Élaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid ("cold spray") : application aux contacts électriques

Gilles Rolland

▶ **To cite this version:**

Gilles Rolland. Élaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid ("cold spray") : application aux contacts électriques. Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. NNT : 2010ENMP0015 . pastel-00584319

HAL Id: pastel-00584319
https://pastel.hal.science/pastel-00584319

Submitted on 8 Apr 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n° 432 : Sciences des métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Gilles ROLLAND

le 29 Juin 2010

Elaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid (« cold spray »)

Application aux contacts électriques

Directeur de thèse : **Michel JEANDIN**

Jury

M. André PINEAU, Professeur, CdM - MINES ParisTech	Président
M. Christian CODDET, Professeur, LERMPS - Université Technologique de Belfort-Montbéliard,	Rapporteur
M. Eric MAIRE, Directeur de Recherche, MATEIS - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	Rapporteur
M. Sébastien HARDY, Technicien R&D, METALOR Technologies France	Examinateur
M. Jean-Gabriel LEGOUX, Directeur de Recherche, IMI - Conseil National de Recherches Canada	Examinateur
M. Pierre SALLAMAND, Maître de Conférences HDR, ICB - Université de Bourgogne	Examinateur
M. Vincent GUIPONT, Ingénieur de Recherche, CdM - MINES ParisTech	Examinateur
M. Michel JEANDIN, Directeur de Recherche, CdM - MINES ParisTech	Examinateur
M. Dominique JEULIN, Professeur, CMM - MINES Paristech	Invité

T H È S E

MINES ParisTech
Centre des Matériaux

Remerciements

Un proverbe anglais s'énonce ainsi : « Beaucoup remercier signifie secrètement demander davantage ». Malgré la foultitude de remerciements qui va suivre, je tiens à préciser que, du moins pour le présent travail, je n'ai plus rien à demander si ce n'est, peut être, de lire plus loin que cette page qui est probablement la plus lue du manuscrit.

Avant de me projeter sur les personnes qui ont de près ou de loin contribuées à la concrétisation du présent mémoire, je vais commencer par remercier les personnes qui seraient involontairement oubliées.

Définir ce qu'est une thèse est difficile. Avec un peu de recul, je dirai qu'une thèse n'est pas sans rappeler une recette de cuisine que l'on essaye pour la première fois.

Une bonne recette ne peut s'élaborer que dans un lieu qui s'y prête, je tiens ainsi à remercier Jean Pierre Trottier et Esteban Busso, directeurs successifs du Centre des Matériaux (CdM), qui m'ont permis de faire mon apprentissage au sein de ce restaurant scientifique dont la qualité et la convivialité ne sont plus à démontrer.

L'apprentissage terminé, le fruit de ce travail doit être jugé pour un ensemble de critiques gastronomiques que je remercie notamment pour l'alimentation pertinente des débats lors de la soutenance. Plus particulièrement, M. Eric Maire qui a apporté son regard neuf et critique sur ce travail et M. Christian Coddet pour l'extrême attention avec laquelle vous avez rapporté mon manuscrit. J'en profite aussi pour m'excuser vis à vis du volume du dit manuscrit, j'espère que la quantité d'informations n'a pas rendu cette recette trop indigeste pour mes rapporteurs précédemment cités.

Je remercie Pierre Sallamand pour sa précieuse contribution lors de la réalisation de nos expériences laser. Merci à Jean Gabriel Legoux d'avoir accepté de se déplacer de si loin ainsi que pour ses connaissances pointues en projection thermique. Merci à Dominique Jeulin pour ses idées novatrices en matière de morphologie mathématique qu'il sait si bien empiler. Ce travail de thèse étant en convention CIFRE, je ne manquerai pas de remercier mon partenaire industriel METALOR qui par le biais de Sébastien Hardy m'a fait l'honneur d'assister à ma soutenance. Merci aussi Sébastien pour ta disponibilité et la réalisation des essais électriques en toute fin de thèse. Enfin, je remercie André Pineau d'avoir présidé et animé ce jury avec sa verve habituelle. Votre approche pragmatique des problèmes industriels et votre faculté à transmettre votre curiosité scientifique ne sont sans doute pas étrangères à ma poursuite en thèse. Je vous remercie aussi pour les diverses discussions que nous avons eues, celles-ci étant très souvent instructives.

Ce travail n'aurait pu déboucher sans l'apport des chefs qui m'ont pris en apprentissage au sein du Centre de Compétences en Procédés de Projection (C2P) du CdM. Merci à mon directeur de thèse Michel Jeandin pour son inaltérable optimisme ainsi que pour l'autonomie qu'il m'a laissée. Cela ne sous-entend pas du tout un thésard livré à lui même, bien au contraire, Michel m'a permis de mener ce travail comme je l'entendais tout en y apportant la touche d'originalité qui fait l'apanage des grands chefs. Merci Vincent pour ton esprit tout aussi prolifique scientifiquement que fédérateur personnellement. Vous avez sans aucun doute contribué à me rendre plus diplomate que je ne l'étais en début de thèse.

Bien qu'une thèse soit un travail avant tout personnel, elle n'en demeure pas moins le fruit de nombreuses collaborations. Je commencerai par remercier les techniciens du C2P, Nicole De Dave Fabrègue et François Borit, pour leur disponibilité et les compétences qu'ils mettent à disposition. J'ai pu me rendre compte que la nano indentation ne peut se pratiquer sans avoir de la chance…

Remerciements

Merci à Franck Nguyen pour les simulations d'empilement, nous y sommes finalement parvenus, sans doute au prix des réunions improvisées en courant. Impossible d'oublier le personnel de l'Atelier sans qui je n'aurai sans doute pas fait le quart de ce qui est ici présenté. Merci particulièrement à Jojo, Michel et Christophe pour m'avoir laissé utiliser les machines…pas toujours en libre service. Jojo, je n'ai pas abandonné l'idée de refaire un peu de vélo avec toi. Merci à Mohammed et Marie Hélène pour m'avoir assisté dans la préparation et l'observation d'échantillons au MET, vous êtes définitivement de fines lames. Mes remerciements les plus sincères à tout le personnel administratif.

Bien heureusement, une thèse ne se déroule pas en vivant seul dans son bureau muni d'un baladeur rempli par la compilation des dernières chansons à la mode (bien que semble-t-il des études aient montré une influence positive des chansons « pop » sur la créativité… enfin…pas toutes quand même). Aussi, je remercie mes collègues successifs de bureau avec qui j'ai partagé de bons moments et qui en ont peut être passé de mauvais lorsque la rédaction finale se faisait trop pesante. Merci donc à Olivier, Dimitris, Serge, Cédric, Grégory, Laure-Line, Georges. Les amitiés ne se réduisant pas à un bureau, merci aussi à Nicolas pour tous les bons moments passés ensemble (45 km en courant autour d'un lac tissent des liens). Merci à Laetitia pour sa bonne humeur et sa maîtrise des spécialités culinaires italiennes.

Avant d'en venir à ma famille proche, je ne remercierai jamais assez mes amis qui ont été une bouffée d'oxygène durant la durée de cette thèse. Merci à toi Xavier, tu es sans doute l'une des personnes sur qui je peux me reposer les yeux fermés, merci encore pour ton aide précieuse le jour J. Merci à Corentin et Julie, vous m'avez si souvent détendu durant ses 3 ans. Merci Damien et Aurélie, notamment pour les discussions philosophiques autour d'un tel travail, conservez votre pédagogie vous ferez d'excellents professeurs. Merci à toi Raphaël, tu as contribué à ma poursuite en thèse, merci pour tes idées prolifiques et les discussions qui s'en suivaient. Enfin merci à vous, Fred, Gaëtan, Cédric…

Enfin je ne remercierai jamais assez mes parents pour m'avoir soutenu tout au long de mes études. Merci à ma famille de s'être déplacée depuis cette lointaine contrée nommée « pen ar bed » pour me soutenir et me subir le jour de la soutenance. Enfin, merci à Christelle, je me rends compte jour après jour de la chance que j'ai de partager ton quotidien.

Remerciements

Remerciements

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....9

CHAPITRE 1 : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....15

1. LE PROCEDE COLD SPRAY.....18

1.1. Description du procédé.....18
1.1.1. Origine.....18
1.1.2. Principe.....18
1.1.3. Situation dans la famille des procédés de projection thermique.....19
1.2. Principaux axes d'études autour du cold spray.....19
1.2.1. Etudes sur les écoulements.....19
1.2.2. Optimisation des conditions d'impact (vitesse, température).....21
1.3. Mécanismes de déformation aux interfaces.....26
1.4. Mécanismes d'adhésion des particules.....28
1.4.1. Mécanismes mécaniques.....28
1.4.2. Soudage à froid.....28
1.4.3. Diffusion.....28

2. ELABORATION DE COMPOSITES.....29

2.1. Dépôts composites métal+métal.....29
2.2. Dépôts composites métal+céramique.....30
2.3. Dépôts composites à partir de poudres composites.....31
2.4. Conclusion.....34

3. CARACTERISATION DES DEPOTS COLD SPRAY.....35

3.1. Caractérisation de la porosité.....35
3.1.1. Analyse 2D de la porosité.....35
3.1.2. Analyse 3D de la porosité.....35
3.1.3. Evaluation de la densité par mesures de potentiel.....36
3.2. Caractérisation de la tenue interfaciale.....37
3.2.1. Visualisation de la qualité des interfaces.....37
3.2.2. Essais mécaniques sur les dépôts.....38
3.2.3. Choc thermique par laser.....40

4. OPTIMISATION DES DEPOTS.....45

4.1. Traitements thermiques.....45
4.1.1. Influence des traitements thermiques sur dépôts Cu ou Al.....45
4.1.2. Influence des traitements thermique sur dépôts d'acier ou de Ti.....47
4.1.3. Conclusion.....48
4.2. Traitements par laser.....48
4.2.1. Effets induits sur des dépôts obtenus par projection cold spray.....48
4.2.2. Post traitement des dépôts obtenus par projection thermique.....48

5. ELEMENTS METALLURGIQUES SUR LES COUPLES (AG, CU) ET (AG, NI).....49

5.1. Couple (Ag, Cu).....49
5.2. Couple (Ag, Ni).....49

CHAPITRE 2: MATERIAUX ET PROCEDES……51

1. MATERIAUX ETUDIES ……54

1.1. Poudres d'argent ……54
1.2. Poudres d'addition ……56
1.3. Poudres composites ……57
1.3.1. Poudre $AgSnO_2$ par dépôt CVD ……57
1.3.2. Poudre $AgSnO_2$ + dopants obtenue par voie chimique ……58
1.3.3. Poudre de brasure AgCuZnSn ……58
1.4. Substrats ……59

2. ELABORATION DES REVETEMENTS……60

2.1. Matériel de projection cold spray ……60
2.2. Montages expérimentaux d'élaboration des dépôts ……61
2.2.1. Installation du système de projection ……61
2.2.2. Elaboration des dépôts ……61
2.2.3. Récupération de particules élémentaires « splats » ……62
2.2.4. Préchauffage des substrats ……62
2.2.5. Mesure de la température de surface ……62
2.3. Traitements thermiques post-projection. ……63

3. CARACTERISATION DES DEPOTS ……64

3.1. Analyse microstructurale bidimensionnelle ……64
3.1.1. Préparation des coupes micrographiques ……64
3.1.2. Préparation des lames minces ……64
3.1.3. Moyens d'observations et d'analyse ……67
3.1.3 Traitement d'image ……68
3.1.4. Détermination de la rugosité des interfaces ……68
3.2. Analyse microstructurale tridimensionnelle ……70
3.2.1. Principe de la microtomographie par rayons X ……70
3.2.2. Microtomographie sur tomographe de laboratoire ……71
3.2.3. Microtomographie par faisceau synchrotron ……71
3.2.3. Traitement d'image ……76
3.3. Etude des propriétés mécaniques ……77
3.3.1. Microdureté ……77
3.3.2. Nanoindentation ……77
3.3.3. Essai de traction ……79
3.3.4. Essai laser ……80

CHAPITRE 3: OPTIMISATION DES DEPOTS D'ARGENT……83

1. ESTIMATION DES RENDEMENTS DE PROJECTION ……87

1.1. Méthodes par pesée ……87
1.2. Méthode par comptage ……87
1.3. Optimisation empirique du rendement de projection ……88
1.4. Résultats et discussion ……88
1.4.1 Rendements de projection ……88
1.4.2 Limitation de la méthode ……89

2. OPTIMISATION DE LA MICROSTRUCTURE……91

2.1. Du splat au dépôt à porosité maîtrisée ……91
2.2. Dureté ……92

2.3. Quantification 3D de la porosité dans la matrice d'argent 93
2.4. Comparaison des caractérisations 2D et 3D 95
2.4.1. Dépôt obtenu à partir de la poudre I2 95
2.4.2. Dépôt obtenu à partir de la poudre I3 96
2.4.3. Discussion 97
2.5. Caractérisation de la porosité 3D 97

3. PHENOMENOLOGIE DE CONSTRUCTION DES DEPOTS 99

3.1. Adhésion de la première couche 99
3.1.1. Analyse à la microsonde de Castaing 99
3.1.2. Analyse par microscopie électronique en transmission 100
3.2. Construction du dépôt 103

4. EFFETS MICROSTRUCTURAUX SUR LES DEPOTS 104

4.1. Influence du procédé d'élaboration des poudres 104
4.1.1. Microstructures 104
4.1.2. Microdureté des poudres enrobées 104
4.2. Essai de nanoindentation sur poudres enrobées 106
4.2.1. Influence de la morphologie et de la granulométrie sur la dureté 106
4.2.2. Influence de la morphologie et de la granulométrie sur le module d'Young 108
4.2.3. Comportement plastique des poudres 108
4.3. Comparaison entre microdureté et nanoindentation 109
4.4. Influence de la taille de grain sur la dureté des dépôts 110
4.5. Influence de la taille de grains sur la porosité 112

5. CONCLUSION 114

CHAPITRE 4: ELABORATION DES DEPOTS COMPOSITES 115

1. ELABORATION DE DEPOTS COMPOSITES A RENFORTS CERAMIQUES 119

1.1. $AgSnO_2$ par mélange de poudres 119
1.1.1. Microstructures des dépôts 119
1.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts 121
1.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts 122
1.1.4. Mécanismes de formation des dépôts 129
1.2. $AgSnO_2$ via une poudre composite obtenue par CVD 134
1.2.1 Microstructures des dépôts 134
1.2.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts 136
1.2.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts 136
1.2.4. Mécanismes de formation des dépôts 138
1.3. $AgSnO_2$ via une poudre composite obtenue par précipitation 138
1.3.1. Etude de splats de la poudre composite poreuse STOB 139
1.3.2. Microstructure des dépôts 144
1.3.3. Mécanismes de formation des dépôts 146

2. ELABORATION DE DEPOTS COMPOSITES A RENFORTS METALLIQUES 147

2.1 AgNi par mélange de poudres 147
2.1.1. Microstructure des dépôts 147
2.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts 149
2.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts 149
2.1.4. Mécanismes de formation des dépôts 150

2.2. AgCu par mélange de poudres 154
2.2.1. Microstructure des dépôts 154
2.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts 155
2.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts 155
2.1.4. Mécanismes de formation des dépôts 158

3. DISCUSSION 159

3.1. Maîtrise de la porosité 159
3.1.1. Dépôts obtenus par mélange de poudres 159
3.1.2. Dépôts obtenus à partir d'une poudre composite 160
3.2. Rendements de projection et inclusion des renforts 160
3.2.1. Dépôts composites $AgSnO_2$ 160
3.2.2. Dépôts composites AgNi et AgCu 163
3.3. Avantages et limites des techniques de caractérisation 164
3.3.1. Analyse 2D 164
3.3.2. Analyse 3D 164

CHAPITRE 5: SIMULATION DE MICROSTRUCTURES COLD SPRAY 167

1. MORPHOLOGIE DES PARTICULES ELEMENTAIRES 170

1.1. Microstructure étudiée 170
1.2. Caractérisation des splats 170
1.2.1. Caractérisation des splats en vue de dessus 170
1.2.2. Caractérisation des splats en coupe 171

2. MODELISATION DE L'EMPILEMENT DES PARTICULES 174

2.1. Génération des particules élémentaires 174
2.2. Lois d'empilement 175
2.2.1. Ecoulement avec des surfaces libres 176
2.2.2. Ecoulement avec des surfaces bloquées 177
2.2.3. Ecoulement avec des conditions mixtes et inclinaison 178
2.3. Microstructures simulées 180

3. VALIDATION DES MICROSTRUCTURES SIMULEES 181

3.1. Outils de caractérisation morphologique 181
3.1.1. Covariance 181
3.1.2. Granulométrie par ouvertures morphologiques 182
3.2. Comparaison microstructure réelle / microstructure simulée 182
3.2.1. Visualisations tridimensionnelles et granulométrie 182
3.2.2. Courbes de covariance 184

4. CONCLUSION 185

CHAPITRE 6: TENUE MECANIQUE DES DEPOTS 187

1. PROTOCOLE DE CARACTERISATION 190

2. COMPORTEMENT DES DEPOTS D'ARGENT PUR 192

2.1. Etude de l'endommagement sous sollicitation quasi statique 192
2.1.1. Influence du tamisage 192
2.1.2. Influence de la microstructure et des traitements thermiques 194

2.1.3. Anisotropie des dépôts 195
2.1.4. Influence des paramètres procédés et de la granulométrie 197
2.2. Mécanismes de rupture 198
2.2.1. Influence du tamisage 199
2.2.2. Influence de la microstructure et des traitements thermiques 202
2.2.3. Anisotropie des dépôts 205
2.2.4. Influence des paramètres procédés et de la granulométrie 207

3. SYNTHESE ET DISCUSSION 210

3.1. Criticité des défauts 210
3.2. Influence de la microstructure de la poudre 211
3.3. Influence des traitements thermiques 211

4. ENDOMMAGEMENT DES INTERFACES 214

4.1. De l'importance des interfaces à l'effet du traitement thermique 214
4.1.1. Effet du traitement thermique 214
4.1.2. Endommagement à coeur 215
4.2. Observations par microscopie électronique en transmission 216
4.2.1. Préparation des lames minces 216
4.2.2. Mécanismes d'adhérence et de déformation 218
4.2.3 Mécanismes engendrés par un traitement thermique 224

5. COMPORTEMENT DES DEPOTS COMPOSITES 228

5.1. Dépôts composites $AgSnO_2$ par mélanges de poudres 228
5.1.1. Influence du renfort dans un état brut de projection 228
5.1.2. Mécanismes d'endommagement dans un état brut de projection 228
5.1.3. Influence du traitement thermique 230
5.2. Dépôts composites $AgSnO_2$ poudre CVD 233
5.2.1. Comportement dans état brut de projection 233
5.2.2. Etude des défauts au sein de la poudre CVD 236
5.2.3. Influence du traitement thermique 236
5.3. Dépôts composites AgNi 238
5.3.1. Comportement dans un état brut de projection 238
5.3.2. Influence du traitement thermique 239
5.4. Dépôts composites AgCu 240
5.4.1 Comportement mécanique à l'état brut de projection 240
5.4.2. Influence du traitement thermique 243

6. CONCLUSIONS 247

6.1. Endommagement macroscopique imputable au procédé d'élaboration 247
6.1.1. Porosité 247
6.1.2. Défauts d'homogénéité 247
6.1.3. Anisotropie 247
6.2. Endommagement microscopique imputable au procédé d'élaboration 248
6.3. Endommagement imputable au post-traitement 249
6.3.1. Endommagement dans l'argent pur 249
6.3.2. Endommagement dans les dépôts composites 249
6.4. Perspectives de réduction de l'endommagement 249
6.4.1. Maîtrise de la porosité 249
6.4.2. Maîtrise de l'addition du renfort 250
6.4.3. Réduction du nombre d'interfaces 250
6.4.4. Réalisation d'un traitement en cours de projection 250

CHAPITRE 7: ENDOMMAGEMENT PAR LASER……...253

1. DEMARCHE 256

1.1. Chargement appliqué lors de l'essai laser.....256
1.2. Effets attendus à l'issue du chargement.....256

2. MISE AU POINT DE L'ESSAI LASER 256

2.1. Choix du laser.....256
2.2. Choix des paramètres de l'essai.....257
2.2.1. Taille du spot laser 257
2.2.2. Energies et durées d'impulsions 257
2.3. Influence de la préparation de surface.....257

3. ENDOMMAGEMENT DES DEPOTS D'ARGENT PUR 259

3.1. Conditions expérimentales.....259
3.2. Etude des surfaces traitées.....259
3.3. Etude de l'endommagement à cœur.....259
3.3.1. Etat brut de projection 259
3.3.2. Etat traité thermiquement 261

4. ENDOMMAGEMENT DES DEPOTS AGSNO$_2$ 263

4.1. Etude des surfaces traitées.....263
4.1.1. Interaction laser avec une microstructure composite AgSnO$_2$ 263
4.1.2. Influence des traitements thermiques 264
4.1.3. Transition entre les régimes de conduction et capillaire 265
4.2. Etude de l'endommagement à cœur.....265
4.2.1. Sollicitation des interfaces.....268
4.2.2. Influence des traitements thermiques 268
4.2.3. Influence de la granulométrie.....269
4.2.4. Influence de la microstructure de la poudre d'argent 269
4.2.5. Influence du taux de SnO$_2$.....270
4.3. Conclusion 271

5. ENDOMMAGEMENT DES DEPOTS COMPOSITES AGNI 272

5.1. Etude des surfaces traitées.....272
5.1.1. Interaction laser avec une microstructure composite AgNi.....272
5.2. Etude de l'endommagement à cœur.....275
5.2.1. Influence de la microstructure sur l'endommagement.....278
5.2.2. Amélioration de la microstructure par traitement laser 279
5.2.3. Influence de l'addition.....280
5.3. Conclusion 282

6. COMPARAISON DES SOLLICITATIONS DYNAMIQUE ET STATIQUE 283

6.1. Microstructures composites AgSnO$_2$.....283
6.2. Microstructures composites AgNi.....283

7. APPROCHE NUMERIQUE DU TIR LASER.....284

7.1. Introduction.....284
7.2. Simulation de l'essai laser sur une microstructure AgNi.....284
7.2.1. Définition de la microstructure 284

7.2.2. Obtention d'un maillage 2D....285
7.2.3. Calcul thermique....290
7.2.4. Calcul thermomécanique....297
7.2.5. Conclusion....300

8. CONCLUSION....302

8.1. Partie expérimentale....302
8.2. Partie numérique....302

CHAPITRE 8: APPLICATION INDUSTRIELLE....303

1. ENDOMMAGEMENT DES CONTACTS ELECTRIQUES....306

1.1. Appareils de distribution électrique....306
1.1.1. Contacteurs et disjoncteurs....306
1.1.2. Description et fonctionnement d'un contacteur électrique....306
1.2. Fabrication d'un contact électrique....307
1.2.1. Support de contact....307
1.2.2. Pastilles....308
1.3. Endommagement des pastilles de contact....309
1.3.1. Origine d'un arc électrique....309
1.3.2. Erosion induite par l'arc électrique....310
1.3.3. Endommagement des pastilles....311

2. FABRICATION DE CONTACTS ELECTRIQUES PAR COLD SPRAY....312

2.1. Contacteurs testés....312
2.2. Elaboration des dépôts sur les supports contacts....312
2.2.1. Contacts A460....312
2.2.2. Contacts A40....321
2.3. Post-traitement des dépôts....323
2.3.1. Contacts A460....323
2.3.2. Contacts A40....325

3. MOYENS D'ESSAIS....327

3.1. Préparation....327
3.2. Essai d'échauffement....327
3.3. Essai d'endurance....328

4. RESULTATS....329

4.1. Contacts A460....329
4.1.1. Echauffement et résistance aux pôles....329
4.1.2. Erosion des pastilles....330
4.1.3. Durée de vie des contacteurs A460....331
4.1.4. Endommagement des pastilles....332
4.1.5. Synthèse sur l'endommagement des contacts A460....337
4.2. Contacts A40....338
4.2.1. Echauffement et résistance aux pôles....338
4.2.2. Erosion des pastilles....339
4.2.3. Durée de vie des contacteurs A40....341
4.2.4. Endommagement des pastilles....343
4.2.5. Synthèse sur l'endommagement des contacts A40....349

5. PERSPECTIVES.....351

5.1. Amélioration des contacts électriques.....351
5.1.1. Optimisation de la poudre STOB.....351
5.1.2. Optimisation de l'assemblage.....351
5.1.3. Influence de la fraction massique de SnO2.....352
5.1.4. Elargissement du champ d'application des composites AgNi.....352
5.2. Bilan économique.....352

CONCLUSION GENERALE.....353

SYNTHESE DES RESULTATS.....355

Elaboration de composites et quantification de la porosité.....355
Etude de l'adhérence des dépôts.....356
Tenue mécanique et endommagement des dépôts.....356
Tenue interfaciale et comportement.....356
Effet des traitements thermiques.....357
Endommagement sous sollicitation thermomécanique.....357
Endurance des microstructures sous sollicitation électrique.....358

PERSPECTIVES.....358

Perspectives scientifiques.....358
Perspectives industrielles.....359

ANNEXES.....361

1. Vieillissement des lames préparées par FIB.....363
2. Dépôts composites à partir de poudres de granulométrie élevée.....364
3. Mesure de l'absorptivité des dépôts cold spray.....365
4. Maillage 3D de microstructure réelle.....368
5. Plans des contacts électriques caractérisés en endurance.....369

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....373

PUBLICATIONS 385

Introduction générale

Introduction générale

La distribution de l'énergie électrique, secteur incontournable de notre industrie contemporaine, est assurée par des appareils dont la fonction est d'établir ou rompre le passage d'un courant. Ces appareils sont de deux types, les contacteurs et les disjoncteurs. Appelés contacteurs, ces appareils commandés à distance servent à alimenter des charges tant inductives (moteurs) que résistives (chauffages). Les disjoncteurs ont pour rôle de détecter une anomalie dans le circuit électrique et d'interrompre celui-ci. Compte tenu des intensités mises en jeux (jusqu'à quelques milliers d'ampères), la fermeture ou l'ouverture d'un circuit électrique se traduit par la création d'un arc électrique au sein des appareils précédemment mentionnés. Cet arc se produit au niveau des contacts électriques, ce qui en fait des composants très sollicités qui s'endommagent au fil des manœuvres.

