

UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé
FACULTE des SCIENCES et TECHNIQUES

Laboratoire : Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

Thèse N° []

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par :

Yamina MEBDOUA

Le 28 août 2008

**Etude Numérique des Phénomènes Thermiques Contrôlant
la Solidification d'une Lamelle en
Projection Thermique : Application à la Formation du Dépôt**

Thèse dirigée par : **A. VARDELLE – P. FAUCHAIS – D. Gobin**

Président

Mr. D. Gobin

Directeur de Recherche, FAST, Paris XI

Rapporteurs

Mr. Roger Martin

Professeur, IUSTI, Ecole Polytechnique de Marseille

Mr. Daniel Morvan

Professeur, ENSCP, Paris V

Examineurs

Mr. Pierre Fauchais

Professeur émérite, Université de Limoges

Mme Armelle Vardelle

Professeur, ENSIL, Université de Limoges

Mr. Gilles Mariaux

Maître de Conférence, ENSIL, Université de Limoges

*La science ne cherche pas à énoncer des vérités éternelles ou des dogmes immuables ;
loin de prétendre que chaque étape est définitive et qu'elle a dit son dernier mot,
elle cherche à cerner la vérité par approximations successives.*

(Bertrand Russel)

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans la générosité et la patience de Monsieur le Professeur Pierre Fauchais, que je veux vivement remercier et lui exprimer ma profonde reconnaissance de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir suivi ce travail avec rigueur.

Un grand merci à Madame le professeur Armelle Vardelle, ma directrice de recherche, professeur à l'école nationale supérieure des ingénieurs de Limoges (ENSIL), pour le temps et la confiance qu'elle m'a accordés tout au long de ses années de thèse, d'avoir cru en mes capacités et de m'avoir fourni de bonnes conditions logistiques. Son soutien m'a permis de mener à bien ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont aussi à Monsieur le professeur Dominique Gobin, directeur de recherche au laboratoire FAST- Orsay, qui a fortement enrichi ma formation. Et J'aimerai par ailleurs souligner son importante contribution à la réalisation de ce travail.

Je souhaite aussi exprimer ma profonde gratitude aux professeurs Roger Martin et Daniel Morvan d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs. Merci également à Mr. Gilles Mariaux d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent aussi à Mme Pascale Magaud pour l'aide qu'elle m'a apportée durant mes séjours à Limoges.

Une pensée émue pour tous les doctorants ou chercheurs permanents avec qui j'ai partagé un bureau, un café ou un repas durant mes séjours à l'ENSIL : Nabil, Gilles, Eric, Salman, Christophe, Julie, Sophie, Cecile...

Je n'oublierai pas les aides reçues du personnel administratif de l'université de Limoges, je tiens à remercier : Mme Nadine Tchéfranoff, Mme Hélène Memy et Mme Chantal Subileau.

Merci à tous mes collègues au centre de développement des technologies avancées d'Alger, qui m'ont soutenue durant ce parcours de thèse.

Je souhaite remercier mon époux Hadj et ma famille pour leur soutien, sans égal, moral et financier tout au long de ces années de thèse.

Je remercie vivement mon petit Hichem d'avoir accepté et supporté mon absence pendant mes déplacements à Limoges !

A la mémoire de mon père

Résumé

Les propriétés des dépôts réalisés par projection plasma sont essentiellement liées à la structure d'une lamelle individuelle et à la qualité du contact entre les différentes lamelles déjà déposées. Cette structure est, dans une large mesure, contrôlée par le processus de solidification rapide des lamelles constituant le dépôt.

Le travail entrepris dans cette thèse, est une étude numérique simple qui traite le transfert thermique d'une lamelle céramique (alumine) liquide, vers un substrat lisse et solide. Le modèle est basé sur la résolution de l'équation de diffusion dans la lamelle et dans le substrat, sur la théorie classique de nucléation hétérogène et sur la cinétique de croissance cristalline. Il repose essentiellement sur l'hypothèse que la solidification d'une lamelle ne commence que lorsque l'étalement est terminé. Il prédit la température de nucléation, la densité des germes et la distribution de leur taille.

Les calculs numériques effectués montrent que l'angle de contact formé entre le germe et la surface du substrat est un paramètre clé qui affecte la température de nucléation et la densité des germes. Ces calculs ont été comparés aux résultats expérimentaux d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'acier inoxydable et d'alumine, cette comparaison conduit à une évaluation de l'angle de contact réel entre 60 et 80 degré.

Le modèle prédit aussi l'effet de l'épaisseur de la lamelle, de la résistance thermique de contact entre la lamelle et le substrat (constante ou variable), de la nature du substrat et de son état de surface (température de préchauffage, oxydation des substrats métalliques) sur la formation des germes, leur distribution de taille et sur la propagation du front de solidification dans la lamelle. Un bon contact thermique entre la lamelle et le substrat, est caractérisé par une résistance de contact de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} m².K/W, qui correspond à une température initiale du substrat supérieure à la température de transition morphologique au-delà de laquelle, la lamelle adopte une forme de disque régulier. Alors qu'un mauvais contact thermique de 10^{-6} m².K/W correspond à un préchauffage du substrat à une température inférieure à la température de transition morphologique et une forme de lamelle déchiquetée.

Mots clés :

Projection Plasma, Formation de lamelles, Modélisation numérique, Transfert thermique, Nucléation, solidification rapide, résistance thermique de contact.

Abstract

The properties of plasma sprayed coatings are essentially linked to the structure of a single splat and to the quality of contact between the piled-up splats. The splat structure is, to a great extent, controlled by the rapid solidification process of the splats constituting the coating.

The undertaken work of this PhD thesis consists of a simple numerical study which treats the heat transfer between a melted alumina splat and a solid smooth substrate. This one-dimensional heat transfer model is based on the heat diffusion in the solidifying splat and the substrate including heterogeneous nucleation and crystal growth kinetic. It is, essentially based on the assumption that the splat spreading and solidification are two independent phenomena. The model predicts the nucleation temperature, the grain density and their size distribution.

The numerical calculations show that the contact angle, formed between the nucleus and the substrate surface, is a key parameter which affects the nucleation temperature and the grain densities. These calculated results are compared to experimental ones of an alumina splat sprayed on stainless steel and alumina substrates leading to a real contact angle ranging from 60 to 80 degrees.

The model predicts also, the effect of the splat thickness, the constant or time dependent thermal contact resistance at the splat-substrate interface, the substrate material, his initial temperature and the oxidation of metallic preheated substrates, on the nucleation process, on the grain size distribution, and on the solidification velocity in the splat. A good thermal contact between the splat and the substrate is expressed by a thermal contact resistance of the order of 10^{-8} to 10^{-7} $\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$, these values correspond to an initial substrate temperature higher than the transition temperature above which the splat is disk shaped, whereas a poor thermal contact (10^{-6} $\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$) corresponds to an initial substrate temperature lower then the transition and a fingered splat shape.

Keywords:

Plasma spraying, Splat formation, Numerical modelling, Heat transfer, Nucleation, Rapid solidification, Thermal contact resistance.

Sommaire

<i>Remerciements</i>	<i>iii</i>
<i>Résumé</i>	<i>v</i>
<i>Abstract</i>	<i>vi</i>
<i>Sommaire</i>	<i>vii</i>
<i>Liste des Figures</i>	<i>xi</i>
<i>Liste des Tableaux</i>	<i>xv</i>

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I. Etude bibliographique	5
--	----------

Nomenclature	6
---------------------------	----------

I.1. Techniques de projection thermique	7
--	----------

I.1.1. Projection par flamme	7
------------------------------------	----------

I.1.1.1. « Flamme poudre »	7
----------------------------------	----------

I.1.1.2. « Flamme fil »	8
-------------------------------	----------

I.1.1.3. Flamme hypersonique : High Velocity Oxyfuel Flame (HVOF)	8
---	----------

I.1.1.4. Canon à détonation.	9
-----------------------------------	----------

I.1.2. Projection par arc électrique	9
--------------------------------------	----------

I.1.2.1. « Arc-fil »	9
----------------------	----------

I.1.2.2. Projection plasma	10
----------------------------	-----------

I.2. Formation des dépôts par projection thermique	12
---	-----------

I.3. Formation des lamelles	16
------------------------------------	-----------

I.3.1. Morphologie des lamelles	17
---------------------------------	-----------

I.3.2. Température de transition	17
----------------------------------	-----------

I.3.3. Nature du phénomène de transition morphologique des lamelles	19
---	-----------

I.4. Solidification des lamelles	24
---	-----------

I.4.1. La transformation liquide-solide	26
---	-----------

I.4.2. Etude thermodynamique de la transformation	27
I.4.3. Nucléation et Croissance	30
I.4.3.1. Théorie classique de la nucléation homogène	31
I.4.3.2. Nucléation hétérogène	34
I.4.3.3. Croissance cristalline	37
I.5. Les modèles de formation des lamelles	39
I.5.1. Modèles analytiques	39
a) Impact des particules perpendiculairement sur un substrat lisse	39
b) Degré d'étalement des lamelles	40
c) Impact des particules sur substrat lisse avec solidification	43
d) Impact des particules sur substrat rugueux	45
I.5.2. Modèles numériques	48
a) Aspect dynamique	49
b) Aspect thermique	58
I.6. Conclusion du chapitre	61
Chapitre II. Problème physique, mise en équations et conditions de l'étude.	63
II.1. Introduction	64
II.2. Hypothèses et mise en équations du problème physique	65
II.2.1. Formulation mathématique	66
II.2.2. Conditions aux limites	67
II.3. La solidification de la lamelle	68
II.3.1. Nucléation et croissance cristalline	68
II.3.2. Solidification à l'équilibre : solution analytique de référence	71
II.4. Adimensionnement des équations	72
II.5. Méthode de résolution numérique	74
II.6. Matériaux utilisés	79
II.6.1. L'alumine	79
II.6.2. L'acier doux XC38	82

II.6.3. L'acier inoxydable 304L	83
II.7. Traitement numérique de l'oxydation des substrats métalliques	84
II.7.a. La première approche	84
II.7.b. La deuxième approche	85
II.8. Conclusion du chapitre	86
Chapitre III. Etude numérique des phénomènes thermiques contrôlant le refroidissement et la solidification d'une lamelle en projection thermique.	88
III.1. Introduction : Conditions de l'étude	89
III.2. Les différents régimes de refroidissement d'une lamelle	95
III.3. Solidification à l'équilibre	96
III.4. Nucléation et croissance cristalline	98
III.4.1. Influence de la valeur de l'angle de contact β	99
a) Influence de l'épaisseur de la lamelle sur le processus de nucléation	101
b) Influence de la résistance thermique de contact	103
III.4.2. Distribution de la taille des grains	104
a) Effet de l'épaisseur de la lamelle sur la taille des grains et leur distribution	104
b) Effet de la nature du substrat	105
c) Effet de la qualité de contact lamelle-substrat	106
III.4.3. Estimation de l'angle de contact	107
III.5. Solidification des lamelles	109
III.5.1. Le temps de solidification.....	110
a) Effet de l'épaisseur de la lamelle	110
b) Effet de la qualité de contact entre la lamelle et la couche sous-jacente	111
c) Effet de la nature du substrat	112
III.5.2. Front de solidification	114
a) Effet de l'épaisseur de la lamelle	114
b) Effet de la nature du substrat	116
c) Effet de la qualité du contact lamelle-substrat	117

III.6. Prise en compte de la variation de la résistance thermique de contact	119
III.6.1. Définition	119
III.6.2. Estimation de la surface effective de contact	119
III.6.3. Résistance de contact variable	121
III.7. Formation du dépôt	129
a) Influence de la qualité du contact substrat-dépôt	130
b) Effet de l'épaisseur du dépôt	132
III.8. Oxydation de la surface des substrats métalliques	135
III.8.1. Première approche : résistance thermique de contact additionnelle ...	135
III.8.2. Seconde approche : matériau bicouches	138
III.8.2.1. Substrat en acier doux	138
a) Vitesse de front de solidification pour lamelle déposée sur substrat oxydé	138
b) Temps de solidification en présence de la couche d'oxyde de fer.....	139
c) Influence de la couche d'oxyde sur la distribution de la taille des grains ...	140
d) Influence de la couche d'oxyde sur la vitesse de solidification.....	141
III.8.2.2 Substrat en acier Inoxydable.....	143
III.9. Conclusion du chapitre	145
Conclusion générale.....	149
Références bibliographiques	154
Annexe A	168
Annexe B	173

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Morphologie de lamelles de zircone yttrée projetées sur substrat lisse d'acier inoxydable (a) $T < T_t$ (b) $T > T_t$ où T_t est la température de transition [BIANCHI L., 1995].	17
Figure I-2 : Température de transition morphologique des lamelles de Nickel projetées sur un substrat d'acier inoxydable et variation de la force d'adhérence en fonction de T_s où T_s est la température du substrat [FUKUMOTO M., 2004].	19
Figure I-3 : Définition du paramètre d'obliquité S_k pour différentes topographies de surface [CEDELLE J., 2005].	21
Figure I-4 : Image obtenue par microscopie à force atomique d'un substrat d'acier inoxydable (a) porté à température ambiante (300 K), (b) préchauffé à 673 K [CEDELLE J., 2005].	22
Figure I-5 : Exemple de la croissance colonnaire (micro colonnes) dans une lamelle de Zircone projetée par plasma sur un substrat en acier inoxydable [TRICOIRE A., 2005].	26
Figure I-6 : Schéma de principe de stabilité d'un matériau présentant différentes phases cristallines [WANG G.-X., 1997].	28
Figure I-7 : Schéma de principe du refroidissement d'un liquide avec surfusion [ASKELAND D., 1990].	31
Figure I-8 : Représentation schématique de la variation d'énergie libre lors de la formation d'un embryon dans un liquide surfondu en fonction du rayon de l'embryon [CHRSTIAN J.W., 1975].	33
Figure I-9 : Formation d'un germe à la surface du substrat.	34
Figure I-10 : Variation du degré d'étalement en fonction du paramètre de solidification k qui dépend du nombre de Peclet et de la constante de solidification U [MADJESKI J., 1976].	42
Figure I-11 : Schéma de principe du contact entre une couche liquide métallique et une surface rugueuse [HEICHAL Y., 2005].	48
Figure I-12 : Evolution du degré d'étalement d'une goutte en fonction de son nombre de Reynolds à l'impact : comparaison des résultats obtenus par différents modèles et par expérience [BERTAGNOLLI M., 1997].	51
Figure I-13 : Temps d'étalement et de solidification d'une particule de Ti-6Al-4V de 50 μm de diamètre (Vitesse d'impact de la goutte = 500 m/s et Température de 1873 K) sur un substrat du même matériau préchauffé à 1073 K. (b) coupe transversale A-A de la goutte au temps correspondants [SALIMIJAZI H. R., 2007].	60

Figure II-1 : Schéma du problème physique étudié.	66
Figure II-2 : Schéma d'une calotte sphérique.	71
Figure II-3 : Représentation schématique des différents domaines de calcul - (a) : espace physique, (b) : espace adimensionné et (c) : espace de calcul après la transformation de Landau.	76
Figure II-4 : Schéma du maillage défini dans les espaces transformés.	77
Figure II-5 : Détermination théorique et expérimentale de la densité de $Al_2O_3-n(H_2O)$ en fonction de n.	81
Figure II-6 : Maille de HAl_5O_8 avec en rouge l'oxygène, en gris l'aluminium et en noir l'hydrogène.	82
Figure II-7 : Le contact substrat oxyde.	85
Figure II-8 : Schéma du maillage substrat oxyde.	86
<hr/>	
Figure III-1 : Evolution du temps de solidification avec la résistance thermique de contact (a) : en fonction de l'épaisseur de la lamelle, (b) : en fonction du carré de l'épaisseur de la lamelle.	97
Figure III-2 : Histoire thermique d'une lamelle d'alumine de $1\mu m$ déposée sur un substrat d'acier inoxydable porté à $573 K$, pour une résistance thermique de contact de (a) : $10^{-7} m^2.K/W$, (b) : $10^{-8} m^2.K/W$	98
Figure III-3 : Variation de la densité des germes en fonction de l'angle de contact pour différentes résistances thermiques de contact pour une lamelle d'alumine de $1\mu m$ sur un substrat d'acier inoxydable.	100
Figure III-4 : Variation de la température de nucléation avec l'angle de contact pour différentes valeurs de résistance thermique de contact pour une lamelle d'alumine de $1\mu m$ d'épaisseur posée sur un substrat d'acier inoxydable.	101
Figure III-5 : Variation de la température de nucléation en fonction de l'angle de contact pour différentes épaisseurs de lamelle, pour des lamelles d'alumine déposées sur un substrat en acier inoxydable, $R_{th}=10^{-8} m^2.K/W$. $T_{substrat} = 573 K$	102
Figure III-6 : Variation de la densité des germes avec l'épaisseur de la lamelle pour des lamelles, d'alumine déposées sur un substrat d'acier inoxydable, $R_{th}=10^{-8} m^2.K/W$, $T_{substrat} = 573 K$	102
Figure III-7 : Variation de la température de nucléation en fonction de l'épaisseur de la lamelle, pour différentes valeurs de résistances thermiques de contact pour des lamelles d'alumine déposées sur un substrat d'acier inoxydable.	103
Figure III-8 : Variation de la distribution de la taille des grains avec l'épaisseur de la lamelle pour des lamelles d'alumine posées sur un substrat d'acier inoxydable à $573 K$ avec $R_{th} = 10^{-7} m^2.K/W$	105

Figure III-9 : Effet de la nature du substrat sur la taille des grains et leur distribution, $L = 1\mu\text{m}$, $R_{\text{th}}=10^{-07}\text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$; $T_{\text{substrat}} = 573\text{ K}$	106
Figure III-10 : Variation de la distribution de la taille des grains avec la qualité du contact interfacial pour une lamelle d'alumine de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur substrat d'acier inoxydable.	107
Figure III-11 : Photographie par microscopie à force atomique d'une lamelle d'alumine déposée : (a) sur un substrat d'acier inoxydable 304L, (b) déposée sur un substrat d'alumine [BIANCHI L., 1997].	108
Figure III-12 : Présentation schématique de la croissance du germe.	109
Figure III-13 : Variation du temps de solidification de lamelles d'alumine déposées sur un substrat d'acier inoxydable : (a) en fonction de l'épaisseur de la lamelle, (b) en fonction du carré de l'épaisseur de la lamelle.	111
Figure III-14 : Variation du temps de solidification d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'alumine gamma pour différentes valeurs de R_{th}	112
Figure III-15 : Histoire thermique d'une lamelle d'alumine : (a) sur un substrat d'acier inoxydable, (b) sur un substrat d'alumine γ . $L = 1\mu\text{m}$, $R_{\text{th}} = 10^{-7}\text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, $T_0 = 573\text{ K}$	112
Figure III-16 : Profil de température dans le substrat pour une lamelle d'alumine de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur : (a) substrat d'acier inoxydable, (b) Alumine gamma, $R_{\text{th}} = 10^{-7}\text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	113
Figure III-17 : Variation de la vitesse de l'interface solide/liquide (a) et de la température de l'interface (b) avec la fraction solidifiée pour des lamelles d'alumine déposées sur acier inoxydable, $R_{\text{th}} = 10^{-8}\text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	115
Figure III-18 : Influence de la nature du substrat (a) : vitesse et (b) : température de l'interface en fonction de la fraction solidifiée. $R_{\text{th}} = 10^{-8}\text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$. Epaisseur lamelle = $1\mu\text{m}$	116
Figure III-19 (a) : Effet de la résistance thermique de contact sur la vitesse de front de solidification, lamelle d'alumine de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur sur acier inoxydable.	118
Figure III-19 (b) : Effet de la résistance thermique de contact sur la température de l'interface, lamelle d'alumine de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur sur acier inoxydable.	118
Figure III-20 : Illustration de la résistance thermique de contact : (a) situation physique; (b) variation de température [BIANCHI A. M., 2004].	120
Figure III-21 : Evolution de la résistance thermique de contact après l'impact pour une goutte de cuivre projetée sur un substrat en acier inoxydable [CEDELLE J., 2007].	123
Figure III-22 : Evolution supposée de la résistance thermique de contact : (a) dans le cas d'un substrat chauffé (573 K), (b) : dans le cas d'un substrat froid (323 K).	123
Figure III-23 : Evolution de la vitesse du front de solidification avec la fraction solidifiée dans le cas d'une résistance thermique de contact évoluant selon les courbes de la figure III-22.	125

Figure III-24 : Variation du temps de solidification : (a) avec l'épaisseur de la lamelle, (b) avec le carré de l'épaisseur de la lamelle, dans le cas d'une résistance thermique de contact évoluant selon les courbes de la figure III-22.....	126
Figure III-25 : Histoire thermique d'une lamelle d'alumine de 2 μm d'épaisseur pour une résistance thermique évoluant selon les courbes de la figure III-21, (a) pour un substrat chaud et (b) pour un substrat froid.....	128
Figure III-26 : Distribution de la taille des grains pour une résistance thermique de contact variable (figure III-21). Lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur déposée sur substrat en acier inoxydable porté à 523 ou 323 K.	129
Figure III-27 : Schéma présentant le système Substrat-Dépôt-Lamelle.....	130
Figure III-28 : Variation du front de solidification avec la résistance thermique de contact substrat-dépôt dans une lamelle d'alumine déposée sur une lamelle solidifiée de 1 μm . Substrat d'acier inoxydable.	131
Figure III-29 : Variation de la vitesse de l'interface solide/liquide avec la résistance thermique de contact dépôt- couche d'alumine solidifiée de 10 μm	131
Figure III-30 : Variation de la vitesse du front de solidification avec la fraction solidifiée pour différentes épaisseurs H de la couche déjà déposée et solidifiée ; lamelle d'alumine de 1 μm $R_{th_{c/a}} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, $R_{th_{L/c}} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	132
Figure III-31 : Variation du temps de solidification avec l'épaisseur de la couche d'alumine solidifiée. Lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur, $R_{th_{c/a}} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, $R_{th_{L/c}} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, substrat en acier inoxydable.	133
Figure III-32 : Evolution du taux de nucléation dans une lamelle d'alumine de 1 μm pour différentes épaisseurs de la couche d'alumine sous-jacente et déjà solidifiée, $R_{th_{c/a}} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	134
Figure III-33 : Variation du rayon moyen des grains avec l'épaisseur de la couche solidifiée. Substrat d'acier inoxydable, lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur, $R_{th_{c/a}} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	134
Figure III-34 : Schéma représentant le contact lamelle/substrat après l'oxydation de la surface.	136
Figure III-35 : Variation de la vitesse de front de solidification avec la fraction solidifiée, lamelle d'alumine de 2 μm d'épaisseur déposée sur acier doux XC38. $R_{th} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	136
Figure III-36 : Variation de la température de l'interface liquide/solide avec la fraction solidifiée. Lamelle d'alumine de 2 μm d'épaisseur déposée sur acier doux XC38, $R_{th} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	137
Figure III-37 : Effet de la couche d'oxyde sur la distribution de la taille des grains. Lamelle d'alumine de 2 μm déposée sur un substrat d'acier doux chauffé à 573 K.	137
Figure III-38 : Variation de la vitesse de front de solidification avec l'épaisseur de la lamelle, Lamelle d'alumine déposées sur un substrat d'acier doux chauffé à 573K, $e_{ox} = 500 \text{ nm}$, $R_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	139

Figure III-39 (a) : Variation du temps de solidification avec l'épaisseur d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'acier doux XC38, pour différentes valeurs de la résistance thermique de contact.	140
Figure III-39 (b) : Variation du temps de solidification en fonction du carré de l'épaisseur de la lamelle et de la qualité de contact thermique. Lamelle d'alumine déposée sur acier doux.	140
Figure III-40 : Effet de la couche d'oxyde sur la distribution de la taille des grains. Lamelle d'alumine de 2 µm d'épaisseur déposée sur un substrat d'acier doux porté à 573 K, $R_{th} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	141
Figure III-41(a) : Effet de la couche d'oxyde sur la solidification d'une lamelle d'alumine de 1 µm déposée sur un substrat d'acier doux porté à 573 K, $R_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	142
Figure III-41(b) : Evolution de la température de l'interface solide/liquide pour une lamelle d'alumine de 1 µm déposée sur un substrat d'acier doux chauffé à 573 K avec ou sans couche d'oxyde de fer, $R_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	142
Figure III-42 : Influence de la couche d'oxyde (40nm) formée sur un substrat d'acier inoxydable: (a) sur la vitesse et (b) sur la température de l'interface solide/liquide. Lamelle d'alumine de 1 µm d'épaisseur, $R_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	144
Figure III-43 : Effet de la couche d'oxyde sur la distribution de la taille des grains. Lamelle d'alumine de 1 µm d'épaisseur un substrat d'acier inoxydable (304L) préchauffé à 573 K.	145

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Caractéristiques moyennes des différents procédés de projection thermique [FAUCHAIS P., 2004a].	12
Tableau I-2 : Calcul du nombre de Reynolds et des épaisseurs de lamelles d'alumine selon le modèle de Madjeski dans le cas de la projection plasma, pour un diamètre de particule de 35 µm.	15
Tableau I-3 : Paramètres de rugosité pour un substrat d'acier AISI 304L [CEDELLE J., 2005].	22
Tableau I-4 : Evolution de la morphologie des lamelles avec le paramètre de solidification θ ; résultats expérimentaux de McDonald A. et al [MCDONALD A., 2005, 2006].	47
Tableau II-1 : Propriétés physiques de l'alumine à l'état liquide et solide.	82
Tableau II-2 : Composition chimique de l'acier doux XC38.	83

Tableau II-3 : Composition chimique de l'acier inoxydable 304L.	84
Tableau II-4 : Propriétés physiques des aciers utilisés à la température ambiante.	84
Tableau III-1 : Epaisseurs des lamelles degré d'étalement et surface des la lamelle correspondant pour une particule d'alumine de 35 μm	91
Tableau III-2 : Calcul du degré d'étalement des particules d'alumine de 35 μm à partir de la relation de Madjeski dans le cas de la projection plasma par plasma R.F. et plasma d'arc.	92
Tableau III-3 : Les conditions de l'étude.	92
Tableau III-4 : Evolution de la couche d'oxydes formée sur un échantillon en acier AISI 304L en fonction des conditions de préchauffage [BIANCHI L., 1995].	94
Tableau III-5: Nombre de Biot pour différentes épaisseurs de lamelles d'alumine et différentes résistances thermiques de contact.	95
Tableau III-6 : Estimation de l'angle de contact.	108
Tableau III-7 : Comparaison des temps caractéristiques de conduction et de solidification des lamelles d'alumine de 1 à 4 μm d'épaisseur.	110
Tableau III-8 : Vitesse de trempe moyenne jusqu'à une température de refroidissement de la lamelle de 100 K et 800 K , une lamelle d'alumine de 2 μm d'épaisseur, R_{th} variable selon les courbes de la figure III-22.	127
Tableau III-9 : Propriétés physiques de Fe_2O_3 utilisé dans les calculs.	135

Introduction générale

La projection plasma est un procédé qui permet la réalisation de dépôts épais ($\approx 300\mu\text{m}$) de métaux, d'alliages, de céramiques et de cermets. Ces revêtements sont utilisés pour leur résistance à la corrosion, à l'oxydation et à l'usure mais aussi pour leurs propriétés fonctionnelles (électriques, magnétiques et thermiques) et leurs propriétés catalytiques. Ces propriétés leur permettent de satisfaire de nombreuses demandes industrielles dans des secteurs aussi divers que ceux de la mécanique, de la chimie, du biomédical, de l'aéronautique, de la marine et de l'automobile...

Le succès et la durée de vie de ces dépôts dépendent, en grande part, de la qualité de l'adhérence entre le dépôt et le substrat ou entre les lamelles qui constituent le dépôt et qui sont formées par l'impact des particules de poudre qui s'écrasent sur le substrat. Ces propriétés d'adhérence et de cohésion ainsi que les propriétés thermo-physiques (thermiques, électriques, mécanique) sont liées à la morphologie des lamelles individuelles et à la qualité du contact entre ces lamelles et le substrat.

Les particules fondues qui impactent sur la surface à revêtir s'étalent en 1 à $2\mu\text{s}$ et solidifient en 2 à $10\mu\text{s}$, la solidification commençant avant la fin de l'étalement. L'impact d'une particule suivante n'intervient en général qu'au bout de 10 à $100\mu\text{s}$ [Fauchais P. 2001]. L'empilement successif des lamelles forme le dépôt. La lamelle constitue donc, la brique fondamentale dans la construction du dépôt.

La formation d'une lamelle dépend à la fois de paramètres liés à la particule en vol (sa taille, sa vitesse, sa température, son état de fusion à l'impact, et ses propriétés thermo-physiques) et de paramètres liés au substrat (ses propriétés, son état de surface, sa température de préchauffage et la présence éventuelle d'oxydes sur sa surface)

Des travaux expérimentaux ont été consacrés à l'étude d'une lamelle individuelle pour mieux comprendre les différents mécanismes qui régissent sa formation (étalement et solidification) afin d'établir des corrélations entre les différents paramètres opératoires du procédé de projection, la microstructure du dépôt et ses propriétés macroscopiques [voir l'article de revue Fauchais P. 2001].

Ils ont montré que la température de préchauffage du substrat semblait jouer un rôle déterminant sur la morphologie de la lamelle et ont conduit à définir une température de préchauffage du substrat dite « température de transition morphologique », au dessus de laquelle la lamelle adopte une forme de disque régulier [Fukumoto M, 2004] alors qu'en deçà, elle présente généralement une forme déchiquetée. Il a été montré récemment que, pour un substrat métallique (acier inoxydable), cette température de transition correspondait à un changement de topographie de la surface du substrat) qui améliore la qualité de contact à l'interface lamelle substrat et qui est dû à la formation d'une couche d'oxyde à l'échelle nanométrique [Cedelle J, 2005].

Parallèlement à ces études expérimentales, des modèles numériques se développent pour aider à mieux comprendre les phénomènes physiques qui interviennent lors de la formation d'une lamelle. A terme, ils devraient permettre de choisir judicieusement les paramètres clés contrôlant la formation d'une lamelle et celle d'un dépôt.

Afin de tenir compte de l'étalement et de la solidification d'une lamelle, des modèles sophistiqués ont été développés qui tiennent compte des aspects hydrodynamiques de la formation de la lamelle et du transfert thermique dans le système lamelle-substrat [Mostaghimi J. 2005].

Par ailleurs, les vitesses de refroidissement des lamelles peuvent atteindre, voire dépasser 10^8 K/s, vitesse caractéristique d'une solidification rapide. Cette dernière combinée à un bon contact lamelle-substrat favorisent la croissance de grains fins à travers l'épaisseur de la lamelle parallèlement à la direction du flux thermique, ce qui confère au dépôt des propriétés microstructurales spécifiques. Il s'avère donc nécessaire de comprendre les phénomènes physiques qui interviennent lors de la solidification rapide : surfusion éventuelle, nucléation et croissance cristalline. Or, ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans les études numériques proposées dans la littérature.

C'est dans ce contexte que se situe notre étude numérique avec l'objectif d'intégrer au mieux les paramètres clés agissant sur la solidification d'une lamelle dans des conditions de projection plasma : épaisseur de la lamelle, température du substrat, son état de surface,

présence éventuelle de couches d'oxydes à la surface des substrats métalliques, qualité du contact lamelle-substrat.

Cette étude consiste en un modèle numérique simple qui tient compte des phénomènes de surfusion et de nucléation lors de la solidification d'une lamelle individuelle. Ce modèle prédit la température de nucléation, la taille des grains et l'influence des paramètres mis en jeu sur les processus de nucléation et de solidification. Il convient toutefois de souligner que pour introduire les phénomènes de nucléation, nous avons du faire l'hypothèse que la solidification ne commençait que lorsque l'étalement était terminé.

Afin de pouvoir comparer nos calculs à des données expérimentales nous avons choisi l'alumine comme matériau projeté car beaucoup de travaux lui ont été consacrés.

La première partie de ce document, consiste en un rappel succinct des différentes techniques de projection thermique en justifiant le choix de la projection plasma comme procédé de déposition adéquat. Nous présentons aussi une synthèse des différents travaux expérimentaux et numériques qui mettent en évidence l'importance de la température de transition morphologique sur la formation (étalement et solidification) d'une lamelle individuelle. Nous abordons également dans cette partie la cinétique de nucléation et de croissance cristalline lors de la solidification de la lamelle.

La deuxième partie est dédiée à la mise en équations du problème physique étudié. Nous présentons les principales hypothèses utilisées pour le développement du modèle thermique ainsi que les matériaux utilisés dans cette étude. La formulation mathématique du modèle consiste à résoudre l'équation de la chaleur dans la lamelle en cours de solidification couplée à l'équation de la chaleur dans le substrat, à l'équation de la cinétique de nucléation hétérogène à la surface du substrat qui dépend d'une barrière d'énergie fonction de l'angle de contact que forme le germe solide avec le substrat en présence du liquide, à l'équation de la cinétique de croissance linéaire et à l'ensemble des conditions aux limites du système étudié. Nous traitons aussi la formation d'une couche d'oxydes à la surface des substrats métalliques.

Nous présentons dans la troisième partie de ce manuscrit, les principaux résultats numériques simulant les processus de refroidissement des lamelles d'alumine sur des substrats métalliques ou d'alumine (couches déjà déposées). Ces résultats concernent d'abord des calculs de

solidification à l'équilibre puis des calculs de solidification qui prennent en compte les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline. Un des points clés de ces derniers calculs est la valeur de l'angle de contact entre le germe en formation et le substrat. Nous étudions donc son influence sur les paramètres caractérisant la nucléation (température, densité de germes) et nous essayons d'en déterminer une gamme de valeurs réalistes en comparant les résultats numériques à des observations expérimentales. Nous calculons ensuite l'influence des paramètres caractérisant le couple lamelle-substrat (épaisseur de la lamelle, qualité du contact interfacial...) sur la vitesse et la température de solidification.

Nous étudions également l'influence de l'oxydation des substrats métalliques (acier inoxydable 304L et acier doux XC38) sur la solidification des lamelles.

Nous avons aussi cherché à tenir compte dans les calculs, de la variation de la résistance thermique de contact au cours du processus de solidification.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Nomenclature

a_0	diamètre moléculaire		(m)
c_p	chaleur spécifique		(J/kg.K)
d	diamètre de particule liquide avant l'impact		(m)
D	diamètre de la lamelle		(m)
D_{lm}	coefficient d'auto diffusion		(m ² /s)
E_D	énergie de diffusion		(J)
G	enthalpie libre		(J)
h	coefficient de transfert de chaleur à l'interface		(W/m ² .K)
H	enthalpie		(J)
Δh_m	chaleur latente de fusion		(J/m ³)
h_p	constante de Planck	6,62.10 ⁻³⁴	(J.s)
k	conductivité thermique		(W/m.K)
k_B	constante de Boltzmann	1,380650.10 ⁻²³	(J/K)
L	épaisseur de la lamelle		(m)
L_m	chaleur latente de solidification		(J/kg)
l_T	épaisseur du substrat		(m)
N_a	nombre d'Avogadro	6,022.10 ²³	(atome/mol)
Q	vitesse de trempé		(K/s)
r	rayon d'un embryon		(m)
r^*	rayon critique de nucléation		(m)
R	constante des gaz parfaits	8,31451	(J/K.mol)
R_{th}	résistance thermique de contact à l'interface		(m ² .K/W)
S	entropie		(J/K)
S^*	position de front de solidification dimensionnée		(m)
T	température absolue		(K)
t^*	temps		(s)
T_m	température de fusion à l'équilibre du matériau		(K)
T_l	température initiale de la lamelle		(K)
T_0	température initiale du substrat		(K)
T_{int}	température à l'interface solide-liquide		(K)
T_N	température de nucléation		(K)
ΔT_{int}	degré de surfusion à l'interface solide/liquide		(K)
T_t	température de transition morphologique		(K)
x^*	coordonnée verticale		(m)

Symboles Grecs

α	diffusivité thermique		(m ² /s)
β	angle de contact germe-substrat		(degré)
γ	énergie interfaciale cristal -liquide		(J/m ²)
θ	angle de contact liquide-substrat (mouillabilité)		(degré)
Θ	fraction solide		(-)
μ	viscosité dynamique		(Pa.s)
ξ	degré d'étalement		(-)
ρ	densité massique		(kg/m ³)
σ	tension de surface		(N/m)
Ω	volume molaire		(m ³ /mol)

I.1. Techniques de projection thermique

Les procédés de projection thermique conventionnels consistent à projeter, à l'aide d'un gaz vecteur, un matériau d'apport, métallique ou non métallique, sous forme de poudre, de fil ou de baguette totalement ou partiellement fondue à condition que sa température de fusion soit inférieure d'au moins 573 K de sa température d'ébullition ou de décomposition pour qu'il ne se vaporise pas ou ne se décompose pas avant d'atteindre le substrat [PRONER A., Techniques de l'ingénieur ; PAWLOWSKI L., 1995 ; FAUCHAIS P., 2001]. Lorsque les matériaux à projeter sont conditionnés sous forme de fil ou de tige, leur extrémité fondue est atomisée par un courant gazeux et projetée sous forme de gouttes fondues.

Ces procédés peuvent être regroupés en deux familles selon la source de chaleur utilisée pour fondre le matériau: flamme ou arc électrique.

I.1.1. Projection par flamme

Cette technologie utilise l'énergie de la combustion d'un carburant gazeux (acétylène par exemple) avec de l'oxygène. Les températures atteintes par une flamme oxyacétylénique sont de l'ordre de 3300 K ; les matériaux dont la température de fusion est inférieure à 2573 K peuvent être projetés sous forme de poudres. Les matériaux utilisés sous forme de fil ou de tige (en général des métaux, des alliages et certaines céramiques) peuvent être projetés si leur température de fusion est inférieure à 3173 K.

On distingue en général 3 techniques qui relèvent de cette technologie : projection par flamme, projection par flamme hypersonique et projection par canon à détonation. De plus, pour la projection par flamme, on différencie la projection dite « flamme poudre » de celle dite « flamme fil » d'après le conditionnement du matériau.

I.1.1.1. « Flamme poudre »

Le matériau d'apport est introduit sous forme de poudre dans la flamme oxycombustible où il est accéléré grâce à l'énergie cinétique transmise essentiellement par le gaz porteur ou le gaz de soufflage de combustion. Les torches sont équipées d'un récipient de stockage de poudre, soit intégré à la torche soit séparé. La poudre à projeter peut être un métal pur, un alliage, un composite, un cermet ou certaines céramiques à bas point de fusion. La température de fusion des matériaux utilisés doit être inférieure à 0,6 à 0,7 la température de la flamme ($T_{\text{fusion}} = 0,6-0,7 T_{\text{flamme}}$)

En raison de la faible vitesse d'impact des particules projetées, de l'ordre de 30 à 50 m/s, les dépôts obtenus ont une faible adhérence (de l'ordre de 20 à 40 MPa) et une porosité relativement élevée (10 à 20%). Les matériaux les plus utilisés sont les alliages auto fusibles (alliages à base de Ni ou Co contenant du bore et/ou du silicium et les alliages à bas point de fusion. Pour les alliages auto-fusibles, la refusion et la liaison du dépôt avec le substrat, sont obtenues par un post-traitement de chauffage après projection. Les dépôts refondus sont denses et presque sans porosité. De plus, les oxydes sont éliminés grâce au bore et au silicium sur lesquels l'oxygène se fixe préférentiellement et qui diffusent ensuite vers la surface du fait du gradient de température [PFENDER E., 1992 ; PRONER A., Techniques de l'ingénieur ; FAUCHAIS P., 2001].

I.1.1.2. « Flamme fil »

Le matériau est conditionné sous forme de fil ou de tige et entraîné dans la flamme par des rouleaux placés à l'arrière de la torche. Ces rouleaux sont actionnés par un moteur électrique ou un moteur pneumatique. Une fois l'extrémité de la tige ou du fil fondue dans la flamme, un courant d'air comprimé l'atomise et projette les particules sur la surface du substrat à une vitesse pouvant atteindre 150 m/s. Les taux horaires de déposition varient de 1 à 30 kg/h selon le type du matériau projeté et le diamètre des fils ou des baguettes utilisés. La température de fusion des matériaux peut atteindre 0,95 de la température de la flamme ($T_{\text{fusion}} = 0,95 T_{\text{flamme}}$). L'épaisseur des dépôts varie de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres. Cette technique permet de projeter des métaux (Zn, Al, Cu, Sn, Ni, Mo), des aciers et des alliages à base de Zn, Cu et de Ni sous forme de fils et quelques céramiques (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, ZrO_2 avec stabilisants) sous forme de cordons ou de baguettes.

I.1.1.3. Flamme hypersonique (communément désignée par l'acronyme anglais HVOF : High Velocity Oxyfuel Flame)

Ce procédé utilise la combustion sous pression d'un carburant sous forme gazeuse (propane, propylène, acétylène, hydrogène) ou liquide (kérosène) avec de l'oxygène ou éventuellement de l'air en particulier pour le kérosène. Les gaz de combustion pénètrent dans la chambre de combustion à des pressions allant jusqu'à 1 MPa ce qui augmente légèrement la température de combustion [PRONER A., Techniques de l'ingénieur]. La chambre est refroidie par une circulation d'eau. La flamme est ensuite accélérée dans une tuyère et acquière à la sortie de celle-ci une vitesse supersonique. La poudre à projeter est soit

propulsée sous pression dans l'axe du jet (injection en amont de la tuyère) soit injectée au voisinage en aval de la tuyère à une pression proche de la pression atmosphérique. Les vitesses acquises par les particules peuvent atteindre 600 à 700 m/s et les dépôts réalisés présentent une bonne adhérence (de 70 à 100 MPa) et une faible porosité (2%). Les matériaux projetés sont essentiellement des cermets (WC-Co, Cr₃C₇-NiCr), des métaux, des alliages métalliques autofusibles ou non [KORPIOLA K., 1996 ; ARSENAULT B., 2001].

I.1.1.4. Canon à détonation

Dans ce procédé, le matériau est projeté grâce à l'énergie de détonation d'un mélange gazeux qui est le plus communément, un mélange oxygène-acétylène. Le mélange est injecté dans le canon en même temps que la poudre d'apport véhiculée par un gaz inerte. Le canon est constitué d'un long cylindre fermé à une de ses extrémités et refroidi à l'eau. L'onde de détonation, créée par une étincelle dans le mélange détonnant, chauffe et accélère les particules, injectées à mi-longueur du canon, jusqu'à la sortie du canon où elles sont éjectées à une vitesse élevée (jusqu'à 900-1300 m/s) vers la surface du substrat à traiter. Entre chaque tir le tube est balayé par un jet de gaz neutre (azote). Au maximum dix tirs peuvent être effectués par seconde. L'énergie cinétique élevée des particules à l'impact sur le substrat conduit à l'édification d'un revêtement dense et adhérent (porosité inférieure à 1% et adhérence supérieure à 80 MPa). Les matériaux généralement utilisés sont les carbures de chrome ou de tungstène avec un liant métallique (Ni, Co) [PRONER A., Techniques de l'ingénieur ; FAUCHAIS P., 2001].

I.1.2. Projection par arc électrique

I.1.2.1. « Arc-fil »

Le principe de cette technique consiste à amorcer un arc électrique entre deux électrodes consommables sous forme de fil. La tension appliquée entre ces deux fils varie entre 18 et 40 V pour des intensités de courant comprises entre 100 et 500 A. L'arc généré fait fondre l'extrémité des fils. Une circulation de gaz comprimé (généralement de l'air) permet d'atomiser la partie fondue des fils. La température de l'arc peut dépasser 6000 K dans l'air à pression ambiante, ce qui contribue à un chauffage excessif des particules et une vaporisation importante des gouttelettes. L'utilisation d'air comprimé comme gaz d'atomisation conduit également à l'oxydation des gouttelettes métalliques surchauffées.

Ce procédé permet d'obtenir des dépôts épais de 0,5 à 3 mm avec une adhérence de 20 à 40 MPa. Il permet de déposer des matériaux métalliques ductiles tels que le zinc, l'aluminium ou le cuivre [FAUCHAIS P., 1989] mais également des superalliages non ductiles avec des qualités de dépôt comparables à ceux obtenues par projection plasma, ainsi que des dépôts métalliques renforcés par des particules céramiques non fondues grâce à la technologie des fils fourrés.

1.1.2.2. Projection plasma

Ce procédé utilise des matériaux métalliques, céramiques ou cermets sous forme de poudre avec des particules de taille inférieure à 100 μm . Ces particules sont déposées dans un état fondu ou semi fondu sur des substrats préalablement préparés. La source de chaleur est un jet de plasma produit par arc électrique ou une décharge radiofréquence [FAUCHAIS P., 1989].

Dans le cas d'un arc électrique : le plasma est créé par une décharge électrique en courant continu entre deux électrodes coaxiales. La cathode est une tige d'extrémité conique en tungstène thorié, et l'anode, en forme de tuyère, est en cuivre, éventuellement chemisée de tungstène. Ces deux électrodes sont refroidies par eau sous une pression de 1,5 MPa environ. L'arc électrique qui s'établit entre la cathode et la surface de l'anode, entre lesquelles circule le gaz plasmagène, est amorcé par une décharge haute fréquence (quelques MHz) et haute tension (quelques milliers de Volts) et entretenu par une source de courant à basse tension (inférieure à 200 V à vide) mais dont le courant peut atteindre 900 A. Le mélange gazeux qui constitue le gaz plasmagène est généralement constitué d'un gaz primaire (argon ou azote) qui assure le débit massique de l'écoulement et d'un gaz secondaire de conductivité thermique élevée (hydrogène ou hélium) qui permet d'améliorer le transfert thermique aux particules. Lorsque la température dépasse 8000 K il y a ionisation du gaz plasmagène et formation d'un milieu conducteur qui entretient une colonne d'arc entre l'extrémité de la cathode et l'anode. La vitesse du jet plasma à la sortie de la tuyère est élevée (de l'ordre de 600 à 2000 m/s) mais reste subsonique en raison de la température du jet plasma (8000 à 14000 K). Les particules solides sont introduites perpendiculairement dans le jet plasma à l'aide d'un gaz porteur et sont accélérées et fondues (ou partiellement fondues) dans l'écoulement. La gamme de vitesse des particules, pour un même matériau et pour une distribution granulométrique comprise entre 25 et 45 μm , varie de quelques dizaines de m/s jusqu'à 300 m/s selon les conditions opératoires et les trajectoires suivies par les particules dans le jet de plasma. Les puissances dissipées dans les torches sont comprises entre 20 à 60 kW. La projection s'effectue en général à l'air libre, à la pression atmosphérique (air plasma spraying : APS) et

l'inclusion d'oxydes dans les dépôts métalliques réalisés par cette technique, est inévitable. Afin de réduire le taux d'oxydation de ces dépôts, on adopte la technique de projection sous gaz inerte (inert plasma spraying : IPS) ou sous une pression en dessous de la pression atmosphérique (10 à 50 kPa) (vacuum plasma spraying : VPS) [ASM Handbook Vol.5].

Le procédé IPS consiste à réaliser des dépôts par projection plasma dans une chambre remplie d'un gaz inerte (généralement de l'argon) à la pression atmosphérique. Ceci permet d'une part de diminuer le refroidissement du jet du à la dissociation de l'oxygène de l'air et donc d'augmenter le transfert d'énergie vers les particules grâce à des jets plus longs et plus gros comparés à ceux obtenus à l'air libre et d'autre part, d'éviter l'oxydation des particules métalliques. Il est nécessaire d'utiliser des volumes de chambre de 20 à 30 m³ pour éviter l'utilisation d'une double paroi avec refroidissement par circulation d'eau.

Dans le procédé VPS, la projection se déroule sous pression réduite (10 à 50 kPa). Réduire la pression de travail revient à allonger fortement (quelques dizaines de centimètres) la longueur du jet mais aussi à diminuer sa température (4000 à 5000 K à 10 kPa). La diminution de la pression se traduit par une augmentation du libre parcours moyen des atomes et des molécules du plasma, ce qui réduit le transfert de quantité de mouvement et de chaleur aux particules car on est plus dans le domaine des milieux continus. La technique VPS est surtout utilisée pour obtenir des dépôts métalliques denses avec une meilleure adhérence. En effet, une pression partielle d'oxygène réduite autorise le maintien du dépôt et du substrat à des températures élevées (jusqu'à 1173 K pendant le tir pour des superalliages) et favorise ainsi l'amélioration de l'adhérence du dépôt par diffusion. Cette technique peut être aussi utilisée pour déposer des cermets à base de carbure.

Le procédé VPS est essentiellement réservé à la projection des superalliages, et des alliages de titane, alors que l'IPS traite de certains carbures et des borures.

Le procédé de projection plasma peut aussi utiliser une torche plasma à couplage inductif (ICPT) ; elle est caractérisée, principalement, par un diamètre interne de torche plus important que celui des torches à plasmas d'arc: 20 et 50 mm contre 5 à 7 mm. Cette augmentation de la section de torche, se traduit par une diminution de la vitesse des gaz, en première approximation inversement proportionnelle au carré du diamètre de la tuyère ; la vitesse des gaz est alors de l'ordre de 100 m/s et la vitesse des particules à l'impact d'environ 60 m/s Par contre leur temps de séjour dans l'écoulement plasma est plus élevé. Ceci permet

de fondre des particules dont les diamètres vont jusqu'à 200 μm . Les particules sont injectées axialement à l'aide d'un injecteur refroidi par circulation d'eau [FAUCHAIS P., 2001, 2004(a)].

La projection plasma permet de réaliser des dépôts épais (de 50 à 3000 μm) de 300 μm en moyenne. Ils sont utilisés pour leur résistance à la corrosion, à l'usure, leur conduction électrique, magnétique et ionique et leur capacité de barrières thermiques et ont de nombreux domaines d'applications : mécanique, aéronautique, électronique, automobile, médicale, marine, etc.

Le tableau I-1 ci-dessous résume et compare les principales caractéristiques des techniques de projection thermique

Caractéristique	flamme poudre	flamme fil	Arc électrique	APS	HVOF	Canon à détonation
Source de chaleur	Flamme	Flamme	Arc électrique	plasma	Flamme	Flamme
Température de la source (K)	3400	3400	10000 - 20000	8000 - 14000	2400-3100	3300
Vitesse des particules (m/s)	40	150	200	50-300	400-600	600-1200
Adhérence (MPa)	20-40	20-40	40	40-70	50-80	50-80

Tableau I-1 : Caractéristiques moyennes des différents procédés de projection thermique [FAUCHAIS P., 2004a].

Les données du tableau I-1 montrent que la technique de projection plasma présente un bon compromis température de la source / vitesse des particules. Les vitesses acquises par les particules qui sont fondues en grande majorité (si les conditions opératoires sont adéquates) permettent un bon étalement des gouttes sur le substrat et une adhérence de dépôt supérieure à 40 MPa.

I.2. Formation des dépôts par projection thermique

En projection thermique, les dépôts sont formés par empilement successif de lamelles individuelles écrasées sur un substrat solide ou sur des lamelles déjà solidifiées et dont l'épaisseur varie de 0,8 à 4 μm . La microstructure des dépôts ainsi réalisés et donc leur

propriétés dépendent essentiellement des mécanismes d'étalement de la matière fondue sur le substrat, de sa cinétique de refroidissement et de solidification et du contact des lamelles avec le substrat et entre elles [SAMPATH S., 1996]. Il faut remarquer que les applications industrielles exigent généralement une bonne adhérence du dépôt au substrat ainsi qu'une bonne cohésion (adhérence entre les lamelles déposées). Ces deux caractéristiques comme les propriétés thermomécaniques et électriques sont liées à la qualité de contact entre les différentes lamelles empilées et à l'architecture du dépôt [FAUCHAIS P., 2006 ; FUKUMOTO M., 2005].

La formation des lamelles est contrôlée, d'une part, par leur vitesse d'impact, leur taille, leur état de fusion, leur viscosité et leur état chimique, et d'autre part, par des paramètres propres au substrat: sa nature, son état de surface, la couche d'oxyde formée à la surface des substrats métalliques (épaisseur, composition, rugosité aux échelles micrométriques et nanométriques), sa température, sa réactivité de surface.

Le refroidissement de la lamelle s'effectue essentiellement par conduction vers le substrat ou la couche déjà déposée. Le taux d'évacuation de la chaleur dépend, de l'enthalpie de la goutte à l'impact, de la qualité du contact à l'interface, de l'épaisseur de la lamelle et des propriétés thermo-physiques du couple des matériaux lamelle/substrat.

Différentes études analytiques, numériques (voir paragraphe I.5) et expérimentales ont été entreprises pour étudier l'influence des paramètres des particules à l'impact (vitesse d'impact, température des particules, viscosité) sur la taille des lamelles formées et sur leurs modes d'étalement et de solidification.

Ces études conduisent généralement à la détermination de $\xi = D/d$ qui représente le degré d'étalement de la goutte et qui est défini comme le rapport du diamètre de la lamelle étalée D , supposée cylindrique, au diamètre de la particule avant l'impact d . Elles utilisent, le plus souvent trois nombres adimensionnels pour étudier l'étalement de la particule liquide :

$$\text{Le nombre de Reynolds } Re = \rho v d / \mu \quad (I.1)$$

qui quantifie la dissipation visqueuse des forces d'inertie,

$$\text{Le nombre de Weber } We = \rho v^2 d / \sigma \quad (I.2)$$

qui exprime la transformation de l'énergie cinétique en tension de surface

$$\text{et le nombre de Péclet } Pe = v d / \alpha \quad (I.3)$$

qui représente le rapport de transfert de chaleur par convection au transfert de chaleur par conduction. Ce nombre intervient lorsque le transfert de chaleur est pris en compte.

avec ρ : la masse volumique de la particule (kg/m^3) ; d : le diamètre de la particule avant impact (m) ; v : sa vitesse (m/s) ; μ : sa viscosité dynamique (Pa.s) fonction de la température T (K) ; σ : la tension de surface (J/m^2) ; D : le diamètre de la particule étalée (m) ; α : la diffusivité thermique (m^2/s).

Un des premiers modèles qui a été proposé est le modèle phénoménologique de Madjeski [MADJESKI J., 1976] qui tient compte de la tension de surface, de la viscosité et de la solidification. Ce modèle permet d'établir une corrélation entre la taille de la lamelle et les trois nombres adimensionnels cités ci-dessus qui permettent d'exprimer l'importance relative des processus qui interviennent lors de l'étalement de la matière sur la surface solide.

Madjeski a obtenu, une équation différentielle compliquée qui n'a pas de solution analytique. Il a simplifié le modèle en supposant que la solidification ne commence que lorsque l'étalement de la lamelle est terminé et que l'énergie cinétique de la particule se transforme principalement en travail de dissipation visqueuse. Le degré d'étalement ξ_m dans ce cas, peut être calculé à partir de l'équation suivante qui dépend des nombres de Weber et de Reynolds :

$$\frac{3\xi_m^2}{We} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\xi_m}{1.2941} \right)^5 = 1 \quad (\text{I.4})$$

Cette formule peut être simplifiée, pour un nombre de Reynolds $Re > 100$, et un nombre de Weber $We > 1000$ et se réduit alors à :

$$\xi_m = 1,2941 Re^{0.2} \quad (\text{I.5})$$

où ξ_m est le degré d'étalement maximum.

A titre d'exemple, le tableau I-2 présente les valeurs du nombre de Reynolds Re des particules à l'impact et les épaisseurs des lamelles résultantes dans le cas de particules d'alumine de $35 \mu\text{m}$ de diamètre projetées par plasma. Ces épaisseurs sont déduites du degré d'étalement calculé à partir de la loi de Madejski simplifiée (équation I.5). La masse volumique de l'alumine à l'état liquide est considérée comme égale à $\rho = 2900 \text{ kg/m}^3$. La loi qui régit l'évolution de sa viscosité [ESCURE C., 2000] en fonction de la température est la suivante :

$$\mu(T) = 2.87.10^{-9} T \exp\left(\frac{20,5.10^3}{T}\right) \text{ Pa.s} \quad (\text{I.6 a})$$

et celle de la tension de surface [PARADIS P. F., 2005] dans la gamme de température (2190 – 2500 K) :

$$\sigma(T) = 0,64 - 8,2.10^{-5} (T - T_m) \text{ N/m} \quad (\text{I.6b})$$

où T_m est égale à 2327 K.

Nous avons supposé que l'expression de la tension de surface reste valable pour des températures supérieures à 2500 K.

