

Ecole Doctorale « Science pour l'Ingénieur et Microtechniques »
Université de Franche - Comté
Université de Technologie de Belfort – Montbéliard
Université technique d'Etat de Tver

THESE
EN COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-
MONTBELIARD EN SCIENCES POUR L'INGENIEUR**

Par

SOKOLOV Dmitry Evguenievitch

Contribution au développement de la projection thermique à très
faible pression

Soutenu le 10 mars 2009
devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs

Monsieur Ghislain MONTAVON, Professeur, Faculté des Sciences et Techniques, Université de
Limoges

Monsieur Eric TOMASELLA, Dr. HDR., Maître de conférences, Université Blaise Pascal

Monsieur Christophe HOLLENSTEIN, Dr. Adjoint scientifique, CRPP Ecole Polytechnique Fédérale
de Lausanne

Examineurs

Monsieur Didier KLEIN, Professeur, Université de Technologie de Belfort Montbéliard

Monsieur Nicolay ZUBKOV, Professeur, Université Technique d'Etat de Tver

Monsieur Rodolphe BOLOT, Dr. HDR., Maître de conférences, Université de Technologie de Belfort
Montbéliard

Monsieur Vladimir MESHKOV, Professeur, Université Technique d'Etat de Tver

Monsieur Christian CODDET, Professeur, Université de Technologie de Belfort Montbéliard

A ma femme Anne–Madeleine

A ma fille Yéléna

A mes parents Evgueny et Vera et ma sœur Irina

A tous ceux qui m'ont fait confiance

«L'imagination est plus importante que le savoir » Albert Einstein

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort – Montbéliard (UTBM). J'exprime mes très sincères remerciements à Monsieur Christian CODDET, directeur du LERMPS, de m'avoir accepté et acquérir dans le laboratoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur Christophe HOLLENSTEIN, Adjoint scientifique du Centre de Recherche en Physique des Plasma de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Monsieur Ghislain MONTAVON, Professeur à Faculté des Sciences et Technique de l'Université de Limoges et Monsieur Eric TOMASELLA, Maître de conférences à l'Université Blaise Pascal, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à cette thèse en acceptant d'être les rapporteurs de mon travail.

Je remercie très sincèrement Messieurs Didier KLEIN, Rodolphe BOLOT, Nicolay ZUBKOV et Vladimir Meshkov d'avoir assuré l'encadrement des travaux toute en laissant libre cours de mon initiative.

Je remercie l'ensemble de mes collègues ainsi que tous les membres de l'équipe du laboratoire LERMPS, qui ont rendu ces années de recherche particulièrement animé et agréable.

Enfin, un grand merci à ma famille et mes proches pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ces années

Table de matières

Introduction générale	1
Chapitre I	
I.1 Introduction	6
I.2 Historique	8
I.3 Projection thermique: principe de base	10
I.3.1 Projection à la flamme	10
I.3.2 Projection à la flamme supersonique (HVOF)	12
I.3.3 Projection à détonation	13
I.3.4 Projection par arc électrique entre deux fils	14
I.3.5 Projection à l'arc soufflé	15
I.3.6 Projection par plasma d'induction haute fréquence	17
I.4 Analyse comparative des procédés de projection thermique	18
I.5 Description du procédé de projection plasma sous très faible pression	20
I.5.1 Plasma thermique	20
I.5.1.1. Influence de la pression environnant sur plasma thermique	23
I.5.1.2 Condition d'équilibre	25
I.5.1.3 Raréfaction du plasma	26
I.6. Transferts de l'énergie aux particules	29
I.6.1 Construction de dépôt	30
I.6.2 Qualité de dépôt	33
I.7 Développement du LPPS et nouvelles applications	35
I.8 Conclusion	39
I.9 Références bibliographiques	41
Chapitre II Développement des moyens expérimentaux	
II.1 Introduction	47
II.2 L'enceinte de projection et les systèmes d'asservissement.	48
II.2.1 Groupes de pompage	49
II.2.2 Générateur du plasma	51
II.3 Situation de l'enceinte de projection sous vide à l'origine	53

II.4 Systèmes de projection sous atmosphère contrôlée commercialisés.	54
II.5 Cahier des charges	55
II.5.1 Conception et travaux d'installation	56
II.6. Adaptation des moyens de diagnostique	59
II.6.1 Spectroscopie d'émission optique	59
II.6.1.1 Calibration	61
II.6.2 Dispositif de mesure du flux de chaleur transmis par les gaz	62
II.7 Conclusion	65
II.8 Références bibliographiques	66
Chapitre III Développement d'un divergent pour très basse pression	
III.1 Introduction	69
III.2 Conception d'un divergent de Laval contour cloche pour projection thermique à très basse pression.	71
III.2.1 Modélisation de l'injection des particules	72
III.3 Conception et fabrication du divergent	75
III.4 Conclusion	77
III.5 Références bibliographiques	78
Chapitre IV Résultats expérimentaux et discussions	
IV.1 Choix du matériau	80
IV.2 Etude expérimentale du divergent de Laval	83
IV.2.1 Etude de l'écoulement par imagerie numérique	83
IV.2.2 Etude du rendement thermique	86
IV.2.3 Mesures de flux	88
IV.2.4 Mesures de température	90
IV.2.5 Essais de projection thermique avec le divergent de Laval	91
IV.2.6 Conclusion	95
IV.3 Etude de la projection thermique sous basse pression.	95
IV.4 Etude théorique de la vaporisation d'une particule.	100
IV.5 Etude du jet de plasma par spectroscopie optique d'émission.	102
IV.6 Etude des impacts de particules	105
IV.7 Etude des particules de la poudre après la projection	108
IV.8 Etude de l'influence de la pression sur les vapeurs condensée	109

IV.9 Comparaison des dépôts	114
IV.10 Conclusion	116
IV.11 Références bibliographiques	118
Conclusions générales et perspectives	120

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Fig I.1 Classification des procédées de traitement de surface	7
Figure I.2. Evolution historique de la projection thermique [7]	9
Figure I.3. Schéma de principe de la projection à la flamme	11
Figure I.4 Schéma de principe de la projection HVOF	12
Figure I.5 Schéma de principe du canon à détonation	13
Figure I.6. Schéma de principe de la projection à l'arc	14
Figure I.7 Schéma de principe de la projection à l'arc soufflé	15
Figure I.8 Schéma de la projection HF ref [21]	17
Figure I.9 Caractéristiques des différents procédés de projection thermique [22].	18
Figure I.10 Classification des plasmas [26]	21
Figure I.11 Enthalpie de différents gaz en fonction de la température [28]	22
Figure I.12 Evolution des températures T_e et T_g en fonction de la pression [26].	26
Figure I.13 Variation de la pression en sortie de torche en fonction de la pression dans la chambre [44].	27
Figure I.14 Evolution du paramètre de raréfaction en fonction de la pression dans la chambre pour des paramètres opératoires de 600 A et 60 NI/min [44].	28
Figure I.15 Schéma de principe de la construction de dépôt par projection thermique	31
Figure I.16 Résultats des interactions des particules avec le substrat [53]	32
Figure I.17 Paramètres d'influence sur la qualité de dépôt plasma [54]	34
Figure I.18 Profils de la vitesse A et de la température B mesuré à distance de 775 mm à 10 et 2 mbar de pression aux paramètres plasma 1500A, 100 SLPM Ar, 3 SLPM H_2 [61]	36
Figure I.19 Profils de la vitesse A et de la température des particules B mesuré à distance de 975 mm à 10 et 2 mbar de pression aux paramètres plasma 1500A, 100 SLPM Ar, 3 SLPM H_2 [61]	37
Figure I.20 Revêtement de YSZ de structure colonnaire déposé sur une couche dense de YSZ, matière de base : poudre de YSZ	38

Chapitre II

Figure II.1 Installation initiale au début de l'étude	48
Figure II.2 Schéma de système de pompage et régulation	51
Figure II.3 Torche à plasma Sulzer Metco de type F4VB [4]	52
Figure II.4 Technologie ChamPro de Sulzer Metco [1]	54
Figure II.5 Système VPS de Medicoat. [9]	54
Figure II.6 Unité expérimentale pour LPPS Sulzer Metco [10]	55
Figure II.7 Structure portante	57
Figure II.8 Modélisation de la déformation d'un plateau d'accès sous une charge de 2 tonnes répartie sur 4 points d'appui	57
Figure II.9 Schéma de l'installation	58
Figure II.10 Dessin de la bride intermédiaire à gauche et profil de joint torique	58
Figure II.11 Installation VLPPS après modifications	59
Figure II.12 Schéma d'installation expérimentale de spectroscopie optique	61
Figure II.13 Calibration et vérification de la résolution du spectromètre à l'aide des raies doublets du sodium	62
Figure II.13 Dispositif de mesure de flux [17]	64

Chapitre III

Figure III.1 a) Transformation d'un écoulement radial en un écoulement parallèle, b) divergent de Laval pour écoulement parallèle et uniforme [2]	69
Figure III.2 Profils des pressions et des températures des jets de plasma pour le divergent conique (gauche) et le divergent de Laval contour cloche (droite) [6].	70
Figure III.3 Profil de divergent calculés pour une diamètre au col de 5 mm [9]	71
Figure III.4 a) Divergent de Laval adapté sur une anode de diamètre 5 mm; b) Divergent de Laval avec serpentin de refroidissement [10].	72
Figure III.5 Maillage du divergent et de l'injecteur de poudre	73
Figure III.6 Résultats de modélisation en fonction de la pression, densité, vitesse et nombre de Mach	73
Figure III.7 Résultats de modélisation de température totale et distribution des particules	74
Figure III.8 Résultats de la modélisation : température totale et vitesse des particules	75
Figure III.9 Schéma du divergent de Laval et partie de la torche F4VB	76

Figure III.10 Photographie du divergent avec serpentín de refroidissement et écrou de fixation de l'anode.	76
Figure III.11 Photographie du montage final de divergent sur la torche F4VB	77
Chapitre IV	
Figure IV.1 Evolution de tension de vapeur du cuivre en fonction de la température [6]	81
Figure IV.2 Diagramme d'énergie et de transitions spectrales de l'atome de cuivre [8]	82
Figure IV.3 Influence de la pression sur l'écoulement du jet de plasma	84
Figure IV.4 Influence de la pression sur l'écoulement du jet de plasma pour deux buses.	85
Figure IV.5 Photographies par camera thermique du jet de plasma avec a) divergent standard et b) divergent de Laval	85
Figure IV.6 Evolution de la puissance efficace en fonction de puissance électrique	87
Figure IV.7 Influence de la pression dans l'enceinte sur la densité de flux	88
Figure IV.8 Diamètre d'impact du jet pour deux pressions de 100Pa et 10KPa	89
Figure IV.9 Influence de divergent sur la densité de flux	90
Figure IV.10 Distribution granulométrique des particules	92
Figure IV.11 Image MEB de la poudre utilisé pour les tests	92
Figure IV.12 Macrostructure du revêtement de cuivre	94
Figure IV.13 Colmatage du divergent de Laval	94
Figure IV.15 Microstructures des revêtements de cuivre	97
Figure IV.16 Image MEB de la fracture du dépôt du cuivre (température du substrat 450°C)	98
Figure IV.17 Taux de porosité à gauche et dureté à droite en fonction de la température du substrat	99
Figure IV.19 Rapport d'analyse de surface	99
Figure IV.20 Evolution de la rugosité de surface en fonction de la température de l'échantillon	100
Figure IV.21 Images des jets de plasma et spectres d'émission mesurés expérimentalement	103
Figure IV.22 Spectres d'émission d'un plasma lors de l'injection du cuivre dans la torche	104
Figure IV.23 Variation d'intensité de la raie d'émission 515,3 nm pour différentes pressions et distance de la torche	105
Figure IV.24 Observations MEB des dépôts obtenue à une pression de 100 Pa	107

Figure IV.25 Observation MEB du dépôt de la phase condensé de cuivre sur le substrat placé en dehors de l'axe du jet	108
Figure IV.26 Image MEB d'un revêtement sur un substrat placé à plus de 2m	109
Figure IV.27 Image MEB de la poudre projeté, non déposée et récolté hors de l'axe de projection	109
Figure IV.28 Schéma descriptif du montage pour une étude des phases condensée	110
Figure IV.29 Image MEB des phases condensé aux différentes pressions de travail	112
Figure IV.30 Image MEB de défaut de croissance observé	114
Figure IV.31 Images MEB des dépôts obtenue par la technique du PVD aux différent pressions : a), b) – 14 Pa ; c), d) – 0,3 Pa	115

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 Caractéristiques des revêtements obtenues par différents procédés [23]	19
Tableau I.2 Energie des atomes (en eV) [27]	21
Tableau I.3 Energie de dissociation des molécules (en eV) [27]	22
Tableau I.4 Libre parcours moyen et nombre de Knudsen	24

Chapitre II

Tableau II.1 Caractéristiques du spectromètre Jobin Yvon triax 190	60
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 Influence des dérivées thermodynamiques sur le rapport A_e/A^* [9]	71
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 Propriétés physicochimique du cuivre	80
Tableau IV.2 Diagramme d'énergie et de transitions spectrales de l'atome de cuivre	82
Tableau IV.3 Température dans le jet de plasma à 5 mm de la sortie du divergent	91
Tableau IV.4 Paramètres de projection	93
Tableau IV.5 Paramètres de projection	96
Tableau IV.6 Paramètres de projection pour l'étude des impacts des particules	106
Tableau IV.7 Températures à proximité du substrat, vitesse de déposition en fonction de la pression de projection	111
Figure IV.8 Tableau modes de croissance des couches	113

INTRODUCTION GENERALE

Pendant très longtemps, la mise en concurrence des procédés d'élaboration reposait sur le seul critère du coût de production. Aujourd'hui, l'évolution de nos sociétés ajoute, au coût classique du procédé, la prise en compte de la notion de développement durable. Ceci se traduit par la recherche de l'optimisation des procédés en ce qui concerne la quantité de matière première du matériau à utiliser, la quantité d'énergie nécessaire pour le réaliser, le cycle et la durée de vie du produit concerné et l'ensemble des impacts environnementaux de chaque étape. Les procédés d'élaboration innovants de demain devront donc reposer sur ces principes.

Cette thèse, s'inscrit dans cette démarche et concerne le développement d'une nouvelle technique d'élaboration de dépôts par voie sèche dans un contexte de développement de procédés de traitement de surface non polluants et susceptibles de permettre la réalisation de dépôts de haute qualité fonctionnelle. Il est à signaler que sa réalisation a pu se faire grâce à l'aide de la communauté d'agglomération du pays de Montbéliard, du conseil régional de Franche Comté et de l'Institut des traitements de surface de Franche Comté.

L'industrie attend aujourd'hui que les méthodes de traitement de surface permettent l'obtention de revêtements protecteurs avec une forte efficacité. Pour ce faire, la technique doit prendre en compte à la fois la matière première au niveau de sa consommation et de ses déchets, mais également la qualité environnementale du revêtement obtenus et des déchets engendrés. Dans cette optique, nous avons donc choisi de développer la technologie de la projection thermique applicable à basse et très basse pression.

Ce procédé est étudié depuis vingt ans, mais l'intérêt de cette étude est de viser son application aux très faibles pressions entre 100 et 1000 Pa. Ceci afin de rapprocher cette nouvelle technologie à celle des dépôts par voie physique en phase vapeur, mais en augmentant la vitesse et l'efficacité de réalisation des dépôts.

Pour ce faire nous avons tenu compte des progrès dans la maîtrise des systèmes de pompage, des alimentations électriques, des systèmes d'automatisation, des régulations en ligne, de la robotisation et de la distribution des poudres, etc.

Les techniques de revêtement font partie d'une large gamme de procédés de traitement des surfaces dont le premier chapitre décrira l'essentiel. Parmi ces multiples procédés, la

technique de revêtement par projection thermique plasma représente aujourd'hui un procédé industriel qui propose différentes solutions efficaces pour nombre de domaines tel que le biomédical et la santé (implants, couronnes dentaires, prothèse), l'énergétique (turbines à gaz, alternateurs, chambres de combustion) et le transport (véhicules terrestres, trains, avions et engins spatiaux).

Cette technique répond à l'attente écologique des procédés de fabrication, car c'est un procédé par voie sèche, qui n'utilise pas des polluants lors de sa mise en œuvre et ne conduit qu'à très peu de déchets à l'issue.

Il est ainsi possible d'obtenir un revêtement de haute qualité, à prix raisonnable, tout en ayant un moindre impact environnemental.

Pour présenter ce travail, la thèse est organisée en quatre chapitres :

Le premier est consacré à la présentation de l'état de l'art. La technique de la projection thermique y est présentée avec son contexte historique. Un accent particulier est porté sur la projection thermique plasma sous pression réduite.

Le développement technologique est décrit dans le second chapitre. Une brève description des conditions particulières de travail pour les installations sous vide et des systèmes techniques associés est tout d'abord donnée. Ensuite les concepts issus du travail et le cahier des charges sont présentés pour une nouvelle enceinte de projection. Les problèmes de conception liés à l'enceinte, à la régulation du vide, aux systèmes d'asservissement et à la torche plasma sont décrits ainsi que les solutions techniques choisies et validées. L'implantation des moyens de diagnostic tels que spectroscopie d'émission optique et mesure de flux y est présentée également. A l'issue de ce second chapitre nous concluons sur la conception et la réalisation d'une nouvelle enceinte de projection thermique plasma à très basse pression et les différents tests de validation de son efficacité.

Le troisième chapitre aborde une partie plus théorique qui concerne la modélisation des écoulements du jet de plasma à la sortie de la torche ainsi que les conditions d'injection des particules dans la torche. Les simulations numériques sont réalisées en utilisant le logiciel FLUENT. Les résultats de la modélisation ont permis de valider un concept de divergent

nouveau. La conclusion de ce chapitre est donc la présentation et la réalisation de ce divergent avec un développement spécifique pour être adapté sur la base d'une torche F4VB classique.

Les principaux résultats destinés à la validation de ce nouveau procédé et leurs discussions sont présentés dans le chapitre quatre. Une première partie présente les différentes expériences destinées à caractériser ce système au niveau de la puissance efficace et du flux d'énergie transmis au substrat. Une comparaison entre le divergent de Laval développé et un divergent classique monté sur la torche F4VB est présenté. Ensuite l'influence de la température du substrat sur les revêtements obtenus à basse pression est caractérisée par la réalisation d'expériences pour valider les choix techniques. Enfin, une méthode pour séparer les phases vapeurs par rapport aux particules fondues est développée. Elle permet d'étudier la phase condensée. Pour finir, les revêtements obtenus sont comparés avec des revêtements obtenus par la technique PVD.

Une conclusion générale permet de réaliser la synthèse de ce travail doctoral. Il y est décrit les principaux développements auxquels nous sommes parvenus :

- réalisation d'une nouvelle enceinte de grande dimension pour mettre en œuvre la projection thermique à très faible pression ;
- développement d'une méthode de conception pour un divergent de Laval appliqué à une torche F4VB et utilisable à pression réduite ;
- développement d'un nouveau procédé d'obtention de dépôts par voie sèche permettant d'obtenir des revêtements possédant des caractéristiques microstructurales comparable à celle de revêtement obtenus par PVD.

Pour finir nous indiquerons les voies futures d'application de nos travaux.

CHAPITRE I

Etude bibliographique. L'état de l'art.

I.1 Introduction

Protection de ses biens, outils de travail, armes, moyens de transport etc. préoccupent l'homme depuis de longues décennies. Les premiers revêtements de peinture, de vernis ou tout simplement les imprégnations dans la résine datent de la préhistoire. Des placages métalliques utilisant notamment des matières nobles comme l'or ou l'argent nous sont parvenus à travers les vestiges des civilisations depuis l'antiquité. La dépôt de métaux par le biais de réactions chimiques était déjà connu des égyptiens et a donné naissance à la galvanoplastie. L'histoire moderne a été marquée par des découvertes dans tous les domaines avec un capital croissant de connaissances en physique, chimie, sciences et techniques. Mais c'est seulement depuis la période d'histoire moderne que l'homme a commencé à s'intéresser aux aspects physiques et chimiques des méthodes de traitement employées. Ce qui permet non seulement de mieux comprendre et de maîtriser les mécanismes des procédés mais aussi de développer de nouvelles techniques [1].

Les procédés de traitement de surface peuvent être classés en deux grandes familles : celle des revêtements constitués par une couche protectrice superficielle et celle des transformations structurales. Les transformations structurales sont des méthodes de modification des propriétés surfaciques. Elles peuvent être réparties en groupes fonctionnels de modification métallurgique d'une couche superficielle par traitement mécanique ou thermique, et de modification chimique par conversion, via une réaction chimique ou la diffusion.

En fonction de la technologie utilisée, les revêtements peuvent être obtenus par voie humide ou sèche. Historiquement ce sont les procédés par voie humide qui ont été développés en premier. Mais ces procédés, de par les composés utilisés dans les bains, tels que arsenic, scianure, métaux lourds, etc., ont un impact environnemental très fort. Ainsi de nouveaux procédés ont été mis au point.

La figure I.1 présente les principaux procédés utilisés pour le traitement de surface. Ils sont regroupés par transformations structurales et revêtements par voie sèche ou humide.

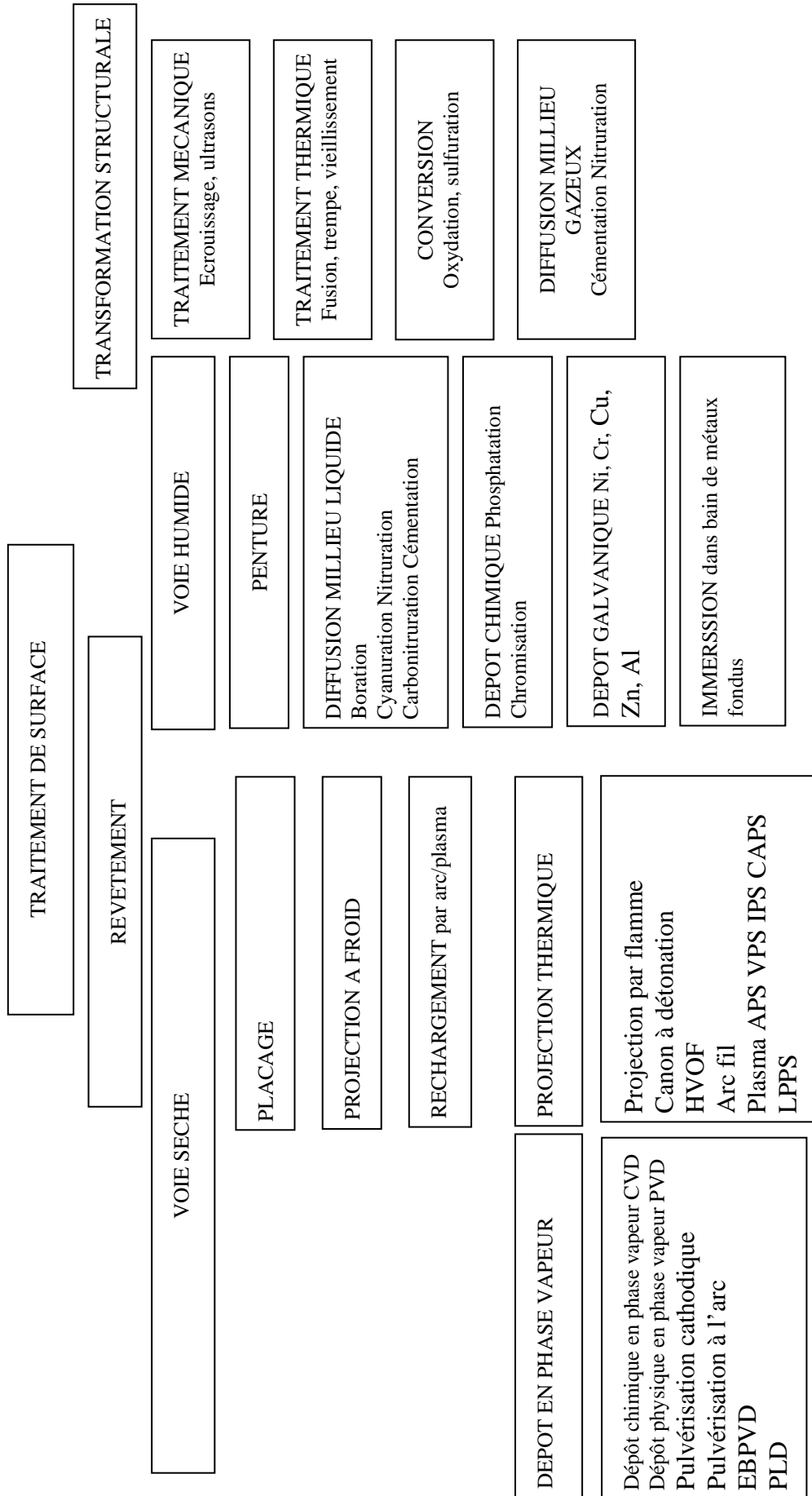


Figure I.1 Classification des procédés de traitement de surface

I.2 Historique

Parmi les techniques dites «propres», la projection thermique est l'une des plus anciennes. Ce travail concerne un nouveau développement de cette technologie. La projection thermique a plus de 100 ans. Au début du 20^{ème} siècle (1909) un ingénieur suisse de Zurich, le Docteur Max Ulrich Schoop a minutieusement étudié l'impact de balles en plomb sur un mur en béton, ce qui lui a inspiré de réaliser une invention portant sur l'utilisation de la technique de revêtement en plomb ou en zinc par projection de métal fondu. Dans un premier temps, il a utilisé un creuset rempli de métal fondu et de l'air préalablement chauffé pour la pulvérisation et la projection du métal. Après différentes évolutions techniques, l'utilisation d'un chalumeau comme source d'énergie et d'un métal en poudre a été qualifiée et brevetée en 1911 comme "processus pour fondre un matériau dans une zone de chauffage et pour le propulser à l'état fondu et/ou ramolli par la chaleur, sur une cible pour y former un enduit" [2]. Concernant la source enthalpique, la première innovation a été brevetée par Hermann Drösse. Il a proposé un appareil de chauffage par arc électrique [3]. Depuis, les procédés avec utilisation de l'arc n'ont pas cessé d'évoluer. En 1912 Schoop remplace la poudre par un fil métallique en créant un véritable pistolet de projection. En 1915, il dépose un brevet sur le principe de la projection par arc électrique entre deux fils [4]. Le procédé devient utilisable pour de nombreuses applications dans les domaines de la protection de surface, de l'anticorrosion, de la réparation et du rechargement. Son inventeur reçoit une récompense de mérite en 1915 et la technologie est mondialement connue depuis sous le nom de «schoopage».

A partir de ce cette période deux types de source enthalpique ont été développés. Le premier utilise l'énergie de la combustion et le second l'énergie d'une décharge électrique continue.

La combustion a été au départ le procédé le plus développé, marqué par l'apparition du canon à détonation (D-Gun Coatings) breveté par Praxair Surface Technology dans les années 50. La nécessité d'utiliser des matériaux réfractaires, notamment dans le domaine de l'aérospatial, a entraîné le développement de nouvelles techniques, en particulier l'utilisation de l'énergie du plasma. Le développement des équipements, notamment des générateurs de plasma, a permis d'améliorer la longévité des torches (brevet SNECMA déposé en 1960) et

par conséquent rendu de plus en plus utilisés les procédés de projection par plasma dont l'abréviation anglaise APS (Atmospheric Plasma Spraying) est largement répandue dans les publications depuis.

Les années 70 montrent le développement de la projection plasma sous faible pression résiduelle. Le premier dépôt a été obtenu par Muehlberger en utilisant la technique baptisée par la suite Vacuum Plasma Spraying (VPS) ou Low Pressure Plasma Spraying (LPPS). Elle permet d'exploiter le procédé pour l'obtention de dépôts métalliques denses sans présence d'oxydes et avec une meilleure adhérence [5,6].

Un autre procédé qui a marqué l'évolution technologique de la projection thermique mais par source enthalpique gazeuse est en 1983 le procédé High Velocity Oxy-fuel (HVOF), technique de Browning Engineering qui a fourni des revêtements à haute température pour les turbines à gaz dans le domaine aéronautique et spatial.

La figure I.2. illustre les développements importants et leur impact sur l'évolution globale de la technologie de la projection thermique ainsi que l'extension de la gamme des matériaux utilisés.

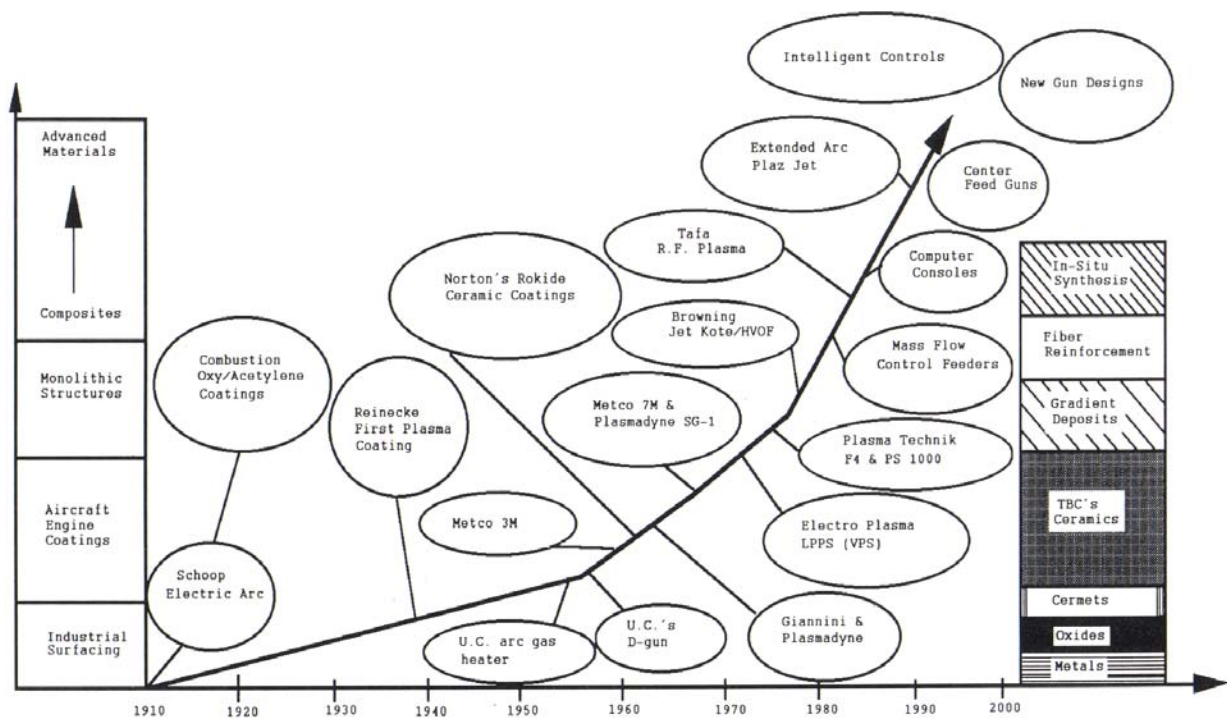


Figure I.2. Evolution historique de la projection thermique [7]

Ainsi depuis les premiers travaux de Schoop, la compréhension des phénomènes physiques impliqués dans le procédé, l'avancement des modélisations, le développement des systèmes de contrôle en ligne, la robotisation et l'automatisation des processus ont assuré un progrès constant de la projection thermique et de son application pour l'élaboration de nouveaux matériaux.

I.3 Projection thermique: principe de base

Quelle que se soit la technique de projection thermique utilisée, le principe est basé sur l'introduction de la matière à projeter dans une source d'enthalpie dotée d'énergie cinétique. Les matériaux introduits sont utilisés sous différentes formes : poudres, baguettes ou fils continus. La source d'enthalpie peut être obtenue de deux façons distinctes :

- par combustion/détonation des mélanges gazeux (projection à la flamme, projection par canon à détonation);
- par ionisation de gaz de différentes natures (air, argon, hydrogène, hélium, etc.) à l'aide d'une décharge électrique ou d'une exposition à un rayonnement électromagnétique à haute fréquence (projection plasma à l'arc soufflé ou plasma radio fréquence).

Le matériau qui pénètre dans la source enthalpique subit un transfert thermique et cinétique. Il est fondu et accéléré en direction d'un substrat sur lequel il va former un revêtement par empilement successif de particules écrasées et solidifiées [8,9].

I.3.1 Projection à la flamme

L'utilisation de l'énergie d'une réaction chimique de combustion est un principe de base pour trois grandes techniques de projection à la flamme.

En fonction de la propagation de la réaction chimique différentes techniques sont utilisables. La projection à la flamme classique a une vitesse d'éjection des gaz de l'ordre de 100 à 150 m/s. La technique appelée HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) qui basée sur la combustion continue de gaz introduits sous pression à fort débit, ce qui conduit à en une

vitesse d'éjection variant entre 1500 et 2500 m/s. Enfin la projection par détonation : c'est un processus discontinu permettant d'utiliser l'énergie d'une détonation.

La projection à la flamme est une technique largement employée dans le monde compte tenu de sa simplicité et de son faible coût d'équipement. Les pistolets à flamme sont principalement utilisés pour projeter les matériaux sous forme de poudre, de fils ou de baguettes. Le principe est fondé sur l'introduction du matériau à déposer dans la flamme [figure I.3]. Les principaux mélanges de gaz enthalpiques sont : acétylène/oxygène, hydrogène/oxygène ou propane/oxygène. Ils permettent d'atteindre des températures de flamme de 3200°C, 2700°C et 2400°C respectivement à la stœchiométrie. Le projectile subit des échanges thermique et cinétique dans la flamme et est donc fondu et accéléré avant d'être déposé en fines gouttelettes («splats» en appellation anglaise) sur la surface à revêtir [10].

Les premiers matériaux utilisés étaient le plomb et le zinc pour des applications de protection anti-corrosion. Depuis, la gamme des matériaux ainsi que les applications ont été élargies. Des métaux pur comme Zn, Al, Cu, Sn, Pb, Ni, Mo, des aciers y compris des aciers inoxydables, des alliages à base de Zn, Cu, Ni ou Sn, mais aussi des polymères peuvent être utilisés comme matériaux d'apport sous forme de poudre ou en fils. Des céramiques Al_2O_3 , $Al_2O_3-TiO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2-CaO sous forme de cordons ou de baguettes peuvent être aussi déposées en utilisant cette technique [11, 12].

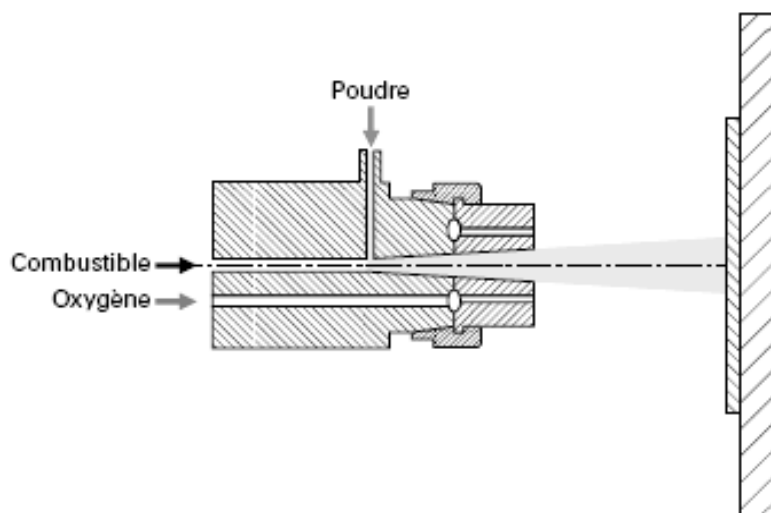


Figure I.3. Schéma de principe de la projection à la flamme

La technique propose de multiples solutions pour des problèmes d'usure, de corrosion, de protection thermique, etc., via la projection mais aussi le traitement par refusion des revêtements obtenus pour améliorer leur propriétés. Cependant elle reste limitée à des

matériaux dont la température de fusion est inférieure à celle de la flamme. La vitesse des particules varie entre 30 et 150 m/s, ce qui produit des taux des porosités relativement élevés (entre 5 et 10%) et une adhérence limitée. Le taux de dépôt varie de quelques kilogrammes par heure pour la projection de poudre jusqu'à quelques dizaine de kilogrammes par heure pour la projection de fil.

I.3.2 Projection à la flamme supersonique (HVOF)

Le principe de la technique HVOF est le même que celui de la projection à la flamme. Ses particularités sont: en premier un processus de déflagration qui se produit dans un volume confiné et en second une expulsions des gaz à travers un divergent de type Laval [Figure I.4]. Carburant et comburant sont injectés dans la chambre de combustion sous pression avec des débits variant entre 100 et 500 NL/min. La réaction de réduction provoque une forte expansion du mélange gazeux qui se propage à vitesse sonique dans la tuyère et passe au-delà dans le divergent et le jet externe. Les mélanges carburant/comburant sont de type gazeux (oxygène – hydrogène/propane/propylène/gaz naturel) ou liquide (air comprimé – kérosène ou white spirit) pour le procédé appelé HVAF (High Velocity Air Fuel) .

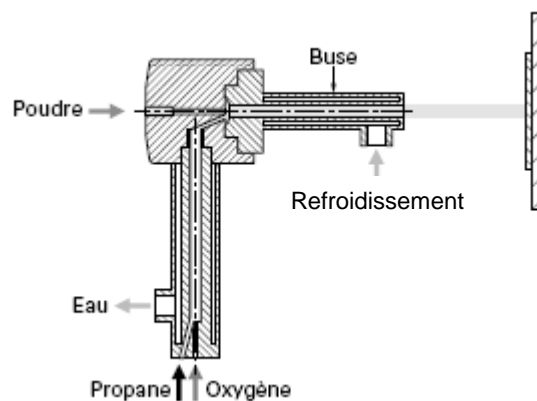


Figure I.4 Schéma de principe de la projection HVOF

L'espace réduit de la chambre de combustion favorise le transfert thermique entre les particules et la flamme. L'écoulement supersonique transmet une densité de quantité de mouvement importante, ce qui permet d'avoir un dépôt de très bonne qualité avec une dureté élevée. Le taux de porosité est généralement inférieur à 2% avec une bonne adhérence (70-90 MPa) et une faible rugosité de surface. Ce procédé permet de déposer des métaux (Ni, Co, Mo, Cr), des alliages (Inconel, MCrAlY, NiCr), des alliages auto-fusibles, mais aussi des carbures

(WC-Co, TiC-Ni). Les applications sont les protections anti-corrosion et anti-usure, les barrières thermiques, mais également la réparation, avec des dépôts de fortes épaisseurs en plusieurs passes [11]. Le coût de l'utilisation est fortement lié à la nature et à la consommation des gaz qui peut atteindre 1000 NL/min. Le taux de dépôt est de l'ordre d'une dizaine de kilogrammes par heure.

I.3.3 Projection à détonation

Le procédé est connu sous le nom de D-Gun (detonation gun). Le dispositif principal est un canon à détonation, où la réaction d'oxydation se produit avec une vitesse supérieure à la vitesse du son [Figure I.5.] Le canon est constitué d'un tube de diamètre 21 à 25 mm et d'une longueur d'environ 1 m fermé d'un côté. Il est équipé d'un système de soupapes pour injecter les gaz et la poudre ainsi que d'un dispositif d'allumage entièrement automatisé. La poudre est injectée en même temps que le mélange des gaz (généralement acétylène/oxygène). L'onde de choc de l'explosion amorcée par une étincelle propulse la poudre tout au long du canon avec une vitesse proche de 1000 m/s.