Plus concrètement, un contact électrique est généralement constitué d'un support en cuivre ou laiton sur lequel est brasée une pastille à base d'argent additionnée d'un renfort réfractaire. L'argent est le matériau idéal pour réaliser la matrice des pastilles car il présente la meilleure conductivité électrique des matériaux métalliques ainsi qu'une très bonne résistance à l'oxydation, phénomène pouvant être engendré par l'arc électrique. L'ajout du renfort vise à augmenter les propriétés mécaniques de l'argent et éviter le soudage des contacts en fonctionnement. Les renforts couramment utilisés sont des oxydes comme l'oxyde d'étain ou des matériaux métalliques réfractaires comme le nickel. L'étude de l'endommagement des contacts est un sujet récurrent qui a déjà fait l'objet de plusieurs travaux de thèse [DOU04] [MOR99] [BON05]. Outre l'endommagement, le point commun de ces études est de travailler sur des pastilles de contact élaborées par l'enchaînement de multiples procédés. Ainsi se succèdent des opérations de métallurgie des poudres (frittage, compression unitaire), de mise en forme (extrusion, laminage), de découpe/usinage, de mise en forme, de soudage/brasage, de traitement thermique, et de finition (décapage, surfaçage). La longueur de la précédente phrase illustre la complexité et la durée d'obtention d'une pièce finie.

Cette thèse CIFRE, issue de la collaboration entre METALOR, entreprise spécialisée dans la fabrication de contacts électriques, et le Centre des Matériaux de Mines ParisTech (Ecole des Mines de Paris), vise à démontrer l'applicabilité d'un nouveau procédé pour la réalisation de contacts électriques. Le cold spray ou projection dynamique par gaz froid fait partie des procédés de projection thermique à fort potentiel pour faire effectuer un virage technologique à ses utilisateurs. La grande différence par rapport aux procédés de mise en forme classiques est le côté dynamique du cold spray dont le principe consiste à projeter des particules de poudres à haute vitesse sur un substrat et ainsi réaliser un dépôt par déformation et empilement de ces particules. Idéalement, le cold spray pourrait permettre de fabriquer des contacts en passant par une opération de projection suivie d'une simple finition. Découvert dans les années 80, le cold spray entre actuellement dans sa phase de maturation. De ce fait, les applications industrielles sont encore rares. Celles-ci sont principalement relatives à l'élaboration de dépôts pour la conduction électrique et thermique, la protection contre la corrosion ou encore la tenue à l'usure.

Le champ d'application actuel du cold spray se borne donc à des cas où les sollicitations subies ne sont pas très sévères. Etendre ces applications aux contacts électriques suppose d'étudier la tenue des dépôts dans un domaine de sollicitations extrêmes. Le dépôt va devoir dissiper l'énergie de l'arc électrique en un temps très court de l'ordre de quelques millisecondes. Cette dissipation va se traduire par différents phénomènes en surface et au cœur du dépôt. Ainsi, une fusion locale couplée à une éjection/évaporation de matière va être responsable de l'érosion de la surface. Parallèlement, l'énergie mise en jeu va entraîner la création de gradients thermiques au sein du dépôt et générer des contraintes mécaniques pouvant provoquer des fissures de type faïençage thermique dans un premier temps et de fatigue ensuite. L'aspect endommagement des dépôts est très peu abordé dans la bibliographie du fait que le cold spray est plus particulièrement considéré comme un procédé de traitement de surface alors que, dans ce travail, nous pouvons le rapprocher d'un procédé de fabrication rapide de pièces fonctionnelles.

Introduction générale

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence des paramètres microstructuraux liés tant à l'élaboration des poudres qu'à la réalisation des dépôts sur la tenue thermomécanique de ceux-ci.

Pour se faire, une large palette de dépôts composites à matrice d'argent a été élaborée grâce à la souplesse de l'installation de projection cold spray de l'équipe « Procédés de Projection » (C2P) du Centre des Matériaux. Contrairement à la plupart des études qui se restreignent à une seule poudre et se concentrent sur l'influence des paramètres du procédé cold spray pour optimiser les dépôts, nous avons pris le parti de varier la nature des poudres. Ces poudres se différencient tant par la morphologie que par la taille des particules. Une fois les microstructures élaborées, plusieurs facteurs connus pour aggraver l'endommagement ont retenus notre attention.

Tout d'abord, la porosité favorisant l'amorçage de fissures a été caractérisée et quantifiée de manière bidimensionnelle et tridimensionnelle.

Ensuite, le caractère composite des dépôts a conduit à étudier l'influence des renforts utilisés dans la matrice d'argent, notamment en terme d'homogénéité.

Enfin, la forte déformation des particules a l'impact génère des microstructures riches en défauts cristallins (dislocations, lacunes) responsables de microstructures hors d'équilibre qui nécessitent des post traitements. Ainsi des traitements thermiques de relaxation des contraintes résiduelles ou d'homogénéisation (recristallisation) ont été appliqués et l'impact de ceux-ci sur la tenue à l'endommagement étudié à des échelles très fines.

Les facteurs précédents ont permis de discuter sur les comportement des différents dépôts que ce soit en sollicitation quasi statique (endommagement par essai de traction) ou dynamique (endommagement par l'arc électrique ou simulé expérimentalement par laser). Cette démarche fondée sur l'étude de l'endommagement a permis d'identifier les pistes pouvant conduire à l'optimisation des microstructures des dépôts cold spray.

Valider le procédé de projection cold spray pour la réalisation de contacts électriques passe par différentes étapes. La démarche retenue dans cette thèse s'appuie sur un triptyque élaboration, caractérisation et simulation constituant le socle de ce mémoire qui se compose de sept chapitres.

Le premier chapitre dresse un état des lieux des principaux thèmes abordés dans ce mémoire. Ainsi la projection cold spray, notamment centrée sur l'élaboration des composites, est présentée. Les méthodes de caractérisation des dépôts sont aussi explicitées. Une partie relative à l'endommagement des contacts électriques vient clore ce chapitre bien que celle-ci soit relative à des matériaux élaborés par des procédés totalement différents du cold spray.

Dans le deuxième chapitre, l'ensemble des matériaux et techniques de caractérisation est passé en revue. Les techniques originales de cette étude, à savoir l'essai d'endurance électrique, l'essai de sollicitation rapide par laser de caractérisation rapide par laser et l'étude des microstructures par microtomographie RX, sont notamment détaillées.

Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation de la projection de la matrice d'argent. L'effet de la taille de grains de la poudre sur la dureté et la porosité y est discuté. Les mécanismes d'adhésion particule-sur-substrat propres au couple (Ag, Cu) sont identifiés.

Le quatrième chapitre, pendant direct du troisième, traite de l'élaboration des composites à matrice d'argent. Des modèles phénoménologiques de construction des dépôts composites par cold spray y sont étudiés. L'usage de la microtomographie RX est encore ici d'une aide considérable pour étayer les discussions.

Dans le cinquième chapitre, une simulation de l'empilement des particules lors de la projection cold spray est proposée. Cette simulation se veut être le prolongement d'un travail de fond débuté voilà une dizaine d'années au sein de l'équipe « Procédés de Projection » pour modéliser les procédés de projection thermique. L'idée est de partir du comportement d'une particule isolée pour prévoir la microstructure finale et ainsi utiliser une microstructure simulée pour calculer les propriétés électriques ou mécaniques des dépôts.

Le sixième chapitre et le septième chapitre constituent la clé de voute de cette thèse car ils font office de juges de paix sur l'emploi du procédé cold spray pour l'application visée. L'endommagement sous sollicitation quasi statique (essai de traction) ou dynamique (chargement thermomécanique par laser) permet de qualifier la palette de microstructures élaborées. L'aspect fondamental relatif aux mécanismes d'endommagement est abordé au travers de l'étude de lames minces en microscopie électronique en transmission. L'influence de l'homogénéité des dépôts est mise en évidence grâce à des calculs par éléments finis sur microstructures réelles.

Enfin, le huitième chapitre est directement orienté vers l'application industrielle dans le sens où des prototypes de contacts ont été élaborés et caractérisés en conditions réelles d'utilisation. Les résultats obtenus de cette campagne d'essais donnent une idée de la durée de vie pouvant être atteinte pour des prototypes.

CHAPITRE 1

Eléments bibliographiques

Sommaire

1. LE PROCEDE COLD SPRAY....18

1.1. Description du procédé....18
1.1.1. Origine....18
1.1.2. Principe....18
1.1.3. Situation dans la famille des procédés de projection thermique....19
1.2. Principaux axes d'études autour du cold spray....19
1.2.1. Etudes sur les écoulements....19
1.2.2. Optimisation des conditions d'impact (vitesse, température)....21
1.3. Mécanismes de déformation aux interfaces....26
1.4. Mécanismes d'adhésion des particules....28
1.4.1. Mécanismes mécaniques....28
1.4.2. Soudage à froid....28
1.4.3. Diffusion....28

2. ELABORATION DE COMPOSITES....29

2.1. Dépôts composites métal+métal....29
2.2. Dépôts composites métal/céramique....30
2.3. Dépôts composites à partir de poudres composites....31
2.4. Conclusion....34

3. CARACTERISATION DES DEPOTS COLD SPRAY....35

3.1. Caractérisation de la porosité....35
3.1.1. Analyse 2D de la porosité....35
3.1.2. Analyse 3D de la porosité....35
3.1.3. Evaluation de la densité par mesures de potentiel....36
3.2. Caractérisation de la tenue interfaciale....37
3.2.1. Visualisation de la qualité des interfaces....37
3.2.2. Essais mécaniques sur les dépôts....38
3.2.3. Choc thermique par laser....40

4. OPTIMISATION DES DEPOTS....45

4.1. Traitements thermiques....45
4.1.1. Influence des traitements thermiques sur dépôts Cu ou Al....45
4.1.2. Influence des traitements thermique sur dépôts d'acier ou de Ti....47
4.1.3. Conclusion....48
4.2. Traitements par laser....48
4.2.1. Effets induits sur des dépôts obtenus par projection cold spray....48
4.2.2. Post traitement des dépôts obtenus par projection thermique....48

5. ELEMENTS METALLURGIQUES SUR LES COUPLES (Ag, Cu) ET (Ag, Ni)....49

5.1. Couple (Ag, Cu)....49
5.2. Couple (Ag, Ni)....49

Cet état des lieux reste général, des points particuliers peuvent être abordés ponctuellement dans les chapitres de ce mémoire.

Dans un premier temps, nous nous attachons à décrire le procédé de projection dynamique par gaz froids dit «cold spray».

Ce travail traitant avant tout de dépôts composites, les différentes méthodes, permettant d'en élaborer, sont détaillées.

Un volet relatif aux techniques de caractérisation des dépôts en général permet de se familiariser avec les échelles d'observation ainsi que sur les propriétés accessibles.

Le procédé cold spray n'étant pas encore mature d'un point de vue industriel, des efforts d'optimisation sont réalisés pour améliorer les microstructures et l'adhérence des dépôts. Cette étude se focalise sur les post-traitements des dépôts.

Enfin, quelques éléments métallurgiques sur les couples (Ag, Cu) et (Ag, Ni) viennent clore le chapitre.

1. Le procédé cold spray

1.1. Description du procédé

1.1.1. Origine

Le procédé de projection cold spray a été découvert par des scientifiques du laboratoire de recherche « Institute of Theoretical and Applied Mechanics » de la « Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences » à Novosibirsk en Russie.

Au cours d'expériences relatives à l'étude des écoulements supersoniques diphasiques (gaz + particules solides) autour de maquettes, il a été montré que des particules utilisées comme traceur pouvaient adhérer sur les maquettes au delà d'une certaine vitesse.

La définition du cold spray telle que donnée par l'un de ses inventeurs, A. Papyrin, est la suivante [PAP07] : « La projection dynamique par gaz froids plus communément appelée cold spray est un procédé permettant de réaliser des dépôts en exposant un substrat métallique ou diélectrique à un jet à haute vitesse (300-1200 m/s) de petites particules (1-50 μm) accélérées au moyen d'un écoulement supersonique d'un gaz comprimé ».

1.1.2. Principe

Le procédé cold spray est fondé sur l'injection d'un gaz (air, azote, hélium) comprimé, généralement entre 1 et 4 MPa, dans une tuyère de Laval (Figure I.1). Cette tuyère ou buse présente une géométrie particulière de type convergent-divergent. Le gaz injecté est accéléré dans la partie convergente de la buse jusqu'à atteindre une vitesse de Mach 1 au col. Ensuite, la partie divergente va permettre au gaz de continuer à élever sa vitesse qui va devenir très largement supersonique en sortie de buse.

Afin d'augmenter encore cette vitesse d'écoulement, le gaz porteur est généralement préchauffé à des températures pouvant atteindre 800°C avec les équipements actuels de projection.

La pression et la température auxquelles nous faisons ici référence sont dites de stagnation. Ces grandeurs constituent une partie des paramètres de projection et sont mesurées juste avant l'écoulement dans la buse.

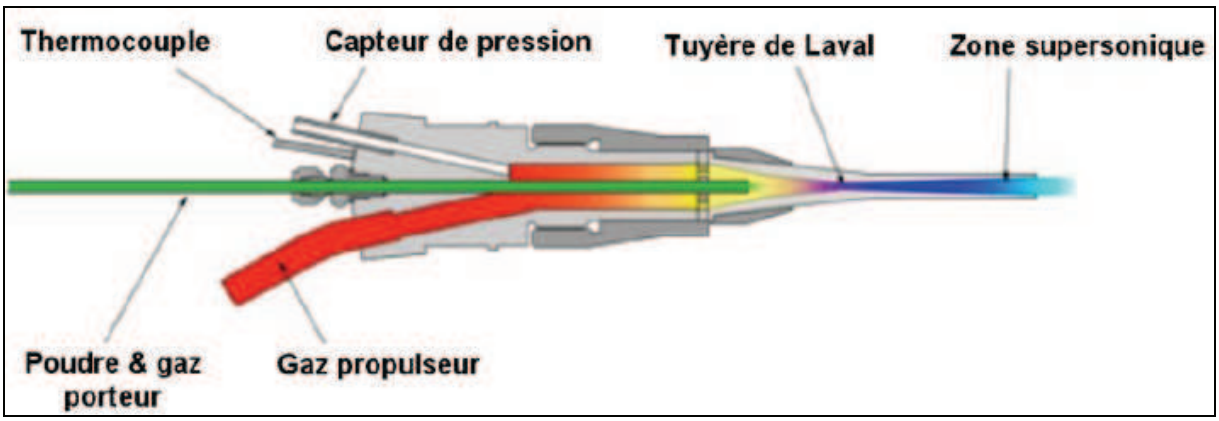


Figure I. 1 : Principe de la projection cold spray [RAL05].

Les particules sont généralement injectées dans la partie convergente de la buse. Elles peuvent donc subir un échauffement par le gaz porteur environnant. Bien que la température des gaz puisse sembler élevée, l'élévation de température n'est pas suffisante pour faire fondre les particules. En effet, le temps de séjour dans cette atmosphère chaude est très court combiné

au fait que la détente du gaz dans partie divergente conduit à une chute notable de la température. Les particules sont, par conséquent, à l'état solide lors de l'impact sur le substrat.

Pour résumer, le cold spray est un procédé fondé sur l'accélération de particules qui restent à l'état solide et viennent se déposer à haute vitesse sur un substrat. La formation du dépôt est réalisée par empilement de particules qui subissent une forte déformation plastique à l'impact. Cette spécificité implique le comportement ductile du matériau à projeter ou d'au moins l'un des matériaux dans le cas de composites. Les caractéristiques notables des dépôts obtenus sont une faible porosité (généralement inférieure à 5%) et un faible niveau d'oxydation.

1.1.3. Situation dans la famille des procédés de projection thermique

Le procédé cold spray fait partie de la famille des procédés de projection thermique mais il se distingue de la plupart d'entre eux de par sa faible température de projection. De plus, un rendement de projection souvent au delà de 70% combiné à des débits de poudres conséquents en font un procédé pouvant être économique d'un point de vue industriel (Figure I.2).

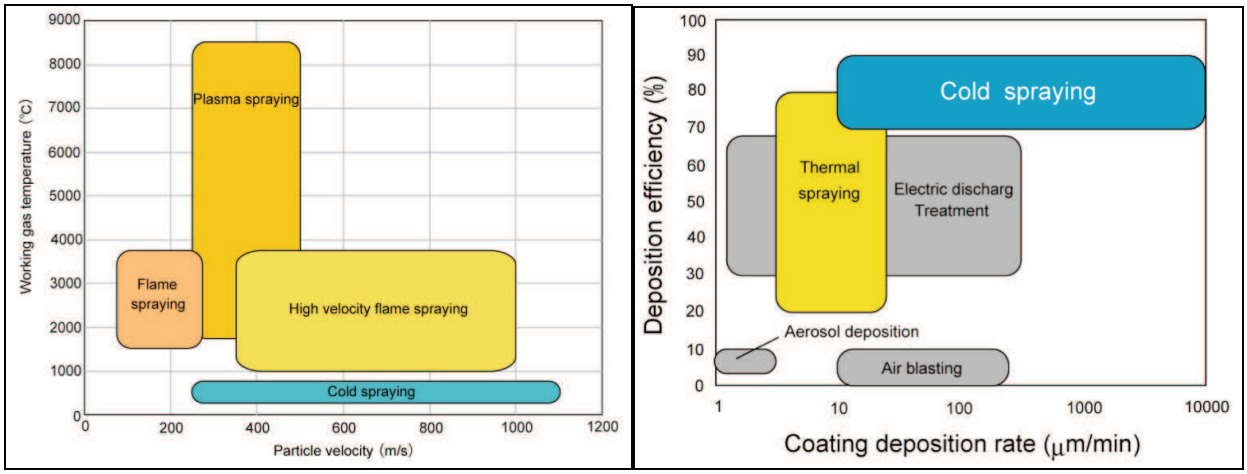


Figure I. 2 : Situation du procédé cold spray dans la famille des procédés de projection thermique [ICH07].

1.2. Principaux axes d'études autour du cold spray

Dans les débuts de la projection cold spray, les études étaient (et sont toujours) principalement consacrées à la modélisation des écoulements, à l'influence des conditions d'impact et à la caractérisation des dépôts (généralement fins) (Figure I.3). Ce champ relativement restreint s'explique avant tout par la jeunesse du procédé, encore en développement, dont le potentiel applicatif reste souvent à démontrer.

1.2.1. Etudes sur les écoulements

1.2.1.1. Modélisation des écoulements

Ce domaine d'études, fortement orienté procédé, ne sera pas abordé dans ce travail de thèse. Il y est notamment question de développement de buses optimisées en fonction des vitesses de gaz à atteindre ou de la poudre à projeter.

Les thèses de F. Raletz [RAL05] et T. Kairet [KAI07] permettent de disposer d'une bibliographie fournie sur le domaine.

1.2.1.2. Influence du substrat sur l'écoulement

Positionner un substrat face à l'écoulement supersonique génère une onde de choc en surface (« bow shock effect) et donc un changement de la vitesse, de la pression et de la température au voisinage du substrat (Figure I.4) [GRU04-2]. Des études ont permis de visualiser la création de cette onde de choc et son évolution en fonction de la distance de projection (Figure I.5) [PAT08].

La vitesse d'impact des petites particules donc leur rendement de projection, peut être sérieusement réduit par cette onde de choc. Une chute de rendement de 50% peut être constatée entre des particules de 8 µm et d'autres de 2 µm de diamètre [HEL06].

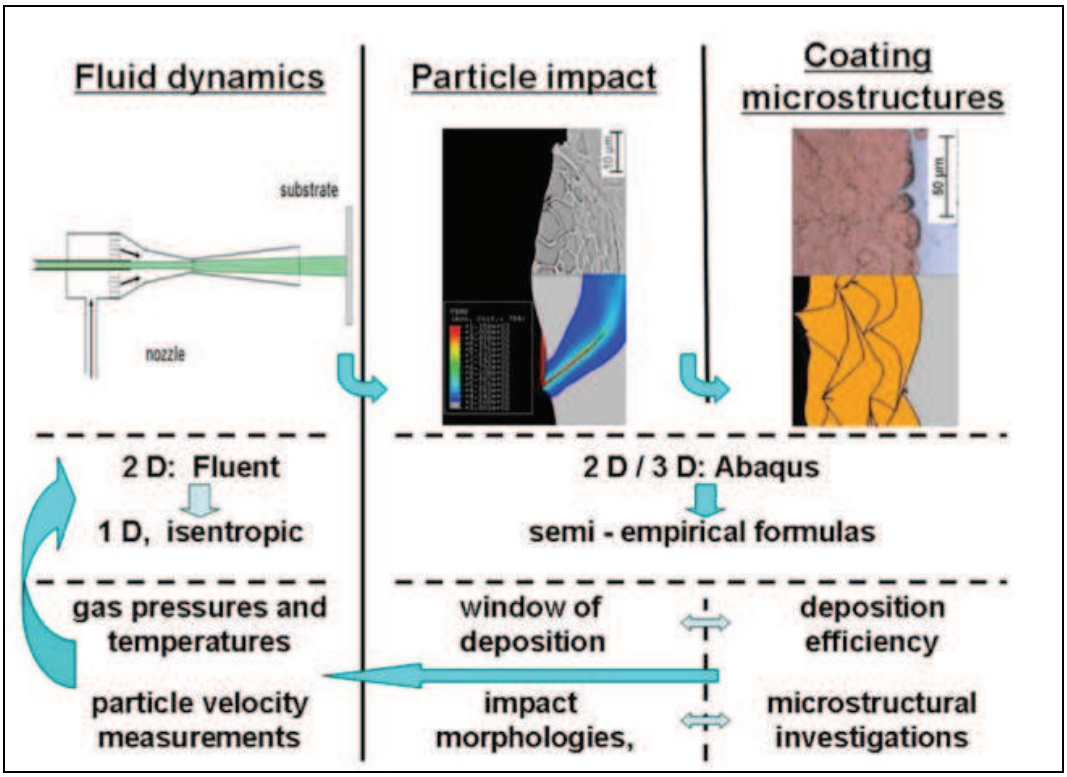


Figure I. 3 : Champs d'études sur la projection cold spray [SCH09].

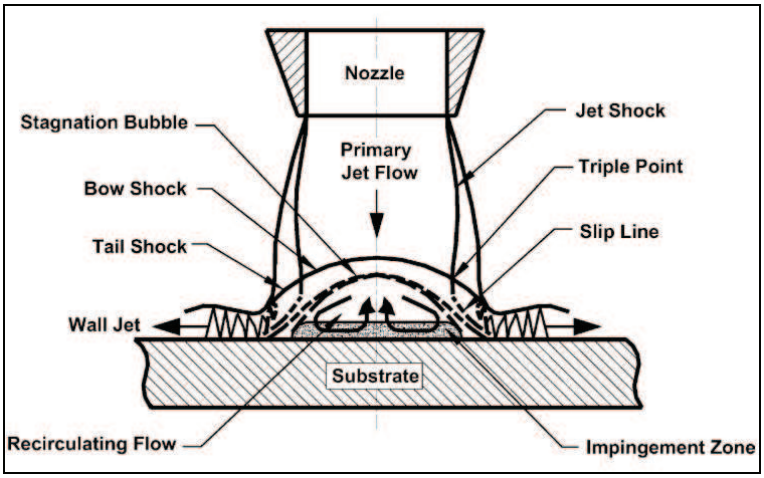


Figure I. 4 : Schéma des phénomènes survenant lors de l'impact d'un jet supersonique sur un substrat [GRU04-2].