Température de la particule (K)	Vitesse de la particule (m.s ⁻¹)	Nombre de Weber	Nombre de Reynolds	Degré d'étalement $\xi = D / d$	Epaisseur de la lamelle L (μm)
2500	100	71478	390	4,26	1,28
2500	150	160827	585	4,62	1,09
2500	200	285915	780	4,9	0,97
2800	200	126875	1677	5,7	0,7
3000	300	163125	3806	6,7	0,6

Tableau I-2 : Calcul du nombre de Reynolds et des épaisseurs de lamelles d'alumine selon le modèle de Madjeski dans le cas de la projection plasma, pour un diamètre de particule de 35 μm

Pour des conditions opératoires conventionnelles en projection plasma, nous pouvons noter que le nombre de Reynolds des particules à l'impact est supérieur à 100, et le nombre de Weber supérieur à 1000 (Tableau 1-2). Nous pouvons aussi remarquer que plus la température des particules est élevée plus la viscosité du liquide est faible et donc mieux s'étale la lamelle ce qui permet d'obtenir des épaisseurs de lamelles faibles et, une géométrie moins déformée. Enfin, nous pouvons également noter qu'un nombre de Reynolds élevé (vitesse de particule à l'impact élevée et/ou température élevée pour une taille de particule donnée), correspond à une épaisseur de la lamelle faible.

Nous détaillons dans les paragraphes suivants les mécanismes qui contrôlent la formation des lamelles : étalement de la goutte et solidification.

I.3. Etalement des lamelles

Les particules fondues accélérées dans le jet plasma, s'écrasant sur un substrat lisse, acquièrent une forme lamellaire due à la conversion de leur énergie cinétique en travail de déformation visqueuse et d'énergie de surface [FAUCHAIS P., 2004(a)]. L'impact de la goutte liquide sur le substrat génère des tensions à l'intérieur de la goutte qui se relâchent vers les bords en formant ainsi une lamelle présentant une morphologie éclatée ou une forme d'un disque régulier [ARMSTER S. Q., 2002].

Au moment de l'impact d'une particule projetée (dans les 100 premiers nanosecondes qui suivent le contact avec le substrat en projection plasma), une particule complètement fondue peut avoir trois types de comportement : soit elle rebondit soit elle s'étale avec ou sans éjection de matière. Ce comportement peut être caractérisé par le paramètre de Sommerfeld K qui est défini par la relation suivante [MUNDO C., 1995] :

$$K = We^{0,5} * Re^{0,25} \quad (I.7)$$

où We et le nombre de Weber et Re le nombre de Reynolds de la goutte à l'impact.

Les éclaboussures à l'impact (appelé « impact splashing » en anglais) correspondent à une éjection de matière dans une direction d'environ 45° par rapport à la surface du substrat [ESCURE C., 2001].

Pour des gouttes d'eau et d'éthanol impactant sur un substrat lisse, la transition de la forme « goutte déposée » au phénomène d'éclaboussures se produit pour $K = 57,7$. Lorsque : $3 < K < 57$ la goutte se dépose sans éjection de matière à l'impact ;

$K > 57,7$ une éjection de matière est observée ;

$K < 3$ la goutte rebondit à l'impact.

Escure et al [ESCURE C., 2001] ont montré que dans le cas de la projection par plasma de gouttes d'alumine, il y a éjection de matière dès que le critère de Sommerfeld K est supérieur à 30 et ce pour des particules de $30 \mu\text{m}$ de diamètre et dont la vitesse varie de 50 à 270 m/s.

Juste après l'impact sur le substrat, la particule commence à s'étaler. Les premiers modèles qui traitent des phénomènes d'étalement et de solidification sont ceux de H. Jones [JONES H., 1971] et de Madjeski [MADJESKI J., 1976]. Ils ont traité séparément l'étalement d'une lamelle et sa solidification en se basant sur l'hypothèse que la vitesse de propagation du front de solidification dans la lamelle est plus lente que la vitesse d'impact de la particule, ces modèles seront présentés dans le paragraphe 1.5. Par la suite, le développement des moyens de métrologie rapide (pyrométrie ($\approx 100 \text{ ns}$) et d'imagerie ($\approx 1 \mu\text{s}$)) a permis d'entreprendre

des études expérimentales sur l'étalement de particules dans des conditions de projection thermique. Elles consistent à suivre l'étalement des particules et à étudier leurs morphologies en fonction des paramètres de projection. [VARDELLE M., 1995; LEGER A. C., 1996; FAUCHAIS P., 2004(a) ; FUKUMOTO M., 1995, 1999]. Différents modèles, en particulier numériques, ont été développés en parallèle. Ils sont présentés dans le paragraphe I.5.

I.3.1. Morphologie des lamelles

Kudinov et al [KUDINOV V. V., 1989] ont été les premiers à faire un bilan des différentes morphologies de lamelles qui peuvent être observées lorsque l'on projette par plasma des particules d'alumine sur un substrat lisse avec différentes vitesses et températures à l'impact. Ils constatent que les lamelles peuvent avoir la forme d'un disque régulier si la vitesse d'impact des particules est faible alors que les particules peuvent éclater en fines gouttelettes à l'impact si leur vitesse augmente et /ou si leur température augmente. Cela s'explique par l'augmentation de leur énergie cinétique et/ou la diminution de leur viscosité. Il faut cependant, noter que ce travail ne tient pas compte de l'état de surface du substrat et de sa température [LIU H., 1993 ; VARDELLE M., 1995].

I.3.2. Température de transition

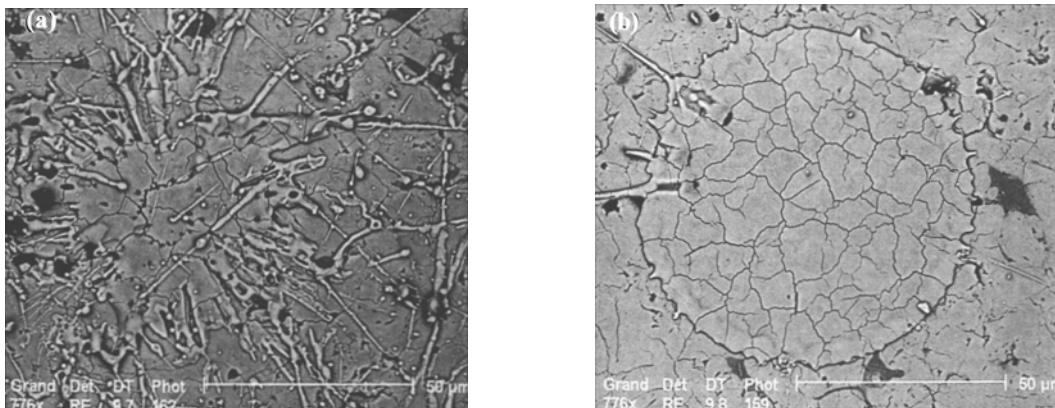


Figure I-1 : Morphologie de lamelles de zircone yttrée projetées par plasma sur substrat lisse d'acier inoxydable (a) $T < T_t$ (b) $T > T_t$ [BIANCHI L., 1995].

Hasui et al [HASUI A., 1970] ont constaté que la forme des particules d'alumine projetées sur verre évolue d'une forme déchiquetée vers une forme de disque régulier lorsque le substrat est chauffé à 653 K, et que l'adhérence des dépôts céramiques est améliorée lorsque le substrat est préchauffé [MELLALI, 1994, 1996]. Fukumoto et al [FUKUMOTO M., 1995] ont

défini une température de transition morphologique T_t correspondant à la température de substrat pour laquelle les lamelles passent d'une forme éclatée à une forme de disque (figure I-1). Une lamelle déchiquetée correspond à des éclaboussures parallèles à la surface du substrat (appelé en anglais « flattening splashing »). Ce phénomène d'éclaboussure peut être caractérisé par un paramètre K_f introduit par Fukumoto [FUKUMOTO M., 2002]. K_f dépend de la vitesse de l'écoulement du liquide lors de l'étalement ; il est défini par la relation suivante :

$$K_f = 0.5 a^{1.25} Re^{0.3} K \quad (I.8)$$

où $a = v_f / v_p$: rapport de la vitesse d'écoulement du liquide v_f et de la vitesse d'impact de la particule v_p ; Re : le nombre de REYNOLDS et K : le critère de SOMMERFELD de la particule à l'impact. Ces paramètres correspondent à une vitesse maximale d'étalement, le nombre de REYNOLDS est calculé selon (l'équation I.5).

L'évaluation de la valeur de a est très difficile dans le cas de la projection plasma car le calcul de la vitesse de l'écoulement du fluide n'est pas accessible à très petite échelle de temps (1 μ s). La mesure de a , obtenue dans le cas des gouttes millimétriques de nickel impactant sur de l'acier inoxydable par chute libre, a conduit à un critère de transition de 7 [CEDELLE J., 2005] :

$K_f < 7$: formation de lamelles sous forme de disque

$K_f > 7$: formation de lamelles déchiquetées

Bianchi et al [BIANCHI L., 1997] ont observé que pour des gouttes de zircone yttrée et d'alumine projetées sur substrat d'acier inoxydable lisse, T_t est de l'ordre de 423 à 473 K (cf signification de cette variation sur la figure I.2). Ils ont aussi montré que pour une température de substrat supérieure à 773 K et pour un temps de préchauffage plus long, le phénomène d'éclaboussures réapparaît. Ceci est probablement dû à une importante oxydation du substrat. Ce phénomène de changement de morphologie à une température de transition a été observé par de nombreux auteurs et pour un grand nombre de matériaux projetés et de substrats. [CEDELLE J., 2006, McDONALD A., 2006, ABEDINI A., 2006]

D'autres travaux [BIANCHI L., 1995, SAKAKIBARA N., 2000 ; PERSHIN, 2001] ont montré que la rugosité de surface du substrat n'est pas le seul paramètre qui affecte l'adhésion du dépôt. Les lamelles projetées sur substrat lisse ($R_a \sim 0,05 \mu$ m) préchauffé à une température T_s supérieure à la température de transition T_t présentent une forme de disque régulier et l'adhérence du dépôt du même matériau projeté sur un substrat rugueux de même nature préchauffé à la même température T_s , est 2 à 5 fois plus élevée que lorsque le substrat est préchauffé à $T_s < T_t$. L'adhérence du dépôt évolue avec la température du substrat de

façon similaire à l'évolution de la forme des lamelles projetées sur substrat lisse (figure I-2) [FUKUMOTO M., 2004].

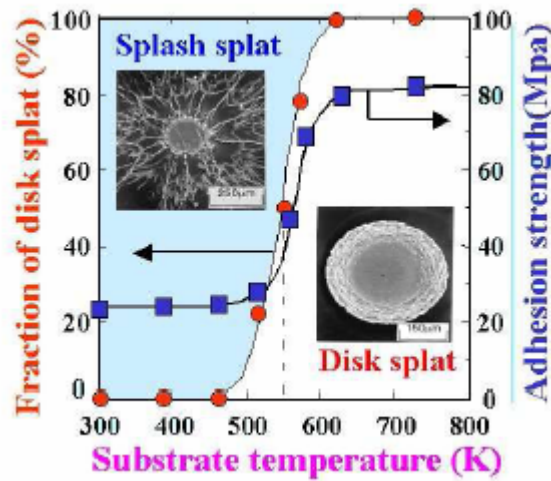


Figure I-2 : Température de transition morphologique des lamelles de Nickel projetées sur un substrat d'acier inoxydable et variation de la force d'adhérence en fonction de T_s , où T_s est la température du substrat [FUKUMOTO M., 2004].

I.3.3. Nature du phénomène de transition morphologique des lamelles

Le changement de forme des lamelles d'une forme éclatée à une forme de disque régulier résulte d'une interaction complexe entre les paramètres de la goutte à l'impact et les paramètres liés à la surface du substrat. Cette transition est expliquée par une combinaison des effets suivants :

- Désorption des adsorbats et des condensats formés à la surface d'un substrat préalablement nettoyé. Le préchauffage du substrat à la température de transition permet de réduire la densité des contaminants qui sont généralement des molécules d'eau et d'autres particules volatiles telles que les huiles. Li et al [LI C.-J., 1998] ont recouvert la surface d'un substrat par un film organique et ont observé la transition morphologique des lamelles en chauffant le substrat à 323 K au dessus de la température d'ébullition de la substance organique. Ce résultat confirme ceux de Jiang et al [JIANG X., 2001] qui ont étudié des lamelles de zircone sur des substrats ayant différents taux de contaminants. Ils observent que la fragmentation des lamelles se réduit avec la réduction du taux des adsorbats et des condensats à la surface du substrat. L'élimination de ces contaminants serait complète à la température de

transition. Jiang et al [JIANG X., 2001] soulignent aussi que la présence des adsorbats et des condensats à la surface d'un substrat froid peut induire la formation d'un film de gaz, qui reste piégé sous la lamelle, et qui est du à l'effet du chauffage extrêmement rapide des adsorbats et des condensats lors de l'impact de la particule fondue. Évidemment ce film de gaz réduit la qualité du contact entre la lamelle et le substrat et affecte la morphologie de la lamelle.

Fukumoto et al [FUKUMOTO M., 2000, 2002] ont observé, dans une chambre à atmosphère contrôlée, qu'au dessous d'une pression critique de la chambre notée p_t (la pression pour laquelle les contaminants se désorbent) la transition morphologique des lamelles millimétriques de cuivre et de nickel ne dépend plus de la température du substrat. Aussi, les auteurs concluent que la désorption des adsorbats et des condensats conduit à la formation des lamelles sous forme de disque régulier.

- Etat de surface du substrat : Moreau et al [MOREAU C., 1995] ont montré que la seule connaissance de la rugosité R_a d'une surface ne suffit pas pour évaluer l'influence de l'état de surface du substrat et que le type de matériau et les paramètres des gouttes affectent aussi la morphologie de la lamelle. Ainsi l'éclatement des lamelles diminue dans le cas d'un liquide mouillant bien le substrat. Fukumoto et al [FUKUMOTO M., 2004] ont évalué l'influence de l'état de surface du substrat sur la morphologie des lamelles en introduisant un paramètre d'oblicité de surface noté S_k (figure I.3). Leur étude a consisté à étudier la morphologie des lamelles de Ni, Cu et Cr projetées sur deux types de substrat d'acier inoxydable 304L polis miroir : l'un à température ambiante, et l'autre porté à 673 K. L'analyse Auger montre que la couche d'oxyde formée à la surface du substrat froid est de quelques nanomètres d'épaisseur alors que celle formée sur un substrat chaud est d'une dizaine de nanomètres. Les proportions des éléments présents à la surface du substrat, restent constantes avant et après le préchauffage limité à 673 K.

La topographie des surfaces de ces deux substrats, observée par AFM (et présentée sur la figure I-4), indique que la rugosité moyenne R_a est de 2,7 nm pour le substrat chauffé alors qu'elle est de 0,7 nm à température ambiante. Ainsi le préchauffage d'un substrat d'acier inoxydable modifie la topographie de sa surface à l'échelle nanométrique. Cette modification est due à la croissance de pics d'oxyde. Ces pics peuvent être caractérisés par un paramètre d'oblicité appelé S_k . Ce paramètre est défini ci-dessous avec les principaux paramètres caractérisant la rugosité:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad (I.9a)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (z - m)^2 dz} = \sigma \quad (I.9b)$$

$$S_k = \frac{1}{\sigma^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - m)^3 \phi(z) dz \quad (I.9c)$$

$$K_u = \frac{1}{\sigma^4} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - m)^4 \phi(z) dz \quad (I.9d)$$

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

R_a correspond à la rugosité moyenne et représente l'intégrale de la valeur absolue du profil de rugosité sur la longueur d'évaluation ; m est la moyenne de z .

$\phi(z)$ 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 (oblicité) et K_u (kurtosis) sont des paramètres de forme sans dimension qui permettent d'évaluer la distribution des amplitudes présentes en surface.

Le paramètre S_k mesure l'asymétrie de la surface du substrat comme le montre la figure I. 3 [FUKUMOTO M., 2004] et [CEDELLE J., 2006].

Ces paramètres permettent de définir un état de surface ainsi que la morphologie des lamelles correspondantes.

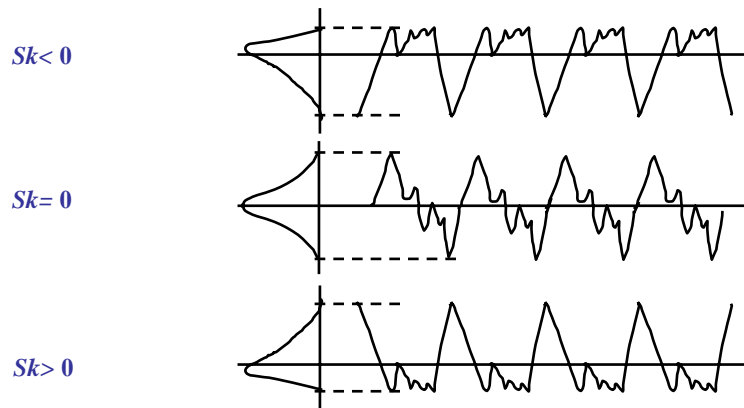


Figure I-3 : Définition du paramètre d'oblicité S_k pour différentes topographies de surface [CEDELLE J., 2005].

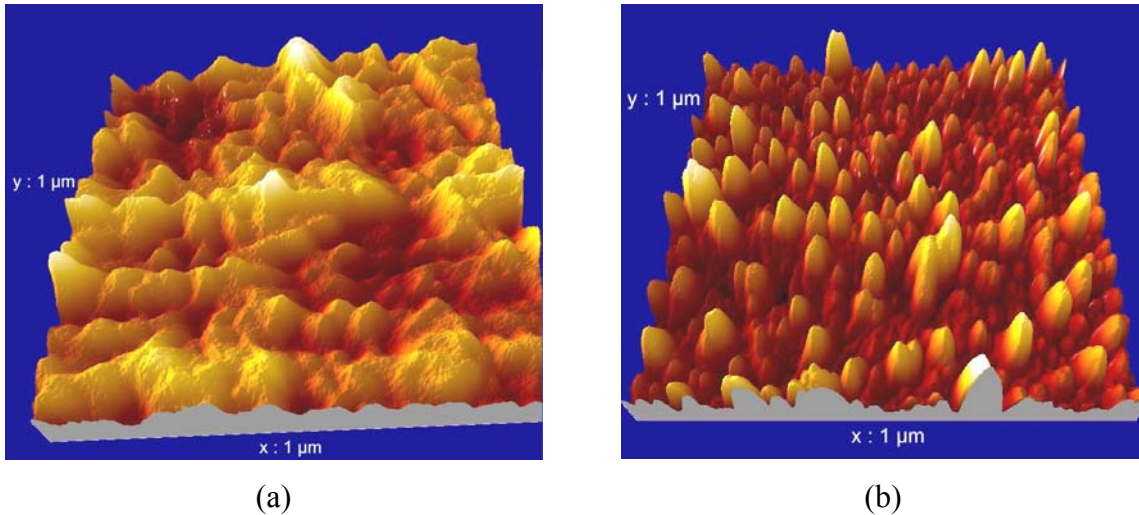


Figure I-4 : Image obtenue par microscopie à force atomique d'un substrat d'acier inoxydable (a) porté à température ambiante (300 K), (b) préchauffé à 673 K. [CEDELLE J., 2005].

Fukumoto et al [FUKUMOTO M., 2004] ont obtenu, pour des substrats de même nature et de même rugosité R_a (quelques nanomètres) mais avec des S_k différents, des morphologies de lamelles différentes: pour un S_k positif la lamelle à une forme de disque et pour un S_k nul ou négatif la lamelle tend vers une forme éclatée.

Les mesures de trois types de rugosité de surface effectuées sur des substrats d'acier 304L (résumées dans le tableau I-3 ci-dessous) ont montré que seul le paramètre d'oblicité S_k permet d'évaluer quantitativement l'effet de la rugosité de surface sur la morphologie de la lamelle. Les travaux de Cedelle et al [CEDELLE J., 2006] effectués sur des lamelles de zircone ont aussi montré que la température de transition est fortement liée à l'état de surface du substrat et que le préchauffage d'un substrat d'acier inoxydable AISI 304L à une température n'excédant pas 773 K fait augmenter la couche d'oxyde d'une dizaine de nanomètres ; l'oblicité de la surface définie par le paramètre S_k varie de 0 avant le préchauffage à une valeur de 1 après le préchauffage.

Paramètres du substrat	R_a (nm)	R_q (nm)	S_k	K_u	lamelle
Poli (avec Al_2O_3 à 0,3 μm) (a)	0,70	0,87	- 0,256	2,757	Déchiquetée
Poli (avec Al_2O_3 à 0,3 μm) préchauffé à 673 K (b)	2,70	3,36	0,652	3,026	Disque
Poli (avec Al_2O_3 à 1 μm) (c)	2,77	3,59	-0,565	3,299	Déchiquetée

Tableau I-3 : Paramètres de rugosité pour un substrat d'acier AISI 304L [CEDELLE J., 2005].

Dans le cas d'un substrat d'acier bas carbone, le préchauffage du substrat jusqu'à une température de 523 K induit une oxydation de surface d'épaisseur 7 à 10 fois plus importante que celle formée sur un substrat d'acier inoxydable 304L pour le même temps de chauffage et la même température [PECH J., 1999]. De plus, dans le cas d'un substrat d'acier inoxydable, la couche d'oxyde consiste en une spinelle ($\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$), alors que celle formée sur un substrat bas carbone consiste en une couche de magnétite Fe_3O_4 sous une couche d'hématite Fe_2O_3 .

- Contact et solidification: Selon Mc. Pherson [MCPHERSON R., 1980] la présence des contaminants à l'interface peut limiter la surface réelle de contact de la lamelle avec le substrat à environ 25% de la surface apparente. Toute modification de la surface du substrat affecte la qualité du contact interfacial qui contrôle l'évacuation de la chaleur de la lamelle vers le substrat et par conséquent le mode de croissance cristalline. Bianchi [BIANCHI L., 1997] a montré que la vitesse de trempe moyenne des lamelles de zircone projetées sur un substrat lisse d'acier inoxydable AISI 304L est de 409 K/ μs lorsque le substrat est maintenue à 573 K et de l'ordre de 85 K/ μs pour une température du substrat de 348 K. Cette différence s'explique par une nette augmentation de la surface de contact dans le cas d'un substrat maintenu à 573 K. La qualité du contact entre la lamelle et le substrat peut être exprimée par une résistance thermique de contact. Celle ci est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} $\text{m}^2.\text{K}/\text{W}$ sur un substrat à 573 K alors que sur substrat froid elle peut être supérieure à 10^{-6} $\text{m}^2.\text{K}/\text{W}$. Cedelle et al [CEDELLE J., 2005] ont montré que le contact des lamelles produites par l'impact des gouttes millimétriques de nickel est amélioré lorsque le substrat est préchauffé à la température de transition. La vitesse de refroidissement dans ce cas est de l'ordre de 5.10^4 à 7.10^4 K/s comparée à 10^4 K/s dans le cas d'un substrat maintenu à la température ambiante. Mc. Donald et al [MC. DONALD A., 2006] ont photographié l'impact de particules de molybdène projetées sur deux substrats de verre : l'un maintenu à la température ambiante (298 K) et l'autre préchauffé à 673 K. Une fragmentation importante a été observée dans les cas d'un substrat froid. L'utilisation d'un modèle 1-D leur a permis d'évaluer la résistance thermique de contact entre la lamelle et le substrat. Ils trouvent que celle-ci est faible dans le cas d'un substrat préchauffé ($2,5.10^{-7}$ $\text{m}^2.\text{K}/\text{W}$) ce qui correspond à un bon transfert thermique et donc une solidification rapide. Dans le cas d'un substrat froid la résistance thermique de contact est de deux ordres de grandeurs plus élevée que celle d'un substrat chaud. Ils

observent également qu'un transfert thermique plus lent entre la lamelle et le substrat conduit à un étalement de la lamelle plus important (400 μm de diamètre maximum contre 140 μm dans le cas d'un substrat préchauffé). A partir du rayonnement thermique de la lamelle captée par un pyromètre ils ont estimé une vitesse de trempe de $2,1 \cdot 10^8$ K/s sur un substrat chauffé soit d'un ordre de grandeur plus élevée que celle obtenue sur substrat froid ($4,8 \cdot 10^7$ K/s).

Les travaux de modélisation de Mostaghimi et al [MOSTAGHIMI J., 2002 ; PASSANDIDEH-FARD M., 2002] conduisent à des résultats très différents des travaux expérimentaux exposés ci-dessus. Ils ont étudié l'impact de particules de Ni sur un substrat d'acier inoxydable et leur étude numérique montre que des lamelles de forme déchiquetée sont obtenues à faible résistance thermique de contact $R_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ alors que les lamelles en forme de disque régulier sont obtenues pour des résistances thermiques de contact élevées, $R_{th} = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$. Pour ce dernier cas, la solidification ne commence que lorsque l'étalement est terminé. Ils expliquent cette différence dans le cas de la projection d'alumine sur acier inoxydable, par le fait que le calcul ne prédit pas les éclaboussures à l'impact («flattening splashing») qui sont observées à une température de substrat inférieure à la température de transition.

I.4. Solidification des lamelles

Au cours de l'une ou l'autre des étapes de leur élaboration ou de leur mise en forme, la majorité des matériaux passe de l'état liquide à l'état solide. Les phénomènes qui se produisent lors de la solidification sont d'une importance primordiale. En effet, les structures qui se développent pendant ce changement de phase, et qui dépendent dans une très large mesure des conditions dans lesquelles la transformation liquide-solide s'est produite, ont une influence marquée sur les propriétés finales des matériaux, quelles que soient les étapes ultérieures de fabrication [BAÏLON J. P., 2002]. Dans les procédés conventionnels d'élaboration d'un matériau par solidification à partir de la phase liquide, l'évolution de la température du matériau (dT/dt) peut être de l'ordre de 10^6 K/s pour les métaux et les alliages et de l'ordre de 10^2 à 10^4 K/s pour des matériaux céramiques et des polymères [BAÏLON J. P., 2002]. Ces vitesses de refroidissement sont caractéristiques d'un procédé dit de « solidification rapide ».

Lorsqu'un liquide s'étale sur une surface solide en formant une fine couche (lamelle), sa vitesse de trempe augmente rapidement par conduction de la chaleur au substrat. Le transfert de chaleur entre la lamelle et le substrat est essentiellement contrôlé par les conditions à l'interface.

Par analogie avec le refroidissement par convection, le refroidissement des lamelles peut être caractérisé par un nombre adimensionnel semblable au nombre de Biot défini par:

$$Bi = \frac{L}{kR_{th}} \quad (I.10)$$

$Bi > 30$ ($R_{th} < 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) : refroidissement idéal à une vitesse $V \propto 1/L^2$.

$0,01 < Bi < 30$: refroidissement intermédiaire.

$Bi < 0,01$ ($R_{th} > 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) : pas de gradient thermique au sein des lamelles et saut de température à l'interface.

où L est l'épaisseur de la lamelle (m) ; k , la conductivité thermique du substrat ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et R_{th} la résistance thermique de contact ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$).

Le taux d'extraction de la chaleur de la lamelle par le substrat augmente avec le processus d'étalement car la surface du substrat en contact avec la lamelle augmente lors de l'étalement. La température du liquide peut descendre au dessous de la température de fusion T_m avant que la solidification ne commence (phénomène de surfusion). En condition de projection thermique, les vitesses de trempe atteintes sont de l'ordre de 10^6 à 10^8 K/s. Ce refroidissement rapide du liquide conduit à une nucléation hétérogène à la surface du substrat. Les degrés de surfusion atteints dans ces conditions de refroidissement sont de l'ordre de 0,1 à 0,2 T_m [MCPHERSON R., 1981]. La croissance des germes durant cette première étape de solidification libère une chaleur latente qui augmente la température du liquide surfondu jusqu'à une température proche de la température de l'équilibre (phénomène de recalescence) et le taux de nucléation diminue. Ce processus est responsable de la croissance colonnaire rencontrées dans les dépôts de céramiques élaborés par projection plasma. La figure I-5 montre un exemple de croissance colonnaire observée dans une lamelle de zircane [TRICOIRE A., 2005]. Toutefois, si la vitesse d'évacuation de la chaleur par conduction à l'interface est plus importante que le taux de chaleur libérée par cristallisation, la température continue à diminuer et le taux de nucléation augmente ; la cristallisation est, dans ce cas, contrôlée par la nucléation et conduit à une fine structure équiaxe [MCPHERSON R., 1981].

Chraska et al [CHRASKA T., 2001a] ont montré que le contact entre une lamelle de zirconium yttré et un substrat métallique lisse et chaud est excellent et permet un transfert rapide de la chaleur de la matière liquide au substrat. Une surfusion du liquide de 973 K est atteinte donnant lieu à une nucléation hétérogène à la surface du substrat et à la formation de germes qui continuent à croître avec un élargissement des colonnes à travers l'épaisseur de la lamelle (forme conique des colonnes, 30 nm à la base et 100 nm au sommet). La direction de la croissance des colonnes dépend de la direction du flux thermique. Les sommets des grains dans une lamelle solidifiée constituent des sites de germination pour la lamelle suivante [CHRASKA T., 2001b] ce qui conduit à une liaison d'épithaxie interlamellaire des colonnes.

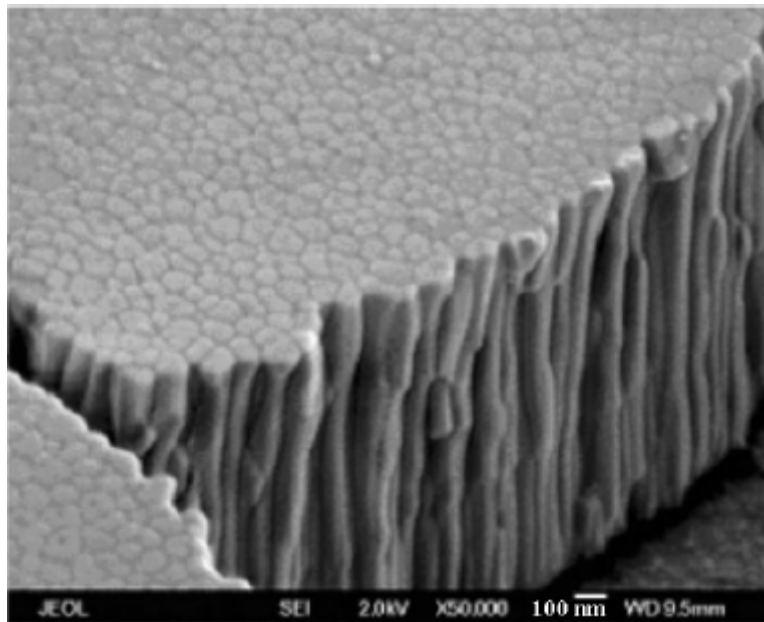


Figure I-5 : Exemple de la croissance colonnaire (micro colonnes) dans une lamelle de Zirconium projetée par plasma sur un substrat en acier inoxydable [TRICOIRE A., 2005].

1.4.1. La transformation liquide-solide

En fait, toute transformation de phases liquide-solide, la cristallisation par exemple, met en jeu une réorganisation des atomes et des molécules à l'état liquide ou solide qui contrôle, dans une large mesure, la formation des microstructures.

Pour qu'une transformation puisse s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ($\Delta G < 0$). Cette condition est cependant loin d'être suffisante. En effet, la transformation se fait par un mécanisme de germination et de croissance. Lors de l'amorçage de la transformation il y a formation de germes de la nouvelle phase. La transformation de phase qui s'effectue de préférence est celle qui est caractérisée

par la cinétique la plus rapide, et la microstructure qui se forme est rarement celle qui a l'enthalpie libre la plus basse, c'est le cas pour la cristallisation qui constitue la transformation la plus importante dans l'étude des matériaux [MERCIER J. P., 2002]

Il est donc capital de distinguer thermodynamique et cinétique, la première permet de prévoir l'état d'équilibre, alors que la seconde régit la vitesse à laquelle, étant donné l'état initial, le système évolue.

Au passage d'une phase à une autre, la thermodynamique exige que la variation de l'enthalpie libre ΔG soit négative, sa valeur absolue est souvent appelée énergie motrice ou force motrice. Mais ce passage d'un état à l'autre exige un franchissement d'une barrière d'énergie dont la hauteur est l'énergie d'activation ΔG^* , une quantité positive qui doit être fournie au système grâce aux fluctuations thermiques.

1.4.2. Etude thermodynamique de la transformation

La solidification d'un matériau est une transformation exothermique et la chaleur latente doit être extraite du système pour que la transformation liquide-solide progresse dans la phase liquide. Cette transformation se traduit par une variation de l'enthalpie libre par unité de volume du système (liquide-solide) : $\Delta g_{ls} = g_s - g_l$ qui représente la force motrice de la transformation et doit être négative pour que celle-ci ait lieu.

De point de vue thermodynamique, la transformation d'une phase en une autre nécessite un réarrangement des atomes ou des molécules. La matière existe dans un état désordonné à l'état gazeux et dans le cas des gaz parfaits où on peut négliger les interactions entre molécules, les propriétés physiques dépendent uniquement de l'énergie cinétique (thermique) des molécules ou des atomes. Lorsque l'énergie thermique est faible, les mouvements des atomes sont peu fréquents et ces constituants ont tendance à s'organiser suivant un schéma qui minimise au maximum l'énergie potentielle du système. La substance passe alors à un état très ordonné de la matière : le solide cristallin. Ce changement s'accompagne d'une diminution de l'entropie et d'un dégagement de chaleur.

La fusion d'un solide s'effectue à une température T_m appelée température de fusion, ce changement est un passage de l'ordre au désordre, qui s'accompagne d'une augmentation de l'entropie, et qui est plus court que le cas inverse : le passage à l'ordre. La solidification s'effectue à une température inférieure à T_m pour qu'une réorganisation des atomes et des molécules puisse avoir lieu pour former le solide, ce phénomène naturel est appelé la

surfusion, et la différence de température $T - T_m$ est le degré de surfusion, où T est la température à laquelle commence la solidification. Le degré de surfusion varie en fonction du matériau utilisé, de la qualité du contact à l'interface et des conditions de travail. Pour les gouttes projetées par projection thermique, on trouve dans la littérature des degrés de surfusion de 150 K dans le cas du molybdène sur acier [WANG G.-X., 1992 ; WANG S., 1999], de 200 K dans le cas d'un alliage d'aluminium sur un substrat d'acier [WANG G.-X., 1998], de 100 à 250 K pour différents métaux (nickel, aluminium, cuivre et magnésium) projetés sur un substrat d'acier [CLYNE T. W., 1984].

Dans le cas d'une goutte d'alumine projetée sur un substrat d'acier, le degré de surfusion est relativement plus élevé et peut atteindre 400 K [ROBERT C., 1998].

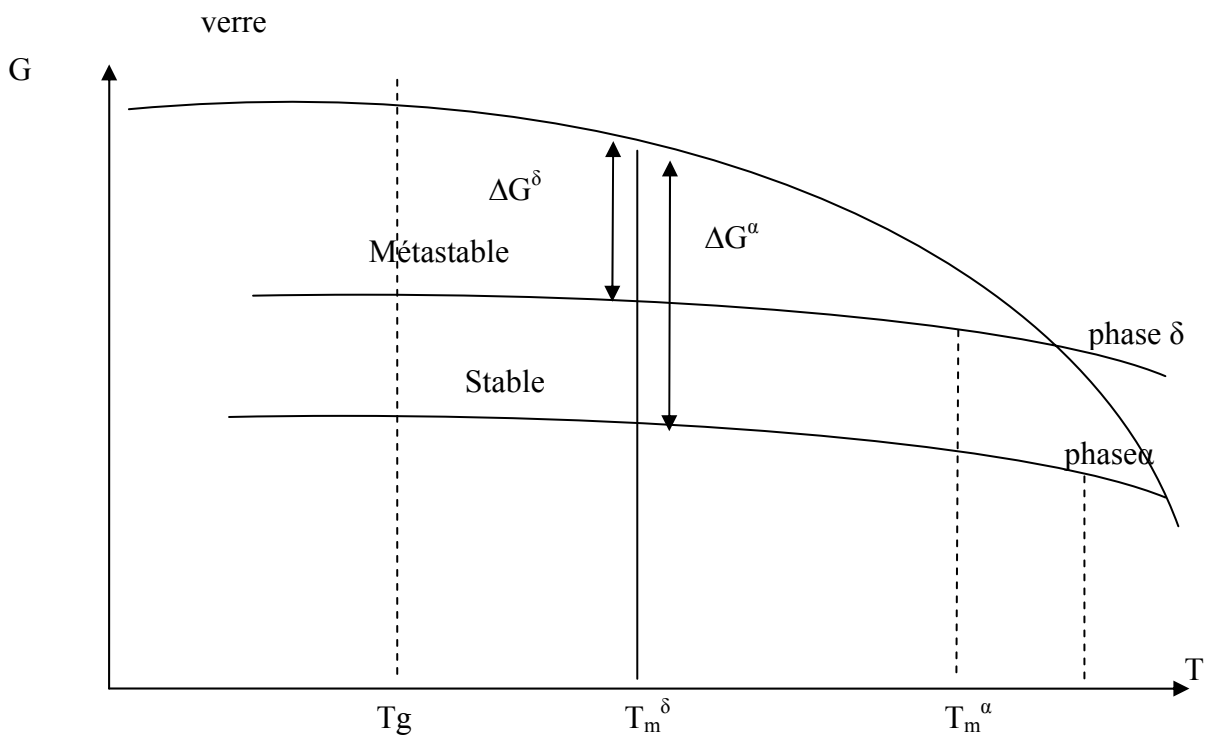


Figure I-6 : Schéma de principe de stabilité d'un matériau présentant différentes phases cristallines [WANG G.-X., 1997].

Selon les principes de la thermodynamique, la transformation de phase ne peut avoir lieu que lorsqu'il y a une force motrice significative qui concerne, dans le cas de la solidification, la différence de l'énergie libre entre le solide et le liquide [WANG G.-X., 1997].

Dans le cas d'un corps pur ou homogène, lorsque la pression est constante, on a :

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (I.11)$$

Si l'on considère le cas d'un matériau présentant plusieurs phases cristallines, la figure I.6 indique la stabilité thermodynamique des différentes phases en fonction de la température. Lors du refroidissement du liquide, sa température passe d'abord par la température de fusion à l'équilibre de la phase stable α , T_m^α . Si la température descend au dessous de cette valeur, le liquide est alors surfondu avec un degré de surfusion de $\Delta T^\alpha = T_m^\alpha - T$. Si la température du liquide surfondu descend encore au dessous de la température de fusion de la phase métastable δ ($T < T_m^\delta$) sans qu'il y ait solidification de la phase α , le liquide est surfondu relativement à la phase δ . A cette température, il est possible de former la phase stable α et la phase métastable δ , la sélection de la phase finale est déterminée par la cinétique de nucléation de chaque phase. Et si la température du liquide descend encore jusqu'une température T_g (température de transition vitreuse) sans qu'il y ait la formation de la phase α ou δ , le liquide passe alors à l'état amorphe ou vitreux [WANG G. -X. 1997].

Le passage à la phase solide requiert une force thermodynamique :

$$\Delta g_{ls} = \Delta h(T) - T\Delta s(T) \quad (I.12)$$

$$\text{avec } \Delta h = \Delta h_m - \int_T^{T_m} \Delta c_p(T) dT \quad (I.13)$$

$$\text{et } \Delta s(T) = \Delta s_m - \int_T^{T_m} \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT \quad (I.14)$$

où Δh_m correspond à la chaleur de fusion du matériau, Δc_p à la différence de chaleur spécifique entre le liquide et le solide et Δs_m à l'entropie de fusion : $\Delta s_m = \Delta h_m / T_m$.

On en déduit :

$$\Delta g_{ls}(T) = \frac{\Delta h_m \Delta T}{T_m} - \int_T^{T_m} \Delta c_p(T) dT - \int_T^{T_m} \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT \quad (I.15)$$

où le degré de surfusion est égal à $\Delta T = T_m - T$.

La détermination de $\Delta g_{ls}(T)$ dépend de l'expression de $\Delta c_p(T)$. Plusieurs descriptions de $\Delta c_p(T)$ ont été proposées :

- Hoffmann [HOFFMAN J. D., 1958] a proposé :

$$\Delta c_p(T) = \frac{2\Delta h_m T}{T_m^2} \quad (I.16)$$

- Thompson et Spaepen [THOMSON C. V., 1979] ont donné l'expression :

$$\Delta g_{ls}(T) = \frac{\Delta h_m \Delta T}{T_m} \left[\frac{2T}{T_m + T} \right] \quad (I.17)$$

- et Dubey et Ramachandrarao [DUBEY K. S., 1984] ont abouti à l'expression suivante :

$$\Delta g_{ls} = \frac{\Delta h_m \Delta T}{T_m} - \frac{\Delta c_p(T_m) \Delta T^2}{2T} \left[1 - \frac{\Delta T}{6T} \right] \quad (I.18)$$

La description la plus simple retenue dans ce travail est celle proposée par Turnbull [TURNBULL D., 1950 (a)] en supposant que $\Delta c_p(T) = 0$. Dans l'expression du Dubey, l'analyse des données disponibles sur les métaux montre que l'approximation faite par Turnbull [TURNBULL D., 1950 (a)] décrit convenablement $\Delta g_{ls}(T)$ lorsque le degré de surfusion n'est pas trop élevé.

On obtient alors :

$$\Delta g_{ls}(T) = \frac{\Delta h_m \Delta T}{T_m} \quad (I.19)$$

Si Δc_p est différente de 0 et indépendante de la température, $\Delta g_{ls}(T)$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$\Delta g_{ls}(T) = \frac{\Delta h_m \Delta T}{T_m} - \Delta c_p \left[\Delta T - T \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (I.20)$$

I.4.3. Nucléation et Croissance

En 1925 Max Volmer et Alfred Weber [VOLMER M., 1926] ont proposé un modèle pour décrire la formation de gouttelettes d'eau à partir d'une vapeur sursaturée. Cette théorie suppose l'absence de sites de germination dans les gouttelettes, tels que des grains de poussière : la nucléation se produit alors en phase homogène. Le modèle a été appliqué par la suite aux processus métallurgiques par D. Turnbull et J.C. Fisher (1949) [TURNBULL D., 1949].

Dans le liquide surfondu, et à une température de germination notée T_n , des germes de solide se forment, et la solidification résulte de la croissance de ces germes. Lorsque la nucléation se produit, la chaleur latente libérée par la formation de ces germes est absorbée par le liquide surfondu en augmentant ainsi sa température jusqu'à la température de fusion T_m , ce phénomène est appelé la recalescence. Il est schématisé sur la figure I-7

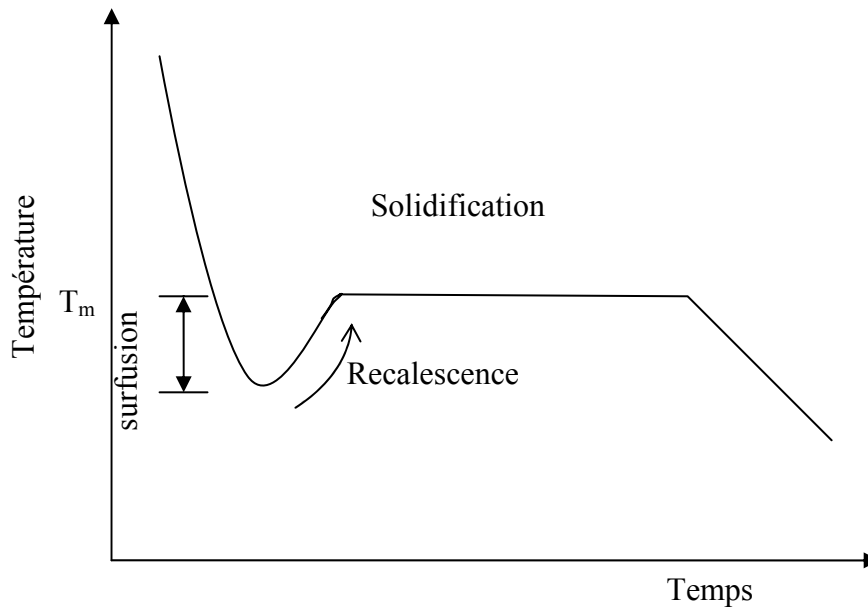


Figure I-7 : Schéma de principe du refroidissement d'un liquide avec surfusion [ASKELAND D. R., 1990]

I.4.3.1. Théorie classique de la nucléation homogène

Soit β la phase liquide stable au dessus de la température de fusion à l'équilibre d'un matériau, T_m . Au dessous de cette température, cette phase liquide peut être maintenue en surfusion mais dans un état métastable. Le modèle de nucléation en phase homogène de Volmer et Weber suppose qu'au sein de la phase liquide β et sous l'agitation thermique se forment des petits domaines ou amas solides de la phase fille, la phase solide α . Ces petits domaines sont éphémères : ils se forment, grossissent, se dissocient... : une vue instantanée révélerait toute une population de tailles variées de ces noyaux de la phase α .

Soient g_s et g_l les enthalpies libres par unité de volume de la phase solide α et de la phase liquide β , respectivement. La formation d'un noyau sphérique de phase α de rayon r , se traduit par une variation d'enthalpie libre égale à $(4/3) \pi r^3 (g_s - g_l)$ qui est négative si $T < T_m$. A ce terme de volume (dit encore chimique) il faut ajouter un terme de surface, car la présence de ce volume solide dans le liquide crée une interface solide/liquide à laquelle est associée une énergie libre par unité d'aire notée γ .

La formation d'un noyau coûte donc aussi une énergie de surface égale à $4\pi r^2 \gamma$, la variation totale de l'enthalpie libre produite par la formation de cet embryon est la somme

d'une diminution de l'énergie libre de volume et d'une augmentation de l'énergie libre de surface :

$$\Delta G = (4/3) \pi r^3 (g_s - g_l) + 4 \pi r^2 \gamma \quad (I.21)$$

Cette variation de l'énergie libre dépend donc fortement de la taille de l'embryon formé. Au dessus de T_m , les deux termes du second membre de l'équation (I.21) sont positifs et ΔG croit continûment avec r . Mais au dessous de T_m , ΔG commence par croître lorsque r croît puis passe par un maximum qui correspond à un rayon critique r^* (fig.I.8). Pour calculer ce dernier, on dérive l'équation (I.21) par rapport à r :

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2 (g_s - g_l) + 8\pi r \gamma = 0 \quad (I.22)$$

D'où

$$r^* = \frac{2\gamma}{g_l - g_s} \quad (I.23)$$

En substituant la valeur du rayon critique r^* établi dans l'équation (I.23), dans l'équation (I.21), on obtient la valeur de l'énergie d'activation pour la nucléation, ΔG^* :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta g_{ls}^2} \quad (I.24)$$

A partir des équations (I.23) et (I.24) il est possible d'évaluer les valeurs du rayon critique et de l'énergie d'activation pour la nucléation en fonction du degré de surfusion. On utilise l'approximation de Turnbull, (équation (I.19)), du fait de sa simplicité et de son bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles. En la substituant dans les équations (I.23) et (I.24), on obtient :

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta h_m} \frac{T_m}{\Delta T} \quad (I.25)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{T_m^2}{\Delta T^2} \frac{\gamma^3}{\Delta h_m^2} \quad (I.26)$$

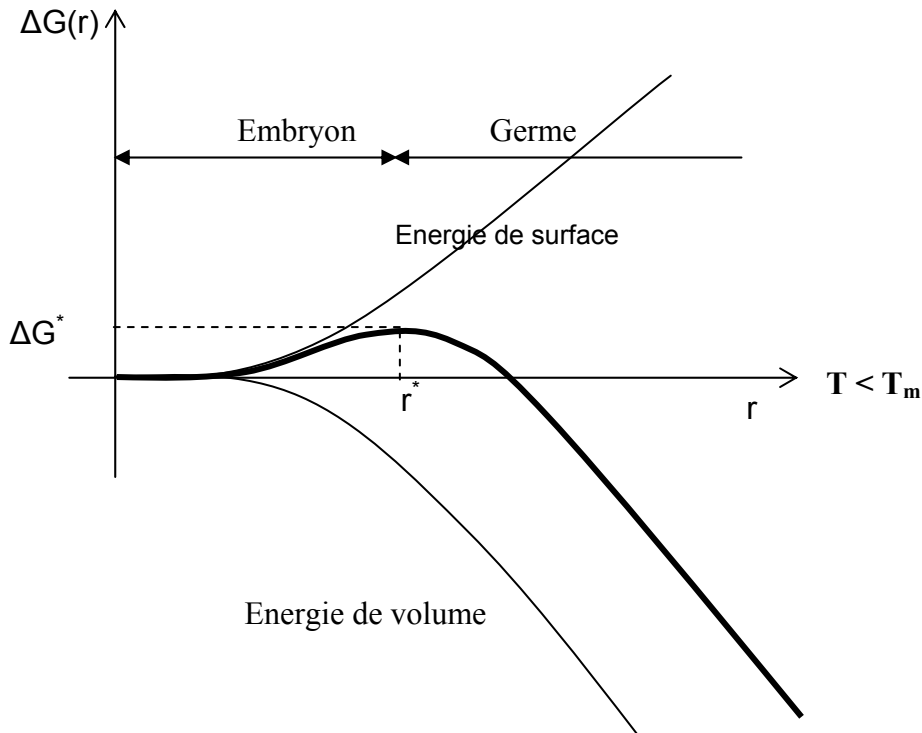


Figure I-8 : Représentation schématique de la variation d'énergie libre lors de la formation d'un embryon dans un liquide surfondu en fonction du rayon de l'embryon. [CHRISTIAN J. W., 1975]

A la taille critique r^* , l'ajout d'un atome transforme l'embryon en germe (partie descendante de la courbe $\Delta G(r)$ présentée sur la figure I.8). On peut observer aussi que plus le degré de surfusion ΔT est élevé, plus le rayon critique est petit (équation I.25). Il est donc nécessaire d'atteindre des surfusions importantes pour assurer un taux de germination appréciable.

Cinétique de nucléation :

A ces amas d'atomes, correspond une enthalpie libre de formation dépendant de leur taille et de leur distribution en taille qui doit suivre une loi statistique. Volmer et Weber [VOLMER M., 1926] ont supposé que le nombre d'amas formés contenant n atomes, N_n , suivait la statistique de Boltzmann :

$$N_n = N_0 \exp[-\Delta G_n/k_B T] \quad (I.27)$$

où N_0 est le nombre d'atomes pouvant contribuer au processus de nucléation et k_B , la constante de Boltzmann. Dans le cas de la nucléation homogène, N_0 correspond au nombre total d'atomes présents dans le liquide surfondu.

N_n décroît avec l'augmentation de la taille des embryons. Toutefois, l'expression (I.27) suggère une forte augmentation de N_n lorsque r devient supérieur au rayon critique r^* , ce qui est absurde. Ceci est corrigé par l'hypothèse que tout embryon qui atteint une taille critique devient germe et il sera retiré de l'ensemble des embryons. La distribution s'arrête pour une valeur de r égale à r^* .

I.4.3.2. Nucléation Hétérogène

La nucléation homogène doit s'accompagner de degrés de surfusions très élevés, et en plus, elle ne peut avoir lieu que dans des conditions de laboratoires inusuelles [ASKELAND D. R., 1990]. En effet, la présence d'impuretés dans la goutte fondue et/ou au contact avec sa surface (telles que les parois d'un récipient contenant le liquide ou la surface d'un substrat, ce qui correspond à notre étude) servent de sites de germination hétérogène.

Prenons le cas où le germe se forme à la surface d'un substrat. La forme du germe n'est plus une sphère, comme dans le cas de la nucléation homogène, mais une calotte sphérique de rayon r . L'angle de contact β entre le germe et le substrat dépend des propriétés de surface entre le liquide, le germe solide et le substrat.

Essayons, comme dans le cas de la nucléation homogène, de quantifier la diminution de l'énergie libre du système due à l'apparition de ce germe :

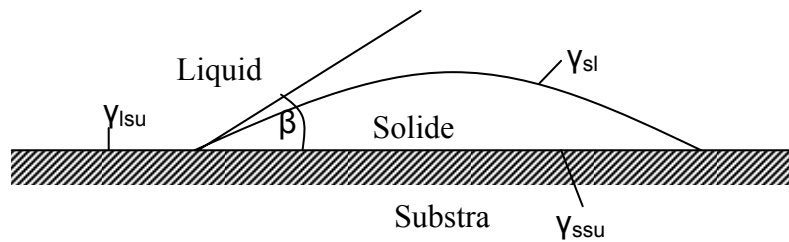


Figure I-9 : Formation d'un germe à la surface du substrat.

La figure I-9 représente la formation d'un germe à la surface du substrat. Trois interfaces interviennent dans le cas présent : l'interface solide-liquide de surface S_{sl} et d'énergie interfaciale γ_{sl} , l'interface solide-substrat de surface S_{ssu} et d'énergie interfaciale γ_{ssu} et enfin l'interface liquide-substrat d'énergie interfaciale γ_{lsu} . Si V est le volume de ce germe et Δg_{ls} son énergie de cristallisation, la diminution de l'énergie libre du système due à l'apparition de ce germe peut s'exprimer sous la forme :

$$\Delta G(r) = V\Delta g_{ls} + S_{sl}\gamma_{sl} + S_{ssu}(\gamma_{lsu} - \gamma_{ssu}) \quad (I.28)$$

Commençons par exprimer les différents volumes et surfaces intervenant dans l'équation (I.28).

$$\text{Le volume de la calotte sphérique : } V = \int_{\beta}^0 \pi (r \sin \theta)^2 d(r \cos \theta) = \frac{\pi}{3} r^3 (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta)$$

$$\text{la surface extérieure de la calotte sphérique : } S_{ls} = \int_{\beta}^0 2\pi r \sin \theta \cdot r d\theta = 2\pi r^2 (1 - \cos \beta)$$

$$\text{et la base de la calotte : } S_{ssu} = \pi (r \sin \beta)^2$$

Par ailleurs, l'équilibre statique de la calotte impose l'équation :

$$\begin{aligned} \gamma_{lsu} &= \gamma_{ssu} - \gamma_{ls} \cos \beta \\ \text{soit } \gamma_{lsu} - \gamma_{ssu} &= -\gamma_{ls} \cos \beta \end{aligned} \quad (I.29)$$

En remplaçant les différentes expressions obtenues ci-dessus dans l'équation de la diminution d'énergie libre, on obtient :

$$\Delta G(r) = \pi (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) \left[\frac{r^3}{3} \Delta g_{ls} + r^2 \gamma_{ls} \right] \quad (I.30)$$

L'énergie d'activation s'obtient alors, comme dans le cas de la nucléation homogène, en dérivant l'expression par rapport à r pour obtenir le rayon critique. En le remplaçant dans cette même expression, on obtient :

$$\Delta G_{het}^* = \frac{4}{3} \pi \frac{(2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) \gamma_{ls}^3 T_m^2}{\Delta H_f^2 \Delta T^2} \quad (I.31)$$

On retrouve l'expression de l'énergie d'activation pour la nucléation homogène à un facteur $f(\beta)$ près, l'énergie d'activation pour la nucléation hétérogène s'écrit alors :

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) \quad (I.32)$$

$$f(\beta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) \quad (I.33)$$

Il est clair que la barrière énergétique, dans le cas de la nucléation hétérogène, est réduite.

Si $\beta = \pi/2$, $f(\beta) = 1/2$, le solide mouille le substrat et la barrière ΔG^* est abaissée de moitié.

Si $\beta = 0$, $f(\beta) = 0$, le mouillage est parfait ; il n'y aurait plus de barrière à la nucléation, elle ne serait plus thermiquement activée.

Si $\beta = 180$, $f(\beta) = 1$, le solide ne mouille pas le substrat et la nucléation se produit en phase homogène.

Taux de germination

Le taux de germination est le produit de deux facteurs [BEKER, 1935] :

- le nombre de noyaux critiques déterminé par $N_a \exp(-\Delta G^*/k_b T)$
- la probabilité de croissance des embryons par l'apport d'un atome pour passer le seuil

$$\text{critique soit : } \kappa = \frac{2a_0 \sqrt{\gamma k_B T}}{h_p} \exp\left(-\frac{E_D}{k_b T}\right) \quad (I.34)$$

Le taux de germination est alors donné par :

$$I_s = \left(\frac{1}{z}\right) N_a \kappa \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (I.35)$$

où N_a est le nombre d'atomes ou molécules du liquide disponibles pour le processus de nucléation.