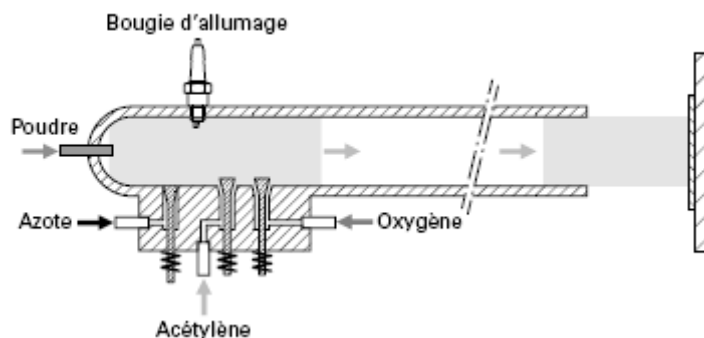


Figure I.5 Schéma de principe du canon à détonation

Les allumages sont reproduits avec une fréquence de 4 à 10 tirs par seconde et successivement suivis d'un balayage du canon avec un gaz neutre. Le revêtement obtenu possède un faible taux de porosité (moins de 1%) et une très bonne adhérence (80 MPa) mais il est limité à une épaisseur qui ne dépasse pas 300 μm [12].

Les matériaux les plus fréquemment utilisés sont les carbures de W et de Cr avec des liens de Ni ou Co, mais aussi des oxydes de chrome ou de l'aluminium. Les applications en protection anti-usure sont dans les domaines de l'aéronautique et de la sidérurgie.

I.3.4 Projection par arc électrique entre deux fils

La projection à l'arc est le premier procédé ayant utilisé l'énergie d'une décharge électrique. Il consiste en un arc électrique créé entre deux fils consommables et un jet de gaz comprimé qui sert à pulvériser et à projeter le métal fondu en fines gouttelettes sur le substrat. L'équipement consiste en un pistolet de projection, un système d'avancement des fils, un générateur de courant asservi par une régulation automatique et une source de gaz comprimé (généralement de l'air mais l'utilisation d'un gaz neutre est possible). Les fils sont amenés dans la zone de fusion du pistolet à travers des électrodes guides qui assurent leur bon positionnement et le transfert du courant [Figure I.6]. L'arc électrique est généré entre les deux fils en contact et permet de les fondre. La température dans la zone de fusion peut être de l'ordre de 6000 K. Le métal fondu est pulvérisé grâce au jet de gaz comprimé et projeté sur le substrat. Les épaisseurs des dépôts varient de 0.2 à 3 mm avec un taux de porosité de 5 à 10% et une adhérence de 20 à 40 MPa. La technique est simple et peu coûteuse et permet de déposer la matière avec un débit important (de 5 à 30 kg/h). L'utilisation d'un gaz neutre diminue sensiblement la présence d'oxydes dans le dépôt. Des modifications du pistolet et l'emploi d'un second jet de gaz ont permis de concentrer le flux de matière atomisée et de diminuer la porosité des couches.

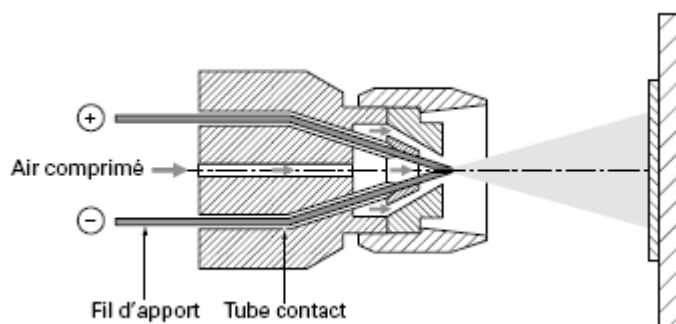


Figure I.6. Schéma de principe de la projection à l'arc

Les matériaux projetés sont des métaux conducteurs électriques (aluminium, cuivre, zinc, molybdène), des aciers mais aussi des alliages NiCrAl, NiMoAl. L'une des limites importantes du procédé est la nature des matériaux (tréfilabilité et conductibilité). La gamme des matériaux projetés peut être élargie en utilisant la technologie des fils fourrés qui permet de déposer des carbures (CrC, WC, TiC) et des oxydes ainsi que d'élaborer des couches composites [13].

I.3.5 Projection à l'arc soufflé

Le procédé est communément appelé projection plasma. La source d'enthalpie utilisée est un plasma produit par le soufflage d'une décharge d'arc électrique. La première utilisation de cette technique a été réalisée par Reineck et est datée de 1938 [14]. Le principe est basé sur l'introduction de particules solides dans un plasma pour pouvoir les fondre, les accélérer et enfin les déposer sur le substrat.

La décharge électrique se produit entre l'anode et la cathode dans la torche de projection grâce à un générateur du courant continu. Le gaz plasmagène, généralement constitué d'un mélange d'argon et d'hydrogène ou d'hélium, est injecté entre les électrodes ou l'arc électrique est produit. Le gaz subit une dissociation moléculaire (pour l'hydrogène) et/ou une ionisation partielle qui produit d'une forte expansion et une détente du jet de plasma en sortie de tuyère [Figure I.7].

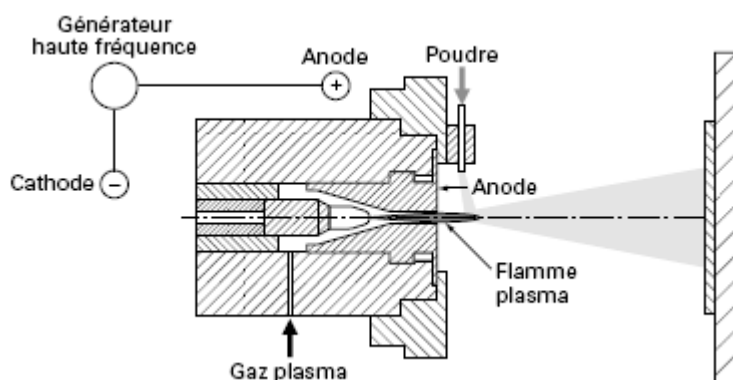


Figure I.7 Schéma de principe de la projection à l'arc soufflé

L'injection de la poudre peut être effectuée à l'extérieur de la torche ou dans la partie terminale de l'anode même, pour certaines applications.

Plusieurs procédés utilisent la torche à plasma. Historiquement la projection plasma sous air est le premier procédé industrialisé dans les années 60. L'APS (Atmospheric Plasma Spraying) est la technique la plus largement appliquée pour la projection d'une gamme de matériaux très variée et pour de nombreuses applications (anti-usure, barrière thermique et conducteur thermique, antioxydant, anticorrosion, abrasable, conducteur et isolateur électrique, mais aussi réparation par rechargement et biomédical) [15]. La projection est menée habituellement dans des cabines insonorisées en environnement atmosphérique, et équipées de systèmes de ventilation et de recyclage. L'inconvénient principal est dû à la

présence d'air qui refroidit rapidement le plasma par engouffrement dans le jet [16], et qui réagit avec la poudre injectée et/ou le substrat pour produire des oxydes.

L'IPS (Inert Plasma Spraying) ou la projection plasma sous atmosphère inerte représente une solution pour diminuer le taux d'oxydation dans les matériaux sensibles. Elle permet d'améliorer la qualité du dépôt et son adhérence, mais aussi de réduire le refroidissement du jet de plasma. Le procédé est réalisé dans une chambre remplie de gaz neutre généralement d'argon ou sous une protection localisée. Le gaz neutre le plus utilisé est l'argon. Le jet de plasma est légèrement plus long qu'en APS mais la température et la vitesse sont similaires à condition de pression identique, mais l'entraînement d'argon dans le plasma le refroidit nettement moins [17].

La technologie CAPS (Controlled Atmosphere Plasma Spraying) permet la projection plasma sous atmosphère contrôlée. Elle présente un avantage considérable qui est l'augmentation de sa densité d'énergie du plasma, qui favorise les échanges thermiques et permet donc de déposer des matériaux réfractaires. Ce procédé nécessite des installations plus complexes et coûteuses, mais souvent multifonctions, qui permettent de réaliser la projection sous atmosphère de gaz inerte ou réactive, à pression atmosphérique ou raréfiée et également en surpression jusqu'à 0,4 MPa.

La projection plasma sous l'eau est utilisée dans le domaine de la réparation, de la maintenance et la mise en œuvre des installations sous l'eau. Une torche plasma conventionnelle peut être utilisée après certaines modifications, notamment du divergent. La projection est effectuée sur une distance très courte compte tenu du confinement du jet de plasma par l'eau. Le procédé permet d'obtenir des rechargements ayant une adhérence et une épaisseur importantes.

Low Pressure Plasma Spraying (LPPS), est un procédé de projection plasma sous basse pression (généralement d'argon) développé par Muehlberger dans les années 75 [6]. Une autre dénomination de ce procédé VPS (Vacuum Plasma Spraying), est apparue lors de l'utilisation de pressions de travail de l'ordre 3 à 30 KPa. La projection thermique sous très basse pression (inférieure à 1 KPa) est appelée Very Low Pressure Plasma Spray (VLPPS). Cette technologie requiert une enceinte de travail étanche. Le milieu neutre associé à l'atmosphère contrôlée en oxygène et en pression permet d'obtenir des dépôts exempts

d'oxydes. La forte détente des gaz dans le divergent de la torche (différence de pression entre le col de la tuyère et la chambre) résulte en une accélération de l'écoulement du plasma, et par conséquent des particules, ce qui permet de réaliser des dépôts très denses. Le préchauffage des pièces peut être réalisé sans risque d'oxydation de la surface, ce qui augmente le phénomène de diffusion, diminue les contraintes résiduelles et améliore la qualité de l'interface entre les matériaux du substrat et du dépôt.

I.3.6 Projection par plasma d'induction haute fréquence

Cette technique relativement récente, apparue dans les années 1980, est basée sur l'utilisation d'un plasma de décharge inductive. A l'issue des travaux de l'université de Sherbrooke, des applications pour les dépôts métalliques de Ni et NiCr ont été proposées [19]. Le plasma est initialement amorcé par une source extérieure comme un arc de décharge électrique à haute tension. Cet arc crée une zone localement conductrice entretenue par les courants induits [20]. La génération du plasma se passe dans un tube généralement en quartz qui est entouré par un inducteur appliquant un champ magnétique alternatif à haute fréquence [Figure I.8].

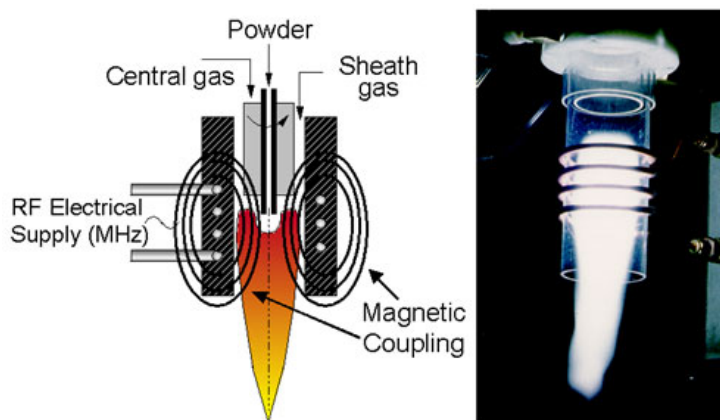


Figure I.8 Schéma de principe de la projection HF ref [21]

L'injection des particules est effectuée axialement à l'aide d'un injecteur refroidi par l'eau. La vitesse d'écoulement du gaz est directement liée au diamètre intérieur de la torche (de l'ordre de 50 mm) et entraîne un séjour plus long des particules dans le plasma, ce qui permet de fondre les particules de grande taille (~100 μm). L'utilisation de la projection plasma HF est possible sous atmosphère inerte ou réductrice dans une gamme de pression située entre 10 et 200 kPa. Il est possible d'y utiliser un divergent de type de-Laval qui permet d'atteindre une

vitesse d'écoulement supersonique pour une pression de chambre d'environ 6 kPa. La torche reste immobile pendant la projection, donc c'est le substrat qui doit être déplacé.

I.4 Analyse comparative des procédés de projection thermique

Les différents procédés de projection thermique peuvent être représentés sur un diagramme [Figure I.9] caractérisant les échelles de transferts d'énergie (thermique et cinétique) entre la source d'enthalpie et les particules. On peut constater que la technique VPS est positionnée comme un procédé permettant d'atteindre une vitesse de particules importante, de l'ordre de 600 m/s, alors que la température du plasma peut s'élever jusqu'à 20000°C. La vitesse des particules a une influence directe sur les caractéristiques du dépôt telles que sa densité et son adhérence. D'autre part, la température maximale de la source enthalpique impose la limite d'utilisation de certains matériaux dont la température de fusion est élevée. La combinaison de ces deux caractéristiques démontre l'intérêt de l'utilisation de la technique LPPS.

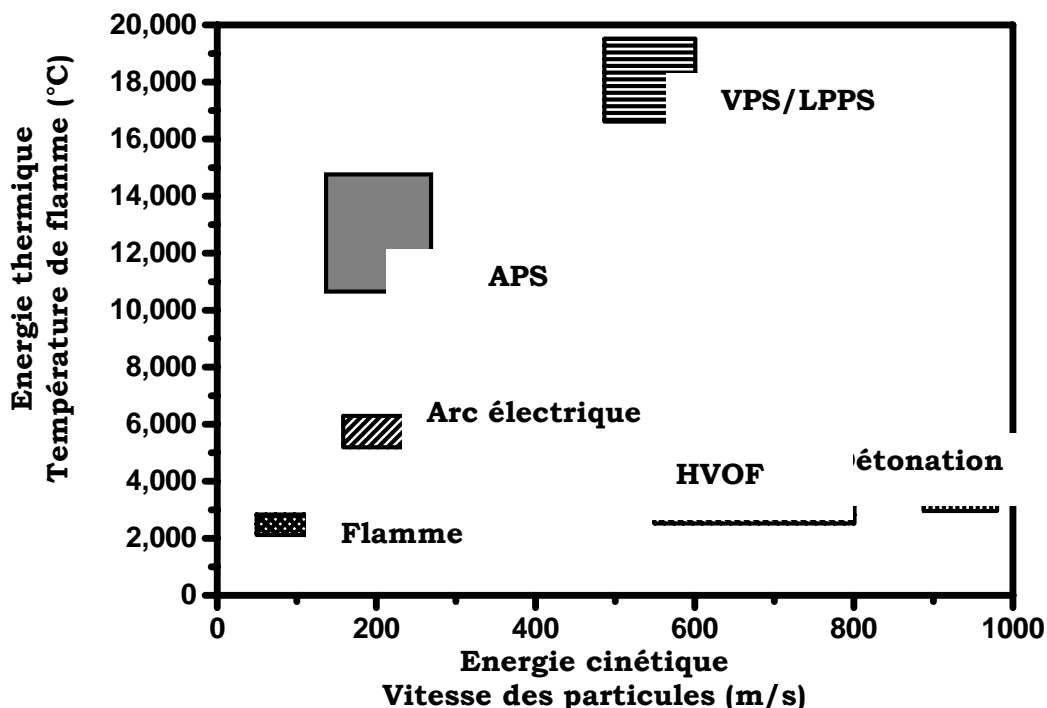


Figure I.9 Caractéristiques des différents procédés de projection thermique [22].

Cependant d'autres caractéristiques importantes doivent être prises en compte pour comparer l'ensemble des procédés de projection thermique.

Ainsi le tableau I.1 présente pour chacun des procédés : puissance moyenne de la source, débit de poudre projetée, adhérence du revêtement au substrat exprimée selon une échelle arbitraire, cohésion comparative du revêtement suivant une échelle arbitraire, taux comparatif d'oxydes au sein des revêtements métalliques, rendement de projection et coût selon une échelle arbitraire.

Tableau I.1 Caractéristiques des revêtements obtenues par différents procédés [23]

Paramètres / procédés	Puissance (kW)	Débit kg/h	Adhérence arbitraire 1 à 10	Cohésion arbitraire 1 à 6	Taux d'oxydes %	Rendement %	Coût arbitraire 1 à 10
Flamme (poudre)	10-15	3-7	3	2	6-12	50	3
Flamme (fil)	10-20	5-15	4	3	4-8	70	3
HVOF	100-150	3-6	8	5	0.5-2	70	5
D-Gun	100-150	1-2	8	5	0.1-0.5	90	10
Arc électrique	5-10	5-30	6	4	1-5	80	1
APS	10-80	3-5	6	4	1-5	60	5
VPS-LPPS	30-100	3-8	9	6	0.1	75	10
IPS	30-80	3-5	8	5	<0.1	60	8

Le procédé LPPS permet d'obtenir une très bonne adhérence de revêtement, de faibles taux d'oxydes, ainsi qu'un bon rendement. Cependant, son coût de mise œuvre est très élevé. Dans le cadre de ce travail, le procédé VLPPS a été développé et nous allons maintenant le détailler.

I.5 Description du procédé de projection plasma sous très faible pression

La technologie LPPS se développe actuellement pour divers domaines de l'industrie aéronautique, de l'énergie ou du médical. Contrairement à l'APS qui a donné lieu à différentes études expérimentales et théoriques, l'intérêt porté à la projection plasma sous faible pression n'est agrandi que récemment. Les bases théoriques des mécanismes physiques mises en œuvre ne sont pas encore toutes établies [24]. Pour mieux maîtriser le procédé et étudier son développement possible, il est nécessaire de connaître les caractéristiques physiques du jet de plasma, telles que sa température, sa vitesse ou sa densité. Les jets de plasma sous basse pression présentent des propriétés non conventionnelles telles que leurs grandes dimensions, leur flux supersonique ainsi que la réduction des collisions des espèces lourdes. Le plasma est l'acteur principal pour la compréhension de la construction du dépôt dans ce procédé.

I.5.1 Plasma thermique

Le plasma est fréquemment appelé quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Cette appellation est justifiée par sa présence dans l'univers, le soleil en est un très bon exemple. La très grande énergie contenue dans un plasma fait un sujet pour l'étude d'applications diverses.

Le plasma à l'état gazeux est un mélange de photons, d'électrons, d'ions et de particules neutres dans leurs états fondamentaux ou excités. Ce mélange peut être qualifié de plasma à condition que les charges positives et négatives s'équilibrent et que le mélange reste électriquement neutre [25].

Les caractéristiques importantes du plasma sont sa composition chimique, son état d'ionisation, sa densité électronique ou température des électrons, son enthalpie, sa chaleur spécifique, sa viscosité, son coefficient de transfert thermique ou encore sa conductivité électrique.

Pour mieux situer le domaine des plasmas thermiques parmi les autres types de plasmas, une classification des plasmas en fonction de la densité électronique et de la

température des électrons est présentée sur la [figure I.10.] Comparé aux plasmas de fusion, le plasma thermique possède une température relativement basse 1eV (11600 K) et une densité d'électrons comprise entre 10^{22} et $10^{26} m^{-3}$.

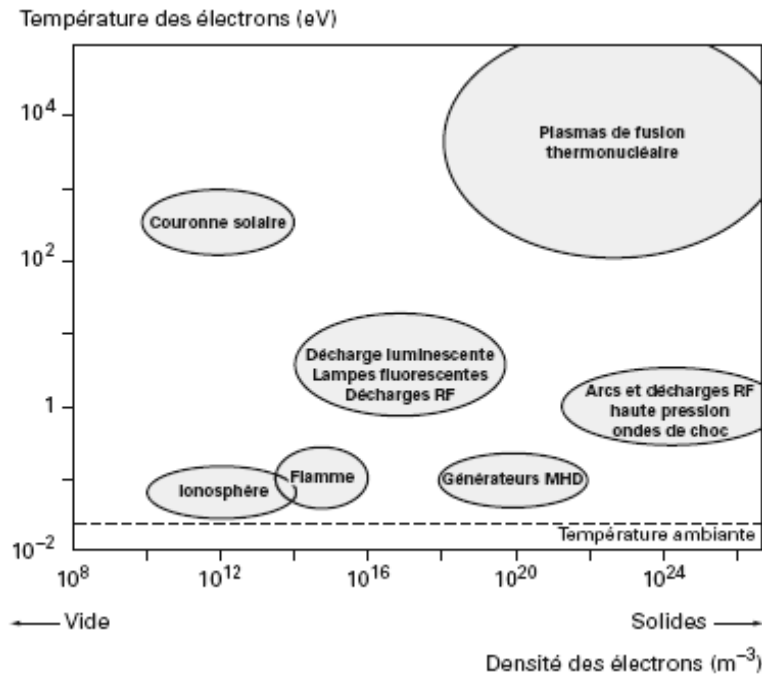


Figure I.10 Classification des plasmas [26]

Les plasmas employés en projection thermique à basse pression sont habituellement des mélanges de gaz partiellement ionisés. Cette ionisation est générée par une décharge d'arc électrique entre les deux électrodes de la torche. La nature des gaz utilisés a une influence non négligeable sur les caractéristiques des plasmas.

Chaque gaz peut être décrit par son énergie d'ionisation et son énergie de résonance. Le [tableau I.2] présente les énergies d'état d'ionisation et du premier état excité des atomes dans les principaux plasmas. L'énergie la plus élevée correspond aux gaz rares. Leur couche électronique est complète, ce qui nécessite plus d'énergie pour leur ionisation.

Tableau I.2 Energie des atomes (en eV) [27]

Atome	H	He	N	O	Ar
Etat d'ionisation	13,659	24,481	14,534	13,618	15,7
Etat de résonance	10,198	21,216	10,325	9,521	11,6

Les molécules diatomiques présentent des énergies de dissociation, mais aussi des énergies de vibration et de rotation qui sont relativement faciles à exciter (voir [tableau I.3]). On peut voir que la dissociation de l'hydrogène nécessite deux fois moins d'énergie que celle de l'azote.

Tableau I.3 Energie de dissociation des molécules (en eV) [27]

Molécule	H ₂	N ₂	O ₂
Energie de dissociation	4,588	9,756	5,118
Energie d'ionisation	15,426	15,58	24,2
Energie de vibration	0,5459	0,293	0,192
Energie de rotation	1,5*10 ⁻²	4,98*10 ⁻⁴	3,5*10 ⁻⁴

Le comportement du plasma thermique est directement lié à la nature des gaz plasmagènes. La figure I.11 présente un diagramme des enthalpies des gaz en fonction de la température.

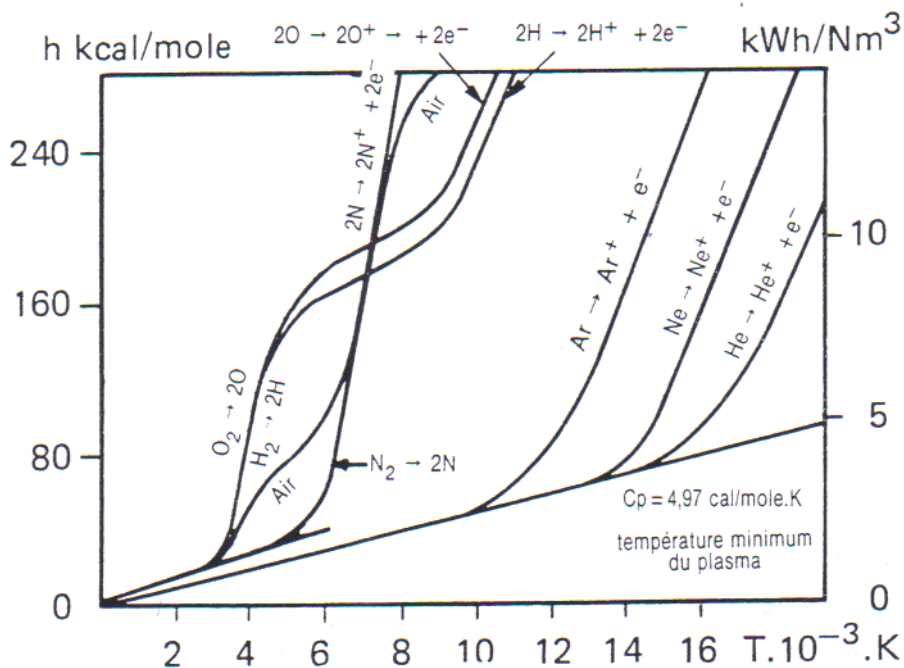


Figure I.11 Enthalpie de différents gaz en fonction de la température [28]

Dans cette figure, remarque que l'argon est moins énergétique que l'azote, l'oxygène ou l'hydrogène aux températures de l'ordre de 4000 à 6000K. Mais l'augmentation de la

température du plasma, vers 10000K et 15000K respectivement, entraîne une forte augmentation des enthalpies de l'argon et de l'hélium.

Pour les applications à basse pression, les gaz les plus utilisés sont l'argon, l'hydrogène et l'hélium. Les gaz monoatomiques Ar et He sont facilement ionisés et permettent d'avoir un arc électrique stable, pour une tension de travail basse. Ils sont parfaitement inertes et leur plasma est plus énergétique par rapport aux autres gaz [29]. L'hélium présente une très bonne viscosité et une conductivité thermique élevée. Son inconvénient majeur est son prix. L'ajout d'hydrogène dans le mélange de gaz plasmagènes augmente la conductivité thermique, ce qui favorise les échanges d'énergie avec la matière injectée dans le plasma, mais aussi augmente la tension de travail et les pertes thermiques dans la torche.

I.5.1.1 Influence de la pression environnante sur le plasma thermique

Les collisions restent un mécanisme important de transfert de mouvement et d'énergie au sein du plasma. De manière globale, on distingue les collisions élastiques caractérisées par une conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, et les collisions inélastiques caractérisées par la transformation d'une partie de l'énergie cinétique en énergie interne. Le parcours d'une particule entre deux collisions successives est appelé libre parcours moyen. Le libre parcours moyen présente une évolution inversement proportionnelle à la pression environnante. La relation 1 permet de calculer le libre parcours moyen λ_{ij} entre les particules i et j :

$$\lambda_{ij} = \frac{k.T}{\sqrt{2}(\pi.r_i^2 + \pi.r_j^2)P} \quad (I.1)$$

où :

- k constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- T température du gaz, K ;
- r_i rayon atomique, m (pour l'argon $\sim 1,8 \cdot 10^{-10}$ m) ;
- r_j rayon atomique, m (pour l'hydrogène $\sim 5,3 \cdot 10^{-12}$ m) ;
- P pression régnant dans l'enceinte , Pa.

C'est une grandeur très importante pour les plasmas thermiques, car elle est en rapport aux dimensions des particules injectées dans le plasma, elle représente le Nombre de Knudsen. La relation (2) permet de calculer le Nombre de Knudsen pour des particules données :

$$Kn = \frac{\lambda_{ij}}{L} \quad (I.2)$$

où :

- λ_{ij} libre parcours moyen (m),
- L dimension du système macroscopique (m).

Le Tableau I.4 présente les calculs approximatifs des libres parcours moyens et Nombre de Knudsen en fonction des pressions, températures et diamètres moyens des particules injectés.

Tableau I.4 Libre parcours moyen et nombre de Knudsen

Pression, P	Température, K	Libre parcours moyen, m	Diamètre moyen de la particule, m	Nombre de Knudsen
10	3000	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$15 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^3$
100	3000	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^2$
1000	3000	$2,87 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-6}$	19,2
3000	6000	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-6}$	6,39
10000	6000	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$30 \cdot 10^{-6}$	1,92
100000	6000	$5,75 \cdot 10^{-6}$	$30 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$

Erreur !

On observe que pour les plasmas employés à pression atmosphérique, le libre parcours moyen est de l'ordre de quelques micromètres. Avec la diminution de la pression environnante, le libre parcours moyen augmente et pour une pression de 100 Pascal, sa valeur est de l'ordre de 3 mm. Le nombre de Knudsen croit proportionnellement au libre parcours moyen, et ce d'autant plus que le diamètre moyen des particules diminue pour les applications à basse pression. L'effet de «raréfaction», dit effet Knudsen [30], réduit de façon drastique le flux thermique transmis du plasma à la particule et d'autre part le coefficient de traînée insuffisant résulte sur l'énergie cinétique des particules [31,32].

Les différentes ordres de grandeur du nombre de Knudsen correspondent aux régimes d'écoulement suivants :

$Kn < 0,001$	régime continu
$0,001 < Kn < 0,1$	régime de saut de température
$0,1 < Kn < 10$	régime transitoire
$10 < Kn$	régime libre moléculaire

Les équations de la mécanique des milieux continus (équations de Navier-Stokes, équation de Fourier) ne peuvent être appliquées que pour un nombre de Knudsen inférieur à 0,001. Pour des nombres de Knudsen supérieurs à 10, la théorie cinétique des gaz peut être appliquée [31].

I.5.1.2 Conditions d'équilibre

Les équations de distribution de Maxwell et de Boltzmann ne sont satisfaites que pour une température unique de toutes les espèces présentes dans le plasma. Cette condition est une condition d'Equilibre Thermodynamique Complete (ETC). Ce qui signifie que tous les processus qui ont lieu dans le plasma sont en équilibrée avec leurs processus inverses. Cette condition est hypothétique et très difficile à atteindre, d'autant plus que les photons émis ont un très grand libre parcours moyen et ne sont pas réabsorbés totalement. Un plasma optiquement mince est un plasma au sein duquel la réabsorption des photons est absente, ou partiellement absente, et n'a pas d'influence sur les transitions des particules d'un état à l'autre. Cette condition est appelée Equilibre Thermodynamique Local (ETL).

La condition ETL est difficile à atteindre lors d'une diminution de pression. La figure I.12 montre un déséquilibre important entre la température des électrons T_e et la température des particules lourdes T_g .

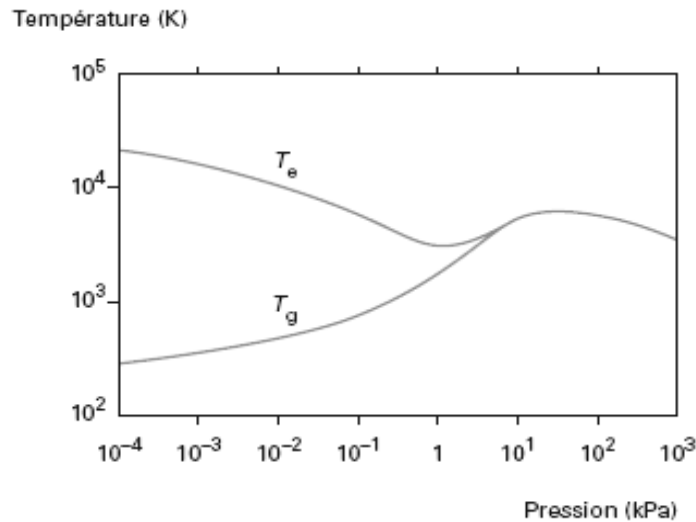


Figure I.12 Evolution des températures T_e et T_g en fonction de la pression [26].

La modélisation des plasmas hors d'équilibre a fait l'objet de plusieurs travaux [33, 34, 35] qui ont démontré la non applicabilité des modèles conventionnels basés sur l'hypothèse de l'ETL pour les plasmas sous basse pression. Des données expérimentales telles que l'étude des plasmas par des moyens de spectroscopie d'émission optique [36, 37, 38], de mesures d'enthalpie [39, 40, 41, 42], de mesures de la température et de la densité des électrons par sonde électrostatique [43, 24], complétées par des études théoriques, permettent une meilleure compréhension des phénomènes complexes dans les plasmas à basse pression.

1.5.1.3 Raréfaction du plasma

Contrairement aux jets de plasma atmosphériques, les jets de plasma sous basse pression présentent une expansion plus importante à cause de la faible densité du gaz environnant. Dans la plupart des cas, ce sont des jets supersoniques, avec une aérodynamique déséquilibrée entraînant la présence de zones successives de compression et d'expansion correspondant aux variations locales de la pression, de la température et de la densité. Lors de l'observation d'un tel plasma on voit les zones brillantes qui correspondent aux régions d'une haute densité où la vitesse ralentit et où la température augmente. Les zones sombres observables correspondent aux accélérations et expansions avec une chute de la température. Ce déséquilibre aérodynamique est provoqué par la différence de pression entre la sortie de la torche et la pression dans l'enceinte. Il en résulte une variation de la pression statique locale suivant l'axe du jet jusqu'à leur équilibre. Les régions successives de compression et

d'expansion forment une « structure de diamants » qui est typique des jets supersoniques. On peut les observer également dans les jets à partir du procédé HVOF.

Malko et al. [44] ont démontré expérimentalement l'influence de la raréfaction des jets de plasma en fonction du rapport de la pression en sortie de la torche à la pression à l'intérieur de la chambre de projection. Ils ont mesuré la pression dans la zone de l'anode et à la sortie du divergent d'une torche de type Sulzer Metco F4-VB (divergent conique 6/12 mm) en fonction de la pression dans la chambre. Les mesures ont été comparées avec les images des jets de plasma obtenues aux différentes pressions.

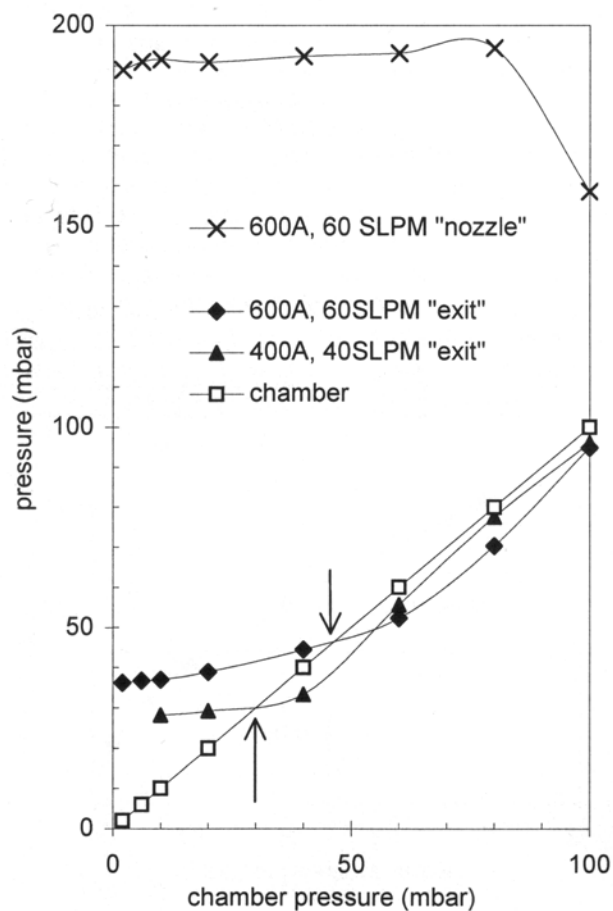


Figure I.13 Variation de la pression en sortie de torche en fonction de la pression dans la chambre [44].

La figure I.13 montre que la pression en sortie de divergent s'équilibre avec la pression dans la chambre à partir de 4,5 kPa qui est la « pression de design » pour la torche. Cependant cette « pression de design » dépend fortement des paramètres opératoires. On considère que le jet est sousdétendu lorsque la pression dans la chambre est inférieure à la pression en sortie du divergent et surdétendu dans le cas inverse. Dans les deux cas, le

mécanisme d'équilibre de la pression produit une onde de choc. Pour les jets surdétendus, les ondes sont dirigées dans le sens contraire du flux et ont pour effet le confinement du jet. Au contraire, pour les jets sousdétendus, l'onde de choc se propage dans le sens du flux [24].

Muntz et al. [45] ont défini un paramètre de raréfaction pour caractériser le type de flux dans le jet, en fonction de la pression en sortie, de la pression dans l'enceinte, de la température et du diamètre de la sortie (I.3):

$$\xi = D \frac{\sqrt{p_s 10^{-1} p_c 10^{-1}}}{T} \quad (I.3)$$

où :

- ξ paramètre de raréfaction
- D diamètre de sortie de torche – 12mm
- p_s pression en sortie de torche (Pa)
- p_c pression dans la chambre (Pa)
- T température moyenne (K) ~5000K

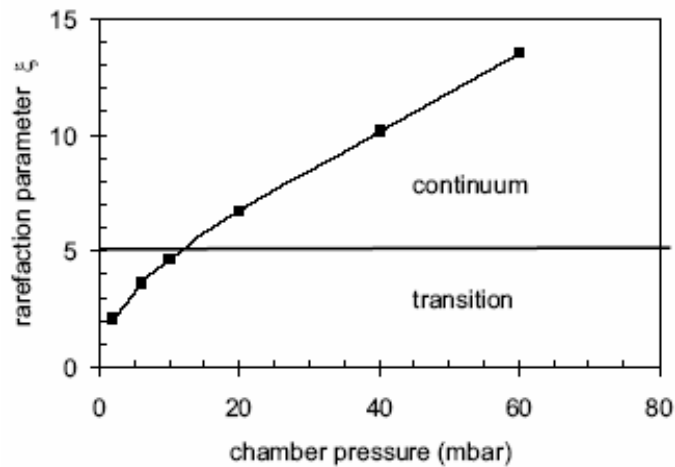


Figure I.14 Evolution du paramètre de raréfaction en fonction de la pression dans la chambre pour des paramètres opératoires de 600 A et 60 NI/min [44].

Pour un paramètre de raréfaction supérieur à 5, le flux est considéré comme continu et la pression dans la chambre doit être au-dessus de 1,5 kPa [figure I.14]. Le régime transitoire se situe entre 200 Pa et 1,5 kPa: il est caractérisé par le fait que les zones de choc s'agrandissent. Pour une pression dans la chambre inférieure à 200Pa, les zones de compression/expansion successives disparaissent et on observe à leur place une seule zone de forte expansion avec une augmentation de vitesse [46].

Plusieurs modèles du comportement du plasma à basse pression ainsi que de nombreux résultats expérimentaux, tels que mesures par sonde enthalpique, émission optique, température et densité des électrons sont apparus récemment dans la littérature. Cependant, il reste difficile de coupler les caractéristiques du plasma à très basse pression avec le transfert d'énergie aux particules, notamment à cause des nombreuses hypothèses appliquées aux modèles actuels. Les méthodes empiriques restent un moyen efficace et relativement simple pour étudier l'influence des paramètres de projection sur les caractéristiques des dépôts.

I.6. Transferts de l'énergie aux particules

La construction du dépôt est conditionnée par les transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de masse entre le plasma et les particules. Les champs de température et de vitesse d'écoulement, ainsi que la nature des gaz du mélange, ont une influence directe sur ces transferts. Pour les matériaux à faible conductivité thermique, un fort gradient de température entre le cœur de la particule et sa surface favorise la création d'une couche dite couche de Knudsen avec une variation de la densité de la matière due au passage de l'état solide à l'état gazeux, mais aussi une variation de la composition du mélange de gaz et de l'équilibre thermodynamique [47]. Les caractéristiques thermodynamiques de cette couche sont déterminantes pour le transfert thermique et cinétique aux particules dans le plasma.

Selon Legros E. et Vardelle M. [48, 49], les principaux mécanismes de transfert de la chaleur à une particule immergée dans le plasma thermique sont :

- les transferts conductifs et convectifs entre plasma et particules,
- les transferts radiatifs, fortement perturbés par les vapeurs,
- l'activité catalytique de la surface de la particule,
- le bombardement électronique.

D'autres paramètres influent, tels que :

- la morphologie de la poudre,
- les caractéristiques de la couche limite thermique entourant le corps notamment le gradient radial de température,
- la conductivité thermique de la particule.

