-vis du comportement à l'impact.

2.2.1 Phénomène de "Splashing" ou d'éclaboussures

Mundo et al ont étudié le principe physique du processus de déformation et de destruction d'une goutte liquide (0,1 à 0,5 mm de diamètre) pour différentes compositions d'un mélange eau – éthanol - sucrose sur un substrat d'acier inoxydable (Mundo C., 1995). Les propriétés du fluide et les paramètres cinétiques sont par conséquent variables. D'après leurs

observations, ils ont proposé que le devenir d'une goutte à l'impact dépendait du paramètre de Sommerfeld K essentiellement fonction des informations cinétiques en vol.

$$K = We^{0,5} Re^{0,25} \quad . 2-5$$

$$K = \left[\frac{\rho v d}{\mu} \right]^{0,5} \left[\frac{\rho \mu^2 d}{\sigma} \right]^{0,25} \quad . 2-6$$

Avec We nombre de Weber, Re nombre de Reynolds, ρ masse volumique (kg/m^3), d diamètre de la particule (m), v vitesse d'impact de la goutte (m/s), μ viscosité dynamique et σ tension de surface (J/m^2).

L'observation d'impact de gouttes a montré (figure 1-6) qu'il existait une valeur critique de K notée K_c d'une valeur de 57,7 pour laquelle les comportements sont modifiés. Pour des faibles valeurs de K , la goutte tend à se déposer et à s'étaler alors que pour un $K > K_c$, elle tend à se détruire et à générer des éclaboussures.

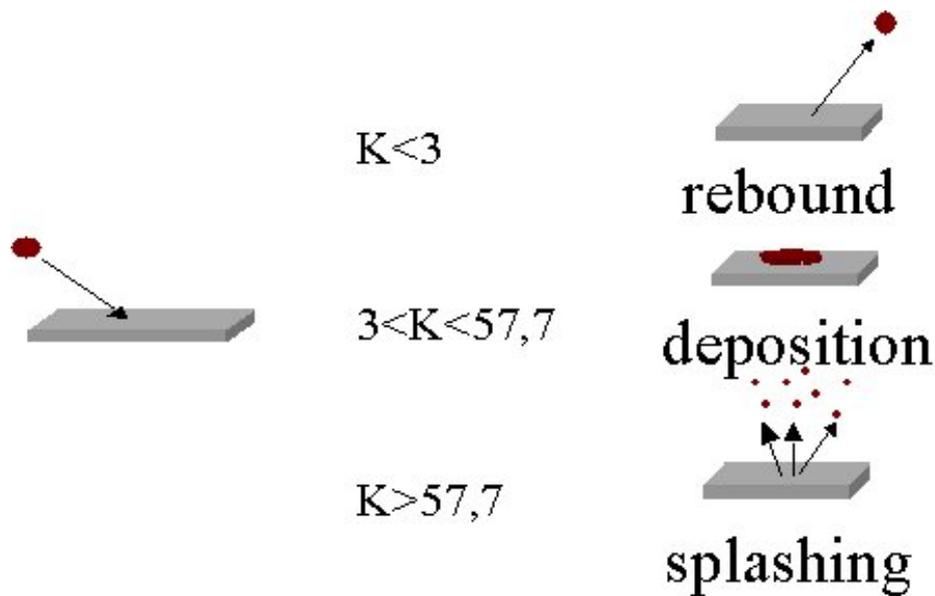


Figure 2-6 : Les différents types d'impacts en fonction de la valeur du paramètre K

En condition classique de projection plasma, le traitement des particules en vol est conditionné par les transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de masse entre le plasma et les particules. Pour des diamètres de particules compris entre 30 et 100 μm , les vitesses des gouttelettes à l'impact sont de 100 à 200 m/s et leurs températures atteignent des valeurs supérieures à leur température de fusion qui permet à la particule d'être dans un état fondu avant l'impact.

Les courbes de la figure 1-7 présentent d'évolution du paramètre K en fonction de la distance de projection pour différentes granulométries de poudres métalliques (Fukumoto M., 2002). Dans les conditions standards de projection thermique par arc soufflé, les paramètres de la goutte évoluant dans le flux plasma correspondent à un nombre $K > K_c$ qui témoigne qu'une particule a une tendance naturelle au splashing.

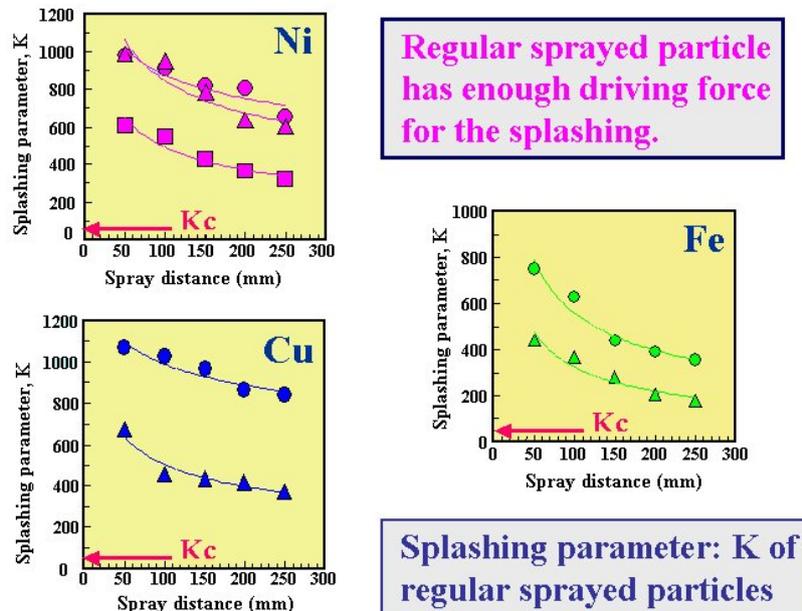


Figure 2-7 : Paramètre K calculé pour des poudres usuelles en projection plasma (Fukumoto M., 2002)

2.2.2 Paramètres mis en jeu lors de l'étalement de la goutte

2.2.2.1 Pression d'impact : modèles simplifiés

Dans le cas d'un fluide compressible, la pression peut avoir une influence non négligeable sur le comportement de la goutte à l'impact, et sur l'évolution temporelle du contact goutte/substrat. Le contact est considéré comme parfait si la pression d'impact est supérieure à la pression capillaire à l'interface due à la rugosité de surface R_a .

Dykhuisen et Armster rappellent la complexité des phénomènes à l'impact et précisent que les modèles compressibles ne peuvent être utilisés que pour l'étude de l'impact initial.

(Dykhuizen R.C, 1994; Armster S.Q., 2002). Les effets de compressibilité sont présents aux tous premiers instants après que la goutte soit entrée en collision avec la cible : à l'impact, la vitesse du liquide est modifiée, le liquide subit alors une forte compression due à la propagation d'une onde due à l'impact dans le liquide.

Des calculs ont montré que la pression maximum à l'impact pour une goutte liquide est plus grande que la pression d'enclume classique p .

$$p = \rho_p \cdot c^l \cdot v_p \quad . 2-7$$

Avec c^l vitesse du son dans la phase liquide (m/s), ρ_p masse spécifique du liquide (kg/m³) et v_p vitesse de la particule à l'impact (m/s).

Les phénomènes à l'impact sont principalement gouvernés par le nombre de Mach Ma (-).

$$Ma = \frac{v_p}{c^l} \quad . 2-8$$

La plupart des études sur le problème fondamental d'impact de gouttelette considèrent une compressibilité du liquide négligeable.

Au bout d'un temps t_c (s), la pression d'impact atteint sa valeur maximum pour un rayon maximum critique r_c (m) de la goutte au contact avec le substrat.

$$r_c = \frac{d_p \cdot v_p}{2 \cdot c^l} \quad . 2-9$$

$$t_c = \frac{d_p \cdot v_p}{4 \cdot (c^l)^2} \quad . 2-10$$

avec d_p diamètre de la gouttelette avant son impact. Par exemple, si on considère l'impact d'une goutte de cuivre ($\rho = 8000 \text{ kg/m}^3$) de diamètre $d_p = 50 \text{ }\mu\text{m}$ à une vitesse de 200 m/s et une vitesse du son dans la phase liquide de 3000 ms^{-1} , on obtient un nombre de Mach de 0,66. La pression d'impact correspondante est supérieure à $p = 5 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 50 \text{ 000 atm}$. Cette pression commence à chuter au bout de $t_c \sim 10^{-10} \text{ s}$ pour une zone de contact correspondant à $r_c = \frac{d_p}{3}$.

Les hautes pressions formées par la compression de choc après l'impact vont générer des tensions importantes dans le liquide. Ces tensions vont alors être relâchées sur les bords à l'intérieur de la gouttelette par des vagues d'expansion se propageant dans le liquide causant une rupture du fluide en périphérie (voir figure 1-8).

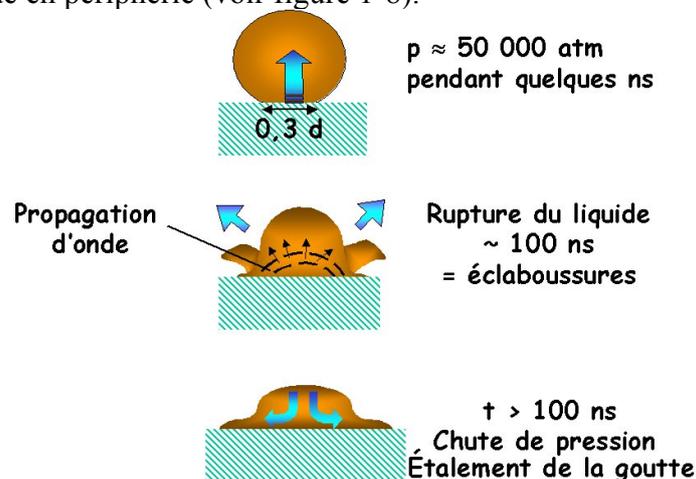


Figure 2-8 : Modèle compressible pour l'impact initial

Ce modèle compressible ne tient compte que des tous premiers instants après l'impact et ne considère pas le phénomène de solidification pendant l'étalement de la goutte. La solidification de la lamelle va dépendre de la résistance thermique de contact R_{th} à l'interface lamelle substrat et de son épaisseur.

La pression d'impact prend toute son importance dans le comportement de la goutte pour des vitesses d'impact importantes comme celles obtenues en projection plasma. La rupture du liquide en périphérie va générer des éjections de matière qui peuvent être mises en relation avec le phénomène d'éclaboussures ou de « splashing » observé pour un paramètre de Sommerfeld $K > K_c$. Ce type d'éjections de matière résultant directement de la pression à l'impact, sera qualifié d' « Impact Splashing » dans la suite de ce manuscrit (Escure C., 2003).

Après le phénomène d'impact, le comportement de la goutte va être directement lié aux événements agissant sur son processus d'étalement. Les phénomènes physico-chimiques tels que la mouillabilité et la capillarité interviennent sur le contact à l'interface liquide - solide avant que les phénomènes thermiques jouent un rôle.

2.2.2.2 Mouillabilité

La mouillabilité d'une goutte liquide apparaît comme un point important dans l'étude du comportement d'une gouttelette projetée en plasma. En effet, l'angle de mouillage joue un rôle clef sur le développement du contact goutte/substrat et sa vitesse d'étalement. Il influe sur la valeur du coefficient de transfert de chaleur α du splat vers le substrat : α augmente si θ diminue.

En mouillabilité classique, c'est à dire statique, une goutte liquide L est posée sur un solide S, ils sont tous deux baignés par une phase gazeuse G. L'angle θ que fait la goutte avec le substrat, appelé angle de contact, dépend des tensions interfaciales des espèces en présence. La figure 1-9 montre la configuration du système et la répartition des forces qui s'exercent sur les interfaces.

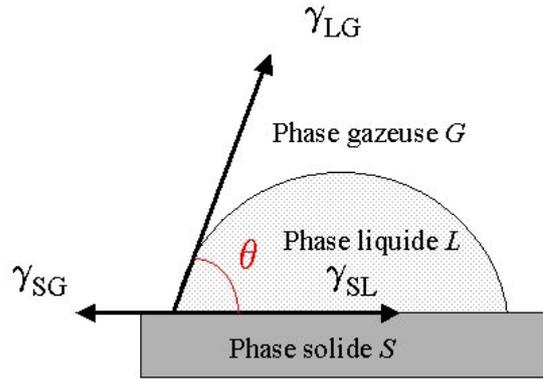


Figure 2-9 : Angle de contact à l'équilibre sur une surface solide

Les équations présentées ci-après correspondent au cas d'une surface théorique parfaitement lisse. En écrivant l'équilibre des forces (projection sur l'axe horizontal) on obtient l'équation de Young :

$$\gamma_{sg} - \gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sl} \quad . 2-11$$

où les divers γ sont les tensions interfaciales solide-gaz, liquide-gaz et solide-liquide avec

$$\gamma_{sg} = \gamma_s - \pi_e \quad . 2-12$$

où π_e est la pression d'étalement du liquide due à son poids .

Différents facteurs comme la température du liquide, l'atmosphère ou la présence d'impuretés peuvent influencer le contact solide –liquide- vapeur :

- Influence de la température

Plus on chauffe le liquide et plus il est mouillant. Toutes les lois décrivant $\theta = f(T)$ sont empiriques.

$$\text{Tension superficielle : } \delta = \delta^0 - C \times T \quad . 2-13$$

$$\begin{aligned} \text{Angle de contact } \cos \theta &= a - b \delta \\ &= 1 + b(\delta^0 - \delta) \\ &= 1 + b(T - T_{cs}) \end{aligned} \quad . 2-14$$

avec δ^0 = valeur de δ à $T = 0$ K

T = température absolue (K)

T_{cs} = température critique de l'étalement ($\theta = 0$)

Le cosinus de l'angle de contact entre le métal liquide et une céramique évolue linéairement avec la température du liquide.

- Influence de l'atmosphère

La nature de l'atmosphère est importante, en particulier en ce qui concerne la solubilité des gaz dans la phase liquide c'est à dire la réactivité gaz/liquide.

- Impuretés

En général, la présence d'impuretés a pour effet de diminuer la tension superficielle et donc la mouillabilité du liquide

2.2.2.3 Rugosité et effet sur la mouillabilité

Déformation de la ligne de contact

Dans le cas où la surface présente des défauts de nature chimique ou physique, l'angle défini est plutôt un angle de contact dynamique. La présence de ces défauts est à l'origine d'une hystérésis de l'angle de contact, c'est-à-dire d'une dispersion de cet angle, dont les bornes sont définies par un angle d'avancée θ_A et un angle de recul θ_R . Les premières observations faites sur l'hystérésis avec des surfaces de rugosités variables, sont dues à Dettre et Johnson (1964) (De Gennes P.G., 2002). Sur le graphique suivant (figure 1-10), les angles de contact, exprimés en degrés, sont portés en fonction de la rugosité r du substrat, définie comme le rapport de l'aire de la surface réelle sur celle de la surface apparente (échelle qualitative).

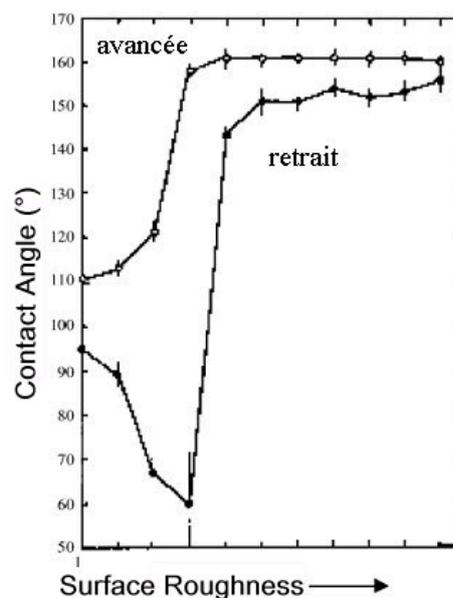


Figure 2-10 : Angles de contact statique de goutte d'eau posées sur des cires en fonction de la rugosité du substrat

On distingue deux comportements selon la valeur de la rugosité r . A faible rugosité, θ_A augmente régulièrement avec r , tandis que θ_R décroît. Puis au-delà d'un seuil en rugosité, les deux angles sautent discontinûment à une valeur très élevée. Cette transition peut être imputée à la formation de poches d'air sous la goutte pour cette valeur de rugosité. Au-delà, l'hystérésis de l'angle décroît du fait que le substrat s'homogénéise, plus il est composé majoritairement d'air. On constate que l'hystérésis devient très faible, même inférieure à celle mesurée sur la plus lisse de ces surfaces.

D'un point de vue pratique, la texture du substrat apparaît comme un moyen particulièrement efficace pour piloter le mouillage. Autrement dit, d'un point de vue théorique, le mouillage permet de simuler les effets de texturation d'une surface, supposée lisse initialement. Plusieurs modèles ont été développés sur le mouillage des surfaces texturées physiquement (Wenzel) ou chimiquement (Cassie-Baxter) (De Gennes P.G., 2002)

Sur une surface non idéale, l'angle de contact statique n'est donc pas unique. Il prend toute valeur comprise entre l'angle d'avancée θ_A et l'angle de recul θ_R (figure 1-11). L'angle de contact peut dépasser θ_E sans que la ligne de contact ne bouge au-delà d'une valeur seuil, la ligne se déplace. Dans le cas d'un reflux de matière, au-delà d'une valeur limite θ_R , la ligne se déplace dans le sens inverse, si les forces de cohésion de la matière sont suffisantes.

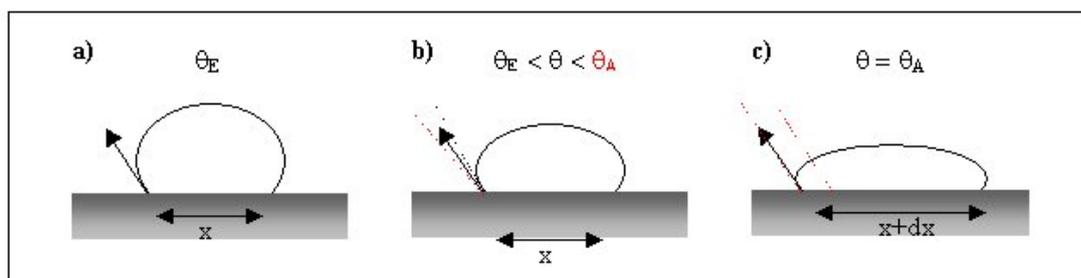


Figure 2-11 : Mobilité de la ligne triple

Tout ce qui a été dit ici au sujet de la déformation de la ligne de contact est vrai en statique et ne s'applique peut être pas au cas de l'impact de gouttes sur une surface avec une vitesse non nulle.

2.2.2.4 Capillarité

En projection plasma les conditions expérimentales impliquant généralement des valeurs du nombre de Weber We supérieures à celles du Reynolds, nous pourrions toujours négliger les

forces de capillarité devant les forces d'inertie de la goutte en début d'étalement (Pasandideh-Fard S., 1996)(changement de tendance pour des vitesses de l'ordre de 10 m/s pour goutte alumine de 30 μm de diamètre.)

Exemple : poudre d'alumine de diamètre 30 μm de vitesse $v = 200 \text{ m.s}^{-1}$. $Re = 500$ et $We = 6000$: $We \gg Re^{1/2}$

En fin d'étalement, la vitesse d'écoulement du liquide devient moins importante et les forces d'énergie de surface deviennent alors non négligeables.

D'une façon générale, les effets de capillarité restent négligeables tant que la pression exercée par la goutte à l'impact est supérieure à la pression capillaire, ceci permettant à la goutte à l'impact de pénétrer dans les capillarités définies par la rugosité du substrat.

2.2.3 Historique de l'étude des splats

2.2.3.1 Premières études : observation de la morphologie des lamelles après leur impact

Les premières études ont porté sur l'observation de la morphologie des lamelles après leur impact de façon à pouvoir établir un lien entre les paramètres de projection et la microstructure obtenue. Les résultats obtenus avec des particules céramiques entièrement ou partiellement fondues ont été décrits par Kudinov (Kudinov V.V, 1989) : il a rassemblé les différents splats pour faire une cartographie des formes obtenues en fonction des paramètres de fonctionnement de la torche sans se préoccuper de la température du substrat (cf figure 1-12). Il a montré beaucoup de formes différentes pour les lamelles résultantes : forme déchiquetée, forme circulaire. Plus tard (Roberts K.A, 1990), les études exécutées par Roberts et al ont été consacrées à une observation plus précise de forme de la lamelle selon les paramètres du substrat. En travaillant avec des gammes de vitesse de particules assez larges (30 - 260 m/s) obtenues par torches à plasma radio-fréquence et à courant continu, Bianchi et al. (Bianchi L., 1997) ont montré que la microstructure et la morphologie du splat peuvent évoluer à la fois en fonction des paramètres de la particule projetée et de ceux du substrat.

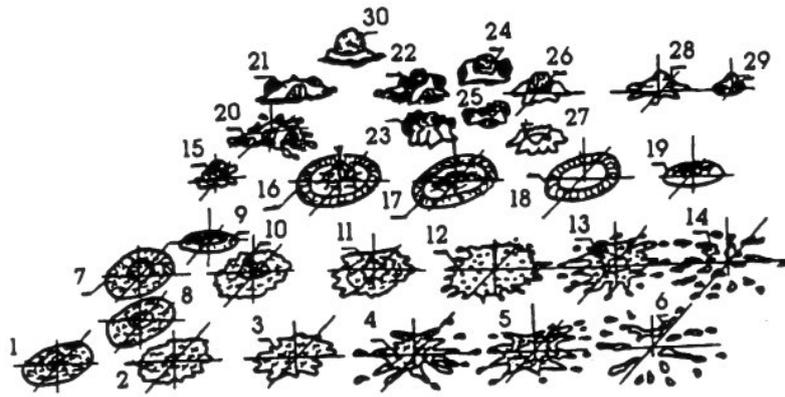


Figure 2-12 : Cartographie des morphologies de lamelles obtenues pour différentes conditions de projection

Les premières observations avec des particules céramiques (Al_2O_3 , ZrO_2) projetées sur des substrats lisses préchauffés à différentes températures ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) ont montré une influence importante de la température de substrat sur les morphologies des lamelles. Deux formes différentes ont été obtenues en projetant des particules de zircon sur un substrat lisse en acier inoxydable 304 L : Un disque circulaire sur le substrat chaud ($T_s = 573 \text{ K}$) ou une forme déchiquetée pour un substrat froid ($T_s = 348 \text{ K}$). Les résultats obtenus sur un substrat chaud maintenu à 573 K avec des conditions différentes de plasma ont montré que la vitesse de la particule juste avant son impact joue un rôle important sur le splat résultant : des vitesses de particule plus élevées augmentent la cohésion et l'adhérence pour une température de substrat donnée. Finalement, il a été montré que l'adhésion dépendait fortement du taux d'oxydation du substrat et qu'elle diminuait quand la couche d'oxyde devenait trop épaisse ou quand sa composition change. Dans le cas d'un préchauffage du substrat en acier inoxydable 304 L à deux températures différentes (300°C et 500°C), l'adhérence des dépôts de zircon est maximale pour des temps de préchauffage les plus brefs et décroît ensuite régulièrement quand ces temps augmentent. L'appauvrissement en chrome de l'interface substrat - dépôt lorsque le temps de préchauffage augmente peut conduire à une interface plus « cassante » avec plus d'hématite qui serait responsable de la chute d'adhérence.

2.2.3.2 Morphologies des particules étalées

Comme le montre la cartographie présentée sur la figure 12, il existe une grande diversité de morphologies de lamelles en projection plasma selon les paramètres de projection. Dans le cas des particules non fondues, des noyaux solides peuvent rester piégés au centre de la lamelle

ou bien être éjectés conduisant à une structure annulaire. La morphologie de type « crêpe » en forme de disque bien étalé qui sera souvent appelé « disk shaped splat » dans la suite du manuscrit correspond à un meilleur contact avec le substrat (au moins au centre de la lamelle). La splat de type « fleur » avec une structure éclatée présente un contact limité avec le substrat. Ce type de morphologie présente un contact limité avec le substrat et une faible adhérence. L'observation de digitations et de fines gouttelettes en périphérie témoigne d'un écoulement du liquide parallèlement à la surface. Ce type de destruction de la goutte avec des éjections parallèles au substrat sera appelé « flattening splashing » dans la suite de ce manuscrit.

Grâce à ces observations générales une nouvelle génération d'expériences a été développée pour étudier des paramètres de la particule en vol et à l'impact. La mesure des paramètres propres à la particule ainsi que l'observation des lamelles recueillies ont permis une avancée importante dans la compréhension des phénomènes à l'impact en projection plasma.

2.2.3.3 Premiers travaux de métrologie à l'impact

Les premiers dans le domaine ont été menés par Vardelle et al. dans les années 90 (Vardelle M., 1995). Ils ont étudié les paramètres de la particule en vol : la vitesse, la taille, l'état de fusion ainsi que leur influence sur le degré d'étalement ξ et la vitesse de refroidissement des lamelles.

Le degré d'étalement ξ peut être évalué de façon expérimentale grâce aux équations 1-15 et 1-16 présentées ci-dessous mais aussi calculé de façon théorique grâce à des équations simples issues de modèles phénoménologiques et en particulier celui de Madejski (Madejski J., 1976). Ce modèle 2D permet de prendre en compte les forces visqueuses, les forces de tension de surface et le phénomène de solidification découplé à l'étalement. On obtient alors la corrélation suivante :

$$\frac{3\xi^2}{We} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\xi}{1.2941} \right)^5 = 1 \quad . 2-15$$

Avec We nombre de Weber, Re nombre de Reynolds, et ξ degré d'étalement maximum.

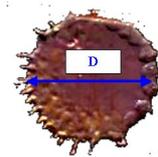
En projection plasma, We varie généralement entre 1000 et 10000, ce qui conduit à négliger le terme d'énergie de surface devant celui d'écoulement visqueux pendant la phase d'écrasement. Le degré d'étalement d'une particule peut alors être mis sous la forme :

$$\xi = 1,2941 \cdot Re^{0,2} \quad . 2-16$$

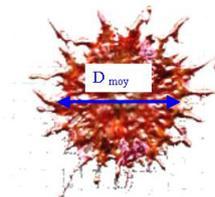
Cependant si le nombre de Weber est très élevé pour la particule en vol, il diminue considérablement pendant la phase d'étalement, ceci étant du à la décélération de la particule. Les forces de surface deviennent alors non négligeables à la fin de l'étalement.

Dans le cas d'une lamelle en forme de disque, le degré d'étalement ξ est défini comme le rapport du diamètre de la lamelle résultante D sur celui de la goutte avant l'impact d . Dans le cas d'une lamelle déchiquetée, la définition d'un diamètre de lamelle est plus compliquée compte tenu des irrégularités obtenues en périphérie. Il correspond dans ce cas au rapport du diamètre moyen D_{moy} de la matière étalée (diamètre du disque dont la surface présente un contact avec le substrat) sur celui de la goutte avant son impact d .

$$\xi = \frac{D}{d} \quad . 2-17$$



$$\xi = \frac{D_{moy}}{d} \quad . 2-18$$



ξ augmente avec la température et la vitesse de particule en vol. Le temps d'étalement diminue pour des particules moins rapides.

Beaucoup d'expériences utilisant des conditions différentes de plasma ont été menées avec des particules céramiques : Fantassi et al ont étudié le comportement à l'étalement à différentes vitesses d'impact pour des particules de zircone stabilisée à l'yttrine (22-45 μm) projetées sur un substrat lisse ($Ra < 0,05 \mu\text{m}$) en acier inoxydable 316 L préchauffé à 100°C (Fantassi S., 1993). Les résultats ont confirmé la tendance générale obtenue par Vardelle et al. (Vardelle M., 1995). Toutes ces observations ont montré qu'au-dessous d'une certaine température de préchauffage du substrat appelée température de transition T_t , les lamelles présentent des formes distordues tandis que pour des températures supérieures à T_t , on obtient des lamelles en forme de disque circulaire. Nutsch et al (Dzur B., 2001) ont étudié des

impacts de particules d'alumine et de zircon (70 - 90 μm) à faible vitesse (10 m/s) sur des substrats en acier inoxydable lisses à diverses températures avec une torche à plasma inductif (plasma radio-fréquence) : la forme d'un disque parfait a été obtenue sur un substrat chaud (522 K) tandis que des disques avec des formes de doigts dirigés vers l'extérieur ont été observés sur un substrat froid. En 1995, Moreau et al ont consacré leur recherche à l'impact de particules de molybdène sur plaques de verre (Moreau C., 1995) . L'évolution du diamètre de la particule pendant l'étalement a été suivie par une technique d'ombrage par éclairage laser. Depuis 1999, de nouvelles recherches ont été développées grâce au système du DPV 2000. Cette nouvelle technologie permet de mesurer une distribution statistique des paramètres de la particule en vol (v_p , T_p).

Beaucoup d'études consacrées aux particules métalliques ont utilisé cet équipement : par exemple Li et al (Li C. J., 2003) ont examiné l'influence du nombre de Reynolds sur les morphologies de lamelles de cuivre obtenues sur un substrat en acier inoxydable préchauffé (622 K et 722 K). Pour un Re de goutte supérieur à 50000, la forme déchiquetée avec des doigts orientés de l'intérieur vers l'extérieur a été promue quelque soit la température du substrat alors que pour des Re inférieurs on obtient des disques. Malgré toutes les interprétations proposées jusqu'ici, basées sur l'observation de morphologies de splat après l'impact, de nombreuses questions concernant ces phénomènes subsistent. C'est pourquoi dans les années 2000, des recherches basées sur la visualisation de comportement de gouttelette à l'impact ont été développées.

2.2.4 Préchauffage des substrats

2.2.4.1 Techniques de préchauffage pour la réalisation d'un dépôt

Le préchauffage des substrats métalliques provoque une oxydation en surface qui peut modifier la composition et la morphologie superficielle du substrat, avec d'importantes conséquences en terme d'adhésion des dépôts.

Le préchauffage des substrats peut se faire de différentes façons :

- A l'aide du jet plasma, où le transfert thermique se fait essentiellement par convection et conduction (le rayonnement du plasma étant négligeable). Les temps de montée en température sont très courts, on peut facilement atteindre 600 K en quelques dizaines

de secondes lorsque le substrat se trouve à une dizaine de centimètres ou moins face au jet.

- En utilisant un four pour une pré-oxydation dans un environnement contrôlé
- En utilisant des résistances chauffantes.

Dans le cas particulier des aciers, au-dessus de 500K, au fur et à mesure que la température augmente, différentes compositions et épaisseurs de couches d'oxydes se forment à la surface du substrat, ce qui induit une réduction de l'adhésion du dépôt (Pech J, 2000).

La couche d'oxyde ne semble pas pour autant être toujours nuisible à l'adhésion des dépôts. Un dépôt d'alumine obtenu après la formation de $Fe_{1-x}O$ par préoxydation en four de l'acier C40E dans un environnement riche en CO_2 , possède des valeurs d'adhésion supérieures à 50 MPa (Maitre A., 2002) bien que le R_a de départ ait été inférieur à $0,05 \mu m$.

D'une façon générale, le préchauffage des aciers qui semble indispensable au bon étalement des lamelles introduit un composé supplémentaire à l'interface substrat/dépôt dont l'influence n'est pas encore totalement connue (Bianchi L., 1997).

Néanmoins, avec l'acier inoxydable la croissance de la couche d'oxyde aussi bien que son changement de composition ne deviennent significatifs que pour des temps de chauffage par plasma supérieurs à 600s. Ainsi un préchauffage rapide de quelques dizaines de secondes pour atteindre une température de 673K ne semble pas influencer la formation des lamelles du fait de l'épaisseur ou de la composition de la couche d'oxyde formée en surface du substrat.

2.2.4.2 Oxydation des substrats

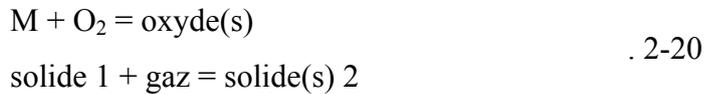
L'oxydation correspond à la réaction d'un métal M, ou d'un alliage, avec un gaz oxydant. Ce gaz est souvent riche en oxygène (air par exemple) mais peut contenir, pour tout ou partie, d'autres espèces oxydantes ou réactives à l'état gazeux : soufre, espèces soufrées, gaz carbonique, vapeur d'eau, etc. Le terme oxydation peut présenter une certaine ambiguïté puisqu'il décrit de façon tout à fait générale la réaction électrochimique suivante :



Suivant les conditions d'environnement l'espèce ionique peut :

- passer dans le milieu électrolytique au contact du métal, sous forme solvatée, hydratée s'il s'agit d'un milieu aqueux : c'est le cas de la corrosion électrochimique ;

- donner naissance à (une ou plusieurs) nouvelle(s) phase(s) solide(s) qui va (vont) se former à la surface du métal; ainsi, dans le cas de l'oxygène :



c'est le cas de la corrosion par les gaz qui se manifestera surtout aux températures moyennes et élevées. C'est principalement là, et par tradition, qu'on utilise le terme oxydation pour décrire le phénomène correspondant. Il s'agit d'une réaction hétérogène dont il faut étudier les conditions thermodynamiques de faisabilité pour savoir si ce métal M s'oxyde ou non.

En examinant la réaction précédente (1-20) on constate que le système, qui à l'état initial comporte deux phases (solide 1 + gaz) en contact, se trouve profondément modifié; lorsque la réaction se produit : il y a en effet au moins trois phases en présence : solide 1, solide 2 et gaz. On imagine bien le rôle important joué par cette nouvelle phase (solide 2); suivant son caractère protecteur (pouvoir couvrant, absence de fissures et de porosités ouvertes, adhérence ou non) il y aura ou non contact direct entre le solide 1 et le gaz (figure 1-13). Toutefois, même lorsque le solide 2, c'est-à-dire l'oxyde est très protecteur (au sens défini ci-dessus), la réaction d'oxydation se poursuit; elle est alors assurée par le transport d'ions à travers le solide 2 par l'intermédiaire des défauts atomiques. Les caractéristiques morphologiques et structurales ainsi que les propriétés physiques et mécaniques de ce solide 2, vont déterminer la vitesse d'avancement de la réaction (1-20) donc, ce qu'on appelle la cinétique de la réaction. On conçoit aisément que, si tel est le cas, ce phénomène de transport, encore appelé diffusion, sera considéré d'un point de vue cinétique comme l'étape limitante. Or, tout phénomène de diffusion est activé thermiquement ce qui signifie que la vitesse d'oxydation augmente avec la température : plus la température est élevée, plus un métal s'oxyde vite et donc plus la couche d'oxyde(s) est épaisse pour une durée donnée. Du point de vue pratique, on devine alors aisément l'importance de la durée et de la température des traitements thermiques et thermomécaniques en atmosphère oxydante ; cette remarque peut être étendue à l'utilisation d'un métal M à haute température dans un tel environnement.

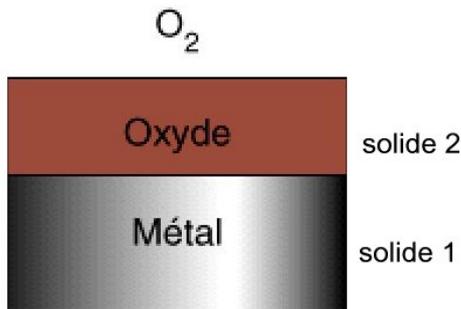


Figure 2-13 : Oxydation d'un métal par le dioxygène

Nous venons de décrire de façon schématique et succincte le cas général d'un métal M dans une atmosphère oxydante. Nous allons dans la suite considérer le cas spécifique du fer et plus particulièrement des aciers pour faire une approche scientifique de son comportement à l'oxydation et souligner le rôle des éléments mineurs présents dans le matériau de base.

➤ Oxydation du fer pur

Dans cette partie nous nous plaçons dans les cas pratiques d'exploitation où le potentiel d'oxygène (ou pression partielle d'oxygène) est supérieur au potentiel d'oxygène de l'équilibre Fe/FeO (en toute rigueur il faudrait tenir compte de la non stoechiométrie de la wüstite et écrire $Fe_{1-x}O$, x représentant la concentration en lacunes d'ions ferreux du composé).

Les structures et les cinétiques de croissance vont dépendre de la composition de l'acier et de l'atmosphère. Par rapport à celle du fer pur, l'oxydation des aciers se distingue par l'influence des éléments d'addition : les phénomènes d'oxydation sont plus complexes et les calamines formées sur les aciers sont en général, principalement constituées par les oxydes de l'élément majoritaire. Ainsi, une calamine sur acier comprendra toujours la wüstite ou protoxyde de fer (FeO), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3).

Dans l'air ou l'oxygène pur, la calamine formée sur du fer pur est constituée d'une succession de couches d'oxydes de fer :

- à une température inférieure à 570 °C : les oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 ,

- à une température supérieure à 570 °C : les oxydes FeO, Fe₃O₄, et Fe₂O₃.

Cependant la présence des éléments d'addition conduit, dans la plupart des cas, à des modifications de la structure et de la cinétique de croissance des couches d'oxydation. De plus, on assiste à l'altération du métal situé sous la calamine par oxydation sélective des éléments contenus dans l'acier.

Il est généralement admis que les calamines sur le fer pur croissent par diffusion des lacunes de fer dans FeO et Fe₃O₄ et par diffusion de l'oxygène dans Fe₂O₃. Au mécanisme précédent il faut en fait ajouter la diffusion du fer en position interstitielle dans Fe₂O₃ et la diffusion de l'oxygène dans Fe₃O₄ et Fe₂O₃ par l'intermédiaire des dislocations, des joints de grains ou des microfissures.

Les cinétiques d'oxydation peuvent être ralenties par les réactions aux différentes interfaces : Fe/FeO, FeO/Fe₃O₄, Fe₃O₄/Fe₂O₃. Les travaux de Païdassi (Paidassi J, 1957) ont montré que ces réactions d'interface n'avaient aucune action limitative et que dans le cas de couches d'oxydes adhérant à leur substrat, l'épaisseur de calamine formée e_{cal} est liée à la température T (Kelvin) et à la durée d'oxydation t (secondes) par la loi suivante :

$$e_{cal} = K_{p0} \cdot \exp\left[\frac{-Q}{RT}\right] \sqrt{t}$$

où Q est l'énergie d'activation (J/mole), R la constante des gaz parfaits (8,3169 J. mole⁻¹.K⁻¹) et K_{p0} le terme de la constante parabolique d'oxydation.

Cette relation ne s'applique qu'au régime permanent, c'est-à-dire : si le régime parabolique est atteint très rapidement (ce qui est réalisé pour le fer pur dans l'air ; quelques minutes à 1 000 °C selon Païdassi) et si les trois couches d'oxydes sont présentes et adhérentes à leur substrat. Ce dernier point assure que les proportions de chaque couche soient constantes soit, entre 700 et 1250 °C : 95 % FeO, 4 % Fe₃O₄, 1 % Fe₂O₃. Si toutes ces conditions sont respectées alors l'équation (1-21) devient :

$$e_{cal}(mm) = 26,4 \cdot \exp\left[\frac{-84770}{RT}\right] \sqrt{t}$$

Au cours de l'oxydation, les éléments contenus dans l'acier sont rejetés à l'interface métal/calamine. Il y a compétition entre l'enrichissement à l'interface métal/calamine provoqué par l'oxydation et l'homogénéisation par diffusion des éléments vers le cœur du métal. Dans les cas pratiques considérés ici, la diffusion des éléments dans l'acier est une étape beaucoup plus lente que la cinétique d'oxydation. Par conséquent l'interface est enrichie en éléments d'alliage (ou résiduels) avec des conséquences souvent néfastes sur la qualité de surface des demi-produits comme nous le montrerons qualitativement par la suite.

Cas particulier du substrat en acier inoxydable 304 L

Les aciers inoxydables sont fabriqués à partir d'un alliage du fer qui contient un minimum de 10,5% de chrome. Leur qualité inoxydable est obtenue par l'intermédiaire de la formation d'un film invisible et adhérent d'oxyde riche en chrome. L'alliage 304 (Fe/Cr18/Ni10) est un acier inoxydable austénitique d'usage général avec une structure cubique à faces centrées. Il est essentiellement non magnétique sous condition de recuit et ne peut être durci que par un travail à froid. Comparé à l'alliage 302, sa faible teneur en carbone lui confère une meilleure résistance à la corrosion pour les structures soudées.

Le chrome et l'aluminium ont des comportements identiques vis-à-vis de l'oxydation des aciers. En grande concentration ils peuvent former une couche d'oxyde externe (Cr_2O_3 , Al_2O_3) qui protège l'acier à haute température. Dans le cas des aciers extra-doux, les concentrations en jeu ne sont pas suffisantes pour former une couche continue à la surface. Toutefois, il y a formation de spinelles du type FeCr_2O_4 et FeAl_2O_4 qui contribuent à ralentir les cinétiques d'oxydation.

2.2.4.3 Importance de la température de transition

Toutes les recherches sur le préchauffage du substrat ont suggéré que la température de transition de substrat, T_t , était un paramètre important lors de la réalisation de couches en

projection plasma. Beaucoup de suppositions concernant les origines de ce phénomène ont été faites : solidification rapide améliorée par le préchauffage du substrat, désorption des adsorbats et des condensats présents en surface du substrat, influence de chimie de surface (couche d'oxyde) et de la température sur le mouillage de la particule.

La température de transition correspond à la température du substrat pour laquelle on obtient une morphologie de lamelle correspondant à un pourcentage de 50 % de disque circulaire.

La figure 1-14 ci-dessous illustre cette définition pour le couple Nickel /AISI 304 L et nous indique une température de transition égale à 550 K.

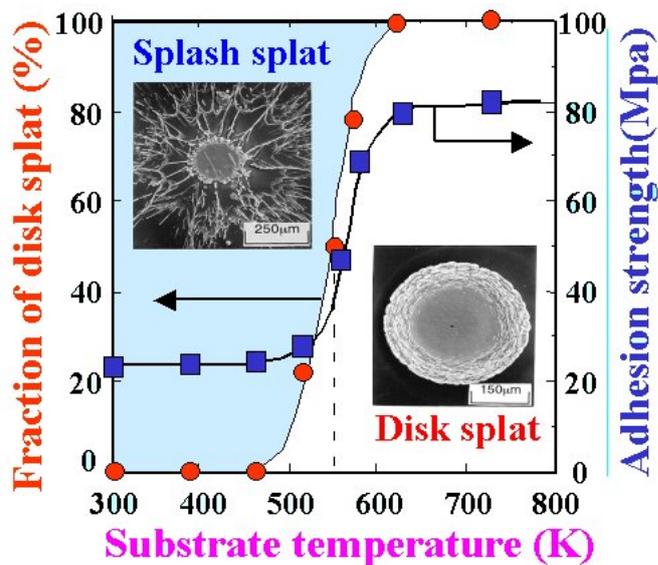


Figure 2-14 : Définition de la température de transition

Matériau	Technique de projection	Température de transition T_t (°C)
Ni	APS	610
Mo	"	474
Cu	"	394
Cr	"	387
Cu-30Zn	"	505
Cu-30Zn	"	455
Ni	"	560
Ni-5Al	HVOF	440
Ni-10Cr	"	400
Ni-20Cr	"	360

Cr	"	345
	"	
	"	
Al ₂ O ₃	APS	318
TiO ₂	"	350
	"	345
YSZ		

Tableau 1 : Température de transition des poudres courantes sur acier SUS 304 L

La définition de la température de transition fait intervenir la notion de couple de matériaux goutte/substrat. Le tableau 1 regroupe les valeurs des températures de transition des poudres courantes sur acier inoxydable AISI 304 L (Fukumoto M. , 1999)

2.3 Corrélation étalement - solidification en projection plasma

La formation des lamelles peut se décomposer en trois phases : l'impact initial, l'étalement du liquide et le refroidissement. En fait, les cinétiques de germination et de croissance de la phase cristalline après l'impact initial conditionnent la fin de l'étalement et donc la forme finale de la lamelle.

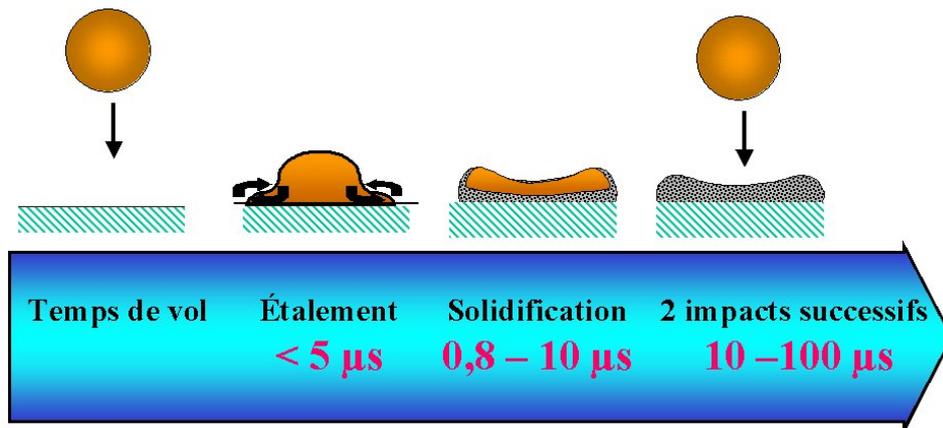


Figure 2-15 : Temps caractéristiques en projection plasma par arc soufflé

Dans le cas de la projection plasma conventionnelle (passes d'épaisseur inférieure à 20 μm), le front de solidification peut interférer avec le processus d'étalement. Le temps requis pour qu'une particule s'étale et se solidifie est suffisamment court (voir figure 1-15) pour que chaque impact soit considéré comme indépendant. Dans le cas d'une projection plasma par arc soufflé, le temps de formation d'une lamelle (étalement + solidification) est de l'ordre de 10 μs .

De nombreux modèles existent, et prennent généralement en compte les hypothèses suivantes :

- étalement terminé avant le début de la solidification
- impact perpendiculaire à la surface
- morphologie cylindrique de la lamelle
- contact parfait à l'interface
- flux thermique par conduction à travers l'interface
- substrat lisse

2.3.1 Étalement et refroidissement : modèles simplifiés

Ces modèles considèrent en général le fluide incompressible. Ils essayent de corrélérer le degré d'étalement de la lamelle et le nombre de Reynolds de la particule par une relation similaire à celle obtenue par les modèles phénoménologiques. Tous ces modèles se basent sur le bilan énergétique suivant :

$$E_k = E_v + E_s$$

Avec E_k énergie cinétique de la particule en vol, E_v énergie d'écoulement visqueux et E_s énergie de surface.

Le premier modèle à une dimension fut celui de Madejski (Madejski J., 1976) présenté au paragraphe 1-2-3-3

Après l'impact, la particule déposée par projection, en première approximation, peut être assimilée à un cylindre de quelques micromètres d'épaisseur. La qualité du contact lamelle substrat est définie par la résistance thermique de contact R_{th} . Un contact parfait correspond à une valeur de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, et autour de $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ pour un mauvais contact. Dans le cas d'un contact quasi parfait, la vitesse de refroidissement peut atteindre des valeurs supérieures à 10^8 K/s .

Suivant le transfert thermique à l'interface, on peut considérer trois modes de refroidissement, que l'on peut classer à partir du nombre de Biot Bi .

$$Bi = h \cdot e / \kappa \quad . 2-21$$

avec : h : coefficient d'échange à l'interface ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$) ($h = \frac{1}{R_{th}}$)

e : épaisseur de la lamelle (m)

κ : conductivité thermique du substrat ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)

Dans le cas où $Bi > 30$: Le contact est considéré parfait à l'interface car h est grand, le refroidissement est dit idéal. Il y a un fort gradient de température dans l'épaisseur de la lamelle et il n'y a pas de discontinuité de température à l'interface.

Dans le cas où $Bi < 0.015$: Le refroidissement est contrôlé par la résistance thermique à l'interface solide-liquide, il y a une discontinuité de température à l'interface et le gradient de température est limité à l'intérieur de la lamelle, le refroidissement est dit newtonien.

Lorsque $30 < Bi < 0.015$, le refroidissement est dit intermédiaire.

Ce modèle simple considère un étalement total de la gouttelette avant le début du processus de solidification. Pour pouvoir aller au-delà de cette limitation, des modèles numériques prenant en compte le transfert de chaleur ont été développés. Ils résolvent le cas d'un impact normal d'une gouttelette sur une surface avec une configuration 2D. Ces derniers présentent cependant encore des limitations : l'impact doit être normal et les aspects du flux en 3D (éjections de matières lors du splashing à l'impact) ne peuvent pas être mis en évidence.

2.3.2 Solidification : modèles simplifiés

Le refroidissement d'une goutte pendant son étalement est principalement dû à l'évacuation de la chaleur de conduction via le substrat ou les lamelles déjà déposées.

Le calcul des vitesses de refroidissement a été largement développé et utilise le plus souvent des modèles de transfert de chaleur à une dimension (l'épaisseur de la lamelle ($\sim 1 \mu\text{m}$) est très faible comparée à son diamètre ($\sim 100 \mu\text{m}$)). La vitesse de refroidissement est fonction de quatre grands facteurs :

- La qualité du contact entre la lamelle et le matériau sous-jacent. Un modèle simple propose l'expression suivante pour le calcul de la vitesse de solidification :

$$v_s = \frac{h \cdot T_p}{L_p \cdot \rho} \quad . 2-22$$

Où L_p est la chaleur latente de solidification (J/kg), T_p la température de la particule (K), ρ la masse spécifique du matériau (kg/m^3) et h le coefficient de transfert à l'interface (W/mK). Cette expression montre l'effet non négligeable de h sur le phénomène de solidification.

Pour un contact uniforme, h peut être exprimé en terme d'angle de contact :

$$h = 0,5 \cdot h_c (1 + \cos\theta) \quad . 2-23$$

Où h_c représente le coefficient de transfert pour un mouillage parfait ($\theta = 0$). La notion de résistance thermique de contact $R_{th} = 1/h$ est plus fréquemment utilisée pour qualifier la qualité du contact entre la lamelle et le matériau sous-jacent. Comme nous l'avons déjà indiqué, les expériences ont confirmé qu'un contact parfait correspond à $R_{th} \sim 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ alors qu'un mauvais contact correspond à $R_{th} \sim 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$

- Pendant la transition de phase liquide-solide, la chaleur latente de fusion est évacuée.

Lors de l'étalement, l'augmentation de la surface de contact entre la lamelle et le substrat entraîne un refroidissement très rapide du fluide en dessous de sa température de fusion, c'est le phénomène de surfusion, jusqu'à une température critique en dessous de laquelle le matériau ne peut être que solide. La solidification du liquide commence et est accompagnée d'un dégagement de chaleur latente qui entraîne généralement une augmentation de température du liquide, c'est le phénomène de recalescence. La solidification est alors contrôlée par l'extraction de la chaleur à travers l'interface (Vardelle A., 2003).

- Le rapport des diffusivités thermiques de la lamelle sur celle du substrat caractérise la vitesse de refroidissement et ce particulièrement dans le cas d'un contact parfait.
- L'épaisseur de la lamelle joue un rôle important sur la vitesse de refroidissement. Celle-ci diminue de façon importante lorsque l'épaisseur de la lamelle augmente.

2.3.3 Corrélation des deux : Modèles Complexes

Pasandideh-Fard et al. (Pasandideh-Fard S., 2002) ont développé un modèle tridimensionnel de flux de surface libre avec la prise en compte du transfert de chaleur et la solidification pour modéliser la formation d'un dépôt en projection plasma. Afin de prévoir le comportement de la goutte à l'impact (destruction de la goutte ou non) et de calculer la forme de la lamelle, ils utilisent le logiciel commercial Simulent Drop ® 1.0 .

Le modèle a été utilisé pour simuler l'impact de particules de nickel sur un substrat en acier inoxydable dans les conditions classiques de projection plasma (figure 1-16).