Dans le cas de nucléation homogène, chaque atome ou molécule du liquide peut servir de point de départ à la formation d'un embryon. Par contre dans le cas de la nucléation hétérogène, seuls les atomes ou les molécules proches de la surface du substrat peuvent intervenir dans la formation des embryons. Le nombre N_a est alors de la forme suivante :

$$N_a = \frac{a_0 A_j N_A}{\Omega} \quad (I.36)$$

où a_0 (m) est le diamètre moléculaire, A_j (m²), la superficie du liquide en contact avec la surface du substrat, N_A le nombre d'Avogadro, et Ω (m³.mol⁻¹) le volume molaire.

κ (s⁻¹) représente une fréquence d'attachement des atomes du liquide à l'embryon de taille critique.

E_D (J) représente l'énergie d'activation pour l'autodiffusion dans le liquide.

et h_p est la constante de Planck (J.s).

Le facteur de Zeldovitch $1/z$ est introduit pour tenir compte de la probabilité d'avortement de germes ; z est de l'ordre de 0,01 à 0,05.

Il est donc nécessaire de spécifier dans le modèle la superficie sur laquelle la nucléation aura lieu. Le facteur κ est lié à l'auto diffusion des atomes du liquide vers l'interface et à la fréquence du saut à travers l'interface solide-liquide.

L'expression du taux de germination est valable pour une distribution de germes stationnaire qui n'est atteinte qu'au bout d'un temps d'incubation τ . Le taux de germination, juste au début de germination, évolue selon la loi :

$$I(t) = I_s \exp(-\tau/t) \quad (I.37)$$

Le nombre total de noyaux formés est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$N = \int_{t_m}^t I(t) dt \quad (I.38)$$

où t et t_m sont respectivement les temps au bout desquels la température du liquide à l'interface est égale à T et T_m .

La nucléation commence lorsque $N = 1$, la température du liquide à cet instant est appelée la température de nucléation, T_n . Lorsqu'elle s'arrête le cristal croît et l'interface liquide-solide est considérée comme plane et parallèle au substrat. L'épaisseur initiale de la couche solidifiée a été prise égale à une moyenne des différentes épaisseurs des grains formés lors de la nucléation [Robert C., 1998] :

$$\tilde{h} = \frac{\sum_i N_i h_i}{N} \quad (I.39)$$

où N_i est le nombre de grains de hauteur h_i et N le nombre total de grains formés.

1.4.3.3. Croissance cristalline

Après le début de la nucléation dans le liquide surfondu, les germes formés croissent par attachement des atomes aux noyaux. Dans ces conditions de solidification où la surfusion précède la nucléation d'une lamelle, il est nécessaire de mettre au point une relation cinétique entre la vitesse de croissance, le degré de surfusion à l'interface et les variables liées au procédé. Un tel modèle ne peut pas être isotherme [LEVI C. G., 1982].

Turnbull [Turnbull D., 1950 (b)] a proposé une relation cinétique dans le cas stationnaire et pour une croissance continue avec un front de solidification plan :

$$V_i = \Lambda \left(\frac{D_{lm}}{\delta} \right) \exp\left(-\frac{E_D \Delta T_i}{T_i} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta h_m \Delta T}{RT_m T_i} \right) \right] \quad (I.40)$$

$$\text{où } \Lambda = \left(\frac{\delta}{\eta} \right)^2 \left(\frac{v_i}{v_l} \right) \quad (I.41)$$

Λ est un facteur introduit par Cahn [CAHN J. W., 1964] qui varie de 1 à 100 pour des molécules symétriques. Il est généralement pris égale à 1 [CLYNE T. W., 1984].

Pour des degrés de surfusion faibles et modérés, l'équation (I.40) se réduit, en première approximation, à une forme linéaire de croissance cristalline. Cette expression linéaire est issue d'un développement en séries de l'équation (I.40) autour de la température T_m soit :

$$V_i \cong \Lambda \left(\frac{D_{lm}}{\delta} \right) \left(\frac{\Delta H_m}{RT_m^2} \right) \Delta T_i = K_M \Delta T_i \quad (I.42)$$

Les données relatives au coefficient d'auto diffusion D_{lm} des liquides surfondus sont généralement inconnues.

G. X. Wang and E. F. Mathys [WANG G.-X., 1991, 1992] ont développé un modèle de transfert de chaleur dans le cas de la solidification hors équilibre d'une goutte fondue sur un substrat. Leur modèle est basé sur la modification du problème de Stefan où la température de l'interface solide/liquide est variable. Le système acquiert ainsi un degré de liberté supplémentaire qui est contraint par une relation cinétique entre la vitesse du front de solidification et les conditions de l'interface (la température pour les matériaux purs, et la température et la concentration pour les alliages).

En supposant une nucléation hétérogène et en se basant sur le modèle de croissance cristalline de Levi et Mehrabian [LEVI, 1982], le taux de solidification est donné par l'équation cinétique linéaire de croissance cristalline, et ce pour des degrés de surfusion faibles et modérés :

$$V_i = K_M \Delta T_i \quad (I.43)$$

où le coefficient cinétique linéaire est donné par l'équation suivante :

$$K_M = V_0 \frac{\Delta h_m}{RT_m^2} \quad (I.44)$$

V_0 est la vitesse de diffusion des atomes à travers l'interface

Selon ce modèle et à partir de l'équation (I.43), il est tout à fait incorrect de supposer que la température de l'interface peut retourner à la température de l'équilibre T_m après la recalescence.

La position et la vitesse du front de solidification sont déterminées, dans ce modèle, par un couplage entre l'équation cinétique, équation (I.43) et le champ de température via l'équation de Stefan (équation du bilan d'énergie).

Le front de solidification se propage dans la lamelle jusqu'à sa solidification totale. La lamelle adopte alors une microstructure et une morphologie qui dépendent de son histoire thermique et des différents paramètres opératoires du système particule liquide-substrat. Il est donc nécessaire de comprendre cette dépendance, de maîtriser les différents mécanismes qui

régissent la formation d'une lamelle et de choisir judicieusement les paramètres opératoires. Pour ce faire, l'étude mathématique des processus physiques qui interviennent dans la projection plasma des particules liquides sur des substrats solides, est indispensable.

I.5. Les modèles de la formation des lamelles

Les modèles mathématiques qui s'intéressent à la projection plasma concernent la modélisation de la zone de création de plasma, la zone de chauffage de particules et la zone de dépôt. Nous nous intéressons dans cette étude aux travaux concernant la troisième partie : la zone de dépôt.

Ces modèles établissent des corrélations entre la forme finale des lamelles et les paramètres de l'impact, les propriétés des matériaux constituant la lamelle et le substrat ainsi que l'état de surface de ce dernier. Ils expliquent aussi les différents phénomènes qui interviennent lors de l'impact, puis de l'étalement et de la solidification des lamelles tels que l'éclatement des lamelles lors de leur étalement.

Nous présentons successivement les principaux modèles analytiques puis numériques présentés dans la littérature.

I.5.1. Modèles Analytiques

Plusieurs papiers de revue ont présenté les différentes théories développées pour étudier l'impact, l'étalement et la solidification d'une particule liquide projetée sur substrat solide lisse et/ou rugueux [FAUCHAIS P., 2004 ; ARMSTER S. Q., 2002 ; DYKHUIZEN R. C., 1994 ; SOBOLEV V. V., 1999].

a) Impact des particules perpendiculairement à un substrat lisse

Dans ce type d'étude, la solidification est supposée généralement commencer lorsque l'étalement est achevé.

Comme nous l'avons déjà en partie expliqué au paragraphe I.3, à l'impact, une goutte liquide, peut soit rebondir soit se déposer avec ou sans éjection de matière. Ces phénomènes sont liés, du moins pour des gouttes d'eau et d'éthanol [MUNDO C., 1995 ; ESCURE C., 2003] aux valeurs critiques du nombre de Sommerfeld de la particule à l'impact (équation I.7).

Dans les conditions conventionnelles de projection plasma et pour des particules d'alumine, les valeurs calculées du nombre K varient entre 50 et 1800 [ESCURE C., 2003 ;

FAUCHAIS P., 2004]. Cela signifie que le phénomène d'éclaboussure lors de l'impact est plutôt la règle que l'exception.

b) Degré d'étalement des lamelles

Les premiers modèles développés étaient consacrés à l'étude de l'étalement des gouttes sur des substrats lisses. Ces modèles aboutissent à l'évaluation du degré de l'étalement défini par le rapport du diamètre D de la lamelle supposée de forme cylindrique au diamètre d_p de la particule de forme sphérique avant l'impact ($\xi = \frac{D}{d_p}$).

Ce degré d'étalement est corrélé aux paramètres des gouttes à l'impact et aux propriétés du matériau à travers des relations de type [FAUCHAIS P., 2004]:

$$\xi = C \cdot \text{Re}^\alpha \quad (\text{I.45})$$

Selon les auteurs, C prend des valeurs qui varient de 0,8 correspondant à un diamètre moyen d'une lamelle extrêmement déchiquetée, à 1,2941 pour une lamelle ayant une forme de disque régulier. α est égal soit à 0,2 soit à 0,125 ou encore à 0,167. Ces modèles prennent en compte la tension de surface du liquide par l'intermédiaire du nombre de Weber qui peut être négligé, au moins au début de l'étalement où la vitesse d'impact des particules est élevée.

Ainsi, H. Jones [JONES H., 1971] est l'un des tous premiers auteurs qui ont déterminé le degré d'étalement maximum ξ_m d'une particule fondue projetée sur un substrat solide. Il néglige dans son modèle l'énergie de surface et l'effet de la solidification de la lamelle. Il aboutit à un diamètre final D de la lamelle sous la forme suivante :

$$\xi_m = D/d = 1.16 * \text{Re}^{0.125} \quad (\text{I. 46})$$

Un peu plus tard, Madejski [MADJESKI J., 1976] a développé un modèle à deux dimensions du flux thermique lors de l'impact d'une goutte liquide sphérique sur un substrat lisse solide. Comme nous l'avons déjà expliqué au paragraphe I.2, le degré d'étalement maximum ξ_m de la lamelle liquide dépend dans ce modèle de trois nombres adimensionnels: le nombre de Reynolds (Re), le nombre de Weber (We), et le nombre de Peclet (Pe) et aussi d'une constante de solidification U . La principale difficulté du problème réside dans l'interaction de deux processus simultanés: le mouvement du liquide et sa solidification. La surface couverte par une lamelle en forme de disque régulier est estimée par le rapport suivant:

$$\xi_m = \frac{2}{d} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (\text{I.47})$$

où, d est le diamètre de la goutte et A la surface couverte par la lamelle.

La lamelle s'étale pour former un cylindre de rayon $R(t)$ qui évolue dans le temps et par conséquent l'épaisseur solide est plus élevée au centre de la lamelle qu'à sa périphérie. Par analogie au problème de Stefan, cette épaisseur solide y s'écrit sous la forme suivante:

$$y = U \sqrt{\alpha t} \quad (I.48)$$

α est la diffusivité thermique de la couche solidifiée et U est une constante.

Quant à l'épaisseur liquide $b(t)$, elle dépend uniquement du temps, et elle est déduite de l'équation de conservation de la masse :

$$b(t) = \frac{\frac{\pi}{6} D^3 \rho' - \rho V_s}{\pi R^2 \rho'} \quad (I.49)$$

Le mouvement de la particule lors de son étalement est décrit au moyen de l'équation de l'énergie:

$$\frac{d}{dt} (E_k + E_p + L_f) = 0 \quad (I.50)$$

où E_k est l'énergie cinétique, E_p l'énergie potentielle et L_f le travail de dissipation visqueuse.

Pour déterminer l'énergie cinétique et le travail de dissipation visqueuse, Madjeski propose une distribution de vitesse simple qui satisfait l'équation de continuité. L'énergie potentielle est due à la tension de surface agissant sur la surface libre du disque. Il obtient une équation différentielle qui n'a pas de solution analytique dans le cas général. Les valeurs de ξ_m dépendent de trois nombres adimensionnels Re , We , et k , ce dernier étant fonction du nombre de Peclet et de la constante de solidification U .

Différents cas particuliers ont été analysés :

$k = 0$; $Re = 0$, pas de solidification ; effet négligeable de la viscosité, et nombre de Weber $We > 100$, le degré d'étalement est alors exprimé par la formule suivante :

$$\xi_m = \sqrt{\frac{We}{3}} \quad (I.51)$$

$k = 0 \approx We^{-1}$, effet négligeable de l'énergie de surface pas de solidification, le degré d'étalement devient alors :

$$\xi_m = 1,2941 (Re + 0,9517)^{0,2} \quad (I.52)$$

Pour un nombre de Reynolds $Re > 100$ (ce qui est généralement le cas dans les conditions de projection plasma, voir tableau I.2), la formule correspond à l'équation 1.5. C'est la formule la plus utilisée du modèle qui correspond donc à un étalement sans solidification et à un effet de tension de surface négligeable.

Dans le cas général de l'étalement d'une particule liquide sans solidification, $k = 0$, la valeur du degré de l'étalement ξ_m peut être calculée à partir de l'équation 1.4.

Le cas de l'étalement avec prise en compte de la solidification ($k > 0$) a été étudié numériquement. Les résultats sont illustrés sur la figure I-10.

Collings et al [COLLINGS E. W., 1990] aboutissent, à partir d'un bilan d'énergie, à un degré d'étalement maximum en négligeant l'écoulement visqueux. Ils tiennent compte dans leur approche de l'angle de contact θ entre le liquide et le substrat. Le degré d'étalement maximum est alors exprimé par la formule suivante :

$$\xi_m = \left(\frac{We}{3(1 - \cos \theta)} \right)^{0,5} \quad (I.53)$$

Les auteurs prennent comme exemple le cas d'un angle $\theta = \pi$ qui modélise la présence d'une couche d'air entre le substrat et la lamelle.

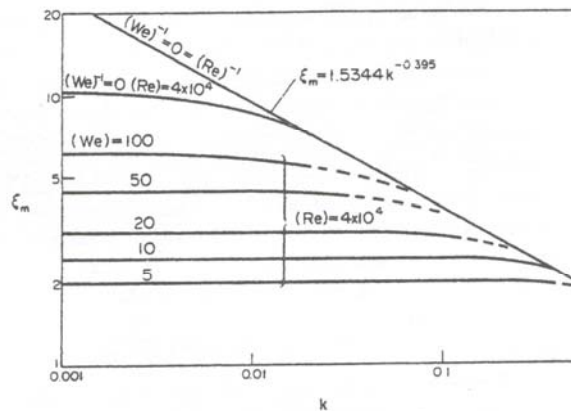


Figure I-10 : Variation du degré d'étalement en fonction du paramètre de solidification k qui dépend du nombre de Peclet et de la constante de solidification U [MADJESKI J., 1976]

Passandideh et al [PASSANDIDEH-FARD, 1996] ont modélisé l'impact et l'étalement des gouttes sur un substrat solide en introduisant un tensio-actif à la surface du substrat, ils constatent que cet agent de surface n'affecte pas la morphologie des lamelles durant les premiers instants de l'impact, mais il augmente le diamètre maximum de la lamelle. Les auteurs ont développé un modèle analytique où ils tiennent compte de l'épaisseur de ce tensio-actif à l'interface liquide-substrat. A partir d'un bilan d'énergie ils aboutissent à une expression analytique du degré d'étalement maximum de la particule:

$$\xi_m = \sqrt{\frac{We+12}{3(1-\cos\theta)+4(We/\sqrt{Re})}} \quad (I.54)$$

Dans les conditions de projection plasma, le premier terme dans le dénominateur est négligeable devant le second terme, pour $We \gg 12$ l'expression du degré d'étalement maximum s'écrit sous la forme suivante:

$$\xi_m = 0.5 Re^{0.25} \quad (I.55)$$

c) Impact des particules sur substrat lisse avec solidification

Des modèles analytiques de transfert thermique à une dimension ont été proposés pour prédire la vitesse de refroidissement des particules étalées. Cette vitesse dépend essentiellement de la qualité de contact entre la lamelle et le substrat ou la lamelle déjà solidifiée. Un modèle simple présenté par Sobolev calcule la vitesse de refroidissement par la relation suivante [SOBOLEV V. V., 1995]:

$$V_s = \frac{hT_p}{(L_m\rho)} \quad (I.56)$$

où L_m est la chaleur latente de solidification de la particule, T_p la température de la particule, ρ la densité massique du matériau et h le coefficient de transfert de chaleur à l'interface. La solidification commence à la fin de l'étalement. Dans le cas d'un contact uniforme, le coefficient h est exprimé en fonction de l'angle de contact θ :

$$h = 0.5 h_c (1 + \cos\theta) \quad (I.57)$$

h_c correspond au coefficient de transfert de chaleur lorsque le liquide mouille parfaitement le matériau substrat ($\theta = 0$).

Dhiman et al [DHIMAN R., 2005] ont développé un modèle analytique qui prédit la température de transition morphologique de la lamelle. Ils supposent que la croissance d'une couche solide suffisamment épaisse empêche l'étalement de la lamelle et comparent le temps t_s pendant lequel la couche solide $s(t)$ croît jusqu'à l'épaisseur h de la lamelle lorsque cette dernière est à son maximum d'extension. La lamelle s'étend à son diamètre maximum au bout d'un temps t_c donné par l'expression suivante [PASANDIDEH-FARD, 1996]

$$t_c = \frac{8d}{3V_0} \quad (I.58)$$

Ce modèle est donné sous forme adimensionnelle en utilisant les expressions suivantes :

$$h^* = h/d; s^* = s/d; t^* = t v_0/d$$

à $t = t_c$ ou $t^* = 8/3$, la température du substrat serait celle de la transition morphologique T_t .

Selon le modèle de Poirier et al [POIRIER D. R., 1994] s^* est donné par la formule suivante:

$$s = \frac{16}{3} \left(\frac{Ste}{PeA} \right) \left\{ 1 - \frac{\ln(1+BiA)}{BiA} \right\} \quad (I.59)$$

$$\text{où } A = \sqrt{\frac{8\pi\gamma_g}{3Pe\gamma_s}} \quad (I.60)$$

Le principe de conservation de masse donne h par l'expression suivante :

$$h = \frac{2d}{3\xi_m^2} \quad (I.61)$$

ξ_m est donné par l'expression analytique suivante de Aziz et Chandra [AZIZ S. D., 2000]:

$$\xi_m = \sqrt{\frac{We+12}{\frac{3}{8}We_s + 3(1-\cos\theta) + \frac{4W_e}{\sqrt{Re}}}} \quad (I.62)$$

A partir de l'expression de s^* ils déduisent un nombre de Stefan critique et par conséquent la température de transition T_i :

$$T_i = T_m - \frac{SteL_m}{c} \quad (I.63)$$

où H_f est la chaleur latente de fusion et c est la chaleur spécifique.

Le nombre adimensionnel de Stefan représente le rapport de la chaleur sensible, $c \Delta T$, à la chaleur latente L_m .

Ces mêmes auteurs prédisent, dans un travail récent [DHIMAN R., 2007], la morphologie d'une lamelle projetée sur un substrat plan et solide en définissant un paramètre adimensionnel de solidification Θ qui varie de 0 à 1 et qui représente le rapport de l'épaisseur de la couche solidifiée à l'épaisseur de la lamelle lors de son étalement:

$$\Theta = \frac{s^*}{h^*} = \frac{s/d}{h/d} = \frac{s}{h} \quad (I.64)$$

où s et h sont donnés par les équations (I.59) et (I.61)

La morphologie de la lamelle dépend de la valeur de ce paramètre. La lamelle peut présenter une forme déchetée si Θ est très faible ou proche de 1, ou avoir une forme de disque si cette valeur est intermédiaire. Les auteurs de ce travail ont calculé la fraction solide Θ pour des résultats expérimentaux obtenus par McDonald [MCDONALD A., 2005, 2006b]. Ces résultats sont présentés dans le tableau I.4.

Heichal et al [HEICHEL Y., 2005] ont obtenu la résistance thermique de contact durant les toutes premières millisecondes de l'impact des gouttes millimétriques d'alliage

d'aluminium et de Bismuth sur un substrat d'acier, à partir de l'expression analytique de la température de surface du substrat issue d'une équation de conduction de chaleur transitoire et 1-D dans le substrat. Cette équation conduit à l'expression analytique de l'évolution de la température : [CARSLAW H. S., 1959] :

$$T_s = T_0 + (T_g - T_0) \left[1 - \exp\left(\frac{\alpha_s t^*}{(R_{th} k_s)^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\alpha_s t^*}}{R_{th} k_s}\right) \right] \quad (I.65)$$

où T_0 est la température initiale du substrat, T_g est la température de la particule liquide avant l'impact, k_s et α_s sont respectivement la conductivité et la diffusivité thermiques du substrat.

Les valeurs de T_s correspondent aux valeurs mesurées durant les deux premières millisecondes après l'impact, et pour une température initiale du substrat de 573 K la résistance thermique de contact R_{th} calculée est de l'ordre de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

McDonald et al ont proposé un modèle analytique de conduction thermique à une dimension pour calculer la résistance thermique de contact à l'interface lamelle substrat, à partir de la vitesse de trempe des lamelles. Ils considèrent dans leur modèle une lamelle (de molybdène ou de zircon) liquide complètement étalée en forme de disque qui transfère la chaleur au substrat (verre ou Inconel) et ils supposent que la résistance thermique de contact est constante et que la convection et le rayonnement sont négligeables. Cette analyse montre que la résistance thermique de contact entre la lamelle et le substrat chauffé ou préchauffé est d'un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue dans le cas d'un substrat froid. La vitesse de trempe dans le premier cas est plus importante que dans le deuxième cas. Donc, une réduction de la fragmentation de la lamelle est due à une diminution de la résistance thermique de contact à l'interface lamelle substrat [MCDONALD A., 2007].

d) Impact des particules sur substrat rugueux

Un développement analytique de la déformation de la surface du liquide en contact avec un substrat rugueux a été fait pour calculer la surface réelle de contact entre le liquide et le substrat [HEICHAL Y., 2005]. Cette analyse permet d'évaluer une résistance thermique qui va de 10^{-7} jusqu'à $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

Dans ce développement mathématique, la rugosité de surface est présentée par une série de demi-cylindres placés l'un à côté de l'autre ayant le même rayon B (figure I-11). La rugosité R_a est définie par la moyenne arithmétique de la hauteur des pics de la surface :

$$R_a = \pi B/4 \quad (I.66)$$

En supposant négligeables la convection et le rayonnement, le flux de chaleur q transféré du liquide à une température T_g à la surface du substrat de conductivité thermique k_s est donné par :

$$q = \frac{k_s (T_g - T_s)}{R_a} Af \quad (I.67)$$

où A est la surface nominale du solide; f est le rapport de la surface réelle de contact à la surface nominale du solide : $f = \sin\theta$; $A.f$ est la surface réelle de contact entre le liquide et le substrat.

En se basant sur les travaux de Timsit [TIMSIT, 1982] qui suppose que le liquide subit de très petites déformations ($B \ll L$) et que l'angle de contact liquide-solide est de 180 degré, ils déduisent une expression pour la résistance thermique de contact:

$$R_{th} = \frac{2\rho_g V_0^2 R_a + \pi\sigma}{2\rho_g V_0^2 k_s} \quad (I.68)$$

Cette expression peut être écrite sous forme adimensionnelle :

$$Bi R_a^* = \frac{We R_a^*}{We R_a^* + \frac{\pi}{2}} \quad (I.69)$$

Où Bi est le nombre de Biot et $R_a^* = R_a/d$, où d est le diamètre de la goutte.

Ils montrent que cette résistance de contact augmente avec la rugosité de surface et diminue avec l'augmentation de la vitesse d'impact des particules.

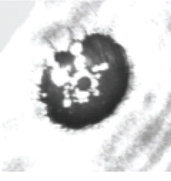
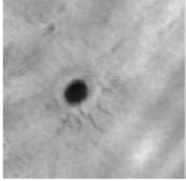
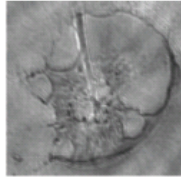
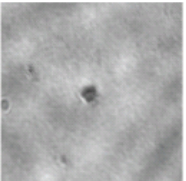
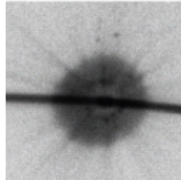
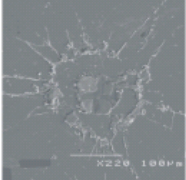
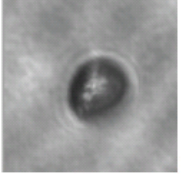

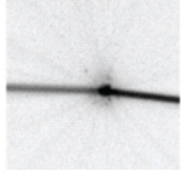
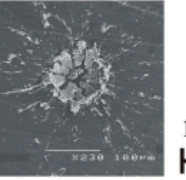
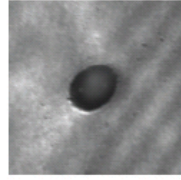
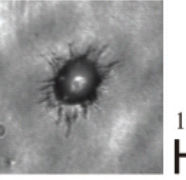
Conditions	R_c ($m^2 \cdot K/W$)	Θ	Splat Images		Impact mode
			Spreading	Solidified	
Mo on glass at 27 °C $V_o = 133$ m/s	4.9×10^{-5}	0.01		→ 	Splat fragmentation
ZrO ₂ on glass at 27 °C $V_o = 201$ m/s	2.2×10^{-5}	0.03		→ 	Splat fragmentation
Mo on inconel at 27 °C $V_o = 105$ m/s	1.9×10^{-5}	0.04	 200 μm	→  100 μm	Splat fragmentation
ZrO ₂ on glass at 400 °C $V_o = 211$ m/s	1.0×10^{-6}	0.35		→ 	Disk splat
Mo on inconel at 400 °C $V_o = 116$ m/s	1.2×10^{-6}	0.4	 200 μm	→  100 μm	Solidification-induced breakup
Mo on glass at 400 °C $V_o = 137$ m/s	6.5×10^{-7}	0.47		→ 	Solidification-induced breakup

Tableau I-4 : Evolution de la morphologie des lamelles avec le paramètre de solidification θ ; Résultats expérimentaux de McDonald A. et al [MCDONALD A., 2005, 2006]

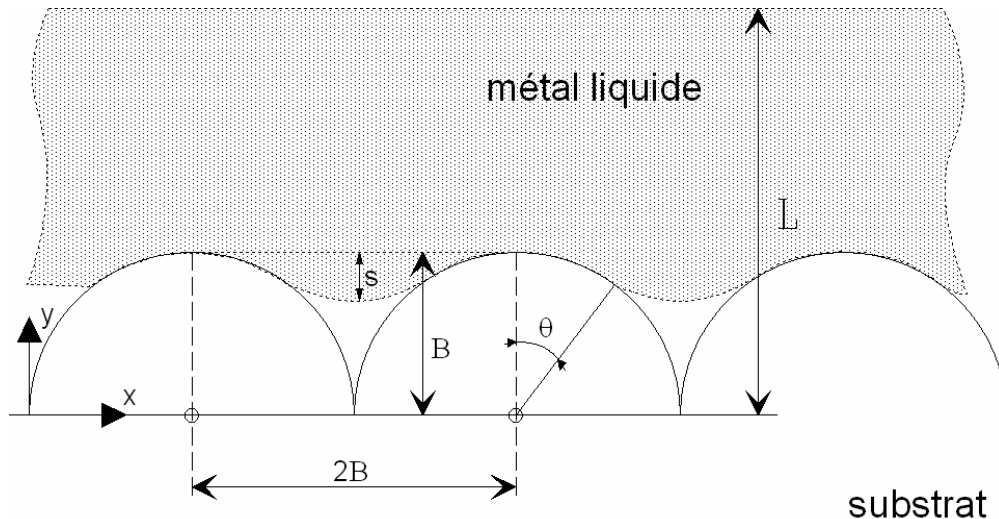


Figure I-11 : Schéma de principe du contact entre une couche liquide métallique et une surface Rugueuse [HEICHAL Y., 2005].

I.5.2. Modèles Numériques :

Différents modèles [TRAPAGA G., 1991 ; WATANABI T., 1992 ; LIU H., 1993, BERTAGNOLLI M., 1995 ; PASSANDIDEH-FARD M., 1996, 1998] ont été présentés pour étudier numériquement l'impact d'une goutte liquide projetée sur substrat lisse et plan. Ils supposent une géométrie bidimensionnelle et une forme sphérique ou cylindrique des gouttes. L'approximation axisymétrique limite l'étude à une vitesse initiale des gouttes normale à la surface des substrats. Le contact entre la lamelle et le substrat est considéré comme parfait. Ils résolvent les équations de l'écoulement du fluide en tenant compte de la convection, de la viscosité et de la tension de surface. Leurs résultats, en général, s'accordent avec les prédictions des modèles analytiques. Des modèles axisymétriques à deux dimensions ont également été présentés pour analyser l'impact et l'étalement d'une particule liquide découplés du processus de solidification [HARLAW F. H., 1967, TRAPAGA G., 1991, FUKAI J., 1993].

Les paramètres d'entrée de ces modèles sont: le diamètre initial de la goutte d , la vitesse d'impact v_0 , la densité massique ρ du liquide, sa viscosité μ , la tension de surface liquide-gaz σ et l'angle de contact liquide-substrat θ . La présentation adimensionnelle du problème réduit le nombre de variables à trois : l'angle de contact, le nombre de Reynolds Re et le nombre de Weber We .

a) Aspect dynamique

La principale difficulté de l'aspect dynamique de ces modèles réside dans le fait qu'une extrême déformation du fluide ait lieu à une échelle de temps très courte. Pour modéliser la dynamique de l'impact et de l'étalement des particules, les équations de ces modèles ont été résolues avec de nombreuses simplifications.

Harlaw et Shannon [HARLAW F. H., 1967] ont présenté un modèle axisymétrique transitoire à 2D décrivant l'impact d'une particule liquide sphérique sur un substrat plan et solide. Ils résolvent les équations de Navier Stokes en coordonnées cylindriques avec une méthode de différence finies, en négligeant la tension de surface et la viscosité. Leur calcul montre que le film liquide s'étale à une vitesse égale à 1,6 fois la vitesse initiale de la goutte. Ces calculs n'ont pas abouti à l'évaluation d'un diamètre final de la lamelle.

Trapaga et Szekely [TRAPAGA G., 1991] ont présenté un modèle similaire à celui de Harlaw et Shannon sauf qu'ils tiennent compte, dans leur modèle, de la tension de surface et de la viscosité. La vitesse radiale du liquide est trois fois plus importante que la vitesse initiale d'impact de la goutte. Ils montrent que le diamètre final de la lamelle n'est pas sensible à la tension de surface pour des conditions conventionnelles de projection plasma. Un lissage de leurs résultats numériques de l'étalement du liquide conduit à une expression du degré d'étalement maximum de forme similaire à celle prédite par le modèle de Madjeski, mais avec un coefficient légèrement inférieur:

$$\xi_m = Re^{0.2} \quad (I.70)$$

Dans leur approche numérique, ils ont tenu compte de l'écoulement du fluide de la particule et du transfert thermique liquide-substrat. La dynamique du fluide est gouvernée par les équations de Navier Stokes et est obtenue en multipliant les composantes de vitesse par des facteurs correctifs (variant de 0 à 1) correspondants aux fractions de volume, évaluées par une équation de conservation additionnelle. Ils complètent ensuite ce travail par le transfert thermique de la goutte liquide au substrat. Les équations de la mécanique des fluides et de transfert thermique sont ensuite résolues par une méthode de différences finies en adoptant une approche Eulérienne pour décrire le mouvement du liquide [TRAPAGA G., 1992].

Fukai et al [FUKAI J., 1993] ont proposé aussi un modèle axisymétrique de la déformation d'une goutte liquide sphérique projetée sur un substrat plan et solide. Ils résolvent les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement en tenant compte de la tension de surface durant tout le processus d'étalement. Les auteurs utilisent la méthode des éléments finis dans leur approche numérique. Les simulations de l'impact des gouttes liquides d'eau et d'étain montrent un phénomène de recul de la goutte à l'impact et une accumulation de matière autour de la périphérie de la lamelle.

Bertagnolli et al [BERTAGNOLLI M., 1997] ont adopté la méthode des éléments finis avec une approche Lagrangienne pour simuler le processus d'étalement d'une goutte liquide céramique (zircone) impactant sur un substrat plan et solide sous les conditions de projection plasma. Ils prédisent la géométrie finale de la goutte en fonction des paramètres du processus de projection plasma, et suivent l'évolution thermique de la lamelle jusqu'à la solidification. Le mouvement du liquide est gouverné par l'équation de conservation de la quantité de mouvement dans un volume V couplée à l'équation de l'énergie. Ils tiennent compte, de la viscosité du liquide, de la tension de surface et de la convection. Les conditions aux limites proposées sont principalement, la tension de surface, la friction Coulombienne au contact avec le substrat, la résistance thermique de contact liquide-substrat. Leurs résultats montrent que l'effet de la température initiale de la goutte et du substrat ainsi que la résistance thermique de contact sur le processus d'étalement n'est pas significatif alors que ces paramètres sont importants pour les processus de refroidissement et de solidification. Ces simulations ont permis d'aboutir à un degré d'étalement maximum sous la forme suivante :

$$\zeta_m = 0,925 * Re^{0,2} \quad (I.71)$$

Les valeurs du degré d'étalement issues de ces calculs, sont inférieures à celles prédites par le modèle théorique de Madjeski, et légèrement supérieures aux valeurs issues du modèle de Yoshida [YOSHIDA, 1992] (figure I-12). Celui-ci a développé un modèle numérique pour étudier l'impact des particules liquides projetées sur un substrat solide. Cette étude est basée sur la résolution des équations de Navier Stokes pour suivre le mouvement de la surface libre du fluide, la méthode numérique utilisée est une variante de la méthode « Marker and Cells » [GIRAULT V., 1976]. Ils aboutissent à partir de leurs simulations à un degré d'étalement maximum sous la forme suivante :

$$\zeta_m = 0,83 * Re^{0,2} \quad (I.72)$$

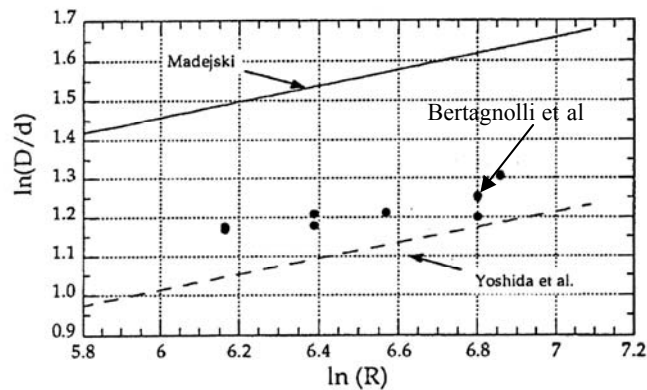


Figure I-12 : Evolution du degré d'étalement d'une goutte en fonction de son nombre de Reynolds à l'impact : comparaison des résultats obtenus par différents modèles et par expérience [BERTAGNOLLI M., 1997].

Ces modèles axisymétriques à deux dimensions permettent de mieux comprendre la dynamique de l'impact, de l'étalement et de solidification, mais ils ne permettent pas d'examiner l'aspect asymétrique des éclaboussures des lamelles étalées.

Les modèles les plus sophistiqués développés par la suite, par Mostaghimi et ses co-auteurs impliquent une géométrie tridimensionnelle de l'écoulement du fluide. Ils traitent le refroidissement des particules pendant la phase d'étalement en tenant compte de la résistance thermique de contact à l'interface lamelle-substrat, ainsi que le phénomène d'éclaboussure à partir de la théorie des instabilités de Rayleigh-Taylor et de la présence d'obstacles à la surface du substrat ou de la lamelle déjà déposée [BUSSMANN M., 1998, 1999 ; AZIZ S., 2000; PERSHIN V., 2001 ; PASSANDIDEH-FARD M., 2000, 2002 ; GHAFOURI AZAR R., 2002, 2005]. Ces calculs montrent une influence importante de la solidification du liquide au cours de son étalement sur la morphologie des lamelles étalées ainsi que de la rugosité de la surface sur laquelle s'étale la particule (cette rugosité est représentée par la surface d'une lamelle précédemment déposées et solidifiée).

Bussmann et al [BUSSMANN M., 1999] ont proposé un modèle tridimensionnel de l'écoulement d'un fluide à surface libre permettant de modéliser le phénomène d'éclaboussures induit lors de l'étalement des lamelles sans tenir compte du transfert thermique entre la lamelle et le substrat. Il est basé sur l'extension du code bidimensionnel RIPPLE [BUSSMANN M., 1999, KOTHE D. B., 1991] à trois dimensions avec un algorithme de pistage de la surface libre du fluide.

L'impact d'une goutte d'étain a été photographié et comparé aux simulations numériques [BUSSMANN M., 1999]. Cette comparaison montre que le modèle surestime le processus d'éclaboussures des lamelles. Un modèle basé sur la théorie d'instabilité de Rayleigh-Taylor a alors été développé donnant le nombre de gouttelettes se détachant de la lamelle et qui est en adéquation avec l'expérience. Par ailleurs, l'instabilité de Rayleigh Taylor se produit lors de l'étalement d'une goutte sans solidification, elle se développe lorsqu'un fluide lourd est accéléré dans un fluide plus léger. Le liquide se déstabilise, donc, par une décélération dans une atmosphère de gaz ambiant et tend à être stabilisé par la tension de surface. Des simulations de l'impact de gouttes d'alumine ont été effectuées sous les conditions de projection plasma et montrent un détachement d'une couronne du fluide autour de la lamelle. Ce modèle ne tient pas compte du transfert de chaleur entre la lamelle et le substrat.

Ce travail a été étendu par la suite par Passandideh et al [PASSANDIDEH-FARD M., 2000; 2002] en tenant compte cette fois-ci du transfert thermique et de la solidification des lamelles au cours de l'étalement. Il repose sur quelques simplifications :

- l'impact d'une particule liquide sur un solide se fait dans une atmosphère inerte ;
- la forme de la goutte est sphérique à l'impact ;
- l'écoulement du fluide est considéré comme Newtonien et laminaire ;
- seule la composante de la pression normale à la surface du liquide est prise en compte, les autres composantes étant supposées négligeables.

La dynamique du fluide est gouvernée par les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 \quad (I.73)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t^*} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{V} \cdot \vec{V}) = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} p + \nu \nabla^2 \vec{V} + \frac{1}{\rho} F_b \quad (I.74)$$

où \vec{V} représente la vitesse, p la pression, ρ la densité massique, ν la viscosité cinématique et F_b des forces de volume agissant sur le fluide.

A la surface libre du liquide, l'équation de Laplace spécifie la contrainte à travers l'interface :

$$p_s = \sigma \kappa \quad (I.75)$$

où σ est la tension de surface liquide-air, κ la courbure totale de l'interface.

A la ligne de contact solide-liquide, les auteurs introduisent la notion de mouillabilité. En plus de la résolution des équations du fluide dans le liquide, le modèle suit aussi la position de la

surface libre du liquide. Cette procédure est assurée par un algorithme 3-D de pistage appelé algorithme de Young. Le profil de la surface de la goutte déformée est défini selon le schéma du volume de fluide fractionnel [YOUNGS D. L., 1982, BUSSMANN M., 2002]. Dans cette méthode, on définit une fonction scalaire f qui représente une fraction du volume d'une cellule contenant le fluide: $f=1$ lorsque la cellule est pleine de liquide ; $f=0$ pour une cellule vide ; et elle est comprise entre 1 et 0 lorsqu'elle contient une surface libre. Cette fonction satisfait à l'équation d'advection suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t^*} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) f = 0 \quad (I.76)$$

L'algorithme de Young comporte deux étapes : une reconstitution approximative de l'interface suivie d'une évaluation géométrique des flux de volume à travers les faces d'une cellule. La surface libre est reconstruite à l'aide d'un plan localisé à chaque surface libre tout en conservant la valeur exacte de la fraction f et le vecteur unité normal à ce plan est dirigé vers le liquide. La tension de surface est modélisée par une force de volume agissant sur le liquide à sa surface libre. Le modèle dit (CSF) « Continuum Surface Force » [BRACKBILL J. U., 1992] intégré avec des valeurs lissées de la fraction f permet d'évaluer la courbure de la surface libre du fluide. La densité massique du liquide et la tension de surface sont supposées constantes.

Le transfert de chaleur dans le liquide est basé sur la résolution de l'équation de l'énergie:

$$\frac{\partial h}{\partial t^*} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) h = \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) \quad (I.77)$$

où \vec{V} est le vecteur vitesse, T la température, h l'enthalpie, ρ la densité massique et k la conductivité thermique de la goutte.

L'équation est convertie en une équation à une variable, l'enthalpie h et s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{\partial h}{\partial t^*} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) h = \frac{1}{\rho} \nabla^2 (\eta h) + \frac{1}{\rho} \nabla^2 \varphi \quad (I.78)$$

dans la phase solide: $h \leq 0$; $\eta = k_s/c_s$; $\varphi = 0$

à l'interface solide liquide: $0 < h < L_m$; $\eta=0$; $\varphi = 0$

dans la phase liquide : $h \geq L_m$; $\eta = k_l/c_l$; $\varphi = -L_m k_l/c_l$

φ représente un nouveau terme source, L_m est la chaleur latente de fusion, les indices l et s se réfèrent à la phase liquide et solide respectivement, k est la conductivité thermique du

matériau projeté, c est sa chaleur spécifique. La relation entre la température et l'enthalpie h est donnée par :

$$T = T_m + \frac{1}{k}(\eta h + \varphi) \quad (I.79)$$

T_m est la température de fusion du matériau de la goutte.

Le transfert de chaleur dans le substrat s'effectue uniquement par conduction, il est gouverné par l'équation suivante:

$$\rho_T c_T \frac{\partial T_T}{\partial t^*} = \vec{\nabla} \cdot (k_T \vec{\nabla} T_T) \quad (I.80)$$

où l'indice T se réfère au substrat.

Une condition adiabatique est imposée à la surface libre du liquide. Le transfert de chaleur au substrat se fait principalement par conduction dans les premiers instants de l'impact ensuite par conduction et convection dans la goutte. Une estimation de la perte de chaleur par convection et par rayonnement de la surface du liquide vers le gaz environnant montre qu'elle est trois fois plus faible que celle transférée au substrat. Le contact à l'interface lamelle substrat est caractérisé par une résistance thermique de contact :

$$R_{th} = \frac{(T - T_T)_{substrat}}{q} \quad (I.81)$$

où q est le flux de chaleur de la goutte vers le substrat.

Les valeurs de R_{th} sont supposées constantes.

Les auteurs tiennent compte dans leur code de la solidification de la particule lors de son étalement. Ils traitent la partie solide à l'aide d'une version modifiée de la méthode de vitesse fixée « fixed velocity » [MOSTAGHIMI J., 2002] Cette approche consiste à introduire une fraction de volume θ définie par:

$\theta = 1$ la maille contient uniquement un liquide

$\theta = 0$ la maille ne contient que du solide

$0 < \theta < 1$ la maille contient du liquide et du solide.

Les vitesses normales et tangentielles des faces des mailles contenant uniquement le matériau solide sont considérées comme nulles. Les équations modifiées de continuité et de quantité de mouvement s'écrivent alors comme suit:

$$\vec{\nabla} \cdot (\theta \vec{V}) = 0 \quad (I.82)$$

$$\frac{\partial(\theta \vec{V})}{\partial t^*} + (\theta \vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} = -\frac{\theta}{\rho} \vec{\nabla} p + \theta \nu \nabla^2 \theta \vec{V} + \frac{\theta}{\rho} \vec{F}_b \quad (I.83)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t^*} + (\theta \vec{V} \cdot \vec{\nabla}) f = 0 \quad (I.84)$$

où p est la pression, ν est la viscosité cinématique et F_b représente les forces de volume agissant sur le fluide. Les auteurs ont proposé que le processus de solidification soit la cause principale du phénomène d'éclaboussure de la lamelle lors de son étalement. Leurs calculs montrent qu'une couche solide se forme 1,1 μs après l'impact pour une particule de nickel de 60 μm de diamètre avec une vitesse d'impact de 48m/s et une température de 1873 K.

Le processus de solidification est contrôlé par la résistance thermique de contact et selon Passandideh et al [PASSANDIDEH-FARD M., 2002 ; MOSTAGHIMI J., 2002] les éclaboussures des lamelles sont principalement observées lorsque la résistance thermique de contact est faible, autrement dit, un bon contact thermique induit la formation d'une lamelle éclatée. Une augmentation de la résistance thermique de contact à environ $10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ conduit à une lamelle moins déchiquetée. Néanmoins, ces résultats ne s'accordent pas avec les résultats expérimentaux trouvés dans d'autres travaux [FANTASSI S., 1993; VARDELLE M. 1994; BIANCHI L., 1995 ; LEGER A. C., 1995 ; FAUCHAIS P., 1996 ; LEGER A. C., 1996 ; BIANCHI L. 1997 ; VARDELLE M., 1997, CEDELLE J., 2006]. Pour des particules de zircone ou d'alumine projetées sur un substrat d'acier inoxydable poli miroir ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$), ces auteurs estiment une vitesse de trempe 4 à 10 fois plus élevée lorsque le substrat est préchauffé à 573 K comparé au cas d'un substrat porté à une température inférieure à la température de transition morphologique des lamelles. Une forme régulière de lamelle est obtenue lorsque la température du substrat est supérieure à la température de transition morphologique, ce qui correspond à un excellent contact de la lamelle avec le substrat (le contact réel est estimé à 80% de la surface du substrat) sauf au bord des lamelles.

Récemment Mostaghimi et al [SALIMIJAZI H. R., 2007] ont étudié l'étalement et la solidification d'une particule individuelle d'un alliage de titane Ti-6Al-4V projeté dans les conditions de projection plasma sous vide. Cette étude porte sur des simulations numériques et des observations expérimentales pour prédire la forme finale d'une lamelle, la vitesse de trempe du liquide et son comportement lors de la solidification. Le modèle utilisé est celui développé par [BUSSMANN M., 1999 ; PASANDIDEH-FARD M., 2002]. Il consiste à résoudre les équations de Navier-Stokes discrétisées au moyen d'une méthode de volume finis et, un algorithme de volume de fluide (VOF) [BUSSMANN M., 2002 ; NICHOLS B. D., 1980] est utilisé pour suivre la surface libre du fluide. Comme le liquide est en contact avec le même matériau solide, l'angle de contact est nul. La résistance thermique de contact à l'interface

lamelle-substrat est, aussi supposée nulle, ce qui correspond à un transfert de chaleur maximum entre le liquide et le substrat. Sur la figure I-13 sont présentés des résultats de leurs simulations numériques des différentes phases de l'impact, de l'étalement de la goutte liquide et de la solidification en utilisant le modèle développé par Passandideh-Fard et al [BUSSMANN M., 1999 ; PASSANDIDEH-FARD M., 2002]. La couleur noire dans la lamelle correspond à la phase solide. Le calcul montre que la solidification commence pendant la phase de l'étalement (une couche solide fine se forme à 0,1 μ s figure I-13) et que la couche solide déstabilise le liquide résiduel qui s'écoule dans la direction radiale et peut être éventuellement à l'origine du phénomène d'éclaboussure. La vitesse de trempe moyenne et la vitesse de solidification déduites de ces calculs sont respectivement de l'ordre de 6.10^8 K/s et 0,63m/s, ces valeurs sont élevées comparées aux résultats obtenus expérimentalement par Sampath et Hermann [SAMPATH S., 1996]. Ces auteurs trouvent une vitesse de trempe de 6.10^7 K/s et un taux de solidification de 0,46m/s pour des lamelles de nickel de 5 μ m d'épaisseur déposées sur un substrat de cuivre.

Les modèles présentés ci-dessus, considèrent le fluide comme incompressible. Cette hypothèse permet un examen simple du flux radial du liquide de la lamelle durant l'impact alors que la complexité des modèles compressibles limite leur utilisation à l'étude de l'impact des particules sur des substrats solides dans les tous premiers instants de l'impact [DYKHUIZEN R. C., 1994 ; ARMSTER S. Q., 2002]

A l'impact de la particule liquide, sa vitesse change brusquement et le liquide subit une forte compression due à l'onde de choc qui se propage dans la goutte. La pression d'impact est alors donnée par l'expression suivante :

$$p = \rho_l \cdot u_l \cdot v \quad (I.85)$$

où u_l est la vitesse de son dans le liquide (m/s), ρ_l est la densité massique du liquide (kg/m^3) et v est la vitesse de la particule à l'impact (m/s) [ARMSTER S. Q., 2002].

Dans le cas d'un écoulement compressible, les petites variations de masse volumique, de la pression et de la vitesse se propagent à l'intérieur du fluide à la célérité du son. Pour un écoulement compressible permanent dans une tuyère, les variations relatives de masse volumique sont de l'ordre de grandeur des variations relatives de vitesse multipliés par le carré du nombre de Mach M_a , ce dernier étant défini comme le rapport entre la vitesse du fluide v et la vitesse de son c dans la phase liquide :

$$M_a = \frac{v}{u_l} \quad (I.86)$$

La relation entre les variations de la densité massique et les variations de la vitesse est donnée par :

$$\frac{d\rho}{\rho} = -M_a^2 \frac{dv}{v} \quad (I.87)$$

Cette relation définit la limite de compressibilité du fluide à un nombre de M_a petit par rapport à 1.

A titre d'exemple, dans le cas d'une goutte métallique de diamètre $d_p = 40 \mu\text{m}$ de densité massique $\rho_l = 8000 \text{ kg m}^{-3}$, $u_l = 3000 \text{ m.s}^{-1}$, un impact avec une vitesse de 100 m s^{-1} qui correspond à un nombre de Mach de 0,033, donne une pression d'impact de l'ordre de 2.10^9 Pa soit de 2.10^4 atm . L'action d'une telle pression est limitée à une très petite zone de contact dont le rayon correspond au rayon critique au dessus duquel la pression commence à chuter [ARMSTER S. Q., 2002]:

$$r_c = \frac{d_p}{2} M_a \quad (I.88)$$

et un temps critique au bout duquel la pression atteint son maximum t_c :

$$t_c^* = \frac{d_p v}{4.u_l^2} \quad (I.89)$$

Dans cet exemple, la pression d'impact atteint un pic de 2.10^4 atm au bout d'un temps de l'ordre de 10^{-10} s , cette pression agit sur une zone de contact de rayon de l'ordre de $0,66 \mu\text{m}$. L'effet de compressibilité dans ce cas est négligeable.

Trapaga et al [TRAPAGA T., 1991] ont montré que l'échelle de temps du processus d'impact est donnée par l'expression suivante:

$$t_i^* = \frac{2d_p}{3v} \text{Re}^{0,2} \quad (I.90)$$

Il se trouve que ce temps est plus long que le temps correspondant au fluide compressible (t_c) d'au moins un ordre de grandeur. Et donc, l'approche d'un fluide incompressible devrait aboutir à des résultats raisonnables.

Pour conclure cette présentation de l'état des modèles numériques, les modèles numériques à trois dimensions de la formation des lamelles prédisent une déformation rapide et importante de la particule liquide projetée sur un substrat plan et solide. Ce sont des modèles sophistiqués qui permettent de suivre l'écoulement du fluide et d'expliquer certains

phénomènes associés à l'étalement des lamelles, ils traitent aussi la solidification du liquide et de son effet sur la forme finale de la lamelle

b) Aspect thermique

Les modèles de transfert thermique unidimensionnel couplés aux modèles qui décrivent l'étalement de la matière sur le substrat traitent le refroidissement et la solidification des lamelles comme un problème uniquement thermique. Ce sont des modèles simples comparés aux modèles de l'écoulement de la phase fluide comme ceux développés par Mostaghimi et al qui traitent la formation des lamelles de façon très élargie pour prédire leurs morphologies, ainsi que l'effet des différents paramètres sur cette dernière. Ce type de modèle global n'offre pas l'accès à une information détaillée comparée à celle recueillie à partir d'un modèle simple de transfert thermique. En effet, ce dernier peut permettre de décrire la transformation de phase liquide-solide en tenant compte des cinétiques de nucléation et de la croissance cristalline et de déterminer la phase sélectionnée. Il donne ainsi accès à la température et au taux de nucléation, à la densité des germes et à la taille et distribution des grains. De plus, ces modèles prédisent les effets de l'angle de contact que forme le germe avec le substrat en présence du liquide, de la qualité du contact thermique entre la lamelle et le substrat (exprimée par une résistance thermique de contact) de la taille des lamelles, des propriétés physiques du couple de matériaux lamelle-substrat, des températures initiales du liquide et du substrat, sur les processus de nucléation et de solidification et sur la microstructure de la lamelle et par conséquent celle du dépôt [WANG G.-X., 1991, 1996 ; ROBERT C., 1998 ; CHUNG M., 2000, 2001]. Par exemple, Sampath et al [ZHANG H., 2004] ont développé ce type de modèle pour prédire la solidification d'une lamelle de molybdène projetée sur un substrat d'acier inoxydable ou de verre ; ils tiennent compte de la fusion éventuelle du substrat due à une effusivité élevée du molybdène comparée à celle du substrat.

Ces modèles thermiques sont basés sur la résolution des équations de conduction de la chaleur de la lamelle en cours de solidification couplée à l'équation de la chaleur dans le substrat:

$$\rho_j c_{pj} \frac{\partial T_j}{\partial t^*} = \frac{\partial}{\partial y} \left(k_j \frac{\partial T_j}{\partial y} \right) \quad (I.91)$$

où j se réfère à la phase solide (s) ou liquide (l) de la lamelle ou du substrat ; ρ est la densité massique, c_p la chaleur spécifique, k la conductivité thermique, y correspond à la coordonnée normale au substrat, T représente la température et t le temps.

Pour tenir compte de la solidification transitoire de la lamelle, la température de l'interface est corrélée à la vitesse de l'interface via l'équation cinétique linéaire suivante:

$$V_i = K_m (T_m - T_i) \quad (I.92)$$

où K_m représente le coefficient cinétique linéaire, T_m est la température de fusion à l'équilibre du matériau et T_i est la température de l'interface, la différence $T_m - T_i$ représente le degré de surfusion.

A l'interface de solidification, le bilan de l'énergie est exprimé par l'équation suivante:

$$\rho_s L_m \frac{ds}{dt^*} = k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial y} \right|_i - k_l \left. \frac{\partial T_l}{\partial y} \right|_i \quad (I.93)$$

où L est la chaleur latente de fusion et s l'épaisseur de la couche solidifiée.

Un coefficient de transfert de chaleur h_c est introduit à l'interface lamelle substrat pour quantifier la résistance thermique de contact R_{th} qui représente la surface effective du contact entre la lamelle et le substrat. Cette condition de contact est exprimée par la relation suivante:

$$k \frac{\partial T}{\partial y} = h_c (T_{fl} - T_{st}) \quad (I.94)$$

où $h_c = 1/R_{th}$; T_{fl} et T_{ssub} représentent respectivement la température du fond de la lamelle et celle de la surface du substrat. h_c peut varier de 10^6 à 10^8 W/m².K [VARDELLE M., 1994 ; ROBERT 1998 ; ZHANG, 2001 ; WANG, 1996]

Les auteurs tiennent compte du phénomène de nucléation hétérogène dont la barrière énergétique dépend fortement de l'angle de contact que forme le germe avec la surface du substrat. Une fois les germes formés, ils continuent à croître à une vitesse V_i définie par l'équation cinétique linéaire (I.67). Les germes formés libèrent une chaleur latente de cristallisation considérée comme terme source de chaleur dans l'équation de conduction de la chaleur.