D'autre part, le transfert de quantité de mouvement est dû à plusieurs forces qui s'exercent sur les particules dans le jet de plasma :

- la force de traînée,
- le terme d'histoire de Basset,
- la force de masse ajoutée, liée au volume de gaz déplacé par la particule,
- la force de thermophorèse liée aux gradients de température,
- la force liée au gradient de pression de l'écoulement,
- la force liée à la rotation de la particule,
- les forces extérieures : gravité, champ électrique.

En général les cinq dernières forces sont négligeables devant la force de traînée. Ces forces peuvent être modifiées dans le jet de plasma par un gradient thermique important dans la couche limite, la charge électrostatique de la particule, son évaporation, la morphologie des poudres et la turbulence du jet.

La complexité des phénomènes élémentaires qui interviennent sur les transferts d'énergie thermique et cinétique rend difficile leur prise en compte dans un modèle unique [50]. Généralement, les calculs des transferts sont faits à partir des propriétés des gaz, calculées à l'équilibre thermodynamique. Mais il est difficile de les appliquer pour les plasmas à très basse pression. Pour les plasmas atmosphériques, contrairement aux plasmas sous basse pression, les résultats de nombreux travaux sur les transferts d'énergie sont disponibles dans la littérature.

I.6.1 Construction du dépôt

La construction du revêtement par projection à basse pression est similaire à la construction du revêtement en APS classique. L'aspect typique d'un empilement de particules peut être observé dans la microstructure dans le cas d'une température d'élaboration insuffisante pour la cristallisation du dépôt en cours de la projection [51]. Une structure lamellaire [figure I.15] obtenue par des écrasement et solidification successive de particules totalement ou partiellement fondues et projetées par le jet de plasma peut contenir les éléments suivants :

- des particules infondues,
- des pores,

- des oxydes, dans le cas de présence d'oxygène dans le matériau projeté ou dans l'environnement

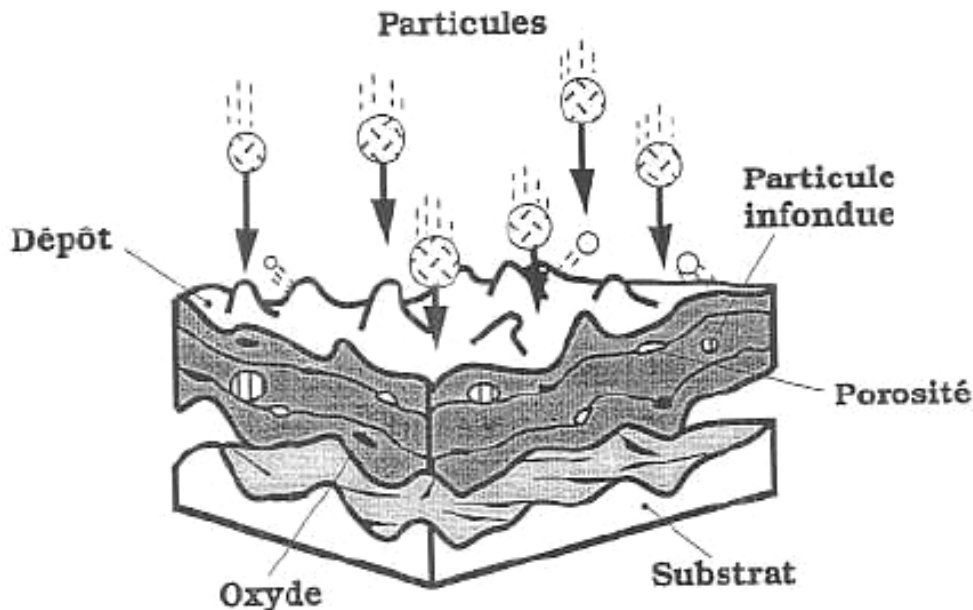


Figure I.15 Schéma de principe de la construction de dépôt par projection thermique

Ces différents éléments ont une forte influence sur les caractéristiques mécaniques du dépôt. Si la température d'élaboration avoisine la température de mise en solution du matériau, une cristallisation du dépôt a lieu et les frontières entre lamelles sont moins présentes ou disparaissent complètement, avec observation de grains.

Le temps de traitement de la particule dans le jet de plasma est de l'ordre de la milliseconde. Le processus d'écrasement de la particule est très rapide, la durée entre l'impact et l'étalement d'une gouttelette est de l'ordre d'une microseconde [52]. Le mécanisme d'étalement et de solidification d'une gouttelette est et fondamental pour la projection thermique car c'est une clef de la construction du dépôt. Ce processus est dépendant de plusieurs paramètres :

- nature et forme du matériau,
- température et vitesse de la particule à l'impact,
- tension superficielle de la gouttelette,
- nature du substrat,
- température, rugosité, mouillabilité du substrat.

Les interactions possibles avec le substrat ont été étudiées et classées par Kudinov [53]. La [figure I.16] représente les résultats des écrasements en fonction du type de particule, de sa température, de sa vitesse et des conditions de mouillabilité à la surface du substrat.

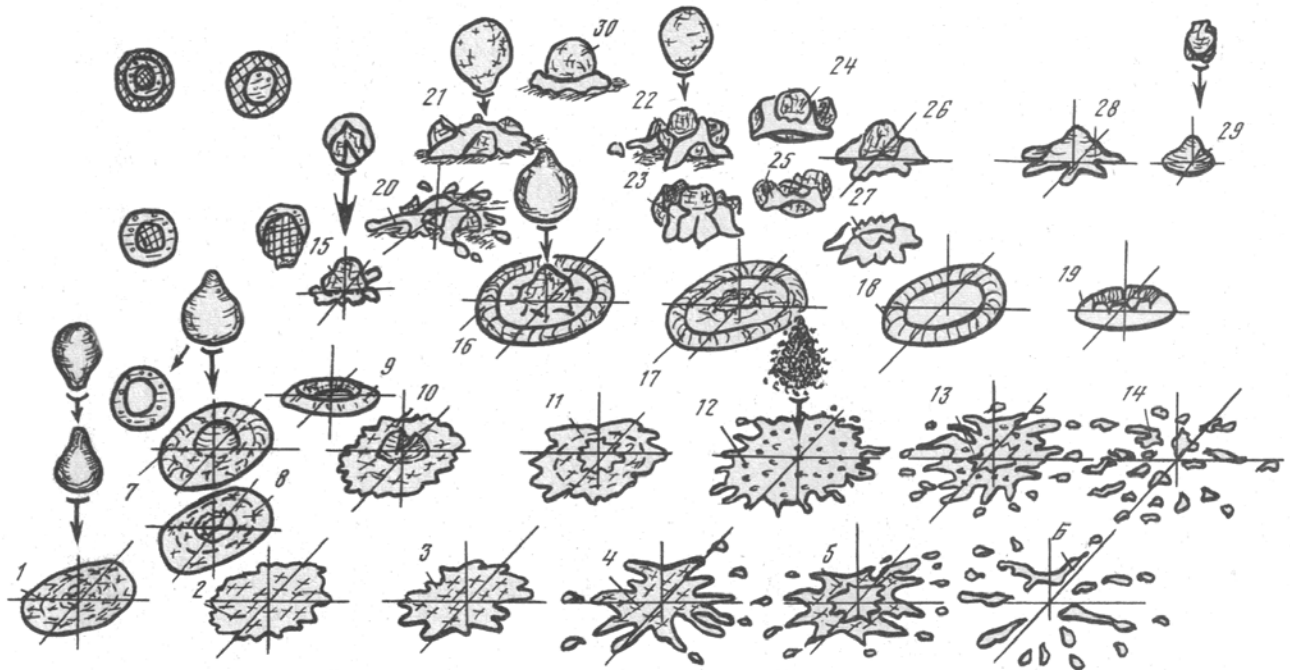


Figure I.16 Résultats des interactions des particules avec le substrat [53]

Les numéros dans la [figure I.16] correspondent aux différents états de la particule : la particule est complètement fondue (1-6), la particule est complètement fondue avec une cavité remplie de gaz (7-11), la particule est surchauffée avec un début d'évaporation (12-14), la particule est fondue en surface (15), partiellement fondue avec un noyau solide (16-19), la particule est ré-solidifiée en surface et possède un noyau fondu (20, 21, 30), la particule est ré-solidifiée en surface et possède une couche intermédiaire fondue et un noyau solide (22-30), la particule est solide et accélérée (28,29). L'éclaboussement de la particule dépend fortement de la température et de l'état de surface du substrat.

I.6.2 Qualité de dépôt

La notion de «qualité» d'un dépôt est complexe : elle est fonction de l'application finale du revêtement. Par exemple, dans le cas de revêtements pour une utilisation en barrière thermique, les pores sont recherchés pour diminuer la conductivité thermique et prévenir la propagation des fissurations, les fissures perpendiculaires au substrat sont admises. Au contraire, pour les dépôts anti-usure, une plus forte densité sera recherchée. Pour les revêtements abrasables, l'usinabilité est le facteur principal à considérer.

La qualité d'un revêtement élaboré par projection plasma est influencée par plus de 50 paramètres interdépendants [54]. Leur synthèse est présentée sur la [figure I.17]. L'optimisation de ces paramètres est possible sous réserve que l'effet des variations des conditions soit connu.

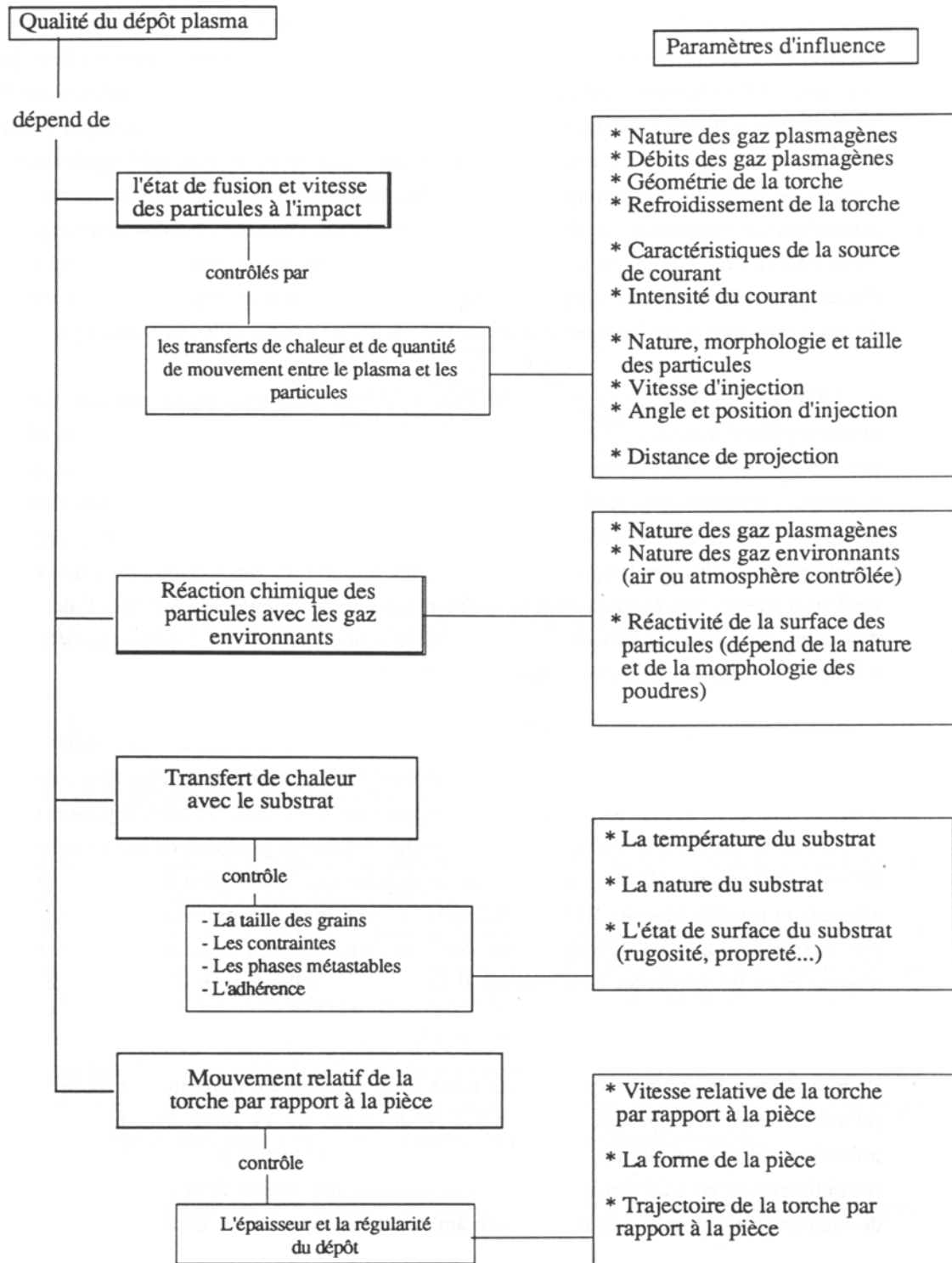


Figure I.17 Paramètres influençant la qualité d'un dépôt plasma [54]

I.7 Développement du VLPPS et nouvelles applications

Durant la dernière décennie, l'intérêt porté au procédé de projection thermique sous très faible pression a considérablement augmenté. Plusieurs travaux ont permis une meilleure compréhension des mécanismes physiques du procédé. L'avancée technologique des systèmes de pompage, de régulation et de génération du plasma a franchi une nouvelle marche, permettant l'exploration du domaine du vide poussé.

Un des avantages de ce type de procédé est la possibilité de déposer d'un revêtement mince avec une densité comparable à la densité de la matière de base. Les revêtements peuvent être déposés sur des surfaces larges avec un rendement de dépôt élevé et en très peu de temps. Ces aspects sont de plus en plus attractifs si l'on compare les coûts de production relativement à ceux des techniques de dépôt en phase vapeur PVD et CVD [55]. Les premières applications du LPPS sont apparues dans les années 2000. Loch et al. [56] ont étudié les propriétés de dépôts d'alumine déposés par le LPPS. Young [57] a comparé les propriétés diélectriques de revêtements d'alumine obtenus par LPPS et APS. La résistance diélectrique d'un revêtement d'alumine d'épaisseur 20 μm déposé par le LPPS est de l'ordre de 1100kV par cm relativement à 100kV par cm pour un dépôt obtenu en APS. Lang et al. [58] ont démontré l'intérêt de l'utilisation de la technique LPPS pour la production des cellules de piles à combustible, dû à la possibilité de réaliser des couches successives avec un seul procédé mais aussi à l'efficacité électrochimique obtenue.

La technologie dite ChamPro [59] est à l'origine du développement et de la mise en œuvre du LPPS. Dans le cadre de l'étude et du développement des systèmes de projection thermique à très basse pression au sein du groupe Sulzer-Metco, une enceinte expérimentale a été mise en œuvre. Cette enceinte a été équipée d'une torche Sulzer-Metco O3CP pour les applications sous basse pression. Cette torche peut être utilisée pour des puissances électriques de l'ordre de 120kW et un débit total de gaz de l'ordre de 180 Nm^3/min .

Des moyens de diagnostic tels que sonde d'enthalpie, diagnostic des particules en vol par DPV-2000 ou spectrométrie d'émission optique, ont été employés pour caractériser les propriétés du jet de plasma à très basse pression [60]. Des méthodes empiriques ont permis d'obtenir les champs de température, de vitesse et d'enthalpie du jet sous différentes pressions

[figure I.18]. Avec la réduction de la pression, des augmentations de la vitesse et de la température ont été observées. Cependant, la masse volumique est réduite d'un rapport de 10 [61].

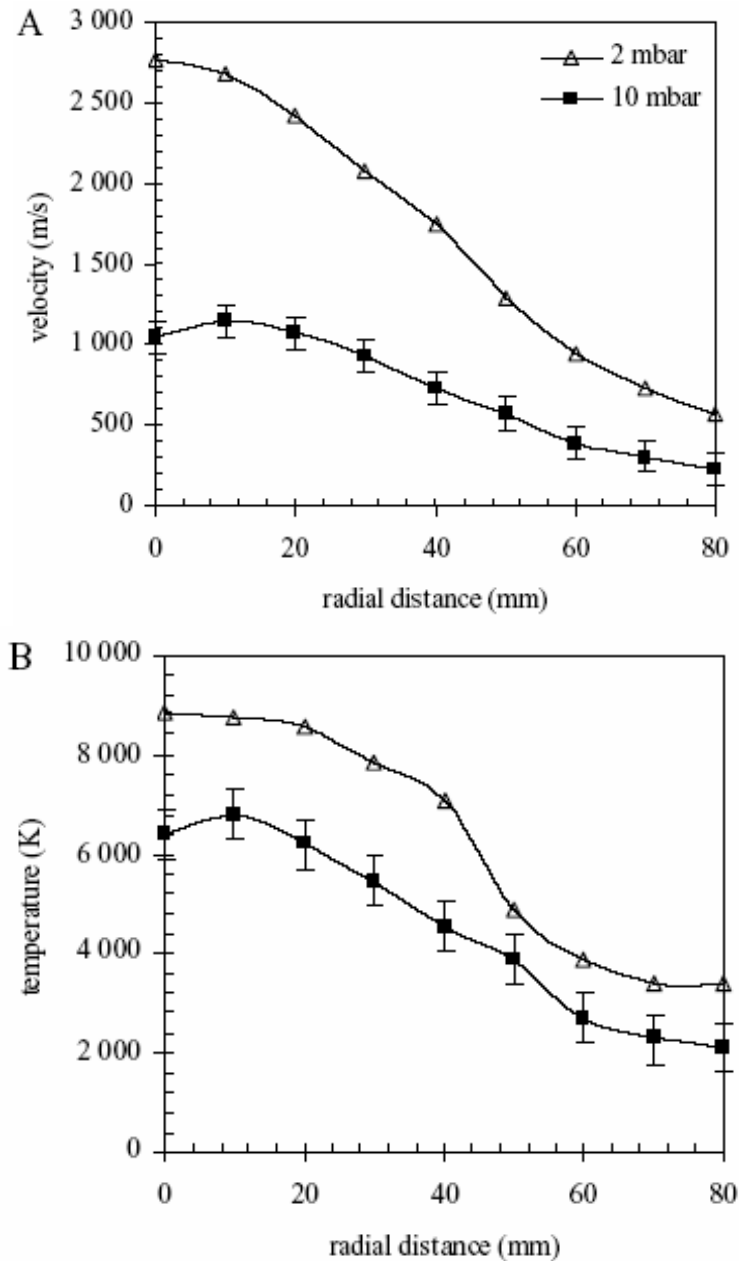


Figure I.18 Profils de vitesse A et de température B mesurés à la distance de 775 mm sous 10 et 2 mbar de pression aux paramètres plasma 1500A, 100 SLPM Ar, 3 SLPM H₂ [61].

Les interactions du jet de plasma à très basse pression avec les particules [figure I.19] ont été étudiées en vue de différentes applications potentielles [61]. En fonction de la pression

environnante, la diminution de la densité et de la viscosité du plasma influence les transferts d'énergie cinétique et thermique aux particules immergées dans le plasma.

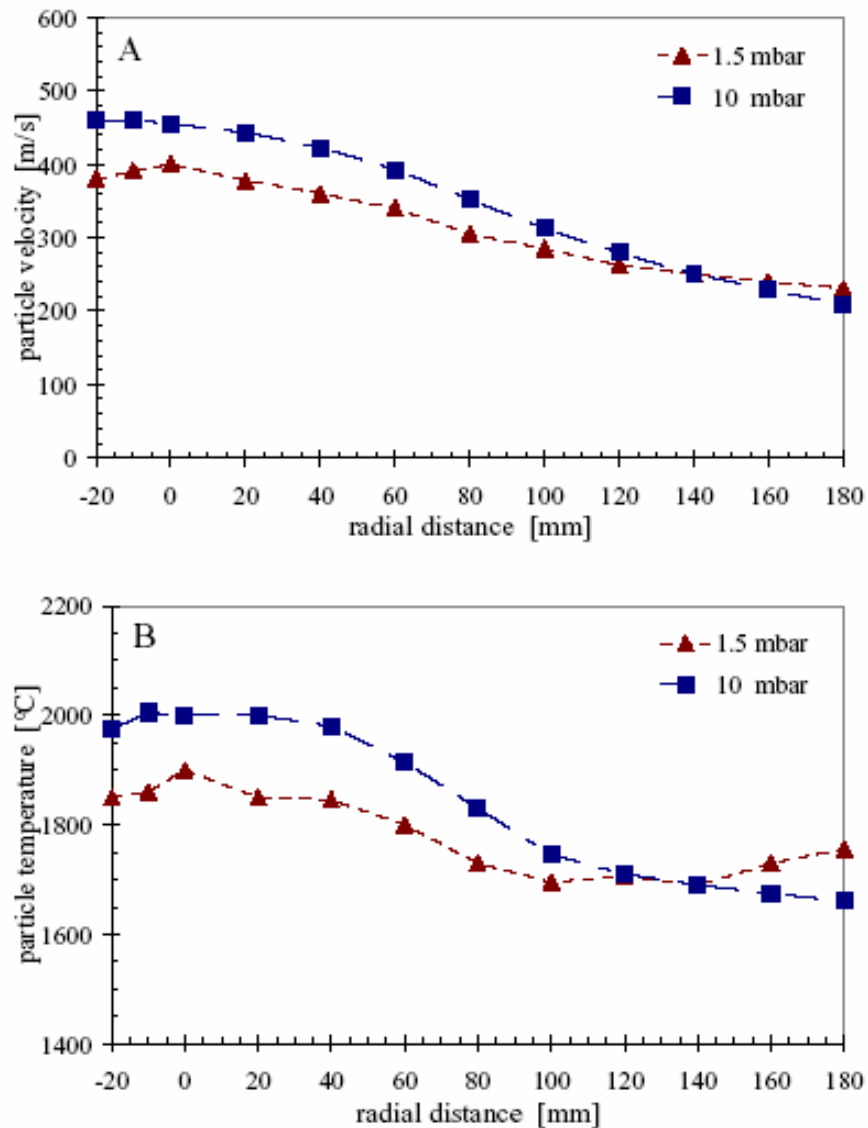


Figure I.19 Profils de vitesse A et de température des particules B mesurés à la distance de 975 mm sous 10mbar (1KPa) et 2 mbar (200Pa) de pression aux paramètres plasma 1500A, 100 SLPM Ar, 3 SLPM H₂ [61]

Refke et al. [62] ont proposé l'utilisation du LPPS pour la production d'une couche mince de zircone yttrée (YSZ) pour les électrolytes des piles à combustible. L'auteur propose de produire des revêtements de matériaux de natures différentes sur des grandes surfaces tout en assurant un bon rendement et une bonne reproductibilité.

Cependant, l'axe majeur de développement du procédé de projection plasma sous très basse pression porte sur l'approche des techniques de revêtement en phase vapeur, tel que Physical Vapor Deposition (PVD) ou Electron Beam PVD. Ces procédés permettent d'obtenir des revêtements denses ou colonnaires de haute qualité, grâce au le mécanisme atomique de la construction de dépôt. Les inconvénients de ces techniques concernent la vitesse de dépôt généralement limitée vers 60 μm par heure, les dimensions limitées des pièces à revêtir, ainsi qu'un coût de production élevé.

Refke et al. [63] ont présenté les premiers résultats de revêtements céramiques de type YSZ possédant une structure colonnaire de type EB-PVD [figure I.20] obtenue par le procédé LPPS.

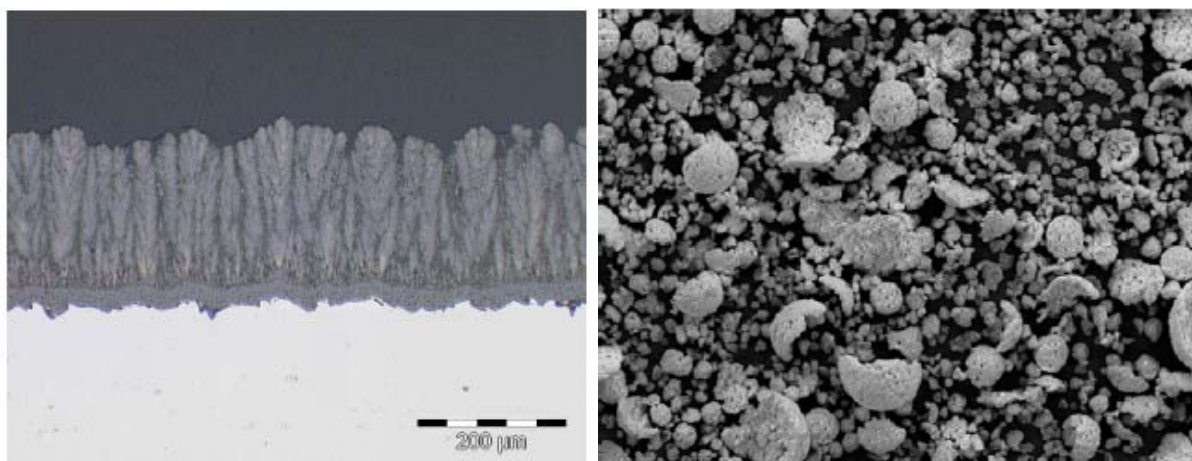


Figure I.20 Revêtement de YSZ de structure colonnaire déposé sur une couche dense de YSZ (gauche), matière de base : poudre de YSZ (droite).

Le revêtement a été déposé sur des substrats plats de différentes natures mais aussi sur des aubes de turbines, dans le but de prouver la faisabilité d'un revêtement sur des formes complexes.

Hafiz et al. [64] ont étudié le dépôt de particules nanométriques synthétisées dans un plasma réactif. Cette technique permet à la fois de générer et de déposer des particules nanométriques en créant des films nanocristallins de Si-Ti-N avec une dureté de 28 GPa à haute cadence de dépôt (30 $\mu\text{m}/\text{min}$).

Dans le cadre de cette étude nous avons orienté le développement de la technique de projection plasma sous basse pression suivant trois directions :

- la mise au point d'une enceinte de grandes dimensions pour réaliser des projections thermiques à très faible pression;
- la modélisation des écoulements du plasma dans la chambre en fonction de la torche utilisé
- le développement des moyens de diagnostic.

I.8 Conclusion

Cette étude bibliographique, a montré les grandes lignes du développement de la projection thermique, son évolution, son développement et l'intérêt croissant de l'utilisation de la projection plasma sous très basse pression.

Comme nous avons pu le montrer, la projection plasma sous très faible pression résiduelle permet de bénéficier de certains avantages par rapport aux autres procédés de revêtement, notamment :

- absence d'oxydation du matériau d'apport et du substrat ;
- possibilité de préchauffage à haute température du substrat ;
- amélioration nette de l'adhérence des revêtements ;
- réduction de la porosité ;
- augmentation de la microdureté ;
- dépôt de couches d'épaisseur variable.

Cependant certains inconvénients demeurent :

- diminution du transfert thermique entre le plasma et les particules due à la raréfaction du plasma et à l'effet Knudsen ;
- difficulté de dépôt des matériaux à haut point de fusion ;
- coûts de dépôt élevés.

Les enjeux économiques de rendement, d'efficacité, de réduction du temps de cycle sont les moteurs principaux du développement de nouveaux procédés. L'idée d'utiliser la

projection plasma sous très faible pression pour l'élaboration de dépôts possédant des caractéristiques similaires à la technique PVD est très attractive d'un point de vue industriel.

C'est dans ce but que nous avons voulu développer ce travail et nous allons maintenant présenter l'enceinte mise au point mettre en œuvre utiliser au LERMPS la projection thermique à très faible pression.

I.9 Références bibliographiques :

1. Béranger G., Mazille H., "Approche scientifique des surfaces et de leurs traitement. Introduction.", Technique de l'ingénieur M1424-4
2. Schoop M.U., "Improvements in or connected with the coating of surface with metal, applicable also for soldering or uniting metals and other materials." United Kingdom Patent office 5,712 A.D. 1910, and JTST, Vol. 10, No 1, march 2001
3. Historical Patent #1 "Method of electric-arc heating and apparatus therefore specification forming part of letters" Patent No 641,767 January 23, 1900 and JTST Vol 5, No 3, september 1996
4. Schoop M.U., "Apparatus for spraying molten metal and other fusible substances." Application filed February 19, 1914 and US Patent 1,133,507 Patented Mar, 1915.
5. Muehlberger E., "Method and apparatus for effecting high-energy dynamic coating of substrates", US Patent 3,839,618 oct.1, 1974.
6. Muehlberger E., "A high energy plasma coating process", Welding Institute, 7-th International Metal Sparying Conference, 1974, pp 245-256.
7. Smith R.W., Novak R., "Advances and applications in U.S. thermal spray technology." I, Technology and materials, Powder metallurgy international, Vol. 23, No 3, 1991, pp 147-155.
8. Pawlowski L., "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", J. Wiley and Sons, New York, 1995.
9. Fauchais P., Vardelle A., Dussoubs B., "Quo vadis thermal spraying", pp 1-32 of Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium, Ed. C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider, Pub. ASM international, Materials Park, OH-USA,1360+ pages (Singapore)
10. Smith C.W., "The basic principles of flame spraying." Science and Technology of Surface Coating, 1974, pp 262-270
11. Kreye H., "Characteristics of coatings produced by high velocity flame spraying" Paper n° 24.1-24.9, 12th International Thermal Spraying Conference, London, 4-9 June, 1989
12. Kadyrov E., "Gas-particle interaction in detonation spraying systems", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 5, No 2, 1996, pp. 185-195.
13. Sampson E. R., "Cored wire application using electric arc spray", pp 133-137 of "Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century" Ed. C. Coddet, Pub. ASM international, Materials Park, OH-USA, 1998, 1693+ pages (Nice)
14. Smith R.W., "Plasma spray processing, the state of the art, and future from a surface to a materials processing technology", pp 17-38, 2nd Plasma-Technik-Symposium Lucerne, Switzerland, Vol. 1, 5 au 7 june 1991

15. Fauchais P., Vardelle M., "Plasma spraying: present and future", Pure and Applied Chemistry, Vol. 66, No 6, pp.1247-1258, 1994.
16. Spores R., Pfender E., "Flow Structure of a turbulent thermal plasma jet", Surface and Coating technology, Vol. 37, pp 251-270, 1989.
17. Roumilhac Ph., Coudert J. F., Léger J.M., "Characterization of a DC spraying plasma torch using optical and thermal diagnostics", , pp. 105-119, Proceedings of 1st Plasma Technik Symposium, Vol 1, Lucerne, 1988.
18. Proner A., "Revêtements par projection thermique", Technique de l'ingénieur, M 1 645.
19. Jurewicz J., Kaczmark R., Boulos M.I., "Radio Frequency Induction Plasma deposition of metals and alloys under reduced pressure", ISPC 7, Eindhoven, 1985.
20. Boulos M. I., "The inductively coupled RF plasma", Pure and Applied Chemistry, Vol. 57, No 9, pp 1321-1352, 1985.
21. <http://www.tekna.com>
22. Handbook of Thermal Spray Technology, (Ed.) J.R. Davis, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2004.
23. "Revêtement et traitement de surface. Fonctionnalités, durabilité, procédés" Sous direction Audisio S., Caillet M., Galerie A., Mazille H., Lausanne, Swiss, 1999 p.489-p.496.
24. Gindrat M., "Characterization of supersonic low pressure plasma jets", Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Swiss, 2004.
25. Fauchais P., "Gaz ionisés et plasmas", Techniques de l'Ingénieur, AF 3 560.
26. Boulos M., Fauchais P., Pfender E., "Thermal plasmas. Fundamentals and applications.", Vol.1, Plenum press, New York, 1994.
27. Fauchais P., "Plasmas thermiques: aspects fondamentaux", Techniques de l'Ingénieur, D 2 810.
28. Laroche G., "Les plasmas dans l'industrie", DOPEE 85, Electricité de France, 1991.
29. Matejka D., Benko B., "Plasma spraying of metallic and ceramic materials", John Wiley&Sons, 1989.
30. Chen X., "Behavior of small particles in a thermal plasma flow", Plasma chemistry and plasma processing, Vol. 3, No.3, pp. 351-366, 1983.
31. Chen X., Pfender E., "Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma", Plasma chemistry and plasma processing, Vol. 3, No.1, pp. 97-113, 1983.

32. Chen X., "Plasma-particle momentum transfer under conditions of great Knudsen numbers and thin plasma sheath", *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol. 16, No.1, pp. S71-S82, 1996.
33. Chang C. H., Pfender E., "Nonequilibrium modeling of low pressure argon plasma jets. Part I: Laminar flow", *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol. 10, No.3, pp. 473-491, 1990.
34. Chang C. H., Pfender E., "Nonequilibrium modeling of low pressure argon plasma jets. Part II: Turbulent flow", *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol. 10, No.3, pp. 493-500, 1990.
35. Han P., Chen X., "Modeling of the supersonic argon plasma jet at low gas pressure environment", *Thin Solid Films*, Vol. 390, pp181-185, 2001.
36. Selezneva S.E., Rajabian M., Gravelle D., Boulos M.I., "Study of the structure and deviation from equilibrium in direct current supersonic plasma jets", *Journal of applied physics*, 34, 2001, pp 2862-2874.
37. Semenov S., Cetegen B., "Spectroscopic temperature measurements in direct current arc plasma jets used in thermal spray processing of materials", *Journal of thermal spray technology*, Vol. 10, No 2, pp 326-336, 2001.
38. Rajabian M., Gravelle D., Vacquie S., "Measurements of temperatures and electron number density in an argon-nitrogen plasma jet generated by a dc torch operation close to supersonic threshold", *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol. 24, No.2, 2004, pp. 261-284.
39. Chen W., Heberlein J., Pfender E., "Diagnostics of a thermal plasma jet by optical emission spectroscopy and enthalpy probe measurements", *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol. 14, No.3, 1994, pp. 317-332.
40. Jodoin B., Gindrat M., Dorier J.-L., Hollenstein C., Loch M., Barbezat G., "Modelling and diagnostics of a supersonic DC plasma jet expanding at low pressure", pp 716-720, *International Thermal Spray Conference, ITSC 2002*, Ed. E. Lugscheider, Essen, Germany, 4-6 mars 2002
41. Dorier J.-L., Jodoin B., Gindrat M., Blais A., Hollenstein C., Barbezat G., "A novel approach to interpret enthalpy probe measurements in low pressure supersonic plasma jets", *16 th International Symposium on Plasma Chemistry*, Taormina, Italy, June 2003
42. Refke A., Barbezat G., Dorier J.-L., Gidrat M., Hollenstein C., "Characterization of LPPS processes under various spray conditions for potential applications", pp 581-588, *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003

43. Gindrat M., Dorier J.-L., Hollenstein C., Refke A., Barbezat G., "Characterization of supersonic low pressure plasma jets with electrostatic probes", *Plasma source science and technology*, Vol. 13, 2004, pp. 484-492.
44. Gindrat M., Dorier J.-L., Hollenstein C., Loch M., Refke A., Salito A., Barbezat G., "Effect of specific operating conditions on the properties of LPPS plasma jets expanding at low pressure", pp 459-464, *International Thermal Spray Conference, ITSC 2002*, Ed. E. Lugscheider, Essen, Germany, 4-6 mars 2002
45. Muntz E., Hamel B., Maguire B., "Some characteristics of exhaust plume rarefaction", *AIAA Journal*, Vol. 8, No. 9, 1970, pp.1651-1658.
46. Burm K. T., Goedheer B., Schram D., "Plasma expansion in the pre-shock region", *Journal of applied physics*, Vol. 90, No. 5, 2001, pp. 2162-2168.
47. Legros E., "Contribution à la modélisation tridimensionnelle de procédé de projection par plasma et application a un dispositif à deux torches" Thèses de doctorat, Université de Limoges, 2003.
48. Vardelle A., "Etude numérique des transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à la pression atmosphérique et des particules solides", Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1987.
49. Vardelle M., "Etude expérimentale des transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à la pression atmosphérique et des particules solides", Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1987.
50. Dussoubs B., "Modélisation tridimensionnelle du procédé de projection plasma : influence des conditions d'injection de la poudre et des paramètres de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement", Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1998.
51. Verdy C., "Structures multicouches mises en forme par projection thermique: élaboration, caractérisation et applications", Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Sévenans, 1998.
52. Moreau C., Cielo P., Lamontagne M., "Flattening and solidification of thermally sprayed particles", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 1, No. 4, 1992, pp. 317-323.
53. Kudinov V., Pekshev P., Belaschenko B., Solonenko O., Safiulin V., "Obtention des revêtements par plasma", en russe, Moscou, "Nauka", 1990, p 401
54. Roux A., "Contribution à l'étude des transferts d'énergie plasma/particules dans le cas de plasma d'induction et de plasma d'arc soufflé", Thèse de doctorat, Université de Compiègne/Sevenans, 1991.
55. Ma.X., Borit F., Guipont V., Jeandin M., "Process study of thin coating deposition by low pressure plasma spray", pp 503-509 of *Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a*

- New Millennium, Ed. C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider, Pub. ASM international, Materials Park, OH-USA, 1360+ pages (Singapore)
56. Loch M., Barbezat G., "Characteristics and potential application of thermally sprayed thin film coating", pp 1141-1144, "Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research" Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, 1383+pages, (Montreal)
 57. Young E., Mateeva E., Moore J., Mishra B., Loch M., "Low pressure plasma spray coatings", Thin Solid Films, Vol. 377-378, 2000, pp. 788-792.
 58. Lang M., Henne R., Schaper S., Schiller G., "Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin film solid oxide fuel cells", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 10, No. 4, 2001, pp. 618-625.
 59. Ambuhl P., Meyer P., "Thermal coating technology in controlled atmospheres (ChamPro TM)", pp 291-292 of "Tagungsband Conference" Ed. Lugscheider E. and Kammer P.A., 17-19 Mars 1999, Dusseldorf, Germany
 60. Dorier J.-L., Gindrat M., Hollenstein Ch., Loch M., Refke A., Salito A., Barbezat G., "Plasma jet properties in a new spraying process at low pressure for large area thin film deposition", pp 759-764 of Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium, Ed. C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider, Pub. ASM international, Materials Park, OH-USA, 1360+ pages (Singapore)
 61. Refke A., Barbezat G., Dorier J.-L., Gindrat M., Hollenstein Ch., "Characterization of LPPS processes under various spray conditions for potential applications", pp 581-588, Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003
 62. Refke A., Barbezat G., Hawley D., Schmid R., "Low pressure plasma spraying (LPPS) as a tool for the deposition of functional SOFC components", Thermal Spray 2004: Thermal Spray Solutions Advances in Technology and Applications, Osaka, Japan, 10-12 Mai 2004
 63. Refke A., Hawley D., Doesburg J., Schmid R., "Low pressure plasma spraying thin film technology for the application of TBC systems", pp 438-443, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider
 64. Hafiz J., Mukherjee R., Wang X., McMurry P., Heberlein J., Girshick S. L., "Hypersonic plasma particle deposition – a hybrid between plasma spraying and vapor deposition", Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference, May 15-18, Seattle, Washington, USA, Eds B.R. Marple, M.H. Hyland, Y.C. Lau, R.S. Lima and J.Voyer

CHAPITRE II

Développement des moyens expérimentaux

II.1 Introduction

Mise à part l'influence des quantités de pièces à revêtir (production en petite ou grande série), le coût d'utilisation des différents procédés de traitement des surfaces est directement lié à la complexités des équipements, générant un investissement lourd (prix d'équipement, main d'œuvre qualifiée, maintenance) auquel il faut ajouter le prix des consommables (gaz, poudres, électrodes, etc).