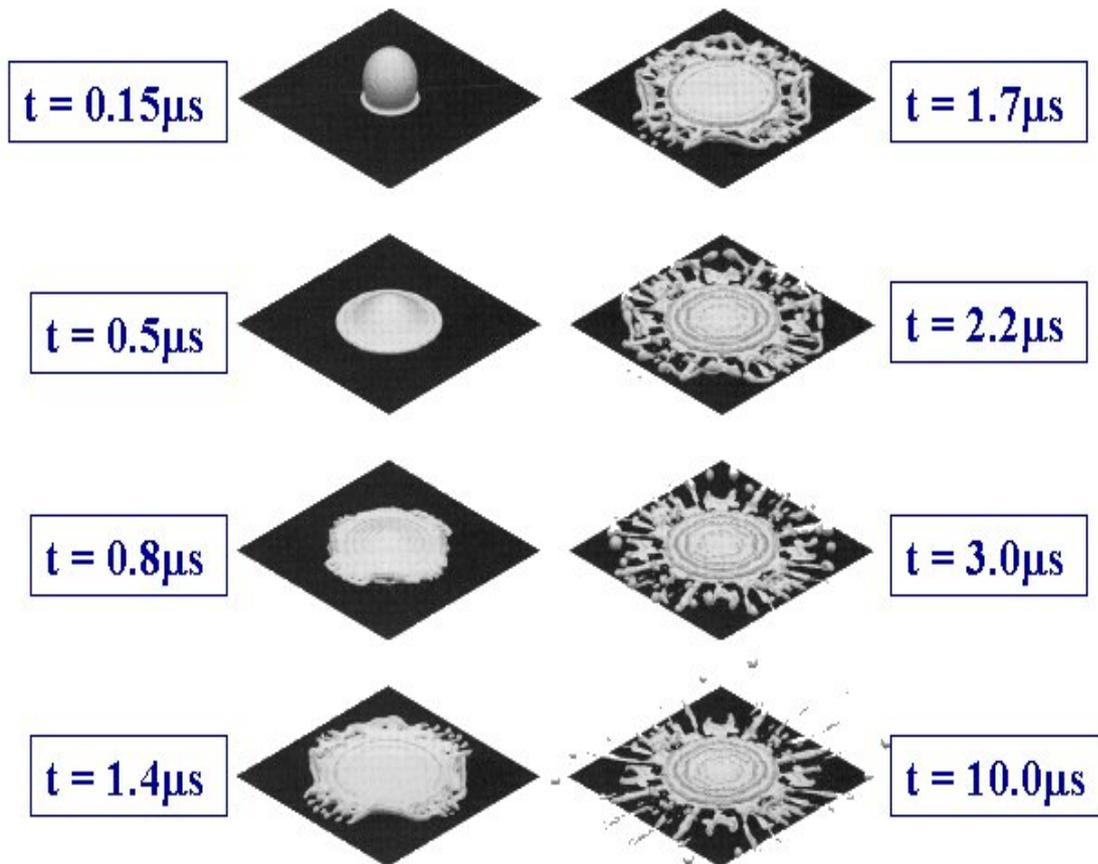


Figure 2-16 : Simulation de l'impact d'une goutte de nickel sur un substrat SUS à 563 K. Après avoir étudié différents scénarios d'impact, Pasandideh-Fard et al. (Pasandideh-Fard S., 2002) proposent le phénomène de solidification comme cause principale du phénomène de « flattening splashing » (voir définition § 1-2-3-2). Une couche solide se forme environ $1,2\ \mu\text{s}$ après l'impact pour une particule de nickel de $60\ \mu\text{m}$ diamètre à une température de $600\ \text{K}$ au-dessus de son point de fusion avec une vitesse de $48\ \text{m/s}$ (voir figure 1-17).

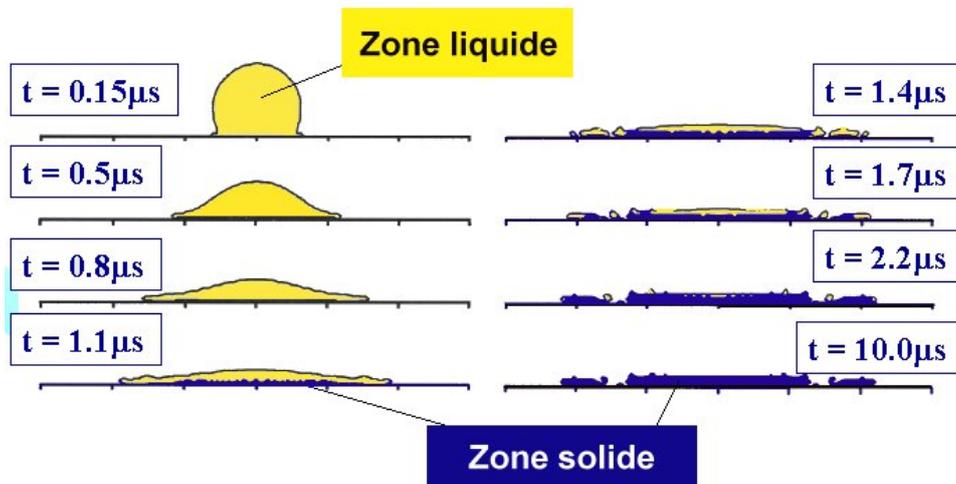


Figure 2-17 : Temps de solidification d'une particule de nickel sur substrat acier inoxydable à 567 K

Les expériences effectuées avec des particules d'alumine sur substrats en verre ou en acier préchauffés à différentes températures (293-773 K) montrent pour chaque cas qu'au dessus d'une certaine température de transition, on obtient des disques circulaires. Les simulations numériques correspondantes définissent une morphologie identique pour le cas d'un substrat chaud mais ne rend pas compte de la réalité du splashing pour des substrat froid. Pour expliquer les différences observées avec l'expérimentation, Pasandideh-Fard et al. propose que le phénomène de contamination de surface non pris en compte dans leur modèle, pourrait être la cause du splashing sur un substrat froid (Pershin V, 2001).

2.3.4 Limites des modèles

Une approche de validation du modèle en 3D a été examinée par Vardelle A. et al (Vardelle A., 2003) à partir du logiciel commercial Simulent Drop® 1.0. Ils ont montré que beaucoup de difficultés apparaissaient pendant son utilisation. L'introduction de données appropriées pour l'interface telles que la résistance thermique de contact et l'angle de contact est exigée, ce qui pose un problème, du fait de leur méconnaissance, pour le cas des gouttelettes céramiques impactant sur substrat métallique par exemple. Quelques contradictions dans les résultats révèlent de plus qu'une étude plus poussée du logiciel Simulent Drop® 1.0 est nécessaire avant qu'il ne puisse être exploité pour une utilisation pratique.

La comparaison des thermogrammes de refroidissement de particules de zirconium obtenus par Bianchi et al (Bianchi L., 1997) avec les résultats de simulation numérique a permis l'évaluation des résistances thermiques de contact R_{th} à l'interface pour différentes températures de substrat. Leur valeur peut aller de $10^{-5} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ pour un substrat froid et oxydé à $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ pour un substrat chaud.

<i>substrat</i>	$T = 75^{\circ}\text{C}$	$T = 200^{\circ}\text{C}$
AISI 304L	$R_{th} = 3 \text{ à } 5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-7} - 10^{-8}$
ZIRCONIUM	$R_{th} = 3 \text{ à } 5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-7} - 10^{-8}$

Tableau 2 : Evaluation des résistances thermiques de contact R_{th} ($\text{m}^2\text{K}/\text{W}$)

Concernant ces valeurs, des désaccords subsistent : Mostaghimi et al (Pasandideh-Fard S., 2002) estiment pour leur part qu' un substrat chaud correspond à une grande résistance de contact (voir figure 1-18).

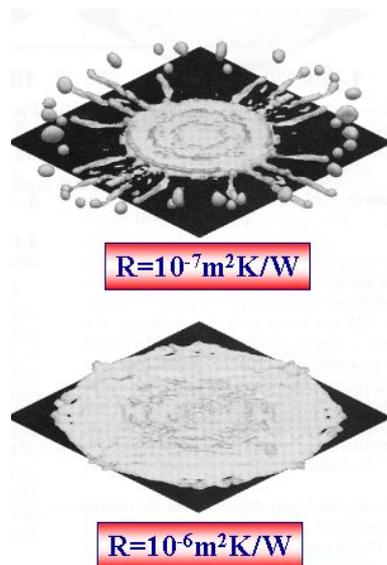


Figure 2-18 : Lamelles de nickel sur acier inoxydable à 673 K : morphologies en fonction des valeurs de résistances thermiques de contact.

Toutes les études utilisant des modèles ne sont aujourd'hui pas suffisantes pour comprendre le comportement d'une gouttelette à l'impact dans sa globalité. Bien que les données expérimentales soient difficiles à obtenir avec des gouttelettes de taille micrométrique, elles apparaissent absolument nécessaires pour pouvoir avancer dans le domaine.

2.4 Métrologie et Visualisation

2.4.1 Métrologie

Les techniques actuelles tels que le Spray Watch[®] ou le DPV 2000[®] permettent une étude rapide et statistique des paramètres de particules en vol (vitesse, taille, température) sur un ensemble de particules. Ces techniques sont aujourd'hui très utilisées dans l'industrie. Cependant, pour la compréhension du comportement d'une particule individuelle lors de la formation d'un dépôt, des mesures cherchant à évaluer les paramètres en vol et à l'impact ont été développées ces quinze dernières années. Les premiers à développer ces techniques ont été Vardelle et al (Vardelle M., 1995) en France et Moreau et al au Canada (Moreau C., 1995). Les paramètres ainsi mesurés ont pu alors être associés à la morphologie de la lamelle résultante.

2.4.1.1 Paramètres mesurés "en vol"

Les paramètres tels que la vitesse, la taille et la température de la particule peuvent être mesurés grâce à différentes techniques :

- L'anémométrie par Phase Doppler pour la vitesse et la taille.
- La technique par "temps de vol" pour la vitesse.
- La pyrométrie bichromatique pour la mesure de la température en vol.

La taille et la vitesse en vol de la gouttelette individuelle sont déterminées à partir de la lumière diffusée (Diffusion de Mie) par la goutte lors de son passage à travers un système d'interférences généré par l'intersection de deux faisceaux lasers cohérents. La vitesse est déduite de la fréquence du signal Doppler créé par la goutte lorsqu'elle traverse le système d'interférences (10 % de précision) (Leger A.C., 1996). La taille est calculée (< 20% de précision) à partir du déphasage entre deux signaux lumineux collectés par deux capteurs observant le volume de mesure selon deux angles différents (Leger A.C., 1996).

La température en vol (20% de précision) est obtenue à partir du rayonnement de surface de la particule collecté grâce à une lunette pyrométrique. Cette dernière est focalisée en un point de la trajectoire effectuée par la particule avant d'impacter sur le substrat. Le signal pyrométrique est alors filtré sur deux longueurs d'onde différentes en utilisant un

monochromateur. Le rapport des signaux aux deux longueurs d'onde est étalonné en fonction de la température.

2.4.1.2 Paramètres mesurés "à l'impact"

Une mesure par pyrométrie bichromatique utilisée "en vol" peut aussi donner des renseignements sur l'évolution de la température de la goutte après son impact sur la cible. Pour cela, la lunette doit être focalisée sur la zone d'impact de façon à recueillir le signal lumineux émis par la particule tout au long de sa déformation. Le temps d'étalement (en μs) ainsi que la vitesse de refroidissement ($\text{K}/\mu\text{s}$) peuvent alors être évalués.

2.4.2 Visualisation

2.4.2.1 Particules millimétriques

Les premiers travaux de visualisation de goutte liquide (non fondue) à l'impact ont permis de définir le paramètre de Sommerfeld K défini dans la partie 1.2.2. La technique de visualisation composée d'une caméra CCD et d'un système optique permettant l'observation de la zone de collision (voir figure 1-19) a permis de différencier deux comportements distincts représentés sur la figure 1-20 et de définir la valeur du K critique $K_c = 57,7$ entre les deux.

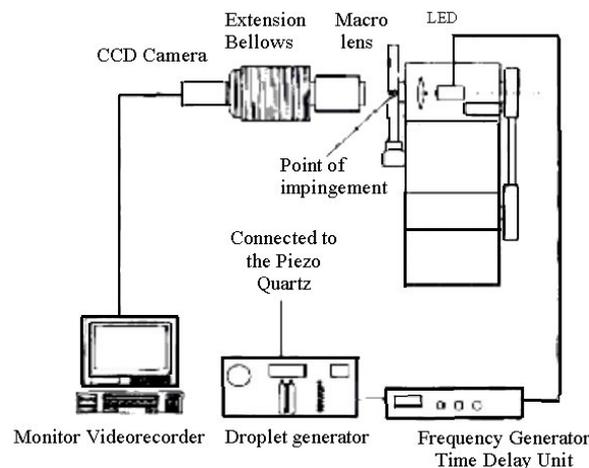


Figure 2-19 : Montage expérimental permettant la visualisation d'impact de goutte d'eau

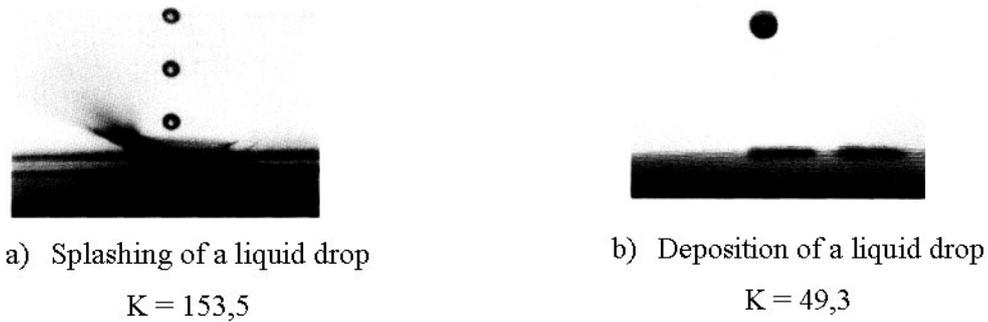


Figure 2-20 : Comportement de la goutte d'eau pour des valeurs de K différentes (Mundo C., 1995)

Comme il est très difficile d'observer le comportement d'étalement des particules projetées en plasma à cause de leurs tailles micrométriques et de leur très hautes vitesses à l'impact (100-300 m/s avec la torche dc de plasma), Fukumoto et al (Fukumoto M., 2002) ont été parmi les premiers à développer un système de chute libre pour générer des gouttes métalliques millimétriques en chute libre.

L'observation de l'impact de gouttes de nickel et de cuivre a alors pu être réalisée en ajustant la vitesse et la taille de la goutte de façon à conserver le même ordre de grandeur pour les nombres adimensionnels Reynolds et Péclet qu'en conditions réelles de projection. Cette vitesse étant de l'ordre de quelques m/s, il est possible de suivre l'étalement de la goutte avec une caméra rapide (4500 images/s). Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 1-21.

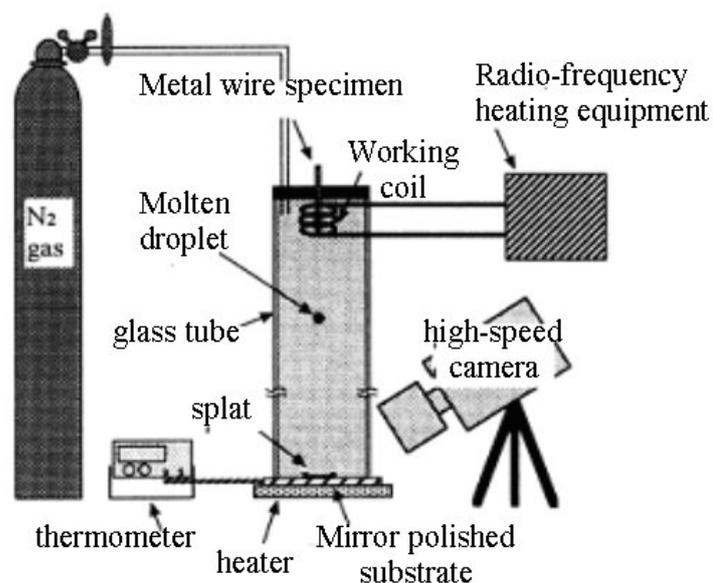


Figure 2-21 : Dispositif de chute libre (Fukumoto M., 2002)

L'observation par microscopie optique de la microstructure sur une section à l'interface lamelle de cuivre / substrat en acier maintenu à température ambiante révèle la présence d'une microstructure poreuse et de filaments de matière dirigés vers l'extérieur sur la face du dessous du splat obtenu sur le substrat à la température ambiante, tandis qu'une microstructure dense et plate sans pore est observée sur le substrat à haute température.

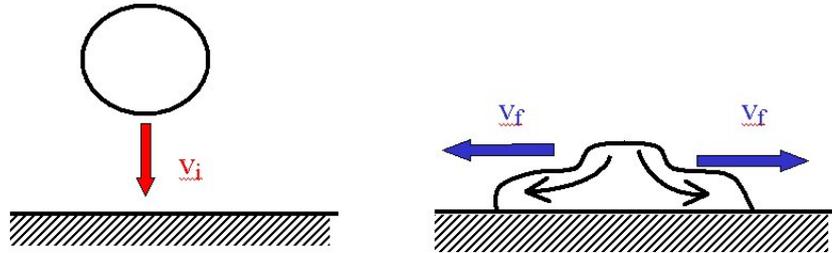


Figure 2-22 : définition de v_i et v_f

Ces résultats indiquent qu'une solidification rapide s'est initiée entre la lamelle et le substrat chaud (au dessus de la température de transition) et que les éclaboussures de la goutte lors de son étalement sur un substrat à température ambiante semble être produit par les instabilités d'interface du jet liquide en expansion radiale. Fukumoto et al (Fukumoto M., 2002) ont proposé une expression de K différente de celle de Mundo et al (Sommerfeld le paramètre $K = Re^{0.5} We^{0.25}$). Cette nouvelle expression est en fait une adaptation du paramètre K (défini pour l'« impact splashing ») au cas du « flattening splashing ».

$$K_f = 0.5 a^{1.25} Re^{-0.3} K \quad . 2-24$$

Avec $a = \frac{v_f}{v_i}$

v_f vitesse de l'étalement (m/s) et v_i vitesse d'impact de la particule (m/s) (voir figure 1-22).

Ce nouveau critère, appelé K_f tient compte de la vitesse d'étalement de la gouttelette. La valeur critique est évaluée comme étant proche de 7 pour le nickel, le cuivre et les lamelles obtenues avec des métaux ferreux.

Thoroddsen et al. (Thoroddsen S. T., 1998) ont développé une nouvelle technique de visualisation (voir figure 1-23) pour observer l'évolution du front de propagation liquide et les instabilités lors de l'impact d'une goutte d'eau millimétrique sur du verre transparent. Les images obtenues montrent que les instabilités commencent immédiatement, c'est à dire dès le premier contact de la goutte avec la surface solide.

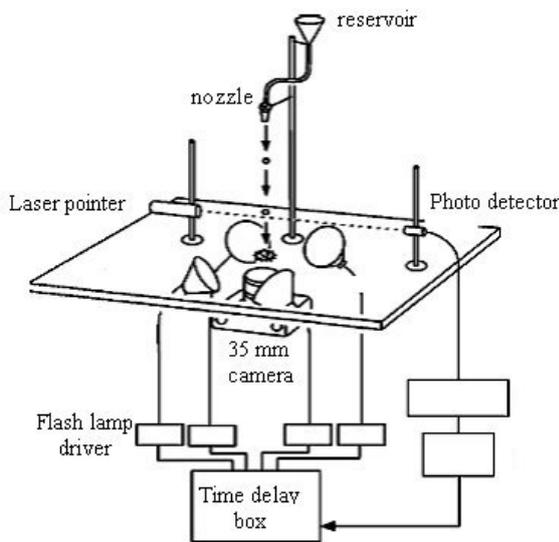


Figure 2-23 : Dispositif pour la visualisation des instabilités de Rayleigh Taylor

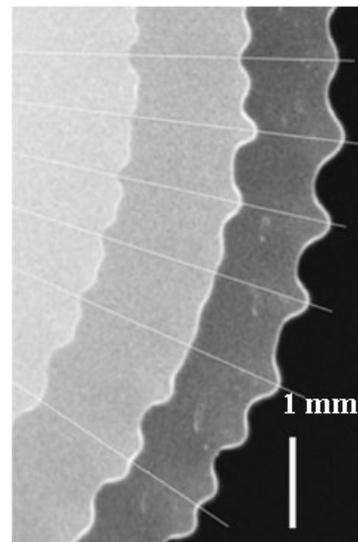


Figure 2-24 : Photographies obtenues avec une goutte chutant de 28,8 cm avec trois flash à 2.0, 2.6 et 3.2 ms après l'impact

L'origine de cette instabilité fondamentale serait une modification de la tension superficielle du liquide due à une instabilité de type Rayleigh Taylor. La rapide décélération de la couronne de liquide aux premiers contacts avec la surface provoquerait la naissance d'ondulations au sein du fluide lors de sa propagation radiale sur le substrat. La figure 1-24 présente un exemple des photographies obtenues montrant l'émergence de la forme dentelée pendant l'expansion du liquide. La formation de doigts ou d'une goutte cylindrique pendant la suite de l'étalement dépend alors de la tension de surface de la goutte.

Tous ces résultats très intéressants ont été obtenus avec des particules de taille millimétrique et avec des vitesses d'impact de l'ordre du m/s tandis que dans des conditions de projection plasma, les grandeurs caractéristiques (vitesse, diamètre) sont totalement différentes. La

question importante qui se pose alors est la suivante : les phénomènes observés sur des particules de taille millimétrique sont-ils les mêmes pour des particules dans des conditions plasma? Afin de répondre à cette question, de nouvelles expériences ont été développées pour visualiser les particules de l'ordre du micromètre.

2.4.2.2 Particules micrométriques

Des études antérieures menées au sein du laboratoire SPCTS (Escure C., 2003) ont montré qu'il était possible de visualiser l'impact de particules traitées en projection plasma en utilisant une technique d'imagerie associée à un éclairage laser. Les premières observations de collisions de particules céramiques avec une surface ont permis de comprendre un peu mieux les phénomènes mis en jeu. Pour cette étude, une poudre d'alumine avec des tailles de particule s'étendant entre 5 et 20 μm a été utilisée avec un substrat en acier inoxydable AISI 304 L. Les paramètres caractéristiques de la particule ont été mesurés juste avant et après l'impact avec un système PDA (Phase Doppler Anemometry) et par pyrométrie bichromatique rapide (50 ns). La surface des substrats utilisés a été portée à des températures supérieures à la température de transition de 318 K (400 K, 1000 K, 1800 K) en atmosphère contrôlée afin de limiter les problèmes d'oxydation de substrat et la destruction par splashing des lamelles lors de leur étalement. Ces expériences ont mis en évidence la différence de comportement à l'impact entre une gouttelette projetée dans les conditions "plasma" (vitesse : 100-300 m/s, taille : dizaine de microns) et une goutte qui impacte après avoir subi une chute libre (cas présenté dans le paragraphe précédent).

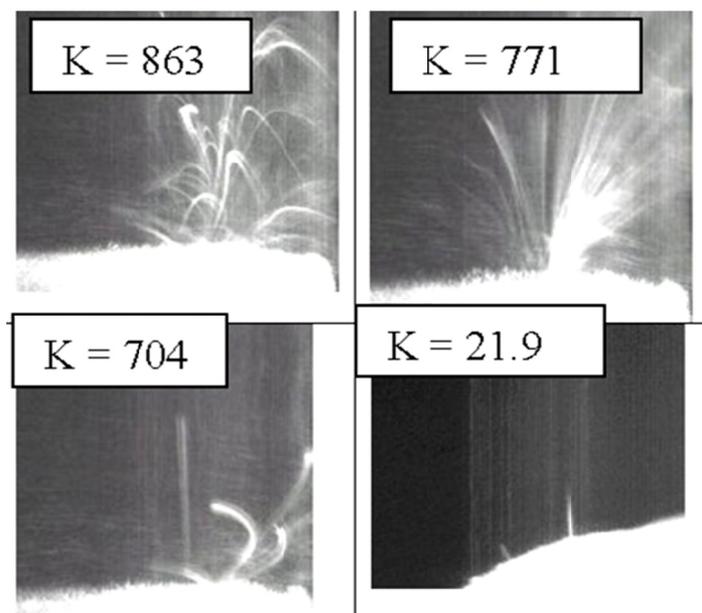


Figure 2-25 : Visualisation de l' "Impact Splashing"

Lorsqu' une particule impacte à grande vitesse sur le substrat ($v > 100$ m/s), les phénomènes de destruction de la goutte en éclaboussures semblent être de deux sortes : le premier, constaté par C.Escure appelé "Impact Splashing" (voir définition dans le paragraphe 1-2-3-2) correspond à une éjection de matière après l'impact dans des directions quasi-perpendiculaires au substrat. Le deuxième phénomène d'éclaboussures, semble apparaître dans un second temps, lors du processus d'étalement appelé "Flattening Splashing" correspondant à des éjections essentiellement parallèles au substrat. Les expériences réalisées avec des gouttes millimétriques montrent que ce second type de splashing semble prendre naissance à la fin du processus d'étalement avec la formation de gouttelettes en périphérie et éjections de matière parallèlement à la surface de substrat.

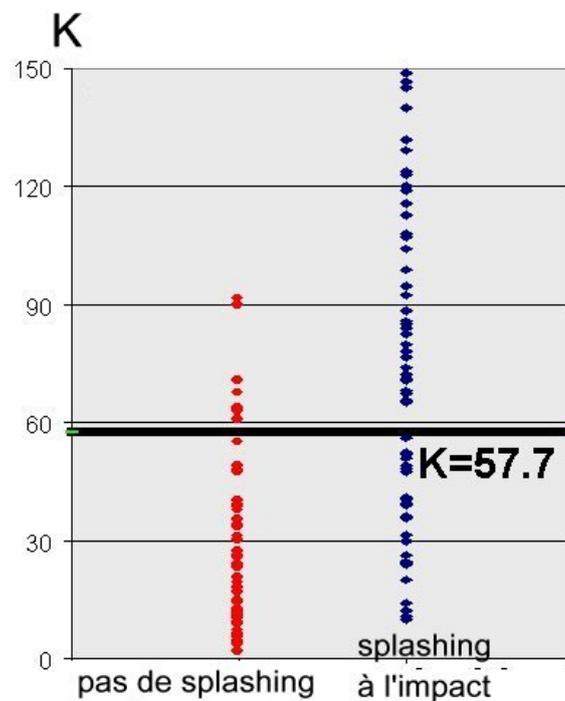


Figure 2-26 : Répartition du comportement de la particule en fonction de K

Une caméra à obturation rapide, placée de côté permet de visualiser exclusivement les phénomènes dus à l'impact. Le paramètre de Sommerfeld K peut être calculé et associé à la photographie de l'impact correspondante. Il ressort de cette étude que l'alumine se comporte selon les règles de Sommerfeld ($K = Re^{0.5} We^{0.25}$) (Mundo C., 1995) : pas d'"Impact splashing" pour une faible valeur du paramètre de Sommerfeld et "Impact splashing" pour des hautes valeurs de K et cela indépendamment de la température du substrat (voir figure 1-26).

L'observation du phénomène d'"Impact Splashing" a été une étape importante pour la compréhension du processus d'impact en projection plasma. Une étude plus précise semble

néanmoins indispensable : les photographies de C.Escure ont été obtenues avec des temps d'exposition relativement longs (de l'ordre de la ms) et il est donc impossible de situer ces évènements dans le temps par rapport au moment de l'impact. Ces impacts ont été réalisés sans déplacer le substrat dont la rugosité croît avec le nombre d'impacts (ce qui induit la dispersion constatée sur la figure 1-26).

C'est pourquoi un dispositif expérimental permettant de déterminer une chronologie des évènements serait très utile à la compréhension du phénomène.

2.5 Nature du phénomène de transition

Malgré les nombreux travaux réalisés dans ce domaine, aucun mécanisme convenable permettant l'explication du phénomène de transition entre l'obtention d'une lamelle déchiquetée et l'obtention d'une lamelle en forme de disque n'a été donné. La fragmentation de goutte est généralement attribuée à une instabilité du flux de fluide, du type instabilité de Rayleigh Taylor ou instabilité de Weber. De façon générale, une augmentation des nombres de Reynolds et de Weber relatifs aux gouttes impactant sur le substrat a tendance à favoriser les éjections de matière. Dans le cas des gouttes en projection plasma, le plus souvent métalliques ou céramiques, le morcellement du splat résultant est probablement toujours induit par ces mêmes phénomènes de dynamique des fluides mais le processus global semble plus complexe à cause de la présence de fortes interactions thermiques entre la goutte et le substrat. Les responsabilités appartenant à chacune des deux types d'éjections de matière (impact et flattening splashings) définies dans les pages précédentes ainsi que leurs conséquences sur la morphologie et l'adhésion de la lamelle sont à étudier pour définir plus clairement la nature du phénomène de transition. Diverses hypothèses concernant la cause du flattening splashing, en partie responsable de la forme déchiquetée au détriment de la forme de disque pour des gouttes métalliques ou céramiques, ont été développées et sont résumées ci dessous.

2.5.1 Instabilité de Rayleigh Taylor

Les phénomènes d'instabilités de Rayleigh-Taylor sont très souvent désignés pour être à l'origine des instabilités se produisant lors de la phase d'étalement de la goutte sans solidification et par conséquent, sont tenus pour responsables du phénomène de « flattening splashing ». D'une façon générale, les instabilités de type Rayleigh-Taylor se développent lorsqu'un fluide lourd et chaud est accéléré dans un fluide plus léger. Le liquide en expansion est déstabilisé par sa décélération dans une atmosphère de gaz ambiant plus léger et tend à être stabilisé par la tension de surface.

A partir des observations expérimentales des phénomènes associés au flattening splashing, (Kim H.Y., 2000) propose pour une goutte millimétrique les faits suivants :

- L'instabilité est observée dès les premiers stades de la propagation.
- Le splashing apparaît lorsque que la goutte possède une énergie cinétique significative par rapport à son énergie de surface et est favorisé par des cibles présentant une rugosité de surface.
- Une augmentation d'inertie à l'impact a pour effet de multiplier le nombre de digitations, et ce nombre diminue ensuite légèrement pendant la propagation.

Allen (Allen R.F., 1975) suggère qu'une décélération radiale de l'interface d'une goutte se propageant sur une surface crée une instabilité de Rayleigh-Taylor. Il calcule la longueur d'onde pour un maximum d'instabilité, qu'il estime correspondre à la décélération moyenne nécessaire pour stopper la propagation. Il modélise le flux radial en extension en 1-D avec un mouvement plan et avance que la décélération est due à une humidité visqueuse.

Mundo et al (Mundo C., 1995) suggèrent que la couronne se développe lorsque l'énergie totale d'une goutte, juste avant son impact, excède le maximum d'énergie pouvant être dissipée par viscosité pendant la propagation. En opposition, Thoroddsen et Sakakibara (Thoroddsen S. T., 1998) indiquent que la formation de doigts est due à l'instabilité de Rayleigh-Taylor de la couronne de fluide en décélération au niveau de la partie inférieure de la goutte avant que la goutte entre en collision avec la cible.

La figure 1-27 nous montre des photographies de splats formés par la déposition d'une goutte millimétrique d'étain pur sur un substrat en acier inoxydable 304 poli avec du papier diamant.

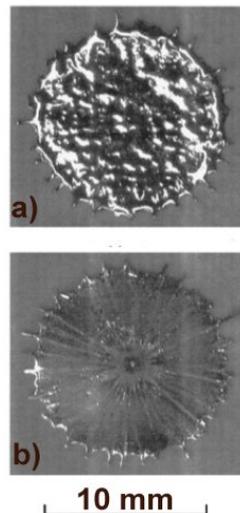


Figure 2-27 : Photographies de la face supérieure (a) et postérieure (b) d'une lamelle d'étain ayant subi le phénomène de flattening splashing

L'image de la partie inférieure du splat (b) montre les motifs créés par la propagation du flux liquide à cause d'un refroidissement rapide de la goutte métallique fondue. Ceci démontre que les doigts qui se sont développés sur la partie supérieure de la lamelle ont pris leur origine dans la partie centrale de celle-ci. Une observation plus attentive révèle que le développement complet des doigts a eu lieu autour de l'aire centrale et approximativement à une distance égale à la moitié du rayon de la goutte initiale (2,6 mm). Ceci indique que les doigts se sont formés avant que la trempe n'intervienne ou avant que le rayon du front de propagation n'atteigne la moitié de la longueur du rayon de la goutte d'origine. De ce fait, la compréhension du mécanisme de formation des doigts ne peut être acquise qu'en étudiant le comportement de la goutte dans les tous premiers instants suivant son impact. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement d'un jet de liquide sous impact pour comprendre les phénomènes de flattening splashing. Cette étude propose l'instabilité de Rayleigh-Taylor d'une nappe en expansion radiale depuis sa génération comme mécanisme fondamental. Cependant, ces travaux considèrent les changements de longueurs et de courbures et suggèrent un mécanisme différent de celui de Allen (Allen R.F., 1975) concernant la décélération du jet liquide.

Les instabilités de Rayleigh-Taylor ont été largement étudiées et les efforts se sont plus souvent concentrés sur les géométries planes et sphériques. Kim et al (Kim H.Y., 2000) ont orienté leur recherche sur les instabilités en géométrie cylindrique d'une interface en expansion radiale circulaire.

2.5.2 Phénomène de recul lors de l'étalement

L'étude de l'impact de particules de Molybdène de taille moyenne de 40 μm sur un substrat en verre initialement à température ambiante a été effectuée par Mehdizadeh N.Z et al (Mehdizadeh N.Z., to be published). Un capteur optique détecte la radiation thermique émise par la particule qui se rapproche du substrat et permet de déclencher un module time delay. Après un délai choisi (min 700 ns), un laser Nd-YAG est alors déclenché, émettant un flash lumineux d'une durée de 5 ± 2 ns, et permettant ainsi l'acquisition d'une image via une caméra et un microscope longue distance. En modifiant le délai pour le déclenchement du laser, différents stades de la déformation de la goutte peuvent alors être étudiés. Le détecteur optique enregistrant le rayonnement thermique de la particule donne un signal dont l'amplitude augmente fortement lorsque la goutte s'étale, atteint un maximum lorsque le film liquide commence à se fragmenter, et diminue lorsque les portions de matières résiduelles subissent une phase de recul sous l'effet de la tension de surface ou lorsque de la matière sort du champ de vue du détecteur.

- Première étape : de 0,7 à 1 μs : phase étalement. Film mince de forme circulaire et de très fine épaisseur (0,5 μm). Le film devient instable. Alors qu'il atteint son diamètre maximum, il commence à se rompre, entraînant une chute du signal. Le signal pyrométrique de cette première étape présente donc un pic d'amplitude.
- Deuxième étape : 1 à 1,3 μs . Une petite quantité de matière reste accrochée au substrat alors que le film se rompt. Le signal pyrométrique décroît.
- Troisième étape : 1,3 à 1,6 μs . Une faible diminution du signal optique est observée, correspondant au refroidissement de la matière encore en contact avec le substrat. Les images montrent une réduction de surface en contact avec le substrat qui suggère le phénomène de rétractation.

2.5.3 Désorption des adsorbats de surface

La compréhension du mécanisme fondamental de la fragmentation d'un splat ne présente pas seulement un intérêt scientifique mais elle peut apporter des améliorations sur le point de vue technique. Il est communément admis que l'obtention de splats déchiquetés est préjudiciable à la qualité du dépôt en affectant non seulement la vitesse de solidification (Leger A.C., 1996) mais aussi la sélection de phases, le développement de la microstructure du dépôt ainsi que le rendement de formation du dépôt. Il a été montré que la présence de splats de zircone fragmentés génèrait des fissures et de la porosité à l'interface splat-substrat (Chraska T., 1999). Un grand nombre de travaux a montré qu'une morphologie contiguë de splats est bénéfique pour l'ensemble des qualités d'un dépôt.

Jiang et al. (Jiang X., 2001) proposent, après avoir pris connaissance de nombreux résultats, qu'un facteur indépendant de la goutte et du substrat serait responsable du phénomène de transition dans la morphologie du splat. Il suggère un mécanisme totalement indépendant de la nature et des propriétés du matériaux, basé sur des résultats d'expériences mettant en jeu les phénomènes d'adsorption de gaz et de condensation à la surface du substrat. Des molécules d'eau ainsi que d'autres substances peuvent s'adsorber sur la surface d'un substrat préalablement nettoyée. La désorption de ces contaminants est favorisée par une élévation de température du substrat. La cinétique et le sens de déplacement des réactions d'adsorption/désorption sont fonction de la température, des espèces adsorbées, de la structure de la surface solide ainsi que de l'énergie de surface.

Li et al. ont publié une étude pertinente sur les effets des adsorbats de surface sur la déposition d'un goutte. Leur étude porte sur les effets d'un film organique couvrant la surface du substrat (Li C.J., 1998). Ils ont observés le phénomène de transition de morphologie des splats sous l'effet de la disparition du film organique par chauffage.

La démarche de Jiang et al (Jiang X., 2001) est de recueillir des splats de zircone sur des substrats présentant différents taux d'absorbats en surface et en maintenant tous les autres paramètres constants. Leurs résultats montrent que la morphologie des splats évolue d'une forme très déchiquetée vers une forme plus contiguë en diminuant le taux d'absorbats à la

surface du substrat, avec une augmentation de l'aire de contact et de la densité de fissures, liée au paramètre précédent.

Sur substrat non préchauffé, les splats obtenus sont totalement éclatés (trous et bosses) avec une grande quantité de débris de matière autour. Sur substrats chauffés puis refroidis jusqu'à température ambiante sous vide, les splats observés présentent différents types de morphologies. Après 62 heures sous vide, la morphologie obtenue présente des formes plus régulières où les motifs semblent témoigner des mouvements du flux avec de longues ramifications en périphérie du splot. La tendance à une fragmentation apparaît encore ici très forte même si les formes sont plus uniformes. En diminuant le temps de refroidissement (17h), on peut examiner des formes de disque avec quelques bosses dans la partie centrale et avec une bordure qui semble encercler le splot.

L'adhésion des splats sur le substrat est améliorée lorsque le substrat reste de courtes périodes sous vide entre le préchauffage et la réalisation du dépôt. Alors qu'il y a une faible adhérence entre lamelles sur substrat froid, les splats produits sur des substrats chauds peuvent supporter une indentation sans délamination.

2.5.3.1 Adsorption et condensation de substances à la surface du substrat

Les surfaces propres ont une tendance naturelle à attirer de façon énergétique des espèces étrangères, ce qui résulte en l'adsorption et la condensation de molécules. Les espèces volatiles condensées se vaporisent lorsque la pression de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante à une température donnée. La vitesse d'évaporation augmente avec la température et avec une diminution de pression partielle des espèces condensées. Le condensat le plus abondant est la molécule d'eau H_2O qui a une pression de vapeur de $2,2 \cdot 10^3$ Pa au-dessus de laquelle son état est liquide à température ambiante.

Les cinétiques d'adsorption et de désorption sont principalement gérées par la fréquence de sauts des molécules environnantes et par l'énergie d'activation qui sont définies par les espèces, les caractéristiques de surface, le volume d'adsorption, la température et la pression. Quand un système à l'équilibre adsorption/désorption est chauffé, le phénomène de désorption sera dominant jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit atteint. A l'inverse, lorsque le système est refroidi, c'est le phénomène adsorption qui domine. Le préchauffage d'un substrat d'acier permet d'éliminer la condensation des molécules d'eau et de molécules d'autre nature.

Cependant, le préchauffage peut aussi avoir des effets sur le substrat à d'autres niveaux, comme par exemple sur une oxydation de surface, la morphologie de surface, etc...et tout ceci dépendant de la nature du matériau.

2.5.3.2 Lien entre les adsorbats de surface et la fragmentation de la goutte

Le lien entre le taux de substances adsorbées en surface et la morphologie du splat résultant repose sur l'hypothèse de la formation d'un coussin gazeux pris au piège au-dessous du splat en raison d'une intense vaporisation de la phase condensée, qui serait responsable des instabilités pendant l'étalement.

2.5.3.3 Augmentation de température en surface et fragmentation de la goutte

L'augmentation de la température de surface du substrat de l'ambiante à 2000°C en moins de 1 μ s lors de l'impact d'une goutte correspond à une vitesse de chauffage de 10^9 K/s. Cette montée brutale en température provoque l'explosion des poches gazeuses dues à l'évaporation et à l'expansion des substances.

2.5.3.4 Formation de coussins gazeux sous la lamelle et ses effets sur l'étalement

Pour une surface présentant un taux important de substances volatiles en surface, comme dans le cas d'un substrat froid, une poche de gaz à tendance à se former lors du détachement et de l'évaporation de la substance volatile. Une estimation approximative basée sur l'équation idéale des gaz montre que pour une surface avec trois couches de molécules adsorbées, l'épaisseur de la couche de gaz formée est de 3 μ m à 105 Pa à une température de 2000K.

La vitesse d'étalement extrêmement rapide d'une gouttelette empêche le gaz en expansion de s'échapper. D'après Trapaga et Szekely (Trapaga G., 1989), le temps d'étalement pour une gouttelette sur une surface lisse peut-être estimé à $t \sim d \cdot Re^{0.2} / w$ (avec d diamètre de la goutte et w vitesse d'étalement). Pour une goutte de zircone de 30 μ m, possédant une vitesse de 200 m/s à l'impact, le temps approximatif d'étalement est de 0,3 μ s (Wan Y, 1999). En supposant

que la vitesse maximum des gaz en expansion est égale à la vitesse du son qui est d'environ 800 m/s à une température de 2000 K, le temps nécessaire aux gaz pour bouger de 100 μm (diamètre moyen d'un splat) est comparable au temps d'étalement si on néglige le temps utile aux adsorbats et aux espèces condensées pour se réchauffer et pour se vaporiser. Les poches de gaz présentes sous le splat vont avoir pour effet de diminuer la conduction de la chaleur provenant du splat et ainsi créer des instabilités causant éventuellement la fragmentation du splat. Dans le cas inverse, si on travaille sur un substrat chaud (200-400°C) à la température d'obtention de lamelles circulaires, la surface du substrat présente très peu de substances contaminantes et les effets de poches de gaz sont alors très fortement réduits. La surface de contact splat/substrat en devient alors fortement augmentée et l'adhésion améliorée.

Le mécanisme de fragmentation sous l'influence des poches de gaz n'est toujours pas clairement expliqué. Ce phénomène pourrait être analogue au bouillonnement de film, dans lequel des gouttelettes liquides volatiles sont pulvérisées sur un substrat chauffé (voir figure 1-28).

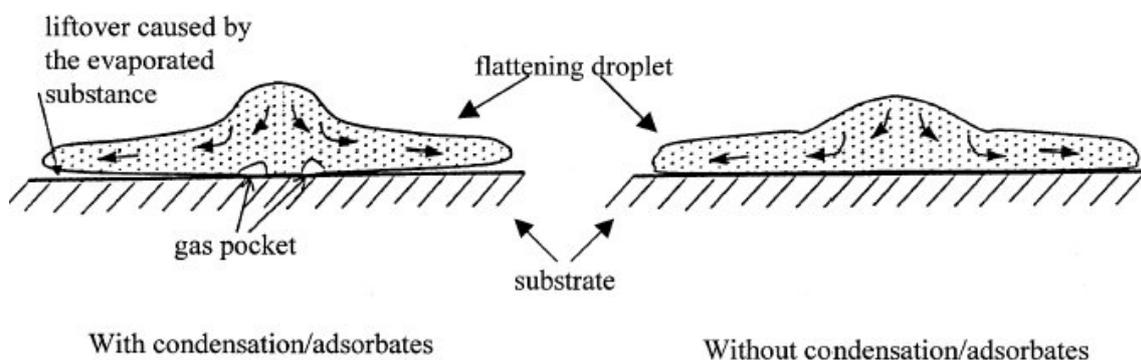


Figure 2-28 : Schéma explicatif montrant la différence de comportement avec et sans formation de coussins gazeux à la surface du substrat.

2.5.4 Mouillabilité

Il est établi que les propriétés de contact dépendent fortement de la mouillabilité du métal liquide sur le substrat.

De façon générale, le mouillage intervient sous deux aspects différents :

- Le premier dépend de l'association des matériaux goutte-substrat :

Ce mouillage est qualifié de mouillage chimique.

- Le deuxième dépend de la température du substrat que l'on qualifiera de mouillage physique.

Le mouillage d'une goutte de cuivre a été étudié ici sous ces deux caractéristiques.

L'étude sur un substrat en acier inoxydable permet de modifier la nature de la couche d'oxyde en fonction de la température de préchauffage : le mouillage est caractérisé ici sous ses deux formes. Le substrat recouvert d'une couche d'or de quelques nanomètres permet, lui, de mettre en évidence uniquement le caractère physique du mouillage en augmentant sa température. En effet, l'or est stable vis à vis de l'oxydation même à haute température.

En portant les deux substrats à la même température, on peut alors évaluer l'influence du mouillage chimique en fonction de la température.

Des résultats intéressants permettent de clarifier les facteurs dominants de l'étalement de particules projetées par plasma.

L'étude de la microstructure de particules de Ni-Cr récupérées en vol (Fukumoto M, 2003) dans un bain d'eau montre que ces particules ont une forme sphérique et présentent une couche d'oxyde sur leur surface externe. Cette couche d'oxyde est riche en Cr qui a diffusé préférentiellement à travers la surface pour former l'oxyde.

L'observation de l'interface splat/substrat a été réalisée d'une part pour un substrat porté à haute température (673 K) et d'autre part pour un substrat laissé à température ambiante.

Les photographies nous montrent que l'élément Ni est localisé dans les deux cas à l'interface lamelle substrat mais qu'en ce qui concerne l'élément Cr (et donc la couche d'oxyde), on obtient des résultats différents en fonction de la température des substrats (Fukumoto M, 2003) (voir figure 1-29).

L'oxyde de Cr est présent à l'interface lamelle- substrat chaud alors qu'il est absent de cette région et localisé en surface de la lamelle sur le substrat à température ambiante.

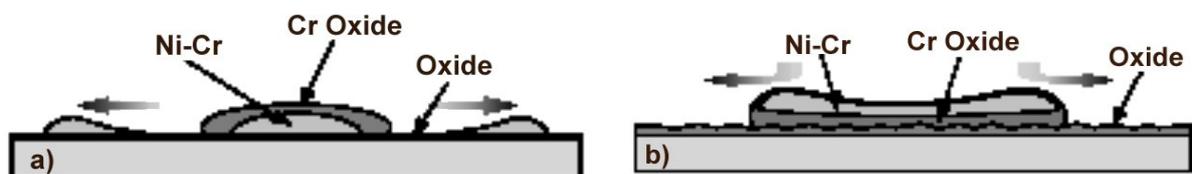


Figure 2-29 : Schéma du comportement de particule de Ni-Cr sur un substrat en acier maintenu à température ambiante (a) , porté à haute température à l'air (b).

Cette différence de répartition à l'interface ne peut pas être expliquée par l'hypothèse de désorption des adsorbats de surface. L'explication la plus convaincante ici fait encore appel à la notion de mouillabilité de la surface de substrat par les gouttes fondues.

On estime que les propriétés de contact du splat avec la surface dépendent fortement du mouillage par le métal liquide du substrat solide.

Lors du chauffage du substrat à haute température, le mouillage semble être modifié par la formation d'oxyde en surface qui améliore la cohésion goutte métallique oxydée / substrat oxydé.

L'effet de la formation d'une couche d'oxyde due au préchauffage peut se traduire sous deux formes : la première correspond à une modification chimique du matériau présent en surface du substrat, la seconde correspond à un changement de rugosité de surface au niveau du substrat. Les effets de ces deux facteurs ont été étudiés.

2.5.4.1 Etude de la modification chimique générée par le préchauffage du substrat

Deux types de substrats en acier SUS 304 L ont été préparés et analysés par spectroscopie Auger ; l'un poli laissé à température ambiante, l'autre porté à 673 K afin de créer une couche d'oxyde en surface.

On observe qu'en chauffant le substrat, des oxydes de fer et de chrome sont formés en surface et la composition de ces oxydes peut évoluer en fonction de la température. On constate cependant pour le substrat poli que la composition de surface n'évolue pas beaucoup en fonction de l'épaisseur formée ou en fonction de la température (voir figure 1-30). Ce résultat indique que les modifications chimiques dues au préchauffage ne sont pas la source majeure influant sur la mouillabilité.

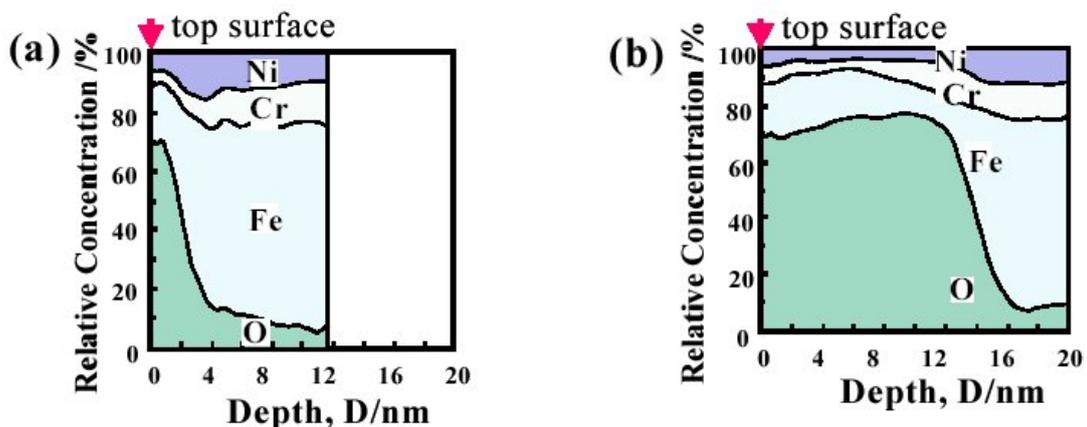


Figure 2-30 : Analyse Auger de la couche d'oxyde en épaisseur sur des substrats en acier 304 L poli à température ambiante (a) et porté à 673 K dans l'air (b)

2.5.4.2 Effet physique de l'oxydation sur le mouillage

Le phénomène d'oxydation induit une rugosité de surface qui influence la mouillabilité et l'étalement (Fukumoto M., 2004). Le R_a est mesuré pour chaque substrat par un microscope à force atomique. Ces mesures, réalisées sur des surfaces de $20\mu\text{m}$ sur $20\mu\text{m}$ indiquent une rugosité de l'ordre du nm. Elle est de 0,88 nm pour le substrat poli et de 3,19 nm pour de substrat chauffé à 673 K.

On ne peut donc pas totalement négliger l'influence de la rugosité de surface sur la mouillabilité et l'étalement. Les effets de rugosité de surface sur les propriétés de mouillage de la goutte liquide sur un substrat ont donc été étudiés.

De façon générale, il est admis que l'angle de contact θ de l'équation de Young sur un substrat rugueux est inférieur à celui obtenu sur substrat lisse dans de bonnes conditions de mouillage. Ceci indique qu'une rugosité de surface de l'ordre du nm favorise un meilleur mouillage, ce dernier pouvant être à l'origine d'une morphologie en forme de disque pour le splat .

Dans cette étude (Fukumoto M., 2004), trois autres sortes de paramètres ont été utilisés pour évaluer l'état de surface du substrat en complément du paramètre de rugosité moyenne R_a : le paramètre de rugosité R_q ou R.M.S (root mean square), le paramètre d'oblicité (skewness) S_k et le paramètre de kurtosis K_u . Les définitions de ces trois paramètres sont données par les équations (1-2) à (1-4).

Les résultats obtenus par Fukumoto et al. (Fukumoto M., 2004) montrent que les valeurs de K_u caractérisant le substrat ne permettent pas de dissocier les différentes formes de lamelle obtenues alors que les valeurs de S_k semblent les traduire convenablement (voir tableau 3).

Paramètres du substrat	R_a en nm	R_q en nm	S_k	K_u
<i>Poli (avec Al_2O_3 à $0,3\mu\text{m}$)(a)</i>	0,70	0,87	-0,256	2,757
<i>Poli (avec Al_2O_3 à $0,3\mu\text{m}$) et une fois préchauffé à 673 K (b)</i>	2,70	3,36	0,652	3,026
<i>Poli (avec Al_2O_3 à $1\mu\text{m}$) (c)</i>	2,77	3,59	-0,565	3,299

Tableau 3 : Paramètres de rugosité pour un substrat AISI 304 L

La figure 31 montre le schéma de surfaces possédant la même valeur de R_a et des valeurs positive/négative de S_k .

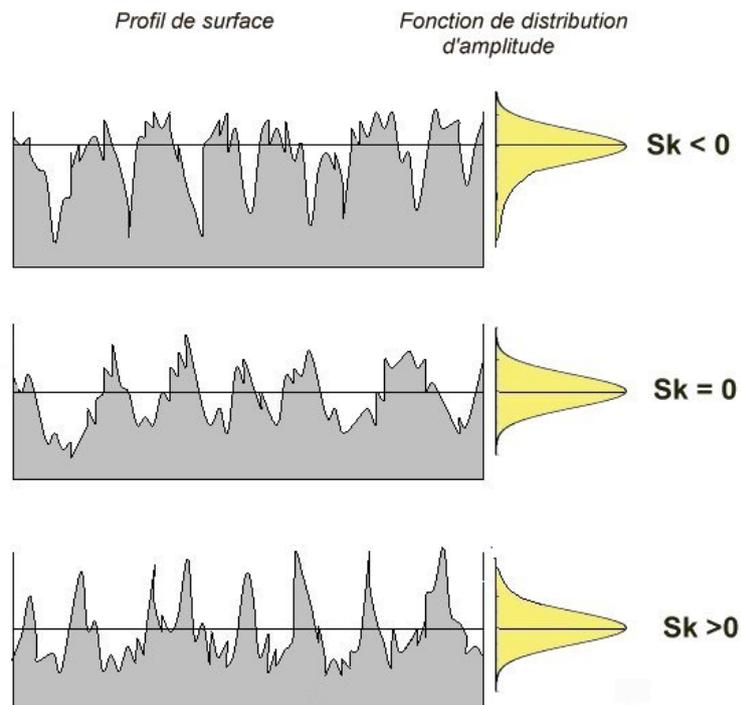


Figure 2-31 : Les différents cas de symétrie de surface pour un R_a identique

Le substrat poli avec Al_2O_3 à $1 \mu m$ présente un S_k négatif et la goutte voit alors une surface “tronquée” comme le montre la figure 32. Par ailleurs, le substrat poli avec Al_2O_3 à $0,3 \mu m$ et préchauffé à $673 K$ présente une valeur positive du S_k correspondant à la présence de pics en surface. Bien que la valeur de la rugosité de surface R_a soit quasiment identique pour ces deux cas, les conditions de contact entre la gouttelette et la surface du substrat est différente. Dans les cas des substrats (a) et (c) (voir dans le tableau 3), la lamelle obtenue est déchiquetée alors que le substrat (b) (tableau 3) présentant un $S_k > 0$ semble promouvoir la formation de lamelle circulaire et un bon contact. Tous ces résultats montrent que le comportement à l'étalement est affecté de façon significative par les profils de surface dans échelle du nanomètre.