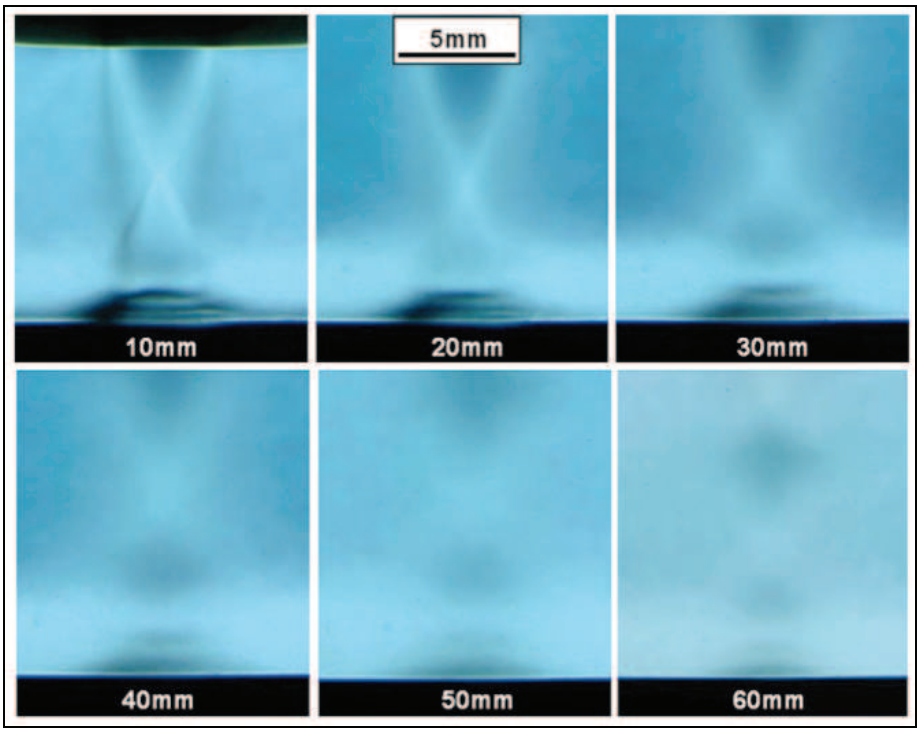


Figure I. 5 : Visualisation de l'onde de choc en surface du substrat en fonction de la distance de projection [PAT08].

1.2.2. Optimisation des conditions d'impact (vitesse, température)

Avant l'impact sur le substrat, les particules ont une histoire tant cinétique que thermique (Figure I.6). Ces paramètres influencent directement le comportement à l'impact donc l'adhésion ou la non-adhésion des particules au substrat.

Pour prédire l'adhésion des particules, le concept de vitesse critique a souvent été invoqué [ASS03] [GRU04-1]. Cette vitesse correspond à la vitesse minimale à partir de laquelle les particules commencent à adhérer sur un substrat (Figure I.7).

Les études sur le sujet se sont attachées à estimer cette vitesse critique soit expérimentalement soit par la modélisation de l'impact d'une particule sur un substrat.

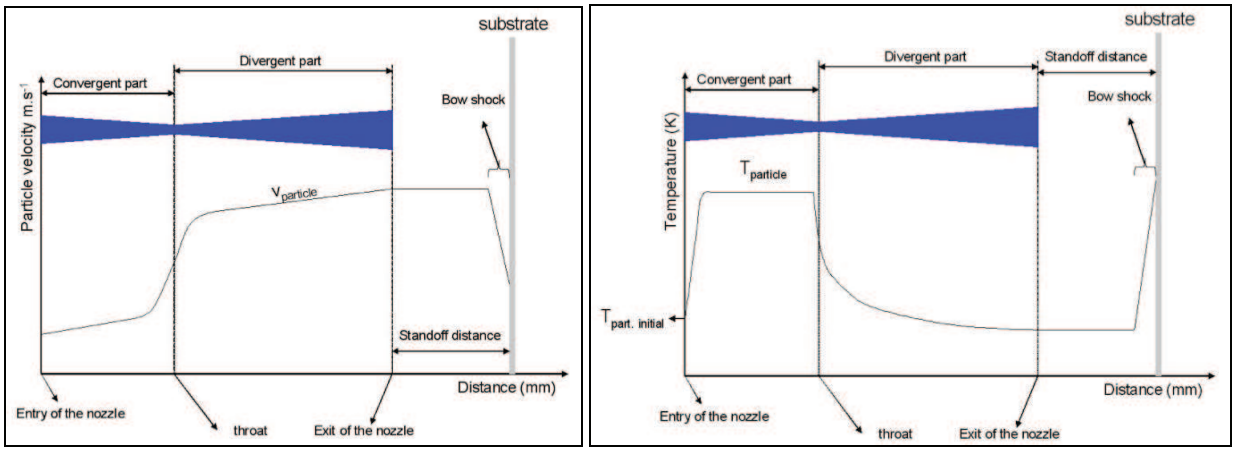


Figure I. 6 : Evolutions schématiques de la vitesse et la température des particules [KAI07].

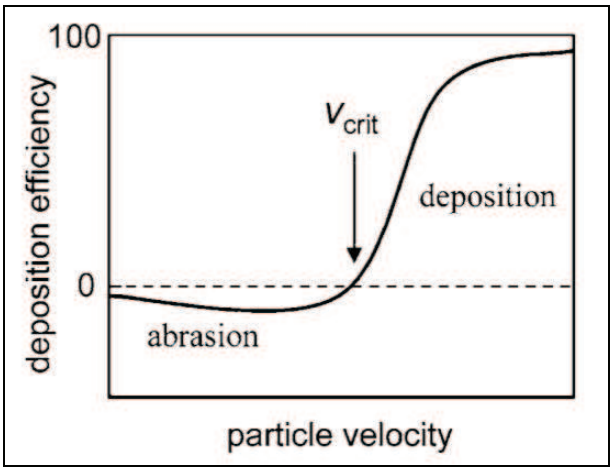


Figure I. 7 : Schéma illustrant le concept de vitesse critique [GAR06-2].

1.2.2.1. Etudes expérimentales autour de la vitesse critique

Plusieurs études se sont attachées à estimer cette vitesse critique à partir de mesures de vitesse de particules grâce à des dispositifs s'y prêtant [RAL06] [FUK06] [WU05]. La vitesse critique peut notamment être estimée par analyse d'images en se référant au nombre de rebonds sur le substrat [RAL06].

Cette vitesse n'est pas constante pour une poudre donnée. Elle est sensible à la température de particule [FUK06] ou en encore à la nature du substrat [WU05].

En effet, une diminution de la vitesse critique peut être constatée avec l'augmentation de la température du gaz porteur pour une projection à l'hélium. Une comparaison entre deux poudres d'acier de même granulométrie mais de forme et de duretés différentes ne semble pas montrer d'influence de la dureté de la poudre. [FUK06].

D'autre part, le taux d'oxydation des particules influence fortement la vitesse critique. Ainsi, Li et al ont montré une forte augmentation de la vitesse critique en fonction du taux d'oxydation pour une poudre de cuivre (Figure I.8) [LI10].

A la vue des différents facteurs influençant la vitesse critique, celle-ci ne peut pas être retenue comme le paramètre de référence de la projection cold spray. Le chauffage et surtout l'oxydation des particules peuvent la faire varier trop sensiblement.

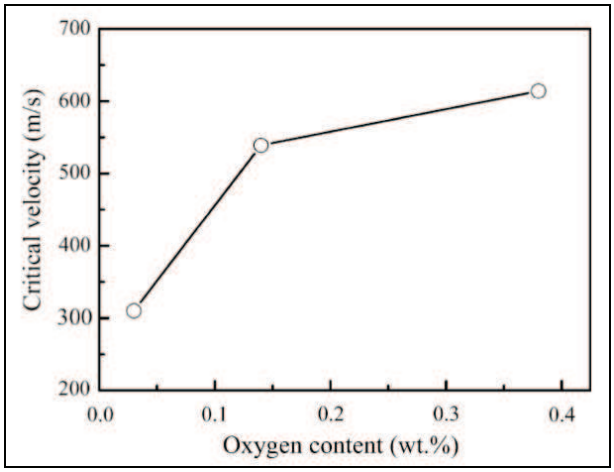


Figure I. 8 : Effet du taux d'oxygène contenu dans une poudre de cuivre sur la vitesse critique [LI10].

1.2.2.2. Etude de l'impact d'une particule sur un substrat

Simuler l'impact d'une particule sur un substrat est une manière de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'atteinte de cette vitesse critique [ASS03] [GRU04-1]. Les travaux de Assadi et al. et Grujicic et al. se sont attachés à modéliser la déformation plastique et les phénomènes thermomécaniques induits lors de l'impact à partir du modèle de « Johnson-Cook ».

Il en ressort qu'à partir d'une certaine vitesse, il est possible d'observer une localisation de la déformation plastique accompagnée d'un adoucissement lié à l'augmentation de la température. Ces facteurs sont favorables pour donner naissance à une instabilité par cisaillement adiabatique se matérialisant par des jets de matière en périphérie de la zone d'impact (Figures I.9 et I.10). Ce phénomène est, pour beaucoup, le facteur principal expliquant l'adhésion des particules. La vitesse critique serait donc atteinte lorsque les conditions favorables à la création de cisaillement adiabatique sont réunies.

L'influence de la taille de la particule nécessaire à la création du cisaillement adiabatique localisé a aussi été étudiée [SCH06]. Une taille minimale de particule est nécessaire pour provoquer l'élévation locale de la température, par exemple au dessus de 10 μm dans le cas du cuivre (Figure I.11).

Cette taille minimale dépend en outre de la conductivité thermique du matériau considéré. En effet, l'instabilité de cisaillement adiabatique n'est possible que si la diffusivité thermique au sein du matériau n'est pas trop rapide. Schmidt et al. ont établi une formule semi-empirique donnant la taille minimale de particule à projeter (d_{crit}) en fonction du matériau (capacité thermique massique C_p et masse volumique ρ) et de la vitesse d'impact (V_{crit}) pour obtenir le cisaillement adiabatique [SCH06] :

$$d_{crit} = 36 * \frac{\lambda}{C_p * \rho * v_{particle}}$$ ***Equation I. 1***

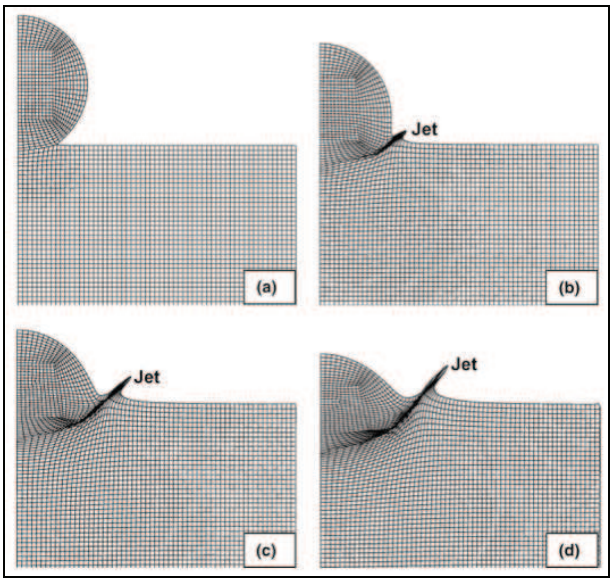


Figure I. 9 : Impact d'une particule sur un substrat à différents instants : (a) 4,4ns, (b) 13,2ns, (c) 22 ns, (d) 30,8ns [GRU04-1].

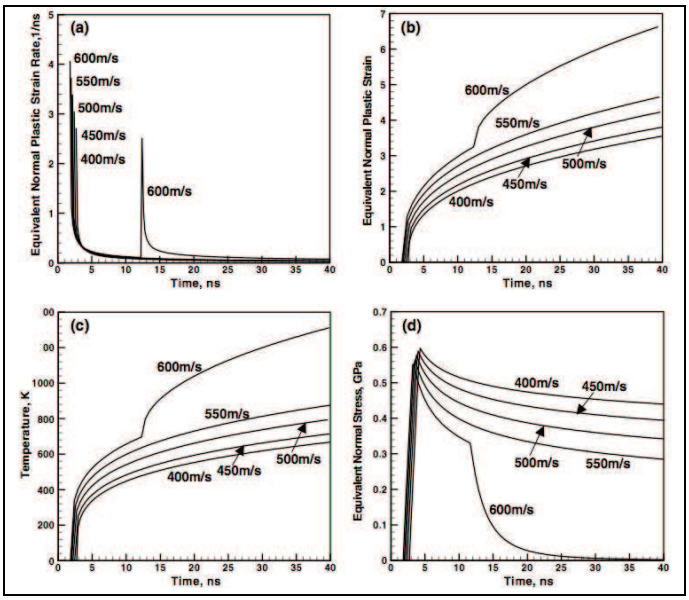


Figure I. 10 : Evolutions temporelles : (a) Taux de déformation plastique , (b) Déformation plastique équivalente, (c) Température, (d) Contrainte normale équivalente, dans un élément situé à l'interface d'une particule de cuivre durant l'impact avec un substrat de cuivre pour différentes vitesse d'impact [GRU04-1].

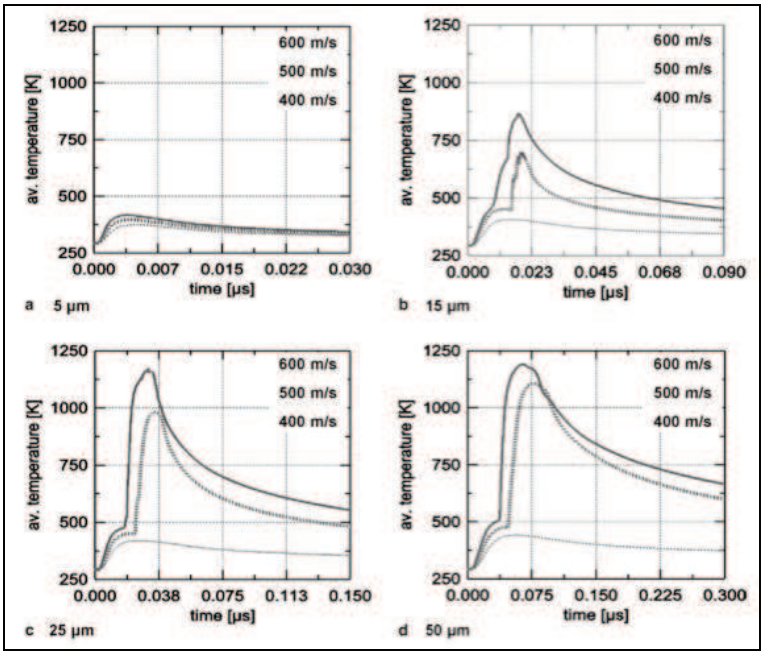


Figure I. 11 : Evolutions temporelles de la température pour des particules de cuivre de différentes tailles pour différentes vitesses d'impact [SCH06].

Inévitablement, les matériaux qui présentent une très bonne conductivité thermique comme l'argent ont une taille minimale de particule assez conséquente (18 µm) (Figure I.12).

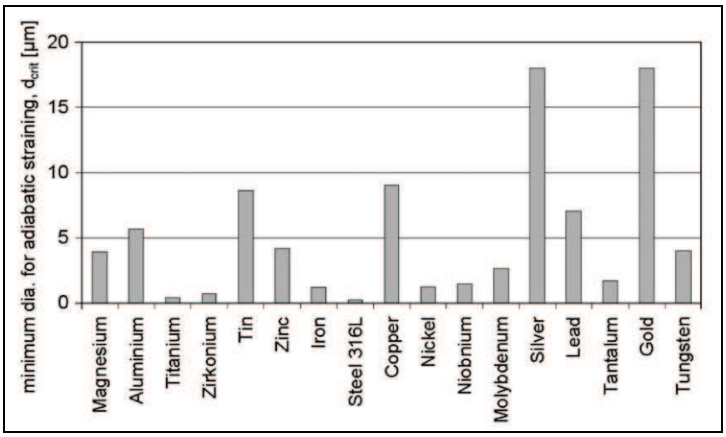


Figure I. 12 : Taille minimale de particule pour l'occurrence de cisaillement adiabatique [SCH06].

Forts de ces observations, des auteurs [SCH06] ont cherché à mettre en équation la vitesse critique en fonction des propriétés intrinsèques du matériau et celles juste avant l'impact. La formule proposée est recalée sur des données de vitesses obtenues expérimentalement :

$$V_{crit} = \sqrt{A * \sigma/\rho + B * C_p (T_m - T)} \quad avec \quad \sigma = \sigma_{uts} * \left[1 - \frac{T - T_R}{T_m - T_R}\right] \qquad \textit{Equation I. 2}$$

T la température de la particule avant impact, T_m la température de fusion, T_R la température de référence pour laquelle σ_{uts} est déterminée, σ_{uts} contrainte à la rupture du matériau, A et B coefficient de calibration servant à se recaler sur des valeurs de vitesse mesurées.

Lorsque la vitesse d'impact est trop élevée, la particule ne peut adhérer. L'énergie cinétique de la particule ne peut être totalement absorbée par la déformation plastique ou l'élévation locale de température lors de l'impact. Un rebond se produit donc au delà d'une certaine vitesse appelée vitesse critique d'érosion. Cette vitesse critique d'érosion est aussi estimée à partir de l'équation I.2 mais en changeant les valeurs de calibration A et B. A partir de ces deux vitesses critiques, d'adhésion et d'érosion, il est donc possible de déterminer une fenêtre de vitesse de projection, par conséquent de choisir au mieux les paramètres procédés pour se situer dans cette fenêtre (Figure I.13).

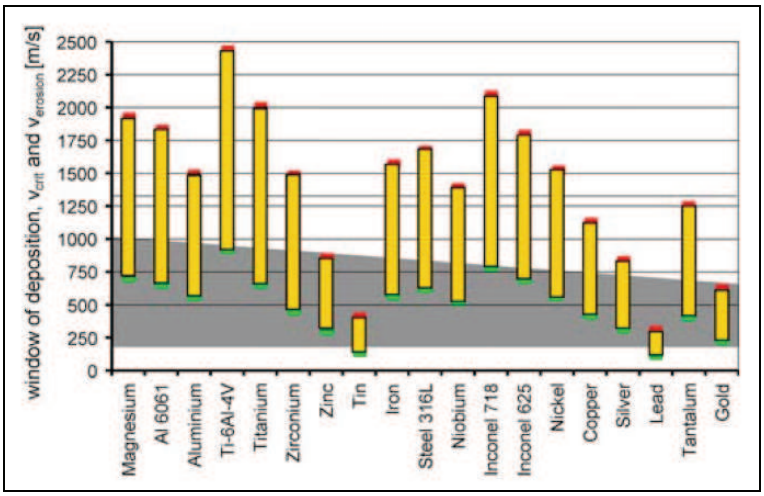


Figure I. 13 : Plage de vitesse de d'adhésion pour des particules de 25µm à une température d'impact de 20°C.

1.3. Mécanismes de déformation aux interfaces

Comme nous venons de le voir, une particule est soumise à des conditions de déformation plastique extrême lors de l'impact avec des vitesses de déformation de l'ordre de 10^9 s^{-1} et des vitesses de chauffage d'environ 10^9 $K.s^{-1}$ [ASS03]. Cela génère, par conséquent, des transformations microstructurales.

L'étude des interfaces par microscopie électronique en transmission a mis en exergue des interfaces perturbées par la déformation plastique. Les travaux de Borchers et al. [BOR03] concernant des interfaces Cu/Cu ont permis d'identifier différentes zones sur un cliché MET (Figure I.14):

- Zone A : Forte densité de dislocations s'arrangeant sous forme d'empilement (taille de grains > 500nm).
- Zone B : Grains allongés très fortement déformés avec une ultra-haute densité de dislocations au voisinage du joint de grain.
- Zone C : Grains fins équiaxes (100 nm), zones très déformées au voisinage des joints de grains mais le centre des grains ne présente pas de dislocations.
- Zone D : Grains recristallisés (1 μm) exempts de dislocations mais maclés.

Ces zones résument l'ensemble du processus de recristallisation dynamique

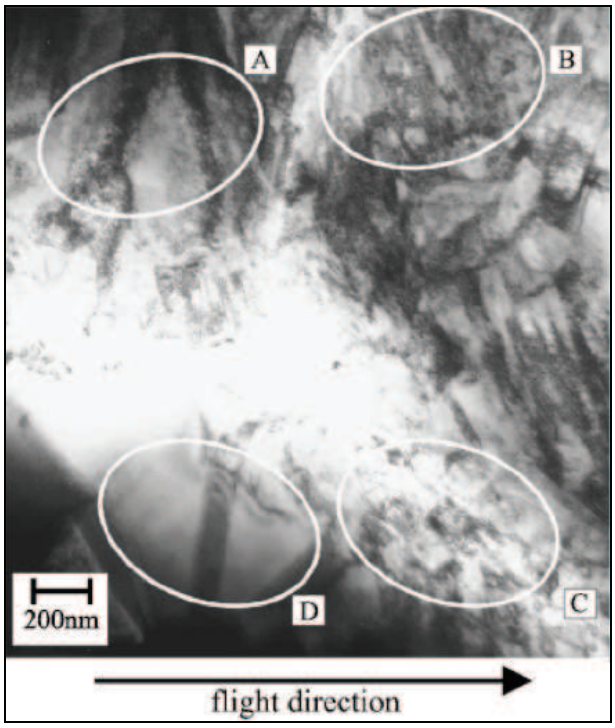


Figure I. 14 : Observation MET d'interface Cu/Cu [BOR03].

Une caractérisation par EBSD d'un dépôt cold spray de nickel conclut aussi à une recristallisation dynamique interfaciale, la présence de grains ultra fins fortement désorientés est notée (Figure I.15). Cette étude propose un mécanisme fondé sur une recristallisation dynamique selon le mécanisme proposé par Meyers et al. [MIS07] mais localisé à l'interface entre particules (Figure I.16) [ZOU09].

Borchers et al. [BOR04] a mené une étude plus générale sur les matériaux cfc (cuivre, aluminium, nickel) élaborés par cold spray. Il ressort que la configuration microstructurale de

l'interface, notamment la taille des grains recristallisés, dépend du point de fusion du matériau ainsi que de son niveau d'énergie de défaut d'empilement.

Une forte énergie de défaut d'empilement associée à une haute température atteinte à l'interface favorisera une microstructure recristallisée à gros grains si la température de fusion du matériau est relativement faible, comme pour l'aluminium. La haute température de fusion du nickel limitera la recristallisation dynamique à quelques zones de très faible taille de grains car l'énergie de faute d'empilement est plus faible que celle de l'aluminium.

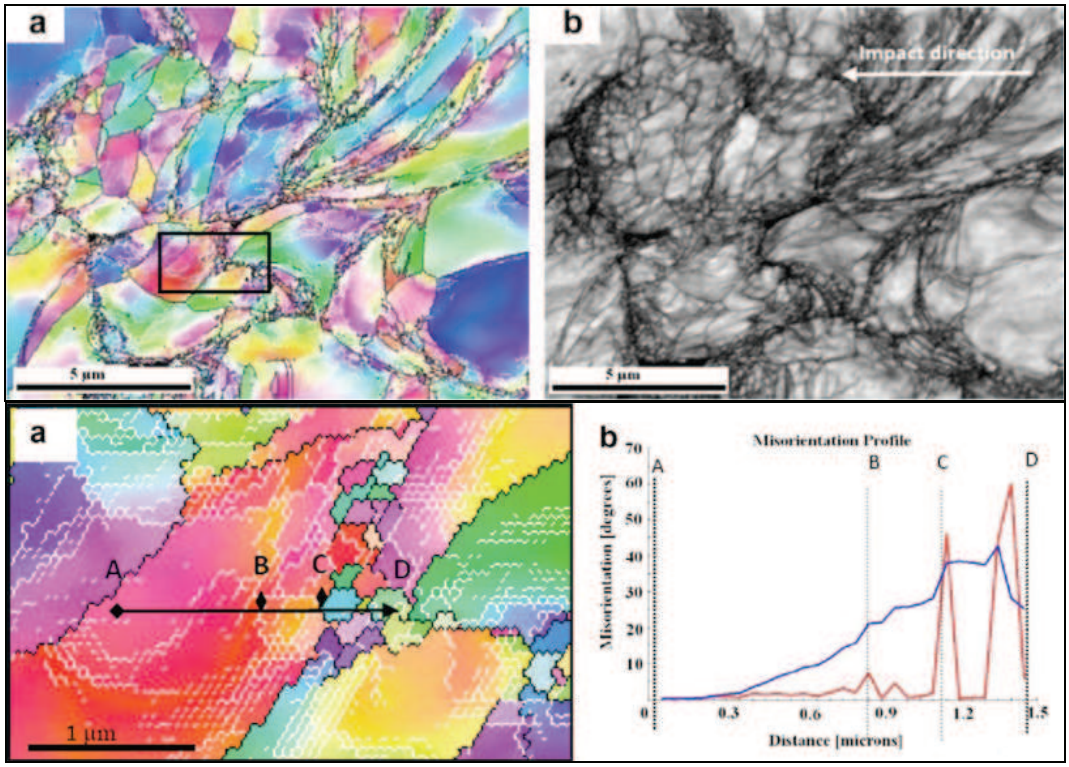


Figure I. 15 : Caractérisation EBSD d'une microstructure cold spray de nickel et localement d'une interface Ni/Ni [ZOU09].