D'un point de vue technologique, le procédé de projection thermique sous faible pression résiduelle se distingue de la projection thermique atmosphérique principalement par la complexité de l'équipement nécessaire. L'élément indispensable à développer est la chambre de travail expérimentale, qui doit être étanche. Différents équipements comme des systèmes de pompage, de refroidissement, de régulation de pression, d'alimentation en courant électrique, de manipulation de la torche et du substrat, de pilotage et de contrôle, mais aussi par des systèmes de filtration, de ventilation, etc. sont également à étudier pour y être utilisés

L'une des particularités de la projection plasma à faible pression résiduelle est la dimension du jet de plasma. Avec la raréfaction de l'atmosphère environnante, la longueur et le diamètre du plasma augmentent. Aujourd'hui, la plupart des installations industrielles destinées à la technique VPS 3 à 30KPa sont équipées de chambres d'un volume intérieur avoisinant 6 m³ ce qui représente un cylindre d'un diamètre de 1.7 m et d'une longueur de 2,6 m [1,2]. Mais pour réaliser le procédé à des pressions inférieures, les dimensions de la chambre devront être plus grandes.

De plus, dans cet espace confiné, un manipulateur pour la torche de projection et un système de fixation des pièces à revêtir doivent être installés.

Les installations standard actuelles ne sont pas équipées de groupes de pompage et de systèmes de régulation adaptés pour une utilisation à très faible pression. Ceci rend difficile les essais à très basse pression dans les installations conventionnelles.

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'ensemble des travaux de conception et de réalisation mis en oeuvre dans la première phase de cette étude, appelée technologique. Les adaptations des installations, des outils de diagnostic du jet, et des moyens de mesure de la température seront également abordées.

II.2 L'enceinte de projection et les systèmes d'asservissement.

Au départ de ce travail, nous disposons d'une installation VPS qui est un équipement de production standard, commercialisé sous la marque PLASMA-TECHNIK AG. Il s'agit d'une enceinte étanche au vide équipée d'un manipulateur interne (robot ABB IRB 1400 à 6 axes) et d'une table de rotation représentant un axe complémentaire. Une torche de projection est montée sur le poignet du robot. La chambre de projection est reliée via une conduite principale à deux groupes de pompage en passant par des filtres à particules. L'ensemble est piloté par une console de commande. La figure II.1 montre l'installation VPS : la chambre de projection sur la gauche et les groupes de pompage sur la droite, au début de ce travail.



Figure II.1 Installation initiale au début de l'étude

L'enceinte de projection est une chambre étanche au vide de forme cylindrique de diamètre intérieur ϕ 1700 mm, d'un volume de 6 m³ et équipée d'une porte motorisée. Elle comporte deux parois en acier inoxydable refroidies par un circuit d'eau. Le circuit est semi fermé et équipé d'un refroidisseur et d'un suppresseur externe qui fournit un débit d'eau de l'ordre de 60 l/min à une pression de 1,2 bar. La chambre de projection est équipée de quatre

hublots transparents dont l'un est utilisé pour la visée d'un pyromètre externe infrarouge monochromatique IRCON de longueur d'onde $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$. Deux brides latérales de diamètre $\phi 600$ mm permettent d'installer des instrumentations supplémentaires, par exemple un sas pour des installations industrielles, afin d'assurer une cadence élevée de production. Dans le cas de l'utilisation en laboratoire, les brides latérales sont principalement utilisées pour installer des moyens de diagnostic.

La console de commande est composée de plusieurs entités :

- la commande de l'enceinte qui assure l'ouverture/fermeture de la chambre, la ventilation, la mise sous vide/ mise sous air, le refroidissement ;
- la commande de la torche qui permet le démarrage/arrêt de la torche, le contrôle du refroidissement de la torche, la consigne et le contrôle des paramètres opératoires : intensité du courant, débits des gaz plasmagènes, pilotage des poudriers ;
- le système de régulation de la pression de l'enceinte ;
- la commande de l'arc semi transféré ;
- la commande du robot et de l'axe externe de rotation ;
- le système d'acquisition de données qui permet de collecter les paramètres en temps réel, développé et mis en place par le laboratoire.

II.2.1 Groupes de pompage

Le mode opératoire d'un système VPS prévoit des étapes préparatoires précédant la réalisation du revêtement.

La première étape concerne l'inspection visuelle et le nettoyage à l'alcool des surfaces des brides venant en appui contre le joint d'étanchéité de la porte de fermeture qui, doit être nettoyé également. Le respect de cette étape minimise considérablement le risque de fuites.

L'étape suivante est l'obtention d'un vide primaire de l'ordre de 1 Pa permettant d'éliminer au maximum toute trace de contamination gazeuse environnementale. Le temps de pompage dépend de plusieurs paramètres :

- le volume de l'enceinte et le diamètre des conduites de pompage,
- la capacité des groupes de pompage,
- les phénomènes d'absorption/désorption de la surface intérieure de l'enceinte,

- hydrométrie initiale dans la chambre,
- la température des parois et de l'équipement intérieur,
- la propreté (poussières résiduelles).

Il est possible de réduire considérablement le temps de pompage en gardant les enceintes de projection dans un état propre et sous vide en dehors de leur utilisation [3]. La procédure de rinçage par injection d'argon permet d'augmenter l'efficacité du pompage.

L'étape suivante est le remplissage de la chambre de projection jusqu'à l'obtention de la pression de démarrage de la torche. Après le démarrage de celle-ci, la pression de travail peut être atteinte et maintenue constante tout au long de la projection. Le système de régulation de pression agit sur la position d'une vanne papillon réduisant le débit de pompage et sur une vanne d'injection d'argon pour atteindre la pression de consigne [Figure II.2]. Afin de travailler à plus faible pression (au voisinage de 100Pa), des capteurs de pression supplémentaires ont été intégrés dans le système existant pour couvrir la plage de mesure entre 0,1 et 1KPa. Le PID du système de régulation de la pression est adapté pour la basse pression.

Le système de vannes à tiroir permet d'isoler chaque groupe de pompage de la conduite principale. La filtration des particules et des poussières est assurée par un filtre à laine d'acier inoxydable ou par un filtre à cartouche. Il est essentiel de vérifier l'état d'encrassement de ces filtres régulièrement pour limiter les pertes de charge. Les groupes de pompage sont constitués d'une l'association de pompes Roots montées en série avec des pompes sèches à palettes (SV100 ou pompe à bec GV600). Cette combinaison permet de diminuer la valeur du vide limite. Pour les pressions conventionnelles de 3 à 30KPa, seul le groupe N°1 Leybold est suffisant. Le groupe de pompage N°2 Boc Edwards permet de diminuer le temps de mise sous vide, mais aussi assure la capacité de pompage à faible pression.

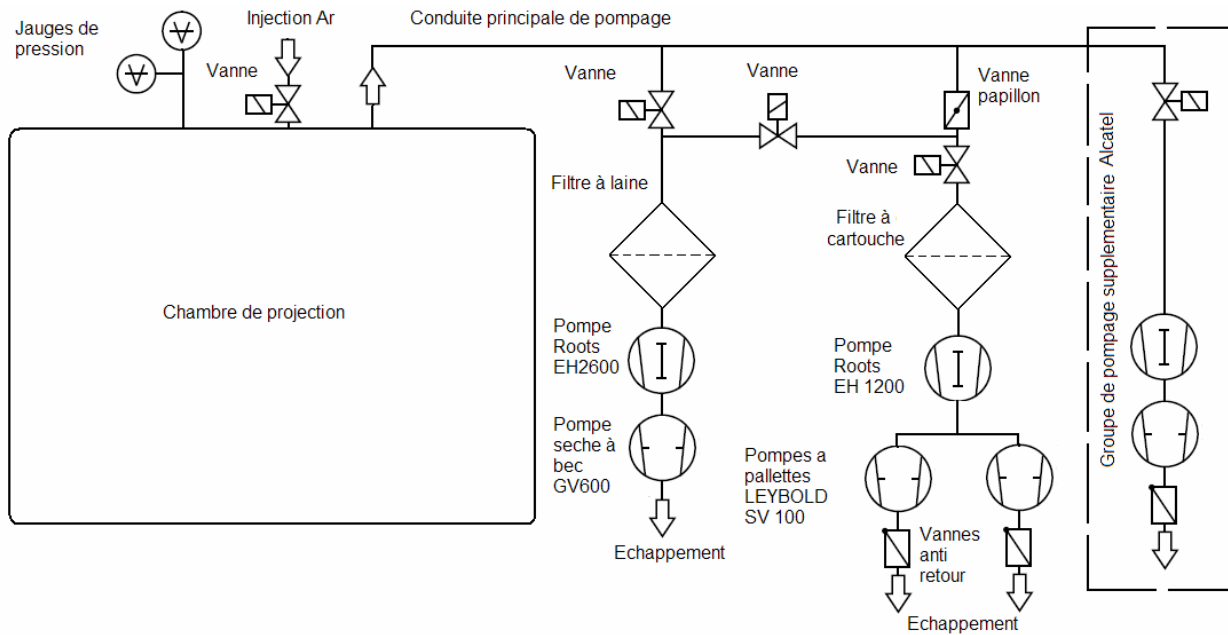


Figure II.2 Schéma du système de pompage et de régulation

Le flux total des gaz entrant dans la chambre de projection provient de plusieurs sources :

- les gaz plasmagènes de la torche dont le débit varie entre $1,5$ et $20 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ en fonction des paramètres opératoires ;
- le soufflage d'argon pour la protection des hublots, $1 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$;
- la mise sous pression d'argon des moteurs du robot ABB, $0,8$ à $1 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ (nécessaire pour éviter les phénomènes de claquage électrique)

Le volume horaire produit représente un débit minimum de $5,1 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ à évacuer pour conserver une faible pression constante. Des équipements supplémentaires comme un plateau tournant ou des sondes de mesure nécessitent également des balayages par argon. Dans le cadre de ce travail nous avons défini le besoin d'un troisième groupe de pompage (ensemble de pompe Roots et pompe à palettes) pour l'utilisation de ces équipements à des pressions de l'ordre de 100Pa.

II.2.2 Générateur du jet du plasma

Le principe de la génération du plasma est basé sur l'ionisation d'un mélange de gaz à l'aide d'un arc électrique confiné entre une anode et une cathode. Dans le cas de notre installation, la puissance électrique maximale est de 50 kW, les débits massiques des gaz sont compris entre $1,5$ et $20 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$. Les deux pièces principales sont l'anode, une buse en cuivre

avec un insert en tungstène thorié, et la cathode dont la pointe est également en tungstène thorié [figure II.3].

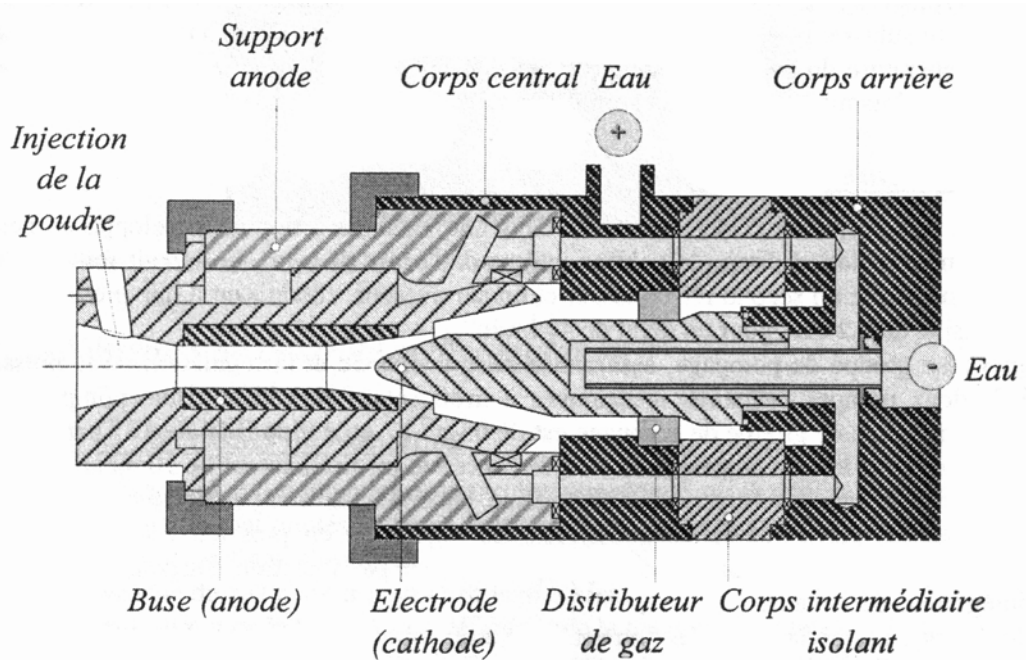


Figure II.3 Torche à plasma Sulzer Metco de type F4-VB [4]

Des inserts en métal réfractaire (tungstène thorié) permettent de diminuer le taux d'usure et d'augmenter le temps de fonctionnement. Les pertes thermiques sur la buse (anode) sont quatre fois supérieures à celles de la cathode. Le diamètre interne habituellement utilisé au laboratoire est de 6 mm. L'augmentation du diamètre interne conduit à l'apparition en paroi d'une fine couche de gaz relativement froids qui vont diminuer le transfert thermique vers l'anode. Pour évacuer de manière efficace la puissance calorifique, la partie externe de l'anode est équipée d'ailettes favorisant le transfert thermique vers l'eau de refroidissement. La température de l'eau déminéralisée de refroidissement ainsi que son débit sont mesurés à l'entrée et à la sortie de la torche. Ce dispositif permet de contrôler le refroidissement de la torche et de déclencher un arrêt en cas de surchauffe. La puissance perdue par refroidissement peut aussi être déterminée. La différence entre la puissance électrique et la puissance perdue par refroidissement est la puissance utile du jet de plasma.

L'injection du mélange de gaz plasmagènes se fait à la périphérie de la cathode à travers d'un diffuseur de gaz. Deux types de diffuseur peuvent être employés : linéaire ou hélicoïdal. Le diffuseur hélicoïdal permet une injection tangentielle qui va créer un

écoulement centrifuge, favorisant un accrochage de l'arc en extrémité de cathode et sa rotation dans l'anode. La forme du divergent offre un compromis pour des projections s'effectuant dans la gamme de pression entre 4 et 7 kPa pour des puissances, débits et natures de gaz variés. Pour cette partie de l'étude, seule une torche F4-VB (Sulzer Metco) a été utilisée. Une adaptation d'un divergent pour des conditions de travail à faible pression est abordée dans le chapitre 3.

II.3 Situation de l'enceinte de projection sous vide à l'origine

Les premières explorations dans le domaine de pression résiduelle compris entre 50 et 100 Pa, menées au laboratoire LERMPS par Salhi, Klein, Gougeon, [5, 6, 7], ont été effectuées sur une installation VPS commercialisée par Plasma-Technik AG. Des modifications sur les groupes de pompage ont été nécessaires pour augmenter leurs capacités. La possibilité de maintenir un plasma stable à basse pression a été démontré. Cependant, l'espace réduit entre le robot et la porte de l'enceinte rendait impossibles des tests et mesures dans cette configuration pour de très basses pressions. La première solution retenue fut la suppression du robot et la fixation de la torche de projection au fond de l'enceinte sur un support fixe

Les inconvénients majeurs de cette première évolution étaient :

- l'impossibilité de déplacer la torche due à sa fixation sur un support fixe ce qui rendait difficile l'exploration de puissances élevées en raison du risque de surchauffe locale de la paroi de la porte,
- la position d'une sonde de spectrométrie, qui dépendait directement des positions des hublots ; il était impossible d'étudier le plasma sur toute sa longueur et surtout en sortie du divergent;
- la faible mobilité du substrat, qui rendait difficile la projection expérimentale en vue de l'obtention de revêtements.

La première partie de ce travail a donc été l'adaptation de l'installation VPS pour optimiser son utilisation sur toute la gamme de pression de 50Pa à 30kPa.

II.4 Systèmes de projection sous atmosphère contrôlée commercialisés.

Avant de développer une nouvelle enceinte, une étude des systèmes existants sur le marché a été effectuée. Le peu d'applications industrielles de la projection plasma à ces valeurs de pressions très faibles ($\sim 100\text{Pa}$) explique l'absence d'offres de tels systèmes sur le marché. Seules des enceintes de projection de type LPPS classique sont proposées par les industriels [Figure II.4].

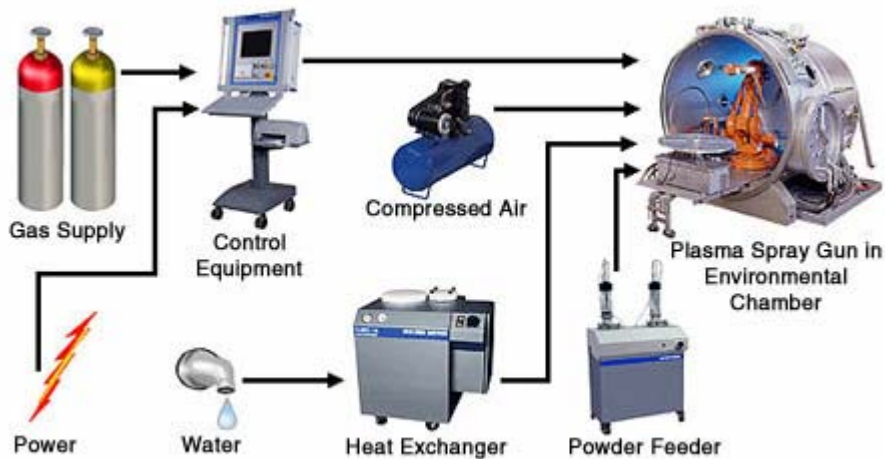


Figure II.4 Technologie ChamPro de Sulzer Metco [1]

La société Medicoat propose un système similaire [Figure II.5] avec un volume intérieur de chambre de $6,3\text{ m}^3$. Cette installation peut être équipée d'une torche MC 60 à courant continu ou d'une torche à haute fréquence Tekna PL-50 [8] et peut être utilisée dans une plage de pression entre 4 et 20 KPa.



Figure II.5 Système VPS de Medicoat. [9]

Refke et al. [10] ont utilisé une chambre expérimentale Sulzer-Metco pour mener des études à très basse pression. Cette installation n'est pas commercialisée car elle est

essentiellement destinée à tester différents équipements [Figure II.6]. La torche est fixée sur un système de déplacement à 2 axes dans la partie haute de la chambre.

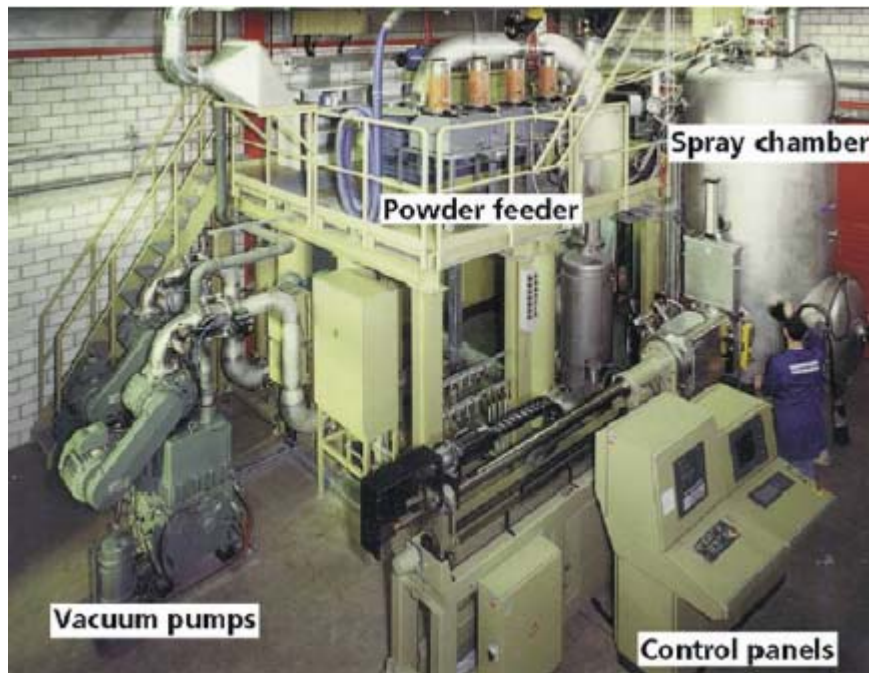


Figure II.6 Unité expérimentale pour LPPS Sulzer Metco [10]

II.5 Cahier des charges de la nouvelle enceinte.

Pour répondre au mieux aux besoins de modification du système existant du VPS au LERMPS, un cahier des charges a été établi avec les principaux points suivants:

- agrandir les dimensions de l'enceinte pour pouvoir manipuler un jet de plasma de grande dimension (longueur de l'ordre de 2 mètres) ;
- assurer le fonctionnement d'un manipulateur (robot) à une pression comprise entre 50Pa et 30KPa ;
- assurer la stabilisation en continu de la pression pendant la projection ;
- assurer le refroidissement de l'enceinte, établir des protections thermiques si nécessaire ;
- tenir compte des dimensions, de la géométrie et de la disposition du matériel déjà installé en atelier pour assurer les travaux de manutention et de mise en place.

Pour agrandir le volume de l'enceinte de projection, nous avons choisi d'y joindre une seconde enceinte de projection VPS de dimensions similaires. Pour permettre cette utilisation, il a été nécessaire de concevoir et réaliser un châssis portant l'ensemble des deux chambres, l'une devant être mobile et faisant office de porte, et l'autre fixe. En terme de contrainte, la partie fixe ne doit pas changer de position par rapport à l'axe du tuyau de pompage des gaz pour limiter les travaux de chaudronnerie et conserver la même disposition du système. Pour assurer l'étanchéité entre les deux chambres, une bride spécifique a été conçue.

II.5.1 Conception et travaux d'installation

Les travaux ont été programmés en trois phases principales.

- La première phase a concerné la conception de l'ensemble, le choix des fournisseurs et sous-traitants, la commande des matériaux et des machines.
- Au cours de la deuxième phase, la structure portante a été usinée en interne au LERMPS et la bride intermédiaire a été commandée chez un sous-traitant. La structure portante consiste principalement en deux poutres longitudinales de type IPE 180 de 6 m de longueur reliées par 5 traverses de type UPE 80 [Figures II.7 et II.8]. Un plateau d'accès se trouve au milieu de la structure et repose sur trois traverses couvertes par une tôle larmée. La première traverse sert également de base pour un moteur réducteur qui actionne une vis sans fin permettant le déplacement longitudinal de l'enceinte mobile. Les paliers de type charnière de vis sans fin reposent sur les première et deuxième traverses.
- La troisième phase a consisté à mettre en place la structure portante, avec une réduction en hauteur de la conduite principale de pompage de 180 mm ; la chambre existante a été remontée et fixée sur des cales de hauteur réglable.

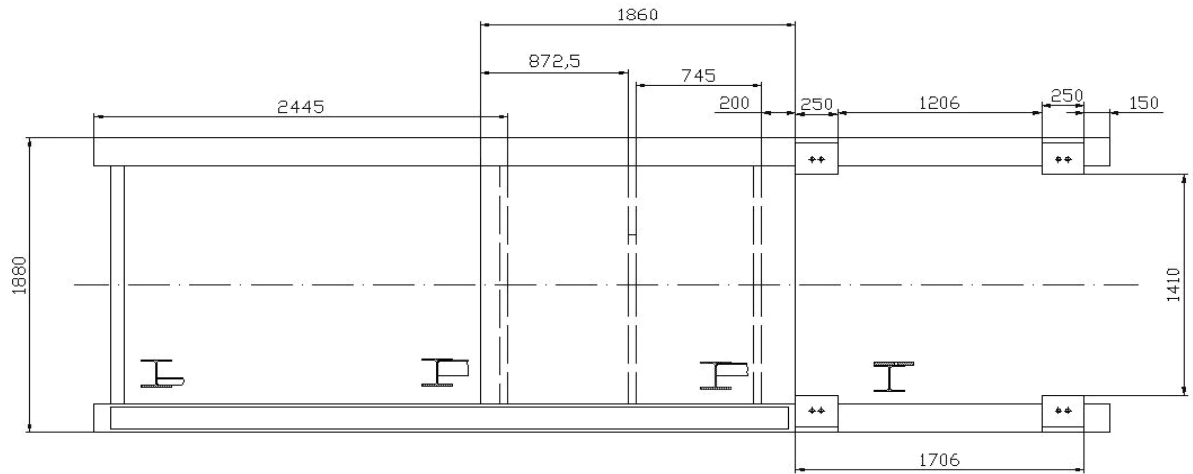


Figure II.7 Structure portante

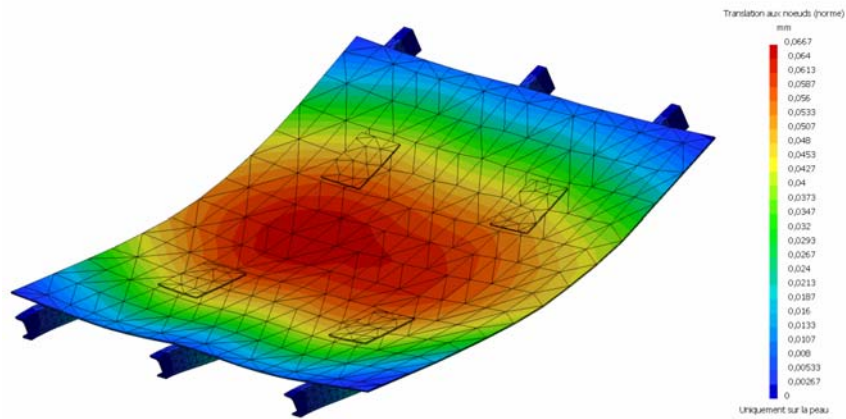


Figure II.8 Modélisation de la déformation d'un plateau d'accès sous une charge de 2 tonnes répartie sur 4 points d'appui

Les éléments de la structure ont été dimensionnés à partir de calculs de résistance des matériaux et les résultats de la modélisation ont été interprétés à l'aide du logiciel Catia V5R14. Le système VPS est resté opérationnel pendant les travaux de mise en place du système de guidage, du déplacement de la chambre mobile et de fixation de la bride flottante. L'alignement des brides des deux enceintes a été effectué à l'aide de cales à hauteur réglable et de jeux de jauges d'épaisseur [Figure II.9]. Finalement, l'ensemble des deux chambres a été raccordé sur le système de refroidissement et testé en étanchéité.

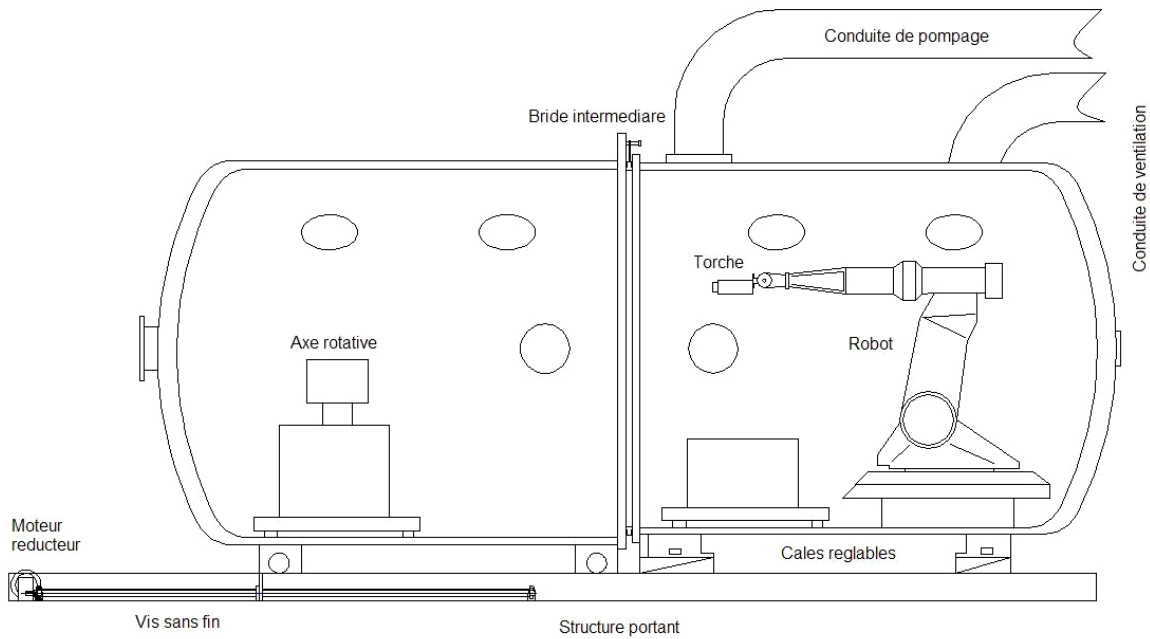


Figure II.9 Schéma de l'installation finale

La bride intermédiaire est un élément clef dans l'installation. Elle permet d'assurer l'étanchéité entre les deux brides de chaque chambre [Figure II.10]. Cette bride a été conçue par nos soins et fabriquée en acier inoxydable 304L par un sous-traitant. Elle est munie de deux joints à lèvres sur chaque face pour assurer l'étanchéité. Le support de bride est flottant, ce qui permet de mieux appuyer la bride entre les deux chambres sans ajouter des contraintes supplémentaires, mais aussi d'effectuer les opérations de maintenance, notamment le nettoyage des joints et des surfaces des brides venant en appui.

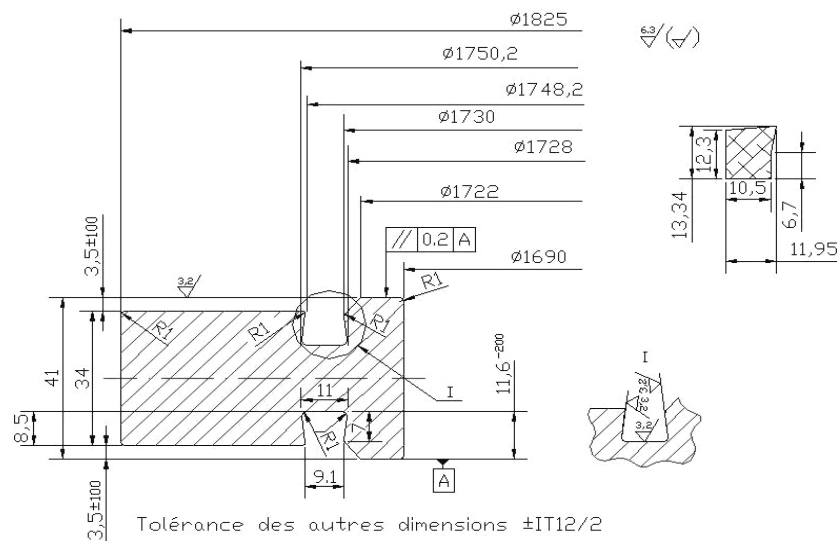


Figure II.10 Dessin de la bride intermédiaire à gauche et profil de joint torique

Le moteur réducteur actionnant la vis sans fin est équipé d'un variateur de vitesse programmable. La rampe d'accélération et de décélération pour réduire le temps d'ouverture/fermeture a été calculée pour vaincre l'inertie au démarrage et à l'arrêt de la chambre dont le poids est estimé à 2,5 tonnes.

La figure II.11 présente l'installation de projection plasma à très basse pression VLPPS après modifications.



Figure II.11 Installation VLPPS après modifications

II.6. Adaptation des moyens de diagnostic à l'enceinte de travail.

La mise en œuvre d'instruments pour le diagnostic du procédé de projection plasma à très basse pression présente de nombreuses difficultés:

- l'émission radiative du plasma est très importante et génère un bruit de fond gênant pour les mesures de températures des particules ou du substrat ;
- la vitesse d'écoulement élevée rend difficile la mesure de la vitesse des particules;
- le plasma est hors condition LTE et ne permet pas d'utiliser la méthode de Boltzmat pour les mesures de température du jet;
- les dimensions du jet rendent difficile les mesures sur toute la longueur de l'axe;

- la difficulté de mesure dans les conditions intérieure de l'enceinte ou à travers les hublots nécessite des adaptations spéciales : protection, refroidissement, passage étanches, etc.

II.6.1 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est une technique non intrusive, basée sur l'analyse d'émission radiative des particules constituant le plasma. L'étude des lignes spectrales, de leurs fréquences, de leurs intensités et de leurs formes permet d'obtenir une information sur l'état d'ionisation/excitation, la densité et sur la température des espèces. Cette technique peut être utilisée pour des températures à partir de 10000 K [11, 12]

Le spectromètre utilisé dans cette étude est un spectromètre Jobin-Yvon équipé d'un système Triax 190 (Triple grating imaging on axis spectrometer) avec une distance focale de 190 mm et une ouverture F/3,9 [Figure II.12, Tableau II.1]. Une tête optique est installée dans un tube de protection refroidi, équipé d'un hublot et protégé par un jet d'argon, permettant d'éviter une surchauffe, ainsi que la formation d'un dépôt.

Tableau II.1 Caractéristiques du spectromètre Jobin Yvon triax 190

Distance focale	190 mm
Ouverture	f/ 3,9
Dimension du réseau	50mm*50mm
Plage de mesure	0-1400 nm
Couverture multicanaux	106 nm
Résolution	0.3 nm
Précision	+/- 0,3 nm
Répétitivité	+/- 0,06 nm

L'émission optique est focalisée sur la lentille f 430 mm et dirigée à l'aide d'une fibre optique vers une fente d'entrée dont la largeur et l'ouverture sont réglées depuis le logiciel d'acquisition. La tourelle d'analyse est équipée de deux réseaux de diffraction de 1200 traits/mm et 400 traits/mm. Seul le réseau de 1200 traits/mm sera utilisé dans cette étude en

raison d'une meilleure résolution et de sa largeur de bande spectrale. Le miroir de focalisation projette la lumière diffractée sur une camera CCD (Charged Coupled Device) avec un agrandissement de 1.

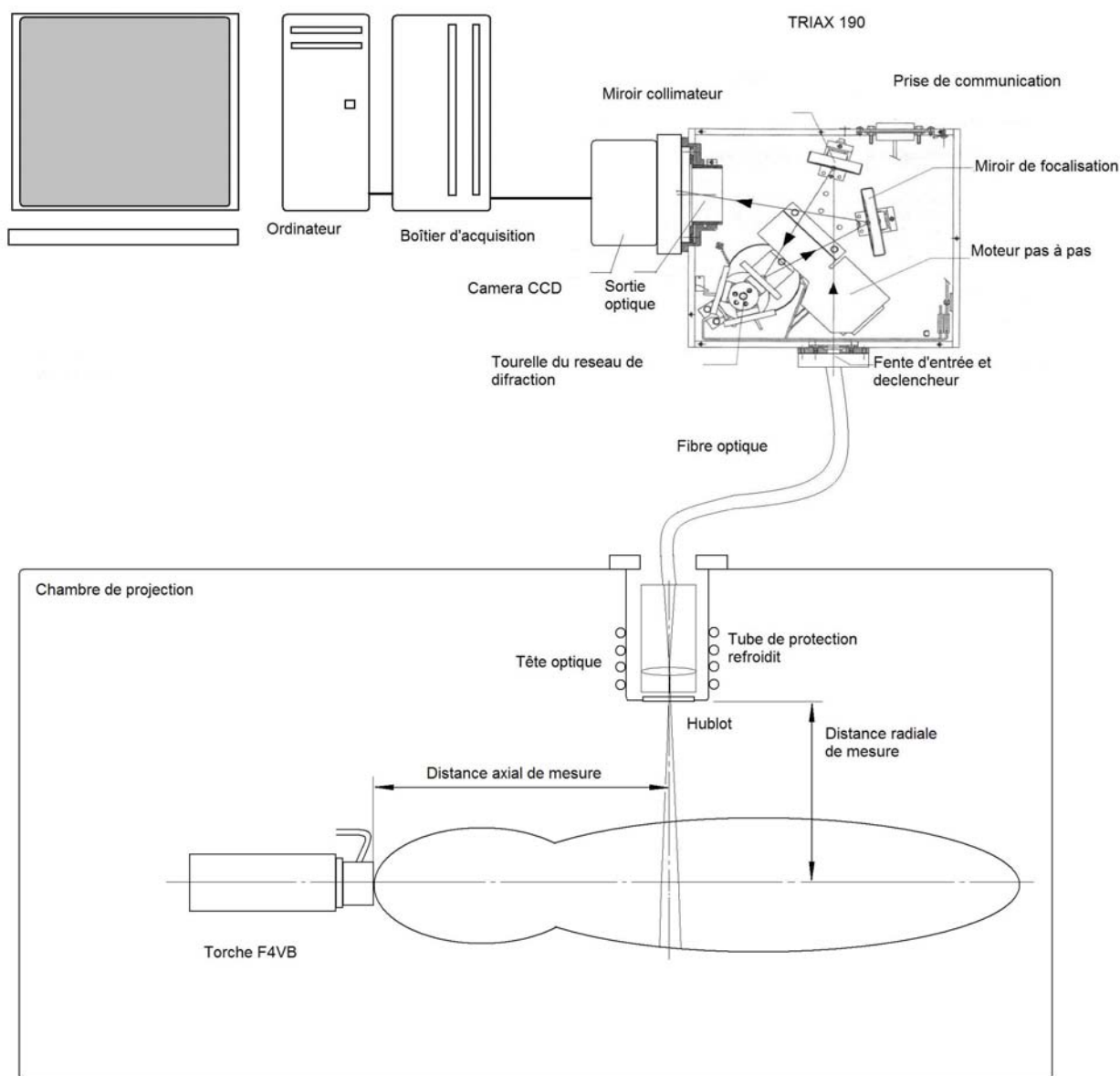


Figure II.12 Schéma d'installation expérimentale de spectroscopie optique

II.6.1.1 Calibration

La calibration du spectromètre en longueur d'onde a été effectuée à l'aide de lampes étalons au sodium et au mercure et du logiciel SpectraMax for Windows [Figure II.13]. Les positions des lignes ont été vérifiées sur la base de données NIST [13]. L'utilisation de la lampe au sodium a un double intérêt du à deux lignes d'émission de longueurs d'onde

rapprochées à 589,592 nm et 588,995 nm dit doublets, correspondant aux transitions $3S \rightarrow 3p_{1/2}$ et $3S \rightarrow 3p_{3/2}$ de Na. Son utilisation permet de vérifier la résolution du spectromètre mais aussi sa calibration en longueur d'ondes [14].