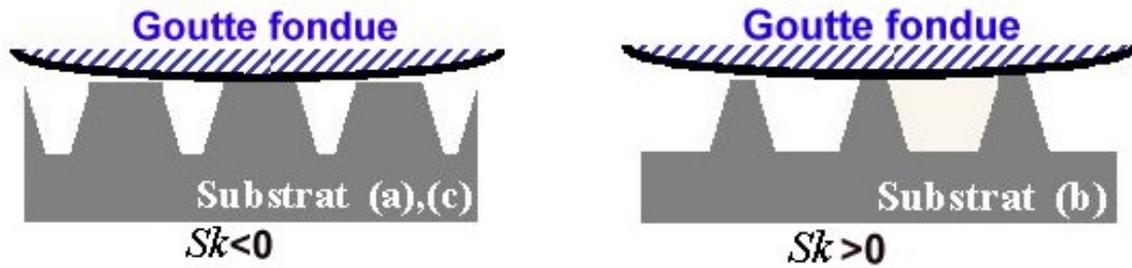


Figure 2-32 : Schéma présentant les différentes conditions de contact entre la goutte et la surface en fonction du S_k .

2.6 Conclusion

Comme la bibliographie le montre, le problème de l'étalement et de la solidification d'une goutte est d'autant plus complexe que les mesures sont difficiles à réaliser et partielles. Nous sommes donc réduits, suivant les conditions expérimentales, à faire de nombreuses hypothèses qui ne sont justifiées que par les conséquences observées. D'après cette étude bibliographique, les problèmes pour une goutte impactant sur un substrat lisse (jusqu'alors caractérisé par $Ra < 0,05 \mu\text{m}$) sont les suivants :

- L'étalement d'une goutte sans solidification :

C'est probablement le phénomène le mieux compris encore que de nombreuses incertitudes subsistent sur la mouillabilité de la goutte et en particulier sur la mouillabilité dynamique de celle-ci. Cette dernière reste très mal connue à ce jour et semble jouer un rôle critique dans l'étalement. Les nombres caractéristiques sont le Reynolds, qui en première approximation caractérise le diamètre maximal atteint (proportionnel à $Re^{1/4}$) et le nombre de Weber qui définit le phénomène d'éclaboussures (fonction de $We^{1/2}$). L'association des deux nombres Re et We forme le paramètre de Sommerfeld K .

Les phénomènes d'étalement et d'éclaboussures éventuelles dépendent fortement des propriétés spécifiques de la goutte par rapport au substrat, c'est à dire de sa mouillabilité et de sa tension superficielle.

- L'étalement d'une goutte avec solidification :

Il est clair que la solidification locale de la goutte pendant son étalement peut perturber l'écoulement et induire un phénomène d'éclaboussure qui n'aurait peut être pas eu lieu sans

cela. Le problème à résoudre consiste à déterminer comment et où la solidification commence. Ceci va dépendre d'une part des propriétés thermiques transitoires du substrat (notamment sa diffusivité a) et d'autre part de l'épaisseur de la lamelle liquide, mais aussi et surtout du contact entre celle-ci et le substrat.

Même pour un substrat "lisse", il existe des rugosités à l'échelle nanométrique (oxydation de surface due au préchauffage) et la pénétration du fluide dans celles-ci dépend fortement de la pression appliquée. Cependant toutes les études effectuées sur l'écrasement montrent que la pression varie considérablement au cours de l'étalement. Très élevée (jusqu'à plusieurs milliers de Mpa) au début de l'impact (quelques ns, voire moins) et au centre de la lamelle en formation, elle devient beaucoup plus faible sur la périphérie au cours de l'étalement. Ceci peut laisser à penser que la résistance thermique de contact varie le long du diamètre de la lamelle, étant très faible au centre et élevée en périphérie.

De plus les travaux montrent que les adsorbats et les condensats à la surface du substrat peuvent jouer sur la morphologie de la lamelle. Il est fort probable que ces contaminants augmentent fortement la résistance thermique de contact. Enfin, la solidification va dépendre du nombre de Stephan St .

Tout ceci explique probablement les résultats parfois contradictoires obtenus dans la littérature. En effet, chaque auteur se réfère à son propre matériau projeté sur son substrat, pour lesquels les Re , We , Ste , a_{goutte} et $a_{substrat}$...ne sont pas identiques. De plus, les mesures et les modèles portent tant sur les gouttes millimétriques que sur les gouttes micrométriques et toutes les données indispensables pour caractériser les phénomènes ne sont pas mesurées ou les données manquent (par exemple l'évolution de la viscosité du liquide avec la température pour les réfractaires).

C'est donc pourquoi, dans la suite de ce travail, nous nous sommes attachés à développer des dispositifs expérimentaux nous permettant d'obtenir un maximum d'informations sur l'évolution des phénomènes durant l'étalement et la solidification aux échelles micrométriques et millimétriques. De plus, nous avons cherché à étudier un matériau réfractaire : la zircone et des matériaux métalliques : le cuivre et le nickel avec des substrats en acier inoxydable et en zircone.

3 STRATEGIE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction

En projection plasma, le comportement de particules fondues à l'impact est l'élément fondamental pour comprendre la microstructure de la couche résultante. Les couches sont créées par l'empilement de lamelles formées par l'étalement et la solidification de gouttelettes individuelles fondues. Les particules projetées par plasma d'arc sont généralement de taille micrométrique (comprises en général entre 10 et 100 μm) en projection conventionnelle et leur vitesse d'impact va de 50 à 350 m/s. Les temps caractéristiques pour la formation d'une lamelle sont de l'ordre de la microseconde : moins de 5 μs pour la durée d'étalement de la particule fondue avec une solidification qui semble avoir lieu entre 0,8 et 10 μs après l'impact, et qui peut commencer avant la fin de l'étalement. Le temps entre deux impacts successifs au même endroit est généralement compris entre 10 et 100 μs . Le dépôt d'une passe s'effectue entre 0,1 et quelques millisecondes alors que la torche revient au même endroit entre une seconde et plusieurs milliers de secondes selon la taille de la pièce à recouvrir. L'examen de ces temps, en particulier pour la formation d'une lamelle et le début de l'empilement, montre bien les difficultés existantes pour mener une étude expérimentale précise de formation de dépôt.

La considération de ces difficultés nous a poussé à mener une étude parallèle en utilisant un procédé permettant l'emploi de gouttes plus grosses (de l'ordre du millimètre) avec des vitesses moins rapides (quelques m/s) à l'impact pour permettre une meilleure visualisation des phénomènes (cf figure 2.1). Ce procédé a été utilisé dans le laboratoire de recherche du professeur Fukumoto (*Advanced Joining Process Laboratory*, Toyohashi, JAPAN) qui a été parmi les premiers à développer un système de simulation d'impact de particules projetées par plasma en utilisant des particules millimétriques. L'étude du comportement à l'étalement d'une goutte métallique millimétrique est réalisée grâce à une caméra rapide (vitesse d'acquisition de 4500 images/s). Les valeurs du Reynolds (Re) et du Peclet (Pe) des gouttes (caractéristiques des propriétés hydrodynamiques et thermiques) sont maintenues équivalentes

à celles utilisées pour les gouttelettes en conditions réelles de projection plasma en ajustant la vitesse d'impact à quelques m/s.

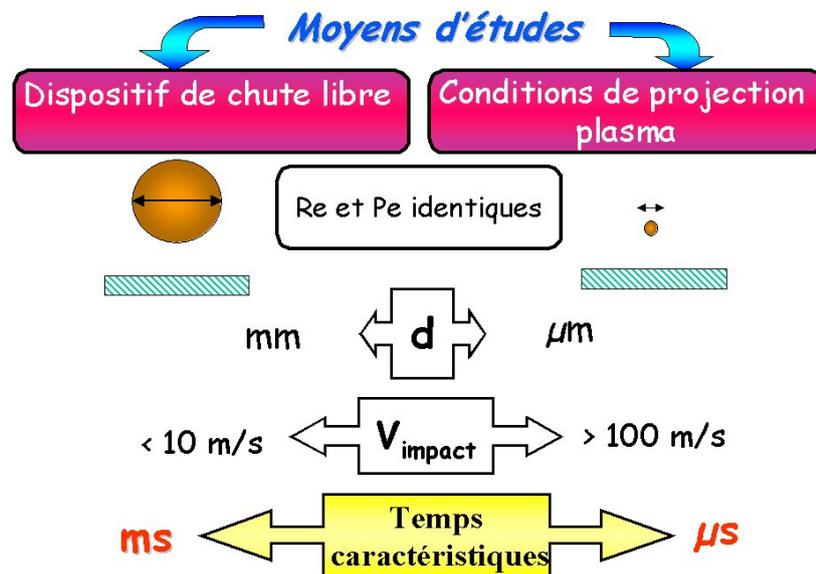


Figure 3-1 : Etude de l'impact de goutte à deux échelles différentes

Grâce au suivi des événements nettement moins rapides à l'impact pour un dispositif de chute libre, il est possible d'obtenir des séquences d'images pendant les étapes d'étalement et de refroidissement de la lamelle. De plus, l'utilisation de gouttes de taille millimétrique permet une étude plus facile de la microstructure à l'interface splat/substrat. L'effet de la température de substrat peut également être estimée plus commodément pour comprendre le phénomène de transition.

Cependant, si l'on peut ajuster Re et Pe, il n'est pas possible d'obtenir la même concordance pour d'autres paramètres caractéristiques comme en particulier le Weber We (voir tableau 4).

	Goutte millimétrique Chute libre	Goutte micrométrique Conditions plasma
Cu	Re = 16000 Pe = 60 We = 200 K = 160	Re = 16000 Pe = 60 We = 10000 K = 1124
Ni	Re = 12900 Pe = 306 We = 143 K = 127	Re = 12900 Pe = 306 We = 306 K = 186

Tableau 4 : Calcul des nombres adimensionnels

Avec

$Re = \frac{\rho v d}{\mu}$. 3-1
$Pe = \frac{v d \rho c_p}{K}$. 3-2
$We = \frac{\rho v^2 d}{\sigma}$. 3-3
$K = \sqrt{We} \sqrt{Re}$. 3-4

Avec ρ masse volumique (Kg/m^3), v vitesse (m/s), d diamètre (m), μ viscosité dynamique au point de fusion (Pa.s), c_p chaleur spécifique (J/kg.K), K conductivité thermique (W/m.K) et σ tension superficielle (N.m).

Les données utilisées pour les calculs sont données en annexe A.

3.2 Dispositif expérimental de projection plasma

Le but de cette étude est de se concentrer sur l'impact d'une particule individuelle en projection plasma. Cette recherche est menée grâce à l'utilisation d'une technique d'imagerie utilisant des caméras CCD à ouverture rapide (l'une visant parallèlement et l'autre perpendiculairement au substrat) pour visualiser tous les phénomènes produits à l'impact.

La corrélation de l'image avec les résultats des mesures des paramètres de la particule devrait permettre une meilleure compréhension des processus d'éclaboussures, "splashing" en anglais. Toutes les difficultés d'une telle démarche résident dans le fait que l'impact d'une gouttelette individuelle dans des conditions plasmas n'est pas un événement reproductible (dans les conditions de projection conventionnelle, 10^6 à 10^8 particules/s, selon leurs tailles, impactent sur le substrat au même endroit. Un changement de la masse de particule provoque une variation de la température et de la vitesse de celle-ci qui peut modifier la morphologie

de la lamelle résultante. C'est pourquoi un nombre significatif d'expériences a dû être mené pour pouvoir en déduire des tendances générales.

3.2.1 La torche et les paramètres de projection

3.2.1.1 Les paramètres de projection

3.2.1.1.1 Les gaz plasmagènes

Le choix des débits et de la nature des gaz plasmagènes est déterminant pour une bonne fusion et accélération des particules en fonction de leur nature. Pour les poudres réfractaires utilisées, un plasma d'argon seul n'est pas suffisant pour les traiter thermiquement et il est nécessaire d'utiliser des mélanges contenant des gaz diatomiques tels que l'hydrogène afin d'avoir une fusion complète des particules.

L'argon, étant un gaz lourd, il sera la "source" d'énergie cinétique. Le di-hydrogène possède une excellente conductivité thermique (figure 2-2) permettant ainsi de bons transferts thermiques. Cette excellente conductivité thermique de H₂ a également un rôle essentiel sur la striction thermique de l'arc, qui voit sa section diminuer et qui doit pour compenser, augmenter le champ électrique dans la colonne, c'est-à-dire augmenter l'énergie volumique pour une intensité de courant donnée.

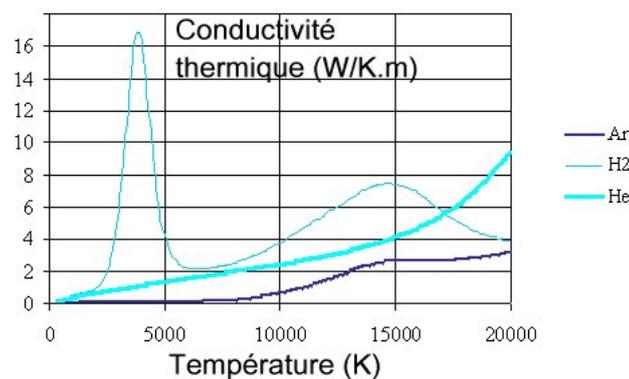


Figure 3-2 : Conductivité thermique des gaz plasmagènes en fonction de la température
Pour notre étude, un mélange binaire Ar/H₂ sera donc utilisé en proportion 2/3-1/3.

3.2.1.1.2 Paramètres du procédé plasma

3.2.1.1.3 La torche

Le système de projection plasma est composé d'une torche à arc soufflé (type PTF4) avec un diamètre de tuyère interne de 6 mm. Les paramètres de fonctionnement de la torche sont résumés dans le tableau 5.

Une étude préliminaire utilisant le SprayWatch® (dispositif de visualisation du jet de particule pour une mesure de vitesses et de températures) nous indique que dans nos conditions de projection (voir tableau 4), l'axe central du flux de particules en sortie de torche présente un écart d'environ 7° avec celui de la torche (figure 2-3).

Cette déviation varie très peu en fonction des deux types de granulométrie étudiées (voir tableau 5).

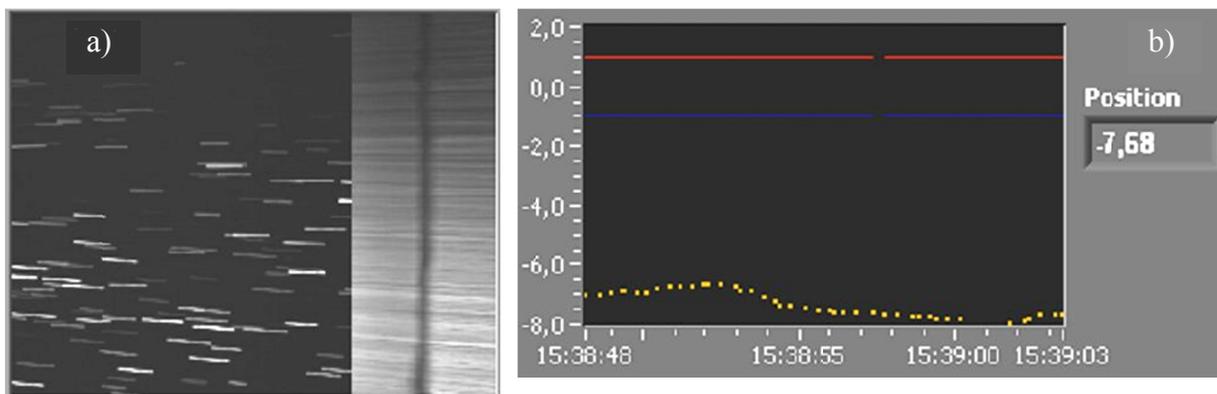


Figure 3-3 : a) Trajectoire des particules déviée de 7° à 12 cm de la sortie de torche, b) Angle de déviation calculée par le SprayWatch® en fonction du temps

Afin de réajuster la trajectoire des particules suivant un axe parallèle au plan de travail, la torche a été inclinée d'un angle d'environ 7°.

Compte tenu de la faible variation de cet angle avec les granulométries utilisées, le débit du gaz porteur sera maintenu constant lors de nos expériences.

➤ Paramètres de projection

Intensité du courant (A)	500
Tension (V)	56 ± 2

Puissance (kW)	28 ± 0,5
Diamètre interne de l'anode (mm)	6
Débit d'Ar (NL.min⁻¹)	36
Débit de H₂ (NL.min⁻¹)	12
Distance de Projection (mm)	120

Tableau 5 : Paramètres de projection plasma

➤ Paramètres d'injection des poudres

Matériau	ZrO₂ (7% Y₂O₃ en masse)	
	40-50 μm	50-63 μm
Débit de gaz porteur Ar (NL.min⁻¹)	2,5	
Type d'injection	interne	
Diamètre d'injecteur (mm)	1,8	
Position de l'injecteur/sortie de tuyère (mm)	2	
Débit de poudre (g/h)	≈ 10	

Tableau 6 : Paramètres d'injection des poudres

3.2.1.2 Les poudres

Deux granulométries de poudres de zircone seront utilisées lors de l'étude en projection plasma :

- *Composition chimique*

La poudre de zircone utilisée pour cette étude est fabriquée et commercialisée sous la référence Amperit n°825.1 par la société STARCK, c'est une poudre ZrO₂-Y₂O₃ 93-7 (7% en poids d'yttrine). Sa méthode d'élaboration est une fusion-broyage. Le principal avantage de cette technique est l'obtention de grains denses avec une forte tenue mécanique mais en contrepartie, l'aspect anguleux des particules réduit leur coulabilité. La figure 2-4 indique la morphologie anguleuse des poudres tamisées fondues-broyées. La granulométrie donnée par le fournisseur est la suivante -45+22,5 μm.

- *Granulométrie*

Les mesures de distribution granulométrique ont été réalisées avec un granulomètre laser CILAS 1064 liquide . Un laser hélium-néon émet un faisceau lumineux qui traverse un échantillon du produit à analyser, en suspension dans un liquide. Le faisceau est diffracté par les particules et la répartition de l'énergie lumineuse dans la figure de diffraction dépend de la dimension des particules diffractantes, supposées sphériques. Les poudres ont été placées en milieux aqueux.

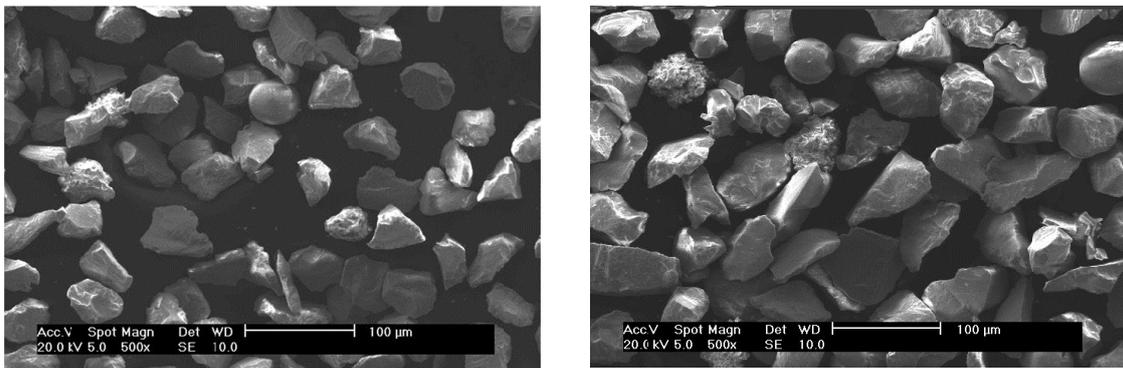


figure 3-4 : Micrographie de la poudre de zircone ytriée : a) granulométrie 40-53 μm , b) 50-63 μm

Afin de travailler avec des granulométries de poudres plus resserrées et suffisamment grandes pour permettre la visualisation de leur impact en projection plasma, la poudre commerciale – 45+22,5 μm a été tamisée de façon à conserver uniquement les plus grosses (40-50 μm , 50-63 μm) puis leurs distributions granulométriques ont été réétudiées. Ces dernières sont présentées sur la figure 2-5.

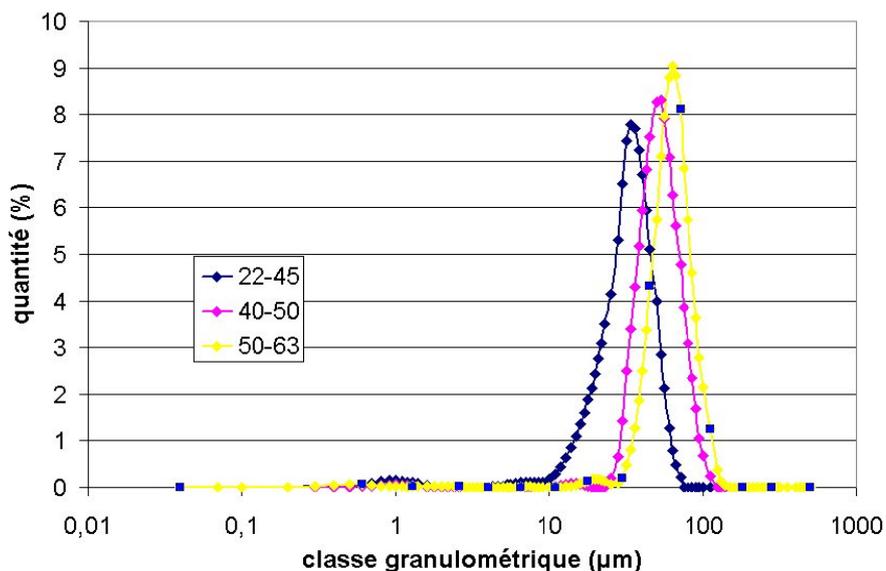


Figure 3-5 : Répartition granulométrique en volume de la poudre commerciale (22,5-45 μm) et des poudres tamisées (40-50 μm , 50-63 μm)

Les diamètres moyens pour chaque gamme de poudre calculés grâce aux courbes de répartition granulométrique en nombre (figure 2-6), sont présentés dans le tableau 7.

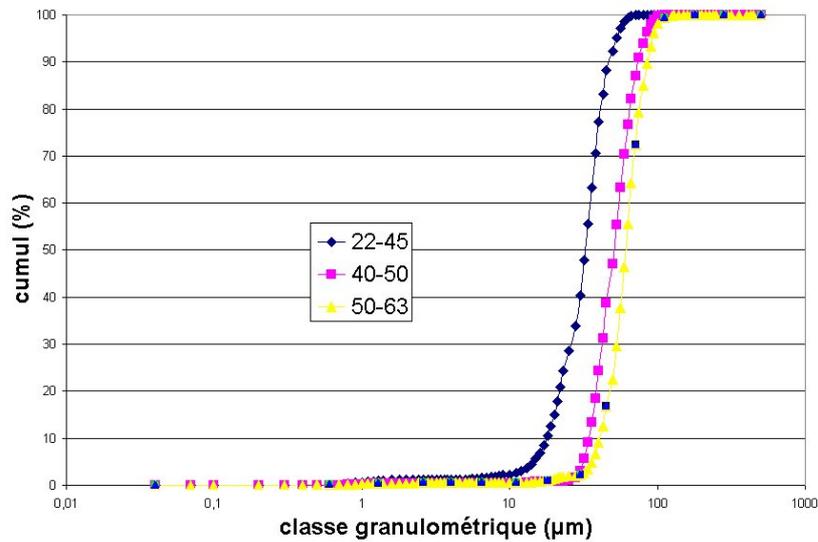


Figure 3-6 : Répartition granulométrique en nombre de la poudre commerciale (22,5-45 µm) et des poudres tamisées (40-50 µm, 50-63 µm)

<i>Granulométrie</i>	Poudre commerciale 22-45 µm	Poudre tamisée 40-50 µm	Poudre tamisée 50-63 µm
<i>Diamètre moyen (µm)</i>	33	50	61

Tableau 7 : Diamètres moyens des différentes gammes de poudres de zirconium utilisées

3.2.1.3 Les substrats

✓ Acier inoxydable 304 L

L'alliage 304 (Fe/Cr18/Ni10) est un acier inoxydable austénitique d'usage général avec une structure cubique à faces centrées (voir détails dans le paragraphe 1-2-4-2). Les échantillons utilisés en projection plasma sont des parallélépipèdes de base carrée de 7 mm et de 2mm

d'épaisseur. L'état de surface des échantillons utilisés sera différent selon les techniques de préparation (voir paragraphe 2-5-1)

✓ Zircone

Les substrats de zircone utilisés ont été obtenus par la réalisation d'un dépôt en projection plasma. La projection d'une poudre ZrO_2 (7 % en masse de Y_2O_3) de faible granulométrie (5-25 μm) sur un échantillon en verre permet de réaliser des dépôts denses d'épaisseur d'environ 100 μm . La taille des échantillon est 5 mm³. La méthode de préparation de l'état de surface se fait par polissage et sera détaillée dans le paragraphe 2-5-2.

3.2.2 Métrologie des particules en vol

Les paramètres d'une particule individuelle (vitesse, température) projetée par plasma sont mesurés avant son impact, et pendant le refroidissement de la lamelle résultante avec le dispositif expérimental décrit sur la figure 2-7.

Ce dispositif est constitué :

- d'un pyromètre bichromatique focalisé sur le substrat avec un angle de 45 ° par rapport à l'axe de la trajectoire des particules pour la mesure de température de la particule.
- d'une tête optique pour la mesure de vitesse, placée perpendiculairement à la trajectoire des particules, orientée avec un angle de 45 ° par rapport à l'axe de la trajectoire des particules et focalisée sur le point d'intersection entre la trajectoire de la particule et le faisceau laser (raie verte à 514nm, P = 2W).
- d'un faisceau laser situé à une distance d'environ 4,5 mm de la surface du substrat permettant de mesurer la vitesse de la particule avant son impact sur le substrat lors de son passage à travers le faisceau laser.

Pour la mesure de température, l'orientation d'un angle de 45° de la tête pyrométrique (temps de réponse : 50 ns) par rapport à l'axe de la trajectoire des particules permet de recueillir le signal émis par le rayonnement de la particule avant son impact et lors de son étalement (voir schéma de la figure 2-7). Deux signaux pyrométriques sont recueillis à deux longueurs d'onde ($\lambda_1=556nm$ et $\lambda_2=716nm$) et présentent l'allure décrite sur la figure 2-8. Chaque signal peut être décomposé en 3 parties : 1- particule en vol, 2- impact et étalement, 3- refroidissement

de la lamelle. Grâce à ses signaux, il est possible d'estimer la vitesse de la particule en vol (environ 0,5 mm avant son impact), la température de la lamelle à la fin de l'étalement et sa vitesse de refroidissement. Le principe de la pyrométrie bichromatique et la technique de mesure de température est détaillée dans le paragraphe 2-2-2-3.

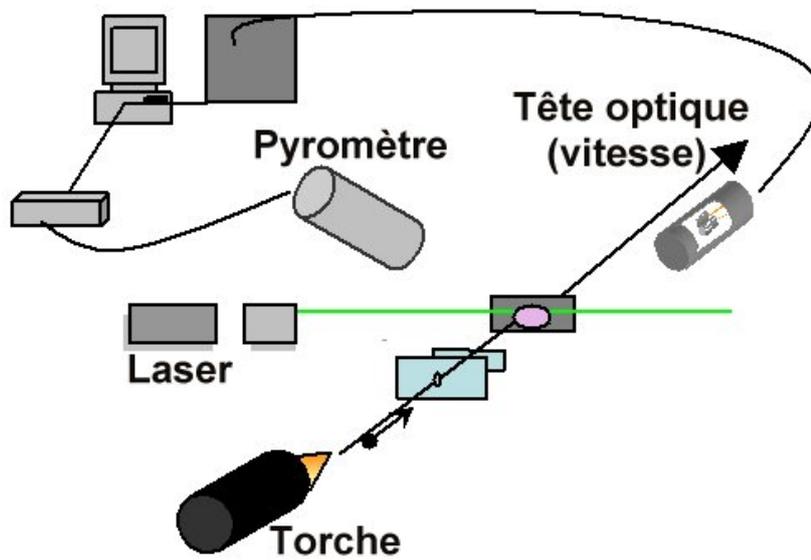


Figure 3-7 : Dispositif expérimental de mesure des paramètres d'une particule individuelle

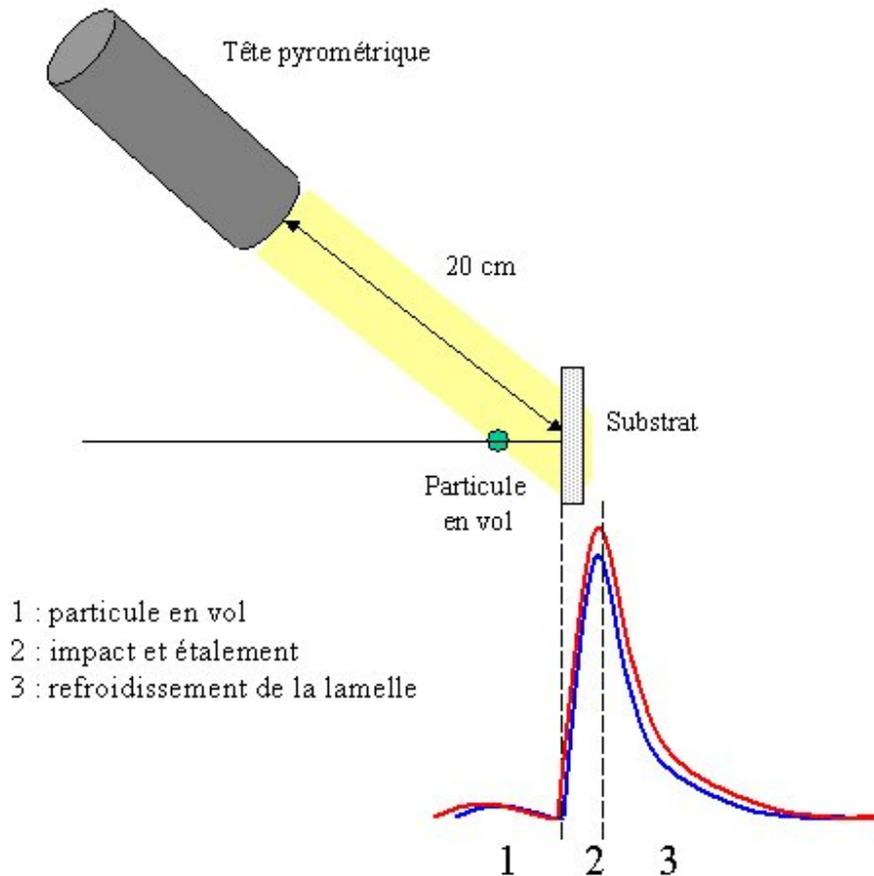


Figure 3-8 : Principe de mesure de température par pyrométrie bi chromatique

3.2.2.1 Sélection des particules

La première étape indispensable pour pouvoir travailler avec une particule individuelle est de limiter au maximum le nombre de particules qui va venir impacter sur le substrat. Un système de deux boucliers (figure 2-9) placés entre la torche et le substrat permet de sélectionner seulement les particules dont la trajectoire est proche de l'axe central du jet de poudre.

Le premier bouclier, placé à une distance de 70mm en aval de la sortie de torche est mobile, percé d'un trou de 2,5 mm et refroidi à l'eau. Le deuxième, percé d'un trou de 1,5 millimètre est fixe, lui aussi refroidi et situé à 11 mm en amont du substrat.

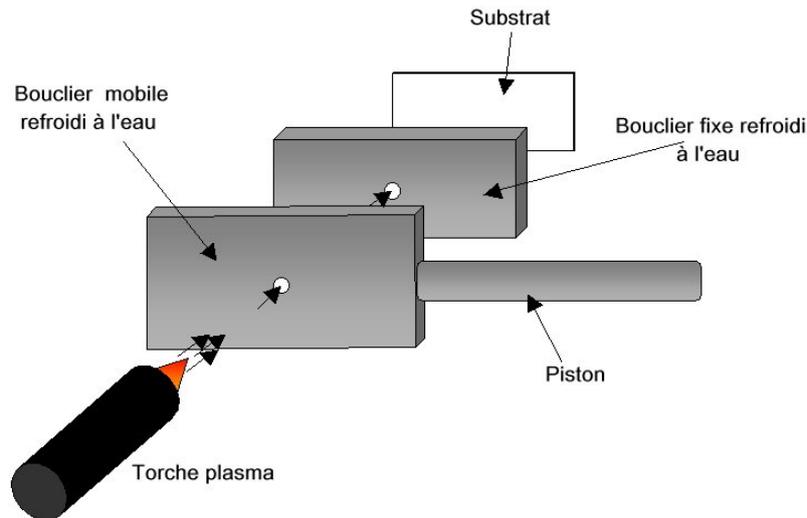


Figure 3-9 : Dispositif expérimental de sélection de particule

Le débit de poudre entrant dans le jet plasma a été ajusté ($\approx 10\text{g/h}$) de façon à ne laisser que quelques particules passer à travers les boucliers.

3.2.2.2 Vitesse

Dans un premier temps, un système permettant de mesurer la vitesse et la taille de la particule par Phase Doppler Anemometry a été mis au point et exploité (voir figure 2-10) (Vardelle M., 1995).

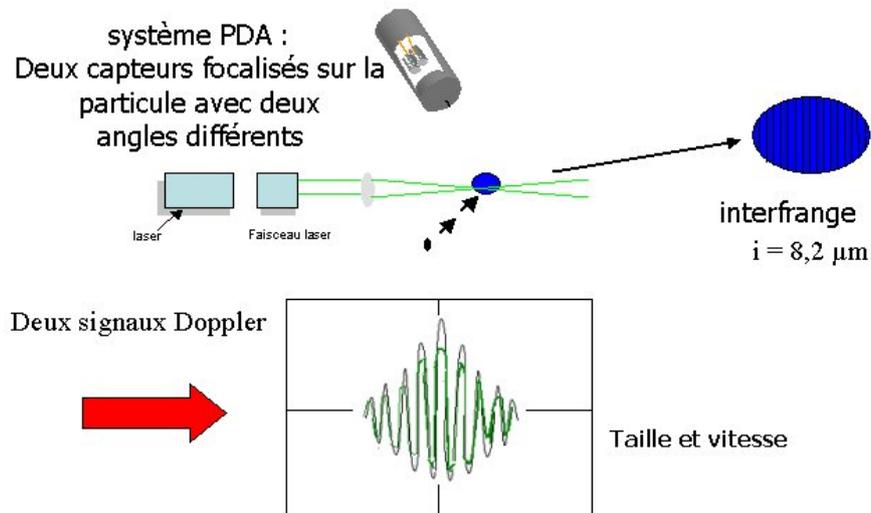


Figure 3-10 : Technique de mesure par Phase Doppler Anemométrie

La taille et la vitesse en vol de la particule individuelle sont déterminées par le signal lumineux diffusé par la goutte lors de son passage à travers un système d'interférences,

d'interfrange $8,2 \mu\text{m}$ générées par l'intersection de deux faisceaux lasers cohérents de longueur d'onde $514,5 \text{ nm}$. La vitesse est déduite de la fréquence du signal Doppler créé par la goutte lorsqu'elle traverse le système d'interférences (5 % de précision). La taille est calculée (15% de précision) à partir du déphasage entre deux signaux lumineux collectés par deux capteurs observant le volume de mesure selon deux angles différents. Dans ce système, les deux capteurs sont des photomultiplicateurs. Après amplification, les signaux sont enregistrés en utilisant un oscilloscope digital.

Ce système présente l'avantage non négligeable d'une mesure simultanée de la taille et de la vitesse de la particule avant sont impact avec une bonne précision sur la mesure de la vitesse. Cependant, pour coupler un dispositif d'imagerie au système précédent, le signal Doppler s'avère difficile à exploiter, à cause de son aspect à plusieurs pics, pour la suite de nos expérimentations. Le nombre de pics du signal Doppler n'étant pas constant pour chaque particule en fonction de leur taille, il est difficile d'envisager une synchronisation de caméras rapide et précise à partir de ce signal

L'obtention d'un signal de déclenchement précis dans le temps impose l'emploi d'un signal simple utilisant une mesure de vitesse en deux points.

➤ Acquisition du signal vitesse

Le volume de mesure est illuminé en continu par un faisceau laser Ar ionisé (raie verte à $514,5 \text{ nm}$, $P = 2 \text{ W}$), de façon à obtenir des signaux intenses dus à la diffusion de la lumière sur les particules et pouvoir éventuellement travailler avec des particules froides.

La tête de détection est constituée d'une lentille couplée à une fibre optique reliée à un photomultiplicateur (Hamamatsu R928). A l'extrémité de la fibre, côté détecteur, se trouve un masque possédant deux fentes dont les dimensions sont indiquées sur la figure 2-11 et un filtre vert. Lorsque la tête optique est en position de mesure, ces fentes se trouvent perpendiculaires à l'axe de la trajectoire de la particule. Le passage d'une particule devant le masque se traduit effectivement par deux illuminations successives. Le principe est celui d'une mesure classique de vitesse entre deux points. La figure 2-12 montre le signal analogique caractéristique de deux impulsions brèves provoquées par la présence du masque.

La connaissance des dimensions de l'image de la distance entre les deux fentes dans le volume de mesure permet de déterminer la vitesse de la particule passant devant ces fentes, à partir du temps séparant deux illuminations successives.

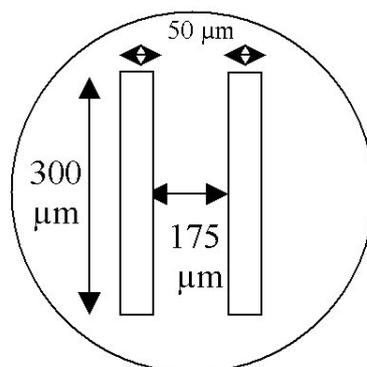


Figure 3-11 : Masque possédant deux fentes parallèles, disposé à l'extrémité de la fibre optique, coté détecteur

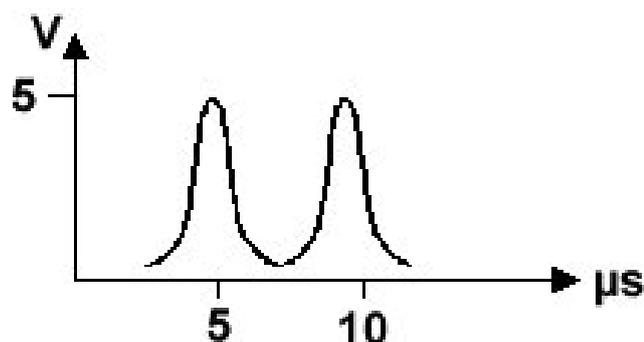


Figure 3-12 : Signal analogique recueilli en sortie du photomultiplicateur

Le grossissement γ de la lunette placée à 17,5 cm de la trajectoire des particules est de 2,5. La connaissance des dimensions de l'image ainsi que la distance entre les deux fentes dans le volume de mesure (voir tableau 8) permet de déterminer la vitesse de la particule passant devant ces fentes, à partir du temps séparant deux illuminations successives.

	Taille réelle	Taille $\times \gamma$
Distance entre l'axe des deux fentes	220 – 230 μm	560 μm
Largeur des fentes	50 μm	125 μm

Tableau 8 : Dimensions de l'image de la distance entre les deux fentes du masque

➤ **Mesure de la vitesse et déclenchement des caméras**

Le signal analogique obtenu (figure 2-12) doit permettre :

- le calcul quasi instantané (quelques centaines de ns) de la vitesse de la particule
- le déclenchement du système d'imagerie (détaillé au paragraphe 2-2-3) au moment de l'impact

L'idée est que connaissant la vitesse et la position du substrat, il est alors possible de calculer le retard à affecter à une impulsion TTL (0-5 V) pour le déclenchement externe des deux caméras.

Pour pouvoir réaliser ces deux actions dans des temps très courts (quelques μ s entre le moment où la particule passe à travers le faisceau laser et le moment d'impact), l'utilisation d'une carte d'acquisition FPGA NI PXI-7831R (National Instrument) a été nécessaire. Cette carte, utilisée avec un logiciel permet de calculer la vitesse et de générer une impulsion TTL (0-5 V) pour le déclenchement externe des caméras. La précision temporelle avec ce type de programme correspond à un top d'horloge (25 ns / 40 MHz).

Le signal analogique obtenu est transformé en deux impulsions TTL grâce à un générateur de pulses ORTEC (figure 2-13). Ces deux pulses TTL sont générés à mi hauteur des signaux "vitesses" sur les fronts descendants du signal analogique.

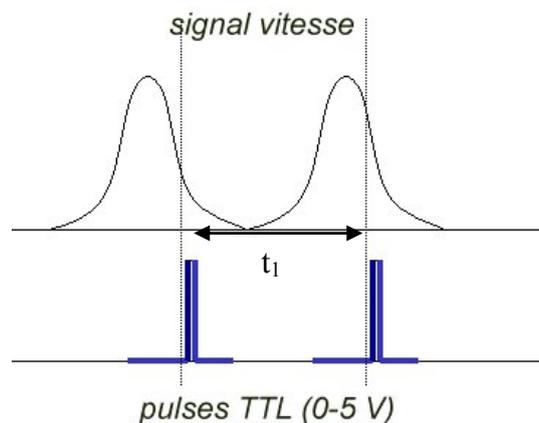


Figure 3-13 : Génération des deux impulsions TTL à partir du signal de vitesse analogique

Après acquisition de ces deux impulsions TTL , le programme calcule le temps exact t_1 entre celles-ci. Ce temps peut varier entre 2 et 6,5 μs selon la vitesse de la particule. Connaissant les dimensions des fentes du système optique, le temps t_1 permet le calcul de la vitesse de la particule. La vitesse est affichée instantanément sur l'écran de l'ordinateur.

L'interface du programme permet au préalable de rentrer les valeurs correspondantes aux dimensions optiques de notre dispositif expérimental :

- $C = d$ (distance laser-cible) / D (distance réelle entre les fentes * \mathcal{V})
- R (μs) : temps de réponse intrinsèque des caméras

Le temps t_2 correspondant au délai à affecter à l'impulsion TTL pour le déclenchement des caméras au moment de l'impact est égal à :

$$t_2 = t_1 \times C - R$$

3-5

Le temps t_2 peut varier de 5 et 90 μs selon la vitesse de la particule et la distance du substrat par rapport au faisceau laser. Le programme génère une impulsion TTL (0-5V) pour le déclenchement des caméras (figure 2-14) avec un retard de t_2 par rapport à l'impulsion TTL correspondant au premier maximum du signal vitesse analogique.

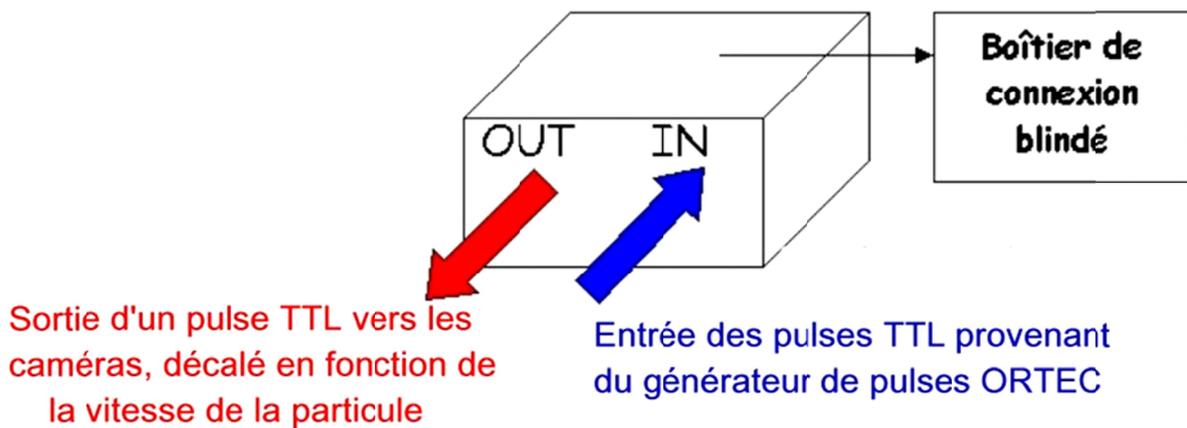


Figure 3-14 : Génération d'une impulsion TTL pour le déclenchement des caméras au moment de l'impact

3.2.2.3 Température

La mesure de la température de la particule en vol, à l'impact ainsi que le refroidissement de la goutte après son impact sont effectuées par pyrométrie bi chromatique.

a) Principe de la mesure

La mesure de température par pyrométrie repose sur l'émission du rayonnement par une surface chaude. L'intensité du signal recueilli sur chaque longueur d'onde est fonction de la puissance lumineuse Ψ émise par la particule en fusion :

$$\psi(\lambda, T, \Sigma) = \Sigma \cdot K \cdot C_1 \cdot \varepsilon(\lambda, T) \cdot \lambda^{-5} \left[\exp\left(\frac{C_2}{\lambda \cdot T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad 3-6$$

Ψ	: Puissance lumineuse ($\text{W}/\text{m}^3 \cdot \text{ster}$)	K	: Constante optique et électronique (-)
λ	: Longueur d'onde (m)	C_1	: $3,741 \cdot 10^{-16}$ ($\text{W} \cdot \text{m}^2$)
T	: Température (K)	C_2	: $1,438 \cdot 10^{-2}$ (m.K)
Σ	: Surface émissive (m^2)	ε	: Emissivité du matériau (-)

La détermination de la température par cette méthode dépende fortement de l'émissivité du matériau. Cette émissivité est elle-même fonction de la température et de l'état de surface du matériau ; ainsi une surface oxydée, rugueuse ou polie ne présentera pas les mêmes caractéristiques, même si le matériau est identique. De plus, une erreur sur l'émissivité peut entraîner une erreur dans la valeur de température de l'ordre de 10 %, ce qui n'est pas négligeable.

En travaillant à deux longueurs d'onde différentes λ_1 et λ_2 (pyrométrie bicolore ou bichromatique), on peut utiliser l'approximation que la surface vue se comporte comme un corps gris entre les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , c'est à dire que ε varie peu dans la plage des deux longueurs d'onde. Le rapport R des puissances lumineuses à ces deux longueurs d'onde n'est alors plus fonction que de la température. Il s'en suit :

$$T = \frac{C_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln[R(T)] + 5 \ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)} \quad 3-7$$

La pyrométrie bicolore présente donc l'avantage de ne pas tenir compte de la valeur de l'émissivité du matériau, qui est généralement assez mal connue.

On étalonne la chaîne pyrométrique en utilisant une lampe à ruban argon-tungstène (qu'il convient elle aussi d'étalonner) et l'on obtient une fonction de type $T=f(R)$. Cette expression est à priori du type :

$$T = \frac{C}{\ln(R) + D}$$

On approche très souvent cette expression par une expression linéaire de type :

$$T = A.R(T) + B$$

où A et B sont des constantes.

a) Etalonnage du pyromètre

➤ Etalonnage de la lampe argon/tungstène

La lampe à ruban argon-tungstène a été tout d'abord étalonnée grâce à un pyromètre monochromatique IRCON (le type 22B30) connecté à un voltmètre (Keithley 175 A). La température est déterminée grâce à la correspondance :

1 mV ↔ 1 °C

Cependant, la température T mesurée (T_{mesure}) n'est pas la température réelle ($T_{\text{réelle}}$) pour la lampe à ruban de tungstène parce que la mesure a été faite à $\varepsilon = 1$ pour le tungstène. Une correction de la température est donc nécessaire pour prendre en compte les variations de ε pour $\lambda = 0,85 \mu\text{m}$ (Escure C., 2000) en utilisant :

$$\varepsilon_{\text{tungsten}}(T) = 5.10^{-9}.T^2 - 5.10^{-5}.T + 0,4859 \quad . 3-8$$

pour $1600 < T < 2800\text{K}$

L'expression d'une température réelle à partir de celle mesurée auparavant peut alors être écrite :

$$\frac{1}{T_{\text{réelle}}} = \frac{\lambda}{C_2 \ln[\varepsilon_{\text{tungsten}}(T)]} + \frac{1}{T_{\text{mesure}}} \quad . 3-9$$

Avec $C_2 = 1,4388.10^{-2} \text{ m.K}$ et $\lambda = 0,85 \mu\text{m}$

La courbe d'étalonnage $T_{\text{réelle}} = f(I)$ (figure 2-15) a pu être établie.

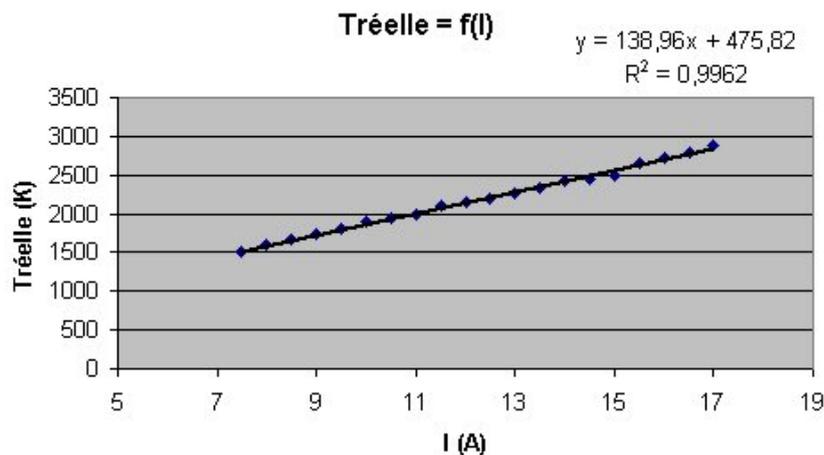


Figure 3-15 : Courbe d'étalonnage de la lampe à tungstène en fonction de l'intensité du courant dans la lampe.

➤ Etalonnage du pyromètre bichromatique

Le pyromètre bichromatique est focalisé sur la lampe à ruban de tungstène dont on fait varier la puissance. Un chopper est placé entre les deux éléments de façon à générer des pics simulant le signal d'une particule à l'impact (voir figure 2-8). Le signal lumineux est capté par une tête optique placée à 20 cm de la lampe qui permet, par l'intermédiaire d'une lentille, de le concentrer sur l'entrée d'une fibre optique. En sortie de la fibre optique, le signal est séparé en deux longueurs d'ondes ($\lambda_1 = 556 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 716 \text{ nm}$) grâce à un monochromateur. Ces deux signaux sont ensuite envoyés sur l'entrée de deux

photomultiplicateurs (Hamamatsu R928) grâce à des fibres optiques. Les signaux électriques en sorties des photomultiplicateurs sont envoyés pour leur acquisition sur un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 2014). Sur l'oscilloscope, on calcule le rapport des maxima de chacun des deux signaux ($R > 1$). L'évolution de ce rapport R en fonction de l'intensité de l'alimentation de la lampe et l'étalonnage précédent de la lampe $T_{réelle} = f(I)$, permettent d'établir la relation $T_{réelle} = f(R)$ (voir figure 2-16).

La linéarisation de cette courbe (approximation suffisante dans ce domaine de température) $T = A.R(T) + B$ fournit les coefficients $A = 304$ et $B = 757,49$. Ces coefficients seront utilisés pour le calcul des températures par le logiciel de mesure de température.

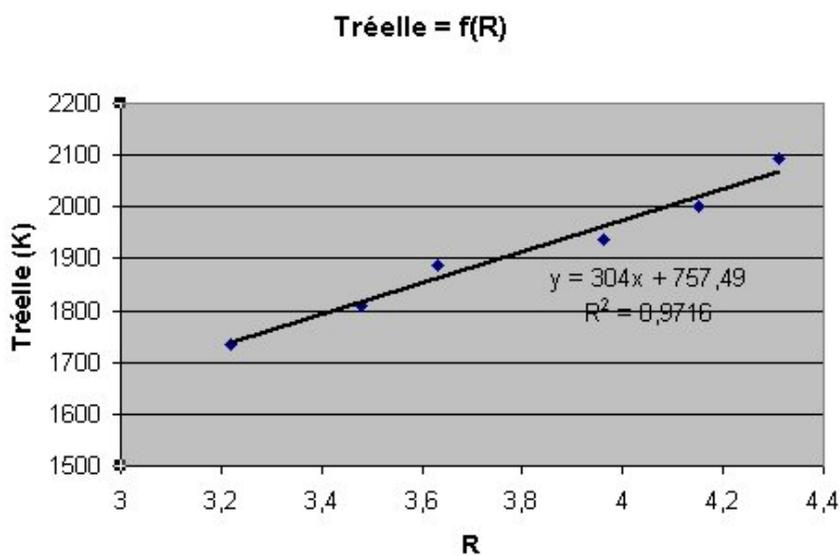


Figure 3-16 : Courbe d'étalonnage du pyromètre bi chromatique

➤ **Acquisition et traitements des signaux températures**

Le rayonnement émis par la particule en fusion avant son impact et pendant l'étalement est capté par une tête optique placée à 20 cm de la surface du substrat. Le signal est séparé sur deux longueurs d'ondes grâce à la chaîne d'acquisition décrite ci-dessus. Les signaux en sorties des photomultiplicateurs sont envoyés pour leur acquisition sur un ordinateur (figure 2-17).