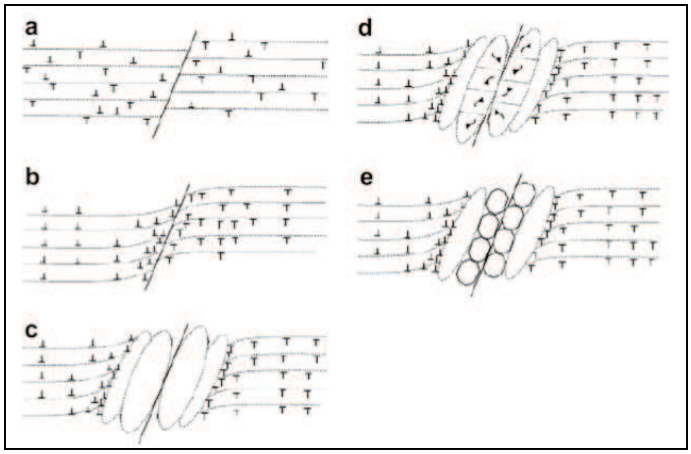


Figure I. 16 : Mécanisme de recristallisation interfaciale [ZOU09].

1.4. Mécanismes d'adhésion des particules

Les mécanismes d'adhésion particule/particule ou particule/substrat font l'objet d'un certain engouement et suscitent encore bon nombre d'interrogations. Les principales hypothèses avancées pour expliquer l'adhésion relèvent de mécanismes mécaniques ou de diffusion à l'état solide ou liquide.

1.4.1. Mécanismes mécaniques

Une adhésion par alliage mécanique peut être observée au niveau de l'interface particules/substrat. Ce mécanisme s'explique par le passage de la matière dans le domaine visqueux, la création de l'instabilité de cisaillement adiabatique entrainant cette transition [GRU04] [ASS03]. La création de jet de matière lors de l'impact et l'évolution de ceux-ci sous forme de vortex [GRU03] est une hypothèse à même d'étayer certaines interfaces observées expérimentalement pour des projections du cuivre sur aluminium (Figure I.17a) [CHA05] ou nickel sur aluminium (Figure I.17b) [ADJ05].

(a) (b)

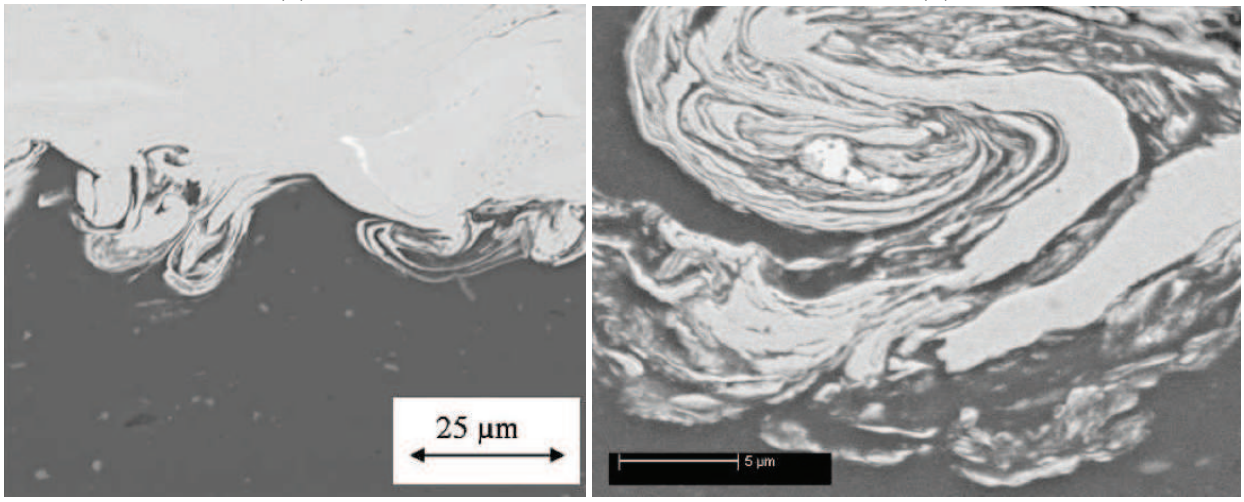


Figure I. 17 : Ancrage mécanique sous forme de vortex : (a) Interface Cu/Al [CHA05], (b) Interface Ni/Al [ADJ05].

1.4.2. Soudage à froid

L'hypothèse stipulant que l'adhésion peut venir de l'effet de martelage répété en cours de projection a aussi été soulevée [VST02].

1.4.3. Diffusion

Repérer la diffusion aux interfaces réclame une analyse à fine échelle. L'analyse de lames minces prélevées à l'interface Cu/Al a mis en évidence de la diffusion du cuivre dans l'aluminium liquide compte tenu des longueurs d'interactions [BAR04]. La diffusion à l'état liquide a aussi été confirmée dans le travail de thèse de S. Guetta [GUE10].

Un tel mécanisme d'adhésion est sensible à l'oxydation des particules, les oxydes pouvant agir comme une barrière de diffusion. En ce sens, une poudre fortement oxydée peut présenter un rendement de projection plus faible ainsi qu'une adhérence moindre par rapport à une poudre de même nature moins oxydée [KAI07].

2. Elaboration de composites

L'un des forts potentiels applicatifs de la projection cold spray réside dans la réalisation de matériaux composites. Ce thème est l'un des axes majeurs de développement de ces dernières années.

Le principe même de la projection cold spray, fondé sur la déformation plastique, réduit le champ d'application aux composites à matrice métallique et organique. Dans le cadre de cette étude, nous nous réfèrerons uniquement aux composites à renfort métallique renforcés par une céramique ou un renfort métallique bien qu'il soit possible d'utiliser une matrice organique [XU06].

Ce paragraphe est principalement consacré aux composites élaborés par mélange de poudre qui est la méthode la plus directe pour obtenir ce type de matériau. Partant des inconvénients de cette méthode, nous en profiterons pour parler des techniques utilisées pour y remédier.

2.1. Dépôts composites métal+métal

Les composites (métal+métal) élaborés par cold spray peuvent trouver des applications dans plusieurs domaines dont certains exemples sont donnés à titre indicatif :

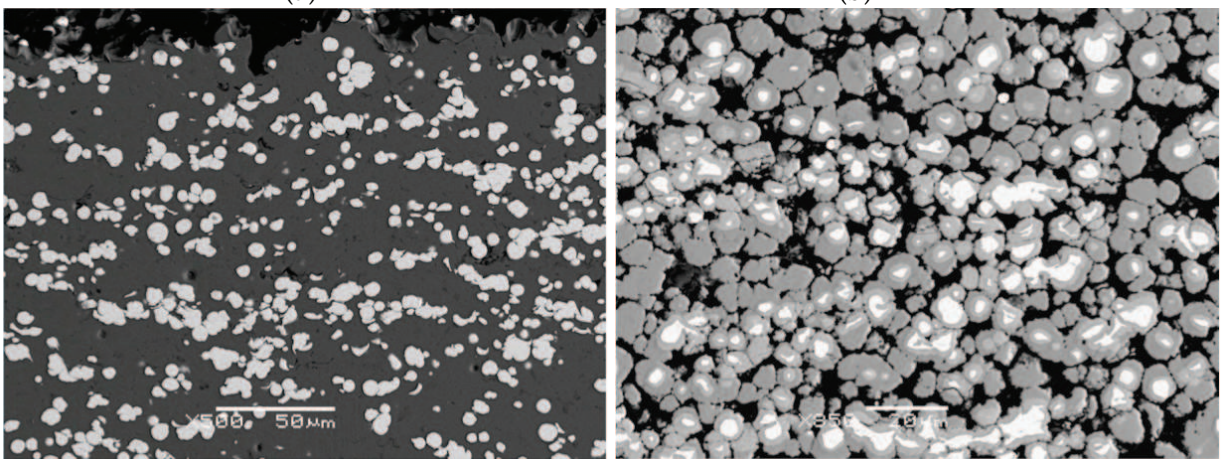
- Applications à la résistance à l'usure (Al+AlSi) [SRI09].
- Applications à la résistance à la corrosion et à l'usure (Ni+Al) [SPE09] [LEE07].
- Réalisation de composés intermétalliques (Ti+Al) (Fe+Al) [NOV07] [WAN08].

Dans l'ensemble des cas considérés, deux poudres distinctes sont mélangées et projetées [SPE09] [LEE07] [BAK09] [NOV07] [WAN08] (Figure I.18a). L'utilisation d'un mélange de poudres entraîne souvent la perte d'une fraction de l'un ou l'autre des composants [NOV07] [SRI09], la vitesse critique étant rarement la même pour les deux poudres.

Les dépôts à base de deux poudres métalliques sont rarement utilisés à l'état brut de projection. Un traitement thermique post-projection permet d'activer la diffusion à l'état solide voire liquide en vue de créer des intermétalliques (Al_3Ni, Al_3Ni_2) (Figure I.18b), (Al_5Fe_2, AlFe), (Al_3Ti), dont les propriétés mécaniques et thermiques sont particulièrement recherchées. Par exemple, l'intermétallique AlFe est sérieusement envisagé pour le remplacement des superalliages base Ni ou des aciers inoxydables [WAN08].

Cependant, les traitements thermiques présentent l'inconvénient d'engendrer de la porosité par effet Kirkendall [SPE09] [NOV07] (Figure I.18c).

(a) (b)



(c)

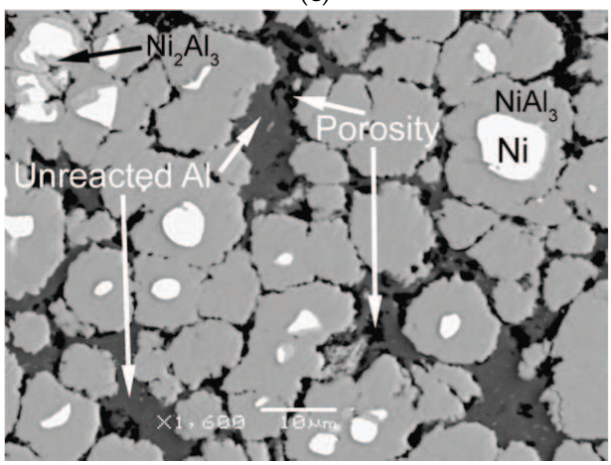


Figure I. 18 : Composite Ni + Al (48% at.) : (a) Microstructure brute de projection, (b) Microstructure après 20h à 420°C, (c) Développement de porosité par effet Kirkendall (20h à 420°C) [SPE09].

2.2. Dépôts composites métal+céramique

Les composites à matrice métallique renforcés par une céramique, i.e. cermets, présentent un grand intérêt industriel notamment dans les secteurs automobiles et aéronautiques.

L'ajout du renfort céramique vise principalement à augmenter la résistance à l'usure tout en conservant les propriétés de base de la matrice qui peuvent être une bonne résistance à la corrosion ou encore un bon comportement en friction. A ce titre, les renforts les plus souvent incorporés à la matrice sont l'alumine (Al_2O_3), le carbure de silicium (SiC), le carbure de tungstène (WC), le nitrure de titane (TiN)…

Quelques applications de dépôts obtenus par cold spray sont trouvées dans la bibliographie :

- Addition de TiN ou AlCuFeB à une matrice de bronze visant à améliorer le comportement à l'usure de coussinet automobile [GUO09].
- Addition de diamant à une matrice de bronze pour produire un matériau de meulage [SHI08].
- Addition de SiC à une matrice Al12Si pour augmenter la résistance mécanique et la résistance à l'usure [SAN08].
- Addition de Al_2O_3 à une matrice d'Al pour augmenter la résistance à l'usure tout en conservant une bonne résistance à la corrosion [SPE09-2] [IRI07].

Le principal inconvénient à utiliser un mélange de poudre vient de la difficulté à maintenir une composition identique entre le mélange et le dépôt obtenu. Ainsi dans toutes les études utilisant un mélange, une perte de renfort céramique est systématiquement relevée [SPE09-2] [SHI08] [GUO09] [IRI07] [SAN08] [KOI09-2] [SOV09]. Cette perte de renforts est bien souvent supérieure à 50% par rapport à la composition du mélange initial.

Une étude s'est attachée à évaluer l'influence de paramètres comme la distance de projection, la vitesse de particules et le débit de poudre sur la proportion de renfort incorporée au dépôt et sa qualité [SHI08]. Ces trois paramètres apparaissent comme prépondérants et il semblerait que travailler à une distance de projection moyenne (50mm) tout en projetant à une forte vitesse et un faible débit de poudre serait favorable pour réduire la différence de

composition. Cela reste un cas particulier qui n'a pas, cependant, été confirmé par d'autres études.

L'ajout d'un renfort à la matrice par mélange présente tout de même quelques avantages. Ainsi dans une étude visant à réaliser des dépôts résistant à la corrosion à partir d'une poudre Ni20Cr, l'ajout d'Al_2O_3 se révèle bénéfique pour éviter le bouchage de la buse en cours de projection. De plus, la température de projection peut être augmentée ce qui permet d'obtenir des dépôts plus denses donc plus résistants à la corrosion [KOI09-2].

Une réduction de la porosité est observée pour les dépôts composites par rapport aux dépôts obtenus avec la matrice seule [GUO09] [IRI07]. De plus, l'ajout de céramique se fait aussi sentir sur l'adhérence des dépôts sur le substrat. L'adhérence peut être améliorée par la création d'une rugosité supérieure donc d'une plus grande surface de contact, la rugosité étant due à l'impact des particules céramiques [IRI07] [SPE09-2]. Cependant, dans une autre étude, l'adhérence diminue après addition de particules céramiques, l'ancrage mécanique de particules céramiques à l'interface dépôt/substrat pouvant limiter l'adhérence en diminuant la surface de contact [SAN08].

Une approche plus générale fondée sur l'utilisation de deux matrices différentes (Al et Cu) et de renforts céramiques de différentes tailles et natures met en évidence une augmentation du rendement de projection ainsi qu'une diminution de la température « critique » nécessaire à la création d'un dépôt, lorsque des particules céramiques sont ajoutées [SOV09]. Cet effet est d'autant plus perceptible que les particules céramiques sont de faible granulométrie. L'explication proposée repose sur l'hypothèse que les fines particules augmentent la rugosité de surface des particules métalliques tout en activant les surfaces en brisant la couche d'oxyde. Les grosses particules doivent avoir un effet similaire mais provoquent une érosion du dépôt préjudiciable à sa croissance.

La même équipe de chercheurs a étudié de manière plus théorique le phénomène en modélisant la projection du mélange composite [KLI09]. La probabilité de collision et le nombre de collision entre particules céramiques et métalliques sont augmentés lorsque la différence de vitesse entre particules métalliques et céramiques est conséquente au sein du jet. L'effet d'activation de surface par impacts répétés est privilégié lorsque les particules céramiques sont fines, et ont donc une vitesse supérieure aux particules céramiques. En outre, l'utilisation d'une buse à double injection développée par Klinkov et al contribue à faire croitre la différence de vitesse donc l'effet d'activation de surface [KLI08].

A la lumière de ce paragraphe, des questions concernant les influences de la taille et de la forme du renfort restent posées. En outre, l'effet d'activation de surface débouchant sur une augmentation du rendement de projection a été montré sur des matériaux sensibles à l'oxydation comme l'aluminium et le cuivre.

2.3. Dépôts composites à partir de poudres composites

L'ensemble des études relatives à des dépôts obtenus par mélange de poudres fait état d'une perte de renfort céramique durant la projection. Aussi afin de maintenir une composition analogue entre mélange initial et dépôt, l'idée réside dans l'utilisation d'une poudre composite.

Initialement, l'utilisation du cold spray pour projeter des poudres composites découle des défauts engendrés par les autres techniques de projection (plasma et HVOF). En effet, les températures élevées atteintes avec ces procédés entraînent une oxydation des poudres voire une modification des propriétés chimiques.

L'étude pionnière dans le domaine visait à projeter une poudre composite (W-Cu) pour une application de conduction électrique assortie d'une bonne stabilité thermique [KAN03]. Le but de cette expérience est d'éviter l'oxydation du cuivre donc la diminution de conduction électrique comme cela se produit avec une projection plasma. Malgré l'emploi d'une poudre

composite, une perte de tungstène est constatée à l'issue de la projection probablement à cause de la déformation plastique réduite du tungstène. De plus, les dépôts obtenus présentent de la porosité dans les zones riches en tungstène, la forte concentration initiale en W (75% en masse) pouvant expliquer ces désagréments.

Une autre étude relative à la projection d'une poudre composite WC-Co a pour objectif d'éviter la décarburisation parfois relevée en projection HVOF [KIM05]. Deux poudres se différenciant par la nature du WC, l'une utilisant du WC nanocristallin l'autre du WC avec une taille de grain micronique, sont projetées. Il apparaît qu'une poudre nanostructurée est plus adaptée tant par rapport à l'épaisseur du dépôt résultante (rendement de projection) qu'à la dureté très élevée pouvant être atteinte grâce à une totale densification. Le préchauffage semble être particulièrement requis pour réduire la vitesse critique de formation du dépôt.

Au cours de ces dernières années, d'autres auteurs se sont lancés dans la réalisation de dépôts à partir de poudres composites [LI08-2] [GAO08-1] [GAO08-2] [TRI09] [NA09] [GAO10].

Il est possible d'identifier différentes tendances qui tiennent avant tout à la méthode d'élaboration des poudres. Les poudres composites peuvent être élaborées par alliage mécanique (« ball milling »). Plus concrètement, les deux poudres à allier sont introduites dans une enceinte contenant des billes dures et denses (acier inox ou WC) servant à allier les poudres par les impacts répétés [TRI09] [KAN03]. Les poudres fabriquées peuvent présenter une structure feuilletée et une granulométrie élevée [TRI09]. Compte tenu de la méthode d'élaboration, les particules sont très écrouies et de grande résistance. Sans traitement thermique préalable, les particules sont difficiles à déformer lors de la projection [KAN03] et de la porosité est créée dans les dépôts [TRI09].

Un autre moyen que l'alliage mécanique est l'enrobage du renfort à inclure dans le dépôt par la matrice [LI08-2] ou un dépôt protecteur [NA09]. Dans l'étude entreprise par Li et al, des agrégats d'alumine sont enrobés par une gangue de nickel déposée par voie chimique. Cette technique permet d'augmenter la proportion de renforts fins et légers donc peu adaptés à la projection cold spray, de manière notable au sein des dépôts. Si la microstructure élaborée est homogène, une perte de renfort due à la rupture de la gangue de nickel lors de l'impact limite la proportion d'alumine dans les dépôts (Figure I.19) [LI08-2].

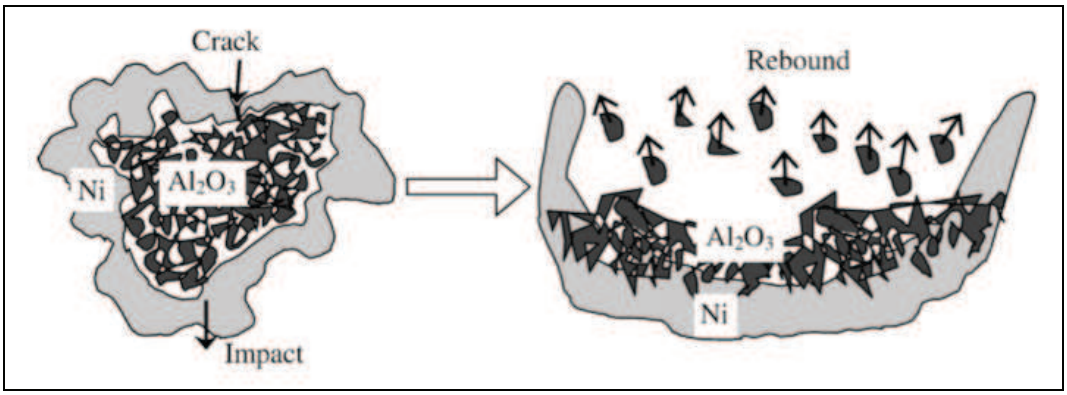


Figure I. 19 : Mécanisme de rupture de la gangue métallique lors de l'impact [LI08-2].

Aussi, la maîtrise de l'épaisseur de la gangue protectrice et transporteuse est essentielle pour garantir la composition des dépôts. Partant de cette constation, le travail de Na et al. relatif à la réalisation d'abrasif composite bronze –diamant est particulièrement novateur. Un dépôt de nickel de 3µm est appliqué autour de particules isolées de diamant d'une taille de 20µm. Les particules composites Ni-diamant présentent une densité supérieure aux particules de diamant seules ainsi qu'une taille et une masse relativement proches de celles des particules de bronze. Le comportement en vol des particules revêtues étant proche de celui des particules de bronze,

l'homogénéité des dépôts s'en trouve favorisée (Figure I.20). De plus, l'épaisseur de nickel est suffisante pour amortir l'impact de la particule composite comme vérifié par simulation numérique (Figure I.21). En effet, la perte de diamant dans le cas où celui-ci n'est pas protégé est due à une rupture lors de l'impact car la ténacité du diamant est largement dépassée au moment du choc [NA09].

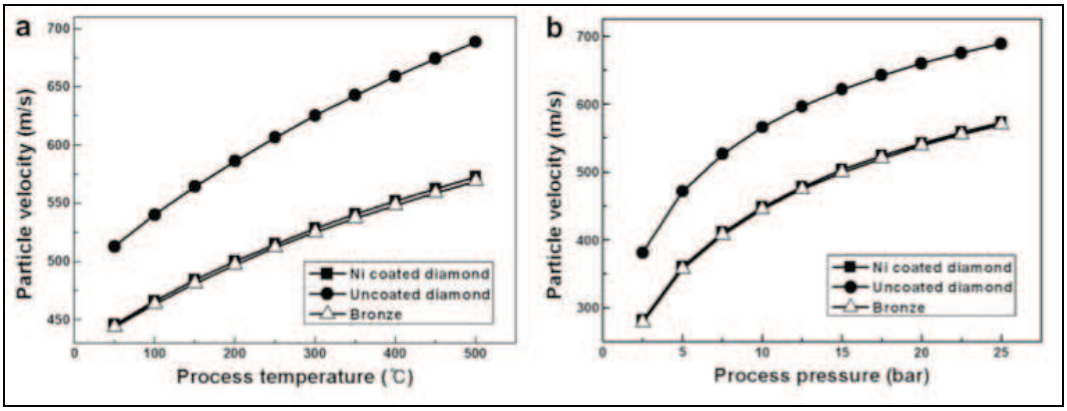


Figure I. 20 : Comportement en vol des particules de bronze, diamant et diamant revêtu nickel [NA09].

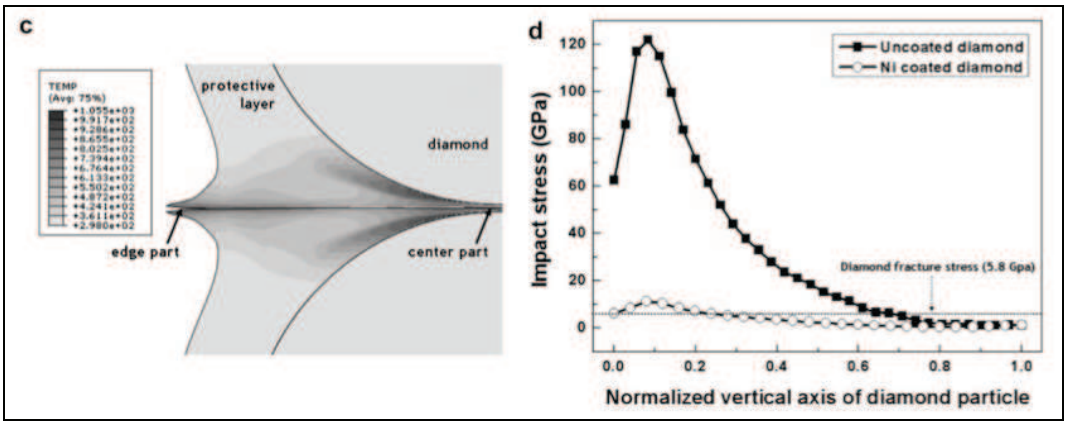


Figure I. 21 : Evolution de la contrainte à l'impact [NA09].

L'amortissement de l'impact apparaît comme un facteur critique pour la construction de dépôt à renforts céramiques durs et de faible ténacité. Aussi, une autre méthode consistant à inclure de la porosité au sein même de la poudre composite lors de son élaboration présente un grand intérêt. Les travaux de Gao et al. se sont attachés à étudier l'influence de la porosité sur l'aptitude à la déformation de particules élémentaires[GAO08-1]. Il apparaît qu'une forte porosité (30% ou 44%) facilite le dépôt des particules élémentaires sur des substrats de différentes duretés tandis que les particules de faible porosité (5%) n'adhèrent que sur un substrat de faible dureté par un mécanisme d'ancrage (Figure I.22).