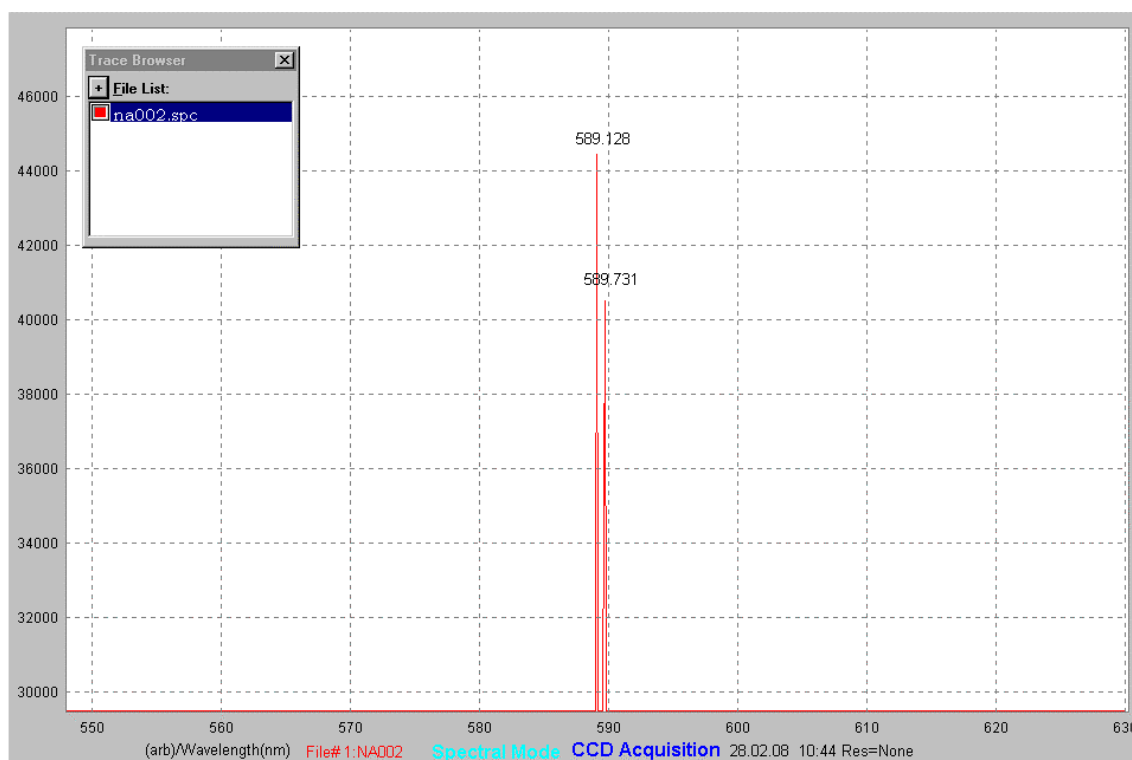


Figure II.13 Calibration et vérification de la résolution du spectromètre à l'aide des raies doublets du sodium

La calibration en réponse spectrale du système optique a été effectuée à partir de mesures d'émission optique sur l'axe d'un jet de plasma d'argon (40 SLPM et 700 A) à la pression de 100 Pa et à la distance axiale de 100 mm. Il a été trouvé expérimentalement que cette condition correspond aux intensités maximales de raie d'émission d'argon. Les réglages d'ouverture de la fente et du temps d'exposition de la CCD ont été choisis pour chaque série de mesures en fonction de l'intensité maximum observée.

II.6.2 Dispositif de mesure du flux de chaleur transmis par les gaz

L'étude des transferts thermiques entre le jet de plasma et le substrat dans les conditions de projection thermique sous atmosphère ambiante sont le sujet de plusieurs travaux dans la littérature [15, 16]. La technique de mesure est basée sur l'utilisation de deux

calorimètres coaxiaux. Le flux transmis est mesuré en fonction de la température de refroidissement et du débit.

La densité de flux de chaleur en régime stationnaire est liée au gradient de température dans les matériaux suivant une distribution linéaire et selon la loi de Fourier (II.1) :

$$q = -k \text{grad}T \quad (\text{II.1})$$

où :

q densité de flux de chaleur, W m^{-2}

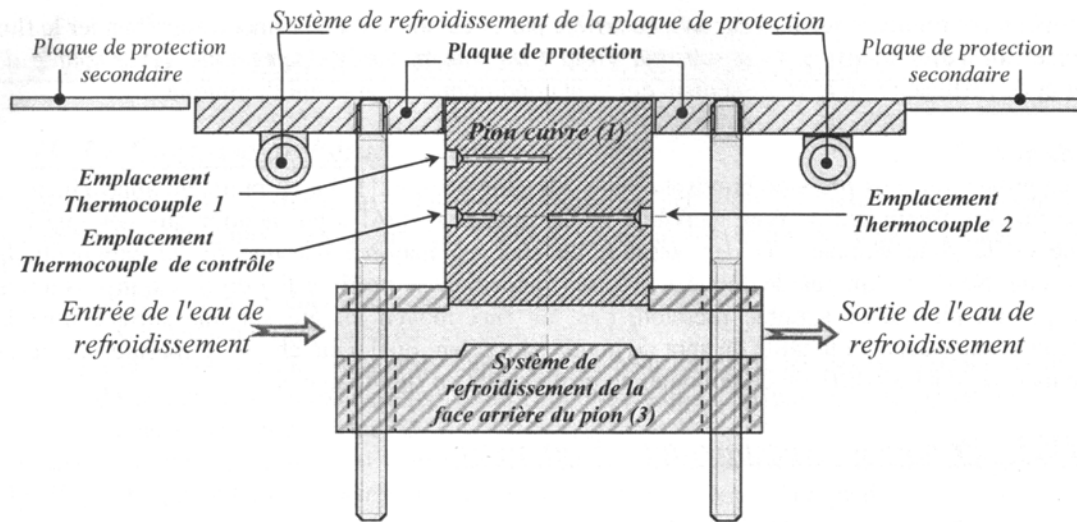
k conductibilité du matériau, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

T température, K

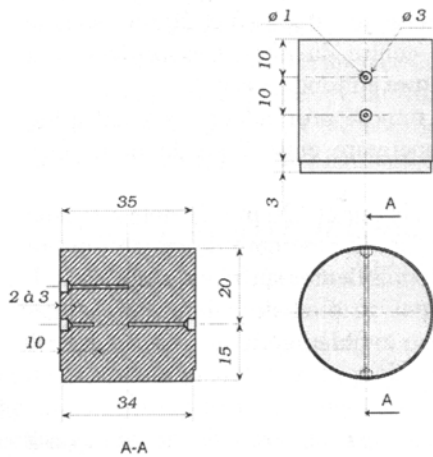
Suit à des études des flux de chaleur transmis par les gaz en fonction de la nature des gaz plasmagènes, du taux d'hydrogène dans le plasma, de la puissance électrique et de la pression, Laithier [4] a proposé une construction de fluxmètre adapté pour utilisation en basse pression dans les conditions VPS. Cette construction été retenue pour nos essais. Le fluxmètre représenté sur la [figure II.14] est composé de trois parties principales :

- un pion cylindrique en cuivre de diamètre 35 mm et de hauteur 35 mm muni de deux trous allant jusqu'au son axe, et situé à 10 et 20 mm de la surface. Chaque trou est équipés d'un thermocouple de type K destiné à la mesure du gradient de température. Un troisième thermocouple est inséré à une profondeur de 10 mm et permet de contrôler l'écart des températures entre l'axe et la périphérie du pion ;
- Une plaque de protection en acier inoxydable avec un circuit de refroidissement brasé sur sa face arrière ; un jeu entre le pion et la plaque garantit l'absence de transfert thermique par conduction ;
- une chemise de refroidissement en laiton, brasée sur la face arrière du cylindre, est raccordée aux circuits de refroidissement. Ce circuit est équipé de sondes de mesure de température en entrée et sortie ainsi que d'un débitmètre.

Les mesures des températures du gradient thermique dans le pion, la température d'entrée et de sortie d'eau sur le circuit de refroidissement ainsi que son débit ont été enregistrés, en temps réel, à l'aide d'un boîtier d'acquisition HP34970 connecté à un ordinateur.



Détails du pion de cuivre



Détails du système de refroidissement

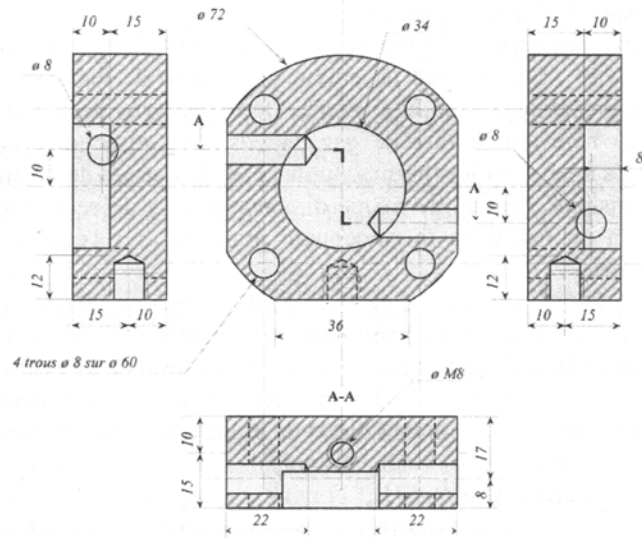


Figure II.14 Dispositif de mesure de flux [4]

II.7 Conclusion

La conception et l'installation d'un système de projection thermique adapté aux conditions de très basse pression résiduelle VLPPS ont été décrites dans ce chapitre. Cette partie de l'étude dite technologique a été la première phase des travaux de cette thèse afin de pouvoir étudier des jets de plasma de plus de 2 mètres de longueur mais également pour produire des dépôts dans ces conditions particulières de pressions voisines de 100Pa.

Les moyens de diagnostic tels que le spectromètre d'émission optique et le fluxmètre ont été adaptés sur l'extension mobile de la chambre de projection.

II.8 Références bibliographiques :

1. <http://www.sulzer.com>
2. Notice d'exploitation et maintenance pour les enceintes sous vide Plasma Technik AG
3. Leclerc J., "Nature et qualité du vide. Contamination", Technique de l'ingénieur, BM 4 040
4. Laithier J.-F., "Contribution à l'optimisation des conditions de réalisation de pièces de formes par projection plasma sous faible pression résiduelle d'Argon", Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2000
5. Salhi Z., "Développement de techniques pour le diagnostique des procédés de projection thermique sous pression réduite", Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2004
6. Salhi Z., Klein D., Gougeon P., Coddet C., "Development of coating by thermal plasma spraying under very low-pressure condition < 1 mbar", Vacuum, Vol. 77, 2005, pp. 145-150
7. Klein D., Salhi Z., Dembinski L., Bolot R., P. Gougeon, T. Grosdidier, H. Aourag, Coddet C., "Développement de dépôts par projection thermique à très faible pression", Matériaux 2002 "de la conception à la mise en œuvre", Tours 21-25 octobre 2002
8. Gruner H., Moens J., Gruner Ph., "High quality coatings by VPS with combined IC/DC spraying technology", pp 435-437, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider
9. <http://www.medicoat.ch>
10. Refke A., Barbezat G., Hawley D., Schmid R., "Low pressure plasma spraying (LPPS) as a tool for the deposition of functional SOFC components", Thermal Spray 2004: Thermal Spray Solutions Advances in Technology and Applications, Osaka, Japan, 10-12 Mai 2004
11. Chen W.L.T., Heberlein, Pfender E. "Temperature and velocity measurements in turbulent argon-helium plasma jets", Proceedings of 10th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, Germany, 1991
12. Pfender E., W.L.T. Chen, Spores R., "A new look at the thermal and gas dynamic characteristics of a plasma jet", pp 1-10 of "Thermal Spray Research and Applications, Ed T. F. Bernecki, Pub. ASM International, Materials Park, OH-USA, 1990, 792+ pages (Long Beach)
13. National Institut os Standards and Technology (NIST) On line atomic spectra database lines <http://www.nist.gov>

14. El'yashevich M., "Spectroscopie atomique et moleculaire", en russe, Moscou, Editorial, 2001, p. 896
15. Monerie-Moulin F., "Contribution à l'étude des flux thermiques imposes en projection plasma au substrat et au dépôt et à leur influence sur les propriétés du dépôt", Thèse de doctorat, université de Limoges, France, 1993
16. Chambon G., "Contribution à l'étude des flux thermiques en projection plasma. Refroidissement cryogénique", Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 1995

CHAPITRE III

Développement d'un divergent pour très basse pression

III.1 Introduction

Nous avons constaté dans le premier chapitre que le comportement de l'écoulement du plasma est fortement influencé par la pression dans la chambre. Les équipements classiques comme la torche de projection F4VB sont conçus pour une pression de travail d'environ 40 kPa. Ce qui entraîne, lors d'une utilisation sous très faible pression, l'apparition de zones non homogènes avec de forts gradients de température, de pression et de vitesse dans le jet de plasma.

L'influence de la forme du divergent sur l'écoulement du jet de plasma a fait l'objet de travaux de plusieurs auteurs. Les premières utilisations de divergents de Laval pour un générateur plasma F4 atmosphérique ont été suggérées par Mayr [1] pour l'adaptation aux applications VPS sous 100 mbar de pression résiduelle. L'auteur a cité deux principaux intérêts de l'utilisation d'un divergent Laval profilé :

- obtention d'un jet laminaire, donc moins refroidi par entraînement des gaz environnants et conservant les particules injectés dans son axe;
- augmentation de la vitesse du jet donc de la vitesse des particules, ce qui améliore les propriétés du dépôt et permet notamment d'obtenir des dépôts plus denses.

Le profil de Laval de type contour cloche a été obtenu en utilisant la méthode proposée par Foelsch [2], basée sur la transformation d'un écoulement radial en un flux parallèle (figure III.1).

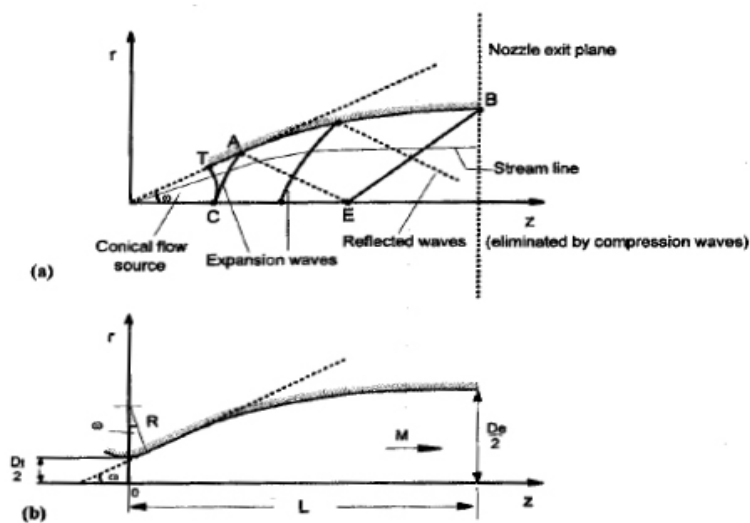


Figure III.1 a) Transformation d'un écoulement radial en un écoulement parallèle, b) divergent de Laval pour écoulement parallèle et uniforme [2]

Rahmane *et al.* [3, 4, 5] ont étudié, à l'aide d'une sonde enthalpique et d'un spectroscope d'émission optique, l'influence de la géométrie du divergent sur le jet de plasma. Les mesures ont été effectuées à trois niveaux de pression différents de 27, 53 et 78 kPa avec trois types de divergents (cylindrique, conique et de Laval contour cloche). L'utilisation du divergent de type de Laval a permis des améliorations par rapport au divergent conique : la disparition des chocs et l'augmentation de la température et de la vitesse dans les zones proches de l'axe.

Bolot et al. [6, 7] ont utilisé un modèle numérique basé sur l'hypothèse de l'Equilibre Thermodynamique Local pour modéliser, à l'aide du logiciel Phoenics, les écoulements d'un jet de plasma d'argon à 700A d'intensité de courant, pour deux types de divergent conique et de Laval sous pression résiduelle de 45 mbar. Les résultats sont présentés dans la figure III.2.

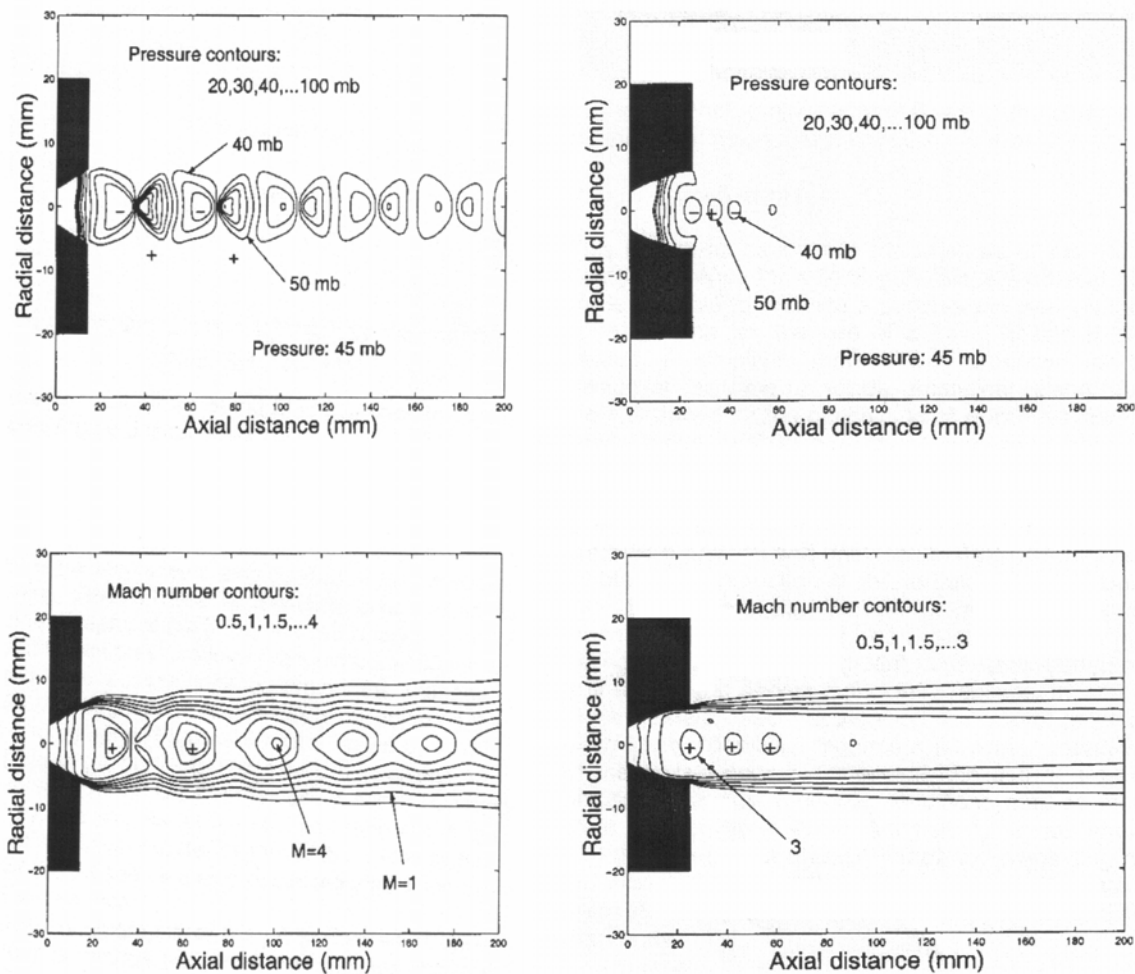


Figure III.2 Profils des pressions et des températures des jets de plasma pour le divergent conique (gauche) et le divergent de Laval contour cloche (droite) [6].

III.2 Conception d'un divergent de Laval contour cloche pour projection thermique à très basse pression.

Pour obtenir un jet de plasma idéalement détendu, la pression en sortie de buse doit être égale à la pression dans la chambre [5,8]. Le rapport entre la pression en sortie du divergent et la pression au col dépend directement du rapport entre la section de la sortie A_e et la section le col A^* . Donc plus le rapport des pressions est élevé, plus le diamètre de sortie du divergent doit être grand.

L'obtention du profil de Laval est décrit en détail dans [7,9]. La tableau III.1 présente l'influence des dérivées thermodynamiques sur le rapport A_e/A^* . On peut remarquer que le rapport A_e/A^* est deux fois plus petit pour une hypothèse d'écoulement «figé» (gaz sans recombinaisons chimiques, $\gamma=1.67$) que pour une hypothèse d'équilibre chimique ($\gamma=1,16$ $\alpha=1,91$).

Tableau III.1 Influence des dérivées thermodynamiques sur le rapport A_e/A^* [9]

γ	α	β	M_e	A_e/A^*	d_e/d^*	T^*/T_e
1.67	1	2.50	5.25	11.06	3.33	7.61
1.25	1.21	5.72	4.45	21.65	4.65	2.43
1.16	1.91	10.01	5.12	22.02	4.69	1.66
1.25	1	5.00	4.10	23.47	4.85	2.76
1.16	1	7.25	3.83	29.42	5.42	2.01

Les profils du divergent ont été calculés pour les cinq conditions mentionnées dans le tableau III.1. Une température au col de 13000K et une pression en sortie de 10 kPa ont été prises en compte comme paramètres d'entrée du calcul. Le profil numéro cinq a été retenu pour la réalisation d'un premier prototype utilisé dans cette étude.

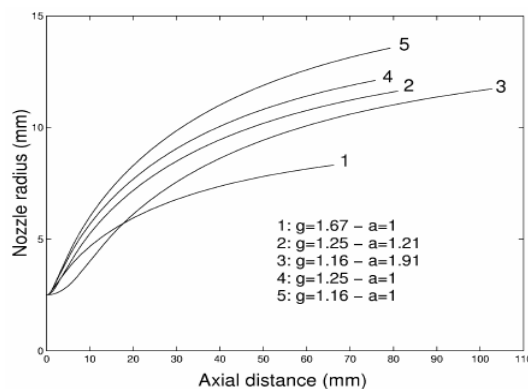


Figure III.3 Profil de divergent calculés pour une diamètre au col de 5 mm [9]

La figure III.4 présente le divergent de Laval conçu pendant ce travail et adapté sur l'anode raccourcie d'une torche de projection F4VB, la conception du circuit de refroidissement associé. La longueur du divergent du col à la sortie est de 79 mm, l'angle du divergent est de 23° au col et le diamètre intérieur en sortie est de 27,1 mm. Le divergent a été usiné dans du cuivre.

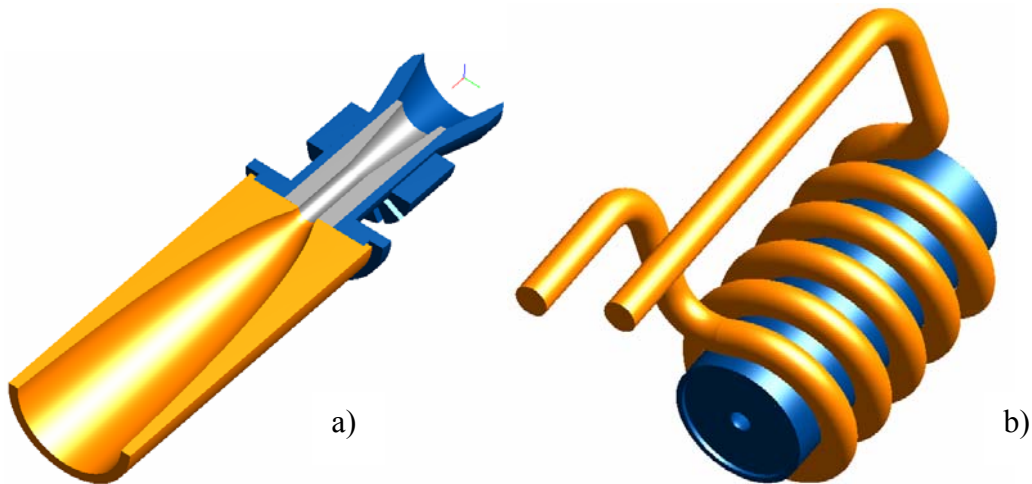


Figure III.4 a) Divergent de Laval adapté sur une anode de diamètre 5 mm; b) Divergent de Laval avec serpentin de refroidissement [10].

III.2.1 Modélisation de l'injection des particules

Pour définir les positions et les paramètres d'injection de la poudre dans le divergent de Laval, des modélisations CFD (Computational Fluid Dynamics) ont été effectuées à l'aide du logiciel FLUENT (Lebanon, NH, US). Le domaine de calcul comprend le divergent de Laval ainsi que l'injecteur de poudre. Un modèle tridimensionnel a été utilisé. Le maillage est constitué de prismes dans l'injecteur de poudre et de tétraèdres dans le divergent (Figure III.5). Une hypothèse de symétrie a été considérée (de par la présence du plan de symétrie, ce qui permet d'utiliser seulement la moitié de l'ensemble pour la modélisation). Dans notre cas, elle est représentée par 89000 cellules de maillage. Une condition d'entrée de type MASS_FLOW_INLET (débit imposé) a été considérée au niveau du col du divergent. Les propriétés du plasma à l'intérieur du divergent ont été calculées en utilisant une hypothèse de chimie « figée ». Le diamètre intérieur de l'injecteur de poudre est de 3 mm et la longueur de la partie verticale est de 50 mm. La partie horizontale de l'injecteur est longue de 30 mm. L'injecteur est coudé à 90° avec un rayon de courbure de 6mm.

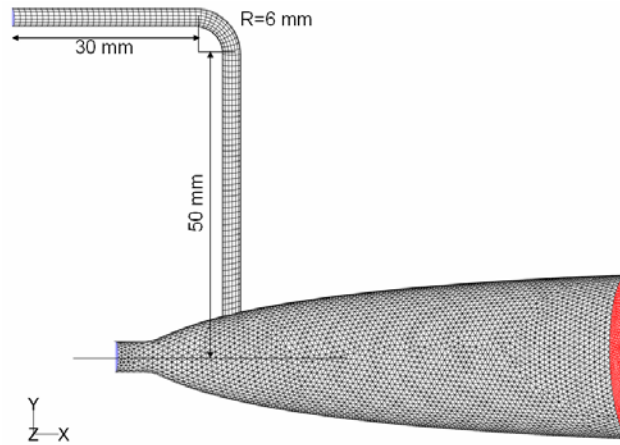


Figure III.5 Maillage du divergent et de l'injecteur de poudre

Une pression de 10 mbar a été imposée comme condition de sortie du divergent. La figure III.6 présente les résultats de modélisation pour la pression absolue, la densité des gaz, la vitesse, le nombre de Mach et la température totale dans le plan de symétrie du divergent de Laval et dans l'injecteur de poudre placé à 14 mm en aval du col. Les paramètres du plasma sont : débit d'argon 40 NI/min, intensité du $I=700A$. Le débit de gaz porteur est de 2 NI/min d'Argon.

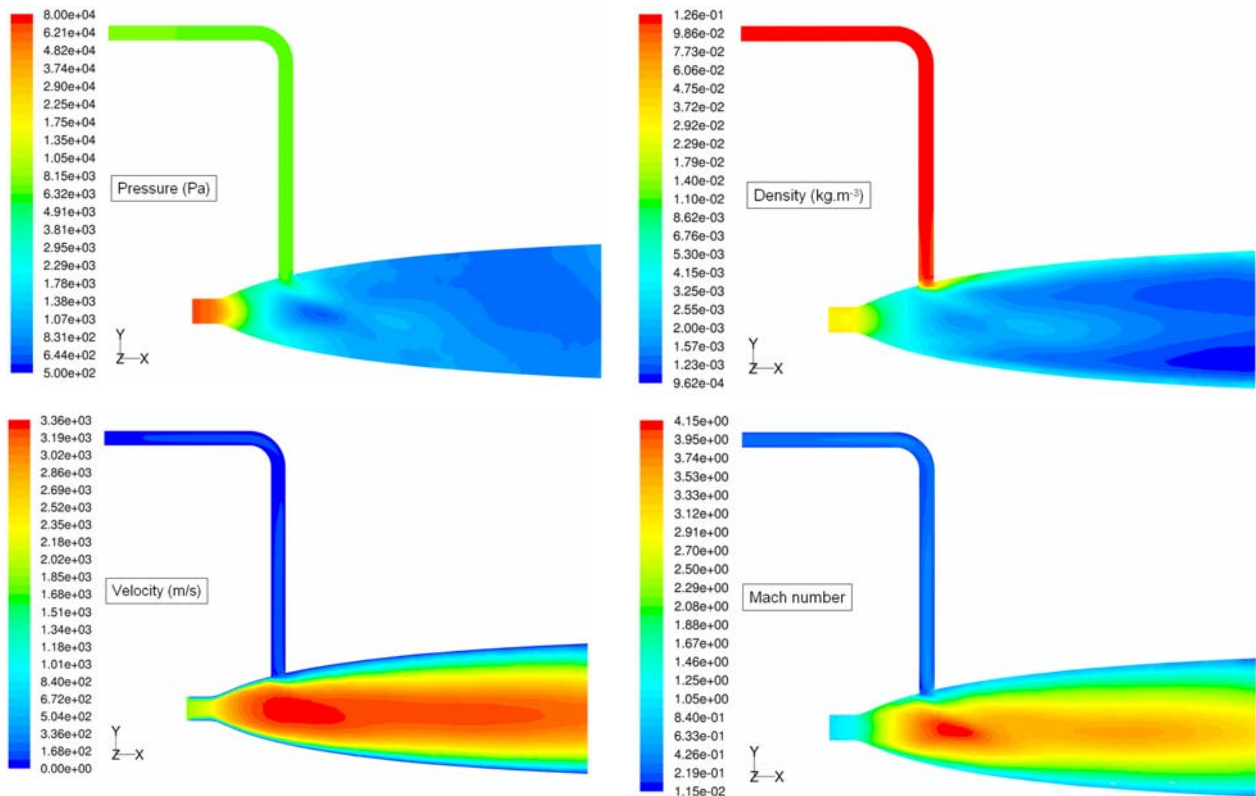


Figure III.6 Résultats de modélisation en fonction de la pression, densité, vitesse et nombre de Mach

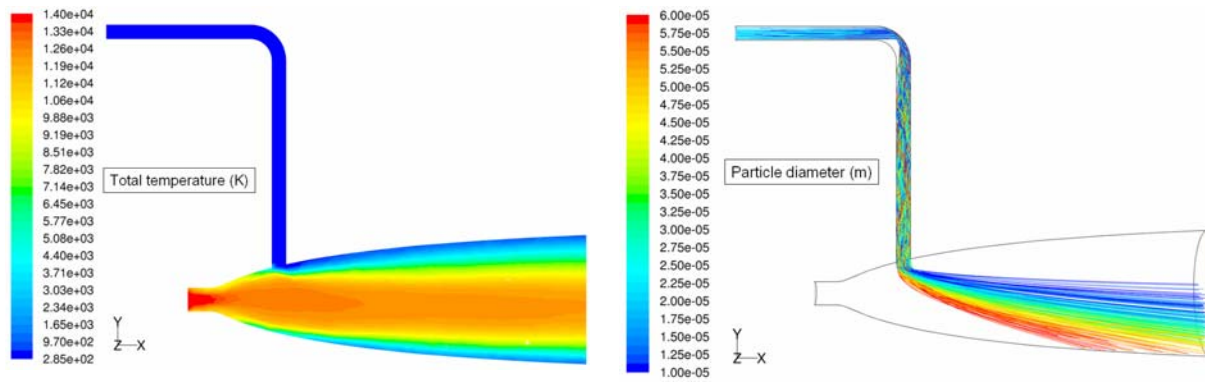


Figure III.7 Résultats de modélisation de température totale et distribution des particules

La figure III.7 présente le champ de température totale et la distribution des particules injectées en fonction de leur taille. La distribution granulométrique des particules a été faite suivant le modèle de Rosin-Rammler. Le diamètre moyen des particules est de $30\ \mu\text{m}$ avec un paramètre de dispersion égal à 2 et la plage de distribution se situe entre 10 et $60\ \mu\text{m}$. La vitesse du gaz porteur a été prise égale à $47\ \text{m/s}$. La vitesse des particules à l'entrée de l'injecteur a été estimée à $30\ \text{m/s}$. Plusieurs collisions entre les particules et les parois de l'injecteur sont supposées se produire, cependant ces collisions ont été considérées comme élastiques et sans effet de ralentissement.

La répartition spatiale des particules dépend directement de leur taille : les petites et moyennes particules sont situées plus près de l'axe du jet alors que les grosses particules traversent le jet et viennent impacter la surface du divergent du côté opposé au point d'injection. Leur vitesse est située entre 150 et $900\ \text{m/s}$ et leur température varie entre 600 et 2200K suivant leurs tailles [10]. Il est important de noter que les contacts entre les particules et le divergent sont défavorables car il peuvent causer le colmatage dans le divergent.

Suivant les résultats de modélisations, la zone de température et de pression la plus élevée se trouve près du col. Une deuxième campagne de modélisation a été faite avec un angle rentrant de l'injecteur de poudre pour pouvoir atteindre cette zone d'une part, mais aussi pour diminuer la composante verticale de la vitesse des particules injectées. Les tailles des particules ont été diminuées : le diamètre moyen est de $10\ \mu\text{m}$ et la distribution granulométrique varie entre 5 et $15\ \mu\text{m}$, tout en gardant les autres paramètres identiques.

La figure III.8 présente les résultats de distribution des particules injectées avec un angle rentrant de 45°. On observe que même les particules de grande taille ne traversent pas le jet et restent dans l'axe. Ceci est le résultat d'une injection avec un angle rentrant, de la diminution de taille des particules ainsi que d'un affinage de leur distribution.

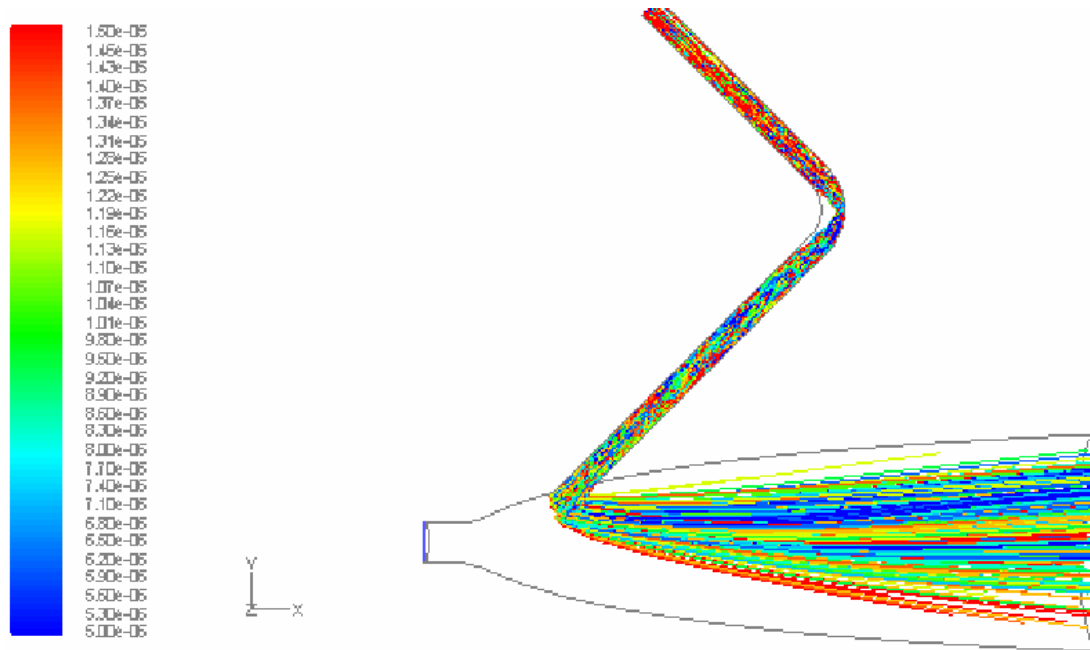


Figure III.8 Résultats de la modélisation : température totale et vitesse des particules

Cette position de l'injecteur et son angle seront retenues pour la conception du divergent et les essais.

III.3 Conception et fabrication du divergent

L'obtention du profil du divergent par des moyens d'usinage conventionnels présente de grandes difficultés notamment l'usinage au col où le diamètre est de 5 mm. La technique d'électroérosion par enfonçage a été choisie pour obtenir le profil de Laval du divergent à l'aide d'une électrode de contre forme en carbone.

Pour diminuer les pertes thermiques, le divergent a été situé au plus près de l'anode de la torche de projection. Un écrou de fixation de l'anode a été installé avant montage du circuit de refroidissement. Le serpentin de refroidissement a été brasé sur le divergent pour assurer un meilleur transfert thermique et éviter les surchauffes. Trois logements d'injecteur de poudre ont été usinés préalablement à 14, 40 et 65 mm de distance du col (figure III.9). Des orifices ont été percés pour l'insertion de thermocouples de contrôle près de la surface à 5, 35

et 75 mm du col. Lors des essais du divergent sans injection de poudre, des bouchons ont été prévus pour refermer les logements des injecteurs.

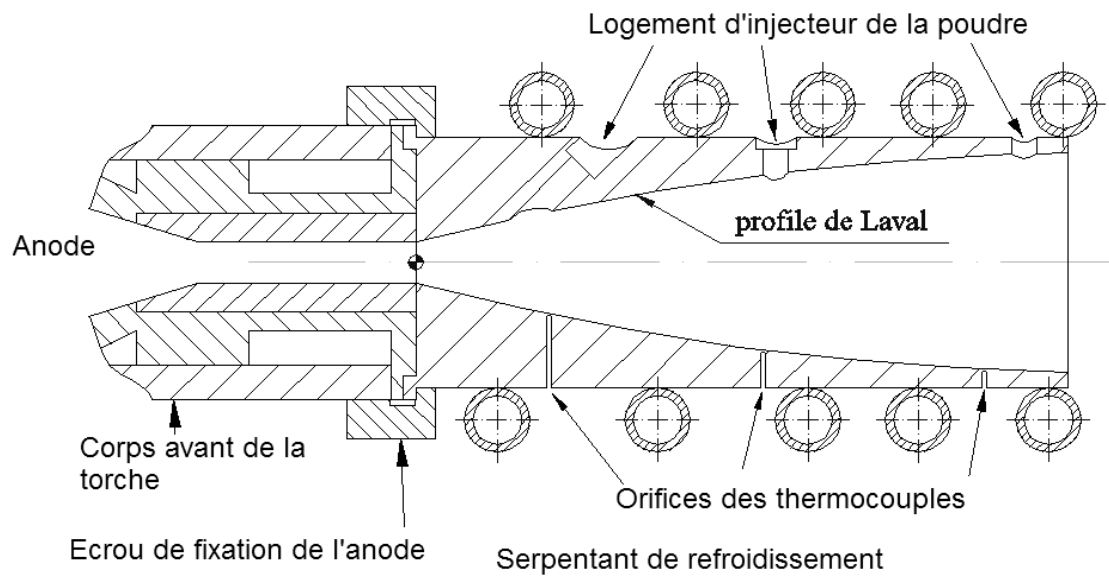


Figure III.9 Schéma du divergent de Laval et partie de la torche F4VB

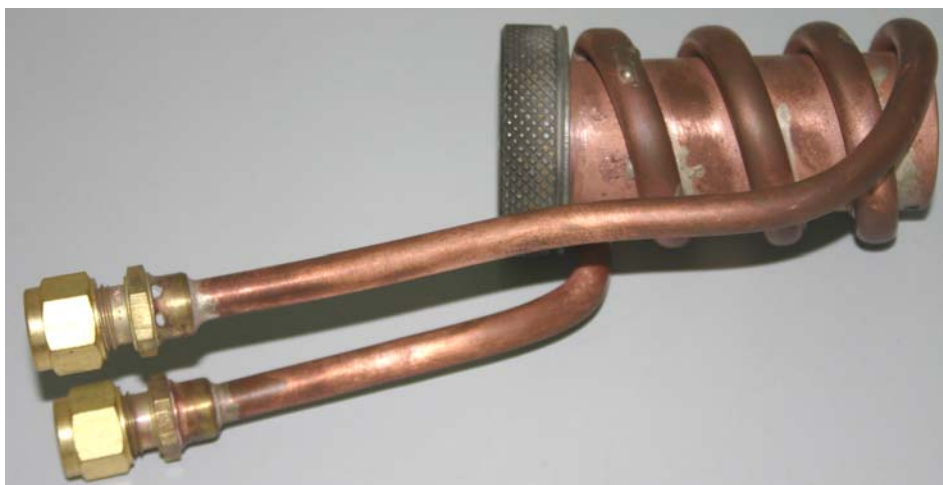


Figure III.10 Photographie du divergent avec serpentan de refroidissement et écrou de fixation de l'anode.