Les résultats numériques de ces modèles montrent que les lamelles liquides peuvent atteindre des degrés de surfusion significatifs, et l'angle de contact est le paramètre clef qui détermine la température de nucléation [ROBERT, 1998 ; ZHANG, 2004]

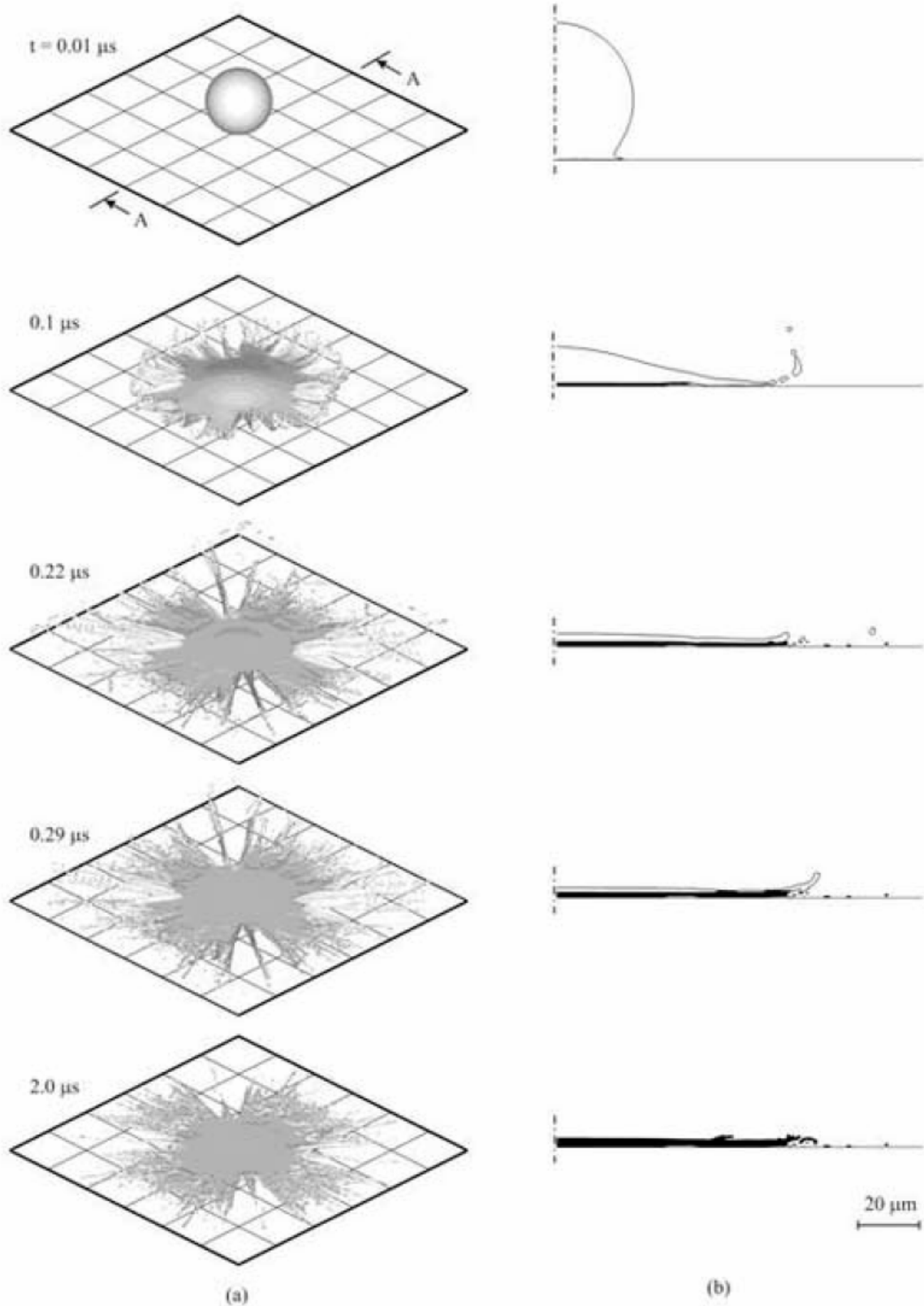


Figure I-13 : Temps d'étalement et de solidification d'une particule de Ti-6Al-4V de 50 μm de diamètre, $V_0 = 500 \text{ m/s}$ et T_g de 1873 K sur un substrat du même matériau préchauffé à 1073 K. (b) coupe transversale A-A de la goutte au temps correspondants [SALIMIJAZI H. R., 2007].

Les simulations présentées sur la figure I-13, sont effectuées par le modèle tridimensionnel 3D de l'écoulement fluide qui tient compte du transfert thermique entre la lamelle et le substrat. [PASSANDIDEH-FARD M., 2002]

I.6.Conclusion

Un dépôt réalisé par projection plasma résulte d'un empilement successif de lamelles individuelles qui constituent l'élément fondamental de la construction du dépôt. Un grand nombre de travaux numériques et expérimentaux ont permis d'établir des corrélations entre les paramètres de projection et les propriétés de la lamelle durant toutes les étapes de sa formation :

- Le comportement tout de suite après (dans les 100 premières nanosecondes en projection par plasma d'arc) l'impact d'une goutte liquide perpendiculairement à un substrat lisse a été caractérisé par un nombre de Sommerfeld K fonction de deux nombres adimensionnels : nombre de Weber (We) et nombre de Reynolds (Re). Dans le cas de gouttes d'eau ou d'éthanol, un phénomène d'éclaboussure perpendiculaire à la surface du substrat peut avoir lieu pour un paramètre $K > 57,7$. Ces éclaboussures n'ont pas lieu systématiquement lorsque $10 < K < 57,7$. La quantité de matière éjectée, qui reste extrêmement faible avec des gouttelettes de moins de $0,1 \mu\text{m}$ de diamètre, augmente avec la valeur de K . Avec une goutte d'alumine fondue les valeurs de K ne sont pas aussi bien définies. D'une manière générale les éclaboussures se produisent pour $K > 30$.
- L'étalement des gouttes liquide après impact sur un substrat lisse ou rugueux, avec en général un début de solidification avant que l'étalement ne s'achève, dépend de deux types de paramètres : ceux qui sont liés à la particule projetée : sa taille, sa température, son état de fusion et d'oxydation, ses propriétés physiques, sa vitesse à l'impact ; et ceux liés au substrat ou aux lamelles déjà déposées et solidifiées. Ces deuxièmes paramètres sont principalement :
 - La mouillabilité qui dépend de la rugosité de la surface du substrat (même pour un substrat lisse, il existe une rugosité à l'échelle du nanomètre $R_a < 0,05 \mu\text{m}$). La mouillabilité augmente lorsque, du fait de l'oxydation, l'oblicité S_k passe d'une valeur négative à une valeur positive ; interviennent également la composition chimique de la surface et sa structure cristalline par rapport à la structure formée lors de la nucléation du liquide en étalement.

- La couche d'oxyde qui se forme à la surface des substrats métalliques et dont l'épaisseur dépend de la nature du substrat, de la température et temps de préchauffage. Cette couche d'oxyde peut améliorer la mouillabilité du substrat d'acier si elle est de l'ordre de quelques nanomètres avec un S_k positif.
 - La présence des condensats et des adsorbats à la surface du substrat qui se désorbent par le préchauffage du substrat à une température supérieure à leur température de vaporisation (en général de l'ordre de 473 K).
 - Les propriétés thermiques du matériau constituant le substrat.
-
- Lors de l'étalement des lamelles des éclaboussures surviennent parallèlement à la surface du substrat porté à une température inférieure à la température dite de transition morphologique T_t du substrat étudié, qui joue un rôle clé sur la morphologie de la lamelle. La présence des éclaboussures est liée à la désorption des adsorbats et des condensats de la surface du substrat, à la formation d'une couche solide avant que l'étalement ne s'achève notamment à la périphérie de la lamelle, et à la présence des obstacles à la surface des substrats, obstacles qui empêche le fluide de s'étaler.
 - La solidification est liée au transfert de chaleur entre la lamelle et le substrat, ce transfert dépend de la qualité du contact lamelle-substrat traduite par une surface du substrat effectivement couverte par le liquide. Un très bon contact thermique conduit à une vitesse de refroidissement élevée de l'ordre de 10^8 K/s, synonyme d'une solidification rapide. Dans ces conditions, une surfusion du liquide conduit à une nucléation hétérogène à la surface du substrat responsable d'une croissance colonnaire. Le déclenchement de la nucléation dépend d'une barrière d'énergie libre fonction, entre autres, de l'angle de contact que forme le germe avec le substrat, des propriétés du matériau étudié et du degré de surfusion. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence des différents paramètres mis en jeu lors de la formation d'une lamelle, et identifier ceux les plus influents sur les processus de nucléation et de solidification de la lamelle afin d'établir des corrélations entre ces paramètres et la microstructure de la lamelle.

CHAPITRE II

*PROBLÈME PHYSIQUE, MISE EN ÉQUATIONS ET
CONDITIONS DE L'ÉTUDE*

II.1. Introduction

Un dépôt réalisé par projection plasma est caractérisé par un empilement de lamelles orientées parallèlement au substrat. La forme de ces lamelles, les surfaces de contact lamelle-lamelle ou lamelle-substrat et la porosité conditionnent les propriétés du revêtement. Comprendre la formation de l'architecture du dépôt, et donc ses propriétés, nécessite d'étudier les différents mécanismes qui régissent la formation d'une lamelle individuelle et son évolution avec les différents paramètres de déposition, et c'est dans ce contexte que le modèle présenté dans ce chapitre a été développé.

Le modèle étudie la solidification transitoire d'une lamelle liquide formée par l'impact d'une particule fondue sur un substrat solide lisse céramique ou métallique. Il consiste à résoudre l'équation de propagation de la chaleur dans la lamelle en cours de solidification couplée à l'équation de la chaleur dans le substrat à revêtir.

Le modèle traite, à une dimension, le transfert thermique qui s'effectue principalement par conduction de la lamelle liquide au substrat solide. Il tient compte des principaux phénomènes physiques qui interviennent pendant les processus de refroidissement et de solidification de la lamelle. Il prend en compte le phénomène de surfusion, la cinétique de nucléation ayant lieu à la surface du substrat, et la cinétique de croissance cristalline. Ces phénomènes dépendent, dans une large mesure, de la qualité du contact à l'interface lamelle-substrat, exprimée par une résistance thermique de contact, notée R_{th} , de la nature du substrat, de son état de surface (mouillabilité, température de préchauffage, formation des oxydes à la surface des substrats métalliques), des propriétés physiques de la lamelle et de son épaisseur.

Cette étude numérique permet de prédire l'effet de tous ces paramètres sur les processus de refroidissement et de solidification dès les tous premiers instants de contact lamelle-substrat: le degré de surfusion, la sélection des phases, la formation des germes, leur croissance, leur taille et la vitesse de propagation du front de solidification de la lamelle. Dans le modèle, le transfert thermique n'est pris en compte que lorsque la lamelle est complètement étalée, et on considère que la lamelle est circulaire.

Ce chapitre est dédié à la présentation des hypothèses, des équations et de la méthode numérique utilisées. Il est complété par la présentation des matériaux utilisés dans cette étude (alumine et acier) et des approches numériques utilisées pour tenir compte de leurs spécificités :

sélection de la phase cristalline avec les paramètres opératoires pour l'alumine et oxydation des substrats métalliques.

II.2. Hypothèses et mise en équations du problème physique

Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes:

- les équations de transfert de chaleur sont utilisables à l'échelle du problème ;
- le temps de l'étalement d'une lamelle est négligeable devant le temps caractéristique du processus de solidification et les deux étapes sont considérées indépendantes : le modèle décrit uniquement le problème thermique;
- la lamelle a la forme d'un disque (hypothèse valide si la température du substrat, supposé lisse, est supérieure à la température de transition définie au paragraphe I.3.2 [VARDELLE M., 1994 ; FAUCHAIS P., 2004] ;
- l'épaisseur de la lamelle est plus faible de deux ordres de grandeurs que son diamètre et les pertes de chaleur latérales sont négligeables. Le transfert de la chaleur vers le substrat est donc supposé monodimensionnel dans la direction normale à la surface du substrat ;
- on ne suppose pas que la solidification se fait à l'équilibre, mais on prend en compte le phénomène de surfusion, la cinétique de nucléation et la croissance cristalline. La nucléation hétérogène se produit à la surface du substrat, et le front de solidification plan se propage parallèlement à cette surface ;
- les propriétés des matériaux utilisés sont considérées comme indépendantes de la température. Elles peuvent être différentes pour la phase solide et la phase liquide du même matériau ;
- les phases liquides ne sont soumises à aucun mouvement convectif, du fait de leur très faible épaisseur ;
- le substrat reste solide durant l'impact et le refroidissement de la lamelle;
- on néglige le rayonnement de la surface supérieure de la lamelle.

Compte tenu de ces hypothèses, le schéma du problème physique considéré est le suivant :

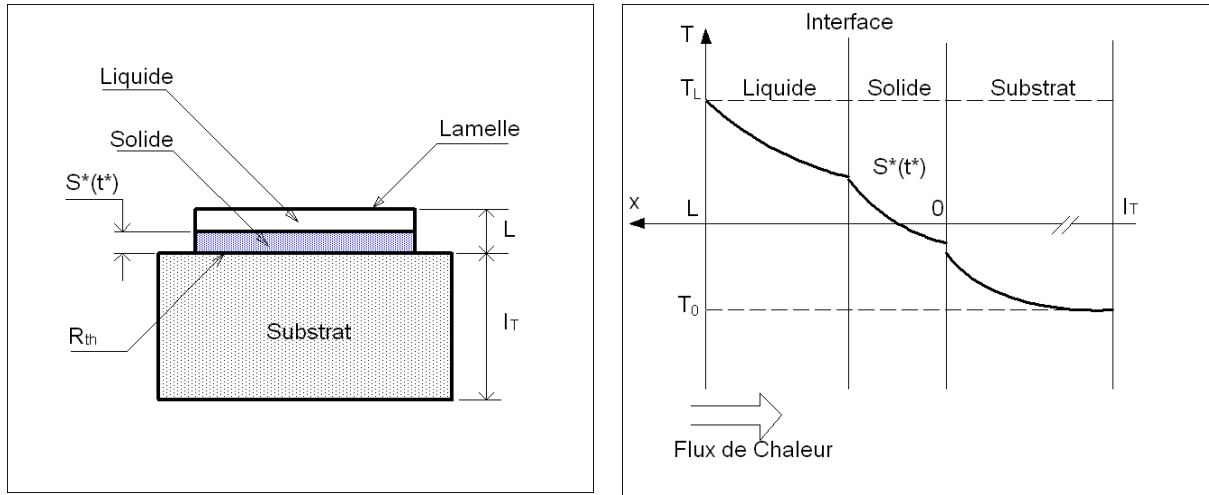


Figure I-1 : Schéma du problème physique étudié

A l'instant initial, la lamelle fondue d'épaisseur L à la température uniforme T_L est mise en contact avec le substrat d'épaisseur l_T , à la température initiale uniforme $T_0 < T_m$ où T_m est la température de fusion à l'équilibre du matériau constituant le substrat. Le contact lamelle-substrat est caractérisé par une résistance thermique de contact qui induit à un saut de température entre la lamelle et le substrat. La lamelle se refroidit (cf. paragraphe I.3) et un front de solidification $S^*(t^*)$ commence à se propager à partir de la surface du substrat (figure I-1).

II.2.1. Formulation mathématique

Le modèle développé est basé sur l'équation de la diffusion de la chaleur dans la lamelle en cours de solidification et dans le substrat. L'équation de conservation de l'énergie s'écrit dans chacun des domaines (substrat, phases solide et liquide de la lamelle) comme suit [DUSSOUBS B., 1994 ; ROBERT C., 1995] et figure I.1 pour la définition des variables :

dans le substrat : $l_T < x^* < 0$

$$\frac{\partial T_T}{\partial t^*} = \alpha_T \frac{\partial^2 T_T}{\partial x^{*2}} \quad (\text{II.1})$$

dans la partie solide de la lamelle: $0 < x^* < s^*(t^*)$

$$\frac{\partial T_S}{\partial t^*} = \alpha_S \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^{*2}} \quad (\text{II.2})$$

dans la partie liquide de la lamelle : $s^*(t^*) < x^* < L$

$$\frac{\partial T_L}{\partial t^*} = \alpha_L \frac{\partial^2 T}{\partial x^{*2}} \quad (\text{II.3})$$

où T est la température, t^* le temps, x^* la distance à partir de l'interface lamelle-substrat, $s^*(t^*)$ la position de front de solidification, L l'épaisseur de la lamelle et l_T celle du substrat, α_i ($i =$ substrat, liquide ou solide) la diffusivité du matériau constituant le substrat, et celle du matériau constituant la lamelle (partie solide ou liquide).

II.2.2. Conditions aux limites

a) Les pertes de chaleur à la surface supérieure de la lamelle sont calculées avec un coefficient de transfert de chaleur convecto-radiatif $h = 100\text{W/m}^2.\text{K}$ [DUSSOUBS B., 1994] :

$$-k_{l/s} \left. \frac{\partial T_{l/s}}{\partial x^*} \right|_L = h(T_{l/s}(L) - T_{ext}) \quad (\text{II.4})$$

L'indice l/s dépend de l'état liquide ou solide en surface de la lamelle, $k_{l/s}$ est la conductivité thermique du matériau liquide ou solide constituant la lamelle et T_{ext} la température de l'atmosphère environnante.

b) On considère une condition de température imposée (condition de Dirichlet) ou de flux nul (condition de Neumann) sur la face inférieure du substrat:

$$T(-l_T) = T_0 \quad (\text{Température imposée}) \quad (\text{II.5})$$

$$k_T \left. \frac{\partial T_T}{\partial x^*} \right|_{-l_T} = 0 \quad (\text{flux nul au fond du substrat}) \quad (\text{II.6})$$

T_0 est la température initiale du substrat.

k_T est la conductivité thermique du matériau solide constituant le substrat.

c) Le contact thermique entre le substrat et la lamelle est modélisé par une résistance thermique de contact qui permet le couplage thermique entre les deux milieux :

$$-k_{l/s} \left. \frac{\partial T_l}{\partial x^*} \right|_{0^+} = -k_T \left. \frac{\partial T_T}{\partial x^*} \right|_{0^-} = \frac{T_T(0^-) - T_l(0^+)}{R_{th}} \quad (\text{II.7})$$

d) La condition de Stefan à l'interface de solidification

$$\kappa_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x^*} \right|_{s^*} - \kappa_\ell \left. \frac{\partial T_\ell}{\partial x^*} \right|_{s^*} = \rho_\ell \Delta h_m \frac{ds^*}{dt^*} = \rho_\ell \Delta h_m V_i \quad (\text{II-8})$$

où ρ_l est la densité de la phase liquide du matériau considéré, ΔH_m sa chaleur latente de fusion et V_i la vitesse de propagation du front de solidification.

Cette équation décrit l'évolution en temps de l'interface liquide-solide. Le problème consiste à trouver la température et la position de l'interface entre deux phases d'un matériau pur. La température de l'interface solide/liquide étant autorisée à varier au cours du processus de changement de phase, il est nécessaire d'introduire une relation supplémentaire, liant la vitesse de propagation du front de solidification et la température de l'interface. Cette relation cinétique dépend des propriétés du matériau auquel elle s'applique ainsi que de la température du front. Elle est également utilisée dans le cas de la nucléation et son expression sera détaillée au paragraphe suivant.

II.3. La solidification de la lamelle

Nous présentons dans ce paragraphe, les différentes équations qui gouvernent la solidification d'une lamelle et les phénomènes physiques intervenant lors de ce processus : la nucléation et la croissance cristalline.

II.3.1. Nucléation et croissance cristalline

La lamelle liquide posée sur le substrat froid ou préchauffé se refroidit rapidement, et sa température descend au dessous de la température de solidification à l'équilibre, le liquide est alors surfondu et la nucléation hétérogène se produit à l'interface substrat-lamelle. La théorie classique de nucléation a été utilisée pour introduire la cinétique de nucléation dans le modèle [VOLMER M., 1926, TURNBULL D., 1949]. Cette théorie permet d'évaluer la formation des germes dans le liquide en supposant un processus stationnaire. Le taux de nucléation est alors donné par l'expression suivante:

$$I_s = n_d \kappa_e \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_b T}\right) \quad (\text{II.9})$$

où ΔG_c représente la variation de l'énergie libre requise pour atteindre la taille critique au-delà de laquelle un germe formé dans le liquide va croître par attachement des atomes environnants. Celle-ci est donnée sous la forme suivante:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi T_m^2 \gamma^3 f(\beta)}{3(\rho_l L_m)^2 \Delta T^2} \quad (\text{II.10})$$

γ représente l'énergie de l'interface solide/liquide, $\Delta T = T_m - T_{\text{int}}$ est le degré de surfusion du liquide.

$f(\beta)$ représente l'influence de l'angle de contact β , que forme le germe avec le substrat, sur l'abaissement de l'énergie d'activation nécessaire à la nucléation.

$$f(\beta) = \frac{(2 - 3 \cos(\beta) + \cos^3(\beta))}{4} \quad (\text{II.11})$$

n_a est le nombre d'atomes ou de molécules disponibles pour la nucléation, ce sont les atomes proches de la surface catalytique du substrat. Ce nombre est exprimé par la relation suivante:

$$n_a = \frac{a_0 A_j N_A}{\Omega} \quad (\text{II.12})$$

a_0 est le diamètre moléculaire, Ω est le volume molaire, N_A est le nombre d'Avogadro, A_j est la superficie de contact entre la lamelle et le substrat.

Le facteur κ_e représente la fréquence d'attachement des atomes du liquide à l'embryon de taille critique, il est relié à la température et à l'autodiffusion des atomes dans le liquide près de l'interface [LEVI C. G., 1982], et est exprimé par la relation suivante:

$$\kappa_e = \frac{2a_0 \sqrt{\gamma k_B T}}{h_p} \exp\left(-\frac{E_D}{k_b T}\right) \quad (\text{II.13})$$

En tenant compte de tous les paramètres mentionnés ci-dessus, le nombre de germes formés au cours d'un intervalle de temps est déterminé par l'intégrale suivante:

$$N = \int_{t_m^*}^{t^*} I_s(T) dt = \int_{T_m}^T \frac{I(T)}{\dot{T}} dT \quad (\text{II.14})$$

où \dot{T} est la vitesse de trempe du liquide exprimée en K/s, t_m est le temps mis par la lamelle pour atteindre la température de fusion T_m .

Dans le modèle numérique, le nombre N est calculé en incrémentant sa valeur de $I \cdot \delta t$ à chaque pas de temps. Lorsque $N = 1$ (formation du premier germe) la nucléation commence et la température du liquide à cet instant, est appelée température de nucléation et est notée T_N . A l'interface de solidification, la formation et la croissance des germes, au cours de la phase de nucléation, libèrent une chaleur latente de solidification qui constitue une source de chaleur prise

en compte dans l'équation de la diffusion de la chaleur. Ce terme source est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \rho_s \Delta h_m \frac{dV_{germes}}{dt} \quad (II.15)$$

où $\frac{dV_{germes}}{dt}$ représente la variation totale du volume des germes en cours de croissance et ρ_s est la masse volumique de la phase cristalline.

Il est supposé que les germes nucléés ont une forme de calotte sphérique de hauteur h_i et de rayon R_i , comme le montre la figure II.2 où l'on considère une calotte sphérique de hauteur h et de rayon R . Le rayon de la sphère que forme la calotte est donné par l'expression suivante :

$$r = \frac{h}{1 - \cos(\beta)} \quad (II.16)$$

β est l'angle de contact que forme le germe avec le substrat solide

Le rayon de la calotte est exprimé par la relation suivante:

$$R = r \sin(\cos^{-1}(1 - \frac{h}{r})) \quad (II.17)$$

Le volume de la calotte est donné par l'expression :

$$vol = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 \cdot (3r - h) \quad (II.18)$$

La croissance du germe est définie par une expansion du rayon de la sphère r , d'une quantité dr donnée par la relation suivante:

$$dr = V_i \cdot \delta t, \quad (II.19)$$

où δt est le pas de temps et V_i la vitesse de croissance cristalline définie par :

$$V_i = K_M (T_m - T_i) \quad (II.20)$$

où K_M est le coefficient de croissance linéaire, calculé à partir de:

$$K_M = V_0 \frac{\Delta h_m}{RT_m^2} \quad (\text{II.21})$$

Où V_0 est la vitesse de diffusion des atomes à travers l'interface ; elle est estimée à 1m/s [Levi C.G., 1982].

Le processus de nucléation s'arrête lorsque la surface de la lamelle en contact avec le substrat est couverte à 67% de germes ce qui correspond à une juxtaposition de cercles sur la surface. Une fois que la surface du substrat est couverte par ces germes, un front de solidification commence à se propager, et la hauteur moyenne des germes formés constitue la couche initiale solidifiée de la lamelle. Cette moyenne est déterminée par la relation ci-dessous :

$$\tilde{h} = \frac{\sum N_i h_i}{N} \quad (\text{II.22})$$

où N_i est le nombre de grains de hauteur h_i et N le nombre total de grains formés.

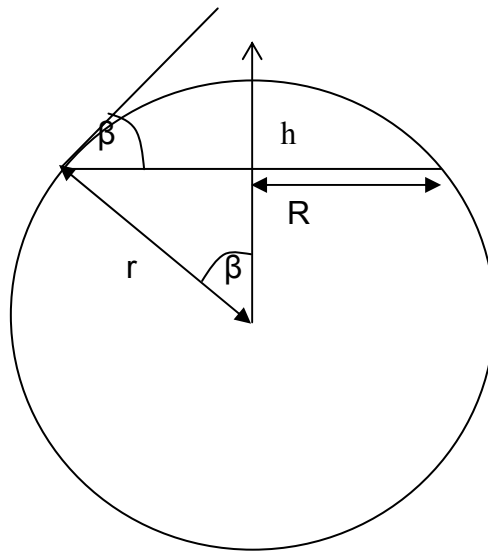


Figure II-2 : Schéma d'une calotte sphérique

II.3.2. Solidification à l'équilibre : solution analytique de référence

Lorsque les phénomènes de surfusion sont négligeables (solidification lente ou "à l'équilibre thermodynamique") la solidification se produit à la température de fusion, avec la condition classique de Stefan pour le bilan d'énergie à l'interface. Il existe dans le cas d'un milieu semi infini, une solution analytique de référence proposée par Neumann [CRANK C., 1984]. Cette

solution analytique donne l'expression de la position de front de solidification en fonction de temps sous la forme suivante [RUPERTI N., 1998]:

$$S^*(t^*) = 2\lambda\sqrt{\alpha_s t^*} \quad (\text{II.23})$$

où λ est la solution de l'équation transcendante ci-dessous :

$$\frac{e^{-\lambda^2}}{\text{Erf}(\lambda)} - \frac{\sqrt{\alpha}}{\Delta T \bar{k}} \cdot \frac{e^{-\lambda^2 \bar{\alpha}}}{\text{Erfc}(\sqrt{\alpha} \lambda)} = \frac{\lambda \sqrt{\pi}}{\text{Ste}} \quad (\text{II.24})$$

la fonction erreur $\text{Erf}(z)$ étant définie par :

$$\text{Erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du \quad (\text{II.25})$$

$$\text{Erfc}(z) = 1 - \text{Erf}(z) \quad (\text{II.26})$$

Cette équation peut être facilement résolue par une méthode de Newton Raphson. Dans le cas de la solidification à l'équilibre cette solution analytique est utilisée pour initialiser le calcul de solidification de la lamelle.

II.4. Adimensionnement des équations

Les équations décrites ci-dessus à l'exception des équations relatives au processus de nucléation, ont été écrites sous formes adimensionnelles afin de les simplifier et de s'affranchir des dimensions réelles.

La distance est adimensionnée par rapport à l'épaisseur L de la lamelle, et le temps par rapport à la diffusivité α_s de la phase solide de la lamelle.

$$X = \frac{X^*}{L} \quad t = \frac{\alpha_s t^*}{L^2} \quad (\text{II.27})$$

Pour l'adimensionnement des températures, on prend comme référence l'écart maximum de température qui peut être atteint:

$$\text{Dans le liquide : } \Delta T_L = T_l - T_m \quad \rightarrow \quad \theta_L = \frac{T_L - T_m}{\Delta T_L} \quad (\text{II.28})$$

$$\text{Dans le solide : } \Delta T_S = T_m - T_0 \quad \rightarrow \quad \theta_S = \frac{T_S - T_0}{\Delta T_S} \quad (\text{II.29})$$

$$\text{Dans le substrat : } \Delta T_S = T_m - T_0 \quad \rightarrow \quad \theta_T = \frac{T_T - T_0}{\Delta T_S} \quad (\text{II.30})$$

Les équations de conduction de la chaleur (II.1-3) s'écrivent sous forme adimensionnelle comme suit :

Dans le substrat : $-R < x < 0$

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = \alpha^* \frac{\partial^2 \theta_T}{\partial x^2} \quad (\text{II.31})$$

où R est le rapport de l'épaisseur du substrat à celle de la lamelle : $R = \frac{l_T}{L}$

Dans la phase solide de la lamelle : $0 < x < s(t)$

$$\frac{\partial \theta_S}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta_S}{\partial x^2} \quad (\text{II.32})$$

Dans la phase liquide de la lamelle: $s(t) < x < 1$

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} = \bar{\alpha} \frac{\partial^2 \theta_l}{\partial x^2} \quad (\text{II.33})$$

où $\alpha^* = \frac{\alpha_T}{\alpha_S}$ est le rapport de la diffusivité thermique du matériau constituant le substrat à celle

de la phase solide du matériau constituant la lamelle.

Et $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_l}{\alpha_S}$ est le rapport de la diffusivité thermique de la phase liquide du matériau constituant

la lamelle à la diffusivité thermique de la phase solide.

S représente la position du front de solidification adimensionnée.

Conditions aux limites

- l'équation (II.4) s'écrit comme suit :

$$-\left. \frac{\partial \theta_l}{\partial x} \right|_1 = \frac{hL}{k_l} [\theta_l(1) - \theta_{ext}] \quad (\text{II.34})$$

- les équations (II.5) et (II.6) s'écrivent sous les formes suivantes :

$$\theta_T(-R) = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \theta_T}{\partial x} \right|_{-R} = 0 \quad (\text{II.35})$$

- La continuité des flux au contact lamelle-substrat définie par l'équation (II.7) devient sous forme adimensionnelle :

$$k^{\bullet} \frac{\partial \theta_T}{\partial x} \Big|_0 = - \frac{\partial \theta_S}{\partial x} \Big|_0 = B_i [\theta_T(0) - \theta_S(0)] \quad (\text{II.36})$$

$$k^{\bullet} = \frac{k_T}{k_S}$$

B_i est le nombre adimensionné de Biot

- Condition de Stefan :

L'équation de Stefan à l'interface de solidification, donnée par l'équation (II.8), s'écrit comme suit :

$$\left. \frac{\partial \theta_S}{\partial x} \right)_s - \bar{k} \overline{\Delta T} \left. \frac{\partial \theta_l}{\partial x} \right)_s = \frac{\bar{\rho}}{Ste} \frac{ds}{dt} \quad (\text{II.37})$$

$$\bar{k} = \frac{k_l}{k_S}$$

$$\overline{\Delta T} = \frac{\Delta T_L}{\Delta T_S}$$

Le nombre adimensionnel de Stefan est $Ste = \frac{C_{ps} \Delta T_S}{L_m}$

L'équation cinétique de croissance cristalline, donnée par l'équation (II.19) s'écrit aussi comme :

$$V_i = - \frac{K_m L}{\alpha_S} \Delta T_l \cdot \theta_l(s) \quad (\text{II.38})$$

K_m est donné par l'équation (II.20)

II.5. Méthode de résolution numérique

Pour résoudre numériquement le problème de solidification on utilise la technique d'immobilisation du front de solidification par la transformation de coordonnées de Landau [LANDAU H. G., 1950, VARDELLE A., 1995] Cette transformation de coordonnées introduit les paramètres suivants :

Pour la partie solide de la lamelle :

$$x_s = \frac{x}{s} \quad (\text{II.39 .a})$$

Pour la partie liquide de la lamelle :

$$x_l = \frac{1-x}{1-s} \quad (\text{II.39.b})$$

Pour le substrat :

$$x_T = x \quad (\text{II.39.c})$$

Les équations transformées peuvent être exprimées par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_{x_i} + C_i \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial x_i^2} = D_i \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial x_i^2} \quad (\text{II.40})$$

Avec $i = s, l$ ou T suivant qu'il s'agit du solide, liquide ou substrat :

- $C_S = \frac{-x_s}{s} \cdot \frac{ds}{dt} \quad D_S = \frac{1}{s^2}$ dans la phase solide de la lamelle

- $C_L = \frac{x_L}{1-s} \cdot \frac{ds}{dt} \quad D_L = \frac{\alpha_l / \alpha_s}{(1-s)^2}$ dans la phase liquide de la lamelle

- $C_T = 0 \quad D_T = \frac{\alpha_T}{\alpha_s}$ dans le substrat

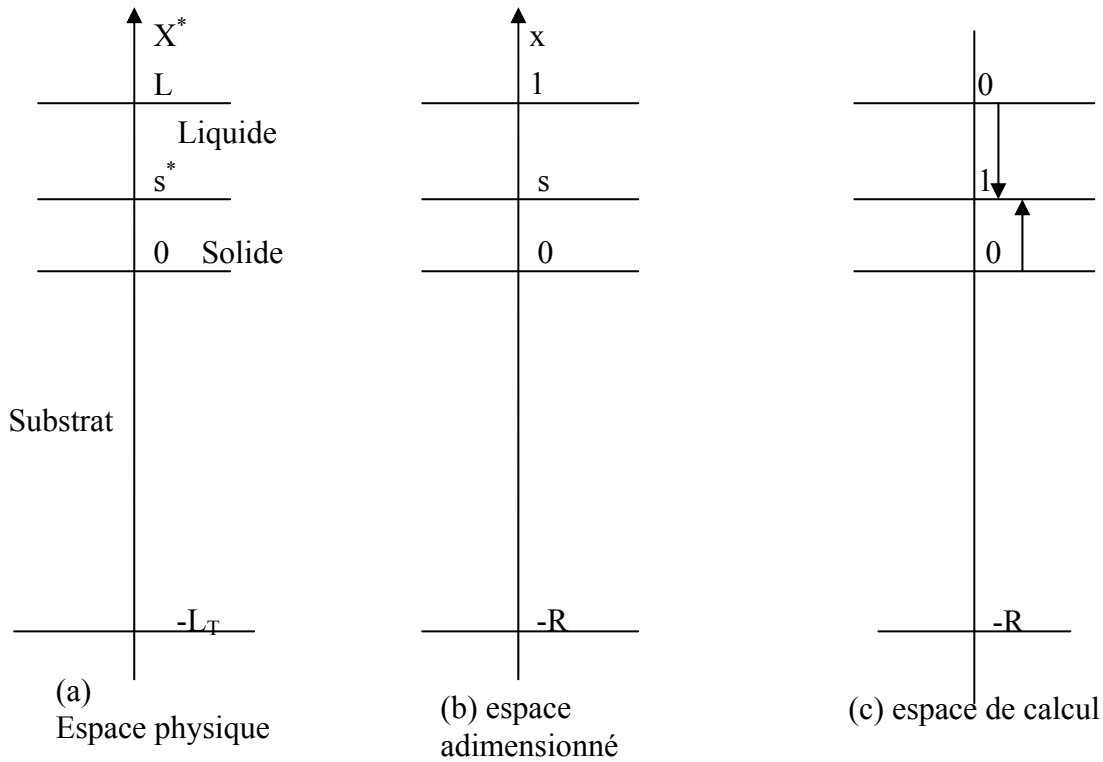


Figure II-3 : Représentation schématique des différents domaines de calcul – (a) : espace physique, (b) : espace adimensionné et (c) : espace de calcul après la transformation de Landau.

A l'interface de solidification, l'équation de Stefan adimensionnée et transformée s'écrit alors :

$$\frac{1}{s} \cdot \frac{\partial \theta_s}{\partial x_s} + \bar{k} \cdot \overline{\Delta T} \cdot \frac{1}{1-s} \cdot \frac{\partial \theta_l}{\partial x_l} = \frac{ds}{dt} \cdot \frac{\bar{\rho}}{Ste} \quad (\text{II.41})$$

La résolution des équations transformées se fait dans des espaces de calcul fixes définis sur l'intervalle $[0,1]$ dans le cas des changements de phase solide/liquide correspondant à des domaines physiques déformables, en phase liquide ou solide (voir figure II-3). La discrétisation des équations de diffusion se fait à l'aide de la méthode des volumes finis proposée par Patankar [PATANKAR S. V., 1980] (Annexe A).

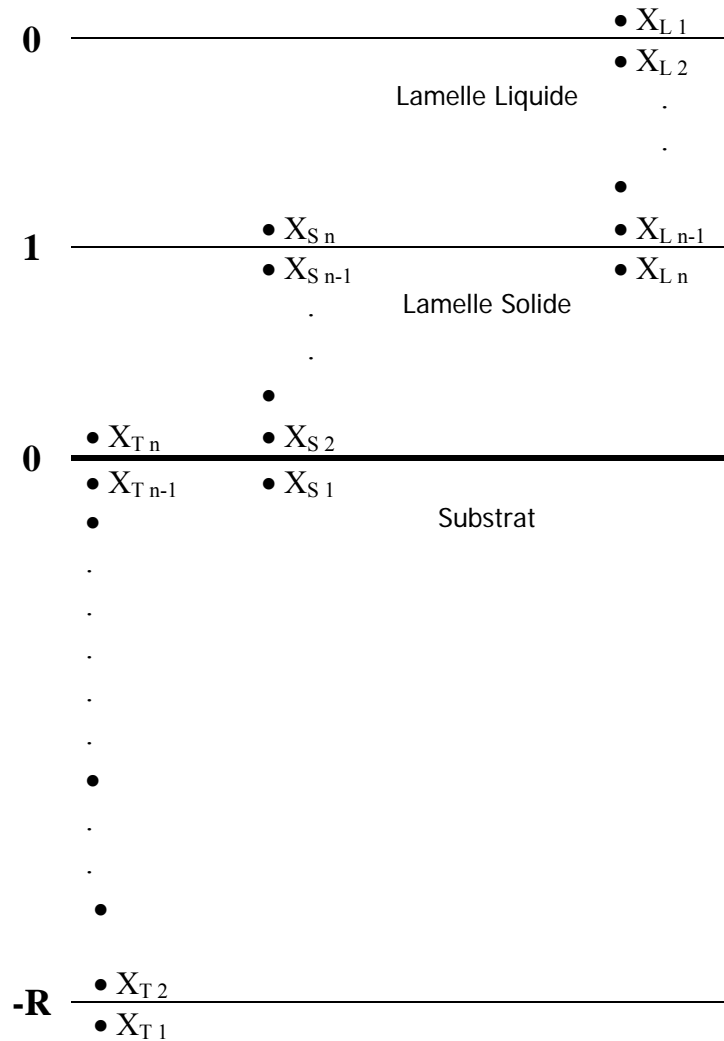


Figure II-4 : Schéma du maillage défini dans les espaces transformés

On adopte un maillage régulier dans les phases liquide et solide de la lamelle en cours de solidification. Un maillage dilaté à croissance géométrique (facteur $\alpha = 1,05$) est défini dans le substrat solide, afin d'avoir un maillage très fin au voisinage de l'interface (figure II.4).

Les équations transformées sont intégrées sur ces maillages et conduisent à un système d'équations de type :

$$a_i T_{i-1}^{t+\delta t} + b_i T_i^{t+\delta t} + c_i T_{i+1}^{t+\delta t} + e_i = 0 \quad (\text{II.42})$$

Les coefficients a_i , b_i , c_i dépendent des paramètres des matériaux utilisés et des paramètres du maillage, le coefficient e_i dépend de la température au nœud i au temps t . Le système d'équations linéaires formées est résolu par un algorithme TDMA [Patankar S. V., 1980]

La non linéarité du problème conduit à une procédure de calcul itérative, puisque la position et la vitesse du front de solidification interviennent dans les coefficients C_i des équations

transformées (équation II.40), et dans l'équation (II.41). Cette méthode itérative est basée sur une formulation implicite.

La procédure de calcul de solidification impose la présence de deux phases : du point de vue mathématique, on ne doit pas avoir $s = 0$ ou $s = 1$. Il est nécessaire d'initialiser la phase de solidification de la lamelle, cette phase est précédée par le calcul de la densité et la distribution des grains. On initialise, à un pas de temps donné, la position S_i de front de solidification dans la lamelle par la hauteur moyenne de l'ensemble des germes formés au cours de la nucléation donné par l'équation (II.21), et une vitesse initiale du front de solidification V_i , définie par la vitesse de croissance des grains à la fin du processus de nucléation. Ces valeurs initiales permettent d'évaluer les coefficients des équations de transfert, on résout alors les équations de diffusion, et on détermine les champs de température dans le substrat et les parties solide et liquide de la lamelle. On calcule la nouvelle vitesse de front de solidification à partir de l'équation (II.38) et on compare cette valeur de vitesse calculée à celle estimée en fin de nucléation, si la comparaison satisfait un critère de convergence, égal à 10^{-3} , on continue le calcul au pas de temps suivant.

Dans le cas de la solidification du liquide à l'équilibre, la solution de Newman est utilisée pour solidifier une épaisseur initiale de l'ordre de 1% de la lamelle. La solution de Newman est la solution analytique du problème de Stefan classique.

Le calcul débute avec de faibles pas de temps δt ($10^{-4} - 10^{-6}$ μs), que l'on multiplie d'un facteur 10 lorsque 1% de la lamelle est solidifié, puis on multiplie à nouveau lorsque 5 % de la lamelle est solidifiée. Ensuite on réduit le pas de temps du même facteur lorsque 99% de la lamelle est solidifié, puis on le réduit une seconde fois à 99,5%. On considère que la lamelle est entièrement solide lorsque 99,9% de l'épaisseur initiale est solidifiée.

Nous avons considéré, dans nos calculs, que les dépôts d'alumine réalisés par projection plasma pouvaient contenir de l'alumine dans la phase stable (α) et dans les phases métastables δ et γ .

Dans le modèle, la sélection des phases lors du refroidissement de la lamelle liquide, est traitée en calculant à chaque pas de temps, le taux de nucléation des trois phases étudiées (i.e. α , δ , et γ). A partir de ces taux de nucléation on évalue le nombre de germes formés durant le

refroidissement du liquide. La phase sélectionnée correspond à celle du premier germe formé parmi les trois phases en compétition. La phase γ est souvent la phase sélectionnée car elle dispose d'une barrière d'énergie pour la nucléation plus faible que celle de la phase α . La nucléation de la phase γ dans un liquide nécessite un degré de surfusion plus important que dans le cas de la phase α .

II.6. Matériaux utilisés

Dans cette étude numérique, nous nous sommes intéressés à des particules d'alumine fondues dans un jet plasma et projetées sur un substrat céramique (l'alumine gamma) ou métallique : l'acier inoxydable AISI 304L et l'acier doux XC38, matériaux courants de l'industrie.

Sur substrat métallique, la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde qui croit en surface et dont la croissance progresse avec la température de préchauffage du substrat, joue un rôle important dans le processus de formation des lamelles. Afin d'étudier l'effet des différents types d'oxydes, le choix s'est donc porté sur un acier doux XC38 ayant une aptitude très élevée à l'oxydation, lors de son chauffage et d'un acier austénitique inoxydable AISI 304L présentant une très forte inoxydabilité comparée à celle de l'acier doux.

En effet, le préchauffage de l'acier doux induit la formation d'oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 à sa surface ayant une épaisseur de l'ordre de 500 nm, et qui assez importante comparée à celle du spinelle qui se forme à la surface de l'acier austénitique 304L (de l'ordre de 40nm) [Pech J., 1999]. Une partie de ce travail a porté sur l'étude de l'effet de ces oxydes sur le processus de solidification des lamelles projetées sur ces deux types d'aciers.

II.6.1. L'alumine

Le choix de l'alumine a été orienté par les nombreuses études déjà menées ou en cours dans le laboratoire SPCTS, et pour ses performances mécaniques et thermiques, elle présente :

- une bonne tenue mécanique aux températures élevées, et une chaleur latente de fusion importante de l'ordre de $1,09 \cdot 10^6$ J/kg ;
- une bonne résistivité électrique $> 10^{12}$ Ohm.m [site Goodfellow] ;
- une dureté HV sous une charge de 1 N de 9,21 GPa [BOLELLI G., 2006] ;
- une bonne résistance à l'usure : un dépôt d'alumine par projection plasma présente un taux d'usure de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ mm³/Nm, à l'abrasion par une bille de SiC de 6 mm de

diamètre et sous une charge de 5 N à température ambiante, ce taux d'usure augmente jusqu'à $3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ lorsque la température augmente à 400°C [BOLELLI G., 2006] ;

- une bonne résistance chimique aux acides concentrés et dilués, aux alcalins, aux halogènes et aux métaux et une bonne résistance à l'oxydation.

Ces performances font de ce matériau l'objet de nombreuses applications dans des domaines très variés :

- Les applications mécaniques, l'alumine est l'abrasif le plus répandu à côté du carbure de silicium. Elle est utilisée aussi contre l'usure et la corrosion par des particules solides [PONTELIS D. I., 2000]
- Les applications réfractaires : résistances aux hautes températures : l'alumine sert à protéger l'acier contre la corrosion à haute température [EL HAJAJI S., 1998 ; VAN CORBACH H. D., 1995]
- Les applications médicales : le caractère biocompatible de l'alumine permet son utilisation dans la fabrication des prothèses en orthopédie [GURAPPA I., 2002]
- Les applications électriques et électroniques : l'alumine est employée dans la fabrication des bougies d'allumage pour automobile (toutes premières applications automobiles) et dans de nombreux produits d'isolation. Elle est l'isolant de nombreux ozoniseurs. Dans l'électronique, le principal produit est le substrat isolant sur lequel sont déposés des circuits conducteurs ou résistifs, voire capacitifs ou inductifs [KOBAYASHI T., 1981 ; ERICSSON P., 1997].
- Les applications optiques : les films d'alumine permettent la réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et permettent aussi de protéger des capteurs solaires [KENEDY C. E., 1997].

L'alumine existe sous plusieurs formes cristallines différentes. Elle se présente sous sa forme stable : la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ appelée aussi corindon et sous d'autres formes métastables.

La structure de la phase stable α , est définie comme un sous réseau d'oxygène de structure hexagonale compacte hcp. Les paramètres cristallins à la température ambiante étant, $a = 0,4759 \text{ nm}$ et $c = 1,299 \text{ nm}$. Le cristal est décrit comme un empilement compact d'anions O^{2-} dont $2/3$ des sites octaédriques sont occupés par les cations Al^{3+} . La liaison de l'alumine est ionique pour les deux tiers et covalente pour le tiers restant. Les phases métastables les plus

rencontrées dans les dépôts d'alumine par projection plasma sont les phases δ -Al₂O₃ et γ -Al₂O₃. Il est possible de rencontrer aussi la phase θ -Al₂O₃.

Nous tenons compte dans cette étude des trois phases d'alumine α , δ , et γ dont les propriétés physiques sont relativement disponibles. Le tableau II.1 présente les propriétés physiques de ces trois phases de l'alumine ainsi que les propriétés de l'état liquide.

L'alumine γ -Al₂O₃ est la structure la plus rencontrée dans les dépôts par projection plasma. Elle est du type Mg-spinelle (MgAl₂O₄) où les 32 oxygènes sont dans une structure à faces centrées, les atomes d'Al occupent 16 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques. Le rapport Al/O serait de 3/4 et l'existence de lacunes cationiques est justifiée par la formule $\square_{2(2/3)}\text{Al}_{21(1/3)}\text{O}_{32}$ où \square représente les lacunes [MCPHERSON R., 1980]. Boer et al [DE BOER J. H., 1952] ont introduit la notation Al₂O_{3-n}(H₂O) après avoir mesuré la quantité d'eau résiduelle contenue dans des échantillons après un traitement thermique à différentes températures. Les auteurs montrent que la densité massique de l'alumine γ varie de 3600 à 3000 (kg/m³) en fonction du nombre de molécules d'eau, exprimé par n comme le montre la figure II-5.

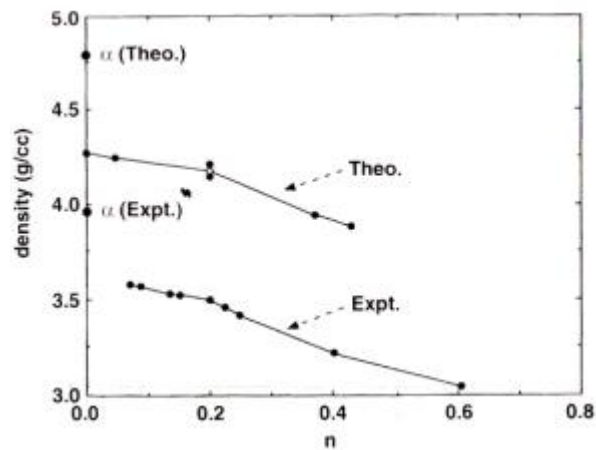


Figure II-5 : Détermination théorique et expérimentale de la densité de Al₂O_{3-n}(H₂O) en fonction de n.

Les auteurs ont mis en évidence un point particulier à n = 0,2, correspondant à la composition parfaite de la structure spinelle hydrogène-aluminium HAl₅O₈ (Figure II-6). Dans cette phase spinelle, l'hydrogène peut occuper des sites tétraédriques mais lorsque la température augmente, il occupe de façon prépondérante les sites octaédriques. L'évaporation de l'eau de l'alumine se fait par diffusion de l'hydrogène jusqu'à la surface où se recombine avec les oxygènes de surface en s'évaporant sous forme d'H₂O.

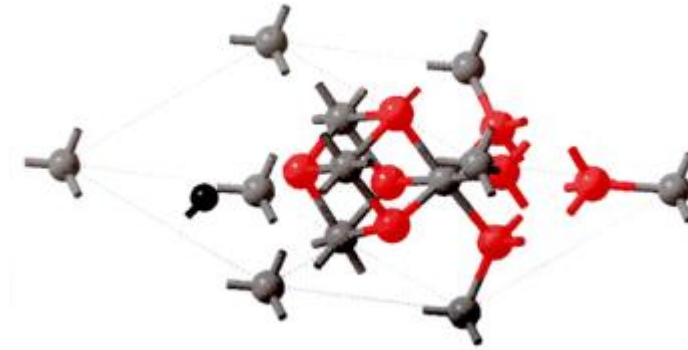


Figure II-6 : Maille de HAl_5O_8 avec en rouge l'oxygène, en gris l'aluminium et en noir l'hydrogène.

Nous avons utilisé aussi l'alumine γ comme substrat afin de simuler la projection d'une particule d'alumine sur une lamelle déjà solidifiée. Cette étude a permis de prédire l'effet de la nature du substrat sur le processus de solidification des lamelles. Cette alumine γ a été obtenue en projetant par plasma une couche d'alumine de 500 μm d'épaisseur sur un substrat d'acier inoxydable 304L.

	Al_2O_3 liquide	$\alpha-Al_2O_3$	$\delta-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$
Conductivité thermique ($W/m \cdot ^\circ C$)	5	5	5	5
Densité (kg/m^3)	2900	4000	3800	3600
Chaleur spécifique ($J/kg \cdot ^\circ C$)	1888	1363	1402	1425
Température de fusion à l'équilibre ($^\circ C$)		2054	2035	2016
Chaleur latente de fusion (kJ/kg)		1090	915	770
Diffusivité thermique (m^2/s)	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
Diamètre moléculaire (nm)		0,574	0,796	0,79
Volume molaire (m^3/mol)	$3,5 \cdot 10^{-5}$			
Energie interfaciale (mJ/m^2)		450	370	310
Energie d'activation d'autodiffusion ($J/molecule$)	$4,4 \cdot 10^{-20}$	-	-	-
Coefficient cinétique linéaire ($mm/s \cdot ^\circ C$)		2,47	2,11	1,8

Tableau II-1 : Propriétés physiques de l'alumine à l'état liquide et solide

II.6.2. L'acier doux XC38

Le fer est naturellement mou et peu performant, il peut être amélioré par l'addition de carbone. L'alliage Fe-C ainsi obtenu est appelé acier. La quantité de carbone rajoutée est ajustée

selon le type d'acier que l'on veut obtenir. La teneur maximale en carbone correspond à sa limite de solubilité dans l'austénite. Un optimum de fabrication est situé aux alentours de 0.38% en masse de C ce qui correspond à un acier doux de nuance XC38, selon la désignation française AFNOR. Sa composition chimique nominale a été déterminée par spectrométrie à décharge lumineuse [Hocquaux H, 1990 ; Pêch J. 1999] et est présentée dans le tableau II-2.

Elément	C	Cr	Ni	Si	Cu	P	S	Mo	Al	V	Ti	Mn	Fe
%massique	0,49	0,05	0,02	0,19	0,09	0,01	0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	0,53	Bal.

Tableau II-2 : Composition chimique de l'acier doux XC38.

Le taux massique de carbone dans cette analyse est de 0,49, valeur supérieure à celle prévue par la nomenclature d'AFNOR.

Bien entendu, cet acier n'est pas un alliage Fe-C pur, il contient d'autres éléments qui proviennent du procédé d'élaboration ou des minerais. Les deux éléments toujours présents et en quantités remarquables sont le manganèse et le silicium, la fragilisation de l'acier par le carbone est compensée par la présence de ces deux éléments, ils ont un effet durcissant de l'acier. Il est largement répandu dans l'industrie métallurgique, il sert à la réalisation de tôles, de plaques, de ronds, de poutrelles, de rails, etc. En fonction des utilisations et des sollicitations, la mise en œuvre d'un traitement thermique et mécanique préliminaires sont nécessaires.

II.6.3. L'acier inoxydable

L'acier Z2CN18-10 est un des aciers ternaires Fe-Cr-Ni, il appartient à la famille des aciers inoxydables austénitiques les plus utilisés dans l'industrie chimique. Il est désigné selon la norme américaine par AISI 304L. Ce type d'acier a des fractions massiques de chrome et de nickel comprises respectivement entre 18 et 20% (Cr) et 8 et 10% (Ni). Cet alliage est produit sous forme de tubes, de feuilles ou de plaques et il rentre principalement dans la constitution d'échangeurs de chaleur, d'évaporateurs ou dans des systèmes cryogéniques. Ses propriétés chimiques et mécaniques font de lui un acier résistant à la corrosion et à l'oxydation. Le procédé de projection plasma sollicité par des industries de hautes technologies a intégré cet alliage dans ses applications.

Le tableau II-3 énumère la composition chimique en fractions massiques des différents éléments présents dans cet alliage obtenu par une analyse S.D.L. [PECH J., 1999] :

Elément	Cr	Ni	C	Si	Cu	P	S	Mo	Al	V	Ti	Mn	Fe
% massique	18,9	9,41	0,04	0,38	0,68	0,03	0,02	0,36	≤0,02	0,11	≤0,02	1,43	Bal.

Tableau II-3 : Composition chimique de l'acier inoxydable 304L.

La présence du chrome en forte concentration (fraction massique de 18%) est à l'origine de la formation d'un film d'oxyde riche en chrome, spinelle, à sa surface qui le protège à haute température.

Le tableau II-4 présente les propriétés physiques des deux aciers utilisés dans cette étude.

Propriétés physiques	Acier 304L	Acier XC38
Conductivité thermique (W/m.°C)	16,3	35
Densité (kg/m ³)	7930	7800
Chaleur spécifique (J/kg.K)	540	480
Emissivité	1	1

Tableau II-4 : Propriétés physiques des aciers utilisés à la température ambiante

II.7. Traitement numérique de l'oxydation des substrats métalliques

Nous avons tenu compte dans cette étude numérique de la formation d'une couche d'oxyde constituée principalement, après préchauffage au-delà de la température de transition, de l'oxyde de fer $Fe_2O_3-Fe_2O_4$ à la surface de l'acier doux XC38, et de spinelle à la surface de l'acier inoxydable AISI 304L. La couche d'oxyde en effet augmente en épaisseur lorsque les substrats sont préchauffés. Cette épaisseur est de l'ordre de 400 à 500 nm dans le cas du substrat d'acier doux XC38 préchauffé à 573 K, et de l'ordre de 40 nm dans celui de l'acier inoxydable 304L [PECH J., 1999]. Nous avons introduit cette couche d'oxyde dans les calculs de solidification des lamelles d'alumine projetées sur des substrats métalliques et nous avons tenu compte de cette couche d'oxyde dans les calculs selon deux approches différentes :

a) La première approche

La couche d'oxyde d'épaisseur e_{ox} formée à la surface du substrat induit une résistance thermique supplémentaire $R_{thox} = e_{ox}/k_{ox}$ mise en série avec la résistance thermique de contact.

Où k_{ox} est la conductivité thermique de l'oxyde.

La résistance thermique de contact est alors égale à la somme de la résistance de contact lamelle-substrat et de la résistance due à la couche d'oxyde R_{thox} .

b) La deuxième approche

Elle consiste à considérer la couche d'oxyde à la surface du substrat mise en contact avec la lamelle. Le contact lamelle-oxyde est décrit par la relation suivante :

$$-k_l \left. \frac{\partial T_l}{\partial x^*} \right)_{0^+} = -k_{ox} \left. \frac{\partial T_T}{\partial x^*} \right)_{0^-} = \frac{T_T(0^-) - T_l(0^+)}{R_{th}} \quad (\text{II.43})$$

où k_{ox} est la conductivité thermique de l'oxyde et k_l celle du matériau constituant la lamelle.