Ce comportement est confirmé pour la réalisation de dépôts, une poudre faiblement poreuse ne permettant pas d'en faire croître l'épaisseur (Figure I.23). En plus de la porosité de la poudre, la croissance du dépôt reste très sensible à sa dureté en cours de projection de telle sorte que le durcissement, induit par les impacts répétés, fait chuter le rendement de projection [GAO08-2].

La température de surface du dépôt en cours de projection demeure un paramètre essentiel pour faciliter l'empilement. En effet, il a été montré que le maintien en position fixe de la torche facilitait la croissance du dépôt. La température de surface, plus élevée avec une torche fixe, permet d'abaisser la dureté de manière analogue à un traitement thermique évitant ainsi un écrouissage trop sévère et une chute de rendement de projection [GAO10].

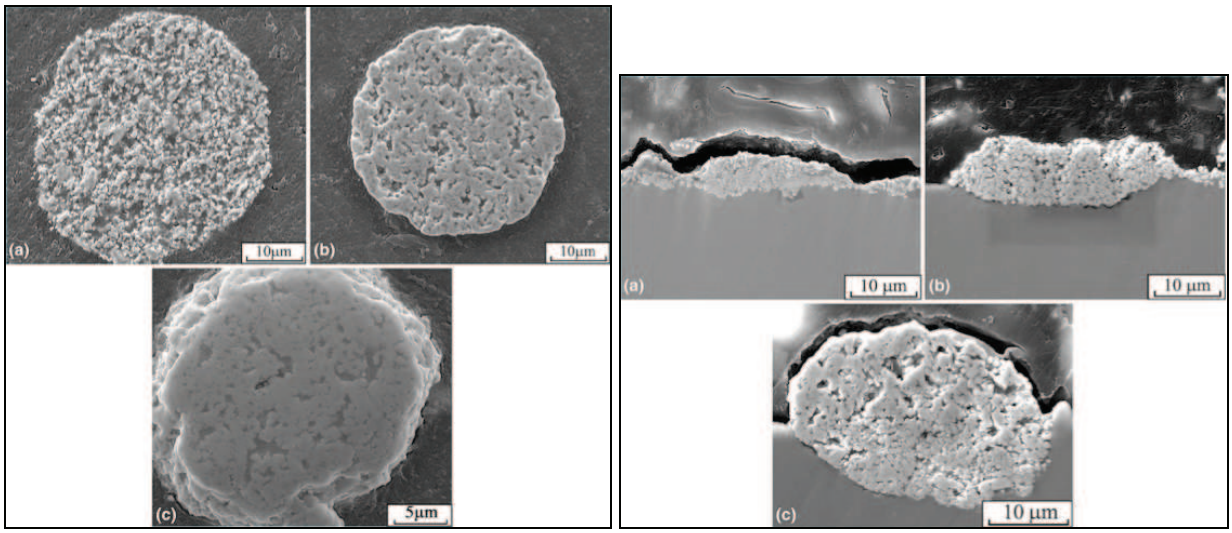


Figure I. 22 : Particules et splats WC-12Co : (a) Porosité de 44%, (b) Porosité de 30%, (c) Porosité de 5%[GAO08-2].

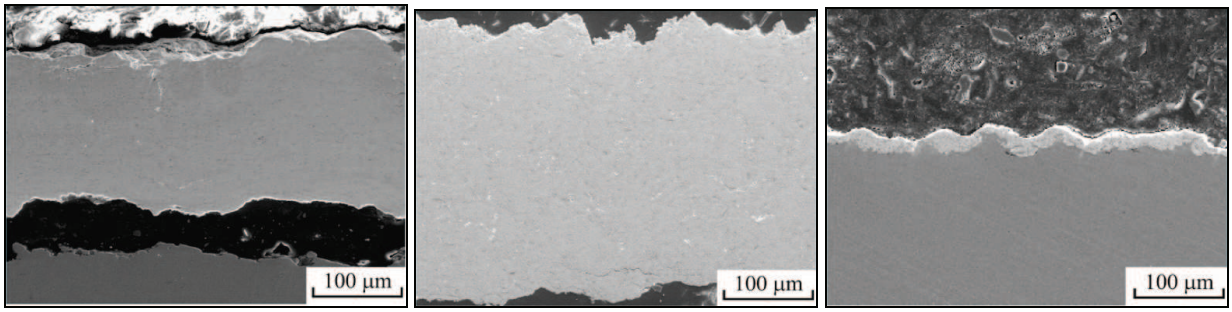


Figure I. 23 : Dépôts WC-12Co à partir de poudres poreuses : (a) Porosité de 44%, (b) Porosité de 30%, Porosité de 5%[GAO08-2].

2.4. Conclusion

Le plus souvent élaborés à partir de mélanges de poudres, les dépôts composites font de plus en plus appel à des poudres composites. Le passage du procédé cold spray du stade d'études préparatoires à celui de maîtrise des microstructures explique cet engouement pour ces poudres. En effet, les inconvénients liés à l'utilisation de mélanges de poudres, à savoir perte de renfort et manque d'homogénéité, peuvent être ainsi facilement résolus.

Néanmoins, la morphologie des particules ou encore la méthode d'élaboration des poudres composites demeurent des facteurs qui nécessitent des études complémentaires.

3. Caractérisation des dépôts cold spray

Après un volet consacré à l'élaboration des dépôts, la maîtrise des microstructures passe par une étape de caractérisation. Ce paragraphe balaye différentes techniques ayant déjà été utilisées pour des dépôts cold spray ou pouvant éventuellement l'être.

3.1. Caractérisation de la porosité

3.1.1. Analyse 2D de la porosité

La méthode la plus basique consiste à réaliser des coupes micrographiques sur lesquelles la porosité est quantifiée par analyse d'images. Cette technique a déjà été utilisée pour des dépôts élaborés par projection thermique [DES04]. L'inconvénient principal de cette méthode réside dans la préparation métallographique qui, en plus d'être propre à chaque étude, peut générer de l'arrachement pour des matériaux céramiques [AMS08-2] ou du beurrage pour des matériaux mous.

Une telle méthode a déjà été employée pour l'analyse de la porosité dans des dépôts obtenus par cold spray (Figure I.24) [BRA09] [CHR08] [NOV06]. Les valeurs de porosité estimées dans ces études dépendent de la résolution des images acquises et du nombre d'images utilisées pour effectuer la quantification.

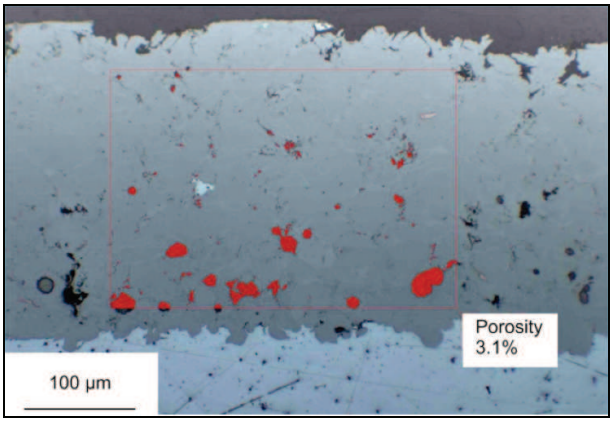


Figure I. 24 : Seuillage des pores dans un dépôt de Ti sur substrat Al [BRA09].

3.1.2. Analyse 3D de la porosité

L'analyse 2D de la porosité s'avère incomplète car elle ne permet pas de visualiser la forme en 3D des pores et leur éventuelle interconnexion. Une première technique consiste à effectuer des coupes sériées. Ces coupes sont analysées successivement et permettent d'aboutir à une reconstruction tridimensionnelle de la microstructure [CTI06]. Cette technique demeure pour le moins fastidieuse et n'élimine pas les problèmes d'arrachement ou de beurrage.

La microtomographie est une autre technique, en fort développement, qui permet d'avoir accès à la microstructure réelle des dépôts de manière non destructive. L'échantillon, dont on veut visualiser et quantifier la porosité, est traversé par un faisceau de rayons X dont l'atténuation est différente selon le numéro atomique de la phase rencontrée. Moyennant la rotation de l'échantillon et l'acquisition d'une projection en atténuation à chaque pas de rotation, il est possible de reconstruire le volume du matériau.

Pour les matériaux obtenus par cold spray, cette technique a été peu utilisée. Seul les travaux de Zahiri et al traitent de microtomographie sur des dépôts de titane [ZAH08]. L'originalité de l'expérience vient du fait que la source de rayons est générée en focalisant le faisceau d'électrons du MEB sur une cible de tantale qui émet ensuite les rayons X à une énergie d'environ 4 keV pour une taille de source de 0,1µm. Cette énergie implique de travailler sur des

échantillons avec une épaisseur comprise entre 30 et 50 µm pour obtenir une résolution de l'ordre de 0,3-0,4 µm / pixel.

Le volume des échantillons scannés par cette méthode reste trop faible pour obtenir une reconstruction suffisamment représentative d'autant plus que les images obtenues sont de qualité moyenne (Figure I.25).

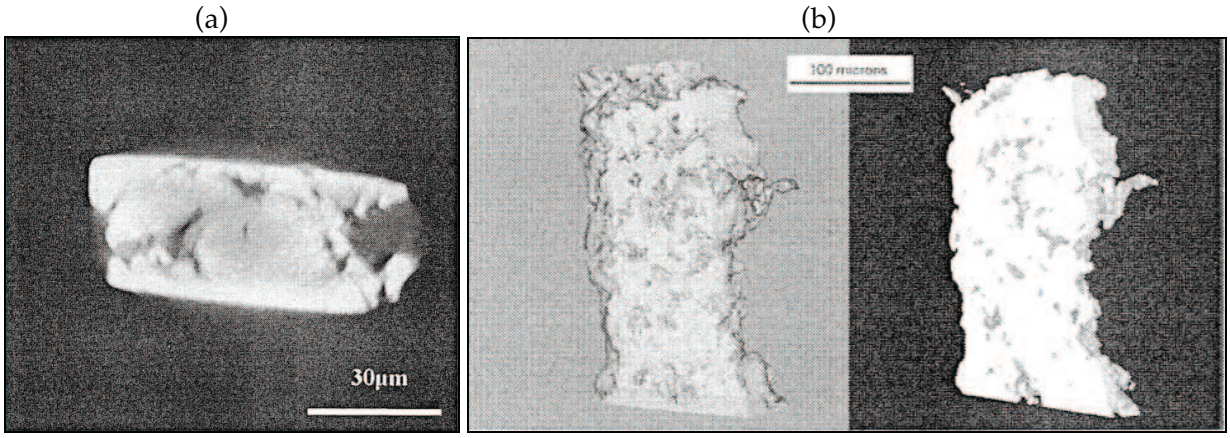


Figure I. 25 : (a) Coupe reconstruite d'un échantillon de titane projeté par azote, (b) Reconstruction volumique.

D'autres études relatives des dépôts obtenus par projection plasma ou EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) font état de volumes de plus grandes dimensions [AMS08-1] [KUL06]. Aussi, il est possible d'obtenir des reconstructions plus représentatives des microstructures étudiées à des résolutions comprises entre 0,5 pour un dépôt d'alumine (Figure I.26) [AMS08-1] et 1,3 µm même pour une barrière thermique de zircone dont le numéro atomique est tout de même élevé [KUL06]. La résolution, le volume analysable ainsi que le contraste des images dépendent de l'énergie de faisceau et du détecteur utilisé.

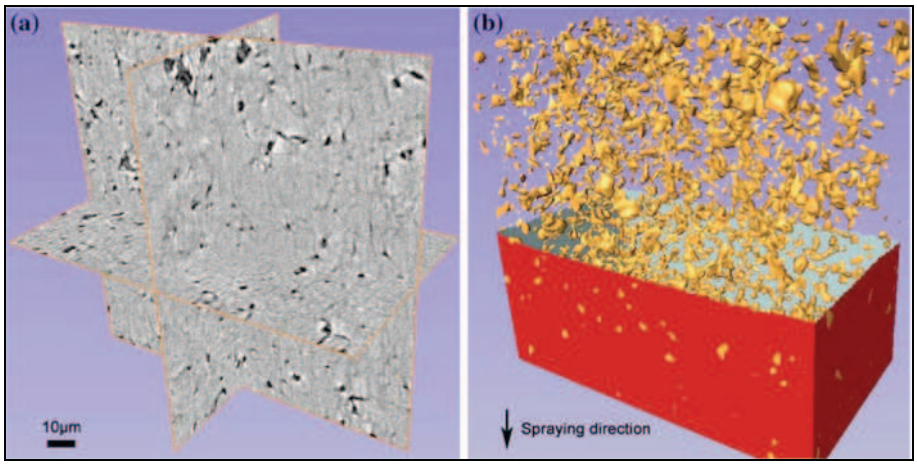


Figure I. 26 : Porosité dans un dépôt d'alumine : (a) Coupes obtenues par microtomographie, (a) Visualisation et quantification de la porosité 3D [AMS08-1].

3.1.3. Evaluation de la densité par mesures de potentiel

Lorsque la porosité est difficilement quantifiable par des analyses 2D ou 3D du fait d'une très bonne densification des dépôts, une caractérisation de densité peut être envisagé. Cet essai consiste à immerger le dépôt dans une solution conductrice. Le potentiel est mesuré entre une électrode immergée dans la solution conductrice et le substrat. Il est possible de mettre en

évidence la porosité ouverte entre le dépôt et le substrat. Ainsi, Koivuluoto et al. ont différencié deux dépôts de tantale élaborés avec des paramètres de projection différents. Bien que les deux dépôts apparaîssent denses à l'issue de la projection, de la porosité traversante est identifiée (Figure I.27) [KOI09-1]. Cet essai a aussi été réalisé dans le cas de dépôts composites [KOI08].

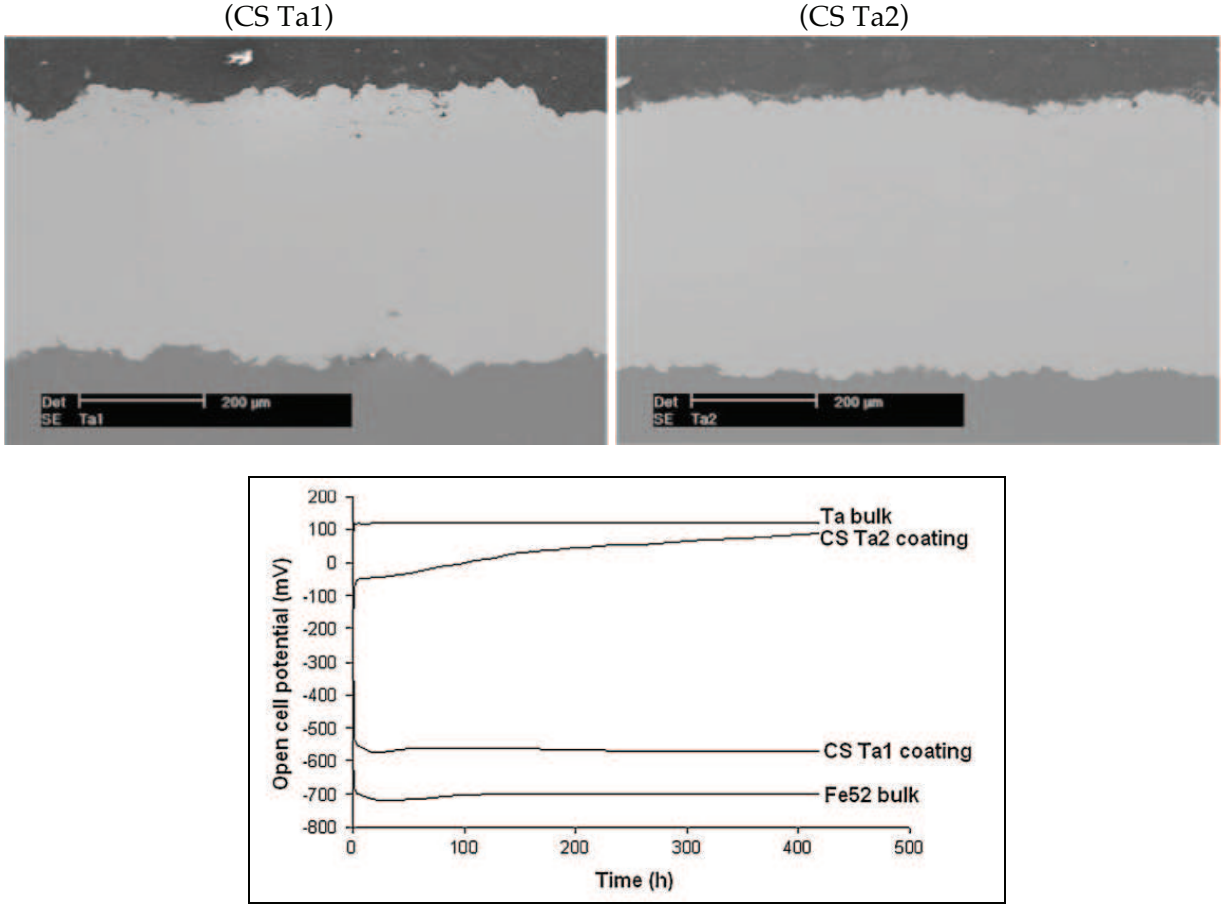


Figure I. 27 : Caractérisation de densité dans des dépôts de tantale [KOI09-1].

3.2. Caractérisation de la tenue interfaciale

3.2.1. Visualisation de la qualité des interfaces

La tenue mécanique des dépôts cold spray est avant tout une question de tenue interfaciale, même si les dépôts sont denses, comme illustré par le phénomène de cisaillement adiabatique fortement dépendant de la température et de la pression lors de l'impact.

Les travaux de Price et al. relatif à des dépôts composites Al-Cu ont permis la mise au point d'une méthode de visualisation du niveau d'adhésion des interfaces [PRI07]. Cette méthode consiste à effectuer un court traitement thermique pour activer la diffusion interfaciale à l'état solide, 15 min à 400°C pour un dépôt Al-Cu. A l'issue du traitement thermique, une couche d'intermétalliques est crée, celle ci est supposée marquer les zones ou l'adhésion métallurgique est présente. La création de cette couche d'intermétalliques est dépendante de la rupture de la couche d'oxydes entourant les particules. Cela explique une épaisseur de couche hétérogène le long des interfaces.

L'influence de la vitesse des particules est perceptible en appliquant cette méthode. Ainsi, un accroissement de la pression de projection de 1,5 à 2,9 MPa induisant une augmentation de la vitesse des particules se traduit par une fraction plus conséquente d'interfaces adhérentes métallurgiquement (Figure I.28).

(Brut de projection) (Traitement thermique à 400°C – 15min)

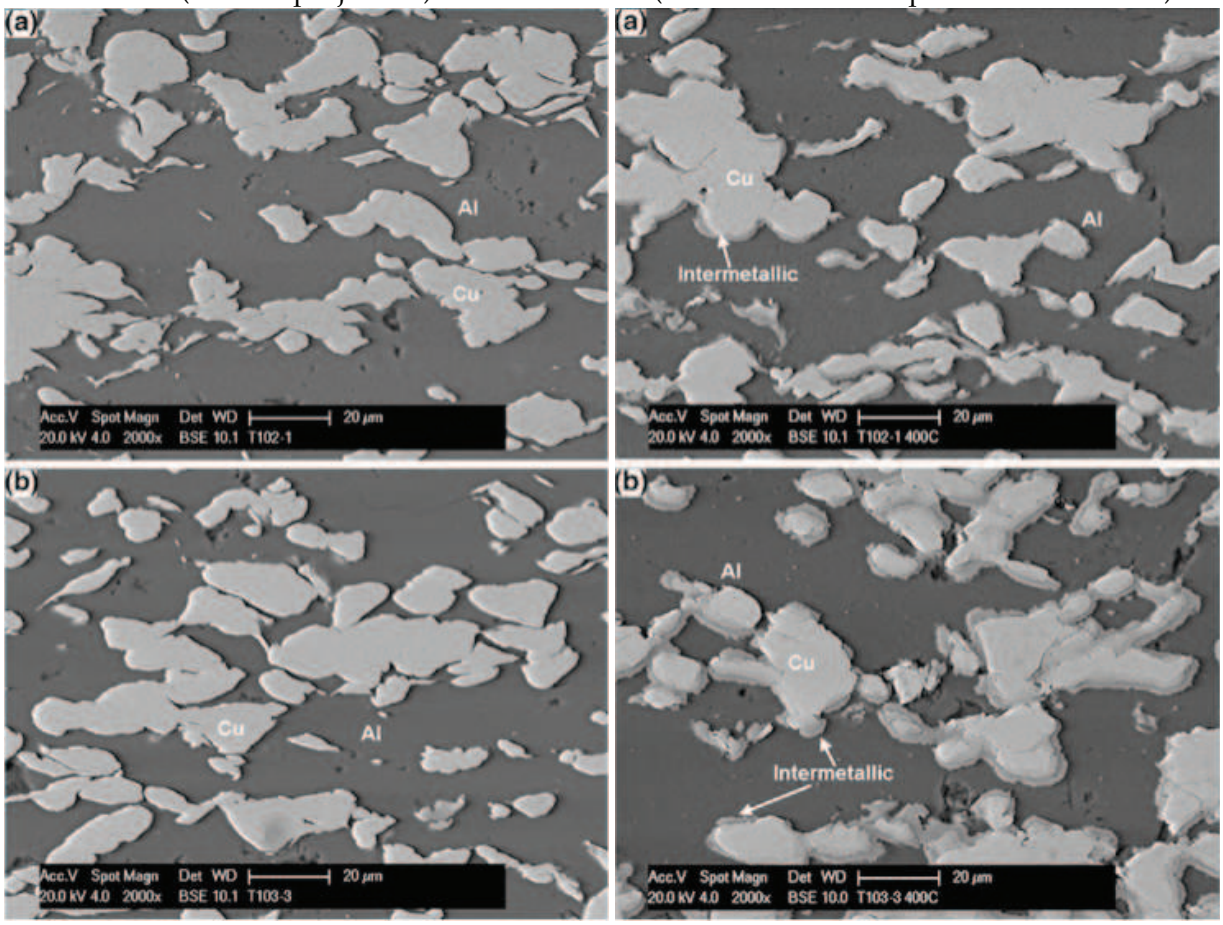


Figure I. 28 : Microstructures composites Al-Cu projetées à : (a) 1,5 MPa, (b) 2,9 MPa [PRI07].

3.2.2. Essais mécaniques sur les dépôts

3.2.2.1. Essais de traction

Eprouver la résistance mécanique des dépôts peut passer par la réalisation d'essais mécaniques de traction [SCH06] [GAR06-1] [HAL06]. Cette méthode, plus directe que la précédente, permet de quantifier le niveau d'adhérence interparticulaire au sein des dépôts en y prélevant des éprouvettes.

L'étude de l'endommagement peut être effectuée en procédant à l'analyse des faciès de rupture, voire en réalisant des coupes longitudinales [HAL06] [GAR06-1] (Figure I.29).

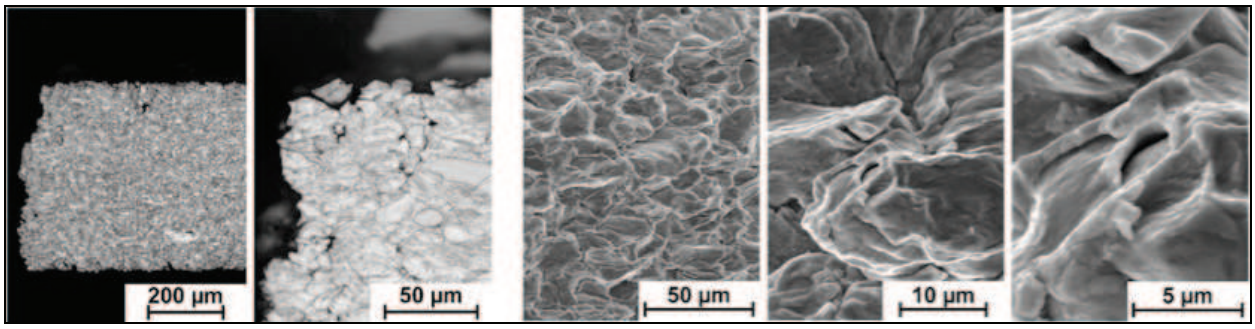


Figure I. 29 : Analyse fractographique d'un dépôt de cuivre obtenu par cold spray [GAR06-1].

L'usinage des éprouvettes reste une opération délicate. Aussi, un essai original développé par Schmidt et al. [SCH06] consistant à rabouter deux cylindres par le biais d'un dépôt de 500 à 1500 µm sur la périphérie est une méthode séduisante (Figure I.30). Néanmoins, les propriétés déterminées restent une estimation car l'écart inévitable entre les deux cylindres induit une concentration de contraintes par effet d'entaille.