III.4 Conclusion

La modélisation de l'écoulement du plasma dans le divergent de Laval a permis d'optimiser les paramètres d'injection de la poudre et notamment l'angle d'injection et sa vitesse via le débit de gaz porteur. Cependant, une validation expérimentale est nécessaire, notamment pour étudier la fiabilité de l'utilisation du divergent contour cloche à basse pression, pour étudier la possibilité d'obtention de revêtements et pour estimer la capacité nécessaire de refroidissement du divergent donc les pertes thermiques. Le montage du divergent instrumenté par les thermocouples de contrôle sur la torche de projection F4VB est présenté sur la figure III.10.

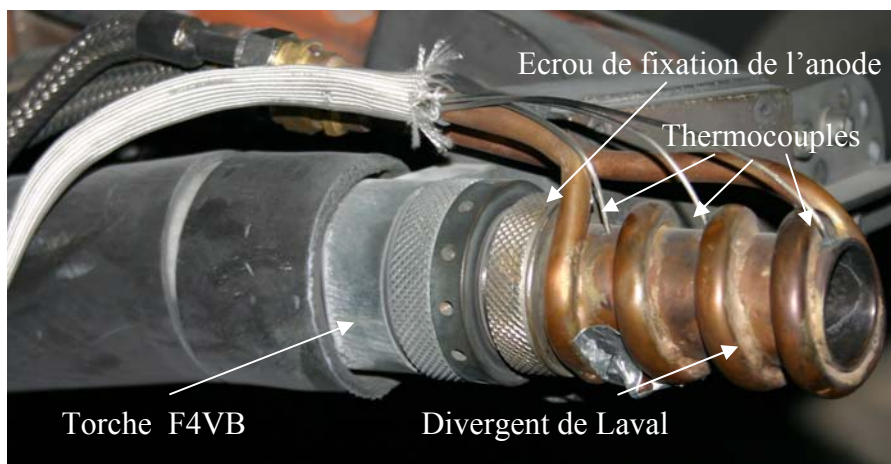


Figure III.11 Photographie du montage final du divergent sur la torche F4VB

III. 5 Références bibliographiques :

1. Mayr. W., Henne R., "Investigation of a VPS Burner with Laval nozzle using an automated Laser Doppler measuring system", pp 87-97, 1st Plasma Technik Symposium, Lucerne, 18-20 May, 1988
2. Foelsch K., "The analytical design of an axially symmetric Laval nozzle for a parallel and uniform jet", J. Aeronautical sciences, 1949, pp.161-166.
3. Rahmane M., Soucy G., Boulos M., Henne R., "Effect of nozzle profile on gas mixing in an atmospheric and low pressure DC plasma jet", pp 355-359 of "Thermal Spray Industrial Applications", Ed C.C. Berndt and S. Sampath, Pub. ASM International, Materials Park, OH-USA, 1994, + 794 pages (Boston)
4. Rahmane M., Soucy G., Boulos M., Henne R., "Diagnostics of DC plasma jets generated with Laval anodes", pp 157-162 of "Thermal Spray Science & Technology, Eds C.C. Berndt and S. Sampath, Pub. ASM International, Materials Park, OH-USA, 1995, 774+ pages (Houston)
5. Rahmane M., Soucy G., Boulos M., Henne R., "Fluid dynamic study of direct current plasma jets for plasma spraying applications", Journal of Thermal spray technology, Vol. 7, No 3, 1998, pp.349-356.
6. Bolot R., Klein., Coddet. C., "Visualization and modelling of the structure of a plasma jet under very low pressure conditions", Proceeding of the 4th Pacific symposium on flow visualization and image processing, Chamonix, France, 2003.
7. Bolot R., Klein D., Coddet C., "Influence of the nozzle design on the structure of a plasma jet under vacuum conditions", pp 938-943, International Thermal Spray Conference, ITSC 2002, Ed. E. Lugscheider, Essen, Germany, 4-6 mars 2002
8. Gindrat M., Dorier J.-L., Hollenstein C., Loch M., Refke A., Salito A., Barbezat G., "Effect of specific operating conditions on the properties of LPPS plasma jets expanding at low pressure", pp 459-464, International Thermal Spray Conference, ITSC 2002, Ed. E. Lugscheider, Essen, Germany, 4-6 mars 2002.
9. Bolot R., Klein D., Coddet C., "Design of nozzle extension for the thermal spray under very low pressure conditions", Thermal Spray 2004: Thermal Spray Solutions Advances in Technology and Applications, Osaka, Japan, 10-12 Mai 2004
10. Bolot R., Sokolov D., Klein D., Coddet C., "Nozzle developments for thermal spraying at very low pressure", Journal of thermal spray Technology, 2006, vol.15, No.4, pp 827-833.

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux et discussions

IV.1 Choix du matériau

Le matériau principalement utilisé pour caractériser l'efficacité du système est le cuivre. En effet, ce matériau est bien connu au sein du laboratoire. Mis à part quelques essais préliminaires ayant porté sur la projection d'alliages Cu Ag Zr ou de mélanges de poudres céramiques TiO_2 , O_2 , Al_2O_3 , la plupart des essais ont été réalisés avec de la poudre de cuivre pur. Les critères pour le choix de ce matériau ont été les suivants :

- grande expérience acquise au laboratoire concernant les applications et la projection des alliages base cuivre en projection thermique [1-5];
- possibilité de production de poudre de différentes granulométries en petites quantités directement au laboratoire ;
- nombreuses applications en PVD et faible coût.

Le cuivre est un métal ductile et malléable. Il possède une excellente conductivité thermique et une excellente conductibilité électrique. Le [tableau IV.1] présente ses principales propriétés [6,7] :

Tableau IV.1 Propriétés physicochimique du cuivre

Symbole	Unité	Cu
Masse atomique	g/mol	63,546
Rayon atomique	pm	135
Configuration électronique	$3d^{10}4s^1$	
1 ^{er} énergie d'ionisation	kJ mol^{-1} (eV)	745,49 (7,73)
2 ^{er} énergie d'ionisation	kJ mol^{-1} (eV)	1957,93 (20,29)
3 ^{er} énergie d'ionisation	kJ mol^{-1} (eV)	3554,64 (36,84)
Masse volumique	g/cm^3	8,95
Température de fusion	°C	1083,4
Température de vaporisation	°C	2567
Conductivité thermique à 20°C	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	392
Résistivité électrique à 20°C	$\mu\Omega\text{cm}$	1,7241
Limite d'élasticité à 20°C	MPa	60
Résistance à la traction à 20°C	MPa	224
Allongement à 20°C	%	45
Dureté Vickers (recuit) à 20°C	HV	50
Structure cristalline	CFC	

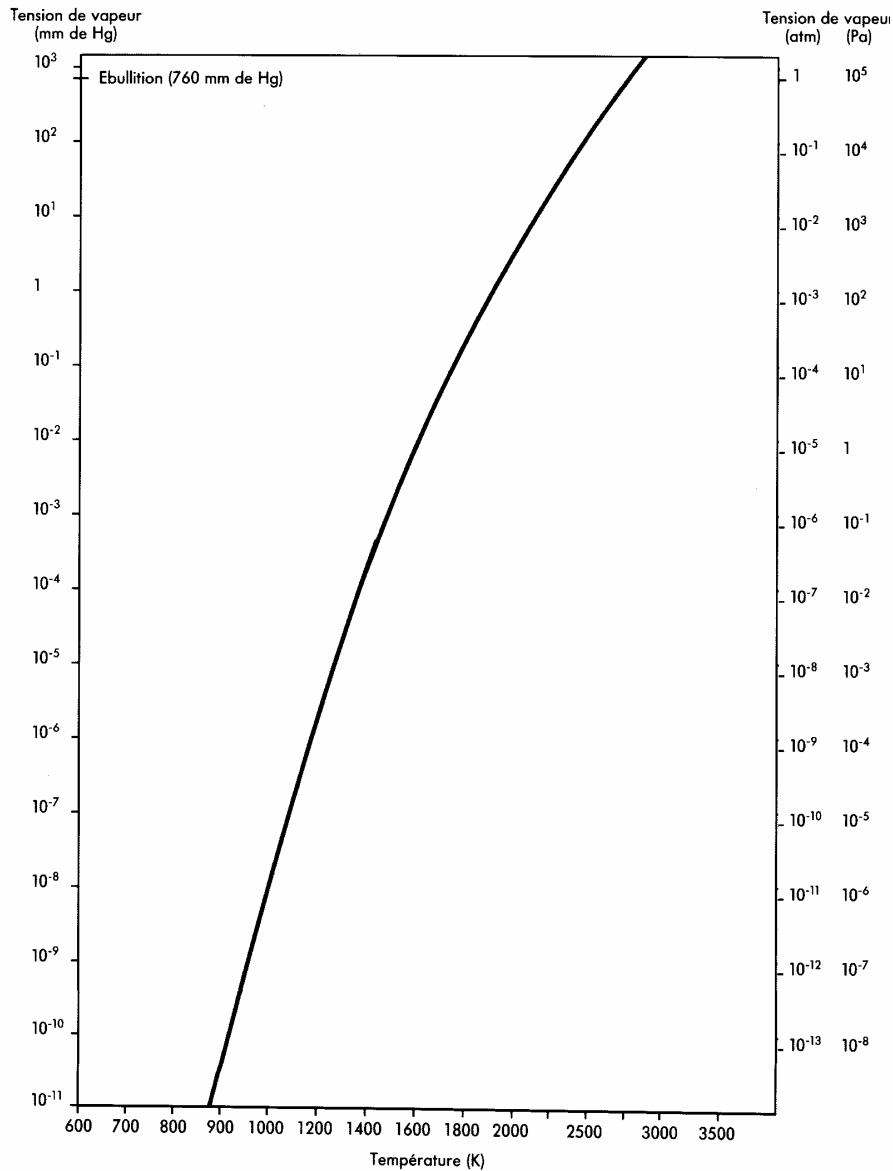


Figure IV.1 Evolution de tension de vapeur du cuivre en fonction de la température [6]

La courbe d'évolution de la tension de vapeur du cuivre en fonction de la température est présentée sur la figure IV.1. Elle peut être calculée par les équations suivantes [6] :

- à l'état solide $T < 1357\text{K}$ (IV.1) $\log p = -17870/T + 10,63 - 0,236 \log T$;

- à l'état liquide $1357 < T < 2851\text{K}$ (IV.2) $\log p = -17560/T + 13,39 - 1,273 \log T$.

On remarque qu'une pression de vapeur de l'ordre de 100 Pa peut être atteinte à température relativement faible (1900 K environ).

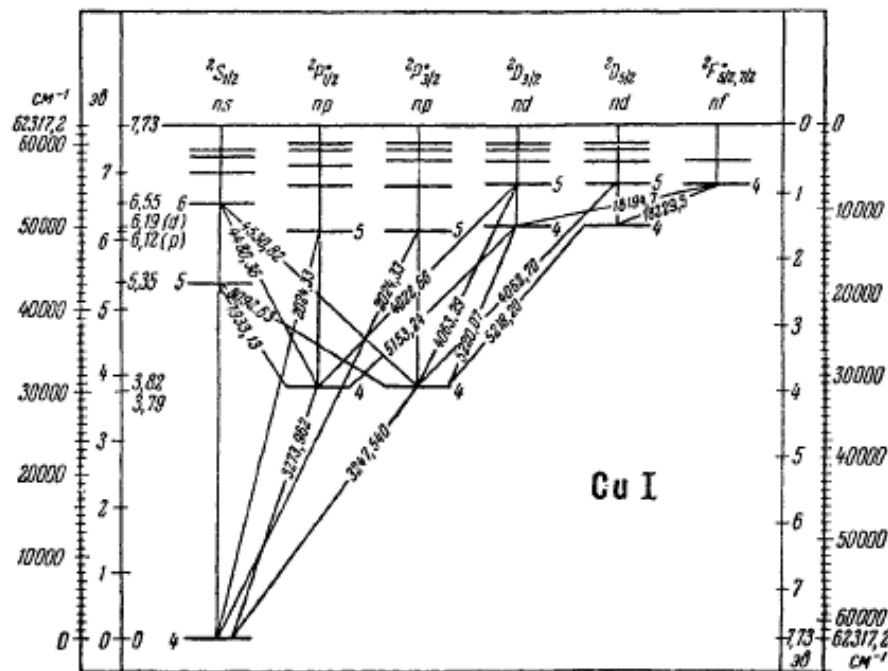


Figure IV.2 Diagramme d'énergie et de transitions spectrales de l'atome de cuivre [8]

La figure IV.2 présente les différents niveaux d'énergie de transition d'un électron de la couche 4s. Seules les raies d'émission correspondant aux atomes en état excité sont indiquées dans le Tableau IV.2.

Le choix des raies d'émission est basé sur les critères suivants :

- la valeur de la raie doit être connue expérimentalement et ses valeurs théoriques doivent être en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales trouvées;
- la valeur de la raie doit ressortir nettement dans le domaine mesuré et être suffisamment isolée sur le fond de radiation du plasma;
- la valeur de la raie ne doit pas être auto absorbée.

Tableau IV.2 Diagramme d'énergie et de transitions spectrales de l'atome de cuivre

Longueur d'onde λ nm	Energie niveau bas eV	Energie niveau haut eV
510,63	1,39	3,82
515,4	3,79	6,19
521,84	3,82	6,19
570,14	1,64	3,82
578,33	1,64	3,79

IV.2 Etude expérimentale du divergent de Laval

La première étude expérimentale appliquée à l'utilisation du nouveau procédé concerne la fonctionnalité du divergent de Laval conçu. L'étude du plasma produit avec le divergent de Laval profilé a été réalisée par comparaison avec le divergent conique 6-12 mm de la torche F4VB. L'étude expérimentale du divergent a été réalisée en cinq étapes :

- étude par imagerie de l'écoulement du jet;
- étude du rendement thermique en comparaison avec une torche standard;
- étude du transfert thermique à l'aide d'un fluxmètre
- mesure de la température en sortie du divergent
- essais de projection

Seuls les résultats finaux obtenus avec le divergent de Laval adapté sur l'anode raccourcie, de diamètre interne 5 mm seront présentés et discutés.

IV.2.1 Etude de l'écoulement par imagerie numérique

L'influence de la pression dans l'enceinte de projection sur les dimensions et l'écoulement du jet de plasma a tout d'abord été étudiée. La torche de projection F4VB de 6 mm de diamètre d'anode avec un divergent conique diamètre au col de 6mm et diamètre à la sortie 12 mm à été choisie comme référence. Les paramètres de projection ont été les suivants : Ar 40 NI/min, intensité de courant 700A. Un appareil photo numérique Canon EOS 300 D avec un objectif de 18-55 mm de distance focale, une ouverture de $f/3,5 - f/5,6$, un temps d'exposition variable entre 30s et 1/4000s et une sensibilité ISO 100-1600 a été utilisé pour cette étude.

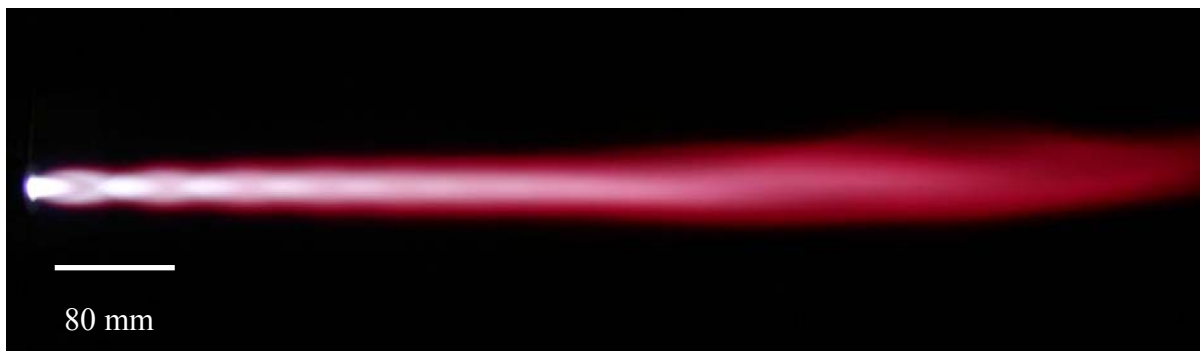
La [Figure IV.3] présente des photographies du jet de plasma prises à différents niveaux de pression résiduelle. Les dimensions du jet augmentent avec la diminution de la pression. Les zones de compression/expansion sont facilement détectables en deçà d'une pression de 10 KPa. On peut observer que la distance entre la sortie de la torche et la première onde de choc augmente avec la diminution de pression, ce qui s'explique par une augmentation de la vitesse d'écoulement des gaz et donc du nombre de Mach. Par ailleurs, la diminution de la pression environnante provoque une forte expansion radiale.



a) $P=60$ mbar, Ar 40 NI/min, $I=700A$



b) $P=30$ mbar, Ar 40 NI/min, $I=700A$



c) $P=10$ mbar, Ar 40 NI/min, $I=700A$



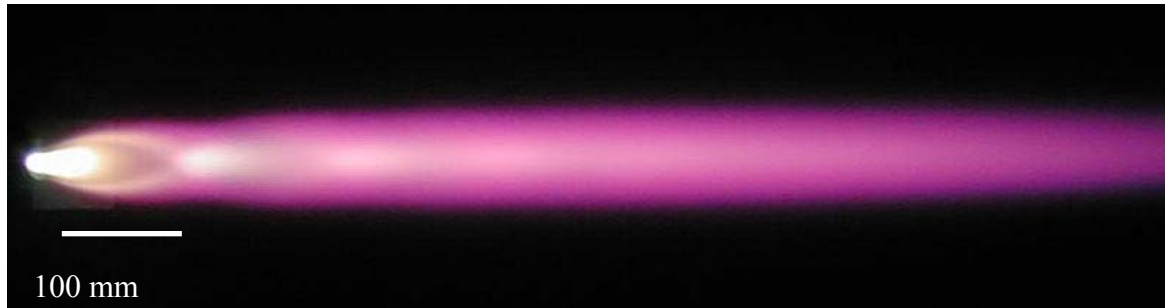
d) $P=1$ mbar, Ar 40 NI/min, $I=700A$

Figure IV.3 Influence de la pression sur de l'écoulement du jet de plasma

L'étape suivante a été de vérifier l'efficacité du divergent de Laval à la pression de design. La figure IV.4 présente deux photographies du jet de plasma produit avec 40 NI/min d'Argon et 5 NI/min d'Hydrogène pour une intensité de 600 A avec divergent de Laval profilé a) en comparaison du résultat obtenu avec un divergent conique standard b).



a) P=5 mbar, Ar 40 NI/min, H2 5 NI/min, I=600A (buse Laval)



b) P=5 mbar, Ar 40 NI/min H2 5 NI/min, I=600^a (buse standard)

Figure IV.4 Influence de la pression sur l'écoulement du jet de plasma pour deux buses.

On peut remarquer que les zones de chocs sont moins visibles, que la forme du jet est plus homogène sur sa longueur et que l'expansion en sortie du divergent est absente.

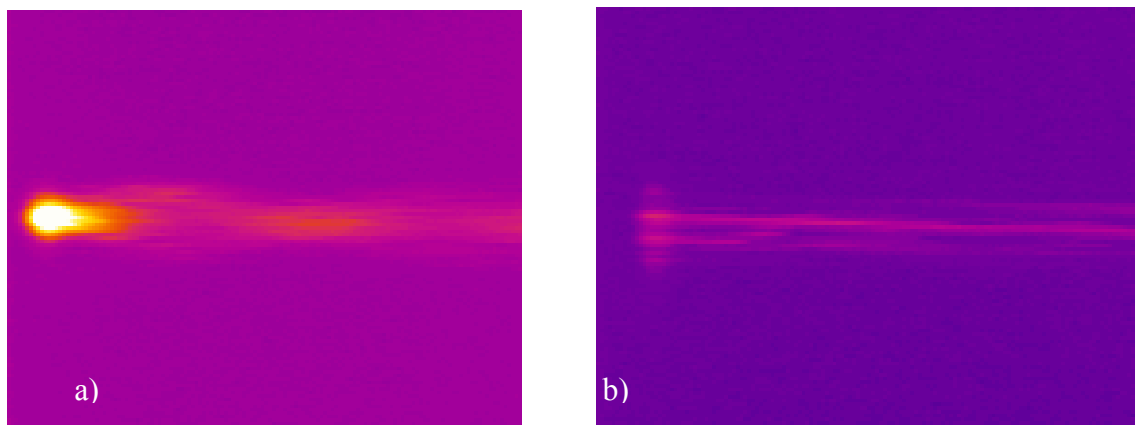


Figure IV.5 Photographies par camera thermique du jet de plasma avec a) divergent standard et b) divergent de Laval

La Figure IV.5 représente les images de la région d'expansion du jet en sortie du divergent standard et du divergent de Laval profilé, prises par camera thermique AGEMA THERMOVISION 470. On distingue des zones présentant une non homogénéité d'émission lumineuse avec la buse standard sur la figure IV.4 a). Au contraire, la figure IV.4 b) montre que la buse Laval permet d'obtenir une luminosité uniforme dans la même région. Ceci confirme les résultats de modélisation et valide le profil de Laval proposé et réalisé.

IV.2.2 Etude du rendement thermique

Les paramètres opératoires tels que l'intensité du courant et la tension d'arc permettent de quantifier l'énergie fournie au générateur de plasma théoriquement par l'équation de la puissance électrique (IV.1) :

$$P_{el}=I*U \quad (IV.3)$$

Ou :

- P_{el} - puissance électrique, W
- I - intensité de courant, A
- U - tension, V

Cependant, seule une partie de cette énergie est transmise au mélange gazeux de par les pertes thermiques dans la torche et dans le circuit de refroidissement du divergent de Laval profilé. La puissance calorifique évacuée au niveau de l'anode et de la cathode peut être calculée à partir de l'expression suivante (IV.2) :

$$P_{ref}=q C_p \delta T \quad (IV.4)$$

Ou :

- P_{ref} - puissance, kW
- q - débit d'eau de refroidissement, kg/s
- C_p - chaleur spécifique, J/kg°K
- δT - différence de température entre l'entrée et la sortie du circuit °K

La différence entre la puissance électrique et la puissance de refroidissement représente la puissance efficace :

$$P_{ef}=P_{el}-P_{ref}, W \quad (IV.5)$$

Des mesures de rendement thermique ont été effectuées pour l'anode standard de diamètre de 6 mm équipée d'un divergent conique, et pour l'anode de diamètre de 5 mm équipée du divergent de Laval profilé. Le divergent de Laval a été instrumenté à l'aide de thermocouples mesurant les températures d'entrée et de sortie de l'eau, ainsi que d'un débitmètre. Le système d'acquisition permet d'enregistrer en temps réel les variations de températures ainsi que le débit du circuit de refroidissement de la torche et du divergent.

La figure IV.6 montre les résultats de mesures de puissance efficace prises par paliers pour une anode standard de diamètre interne de 6 mm équipée d'un divergent conique et pour une anode de diamètre interne de 5 mm équipée du divergent de Laval profilé. Les mesures ont été réalisées pour une pression de 5 mbar. Le mélange de gaz plasmagène est composé d'argon (40 NI/min) et d'hydrogène (débit variable entre 2 et 12 NI/min). L'intensité de courant est de 600A pour les paliers de puissance en jusqu'à 30 kW et 700A pour les paliers suivant.

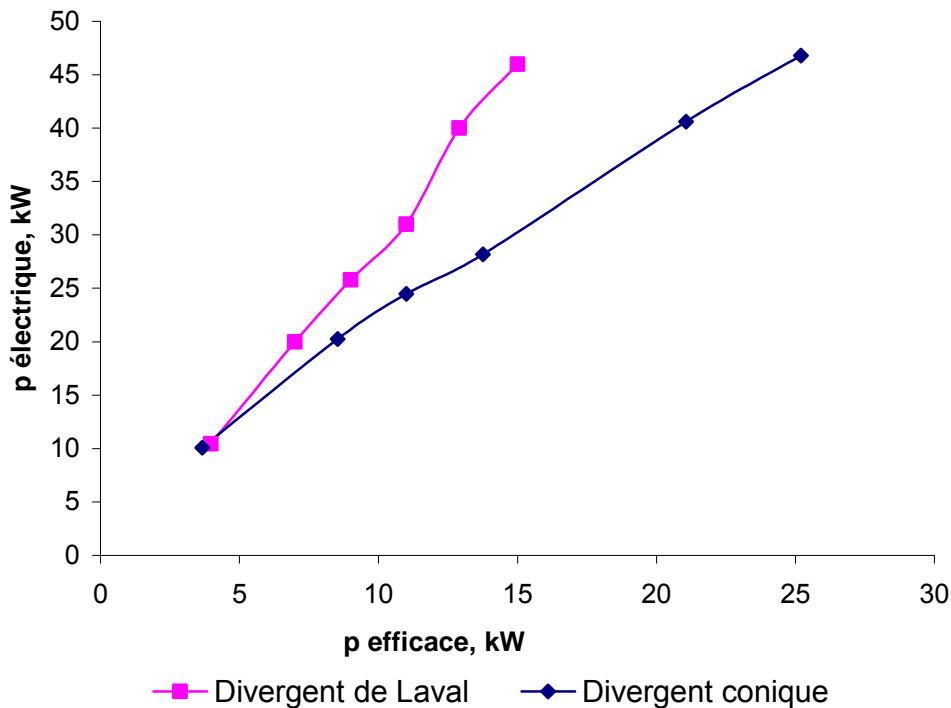


Figure IV.6 Evolution de la puissance efficace en fonction de puissance électrique

On observe que pour le divergent de Laval profilé, la puissance efficace ne dépasse pas 15 kW pour 46 kW de puissance électrique appliquée au générateur de plasma, ce qui représente un rendement de torche de 32%. Ceci s'explique par les pertes thermiques dans le divergent de Laval. Les pertes thermiques dues à la diminution du diamètre interne de l'anode

(de 6 à 5 mm) représentent environ 2 kW à la puissance électrique appliquée de 45 kW. Pour l'anode standard de diamètre interne de 6 mm équipée d'un divergent conique, le rendement est de l'ordre de 56 %. Les températures mesurées par les trois thermocouples placés près de la surface du divergent de Laval à 46 kW de puissance électrique appliquée, sont de l'ordre de 230, 170 et 130°C à 5, 35 et 75 mm respectivement à distance du col, ce qui explique les pertes thermiques très importantes.

IV.2.3 Mesures de flux

La densité du flux transmis a été mesurée à l'aide du dispositif décrit dans le chapitre II page 18. Le premier paramètre testé est l'influence de la pression sur le flux thermique transmis au substrat (ici au calorimètre). Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes : mélange de gaz plasmagène composé de 40 NI/min d'Argon et de 8 NI/min d'hydrogène pour une intensité de courant de 720A, ce qui représente 44 kW de puissance électrique, avec l'anode standard de diamètre interne de 6 mm équipée d'un divergent conique. Le flux a été mesuré à trois distances différentes du calorimètre de 400, 800 et 1200 mm respectivement.

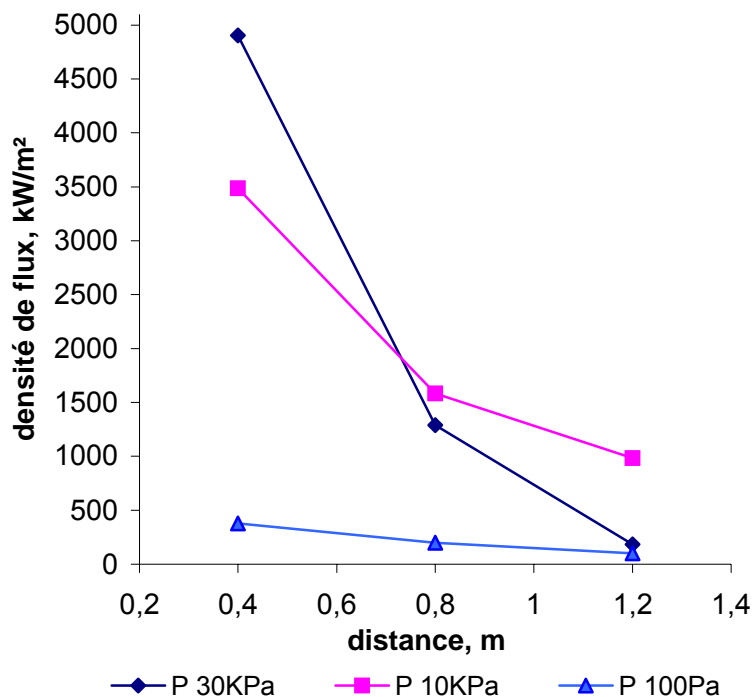
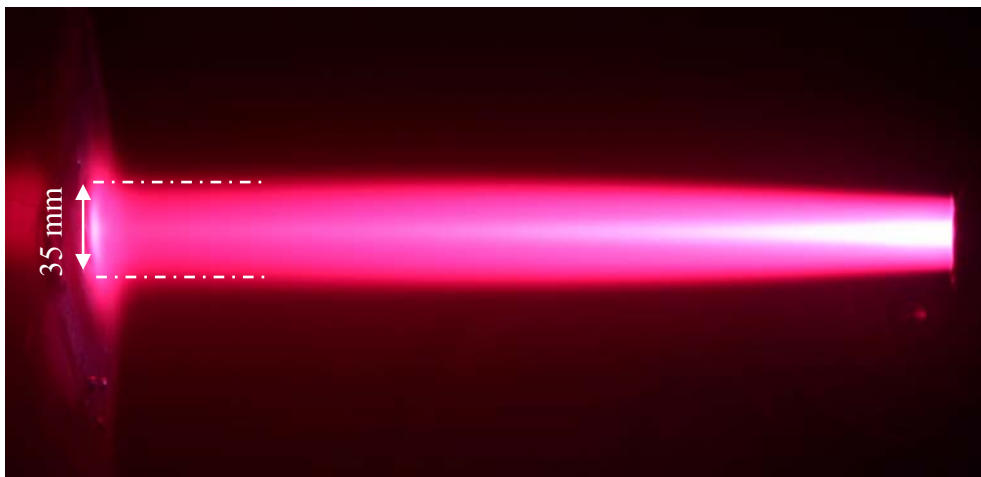
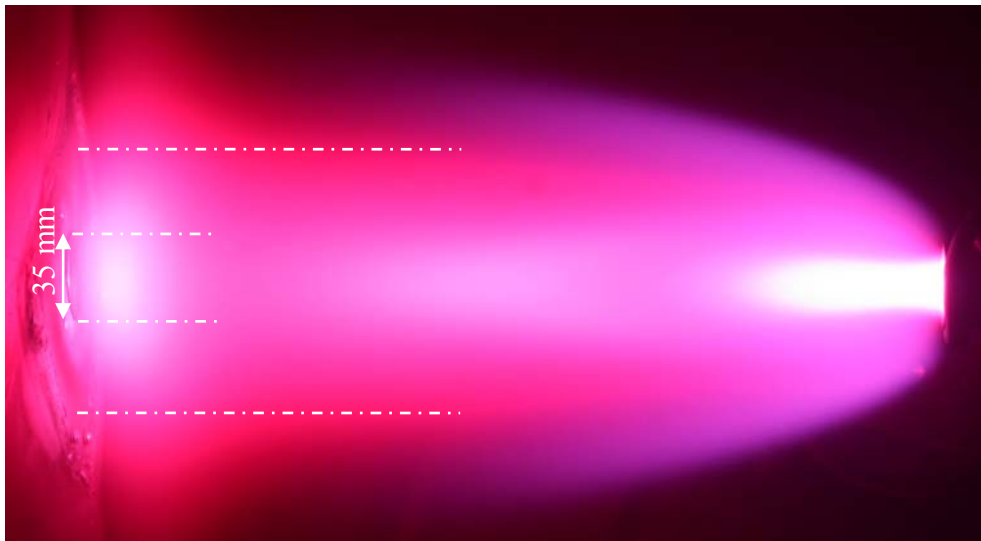


Figure IV.7 : Influence de la pression dans l'enceinte sur la densité de flux

On remarque qu'avec la diminution de la pression, la densité de flux diminue. Pour la pression de 1 mbar, la densité de flux est de l'ordre de 400 kW/m² à 400 mm. Cependant la surface de la tache impactant augmente jusqu'à 10 fois celle de la surface du pion de mesure. Ceci s'explique en partie la diminution de la densité observée sur la figure IV.7. D'autre part, les propriétés thermodynamiques du plasma telles que la densité du gaz, sa viscosité et sa chaleur spécifique sont variables en fonction de la pression.



a) P=10 KPa, F4VB, 44 kW, distance torche-calorimètre 400 mm



b) P=100 Pa, F4VB, 44 kW, distance torche-calorimètre 400 mm

Figure IV.8 : Diamètre d'impact du jet pour deux pressions de 100Pa et 10KPa

La Figure IV.8 montre l'évolution de la taille d'impact du jet de plasma sur le fluxmètre. Le diamètre de la tache à 1 mbar est 3 fois supérieur à celui-ci observé à 10 mbar.

L'influence du divergent été étudiée avec les mêmes paramètres pour le plasma que pour l'étude précédente. La densité de flux a été mesurée à la pression de 10KPa et à la

pression de 1 mbar avec une anode standard de diamètre interne de 6 mm avec un divergent conique, et une anode de diamètre interne de 5 mm équipée d'un divergent de Laval profilé.

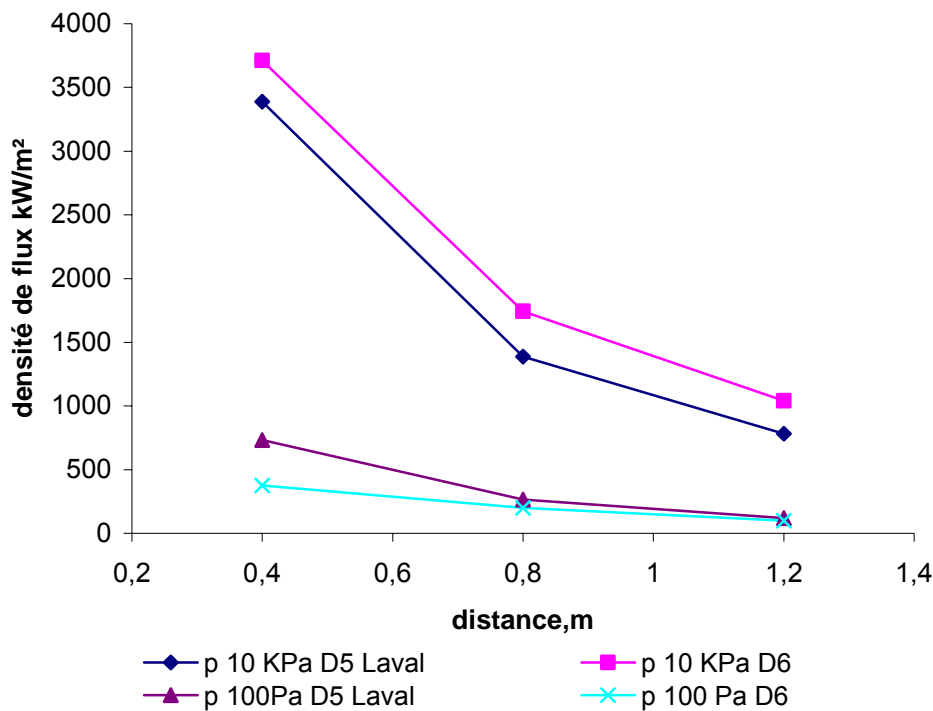


Figure IV.9 Influence de divergent sur la densité de flux

La figure IV.9 présente une comparaison des flux thermiques transférés au substrat avec les deux torches. Il est utile de rappeler que la puissance efficace pour ce cas est de l'ordre de 15 kW pour la torche avec le divergent de Laval profilé et de 25 kW pour la torche avec le divergent conique. Malgré cela, on observe une augmentation du flux transmis à 1 mbar de pression avec le divergent de Laval profilé (figure IV.9). Ceci s'explique notamment par le fait que le jet est plus confiné en diamètre lors de l'utilisation du divergent de Laval profilé.

IV.2.4 Mesures de température

Les pertes thermiques importantes dans le divergent de Laval nécessitent de vérifier si l'énergie disponible dans le jet de plasma est suffisante pour pouvoir fondre les particules injectées. D'autre part, la détente des gaz dans le divergent de Laval augmente leurs vitesses et diminue leurs températures.

La mesure de la température du jet a été effectuée expérimentalement en utilisant dans le jet de plasma différentes éprouvettes de matériaux avec différents points de fusion. Chaque éprouvette a été isolé thermiquement du support afin d'éviter les transferts thermiques et l'éventuel refroidissement de l'échantillon. La température a été mesurée sur l'axe du jet à une distance de 5 mm de la sortie du divergent. Les paramètres employés ont été les suivants : pression dans la chambre 5 mbar, mélange de gaz plasmagènes Ar/H₂ 40/10 NI/min; intensité de courant 700A; puissance électrique 45 kW.

Tableau IV.3 Température dans le iet de plasma à 5 mm de la sortie du divergent

Matériaux	Température de fusion °C	Divergent standard	Divergent de Laval
Al	660	**	**
Cu	1084	**	**
Fe	1538	**	*
Al ₂ O ₃	1800	**	*
ZrO ₂	2400	**	*
WThO ₂	3400	*	-

Tableau IV.3 présente les différentes températures relevées à 5 mm de la sortie de torche pour le divergent conique et le divergent de Laval profilé. Deux étoiles signifient que l'échantillon a été fondu sans être placé sur l'axe, une seule étoile signifie que la fusion est obtenue uniquement sur l'axe du jet; un trait signifie l'absence de fusion. On constate qu'avec le divergent de Laval profilé, la température sur l'axe du jet est inférieure à 3400°C (la température de fusion de tungstène thorié), tandis que pour le divergent conique standard, la température est supérieure à 3400°C. L'augmentation de la distance à 50 mm rendait impossible la fusion de la zircone avec le divergent de Laval, ce qui confirme la diminution de la température avec la détente des gaz et l'augmentation des pertes.

IV.2.5 Essais de projection thermique avec le divergent de Laval

La diminution de l'énergie thermique disponible dans le jet de plasma implique une forte contrainte concernant la nature des matériaux projetables, notamment liée à leur température de fusion. Cependant la possibilité de projection thermique avec un divergent de

Laval profilé restait à confirmer pour les métaux à basse température de fusion. Ainsi, des essais de projection ont été effectués pour répondre à cette question.

Le matériau choisi est une poudre de cuivre pur à 99,95% atomisée à $-36\ \mu\text{m}$ et éluée pour obtenir une répartition granulométrique variable de $5\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$ pour éliminer les particules de diamètre inférieur à $5\ \mu\text{m}$ pour se rapprocher au maximum possible de la distribution utilisée dans la modélisation de l'injection.