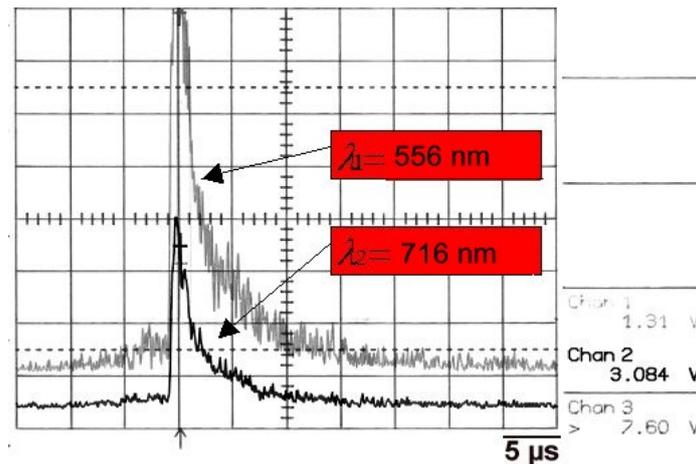


Figure 3-17 : Exemple de signaux pyrométriques obtenus pour une particule de zircone sur un substrat en acier inox (304L) en projection plasma

L'acquisition des signaux "température" se fait grâce à la carte PXI 5122 : 100 MHz, 100 MS/s, 14-Bit Digitizer. L'échantillonnage simultané de 2 voies, en résolution 14 bits, permet une plus grande précision dans la mesure de la température de la particule que celle offerte jusqu'aujourd'hui par les oscilloscopes numériques (Moreau C., 1995).

Le déclenchement de l'acquisition est réalisé sur le front montant du signal TTL (0-5V) permettant le déclenchement des caméras (détaillé dans le paragraphe 2-2-2-2).

L'exploitation des signaux pyrométriques est effectuée grâce à un logiciel développé sur LabVIEW® qui permet de calculer :

- La température de la particule en vol juste avant son impact
- La température de la lamelle à la fin de l'étalement
- L'évolution de la température de la lamelle en fonction du temps pendant la phase de refroidissement.

Pour pouvoir avoir accès à ces résultats, il est nécessaire de lisser les signaux bruts qui sont généralement assez bruités pour le cas d'une particule en projection plasma.

Il faut rappeler ici que chaque signal température peut être décomposé en trois parties (voir figure 2-18) :

- 1 : particule en vol
- 2 : impact et étalement
- 3 : refroidissement de la lamelle

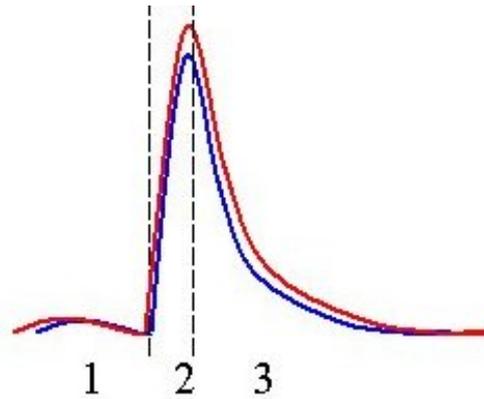


Figure 3-18 : Allure de signaux pyrométriques obtenus

Zone 1 : Le premier maximum correspond à la particule en vol. Cette zone va permettre de mesurer la température de la particule en vol.

Le minimum de la courbe (entre les zones 1 et 2) correspond à l'impact de la particule.

Zone 2 : La deuxième zone correspond à l'étalement et à un début de refroidissement possible de la particule sur la cible. Cette zone permet de mesurer : le temps d'étalement et la température de la lamelle à la fin de l'étalement.

Zone 3 : La troisième zone correspond au refroidissement de la lamelle.

➤ **Traitement des données et présentation graphique :**

- Déclenchement de l'acquisition sur le front montant de l'impulsion TTL :

Le déclenchement de l'acquisition des signaux "température" se fait sur le front montant de l'impulsion TTL (0-5V) généré pour le déclenchement des caméras. Grâce à ce principe il est possible de savoir exactement à quel moment les caméras se déclenchent par rapport au moment de l'impact.

- Lissage des courbes brutes :

Les courbes brutes étant fortement bruitées, il apparaît nécessaire de les lisser. Le lissage doit être fait en deux parties : le niveau moyen de la zone 1 doit être conservé donc un lissage léger est appliqué au début de la courbe jusqu'au maximum : le lissage avant l'impact devra donc être peu important. En revanche, après l'impact il est nécessaire de lisser fortement afin de d'éliminer les différentes fluctuations de la zone 2. Le lissage réalisé est un lissage par moyenne mobile : plus le nombre de points sur lesquels on réalise le lissage est grand et plus le lissage est important. Le traitement terminé, on peut alors visualiser les courbes lissées et effectuer les calculs de température.

➤ **Calcul de température :**

Le calcul des différentes températures est effectué grâce à un logiciel développé sous LabVIEW®.

Le calcul de la température en vol se fait grâce à la relation

$$T = A.R(T) + B$$

avec A et B constantes déterminées expérimentalement lors de l'étalonnage du pyromètre et entrées comme données dans le logiciel.

R : rapport des deux maxima de la zone 1. $R > 1$

Le calcul de la température à la fin de l'étalement $T_{ap\ imp}$ est effectué sur le même principe que celui de la température en vol (voir figure 2-19).

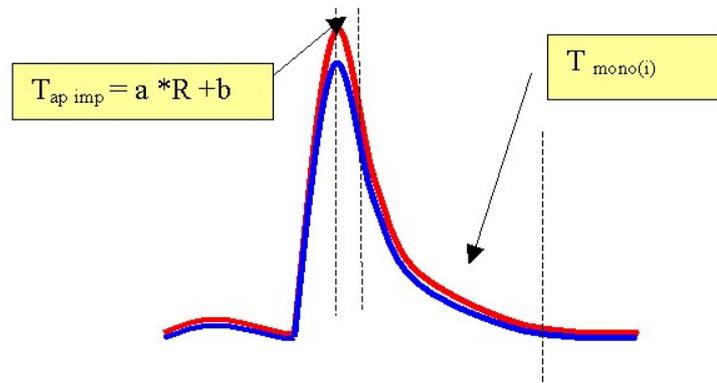


Figure 3-19 : Explication des notations pour le calcul des températures

Le calcul de la température après étalement pendant la phase de refroidissement est réalisé de manière monochromatique en utilisant seulement le signal ayant l'amplitude la plus élevée. Ce calcul utilise la relation 2-6.

$$T_{\text{mono}(i)} = \frac{-C_2/\lambda_2}{\ln\left\{\frac{A_{T_{\text{max}}}}{A_{T_{\text{mono}(i)}}}\right\} + \ln\left\{\frac{\varepsilon(T_{\text{mono}(i-1)})}{\varepsilon(T_{\text{max}})}\right\}} - \frac{C_2}{\lambda_2 \cdot T_{\text{max}}} \quad . \quad 3-10$$

Avec : $C_2 = 1.4388 \cdot 10^{-2} \text{ m.K}$

$$\lambda_2 = 716 \text{ nm}$$

T_{max} = température maximum mesurée entre le maximum d'amplitude du signal et 90 % d'amplitude du signal.

$A_{T_{\text{max}}}$ = amplitude du signal à T_{max}

$A_{T_{\text{mono}(i)}}$ = amplitude du signal au point considéré

$\varepsilon(T_{\text{max}})$ = émissivité du matériau calculée à T_{max}

$\varepsilon(T_{\text{mono}(i-1)})$ = émissivité du matériau calculée à $T_{\text{mono}(i-1)}$

Le matériau utilisé est la zircone pour lequel : $\varepsilon(T) = -2,13 + 0,36 \ln T$ (Escure C., 2000).

3.2.3 Technique d'imagerie

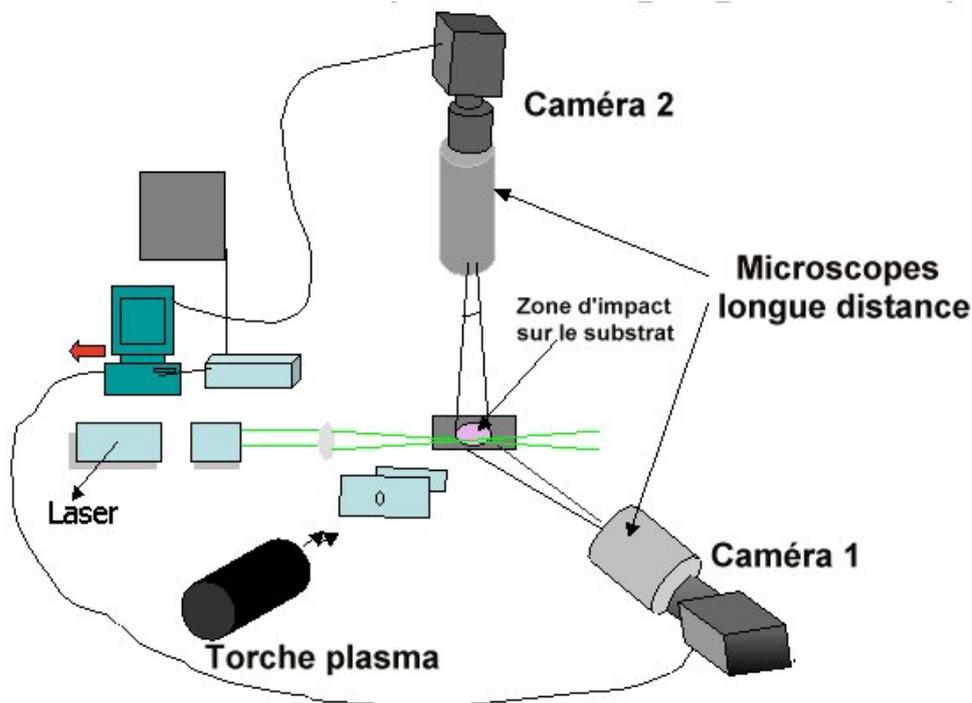


Figure 3-20 : Dispositif expérimental de la technique d'imagerie

La technique d'imagerie (cf figure 2-20) utilise deux caméras CCD rapides. L'une (caméra 1), visant le substrat avec un angle de 15° avec la normale au substrat (axe des x, cf figure 21), permet d'observer les phénomènes relatifs à l'étalement avec la mise en évidence d'éjections de matière parallèles au substrat.

La deuxième (caméra 2), visant parallèlement à la surface du substrat (suivant l'axe des z, cf figure 21), permet l'étude des éjections de matière dès les tous premiers instants après l'impact et de les localiser dans le demi espace au dessus du substrat.

Chacune des deux caméras est munie d'un microscope longue distance (QUESTAR) indispensable pour deux raisons : l'objet à visualiser est de l'ordre du micron dans un environnement très sévère avec des gaz chauds (2000-3000 K) et des poussières. Chaque ensemble caméra-microscope longue distance est positionné à 55 cm du point d'impact.

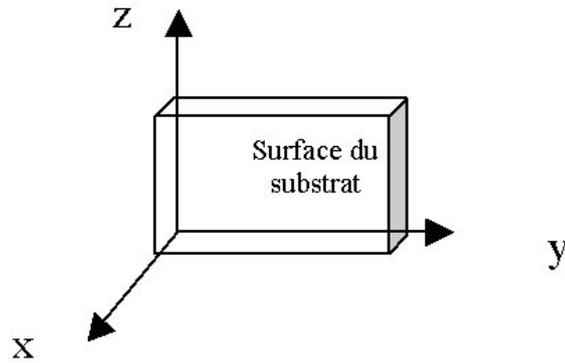


Figure 3-21 : Axes d'orientation des caméras par rapport à la surface du substrat

3.2.3.1 Caractéristiques du matériel utilisé

➤ *Caractéristiques des caméras PCO CCD Sencam 370 utilisées :*

- Capteur CCD SONY de résolution 1280×1024 pixels
- Taille du pixel : $6,7 \mu\text{m}$
- Déclenchement interne/externe par TTL (0-5V)
- Convertisseur A/N 12 bits
- Refroidissement CCD à $-12 \text{ }^\circ\text{C}$ par double étage Peltier.

Utilisation en mode version Fast Shutter :

Les caméras sont capables de restituer des images prises soit en exposition simple soit en exposition multiple avec des temps d'intégration compris entre 100ns et 1ms. L'opération d'exposition multiple permet de prendre un maximum de 10 expositions avec des temps d'exposition et un retard entre chaque prise laissés au libre choix de l'utilisateur. En plus des temps relatifs à l'exposition et/ou au retard qui sont programmables par l'utilisateur, il existe des temps de réponse propre au système dont il faut tenir compte (temps d'introduction, temps de réponse intrinsèque, temps de lecture de la matrice CCD). Le détail de ces temps est donné sur la figure 2-22.

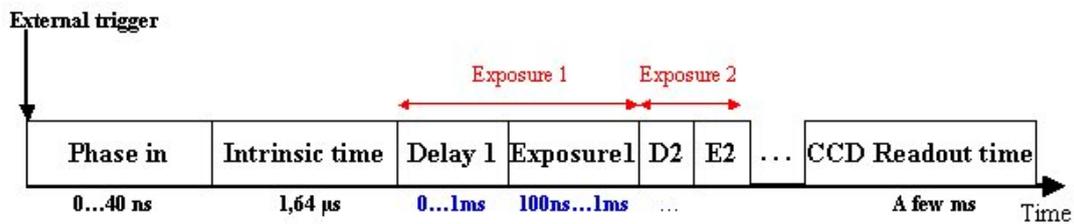


Figure 3-22 : caractéristiques temporelles de la camera PCO Sensicam utilisée en version Fast Shutter

➤ *Caractéristiques du microscope QUESTAR QM 1 Long Mount :*
Celles – ci sont résumées sur la figure 2-23.

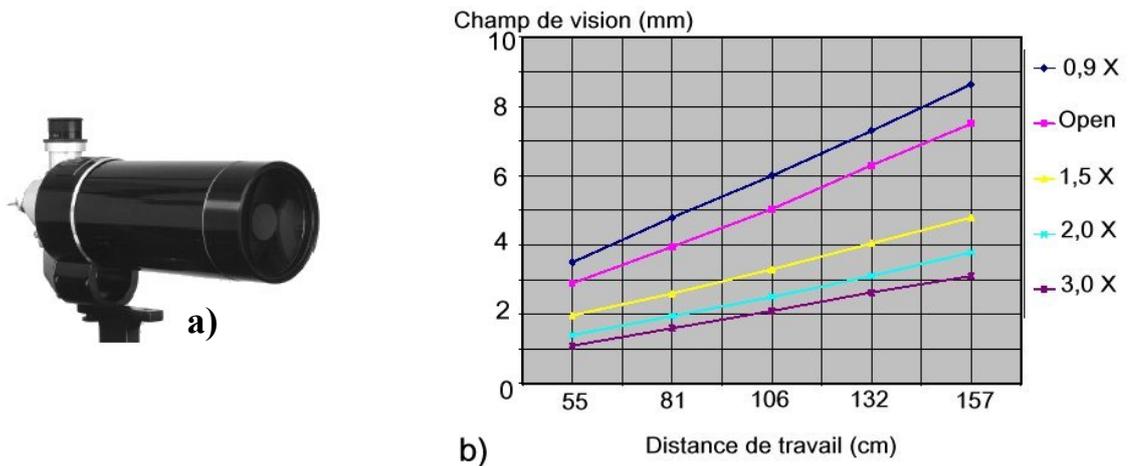


Figure 3-23 : a) Photo du microscope longue distance QM-1, b) Champ de vision du QM-1 (2/3 ‘‘ CCD)

La distance habituelle de travail étant de l’ordre de 55 cm, le champ de vue est de 3 mm sur pour une caméra utilisée sans optique supplémentaire.

3.2.3.2 Etude de l’imagerie

➤ *Dimension des images*

La caméra 1 va permettre d’observer le comportement d’une particule micrométrique à l’impact. L’échelle de grandeur étant très petite, il a été nécessaire d’optimiser l’imagerie pour pouvoir recueillir un maximum d’informations. De façon à augmenter la taille de l’image donnée par la caméra 1, une lentille x 2 a été placée entre le microscope longue distance et la

caméra. L'image obtenue a une largeur de 1,5 mm et une hauteur de 1,2 mm (figure 2-24). La taille de cette image a pu être mesurée connaissant la taille de l'objet observé (inscription). La caméra 2 est positionnée de façon à observer tous les phénomènes d'éjection de matière. Ne connaissant pas le comportement de ces éjections et les distances mis en jeu, une dimension d'image plus grande a été choisie ne nécessitant aucune lentille supplémentaire entre la caméra et le microscope longue distance. L'image obtenue a une largeur de 3,4 mm et une hauteur de 2,5 mm (figure 2-24).

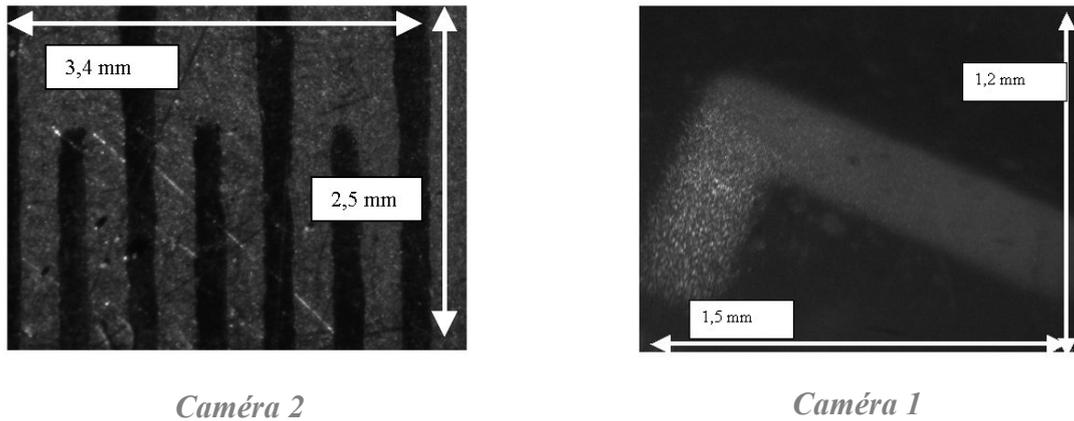


Figure 3-24 : Dimensions des images obtenues par les caméras

➤ Etude des profondeurs de champ

En utilisant une pointe métallique très fine ($\sim 0,1$ mm), nous avons réalisé une étude de la profondeur de champ de l'ensemble caméra – microscope longue distance pour les deux caméras.

Caméra 1 :

La pointe suit un déplacement suivant l'axe de la trajectoire de la particule. La profondeur de champ est estimée à $\pm 0,7$ mm pour la caméra 1 (voir figure 2-25).

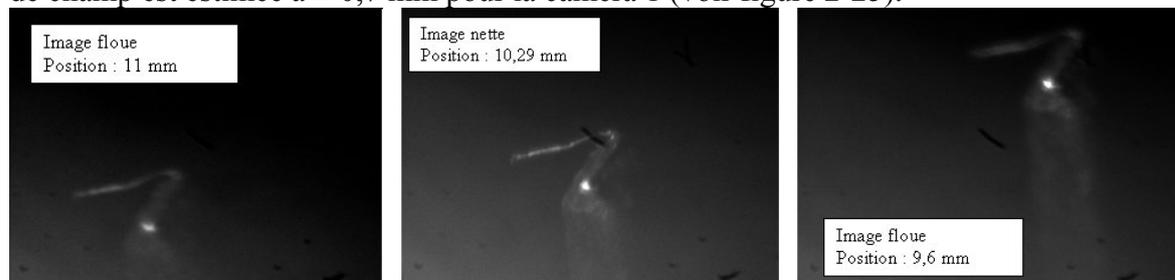


Figure 3-25 : Profondeur de champ suivant la trajectoire de la particule

Caméra 2 :

La figure 2-26 illustre le déplacement vertical de la pointe c'est à dire suivant l'axe de la caméra (axe z). L'image reste nette sur une plage de $\pm 0,5$ mm.

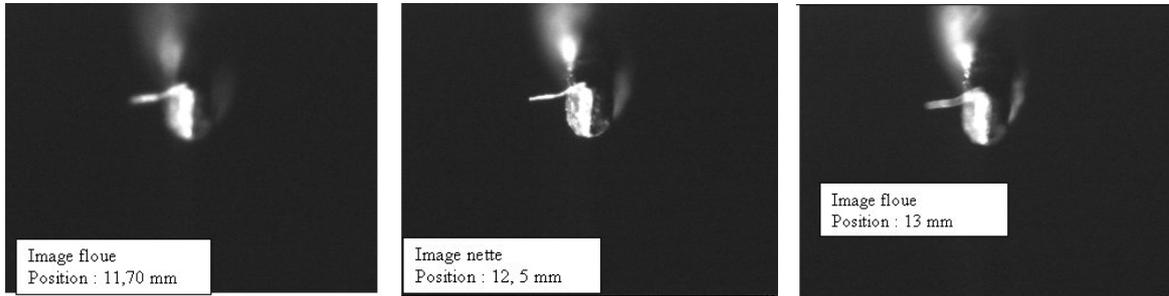


Figure 3-26 : Profondeur de champ suivant l'axe z pour la caméra 2

Le déplacement horizontal de la pointe montre que l'image est nette en tout point (figure 57).



Figure 3-27 : Profondeur de champ suivant l'axe y pour la caméra 2

L'étude des profondeurs de champ montre qu'il est très important de bien positionner le substrat et les caméras pour obtenir des images exploitables pour l'étude du comportement de la particule à l'impact.

3.2.4 Synchronisation du système

Afin de mieux comprendre le comportement d'une particule micrométrique à l'impact, les caméras doivent être déclenchées simultanément et prendre des images au même instant. Pour cela il est nécessaire de bien s'assurer de la similitude de longueur des câbles qui vont permettre le déclenchement des caméras en externe à partir d'un pulse TTL unique généré à partir du signal "vitesse" (voir détails dans le paragraphe 2-2-2-2).

Des essais de synchronisation à partir d'un même pulse déclencheur ont d'abord été réalisés "à froid" en utilisant des particules non fondues projetées grâce à de l'air comprimé. La figure 2-28 montre les concordances des points d'impact et des trajectoires de particules entre les images données par chacune des caméras.

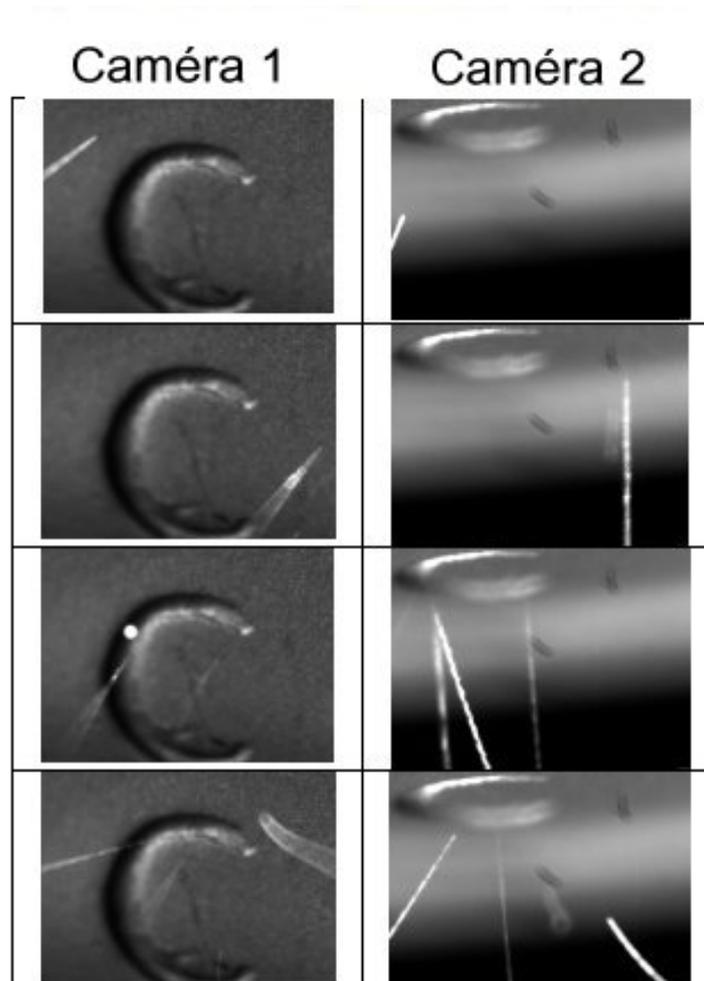


Figure 3-28 : Essai de synchronisation des caméras à partir d'un même pulse TTL (temps d'ouverture 1 ms)

La seconde étape est de réaliser la synchronisation grâce à une particules en conditions réelles de projection plasma. Le déclenchement des caméra est réalisé par un signal TTL en externe (0-5 V). Ce dernier est produit par un programme LabVIEW® qui crée une impulsion TTL à partir de l'étude du signal vitesse. Cette procédure permet d'être sûr que les images viennent de la même particule que celle dont la vitesse a été calculée. Il est nécessaire que les caméras soient activées au moment de l'impact de la particule sur le substrat. Connaissant la vitesse de la particule et la position du substrat, il est possible de calculer le retard à attribuer à une impulsion TTL pour le déclenchement des deux caméras. Tout ceci est réalisé en 20 μ s environ avec une précision de l'ordre de 0,1 micro-secondes.

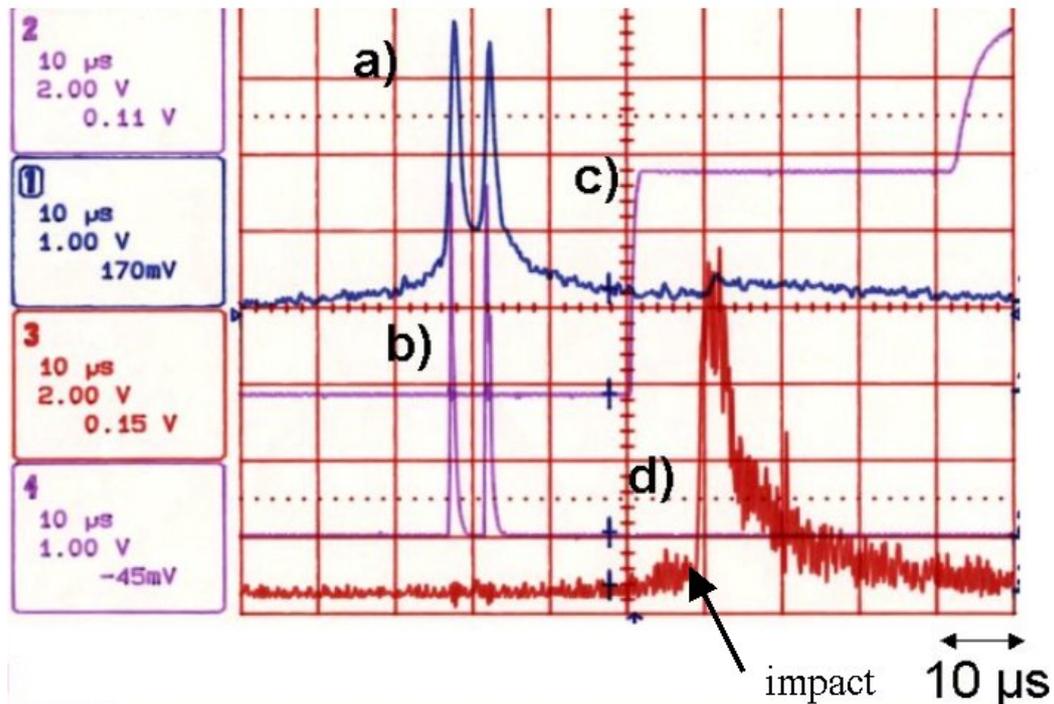


Figure 3-29 : Synchronisation du système d'imagerie

La figure 2-29 décrit l'ensemble des signaux intervenant dans le processus de synchronisation des caméras. Les signaux sont les suivant :

- Le signal a) est le signal vitesse de la particule.
- Le signal b) correspond à la conversion du signal vitesse en deux pulses TTL (0-5V) par l'amplificateur ORTEC.
- Le signal c) est le pulse TTL généré par une carte National Instruments® *NI PXI 7831 R* gérée sous LabVIEW® pour le déclenchement des caméras.
- Le signal d) est l'un des deux signaux pyrométriques qui permet de repérer le moment de l'impact.

La comparaison des signaux c) et d) permet de déterminer de façon précise à quel moment exact les caméras se sont déclenchées par rapport au moment de l'impact.

3.3 Dispositif expérimental de chute libre (Toyohashi-Japon)

La figure 2-30 décrit le dispositif expérimental utilisé dans l'étude d'impact d'une goutte métallique millimétrique. Ce dispositif est composé d'un système permettant la génération de gouttes, d'un pyromètre bichromatique et d'une caméra rapide.

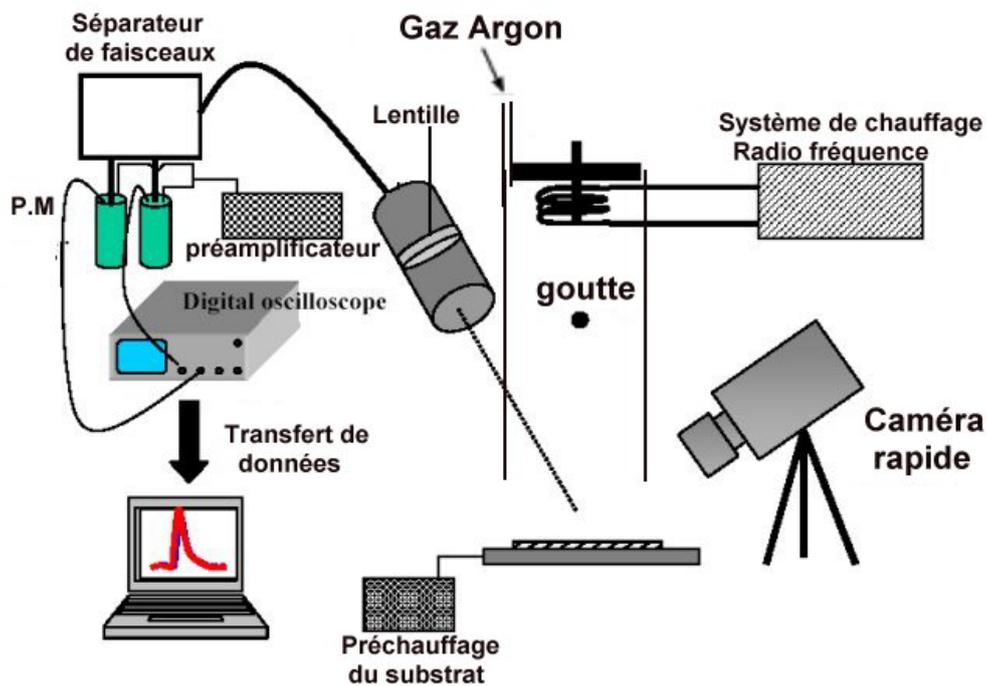


Figure 3-30 : Dispositif expérimental de chute libre

3.3.1 Génération de goutte métallique millimétrique

Des fils de cuivre et de nickel de 2 mm de diamètre avec une pureté supérieure à 99,99 %, disponibles dans le commerce, sont utilisés dans cette étude. Ces fils sont chauffés et fondus par un système de chauffage par induction radio-fréquence pour générer une goutte millimétrique. Le substrat poli miroir ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$), en acier inoxydable AISI 304 L, peut être chauffé et sa température de surface est mesurée par un thermocouple de type K. L'expérience est exécutée dans une atmosphère d'azote pour limiter au maximum les

phénomènes d'oxydation en vol. La vitesse d'impact est calculée à partir de la distance parcourue lors de la chute libre. Cette vitesse peut varier entre 2 et 5 m/s. La vitesse de la goutte et son diamètre sont ajustés pour maintenir des similitudes avec les conditions de projection plasma en terme de propriétés hydrodynamiques et thermiques du matériau liquide, c'est-à-dire l'analogie des nombre de Reynolds et de Peclet comme indiqué dans le paragraphe 2-1.

3.3.2 Mesure de température

La mesure de température est effectuée par pyrométrie bichromatique sur le même principe avec le même type de matériel qu'en projection plasma. La lunette pyrométrique est placée à 140 cm de la zone d'impact et permet un grossissement de $\gamma=20$. La fibre optique connectée à la lunette ayant un diamètre interne de 1mm, la zone observée par le pyromètre présente un diamètre de 20 mm. La température de la goutte juste avant son impact et l'évolution temporelle de la température de la lamelle résultante sont calculées grâce à la technique détaillée dans le paragraphe 2-2-2-3.

L'étalonnage du pyromètre (voir chapitre 2-2-2-3) permet d'obtenir la courbe présentée sur la figure 2-31. L'acquisition des signaux températures est réalisée grâce à un oscilloscope *Tektronix TDS 2014* (100 MHz). Le traitement des signaux et les calculs de température sont réalisés avec le même logiciel qu'en projection plasma en utilisant la relation $T=A.R(T)+B$ avec $A= -576,22$ et $B = 2523,3$.

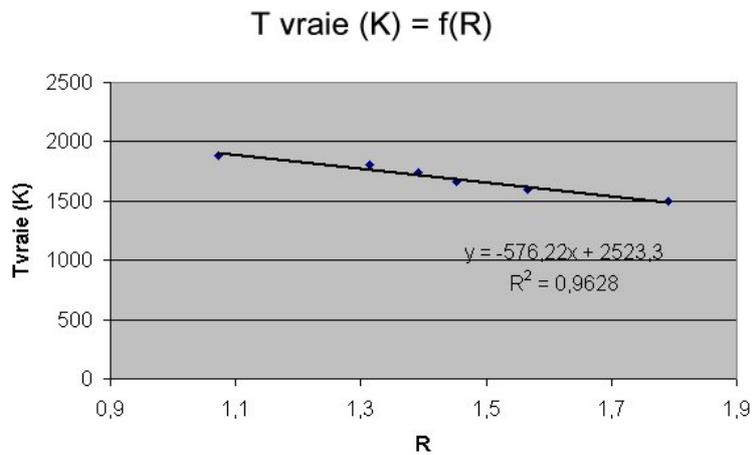


Figure 3-31 : Courbe d'étalonnage du pyromètre pour le dispositif expérimental de chute libre

3.3.3 Imagerie rapide

Pour l'observation du processus d'étalement, une séquence d'images est enregistrée avec une caméra à acquisition rapide *PHOTRON FASTCAM ultima 40 K* pouvant atteindre une vitesse d'acquisition de 4500 images/s (voir figure 2-32).

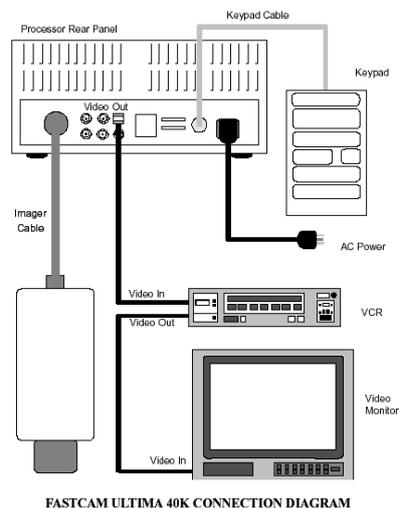


Figure 3-32 : Diagramme de connexion du système d'imagerie

La durée d'exposition est la réciproque du taux d'enregistrement. Pour 4500 images par seconde, le temps d'exposition de chaque image est de $1/4500$ secondes soit $222 \mu\text{s}$. Un

exemple d'enregistrements successifs est donné figure 2-33 pour une goutte de cuivre impactant sur un substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé.

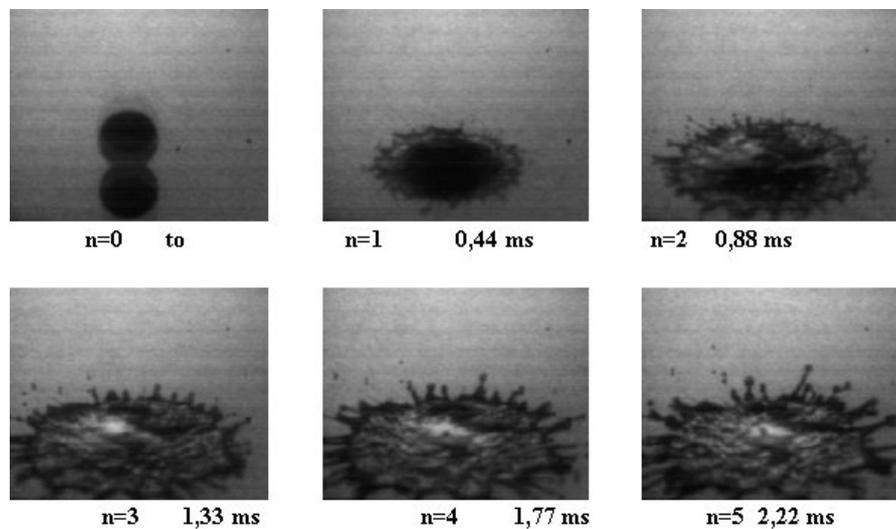


Figure 3-33 : Exemple d'une séquence d'image obtenue grâce à la caméra rapide PHOTRON FASTCAM pour une goutte de cuivre impactant sur un substrat en acier inoxydable 304L

3.4 Dispositif expérimental de chute libre – Résistance thermique de contact (Limoges)

Un deuxième dispositif expérimental a été utilisé à Limoges pour l'étude de l'impact d'une goutte millimétrique. Ce dispositif est constitué d'un système permettant la génération de goutte calibrée par plasma inductif, d'une tête pyrométrique et d'un dispositif permettant l'acquisition de la température de surface du substrat lors de l'impact de la goutte sur le substrat (figure 2-34). Les gouttes étudiées grâce à ce dispositif sont essentiellement des gouttes de cuivre.

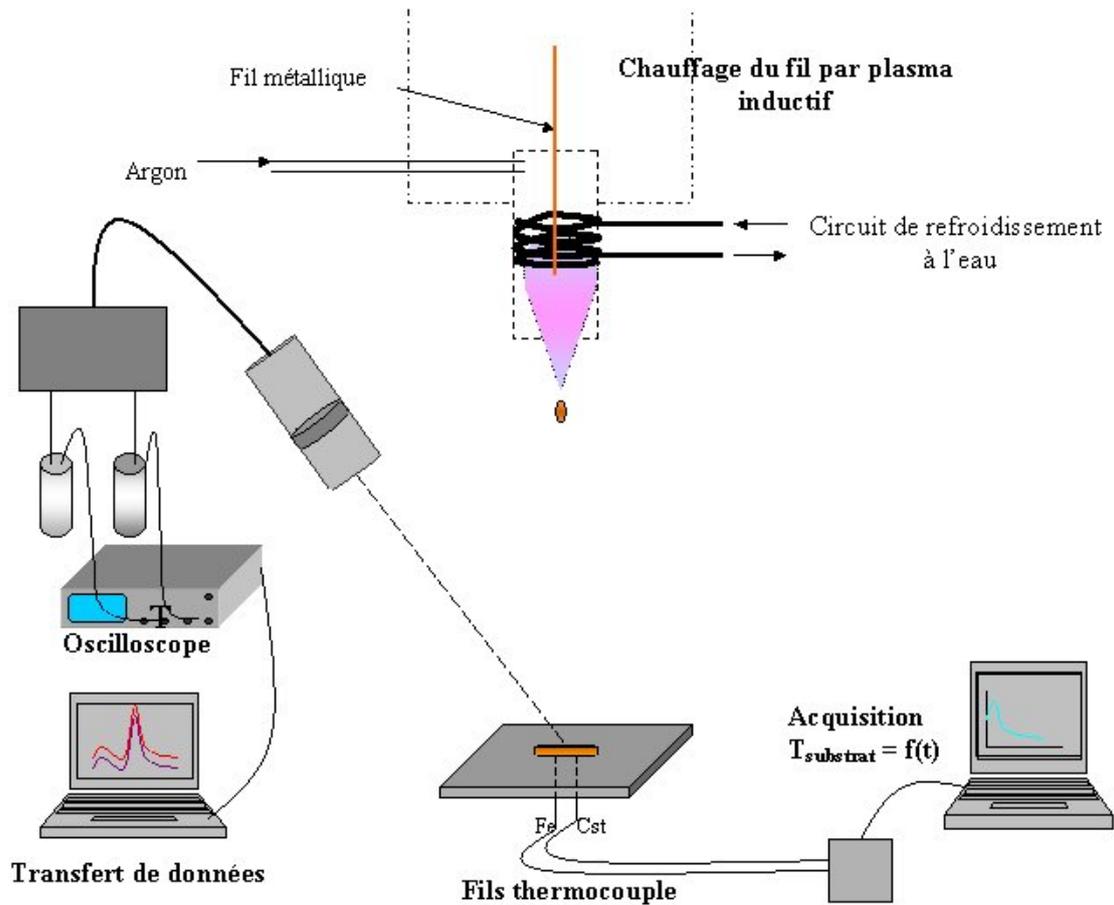


Figure 3-34 : Dispositif de chute libre et de mesure de résistance thermique de contact

3.4.1 Le générateur de gouttes : la torche

La torche est placée perpendiculairement à la surface de la cible, à une distance de 62 cm.

Le gaz utilisé pour générer le plasma est l'argon à un débit de 30l/min. L'énergie de la torche (puissance de 3 kW) permet de fondre les fils de cuivre (99,9% de pureté) de diamètre 1 mm environ pour générer les gouttes.

Afin de déterminer le diamètre et la vitesse des gouttes avant impact, une étude a été faite sur une trentaine de particules.

Les gouttes ont été récupérées dans de l'eau sous forme sphérique. Après avoir pesé les sphères et déterminé la masse moyenne de 0,17 g ($\Delta m = 0,01$ g), il est possible d'estimer un rayon moyen r :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{\rho\pi}} \quad . \quad 3-11$$

Avec m masse moyenne des sphères recueillies, ρ masse spécifique = 8900 kg/m³.

On obtient $r = 2,6$ mm ($\Delta r = 0,4$ mm).

Les particules tombent sous l'action de leur poids avec une vitesse initiale nulle donc la vitesse d'impact des gouttes est calculée par l'équation d'une chute libre :

$$v^2 = 2 \cdot g \cdot h \quad . \quad 3-12$$

Avec $g : 9,8$ m/s² accélération de la pesanteur, h : distance entre la cible et la torche (m).

On trouve alors une vitesse d'impact proche de 3,49 m/s.

L'impact des gouttes de cuivre a été étudié sur un substrat poli miroir ($Ra < 0,05$ μ m) en acier inoxydable AISI 304 L pouvant être préchauffé.

3.4.2 Mesures de températures

3.4.2.1 Températures de la goutte et évolution de la température de la lamelle :

Le dispositif est identique au dispositif utilisé au Japon (voir paragraphe 2-3-2). Les distances de travail ont été conservées.

3.4.2.2 Température de surface du substrat

La mesure de la température de surface du substrat utilise un "thermocouple" spécial, développé par Chandra (Heichal Y., 2005), permettant d'obtenir des temps de réponse très courts (< 1 μ s) constitué de système de deux fils thermoélectriques (voir figure 2-35). Un fil de Constantan (diamètre = 0,2 mm, Omega) est inséré au travers d'un trou de 0,5 mm de diamètre percé dans le substrat et il est maintenu en place par un ciment céramique (cc high temperature, Omega) qui tient également le rôle d'isolant électrique entre le fil de Constantan

et le substrat. Un film très fin de graphite est dessiné de façon à réaliser une connexion électrique entre le fil de Constantan et la surface du substrat. La différence de potentiel entre les deux jonctions formées (aux contacts film conducteur-fil de constantan et film conducteur-surface du substrat en acier) et une troisième jonction de référence maintenue à 0°C est une fonction de la température du film fin de graphite.

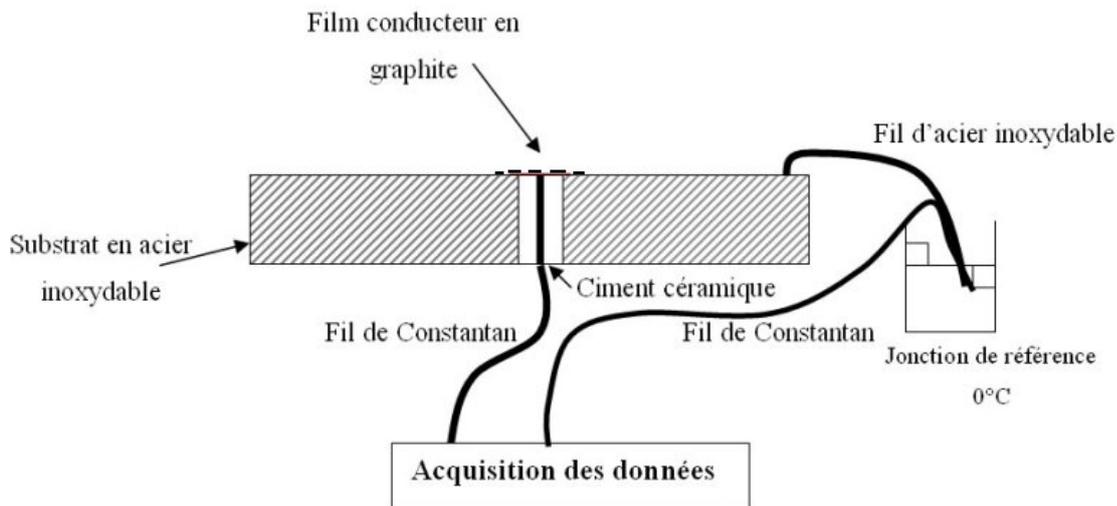


Figure 3-35 : Schéma du dispositif de mesure par thermocouple

Pour l'étalonnage des jonctions du thermocouple, le substrat est placé dans un four dont la température peut être contrôlée.

La température du substrat est mesurée grâce à un thermocouple K, la tension électrique générée entre le thermocouple à film fin et sa jonction de référence est mesurée grâce à un voltmètre (Keithley).

L'étalonnage est réalisé pour des températures de four allant de l'ambiante à 500°C par pas de 50°C. A chaque mesure, une température de surface est associée une tension correspondante.

Lors de l'impact d'une goutte sur le film de graphite, la tension générée par le thermocouple est enregistrée grâce à une carte d'acquisition et traitée sur ordinateur.

3.5 Préparation des substrats

3.5.1 Substrat en acier inoxydable 304 L

3.5.1.1 Polissage

Les substrats en acier inoxydable 304 L sont polis miroir en utilisant du papier SiC 4000 et ensuite des feutres avec suspensions diamantées successivement de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$.

3.5.1.2 Préchauffage

➤ Projection plasma

Les échantillons sont fixés sur un bloc de cuivre chauffé par deux petites résistances chauffantes (150W). Au cours des expériences réalisées en projection plasma, seul le thermocouple K mesurant la température de la face arrière du substrat permet une mesure de température.

Une relation linéaire reliant la température de surface du substrat (thermocouple 2) avec celle de la face arrière (thermocouple 1) a été établie au préalable (voir figure 2-36 et 2-37). Un écart de 20 à 30 K est enregistré entre les températures aux faces avant et arrière du substrat.

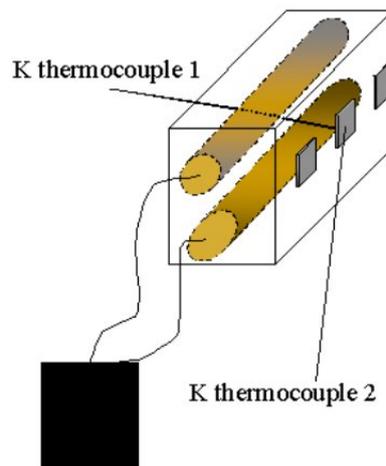


Figure 3-36 : Préchauffage des substrats par un bloc de cuivre contenant des crayons chauffants

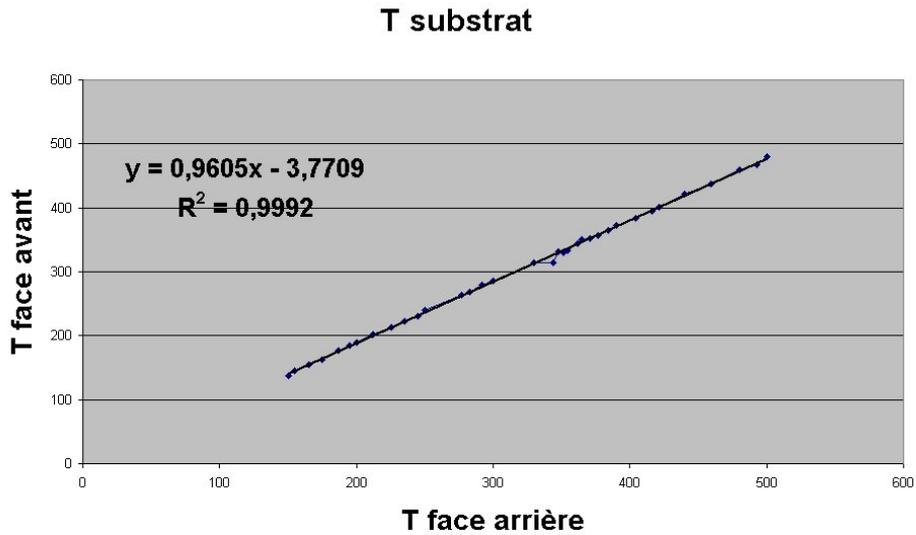


Figure 3-37 : Relation linéaire permettant de relier la température de face avant du substrat à celle de la face arrière

➤ **Dispositif de chute libre**

Lors des expériences de chute libre, les substrats en acier inoxydables 304L sont préchauffés à 673 K grâce à une plaque chauffante avec la courbe de montée en température représentée sur la figure 2-38.

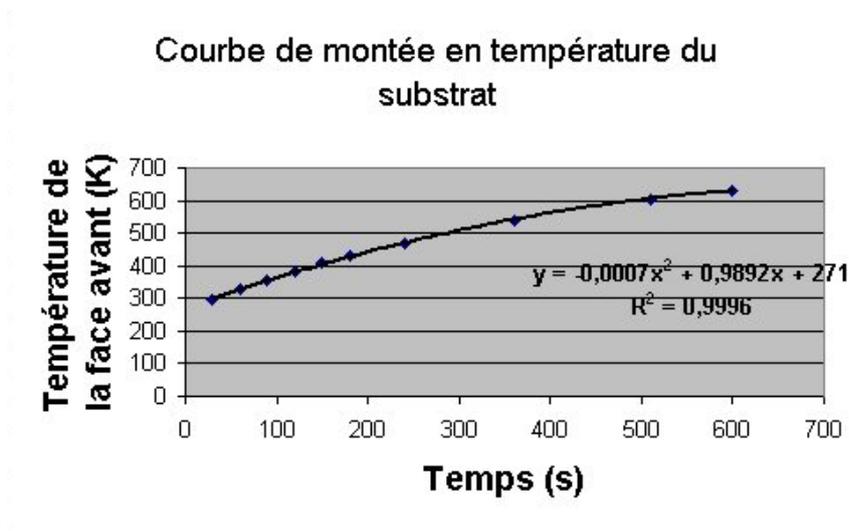


Figure 3-38 : Evolution de la température de surface du substrat en fonction du temps

3.5.2 Substrat en zircone stabilisée à l'yttrine (7% en masse)

Des dépôts d'épaisseur (100 μm) réalisés sur du verre sont utilisés en projection plasma pour observer le comportement d'une goutte micrométrique de zircone impactant sur un substrat poli miroir de zircone.

Le polissage a été réalisé avec du papier SiC papier SiC 4000 et des feutres avec suspensions diamantées de 3 μm puis 1 μm . Les rugosités de la surface mesurées à l'AFM (microscope à force atomique) sont de l'ordre de $R_a = 100$ à 300 nm.

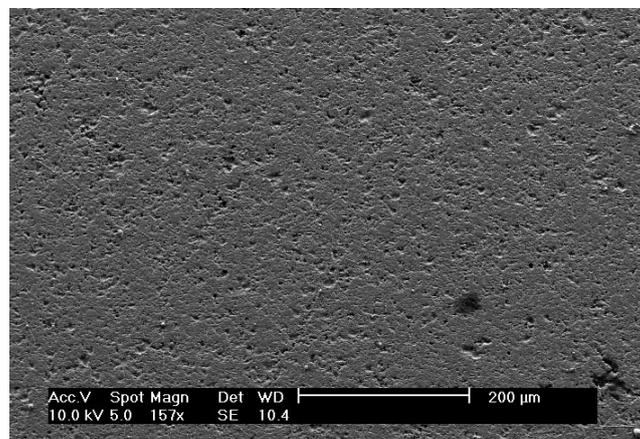


Figure 3-39 : Micrographie de la surface du substrat de zircone poli

La figure 2-39 présente une micrographie de la surface d'un substrat de zircone poli.