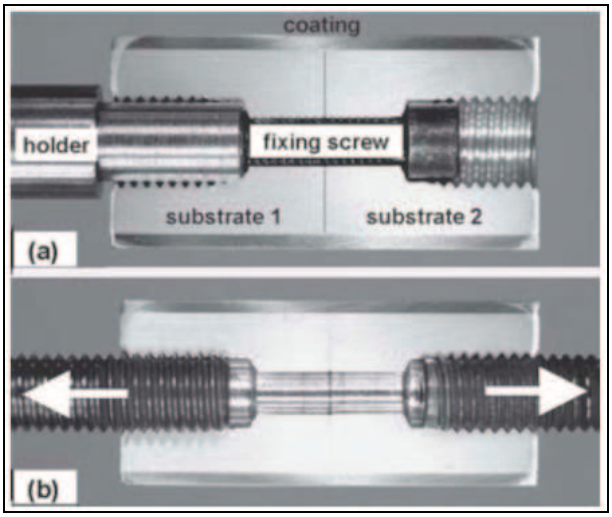


Figure I. 30 : Essai de traction « TCT-Test » (Tubular Coating Tensile-Test) sur des dépôts cold spray [SCH06].

3.2.2.2. Essai de flexion

Cet essai consistant à plier l'ensemble dépôt-substrat éprouve le dépôt par un mode de sollicitation complexe de type traction-compression [OGA08]. Suivant le sens d'application de la charge, il est possible de mettre le dépôt globalement en traction ou en compression (Figure I.31). Néanmoins, le mode de sollicitation ne permet pas de quantifier les propriétés mécaniques des dépôts comme par un essai de traction. Ce type d'essai reste avant tout un moyen de comparaison rapide entre dépôts.

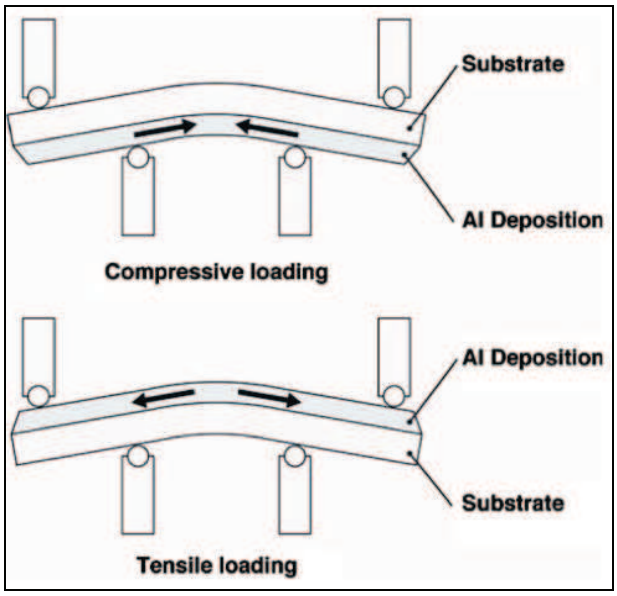


Figure I. 31 : Essai de flexion 4 points sur des dépôts cold spray [OGA08].

3.2.3. Choc thermique par laser

Avant d'aborder l'essai de choc thermique par laser, un rappel est effectué sur l'interaction laser-matière. Ce rappel vaut aussi pour le traitement de surface par laser dont il est question dans un autre paragraphe du chapitre.

3.2.3.1. Interaction laser-matière

L'interaction d'un faisceau laser avec un matériau dépend de la densité de puissance appliquée en surface. Pour des densités de puissance inférieures à 10^7 W/cm^2, on se situe dans un régime d'absorption du faisceau régi par des phénomènes thermiques. Le traitement de surface reste généralement dans ce domaine. Dans certains cas, une densité de puissance supérieure est appliquée et une transition de régime s'opère pour évoluer vers des phénomènes de photo-ablation.

Dans l'optique d'un traitement de surface ou d'un choc thermique, le facteur le plus influent à considérer est l'absorptivité du matériau pour une longueur d'onde donnée. De manière simple, l'absorptivité se définit comme le rapport entre la puissance absorbée et la puissance incidente (Equation I.3) :

$$A_\lambda = \frac{P_a}{P_i} = 1 - R_\lambda \qquad \textit{Equation I. 3}$$

avec A_λ l'absorptivité de la surface à la longueur d'onde λ, P_a la puissance absorbée, P_i la puissance incidente et R_λ la réflectivité à la longueur d'onde λ.

Le processus d'absorption du rayonnement laser est admis comme analogue à celui d'une onde électromagnétique interférant avec un solide. Aussi, l'intensité du faisceau incident (Ii) est atténuée comme défini par la loi de Beert-Lambert (Equation I.4) :

$$I_a(z) = A * I_i * e^{-\alpha z} \qquad \textit{Equation I. 4}$$

avec $I_a(z)$ intensité du faisceau absorbée à la profondeur z, A l'absorptivité et α le coefficient d'absorption tel que (Equation I.5) :

$$\alpha = \frac{4\pi k_e}{\lambda} \qquad \textit{Equation I. 5}$$

avec k_e coefficient d'extinction linéique du matériau considéré.

Compte tenu la longueur d'onde du rayonnement laser, la profondeur d'absorption (1/α) n'est que de quelques nm.

3.2.3.2. Transmission de la puissance laser

Comme nous venons de le voir, l'épaisseur d'interaction laser matière est très faible. Dans cette zone d'interaction, l'énergie des photons incidents va exciter les électrons. Les électrons excités entrent ensuite en collision avec d'autres électrons, les électrons de conduction, qui transmettent la perturbation à l'ensemble du réseau atomique. La transmission de l'énergie laser dépend donc de la possibilité de faire transiter les électrons à un nouvel état énergétique. Aussi, la structure électronique des matériaux est à la base de l'absorption (Figure I.32). Un matériau métallique absorbe plus facilement les photons car sa structure électronique s'y prête tandis qu'une céramique isolante nécessite des photons très énergétiques pour déplacer les électrons de la bande de valence à la bande conduction, la bande interdite (Eg) étant large.

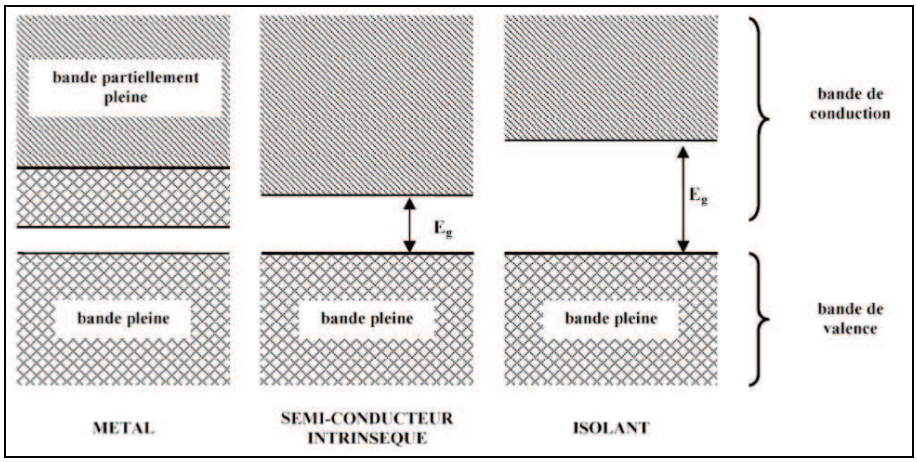


Figure I.32 : Schéma des bandes d'énergie électronique des matériaux [BEA03].

L'absorption étant réalisée, l'énergie laser se transmet ensuite par conduction au sein du matériau irradié selon l'équation de la chaleur (Equation I.6) :

$$\rho . C_p . \frac{dT}{dt} + div(\lambda . gradT) = Q \qquad \textit{Equation I. 6}$$

avec ρ la densité, C_p la capacité thermique, λ la conductivité thermique, T la température, t le temps, Q l'énergie calorifique apportée par le laser si celle ci n'est pas une condition de flux en appliqué en surface (condition de Neuman).

Suivant la durée d'interaction et l'énergie transmise, les effets provoqués par l'interaction laser matière peuvent être une élévation de température, une fusion, une vaporisation voire la combinaison de tous ces phénomènes.

3.2.3.3. Influence de la longueur d'onde sur l'absorptivité

La longueur d'onde du rayonnement laser, de l'UV (laser à excimère) à l'infrarouge (laser CO2), joue fortement sur l'énergie des photons donc l'absorptivité. C'est pourquoi une source laser doit être choisie en fonction du matériau à traiter et des effets escomptés (Figure I.33). L'argent poli présente la plus forte réflectivité.

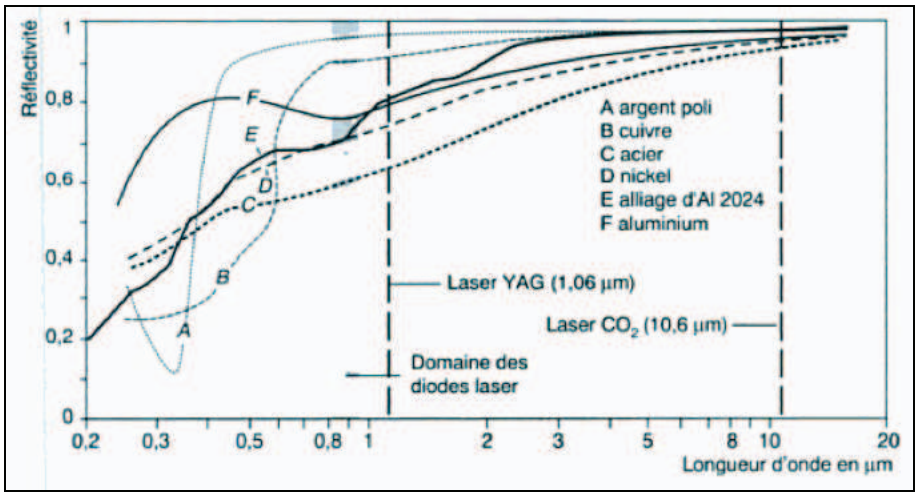


Figure I. 33 : Réflectivité de quelques métaux en fonction de la longueur d'onde [COR98].

3.2.3.4. Mesure de l'absorptivité

Communément, l'absorptivité donnée dans les « handbooks » correspond à celle d'un matériau poli miroir pour une incidence normale. Il faut donc la considérer, tout au plus, comme un ordre de grandeur pour guider le choix de la source laser.

En effet, l'absorptivité est fortement dépendante de paramètres comme la rugosité de surface, les dépôts superficiels appliqués en surface, les impuretés ou éléments d'alliage du matériau ou encore la température. Pour un même matériau, les variations peuvent donc être fortes.

L'absorptivité reste par conséquent une grandeur difficile à quantifier qui est avant tout estimée par des techniques de calorimétrie [IGN04] ou encore par des mesures de réflectivité [PIE07].

3.2.3.5. Essai de choc thermique par laser

L'essai de choc thermique par laser a principalement été utilisé pour le dimensionnement de barrières thermiques céramiques [LEE02] [POM97], pour caractériser la ténacité de matériaux subissant une montée rapide en température comme les tuyères de missiles [KIM04] ou encore pour évaluer la tenue mécanique de matériaux subissant un cyclage avec de forts gradients de température comme les revêtements d'outils de coupe [KLO02].

Dans les conditions de service, une barrière thermique ou la surface d'un outil de coupe subissent une montée en température suivie d'un refroidissement rapide pouvant se traduire par de la fissuration. Un moyen de simuler ce chargement est d'utiliser un laser pour chauffer rapidement la surface et générer une contrainte de traction en surface lors du refroidissement (Figure I.34).

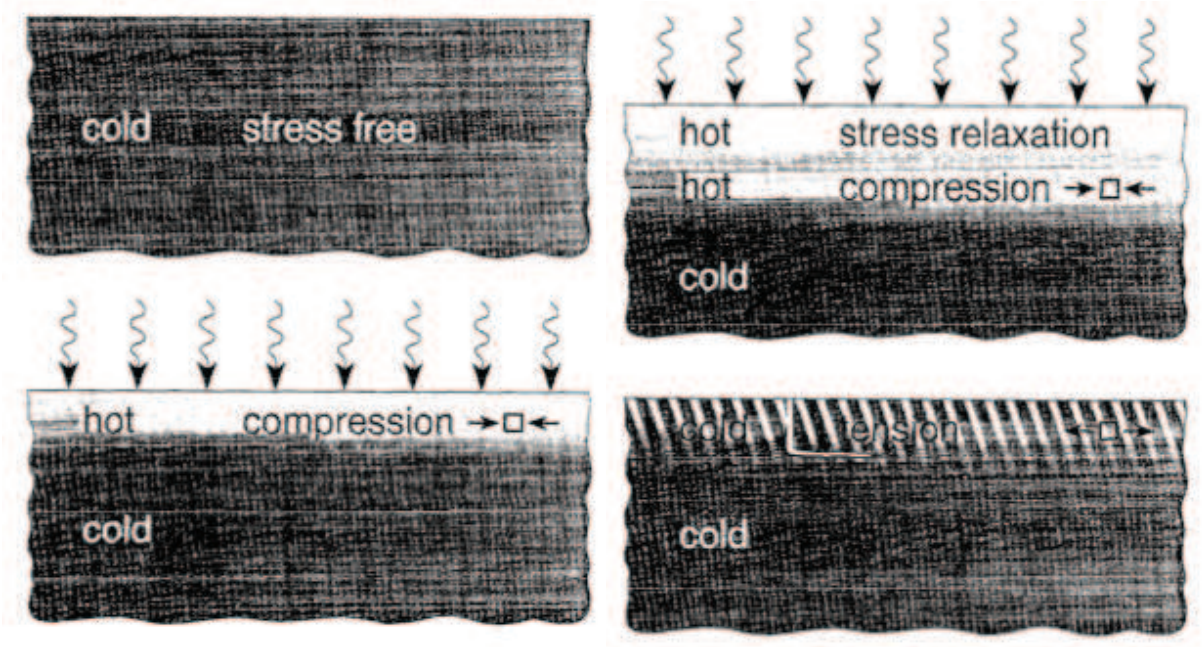


Figure I. 34 : Illustration de la création d'une contrainte de traction via la génération d'une contrainte de compression suivie d'un refroidissement rapide [POM97].

De cette manière, Pompe et al. ont testé la résistance à la fissuration de barrières thermiques de zircone obtenues par projection plasma à l'aide d'un laser Nd:YAG [POM97]. La durée de chargement de 1s pour une puissance de 1kW est suffisante pour atteindre des températures de surface de l'ordre de 1200°C sur un diamètre de spot de 10 mm. Ces conditions

aboutissent à la création d'un réseau de fissures. Au bout d'un certain nombre de cycles, les fissures initialement verticales bifurquent horizontalement provoquant l'écaillage de la barrière thermique (Figure I.35).

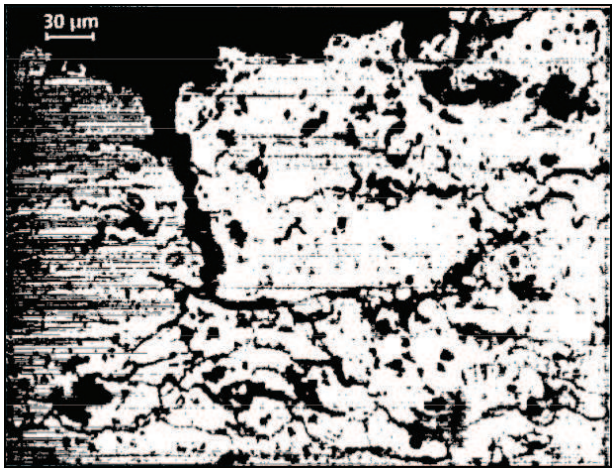


Figure I. 35 : Réseau de fissures dans une barrière thermique de zircone après 300 tir laser de 1s [POM97].

Klotz et al. ont aussi utilisé un laser Nd :YAG pour irradier un dépôt de (Ti,Al)N obtenu par PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) sur un substrat WC-Co. Ce type de dépôt, utilisé pour faire des revêtements d'outils de coupe, est soumis à un chargement durant quelques ms pour une taille de spot de 2,5 à 3 mm de diamètre [KLO02]. Cela suffit pour atteindre une température de surface comprise entre 700 et 750°C.

Une analyse thermomécanique conduit au raisonnement qui suit. Lors de l'impulsion laser, si l'on considère que le coefficient de dilatation et le module restent constants en fonction de la température, la contrainte de compression augmente de manière linéaire jusqu'à une température critique à partir de laquelle la déformation plastique débute. A partir de cette température, on observe une relaxation de la contrainte de compression. Lorsque que la température est suffisante, la courbe devient indépendante de la contrainte résiduelle intrinsèque au dépôt. A la fin de l'impulsion laser, le taux de refroidissement est infini ce qui rend négligeable la relaxation de contrainte. Une augmentation linéaire de la traction jusqu'au retour à la température initiale résulte, par conséquent, du chargement laser. En déterminant la température seuil de la fissuration, il est possible via une analyse thermomécanique de remonter à la contrainte à rupture du dépôt (Figure I.36).

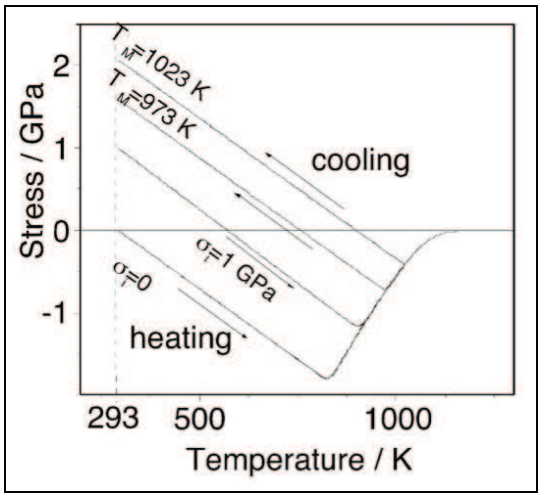


Figure I. 36 : Evolution de la contrainte en fonction de la température obtenue après analyse thermomécanique [KLO02].

D'autres études utilisant des éprouvettes parfois préfissurées se servent d'impulsions laser pour faire se propager les fissures et ainsi évaluer la ténacité des matériaux [KIM04] [LON05] [ZHO03]. Il est ainsi possible d'étudier les mécanismes d'endommagement dans des matériaux composites à matrice métalliques renforcés par des céramiques (Figure I.37) [ZHO03] [LON05].

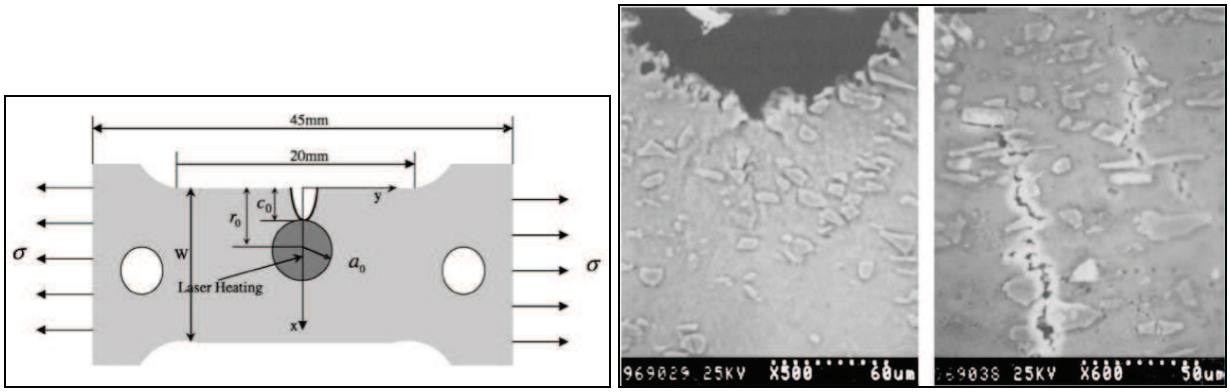


Figure I. 37 : Endommagement d'un composite Al-SiC sollicité par laser [ZHO03].

4. Optimisation des dépôts

Le procédé de projection cold spray induit une microstructure fortement écrouie qui ne présente pas toujours des propriétés mécaniques adéquates dans un état brut de projection. Nous insisterons sur l'effet d'un traitement thermique appliqué post-projection tant sur le comportement mécanique des dépôts que sur les modifications microstructurales.

L'adhérence des dépôts est aussi un point à optimiser, cela pouvant se faire par traitement laser.

4.1. Traitements thermiques

L'effet des traitements thermiques a été principalement étudié sur des dépôts de cuivre ou d'aluminium, matériaux modèles de la projection cold spray [LI06] [GAR06-1] [STO06] [CAL06] [HAL06].

Les caractérisations sont effectuées à partir d'essais mécaniques de traction, d'analyses microstructurales après attaque chimique, de mesures de dureté et de mesures de conductivité électrique.

4.1.1. Influence des traitements thermiques sur dépôts Cu ou Al

4.1.1.1. Comportement mécanique

Les essais de traction montrent un changement de comportement après traitement thermique. Cela se traduit par une augmentation sensible de l'allongement à rupture et par une transition de comportement d'élastique fragile à élastique plastique (Figure I.38) [GAR06-1] [CAL06] [HAL06]. L'analyse des faciès de rupture permet de conclure à une faiblesse au niveau des interfaces particules/particules dans un état brut de projection tandis qu'avec traitement, un faciès caractérisé par des cupules de rupture ductile est observé [GAR06-1] [CAL06] [HAL06].

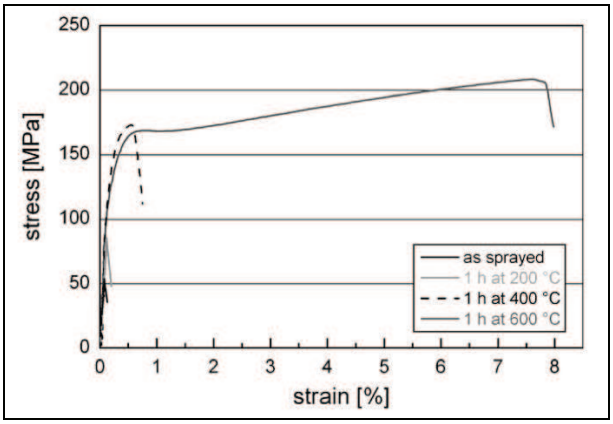


Figure I. 38 : Courbes contrainte-déformation de dépôts cold spray de cuivre projetés par azote après différents traitements thermiques [GAR06-1].

4.1.1.2. Evolution microstructurale

L'analyse des microstructures attaquées indique une recristallisation après traitement thermique ainsi qu'une augmentation de la proportion d'interfaces adhérentes, soignées par diffusion à l'état solide [LI06] [GAR06-1]. Cela limite, par conséquent, le nombre de sites potentiels de création de fissures lors d'une sollicitation mécanique [GAR06-1]. On observe aussi qu'un temps de maintien plus long augmente la proportion d'interfaces adhérentes

métallurgiquement [LI06], la distance de diffusion dépendant tant de la température que du temps de maintien.

La recristallisation peut être cantonnée à l'intérieur des particules déposées [HAL06] ou s'étendre au delà des interfaces [STO06]. Le gaz porteur utilisé semble jouer un rôle dans le sens que, pour une projection effectuée à l'azote, la recristallisation s'effectue uniquement dans la particule tandis qu'avec une projection à l'hélium, les anciennes interfaces disparaissent [STO06].

Une température de traitement élevée, au delà de 500°C, met en évidence de la porosité lors de la recristallisation (Figure I.39) [LI06] [CAL06]. Cette porosité se concentre au niveau des anciennes interfaces. Un maintien en température aboutit à la sphéroïdisation et à la coalescence de ces pores [LI06]. Dans les travaux de Stoltenhoff et al., le même comportement est observé mais avec des oxydes [STO06].

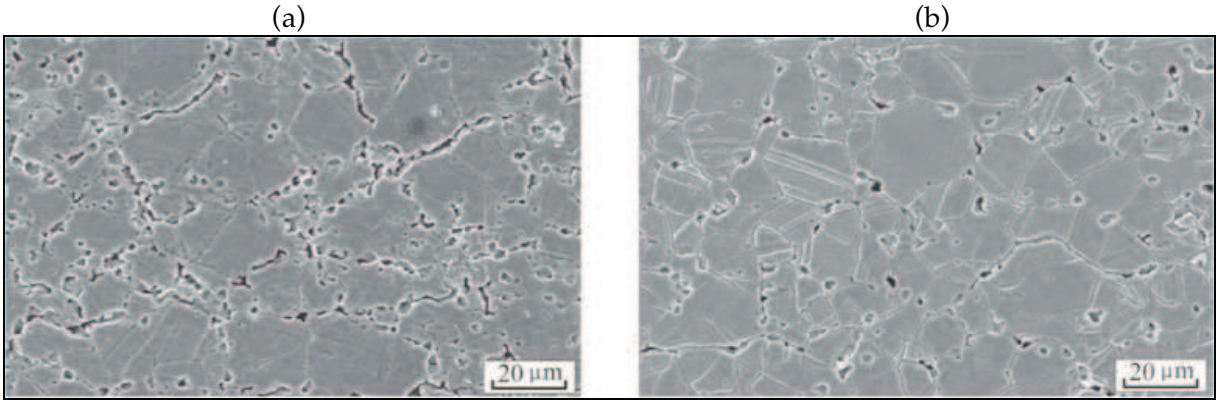


Figure I. 39 : Microstructures de cuivre cold spray après traitement thermique à 650°C : (a) 1h, (b) 12h [LI06].