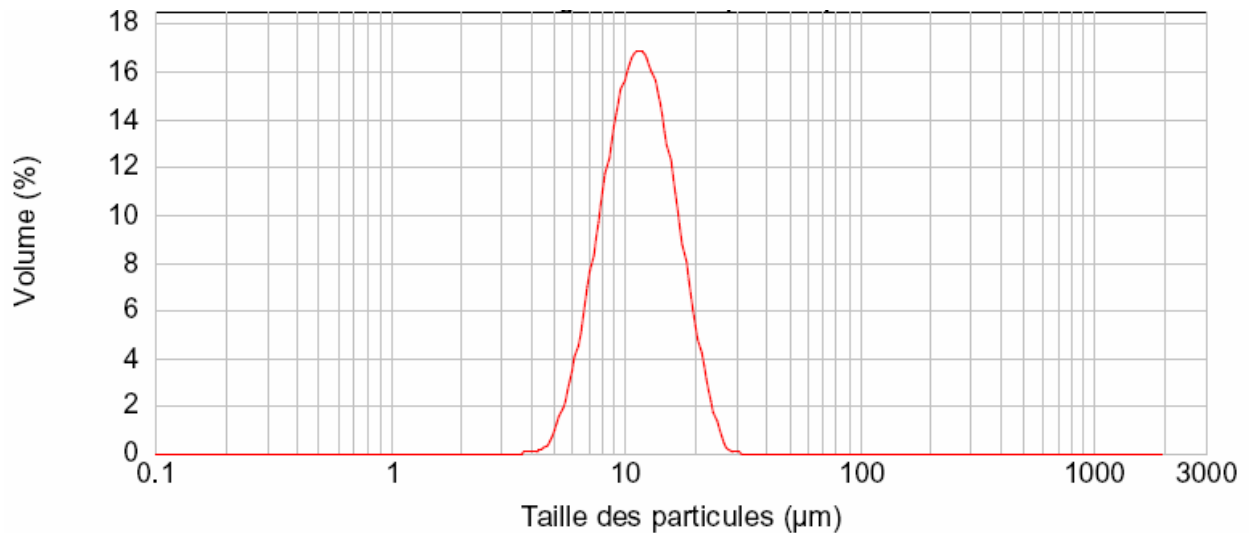


Figure IV.10 Distribution granulométrique des particules

La figure IV.10 présente la distribution granulométrique mesurée par voie sèche à l'aide d'un granulomètre LASER Malverne Mastersizer 2000 : les valeurs suivantes ont été mesurées : $d(0,1)$ $7,349\ \mu\text{m}$; $d(0,5)$ $11,543\ \mu\text{m}$; $d(0,9)$ $17,948$. La poudre est sphéroïdale comme le montre la Figure IV.11.

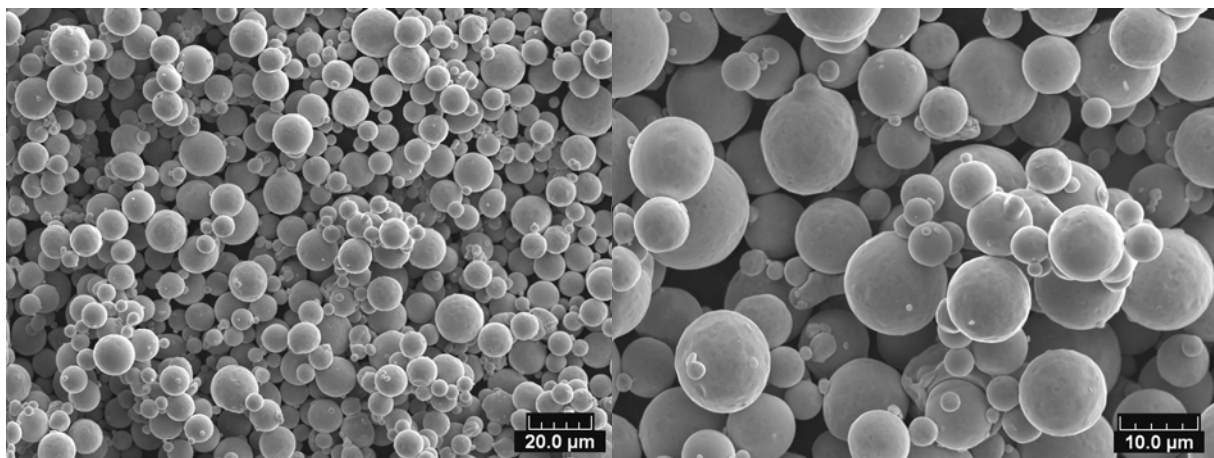


Figure IV.11 Image MEB de la poudre utilisé pour les tests

Les paramètres de projection sont présentés dans le tableau IV.4

Tableau IV.4 Paramètres de projection

Générateur plasma	F4VB
Diamètre interne de l'anode	5 mm
Divergent	De Laval profilé
Intensité du courant	700A
Débit des gaz plasmagènes	Ar 40 NI/min, H2 10 NI/min
Puissance électrique	44 kW
Rendement thermique de la torche	32%
Débit de gaz porteur	Ar 1,5 NI/min
Positions d'injection de la poudre	14, 40, 65 mm du col
Débit de la poudre	35 g/min
Pression dans l'enceinte	5 mbar
Distances de projection	150, 250 mm

Trois positions d'injection sur le divergent ont été testées : près du col, au milieu du divergent et à la sortie du divergent. La préparation du substrat a consisté en un dégraissage dans un solvant et à l'alcool à 96 % suivi d'un sablage au corindon (23 à 124) μm à la pression de 2 bars. Un substrat de dimensions 25*60*2 mm en acier inoxydable AINSI 304 a été positionné dans l'axe du jet à des distances de 150 et 250 mm. Le recouvrement des échantillons a été assuré par mouvement latéral répétitif de la torche à la vitesse de 200 mm/s avec un dépassement des bords de l'échantillon de 150mm.

Seul un revêtement a pu être obtenu à la distance de 150 mm pour une condition d'injection de la poudre près du col du divergent. La figure IV.12 présente la macrostructure de la section du revêtement observée à l'aide d'un microscope optique avec un agrandissement x100 après polissage dans la polisseuse automatique Buehler Vanguard.

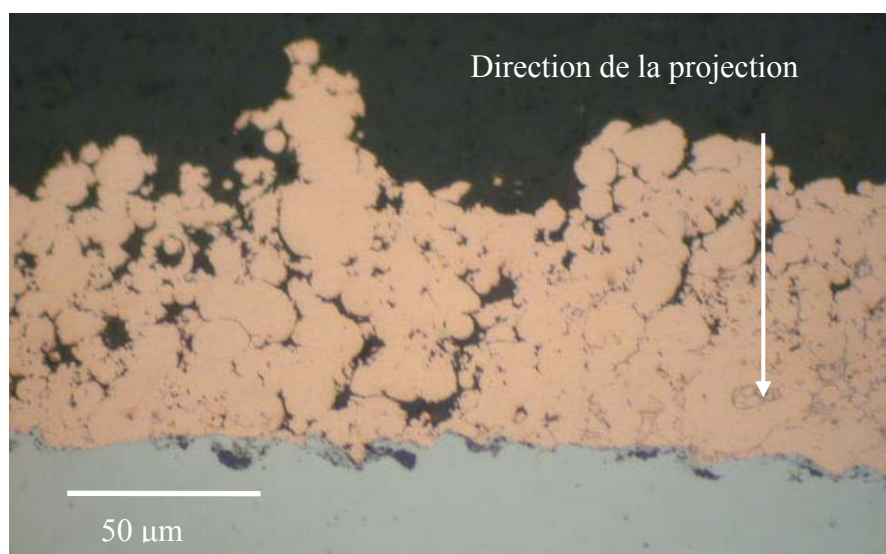


Figure IV.12 Macrostructure du revêtement de cuivre

L'épaisseur du revêtement ne dépasse pas 100 μm . Plusieurs particules infondues facilement détectables sans attaque chimique, témoignent d'un manque d'énergie thermique du jet de plasma. Les moyennes et grandes particules sont très peu déformées et les lamelles sont absentes.

La durée de projection a été limitée à 5 min de par un phénomène de colmatage de l'injecteur de poudre. Ce phénomène commence par l'accrochage de particules sur la paroi du divergent de Laval profilé à la distance approximative de 40 mm du col puis une remontée rapide vers orifice d'injection (Figure IV.13)..



Figure IV.13 Colmatage du divergent de Laval

L'ajustement du débit de gaz porteur ainsi que la modification du sens d'injection du haut vers le bas et vice-versa, a permis de diminuer le colmatage et d'augmenter le temps de projection. Néanmoins ce phénomène est toujours resté présent. Pour les injections au milieu

et à la sortie du divergent, aucun colmatage n'a été observé, mais les projections ont été sans revêtement.

IV.2.6 Conclusion

Les résultats de travaux de modélisation [9,10] ont permis d'obtenir un profil de divergent dit de Laval. La détente des gaz dans le divergent de Laval profilé résulte en une meilleure homogénéité du jet de plasma à la pression de 5 mbar. Les zones de compression/expansion sont absentes et le jet est plus confiné en diamètre. Cependant, les pertes thermiques dues à la nécessité de refroidissement du divergent sont trop importantes. Ainsi, le rendement thermique de la torche équipée du divergent optimisé est de l'ordre de 33% ce qui est insuffisant pour fondre une grande diversité de matériaux et obtenir un revêtement de bonne qualité.

IV.3 Etude de la projection thermique sous basse pression.

A défaut de pouvoir utiliser le divergent de Laval optimisé, l'étude de l'influence de la pression environnante sur le revêtement a été poursuivie en utilisant une torche plasma Sulzer-Metco F4VB standard (6 mm de diamètre interne de l'anode et divergent conique). Les travaux précédemment menés au laboratoire [11,12] ont montré la possibilité d'obtention de revêtements denses de cuivre à très basse pression résiduelle d'argon. La première partie de ce travail a consisté à étudier les revêtements obtenus à 1 mbar de pression sur des substrats préchauffés à différentes températures.

Cinq température différentes du substrat ont été choisies : 50, 150, 450, 600 et 800°C. Le contrôle de la température a été effectué à l'aide d'un pyromètre bi-chromatique LAND installé à l'extérieur de l'enceinte et visant la surface des échantillons à travers un hublot adapté. Pour maintenir la température à 50 et 150°C, les substrats ont été montés sur un support refroidi par eau à débit variable. Pour les températures au dessus de 450 °C, les substrats ont été préchauffés par le jet du plasma.

Les paramètres de projection ont été similaires aux paramètres utilisés en projection sous vide classique (tableau IV). Une poudre de cuivre de dimension +5-45 μm centrée sur 22 μm a été choisie pour cette étude.

Tableau IV.5 Paramètres de projection

Générateur plasma	F4VB
Diamètre interne de l'anode	6 mm
Divergent	Conique 6-12mm
Intensité du courant	600A
Débit des gaz plasmagènes	Ar 40 NI/min, H2 5 NI/min
Puissance électrique	34 kW
Puissance efficace	19 kW
Débit de gaz porteur	Ar 1 NI/min
Position d'injection de la poudre	Du bas vers le haut
Débit de la poudre	35 g/min
Pression dans l'enceinte	1 mbar
Distance de projection	1250 mm

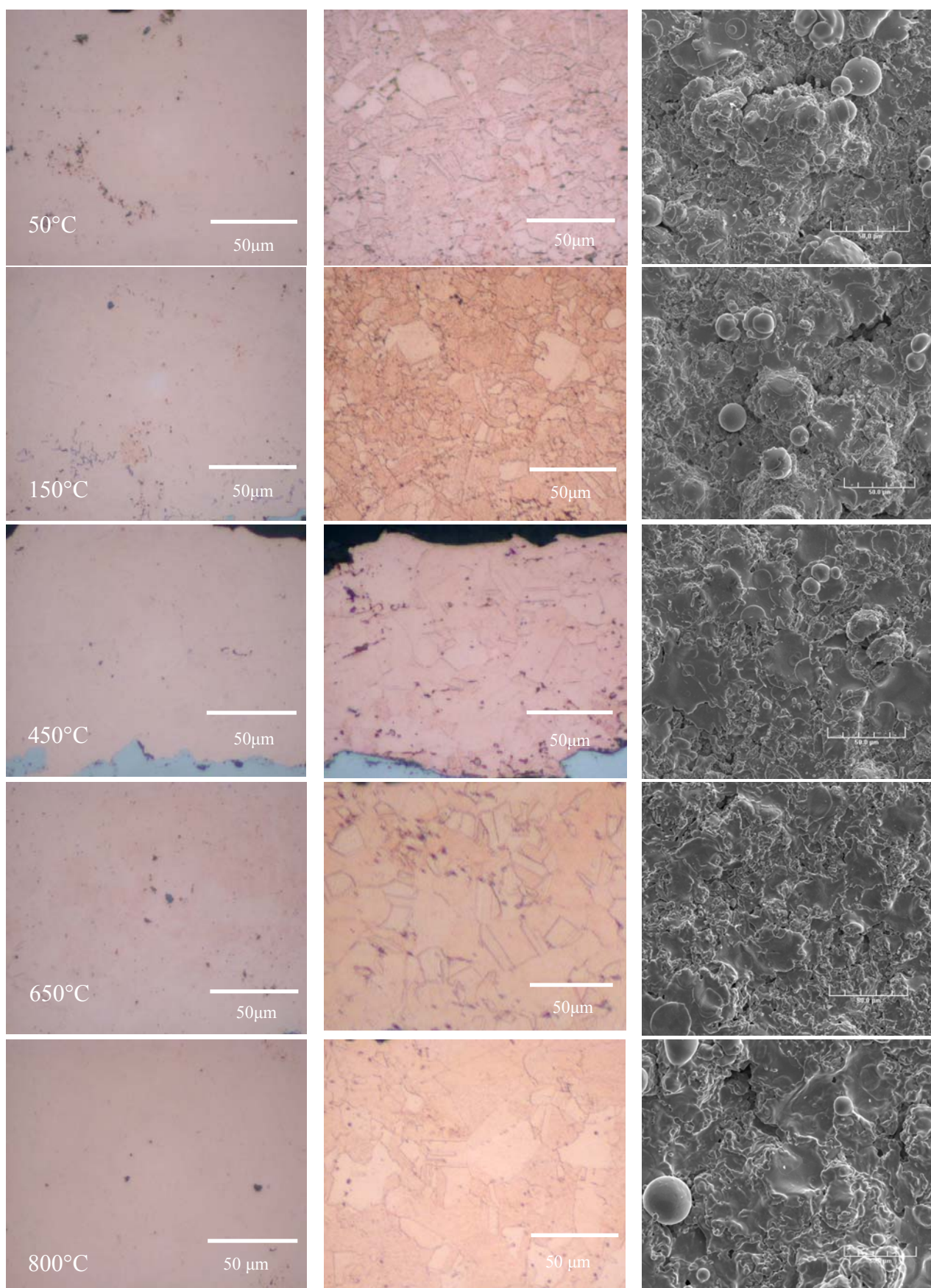


Figure IV.15 Microstructures des revêtements de cuivre

La Figure IV.15 montre les résultats d'analyse de la microstructure des revêtements. De gauche à droite les colonnes présentent les résultats : - des sections des revêtements après polissage et préparation, - des surfaces après attaque chimique révélant la structure des grains, - les images de surfaces obtenues par microscopie électronique à balayage.

On observe une diminution de la porosité et une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la température de surface du substrat. L'étalement des lamelles est augmenté avec l'augmentation de la température du substrat. La présence de particules non fondues est visible sur les photographies MEB des surfaces.

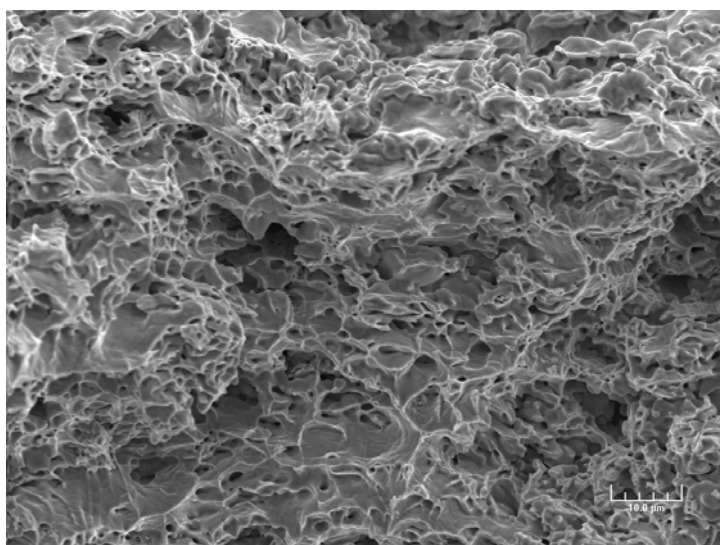


Figure IV.16 Image MEB de la fracture du dépôt du cuivre (température du substrat 450°C)

Les ruptures sont ductiles et montrent la présence de micro porosités. Les grains sont étirés dans le sens d'application des efforts [Figure IV.16]. Une test de trempe dans l'azote liquide $T \sim -160^\circ\text{C}$ a montré qu'il était insuffisant pour conduire à une fracture fragile notamment due à la nature du substrat (acier inoxydable austénitique).

Microstructures des revêtements obtenus aux différentes températures du substrat montre aspect lamellaires identiques au revêtement «classique» obtenue à la pression de 3KPa. Il est difficile de quantifier la présence de phase condensé dans les microstructures des revêtements.

Le taux de porosité du revêtement a été mesuré à l'aide du logiciel d'analyse d'image Scion. Les mesures de porosités sont présentées sur la figure IV.17. On remarque une légère

diminution du taux de porosité pour les températures de substrat élevées. La dureté Hv des revêtements est légèrement inférieure à la dureté du matériau massif soit 50 Hv.

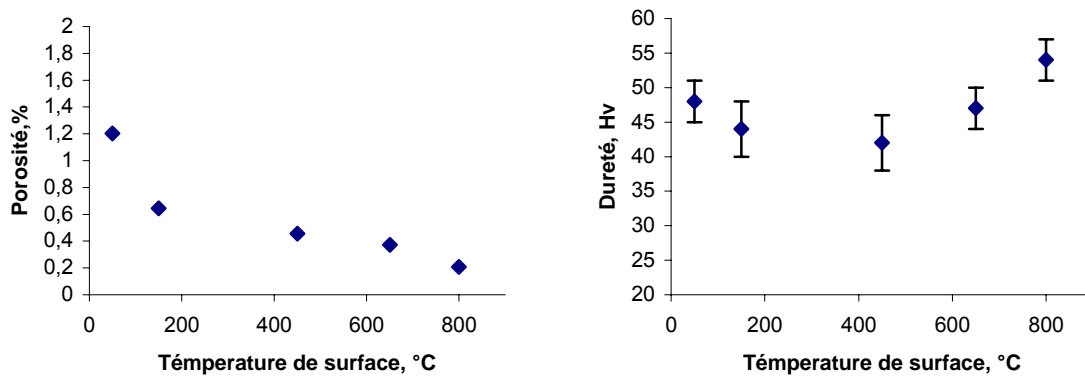


Figure IV.17 Taux de porosité à gauche et dureté à droite en fonction de la température du substrat

Les mesures de rugosité ont été effectuées à l'aide d'un scanner de microtopographie LASER Digital Surf avec un pas de mesure de 10 µm dans les deux directions de déplacement du plateau porte échantillons. Des carrés de 5 mm de coté ont été observés et analysés à l'aide de logiciel Mountains software. La Figure IV.19 présente un rapport d'analyse de surface d'échantillon préchauffé à 600 °C constitué d'une représentation tridimensionnelle de surface, de la visualisation en deux dimensions permettant d'étudier la topographie de la surface, ainsi que d'un profil pris suivant une diagonale de l'échantillon.

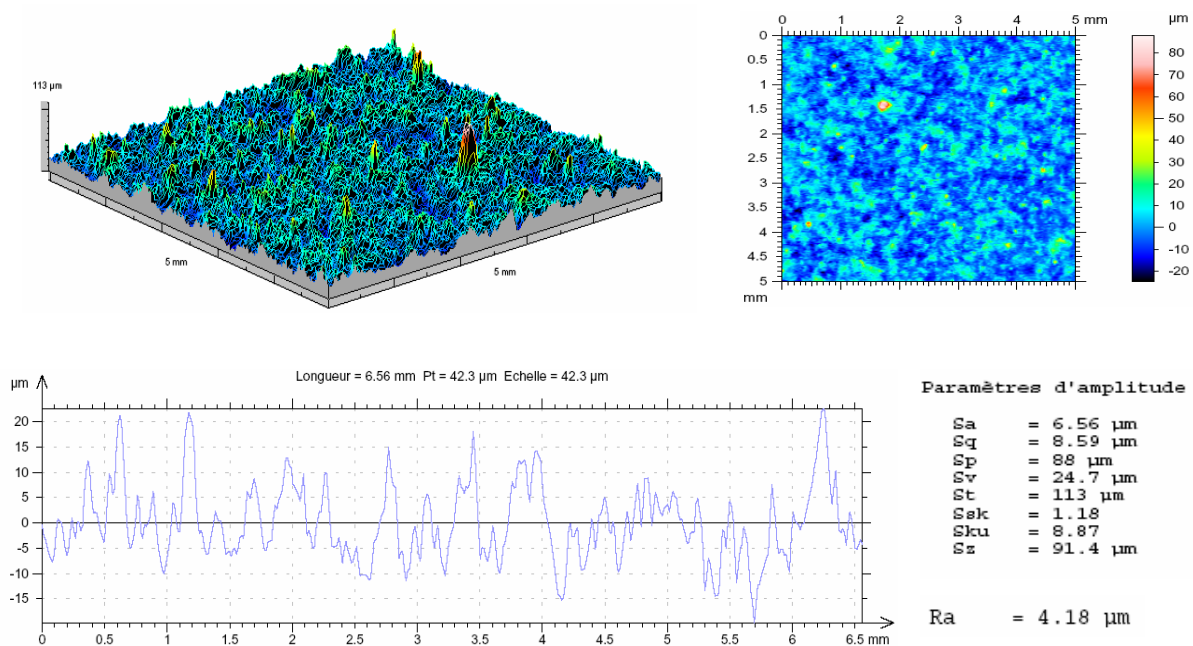


Figure IV.19 Rapport d'analyse de surface

La rugosité de surface diminue légèrement pour les échantillons préchauffés à partir de 450°C comme montre la figure IV.20.

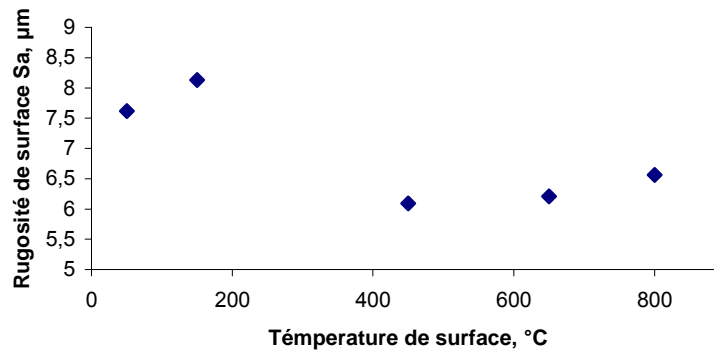


Figure IV.20 Evolution de la rugosité de surface en fonction de la température de l'échantillon

Les revêtements obtenus à très faible pression aux différentes températures de substrat montrent un niveau de porosité très bas et une dureté légèrement inférieure à celle du matériau massif.

L'utilisation de paramètres «classiques» de la projection thermique à faible pression ne sont pas suffisant pour mettre en évidence la présence des phases condensées dans la microstructure des dépôts obtenus, la diminution de la taille des particules de la poudre de cuivre et augmentation de la puissance électrique appliqué à la torche sont deux possibilités qui influence sur le taux d'évaporation.

IV.4 Etude théorique de la vaporisation d'une particule.

L'analyse des conditions d'écoulement du plasma présenté dans le chapitre I montre que pour une pression de 1000 Pa et un diamètre moyen de particules de 15 µm, l'écoulement peut être considéré comme libre moléculaire $Kn > 10$. Dans ces conditions il est possible de négliger l'effet de couche de Knudsen et la re-condensation.

L'évaporation dans le vide à partir d'un solide a été étudié par Langmuir [13]. La vitesse d'évaporation représenté par le flux molaire maximal quittant le surface peut être calculée en utilisant l'équation (IV.6) [13,14]

$$N = \frac{P_s}{\sqrt{2\pi RTM}} \quad (IV.6)$$

ou

N – flux molaire, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;

P_s - pression des vapeurs saturées, Pa ;

T - température d'une phase condensé, K ;

R - constante des gaz parfaits; $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

M - masse moléculaire ; $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

La pression de vapeurs saturées est déduit des équations (IV.1) et (IV.2), la température des phases condensées T correspond à la température à la surface des particules introduites dans le plasma.

L'équation (IV.6) caractérise que la vitesse dépend directement de la pression des vapeurs saturée qui est corrélée à la température de la phase condensé.

La masse théorique des espèces évaporées sur la surface d'une particule sphérique de rayon R est déterminable par l'équation (IV.7) :

$$w = N * S * M = N4\pi R^2 M \quad (\text{IV.7})$$

La diminution du rayon R d'une particule sphérique en cours d'évaporation peut être exprimé par l'équation (IV.8) [15]

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{NM}{\rho} \quad (\text{IV.8})$$

D'après les résultats des mesures de la vitesse et de la température des particules dans le plasma à 500 Pa de pression, effectué par Zalhi [16], une température de 2500K et une vitesse de 600 m/s ont été utilisés dans les calculs que nous avons réaliser pour déterminer le temps d'évaporation d'une particule de cuivre de diamètre de 15 μm .

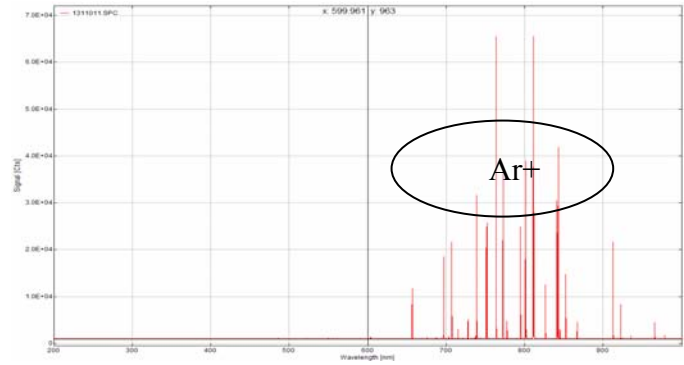
Pour une température de surface de particules à 2500K, la pression des vapeurs saturées est de $18 \cdot 10^3$ Pa. Le temps nécessaire pour évaporer une particule de 15 μm de diamètre est de $5,36 \cdot 10^{-3}$ s. Le temps de séjour de cette particule dans un plasma de 0,5 m de

longueur est de $8,33 \cdot 10^{-4}$ s. Ceci, nous montre que la particule pendant son séjour dans le jet va perdre seulement un tiers de sa masse. Le temps de séjour des particules au cœur du plasma est très important, car c'est dans cette zone que la température à la surface des particules peut atteindre son maximum.

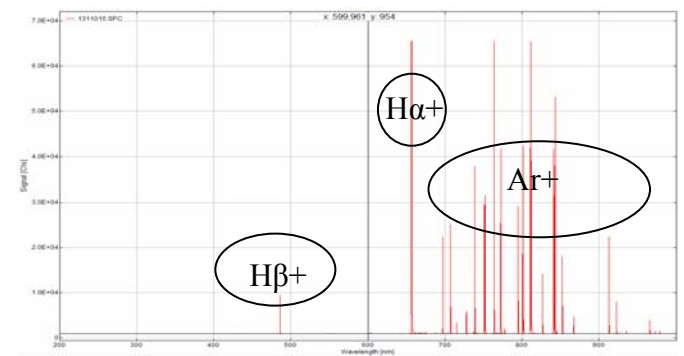
IV.5 Etude du jet de plasma par spectroscopie optique d'émission.

L'application de la technique de spectroscopie optique d'émission nous a permis d'obtenir une cartographie des espèces présentes dans le jet de plasma. Une autre intérêt de cette technique est de pouvoir déterminer la présence d'espèces à l'état excité ou ionisé dans le jet du plasma.

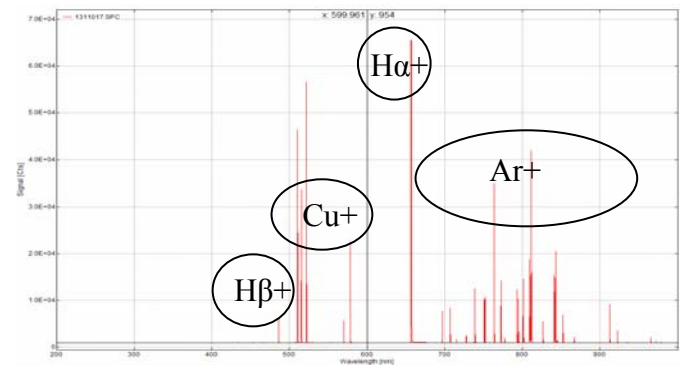
Les spectres d'émission des jets de plasma ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre d'émission optique Jobin Yvon Triax 190 (temps d'exposition 0,001 s, ouverture de la fente 1 μm). L'observation du jet a été réalisée uniquement sur l'axe du jet à 460 mm de la sortie du divergent. Les spectres ont été traités à l'aide du logiciel Spectramax pour déterminer les coordonnées des raies caractéristiques. Le logiciel Plasus version démo [17] nous a permis d'attribuer à chaque raie la nature de l'élément excité. Les espèces absentes dans la base des données Plasus ont été attribuées à partir de tableaux de spectres disponibles sur la base des données NIST [18].



I=600A, 40 NI/min Ar



I=600A, 40 NI/min Ar / 5 H2



I=600, 40 NI/min Ar, 5 H2 avec Cu

Figure IV.21 Images des jets de plasma et spectres d'émission mesurés expérimentalement

La figure IV.21 présente l'évolution des jets de plasma à 100 Pa de pression en fonction du mélange de gaz plasmagènes et lors de l'injection de la poudre fine (5-15 μ m) de cuivre. La colonne à droite montre les spectres d'émission observés.

L'émission d'un plasma d'argon est identique à celui d'une lampe à décharge électrique d'argon. Les nombreux pics dans la plage de 700 à 800 nm correspondent aux énergies de transition ~ 13 eV. L'ajout d'hydrogène dans le plasma fait apparaître deux pics à 656,3 et 486,1 nm respectivement. Ils correspondent à la série de Balmer : H α avec une énergie de transition de 12,09eV et H β avec une énergie de transition de 12,75eV.

Lors de l'injection de la poudre de cuivre il apparaît deux groupes des pics centrés à 515 et 574 nm [Figure IV.22]. L'effet d'injection des particules de cuivre fait diminuer les intensités des raies de l'argon. Ceci explique par récupération d'une partie de l'énergie des atomes excités de l'argon par les particules de cuivre. L'apparition de la couleur verte est caractéristique d'une émission optique de longueurs d'ondes de l'ordre de 500 à 600 nm.

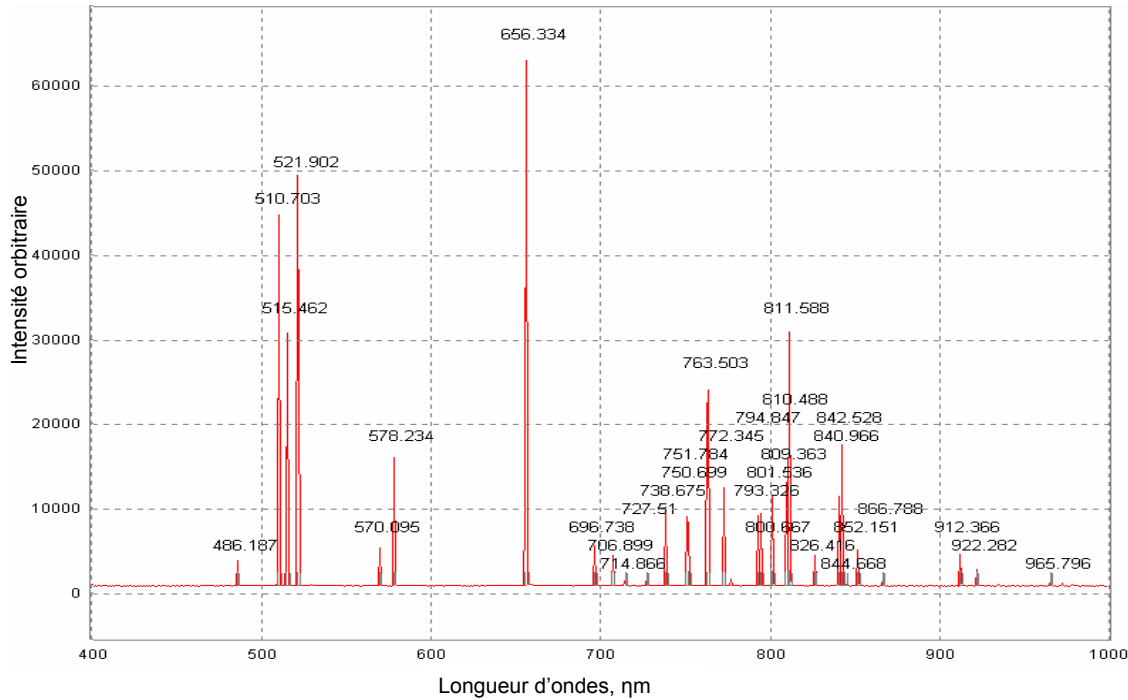


Figure IV.22 Spectres d'émission d'un plasma lors de l'injection du cuivre dans la torche

La Figure IV.22 présente un spectre obtenu en présence d'argon Ar 40 NI/min et d'hydrogène H₂ 8NI/min pour une d'intensité de courant de 700A et à une pression de 100 Pa lors de l'injection de la poudre du cuivre. La présence des atomes de cuivre en état excité a été confirmée par l'apparition de piques dans les domaines de 515 à 580 nm.

La raie caractéristique du cuivre à 515,3 nm été choisi pour étudier l'influence de la pression sur l'intensité des raies et sur la quantité des atomes de cuivre excité tout au long du jet de plasma. L'expérience a été réalisé à différentes pressions (100, 500, 1000, 30000 Pa) et sur 4 distances par rapport à l'axe du jet soit à 30, 100, 250, 500mm. Les paramètres de la projection sont restés constants et étaient : 40NI/min d'Ar, 8 NI/min de H₂, 720A et 44kW de puissance. Le même type de poudre de cuivre (5 à 15µm) à été utilisé.

La figure IV.23 présente les variations d'intensité de la raie 515,3 nm pour les différentes pressions et position de mesure. Il est observé que la diminution de la pression dans l'enceinte, influe une diminution la densité d'énergie du plasma et donc du transfert

thermique vers les particules de la poudre injectée. Ce phénomène pourrait expliquer la faible intensité de la raie pour une pression de 100 Pa. Il y a aussi une faible intensité de cette raie à une distance de 100 mm qui doit être due à une zone de forte expansion du jet. En revanche le jet du plasma à 500 Pa est relativement confiné et plus long ce qui conduit les particules à recevoir plus d'énergie et donc il est observé que plus d'atomes sont évaporés. L'intensité de la raie à 515,3 nm à la pression de 1 kPa est plus forte à 200 mm, mais diminue significativement pour les distances plus élevées. Ceci doit être due aux nombreuses entre les particules.

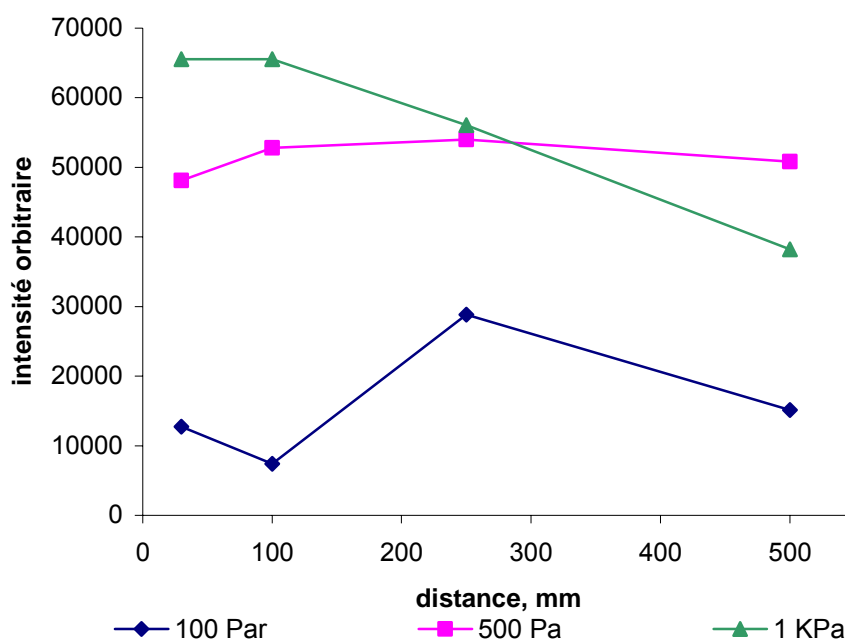


Figure IV.23 Variation d'intensité de la raie d'émission 515,3 nm pour différentes pressions et distance de la torche

En conclusion, la présence d'espèces excités du cuivre été confirmé par spectroscopie d'émission optique. Il est difficile de quantifier le taux des vapeurs à partir de ces données, cependant une tendance qualitative est observable. La variation d'intensité de la raie, montre l'influence de la pression sur l'évaporation de façon indirecte, et s'explique par son effet sur les caractéristiques du plasma en fonction de celle ci.

IV.6 Etude des impacts de particules

Après l'optimisation des paramètres de la projection thermique telle que : courant, mélange des gaz plasmagènes, une études de la forme des impacts des particules sur la surface des échantillons à été effectuée. Les substrats sont des feuillards d'acier inoxydable 304 avec

une rugosité de surface de l'ordre de 0,63 Ra. Un dégraissage par de l'alcool et de l'acétone été faite lors de la préparation des surfaces avant le montage sur le porte substrat. Les substrats ont été montés dans l'axe de la torche sur différentes distances axiales par rapport à l'axe horizontal de la torche.

Tableau IV.6 Paramètres de projection pour l'étude des impacts des particules

Générateur plasma	F4VB
Diamètre interne de l'anode	6 mm
Divergent	Conique 6-12mm
Intensité du courant	730A
Débit des gaz plasmagènes	Ar 40 NI/min, H2 8 NI/min
Puissance électrique	45 kW
Puissance efficace	28 kW
Débit de gaz porteur	Ar 0,8 NI/min
Direction d'injection de la poudre	Du bas vers le haut
Débit de la poudre	10 g/min
Pression dans l'enceinte	1 mbar
Distances de projection	0,5; 1; 1,5; 2m

La torche plasma a effectué un seul passage horizontal avec une vitesse de 0,8 m/s. Les résultats d'observation MEB sont présentés dans la Figure IV.24.

Les particules venant en contact avec le substrat prennent une forme de disque. Le taux d'éclaboussures augmente à partir de 1m. Les lamelles observées sur la surface des substrats qui étaient placés sur les distances de 0,5 et 1 m correspondent à celle de particules complètement fondues. Les particules écrasées sur aux distances de 1,5 et 2 m correspondent à des particules surchauffées avec début d'évaporation, ce phénomène avait été observé par Kudinov [19]

Le nombre de lamelles, sur les surfaces observées, diminue avec l'augmentation de la distance. Ce ci s'explique par la déviation continue des particules dans l'axe du plasma sous l'effet de la force de gravité. Cette déviation est la plus important pour la distance de 2 m, ou elle est de 80mm.