3.6 Etude de mouillabilité

Au cours de ce travail, les essais de mouillabilité sont menés par la méthode de la goutte posée ou goutte sessile. Cette étude a été réalisée dans le but d'examiner l'influence de la rugosité à échelle nanométrique sur le comportement de la mouillabilité d'une goutte de cuivre.

3.6.1 Méthode de la goutte posée

La méthode de la goutte posée consiste à observer la forme d'une goutte statique sur un support solide plan (Figure 2-40). La détermination de l'angle de contact, s'effectue à l'aide de la mesure du contour d'une goutte liquide librement posée sur un substrat solide lisse, plan et horizontal.

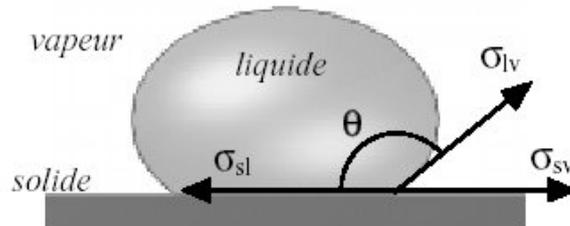


Figure 3-40 : Goutte posée

La forme de la goutte résulte de l'équilibre entre les forces de capillarité (tension de surface), qui tendent à rendre la goutte sphérique pour minimiser l'énergie de surface, et la force de gravité qui tend à étaler le liquide.

L'équilibre en tout point de la surface peut être décrit par la relation de Laplace :

$$\sigma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho g z + 2 \frac{\sigma_{LV}}{b} \quad . 3-13$$

Avec σ_{LV} tension de surface liquide– vapeur ($J.m^{-2}$), R_1, R_2 rayons de courbure principaux au point M définis dans deux plans perpendiculaires P_1 et P_2 (m) (voir figure 2-41), ρ différence des masses spécifiques des fluides liquide – gazeux ($kg.m^{-3}$), g accélération due à la gravité ($m.s^{-2}$), z , ordonnée au point M, b rayon de courbure au sommet O (m).

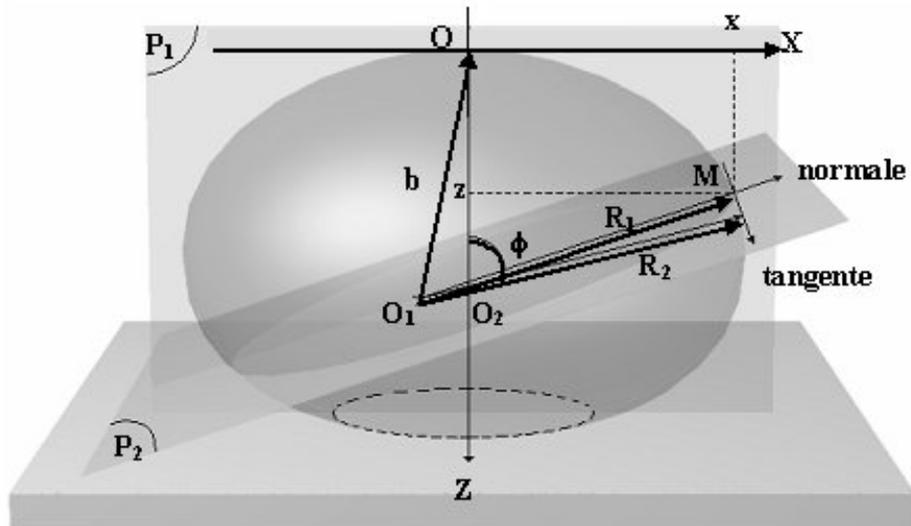


Figure 3-41 : Représentation des variables de l'équation de Bashworth et Adams.

L'utilisation des coordonnées cylindriques de la goutte permet d'écrire l'équation de Laplace sous la forme :

$$\frac{b}{R} + \frac{b}{x} \sin \phi = 2 + \frac{\beta z}{b} \quad . 3-14$$

$$\text{et } \beta = \frac{\rho g b^2}{\sigma_{LV}} \quad . 3-15$$

x coordonnée horizontale du point M, ϕ angle formé par la normale au point M avec l'axe de révolution ($^\circ$). β définit la forme du profil. Plus sa valeur est grande, moins la goutte est sphérique.

Bashforth et Adams (Bashforth F., 1883) ont proposé des solutions numériques de l'équation 2-11 sous forme de tables dans lesquelles les rapports x/b et z/b sont exprimés en fonction de l'angle ϕ pour plusieurs valeurs de β . Plusieurs techniques graphiques d'approximation de courbures ont été développées et sont utilisées en complément de l'intégration numérique de l'équation de Laplace, pour obtenir σ_{LV} et θ .

Les différentes techniques de mesure nécessitent toutes la détermination du contour de la goutte, que ce soit en coordonnées polaires ou cartésiennes, suivant différents axes et origines. Les techniques actuelles de traitement d'images ainsi que des programmes de calculs permettent des mesures plus simples, plus rapides et plus fiables.

3.6.1.1 Dispositif expérimental

Il est principalement constitué d'un four à double paroi, refroidi par une circulation d'eau, placé sur un marbre qui garantit sa stabilité. L'horizontalité du porte-échantillon est ajustée à l'aide de vis micrométriques.

a) Four de mouillage

L'élément chauffant en graphite est alimenté par un générateur de puissance pouvant fournir 6 kW en courant continu et permet d'atteindre 1650°C. Il est piloté par un programmeur-régulateur (Eurotherm) qui permet de régler la vitesse de montée en température de 1 à 25°C/minute. Un thermocouple platine/platine rhodié (6/30%) placé sous l'échantillon mesure sa température et est relié au régulateur. La zone chaude centrale est isolée de la paroi par un enroulement de feutre de carbone et de Kerlane® (silico-alumineux) sur un écran de graphite (Figure 2-42). L'ensemble est percé de 4 lumières circulaires pour assurer l'introduction et l'aspiration de gaz, ainsi que l'observation de la goutte.

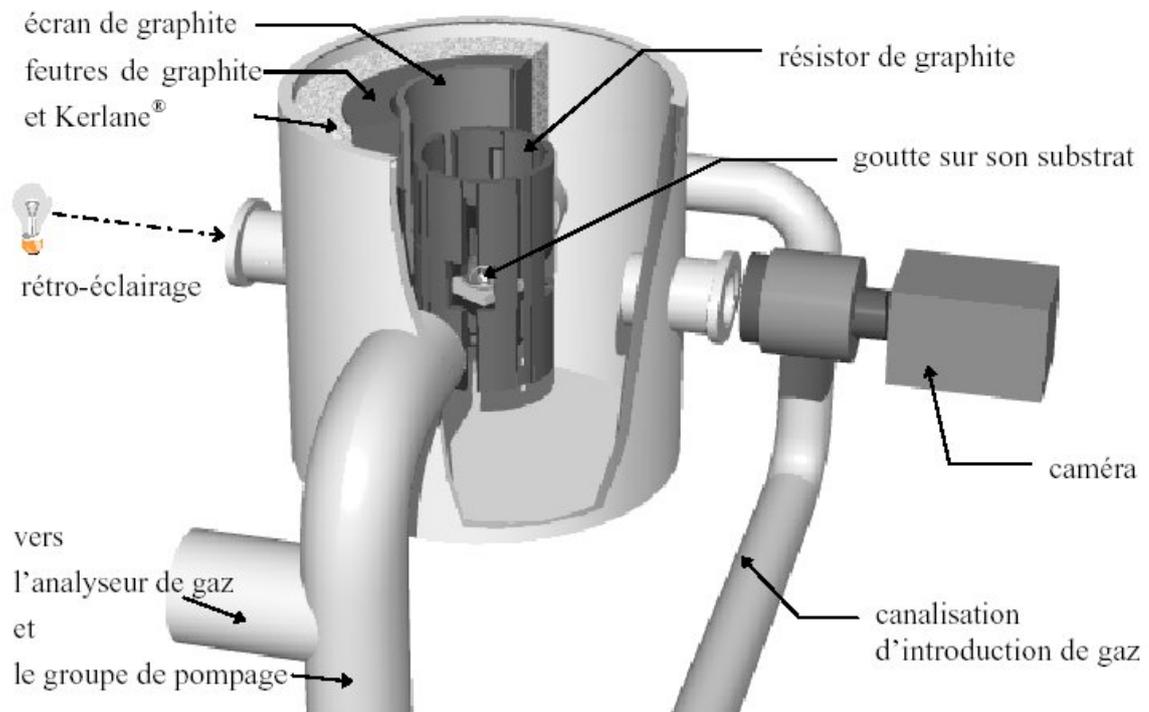


Figure 3-42 : Dispositif expérimental de goutte posée à haute température

b) Contrôle de l'atmosphère

Pour éviter toute oxydation liée à la présence d'oxygène dans l'atmosphère du four, les mesures de mouillabilité ont été conduites dans un premier temps sous un vide de 0,12 Pa jusqu'à 1000°C, puis sous atmosphère inerte (argon qualité 5.5 d'Air Products). Dans l'enceinte l'argon est maintenu en légère surpression pour éviter toute entrée d'air et assurer une meilleure stabilisation de la goutte. Au-dessus de 1000°C, l'atmosphère, que ce soit sous vide ou en atmosphère contrôlée, du fait du résistor en graphite est toujours réductrice.

3.6.1.2 Préparation des plots de cuivre

Les plots de cuivre utilisés ont un diamètre de 4,8 mm et une hauteur de 6 mm (99,99% de pureté, *Goodfellow*) (cf figure 2-43)

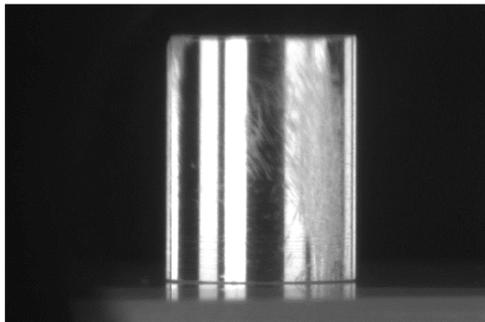


Figure 3-43 : Plot de cuivre sur substrat d'acier inoxydable 304L

3.6.1.3 Acquisition des images et exploitation des contours

L'utilisation d'une caméra vidéo CCD, alliée au traitement informatique d'image permet de travailler en temps réel (25 images/seconde) et de s'affranchir des étapes de développement. Le dispositif d'acquisition initial du laboratoire était constitué d'une caméra CCD THOMSON CSF avec un capteur de 288 lignes de 500 pixels, reliée à l'ordinateur par une carte MATROX PIP1024. Le contour, extrait de l'image seuillée en noir et blanc (Figure 2-44(b)), comporte 20 % de points en plus qu'avec l'ancien matériel.

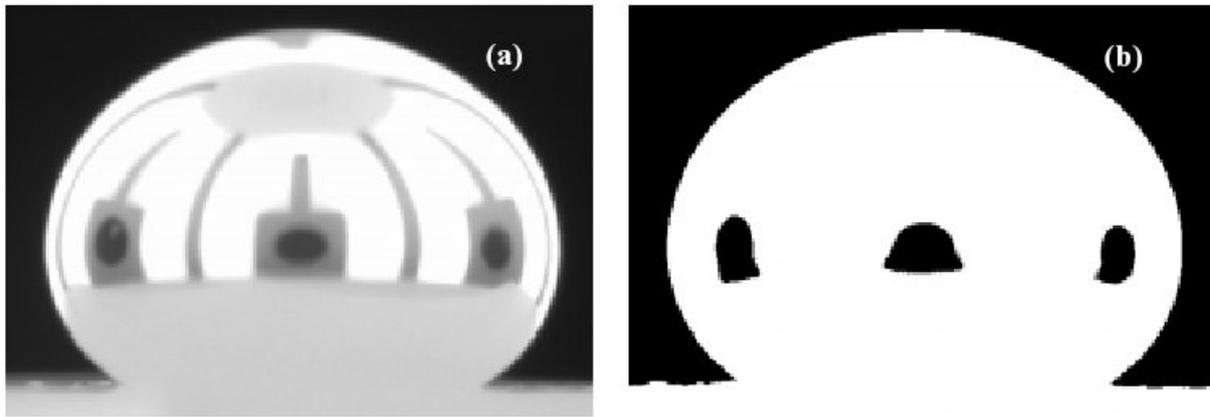


Figure 3-44 : Image d'une goutte de cuivre brute (a) et seuillée (b)

Un logiciel, développé au laboratoire, permet d'extraire le profil de la goutte, de mesurer l'angle de contact ainsi que la tension de surface. Dans cette configuration, la précision sur les mesures de l'angle de contact, de la tension de surface et du travail d'adhésion est respectivement de 1, 2 et 2%, conformément aux étalonnages effectués au laboratoire.

3.7 Techniques de caractérisations

3.7.1 Microscope à force atomique

La technique de microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM) donne accès à la topographie de la surface des particules étalées. Le microscope est en fait constitué d'une pointe dont l'extrémité est composée de seulement quelques atomes, celle-ci est fixée sur un microlevier (cantilever). En fonctionnement, le microlevier est fixe et l'échantillon, situé à une distance très faible de la pointe (1nm), est déplacé sous celle-ci selon les trois axes, au moyen d'un ensemble de translateurs piézoélectriques. La déflexion d'un signal laser, focalisé sur la partie supérieure du microlevier, associé à un système électronique d'asservissement, permet de garder la distance entre la pointe et la surface constante, et de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon.

Le microscope utilisé pour faire des images AFM est le *PicoScan de Molecular Imaging*.

3.7.2 Microscopie électronique à balayage

Un microscope Philips XL30, couplé à une sonde d'analyse X à dispersion en énergie (EDS) de type EDAX 9100/60, a été utilisé pour les observations en microscopie à balayage électronique (MEB).

L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon se traduit par l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection de ces électrons est mise à profit pour obtenir des images réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par la sonde électronique.

La méthodologie employée a consisté à observer les échantillons en image d'électrons secondaires (SE) à 20 keV pour obtenir une bonne résolution. L'analyse EDS a été accomplie à 10 ou 20 keV en mode d'électrons rétrodiffusés (BSE) afin d'augmenter le rapport signal/bruit des éléments légers. La microanalyse X permet de détecter les éléments lourds ainsi que certains éléments légers (limite de l'appareillage = carbone), la teneur en éléments légers n'étant pas quantifiable.

4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà spécifié dans le paragraphe 2-1, les travaux réalisés dans les laboratoires *SPCTS* (Limoges) et *Advanced Joining Process Laboratory* (Toyohashi) ont porté sur l'impacts de gouttes à deux échelles de taille et de vitesse différentes. Les matériaux utilisés dans l'expérience de chute libre sont le nickel et le cuivre et celui utilisé en projection plasma est la zircone.

Comme nous l'avons détaillé dans la partie bibliographique, les recherches sur les morphologies de lamelle après l'impact d'une goutte ont été jusqu'à aujourd'hui essentiellement traitées sous un aspect hydrodynamique. L'utilisation des nombres adimensionnels relatifs à une goutte en vol tels que le Reynold Re ou le Weber We ont par exemple permis de définir un critère de splashing avec le paramètre de Sommerfeld K (splashing pour $K > 57,7$). Cette approche hydrodynamique a montré sa pertinence pour le cas de gouttes liquides simples mais montre ses limites dans le cas de gouttes soumises à une solidification.

Les paramètres de la goutte en vol ont de toute évidence une importance sur le comportement de ce type de goutte à l'impact mais ils ne sont pas les seuls. Lors de ces travaux, notre attention s'est particulièrement dirigée sur le substrat et plus particulièrement sur l'influence de son préchauffage. Les expériences présentées par la suite montrent l'importance du substrat sur la morphologie de la lamelle pour des paramètres en vol de particules constants. Ces observations, réalisées aussi bien à l'échelle millimétriques que micrométriques montrent des concordances de comportement pour les lamelles.

Ces études sont menées de façon à donner un maximum de similitudes hydrodynamiques et thermiques entre les gouttes millimétriques et micrométriques utilisées. Certains paramètres tels que le Reynolds Re et le Peclet Pe ont pu être ajustés mais d'autres (We, \dots) restent cependant différents comme le montrent les calculs rassemblés dans le tableau 4 du paragraphe 2-1.

4.2 Validation imagerie/mesures

En dehors des études de Moreau et al (Moreau C., 1995) portant sur le comportement des gouttes de molybdène traitées par projection plasma en utilisant une technique d'obscurcissement par laser pour visualiser l'évolution du diamètre lors de l'étagement, la majorité des études effectuées dans le domaine ont été réalisées avec des gouttes millimétriques. Le but de notre étude est de comparer les images obtenues (à l'ordre du micromètre et du millimètre) aux paramètres de la particule en vol pour pouvoir les situer dans le temps grâce au signal pyrométrique.

4.2.1 Validité du système de synchronisation en projection plasma

Les premières expériences ont été consacrées au contrôle de la validité du système de synchronisation. Lors de cette étude, des particules de zircone ($ZrO_2-Y_2O_3$, 7% en masse) de granulométrie comprise entre 40 et 60 μm sont projetées par plasma sur un substrat en verre ($Ra < 0,05 \mu m$). La torche à plasma fonctionne avec une intensité de 500 A et utilise un mélange argon – hydrogène (45-10 L/min). La comparaison des signaux enregistrés (figure 3-1) et les images données par les deux caméras (figure 3-2) confirme que les paramètres calculés (vitesse, taille, température) correspondent à la même particule que celle visualisée grâce aux caméras. La figure 3-1 montre les signaux obtenus expérimentalement : le premier d'entre eux est le signal vitesse qui permet la génération d'un pulse TTL. Le retard affecté à ce pulse TTL est de 47 μs . Le signal du pyromètre sert de référence pour repérer de façon précise le moment où a lieu l'impact. Grâce à lui, il est possible de savoir exactement à quel moment les caméras se déclenchent (juste avant l'impact, au moment de l'impact ou juste après) et nous pouvons comparer les indications avec les images. La vitesse de la particule est

estimée à 150 m/s et sa taille est proche de 45 μm . Les signaux obtenus sur l'oscilloscope indiquent que les caméras se sont déclenchées 4 μs avant la collision de la goutte sur le substrat en verre. Cette donnée est confirmée par la mesure de la trace de la particule en vol sur l'image donnée par la caméra 2 (figure 3-2) (connaissant sa longueur et la vitesse avant impact nous pouvons déterminer le temps de parcours entre l'impact et le déclenchement de la caméra).

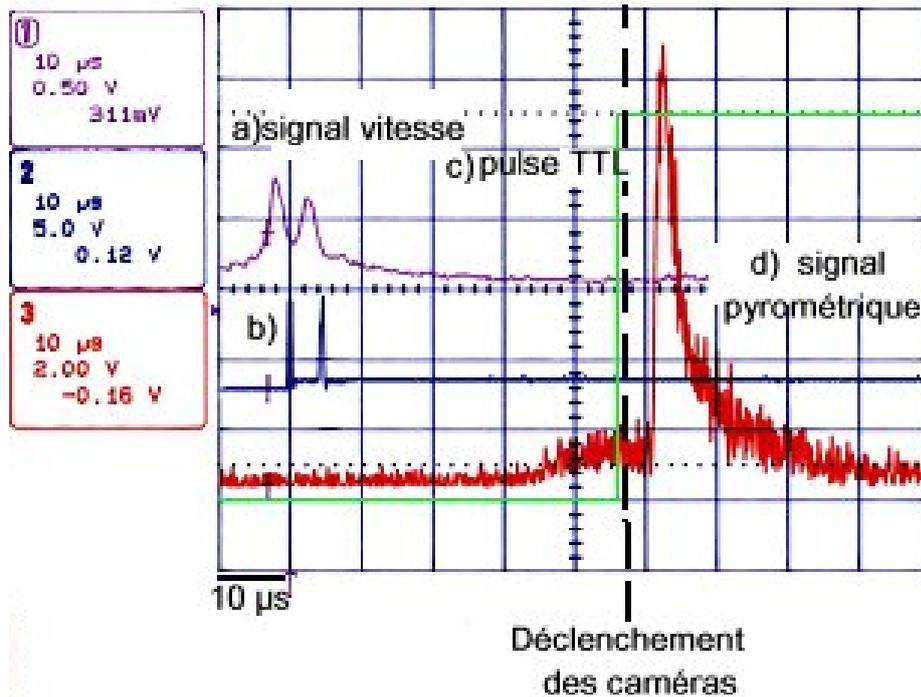


Figure 4-1 : Validité de système de synchronisation

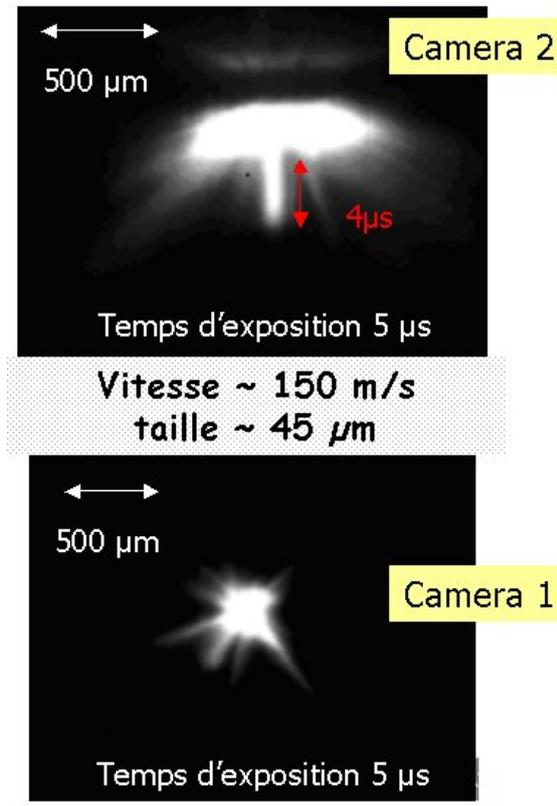


Figure 4-2 : Images obtenues par les caméras

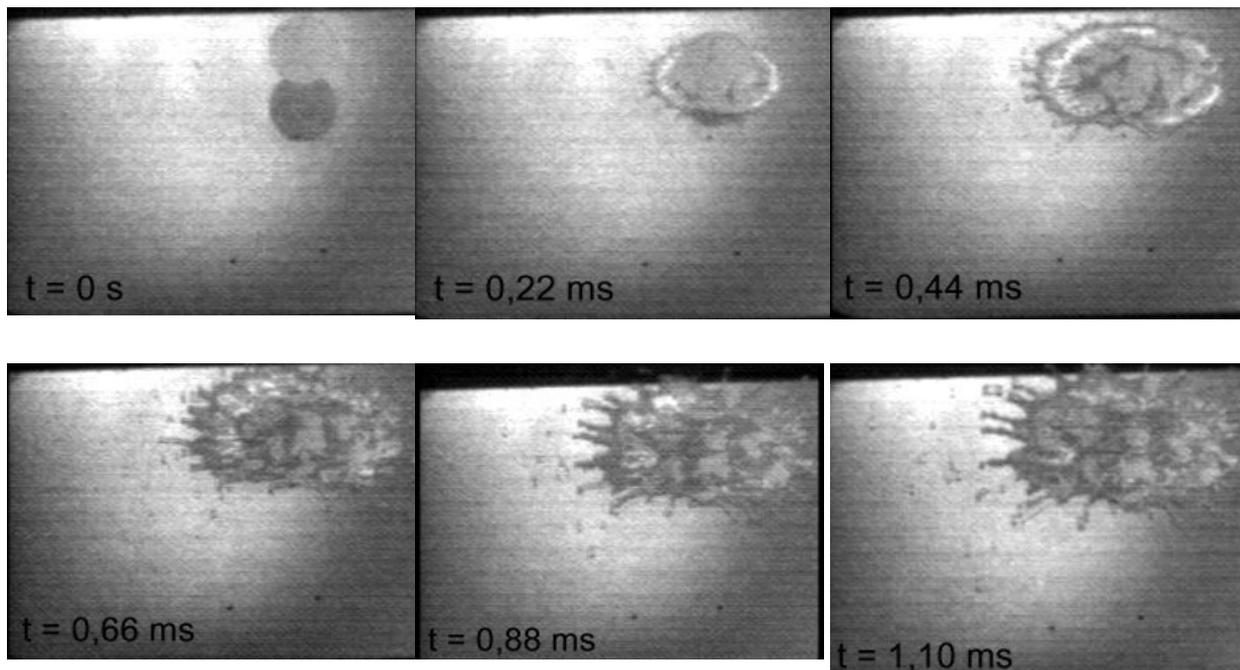
Pendant le temps d'ouverture de la camera qui est de $5 \mu\text{s}$, le temps correspondant à la particule en vol est de $4 \mu\text{s}$ et celui correspondant à l'impact et au processus d'étalement est de $1 \mu\text{s}$. La corrélation des résultats témoigne de la validité du système. Ce dernier va permettre de nombreuses études concernant les phénomènes de splashing à l'impact

4.2.2 Validité du système dans l'expérience de chute libre

Afin de valider le système de synchronisation entre l'acquisition des signaux pyrométrique et la technique d'imagerie pour l'étude des gouttes millimétriques, il est nécessaire de comparer les images et les temps mis en jeu dans les signaux pyrométriques. La figure 3-3 montre l'exemple d'une séquence d'images obtenues pour une goutte de nickel, de diamètre initial de $1,2 \text{ mm}$, impactant sur le substrat en acier avec une vitesse de 4 m/s . Le temps $t = 0\text{s}$ est défini au moment où la goutte touche la surface du substrat. La vitesse d'acquisition étant de $1/4500 \text{ s}$, les images suivantes sont enregistrées toutes les $0,222 \text{ ms}$. La figure 3-4 montre les signaux pyrométriques obtenus pour la même goutte au cours de son impact. Comme nous l'avons

décrit au préalable (voir paragraphe 2-2-2-3), les signaux pyrométriques peuvent être décomposés en trois parties qui correspondent chacune à une étape dans l'histoire de l'étalement de la goutte. La deuxième partie des signaux, correspondant à une augmentation de l'intensité lumineuse recueillie par la lunette pyrométrique, se traduit par un front montant qui correspond à la phase d'étalement. Le temps d'étalement peut être estimé en mesurant le temps mis par le front montant pour atteindre son maximum. Dans le cas étudié ici, le temps d'étalement de la goutte est d'environ 1,5 ms (correspondant à un facteur 1000 par rapport aux 1 à 2 μ s obtenues lors de l'impact de la zircone en projection plasma) selon les signaux pyrométriques. L'observation des images correspondantes montre que le processus d'étalement sur un substrat non préchauffé s'accompagne de la formation d'instabilités dans le liquide provoquant la formation de doigts en périphérie de la lamelle. La dernière image de la figure 3-3 présente l'image de la lamelle résultante 4,4 ms après l'impact. Cette image montre que le diamètre maximum a été atteint aux environs de 1,54 ms.

La comparaison du temps d'étalement avec les deux techniques est satisfaisante et valide le système de mesure pour les expériences qui seront effectuées avec le dispositif de chute libre.



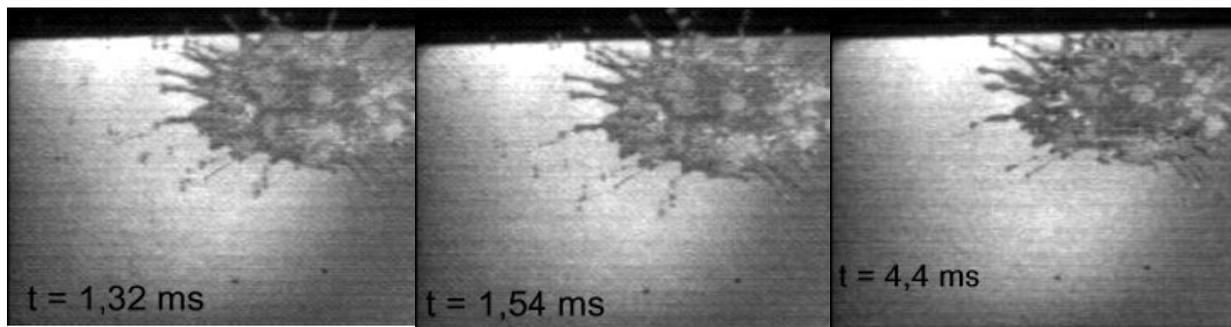


Figure 4-3 : Impact d'une goutte de nickel de 1,2 mm de diamètre sur un substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé

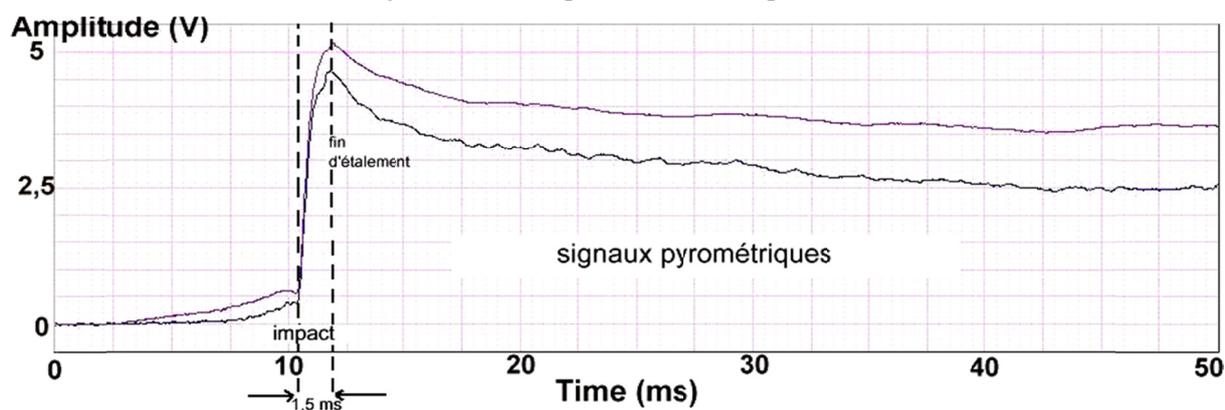


Figure 4-4 : Signaux pyrométriques obtenus pour l'impact d'une goutte de nickel sur un substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé

La corrélation des différents systèmes intervenant à des échelles de taille (micrométrique/millimétrique) et de temps (microseconde/milliseconde) différentes va permettre d'étudier de façon précise le comportement des gouttes à l'impact.

4.3 Etude des phénomènes de "splashing"

L'étude du "splashing" en projection plasma est réalisée avec des particules de zircone de granulométrie 40-50 μm sur substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir ($R_a < 0,05$). Le substrat est non préchauffé (300K). Sa température est donc inférieure à la température de transition, ce qui favorise le phénomène de "flattening splashing" (voir paragraphe 1-2-4-3). Les paramètres de projection sont donnés dans le paragraphe 2-2-1-2.

Les premières études d'imagerie ont été effectuées avec un temps d'ouverture long (1ms) qui permet d'intégrer les différentes étapes de l'impact d'une particule sur une même image. La figure 3-5 permet de visualiser la trajectoire de la particule incidente avant son impact, la zone d'impact et des éjections de matières qui semblent être orientées dans différentes directions. Ces premiers résultats sont comparables à ceux obtenus par Escure et al (Escure C., 2003) (voir paragraphe 1-4-2-2) avec des particules d'alumine.

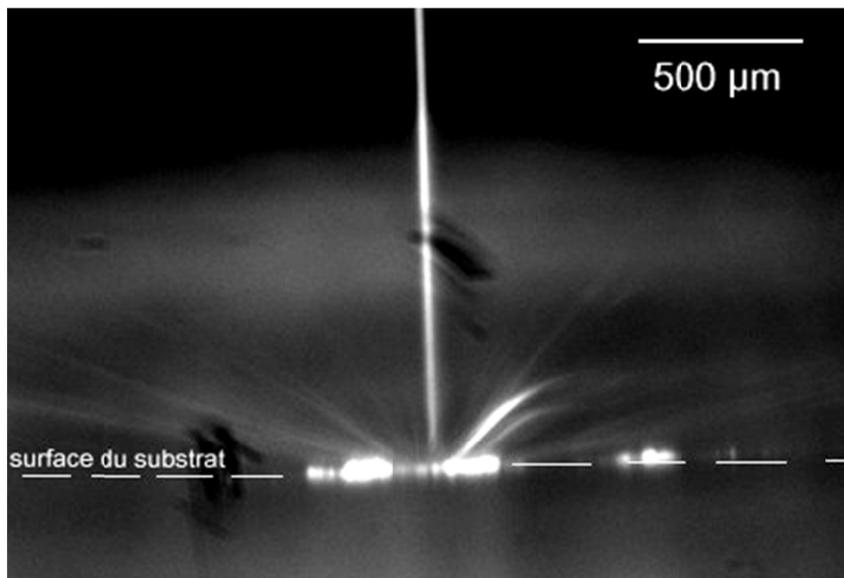


Figure 4-5 : Visualisation du phénomène de splashing - Temps d'ouverture 1 ms

Ces premières observations ne permettant pas une étude (visuelle et temporelle) assez précise des phénomènes, une opération d'exposition multiple a été réalisée grâce à la caméra 2 visant parallèlement la surface du substrat.

L'image de figure 3-6 a été obtenue par la superposition de 10 images avec un temps d'ouverture de 5 µs et un délai de 5 µs entre chaque image. L'image montre la trajectoire de la particule avant son impact, la phase d'étalement et différents types d'éjections de matières. Certaines éjections semblent être issues de la zone centrale proche du point d'impact et montrent un angle d'éjection privilégié de 45° par rapport à la surface du substrat. Connaissant le temps d'ouverture et le délai existant entre chaque image, la vitesse moyenne de ces éjections a pu être estimée. Elle est de l'ordre de 15 à 20 m/s pour cette particule impactant à 180 m/s, c'est à dire environ dix fois plus petite que la vitesse d'impact. D'autres éjections naissent en périphérie de la lamelle étalée et la matière semble être éjectée avec un angle proche de la surface du substrat. Ces observations nous amènent à différencier deux types de "splashing".

Le premier nommé "Impact Splashing" apparaît des les tous premiers instants (quelques centaines de nanosecondes) après l'impact (voir paragraphe 1-2-2-1). Le deuxième appelé "Flattening Splashing" se manifeste pendant la phase d'étalement de la lamelle.

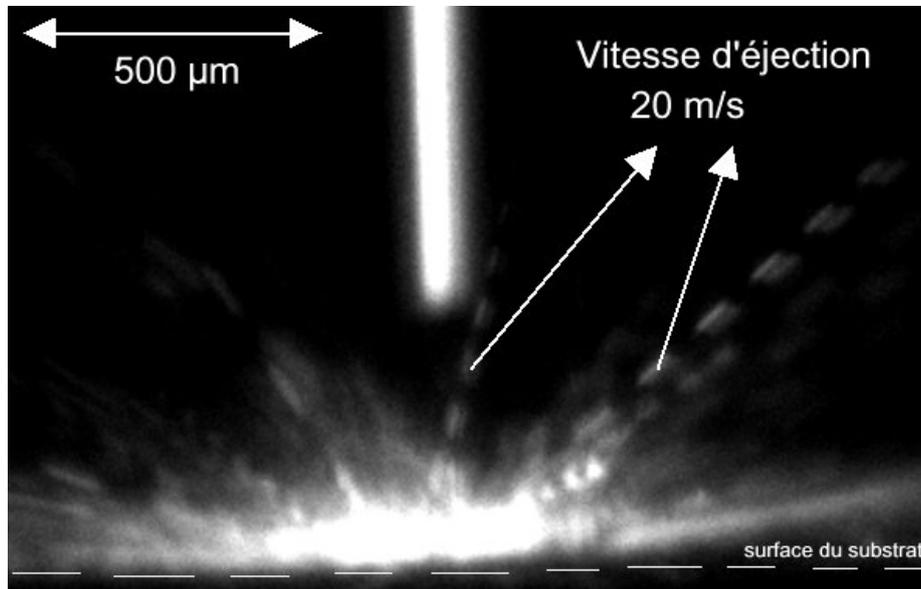


Figure 4-6 : Estimation des vitesses moyennes d'éjection de matière

4.3.1 "Impact Splashing"

La figure 3-7 illustre le phénomène d'"Impact Splashing" avec des gouttelettes secondaires très petites ($<10\ \mu\text{m}$) éjectées à des distances supérieures à un millimètre de la surface du substrat. L'image permet de visualiser que ces éjections ont lieu avant l'étalement complet de la lamelle.

Une quantité de matière est donc perdue lors de l'impact d'une gouttelette pendant la formation d'un dépôt en projection plasma et il est difficile de savoir si cette matière sous forme de petites gouttelettes sera retrouvée sur le substrat. On peut cependant estimer que celles qui atteignent des distances de plus de 1mm du substrat ne sont plus dans la couche limite mais à son voisinage et sont donc entraînées par l'écoulement.

L'observation d'impacts de gouttes millimétriques ($d = 1,5\ \text{mm}$) de cuivre (voir figure 3-8) et de nickel sur un substrat d'acier inoxydable 304 L ($T=300\text{K}$), ne montre pas d'éjections de matière similaires caractérisant l'"Impact Splashing". Les vitesses d'impact, d'environ 4 m/s

ne sont pas assez importantes pour générer une pression suffisante dans la goutte à l'impact. Les conditions de projections plasma permettent quant à elle, d'accéder à des vitesses supérieures à 100 m/s pour la particule à l'impact.

L'origine de ce phénomène est probablement due à la propagation d'une onde dans la goutte lors de l'impact. La vitesse de propagation de cette onde est évaluée à 3000 m/s pour une gouttelette liquide de 30 μm de diamètre. Les observations réalisées confirment la théorie de collision de Houben (Houben J.M., 1988). Immédiatement après la formation d'un contact entre la gouttelette et la surface, une onde se forme dans le liquide.

La pression appliquée comprime la matière, change sa densité et accélère simultanément la matière comprimée. Armster et al (Armster S.Q., 2002) introduisent la notion d'ondes d'expansion qui permettraient de diminuer la forte pression d'impact.

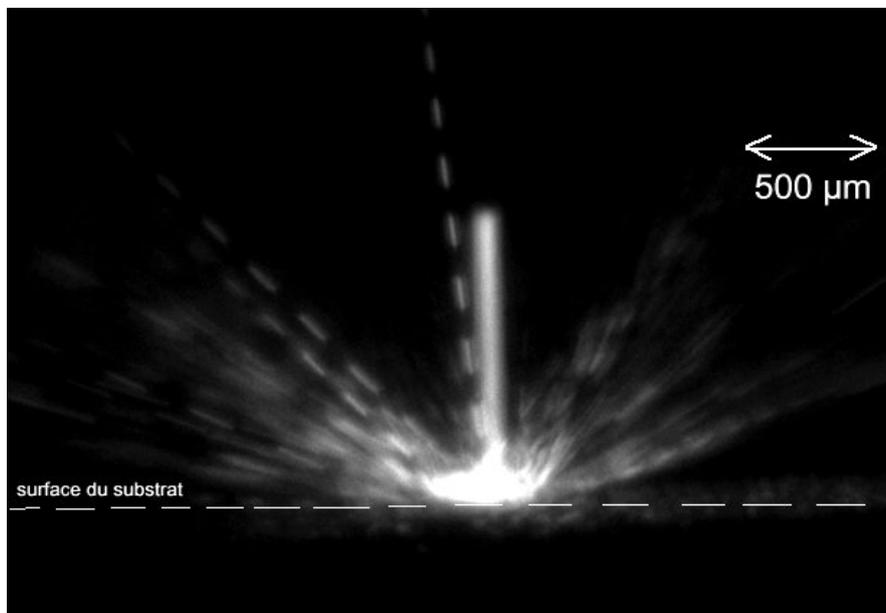


Figure 4-7 : Expositions multiples pour la visualisation des éjections de matière

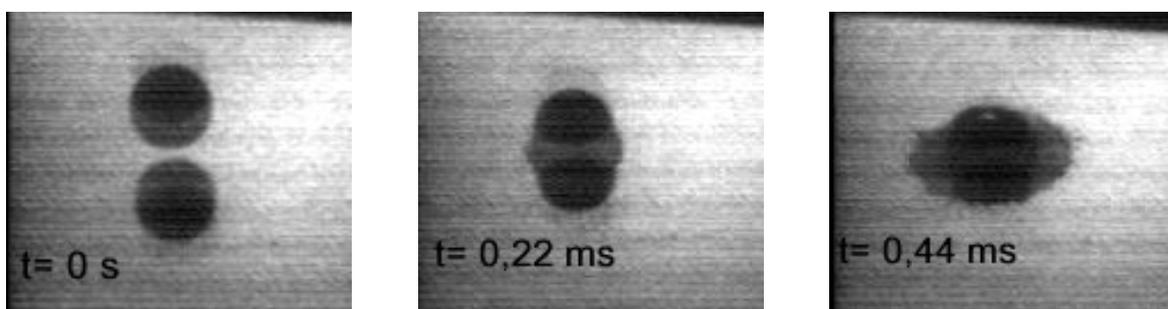


Figure 4-8 : Visualisation de l'impact d'une goutte de cuivre sur un substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir à température ambiante (diamètre =1,5 mm, $v_{\text{impact}} = 4\text{m/s}$)

Les tensions peuvent alors être relâchées au sein de la goutte entraînant une rupture de fluide. Ces phénomènes ne correspondent pas à la propagation d'une onde de choc gouvernée par le nombre de Mach.

$$Ma = \frac{v}{c}$$

*Avec v vitesse d'impact de la particule et c
vitesse du son dans le liquide.*

En effet, en considérant une vitesse d'impact de 150 m/s pour une gouttelette et une vitesse du son dans le liquide de $c = 3000$ m/s, le nombre de Mach correspondant est égal à $Ma = 0,05$.

La plupart des études sur le problème fondamental d'impact de gouttelettes considèrent un petit nombre de Mach et donc une compressibilité du liquide négligeable. L'interaction goutte-substrat est alors dépendante de l'inertie, de la viscosité et de la tension superficielle. Cependant, ces considérations ne peuvent pas expliquer les phénomènes d'éjection de matière observés dans les conditions plasma.

C'est pourquoi ce phénomène d'"Impact splashing" est considéré comme étant dû à l'instabilité générée lors de la propagation de l'onde au contact triple : -goutte en cours d'écrasement - atmosphère ambiante – substrat (voir figure 3-9) (Armster S.Q., 2002)

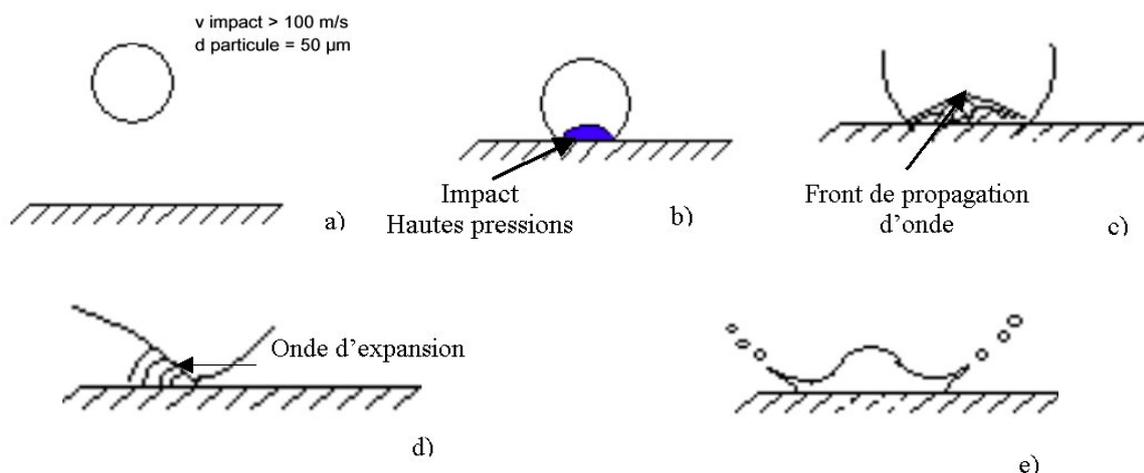


Figure 4-9 : Mécanisme proposé pour le phénomène d'"Impact splashing"

4.3.2 "Flattening Splashing"

En projection plasma, avec les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées dans le chapitre précédent, la caméra 1 (qui vise orthogonalement la surface de substrat) permet d'observer le comportement de la gouttelette après son impact, et plus particulièrement pendant sa phase d'étalement.

En raison d'un contraste moins important entre la gouttelette pendant l'étalement et le substrat illuminé par le plasma, les images de bonne qualité sont plus difficiles à obtenir dans cette configuration. Cependant, différentes observations intéressantes ont été réalisées permettant d'interpréter le comportement de la gouttelette.

4.3.2.1 Formation de doigts

Quelques micro-secondes après l'impact, une forme dentelée apparaît en périphérie du film liquide mince s'étendant sur la surface du substrat (figure 3-10 a et b). L'apparition d'une telle forme est probablement la cause des digitations observées en périphérie d'une lamelle résultante (figure 3-11).

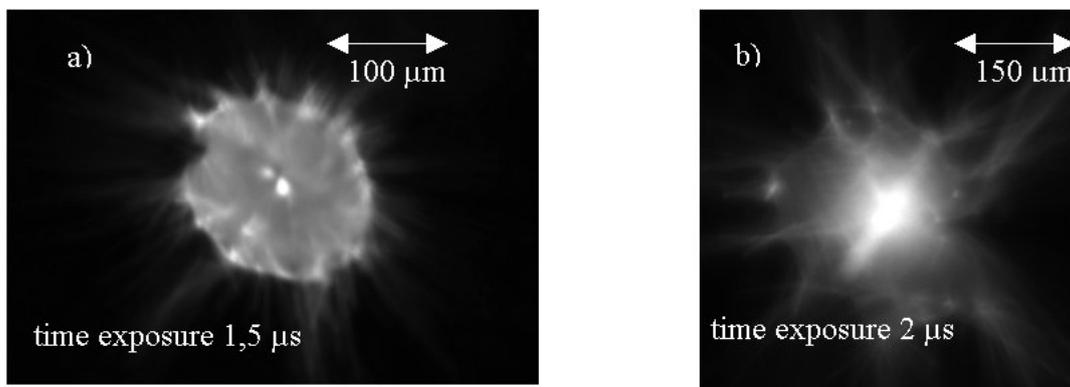


Figure 4-10 : Formation de doigts en périphérie du liquide en expansion, (a) et (b) sont deux gouttelettes différentes de diamètre 40-50 µm

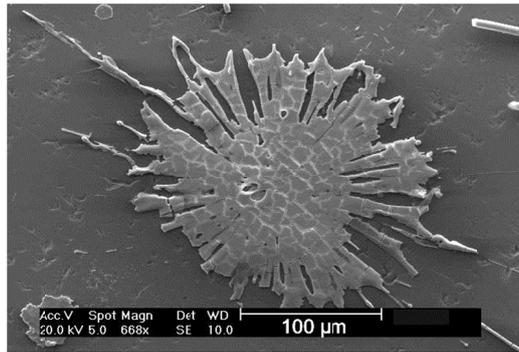


Figure 4-11 : Micrographie d'une lamelle de zircone sur substrat en acier inoxydable 304L poli miroir à 300 K

L'image a de la figure 3-10 a été réalisée avec un temps d'exposition de $1,5 \mu\text{s}$ et l'étude des signaux (impulsion TTL et signaux pyrométriques) montre que la caméra s'est déclenchée $0,5 \mu\text{s}$ après l'impact. L'image intègre donc les phénomènes se déroulant entre $0,5$ et $2 \mu\text{s}$ après l'impact. L'image b de la figure 3-10 a été obtenue avec un temps d'ouverture plus long de $2 \mu\text{s}$ et la caméra s'étant déclenchée au moment de l'impact.

Il apparaît clairement ici que la formation des doigts commence pendant la phase d'étalement. Ceci est confirmé par l'observation de l'étalement d'une goutte de cuivre d'environ 2 mm (voir figure 3-12). On voit que la formation des doigts débute alors que l'étalement n'est pas encore achevé. Moreau et al (Moreau C., 1995) pensent, pour une lamelle de molybdène sur un substrat de verre que les doigts se forment après la phase d'étalement, lorsque que la lamelle ayant atteint son diamètre maximum et n'ayant pas commencé à se solidifier entame une phase de recul. Les images obtenues aux deux ordres de grandeur (Ni, Cu, ZrO_2) ne nous ont pas permis de vérifier cette hypothèse avec les gouttes de nickel car aucun phénomène de rétractation de la lamelle n'a été observé. Notons que ceci ne veut pas dire que les deux comportements ne coexistent pas puisqu'ils correspondent à trois matériaux dont les propriétés physiques et thermiques diffèrent notablement.

Les résultats que nous avons obtenus nous permettent de donner une explication différente qui repose sur l'hypothèse d'un transfert thermique suffisamment lent avec le substrat en acier inoxydable pour laisser le temps au liquide de développer des instabilités pendant son expansion radiale avant de se solidifier. Ceci peut s'observer en particulier sur la lamelle de zircone fissurée au centre pour relâcher les contraintes (figure 3-11), comme on pouvait s'y attendre, mais aussi sur les doigts. Ceci montre que ces derniers se sont trouvés en bon contact avec le substrat après écoulement du liquide.

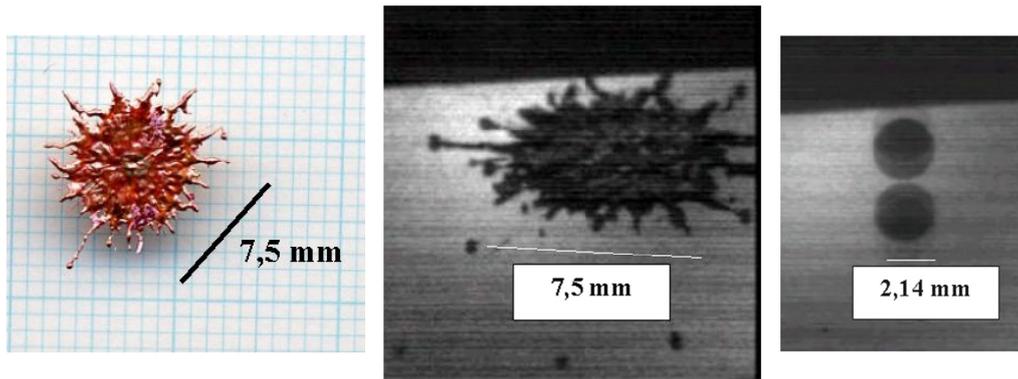


Figure 4-12 : Diamètre de la lamelle et de la goutte de cuivre avant son impact

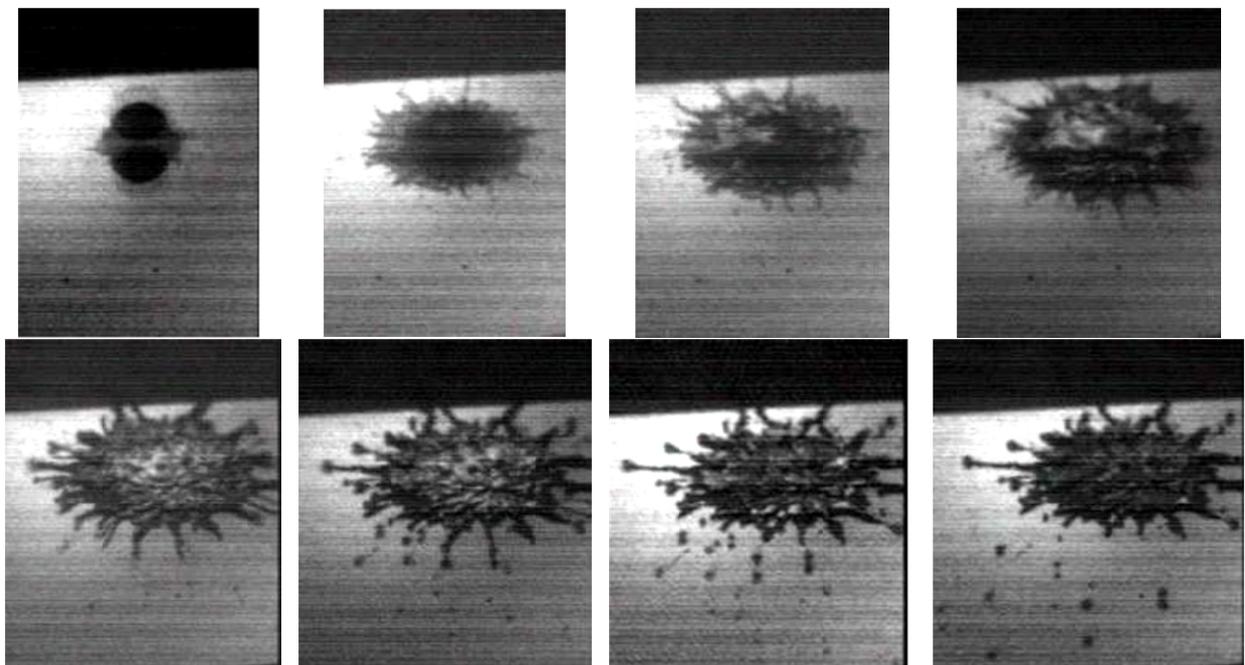


Figure 4-13 : "Flattening splashing" observé lors de l'impact d'une goutte millimétrique de cuivre sur substrat acier inoxydable 304L poli miroir non préchauffé

4.3.2.2 Ejections de gouttes secondaires

Le couplage des deux caméras et l'utilisation d'un temps d'exposition de $2 \mu\text{s}$ permet une visualisation de phénomènes d'éjection de gouttelettes secondaires en projection plasma de zircone (Fig 3-14 a et 3-14 b). La formation de ces gouttelettes est observée pendant l'étalement. En effet les signaux enregistrés (figure 3-15) indiquent que les caméras ont été déclenchées respectivement $1,72 \mu\text{s}$ après l'impact pour la caméra 1 (Figure 3-14 a) et $1,8 \mu\text{s}$ après l'impact pour la caméra 2 (figure 3-14 b). Contrairement au phénomène d'Impact Splashing, où la matière est éjectée au début même de l'impact avec un angle proche de 45°

par rapport à la surface de substrat, les éjections du "Flattening Splashing" semblent dirigées de préférence parallèlement au substrat (figure 3-14 b). La lamelle résultante, correspondant à la gouttelette observée à l'impact, a été localisée dans le but d'être étudiée ultérieurement. La micrographie MEB de cette lamelle (figure 3-16) montre son aspect déchiqueté avec de multiples doigts en périphérie. De toutes petites lamelles (10-20 μm), observées autour de la lamelle principale semblent être le résultat de la déposition des gouttelettes secondaires.