Si nous nous référons à la taille de grains après traitement, celle-ci est dépendante de la température et de la durée de traitement [LI06]. Mais pas seulement, l'adhésion interfaciale [STO06] ou encore le niveau de déformation des particules après projection joue sur la taille de grains car une forte densité de dislocations signifie aussi une forte densité de sites de germination pour de nouveaux grains [CAL06].

4.1.1.3. Influence de la déformation initiale

La température de projection semble aussi avoir une influence sur le comportement de la microstructure lors du traitement thermique. Calla et al. ont élaboré deux dépôts de cuivre en utilisant l'hélium comme gaz porteur à des températures de 25°C et 250°C. L'hypothèse avancée est que la densité de dislocations, induite par des bandes de déformations, est supérieure pour le dépôt obtenu avec une température de projection de 250°C. La faible énergie de défaut d'empilement de Cu limite la restauration durant le traitement thermique. Les changements microstructuraux ne débutent donc qu'avec la recristallisation. Des mesures de la dureté des dépôts montrent que la recristallisation, dont le début coïncide avec une chute de la dureté, commence à plus basse température (100°C) pour le dépôt projeté à 25°C alors que le second dépôt n'engage le processus de recristallisation qu'à partir de 200°C (Figure I.40). L'état de déformation du matériau impose, par conséquent, le départ de la recristallisation, les dislocations s'opposant à ce phénomène [CAL06].

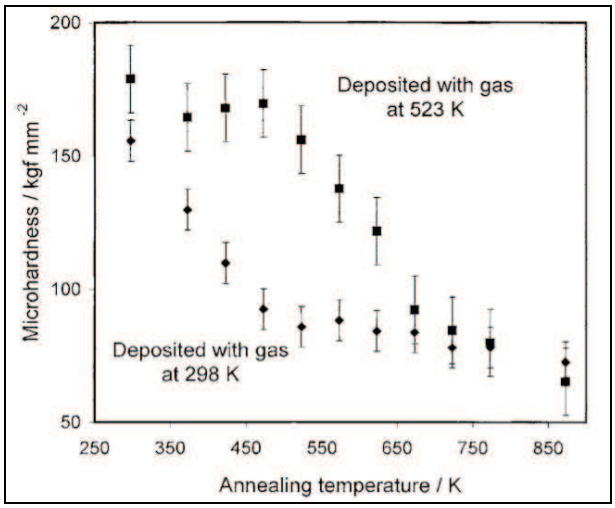


Figure I. 40 : Effet de l'état de déformation du matériau sur l'évolution de la dureté en fonction de la température de traitement thermique [CAL06].

4.1.1.4. Evolution de la résistivité

La résistivité décroît d'autant plus que la température de traitement est élevée [STO06] [PHA07]. On l'attribue à une réduction des défauts comme les dislocations, les atomes intersticiels, les lacunes ou encore les interfaces peu adhérentes qui peuvent perturber le mouvement des électrons [STO06]. Les travaux de Li et al. ont aussi montré que la résistivité était différente selon la direction de la mesure. Une direction parallèle au substrat conduit à une résistivité bien plus faible que suivant la direction de projection [LI06]. La persistance de défauts dans une direction préférentielle même après traitement thermique en est probablement l'explication.

4.1.2. Influence des traitements thermique sur dépôts d'acier ou de Ti

Sundararajan et al. a étudié l'influence de différentes températures de traitements thermiques sur un dépôt d'acier 316L. Dans un état brut de projection, le module d'Young du dépôt, évalué par nanoindentation, vaut la moitié de celui du même matériau dense. L'augmentation de la température de traitement fait croître le module d'Young par réduction de la porosité ainsi qu'une diminution des interfaces présentant une adhérence médiocre. Dans ce sens, le traitement thermique améliore les propriétés tant mécaniques que de résistance à la corrosion pour les rapprocher de celles du matériau massif lorsque le traitement thermique le plus élevé en température est appliqué [SUN09].

La réduction de la porosité avec la température est le phénomène inverse à celui constaté sur le cuivre ce qui souligne l'importance du choix du traitement en fonction du matériau.

Deux autres études sur le post-traitement du titane sont à signaler. Dans la première, Zahiri et al. ont abouti à une microstructure mixte composée de grains ultrafins et de gains équiaxes plus gros, le taux de recristallisation étant lié la température de traitement. Il est supposé que ce type de microstructure permet de conserver une bonne limite d'élasticité associée à une grande ductilité.

Le cold spray apparaît comme un moyen de fabriquer des matériaux nanocristallins. Une analyse par diffraction des rayons met en évidence une orientation préférentielle des grains différente de celle de la poudre initiale et par conséquent héritée de la projection cold spray [ZAH09].

Enfin, les travaux de Li et al affirment que la dureté des dépôts augmente après traitement thermique, à l'inverse de l'ensemble des travaux précédemment référencés. L'augmentation de la dureté est expliquée par une meilleure adhérence particulaire, tant à cœur du dépôt qu'à l'interface dépôt/substrat, qui empêche une fissuration locale induite par l'indenteur dans un état brut de projection. Une meilleure répartition de la porosité semble être obtenue à l'issue du traitement [LI09].

4.1.3. Conclusion

La bibliographie sur l'influence des traitements thermique conclut systématiquement à une amélioration de l'adhérence interparticulaire. La ductilité des dépôts se trouve accrue grâce à la recristallisation induite par les traitements thermiques.

Néanmoins, quelques questions subsistent quant à la modification, voire la création, ou la réduction de la porosité. Hormis la sphéroïdisation de défauts préexistants aux interfaces, aucun autre mécanisme n'est avancé. Un éclaircissement de cette question est donné au chapitre VI. Enfin, il faut souligner que peu d'études traitent de l'influence des traitements thermiques sur des dépôts composites [PHA09] autrement que pour la création d'intermétalliques, dont nous avons parlé lors d'un précédent paragraphe. En effet, la diminution de la dureté ou la croissance de grains induite par la recristallisation peuvent être modifiées par l'addition de renforts, voire par la microstructure de la poudre.

4.2. Traitements par laser

Dans un précédent paragraphe, le laser était utilisé comme un outil de caractérisation. Les énergies mises en jeu peuvent aussi servir à traiter les surfaces en vue d'en améliorer les propriétés, utilisation plus courante du laser dans le domaine de la projection thermique.

4.2.1. Effets induits sur des dépôts obtenus par projection cold spray

Dans le domaine des dépôts élaborés par projection cold spray, l'emploi du laser en est encore à ces balbutiements. Quelques études se rapportant davantage à du prétraitement sont à relever.

Les travaux récents de Danlos et al ont montré que l'utilisation d'une source laser pour décaper et chauffer la surface du substrat juste avant le passage du pistolet cold spray produit une amélioration du niveau d'adhérence à l'interface dépôt/substrat [DAN09]. Le laser n'est utilisé que lors de la formation de la première couche du dépôt. Ce mode de préparation, présent dans le procédé hybride dit PROTAL®, avait déjà fait ses preuves pour des dépôts obtenus par projection plasma.

D'autres auteurs utilisent le laser durant toute la durée de la projection cold spray. Ainsi, Bray et al. couple au pistolet cold spray un laser à diode, de longueur d'onde 980nm et d'une puissance de 1kW [BRA09]. Un tel dispositif évite d'avoir à chauffer le gaz porteur et permet une projection des particules à une vitesse réduite de moitié par rapport à la vitesse requise en cold spray. Le principal avantage est de pouvoir déposer à moindre coût uniquement sur les zones chauffées par le faisceau laser. Par ailleurs, le chauffage par laser n'augmente pas l'oxydation du dépôt du moins pour les dépôts de titane étudié.

Une association similaire mais cette fois avec un système de projection cold spray basse pression montre une augmentation de la densité ainsi que du rendement de projection par rapport à une projection sans assistance laser [KUL08].

4.2.2. Post traitement des dépôts obtenus par projection thermique

Pour des dépôts composites obtenus par projection plasma, le laser peut être utilisé en post-traitement pour réaliser une refusion de la surface. Cette refusion peut améliorer les propriétés initiales des dépôts en homogénéisant la microstructure et en réduisant la porosité [MAT00] [TON00]. Ceci ouvre des perspectives équivalentes pour la projection cold spray.

5. Eléments métallurgiques sur les couples (Ag, Cu) et (Ag, Ni)

Etant donné la rapidité des phénomènes mis en jeu lors de la projection cold spray, les diagrammes de phases établis à l'équilibre sont donnés à titre indicatif.

5.1. Couple (Ag, Cu)

Le couple (Ag, Cu) est utilisé dans les contacts électriques car il est relatif à l'adhérence du dépôt sur le substrat. L'argent et le cuivre présentent la même structure cristalline, cubique à faces centrées. Le diagramme à l'équilibre est de type eutectique. Trois régions monophasées peuvent être distinguées, α solution solide riche en cuivre, β solution solide riche en argent et le liquide.

Le diagramme d'équilibre présente une réaction eutectique à 779°C indiquant qu'un composé à microstructure fine associant les 2 phases solides de base peut se former à relativement basse température (Figure I.41). La composition au point eutectique s'élève à 28% en masse de cuivre.

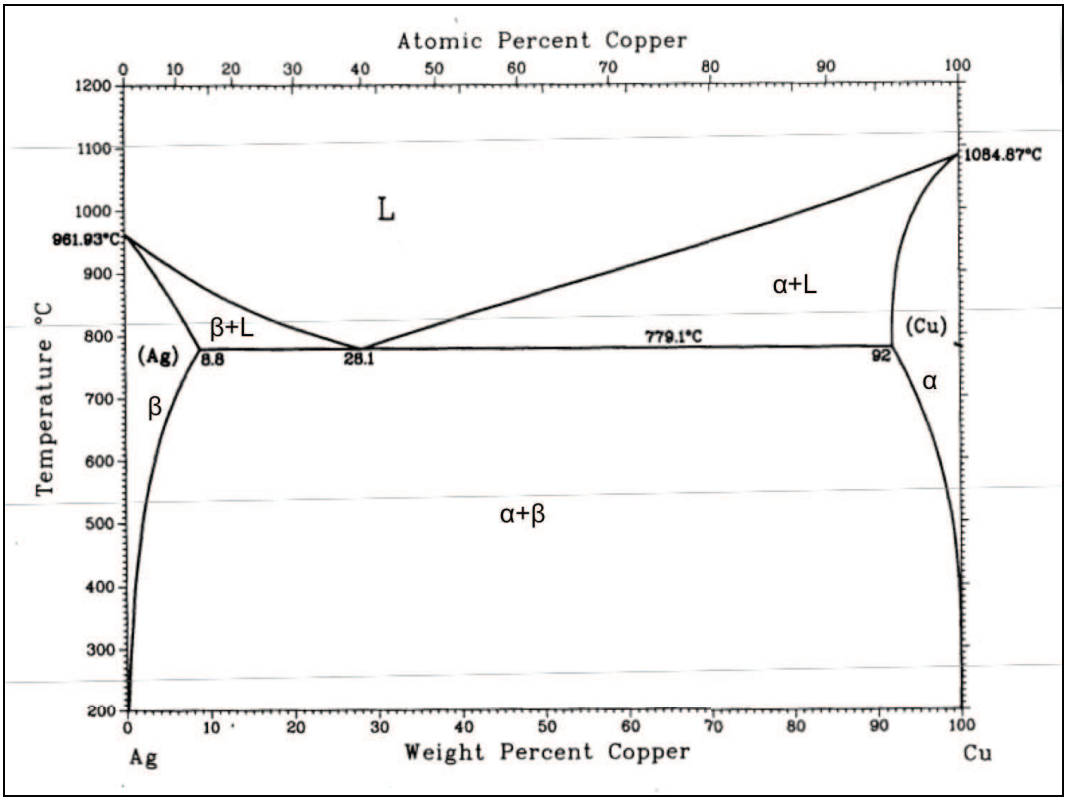


Figure I. 41 : Diagramme d'équilibre du couple (Ag, Cu) [GIE80].

5.2. Couple (Ag, Ni)

Le nickel est aussi un élément de structure cristalline cubique à faces centrées. Bien que les atomes d'argent et de nickel soient de taille relativement proches, une lacune de miscibilité de l'argent dans le nickel et inversement perdure sur un large domaine aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide, si bien que nous pouvons considérer ces éléments comme insolubles (Figure I.42).

Deux réactions sont tout de même rencontrées :

- Une réaction eutectique à 960°C (L → cfc (Ag) + cfc (Ni)). L'eutectique est à une composition de 99,6 at.% d'argent.
- Une réaction monotectique à 1435°C. (L1 → cfc Ni + L2)

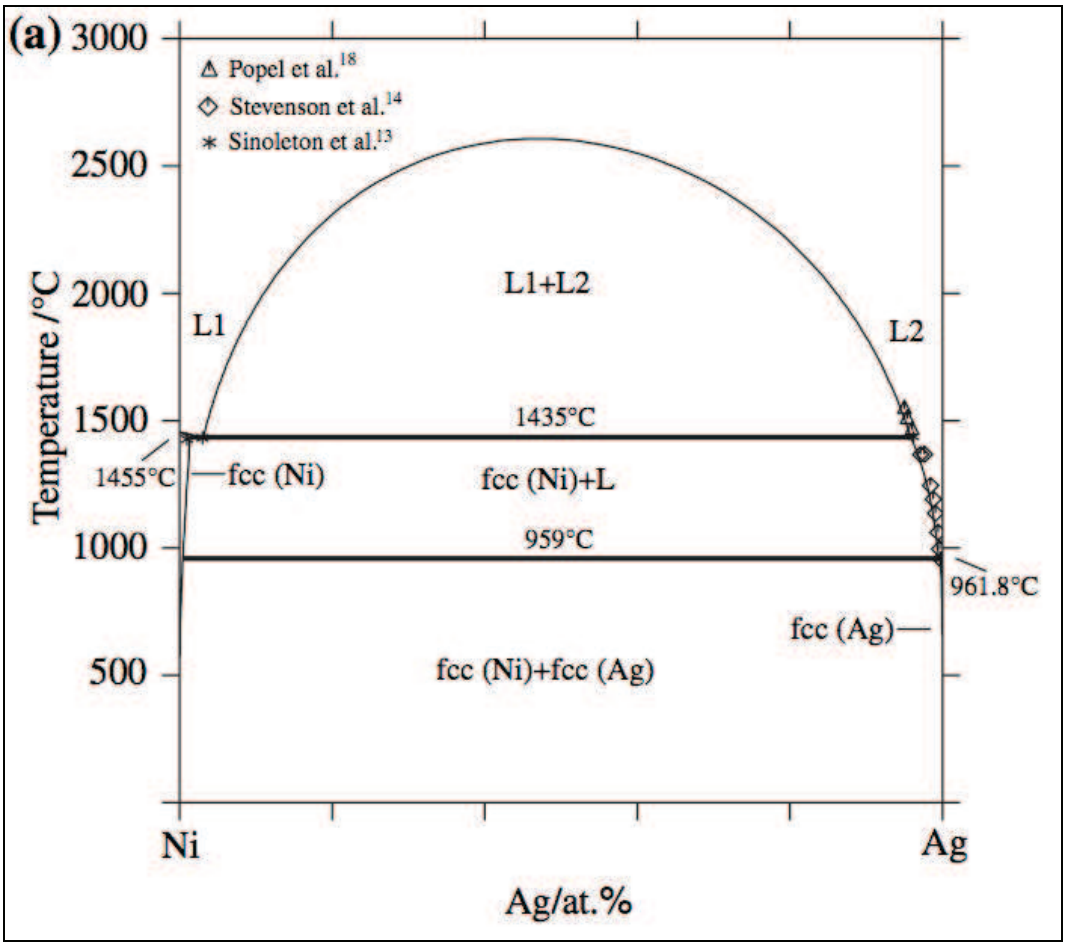


Figure I. 42 : Diagramme d'équilibre du couple (Ag, Ni) [LIU08].

CHAPITRE 2

Matériaux et procédés

Sommaire

1. MATERIAUX ETUDIES 54

1.1. Poudres d'argent 54
1.2. Poudres d'addition 56
1.3. Poudres composites 57
1.3.1. Poudre $AgSnO_2$ par dépôt CVD 57
1.3.2. Poudre $AgSnO_2$ + dopants obtenue par voie chimique 58
1.3.3. Poudre de brasure AgCuZnSn 58
1.4. Substrats 59

2. ELABORATION DES REVETEMENTS 60

2.1. Matériel de projection cold spray 60
2.2. Montages expérimentaux d'élaboration des dépôts 61
2.2.1. Installation du système de projection 61
2.2.2. Elaboration des dépôts 61
2.2.3. Récupération de particules élémentaires « splats » 62
2.2.4. Préchauffage des substrats 62
2.2.5. Mesure de la température de surface 62
2.3. Traitements thermiques post-projection. 63

3. CARACTERISATION DES DEPOTS 64

3.1. Analyse microstructurale bidimensionnelle 64
3.1.1. Préparation des coupes micrographiques 64
3.1.2. Préparation des lames minces 64
3.1.3. Moyens d'observations et d'analyse 67
3.1.3 Traitement d'image 68
3.1.4. Détermination de la rugosité des interfaces 68
3.2. Analyse microstructurale tridimensionnelle 70
3.2.1. Principe de la microtomographie par rayons X 70
3.2.2. Microtomographie sur tomographe de laboratoire 71
3.2.3. Microtomographie par faisceau synchrotron 71
3.2.3. Traitement d'image 76
3.3. Etude des propriétés mécaniques 77
3.3.1. Microdureté 77
3.3.2. Nanoindentation 77
3.3.3. Essai de traction 79
3.3.4. Essai laser 80

Chapitre 2: Matériaux et procédés

L'objectif de cette étude est d'évaluer les possibilités d'application de la projection dynamique par gaz froid, i. e. cold spray, à la réalisation de dépôts composites à matrice ductile. Comme pour tout composite, l'ajout d'un renfort vise à augmenter les propriétés tant mécaniques que fonctionnelles de la matrice seule. La bibliographie relative au cold spray s'est principalement attachée à l'étude de dépôts purs pour ce qui est de leur densité et de leur adhérence sur un substrat. L'engouement pour les dépôts composites s'est manifesté du fait des applications industrielles potentielles offertes par ce procédé. Le recours à un matériau composite est avant tout fonctionnel pour cette étude, l'application visée étant la réalisation de pastilles de contacts électriques. Les dépôts réalisés doivent donc être denses, adhérents et électriquement fonctionnels.

La tenue des dépôts dépend tant des paramètres d'élaboration que des caractéristiques des poudres. Afin de comprendre et d'identifier les différentes influences, il apparaît essentiel d'obtenir une large gamme de microstructures fonction de la nature des poudres et des renforts en passant par les granulométries utilisées.

Dans ce chapitre, les matériaux utilisés sont définis dans la première partie (§ 1.). Les procédés d'élaboration et de post-traitement sont également décrits dans la deuxième partie (§ 2.). La maîtrise de l'élaboration n'est possible qu'avec le concours de techniques de caractérisation adaptées (§ 3.). Nous y retrouvons notamment des observations à fine échelle par microtomographie X (§ 3.2.) ou par microscopie électronique en transmission (§ 3.1.) complétées par des mesures plus macroscopiques provenant d'essais mécaniques de traction (§ 3.3.3.) ou encore d'une sollicitation thermomécanique par laser (§ 3.3.4.).

1. Matériaux étudiés

1.1. Poudres d'argent

Un premier type de poudre a été fourni par le partenaire industriel. Cette poudre a été obtenue par atomisation à l'eau ce qui confère une morphologie irrégulière aux particules (Figure II.1a). Un autre type de poudre a été produite par la société Nanoval (Figure II.1b). Cette dernière poudre a été élaborée par atomisation par gaz et présente des particules de forme sphéroïdale caractéristique de cette méthode d'élaboration.

La réalisation de dépôts par projection thermique suppose une coulabilité relativement correcte des poudres à projeter. Les poudres telles qu'elles ont été fournies ne satisfaisaient pas à ce pré-requis. En effet, la coulabilité de ces poudres dans le distributeur cold spray s'est avérée nulle, tout comme dans l'entonnoir de Hall. La poudre d'argent de forme irrégulière, traditionnellement utilisée pour des applications de frittage, ne convient pas obligatoirement à la projection à cause d'une taille de particules parfois trop conséquente (>100 μm). La poudre d'argent de morphologie sphéroïdale est plus adaptée à la projection thermique. Néanmoins, de nombreuses particules satellites nuisent à la coulabilité de cette poudre.

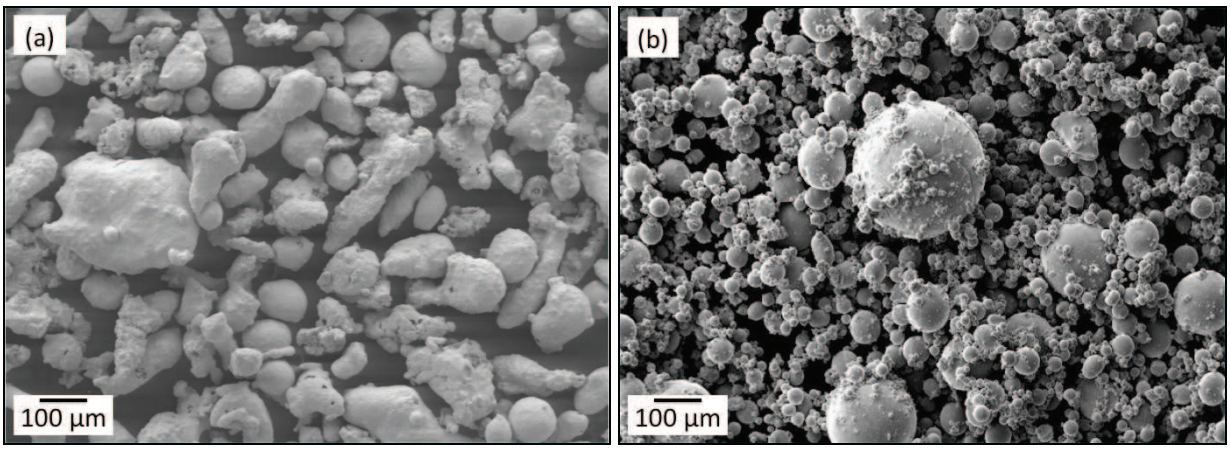


Figure II. 1 : Observations MEB des poudres d'argent avant tamisage: (a) poudre d'argent atomisée par eau, (b) poudre d'argent atomisée par gaz.

Pour pallier la mauvaise coulabilité de ces poudres, un tamisage manuel a été systématiquement effectué afin de séparer les fractions fines des plus grossières. Ainsi, trois fractions fines plus adaptées à la projection cold spray, i.e. [-25 μm] (S0), [-38 +25 μm] (S1) et de [-75 +38 μm] (S2), ont été obtenues pour la poudre sphéroïdale (Figure II.2). Malgré le tamisage, de nombreuses particules satellites restent présentes à la surface des plus grosses particules, une liaison métallurgique s'étant créée durant la solidification.

Dans le cas de la poudre de morphologie irrégulière, les granulométries [-38 +25 μm] (I1) et [-75 +38 μm] (I2) ont été retenues (Figure II.3). Les fractions supérieures ont été utilisées seulement pour certaines expériences.

La granulométrie des poudres a été mesurée par un granulomètre à diffraction laser, Malvern Mastersizer 2000. Ce type de mesure fondée sur l'interaction entre un écoulement de particules et un faisceau laser incident est relativement simple à mettre à œuvre. Néanmoins, de par son principe, la méthode s'applique à des particules quasiment sphéroïdales dont les propriétés optiques (indices de réfraction et d'absorption) sont connues. De plus, la poudre analysée doit être exempte d'agrégats afin de ne pas biaiser les mesures. Ainsi, les mesures effectuées sur les poudres sphériques ayant subi un tamisage limitant les satellites agrégés

peuvent être considérées comme quantitatives tandis que sur les poudres de morphologie irrégulière, les mesures resteront qualitatives et obligatoirement couplées à des observations en microscopie électronique à balayage. Le passage au granulomètre donne accès à différentes données quantitatives comme le D_{50} qui correspond à la taille limite en dessous de laquelle se situe 50% du volume de la population de particules considérée.