Le contact substrat-oxyde est considéré comme parfait et la maille au contact est constituée à moitié d'oxyde et à moitié d'acier selon le schéma du maillage présenté dans les figures II-7 et II-8. Il est décrit par les équations suivantes :

1. La température au contact est donnée par :

$$T_{ox/C} = T_{sub/C}$$

$$\frac{T_{ox}(1) + T_{ox}(2)}{2} = \frac{T_T(N) + T_T(N-1)}{2} \quad (\text{II.44})$$

2. La continuité du flux au contact substrat oxyde noté CSO, est exprimée par :

$$k_{ox} \left. \frac{\partial T_{ox}}{\partial x} \right|_{CSO} = k_{sub} \left. \frac{\partial T_T}{\partial x} \right|_{CSO} \quad (\text{II.45})$$

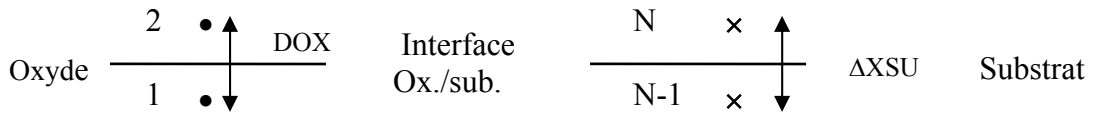


Figure II-7 : Le contact substrat oxyde

Nous choisissons un maillage régulier dans la couche d'oxyde. DOX est l'épaisseur de la maille d'oxyde ainsi que de la maille au contact acier-couche d'oxyde. Le maillage dans le substrat est dilaté : la distance entre deux nœuds consécutifs croît géométriquement d'un facteur $\alpha = 1,05$ du haut jusqu'au bas du substrat (Voir Annexe B).

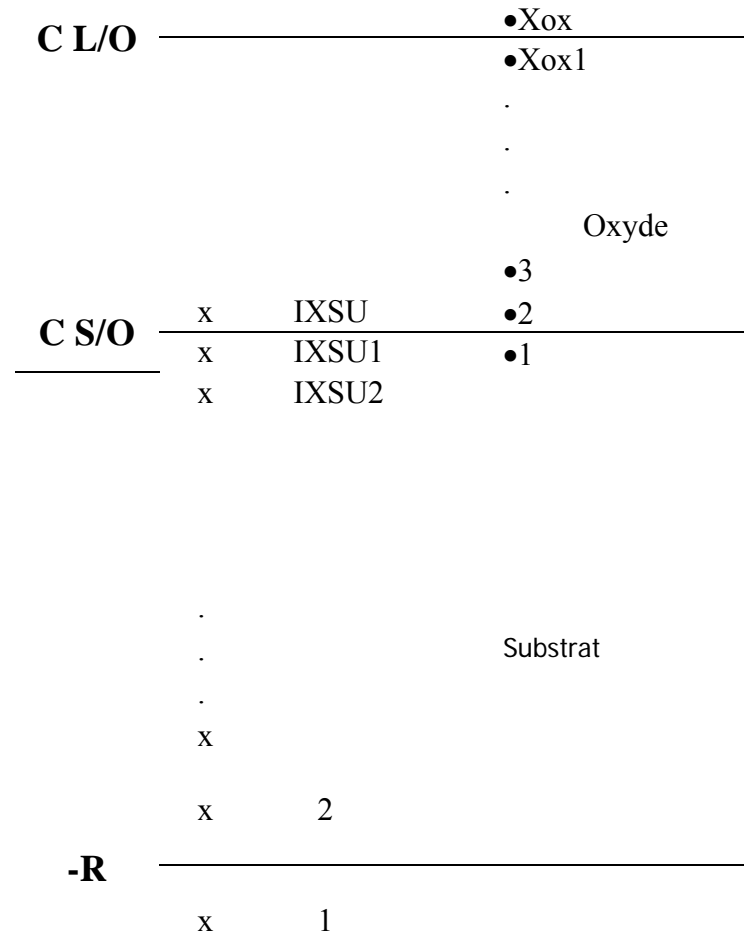


Figure II-8 : Schéma du maillage substrat oxyde

II.8. Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, la formulation mathématique du modèle thermique utilisé dans cette étude. Celui-ci est basé sur un certain nombre d'hypothèses qui permettent de simplifier la résolution des équations de diffusion, du taux de nucléation et de la vitesse de croissance cristalline, dans un système constitué d'une lamelle d'alumine liquide mise en contact avec un substrat métallique ou céramique, en prenant en compte la résistance thermique de contact à l'interface lamelle-substrat.

Un adimensionnement des équations utilisés et une transformation de coordonnées de Landau ont été adoptés afin de s'affranchir des dimensions réelles des variables et de limiter le

domaine de calcul. La discrétisation des équations est effectuée à l'aide de la méthode des volumes finis et le système d'équations linéaire obtenu est résolu par un algorithme TDMA.

Nous avons choisi d'étudier un dépôt d'alumine pour ces nombreuses applications dans l'industrie et parce qu'il a fait l'objet de nombreuses études dans le laboratoire SPCTS. Le substrat est en acier inoxydable 304L ou en acier doux XC38. Un traitement numérique de la couche d'oxyde formée, à la surface de ces substrats métalliques, a été pris en charge dans ces calculs.

CHAPITRE III

*ETUDE NUMERIQUE DES PHENOMENES THERMIQUES
CONTROLANT LE REFROIDISSEMENT ET LA
SOLIDIFICATION D'UNE LAMELLE EN PROJECTION
THERMIQUE*

III.1. Introduction

Des études antérieures tant expérimentales que numériques [VARDELLE M., 1994, 1995, 1997 ; FAUCHAIS P., 2004, 2006 ; FUKUMOTO M., 2004, 2005, MADJESKI J., 1976, TRAPAGA G., 1992 ; FUKAI J., 1993 ; BUSSMANN M., 1999, 2002 ; GHAFOURI A., R 2002 ; MOSTAGHIMI J., 2002] ont permis de relier les propriétés des dépôts réalisés par projection plasma aux propriétés thermo-physiques des matériaux utilisés (poudre et substrat), aux conditions opératoires utilisées pour la torche à plasma, aux conditions d'injection des poudres et aux conditions de préparation du substrat (température de préchauffage, état de surface, etc.). Elles ont montré que :

- les conditions opératoires de la torche et l'injection de la poudre conditionnent en grande part les paramètres des particules à l'impact,
- et (ii) que ces derniers combinés à ceux du substrat agissent à leur tour sur les phases d'étalement et de solidification des particules fondues qui impactent sur le substrat puis les couches déjà déposées et donc agissent sur la microstructure des lamelles formées et l'architecture des dépôts.

L'objectif de ce travail est de développer un modèle numérique qui permette de prédire le refroidissement et la solidification d'une lamelle formée par déposition d'une goutte d'alumine sur un substrat et qui intègre, dans la mesure du possible, les données sur les particules en vol tirées de la littérature afin d'étudier leur influence sur l'histoire thermique de la lamelle.

Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus avec ce modèle et nous nous intéresserons successivement à :

- la solidification d'une lamelle à l'équilibre
- les processus de nucléation et de croissance cristalline
- la solidification d'une lamelle en tenant compte des processus de nucléation et de croissance

Ensuite, nous porterons notre attention sur l'influence de la résistance thermique de contact entre la lamelle et la couche sous-jacente. Au laboratoire, les études de Cedelle et al [CEDELLE J., 2005, 2007] ont en effet récemment montré que cette résistance évoluait au cours de la formation de la lamelle et nous avons donc pris en compte cette variation dans nos calculs.

Enfin, nous étudierons l'influence de la couche d'oxyde qui se forme à la surface des substrats métalliques en particulier lors de leur préchauffage. Pour ce faire, nous avons choisi deux types de substrats : un acier doux XC38 et un acier inoxydable AISI 304L. Lors d'un préchauffage, le premier développe une couche d'oxyde assez épaisse (500 nm) alors que le second, qui présente une forte inoxydabilité, développe une couche d'oxyde dont l'épaisseur est de l'ordre de 40 nm. Nous essayerons donc, de prédire l'influence du phénomène de préoxydation des substrats sur le processus de solidification des lamelles.

Tous les calculs porteront sur des lamelles d'alumine déposées sur un substrat d'acier ou d'alumine en phase γ . Ce dernier substrat modélise le dépôt d'une lamelle sur une couche d'alumine préalablement déposée.

Le modèle utilisé pour cette étude a été décrit au chapitre II. Il permet d'étudier le transfert thermique entre une lamelle céramique fondue déposée sur un substrat métallique et /ou céramique et tient compte des phénomènes physiques qui interviennent pendant les phases de solidification et de refroidissement de la lamelle : surfusion, nucléation, sélection des phases cristallines puis de leurs croissance.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la nucléation commence à la formation du premier germe qui correspond à une température du liquide notée T_N appelée température de nucléation. Sa cinétique dépend d'une barrière d'énergie ΔG_{het}^* pour qu'un embryon puisse atteindre la taille critique au dessus de laquelle le germe continue à croître (cf. équation II.10).

La variation de l'énergie libre critique dépend du degré de surfusion du liquide ΔT , de l'énergie interfaciale solide/liquide γ_{ls} , de la chaleur latente de fusion du matériau liquide Δh_m , et de l'angle de contact β que forme le germe avec le substrat en présence du liquide. Ce dernier est tributaire de la température de préchauffage du substrat, qui doit être supérieure à la température de transition morphologique pour obtenir une lamelle cylindrique, et de l'état de surface du substrat à l'échelle nanométrique qui joue un rôle clé dans la formation d'une lamelle [CEDELLE J., 2006].

Les germes qui se forment à la surface du substrat ont des formes de calottes sphériques. Lorsque la surface du substrat mise en contact avec la lamelle est couverte à 67%, la nucléation

s'arrête, ce nombre correspondant à une juxtaposition de cercles sur la surface de contact lamelle/substrat. Il est donc nécessaire de définir, dans le modèle, la surface de la lamelle mise en contact avec le substrat, le nombre de germes formés sur cette surface et rapporté à l'unité de surface (1 m²) correspondant à la densité des germes.

La surface de la lamelle peut être calculée à partir de l'équation de conservation de la masse de la particule liquide avant et après l'impact en supposant que la particule fondue ait une forme sphérique de diamètre d avant l'impact et une forme cylindrique après l'impact de diamètre D et d'épaisseur L. Cette équation de conservation s'écrit alors :

$$\frac{\pi d^3}{8} \rho = \frac{\pi D^2}{4} \rho L \quad (\text{III.1})$$

où ρ est la masse volumique du matériau projeté (alumine).

A partir de l'équation ci-dessus, le degré d'étalement de la lamelle $\zeta = D/d$ peut être calculé à partir du diamètre de la particule à l'impact et de l'épaisseur de la lamelle résultant. Il s'exprime alors comme :

$$\zeta = \sqrt{\frac{2d}{3L}} \quad (\text{III.2})$$

Le tableau III-1 présente, pour une goutte d'alumine de diamètre $d = 35 \mu\text{m}$ la variation de la surface de la lamelle en fonction du degré d'étalement pour : des épaisseurs de lamelles comprises entre 0,8 et 4 μm . Ces valeurs correspondent à des épaisseurs qui ont été observées sur des coupes micrographiques de dépôt [LEGER A. C., 1997, CEDELLE J., 2005].

Epaisseur de la lamelle L (μm)	0,8	1	1,5	2	3	4
Degré d'étalement $\zeta = D/d$	5,4	4,8	3,9	3,4	2,7	2,4
Rayon de la lamelle (μm)	94,5	84,5	69	59,7	48,8	42,2
Surface de la lamelle (μm^2)	9025	7225	4761	3600	2401	1764

Tableau III-1 : Epaisseurs des lamelles degré d'étalement et surface des la lamelle correspondant pour une particule d'alumine de 35 μm .

Le nombre de Weber ($We = \rho v^2 D / \sigma$) dans ces conditions étant supérieur à 1000, l'énergie liée aux tensions de surface est négligeable et le degré d'étalement des particules dépend alors essentiellement du nombre de Reynolds sauf à la fin de l'étalement ; Il peut alors être estimé à partir de l'équation de MADJESKI (relation I.5) : $\zeta = 1,2941.Re^{0,2}$ (voir paragraphe I.2).

Lorsque la température du substrat est maintenu à 573 K (pour les 2 substrats que nous considérons, cette température est supérieure à la température de transition définie au

paragraphe I.3.2), les lamelles d'alumine projetées sur substrat d'acier ou d'alumine ont une forme de disque régulier [FAUCHAIS P., 2004b] dont l'épaisseur peut être estimée en 1^{ère} approximation à partir du degré d'étalement grâce à la formule de Madejski. Le tableau III-2 présente des valeurs types de rayon de lamelles obtenues pour des conditions conventionnelles de projection soit par plasma d'arc, soit par plasma RF. Ces résultats correspondent à des particules d'alumine de 35 µm de diamètre dont la température est de 2800 K. Ils montrent que le degré d'étalement des particules est largement influencé par leur vitesse à l'impact sur le substrat ; il passe par exemple de 5,9 à 4,3 lorsque la vitesse d'impact chute de 250 m/s à 50 m/s. Cette variation correspond à une augmentation de l'épaisseur de la lamelle de 1,1 à 2,5 µm. Les épaisseurs des lamelles varient de moins de 1 µm pour les vitesses les plus élevées à près de 5µm pour les vitesses les plus faibles. Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées par Bianchi et al [BIANCHI L., 1995].

Technique de Projection	Température de la particule (K) A l'impact	Vitesse de la particule (m/s) à l'impact	Nombre de Reynolds (Re)	Degré d'étalement ξ	Rayon de la lamelle (µm)
Projection Plasma RF	2800	10	83,5	3,1	54,5
		50	417,6	4,3	75,5
Projection plasma d'arc	2800	100	835	4,9	86
		150	1253	5,3	94
		200	1670	5,7	99,7
		250	2088	5,9	103
		300	2506	6,1	106,7
		350	2923	6,3	110

Tableau III-2 : Calcul du degré d'étalement des particules d'alumine de 35 µm à partir de la relation de Madjeski dans le cas de la projection plasma par plasma R.F. et plasma d'arc.

Matériau projeté	Type du substrat	T ₀ (K)	Résistance thermique R _{th} (m ² .K/W)	Epaisseur de la couche d'oxyde (nm)	Angle de contact β (°)
Alumine T _i = 2800 K	Acier AISI 304L	573	10 ⁻⁷ et 10 ⁻⁸	40	0 – 90 ^{**}
		323	10 ⁻⁶	20*	
	Acier XC38	573	10 ⁻⁷ et 10 ⁻⁸	500	
		323	10 ⁻⁶	40*	
	Alumine	573	10 ⁻⁷ et 10 ⁻⁸	-	
		323	10 ⁻⁶	-	

Tableau III-3 : Les conditions de l'étude.

* Il s'agit des valeurs de l'épaisseur de la couche d'oxydes après polissage sans préchauffage.

** Théoriquement l'angle de contact β varie de 0 à 180° : $\beta = 0^\circ$ correspond à un mouillage parfait du liquide avec une barrière de nucléation nulle, alors que 180° correspond à une nucléation homogène avec une barrière d'énergie maximale. Lorsque $\beta = 90^\circ$ la barrière d'énergie à la nucléation est réduite à la moitié de la valeur maximale, et la nucléation devient alors difficile à déclencher.

Les données d'entrée des calculs sont :

- La température initiale de la lamelle supposée uniforme dans toute la lamelle,
- L'épaisseur de la lamelle L ,
- La température initiale du substrat,
- L'angle de contact que forme le germe solide avec le substrat,
- Et la qualité de contact lamelle-substrat modélisée par une résistance thermique de contact R_{th} . Celle-ci est un des paramètres clé agissant sur la formation d'une lamelle ainsi que sur la capacité d'évacuation de la chaleur de la lamelle vers le substrat.

Pour les calculs, nous avons fixé :

- la température initiale de la lamelle en considérant une particule d'alumine en fusion à une température T_1 de 2800 K ($> T_{fusion} = 2327$ K)
- la température initiale du substrat T_0 soit à 323 K soit à 573 K température supérieure à la température de transition morphologique.

Les valeurs des paramètres variables de l'étude sont rassemblées dans le tableau III-3. Les valeurs des résistances thermiques de contact R_{th} à l'interface lamelle/substrat sont tirées des travaux de la littérature et en particulier de ceux de Bianchi et al [BIANCHI L., 1995]. Elles sont prises égales à 10^{-6} m².K/W pour un substrat froid et à 10^{-7} à 10^{-8} m².K/W pour un substrat chaud.

Nous avons aussi tenu compte de la formation d'une couche d'oxydes à la surface des substrats. Cette couche est composée de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 à la surface de l'acier doux XC38, et d'une spinelle à la surface de l'acier inoxydable 304 L. Les épaisseurs d'oxydes ont été fixées à partir des travaux menés par L. Bianchi et J. Pech [BIANCHI L., 1995 ; PECH J., 1999]. En effet, L. Bianchi en étudiant l'adhérence des dépôts de zircone sur acier inoxydable, a observé que

dans le cas d'un substrat d'acier inoxydable AISI 304L poli est préchauffé à 573 K, les épaisseurs des couches d'oxydes (de l'ordre de 40 nm) évoluent peu avec le temps d'oxydation. Il a aussi constaté que la composition de la spinelle est également peu sensible à la durée du préchauffage pour cette température. Par contre à 773 K, ces oxydes ont une composition différente (mélange de sesquioxyde mixte et d'hématite Fe_2O_3) et l'acier présente un appauvrissement notable en chrome à l'interface. L'ensemble de ces observations est résumé dans le tableau III-4 :

Température du préchauffage (K)	Durée de préchauffage (s)	Epaisseur des couches d'oxydes (nm)
573	60	38
	300	39
	900	42
773	120	48
	300	77
	900	120

Tableau III-4 : Evolution de la couche d'oxydes formée sur un échantillon en acier AISI 304L en fonction des conditions de préchauffage [BIANCHI L., 1995].

L. Bianchi a également constaté que, pour ces deux températures de préchauffage l'adhérence des lamelles de zircone est maximale pour les temps de préchauffage les plus brefs. Lorsque l'épaisseur de la couche d'oxydes dépasse une cinquantaine de nanomètres, la forme de la lamelle déposée est déchiquetée et elle est peu adhérente. Ce comportement, attribué à la présence de la couche d'oxyde, peut être expliqué par une modification de la mouillabilité de la surface du substrat par la lamelle liquide et par une modification des propriétés thermiques à l'interface lamelle substrat.

Une surface d'acier inoxydable AISI 304L polie sans préchauffage présente une couche d'oxyde (spinelle) de l'ordre de 20 nm. J. Pech [PECH J., 1999] a apporté aussi, dans son travail de thèse un éclairage sur le rôle joué par les oxydes dans la tenue mécanique des dépôts d'alumine sur deux type de substrats métalliques: l'acier doux XC38 et l'acier inoxydable AISI 304L. Il a confirmé le caractère duplex des couches d'oxydes (Fe_3O_2 , Fe_4O_3) et observé des épaisseurs d'oxydes jusqu'à 500 nm sur des substrats d'acier XC38 polis et préchauffés alors que la couche d'oxydes est de l'ordre de 40 nm lorsque la surface est polie sans préchauffage.

III.2. Les différents régimes de refroidissement d'une lamelle

Le régime de refroidissement que subit une lamelle dans un système lamelle/substrat peut être caractérisé par le nombre adimensionnel de Biot, Bi. Ce nombre représente le rapport de la résistance thermique interne de la lamelle à la résistance thermique à l'interface. Il est exprimé par la relation suivante :

$$Bi = \frac{L}{k \cdot R_{th}} \quad (III.3)$$

où L est l'épaisseur de la lamelle, k la conductivité thermique du matériau constituant la lamelle et R_{th} la résistance thermique de contact.

On peut distinguer trois régimes de refroidissement [RHUL R. C., 1967, DUSSOUBS B., 1994] :

1. Un refroidissement dit «idéal» correspondant à un nombre de Biot $\gg 1$: il se produit lorsque le contact thermique lamelle/substrat est parfait. Le gradient de température est alors important dans le substrat et dans la lamelle et le flux de chaleur de la lamelle vers le substrat est contrôlé par la diffusion de la chaleur.
2. Un refroidissement Newtonien correspondant à un nombre de Biot $\ll 1$. Dans ce cas, le transfert de chaleur à l'interface contrôle le refroidissement. Il est exprimé via une résistance thermique de contact $R_{th} = 1/h$, où h est le coefficient de transfert de chaleur à l'interface.
3. Un refroidissement intermédiaire entre ces deux modes.

Nous avons calculé, dans le cas de lamelles d'alumine, le nombre de Biot pour différentes épaisseurs de lamelle et différentes valeurs de la résistance thermique de contact. Les résultats sont résumés dans le tableau III-5:

R_{th} (m ² .K/W)	L = 0,8 μ m	L = 1,5 μ m	L = 3 μ m	L = 4 μ m
10^{-8}	16	30	60	80
10^{-7}	1,6	3	6	8
10^{-6}	1,16	0,3	0,6	0,8

Tableau III-5 : Nombre de Biot pour différentes épaisseurs de lamelles d'alumine et différentes résistances thermique de contact.

Pour des très faibles valeurs de la résistance thermique de contact (10^{-8} et 10^{-7} m².K/W), le refroidissement peut être considéré comme idéal alors qu'il est du type «intermédiaire» pour les autres valeurs de R_{th} .

III.3. Solidification à l'équilibre

Les premiers travaux effectués dans cette étude ont concerné la détermination du temps de solidification d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'acier inoxydable ou d'alumine. Le calcul consiste à résoudre l'équation de la chaleur dans la lamelle liquide en cours de solidification couplée à l'équation de la chaleur dans le substrat supposé solide. Dans ces calculs on ne tient pas compte des phénomènes de surfusion et de nucléation. La solidification de la lamelle est traitée par la résolution du problème de Stefan avec changement de phase à l'interface solide-liquide. Cette procédure de calcul pose un problème d'initialisation de la solidification car on ne peut pas avoir mathématiquement une position de front à $s = 0$ et $s = 1$. Le calcul est alors initialisé en supposant une lamelle semi infinie de température uniforme $T_1 > T_f$ mise en contact avec un substrat porté à une température uniforme T_0 inférieure à sa température de fusion. Il s'agit alors de résoudre le problème de Stefan classique. La solution de ce problème est dite de Neumann et est utilisée pour solidifier une fine épaisseur (1% de celle de la lamelle) permettant de calculer un temps initial t_0 et la vitesse de front v_0 correspondante. A partir de t_0 , un front de solidification plan parallèle à la surface du substrat continue à se propager jusqu'à la solidification totale de la lamelle. Le temps de solidification est défini comme le temps nécessaire pour que ce front de solidification se propage depuis l'interface lamelle/substrat jusqu'au sommet de la lamelle.

Nous avons effectué les calculs pour différentes valeurs de l'épaisseur de la lamelle (de 0,8 à 4 μ m) et différentes valeurs de résistances thermiques de contact. Les résultats sont présentés sur les figures III-1.a et III-1.b pour un substrat d'acier. La première figure montre l'évolution du temps de solidification avec l'épaisseur de la lamelle pour différentes résistances thermiques de contact. Cette première figure montre en particulier que les résultats obtenus avec $R_{th} = 10^{-8}$ et 10^{-7} m².K/W sont proches alors que le passage de 10^{-7} à 10^{-6} m².K/W entraîne une augmentation importante du temps de solidification. La seconde figure vérifie que ce temps est pratiquement proportionnel au carré de l'épaisseur de la lamelle pour les résistances thermiques

de contact de 10^{-7} et 10^{-8} $m^2.K/W$ ce qui vérifie que le refroidissement correspond au régime dit idéal [Dussoubs B., 1994]

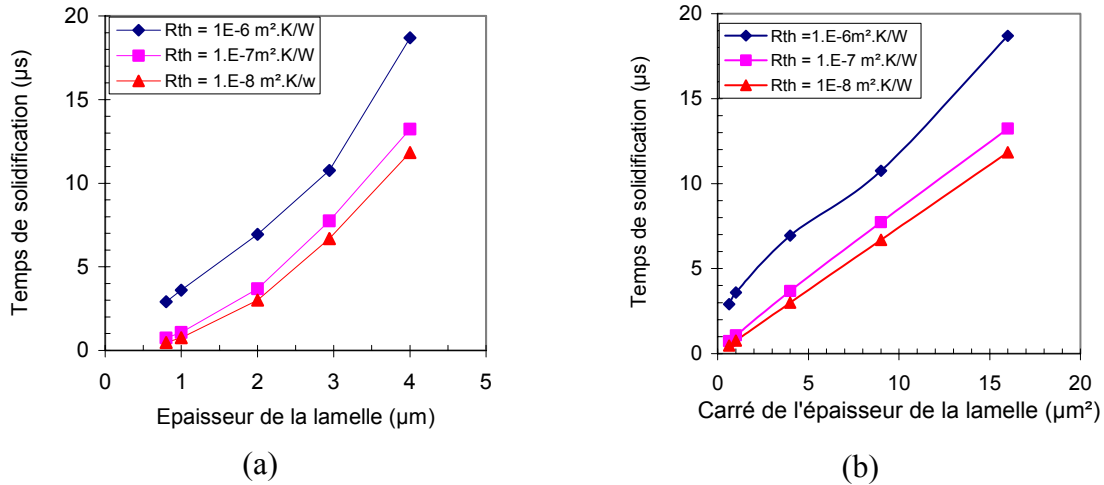


Figure III-1 : Evolution du temps de solidification avec la résistance thermique de contact (a) : en fonction de l'épaisseur de la lamelle, (b) : en fonction du carré de l'épaisseur de la lamelle.

L'histoire thermique d'une lamelle d'alumine de 1 μm déposée sur un substrat d'acier inoxydable pour deux valeurs différentes de résistances thermiques de contact (10^{-7} et 10^{-8} $m^2.K/W$) est présenté sur les figures III-2 a et b. Comme attendu, le gradient thermique dans la lamelle est d'autant plus important que la résistance thermique de contact est plus faible et l'écart de température entre le fond de la lamelle et le substrat est d'autant plus important que la résistance thermique de contact est élevée. Cette dernière joue également sur l'évolution de la température du substrat sous la lamelle. Lorsque le contact est presque parfait, la température du substrat sous la lamelle peut atteindre 1500 K pendant une microseconde et rester supérieure à 1200 K pendant 5 μs ce qui peut affecter très superficiellement les propriétés mécaniques du substrat.

Avec la résistance thermique de 10^{-7} $m^2.K/W$, la température de la surface du substrat peut atteindre 1300 K au bout de 1,5 μs et elle reste supérieure à 1000 K pendant les premières 4 μs .

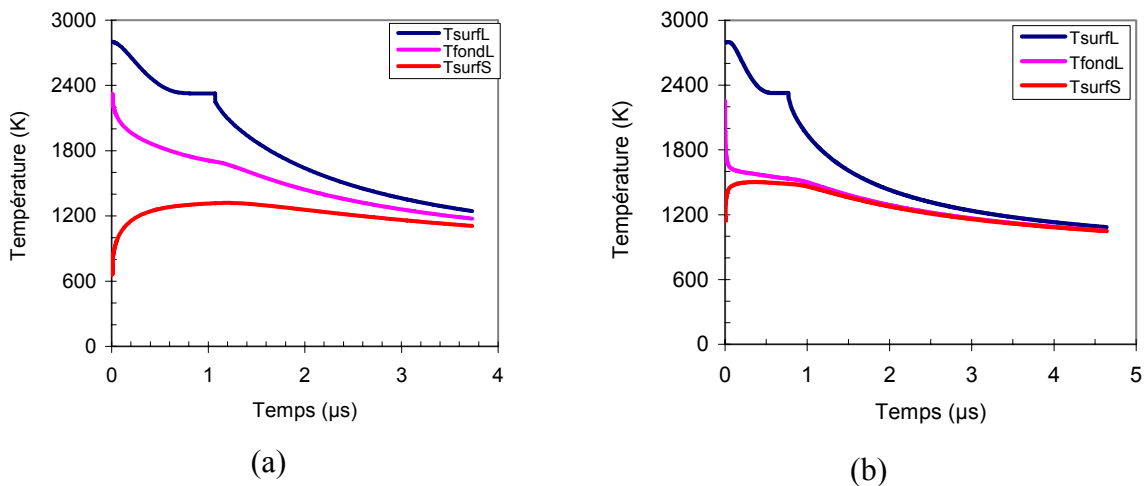


Figure III-2 : Histoire thermique d'une lamelle d'alumine de 1 μm déposée sur un substrat d'acier inoxydable porté à 573K, pour une résistance thermique de contact de (a) : $10^{-7} \text{ m}^2.\text{K/W}$, (b) : $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K/W}$.

III.4. Nucléation et croissance cristalline

Une fine lamelle liquide, projetée sur un substrat relativement froid, se refroidit rapidement et sa température (fond de la lamelle) descend au dessous de la température de fusion à l'équilibre T_m . L'apparition du premier germe de la phase solide se produit au bout d'un intervalle de temps dit temps de délai à la nucléation, et la température du fond de la lamelle correspond, alors, à la température de nucléation T_N . La différence de température $T_m - T_N$ est appelée le degré de surfusion. Dans ce modèle, nous supposons que lorsque le processus de nucléation s'arrête un front de solidification plan continue à se propager dans la lamelle et la température de l'interface solide-liquide est variable et dans ces conditions, le degré de surfusion est défini par la différence : $T_m - T_i$ où T_i correspond à la température actuelle de l'interface solide-liquide.

Pour mieux décrire le problème physique, nous avons intégré dans le modèle (i) la nucléation et la croissance des grains lors de la phase de solidification de la lamelle et (ii) la sélection de la phase cristalline. En effet, dans le cas d'un matériau allotropique, tel que l'alumine, plusieurs phases sont susceptibles de se former et nous considérerons la phase stable α et les phases métastables δ et γ (voir paragraphe II.6.1).

Les premiers calculs nous ont montré que la valeur de l'angle de contact β qui représente l'angle de contact entre l'embryon cristallin et la surface de contact en présence de la phase

liquide du matériau, était un des paramètres cruciaux du modèle. Aussi nous commençons ce paragraphe en étudiant l'influence de la valeur de cet angle de contact sur la sélection de la phase cristalline, la température de nucléation et la densité des germes. Puis nous essayons de déterminer la gamme de valeur qui permet de prédire une densité de grains similaire à celle qui peut être observée sur la surface supérieure de la lamelle par microscopie à force atomique. Enfin, nous étudions l'influence de l'épaisseur de la lamelle et de la résistance thermique de contact sur la densité des germes

III.4.1. Influence de la valeur de l'angle de contact β

Des calculs de la température de nucléation et de la densité des germes ont été effectués en faisant varier l'angle de contact β entre 10 et 90°. Le modèle considère que la lamelle a une forme de disque et la « densité des germes » correspond au nombre de germes formés à la surface du substrat mise en contact avec la surface de la lamelle lors de la phase de nucléation. Le nombre de germes N_i de la phase sélectionnée (α , δ ou γ) formé au temps t , est calculé à partir de l'équation II.14, pour chacune des trois phases. Nous considérons que le processus de nucléation commence lorsque $N_i = 1$, et nous appelons "température de nucléation", la température du liquide à cet instant. La nature du 1^{er} germe formé donne également la nature de la phase cristalline qui va croître dans la lamelle.

Les calculs montrent que le processus de nucléation est très sensible à la variation de l'angle de contact β . En effet cet angle intervient dans le calcul de ΔG_{het}^* qui correspond à la variation d'énergie libre requise pour qu'un germe formé dans le liquide atteigne la taille critique au-delà de laquelle il va croître par attachement des atomes environnants (équations II.10 et II.11) et il intervient ainsi indirectement sur la température de nucléation.

Le traitement de la sélection d'une phase cristalline dans ce modèle, consiste à calculer le taux de nucléation des trois phases et à évaluer le nombre de germes formés durant le refroidissement de la lamelle. La phase sélectionnée correspond à celle du premier germe apparu. Cet événement définit le déclenchement du processus de nucléation et la formation d'autres germes ainsi que leur expansion. La formation de ces germes libère une chaleur latente qui est modélisée par un terme source ajouté à l'équation du bilan d'énergie.

Les figures III-3 et III-4 représentent, respectivement, l'évolution de la densité des germes et de la température de nucléation avec l'angle de contact, pour différentes valeurs de résistances thermiques de contact. Ces figures montrent qu'une augmentation de l'angle de contact induit une diminution de la température de nucléation et une diminution de la densité des germes formés.

Théoriquement, aux faibles angles de contact, le germe mouille mieux le substrat et la barrière d'énergie diminue favorisant la nucléation des phases les plus stables. Pour un angle de contact β inférieur ou égal à 40° , c'est la nucléation de la phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui est favorisée. La phase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est obtenue pour un angle de contact compris entre 40 et 48° . Au-delà de cette valeur, la phase cristalline obtenue est la phase γ .

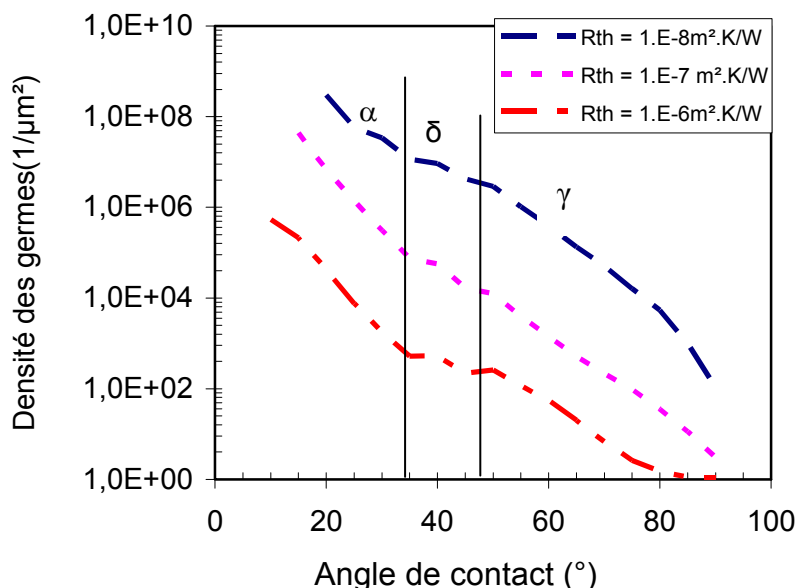


Figure III-3 : Variation de la densité des germes en fonction de l'angle de contact pour différentes résistances thermiques de contact pour une lamelle d'alumine de $1 \mu\text{m}$ sur un substrat d'acier inoxydable.

Nous remarquons aussi sur la figure III-3 que la densité des germes est d'autant plus élevée que la résistance thermique de contact est faible c'est-à-dire que la qualité du contact lamelle-substrat est bonne. Un bon contact thermique traduit, en effet, une augmentation de la surface de contact réelle entre la lamelle et le substrat c'est à dire une augmentation du nombre d'atomes ou de molécules en contact avec le substrat et donc disponibles à la nucléation hétérogène (équation II.12).

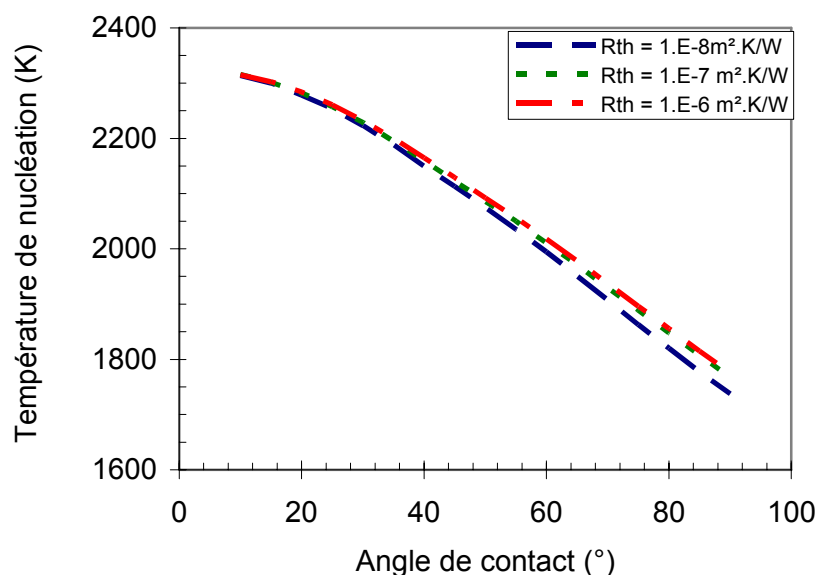


Figure III-4 : Variation de la température de nucléation avec l'angle de contact pour différentes valeurs de résistance thermique de contact pour une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur posée sur un substrat d'acier inoxydable.

Si la résistance thermique de contact joue sur la densité des germes, elle influe peu sur la température de nucléation comme le montre la figure III-4. Une légère diminution de la température de nucléation est cependant observée (correspondant à une faible augmentation du degré de surfusion) pour une résistance thermique de contact de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$. Cette augmentation devient plus sensible à partir d'un angle de contact de 60° , car pour cette résistance thermique, le contact est parfait et donc le refroidissement est plus rapide.

Par contre, la valeur de l'angle de contact affecte fortement cette température qui varie de 2315 K pour un angle de contact de 10° à 1740 K pour un angle de 90° ce qui correspond respectivement à des degrés de surfusion de 12 K et 587 K.

a) Influence de l'épaisseur de la lamelle sur le processus de nucléation

Le processus de nucléation est un phénomène qui est thermiquement activé. Il fait intervenir principalement : la nature du couple du matériau lamelle/substrat, l'angle de contact que forme le germe avec le substrat, la qualité de contact à l'interface lamelle/substrat et la surface de la lamelle mise en contact avec le substrat. Les calculs de nucléation, pour une

résistance thermique fixée, montrent que le déclenchement de la nucléation et la densité des germes sont quasi indépendants de l'épaisseur de la lamelle comme indiqué sur les figures III-5 et III-6 qui représentent la variation de la température de nucléation et de la densité des germes avec l'épaisseur de la lamelle.

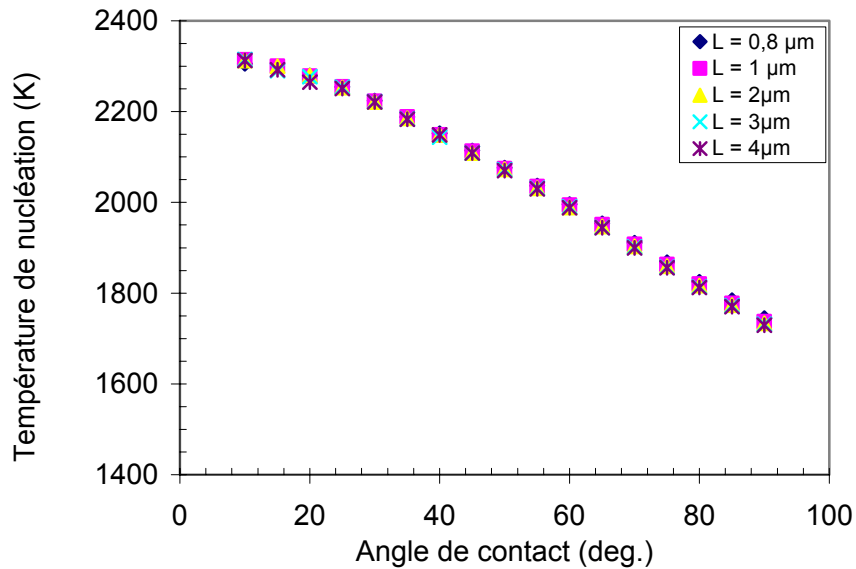


Figure III-5 : Variation de la température de nucléation en fonction de l'angle de contact pour différentes épaisseurs de lamelle, pour des lamelles d'alumine déposées sur un substrat en acier inoxydable, $R_{th}=10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$.

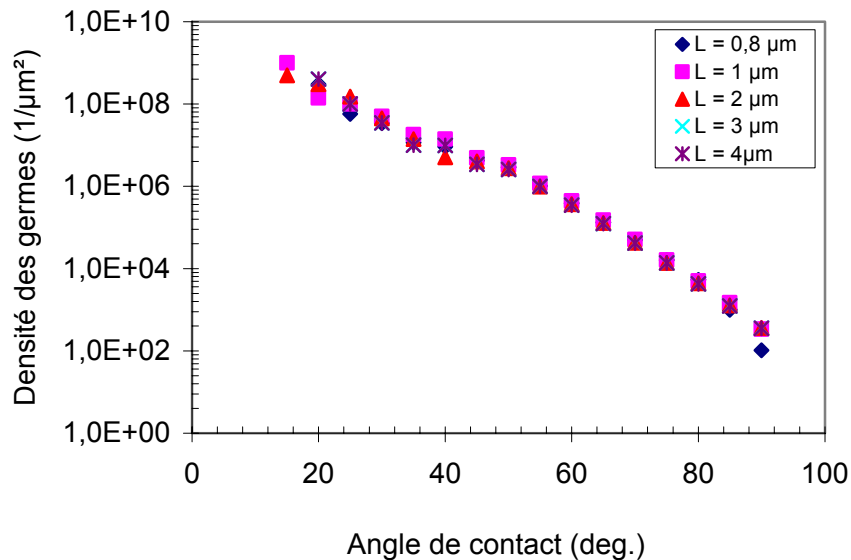


Figure III-6 : Variation de la densité des germes avec l'épaisseur de la lamelle pour des lamelles, d'alumine déposées sur un substrat d'acier inoxydable, $R_{th}=10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, $T_{substrat} = 573 \text{ K}$.

b) Influence de la résistance thermique de contact

La figure III-5 montre (sur une gamme de température de 50°C), la variation de la température de nucléation en fonction de l'épaisseur de la lamelle pour différentes valeurs de résistances thermiques de contact et un angle de contact fixé à 70°. Une légère diminution de la température de nucléation est observée pour des faibles épaisseurs, elle devient ensuite quasi constante lorsque l'épaisseur augmente. Cette diminution de température, même si elle est faible, paraît logique. En effet, une faible épaisseur de lamelle correspond à un degré d'étalement plus élevé (voir tableau III-1) et donc à un diamètre de lamelle et une surface en contact avec le substrat plus importants. Le transfert de chaleur au substrat est alors plus efficace entraînant un déplacement plus rapide des isothermes dans la lamelle qui se traduit par cette légère diminution de la température de nucléation.

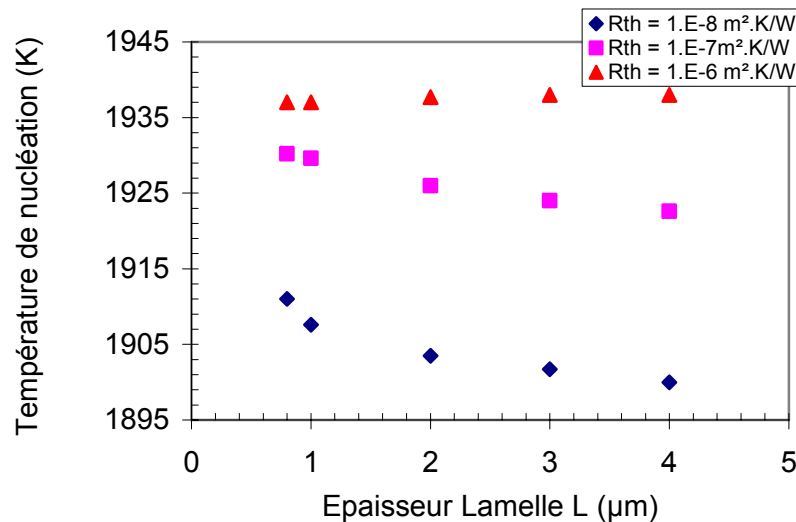


Figure III-7 : Variation de la température de nucléation en fonction de l'épaisseur de la lamelle, pour différentes valeurs de résistances thermiques de contact pour des lamelles d'alumine déposées sur un substrat d'acier inoxydable.

Nous observons, par ailleurs, sur la figure III.7, une augmentation sensible de la température de nucléation lorsque la résistance thermique de contact augmente de 10^{-8} à 10^{-6} m².K/W. Le degré de surfusion est essentiellement conditionné par la qualité de contact à l'interface. Une faible résistance thermique de contact entraîne un refroidissement extrêmement rapide du liquide. Ainsi à une résistance de contact de 10^{-8} m².K/W, correspond une vitesse de trempe de l'ordre de 5.10^8 K/s (elle correspond à la variation de la température du bas ou du haut de la lamelle divisée par le temps écoulé durant le refroidissement jusqu'à une température

choisie) et une température de nucléation de 1906 K pour une lamelle de 1 μm alors que la température de solidification à l'équilibre est de 2289 K.

III.4.2. Distribution de la taille des grains

Le modèle nous permet de prédire la distribution de la taille des grains formés lors du processus de nucléation. Dans le cas de l'alumine, son faible degré de surfusion lors de sa solidification conduit à une nucléation hétérogène responsable de la croissance colonnaire rencontrée dans ce type de dépôt [CHRASKA T., 2001a]. La nucléation de la phase γ de l'alumine qui se produit généralement dans des conditions conventionnelles de projection plasma nécessite un degré de surfusion supérieur à $0,14T_m$ selon nos calculs, et il est de l'ordre de $0,15T_m$ selon McPherson [MCPHERSON R., 1980].

Le degré de surfusion est conditionné par la capacité de l'interface à évacuer la chaleur dégagée lors de la cristallisation. La vitesse de cristallisation et la taille des grains dépendent de la qualité du contact thermique à l'interface ainsi que de la nature du substrat, de sa température et de l'épaisseur de la lamelle.

a) Effet de l'épaisseur de la lamelle sur la taille des grains et leur distribution

La figure III-8 représente la distribution de la taille des grains formés pendant la phase de nucléation pour différentes épaisseurs de lamelles d'alumine déposées sur un substrat d'acier inoxydable. Nous observons sur cette figure un décalage de la distribution en rayon des grains vers les plus petits rayons lorsque l'épaisseur de la lamelle est faible. En effet, le refroidissement de la lamelle est d'autant plus rapide que l'épaisseur de la lamelle est faible conduisant ainsi à la formation de grains plus fins. Un rayon moyen autour de 62 nm est obtenu pour une épaisseur lamelle de 1 μm , alors qu'il est de 80nm pour une lamelle de 3 μm d'épaisseur.

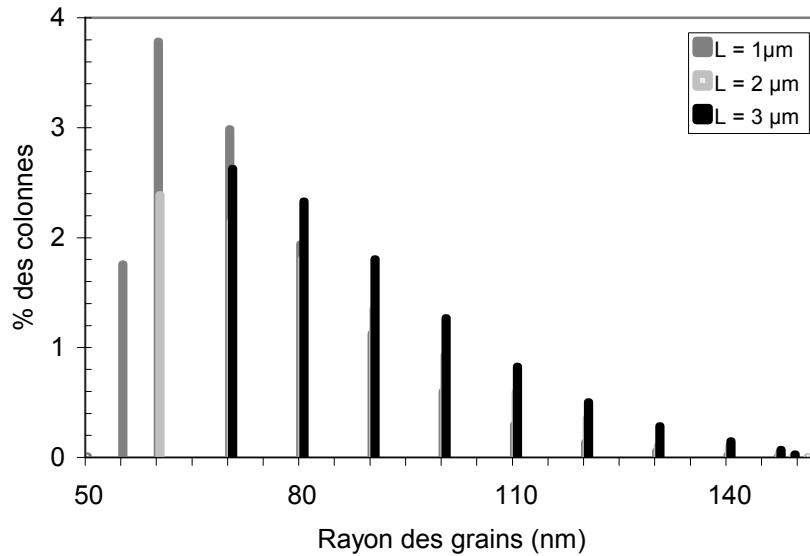


Figure III-8 : Variation de la distribution de la taille des grains avec l'épaisseur de la lamelle pour une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'acier inoxydable à 573 K avec $R_{th} = 10^{-7} m^2.K/W$.

b) Effet de la nature du substrat

La nature du substrat et donc ses propriétés thermo-physiques jouent aussi un rôle important sur le processus de solidification et sur la taille des grains formés. Pour étudier son influence, nous avons utilisé deux types de substrat : un acier inoxydable 304L et un substrat céramique en alumine γ afin de simuler la projection sur une lamelle déjà déposée.

La conductivité et la diffusivité thermiques du substrat métallique sont respectivement égales à 16,3 W/m.K et $4.10^{-6} m^2/s$ (voir tableau II-4) alors que celle du substrat en alumine γ sont égales à 5 W/m.K et $10^{-6} m^2/s$ (tableau II-1), [ROBERT C., 1998, MCPHERSON R., 1980]. Cette différence se traduit par un ralentissement du refroidissement de la lamelle déposée sur le substrat céramique et conduit à la formation de grains relativement gros. Le rayon moyen des grains est de l'ordre de 92 nm dans le cas d'une lamelle de 1 μm d'épaisseur déposée sur un substrat d'alumine contre 62 nm dans le cas d'un substrat d'acier inoxydable (voir figure III-9).

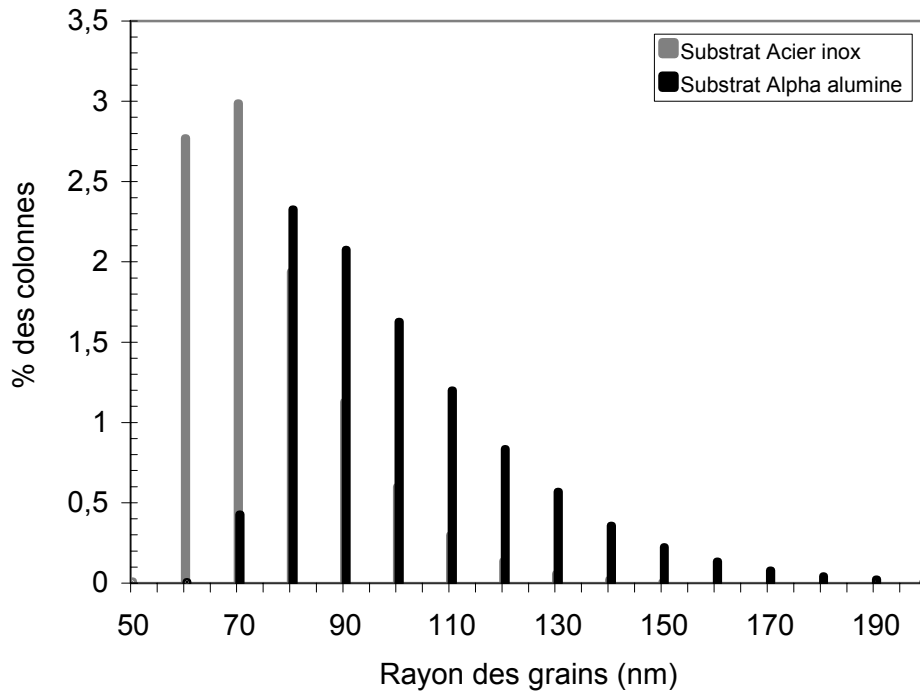


Figure III-9 : Effet de la nature du substrat sur la taille des grains et leur distribution, $L = 1 \mu\text{m}$, $R_{\text{th}} = 10^{-07} \text{m}^2.\text{K}/\text{W}$; $T_{\text{substrat}} = 573 \text{K}$.

c) Effet de la qualité du contact lamelle-substrat

La qualité du contact lamelle-substrat est exprimée par la résistance thermique de contact notée R_{th} , qui modélise la surface réelle de contact entre la lamelle et le substrat. Les faibles valeurs de R_{th} ($\sim 10^{-8}$ et $10^{-7} \text{m}^2.\text{K}/\text{W}$) correspondent à un bon contact à l'interface lamelle substrat. Ce type de contact peut être obtenu sur des substrats d'acier préchauffés à une température de 573 K, c.à.d. supérieure à la température de transition morphologique des lamelles d'alumine sur substrat d'acier. Le préchauffage des deux types de substrats entraîne la désorption des adsorbats et condensats à leur surface ce qui facilite le contact lamelle substrat. De plus, sur le substrat d'acier le préchauffage modifie la topographie de la couche d'oxyde en surface. Les travaux menés au laboratoire SPCTS [CEDELLE J., 2005] et au laboratoire du Professeur Fukumoto à Toyoashi [FUKUMOTO M., 2004] ont montré que l'oxydation correspondait à une valeur du paramètre S_k d'oblicité de la surface du substrat d'acier inoxydable positif (voir paragraphe I.3.3). A contrario, une valeur de $10^{-6} \text{m}^2.\text{K}/\text{W}$ modélise une mauvaise qualité de contact et est caractérisée pour l'acier inoxydable poli par un paramètre S_k négatif. Le paramètre d'oblicité S_k , défini dans le chapitre I, est un paramètre de forme sans dimension qui permet d'évaluer la distribution des amplitudes présentes en surface, il caractérise la symétrie de

la fonction de distribution des amplitudes, $S_k > 0$ correspond à plus de pics que de creux alors que c'est le contraire pour $S_k < 0$. Il permet ainsi de définir un état de surface et la morphologie de la lamelle qui lui est associé [STOUT J., 1977 ; HASEGAWA M., 1982].

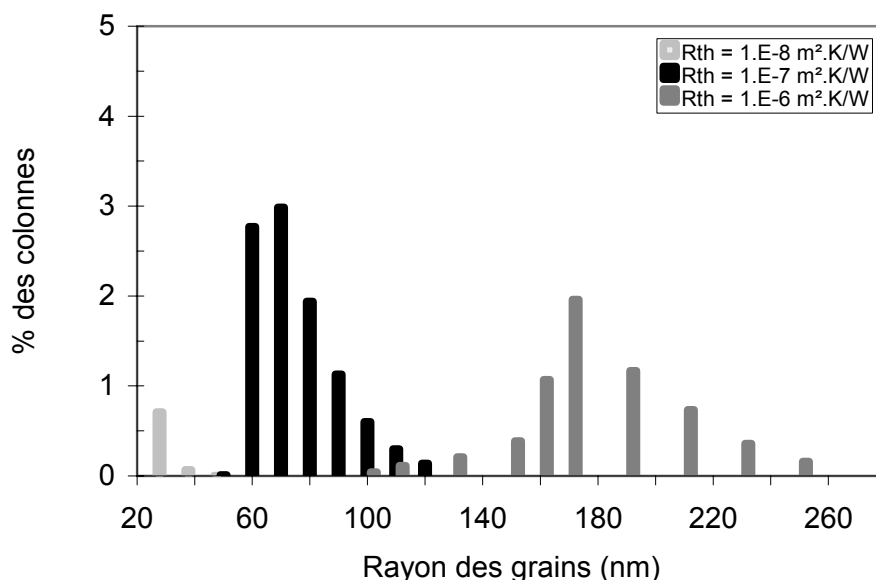


Figure III-10 : Variation de la distribution de la taille des grains avec la qualité du contact interfacial pour une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur déposée sur substrat d'acier inoxydable.

La figure III-10 montre que le rayon des grains formés est d'autant plus faible que la valeur de la résistance thermique de contact est faible. Le rayon moyen des grains passe de 30 nm pour un contact parfait de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ à un rayon moyen de l'ordre de 150 nm pour une résistance thermique de contact lamelle-substrat de $10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$.

III.4.3. Estimation de l'angle de contact

Les calculs de nucléation ont été effectués avec un angle de contact qui varie de 10 à 90°. Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature sur la valeur de cet angle de contact. Aussi pour essayer d'estimer une valeur « réaliste », nous avons comparé la densité de germes prédite par le modèle à celle observée sur des photos de lamelles d'alumine projetées sur un substrat d'acier inoxydable et un substrat d'alumine. Ces photos ont été obtenues par microscopie à force atomique (figures III-11). En fait, l'observation est effectuée sur la face supérieure de la lamelle et porte sur les extrémités des colonnes. Aussi avons nous du supposer que chaque grain donnait naissance à une colonne et que ces colonnes ne coalesçaient pas pendant la phase de solidification.