Ce phénomène d'éjection de matière pendant la phase d'étalement peut être plus facilement étudié grâce aux séquences réalisées sur des gouttes métalliques millimétriques.

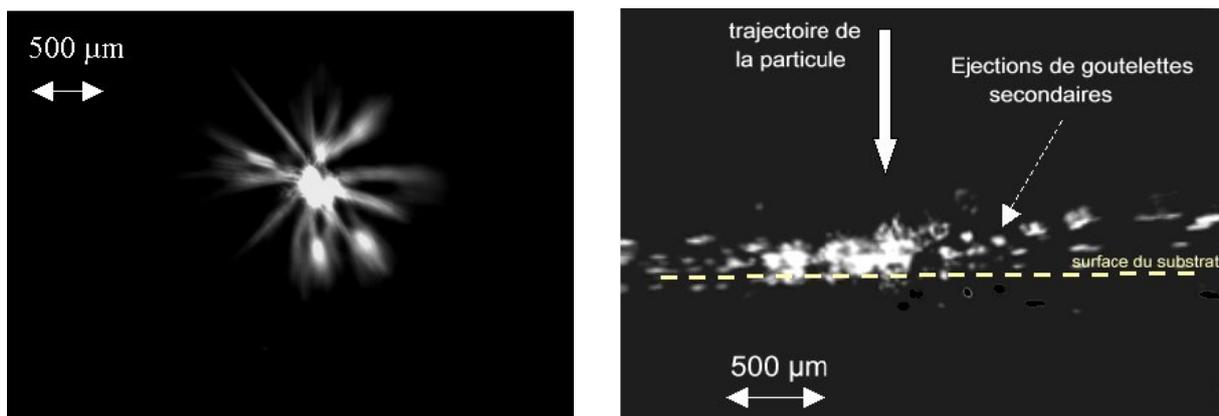


Figure 4-14 : Observation des éjections de gouttelettes secondaires pendant la phase d'étalement d'une particule micrométrique de zirconie : a) caméra perpendiculaire, b) caméra parallèle à la surface du substrat. Temps d'ouverture : 2 μs .

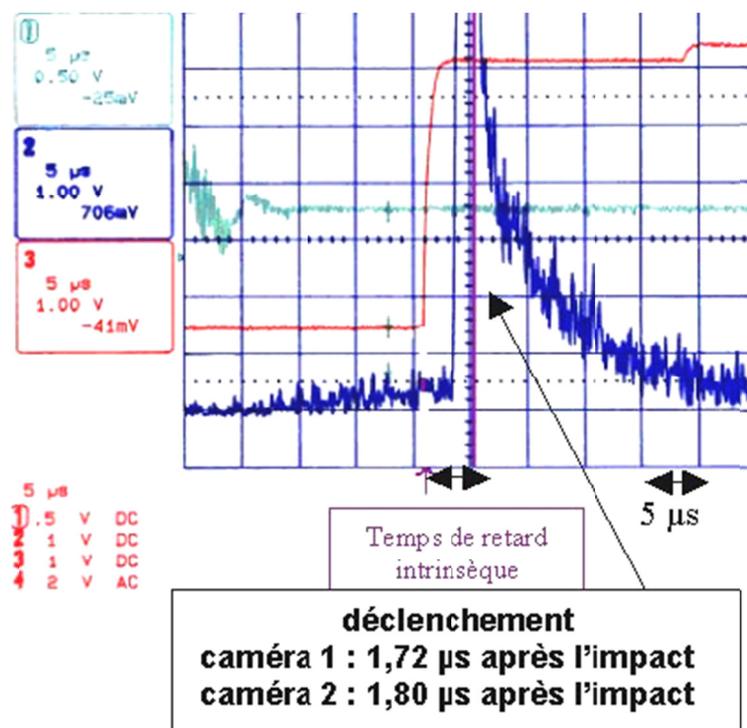


Figure 4-15 : Signaux enregistrés

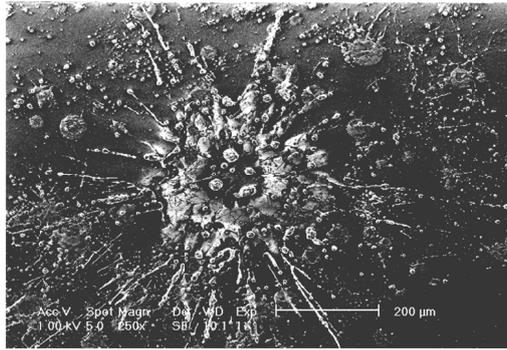


Figure 4-16 : lamelle déchiquetée résultante

La figure 3-13 permet de comprendre la chronologie des événements se déroulant lors de l'impact d'une goutte de cuivre sur substrat acier inoxydable 304L poli miroir non préchauffé. Les images montrent clairement que les gouttelettes sont générées au terme du processus de formation de doigts. Une fois les gouttelettes formées aux extrémités des doigts, celles-ci se détachent et suivent une trajectoire parallèle au substrat en gardant la direction de l'instabilité qui lui a donné naissance. Comme dans le cas de la lamelle micrométrique obtenue en projection plasma, les gouttelettes satellites retombent aux alentours de la lamelle principale.

Après cette étude, nous pouvons donc dissocier deux processus intervenant dans l'impact d'une particule en projection plasma. Le premier apparaît lorsque la vitesse de la goutte est suffisamment grande pour générer une pression importante au sein du liquide (pression d'enclume, voir paragraphe 1-2-2-1) et le deuxième indépendant du premier apparaît comme responsable de la morphologie déchiquetée de la lamelle en fin d'étalement.

Comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe 1-2-4-3, la température du substrat joue un rôle décisif sur la formation d'une lamelle. Le paragraphe suivant présente les résultats de l'étude de l'influence de la température du substrat sur les deux types de splashing.

4.3.3 Influence de la température du substrat sur les deux types de "Splashing"

La température de transition pour la zircone stabilisée à l'yttrine (7 % en masse de Y_2O_3) sur un substrat en acier inoxydable a été évaluée à 520 K par Bianchi (Bianchi L., 1997). Pour

déterminer l'effet du préchauffage sur l'"Impact splashing" et le "Flattening splashing", la surface de substrat a été chauffée à $T_s = 673 \text{ K}$ pour l'expérience effectuée en projection plasma. Le dispositif expérimental de préchauffage du substrat est détaillé dans le paragraphe 2-5-1-2.

L'image obtenue par la caméra 2 avec un long temps d'exposition (1ms) est présentée sur la figure 3-17. Cette image permet de visualiser la trajectoire de la particule avant son impact, la zone d'impact sur le substrat et les éjections produites par l'"Impact splashing". La lamelle obtenue (voir figure 3-18) présente une forme circulaire et adhère bien au substrat.

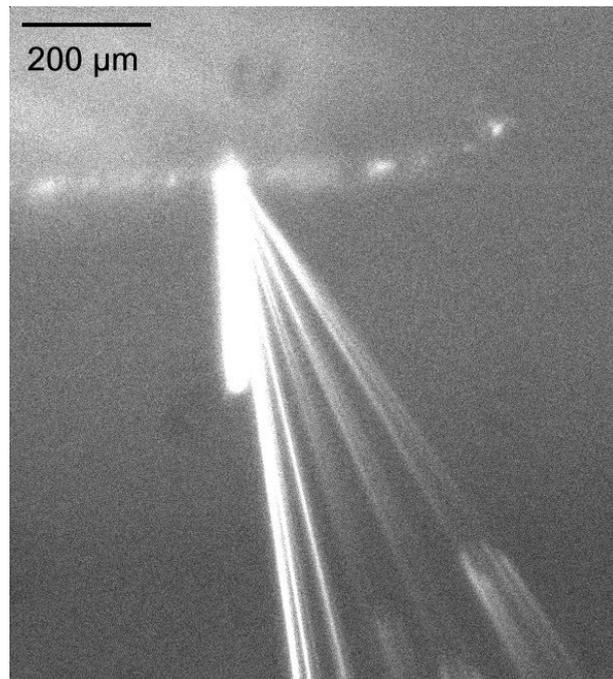


Figure 4-17 : Influence du préchauffage sur l' "Impact splashing"

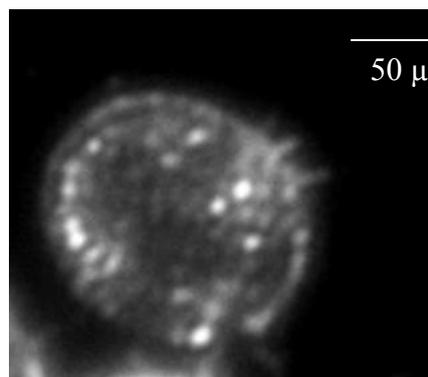


Figure 4-18 : Lamelle résultante en forme de disque

La présence de ces éjections de matière, malgré le préchauffage du substrat, montre que l'Impact Splashing est totalement indépendant de la température du substrat alors que le Flattening splashing, lui, est absent sur substrat chaud.

L'observation de la séquence d'images obtenue à l'échelle du millimètre pour une goutte de cuivre impactant sur substrat préchauffé (673 K) illustre parfaitement l'effet du préchauffage sur la formation d'instabilités en périphérie de la lamelle.

Ces résultats montrent que la morphologie finale d'une gouttelette est contrôlée par l'étape où la goutte étalée sous forme de couche mince liquide est en contact intime avec le substrat.

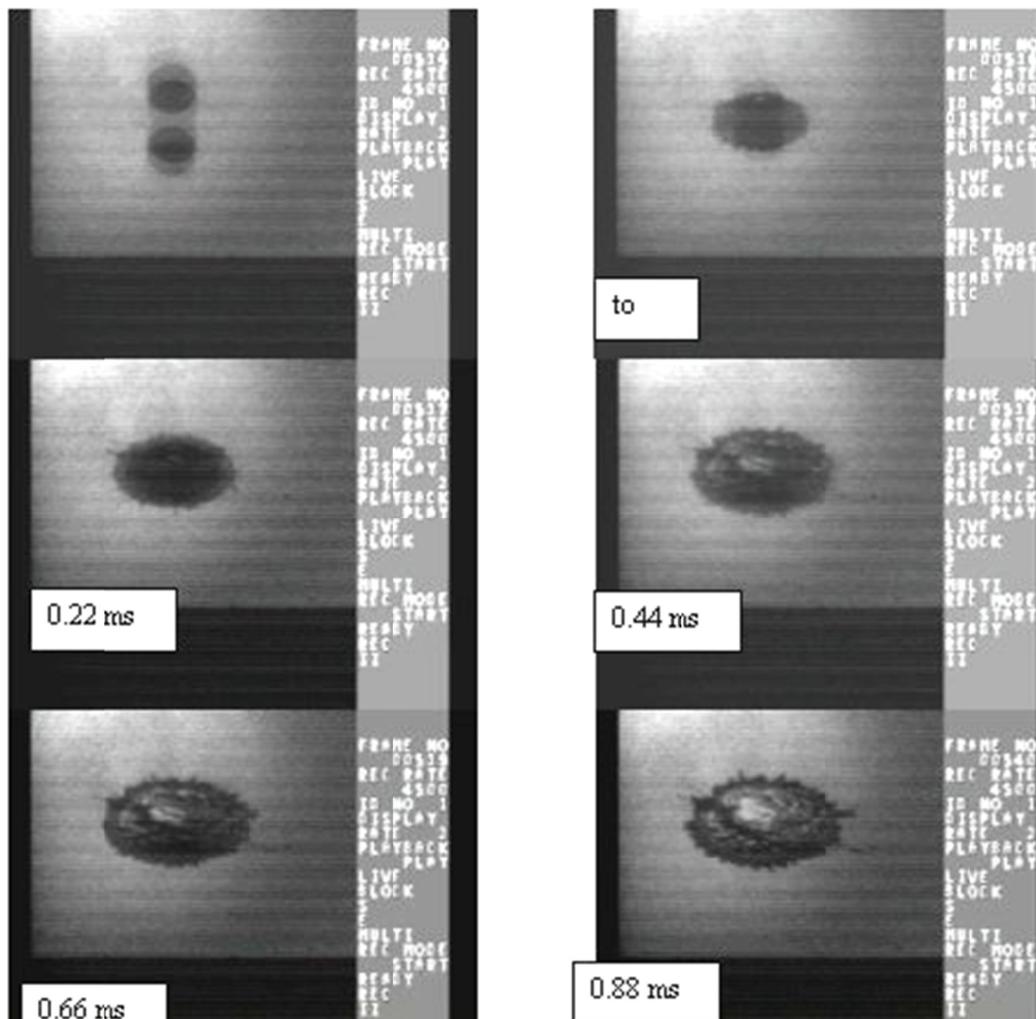


Figure 4-19 : Formation d'une lamelle en forme de disque sur substrat en acier inoxydable 304 L préchauffé à 673 K à partir d'une goutte de cuivre (d initial = 1,5 mm, v = 4 m/s)

4.3.4 Influence de la température du substrat sur les temps d'étalement

Une étude statistique aux deux ordres de grandeur de taille de particules (échelles micrométrique et millimétrique) a été réalisée afin de voir l'influence du préchauffage du substrat sur les temps d'étalement des gouttelettes. Ces temps d'étalement moyens sont déterminés à partir de la corrélation entre l'imagerie et le front de montée des signaux pyrométriques.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9. Ils montrent nettement que la vitesse ou le temps d'étalement dépendent du préchauffage du substrat (au dessus de la température de transition)

Temps d'étalement	ZrO ₂ (μm)	Ni (mm)	Cu (mm)
Substrat acier inox poli miroir non préchauffé	2 à 5 μs	3,5 ms	3 ms
Substrat acier inox poli miroir préchauffé	1 à 2 μs	1,5 ms	1 ms

Tableau 9 : Influence du préchauffage du substrat sur les temps d'étalement des gouttelettes

4.3.4.1 Formation d'une lamelle déchiquetée sur substrat non préchauffé

a) Projection plasma

Les lamelles déchiquetées pour chaque type de matériau sont obtenues sur substrat poli miroir à température ambiante (300 K). L'exemple suivant présente les images (figure 3-20) et les signaux enregistrés (figure 3-21) pour le cas d'une particule micrométrique de zircone de diamètre compris entre 50 et 60 μm avec une vitesse d'impact de 102 m/s. Les éjections de matière à l'impact sont facilement visualisées sur les images correspondant à une intégration sur 3 μs . Le temps d'étalement peut être estimé à 2,7 μs grâce à l'étude du front montant du signal pyrométrique.

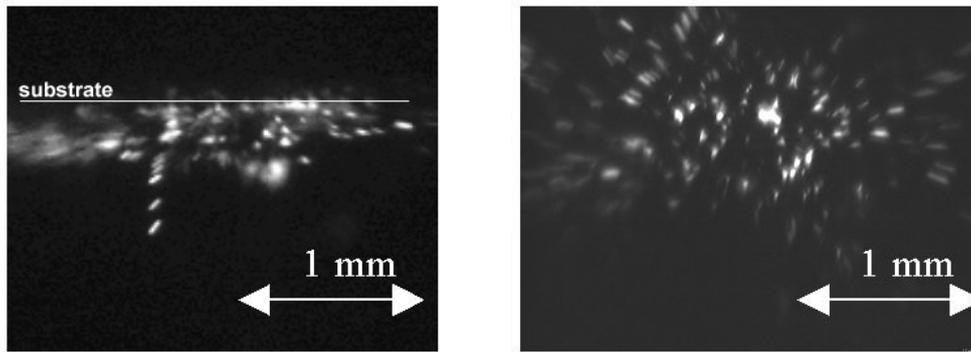


Figure 4-20 : Observation du splashing temps d'ouverture $3 \mu\text{s}$: a) caméra parallèle au substrat, b) caméra orthogonal au substrat

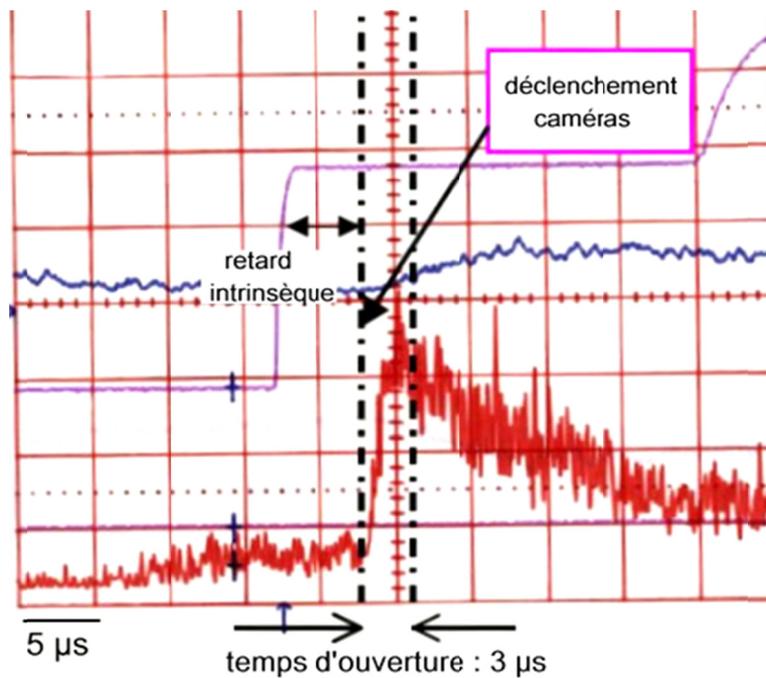


Figure 4-21 : signaux enregistrés correspondants à la figure 3-20

b) Expérience de chute libre

La figure 3-22 présente le cas d'une goutte de cuivre ($d = 1,5 \text{ mm}$ $v = 4 \text{ m/s}$) sur substrat acier inoxydable 304 L poli miroir. Le temps d'étalement calculé ici est de $2,7 \text{ ms}$.

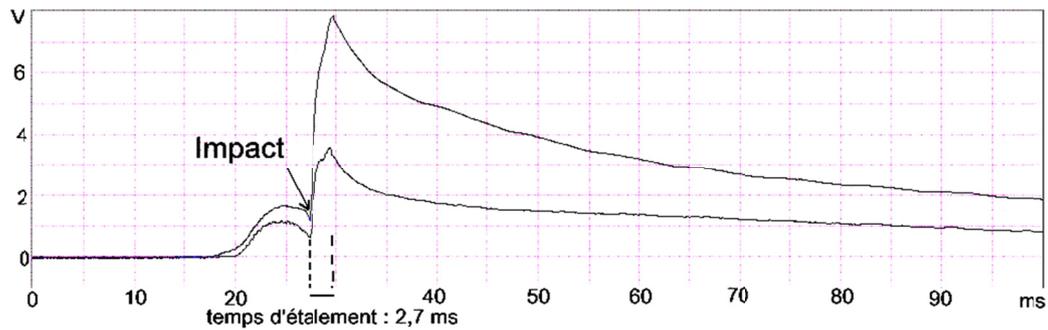


Figure 4-22 : Signaux pyrométriques pour déterminer le temps d'étalement d'une goutte de cuivre ($d=1,5 \text{ mm}$ $v=4\text{m/s}$) sur substrat acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé.

La figure 3-23 montre la lamelle déchiquetée résultante.



Figure 4-23 : lamelle de cuivre déchiquetée

4.3.4.2 Formation d'une lamelle sur substrat préchauffé

Pour obtenir une lamelle circulaire présentant une bonne adhésion avec le substrat, il est nécessaire de préchauffer le substrat au delà de la température de transition T_i . Pour cette étude les substrats en acier inoxydable 304 L ont été préchauffés à la température de 673 K aussi bien pour les expériences de projection plasma que pour les expériences de chute libre.

a) Projection plasma

La figure 3-24 a) montre un exemple de signaux et d'images obtenus dans le cas de la formation d'un disque. Afin de déterminer exactement le moment de déclenchement des caméras, il est nécessaire d'enregistrer l'impulsion TTL responsable du déclenchement externe des caméras et un signal pyrométrique.

Le délai intrinsèque des caméras doit être pris en compte de façon à déterminer précisément le début de l'acquisition de l'image par les caméras *PCO Sensicam*. Ce délai avait été programmé à $4,98 \mu\text{s}$. La ligne en pointillé sur le côté gauche correspond au début de

l'acquisition par les caméras. Le temps d'ouverture des caméras étant de $2 \mu\text{s}$ au cours de cette expérience, la seconde ligne en pointillé correspond à la fin de l'exposition.

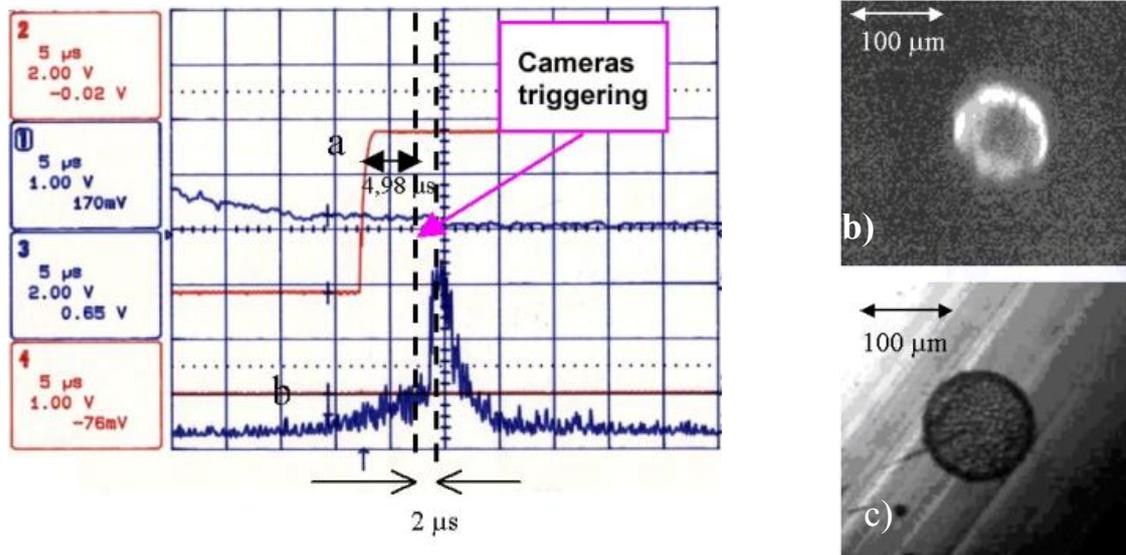


Figure 4-24 : Formation d'une lamelle circulaire de zircon en projection plasma :a) signaux enregistrés, b) image obtenu par la camera 1 (temps d'ouverture $2 \mu\text{s}$), c) lamelle résultante

La corrélation entre les signaux enregistrés et les images obtenues permet d'analyser la très courte période de formation de la lamelle.

La figure 3-24 b montre une forme circulaire déjà parfaitement dessinée à la fin de l'acquisition de l'image, c'est à dire à la fin de la phase d'étalement si on se réfère au signal pyrométrique (figure 3-24 a). La lamelle résultante correspondante est automatiquement localisée et analysée. Si on compare l'image de la lamelle en phase d'étalement et celle prise quelques minutes après, on note que les diamètres des deux lamelles sont identiques.

Cela signifie que l'étalement complet de la particule s'est effectué en moins de $2 \mu\text{s}$ pour atteindre un diamètre maximum de $100 \mu\text{m}$.

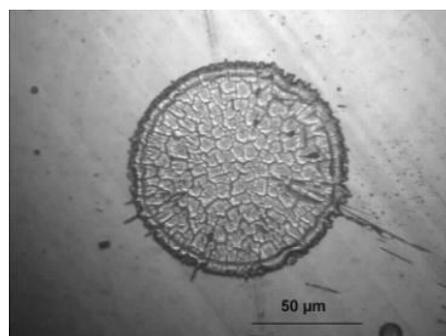


Figure 4-25 : Morphologie de la lamelle observée au MEB

La figure 3-25 présente une morphologie plus détaillée de la lamelle (figure 3-24 c). On y distingue très nettement le rebord de la lamelle qui n'est pas en contact avec le substrat et la partie centrale (presque toute la surface de la particule) uniformément microfissurée pour relaxer les contraintes de trempe.

b) Expérience de chute libre

Les signaux pyrométriques obtenus lors de l'impact d'une goutte de cuivre ($d = 1,5 \text{ mm}$, $v = 4 \text{ m/s}$) sur substrat acier inoxydable 304 L poli miroir préchauffé (673 K) sont présentés sur la figure 3-26. Par comparaison avec le cas de l'impact d'une goutte de cuivre sur substrat non préchauffé (figure 3-22 et 3-23), le temps d'étalement est ici beaucoup plus court (1,2 ms contre 2,7 ms précédemment) pour un diamètre initial de goutte identique. La figure 3-27 montre une photographie de la lamelle en forme de disque obtenue.

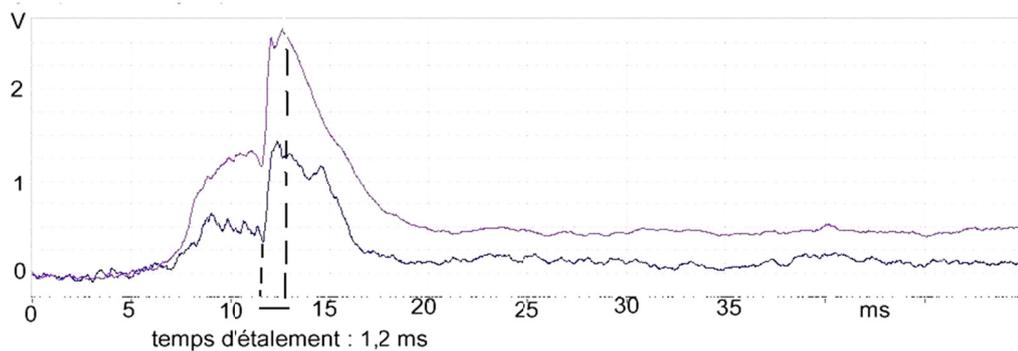


Figure 4-26 : Mesure du temps d'étalement d'une goutte de cuivre ($d = 1,5 \text{ mm}$, $v = 4 \text{ m/s}$) sur substrat acier inoxydable 304 L poli miroir préchauffé (673 K)

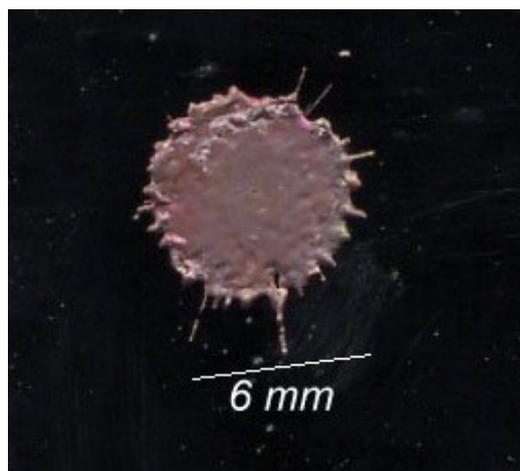


Figure 4-27 : image de la lamelle sphérique de cuivre résultante

4.3.5 Refroidissement de la lamelle

Le refroidissement d'une lamelle de zircon en projection plasma (figure 3-24 b) après impact de la particule (50-60 μm) à environ 120 m/s a pu être étudié grâce à l'imagerie. Pendant la phase d'étalement, des nuances de luminosité entre le centre et la périphérie témoignent d'une différence de température (plus importante en périphérie) et permet de dire que le refroidissement semble débiter lors de la phase d'étalement.

La micrographie MEB de la lamelle (figure 3-25) révèle la présence de microfissures dans la zone centrale de même épaisseur et un bourrelet en périphérie. Ces observations témoignent d'un refroidissement rapide et homogène dans la partie centrale de la lamelle alors que du liquide était encore présent sur une couronne externe.

Le refroidissement d'une lamelle de cuivre ($d = 2,1\text{cm}$) sur acier inox 304L poli miroir a été filmé grâce à une caméra numérique classique permettant de visualiser le phénomène en couleur (temps entre deux images : 40 ms). Le résultat obtenu montre un net contraste entre le centre de la lamelle et la couronne périphérique. Il semble là encore que le centre se refroidisse plus rapidement, mais pas uniformément, que le reste de la lamelle.

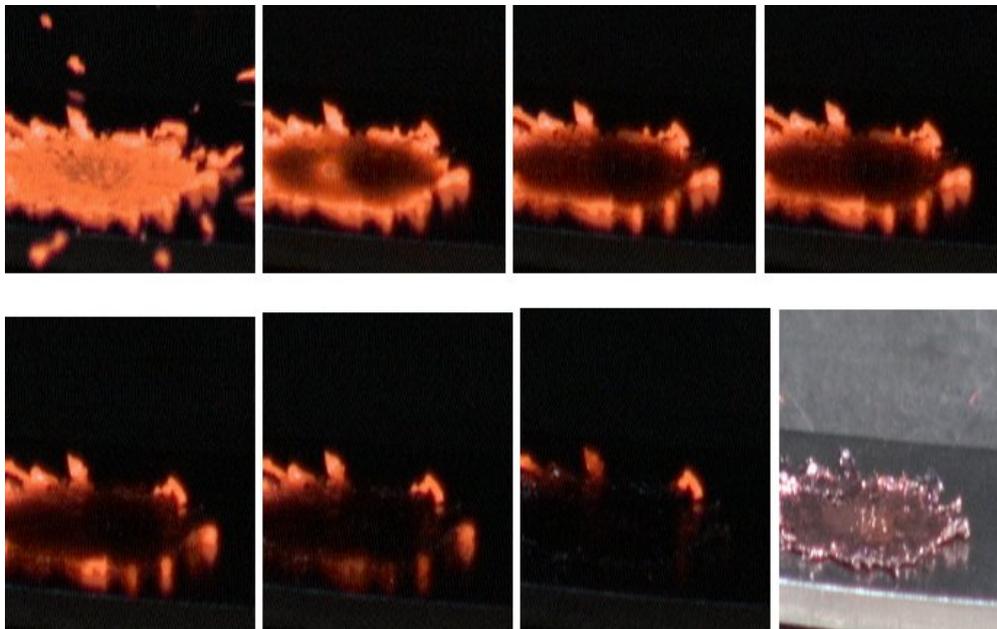


Figure 4-28 : Visualisation du refroidissement d'une lamelle de cuivre ($d = 2,1\text{cm}$) sur acier inox 304L poli miroir

4.3.5.1 Conclusion sur la chronologie des évènements en projection plasma

Les premiers résultats observés ont permis de mettre en évidence deux phénomènes différents intervenant en projection plasma : l'impact splashing et le flattening splashing (figure 3-29).

Le premier est caractérisé par des éjections de matière dues à un régime de propagation d'onde qui semble intervenir immédiatement après la collision (de quelques nanosecondes à $1 \mu\text{s}$ après l'impact selon les corrélations avec les signaux obtenus). La vitesse moyenne de ces éjections est estimée aux alentours de 15-20 m/s et leurs trajectoires n'ont pas seulement la direction de la particule incidente mais aussi une trajectoire d'un angle de 45° avec la surface du substrat. L'Impact splashing est observé quelque soit la nature ou la température du substrat.

Le Flattening splashing devient visible lors de l'apparition des formes filamenteuses en périphérie de la lamelle pendant son processus d'étalement. La rupture du fluide apparaît avec la naissance de gouttelettes secondaires éjectées parallèlement à la surface du substrat. Le Flattening splashing n'apparaît pas pour une température de substrat T_S supérieure à la température de transition T_t .

La chronologie de ces évènements est récapitulée sur la figure 3-29 pour le cas d'un substrat non préchauffé.

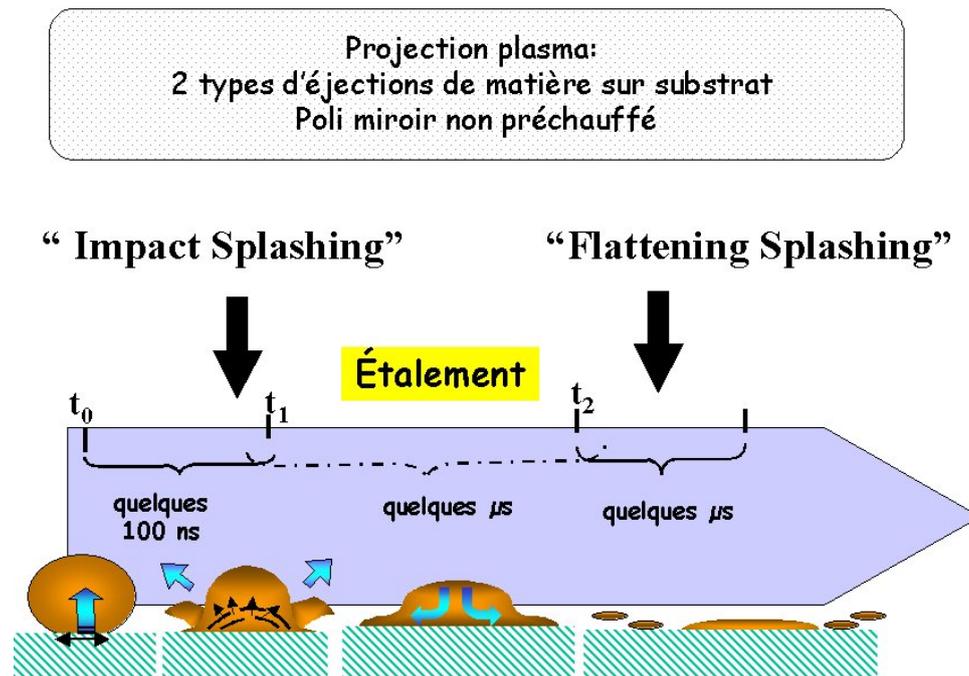


Figure 4-29 : Chronologie des évènements pour l'impact d'une particule en projection plasma sur substrat non préchauffé

Le préchauffage du substrat intervient directement sur les temps d'étalement pour que la lamelle atteigne son diamètre maximum (voir figure 3-30). Les degrés d'étalement étant à peu

près les mêmes pour les cas observés, il semble que l'étalement d'une lamelle soit plus rapide sur substrat préchauffé pour atteindre un même diamètre.

Le refroidissement de la lamelle semble évoluer du cœur vers la périphérie quelque soit le type de lamelle observée.



Figure 4-30 : diamètres maximums pour les deux types de lamelles

Toutes ces observations ont montré l'importance du préchauffage du substrat sur le comportement de la lamelle liquide. De nombreuses études ont été réalisées dans le passé pour tenter de comprendre l'influence du préchauffage mais aucune ne propose à ce jour une explication raisonnable expliquant la globalité des phénomènes observés.

La suite de cette étude va donc être consacrée plus précisément à l'effet physique du préchauffage sur un substrat en acier inoxydable.

4.4 Modification de l'état de surface du substrat due au préchauffage

Les travaux menés en collaboration avec le laboratoire *Advanced Joining Process Laboratory* de Toyohashi au Japon ont permis :

- de visualiser l'effet du préchauffage sur la topographie de surface du substrat
- de caractériser la topographie grâce au paramètre d'"oblicité" S_k (voir la définition au paragraphe 1-5-4-2)
- d'analyser l'effet chimique du préchauffage
- d'étudier l'influence de cette modification de surface sur les vitesses de refroidissement de la lamelle
- d'étudier l'influence de cette modification de surface sur la mouillabilité

Les différentes parties sont détaillées dans la suite de ce manuscrit.

4.4.1 Modification de la topographie de surface à l'ordre du nanomètre

Les travaux récents de Fukumoto et al (Fukumoto M., 2004) ont montré que le préchauffage d'un substrat poli miroir en acier inoxydable de type 304 L modifie la topographie de surface du substrat à l'ordre du nanomètre. Les résultats de leurs expériences concernant la morphologie des lamelles montrent une influence certaine du profil de nano-rugosité sur leur forme et leur adhésion avec le substrat. Les résultats de leurs observations sont détaillés dans le paragraphe 1-5-4-2.

Les morphologies ne dépendent pas d'une rugosité à l'échelle du nanomètre à proprement parler, mais du profil développé par la croissance de ces pics d'oxyde. Ce profil, caractérisé par le paramètre S_k , défini dans les paragraphes 1-5-4-2 et 1-1-3 par la relation 1-3 permet de définir un état de surface ainsi que la morphologie de la lamelle qui lui est associé.

Pour des substrats de même nature, de même rugosité (R_a de quelques nanomètres) mais de paramètres S_k différents (positif ou négatif), les morphologies des lamelles tant aux échelles millimétriques que micrométriques sont différentes. Pour un S_k positif, la lamelle sera en forme de disque présentant un bon contact avec le substrat et pour un S_k négatif, la tendance est celle d'une lamelle déchiquetée de mauvaise adhérence avec le substrat.

La présence de pics à l'échelle nanométrique en surface permet d'obtenir des lamelles en forme de disque sur substrat chaud maintenu à 673 K mais aussi sur un substrat préchauffé à 673 K et ensuite refroidi jusqu'à température ambiante (300K) (Fukumoto M., 2004).

Ces résultats montrent que la formation d'une lamelle circulaire ne repose pas simplement sur l'effet thermique provoqué par une diminution de l'écart de température lamelle/substrat. La thermique du phénomène est ici très certainement contrôlée de façon non négligeable aux multiples points de contact générés à l'interface.

Lors des expériences menées à Toyohashi et à Limoges, les modes de préparation et de préchauffage des substrats en acier inoxydable 304 L ont été conservés de façon à pouvoir garder la cohérence nécessaire à l'exploitation des résultats.

Les observations réalisées par AFM grâce au *PicoScan (Molecular Imaging)* à Limoges (voir détails au paragraphe 2-7-1) confirment les observations faites sur le même type de substrat par Fukumoto et al.

Les figures 3-31 et 3-32 présentent les balayages obtenus en mode "tapping" sur $1\mu\text{m}^2$ et les images inverses recomposées en trois dimensions pour la surface du substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir analysée. La figure 3-31 montre une surface avec des irrégularités modérées pour le cas du substrat non préchauffé. L'image en 3D du même substrat mais préchauffé (voir figure 3-32) montre clairement un changement d'aspect en surface. La valeur du paramètre S_k est fortement modifiée après le préchauffage et devient positif à cause de la morphologie particulière des pics apparus en surface (figure 3-32).

Les mesures de rugosité S_a et de facteur S_k sont présentées dans le tableau 10. Le paramètre S_a est l'équivalent du R_a à la différence que le S_a est calculé sur une surface et non sur une ligne. Les valeurs qui apparaissent dans le tableau correspondent à des mesures sur une surface de $100\mu\text{m}^2$. Les résultats des mesures mettent en évidence une augmentation de la rugosité de surface à l'échelle du nanomètre qui apparaît environ 6 fois plus importante sur le substrat préchauffé. Pour un substrat poli miroir, le S_k est proche de 0, ce qui signifie que la surface respecte une quasi-symétrie et une uniformité dans sa distribution d'amplitude.

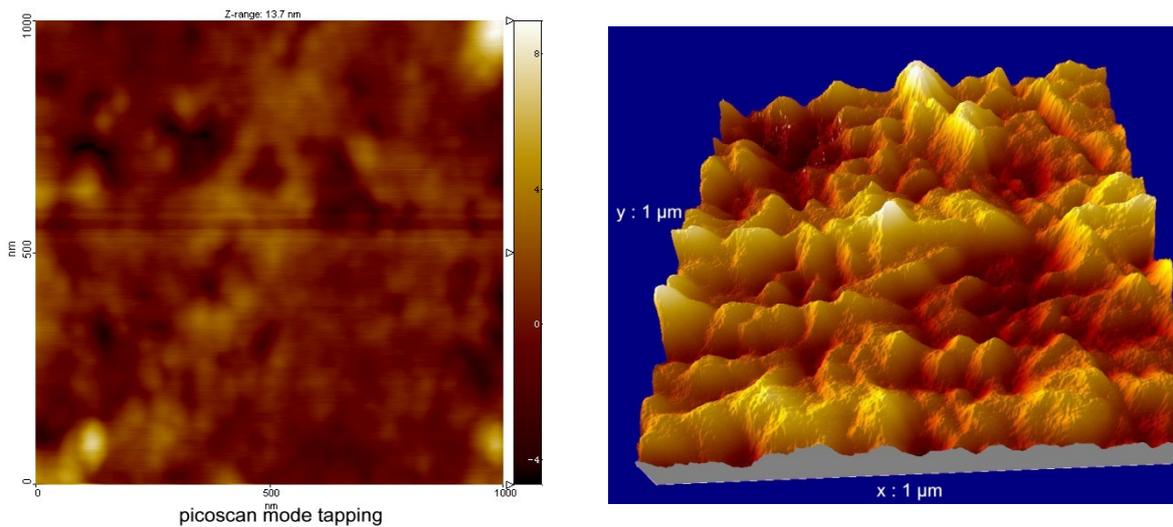


Figure 4-31 : Etude AFM du substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir non préchauffé (300K)

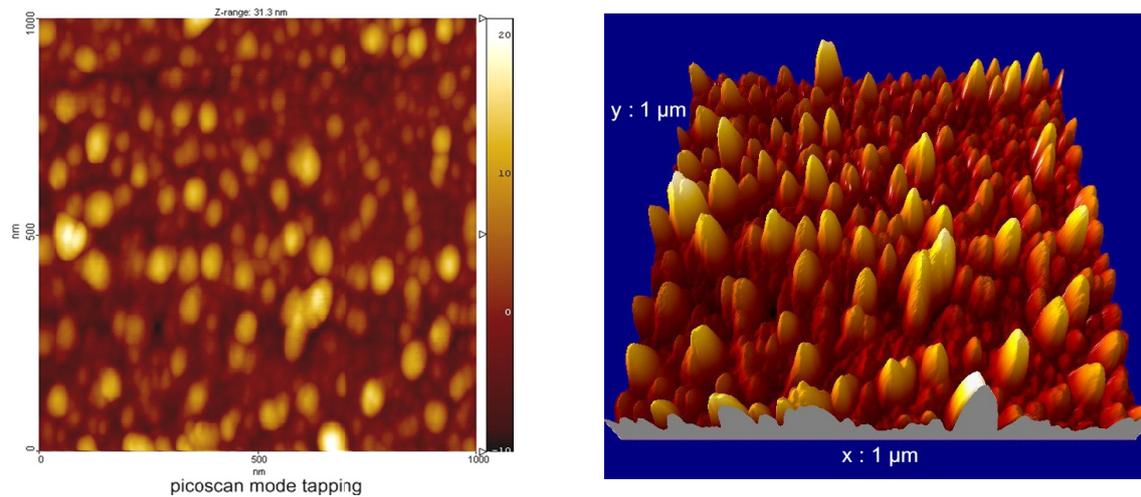


Figure 4-32 : Etude AFM du substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir préchauffé (673K)

	S_a (nm)	S_k (-)
Substrat inox 304 L non préchauffé	0,6	0,05
Substrat inox 304 L préchauffé (673 K)	3,5	0,9

Tableau 10 : Valeurs des S_a et S_k mesurés sur $100 \mu\text{m}^2$

4.4.2 Effet chimique du préchauffage

Fukumoto et al ont réalisé des analyses permettant de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde et de caractériser les éléments présents (voir paragraphe 1-5-3).

L'étude Auger des deux types de substrats en acier inox 304 L poli miroir (l'un préchauffé à 673 K et l'autre non) montre que le préchauffage modifie l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'échelle du nanomètre. L'exemple présenté dans le paragraphe 1-5-3 indique une variation d'épaisseur de la couche d'oxyde de 12 nm à 20 nm (voir figure 1-30). L'étude Auger permet de caractériser les proportions des éléments présents : avant et après préchauffage, ces éléments restent en proportions constantes en surface (Ni : 10 %, Cr : 13 %, Fe : 76%, et O : 11%).

Les études menées à Toyohashi ont permis de mettre en évidence la nature des oxydes présents pour chaque substrat grâce à la réalisation de spectre XPS (figure 3-33)

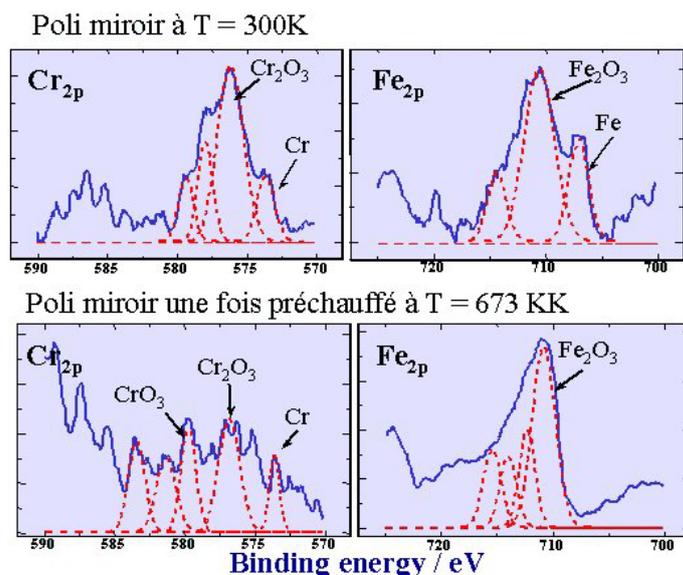


Figure 4-33 : Spectre XPS des substrats AISI 304 L

On remarque que la nature des oxydes (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) reste la même avant et après préchauffage.

Toutes ces observations concernant la chimie de surface du substrat à moins de 750K soulignent que le préchauffage a un effet sur l'épaisseur de la couche d'oxyde (de seulement quelques nanomètres) mais pas sur la chimie de surface à proprement parler. La nature des oxydes et leurs proportions sont identiques en surface.

Pour rester dans les conditions expérimentales ci-dessus, il est important de conserver les mêmes techniques de préparation et de préchauffage (paragraphe 2-5-1). Les échantillons préparés à Limoges seront utilisés dans les mêmes conditions qu'à Toyohashi.

Le préchauffage semble intervenir plus sur la physique de surface que sur la chimie de celle-ci. La question qui se pose alors est : comment cette modification de topographie à l'ordre du nanomètre influe-t-elle sur la formation de la lamelle ?

Pour tenter de répondre à cette question, des expériences aux deux ordres de grandeurs (mm et μm) visant à étudier le comportement thermique de la lamelle ont été réalisées.

4.4.3 Influence de la topographie de surface du substrat sur les vitesses de refroidissement des lamelles

Les dispositifs expérimentaux de chute libre (gouttes millimétriques) et de projection plasma (gouttes micrométriques) disposent chacun d'un système de mesure de température par pyrométrie bichromatique rapide (50ns). Les détails concernant les procédés sont donnés dans les paragraphes 2-2 et 2-3.

Les signaux pyrométriques obtenus dans chaque cas ne présentent pas la même échelle temporelle (la μs en projection plasma et la ms en chute libre).

Pour pouvoir comparer les courbes d'évolution de température de la lamelle avec le temps sur substrat préchauffé et sur substrat non préchauffé, il est nécessaire de travailler dans des conditions favorables à la reproductibilité des évènements.

Les courbes expérimentales présentées ci-après (figure 3-34) ont été obtenues lors de l'impact d'une goutte millimétrique de nickel sur acier inoxydable 304L poli miroir grâce au dispositif de chute libre (diamètre 1,5 mm, $v = 4 \text{ m/s}$).

Trois différentes conditions ont été étudiées : impact de la goutte (1,5 mm de diamètre) sur un substrat préchauffé à 673 K (figure 3-34 a), sur un substrat à température ambiante (figure 3-34 b) et sur un substrat à température ambiante mais ayant subi au préalable un préchauffage à 673 K (figure 3-34 c). L'allure des signaux pyrométriques diffère fortement en fonction des conditions expérimentales.

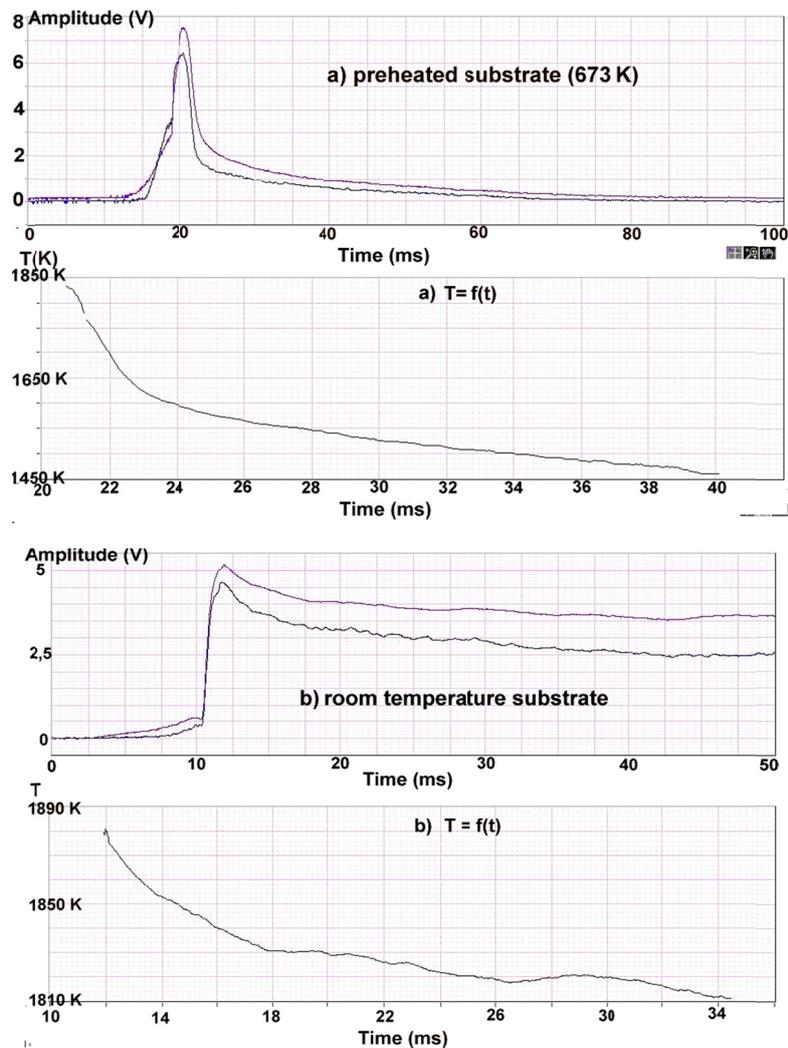
Dans le cas d'un substrat préchauffé et maintenu à 673 K, le front de montée des signaux pyrométriques semble plus rapide ($\sim 1\mu\text{s}$) que ceux obtenus dans le cas du substrat à température ambiante ($\sim 2,5 \mu\text{s}$) et à température ambiante ayant subi un préchauffage préalable ($3,5 \mu\text{s}$).

Les différences les plus notables se trouvent dans la dernière zone des signaux, c'est à dire lors de l'étape de refroidissement de la lamelle après qu'elle ait atteint son diamètre maximum. Grâce à cette partie des signaux, l'évolution de la température de la lamelle en fonction du temps peut être estimée. Le principe du calcul de la température à partir des signaux pyrométriques est détaillé dans le paragraphe 2-3-2.

Les vitesses de refroidissement peuvent être estimées à partir des courbes d'évolution de la température de la lamelle en fonction du temps. Les différentes vitesses de refroidissement calculées grâce à la pente des courbes sur les deux premières millisecondes du refroidissement du liquide sont répertoriées dans le tableau 11.

On constate des différences importantes concernant les vitesses de refroidissement des lamelles sur chaque type de substrat. Les températures des lamelles en fin d'étalement (correspondant au temps initial de calcul du refroidissement de la lamelle) sont comprises entre 1770 K et 1880 K.

Le préchauffage du substrat ($T = 673 \text{ K}$) induit un refroidissement de la lamelle plus rapide (vitesse de refroidissement $> 60 \cdot 10^3 \text{ K/s}$) que sur les deux autres substrats à température ambiante.