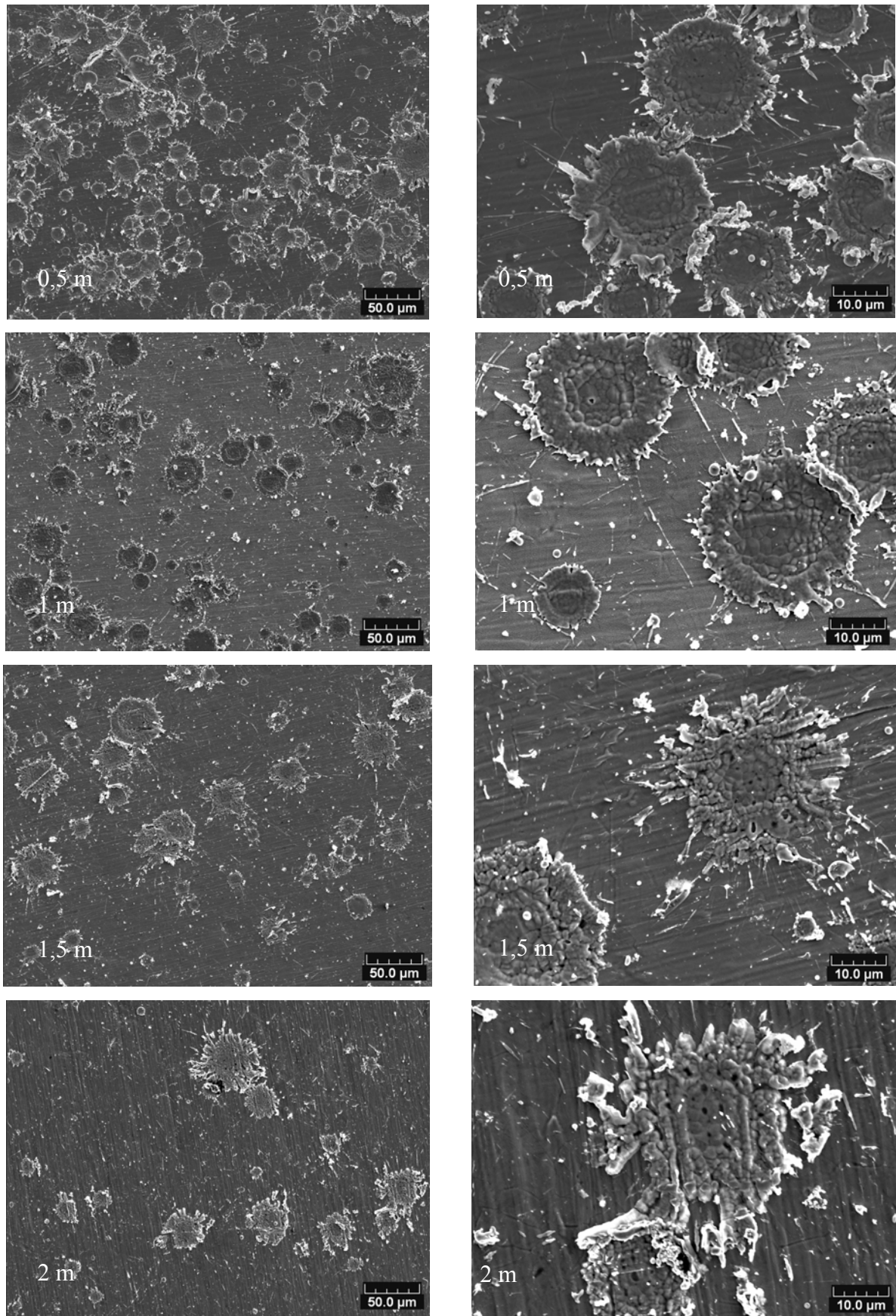


Figure IV.24 Observations MEB des dépôts obtenue à une pression de 100 Pa

Dans le but d'étudier la phase condensé autour du jet un substrat de même nature a été placé a une distance de 2,2 m de la torche et a une distance de 0,1 m au dessus de l'axe du jet du plasma

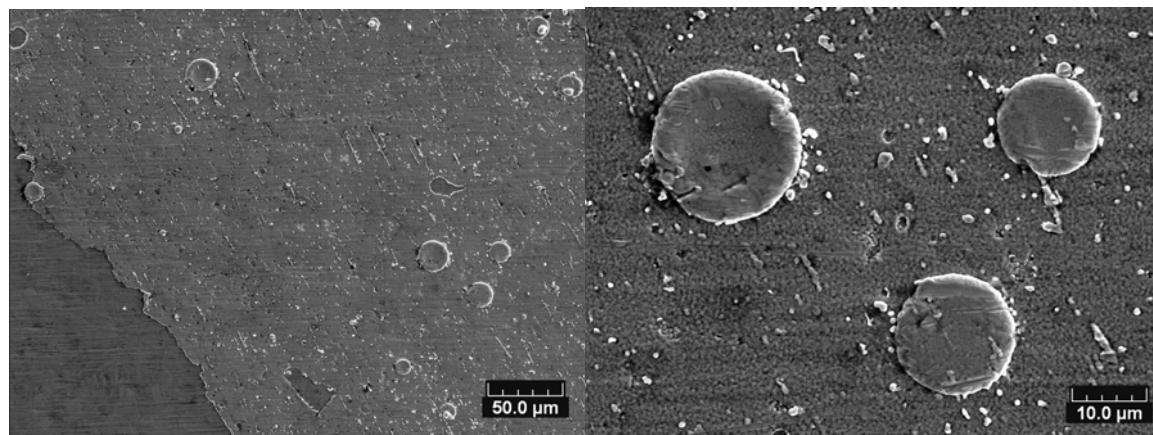


Figure IV.25 Observation MEB du dépôt de la phase condensé de cuivre sur le substrat placé en dehors de l'axe du jet

La figure IV.25 montre sur l'image de gauche un revêtement très mince de cuivre et sur la droite des lamelles écrasées recouvrant un film mince de cuivre. Ceci confirme la présence de condensation des vapeurs de cuivre et la présence d'une la phase condensée dans les revêtements obtenue à faible pression.

IV.7 Etude des particules de la poudre après la projection

Pour déterminer l'effet de l'évaporation pendant la projection, nous avons utilisé une méthode simple. Elle consiste à récolter des particules non déposées sur le substrat et à les observer. La difficulté rencontrée pour mettre en œuvre cette méthode est le cas particulier de notre système de projection. En effet les particules ont beaucoup d'énergies et le plus souvent elles «collent» partout dans la chambre. La figure IV.26 montre la surface du substrat placé à plus de deux mètres. Il est observé beaucoup des lamelles déposées, car presque toutes les particules injectées ont été fondues.

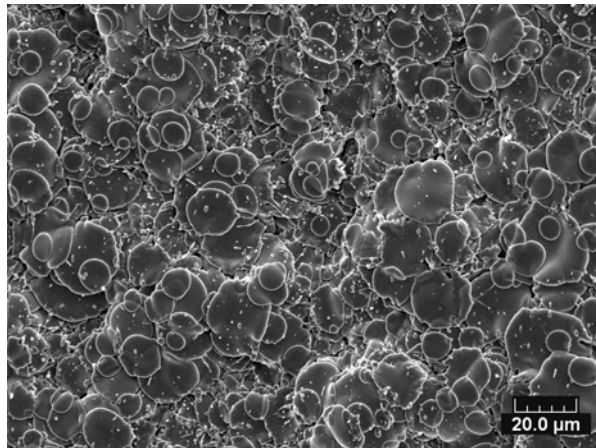


Figure IV.26 Image MEB d'un revêtement sur un substrat placé à plus de 2m

Malgré ce problème une très faible quantité de particules projetés non fixées à été récolté à l'arrière de la chambre en dehors de l'axe de la projection. Ils ont été examinés en microscope électronique.

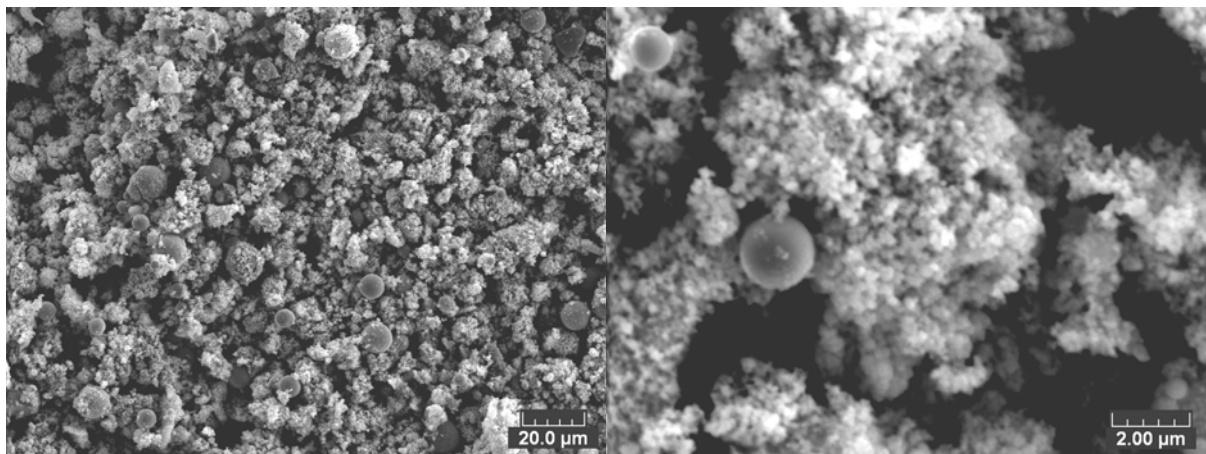


Figure IV.27 Image MEB de la poudre projeté, non déposée et récolté hors de l'axe de projection

La figure IV.27 montre les dimensions de ces particules menées par l'analyse d'images MEB, leurs dimensions est environ 11 μm, mais nous avons aussi observé de très fines particules de tailles inférieures à 1μm. Les très fines particules sont probablement des particules qui ont été condensée à partir de vapeurs dans la périphérie du jet.

IV.8 Etude de l'influence de la pression sur les vapeurs condensée

La présence de vapeur de matériaux a été mise en évidence dans le nouveau procédé développé et nous avons voulu étudier leurs présences dans les dépôts réalisés. Cependant il

est difficile de distinguer la présence de la phase condensée parmi des lamelles. Pour étudier spécifiquement, la phase condensée, nous avons conçu un montage particulier a été mis au point dans la nouvelle chambre de projection[IV.29].

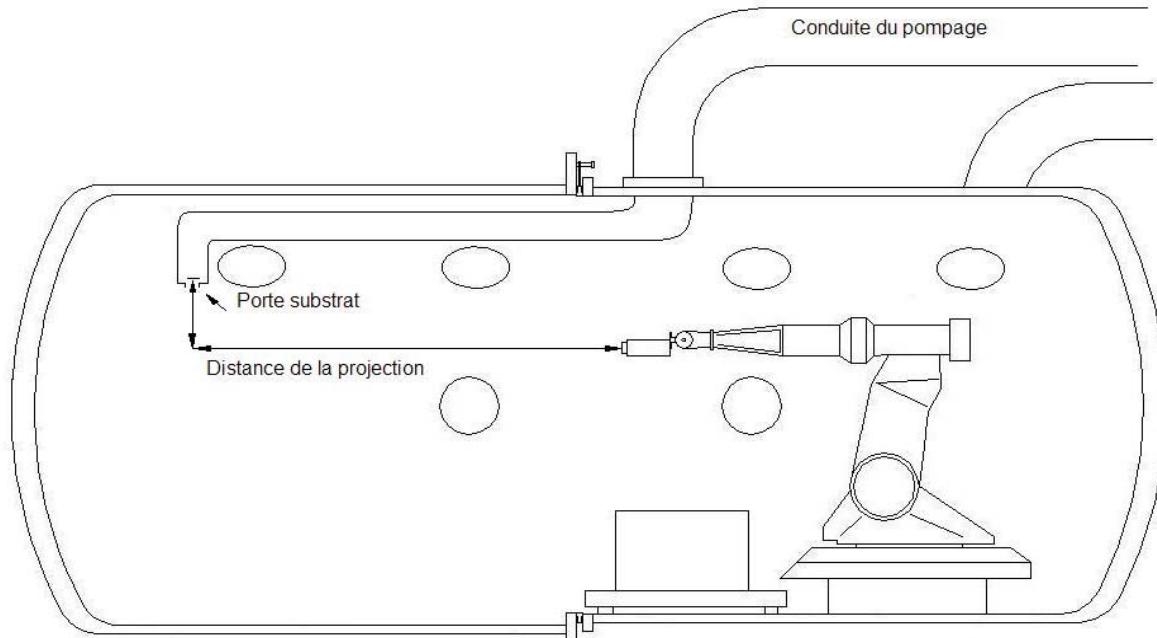


Figure IV.28 Schéma descriptif du montage pour une étude des phases condensée

Le conduit principal du système de pompage a été rallongé à l'intérieur de la chambre. Une gaine d'aspiration avec un porte substrat et des thermocouples pour mesurer la température à été montée à l'extrémité de tuyau. La distance de la projection était à 1,5 m, le porte substrat est écarté de l'axe du jet vers le haut à une distance de 0,15 m. L'orifice de la gaine d'aspiration est de dimension rectangulaire 400*25 mm. La totalité des gaz et des vapeurs est aspirés par cette gaine. Ce montage nous a permit de récupérer uniquement les vapeurs issues de la projection.

Les projections thermiques ont été effectués sous des pressions de 100 Pa, 500 Pa, 1KPa et 30 KPa avec une puissance électrique appliquée à la torche de l'ordre de 45 kW et un débit massique de la poudre de 15 g/min. Une lame de verre de dimension 76x26x1 mm, est utilisé pour recueillir les dépôt afin d'être observée par microscopie électronique. La température du substrat [Tableau IV] est estimée à partir de mesures de la température des gaz à proximité du substrat à partir de trois thermocouples de type K.

Tableau IV.7 Températures à proximité du substrat, vitesse de dépôt en fonction de la pression de projection

Pression, Pa	Température, °C	Vitesse de déposition, $\mu\text{m/h}$
30000	150	20
10000	220	30
500	200	40
100	100	15

La vitesse de déposition est mesuré en fonction du temps de la projection est l'épaisseur déposée [Tableau IV]. La vitesse de déposition est plus important aux pression de 1000 Pa et 500 Pa. Les phases condensées ont été étudiées à l'aide d'un microscope à balayage électronique. Les surfaces de chaque échantillon ont été examinées selon plusieurs niveaux de grossissement x800 et x2000.

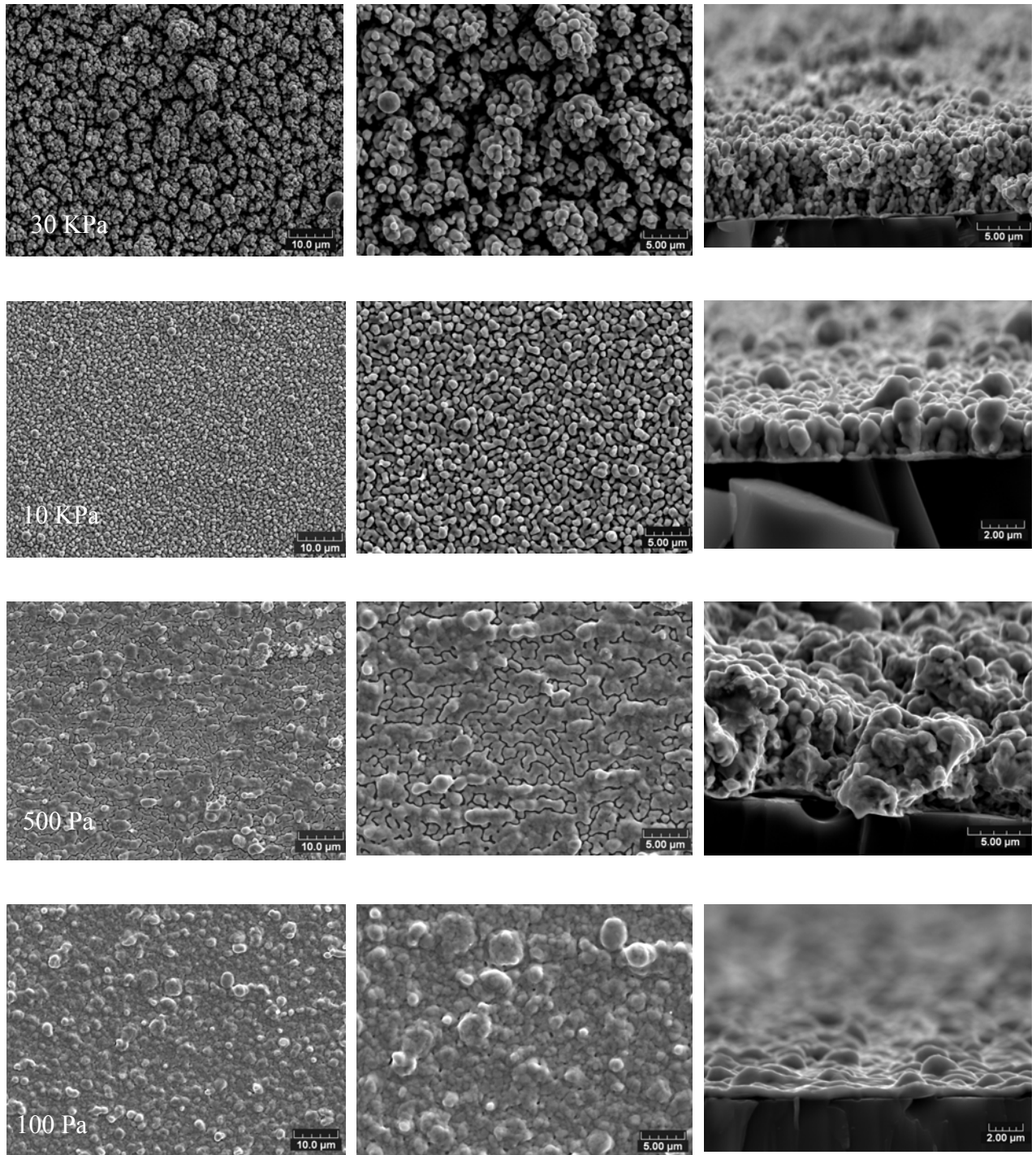


Figure IV.29 Image MEB des phases condensé aux différentes pressions de travail

La colonne à gauche et au milieu de la figure IV.29 présente les observations des surfaces, colonne à droite les ruptures. Le revêtement obtenu à la pression de 30 KPa présente une structure agglomérée de petits îlots. L'observation de la surface montre que les structures agglomérées sont séparées les une par rapport aux autres.

La couche obtenue à 10 kPa de pression est constituée de colonnes avec des dessus en forme de dômes. Observation de la surface nous montre que chaque colonne est séparée par le vide.






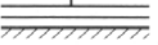



Le dépôt obtenu à 500 Pa est constitué de colonnes reliées entre elles.

La couche obtenue à 100 Pa présente une microstructure dense.

L'explication de ses résultats a tenté d'être analysé. La croissance des couches est relative à l'énergie des particules arrivant sur le substrat et l'énergie du substrat. Dans le cas de la projection thermique cette énergie dépendra d'une part de parcours libre qui est fonction de la pression dans l'enceinte et d'autre part de l'énergie thermocinétique transmis aux atome par le plasma.

Le tableau IV.8 montre la présentation de trois modes de croissance des couches qui ont été proposé par Richard [20]. Lorsque les atomes déposés sont plus solidement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat, la croissance d'îlots tri dimensionnels est observées. Cette croissance est de mode Volmer-Weber. Lorsque l'énergie entre les atomes de la couche sont égales ou inférieure aux liaisons entre ces atomes et le substrat il se développe une croissance couche par couche ou bidimensionnelle, cette croissance est appelée de Franck-Van der Merwe. Le troisième mode de croissance appelé Stravinski-Krastanov est une combinaison entre les deux premiers [21]

Tableau IV.8 Modes de croissance des couches

Croissance d'îlots tridimensionnels (Volmer-Weber) 3D			
Croissance couche par couche bidimensionnelle 2D (Franck-Van der Merwe)			
Croissance combinée 3D/2D (Starnski-Krastanov)			

L'observation d'une zone de défaut de croissance sur le revêtement obtenue à 10 kPa nous a permis de mettre en évidence le début de la croissance des îlots séparés [Figure IV.30]. Cependant comme le montre les résultats obtenue par imagerie MEB au niveau des fractures

[Figure IV.27] une couche dense très mince semble être à l'origine de la germination initiale. Ceci nous permet de conclure à l'existence d'une mode de croissance combiné.

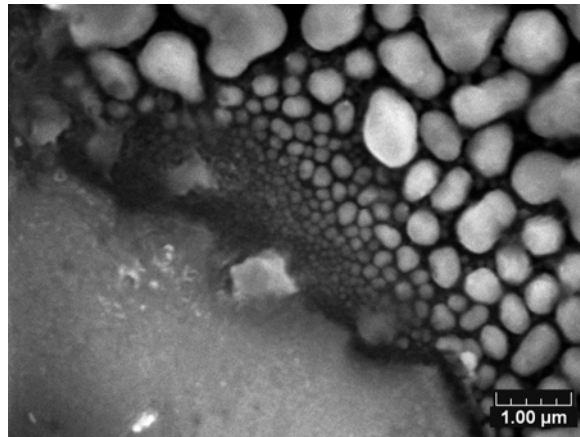


Figure IV.30 Image MEB de défaut de croissance observé

Le facteur important qui joue sur la croissance en épaisseur du dépôt est l'énergie des espèces arrivant sur le substrat. Dans notre cas celle dépend de la pression résiduelle dans l'enceinte. Pour une pression de 30kPa, le jet de plasma est relativement court et s'arrête à 1,1m du porte substrat. Les espèces évaporées arrivent sur le substrat avec de très faibles niveaux d'énergie d'où une faible mobilité sur la surface.

A 10 kPa le jet a une longueur d'environ de 1,2 m les espèces ont plus d'énergie et leur temps de séjour dans le plasma est plus long dans le cas précédent. A 500 Pa, le jet plasma a une longueur de 1,4 m. Les espèces évaporées reçoivent de l'énergie du plasma tout au long de leur séjour dans le jet. De plus, le jet est relativement confiné en diamètre. A 100 Pa, le nombre d'espèce est moindre car le plasma a une faible densité d'énergie. Ces différentes explications sont en bon accord avec les résultats obtenus au niveau de la vitesse de déposition des émissions énergétiques mesurées par spectroscopie d'émission optique.

IV.9 Comparaison des dépôts

Le but de ce travail est de disposer d'une technique proche de la PVD avec des efficacités supérieures. Afin de valider cela, nous avons voulu comparer les dépôts obtenus par chacune des techniques. Pour ce faire des revêtements de cuivre ont été réalisés par la technique de PVD à deux pressions (0,3 et 14 Pa) par pulvérisation cathodique magnétron. Les substrats en acier martensitique avec une rugosité de surface $Ra < 0.25$.

La figure IV.31 a),b) présente les observations par imagerie MEB de la surface et la rupture du dépôt de cuivre obtenue par PVD. La couche a été obtenue après 2h40min avec une vitesse de la déposition est de $10 \mu\text{m/h}$ à 14 Pa avec les paramètres suivant : 343 V , $2,5\text{A}$, 50KHz , 40cl d'Ar . Une structure colonnaire est mise en évidence.

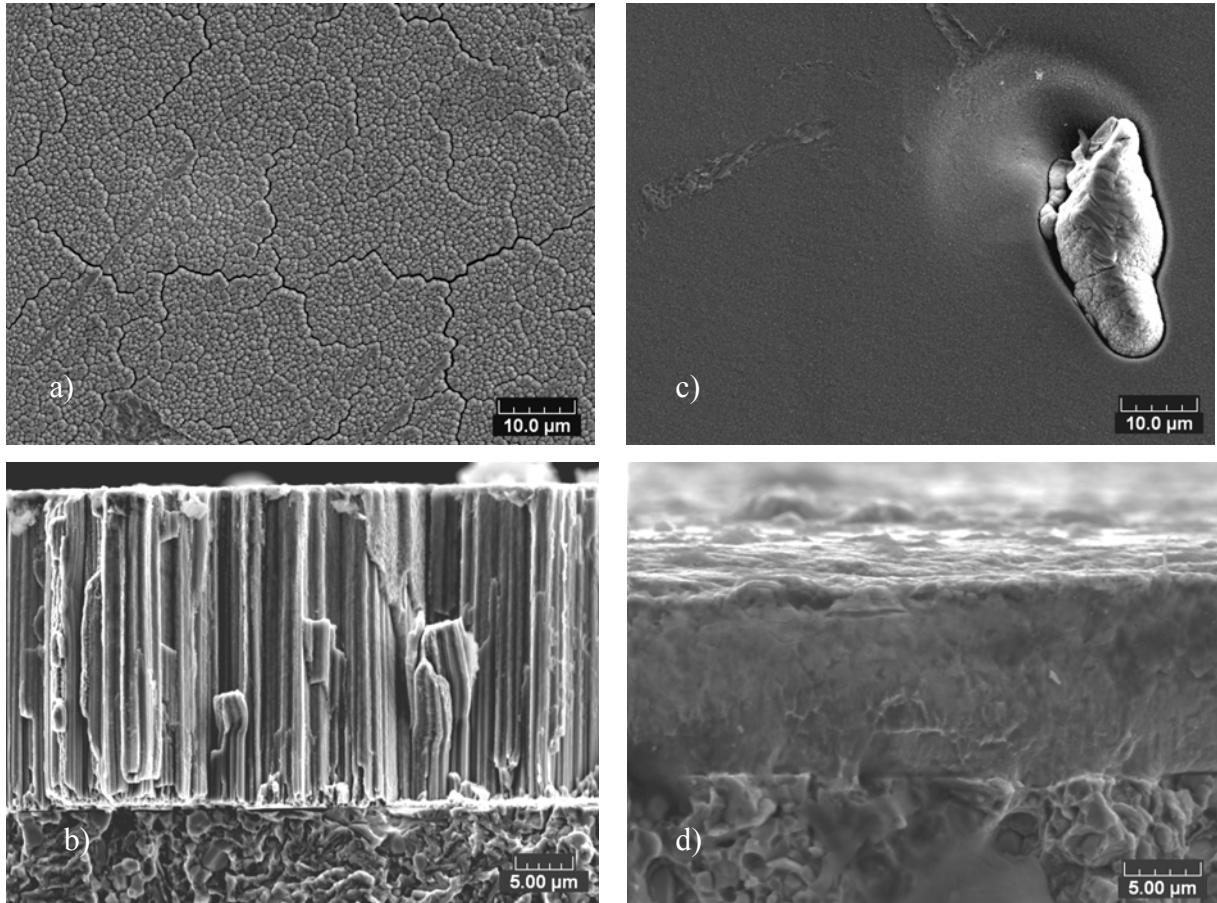


Figure IV.31 Images MEB des dépôts obtenue par la technique du PVD aux différent pressions : a), b) – 14 Pa ; c), d) – $0,3 \text{ Pa}$

Les images c), d) de la figure IV.31 montre surface observe par imagerie MEB et la rupture du dépôt de cuivre avec une structure dense. Ce dépôt a été réalisé à $0,3 \text{ Pa}$ pendant 1h à une vitesse de déposition de $15 \mu\text{m/h}$ avec les paramètres suivant: 443V ; $2,5\text{A}$; 50KHz ; 40cl d'Ar . Le défaut de croissance observé sur la surface permet d'appréhender l'état de surface atour.

Cette expérience nous a permis d'étudier les phases condensées sous différentes pressions. La mode de croissances des couches obtenues par la projection thermique est

comparable avec les mode des croissance par déposition en phase vapeur. On constate que les structures des couches obtenues par projection thermique à très basse pression sont toutefois comparables avec les dépôts réalisés par la technique PVD. La qualité des dépôts obtenue et difficilement comparable, cependant la vitesse de déposition pour les couche obtenue par projection thermique à 500Pa est supérieure a celle de pulvérisation cathodique de 3 fois.

IV.10 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons présenté les résultats de l'étude d'une divergent de Laval adaptable sur la torche F4VB. L'objectif d'homogénéisation du jet a été atteint. Cependant, les fortes pertes d'énergie constatées de part le refroidissement, diminue fortement la puissance efficace, dont l'énergie disponible du jet. De plus un problème de colmatage est apparu qui ne nous a pas permis de valider ce nouveau concept pour notre application.

Nous avons pu tout de même caractériser la nouvelle enceinte en utilisant un divergent conique standard. Différentes expérience de projection ont été menés pour étudier l'influence des faibles pressions résiduelles sur la microstructure des revêtements. Les résultats ont permis d'optimiser les paramètres expérimentaux du système et des poudres à utiliser. Une analyse théorique de l'influence de l'évaporation des matériaux a démontré la difficulté d'obtenir une phase vapeur complète des particules dans le jet du plasma car la température est insuffisante.

Mais une étude, par spectroscopie d'émission optique, a confirmé la présence de vapeurs du matériau cuivre dans le jet du plasma et démontré l'influence de la pression sur l'intensité d'évaporation.

Une méthode spécifique pour l'étude d'une phase condensée a été développée. Cette méthode nous a permit de séparer la phase condensée de la phase solide des particules fondues. L'influence de la pression sur la croissance et structures des couches à été démontré. Les microstructures des couches ont été comparées avec celle-ci obtenue par la technique PVD.

Enfin les résultats obtenus nous avons permis de valider le design d'une chambre de projection plasma à très faible pression, une méthodologie de design du divergent pour la torche travaillant à basse pression, la possibilité d'obtention des couches à partir d'une phase condensée.

IV.11 Références bibliographiques :

1. Verdy C., "Structures multicouches mises en forme par projection thermique: élaboration, caractérisation et applications", Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Sévenans, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 1998
2. Montavon G., Verdy C., Monin V., Coddet C., "Characterization of the tensile properties of vacuum plasma spray copper deposits", pp 827-833 of "Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems", Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM International, Materials Park, OH-USA, 1996, 992+ pages (Cincinnati)
3. Montavon G., Verdy C., Coddet C., "Etude des propriétés des assemblages dans les structures partiellement mises en forme par projection thermique", p 117, Journées d'Automne, SF2M, Paris, 15-17 octobre 1996
4. Laithier J.-F., "Contribution à l'optimisation des conditions de réalisation de pièces de formes par projection plasma sous faible pression résiduelle d'Argon", Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2000
5. Dembinski L., "Contribution au développement d'alliages à base cuivre mis en forme par projection thermique", Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2003
6. Centre d'information du cuivre laitons et alliages, "Les propriétés du cuivre et de ses alliages", Ed. Variance, 1992
7. "Les constantes thermodynamique des éléments.", sous direction de Glouchko V. P., en russe, VINITI, Moscou, 1981
8. El'yashevich M., "Spectroscopie atomique et moléculaire", en russe, Moscou, Editorial, 2001, p. 896
9. Bolot R., Klein D., Coddet C., "Design of nozzle extension for the thermal spray under very low pressure conditions", Thermal Spray 2004: Thermal Spray Solutions Advances in Technology and Applications, Osaka, Japan, 10-12 Mai 2004
10. Bolot R., Sokolov D., Klein D., Coddet C., "Nozzle developments for thermal spraying at very low pressure", Journal of thermal spray Technology, Vol.15, No.4, 2006, pp827-833.
11. Salhi Z., Klein D., Gougeon P., Coddet C., "Development of coating by thermal plasma spraying under very low-pressure condition <1 mbar", Vacuum, vol. 77, 2005, pp 145-150
12. Sokolov D.E., Chwa S.-O., Klein D., Bolot R., Coddet C., Nardin P., "Coatings obtained by low pressure plasma spraying", pp 450-453, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider
13. Langmuir I. "The vapor pressure of metallic tungsten.", Physical review, vol. 2, No 5, 1913, pp 329-342

14. Themelis N. J., "Transport and chemical rate phenomena", Gordon and Breach, New York, USA, 1995
15. Vlasov V., Zalogin G., Kusov A., "Sublimation des particules de carbone dans le jet du plasma généré par générateur du plasma à haute fréquence", Journal de physique technique, vol 77 no 1, 2007 en russe
16. Salhi Z., "Développement de technique pour le diagnostique des procédés deprojection thermique sous pression réduit", Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Monbeliard, 2004
17. Plasus, Plasma, Spectroscopy and Software, Robert-Koch-Strasse 8, 86343 Koenigsbrunn, Germany, www.plasus.de
18. National Institute of Standards and Technology (NIST). Online atomic spectra database lines, www.nist.gov
19. Kudinov V., Pekshev P., Belaschenko B., Solonenko O., Safiulin V., "Obtention des revêtements par plasma", en russe, Moscou, "Nauka", 1990, 401 p
20. Richardt A., Richard I., "Les évaporations sous vide", Edition In Fine, Paris, 200
21. Galerie A., "Traitements de surfaces en phase vapeur", Lavoisier, Paris, 2002

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Cette étude avait pour objectif de développer une nouvelle enceinte de projection plasma à très faible pression au sein du LERMPS pour réaliser des dépôts dont les caractéristiques seraient proches de la PVD.

Dans la première phase de ce travail une enceinte de grande dimension a été conçue et réalisée. Elle est composée de deux chambres de 6 m³ de volume intérieur, l'une est fixe et l'autre est mobile. L'enceinte est équipée d'un robot à 6 axes. Tous les systèmes d'asservissement tels que système de pompage, régulation, refroidissement etc. ont été adaptés pour fonctionner dans les conditions de pression très faible.

L'enceinte a été équipée des systèmes de diagnostic : par spectroscopie d'émission optique, sonde enthalpie, mesures des températures par thermocouples et pyrométrie, calorimètre. Tous ces instruments ont été validés et étalonnés pour obtenir des résultats exploitables.

Dans la deuxième étape une méthode pour concevoir un divergent de Laval a été développée à partir de données de modélisation en utilisant le logiciel FLUENT. Le divergent est adaptable à une torche F4VB et est opérationnelle pour une pression de 500 Pa.

La troisième étape de ce travail a consisté en validation du concept proposé. Tout d'abord le divergent de Laval a été testé. Les pertes thermiques dues au refroidissement ont diminué fortement le rendement de la puissance efficace et ont rendu impossible les projections. Ceci nous a obligé à utiliser un divergent standard conique.

Les expériences sur l'étude de l'influence de la pression sur les microstructures de revêtement en fonction de la température du substrat nous ont permis d'optimiser les paramètres opérationnelles de la projection et la granulométrie de la poudre utilisable.

Le développement d'outils analytiques nous a permis l'analyse théorique d'évaporation du matériau dans le jet du plasma et par des expériences d'étudier la nature du dépôt et de montrer la non évaporation complète des particules.

Mais nombreuses investigations par analyse en spectroscopie d'émission optique, des jets du plasma pour différentes pressions ont confirmé la présence d'espèces à l'état excité.

L'influence de la pression sur l'intensité d'évaporation a été étudié de façon qualitative. Il a été montré que l'intensité d'évaporation est maxima à la pression de 500Pa dans l'enceinte de projection.

Ensuite une méthode spécifique a été développée pour étudier la phase condensée spécifiquement sans pollutions par la phase solide des particules non évaporée. L'influence de la pression sur la croissance des couches et sur leurs microstructures a été mise en évidence. Les microstructures des couches obtenues ainsi que la vitesse de déposition sont en accord avec de résultats qualitatives de spectroscopie par émission optique. Enfin les dépôts obtenus par projection thermique dans la nouvelle enceinte ont été comparés à ceux obtenus par la technique PVD. Ceci nous a permis de mettre en évidence la possibilité d'obtention de dépôts avec des microstructures fines par projection thermique à très basse pression avec une vitesse de déposition supérieure à celle de la technique PVD.

Pour les travaux à venir il sera intéressant d'utiliser des torches au puissance efficace supérieure à 50KW et avec une injection axiale de particules, ceci va favoriser le transfert thermique aux particules et augmenter le taux d'évaporation. Ainsi notre système pourra être appliqué à l'obtention de couches identiques à celle obtenue par PVD

Enfin, l'enceinte développée permet de réaliser d'autres applications de la projection thermique sous atmosphère contrôlée et/ou sous très basse pression comme la projection à froid.

Résumé

Le but de ce travail est de mettre au point une nouvelle technologie de dépôts de matériaux par voie sèche. Pour ce faire, nous avons développé, par une approche théorique et expérimentale, un nouveau procédé qui met en oeuvre la technologie de la projection thermique dans le domaine des basses pressions (inférieures à 10 hPa).

Le domaine des basses pressions concerné par cette étude permet de générer de fortes enthalpies au niveau de la source thermique, à pression élevées, et de travailler à faibles pressions au niveau du substrat. Ce qui d'une part évite les contaminations chimiques (oxydation, réactions chimiques,...) dans les matériaux du dépôt et d'autre part réduit le taux de porosité et améliore l'adhérence de la couche ainsi construite. Ainsi, les propriétés physiques des dépôts obtenus s'approchent de celles des dépôts réalisés par le procédé de déposition en phase vapeur sous vide (PVD) en ayant l'avantage d'en accroître la vitesse d'obtention.

Pendant ce travail, une approche théorique par des moyens de calcul (FLUENT) a permis d'étudier les conditions d'écoulement du plasma et l'effet de l'injection du matériau. Les résultats ont permis de définir un divergent de géométrie Laval adaptable à une torche classique F4VB de projection thermique sous pression réduite (VLPPS). En parallèle, une enceinte de grand volume adoptée au procédé a été conçue, réalisée et testée au sein du laboratoire. Cette enceinte, constituée d'une chambre mobile et d'une chambre fixe, est équipée d'un robot, de différents systèmes de diagnostics (thermocouples, DPV, spectromètre optique, pyromètre optique, etc.), de systèmes de refroidissement d'un porte substrat.

Différents essais de matériaux métalliques ont permis de valider le concept et le procédé. Ensuite l'étude a concerné l'obtention de différents dépôts de matériaux à base de cuivre, à différentes pressions.

Pour étudier les différents constituants du matériau issu de la torche, une méthode spécifique a été développée, qui permet de caractériser les phases vapeurs et solides créées de manière séparée et indépendante. Les résultats ont permis de comparer la structure des dépôts obtenus par ce procédé et par le procédé PVD, et de confirmer la possibilité d'obtention de revêtements denses ou colonnaires.

Mot Cles : VLPPS, PVD, projection plasma sous vide, revêtement, spectroscopie d'émission optique

ABSTRACT

The aim of this work is to develop a new coating technology by dry route. To achieve this goal, a theoretical and experimental approach has been developed, a new process which implements thermal spray technology at pressures lower than 10hPa.

Low pressure domain concerned by this study allows to generate strong enthalpies at the thermal source at high pressures and to operate at weak pressures on the substrate, which on the one hand avoids the chemical contaminations (oxidation, chemical reactions) in the coating materials and on the other hand reduces porosity rate and improves layer adhesion. So, the microstructures of the obtained coatings are close to those performed by Physical Vapour Deposition (PVD) with the capacity to increase its deposition rate.

During this work, a theoretical approach by the calculation software (FLUENT) allowed to study the plasma flow conditions and the effect of the material injection. The results allowed to define a divergent nozzle De Laval shape adaptable to a classic vacuum spraying torch F4VB. In parallel, a large vacuum chamber was designed, built and tested at the laboratory. This facility is constituted by mobile and fixed chambers, equipped with a robot, with different diagnostic devices (thermocouples, DPV, optical spectrometer, optical pyrometer), cooling substrate holder.

Various studies on metallic materials allowed to validate the facility design and the process. Then study concerned how to obtain different copper based coatings at different pressures.

To study the different compounds of the material stemming from the torch, a specific method was developed which allows to characterize the condensed vapour and the splats created in a separate and independent way. The results allowed to compare the structure of the coatings obtained by this process and by PVD and to confirm abilities to obtain dense or columnar coatings.

Key words: VLPPS, PVD, coating, optical emission spectroscopy