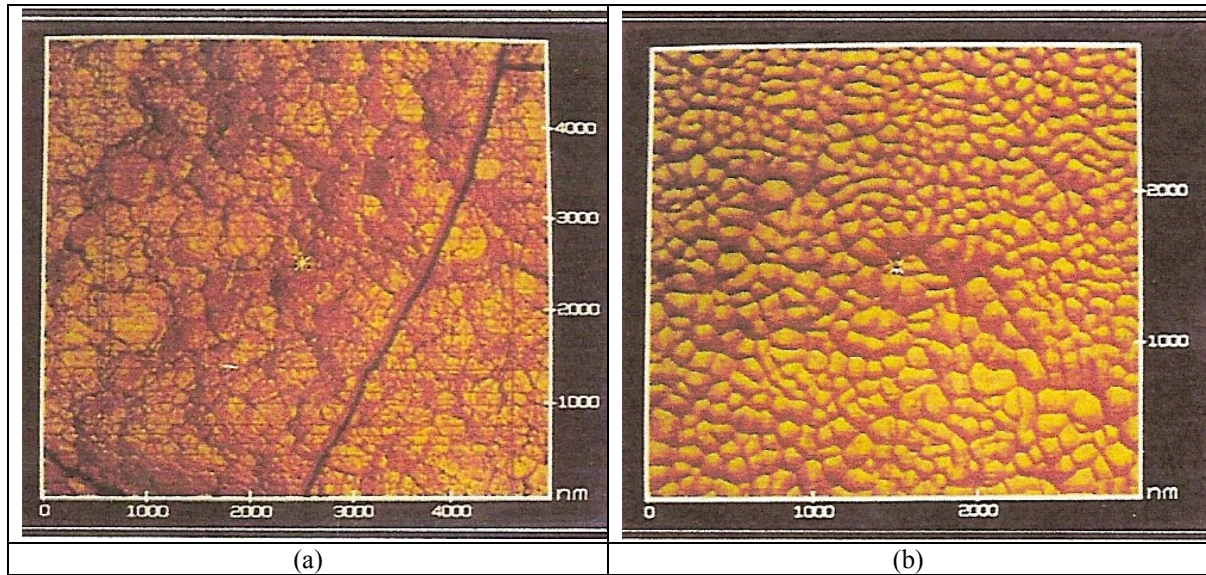


Figure III-11 : Photographie par microscopie à force atomique d'une lamelle d'alumine déposée : (a) sur un substrat d'acier inoxydable 304L, (b) déposée sur un substrat d'alumine [BIANCHI L., 1997].

Le tableau III-6 résume les observations expérimentales et les valeurs de l'angle de contact qui permet d'obtenir une bonne correspondance entre les valeurs mesurées et celles calculées.

Nature du substrat Porté à 573K	Valeurs expérimentales		Valeurs calculées			
	Densité des grains (μm^{-2})	Rayon moyen des grains (nm)	Angle de contact ($^{\circ}$)	Densité des grains ($1/\mu\text{m}^{-2}$)	Rayon moyen (nm)	Rayon de la lamelle (μm)
Acier inoxydable		50 -150	78	65	53	85
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60	55	70	60,8	55	85
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	20	100	75	22	96	85

Tableau III-6 : Estimation de l'angle de contact.

Cette comparaison montre que l'angle de contact β varie entre 70° et 80° . Cette gamme est aussi validée par le fait que dans les calculs elle correspond à une nucléation préférentielle de la phase métastable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui est bien la phase obtenue dans la réalité dans ces conditions opératoires lorsque le matériau qui impacte sur le substrat est complètement fondu. En effet McPherson avait montré [MCPHERSON R., 1981] que si une particule initialement en phase α n'était pas complètement fondue, la lamelle correspondante nucléait préférentiellement en phase α .

Par la suite dans l'ensemble des calculs nous considérerons une valeur d'angle de contact de 70° , sauf indication contraire.

III.5. Solidification des lamelles

Dans le modèle la lamelle a une forme circulaire, et chaque germe forme à la surface du substrat une calotte sphérique. L'expansion du germe au bout d'un intervalle de temps δt est définie par une augmentation radiale dr_i de la calotte qui correspond aussi à une augmentation de la hauteur h à une vitesse qui correspond à celle de la croissance cristalline qui est supposée linéaire (voir paragraphe II.3.1).

Cette vitesse est exprimée par l'équation: $V_i = K_m(T_m - T_i)$ où K_m est le coefficient linéaire de croissance cristalline de la phase sélectionnée (voir figure III-12). Cette croissance est exprimée par l'équation II.19 : $dr = V_i \cdot \delta t$, et le rayon de la sphère formée à partir de la calotte

est donné par l'équation II.16 : $r = \frac{h}{1 - \cos(\beta)}$

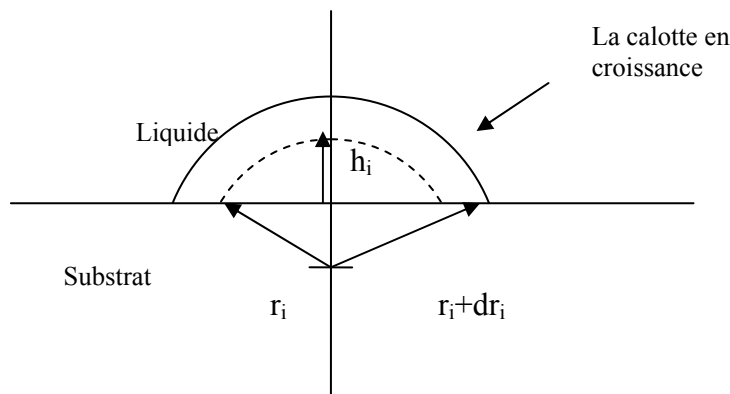


Figure III-12 : Présentation schématique de la croissance du germe.

Nous supposons que le processus de nucléation s'arrête lorsque la surface du substrat mise en contact avec la lamelle est couverte à 67%. En effet ce taux de couverture correspond à un empilement compact et à la juxtaposition des cercles à la surface du substrat. Lorsque ce taux est atteint, un front de solidification supposé plan et parallèle à la surface du substrat commence à se propager à travers l'épaisseur de la lamelle. L'épaisseur initiale solidifiée correspond à la hauteur moyenne des différents germes formés.

Dans les calculs, la position et la vitesse du front de solidification sont déterminées par le couplage de l'équation cinétique de croissance cristalline à l'équation de Stefan.

III.5.1. Le temps de solidification

a) Effet de l'épaisseur de la lamelle

La figure III-13(a) représente la variation du temps de solidification d'une lamelle d'alumine posée sur un substrat d'acier inoxydable en fonction de l'épaisseur de la lamelle, pour différentes résistances thermiques de contact lamelle/substrat. Le temps de solidification varie entre 1 et 27 μs pour des lamelles dont l'épaisseur varie entre 0,8 et 4 μm . L'épaisseur joue donc un rôle déterminant dans la solidification des lamelles. Pour une résistance thermique de contact de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ qui modélise un contact « parfait » entre la lamelle et le substrat, une lamelle de 1 μm d'épaisseur se solidifie en 1,7 μs contre 22 μs pour une lamelle de 4 μm d'épaisseur.

Le temps caractéristique de conduction des lamelles d'alumine peut être défini par $\tau_c = L^2/\alpha_L$ où L est l'épaisseur de la lamelle et α_L la diffusivité du matériau constituant la lamelle liquide (l'alumine). Ces temps caractéristiques de conduction sont présentés dans le tableau III-7. Ils varient de 1 μs pour une lamelle de 1 μm à 16 μs pour une lamelle de 4 μm .

L'écart entre les temps caractéristiques de conduction et les temps de solidification des lamelles d'alumine est faible pour une résistance thermique de contact de 10^{-8} à $10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$. Pour ces valeurs de résistances thermiques, le temps de solidification des lamelles est directement proportionnel au carré de leur épaisseur (même type de variation que le temps caractéristique de conduction). Par contre les temps de solidification des lamelles pour une résistance thermique de contact de $10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, sont nettement supérieurs au temps caractéristiques de conduction de ces lamelles (cf. tableau III.7). Dans ce cas, la solidification des lamelles est essentiellement contrôlée par la résistance thermique de contact (mauvais contact).

Epaisseur de la lamelle L (μm)	1	2	3	4
τ_c (μs)	1	4	9	16
Temps de solidification (μs) $R_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	1,7	5,8	12,6	21,8
Temps de solidification (μs) $R_{th} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	2,01	6,6	13,3	22,8
Temps de solidification (μs) $R_{th} = 10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$	4,55	10,34	17,6	28,3

Tableau III-7 : Comparaison des temps caractéristiques de conduction et de solidification des lamelles d'alumine de 1 à 4 μm d'épaisseur.

b) Effet de la qualité du contact lamelle/substrat

Comme le montre la figure III-13(a), l'augmentation de la résistance thermique de contact se traduit par une augmentation sensible du temps de solidification. L'écart est d'autant plus important que l'épaisseur de la lamelle est élevée. Il devient notable lorsque la résistance thermique de contact est supérieure à $10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$. Cette valeur constitue la frontière au delà de laquelle la résistance thermique de contact devient limitante pour le transfert thermique. Pour des résistances thermiques inférieures à cette valeur, le temps de solidification est proportionnel au carré de l'épaisseur de la lamelle ce qui dénote un régime de refroidissement idéal (voir paragraphe III.2) (figure III-13(b))

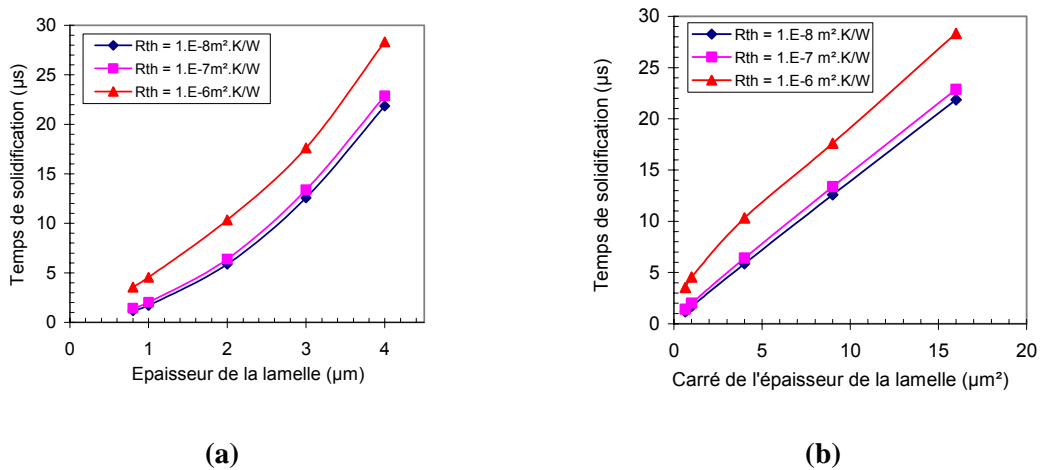


Figure III-13 : Variation du temps de solidification de lamelles d'alumine déposées sur un substrat d'acier inoxydable en fonction (a) de l'épaisseur de la lamelle, (b) du carré de l'épaisseur de la lamelle.

Les temps de solidification calculés en tenant compte des phénomènes de nucléation et des croissances des cristaux sont pratiquement le double de ceux calculés en supposant la solidification à l'équilibre (paragraphe III.3 : figure III-1 a et b). Ainsi, pour une résistance thermique de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, il varie entre $0,5 \mu\text{s}$, pour une épaisseur de lamelle de $0,8 \mu\text{m}$ et $12 \mu\text{s}$ pour une épaisseur de $4 \mu\text{m}$ alors qu'il varie entre 1 et $22 \mu\text{s}$ dans le cas de la solidification avec surfusion et nucléation pour ces mêmes épaisseurs de lamelle (voir figures III-13 a et b). Dans les calculs de la solidification avec surfusion, le temps de solidification de la lamelle inclut le temps de délai à la nucléation ainsi que le temps écoulé lors du processus de nucléation, ce qui explique cette variation du temps de solidification.

c) Effet de la nature du substrat

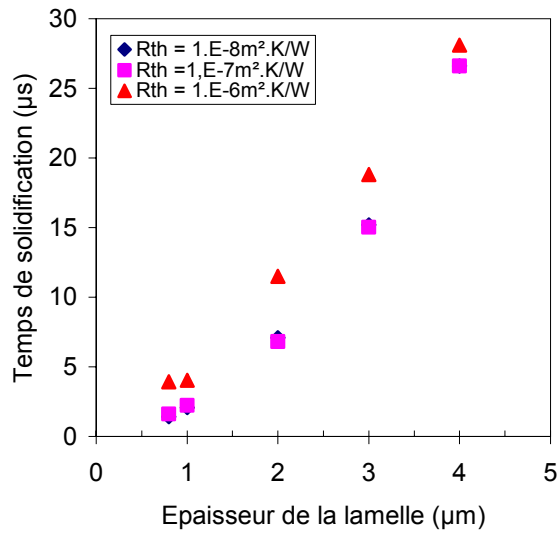


Figure III-14 : Variation du temps de solidification d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'alumine gamma pour différentes valeurs de R_{th} .

Histoire thermique

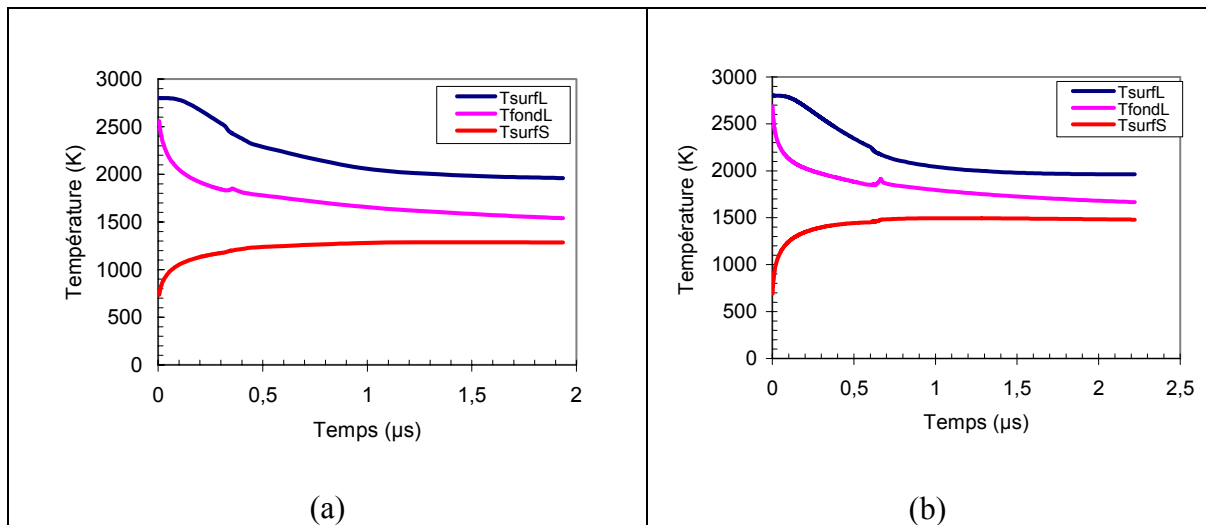


Figure III-15 : Histoire thermique d'une lamelle d'alumine : (a) sur un substrat d'acier inoxydable, (b) sur un substrat d'alumine γ . $L = 1 \mu\text{m}$, $R_{th} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K/W}$, $T_0 = 573 \text{ K}$.

Les figures III-14 et III-15 présentent, respectivement, le temps de solidification en fonction de l'épaisseur de la lamelle et l'histoire thermique d'une particule d'alumine de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur deux substrats différents : acier inoxydable et alumine en phase γ . En effet, si les premières lamelles sont déposées généralement sur un substrat métallique, les

lamelles suivantes sont déposées sur cette première couche de lamelles qui, dans les conditions opératoires conventionnelles, se solidifient en phase γ lorsque le matériau projeté est de l'alumine (voir paragraphe III.4).

Comme cela était prévisible, le temps de solidification est supérieur lorsque la lamelle est déposée sur un substrat d'alumine. Ainsi pour une lamelle de $1\mu\text{m}$ avec une résistance thermique de contact de $10^{-8}\text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$, il varie de $1,7\ \mu\text{s}$ pour un substrat d'acier à $2,1\ \mu\text{s}$ pour un substrat d'alumine en phase gamma. Il faut aussi noter que la température atteinte par la surface du substrat sous la lamelle durant le processus de refroidissement est plus élevée dans le cas d'un substrat d'alumine et se maintient aussi plus longtemps à température élevée. Cette différence s'explique par la différence de diffusivité thermique entre les 2 matériaux : $10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ pour l'alumine et $4.10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ pour l'acier.

Le phénomène de recalescence qui se traduit par une élévation de la température du fond de la lamelle durant les premiers instants de solidification peut être observé sur les figures III-15 a et b. Ce phénomène est lié à l'enthalpie libérée par la formation des premiers germes qui n'est pas entièrement absorbée par le substrat et réchauffe donc le liquide surfondu. Il est plus accentué dans le cas du substrat d'alumine qui absorbe moins rapidement le flux thermique de la lamelle.

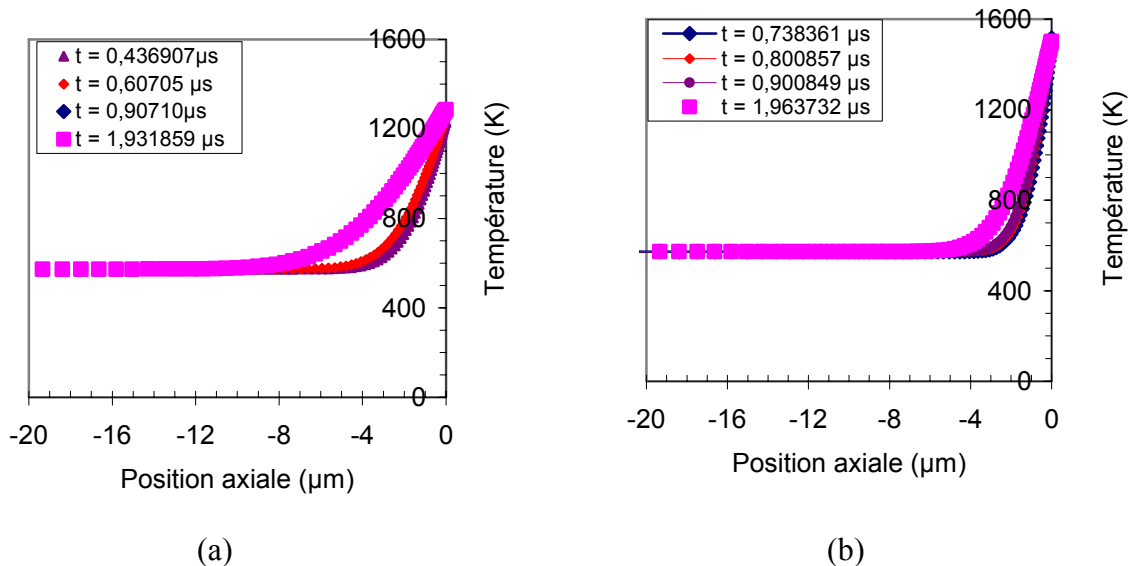


Figure III-16 : Profil de température dans le substrat pour une lamelle d'alumine de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur : (a) substrat d'acier inoxydable, (b) Alumine gamma. $R_{th} = 10^{-7}\text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$.

Le profil de température dans le substrat d'acier inoxydable sur lequel est déposée une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur, présenté sur la figure III-16 (a), montre qu'au bout d'un temps de 1,93 μs , la température initiale du substrat commence à changer sur une épaisseur de l'ordre de 20 μm jusqu'à la surface du substrat, qui correspond à la zone thermiquement affectée. Dans le cas d'une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur déposée sur un substrat d'alumine gamma, le profil de température dans ce substrat montre qu'au bout d'un temps de 1,96 μs , la zone thermiquement affectée est de l'ordre de 16 μm (voir figure III-16 (b)).

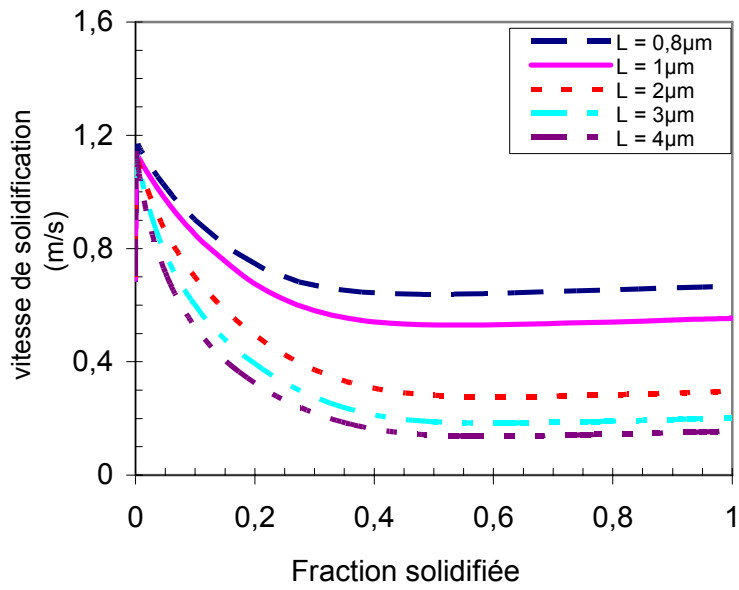
III.5.2. Front de solidification

a) Influence de l'épaisseur de la lamelle

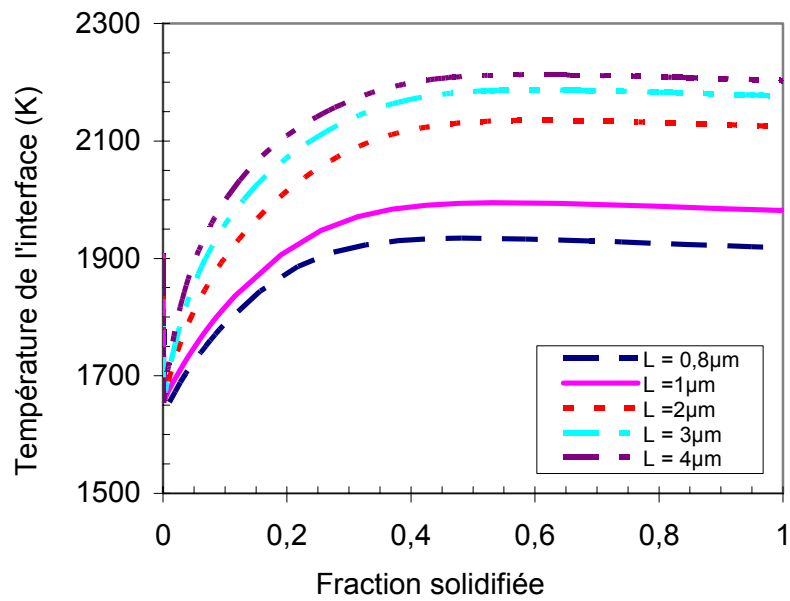
Les figures III-17 a et b montrent, respectivement, l'évolution de la vitesse et de la température de l'interface solide/liquide en fonction de la fraction solidifiée pour différentes épaisseurs de lamelle. Cette représentation permet de comparer l'avancée et la température du front de solidification pour différentes épaisseurs de lamelle sur le même graphique.

Le front se déplace à une vitesse de 1 à 1,2 m/s au début du processus de solidification puis diminue avec l'avancement du front de solidification dans la lamelle pour atteindre une valeur quasi constante lorsqu'environ 50% de la lamelle est solidifiée. Cette diminution s'explique par le fait que le flux de chaleur au substrat provenant de la phase liquide qui se solidifie doit traverser la partie déjà solidifiée de la lamelle. La vitesse de solidification de la lamelle dépend de son épaisseur et est d'autant plus élevée que l'épaisseur est faible. Dans la gamme des épaisseurs étudiées (0,8 à 4 μm), les vitesses de solidification atteintes lorsque 50% de la lamelle est solidifiée, varient entre 0,2 et 0,7 m/s.

Il faut noter que la température de l'interface est toujours inférieure à la température de solidification de l'alumine à l'équilibre ($T_m = 2327 \text{ K}$); le degré de surfusion est d'autant plus important que l'épaisseur de la lamelle est faible. Il est de $0,27T_m$ pour une lamelle de 0,8 μm et $0,2T_m$ pour une lamelle de 4 μm . La température de l'interface solide/liquide augmente rapidement pour atteindre une valeur quasi stationnaire lorsque le front de solidification a avancé dans la lamelle jusqu'à 40 à 50% de son épaisseur.



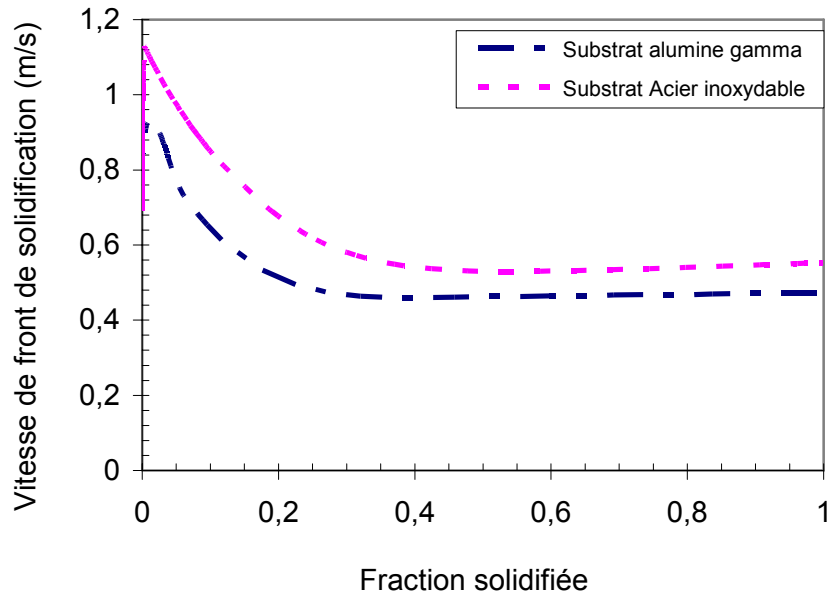
(a)



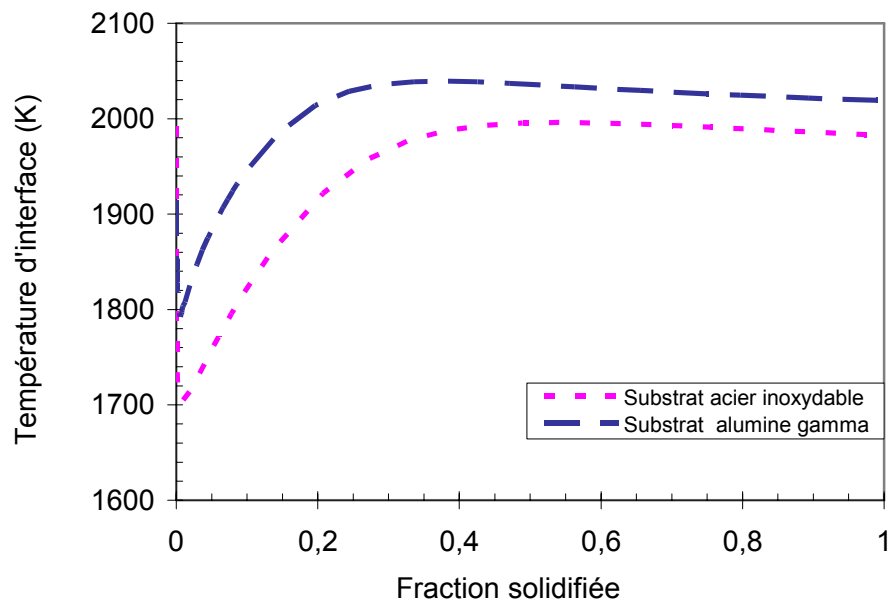
(b)

Figure III-17 : Variation de la vitesse de l'interface solide/liquide (a) et de la température de l'interface (b) avec la fraction solidifiée pour des lamelles d'alumine déposées sur acier inoxydable, $R_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

b) Influence de la nature du substrat



(a)



(b)

Figure III-18 : Influence de la nature du substrat (a) : vitesse et (b) : température de l'interface en fonction de la fraction solidifiée. $R_{th} = 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$. Epaisseur lamelle = $1 \mu\text{m}$.

Les figures III-18 a et b présentent, respectivement la variation de la vitesse et de la température de l'interface solide/liquide en fonction de la fraction solidifiée pour une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur déposée sur un substrat d'acier inoxydable et sur un substrat d'alumine γ . La vitesse de l'interface pour la lamelle sur le substrat d'alumine est inférieure de 0,2 m/s à celle de l'interface pour la lamelle sur le substrat d'acier au début du processus de solidification, elle est inférieure de 0,1 m/s à la fin de ce processus. Cette différence s'accompagne d'une diminution dans la température de nucléation qui est égale à 1800 K dans le cas du substrat d'alumine et à 1700 K dans le cas du substrat d'acier inoxydable. Ces différences sont bien sûr attribuables à la faible diffusivité du substrat d'alumine comparée à celle de l'acier inoxydable.

c) Influence de la qualité du contact lamelle / substrat

Les figures III-19 a et b vérifient que des résistances thermiques inférieures à $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ modélisent un bon contact lamelle/substrat. Pour ces valeurs, le transfert thermique est essentiellement contrôlé par la diffusivité du substrat au début du processus de solidification puis par celle de la couche d'alumine solidifiée alors que pour des résistances thermiques plus élevées, le transfert thermique à l'interface lamelle/substrat contrôle le processus de solidification.

En régime stationnaire, la résistance thermique dans la couche solidifiée de la lamelle est définie par le rapport de l'épaisseur de la couche solidifiée à la conductivité thermique du matériau constituant la lamelle. Pour des épaisseurs de la couche solidifiée de l'alumine allant de 1 à 4 μm les résistances thermiques correspondantes sont respectivement de 2.10^{-7} , 4.10^{-7} , 6.10^{-7} et $8.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs de la résistance thermique de contact utilisées dans nos calculs pour modéliser un bon contact (10^{-8} et $10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$). C'est alors la couche solidifiée au travers de laquelle s'effectue le transfert du flux thermique entre la partie supérieure de la lamelle encore liquide et le substrat qui ralentit le processus de solidification.

Le degré de surfusion, plus élevé aux premiers instants du processus de solidification, est d'autant plus important que la résistance thermique de contact est plus faible ($10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$). Dans le cas d'un mauvais contact ($R_{\text{th}} = 10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$) la solidification a lieu à une température presque constante (2000 K).

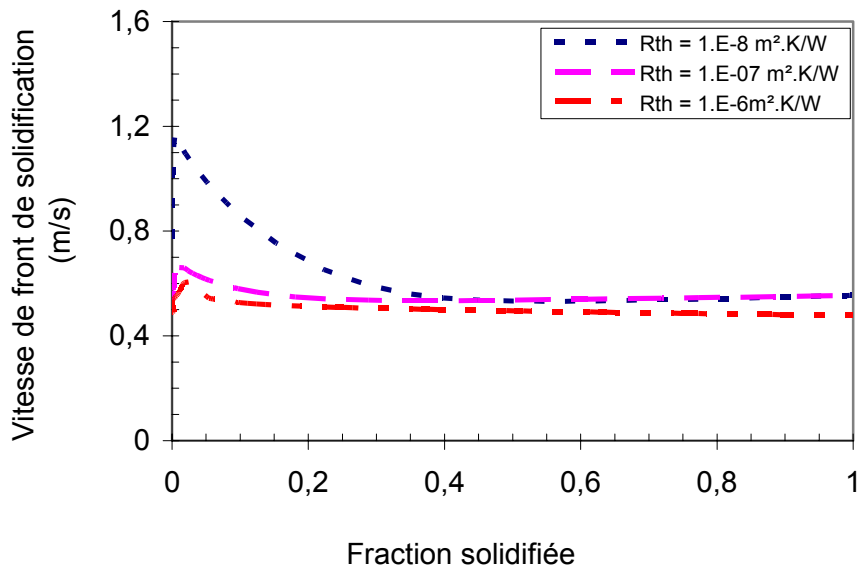


Figure III-19 (a) : Effet de la résistance thermique de contact sur la vitesse de front de solidification, lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur sur acier inoxydable.

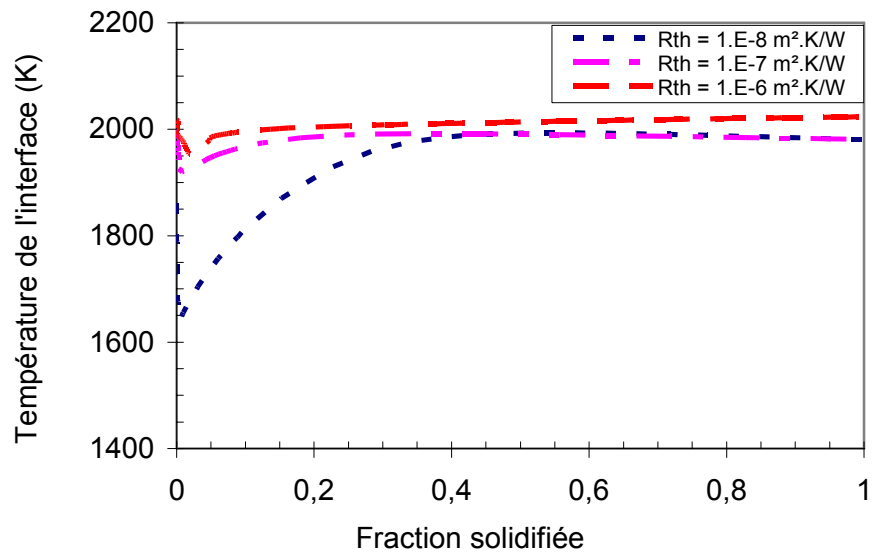


Figure III-19 (b) : Effet de la résistance thermique de contact sur la température de l'interface, lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur sur acier inoxydable.

III.6. Prise en compte de la variation de la résistance thermique de contact

III.6.1. Définition

Après son impact sur le substrat, le matériau liquide s'étale sur un substrat, et la qualité du contact entre le liquide et le substrat puis entre la partie solidifiée de la lamelle et le substrat, dépend en grande part de l'état de surface de ce dernier et en particulier de sa rugosité de surface. Il faut souligner que même un substrat poli miroir présente une rugosité de l'ordre du nanomètre ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$).

Cette qualité de contact est exprimée dans le modèle par une résistance thermique de contact (voir paragraphe II.2.2.) R_{th} définie à partir de la proportionnalité du saut de température à l'interface ($T_l - T_s$) au flux thermique Φ :

$$T_l - T_s = R_{th} \Phi \quad (\text{III.4})$$

Comme nous l'avons vu précédemment, dans les conditions du calcul, une bonne évacuation de la chaleur est traduite par une faible résistance thermique de contact (10^{-7} à $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$) tandis qu'un mauvais contact correspond à une résistance supérieure à $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

III.6.2. Estimation de la surface effective de contact

A cause de la rugosité du substrat, le contact ne s'effectue qu'en un certain nombre de zones de faible étendue.

Deux modes de transfert se superposent :

- un transfert par conduction au niveau des zones de contact,
- un transfert complexe à travers le milieu interstitiel.

Dans le cas de milieux solides conducteurs, il se produit une convergence des lignes de flux vers les zones de contact où le passage de la chaleur est plus facile appelée **effet de constriction**.

La figure III.20 illustre ce transfert. Lorsque la conductivité du milieu interstitiel est voisine de celle des milieux en contact, l'effet de constriction devient très faible et peut être négligé.

La résistance thermique de contact est alors donnée par l'expression suivante [BIANCHI A. M., 2004] :

$$\frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{R_{ths}} + \frac{1}{R_{thf}} \quad (III.5)$$

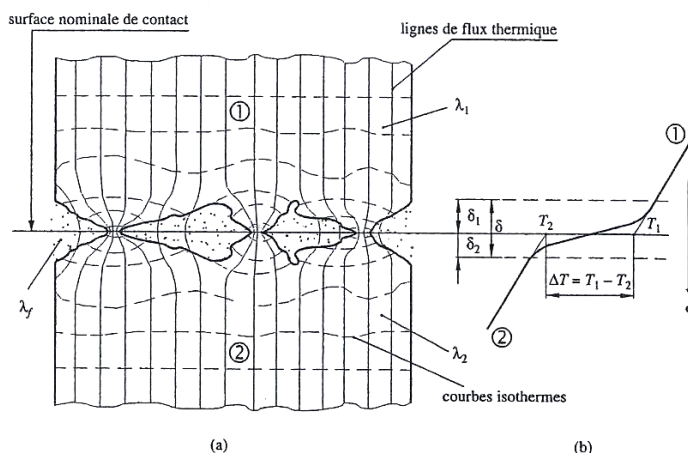


Figure III-20 : Illustration de la résistance thermique de contact : (a) situation physique ; (b) variation de température [BIANCHI A. M., 2004].

R_{ths} : résistance thermique au passage de la chaleur par le contact réel des deux milieux

R_{thf} : résistance thermique au passage de la chaleur par le fluide interstitiel.

Soient S_c la surface réelle de contact et S_f la surface moyenne correspondant aux interstices remplis de fluide.

Le flux thermique au contact peut être décrit par l'expression suivante :

$$\phi = \frac{T_{fondL} - T_{ss}}{\frac{\delta}{2k_l} S_c + \frac{\delta}{2k_s} S_c} + k_f S_f \frac{T_{fondL} - T_{ss}}{\delta} = \frac{1}{R_{th}} S (T_{fondL} - T_{ss}) \quad (III.6)$$

où S est la surface nominale de la zone de contact,

δ l'épaisseur moyenne de l'interstice,

et k_f la conductivité thermique du fluide interstitiel.

La résistance thermique de contact est alors donnée par :

$$R_{th} = \frac{1}{\frac{1}{\delta} \left(\frac{S_c}{S} \cdot \frac{2k_l k_s}{k_l + k_s} + \frac{S_f}{S} k_f \right)} \quad (III.7)$$

$$\text{où } S_f = S - S_c \quad (III.8)$$

En substituant l'équation III.8 dans l'expression de la résistance thermique de contact (équation III.7) nous obtenons la fraction S_c/S qui donne la surface effective de contact.

$$\frac{S_c}{S} = \left(\frac{\delta}{R_{th}} - k_f \right) / \left(\frac{2k_l k_s}{k_l + k_s} - k_f \right) \quad (III.9)$$

Le fluide interstitiel est principalement constitué d'air dont la conductivité thermique k_f est de 0,0262 W/m.K à 300 K, ce qui est une valeur faible comparée à celles de l'alumine et de l'acier inoxydable qui sont respectivement de 5 et 16.4 W/m.K. La valeur de k_f peut être négligée par rapport à celles des 2 surfaces solides en regard et l'équation III.9 s'écrit alors:

$$\frac{S_c}{S} = \frac{\delta(k_l + k_s)}{2 R_{th} k_l k_s} \quad (III.10)$$

Si nous supposons une épaisseur moyenne des interstices de l'ordre de 0,1µm la surface réelle de contact est de l'ordre de 14% de la surface totale de contact pour une résistance thermique de contact $R_{th} = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$. Elle est de l'ordre de 1% de la surface totale pour une résistance thermique de $10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$. Un contact parfait est exprimé, selon cette formule, par $2.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ qui correspond à une surface réelle de contact de 66% de la surface totale mise en contact.

III.6.3. Résistance de contact variable

L'existence, lors de la solidification d'une lamelle liquide mise en contact avec la surface d'un substrat, d'une résistance de contact et son évolution dans le temps influent sur les gradients de température dans le couple lamelle-substrat et sur les phénomènes qui interviennent dans les premiers instants du processus de solidification : surfusion, germination et croissance cristalline. Nous nous proposons dans cette partie de faire des calculs sur des lamelles d'alumine déposées sur un substrat d'acier inoxydable en tenant compte d'une variation dans le temps de la résistance thermique de contact juste après son étalement.

En effet, des travaux menés au laboratoire SPCTS [CEDELLE J., 2005] ont montré que la résistance thermique de contact entre une goutte millimétrique métallique et un substrat métallique, évolue pendant la formation de la lamelle.

La figure III-21 présente, par exemple :

- a. l'évolution de la température de la surface de la goutte déterminée par pyrométrie résolue en temps
- b. et l'évolution de la résistance thermique de contact estimée à partir du calcul de la propagation de la chaleur dans le couple lamelle-substrat et de la comparaison de l'évolution de la température de surface de la lamelle calculée et mesurée.

Cette évolution de la résistance thermique peut être expliquée comme suit : A la fin de l'étalement de la lamelle, la surface mouillée et le transfert de chaleur sont maximum et la résistance thermique de contact est alors minimale. Le contact effectif s'établit aux pics de la surface rugueuse du substrat. Les processus de nucléation et de solidification s'initient dans ces zones de contact. Le solide se contracte ensuite à cause du changement de volume induit par la solidification diminuant ainsi la surface de contact. Ce mécanisme se traduit par une augmentation de la résistance thermique de contact [LOULOU T., 1999].

Nous avons tenu compte de l'évolution de la résistance thermique de contact lamelle/substrat en nous basant sur les évolutions proposées par Cedelle et al [Cedelle J., 2005] et nous avons étudié son effet sur le processus de solidification des lamelles d'alumine.

L'introduction d'une résistance thermique de contact variable au cours du temps dans le calcul revient à introduire une fonction réelle R_{th} (temps) permettant de prendre plusieurs valeurs de résistance thermique de contact pour différents intervalles de temps au cours du processus de refroidissement et de solidification de la lamelle.

Nous avons considéré deux gammes de valeurs différentes qui correspondent respectivement à un substrat préchauffé à 573 K et à un substrat « froid » (323 K). Dans le modèle numérique, ces valeurs sont rassemblées dans un tableau qui donne les valeurs de R_{thi} à partir de l'instant t_i : la fonction teste la valeur du temps courant et prend la résistance correspondante. Les figures III-22 a et III-22 b présentent les évolutions de la résistance thermique considérées dans les calculs; les courbes sont lissées par interpolation linéaire entre les valeurs du tableau implémenté dans le modèle numérique.

Il faut noter que, dans notre étude, le calcul de l'histoire thermique de la lamelle considère que la lamelle est complètement étalée au temps $t=0$.

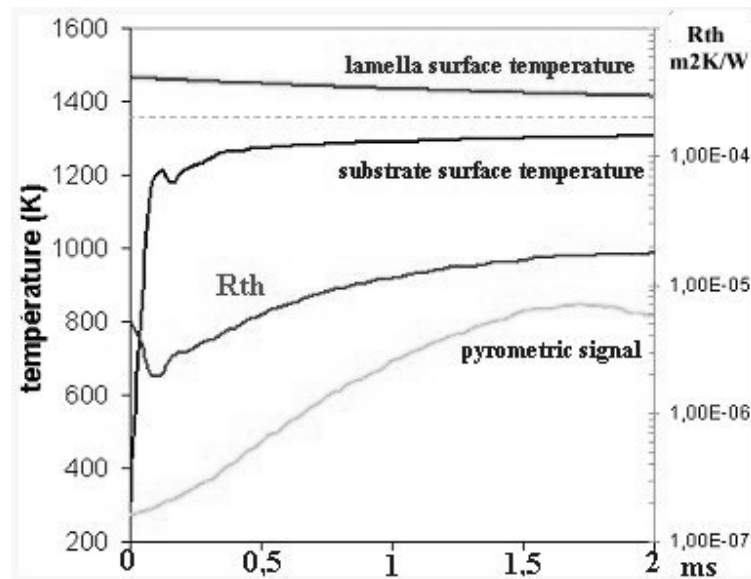


Figure III-21 : Evolution de la résistance thermique de contact après l'impact pour une goutte de cuivre projetée sur un substrat en acier inoxydable [CEDELLE J., 2007].

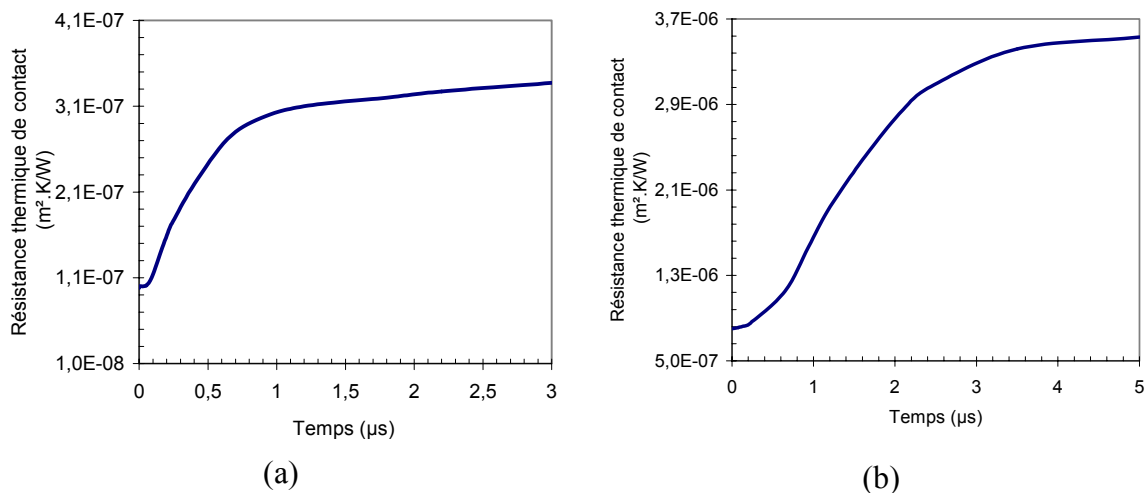


Figure III-22 : Evolution supposée de la résistance thermique de contact : (a) dans le cas d'un substrat chauffé (573 K), (b) : dans le cas d'un substrat froid (323 K).

La valeur maximale de la résistance thermique de contact est de $3.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ sur substrat chaud et de $3,5.10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$ sur substrat froid. En effet, les études expérimentales [BIANCHI L., 1995 ; LEGER A. C., 1997 et CEDELLE J., 2005] ont montré que le contact entre la lamelle et le substrat était amélioré par le préchauffage. Cette amélioration s'accompagne d'un changement de la morphologie de la lamelle qui évolue d'une forme déchiquetée sur substrat froid à une forme cylindrique sur substrat préchauffé (voir paragraphe I.3.). Ce changement s'explique par la désorption des adsorbats et des condensats emprisonnés dans le substrat et pour l'acier par la

modification de la topographie de la surface du substrat par la formation de pics d'oxyde à l'échelle nanométrique qui induit un changement de mouillabilité du matériau liquide, et améliore la qualité de contact entre la lamelle et le substrat.

III.6.3.1. Résultats

Les courbes de la figure III-23 comparent l'évolution de la vitesse de l'interface solide/liquide en fonction de la fraction solidifiée lorsqu'une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur est posée sur un substrat en acier inoxydable préchauffé (573 K) ou froid (323 K) et lorsque la résistance de contact évolue selon les courbes des figures III-22.

Comme la valeur de la résistance thermique de contact est plus faible dans le cas du substrat préchauffé, la vitesse de front de solidification est plus importante et la surfusion également plus importante. Le refroidissement de la lamelle est alors géré par le transfert thermique et la diffusivité du substrat. Un maximum de vitesse est observé au début de la solidification (0,8 m/s), ensuite elle diminue pour atteindre un palier (0,7m/s) lorsque 40% de la lamelle est solidifié, le transfert thermique au substrat étant alors limité par le transfert au travers de la couche d'alumine déjà solidifiée. La température de l'interface atteint 1845 K au début de la solidification puis elle augmente lorsque le front de solidification progresse dans la lamelle jusqu'à la fin de la solidification où elle atteint 1930 K. Dans le cas d'un substrat froid, traduit par un mauvais contact, la vitesse présente une évolution un peu différente : le début de la solidification est régi par la résistance à l'interface puis la seconde partie est contrôlée par le transfert thermique à travers la couche d'alumine solidifiée. La vitesse atteint une valeur limite de 0,45 m/s. Le minimum de température de l'interface est de 1885 K (un degré de surfusion plus faible comparé au premier cas 405 K) et atteint 2050 K en fin de solidification.

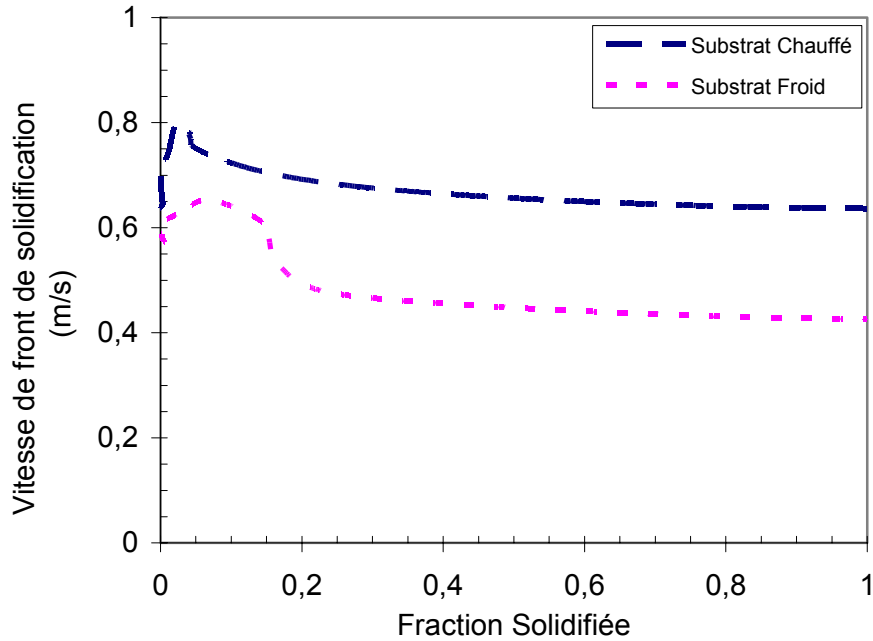
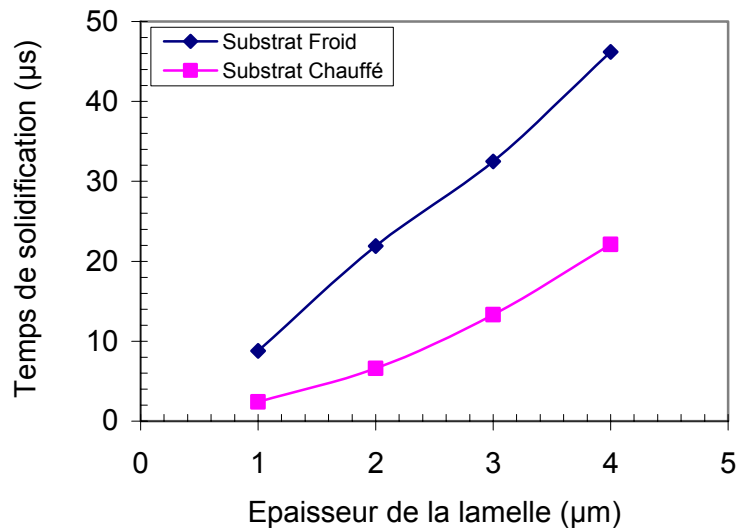


Figure III-23 : Evolution de la vitesse du front de solidification avec la fraction solidifiée dans le cas d'une résistance thermique de contact évoluant selon les courbes de la figure III-22.

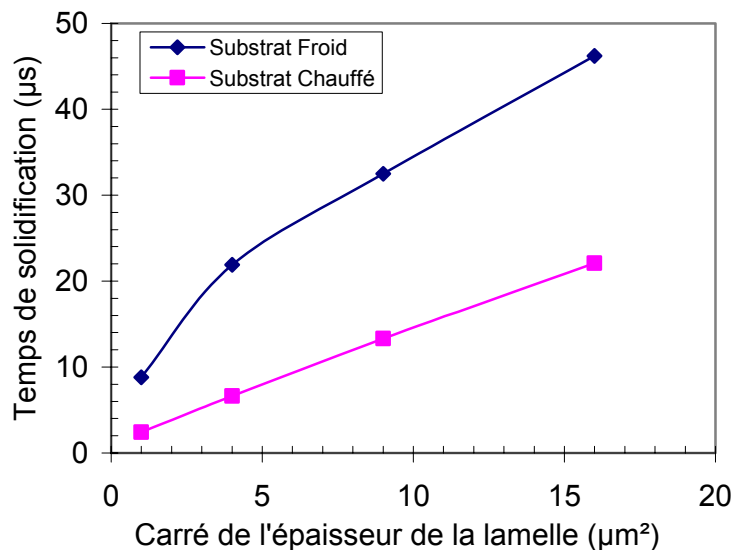
La variation du temps de solidification des lamelles avec leur épaisseur lorsqu'on prend en compte une résistance thermique de contact variable est similaire à celle calculée avec une résistance thermique de contact constante.

Dans le cas d'un bon contact thermique modélisant le contact avec un substrat préchauffé à 573 K, le temps de solidification varie de 2,4 μs pour une lamelle de 1 μm d'épaisseur à 22 μs pour une lamelle de 4 μm alors que dans le cas d'un mauvais contact thermique, il varie de 8,8 μs pour une épaisseur de 1 μm à 46 μs pour une épaisseur de 4 μm comme le montre la figure III-24 a. La figure III-24 b montre que lorsque le contact est bon, le temps de solidification est directement proportionnel au carré de l'épaisseur de la lamelle.

La prise en compte de variation de la résistance thermique conduit à une augmentation du temps de solidification notamment dans le cas d'un mauvais contact. En effet, le temps de solidification, dans le cas d'une résistance thermique de contact fixe ($10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$), varie de 4,5 μs pour une lamelle de 1 μm d'épaisseur à 28,5 pour une épaisseur de 4 μm . Dans le cas d'un bon contact (10^{-7} et $10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$) une lamelle de 1 μm d'épaisseur se solidifie au bout de 1,7 μs alors que celle de 4 μm d'épaisseur met 21,8 μs pour se solidifier.



(a)



(b)

Figure III-24 : Variation du temps de solidification : (a) avec l'épaisseur de la lamelle, (b) avec le carré de l'épaisseur de la lamelle, dans le cas d'une résistance thermique de contact évoluant selon les courbes de la figure III-22.

L'histoire thermique de cette lamelle de 2 μm lorsque la résistance thermique évolue au cours du processus de solidification est représentée sur les figures III-25 a et III-25 b. Les courbes de ces figures montrent que les évolutions de la température de la surface et du fond de la lamelle ainsi que celle de la surface du substrat ne sont pas modifiées par la prise en compte de

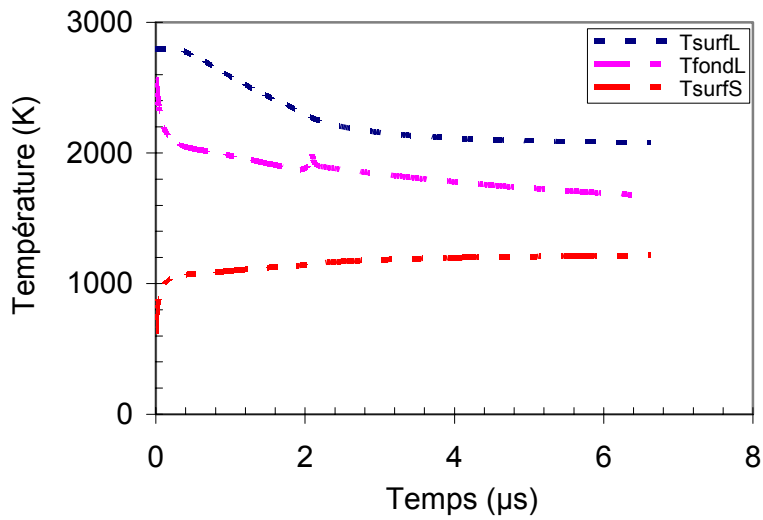
l'évolution de la résistance thermique de contact (voir figures III-15 a et b pour une résistance de contact constante). Par contre, l'écart de température entre le fond de la lamelle et le substrat atteint 450 K sur substrat chaud et 1000 K sur substrat froid (pour une épaisseur de lamelle de 2 μm) alors qu'il était de 180 K sur substrat chaud et 960 K sur substrat froid pour une résistance de contact fixe.

La figure III-21 [CEDELLE J., 2007], présente, entre autres, l'évolution de la température de la surface d'une particule millimétrique de cuivre, ainsi que la température de la surface du substrat dans les deux premières millisecondes suivant l'impact de la particule sur un substrat d'acier inoxydable non préchauffé. Il faut noter que l'écart entre la température de la surface de la lamelle et celle de la surface du substrat est faible (250 K) comparé à celui obtenu dans nos calculs (990 K) comme le montre la figure III-25 b. Dans le premier cas, le faible écart de température est, bien entendu, dû à la taille millimétrique de la particule et surtout aux valeurs élevées de la conductivité et la diffusivité thermiques du cuivre (401 W/m.K et $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ respectivement) comparées à celles de l'alumine (5 W/m.K et $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Mais l'allure de l'évolution de la température est assez similaire dans les deux cas : figure III-21 et figure III-25.