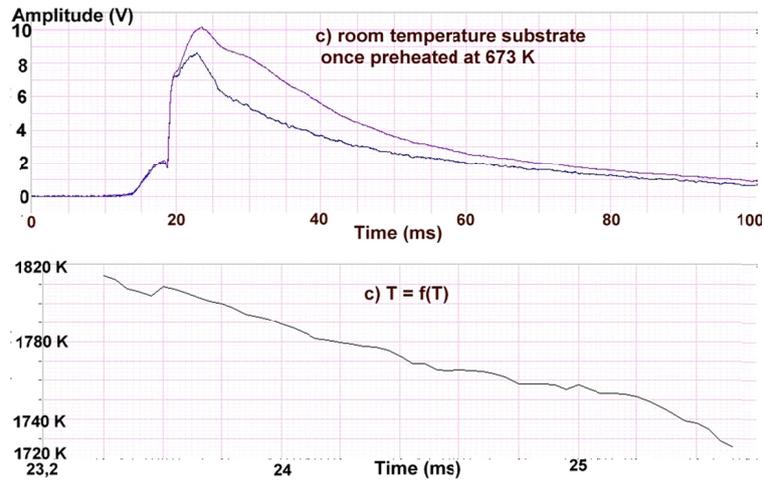


Figure 4-34 : Signaux pyrométriques et évolution de la température de la lamelle de nickel en fonction du temps après étalement pour différentes conditions de préparation de substrats

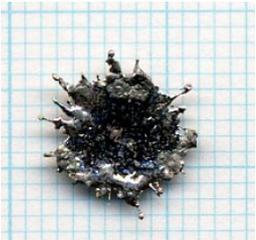
Température du substrat	Température ambiante (T_{amb})	Préchauffé ($T = 673 \text{ K}$)	T_{amb} une fois préchauffé à 673 K
Température de la lamelle après étalement	$1770 \text{ K} < T_{lamelle} < 1880 \text{ K}$		
Temps d'étalement (ms)	~ 3	~ 3	~ 1
Vitesse de refroidissement (K/s)	$< 20 \cdot 10^3$	$> 60 \cdot 10^3$	$35 \cdot 10^3 < v < 50 \cdot 10^3$
Morphologie de la lamelle résultante			

Tableau 11 : Vitesse de refroidissement pour une goutte millimétrique de nickel sur un substrat en acier inoxydable 304 L

Les deux autres résultats montrent cependant que pour des substrats de même température, il existe des différences de valeurs importantes pour les vitesses de refroidissement. Malgré un écart de température $\Delta T = T_{\text{lamelle}} - T_{\text{substrat}}$ à l'interface constant dans les deux cas, la vitesse de refroidissement est plus grande dans le cas d'un substrat ayant subi un préchauffage.

Les résultats montrent que leur interprétation doit tenir compte de la topographie de surface particulière des substrats ayant subi un préchauffage. Il semble que la présence des pics d'oxyde en surface favorisant un S_k positif en surface, ait une influence importante sur le refroidissement des lamelles ainsi que sur leur morphologie finale.

Si les morphologies des lamelles résultantes et les valeurs des vitesses de refroidissement sont comparées, on peut imaginer que la présence de nombreux pics d'oxyde va générer un plus grand nombre de points de contact à l'interface. Un meilleur contact à l'interface lamelle-substrat permettrait alors une meilleure évacuation de la chaleur de la lamelle vers le substrat. On remarque que pour les deux types de substrat ayant subi un préchauffage ($S_k > 0$), celui maintenu à 673K permet d'obtenir une vitesse de refroidissement plus grande que pour celui redescendu à température ambiante.

Deux hypothèses peuvent être prises en compte pour expliquer cette différence de comportement :

- Cette observation peut laisser penser que le refroidissement est amélioré sur un substrat chauffé, du à une augmentation de la surface d'échange et une plus faible résistance thermique
- Un phénomène d'adsorption de contaminants (humidité, poussière...) (voir paragraphe 1-5-3-1) en surface lors du refroidissement du substrat après son préchauffage à 673 K peut expliquer une plus grande résistance thermique de contact pour le cas du substrat une fois préchauffé que celle du substrat maintenu à 673 K lors de l'impact de la goutte.

Le même type d'expériences a été mené en projection plasma utilisant des particules micrométriques de zircone impactant sur des substrats en acier inoxydable.

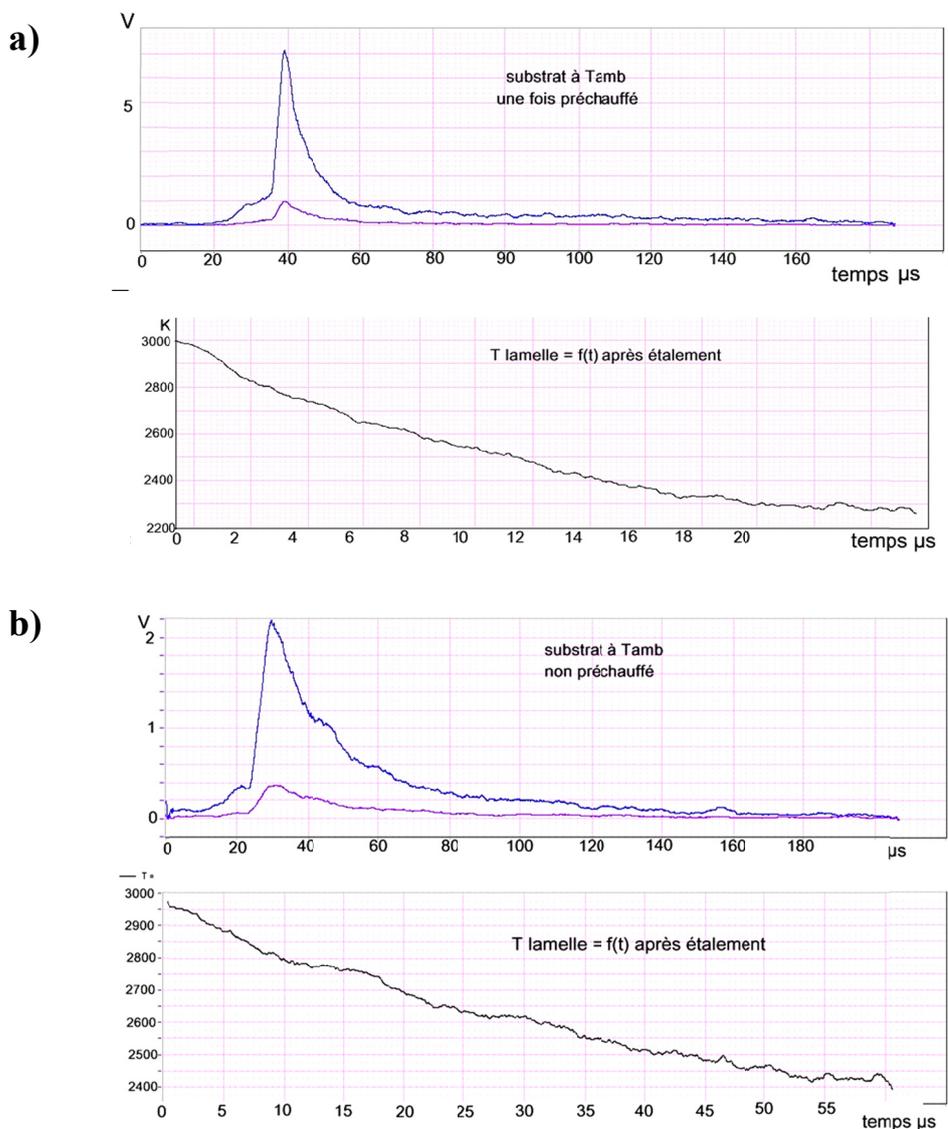
Les signaux pyrométriques et les courbes d'évolution de la température de la lamelle en fonction du temps sont présentés sur la figure 3-35.

Les différences d'aspect des signaux pyrométriques sont visibles mêmes si elles sont moins marquées qu'avec la goutte millimétrique de nickel (figure 3-34). Comme pour le cas de la

goutte de nickel, les fronts de montée des signaux pyrométriques correspondant à la phase d'étalement de la particule sont plus rapides pour les substrats ayant subi un préchauffage à 673 K (3,5 μs sur le substrat à 300K après avoir subi un préchauffage et 4 μs sur le substrat à 673 K). Le temps d'étalement de la particule de zircon est plus lent sur substrat non préchauffé (6 μs).

Dans les cas étudiés à deux échelles différentes, on peut conclure que l'étalement est plus rapide lorsque qu'il y a présence des pics nanométriques en surface et donc un paramètre S_k positif.

Les différentes vitesses de refroidissement calculées grâce à la pente des courbes sur les deux premières microsecondes sont répertoriées dans le tableau 12. Les résultats des mesures montrent là aussi des différences pour le refroidissement de la lamelle.



c)

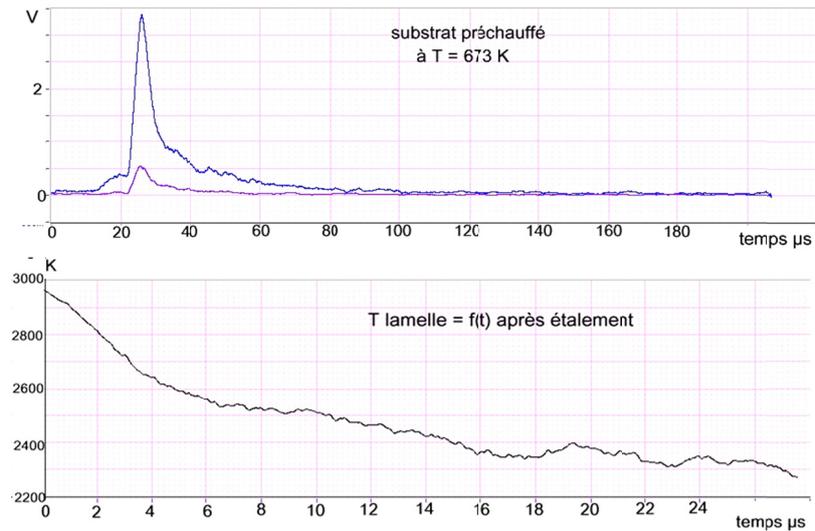


Figure 4-35 : Signaux pyrométriques et évolution de la température de lamelles de zircone en fonction du temps après étalement pour différentes conditions de préparation du substrat

Température du substrat	Température ambiante (T_{amb})	Préchauffé ($T = 673 K$)	T_{amb} une fois préchauffé à 673 K
Température de la lamelle après étalement	$2950 K < T < 3000 K$		
Temps d'étalement (μs)	2 à 5	1 à 2	2 à 5
Vitesse de refroidissement (K/s)	$< 40.10^6$	$> 80.10^6$	$50.10^6 < v < 70.10^6$

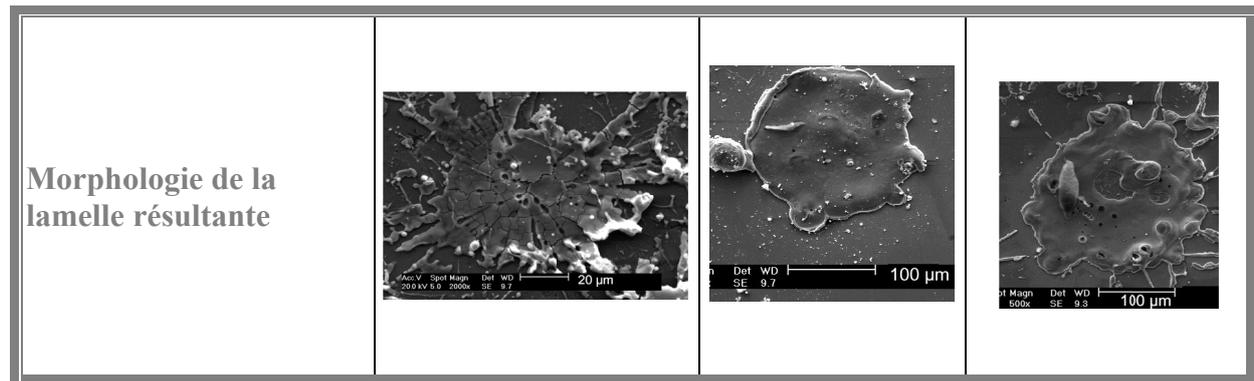


Tableau 12 : Vitesse de refroidissement pour une particule micrométrique de zircone sur un substrat en acier inoxydable 304 L

Comme pour le cas de la goutte de nickel, il semble que la présence des pics d'oxyde joue un rôle non négligeable sur l'évacuation de la chaleur à l'interface lamelle liquide-substrat.

Les résultats pour des particules au deux échelles de taille sur des matériaux différents (Ni, Cu, ZrO₂) montrent des similitudes quant aux temps d'étalement et aux vitesses de refroidissement de la lamelle liquide en contact avec le substrat. Le profil en surface des substrats, généré par un préchauffage à 673 K, modifie les comportements de la goutte ainsi que sa morphologie finale.

De façon à mieux comprendre les effets produits par ces nano-rugosités à l'interface lamelle-goutte, des études de mouillabilité ont été réalisées.

4.5 Etude de l'influence du paramètre S_k du substrat sur la mouillabilité

Les mesures de refroidissement de lamelles liquides sur différents types de substrats ont montré que la topographie de surface joue un rôle majeur sur la vitesse de refroidissement et donc sur l'évacuation de la chaleur par conduction de la lamelle vers le substrat.

Comment une modification de profil en surface peut-elle permettre un meilleur échange thermique entre la lamelle et le substrat ?

Si l'échange thermique est amélioré, la résistance thermique est alors réduite par la présence de pics nanométriques en surface et ceci indépendamment de la température du substrat. Une

des hypothèses logiques pouvant expliquer ce phénomène est de considérer un effet de la rugosité de surface sur la mouillabilité d'un liquide.

Des expériences menées sur des gouttes d'eau sur des substrats de cire ont montrés que la texture du substrat apparaît comme un moyen particulièrement efficace pour piloter le mouillage d'un liquide (De Gennes P.G., 2002). A très faible rugosité, l'angle d'avancée θ_A augmente en fonction de la rugosité alors que l'angle de recul θ_R décroît (voir paragraphe 1-2-2-3). Au delà d'une certaine rugosité le comportement de la goutte change et θ_A et θ_R tendent vers des valeurs constantes.

Une faible rugosité de surface influe sur le contact goutte substrat. C'est pourquoi il est probable qu'un profil de surface à l'ordre du nanomètre ait lui aussi une influence non négligeable sur la ligne de contact liquide-solide.

Le dispositif expérimental de mesure de mouillabilité sur le principe de la goutte posée, décrit dans le paragraphe 2-6-1-1 va nous permettre d'étudier l'influence du S_k sur la mouillabilité d'une goutte de cuivre fondue.

Le choix du matériau pour cette étude est limité, en effet, les expériences étant réalisées dans un four de mouillage, il est nécessaire que le matériau formant la goutte ait une température de fusion assez éloignée de celle du substrat utilisé. La température de fusion de l'acier inoxydable 304 L étant de 1723 K, l'utilisation du cuivre ($T_f=1356$ K) s'est imposée de façon évidente face au nickel ($T_f = 1726$ K).

4.5.1 Conditions expérimentales

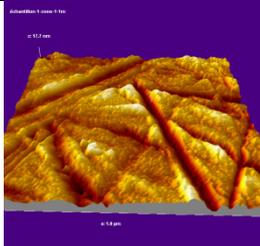
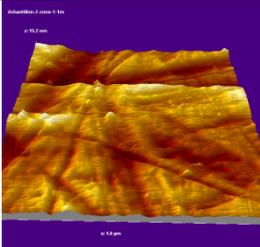
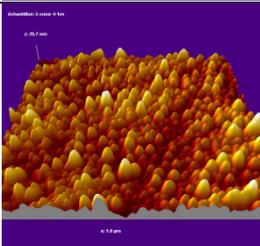
Différentes expériences ont été menées sur des substrats en acier inoxydable 304 L présentant des rugosités voisines mais des profils de surface et des paramètres S_k différents (obtenus au polissage). Les mesures AFM permettant de caractériser les substrats (S_a , S_k et image 3D) sont répertoriées dans le tableau 13.

Les paramètres expérimentaux de montée en température du four de mouillage sont les suivants :

- Mise du four sous vide à 14 Pa à froid
- Montée en température :
 - 25 K/minute jusqu'à 1153 K
 - 20 K/minute jusqu'à 1173 K

- Introduction de l'argon (jusqu'à la pression atmosphérique)
- Montée en température :
 - 15 K/minute jusqu'à 1273 K
 - 10 K/minute jusqu'à 1333 K
 - 5 K/minute jusqu'à 1373 K
- Palier à 1373 K pendant 10 minutes

Les étapes de mise sous vide du four et d'introduction d'argon sont très importantes car elles vont permettre de se placer en atmosphère neutre afin d'éviter toute oxydation de surface qui pourrait fausser nos mesures.

	<i>Commentaires</i>	<i>S_a moyen (nm)</i>	<i>S_k moyen</i>	Image AFM 3D
<u><i>Echantillon</i></u> <u>1</u>	Poli miroir Non préchauffé	2,82	-0,01	
<u><i>Echantillon</i></u> <u>2</u>	Poli Non préchauffé	2,39	-1,09	
<u><i>Echantillon</i></u> <u>3</u>	Poli miroir Préchauffé à 673 K	3,41	+0,3	

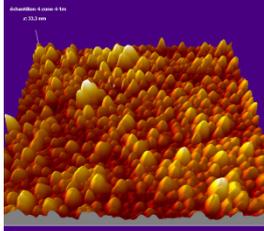
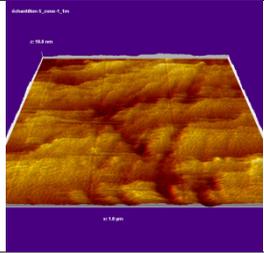
<u>Echantillon</u> <u>4</u>	Poli miroir Préchauffé à 673 K	3,26	+0,97	
<u>Echantillon</u> <u>5</u>	Poli Non préchauffé	1,36	-0,32	

Tableau 13 : caractéristiques des substrats utilisés pour les mesures de mouillabilité

4.5.2 Mesures et résultats obtenus en statique

La figure 3-36 montre des exemples de photographies prises lors des expériences. L'exploitation de ces photographies par le logiciel permet de mesurer l'angle de mouillage θ de la goutte sur le substrat.

Les résultats des mesures des angles de mouillage à la mise en goutte θ et à la fin du palier à 1373 K θ sont présentés dans le tableau 14. Les résultats montrent nettement que le mouillage de la goutte varie fortement en fonction du profil de surface, c'est à dire en fonction du S_k . L'influence du S_k sur le mouillage semble intervenir dès la mise en goutte à 1373 K c'est à dire 7 K au dessus du point de fusion du cuivre.

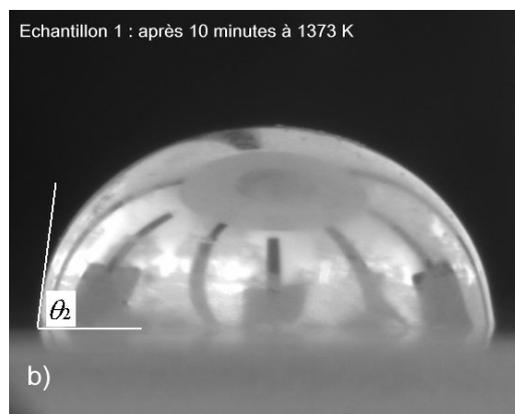
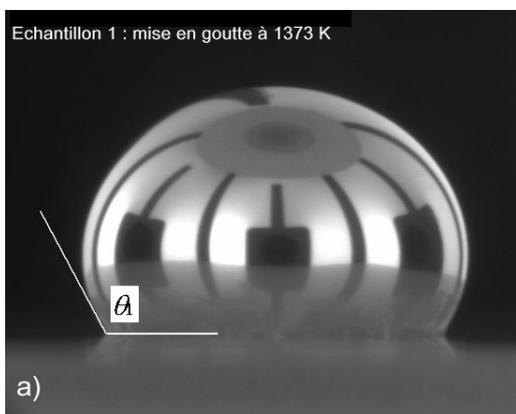


Figure 4-36 : Photographies du comportement de la goutte sur l'échantillon 1 : a) à la mise en goutte, b) après 10 minutes à 1373 K

<i>Echantillon n</i> °	<i>S_k</i> (-)	<i>θ</i> Angle de mouillage à la mise en goutte (°)	<i>θ</i> Angle de mouillage en fin de palier (°)
2	-1,09	76,63	35,32
5	-0,32	69,45	28,64
1	-0,01	120	71
3	0,30	56,41	27,02
4	0,97	60	14,39

Tableau 14 : Mesures des angles de mouillage θ_1 et θ_2 pour les différents échantillons

Les tracés des courbes $\theta_1 = f(S_k)$ et $\theta_2 = f(S_k)$ sont présentés sur les figures 3-37 et 3-38. Les résultats montrent qu'il existe une similitude de comportement du mouillage en fonction du S_k entre le moment de la mise en goutte et la fin du palier isotherme (à l'équilibre). Dans les deux cas l'angle de mouillage varie en fonction du profil de surface pour des rugosités quasi-constantes.

La figure 3-39 présente les photographies des gouttes obtenues en fin de palier isotherme après refroidissement.

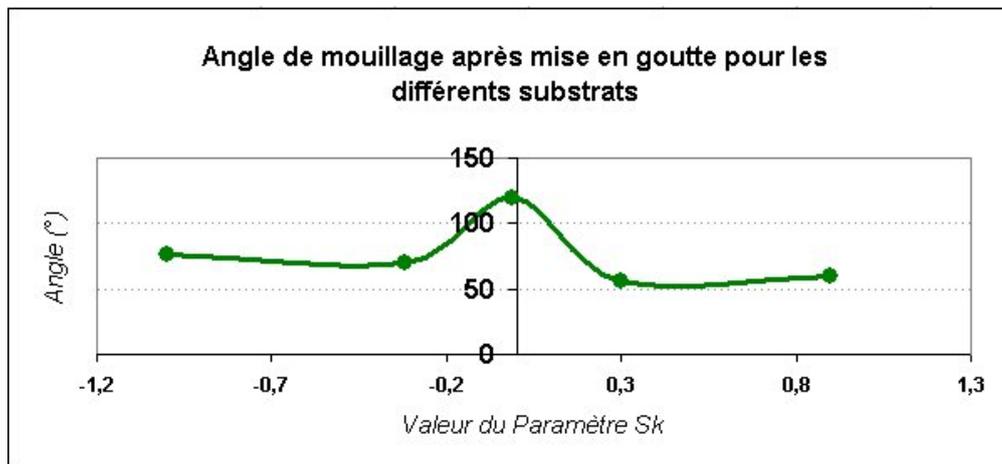


Figure 4-37 : $\theta_1 = f(S_k)$ pour les différents substrats

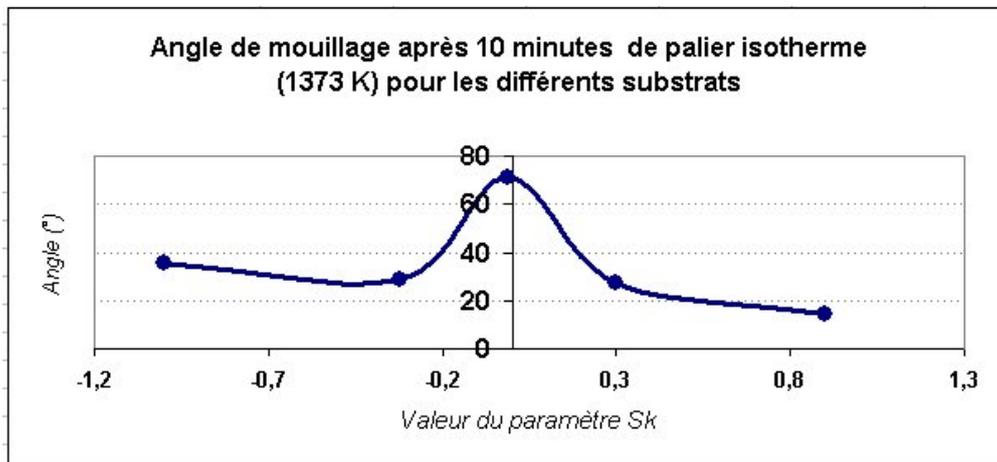


Figure 4-38 : $\theta_2 = f(S_k)$ pour les différents substrats

Pour un paramètre S_k proche de zéro (échantillon 1), la goutte de cuivre mouille de façon moins importante que dans les autres cas. Pour des valeurs négatives et positives de S_k , l'angle de mouillage semble diminuer en fonction de la valeur absolue du paramètre $|S_k|$.

On remarque un comportement en mouillage qui semble respecter une certaine symétrie en fonction de la valeur absolue de S_k .

Ces résultats montrent qu'il existe une influence non négligeable de la topographie de surface à l'échelle du nanomètre sur la mouillabilité.

Les substrats ayant subi un préchauffage (échantillons 3 et 4) ont des paramètres S_k positifs (0,3 et 0,9 respectivement) et permettent un meilleur mouillage de la goutte de cuivre.

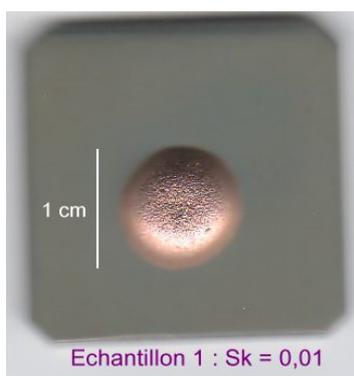




Figure 4-39 : Photographies des gouttes de cuivre après refroidissement

Les substrats ayant subi un préchauffage (échantillons 3 et 4) ont des paramètres S_k positifs (0,3 et 0,9 respectivement) et permettent un meilleur mouillage de la goutte de cuivre.

4.5.3 Cas réel : cas dynamique

Même si ces résultats ne nous permettent de révéler une tendance de comportement qu'en "statique", il est légitime d'imaginer un comportement similaire de la goutte en dynamique. En effet, si une goutte à l'impact mouille mieux sur le substrat disposant de pics nanométriques, ceci peut expliquer pourquoi on obtient des vitesses d'étalement et des vitesses de refroidissement plus rapides sur des substrats aux paramètres S_k positifs.

Les observations AFM du dessous de gouttes millimétriques (Ni et Cu), après impact et une fois refroidies, tendent à confirmer les hypothèses d'un meilleur mouillage pour des substrats préchauffés (présentant un S_k positif). La figure 3-40 présente l'étude AFM du dessous de deux lamelles de nickel obtenues dans des conditions expérimentales différentes. Les images en 3D correspondent à une retranscription de la topographie de surface au centre de chaque lamelle (figure 3-40). La figure 3-41 présente les topographies de surfaces des substrats utilisés au cours de ces expériences.

Pour le cas de la lamelle déchetée obtenue sur substrat non préchauffé ($S_k \sim 0$), on observe une morphologie de surface au centre de la lamelle assez homogène correspondant à l'image inverse de celle du substrat (sur lequel la goutte est venue s'étaler). Les ordres de grandeurs des paramètres S_k sont très proches pour le dessous de la lamelle et le substrat utilisé (voir tableau 15).

Pour le cas de la lamelle circulaire obtenue sur substrat en acier inoxydable 304 L, poli miroir, préchauffé à 673 K, on peut observer le même cas de figure. Le dessous de la lamelle de nickel présente des irrégularités en surface qui correspondent à l'image inverse des pics d'oxyde présents en surface du substrat (figure 3-41). Là encore, les mesures montrent des similitudes concernant les mesures des paramètres S_k (voir tableau 16).

Ces résultats confirment l'hypothèse d'une amélioration de mouillabilité de la goutte liquide sur des substrats ayant subi une modification de profil de surface par préchauffage.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré la complexité de l'étude de la formation d'une lamelle en projection plasma et l'utilité de travailler en parallèle à une échelle millimétrique grâce au phénomène de chute libre. La comparaison des résultats expérimentaux montrent qu'il existe des tendances de comportement similaires quelque soit l'ordre de grandeur (micromètre ou millimètre) ou les matériaux utilisés pour la formation des gouttes.

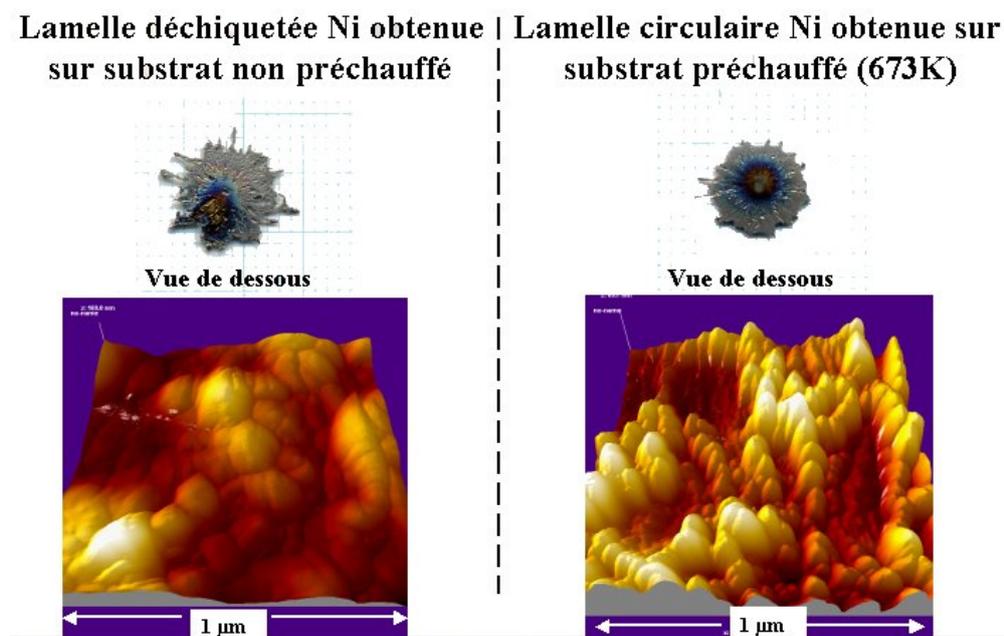


Figure 4-40 : Etude AFM des dessous des lamelles de nickel pour deux types de substrat

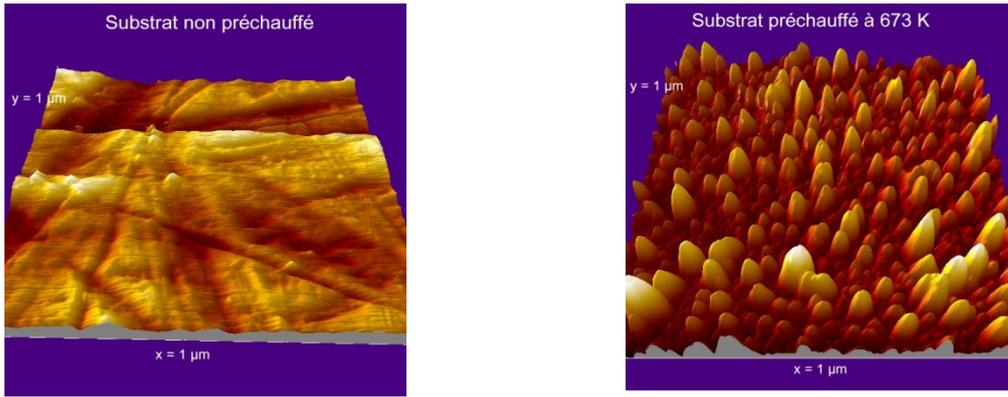


Figure 4-41 : Topographies de surfaces des substrats en acier inoxydable 304 L poli miroir utilisés

	<i>Lamelle de nickel déchiquetée</i>	<i>Substrat non préchauffé</i>	<i>Lamelle de nickel circulaire</i>	<i>Substrat préchauffé 673 K</i>
$S_k (-)$	0,15	0,08	0,81	0,64

Tableau 15 : Paramètre S_k des surfaces étudiées pour les couples lamelle/substrat.

Les études réalisées ont montré :

- Une modification physique de l'état de surface ($S_k > 0$) du substrat en acier inoxydable due à un préchauffage à 673 K (croissance de pics d'oxyde nanométriques)
- Un temps d'étalement et des vitesses de refroidissement plus rapides sur des substrats de paramètre $S_k > 0$
- Une mouillabilité du liquide favorisée sur des substrats présentant une topographie de nano-pics en surface (étude statique)
- Une meilleure mouillabilité de la goutte sur substrat pour des $S_k > 0$ après son impact

L'ensemble de ces résultats permet de formuler des hypothèses concernant le mécanisme de formation d'une lamelle. L'interprétation de ces résultats nous amène à considérer la notion d'interface liquide-substrat et plus précisément celle de résistance thermique de contact R_{th} . L'étude des vitesses de refroidissement nous laisse à penser que le préchauffage du substrat et sa modification de surface permettraient de diminuer la résistance

thermique de contact entre la lamelle et le substrat. L'étude menée en parallèle sur l'influence du S_k d'une surface sur la mouillabilité montre que la présence des pics (pour un S_k positif ou négatif) semble accroître le contact liquide-solide, ce qui permettrait de mieux évacuer le flux de chaleur provenant de la goutte vers le substrat.

Le chapitre suivant propose des résultats expérimentaux et une discussion sur l'influence de la topographie de surface sur la résistance thermique de contact et par conséquent sur la morphologie finale de la lamelle.

4.6 Réflexion sur la notion de résistance thermique de contact

4.6.1 Résistance thermique de contact :

Définition

Lorsqu'une goutte liquide métallique ou céramique impacte sur un substrat solide présentant une rugosité de surface non nulle, celle-ci s'étale sur le substrat et se refroidit par conduction de la chaleur vers le substrat à travers l'interface lamelle-substrat. Lorsque la goutte vient s'étaler, différents phénomènes peuvent favoriser ou non le contact liquide-solide à l'interface et jouer ainsi sur une plus ou moins bonne évacuation de la chaleur. Les résultats du chapitre précédent (paragraphe 3-5) ont montré qu'un substrat préchauffé favorise la mouillabilité et permet donc d'augmenter la surface de contact lamelle-substrat. Ce bon contact va agir directement sur la valeur de la résistance thermique de contact R_{th} à l'interface définie comme la différence de température entre la goutte (T_g) et le substrat (T_s) divisé par le flux de chaleur ϕ entre les deux :

$$R_{th} = \frac{T_g - T_s}{\phi} \quad . 4-1$$

Deux approches ont été utilisées pour notre étude : la première consiste à évaluer par un calcul simplifié l'influence de la mouillabilité du liquide sur la résistance thermique de contact, la seconde utilise des modèles numériques conjugués aux résultats expérimentaux

permettant d'estimer les ordres de grandeurs de résistances thermiques pour différents matériaux et à différentes échelles (micrométriques et millimétriques).

4.6.2 Influence de la modification de mouillabilité de la lamelle liquide sur la résistance thermique de contact : calculs simples pour une lamelle étalée

Au début de l'étalement, des calculs simples à une dimension permettent d'estimer l'ordre de grandeur de la résistance thermique de contact entre la goutte liquide et le substrat. Nous allons ici estimer ces valeurs pour une lamelle liquide sur un substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir préchauffé et pour deux comportements en mouillabilité différents : bonne mouillabilité sur substrat maintenu à 673 K et moins bonne mouillabilité sur substrat à température ambiante mais ayant subi un préchauffage à 673 K. L'origine d'une moins bonne mouillabilité dans le deuxième cas pouvant être due à l'adsorption de contaminants de surface (par exemple des molécules d'eau) lors de son refroidissement à l'ambiante.

Dans les deux cas, on considère : une lamelle liquide de nickel étalée sur le substrat et la conservation du flux de chaleur par conduction dirigée de la lamelle vers le substrat.

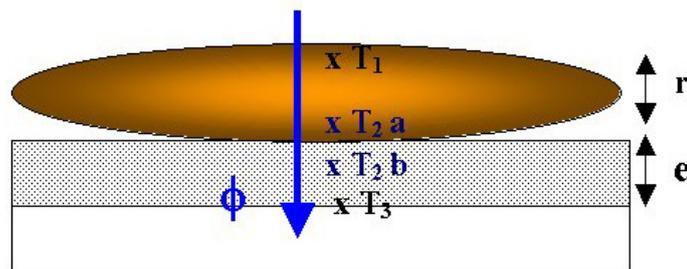


Figure 4-42 : lamelle étalée sur le substrat

Flux de chaleur dans la goutte :

$$\phi_g = K_g \cdot A \cdot \left(\frac{T_1 - T_{2a}}{r} \right) \quad . 4-2$$

Avec K_g conductivité thermique de la goutte (W/mK), A surface de contact (m^2) lamelle-substrat, T_1 température de surface de la lamelle (K), T_{2a} température du liquide à l'interface liquide solide (K), r épaisseur de la lamelle (m).

Flux de chaleur dans le substrat :

$$\phi_s = K_s . A . \left(\frac{T_{2b} - T_3}{e} \right) \quad . 4-3$$

Avec K_s conductivité thermique du substrat (W/mK), T_{2b} température du solide à l'interface liquide solide (K), T_3 température du substrat (K), e épaisseur du substrat (m).

Conservation du flux :

$$\phi = K_g . A . \left(\frac{T_1 - T_{2a}}{r} \right) = K_s . A . \left(\frac{T_{2b} - T_3}{e} \right) = A \left(\frac{T_{2a} - T_{2b}}{\frac{1}{h_c}} \right) \quad . 4-4$$

Avec $\frac{1}{h} = R_{th}$: résistance thermique de contact à l'interface (m^2K/W).

4.6.2.1 Cas d'une faible mouillabilité

Nous avons vu dans le paragraphe 3-3-3 que le refroidissement d'une lamelle liquide sur un substrat en acier inoxydable poli miroir à température ambiante mais ayant subi un préchauffage à 673 K était moins bon que sur substrat maintenu à 673 K. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la présence d'adsorbats en surface qui peuvent empêcher le liquide de remplir la totalité des cavités offertes par les irrégularités de surface et qui piège ainsi des poches d'air dans les crevasses.

Pour ce calcul, nous estimons dans le cas d'une faible mouillabilité que le contact liquide-solide correspond à une hauteur correspondant à 1/8 de la hauteur des bosses présentes en surface du substrat voir figure (3 -41). Pour simplifier les calculs, nous supposons que les bosses ont une forme conique.

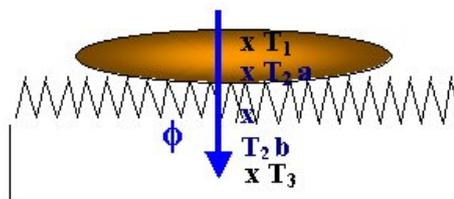
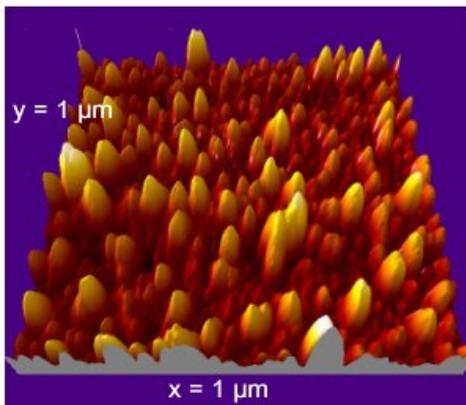


Figure 4-43: Topographie de surface du substrat en acier inoxydable 304 L poli miroir préchauffé à 673 K

Les détails du calcul sont présentés en annexe B-1.

On obtient dans le cas d'une lamelle de nickel sur substrat non préchauffé :

$$R_{th}=10^{-6}m^2K/W$$

4.6.2.2 Cas d'une bonne mouillabilité

Les mesures de refroidissement de lamelle réalisées sur un substrat maintenu à 673 K témoignent d'une plus grande vitesse de refroidissement de la lamelle qui peut résulter d'une bonne mouillabilité du liquide sur une surface "propre". On peut imaginer que le liquide pénètre plus facilement dans les crevasses pour les remplir. La présence de poches d'air serait alors plus rare que dans le cas précédent et la surface de contact liquide-solide serait alors augmentée.

Pour ce calcul, nous estimons là encore que les pics d'oxyde ont une forme conique et que le contact liquide-solide correspond à une hauteur correspondant à 1/2 de la hauteur des bosses présentes en surface du substrat (forte mouillabilité). Les détails du calcul sont présentés en annexe B-2.

On obtient alors, dans le cas d'une lamelle de nickel sur substrat préchauffé à 673 K :

$$R_{th}=2.10^{-7}m^2K/W$$

En modifiant la température du substrat tout en conservant la topographie de surface, il est raisonnable de penser qu'on modifie l'état de contamination de surface et par conséquent la mouillabilité du liquide sur le substrat. Le maintien en température du substrat aurait alors tendance à diminuer la résistance thermique de contact. Cette diminution peut être d'un facteur 10 comme le montre les calculs simplifiés présentés ci dessus. Ces estimations vont dans le sens des résultats expérimentaux concernant les vitesses de refroidissement obtenues (paragraphe 3-3-3).

Le calcul de la résistance thermique de contact à l'interface goutte/substrat est le plus souvent réalisé en 1D ou 2D à la fin de l'étalement et avant solidification, c'est à dire pour le cas d'une lamelle liquide sur substrat solide.

Comme les résultats expérimentaux l'ont montré dans les paragraphes 3-3-3 et 3-3-4, la topographie de surface tient un rôle important en ce qui concerne la mouillabilité du liquide et le transfert de chaleur dès le début de la phase d'étalement de la goutte, c'est à dire

immédiatement après l'impact (une à deux millisecondes pour des gouttes millimétriques et une à deux microsecondes pour les gouttes micrométriques) (paragraphe 3-2-4). Pour comprendre l'influence du préchauffage sur la morphologie de la lamelle finale, il apparaît nécessaire d'étudier le comportement de la résistance thermique de contact juste après l'impact, et son évolution pendant les phases d'étalement et de refroidissement.

4.6.3 Evolution de la résistance thermique de contact au cours du temps

Le dispositif expérimental de chute libre développé à Limoges (paragraphe 2-4) a permis une estimation de la résistance thermique de contact goutte-substrat dès les premiers instants après l'impact d'une goutte millimétrique de cuivre (pendant les 2ms suivant l'impact).

Le système permet une mesure synchronisée de la surface de la lamelle et de la température du substrat grâce à un pyromètre bichromatique (temps de réponse 50 ns) et une technique d'acquisition rapide de température par thermocouple (Heichal Y., 2005).

Après acquisition et traitement des données, nous obtenons dans le cas de l'impact d'une goutte de cuivre ($d = 2,6\text{mm}$, $v = 3,5\text{ m/s}$) sur un substrat non préchauffé. La variation de la température de surface du substrat (acier inoxydable 304 L) lors de l'impact de la goutte de cuivre de température initiale proche de 1450K (point de fusion du cuivre : 1356 K) apparaît sur la figure 3-45. La température de surface à l'endroit où a lieu l'impact est donnée par le thermocouple.

Si on suppose :

- que le transfert de chaleur pendant l'impact initial et lors de l'étalement est un problème à une dimension
- que la goutte garde une température constante durant les 2 ms après son impact (étalement)
 - que le substrat est un corps semi infini
 - que la résistance thermique de contact à l'interface liquide-solide est constante

on peut alors utiliser une équation analytique pour le transfert de chaleur par conduction à une dimension ((Carslaw H.S, 1959; Heichal Y., 2005).

La variation de température de surface du substrat $T_s(t)$ est alors donnée par l'équation 3-5 :

$$T_s(t) = T_{s,0} + (T_{g,0} - T_{s,0}) \left[1 - \exp\left(-\frac{R_{th} K_s}{\alpha_s t}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{R_{th} K_s}{\alpha_s} \sqrt{\alpha_s t}\right) \right] \quad . 4-5$$

Avec $T_{s,0}$ et $T_{g,0}$ températures initiales du substrat et de la goutte, K_s et α_s conductivité thermique et diffusivité thermique du substrat, t est le temps et R_{th} résistance thermique de contact.

La résistance thermique de contact peut être estimée en comparant les courbes d'évolution en température théoriques pour différentes valeurs de R_{th} avec la courbe obtenue expérimentalement. La figure 3-45 montre que la résistance thermique de contact peut être estimée proche de $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ pour le cas d'une goutte de cuivre ($d = 2,6 \text{ mm}$) impactant sur un substrat en acier avec une vitesse de $3,5 \text{ m/s}$.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Heichal et al. pour l'impact de gouttes millimétriques d'aluminium sur acier inoxydable ($R_{th} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ pour un substrat à l'ambiante avec un R_a de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$).

Cette méthode permet une approche quantitative de la résistance thermique de contact mais montre rapidement ces limites. Nos travaux ont montré l'importance du contact liquide solide sur le transfert de chaleur par conduction (topographie de surface, mouillabilité favorisée par un $S_k > 0$, pénétration du liquide dans les crevasses de la surface...) et ceci dès les tous premiers instants après l'impact. Il est clair qu'une compréhension totale des phénomènes passe par une étude précise de la résistance thermique de contact pendant le début de l'étalement de la goutte.

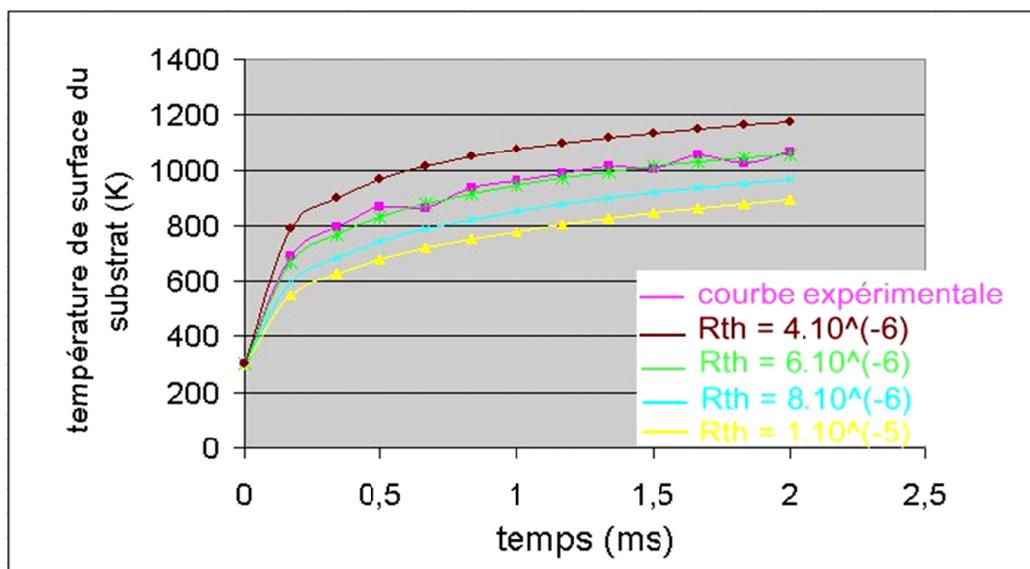


Figure 4-44 : Evolution de la température de la température du substrat durant les 2 ms après l'impact d'une goutte millimétrique de cuivre

Le dispositif expérimental (paragraphe 2-2-2) permet de mesurer de façon synchronisée, les variations de température de surface de la goutte et de température de surface du substrat au cours du temps. Il permet donc de calculer et d'étudier la variation de la résistance thermique de contact à l'interface liquide solide au cours du temps. Les mesures ont été réalisées lors de l'impact de goutte millimétrique de cuivre sur acier inoxydable poli non préchauffé.

Le calcul simplifié de la résistance thermique, ne prenant pas en compte les phénomènes de diffusion thermique et de changement de phase liquide-solide, est réalisé à partir de l'équation 3-7 suivante :

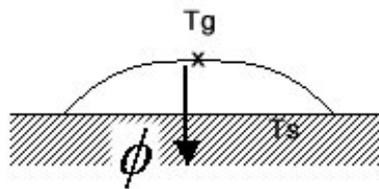


Figure 4-45 : lamelle étalée sur le substrat

On peut exprimer le flux ϕ tel que :

$$\phi = \frac{T_g - T_s}{R_{th}} = \frac{mc_p dT_g}{dt} \times \frac{1}{A} \quad . 4-6$$

D'où :

$$R_{th} = \frac{A(T_g - T_s)}{mc_p \left(\frac{dT_g}{dt} \right)} \quad 4-7$$

Avec ϕ densité de flux de chaleur par conduction (W/m^2), T_g température de la goutte (K), T_s température de surface du substrat (K), R_{th} résistance thermique de contact (m^2K/W), A aire de contact (m^2), m masse de la goutte et c_p chaleur spécifique ($J/kg.K$).

L'évolution de l'aire de contact $A(t)$ est calculée à partir du front montant du signal pyrométrique (phase d'étalement), l'amplitude minimum ($t=0s$) du signal pyrométrique correspondant à la section d'un disque de 3 mm diamètre (diamètre de la goutte en vol) et l'amplitude maximum correspondant à la section d'un disque de diamètre 12 mm (diamètre final de la lamelle).

Les résultats expérimentaux de mesures de températures (T_g et T_s) et le signal pyrométrique sont présentés sur la figure 3-46. La courbe d'évolution de la résistance thermique de contact

(figure 3-46) calculée à partir de l'équation montre une augmentation de celle-ci au cours de l'étalement de la goutte de cuivre sur le substrat.

Aux tous premiers instants suivant le premier contact de la goutte avec le substrat (de 0 à 0,1 ms), la température du substrat au point d'impact augmente rapidement et la R_{th} diminue passant de $5,2 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ alors que la surface de contact n'a atteint qu'un tiers de la surface maximale et que la température de la goutte reste quasi-constante (1470 K). Pendant la phase d'étalement de la goutte de cuivre, de 0,1 ms à 2 ms, la température du substrat augmente beaucoup plus lentement alors que la température de surface de la goutte évolue peu mais que l'aire de contact augmente fortement (jusqu'à son maximum). La résistance de contact correspondante augmente jusqu'à atteindre $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$ en fin d'étalement.

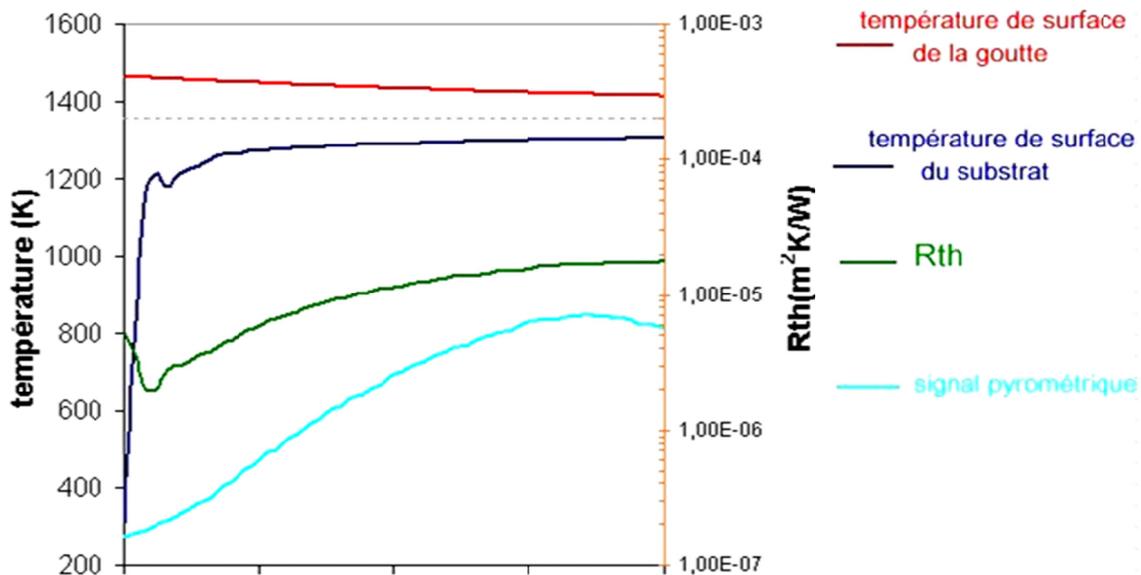


Figure 4-46 : Evolution de la résistance thermique de contact en fonction du temps après l'impact pour une goutte de cuivre impactant sur un substrat en acier inoxydable non préchauffé

Les ordres de grandeurs obtenus au cours de cette étude sont en accord avec celui obtenu précédemment pour la résistance thermique de contact calculée à partir de l'expression théorique (voir figure 3-44).

La première phase après l'impact correspondant à une diminution de la résistance thermique de contact peut correspondre au moment où une forte pression est générée à l'impact de la

goutte impactant à la vitesse de 3,5 m/s. Le liquide, en très bon contact avec le substrat peut venir remplir toutes les cavités en surface du substrat jusqu'à ce que la pression retombe (après 0,1 ms). Le contact liquide-solide dépend alors de la mouillabilité du liquide sur le substrat. Ceci expliquerait alors l'allure de la courbe de R_{th} en fonction du temps au cours de l'étalement.

Comme nous l'avons vu précédemment dans les paragraphes 3-2, 3-4 et 3-5, la mouillabilité du liquide, le refroidissement du liquide et ainsi que la morphologie finale de la lamelle dépendent fortement de la topographie de surface du substrat ainsi que de sa température.

Il convient par conséquent de penser que la résistance thermique de contact pendant la phase d'étalement est elle aussi très reliée à ces deux paramètres. Ainsi l'évolution de la R_{th} doit certainement être différente sur substrat préchauffé à 673 K, sur substrat à température ambiante ayant subi un préchauffage, et sur un substrat non préchauffé.

L'étude de la variation de R_{th} en fonction du temps est actuellement en cours d'étude, mais on peut déjà supposer, en fonction des résultats obtenus au préalable, que la résistance thermique obtenue en fin d'étalement pour le substrat préchauffé sera plus faible que celle obtenue sur substrat à température ambiante ayant subi un préchauffage, elle-même plus faible que celle obtenue sur substrat non préchauffé.

Cette étude, permettant les mesures simultanées des températures de la goutte et de la surface du substrat n'est actuellement pas réalisable en projection plasma avec des gouttes micrométriques. La taille de la particule de zircone étant très petite (40-60 μm), il est difficile de réaliser un capteur micrométrique pour la mesure de la température de surface du substrat sous la lamelle.

La méthode qui reste la plus cohérente pour estimer la résistance thermique de contact entre une lamelle et son substrat lors de la construction d'un dépôt en projection plasma repose encore aujourd'hui sur la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par des modèles analytiques et numériques. Le paragraphe suivant expose les résultats obtenus au cours d'une étude de formation de lamelle de zircone sur un substrat de zircone.

4.7 Formation d'une lamelle de zirconium pour la réalisation d'un dépôt en projection plasma

Lors de la réalisation d'un dépôt de zirconium par projection plasma, les premières lamelles viennent impacter sur le substrat et les lamelles suivantes viennent recouvrir les lamelles déjà solidifiées. L'impact d'une lamelle de zirconium sur acier inoxydable a déjà fait l'objet d'études ((Leger A.C., 1996; Bianchi L., 1997) dans le passé et particulièrement en ce qui concerne l'estimation de la résistance thermique de contact à l'interface lamelle de zirconium étalée/substrat acier ($R_{th} = 3 \text{ à } 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$ sur acier à 350 K et $R_{th} = 10^{-7}-10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$ sur acier à 473 K)

Lors de nos travaux, notre attention s'est portée sur l'impact d'une lamelle de zirconium (diamètre de la particule en vol : 40-50 μm) sur un substrat de zirconium poli, qui permet de simuler la réalité de l'impact d'une lamelle sur couche de lamelles déjà solidifiées.

4.7.1 Résultats expérimentaux :

Les mesures pyrométriques ont permis d'obtenir les courbes de refroidissement de lamelles étalées pour deux conditions expérimentales différentes : substrat de zirconium non préchauffé et préchauffé à 520 K. Les courbes expérimentales d'évolution de température en fonction du temps pour une lamelle étalée sont présentées sur les figures 3-47 et 3-48 (cas de deux lamelles sur chaque courbe). La température mesurée est la température de surface de la lamelle. Le temps $t=0$ correspond à la fin de l'étalement (maximum du signal pyrométrique).

On peut remarquer sur la figure 3-47 la présence du palier de solidification sur la courbe de refroidissement de la lamelle de zirconium sur substrat de zirconium à température ambiante. Ce palier, d'une durée d'environ 2 μs permet de repérer l'étape de refroidissement du liquide ($\sim 3,5 \mu\text{s}$) avant son changement de phase et celle de refroidissement du solide.

Les mêmes mesures réalisées sur substrat préchauffé ne nous permettent pas de mettre en évidence ce palier de solidification.

Le temps de solidification d'une lamelle de zircone peut être estimé à partir de calculs simplifiés.

Le calcul suivant utilise la formule proposée par Poulidakos (Poulidakos D.):

Les conditions sont les suivantes :

- Contact parfait entre la lamelle et le substrat : $R_{th} = 0$
- Les propriétés thermiques du liquide, du solide ainsi que celles du substrat sont identiques.

Schiaffino and Shonin (Schiaffino S., 1997) estiment que le temps de solidification t_s est équivalent au temps nécessaire pour évacuer la chaleur latente pendant la solidification, en négligeant le temps pour évacuer la chaleur de surfusion. Deux autres effets sont négligés dans la formulation théorique de ce temps de solidification : les effets de convection dans la goutte et la résistance thermique de contact à l'interface.

$$t_s = \frac{d_0^2}{\alpha} \frac{L}{c(T_m - T_s)} \quad . 4-8$$

avec t_s temps de solidification (s), d_0 épaisseur de la lamelle (m), α diffusivité thermique (m^2/s), L chaleur latente de fusion (J/Kg), T_m température de fusion (K) et T_s température du substrat (K).

Si on applique cette formule au cas d'une lamelle de zircone de $1\mu m$ d'épaisseur sur un substrat de zircone non préchauffé, on obtient :

$$t_s = 0,64 \cdot 10^{-6} s$$

Ce temps calculé est du même ordre de grandeur que celui obtenu de façon expérimentale grâce aux signaux pyrométriques (figure 3-47) mais présente cependant une valeur plus faible qui peut s'expliquer par l'hypothèse d'une résistance thermique nulle dans le calcul.

**Température de la lamelle = f(t)
après étalement
ZrO₂ / substrat ZrO₂ non préchauffé**

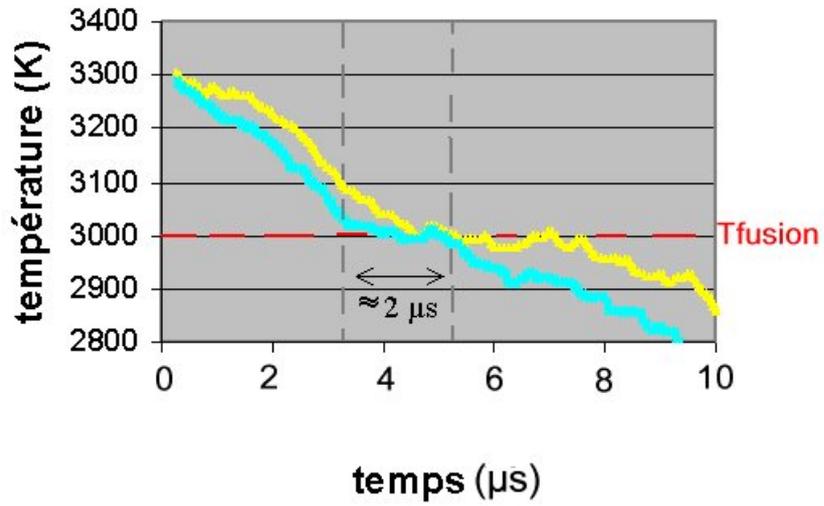


Figure 4-47 : Courbe expérimentale de refroidissement d'une lamelle de zircone sur un substrat de zircone non préchauffé

**Température de la lamelle = f(t)
après étalement
ZrO₂/substrat ZrO₂ à 520 K**

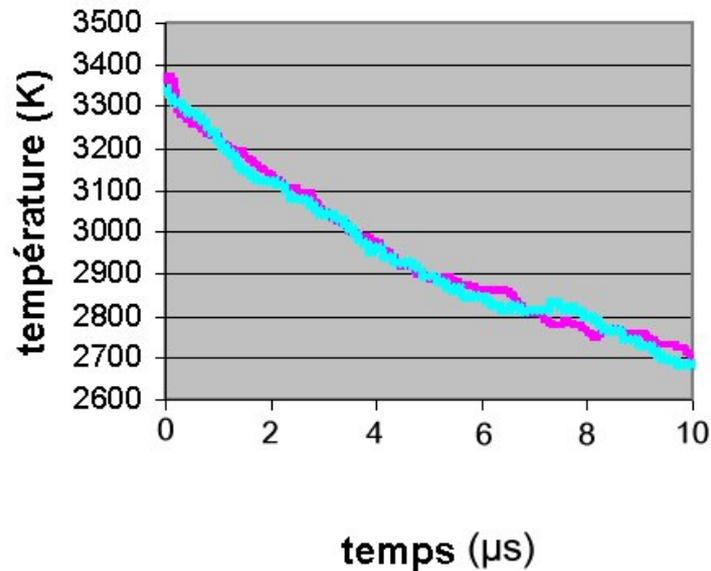


Figure 4-48 : Courbe expérimentale de refroidissement d'une lamelle de zircone sur un substrat de zircone préchauffé à 520 K

L'étude AFM des substrats de zircone montre que la topographie de surface, la rugosité de surface ($S_a = 200$ nm) ainsi que les valeurs du paramètre S_k ($S_k = -0,5$) ne sont pas modifiées par le préchauffage. La figure 3-49 montre les images AFM obtenues en 3D.

Les différences de comportement ne sont donc pas liées, dans le cas présent, à une modification de topographie de surface avec le préchauffage et demandent une autre explication.

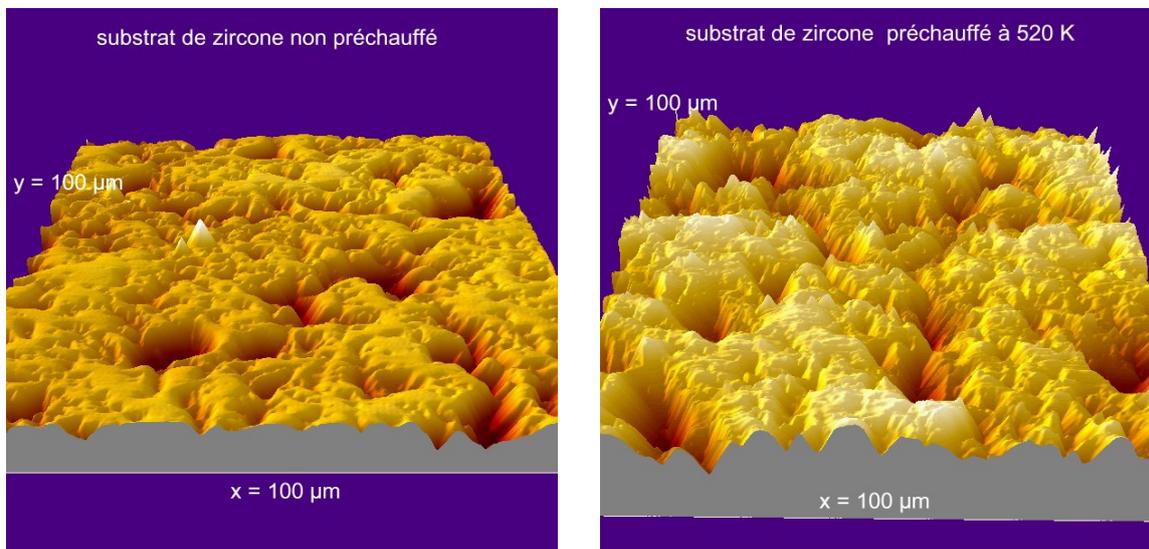


Figure 4-49 : Image 3D AFM des substrats de zirconie avant et après préchauffage

Nous avons cherché à estimer, pour chaque cas, la valeur de la résistance thermique de contact de la lamelle liquide sur le substrat. Cette étude a nécessité une collaboration au sein du laboratoire permettant de rapprocher les résultats expérimentaux avec ceux obtenus grâce aux calculs numériques.

4.7.2 Estimation de la résistance thermique de contact lamelle liquide/substrat solide

L'utilisation d'un code numérique nous a permis d'estimer la résistance thermique de contact de la lamelle liquide étalée sur le substrat de zirconie préchauffé et non préchauffé.

Le but est d'ajuster la valeur de la résistance thermique dans le code pour se rapprocher au maximum de la courbe expérimentale. Cette étude est réalisée sur les deux premières microsecondes après l'étalement c'est à dire avant le palier de solidification.

Les détails du code numérique sont donnés en annexe C.

La figure 3-50 montre la comparaison de la courbe expérimentale obtenue sur substrat de zirconie non préchauffé avec les courbes obtenues avec le code numérique pour différentes

valeurs de résistance thermique de contact. On peut estimer ainsi une résistance thermique comprise entre $5,5 \cdot 10^{-5}$ et $10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$ entre la lamelle liquide étalée et le substrat.

Le cas d'un substrat de zircon préchauffé à 520 K est illustré sur la figure 3-51 : on estime ici une résistance thermique comprise plus faible que dans le cas précédent comprise entre $4,5 \cdot 10^{-6}$ et $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ entre la lamelle liquide étalée et le substrat.

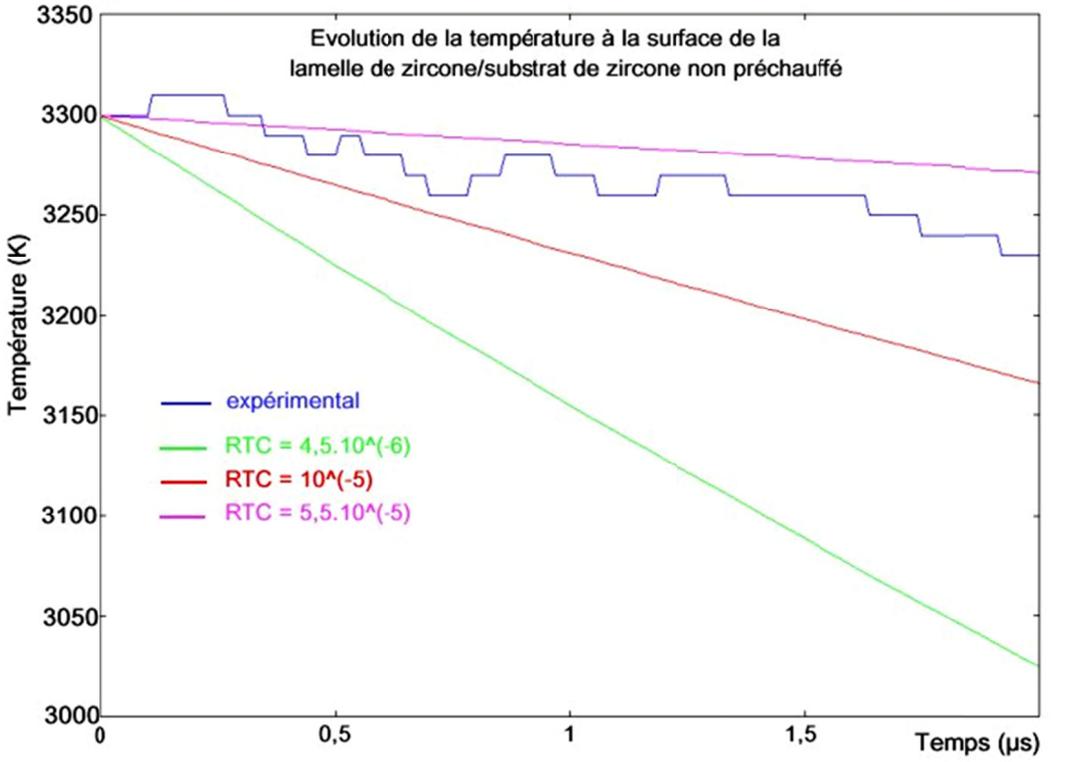


Figure 4-50 : Estimation de la résistance thermique de contact pour une lamelle étalée de zircon liquide sur substrat de zircon non préchauffé

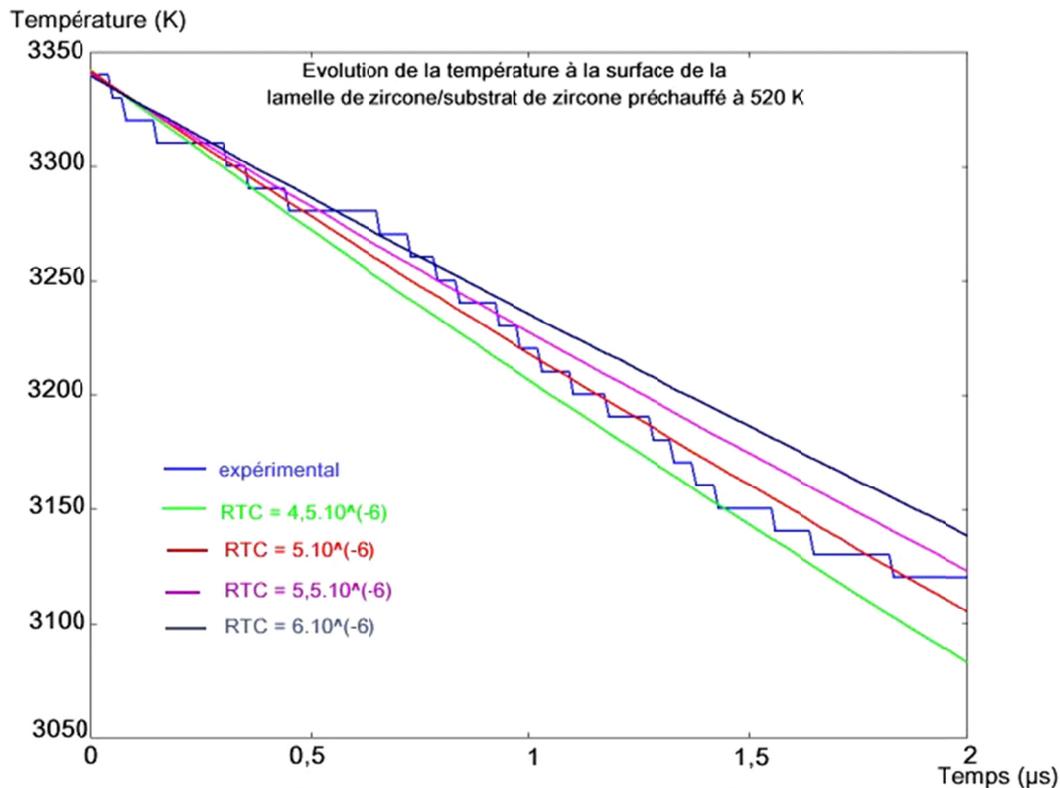


Figure 4-51 : Estimation de la résistance thermique de contact pour une lamelle étalée de zirconium liquide sur substrat de zirconium préchauffé à 520 K

Ces résultats montrent que le comportement de la lamelle ne dépend pas uniquement d'une topographie de surface (comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 3) mais aussi de la température du substrat. Le maintien en température du substrat peut en effet permettre un nettoyage des contaminants présents en surface (molécules d'eau, graisse, poussières...) et améliorer ainsi le contact liquide solide.

Le substrat de zirconium non préchauffé contient probablement une couche d'adsorbats en surface, nuisible à une bonne mouillabilité et par conséquent à un bon contact de la lamelle liquide de zirconium.

4.8 Conclusion du chapitre

L'ensemble des résultats obtenus dans les chapitres 4 et 5 permet de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu lors de l'impact d'une goutte, de son étalement et de son refroidissement et ceci à deux ordres de grandeurs de taille de particule (échelles millimétriques et micrométriques).

Le phénomène de transition lié au préchauffage du substrat qui gouverne la morphologie finale de la lamelle et son adhésion sur le substrat se révèle complexe et ne s'explique pas au travers d'un seul phénomène.

Le chapitre 3 nous a permis d'étudier en détails le comportement de gouttes (millimétriques et micrométriques) sur des substrats en acier inoxydable 304 L. Les résultats montrent que le comportement de la goutte était intimement lié à la topographie de surface. En effet, les études AFM révèlent que le préchauffage du substrat génère une croissance de nombreux pics d'oxyde à l'échelle du nanomètre. Ce profil défini par un paramètre S_k positif, favorise le mouillage d'une goutte de cuivre et de nickel et améliore ainsi la quantité de points de contact liquide-solide à l'interface.

Les études de refroidissement de lamelles (paragraphe 3-4-3) ont en effet montré qu'une surface présentant des pics d'oxyde favorisait l'étalement et le refroidissement de la lamelle. Il est donc raisonnable de penser, que le préchauffage du substrat permet de diminuer la résistance thermique de contact à l'interface liquide-solide.

La comparaison des comportements de lamelles sur deux types de substrats, l'un à température ambiante mais ayant subi un préchauffage à 673 K et l'autre maintenu à 673 K, montre que la topographie de surface n'est pas le seul facteur intervenant sur le phénomène de transition. Le deuxième facteur important intervenant directement sur la résistance thermique de contact est le phénomène d'adsorption de molécules d'eau, de graisse ou de poussière... sur un substrat à température ambiante. Le préchauffage du substrat permet de "nettoyer" la surface, favorisant ainsi le mouillage du liquide dans les trous présents en surface et limitant la quantité de poches d'air prises au piège pendant l'étalement.

Le paragraphe 3-7 regroupe les résultats obtenus sur l'impact d'une particule de zircone sur un substrat de zircone. L'étude de ce type d'impact est particulièrement intéressant car il reflète le cas réel lors de la formation d'un dépôt en projection plasma.

Le préchauffage du substrat de zircone affecte là encore le comportement thermique de la lamelle. Les différences observées ne peuvent pas dans ce cas précis trouver d'explications ayant un lien avec une modification de topographie de surface du substrat. Les études AFM montrent en effet que le préchauffage du substrat ne modifie ni la rugosité ni la valeur du paramètre S_k . L'explication d'un refroidissement plus rapide sur substrat préchauffé repose la encore sur l'hypothèse d'un "nettoyage de surface".

Ainsi, nous pouvons penser que la topographie de surface ou plutôt ses conséquences sur le comportement de la lamelle et le phénomène d'adsorption régissent de façon couplée ou séparée le phénomène de transition et par conséquent la morphologie et l'adhésion d'une lamelle (métallique ou céramique) sur un substrat.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les travaux présentés dans ce manuscrit montrent qu'il est difficile, d'un point de vue technique, de travailler directement sur des particules micrométriques pour comprendre les différentes étapes intervenant sur la formation d'une lamelle lors de la réalisation d'un dépôt par projection plasma. Les phénomènes tels que l'interaction goutte-substrat et la solidification de la lamelle sont difficiles à analyser expérimentalement à cause des échelles de temps et d'espace de l'ordre respectivement de la microseconde et du micromètre.

Pour approfondir les connaissances sur la formation d'une lamelle, notre stratégie expérimentale s'est orientée sur une étude à deux ordres de grandeurs utilisant des gouttes micrométriques et millimétriques. Les échelles de temps étant respectivement la microseconde et la milliseconde, les techniques expérimentales ont dû être adaptées pour permettre une visualisation des phénomènes et leur interprétation dans chacun des cas.

Le chapitre 1 a permis de faire un rappel des techniques expérimentales et des connaissances sur le sujet de l'impact de goutte. Les études menées dans le passé portent essentiellement sur la physique associée à ce processus et montrent que les phénomènes hydrodynamiques et thermiques intervenant dans le comportement d'une particule fluide isolée sont nombreux et ne suffisent pas à expliquer tous les phénomènes observés. De récentes études ont montré l'importance des paramètres du substrat (topographie, température) sur la formation de la lamelle pour le cas d'une goutte soumise à la solidification.

Le chapitre 2 a été consacré à la description des méthodes expérimentales employées pour l'étude d'impact de goutte aux deux échelles de temps et d'espace. Chaque dispositif a permis de faire une analogie entre les mesures effectuées (vitesse de la goutte, évolution de la température de la lamelle) et les images obtenues. Des mesures de résistance thermique de contact à l'interface lamelle-substrat ont également été réalisées grâce à un dispositif mesurant simultanément la température de la goutte et celle de la surface du substrat sous la goutte.

Au cours du chapitre 3, les expériences réalisées aux deux ordres de grandeur ont été présentées. La visualisation des phénomènes intervenant lors de l'impact d'une particule de

zircon en projection plasma montre que les éjections de matière provoquées sont de deux types, caractérisant ainsi deux types de "splashing". Les premières éjections correspondant à l'"Impact splashing" ont lieu dès les premiers instants après l'impact (100 ns - 1 μ s) et semblent être produites par les fortes pressions générées dans la goutte lors de son contact avec le substrat : une fraction de matière est alors éjectée sous forme de gouttelettes (~ 10 μ m de diamètre) avec une direction présentant un angle préférentiel de 45° avec la surface du substrat. L'apparition du deuxième type d'éjections de matière, qualifié de "Flattening splashing" se fait dans un second temps, au cours de l'étalement sur le substrat. Des gouttelettes secondaires se détachent de la lamelle en expansion à la fin de son étalement avec une direction parallèle au substrat. Seul ce dernier type d'éjections de matière est observé lors de l'impact d'une goutte métallique millimétrique (expérience de chute libre) et semble dépendre des paramètres du substrat (température, topographie). Les expériences ont en effet montré que le préchauffage d'un substrat poli miroir en acier inoxydable (304 L) modifie drastiquement sa topographie (caractérisée par le paramètre S_k), en provoquant la croissance de pics d'oxyde à l'échelle nanométrique en surface du substrat.

Nos travaux ont montré que la morphologie de la lamelle finale est intimement liée à la présence de ces pics en favorisant une forme circulaire présentant un bon contact avec le substrat. Les études réalisées aux deux échelles (projection plasma/chute libre) présentent des similitudes de comportement de la lamelle (temps d'étalement, vitesse de refroidissement) en fonction des paramètres du substrat : la présence des pics d'oxydes (pour des températures de surface de substrat à l'ambiante ou à 673 K) favorisent des temps d'étalement plus courts, des vitesses de refroidissement de lamelle plus rapides et des lamelles circulaires.

L'amélioration des vitesses de refroidissement témoigne d'un meilleur échange thermique lamelle – substrat dès le début de la phase d'étalement. Des études de mouillabilité (étude statique) de goutte de cuivre sur des substrats en acier inoxydable (304 L) pour différentes valeurs de paramètre S_k montre que l'angle de mouillage diminue pour lorsque $|S_k|$ augmente. Ces résultats viennent appuyer l'hypothèse d'une augmentation des points de contact entre la lamelle et le substrat par la présence des pics nanométriques d'oxyde en surface du substrat.

Même si la topographie de surface du substrat joue un rôle certain dans le processus de formation d'une lamelle, elle ne semble pas être le seul élément déterminant pour la morphologie de cette dernière.

Les expériences réalisées sur des gouttes millimétriques (Cu, Ni) et micrométriques (ZrO_2) ont en effet montré que la température du substrat joue un rôle non moins important sur la morphologie de la lamelle finale : pour un même état de surface (paramètre $S_k > 0$ et équivalent) du substrat en acier inoxydable (304 L) la morphologie de lamelle obtenue est plus régulière (forme circulaire) dans le cas d'un substrat préchauffé à 673 K que dans le cas d'un substrat à température ambiante (ayant préalablement subi un préchauffage). Les observations réalisées sur une particule de zircone impactant sur un substrat de zircone poli confirment cette tendance : le préchauffage du substrat (oxyde ZrO_2) ne pouvant pas modifier sa topographie de surface, les différences de formes des lamelles ne peuvent dans ce cas précis s'expliquer que par un effet intrinsèque du préchauffage. L'hypothèse d'un "nettoyage de surface" provoqué par une montée en température du substrat peut alors expliquer les phénomènes observés. L'évaporation des contaminants (graisse, poussière...) permettant d'éliminer la présence de poches de gaz sous lamelles offre une explication correcte aux différents résultats obtenus.

Ainsi, deux phénomènes complémentaires relatifs au substrat semblent régir le comportement de la goutte lors de son étalement et de son refroidissement : la topographie et l'état de contamination en surface du substrat.

L'étude de la résistance thermique de contact à l'interface goutte - substrat sur des gouttes millimétriques montre une forte évolution de celle-ci au cours de la phase d'étalement. Les études montrant l'influence du préchauffage sur les valeurs de résistances sont actuellement en cours et semblent montrer que la présence des pics nanométriques permet de diminuer la résistance thermique de contact à l'interface.

Les perspectives s'ouvrant à la suite de cette étude sont nombreuses :

- Dans un premier temps, il serait nécessaire de continuer les expériences de mesure de résistance thermique de contact pour différents types de substrat (différents matériaux, différentes rugosités de surface) et différents types de gouttes (différents matériaux) en vue de valider l'influence de la température et de la topographie du substrat sur la formation de lamelles. Une étude de résistance thermique plus précise utilisant plusieurs thermocouples disposés sur le substrat suivant le rayon de la lamelle permettraient une meilleure compréhension des phénomènes de transfert de chaleur lamelle – substrat au cours de son expansion radiale.

- Le développement d'un dispositif de chute libre susceptible de réaliser des gouttes millimétriques de céramique (zircone, alumine) permettrait une approche encore plus réaliste des phénomènes produits en projection plasma (mêmes propriétés physico-chimique telles que la mouillabilité et la viscosité de la goutte). Pour cela, il faudrait élaborer un système possédant une puissance suffisante pour atteindre la température de fusion de baguettes céramiques.
- L'amélioration des procédés de visualisation en utilisant des caméras rapides de fréquence supérieures à 4500 images/s permettant l'acquisition d'images à la microseconde permettrait une étude plus précise des phases d'impact et d'étalement en condition réelles.

ANNEXES

Annexe A – Calculs des nombres adimensionnels

	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>ZrO₂</i>
ρ masse volumique (Kg/m ³)	8000	7900	5900
μ viscosité dynamique au point de fusion (Pa.s)	$4 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	-
c_p chaleur spécifique à 300 K (J/kg.K)	380	440	400-500
K conductivité thermique à 300 K (W/m.K)	401	90,7	2,5
σ tension superficielle (N.m)	1,77	1,28	-
T _f température de fusion (K)	1357	1726	2973
L _f enthalpie de fusion (J/Kg)	$205 \cdot 10^3$	$292 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^5$

Dispositif de chute libre : v vitesse (m/s) : 4 m/s , d diamètre (m) : $2 \cdot 10^{-3}$ m

Dispositif de projection plasma : v vitesse (m/s) : 200 m/s , d diamètre (m) : $40 \cdot 10^{-6}$ m

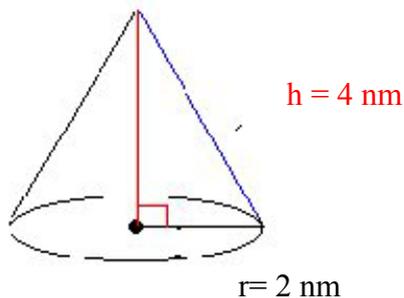
Annexe B - Estimation de la résistance thermique de contacts : calculs simplifiés

1/ Cas d'une faible mouillabilité

Estimation de la surface de contact :

Pics d'oxyde en surface : $R_t \sim 30 \text{ nm}$

Estimation du contact à 1/8 de la hauteur des pics, ce qui correspond pour chaque pic à une surface de contact de forme conique :



Calcul de l'aire de contact latérale /pic:

$$A_c = \pi \cdot R \cdot h = 2.5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$$

Densité de pic : 100 pics/ μm^2

Aire mise en contact / μm^2 : $2.5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$

Aire disponible / μm^2 :

$$\text{Aire c\^one} \cdot 100 : 0.05 \cdot 10^{-6} \cdot 3.5 \cdot 10^{-9} \cdot \pi \cdot 100 = 1 ; 3,5 \cdot 10^{-12}$$

Rapport $A_c/A = 1/1000$

$$\phi = A \left(\frac{T_{2A} - T_{2B}}{\frac{1}{h_c}} \right) = A_c \left(\frac{T_{2A} - T_{2B}}{\frac{e}{8K_g} + \frac{7e}{8K_b}} \right) + A_v \left(\frac{T_{2A} - T_{2B}}{\frac{e}{K_{air}}} \right)$$

$$\phi = A \left(\frac{T_{2A} - T_{2B}}{e} \right) \left\{ \frac{A}{A_c} \left[\frac{8K_g K_s}{7K_g + K_s} \right] + \frac{A_v}{A} K_{air} \right\}$$

$$h_c = \frac{1}{e} \left\{ \frac{A}{Ac} \left[\frac{8K_g K_s}{7K_g + K_s} \right] + \frac{A_v}{A} K_{air} \right\}$$

A.N : e épaisseur de la couche d'oxyde = $30 \cdot 10^{-9}$ m, $K_g = 80$ W/mK (Ni à 1600K), $K_s = 6$ W/mK (oxyde) et K_{air} conductivité thermique de l'air = 0,035 W/mK

$$h_c = \frac{1}{30 \cdot 10^{-9}} \left\{ \frac{1}{1000} \left[\frac{8 \cdot 80 \cdot 6}{7 \cdot 80 + 6} \right] + \frac{999}{1000} \cdot 0.035 \right\} = 1 \cdot 10^6$$

$$R_c = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{KW}$$

2 / Cas d'une bonne mouillabilité

Estimation du contact liquide-solide correspondant à 1/2 de la hauteur des bosses.

pour 1/2 de contact

$$A_c = \pi \cdot R \cdot h = 400 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$$

Densité de pic : 100 pics/ μm^2

Aire mise en contact / μm^2 : $4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$

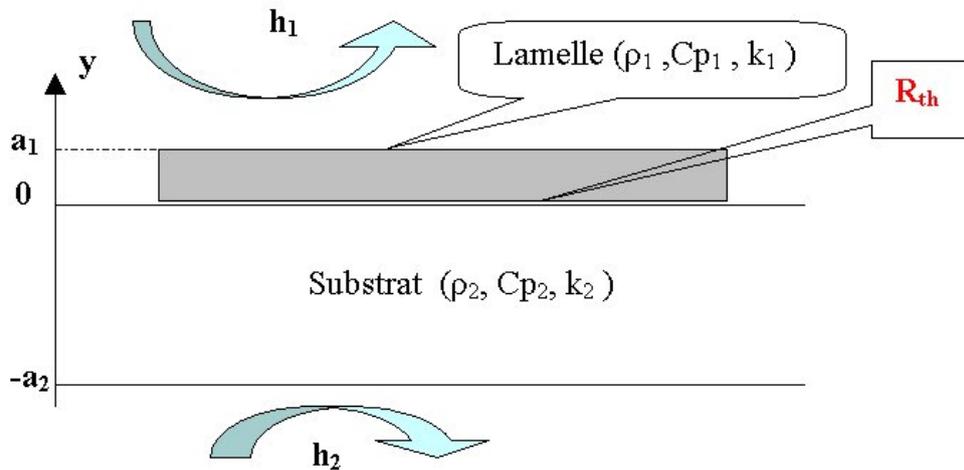
$$A_c/A = 0.01 = 1/100$$

$$A_v/A = 0.99$$

$$h_c = \frac{1}{e} \left\{ \frac{A}{Ac} \left[\frac{2K_g K_s}{K_g + K_s} \right] + \frac{A_v}{A} K_{air} \right\}$$

$$R_c = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{KW}$$

Annexe C – Modèle 1D de transfert de chaleur par conduction pour un système à deux couches : lamelle-substrat



Hypothèses:

les propriétés thermo-physiques sont constantes

Dans cette étude, seul le phénomène de conduction est considéré entre la lamelle liquide et le substrat solide.

Equation de chaleur :

Avec $\theta_i = T_{\text{amb}} - T_i$, $i=1$ pour la lamelle , $i=2$ pour le substrat.

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial y^2} = \frac{1}{\alpha_i} \times \frac{\partial \theta_i}{\partial t} ,$$

Conditions limites extérieures:

$$\pm k_i \left(\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial y^2} \right)_{y=\pm a_i} + h_i \theta_i (y = \pm a_i, t) = 0 ,$$

le signe (+) est valide pour $i=1$, le signe (-) est valide pour $i=2$.

Conditions limites intérieures (interface):

$$k_1 \left(\frac{\partial^2 \theta_1}{\partial y^2} \right)_{y=0} = k_2 \left(\frac{\partial^2 \theta_2}{\partial y^2} \right)_{y=0}$$

$$\theta_1(y=0, t) - \theta_2(y=0, t) = TRC \times k_1 \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial y} \right)_{y=0}$$

Conditions initiales:

$$\theta_1(y, t=0) = f_1(y), \quad \theta_2(y, t=0) = f_2(y)$$

Solution par la méthode de séparation des variables:

$$\theta_i(y, t) = Y_i(y) \times G_i(t)$$

$$\frac{1}{Y_i(y)} \frac{d^2 Y_i(y)}{dy^2} = \frac{1}{\alpha_i G_i(t)} \frac{dG_i(t)}{dt} = -\lambda_i^2$$

$$\frac{d^2 Y_i(y)}{dy^2} + \lambda_i^2 Y_i(y) = 0, \quad \frac{dG_i(t)}{dt} + \lambda_i^2 \alpha_i G_i(t) = 0$$

On obtient alors :

$$Y_i(y) = A_i \cos(\lambda_i y) + B_i \sin(\lambda_i y), \quad G_i(t) = \exp(-\lambda_i^2 \alpha_i t)$$

Par l'application des conditions limites extérieures et intérieures, on obtient :

$$A_i = \mp B_i \times R_i(\lambda_i),$$

$$\text{où } R_i(\lambda_i) = \frac{k_i \lambda_i + h_i \tan(\lambda_i a_i)}{h_i - k_i \lambda_i \tan(\lambda_i a_i)}$$

On obtient alors :

$$\frac{\lambda_1^2}{\lambda_2^2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}, \quad \text{et } k_1 \times \lambda_1 \times B_1 = k_2 \times \lambda_2 \times B_2$$

d'où

$$R_1(\lambda_1) + \left(\frac{k_1 \times \lambda_1}{k_2 \times \lambda_2} \right) \times R_2(\lambda_2) + (\lambda_1 \times k_1 \times TRC) = 0$$

avec TRC : résistance thermique de contact

$$Y_1(y) = B_1 (\sin(\lambda_1 y) - R_1(\lambda_1) \cos(\lambda_1 y))$$

$$Y_2(y) = B_2 (\sin(\lambda_2 y) + R_2(\lambda_2) \cos(\lambda_2 y))$$

$$Y_2(y) = C \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \times \left(\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}} \right) \times (\sin(\lambda_2 y) + R_2(\lambda_2) \cos(\lambda_2 y))$$

Calcul des valeurs propres :

Les valeurs propres ($\lambda_{i,n}$) sont les racines réelles différentes de zéro des équations suivantes :

$$R_{1,n}(\lambda_{1,n}) + \left(\frac{k_1 \times \lambda_{1,n}}{k_2 \times \lambda_{2,n}}\right) \times R_{2,n}(\lambda_{2,n}) + (\lambda_{1,n} \times k_1 \times TCR) = 0$$

where
$$R_{i,n}(\lambda_{i,n}) = \frac{k_i \lambda_{i,n} + h_i \tan(\lambda_{i,n} a_i)}{h_i - k_i \lambda_{i,n} \tan(\lambda_{i,n} a_i)}$$

Nous obtenons alors les valeurs propres suivantes :

Dans la lamelle :

$$Y_{1,n}(y) = C_n (\sin(\lambda_{1,n} y) + R_{1,n}(\lambda_{1,n}) \cos(\lambda_{1,n} y))$$

$$Y_{1,n}(y) = C_n \times Y_{1d,n}(y) \quad \text{où} \quad Y_{1d,n}(y) = (\sin(\lambda_{1,n} y) + R_{1,n}(\lambda_{1,n}) \cos(\lambda_{1,n} y))$$

Dans le substrat :

$$Y_{2,n}(y) = C_n \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \left(\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}}\right) \times (\sin(\lambda_{2,n} y) + R_{2,n}(\lambda_{2,n}) \cos(\lambda_{2,n} y))$$

$$Y_{2,n}(y) = C_n \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \left(\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}}\right) \times Y_{2d,n}(y)$$

où $Y_{2d,n}(y) = (\sin(\lambda_{2,n} y) + R_{2,n}(\lambda_{2,n}) \cos(\lambda_{2,n} y))$

Les solutions en température pour chaque valeur propre sont :

$$\theta_{1,n}(y, t) = C_n \times Y_{1d,n}(y) \times \exp(-\lambda_{1,n}^2 \times \alpha_1 \times t)$$

$$\theta_{2,n}(y, t) = C_n \times \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \left(\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}}\right) \times Y_{2d,n}(y) \times \exp(-\lambda_{1,n}^2 \times \alpha_1 \times t)$$

Les expressions finales des températures dans les deux domaines sont :

$$\theta_1(y, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \times Y_{1d,n}(y) \times \exp(-\lambda_{1,n}^2 \times \alpha_1 \times t)$$

$$\theta_2(y, t) = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \left(\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}}\right) \times \sum_{n=1}^{\infty} C_n \times Y_{2d,n}(y) \times \exp(-\lambda_{1,n}^2 \times \alpha_1 \times t)$$

Les coefficients C_n sont déterminés en utilisant les relations d'orthogonalités suivantes et les conditions initiales.

$$k_2 \int_0^{a_1} Y_{1d,n}(y)Y_{1d,m}(y)dy + k_1 \int_{-a_2}^0 Y_{2d,n}(y)Y_{2d,m}(y)dy = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ N_n & \text{for } n = m \end{cases}$$

$$N_n = k_2 \int_0^{a_1} Y_{1d,n}(y)^2 dy + k_1 \int_{-a_2}^0 Y_{2d,n}(y)^2 dy$$

$$N_n = \frac{k_2}{2} (1 + R_{1,n}^2(\lambda_{1,n})) \times (a_1 + \frac{h_1 \times k_1}{(\lambda_{1,n}^2 \times k_1^2) + h_1^2}) + \frac{k_1}{2} (1 + R_{2,n}^2(\lambda_{2,n})) \times (a_2 + \frac{h_2 \times k_2}{(\lambda_{2,n}^2 \times k_2^2) + h_2^2})$$

Application des conditions initiales :

$$f_1(y) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \times Y_{1d,n}(y), \quad f_2(y) = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \left(\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}}\right) \times \sum_{n=1}^{\infty} C_n \times Y_{2d,n}(y)$$

$$C_n = \frac{k_2}{N_n} \left[\sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}} \int_{-a_2}^0 f_2(y) \times Y_{2d,n}(y) dy + \int_0^{a_1} f_1(y) \times Y_{1d,n}(y) dy \right]$$

CAS 1 :

matériau : lamelle et substrat en zircone

données : dimensions : $a_1=1\mu\text{m}$, $a_2=4\text{mm}$, $h_1=20$ (W/m².K), $h_2=0.1$ (W/m².K), TCR= différentes valeurs (m².K/W), $T_{\text{amb}}=300\text{K}$, T_{init} (lamelle)=3300K, T_{init} (substrat)=520K

CAS 2 :

matériau : lamelle et substrat en zircone

données : dimensions : $a_1=1\mu\text{m}$, $a_2=4\text{mm}$, $h_1=20$ (W/m².K), $h_2=0.1$ (W/m².K), TCR= différentes valeurs (m².K/W), $T_{\text{amb}}=300\text{K}$, T_{init} (lamelle)=3300K, T_{init} (substrat)=300 K

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Allen R.F. (1975). "The Role of Surface Tension in Splashing." Journal of colloid and interface science **51**(2): 350.

Armster S.Q., D. J. P., Rein M., and Lavernia E.J., (2002). "Thermo-fluid mechanisms controlling droplet based materials processes." International Materials Reviews **47**(6): 265-304.

Bashforth F., A. S. C., Cambridge Univ. Press, (1883). An attempt to test the theories of capillarity.

Bianchi L., L. A. C., Vardelle M., Vardelle A., Fauchais, P. (1997). "Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia." Thin Solid Films **305**: pp 35-47.

Carslaw H.S, J. J. C. (1959). Conduction of heat in solids. London.

Chraska T. (1999). PhD Thesis. New York, State University of New York at Stony Brook.

De Gennes P.G., B.-W. F., Quéré D. (2002). Gouttes, Bulles, Perles et Ondes. Paris.

Dykhuizen R.C (1994). "Review of impact and solidification of molten thermal spray droplets." J. Of Thermal Spray Technology **3**(4): 351-361.

Dzur B., N. G., . in (Ed) C.C. Berndt, K.A Khor and E.F. Lugscheider (pub)ASM, Materials Park, Ohio, USA 2001, Proceedings of the, pp 859- 863. (2001). "Impact Deformation and Cooling Down of Atmospheric Introduction Plasma Sprayed Ceramic Particles and their Influence on Coating Properties." Thermal Spray 2001 : New surfaces for a New Millennium.

Escure C. (2000). Etude de l'impact de gouttes d'alumine sur une cible chaude ou un film d'alumine liquide. Materiaux Céramiques et Traitements de surface. Limoges.

Escure C., V. M. a. F. P. (2003). "Experimental and Theoretical study of the impact of alumina droplet on cold and hot substrates." Plasma Chem. Plasma Process **23**(2).

Espié G. (2000). Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H₂; Influence sur les propriétés du dépôt. Limoges, Université de Limoges.

Fantassi S., V. M., Vardelle A. and Fauchais P (1993). "Influence of the Velocity of Plasma Sprayed Particles on Splat Formation." Journal of Thermal Spray Technology **2**(4): pp 379-384.

Fauchais P., F. M., Vardelle A. and Vardelle M. (2005). "Knowledge concerning splat formation." J. Thermal spray Technology (in press).

Fauchais P., V. A. a. D. B. (2001). " Quo Vadis Thermal Spray." J. Of Thermal Spray Technology **10**(1): pp 44 - 66.

Fukumoto M, H. K., Shiiba M., (2003). "Dependence of Thermal Sprayed Particle/substrate Interface Microstructure on Substrate Temperature." Thermal Spray 2003 : A dvancing the Science and Applying the technology: 1047-1052.

Fukumoto M., N. E., Nishiyama T., (2002). "New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface." Surface and Coatings Technology **161**: 103110.

Fukumoto M., O. I., Shiiba M. and Yasui T., (2004). Effect of substrate surface change by heating on transition in flattening behavior of thermal sprayed particles. International Thermal Spray Conference and Exposition, Osaka, Japan.

Fukumoto M. , T. Y. (1999). "Investigation of dominating factors on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles." Surface and Coatings Technology **120–121**: 124–130.

Hasegawa M. (1982). "Ground Surface Roughness and Its Statistical Characteristics." J. Japanese Society of Tribologists **27**(2): 114-118.

Heichal Y., X. M., Chandra S., Mostaghimi J., (2005). Measuring thermal contact resistance between molten aluminum droplets and a steel plate. International Thermal Spray Conference, Basel.

Houben J.M., Thesis . (1988). Relation of the adhesion of plasma sprayed coatings to the process parameters : size, velocity and heat content of the spray particle, Eindhoven University.

Jiang X., W. Y., Herman H., Sampath S., (2001). "Role of condensates and absorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray." Thin solid Films.

Kim H.Y., F. Z. C., and Chun G.H., (2000). "Instability of a liquid jet emerging from a droplet upon collision with a solid surface." Physics of Fluids **12**(3): 531-541.

Kudinov V.V, P. P. Y., Saffialin V.A, (1989). "Forming of the structure of plasma-sprayed materials." High Temp. Dust laden Jets: pp 381-410.

Leger A.C., V. M., Vardelle A., Fauchais P., Sampath S., Berndt. C.C., Herman H., (1996). Plasma sprayed zirconia : Relationships between particles parameters, splat formation and deposit generation. Part I : Impact and solidification. National thermal Spray conference, ASM International.

Li C. J., L. H. L., Gougeon P., Montavon G. and Coddet C. (2003). " Effect of Reynolds Number of Molten Spray Particles on Splat Formation in Plasma Spraying." Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology Proceedings of the International Spray Conference,: pp 875-882.

Li C.J., L. J. L., W.B Wang, (1998). The effect of substrate preheating and surface organic covering on splat formation. International Thermal Spray Conference.

Madejski J. (1976). "Solidification of Droplets on a Cold Surface." Int J. Heat Mass **19**: 1009 -1013.

Maitre A., D. A., Fauchais P, Lefort P., (2002). "Plasma jet coating of preoxidized XC38 steel: influence of the nature of oxide layer." Physical Chemistry Chemical Physics **4**(15): 3887-3893.

Mehdizadeh N.Z., L. M., Moreau C., Chandra S., Mostaghimi J., (to be published). "Photographing Impact of Molten Molybdenum Particles in a Plasma Spray." TSS.

Moreau C., G. P., Lamontagne M. (1995). "Influence of Substrate Preparation on the Flattening and the Cooling of Plasma-Sprayed Particles." Journal of Thermal Spray Technology **4**(1): pp 25-33.

Mundo C., S. M. a. T. C. (1995). "Droplet-wall collisions : experimental studies of the deformation and break-up process." International Journal of Multiphase Flow, **21**(2): pp 151-173.

Paidassi J (1957). Revue de Metallurgie LIV-8 569.

Pasandideh-Fard S., P. V., Chandra S., Mostaghimi J., (2002). "Shup Shape in Thermal Spray Coating Process : Simulation and Experiments." J. of Thermal Spray Technology **2**(2): 206-217.

Pasandideh-Fard S., Q., Chandra S., Mostaghimi J., (1996). "Capillarity effect during droplet impact on a solid surface." Physics of Fluids **3**.

Pech J, H. B. (2000). "Influence of oxide layer promoted by d.c. plasma preheating on the adhesion coating and role of the initial surface pre-treatment." Surface and Interface Analysis **30**: 585-588.

Pershin V, P.-F. M., Mostaghimi J., Chandra S., (2001). "Effect of Substrate Properties on the Formation of Plasma Sprayed Alumina Splats." Thermal Spray 2001 : New surfaces for a New Millennium: 813-820.

Poulikakos D. "Multiphase Transport Phenomena in Inkjet Microdeposition of Non Traditional Inks and the Laser Printing of Nanoparticle Solutions."

Roberts K.A, C. T. W. (1990). "A simple procedure for the characterisation of spray deposition processes - The linescan test." Surface and Coating Technology **41**: pp 103-115.

Schiaffino S., S. A. A. (1997). "Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers." Physics of Fluids **9**: 3172-3187.

Stout J., K. T. G. (1977). "Analytical Techniques in Surface Topography and Their Application to a Running-in Experiment." Wear **43**: 99-115.

Thoroddsen S. T., S. J. (1998). " Evolution of the Fingering Pattern of an Impacting Drop." Journal of Physics of Fluids **10**(6).

Trapaga G., S. J., Lavernia E., Grant N., (1989). "A Mathematical Model of the Spray Deposition Process." Metallurgical Transactions **Vol. 20A**: 71-85.

Vardelle A., M. P., Courtadon A. and Gobin D., (2003). Simulation of Droplet Solidification after impact under Plasma Spraying Conditions. Eurotherm 69 : Heat and Mass Transfer in Solid-Liquid Phase Change Processes, Lubljana Slovenia.

Vardelle M., V. A., Fauchais P., Li K.I., Dussoubs B., Themlis N.J., (2001). "Controlling particle injection in plasma spraying." Journal of Thermal Spray Technology **10**: 267-286.

Vardelle M., V. A., Leger A.C. and Gobin D (1995). "Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation." Journal of Thermal Spray Technology **4**(1): pp 51-58.

Vardelle M., V. A., Leger A.C. and Gobin D., (1995). "Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation,." Journal of Thermal Spray Technology **4**(1): 51-58.

Wan Y, Z. H., Jiang X., Sampath S., Prasad V., (1999). 33 rd National Heat Transfer Conference, Albuquerque - New Mexico.

Worthington A.M. (1876). "On the form assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate." Proc.R.Soc.Lond **25**: 261-271.

RESUME

Un grand nombre de propriétés (thermiques, électriques, mécaniques...) des dépôts réalisés par projection plasma est directement lié à la qualité du contact entre les lamelles empilées les unes sur les autres. Ce contact résulte de la pression exercée par la goutte à l'impact et peut varier de façon importante en fonction des propriétés de la goutte (taille, vitesse,...) et des paramètres du substrat (température, topographie).

Deux techniques différentes ont été développées pour étudier le comportement à l'impact d'une particule projetée par plasma. Le premier dispositif expérimental (laboratoire SPCTS, Limoges) permet l'étude et la visualisation directe de particules micrométriques en conditions de projection plasma, tandis que le deuxième (Advanced Joining Process lab., Toyohashi), basé sur l'étude de gouttes métalliques millimétriques en chute libre permet la visualisation des phénomènes d'étalement mais à plus grande échelle (de temps et d'espace). Ces deux techniques expérimentales apportent des approches et des résultats complémentaires. Les résultats montrent que les temps d'étalement et les vitesses de refroidissement des lamelles (métalliques et céramiques) augmentent sur substrat en acier inoxydable 304 L ayant subi une modification de topographie de surface à l'ordre du nanomètre par préchauffage ($T_{\text{substrat}} >$ température de transition). Les expériences de mouillabilité montrent que la présence de pics d'oxyde à l'échelle nanométriques en surface du substrat améliore le contact goutte - substrat (meilleure mouillabilité) et semble diminuer la résistance thermique de contact. Le phénomène de "nettoyage de surface" produit par le préchauffage du substrat semble lui aussi contribuer à la morphologie de la lamelle.

Mots-clés:

Projection plasma, impact de gouttes, éclaboussures, technique d'imagerie, résistance thermique de contact, vitesse de refroidissement, topographie de surface du substrat.

ABSTRACT

Many properties (thermal, electrical, mechanical...) of thermal sprayed coatings are strongly linked to the real contact between the "piled-up" splats. The contact quality depends on the particle impact pressure, that varies drastically with droplet (size, velocity...) and substrate parameters (temperature, topography).

Two different techniques have been developed in order to study plasma sprayed particle behaviour at impact. The first one (SPCTS Lab.) allows direct studying under dc plasma spray conditions, while the latter one, based on the millimetre sized free falling drop (Advanced Joining Process lab., Toyohashi), enables the visualization of flattening phenomena, but at larger scale (time and space). These two techniques give complementary approaches and results. Results show that flattening time and cooling rate of the lamellae (metallic and ceramic) are improved with stainless steel substrate surface modification at the nanoscale and preheating over the transition temperature. Experiments of wettability show that the presence of nanopics increases the contact angle of the liquid on the substrates and reduces thermal contact resistance at interface. The phenomenon of "cleaning of surface" produced by a substrate preheating seems to contribute to the morphology of the small strip also.

Keywords:

Plasma spraying, droplets impact, splashing processes, imaging technique, thermal contact resistance, cooling rate, substrate surface topography.