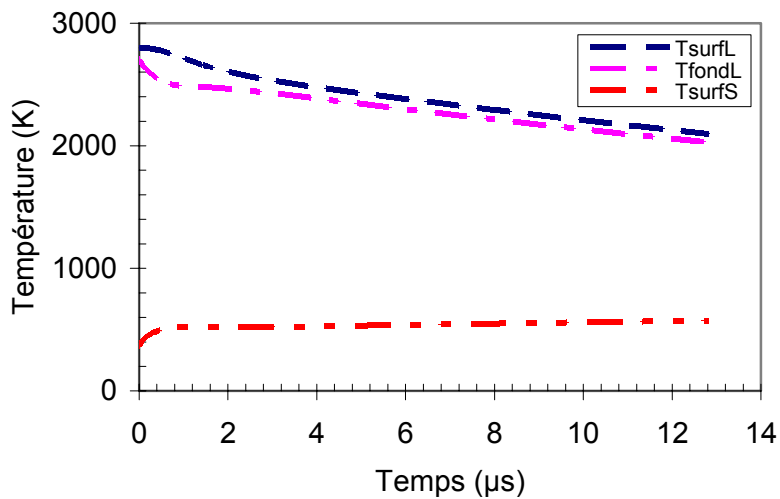
Les vitesses de trempe instantanées sont obtenues à partir de l'évolution de la température de la lamelle présentée dans les figures III-25 a et b, qui correspondent au cas d'une lamelle d'alumine de 2 μm d'épaisseur déposée sur un substrat d'acier inoxydable porté à 323 K et 573 K. La résistance thermique de contact lamelle-substrat est variable dans le temps selon les courbes de la figure III-22. Une vitesse de trempe moyenne notée Q est ensuite calculée par la moyenne arithmétique des vitesses instantanées divisée par le temps mis pour que la lamelle se refroidisse jusqu'à une température de référence (1000 K et 800 K). Nous présentons ces vitesses dans le tableau III-8.

Température initiale du substrat (K)	$Q_{1000} \text{ (K}/\mu\text{s)}$	$Q_{800} \text{ (K}/\mu\text{s)}$
323	24	17
573	553	287

Tableau III-8 : Vitesse de trempe moyenne jusqu'à une température de refroidissement de la lamelle de 100 K et 800 K, une lamelle d'alumine de 2 μm d'épaisseur, R_{th} variable selon les courbes de la figure III-22.



(a)



(b)

Figure III-25 : Histoire thermique d'une lamelle d'alumine de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une résistance thermique évoluant selon les courbes de la figure III-21, pour un substrat chaud (a) et pour un substrat froid (b).

Bien entendu, la capacité d'évacuation de la chaleur de la lamelle vers le substrat affecte, en conséquence, la taille des grains et leur distribution comme le montre la figure III-26. Le rayon moyen des grains est de l'ordre de $70\ \text{nm}$ dans le cas d'un substrat préchauffé alors qu'il est de l'ordre de $140\ \text{nm}$ dans le cas d'un substrat froid (température initiale de $323\ \text{K}$). Ces valeurs sont élevées comparées à celles obtenues dans le cas d'une résistance thermique de

contact constante : dans ce cas, le rayon moyen des grains est de l'ordre de 62 nm pour une résistance thermique de contact de 10^{-7} m².K/W (bon contact) et de l'ordre de 100 nm pour une résistance de 10^{-6} m².K/W (mauvais contact).

Il est important de noter que la variation de la résistance thermique de contact avec le temps ne modifie pas de façon significative le processus de solidification. C'est plutôt la qualité du contact qui est liée à la température initiale du substrat et qui est modélisée par un ordre de grandeur donné de la résistance thermique qui affecte le déroulement de ce processus.

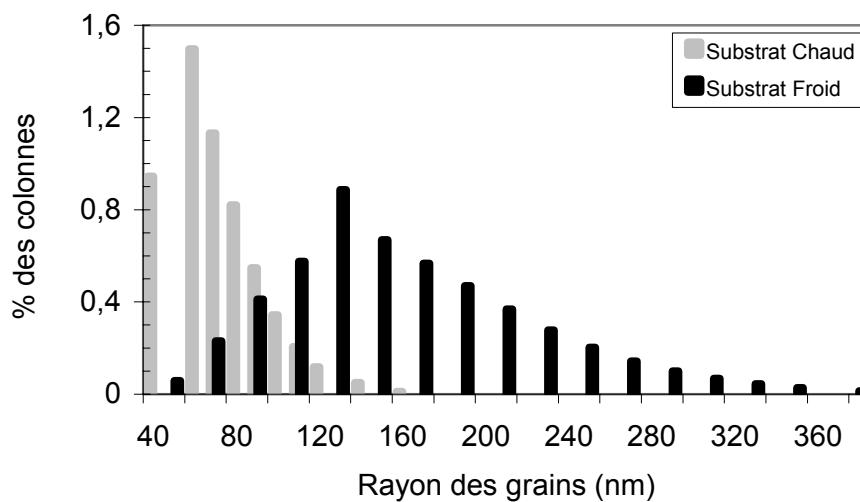


Figure III-26 : Distribution de la taille des grains pour une résistance thermique de contact variable (figure III-22). Lamelle d'alumine de 1µm d'épaisseur déposée sur substrat en acier inoxydable porté à 523 ou 323 K.

III.7. Formation du dépôt

Nous avons traité jusqu'ici, la solidification d'une lamelle individuelle qui constitue l'élément de base dans la construction du dépôt (comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe I.2). Afin de suivre la construction de ce dépôt, nous avons pris en compte, dans les calculs, une couche solide intermédiaire d'alumine gamma qui simule les lamelles déjà déposées et solidifiées. Le système étudié est alors constitué de 3 couches : le substrat, la couche d'alumine et la lamelle en cours de solidification comme schématisé sur la figure III-27.

Le couplage thermique entre le substrat (acier inoxydable 304L) et la couche solide déjà déposée est modélisé par une résistance thermique de contact entre les deux milieux selon l'équation II.7. De même, pour le contact thermique entre la lamelle et la couche déjà déposée.

Nous avons fait varier dans les calculs l'épaisseur de la couche d'alumine solidifiée de 1 à 200 μm . L'épaisseur de la lamelle liquide est de 1 μm . La résistance thermique de contact à l'interface substrat/couche d'alumine solidifiée, notée $R_{th_{c/a}}$ est prise égale soit à 10^{-6} , soit à $10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$. La résistance thermique de contact lamelle/couche d'alumine solidifiée notée $R_{th_{L/c}}$ est égale à $10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$.

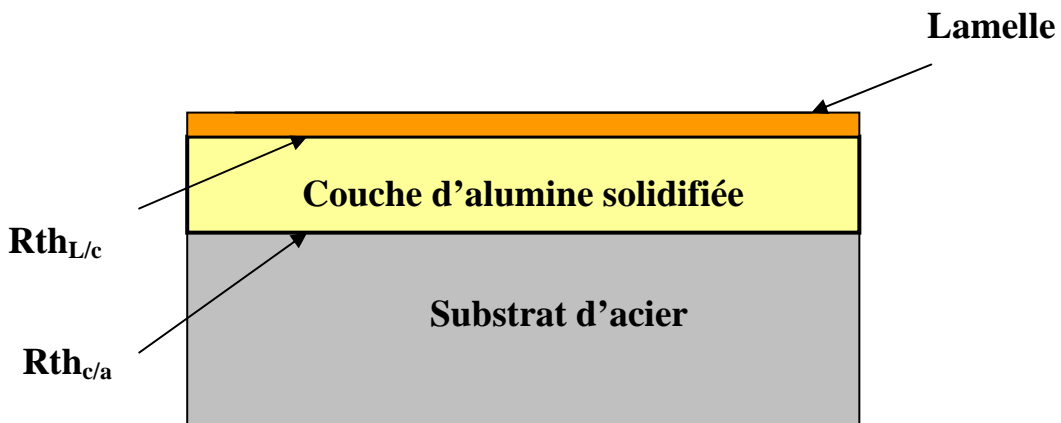


Figure III-27 : Schéma présentant le système Substrat-Dépôt-Lamelle.

a) Influence de la qualité du contact substrat-dépôt

La figure III-28 montre la variation de la vitesse de front de solidification avec la fraction solidifiée pour une lamelle de 1 μm déposée sur une couche d'alumine solide de 1 μm pour deux résistances thermiques de contact substrat-couche d'alumine solide $R_{th_{c/a}}$ de 10^{-6} et $10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}/\text{W}$.

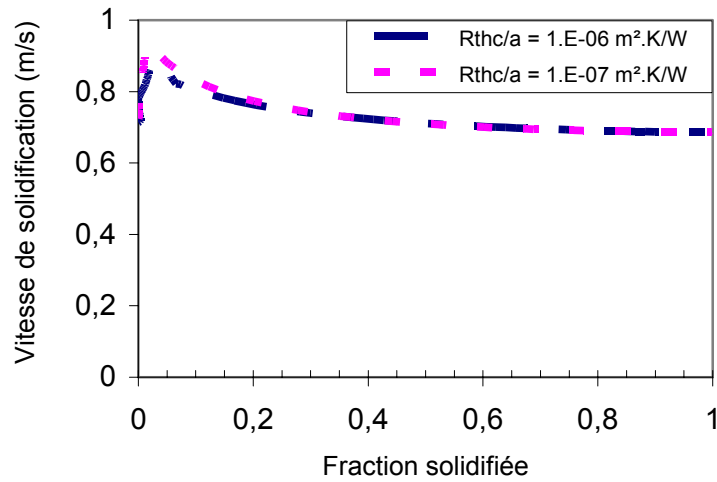


Figure III-28 : Variation du front de solidification avec la résistance thermique de contact substrat-dépôt dans une lamelle d'alumine déposée sur une lamelle solidifiée de 1 μm . Substrat d'acier inoxydable.

Lorsque la couche d'alumine est de 1 μm d'épaisseur, la qualité de contact entre la couche déjà solidifiée et le substrat affecte le début du processus de solidification mais pas de façon notable. Son effet est négligeable pour des épaisseurs de dépôt supérieures ou égales à 10 μm comme le montre la figure III-29. En effet le transfert thermique au substrat est alors géré par cette couche d'alumine solidifiée.

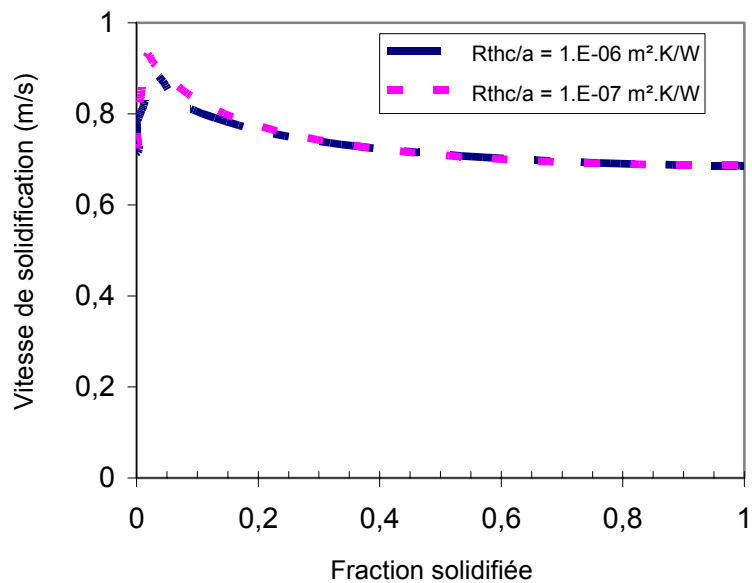


Figure III-29 : Variation de la vitesse de l'interface solide/liquide avec la résistance thermique de contact dépôt- couche d'alumine solidifiée de 10 μm .

b) Effet de l'épaisseur du dépôt

La figure III-30 montre l'influence de l'épaisseur du dépôt H sur la vitesse de front de solidification d'une lamelle d'alumine de $1\ \mu\text{m}$ pour une résistance thermique de contact dépôt-substrat de $10^{-7}\ \text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$. De façon générale, la vitesse de front de solidification augmente jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de $0,93\ \text{m/s}$ puis lorsque le front de solidification atteint 10% de l'épaisseur de la lamelle, la vitesse devient quasi constante ($0,7\ \text{m/s}$) jusqu'à la fin de solidification.

Au début de la solidification, la vitesse de front de solidification passe de $0,93\ \text{m/s}$ pour une épaisseur de couche d'alumine solidifiée de $1\ \mu\text{m}$, à $0,85\ \text{m/s}$ pour une épaisseur de la couche solidifiée de $200\ \mu\text{m}$, ensuite toutes les courbes coïncident, et la vitesse atteint un palier à $0,7\ \text{m/s}$. Le temps de solidification de la lamelle augmente avec l'accroissement de l'épaisseur du dépôt. Ce temps varie de $1,9\ \mu\text{s}$ pour une couche d'alumine solidifiée de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur à $3\ \mu\text{s}$ pour une épaisseur de couche solidifiée de $200\ \mu\text{m}$ (figure III-31). Dans le cas d'un substrat d'alumine de 2mm d'épaisseur, le temps de solidification d'une lamelle d'alumine de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est de $2,22\ \mu\text{s}$, une valeur qui se trouve dans la gamme des temps obtenus pour les différentes épaisseurs de la couche solidifiée. Cette légère différence peut être attribuée à la résistance thermique de contact introduite entre l'acier inoxydable et la couche déjà déposée.

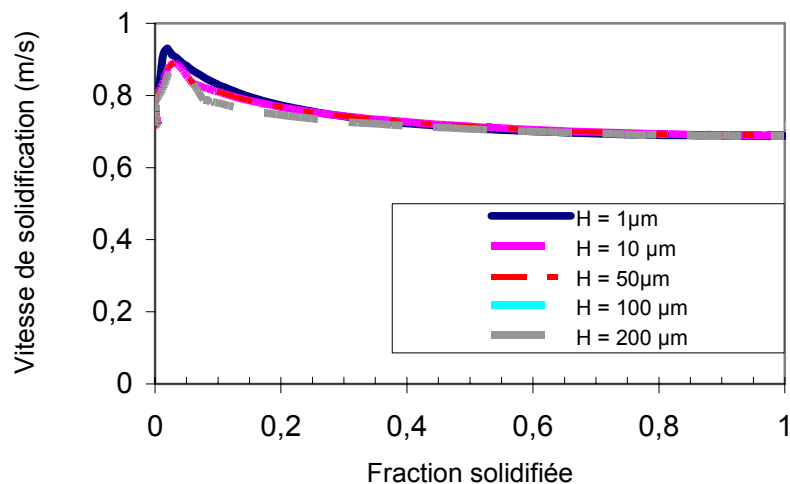


Figure III-30 : Variation de la vitesse du front de solidification avec la fraction solidifiée pour différentes épaisseurs H de la couche déjà déposée et solidifiée ; lamelle d'alumine de $1\ \mu\text{m}$ $R_{th_{c/acier}} = 10^{-7}\ \text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$, $R_{th_{L/c}} = 10^{-7}\ \text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$.

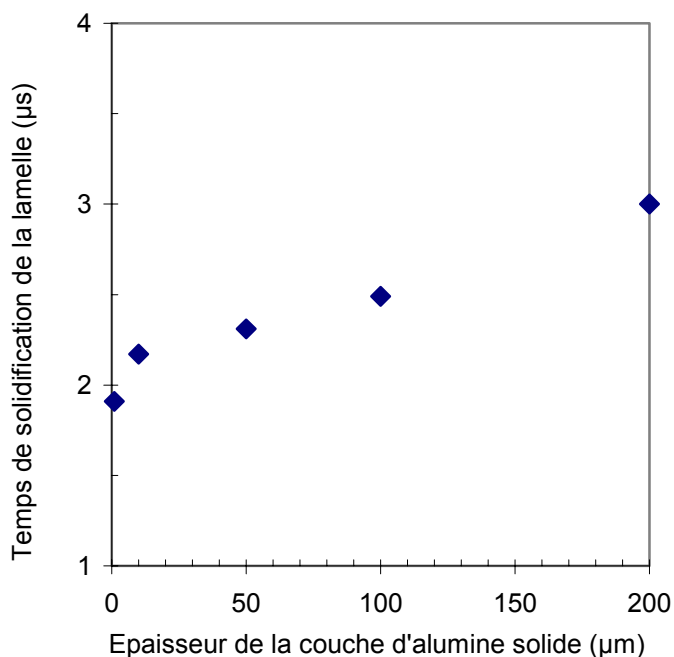


Figure III-31 : Variation du temps de solidification avec l'épaisseur de la couche d'alumine solidifiée. Lamelle d'alumine de 1µm d'épaisseur, $R_{th_{c/a}} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, $R_{th_{L/c}} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, substrat en acier inoxydable.

L'épaisseur de la couche d'alumine sous jacente à la lamelle affecte le taux de nucléation qui diminue avec l'augmentation de cette couche comme le montre la figure III-32. Le taux de germination dans le cas d'un substrat d'alumine et une lamelle d'épaisseur de 1µm, est de l'ordre de $3 \cdot 10^{13}$ germes/s. Cette variation du taux de germination s'accompagne d'un grossissement des grains. En effet, plus l'épaisseur de la couche solidifiée est élevée plus le refroidissement de la phase liquide est lent et plus les grains sont gros.

La figure III-33 montre l'augmentation du rayon moyen des grains avec la croissance de l'épaisseur de la couche déjà déposée. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Chraska et al [CHRASKA T., 2001b] qui ont observé que les colonnes avaient des formes coniques traduisant un grossissement des grains avec l'épaisseur du dépôt.

Il faut noter que, dans le cas des calculs d'une lamelle posée sur un substrat d'alumine, l'épaisseur du substrat était fixée à 2 mm. Le rayon moyen des grains calculé était alors de l'ordre de 92 nm, alors qu'il varie de 60 à 84 nm lorsque l'épaisseur de la couche solidifiée intermédiaire entre la lamelle et le substrat varie de 1 à 200 µm. En fait la différence entre les

rayons moyens, calculés dans les deux cas, n'est pas importante bien que les conditions de calculs ne soient pas identiques.

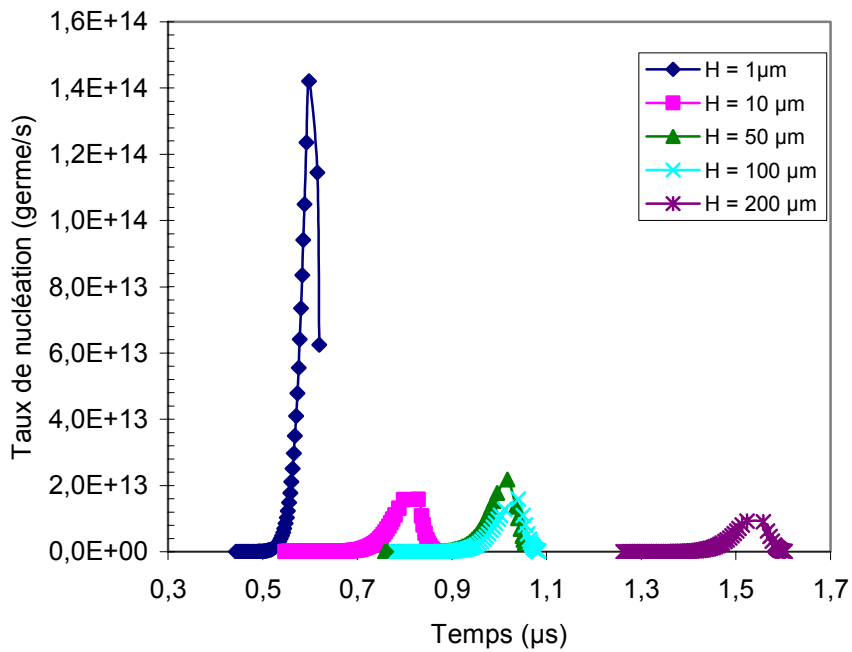


Figure III-32 : Evolution du taux de nucléation dans une lamelle d'alumine de 1µm pour différentes épaisseurs de la couche d'alumine sous-jacente et déjà solidifiée, $R_{th_{c/a}} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

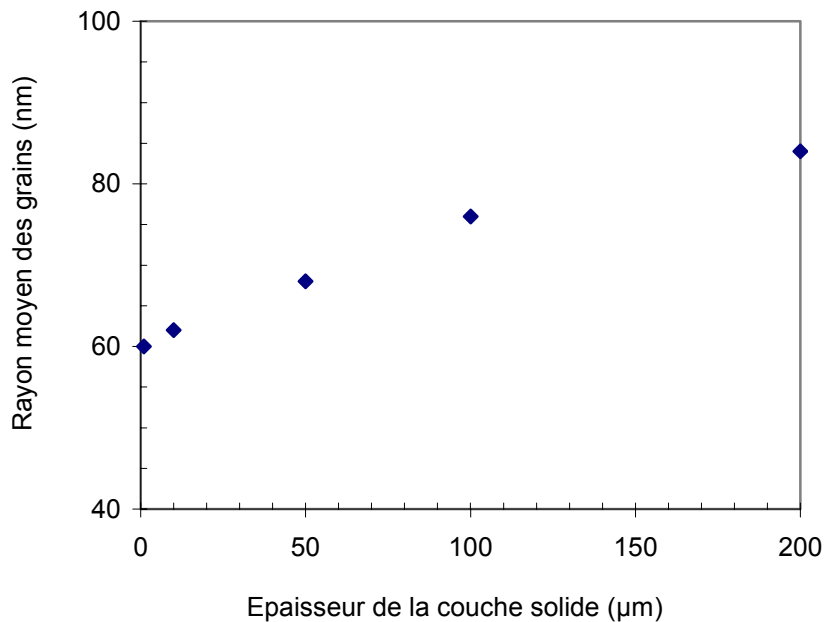


Figure III-33 : Variation du rayon moyen des grains avec l'épaisseur de la couche solidifiée. Substrat d'acier inoxydable, lamelle d'alumine de 1µm d'épaisseur, $R_{th_{c/a}} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

III.8. Oxydation de la surface des substrats métalliques

La formation d'une couche d'oxyde, composée principalement de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 à la surface du substrat d'acier doux et de spinelle à la surface de l'acier 304L a été prise en compte dans cette étude de deux façons différentes en modifiant la condition à l'interface lamelle-substrat (voir paragraphe II.7).

III.8. 1. Première approche : résistance thermique de contact additionnelle

La formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur e_{ox} est supposée contribuer à augmenter la résistance thermique de contact lamelle-substrat d'une quantité égale à $R_{thox} = e_{ox}/k_{ox}$ où k_{ox} est la conductivité thermique de l'oxyde formé à la surface du substrat, et e_{ox} l'épaisseur de cette couche. Le substrat utilisé dans cette étude est l'acier doux désigné selon la norme française AFNOR par XC38. Nous avons considéré, en nous basant sur des observations expérimentales (voir paragraphe III.1), que e_{ox} est de l'ordre de 500 nm et que la conductivité thermique k_{ox} de cette couche est égale à 2,9 W/m.K, valeur faible comparée à celle de la conductivité thermique de l'acier doux (35 W/m.K).

Nous considérons que la lamelle est déposée sur une couche d'oxyde déjà formée et nous prenons comme résistance thermique de contact la somme $R_{th} + e_{ox}/k_{ox}$ en considérant les deux résistances R_{th} et R_{thox} en série (figure III-34).

Nous prenons comme valeur de la conductivité thermique de la couche d'oxyde celle de l'oxyde de fer Fe_2O_3 qui est majoritaire dans cette couche [PECH J., 1999]. Ses propriétés physiques utilisées dans les calculs sont présentées dans le tableau III.8.

Matériau	Conductivité thermique (W/m.K)	Masse volumique (kg/m^3)	Chaleur spécifique (J/kg.K)
Fe_2O_3	2,9	5240	670

Tableau III-9 : Propriétés physiques de Fe_2O_3 utilisé dans les calculs

Avec ces propriétés, une épaisseur d'oxyde de 500 nm correspond à une résistance thermique supplémentaire en série de $1,72 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$. Cette approche repose sur l'hypothèse que le régime thermique est stationnaire dans la couche d'oxyde.

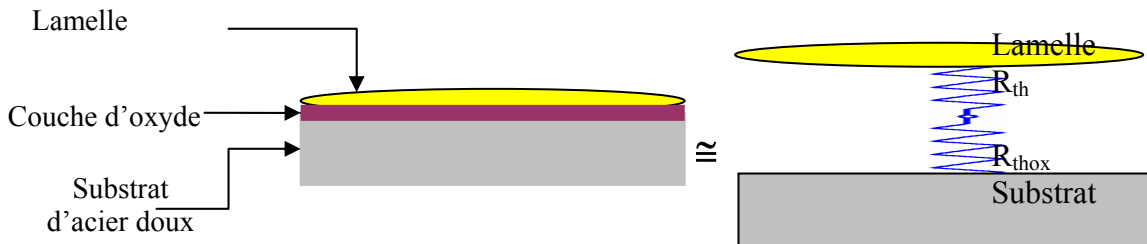


Figure III-34 : Schéma représentant le contact lamelle/substrat après l'oxydation de la surface.

Les courbes de la figure III-35 comparent l'évolution de la vitesse du front de solidification avec la fraction solidifiée, avec et sans couche d'oxyde. Une légère différence de la vitesse de front de solidification est observée (elle passe de 0,9 m/s pour un substrat sans couche d'oxyde à 0,75 m/s après oxydation), le degré de surfusion le plus élevée (470 K) étant atteint dans le cas d'une surface sans oxyde (figure III-36). La couche d'oxyde de fer formée à la surface du substrat d'acier limite l'évacuation de la chaleur de la lamelle au substrat, du fait de sa faible conductivité thermique comparée à celle de l'acier doux (35 W/m.K). Cet effet s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains. Comme le montre la figure III-37. Un rayon moyen de 65 nm est obtenu pour un substrat sans couche d'oxyde alors qu'il est d'environ 160 nm pour un substrat oxydé.

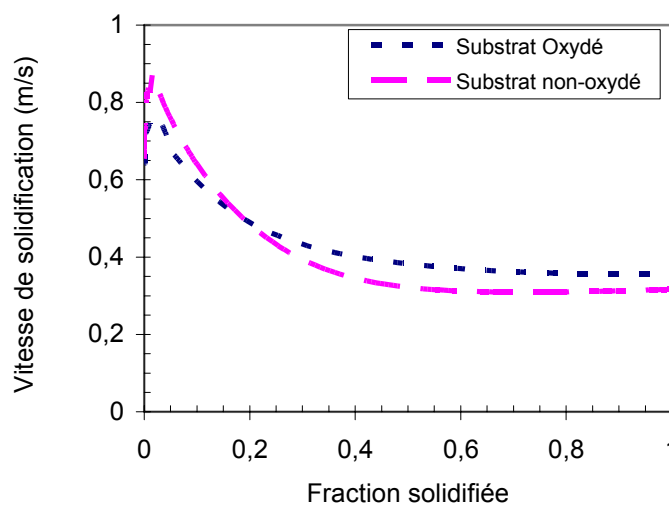


Figure III-35 : Variation de la vitesse de front de solidification avec la fraction solidifiée, lamelle d'alumine de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur acier doux XC38. $R_{th} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

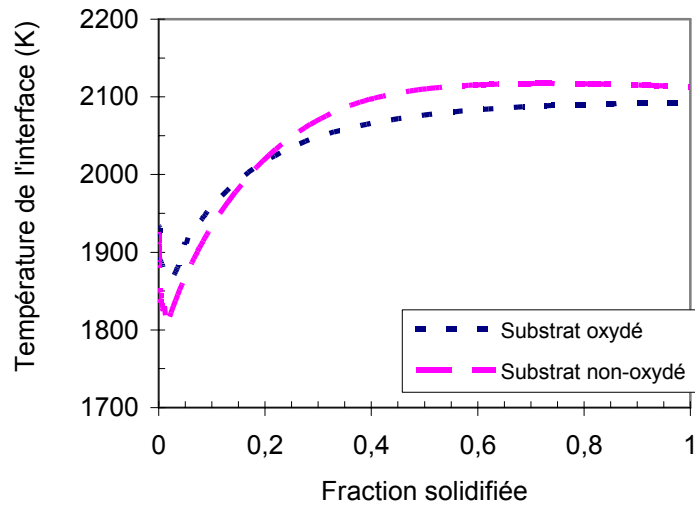


Figure III-36 : Variation de la température de l'interface liquide/solide avec la fraction solidifiée. Lamelle d'alumine de 2 μm d'épaisseur déposée sur acier doux XC38, $R_{th} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$.

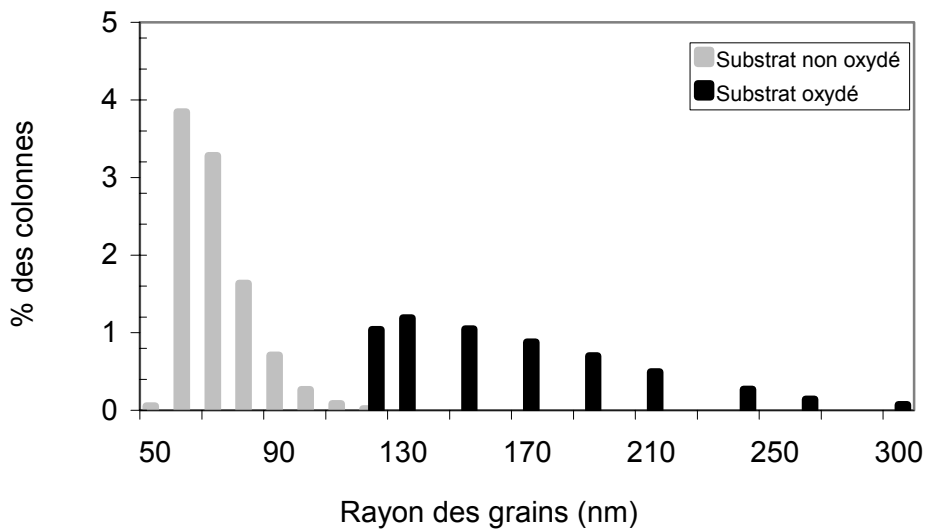


Figure III-37 : Effet de la couche d'oxyde sur la distribution de la taille des grains. Lamelle d'alumine de 2 μm déposée sur un substrat d'acier doux chauffé à 573 K.

Nous n'avons pas étudié le cas d'un substrat d'acier inoxydable car avec cette approche, la résistance thermique induite par la couche d'oxyde qui se forme à la surface du substrat d'acier inoxydable est négligeable. En effet, l'épaisseur de cette couche dans le cas d'un substrat préchauffé à 573 K est d'environ 40 nm ce qui se traduit par une résistance thermique supplémentaire de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$.

Aussi, avons nous adopté une seconde approche qui consiste à introduire la couche d'oxyde dans le calcul : le système étudié se compose alors du substrat, de la couche d'oxyde et de la lamelle avec 2 phases éventuelles (solide et liquide). Nous considérons que la résistance thermique de contact substrat d'acier- oxyde de fer est nulle.

III.8.2. La seconde approche : matériau bicouches

La conservation du flux thermique à l'interface lamelle – couche d'oxyde de fer s'écrit :

$$-k_l \left. \frac{\partial T_l}{\partial x^*} \right)_{0^+} = -k_T \left. \frac{\partial T_T}{\partial x^*} \right)_{0^-} = \frac{T_T(0^-) - T_l(0^+)}{R_{th}} \quad (\text{III.17})$$

où k_T et k_l sont respectivement la conductivité thermique du matériau constituant la lamelle et celle du matériau sous jacent à la lamelle. On considère que la première maille sous la lamelle correspond à la couche d'oxyde de fer et on utilise la conductivité thermique de l'oxyde de fer dans l'équation ci-dessus (équation II.7).

Avec cette approche, nous avons traité la formation de la couche d'oxyde sur deux substrats : un acier doux (XC38) et un acier inoxydable 304L. Les surfaces de ces substrats à l'origine sont lisses et préchauffés à 573 K, ceci induit la formation d'une couche d'oxyde de l'ordre de 500 nm pour l'acier doux et de 40nm pour l'acier inoxydable.

III.8.2.1. Substrat en acier doux

a) Vitesse de front de solidification pour lamelle déposée sur substrat oxydé

La figure III-38 présente l'évolution de la vitesse de front de solidification avec la fraction solidifiée pour des lamelles dont l'épaisseur varie de 0,8 à 4 μm lorsqu'elles sont posées sur un substrat d'acier doux préchauffé à 573 K. L'évolution de ces courbes est similaire à celle prédite en utilisant l'approche précédente : à 1% de l'épaisseur de la lamelle, la vitesse de solidification atteinte est maximale pour toutes les épaisseurs. Dans cette étape du processus de solidification, la vitesse maximale (1,1 m/s) est pratiquement la même quelque soit l'épaisseur. Cette vitesse diminue ensuite lorsque le front de solidification progresse dans la lamelle. L'écart entre les différentes courbes devient plus important lorsque le front de solidification avance dans la

lamelle. Ainsi à la fin du processus de solidification, elle est de 0,8 m/s pour une lamelle de 0,8 μm et de 0,11 m/s pour une lamelle de 4 μm .

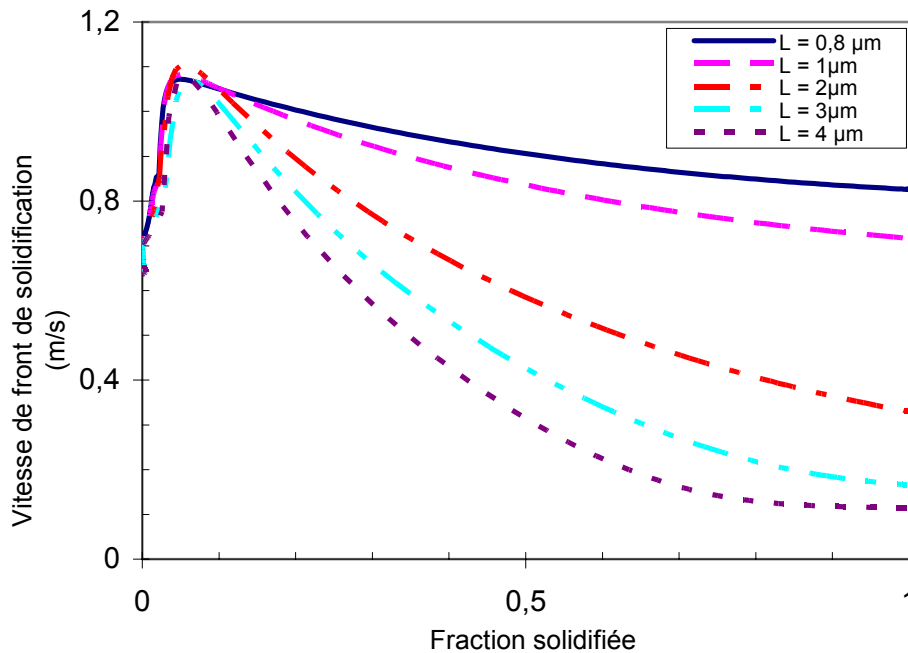


Figure III-38 : Variation de la vitesse de front de solidification avec l'épaisseur de la lamelle, lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'acier doux chauffé à 573 K, $e_{\text{ox}} = 500 \text{ nm}$. $R_{\text{th}} = 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

b) Temps de solidification en présence de la couche d'oxyde de fer

La variation du temps de solidification d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'acier doux porté à 573 K en fonction de l'épaisseur de la lamelle et pour différentes valeurs de la résistance thermique de contact, est présentée sur les figures III-39 a et III-39 b. Comme déjà observée, le temps de solidification est proportionnel au carré de l'épaisseur de la lamelle pour des résistances thermiques de contact de 10^{-8} et $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

La lamelle de 1 μm se solidifie en 1,87 μs lorsqu'elle est posée sur un substrat d'acier doux non oxydé contre 2,15 μs dans le cas d'un substrat d'acier doux oxydé. Cette différence s'explique par la plus faible diffusivité de l'oxyde de fer ($8,26 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'oxyde de fer et $9,35 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'acier). Le temps de solidification d'une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur déposée sur un substrat d'acier doux oxydé, selon la première approche, est de 2,45 μs .

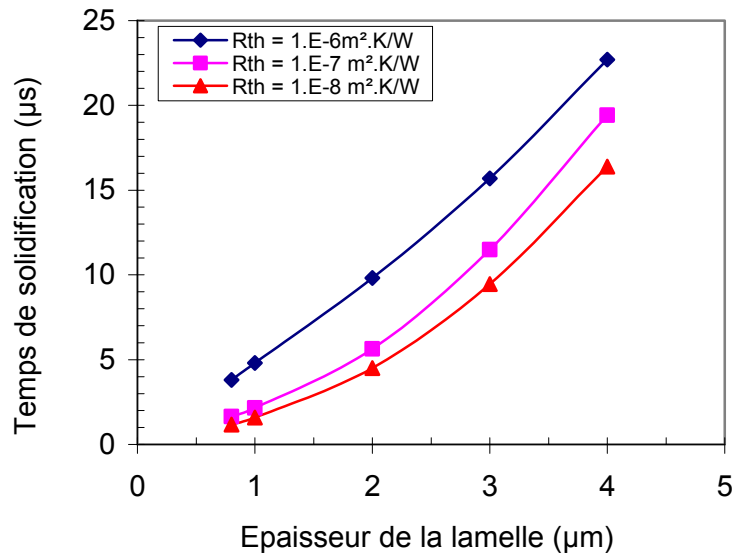


Figure III-39 (a) : Variation du temps de solidification avec l'épaisseur d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'acier doux XC38, pour différentes valeurs de la résistance thermique de contact.

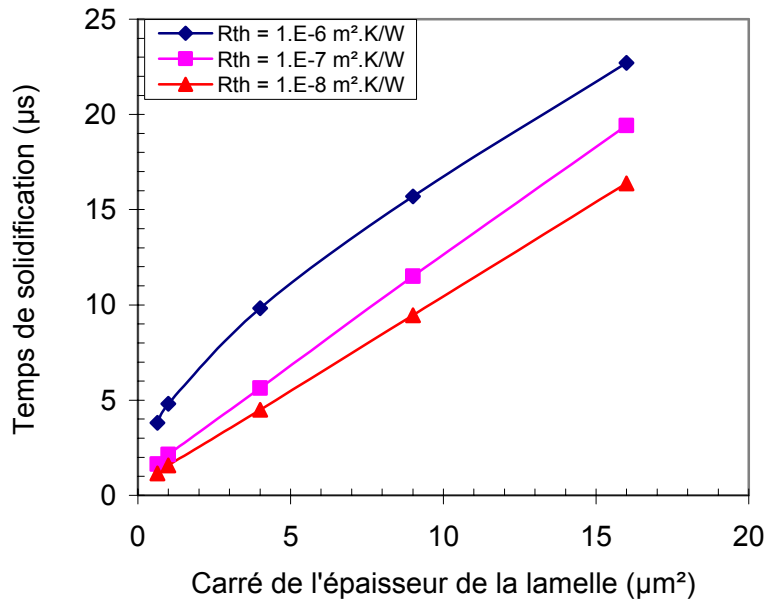


Figure III-39 (b) : Variation du temps de solidification en fonction du carré de l'épaisseur de la lamelle et de la qualité de contact thermique. Lamelle d'alumine déposée sur acier doux.

c) Influence de la couche d'oxyde sur la distribution de la taille des grains

Une comparaison de la distribution de la taille des grains pour un substrat avec et sans couche d'oxyde est présentée sur la figure III-40. Un grand nombre de grains se trouve autour de

65 nm de rayon dans le cas d'une lamelle d'alumine projetée sur un substrat d'acier non oxydé. Cette distribution de taille devient plus étendue vers des rayons plus élevés et avec un rayon moyen de l'ordre de 85 nm en présence de la couche d'oxyde. La taille et la distribution des grains calculée selon la deuxième approche, ne sont pas très différentes comparées celles calculées selon l'approche de la résistance supplémentaire.

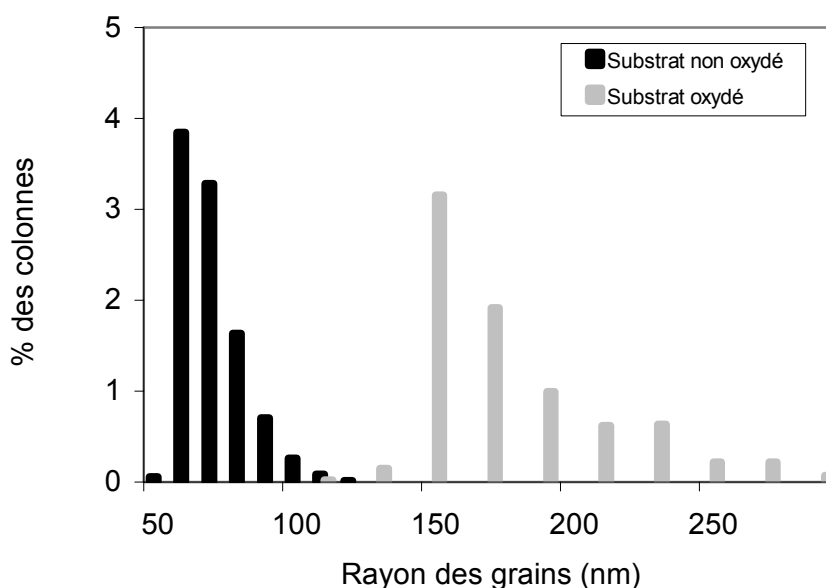


Figure III-40 : Effet de la couche d'oxyde sur la distribution de la taille des grains. Lamelle d'alumine de 2 μm d'épaisseur déposée sur un substrat d'acier doux porté à 573 K, $R_{\text{th}} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

d) Influence de la couche d'oxyde sur la vitesse de solidification

Les figures III-41 a et b montrent aussi que la couche d'oxyde qui se forme à la surface d'un substrat d'acier doux modifie l'évacuation de la chaleur vers le substrat au début du processus de solidification. La vitesse du front de solidification est plus élevée dans le cas d'un substrat sans oxyde. La vitesse maximale dépasse 1,2 m/s alors qu'elle est de 1,1 m/s dans le cas d'un substrat oxydé. La formation d'une couche d'oxyde aussi épaisse (500 nm) ayant une conductivité et une diffusivité thermiques plus faibles que celles du substrat, modifie le transfert thermique au substrat.

L'effet du préchauffage du substrat est alors « écranté » par la formation d'une couche d'oxyde relativement épaisse.

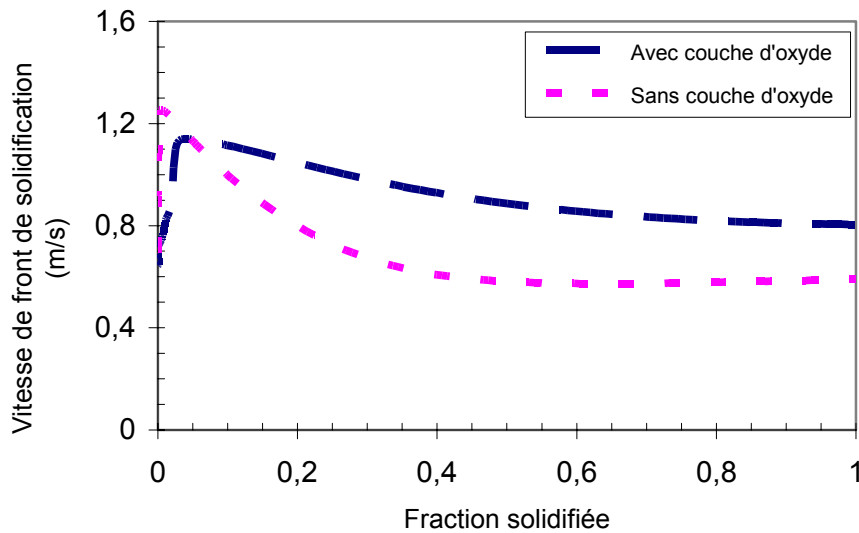


Figure III-41 (a) : Effet de la couche d'oxyde sur la solidification d'une lamelle d'alumine de $1\ \mu\text{m}$ déposée sur un substrat d'acier doux porté à $573\ \text{K}$, $R_{th} = 10^{-8}\ \text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$.

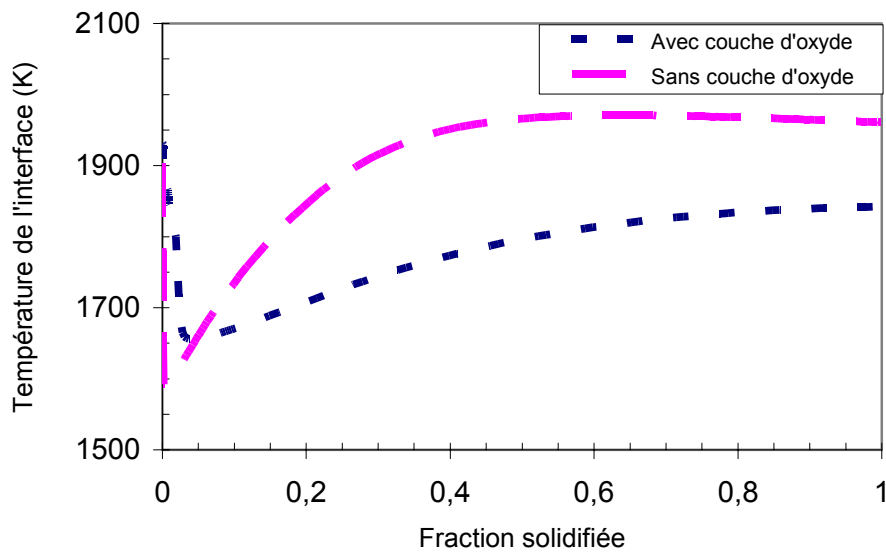


Figure III-41 (b) : Evolution de la température de l'interface solide/liquide pour une lamelle d'alumine de $1\ \mu\text{m}$ déposée sur un substrat d'acier doux chauffé à $573\ \text{K}$ avec ou sans couche d'oxyde de fer, $R_{th} = 10^{-8}\ \text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$.

En ce qui concerne le substrat d'acier doux, l'effet de la couche d'oxyde formée à sa surface est bien mis en évidence avec les deux approches adoptées dans cette étude.

III.8.2.2. Substrat en acier Inoxydable

L'épaisseur de la couche d'oxyde qui se forme à la surface d'un substrat d'acier inoxydable préchauffé à 573 K est de l'ordre de 40 nm, un ordre de grandeur plus faible que celle qui se forme à la surface d'un acier doux.

Les figures III-42 a et b présentent la vitesse et la température de l'interface solide/liquide : la figure III-42 (a) montre l'évolution de la vitesse de solidification avec la fraction solidifiée, d'une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur, déposée sur un substrat d'acier inoxydable 304L préchauffé à 573K en prenant en compte la formation de la couche d'oxyde à sa surface. Cette vitesse est comparée à celle d'une lamelle déposée sur acier inoxydable non oxydé. Une légère atténuation de la vitesse de solidification est observée au début du processus de solidification dans le cas d'un substrat oxydé (une vitesse maximale de 0,81m/s contre 0,84m/s pour le cas d'un substrat sans couche d'oxyde). Les faibles valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermiques de l'oxyde de fer conduisent à un ralentissement du transfert de chaleur de la lamelle vers le substrat (Ces propriétés sont respectivement 2,9 W/m.K et $8,26 \cdot 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ pour l'oxyde de fer contre 16,4 W/m.K et $3,82 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ pour l'acier inoxydable).

Un degré de surfusion de l'ordre de 450K est atteint dans le cas d'un substrat d'acier oxydé légèrement inférieur à celui atteint sur un substrat d'acier sans oxyde, qui est de 460K (figure III-42 b).

La distribution de la taille des grains est faiblement affectée par l'oxydation du substrat d'acier 304L. Nous observons sur la figure III-43, un faible décalage du rayon maximal vers une taille plus élevée lorsque la couche d'oxyde est prise en compte dans les calculs. La majorité des grains se trouvent dans la gamme des rayons de 60 à 80 nm pour les deux cas comparés. L'effet de la couche d'oxyde qui se forme à la surface du substrat d'acier inoxydable 304L, sur le processus de nucléation et de solidification des lamelles est négligeable.

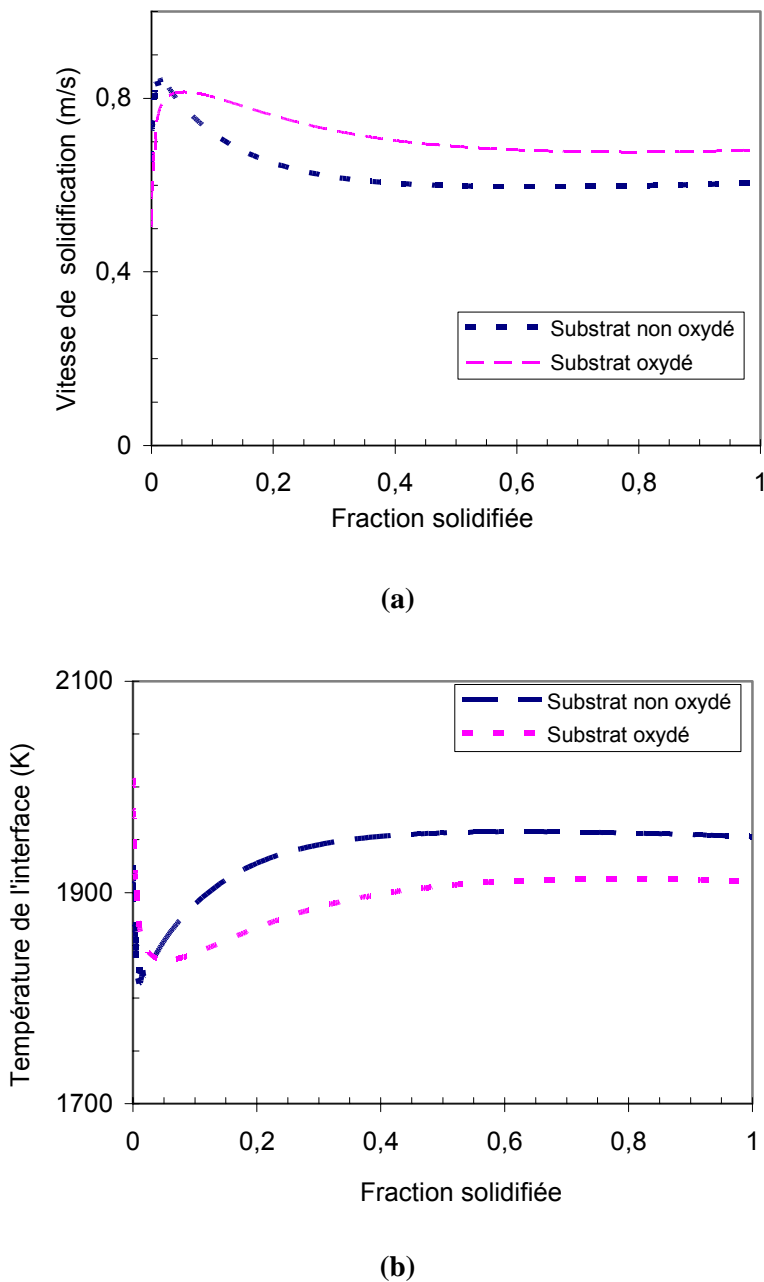


Figure III-42 : Influence de la couche d'oxyde (40nm) formée sur un substrat d'acier inoxydable: (a) sur la vitesse et (b) sur la température de l'interface solide/liquide. Lamelle d'alumine de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur, $R_{th} = 10^{-7} \text{m}^2.\text{K}/\text{W}$.

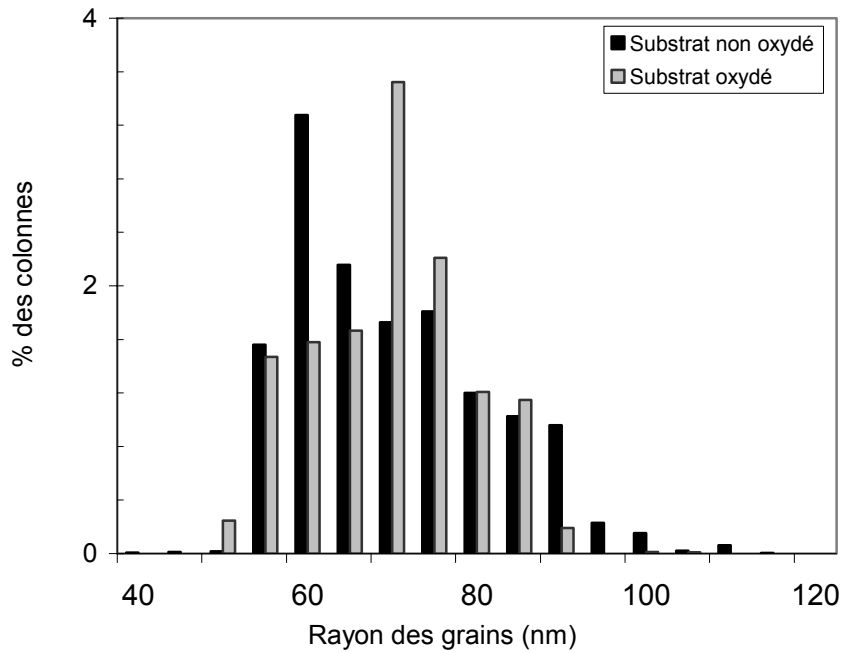


Figure III-43 : Distribution de la taille des grains d'une lamelle d'alumine déposée sur un substrat d'acier inoxydable présentant une couche d'oxyde de 40 nm en surface.

III.9. Conclusion

Les résultats issus du modèle numérique présentés dans ce chapitre prédisent l'effet des différents paramètres mis en jeu sur le processus de nucléation, de la croissance des grains et de la solidification des lamelles céramiques (alumine) déposées sur des substrats métalliques (acier inoxydable 304L et acier doux XC38). L'ensemble de ces résultats permet de calculer la température de nucléation, la densité et la taille des germes, la vitesse et le temps de solidification ainsi que leur variation avec la qualité de contact lamelle-substrat, l'épaisseur de la lamelle, l'angle de contact entre le germe et la surface du substrat, et l'état de surface du substrat en tenant compte de la couche d'oxyde qui se forme à la surface des substrats métalliques après polissage et préchauffage.

La comparaison des résultats numériques relatifs à la variation de densité des germes avec l'angle de contact formé entre le germe et la surface du substrat, avec des observations expérimentales montre que, dans les conditions de l'étude (lamelle complètement fondue), la cinétique de nucléation favorise une sélection de la phase métastable gamma de l'alumine avec un angle de contact compris entre 70 à 80 degré.

Il a été expérimentalement montré que le préchauffage du substrat à une température supérieure à la température de transition morphologique joue un rôle déterminant sur le transfert de chaleur dans le système lamelle-substrat. Une température de 573 K correspond dans nos calculs, à une résistance thermique de contact de 10^{-7} à 10^{-8} m².K/W alors qu'un mauvais contact est modélisé par une résistance thermique de contact de 10^{-6} m².K/W correspondant à une température initiale du substrat de 323 K. L'effet de cette qualité de contact s'avère très important sur le processus de nucléation et de solidification des lamelles, une augmentation de la résistance thermique de contact induit un grossissement de la taille des grains formés et une augmentation du temps de solidification des lamelles. Un rayon moyen des grains de l'ordre de 60 nm est obtenu pour une résistance thermique de contact de 10^{-7} m².K/W alors qu'il dépasse 100 nm pour une résistance thermique de contact de 10^{-6} m².K/W.

L'épaisseur des lamelles déposées affecte également le transfert de chaleur au substrat. Le temps de solidification est d'autant plus long que l'épaisseur de la lamelle est plus grande, il passe de 1 à 22 μs lorsque l'épaisseur de la lamelle varie de 0,8 à 4 μm et il devient plus long lorsque la résistance thermique de contact lamelle-substrat est de 10^{-6} m².K/W. La vitesse de solidification maximale atteinte pour une lamelle de 1 μm, dans le cas d'un bon contact lamelle/substrat est autour de 1 m/s.

Comme attendu, la nature du substrat joue sur l'histoire thermique du système lamelle-substrat. Ainsi un substrat d'alumine en phase gamma, ralentit le processus de solidification des lamelles en raison de ses faibles conductivité et diffusivité thermiques comparées à celles d'un substrat d'acier inoxydable. Cela conduit à la formation des grains plus gros sur substrat d'alumine (un rayon moyen des grains de 90 nm) et une vitesse de solidification plus faible (une vitesse maximale atteinte est de 0,9 m/s) comparés à ceux obtenus dans le cas d'un substrat d'acier inoxydable.

La résistance thermique de contact à l'interface lamelle-substrat correspond en fait, à une surface réelle de contact entre la lamelle et le substrat. Si nous utilisons les travaux de A. M. Bianchi [BIANCHI A. M., 2004] et si nous supposons une épaisseur moyenne des interstices de 0,1 μm, une résistance thermique de contact de 10^{-7} m².K/W correspond alors à une surface réelle de contact lamelle-substrat estimée à 14% de la surface totale mise en contact. Cette surface effective de contact est de l'ordre de 66% de la surface totale si la le contact est parfait ($R_{th} = 2.10^{-8}$ m².K/W).

Aussi, nous avons pris en compte la variation dans le temps de la résistance thermique de contact dans les calculs. Il s'avère que cette variation ralentit le transfert de chaleur au substrat, nous avons obtenu une vitesse de solidification maximale de l'ordre de 0,8 m/s pour une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur déposée sur acier inoxydable préchauffé à 573 K alors qu'elle est de l'ordre de 1 m/s pour une résistance de contact fixe. Dans ces conditions de contact thermique variable, la vitesse de trempe moyenne à 1000K d'une lamelle d'alumine de 1 μm d'épaisseur atteint 553 K/ μs dans le cas d'un substrat d'acier inoxydable porté à 573 K, alors qu'elle est de l'ordre de 24 K/ μs dans le cas d'un mauvais contact correspondant à un substrat d'acier inoxydable porté à 323 K.

Une couche solide d'alumine en phase gamma, est introduite dans les calculs afin de simuler la construction du dépôt. L'effet de la qualité de contact entre la couche intermédiaire et le substrat devient négligeable à partir d'une épaisseur de la couche solide de 10 μm . la vitesse de solidification maximale atteinte d'une lamelle d'alumine liquide de 1 μm d'épaisseur est de l'ordre de 0,9 m/s et dont la variation est négligeable avec l'épaisseur du dépôt. Néanmoins un grossissement des grains avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche solide est observé. Un rayon moyen des grains passe de 60 à 80 nm lorsque l'épaisseur du dépôt varie de 1 à 200 μm pour une lamelle liquide de 1 μm .

Le préchauffage des substrats métalliques induit la formation d'une couche d'oxydes en surface qui affecte, à son tour le transfert de la chaleur au substrat. Deux types de substrats ont été choisis pour étudier l'effet de ces couches d'oxydes sur le refroidissement des lamelles déposées sur ces substrats : l'acier doux XC38 et l'acier inoxydable 304L. Une épaisseur de 500 nm d'oxydes (Fe_2O_3 et Fe_3O_4) se développe à la surface de l'acier doux après préchauffage à 573 K, alors qu'une spinelle de 40nm d'épaisseur se forme à la surface d'un substrat d'acier inoxydable préchauffé à la même température.

Dans le cas du substrat en acier doux, la couche d'oxyde de 500 nm altère le transfert thermique lamelle-substrat et entraîne une solidification plus lente des lamelles, le temps de solidification est de 1,87 μs pour une épaisseur de lamelle de 1 μm déposée sur un substrat d'acier doux XC38 sans couche d'oxyde, alors qu'il est de l'ordre de 2,15 μs dans le cas du même substrat ayant subi une oxydation de 500 nm d'épaisseur après polissage et préchauffage. Le rayon moyen des grains est de 65nm sur une surface sans oxyde alors qu'il dépasse 85 nm sur une surface oxydée.

Dans le cas du substrat en acier inoxydable, la couche de spinelle de 40 nm a un effet négligeable sur la nucléation et la solidification des lamelles selon les deux approches : l'approche de résistance thermique de contact additionnelle et celle du matériau bicouches.

Les deux approches adoptées dans nos calculs, pour tenir compte de l'effet de la couche d'oxyde formée à la surface des substrats métalliques, sur le refroidissement et la solidification des lamelles conduisent à des résultats similaires. Il serait donc plus simple de choisir l'approche de la résistance thermique additionnelle.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La microstructure d'un dépôt réalisé par projection plasma est en grande part contrôlée par le processus de solidification rapide des lamelles individuelles le constituant. Ce processus conditionne la cinétique de nucléation et la formation des phases cristallines.

Le travail effectué consiste en une étude numérique de la solidification rapide d'une lamelle d'alumine déposée soit sur un substrat d'acier, soit sur un substrat en alumine gamma qui modélise les couches déjà déposées et solidifiées. Deux types de substrat en acier ont été utilisés : acier inoxydable 304L et substrat d'acier doux XC38 afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se forme à la surface d'un substrat métallique, sur le processus de solidification des lamelles.

L'étude numérique utilise un modèle unidimensionnel de transfert thermique et de changement de phase qui permet de tenir compte des phénomènes de surfusion, de nucléation et de la formation de phases éventuellement métastables pour l'alumine (phases δ et γ) Le modèle est basé sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui consistent principalement en un découplage des phénomènes d'étalement et de solidification de la lamelle et à l'hypothèse d'un transfert de chaleur monodimensionnel de la lamelle vers le substrat.

La première partie des résultats concerne l'étude de l'influence des principaux paramètres mis en jeu dans cette étude: la température de préchauffage du substrat, sa nature, l'angle de contact que forme le germe avec le substrat, la qualité de contact lamelle-substrat et l'épaisseur de la lamelle, sur la température de nucléation, la densité des germes, la distribution de la taille des grains et sur la vitesse de propagation du front de solidification à travers l'épaisseur de la lamelle d'alumine.

Il s'avère qu'il est difficile de séparer l'effet des différents paramètres étudiés, par exemple, une température de préchauffage du substrat agit sur la qualité du contact thermique, et lorsque le liquide mouille mieux le substrat, il augmente aussi la surface du contact et donc la qualité du transfert thermique. Une température de préchauffage du substrat de 573K, selon les travaux cités dans le premier chapitre, correspond à une résistance thermique de contact de 10^{-7} à 10^{-8} m².K/W, et une température de substrat de 323K qui induit un mauvais contact lamelle –substrat correspondant à une résistance thermique de 10^{-6} m².K/W.

Les épaisseurs des lamelles étudiées ont été choisies entre 0,8 à 4 μm à partir d'observations de dépôts ; elles correspondent à des degrés d'étalement variant entre 5,4 et 2,4. Ces degrés d'étalement ont été calculés à partir de la relation de conservation de masse pour une particule d'alumine de diamètre initial 35 μm , avant et après son impact et sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement.

La solidification du liquide est précédée par une surfusion supérieure à 0,15 T_m suivie d'une nucléation hétérogène ayant lieu à la surface du substrat, qui se déclenche dès l'apparition du premier germe. La température de nucléation et la densité des germes formés dépendent fortement de l'angle de contact entre le germe et le substrat.

De point de vue numérique et dans la gamme des angles de contact utilisés dans ces calculs (10 à 90°), la nucléation de la phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est favorisée à faibles angles de contact (10-35°), alors que la phase métastable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est favorisée pour un angle de contact supérieur à 45°. La comparaison de ces calculs aux résultats expérimentaux montre qu'en fait, l'angle de contact dans ces conditions de dépôt, est compris entre 70 et 80°.

Le processus de nucléation hétérogène est thermiquement activé, il dépend d'une barrière d'énergie ΔG_c au dessus de laquelle un germe peut croître, la nucléation se déclenche et sa cinétique est fortement liée à l'angle de contact que forme le germe avec le substrat et au degré de surfusion, eux-mêmes affectés par la qualité du contact thermique à l'interface lamelle-substrat. En effet, les calculs ont montré qu'une bonne qualité de contact (modélisée par une diminution de la résistance thermique de contact) conduit à une augmentation de la densité des germes et de la température de nucléation. Cette amélioration du contact thermique correspond à une augmentation de la surface réelle de contact à l'interface lamelle-substrat, et donc à une évacuation efficace de la chaleur vers le substrat. Ceci se traduit par une vitesse de refroidissement de l'ordre de 5.10⁸ K/s, donnant naissance à une fine structure cristalline, alors qu'un mauvais contact induit un grossissement des grains. La nature du substrat ainsi que l'épaisseur de la lamelle ont un effet non négligeable sur la distribution de la taille des grains.

L'effet de l'épaisseur des lamelles sur le processus de nucléation n'est pas aussi prononcé que celui de la qualité de contact. Mais, elle est déterminante au niveau des temps de solidification

des lamelles. Ce temps est d'autant plus long que l'épaisseur des lamelles est élevée. Il passe de 1 à 27 μs lorsqu'on passe de 0,8 à 4 μm d'épaisseur. Ce temps est écourté lorsque le contact thermique est bon ; il est par contre plus long lorsque l'évacuation de la chaleur devient relativement moins efficace par une diminution de la conductivité thermique du substrat utilisé, comme c'est le cas de l'alumine gamma par exemple.

Lorsque la nucléation s'arrête (la surface du substrat mise en contact avec le fond de la lamelle est alors couverte de germes à 67%) un front de solidification plan commence à se propager à travers l'épaisseur de la lamelle. La vitesse de propagation de ce front est d'autant plus élevée que l'épaisseur de la lamelle est faible, les vitesses atteintes varient de 0,2 à 1,2m/s. Ce front subit une légère décélération pour un substrat d'alumine ou pour une grande résistance thermique de contact.

Les calculs effectués sur des lamelles d'alumine dans le cas de la solidification à l'équilibre montrent que les temps de solidification des lamelles sont courts comparés aux temps calculés en tenant compte des processus de nucléation et croissance cristalline. Comme on pouvait s'y attendre nous avons observé l'absence du phénomène de recalescence qui est lié à la chaleur latente de solidification libérée lors de la formation des premiers germes.

Des travaux expérimentaux récents réalisés au laboratoire ayant montré que la résistance thermique de contact varie avec le temps, notamment lors des tous premiers instants de la solidification, nous avons implémenté cette variation dans notre modèle en nous basant sur les données expérimentales. Cette variation semble légèrement ralentir le processus de solidification : les vitesses atteintes de front de solidification sont légèrement plus faibles que celles obtenues dans le cas d'une résistance thermique de contact constante. Bien entendu, cette variation tient compte du préchauffage du substrat au dessus de la température de transition morphologique. L'évolution dans le temps de cette résistance de contact pour un substrat préchauffé reste dans la gamme des faibles résistances (10^{-7} à $10^{-8}\text{m}^2.\text{K}/\text{W}$) alors que celle qui correspond à un substrat froid se situe dans les gammes des résistances élevées ($10^{-6}\text{m}^2.\text{K}/\text{W}$). Ceci confirme que l'effet du préchauffage du substrat au-delà de la température de transition est très important.

La préparation des substrats (polissage et préchauffage) conduit au développement d'une couche d'oxyde à la surface des substrats métalliques, un duplex d'oxydes de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 d'épaisseur

de 500nm se forme à la surface d'un acier doux XC38 et une spinelle d'épaisseur relativement fine de l'ordre de 40nm, se forme à la surface d'un acier inoxydable AISI 304L, les deux à une température de préchauffage de 573K. La présence de ces oxydes diminue l'efficacité du transfert thermique dans le cas d'un substrat d'acier doux, en diminuant ainsi la vitesse de front de solidification conduisant à un grossissement de la structure cristalline. La présence de ces oxydes à la surface d'un acier inoxydable affecte peu la qualité du contact à l'interface lamelle-substrat en raison de la faible épaisseur de la couche d'oxyde. De point de vue expérimental, la formation de pics d'oxyde à l'échelle nanométrique, à la surface du substrat d'acier inoxydable accroît la mouillabilité du substrat et augmente la surface réelle du contact à l'interface en améliorant ainsi la qualité de contact lamelle-substrat.

Ces résultats montrent l'importance de la qualité de contact lamelle-substrat, traduite par une surface de contact réelle entre le liquide en solidification et le substrat, dans le processus de solidification des lamelles. Cette qualité de contact est fonction de la préparation du substrat, des propriétés physiques du couple des matériaux lamelle-substrat et du degré d'étalement des particules déposées qui dépend notamment de l'énergie cinétique des particules à l'impact et de leur température.

Les suites à donner à ce travail sont :

Une validation plus poussée des résultats du modèle par comparaison avec des données expérimentales sur l'étude de la solidification et du refroidissement de lamelles en conditions de projection plasma. De tels travaux sont en cours au laboratoire ;

Une étude paramétrique qui utilise une gamme plus large pour les paramètres d'entrée du modèle afin de constituer une base de données pour différents couples de matériaux ;

La prise en compte de la fusion éventuelle du substrat;

L'étude de l'empilement des lamelles pour constituer le dépôt

Enfin le modèle devrait, après validation, être implémentée dans le modèle qui prend en compte les phases d'impact et d'étalement des particules et le refroidissement des lamelles qui fait l'objet de travaux actuellement en cours au laboratoire.

Références Bibliographiques

A

Abedini A., Pourmousa A., Chandra S., Mostaghimi J., (2006)

"Effect of substrate temperature on the properties of coatings and splats deposited by wire arc spraying" *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 3350–3358.

Armster S. Q., Delplanque J. P., Rein M., and Lavernia E. J., (2002)

"Thermo- mechanisms controlling droplet based materials processes", *International Materials Review*, Vol. 47, n° 6, pp. 265-301.

Arsenault B., Legoux J.G., Hawthorne H., (2001)

"HVOF process optimization for the erosion resistance of WC-12Co and WC-10Co-4Cr Coatings", *New Surfaces for a New Millennium*, C.C Berndt Ed., Khor K. A., Lugscheider E., ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 1051-1060.

Askeland D. R., (1990)

"*The Science and Engineering of Materials*", second edition, Chapman and Hall.

Aziz S. D. and Chandra S., (2000)

"Impact, Recoil and Splashing of molten metal droplets", *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 43, pp. 2841-2857.

B

Bañon J. P., Darlot J. M., (2000)

Des matériaux ; troisième édition presses internationales polytechniques.

Becker R. and Döring W., (1935)

"*Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dampfen*", *Ann. Phys.*, Vol. 24, pp.719.

Bertagnolli M., Marchese M., Jacucci G., Doltsinis I. St., Noelting S., (1995)

"Modelling the impact of particles on a rigid substrate under plasma spraying conditions", *J. Therm. Spray Technol.*, Vol. 4(1), pp. 41-49.

Bertagnolli, M., Marchese, M., Jacucci, G., Doltsinis, I. St., Noelting S., (1997)

"Thermomechanical simulation of the splashing of ceramic droplets on a rigid substrate", *Journal of Computational Physics*, Vol. 133, pp. 205-221.

Bianchi A. M., Fautrelle Y., Etay J., (2004)

Transferts Thermiques, première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Bianchi L., (1995)

"Projection par Plasma d'arc et plasma inductif de dépôts Céramiques : Mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts". Thèse N° 95-41, Université de Limoges.

Bianchi L., Grimaud A., Blein F., Lucchese P., and Fauchais P., (1995)

"Comparison of Plasma Sprayed Alumina Coatings by RF and DC Plasma Spraying", J. Therm. Spray Technol., Vol. 4(1), pp. 59-66.

Bianchi L., Leger A. C., Vardelle M., Vardelle A., and Fauchais P., (1997)

"Splat Formation and Cooling of Plasma-Sprayed Zirconia", Thin Solid Films, Vol. 305, pp. 35-47.

Boch Ph., (2001)

Matériaux et processus céramiques, Ed. Hermes Science.

Bolelli G., Cannillo V., Lusvarghi L., Turunen E., Varis T. and Fält T., (2006)

"Wear behaviour of APS and HVOF sprayed ceramics coating", Proceeding of the 2006 international thermal spray conference, May 15-18 2006, Seattle Washington, USA, copyright © ASM International®.

Brackbill J. U., Kothe D. B., Zemach C., (1992)

"A continuum method for modeling surface tension", Journal of Computational Physics, Vol.100 (2), pp.335-354.

Bussmann M., Aziz S. D., Chandra S., and Mostaghimi J., (1998)

"3D Modelling of Thermal Spray Droplet Splashing", Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, C. Coddet (ed.), ASM International, Materials Park, OH, pp. 413-418.

Bussmann M., Mostaghimi J., and Chandra S., (1999)

"On a Three-Dimensional Volume Tracking Model of Droplets Impact", Phys. Fluids, Vol. 11, pp. 1406-1417.

C

Cahn J. W., Hillig W. and Sears G. W., (1964)

"The molecular mechanism of solidification". Acta. Met. Vol. 12, pp. 914-922.

Carslaw H. S, Jaeger J. C., (1959)

"Conduction of heat in solids", 2nd ed. Clarendon Press Oxford.

Cedelle J., (2005)

"Etude de la formation de lamelles résultant de l'impact de gouttes millimétriques et micrométriques : Application à la réalisation d'un dépôt par projection plasma", thèse de l'université de Limoges.

Cedelle J., Milone E., Vardelle M., Fauchais P., (2007)

"Thermal contact resistance study at interface splat/substrate in plasma sprayed coating formation" J. H. Temp. Mat. Proc.

Cedelle J., Vardelle M., Fauchais P., (2006)

"Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation", Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 1373-1382.

Chraska T., King A. H., (2001a)

"Transmission electron microscopy study of rapid solidification of plasma sprayed zirconia — part I. First splat solidification ", *Thin Solid Films*, Vol. 397 pp. 30-39.

Chraska T., King A. H., (2001b)

"Transmission electron microscopy study of rapid solidification of plasma sprayed zirconia – part II. Interfaces and subsequent splat solidification", *Thin Solid Films*, Vol. 397, pp. 40-48

Christian J. W., (1975)

"The theory of transformation in metals and alloys. Part I: equilibrium and general kinetic theory", Pergamon Press.

Chung M. and Rangel R. H., (2000)

"Simulation of metal droplet deposition with solidification undercooling and contact resistance effects", *Num. Heat Transf. A*, Vol. 37, pp. 201-214.

Chung M. and Rangel R. H., (2001)

"Parametric study of metal droplet deposition and solidification process including contact resistance and undercooling effects", *Int. J. Heat. Mass Transf.*, vol. 44, pp. 605-618.

Clyne T. W. (1984)

Numerical treatment of rapid solidification, *Met. Trans.B*, Vol. 15B, pp.369-381

Collings E. W., Markworth A. J., McCoy J. K., Saunders J. H., (1990)

"Splat quench solidification of freely falling liquid-metal drops by impact on a planar substrate", *J. Mat. Sci.*, Vol. 25, pp. 3677-3682.

Crank J., (1984)

"Free and moving boundary problems", Oxford University Press.

D

de Boer J. H. and Houben G. M., (1952)

Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Vol. 1, pp. 237-244

Dhiman R. and Chandra S., (2005)

"Freezing-induced splashing during impact of molten metal droplets with high Weber numbers", *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 48, pp. 5625-5638.

Dhiman R., McDonald A., and Chandra S., (2007)

"Predicting Splat Morphology in a Thermal Spray Process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201 (18), pp. 7789-7801

Dubey K. S. and Ramachandrarao P., (1984)

"On the free energy change accompanying cristallization of undercooled melts", *Acta Metall.*, Vol. 32, pp. 91-96.

Dussoubs B., (1994)

"Etude numérique de la solidification et du refroidissement d'une particule projetée par plasma sur un substrat", rapport DEA, université de Limoges.

Dykhuisen R.C., (1994)

"Review of Impact and Solidification of Molten Thermal Spray Droplets ", J. Therm. Spray Technol., Vol. 3(4), pp. 351-361.

E

El Hajjaji S., Maurette M. T., Puech-Costes E., Guenbour A., Ben Bachir A. and Aries L., (1998)

"Duplex conversion - alumina coating on stainless steel for high temperature applications", Surf. Coat. Tech. Vol. 110, pp. 40-47.

Ericsson P., Bengtsson S. and Sharp J., (1997)

"Properties of Al_2O_3 -films deposited on silicon by atomic layer epitaxy", Microelectron. Vol. 36, pp. 91-94.

Escure C., (2000)

"Etude de l'impact de gouttes d'alumine sur une cible chaude ou un film d'alumine liquide", Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n° d'ordre 55-2000, 17 novembre 2000.

Escure C., Vardelle M., and Fauchais P., (2003)

"Experimental and theoretical study of the impact of alumina droplet on cold and hot substrates", Plasma Chem. Plasma Process., Vol.3, pp. 291-309.

Escure C., Vardelle M., Vardelle A., and Fauchais P., (2001)

"Visualization of the Impact of Drops on a Substrate in Plasma Spraying Deposition and Splashing Modes", Thermal Spray, New Surface for a New Millenium, C.C. Berndt, K.A. Khor, and E.F. Lugscheider, ed., ASM International, Materials Park, OH, pp. 805-12.

F

Fantassi S., Vardelle M., Vardelle A., and Fauchais P., (1993)

"Influence of the Velocity of Plasma-Sprayed Particles on Splat Formation", J. Therm. Spray Technol., Vol. 2(4), pp. 379-84.

Fauchais P., (2004 a)

"Understanding plasma spraying", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 37, n° 9, pp. 86-108.

Fauchais P., Ducos M.,

Les dépôts par projection thermique, pp 124-148.

Fauchais P., Fukumoto M., Vardelle A., Vardelle M.,(2004 b)

"Knowledge concerning splat formation: An invited Review", J. Therm. Spray Technol. Vol.13, pp. 337-360.

Fauchais P., Grimaud A., Vardelle A., Vardelle M., (1989)

"*La projection plasma revue*", Ann. Phys. Fr., Vol.14, pp. 261-310.

Fauchais P., Montavon G., Vardelle M., Cedelle J., (2006)

"*Developments in direct current plasma spraying*", Surf. & Coat. Tech., Vol. 201, pp. 1908–1921.

Fauchais P., Vardelle A. Dussoubs B.,(2001)

Quo Vadis Thermal Spraying ?, Thermal Spray Technology, Vol.10 (1), pp. 44-66.

Fukai J., Zhao Z., Poulikakos D., Megaridis C. M., and Miyatake O., (1993)

"*Modeling of the deformation of a liquid droplet impinging upon a flat surface*", Phys. Fluids A, vol. 5, pp. 2588 -2599.

Fukumoto M., Katoh S., and Okane I., (1995)

"*Splat Behavior of Plasma Sprayed Particles on Flat Substrate Surface*", Proc. of the 14th Int. Thermal Spray Conference, Vol. 1, A. Ohmori, Ed., High Temp. Soc. of Japan, Osaka, Japan, pp. 353-59.

Fukumoto M., Nishioka E., and Matsubara T., (1999)

"*Flattening and Solidification Behavior of Metal Droplet on Flat Substrate Surface Held at Various Temperatures*" Surf. Coat. Technol., Vol. 120, pp. 131-37.

Fukumoto M., Nishioka E., Nishiyama T., (2002)

"*New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface*", Surface and Coatings Technology, Vol. 161, pp. 103-110.

Fukumoto M., Nishioka E., and Matsubara T., (2000)

"*Effect of Interface Wetting on Flattening of Freely Fallen Metal Droplet Onto a Flat Substrate Surface*", Thermal Spray: Surface Engineering Via Applied Research, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, OH, pp. 797-802.

Fukumoto M., 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., Shiba M., Haji H., Yasui T., (2005)

"*Three-dimensional transition map of flattening behaviour in the thermal spray process*", Pure Appl. Chem., Vol. 77 (2) pp. 429-442.

G

Ghafouri-Azar R., Shakeri S., Chandra S., and Mostaghimi J., (2002)

"*Numerical Simulation of Offset Deposition for Sequential Tin Droplets*", Proc. of Int. Thermal Spray Conference Essen, E. Lugscheider (ed.), DVS Düsseldorf, Germany, pp. 972-978.

Ghafouri Azar R., Yang Z., Chandra S., Mostaghimi J., (2005)

"*Impact of molten metal droplets on the tip of a pin projecting from a flat surface*", Int. J. of Heat and Fluid Flow, Vol. 26, pp.334-347.

Girault V., (1976)

"A combined finite element and Marker and cell method for solving Navier-Stokes equations", Numerische Mathematik, Vol. 26 (1), pp. 39-59.

Gurappa I., (2002)

"Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316L stainless steel for biomedical applications", Surf. Coat. Tech. Vol. 161, pp. 70-78.

H

Harlaw H. F. and Shanon J. P., (1967)

"The Splash of a liquid drop", J. Appl. Phys., Vol. 38 n°10, pp. 3855-3866.

Hasegawa M., (1982)

"Ground Surface Roughness and Its Statistical Characteristics", J. Japanese Society of Tribologists, Vol. 27(2), pp. 114-118.

Hasui A., Kitahara S. and Fukishima T., (1970)

"On Relation between properties of coatings and spraying angle in plasma jet spraying", Trans. Natl. Res. Inst. Met., Vol. 12, n°1, pp. 9-20.

Heichal Y., Chandra S., (2005)

"Predicting Thermal Contact Resistance between molten metal droplets and a solid surface", J. of Heat Transfer, Vol. 127 (11), pp. 1269-1275.

Hocquaux H., (1990)

Caractérisation des surfaces par SDL, Techniques de l'ingénieur, M5, M 4675-1.

Hoffmann J. D., (1958)

"Thermodynamic driving force in nucleation and growth process", J. Chem. Phys., Vol. 29, pp.1192-1205.

<http://www.goodfellow.com/esp/active/static/F/Alumine.html>, consulté en 2007.

J

Jiang X., Wan Y., Herman H., and Sampath S., (2001)

"Role of Condensates and Adsorbates on Substrate Surface on Fragmentation of Impinging Molten Droplets During Thermal Spray", Thin Select Films, vol. 385(1-2), pp. 132-161.

Jones H., (1971)

"Cooling, freezing and substrate impact of droplets formed by rotary atomization", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 4, pp. 1657-1660.

K

Kenedy C. E., Smilgys R. V., Kirkpatrick D. A. and Ross J. S., (1997)

"Optical performance and durability of solar reflectors protected by an alumina coating", *Thin Solid Films*, Vol. 304, pp. 303-309.

Kobayashi T., Okamura M., Yamaguchi E., Shinoda Y. and Hirota Y., (1981)

"Effect of pyrolytic Al₂O₃ deposition temperature on inversion-mode InP metal-insulator field-effect transistor", *J. Appl. Phys.*, Vol. 52, pp. 6434-6436.

Korpiola K., Vuoristo P., (1996)

"Effect of HVOF Gas Velocity and Fuel to Oxygen Ratio on the Wear Properties of Tungsten Carbide Coating", *Practical Solutions for Engineering Problems*, (Ed.) C.C. Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 177-184.

Kothe D. B., Mjolsness R. C., and Torrey M. D., (1991)

RIPPLE: a computer program for incompressible flows with free surfaces, *Technical Report, LA-12007-MS*, Los Alamos National Laboratory.

Kudinov V.V., Pekshev Yu. P., Saffiulin V.A., (1989)

"Forming of the structure of plasma-sprayed materials", *High Temp. Dust Laden Jets*, O.P. Solonenko and Fedorchenko, Ed., VSP, NL, pp. 381-418.

L

Landau H. G., (1950)

"Heat conduction in a melting solid." *Quart. Appl. Math.*, Vol. 8, n°1, pp. 81-94.

Leger A.C., (1997)

"Contribution à l'étude expérimentale de la formation de lamelles de zircone, de leur empilement, et des contraintes résiduelles de dépôts projetés par plasma" thèse n°95 de l'université de Limoges.

Leger A. C., Vardelle. 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", *Thermal Spray: Practical solutions for engineering problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, pp. 623-628.

Levi C. G. and Mahrabian R., (1982)

"Heat flow during rapid solidification of undercooled metal droplets", *Metall. Trans. A: Phys.Metall.Mater.Sci.*, Vol. 13A, pp. 221-234.

Li C.-J., Li J.-L., and Wang W. B., (1998)

"The Effect of Substrate Preheating and Surface Organic Covering on Splat Formation", *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (ed.), ASM International, Materials Park, OH, pp. 473-80.

Liu H., Lavernia E. J., and Rangel R. H., (1993)

"Numerical Simulation of Impingement of Molten Ti, Ni and W Droplets on a Flat Substrate", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 26, pp. 1900-15.

Liu H. Lavernia E. J., Rangel R.H., Muhlbergerl E., Sickinger A., (1993)

"Deformation and interaction behavior of molten droplets impinging on a flat substrate in plasma spray process", Thermal Spray Coatings: Research, Design and applications, C.C. Berndt and T.F. Bernecki Ed., ASM Int., pp. 457-462.

Loulou T., Artyukhin E.A., Bardon J.P.,(1999)

"Estimation of thermal contact resistance during the first stages of metal solidification process: II- experimental setup and results", Int. J. of Heat and Mass Transfer, Vol. 42, pp. 2129-2142.

M

Madejski J., (1976)

"Solidification of droplets on a cold surface", Int. Journal of Heat and Mass Transfer, 19, Vol. 9, pp. 1009-1013.

McDonald A., Lamontagne M., Moreau C., Chandra S., (2006)

"Impact of plasma-sprayed metal particles on hot and cold glass surfaces", Thin Solid Films, Vol. 514, pp. 212–222.

McDonald A., Lamontagne M., Moreau C., Chandra S., (2005)

"Photographing impact of plasma-sprayed zirconia and amorphous steel particles on hot and cold glass substrates", 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Plasma Spray, and Thermal Plasma Materials Processing: J. Mostaghimi (Ed.), University of Toronto, Toronto, ON, pp. 980 -986.

McDonald A., Moreau C., Chandra S. (2006b)

"Estimating the thermal contact resistance between plasma-sprayed molybdenum and metal surfaces", 3rd International Conference on Spray Deposition and Melt Atomization, September 3 – 6, Bremen, Germany, Universität Bremen, , 12 pages on compact disk.

McDonald A., Moreau C., Chandra S., (2007)

"Thermal contact résistance between plasma-sprayed particles and flat surfaces", Int. J. of Heat and Mass Transfer, Vol. 50 pp. 1737-1749.

McDonald A., Raessi M., Chandra S., Mostaghimi J. and Moreau C., (2006)

"Fragmentation of plasma-sprayed molybedum Particles on glass surfaces", Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Seattle, Washington, USA, ASM International.

Mcperson R., (1980)

"On the formation of thermally sprayed alumina coatings", J. of Mat. Sci., Vol. 25, pp. 3677-3682.

Mepheron R., (1981)

"The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings", Thin Solid Films, Vol. 83, pp.297-310.

Mellali M., (1994)

"Influence de la rugosité et de la température de surface du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma", thèse de l'Université de Limoges.

Mellali M., Fauchais P., and Grimaud A., (1996)

"Influence of Substrate Roughness and Temperature on the Adhesion/Cohesion of Alumina Coatings", Surf. Coat. Technol., Vol. 81, pp. 275-86.

Mercier J. P., Zambelli G., Kurz W., (2002)

"Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux, troisième édition, Presses Polytechniques et universitaires Roman.

Moreau C., Gougeon P., and Lamontagne M., (1995)

"Influence of Substrate Preparation on the Flattening and Cooling of Plasma Sprayed Particles", J. Therm. Spray Technol., Vol.4 (1), pp. 25-36.

Mostaghimi J., Pasandideh-Fard M. and Chandra S., (2002)

"Dynamics of Splat Formation in Plasma Spray Coating Process", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 22, N°. 1 pp. 59-84.

Mundo C., Sommerfeld. M. and Tropea. C. (1995)

"Droplet-wall collisions: experimental studies of the deformation and break-up process", International Journal of Multiphase Flow, Vol. 21(2): pp. 151-173.

N

Nichols B.D., Hirt C.W., Hotchkiss R.S., (1980)

"SOLA-VOF: A solution algorithm for transient fluid flow with multiple free boundaries", LASL report LA-8355.

P

Pantelis D. I., Psyllaki P. and Alexopoulos N., (2000)

"Tribological behaviour of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings under severe wear conditions", Wear, Vol. 237, pp. 197-204.

Paradis P. F. and Ishikawa T., (2005)

"Surface Tension and Viscosity Measurements of Liquid and Undercooled Alumina by Containerless Techniques", J. J. Appl. Phys., Vol. 44 N°7A, pp. 5028-5087.

Pasandideh-Fard M. and Mostaghimi J., (1996)

"On the Spreading and Solidification of Molten Particles in a Plasma Spray Process: Effect of the Thermal Contact Resistance", Plasma Chem. Plasma Proc., Vol. 16 (1), pp. 83S-98S.

Pasandideh-Fard M., Bhola R., Chandra S., and Mostaghimi J., (1998)

"Deposition of Tin Droplets on a Steel Plate: Simulations and Experiments", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 41, pp. 2929-2945.

Pasandideh-Fard M., Mostaghimi J., and Chandra S., 2000

"Numerical simulation of thermal spray coating formation", Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, OH, pp. 125-134.

Pasandideh-Fard M., Pershin V., Chandra S. and Mostaghimi J., (2002)

"Splat shapes in a thermal spray coating process: Simulations and experiments", Journal of thermal spray technology, Vol.11 (2), pp. 206-117.

Patankar S.V., (1980)

"Numerical heat transfer and fluid flow", Hemisphere publishing corp., McGraw Hill.

Pawlowski L., (1995)

"The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", John Wiley & Sons, Ltd., England, pp198-199.

Pech J., (1999)

"Préoxydation générée par jet de plasma d'arc soufflé, relation entre surface d'oxydation et adhérence des dépôts" thèse de l'université de Limoges.

Pfender E., (1992)

"Fundamental Studies Associated with the Plasma Spray Process", Thermal Spray, Advances in Coatings Technology, C.C Berndt (Ed)., (Pb.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 1-10.

Poirier D. R., Poirier E. J., (1994)

"Heat transfer fundamentals for metal casting" 2nd ed., Minerals, Metals and materials Society, Vol. 29, pp. 2025-2039.

Proner A.,

Revêtements par projection thermique, Techniques de l'ingénieur, Traité matériaux métalliques, M 1 645, pp 1-20.

R

Robert C., (1995)

"Etude Numérique du refroidissement d'une lamelle déposée sur un substrat lisse", rapport DEA université de Limoges.

Robert C., Denoirjean A., Vardelle A., Wang G. X., and Sampath S., (1998)

"Nucleation and Phase Selection in Plasma-Sprayed Alumina: Modeling and Experiment", Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, C. Coddet, ed., ASM International, Materials Park OH, pp. 767-772.

Robert C., Tucker Jr.,

Praxair Surface Technologies, Inc: "Thermal Spray Coatings" *ASM Handbook* Vol. 5 pp.1446-1471.

Robert C., Vardelle A., Gobin D. and Fauchais P., (1998)

"*Modelling of rapid solidification in plasma spray deposition*", High Temperature Material Processes, Vol.2, pp. 225-238.

Rhul R.C, (1967)

"*Cooling rates in splat cooling*", Mat. Sci. Eng., Vol. 1, pp. 313-320.

Ruperti N., Gobin D., Cotta R., (1998)

"*Covalidation of integral transform and finite volume solutions in phase-change problems*", 7th Latin-American Heat and Mass Transfer Conference - ENCIT, November 3-6, (Rio de Janeiro, Brazil), pp. 659-664.

S

Sakakibara N., Tsukuda H. and Notomi A., (2000)

"*The splat morphology of plasma sprayed particle and the relation to the coating property*", Thermal spray: Surface Engineering via Applied Research, C.C. Berndt, Ed., ASM International, Materials Park, OH, pp. 753-758.

Salimijazi H.R., Raessi M., Mostaghimi J., and Coyle T.W., (2007)

"*Study of Solidification behaviour and splat morphology of vacuum plasma sprayed Ti alloy by computational modeling and experimental observations*", Surface Coating and Technology, Vol. 201(18), pp. 7924-7931.

Sampath S., Herman H.,

"*Rapid Solidification and Microstructure Development During Plasma Spray Deposition*", Thermal Spray Technology, Vol. 5 (No.), 1996, pp.445-456.

Sobolev V. V. and Guilemany J.M., (1999)

"*Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying: A Review of recent work-Part I*", J. Therm. Spray Technol., Vol. 8(1), pp. 87-101.

Sobolev V. V. and Guilemany J. M., (1995)

"*Flattening of Thermally Sprayed Particles*", Mater. Lett., Vol. 22, , pp. 209-213.

Stout J., King T. G. and Whitehouse D. J., (1977)

"*Analytical Techniques in Surface Topography and Their Application to a Running-in Experiment*" Wear vol. 43 (1): pp. 99-115.

T

Thomson C. V. and Spaepen F., (1979)

"On the approximation of the free energy change on crystallization", Acta Metall., Vol. 27, pp. 1855-1859

Timsit R. S., (1982)

"The true area of contact between a liquid and a rough solid: elementary considerations", Wear, Vol. 83, pp.129-141.

Trapaga G., Mathys E. F., Valencia J. J. and Szekely J., (1992)

"Fluid Flow, Heat transfer and solidification of molten metal Droplets impinging on substrates: comparaisson of numerical and experimental results", Metall. Trans. B, Vol. 23, pp. 701-718

Trapaga G., Szekley J., (1991)

"Mathematical modelling of the isothermal impingement of liquid droplets in spraying processes", Metall. Transaction B, Vol. 22, pp. 901-914.

Tricoire A., (2005)

"Barrières thermiques fissurées verticalement par projection plasma pour applications aéronautiques : compréhension des phénomènes, réalisation et caractérisation des dépôts" thèse n° 52-2005, Université de Limoges.

Turnbull D., (1950a)

"Formation of crystal nuclei in liquid metals", J. Appl. Phys. Vol. 21, pp. 1022-1028.

Turnbull D., (1950b)

"Principles of solidification, Thermodynamics in physical metallurgy". American Society for Metal, pp. 282-306

Turnbull D. and Fisher J. C., (1949)

"Rate of nucleation in condensed systems", J. Chem. Phys., Vol. 17, pp.71-73.

V

Van Corbach H. D., Haanappel V. A. C., Fransen T. and Gelling P. J., (1995)

"The protective properties of alumina coatings deposited by LP-MOCVD against high temperature sulphidation of alloys", Br. Ceram. Proc., Vol. 54, pp. 41-55.

Vardelle A., Vardelle M., Fauchais P. and Gobin D., (1995)

"Monitoring Particle Impact on a Substrate During Plasma Spray Process", Nato series E: Applied Sciences, Vol. 282, pp. 95-121.

Vardelle M., Fauchais P., Vardelle A., and Leger A.C., (1997)

"Influence of the Variation of Plasma Torch Parameters on Particle Melting and Solidification", Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park,, OH, pp. 535-542.

Vardelle M., Vardelle A., Fauchais P., and Moreau C. (1994)

"Pyrometer system for monitoring the particle impact on a substrate during plasma spray process", Meas. Sci. Technol., Vol. 5, pp. 205-213.

Vardelle M., Vardelle. A., Leger A. C. and Gobin D. (1995)

"Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 4 n°1, pp. 51-58.

Volmer M. and Weber A., (1926)

"Keimbildung in übersättigten gebilden", Z. phys. Chem, Vol. 119, pp. 277-286.

W

Wang G.-X. and Mathys E. F., (1992)

"Numerical modelling of phase change and heat transfer during rapid solidification processes: use of control volume integrals with element subdivision", Int. J. Heat. Mass Transf., Vol. 35, pp.141-153.

Wang G -X. and Mathys E. F., (1991)

"Heat transfer modelling of rapid solidification on a substrate: Parametric Investigation for large undercooling". Int. J. rapid Solidif., Vol. 6, pp. 297-324.

Wang G.-X. and Prasad V., (1997)

"Nonequilibrium phenomena in rapid solidification:Theoretical treatment for process Modelling", report; Microscale Thermophysical Engineering 1089-3954/97, pp.143-158.

Wang G. -X., Prasad V., Sampath S. and Hermann H., (1998)

"Modeling of rapid solidification during splat quenching solidification", The Menirals, Metals & Materials Society/AIME, pp. 485-496.

Wang S.-P., Wang G.–X. and Matthys E. F., (1999)

"Deposition of a molten layer of high melting point material: substrate melting and resolidification". Mat. Sci. and engineering, Vol. A 262, pp.25-32.

Watanabi T., Kuribayashi I., Honda T. and Kanzawa A., (1992)

"Deformation and solidification of a droplet on a cold substrate", Chem. Eng. Sci., Vol. 47, pp. 3059-3065.

Y

Yoshida T., Okada H., Hamatani H., (1992)

"Integrated fabrication process for solid oxide fuel cells using novel plasma spraying", Plasma Sources Science and Technology, Vol.1, n° 3, pp. 195-201.

Youngs D. L., (1982)

"Time-dependent multi-material flow with large fluid distortion", in: K.W. Morton, M.J. Baines (Eds.), Numerical Methods for Fluid Dynamics, Academic Press, New York, pp. 273–285.

Z

Zhang H., Wang X.Y., Zheng L. L., Sampath S., (2004)

"Numerical simulation of nucleation, solidification, and microstructure formation in thermal spraying", Int. J. of Heat and Mass Transfer, Vol. 47, pp. 2191–2203.

Zhang H., Wang X. Y., Zheng L. L., Jiang X. Y., (2001)

"Studies of splat morphology and rapid solidification during thermal spraying", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 44, pp. 4579-4592.

Annexe A

Méthode des Volumes Finis

A.1. Régime stationnaire

Les principes de base de la méthode sont présentés ici à travers l'exemple de l'équation de diffusion monodimensionnelle stationnaire :

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) + s = 0 \quad (\text{A.1})$$

Le domaine est discrétisé à l'aide d'une grille unidimensionnelle (uniforme ou non) orientée positivement vers la droite. Pour décrire le schéma de discrétisation en un point P, on désigne par E et W les noeuds situés immédiatement à sa droite et à sa gauche (figure A.1). Le volume de contrôle centré en P a pour dimension Δx . Les points situés aux limites de ce volume sont w et e :

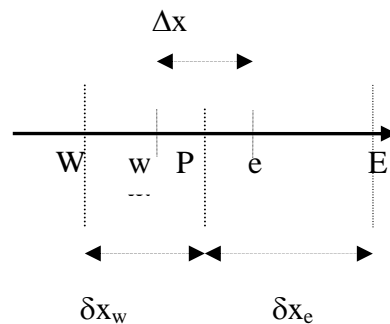


Figure A-1 : Schéma d'un volume de contrôle

Le principe de la méthode des volumes finis consiste à intégrer l'équation à résoudre sur chacun des volumes de contrôle.

Au point P :

$$\int_w^e \frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) dx + \int_w^e S dx = 0 \quad (\text{A.2})$$

Soit :

$$\left(k \frac{dT}{dx} \right)_e - \left(k \frac{dT}{dx} \right)_w + \bar{S} \Delta x = 0 \quad (\text{A.3})$$

où \bar{S} est la valeur moyenne de la source de chaleur S sur le volume considéré.

Le premier terme représente le flux de chaleur qui sort de la face e et le deuxième terme le flux de chaleur qui rentre par la face w. Le gradient thermique aux interfaces est calculé en supposant

que tout le volume qui entoure le point P se trouve à la température T_P , ou en imposant une variation linéaire de la température entre deux centres de volumes de contrôle adjacents. On obtient ainsi:

$$k_e \frac{(T_E - T_P)}{\delta x_e} - k_w \frac{(T_P - T_W)}{\delta x_w} + \bar{S} \Delta x = 0 \quad (\text{A.4})$$

L'équation (A.4) peut se mettre sous la forme:

$$a_p T_p = a_E T_E + a_W T_W + b \quad (\text{A.5})$$

L'équation (A.5) est écrite en chaque nœud du maillage, avec :

$$a_E = \frac{k_e}{\delta x_e}; a_W = \frac{k_w}{\delta x_w}; a_P = a_E + a_W; b = \bar{S} \Delta x \quad (\text{A.6})$$

La méthode des volumes finis repose sur le calcul des flux aux interfaces. Quand le domaine est hétérogène (figure A-2), les conductivités aux points e et w sont déduites des conductivités aux nœuds E, P et W.

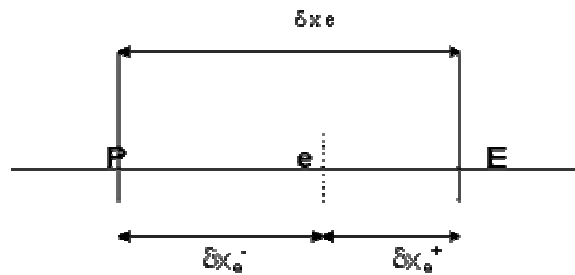


Figure A-2 : Volume de contrôle hétérogène

Pour obtenir la conductivité thermique à l'interface k_e , on suppose une variation linéaire de k entre les points P et E :

$$k_e = f_e k_p + (1 - f_e) k_E \quad (\text{A.7})$$

f_e est le facteur d'interpolation défini par :

$$f_e = \frac{(\delta x)_{e+}}{(\delta x)_e} \quad (\text{A.8})$$

Dans le cas d'un maillage régulier la conductivité thermique devient la moyenne arithmétique des deux conductivités k_P et k_E . Cette approche conduit à des implications incorrectes dans certains cas [PATANKAR, 1980]. Une meilleure alternative est proposée, de simplicité comparable à la première approche. En fait on a besoin d'une bonne représentation du flux de chaleur q_e à l'interface :

$$q_e = \frac{k_e (T_P - T_E)}{(\delta x)_e} \quad (\text{A.9})$$

On considère que le volume de contrôle entourant le nœud P est rempli d'un matériau de conductivité uniforme k_p , et celle du matériau du volume entourant le nœud E est k_E . A l'interface hétérogène entre les point P et E (fig.A.2), le flux de chaleur est exprimé par :

$$q_e = \frac{T_P - T_E}{\frac{(\delta x)_{e-}}{k_p} + \frac{(\delta x)_{e+}}{k_E}} \quad (\text{A.10})$$

Combinant les deux équations (A.8) et (A.10), on obtient :

$$k_e = \left(\frac{1 - f_e}{k_p} + \frac{f_e}{k_E} \right)^{-1} \quad (\text{A.11})$$

Lorsque l'interface est équidistante des deux nœuds, la conductivité devient :

$$k_e = \frac{2k_p k_E}{k_p + k_E} \quad (\text{A.12})$$

Conditions aux limites

Les conditions aux limites du type de Dirichlet sont introduites directement dans le système obtenu. Les conditions aux limites du type Neumann nécessitent un traitement particulier qui consiste à intégrer l'équation sur les volumes finis situés sur les frontières. On obtient ainsi des équations algébriques supplémentaires qui s'ajoutent aux équations algébriques déterminées sur les noeuds intérieurs du domaine pour former le système final à résoudre.

Le système obtenu est tridiagonal. Sa résolution se fait donc en utilisant l'algorithme TDMA qui transforme le système tridiagonal en un système triangulaire supérieur dont la résolution est immédiate par remontée.

A.2. Régime instationnaire

L'équation transitoire de conduction de la chaleur monodimensionnelle s'écrit :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{A.13})$$

On intègre en espace et dans le temps :

$$\rho c \int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial T}{\partial t} dt dx = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx dt \quad (\text{A.14})$$

Le terme d'accumulation est intégré en supposant que la valeur de T au point P est uniforme dans tout le volume :

$$\rho c \int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial T}{\partial t} dt dx = \rho c \Delta x (T_P^{t+\Delta t} - T_P^t) \quad (\text{A.15})$$

L'intégration spatiale s'effectue de la même façon que dans le cas stationnaire :

$$\rho c \Delta x (T_P^{t+\Delta t} - T_P^t) = \int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{k_e (T_E - T_P)}{(\delta x)_e} - \frac{k_w (T_P - T_W)}{(\delta x)_w} \right] dt \quad (\text{A.16})$$

Il convient de déterminer la variation dans le temps des températures aux trois nœuds T_P , T_E , T_W de l'instant t à l'instant $t+\Delta t$. Pour visualiser le schéma de variation, on utilise l'écriture générale suivante :

$$\int_t^{t+\Delta t} f(t) dt = [\alpha f(t + \Delta t) + (1 - \alpha) f(t)] \Delta t \quad (\text{A.17})$$

où $f(t)$ est l'une des fonctions à intégrer, α un nombre réel compris entre 0 et 1.

On retrouve ainsi les trois schémas classiques de la méthode des différences finies selon les valeurs de α :

$\alpha = 0$ correspond à un schéma explicite dont la stabilité est conditionnelle ;

$\alpha = 0,5$ correspond au schéma semi implicite de Crank-Nicolson ;

$\alpha = 1$ correspond à un schéma implicite, de schéma retenue dans cette étude.

Ainsi on a pour $\alpha = 1$, l'équation suivante :

$$\rho c \frac{\Delta x}{\Delta t} (T_P^{t+\Delta t} - T_P^t) = \left[\frac{k_e (T_E^{t+\Delta t} - T_P^{t+\Delta t})}{(\delta x)_e} - \frac{k_w (T_P^{t+\Delta t} - T_W^{t+\Delta t})}{(\delta x)_w} \right] \quad (\text{A.18})$$

Cette équation se met sous la forme :

$$a_P T_P = a_E T_E + a_W T_W + b \quad (\text{A.19})$$

avec :

$$a_E = \frac{k_e}{(\delta x)_e} \quad (\text{A.20a})$$

$$a_W = \frac{k_w}{(\delta x)_w} \quad (\text{A.20b})$$

$$a_P^0 = \frac{\rho c \Delta x}{\Delta t} \quad (\text{A.20c})$$

$$b = \bar{S} \Delta x + a_P^0 T_P^t \quad (\text{A.20d})$$

$$a_P = a_E + a_W + a_P^0 - \bar{S} \Delta x \quad (\text{A.20e})$$

On a donc un système d'équations tridiagonal à résoudre à chaque pas de temps par l'algorithme TDMA.

Annexe B

Calcul du maillage dilaté du substrat en présence de la couche d'oxyde

Nous présentons sur la figure ci-dessous le schéma du maillage du substrat et du contact oxyde-substrat.

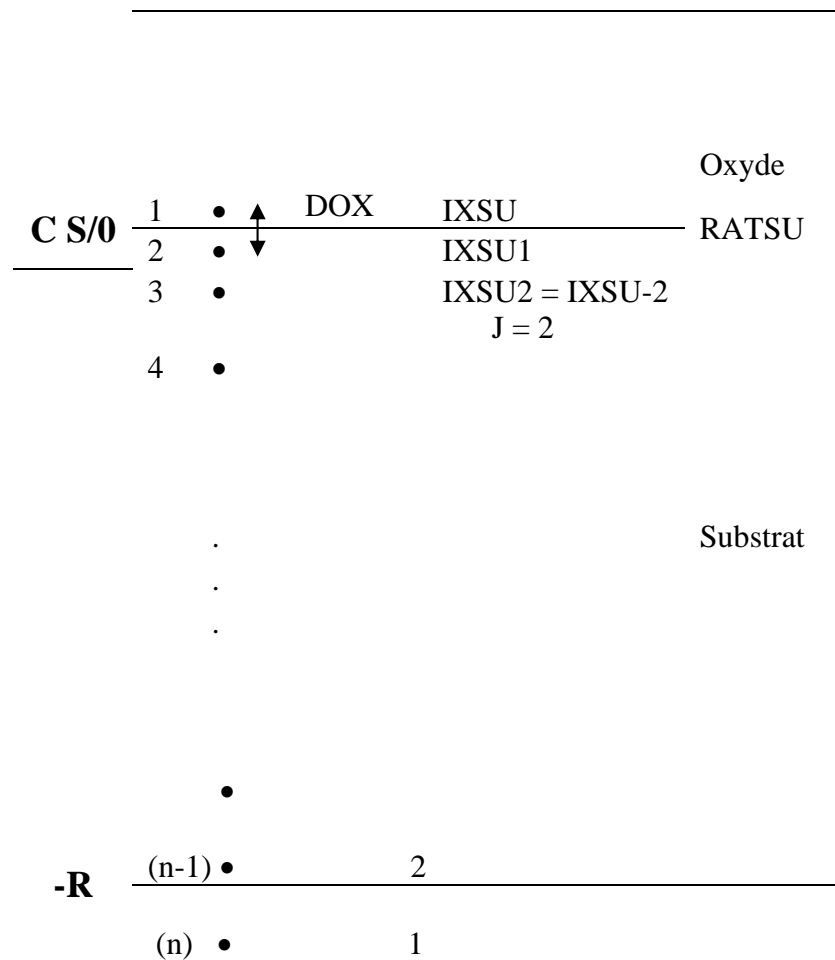


Figure B-1 : Maillage substrat oxyde

Soit :

$$RATOX = \frac{H_{ox}}{H_{ref}} \quad (B.1)$$

où H_{ox} est l'épaisseur de la couche d'oxyde, H_{ref} l'épaisseur de référence c.à.d., celle de la lamelle.

RATOX représente l'épaisseur adimensionnée de la couche d'oxyde. RATSU correspond à l'épaisseur adimensionnée de l'acier (substrat), elle est donnée par :

$$RATSU = \frac{H_{sub}}{H_{ref}} \quad (B.2)$$

où H_{sub} est l'épaisseur du substrat, qui est égale dans tout les calculs à 2 mm.

DOX est l'épaisseur de la maille de l'oxyde qui correspond à la taille de la maille de contact substrat oxyde, elle est donnée par :

$$Dox = \frac{RATOX}{IXOX - 2} \quad (B.3)$$

où IXOX est le nombre de mailles dans la couche d'oxyde.

Nous adoptons un maillage régulier dans les parties solide et liquide de la lamelle et dans la couche d'oxyde, et à partir de la maille de contact oxyde-substrat de taille Dox, la taille des mailles dans le substrat croît géométriquement d'un facteur $\alpha = 1,05$ (c'est le maillage dilaté du substrat)

Nous décrivons les positions des nœuds du substrat de sa surface vers son fond de la façon suivante :

La position du dernier nœud du substrat est notée 1, et correspond à la maille (IXSU) (voir figure B.1) qui est exprimée par la relation suivante :

$$ysu(1) = -\frac{Dox}{2}$$

La position du deuxième nœud est donnée par :

$$ysu(2) = ysu(1) + Dox = \frac{Dox}{2}$$

Le troisième nœud correspond à la position :

$$ysu(3) = ysu(2) + \alpha Dox = \frac{Dox}{2} + \alpha Dox$$

$$ysu(4) = ysu(3) + \alpha^2 Dox = \frac{Dox}{2} + \alpha Dox + \alpha^2 Dox$$

La position du n^{eme} nœud est exprimée par :

$$ysu(n) = ysu(n-1) + \alpha^{n-2} Dox = \frac{Dox}{2} + \alpha Dox + \dots + \alpha^{(n-2)} Dox \quad (B.4)$$

Or :

L'épaisseur calculée du substrat, notée l, est donnée par :

$$ysu(n) - \alpha^{n-2} \frac{Dox}{2} = l \quad (B.5)$$

$$\frac{Dox}{2} + \alpha Dox + \alpha^2 Dox + \alpha^3 Dox + \dots + \alpha^{(n-3)} Dox + \alpha^{(n-2)} Dox - \alpha^{(n-2)} \frac{Dox}{2} = l$$

$$Dox(1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots + \alpha^{(n-2)}) = l + (1 + \alpha^{(n-2)}) \frac{Dox}{2}$$

Nous obtenons ainsi l'épaisseur calculée du substrat l , qui est un peu différente de l'épaisseur prise pour le substrat RATSU :

$$l = Dox \times \frac{\alpha^{n-1}}{\alpha - 1} - 0.5 Dox \times (1 + \alpha^{n-2}) \quad (B.6)$$

Il faut vérifier que RATSU n'est pas très différent de l , par exemple :

$$\left| \frac{l - RATSU}{RATSU} \right| \leq 0.1 \quad (B.7)$$

La description de la position des nœuds dans le sens positif adopté dans les calculs est la suivante :

$$XSU(IXSU) = RATSU + 0.5 Dox \quad (B.8)$$

$$XSU(IXSU1) = RATSU - 0.5 Dox \quad (B.9)$$

avec $IXSU1 = IXSU - 1$

$IXSU2 = IXSU - 2$

Les positions des autres nœuds sont données par l'expression suivante :

$$XSU(I) = XSU(I + 1) - Dox \alpha^{(J-1)} \quad (B.10)$$

avec J allant de 2 à $IXSU1$ et $I = IXSU - J$

Les positions des nœuds dans la couche d'oxyde :

$$XOX(1) = l - 0.5 Dox \quad (B.11)$$

Pour les autres nœuds, pour $I > 1$ nous avons :

$$XOX(I) = XOX(I - 1) + Dox \quad (B.12)$$