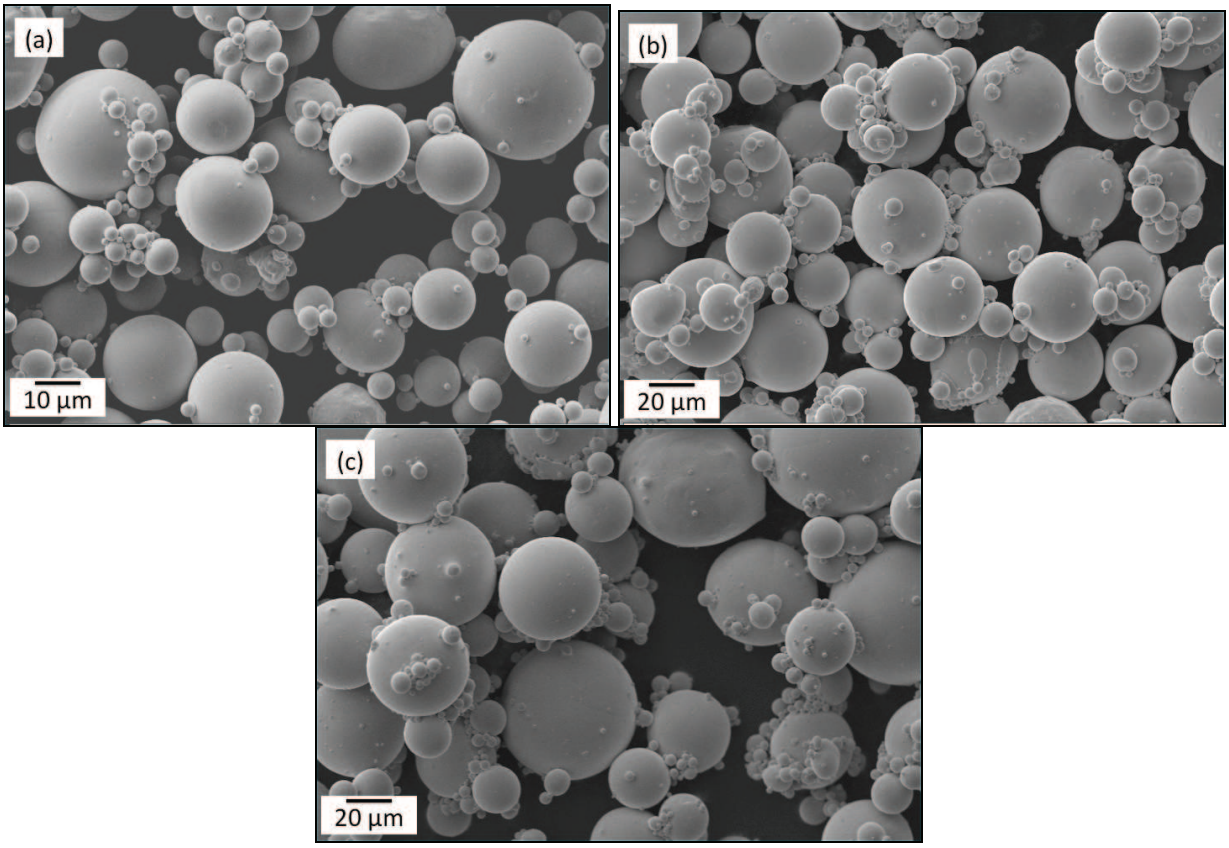


Figure II. 2 : Observations MEB des poudres d'argent sphéroïdale : (a) [-25 µm] (S0), (b) [-38 +25 µm] (S1), (c) [-75 +38 µm] (S2).

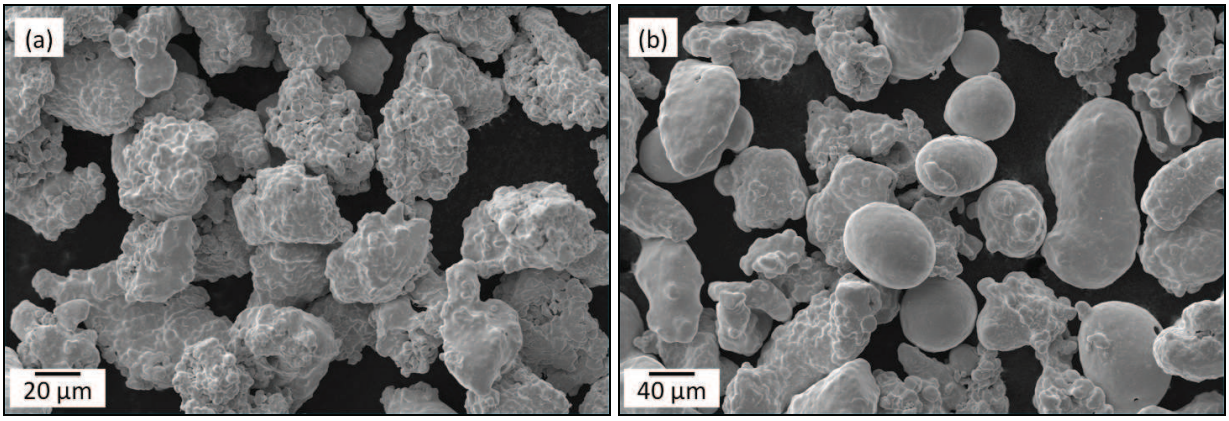


Figure II. 3 : Observations MEB des poudres d'argent irrégulières : (a) [-38 +25 µm] (I1), (b) [-75 +38 µm] (I2).

1.2. Poudres d'addition

Trois types de renforts ont été retenus pour élaborer les dépôts composites, deux renforts métalliques et un renfort céramique permettant de disposer de microstructures bien différentes. L'un des renforts métalliques est une poudre de nickel très fine [-5 μm] (Figure II.4a), le renfort céramique est une poudre très fine d'oxyde d'étain SnO_2 [-5 μm] (Figure II.4b). Ces deux renforts sont classiquement utilisés dans les contacts électriques afin d'éviter le soudage de l'argent lors de l'arcage grâce à leur caractère réfractaire et ainsi augmenter l'endurance des contacts. La poudre de nickel est une poudre électrolytique présentant une morphologie caractéristique de cette méthode d'élaboration. La poudre d'oxyde d'étain est obtenue en faisant croître thermiquement une poudre de SnO_2 initialement trop fine. La poudre obtenue est ensuite broyée par « jet milling », principe de broyage consistant à mettre la poudre initiale dans une chambre de broyage où sont créées des turbulences accélérant les particules qui s'entrechoquent et se rompent. Ce type de broyage est particulièrement efficace pour les poudres céramiques et se distingue par la faible pollution des poudres broyées. La forme anguleuse de la poudre de SnO_2 s'explique par le broyage subi.

Des poudres de cuivre ont aussi été utilisées pour élaborer des dépôts composites. L'utilisation de ces poudres de cuivre a deux objectifs, étudier l'adhérence de l'argent sur le cuivre et vice-versa et aussi étudier la déformation des particules au sein des dépôts afin de valider un modèle de morphologie mathématique développé dans le chapitre V. Ainsi une poudre de cuivre de référence « Metco 55 » commercialisée par la société Sulzer Metco a été projetée. Cette poudre, plus particulièrement élaborée pour la projection plasma, présente une granulométrie [-90 +45 μm] (Figure II.5a). L'autre poudre de cuivre employée est une poudre plus fine produite par la société Ecka (Figure II.5b). Ces deux poudres de cuivre présentent une morphologie sphéroïdale.

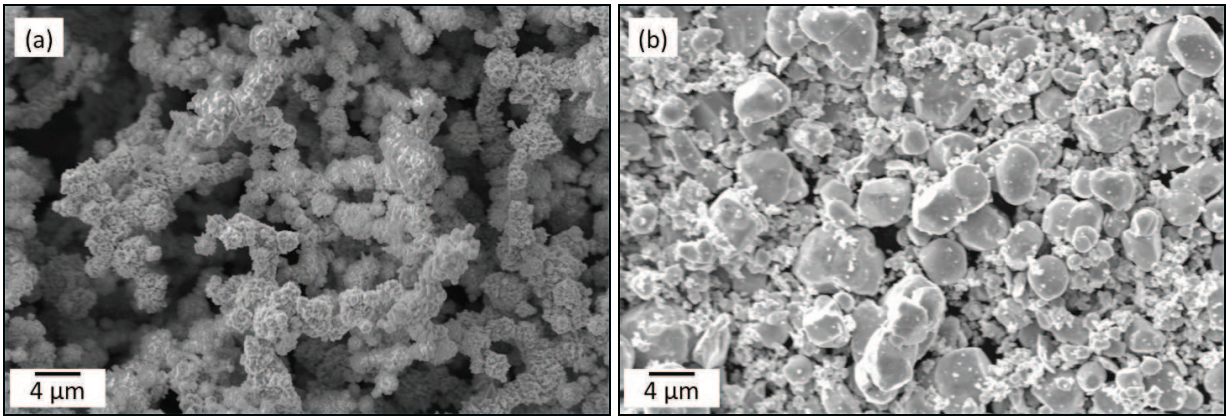


Figure II. 4 : Observations MEB des poudres de renfort : (a) nickel [-5 µm], (b) oxyde d'étain [-5 µm].

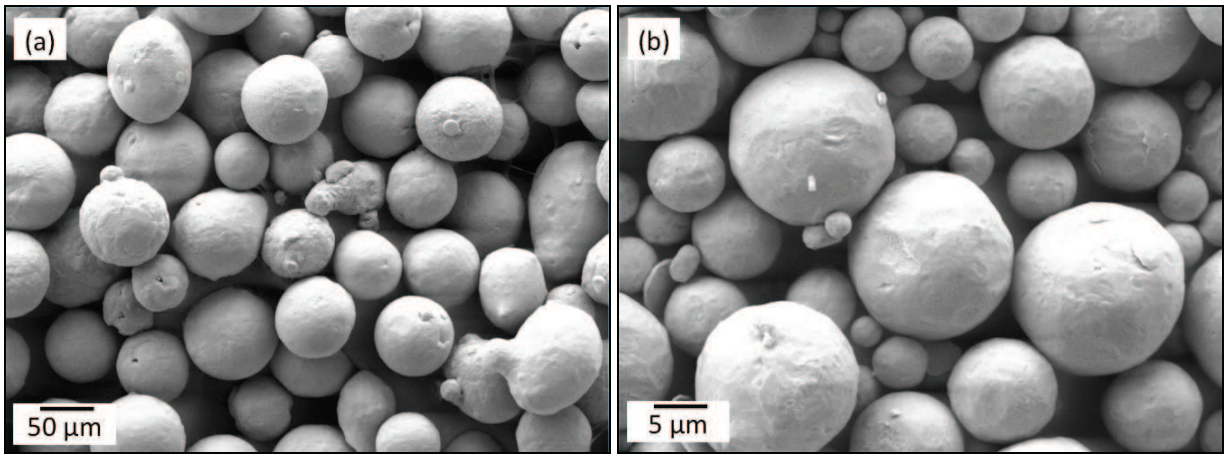


Figure II. 5 : Observations MEB des poudres de cuivre : (a) Metco 55[-90 +45 µm], (b) Ecka.

1.3. Poudres composites

1.3.1. Poudre $AgSnO_2$ par dépôt CVD

La bibliographie sur l'élaboration de dépôts composites effectuée dans le chapitre I a mis en exergue la difficulté de maîtriser la composition du composite après projection (Chap. I § 2). Cette considération nous a amené à élaborer des dépôts composites via une autre méthode fondée non pas sur un mélange de poudres mais sur le caractère composite de la poudre elle-même. Cette méthode d'élaboration a déjà fait ses preuves principalement dans le cas des couples céramique/métal [NA09].

Une poudre composite $AgSnO_2$ a été élaborée par la société LIFCO spécialement pour cette étude. La poudre de SnO_2, telle qu'elle est utilisée dans pour les mélanges de poudres, est mise en mouvement et brassée grâce à la technique du lit fluidisé. Un dépôt est réalisé à la surface des particules de SnO_2 par voie gazeuse, thermochimie ou CVD (Chemical Vapor Deposition), à partir d'un précurseur chimique d'argent. Le lit fluidisé recirculant permet de faire croître progressivement le dépôt à la surface de la particule et ainsi d'obtenir l'épaisseur du revêtement ou le titre chimique visés. Dans cette étude, 85% (en masse) d'argent ont été déposés, correspondant à une épaisseur de 1 à 3 µm (Figure II.6a et b).

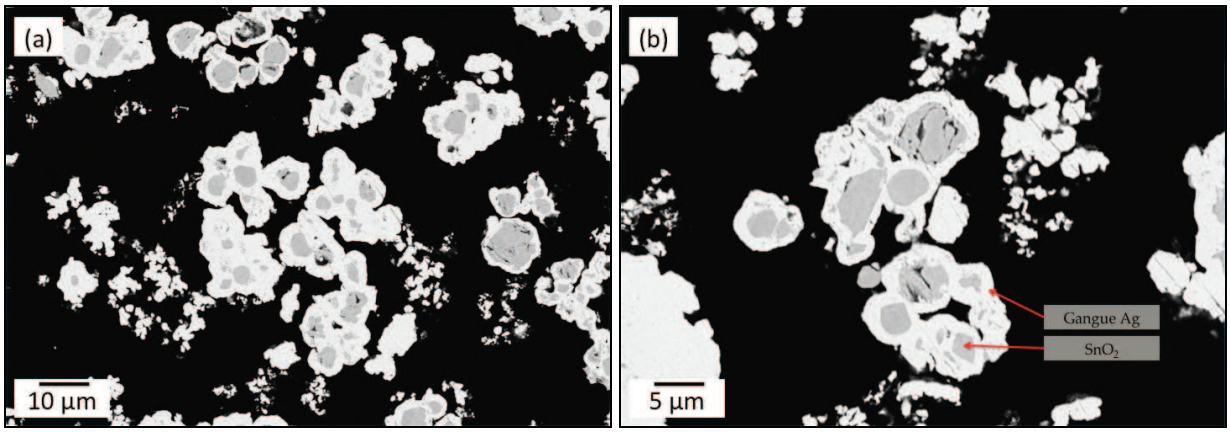


Figure II. 6 : Observations MEB en coupe de la poudre CVD (L) Lifco.

1.3.2. Poudre $AgSnO_2$ + dopants obtenue par voie chimique

Une poudre utilisée pour la fabrication de pastille de contact par compression unitaire a été projetée par cold spray. Cette poudre, nommée STOB (« Silver Tin Oxyde with Bismuth addition ») est obtenue par voie chimique consistant à faire précipiter l'argent préalablement incorporé sous forme d'un précurseur de type nitrate d'argent autour des particules d'oxyde d'étain. Une granulation thermique visant à faire croître la taille des agrégats est ensuite appliquée. La poudre finalement obtenue est peu contrainte, très poreuse mais avec une matrice bien cohérente avec le renfort (Figure II.7a et b). De plus, la porosité résultante est ouverte. Des dopants, tel l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et l'oxyde de cuivre CuO, sont aussi ajoutés pour améliorer la mouillabilité de l'oxyde d'étain par l'argent.

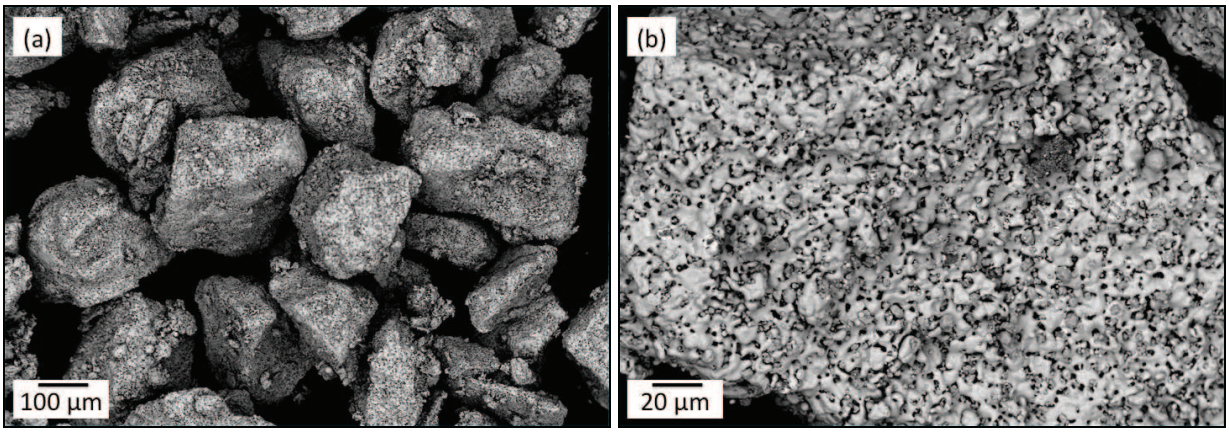


Figure II. 7 : Observations MEB de la poudre STOB : (a) Vue générale, (b) Vue de la porosité ouverte en surface.

1.3.3. Poudre de brasure AgCuZnSn

Afin d'améliorer l'adhérence des dépôts composites, une poudre de brasure habituellement réservée à l'assemblage des pastilles de contacts électriques par soudage par induction ou à la flamme, a parfois été utilisée comme sous couche. Cette poudre atomisée par gaz présente une morphologie sphéroïdale (Figure II.8a). L'intervalle de fusion de cette poudre s'étend de 630 à 660°C, les éléments Zn et Sn étant ajoutés pour abaisser le point de fusion (Table II.1).

Eléments	Ag	Cu	Zn	Sn
Teneur (% en masse)	55	21	22	2

Table II. 1 : Composition de la poudre de brasure.

L'observation en coupe de cette poudre après attaque chimique met en évidence une microstructure avec des grains principaux au sein desquels une sous structure en forme de lattes est rencontrée (Figure II.8b).

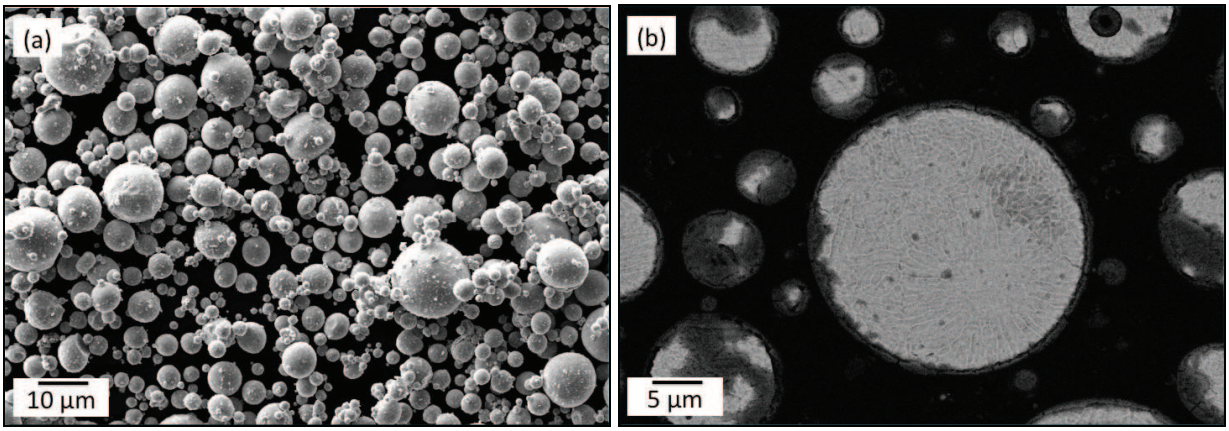


Figure II. 8 : Observations MEB de la poudre de brasure AgCuZnSn : (a) Vue générale, (b) Vue en coupe.

1.4. Substrats

Les substrats principalement retenus pour cette étude sont découpés dans des bandes de cuivre laminé fournies par Metalor. Quelques lignes d'oxydes peuvent être notées, celles-ci suivent la direction de laminage (Figure II.9). La dureté de ces substrats s'élève à 90 $HV_{0,05}$.

D'autres substrats sont utilisés dans la perspective d'applications industrielles (chapitre VIII).

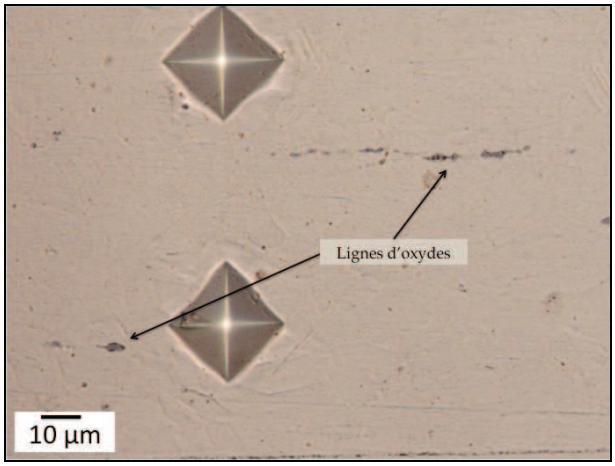


Figure II. 9 : Coupe micrographique d'un substrat de cuivre.

2. Elaboration des revêtements

2.1. Matériel de projection cold spray

L'élaboration des revêtements cold spray a été effectuée au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, plus particulièrement au sein du Centre de Compétence en Procédés de Projection (C2P). En 2006, Le C2P s'est doté d'un ensemble industriel de projection cold spray. Il s'agit du « Kinetic 3000 » commercialisé par la société allemande « CGT Gmbh » (Figure II.10). Cette installation se compose d'une armoire de commande, d'un distributeur de poudre (poudrier), d'un réchauffeur de gaz et d'un pistolet de projection pouvant être équipé de différentes buses (buses de Laval) en fonction de la nature des matériaux à projeter.

Ce système peut utiliser de l'azote ou de l'hélium comme gaz porteur pour un doublet pression-température allant jusqu'à 3 MPa-600°C et 3 MPa-450°C pour l'azote et l'hélium respectivement. L'armoire de commande sert à réguler la pression et la température du gaz porteur fixées par l'utilisateur. Ces paramètres sont mesurés dans une chambre située en amont du passage dans la buse de projection. Le débit de poudre est réglé par la rotation d'une roue doseuse située dans le distributeur de poudre. La poudre est injectée axialement dans la partie convergente de la buse de Laval peu avant le col. Afin d'éviter d'avoir des retours de gaz chauds dans le système d'alimentation, le gaz porteur de la poudre est en légère surpression par rapport au gaz porteur principal (Figure II.11).

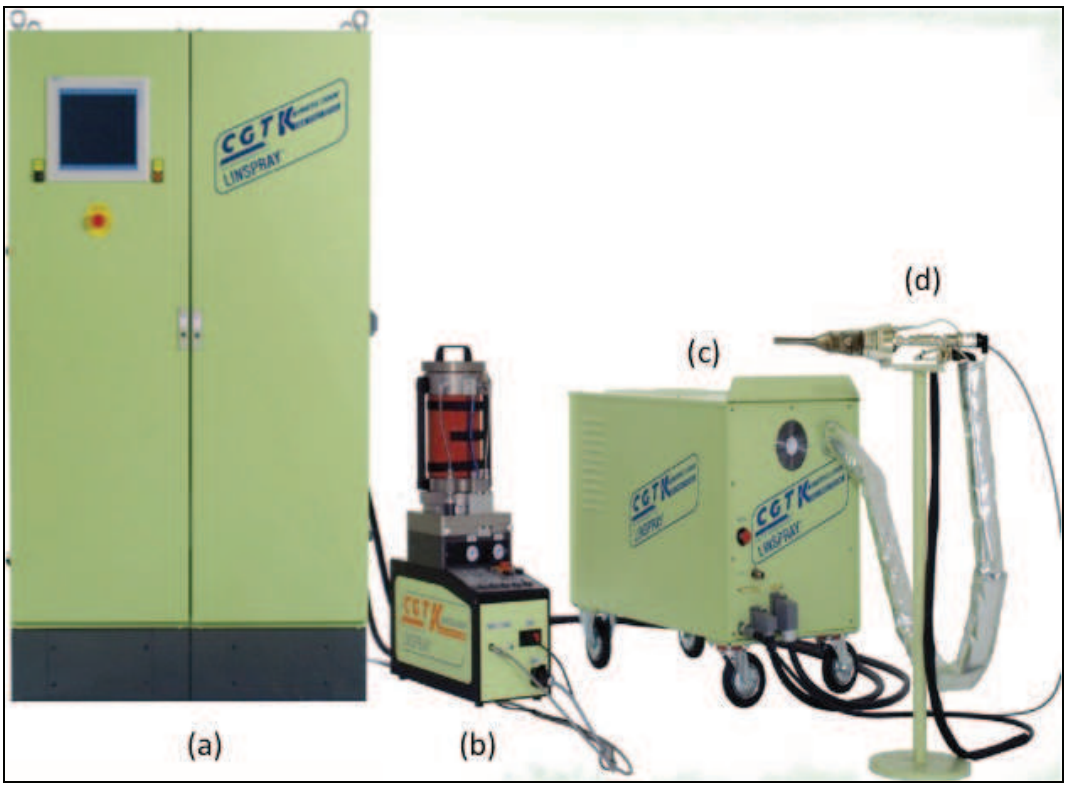


Figure II. 10 : Equipements de projection cold spray « Kinetic 3000 » : (a) Armoire de commande, (b) Distributeur de poudre, (c) Réchauffeur, (d) Pistolet.

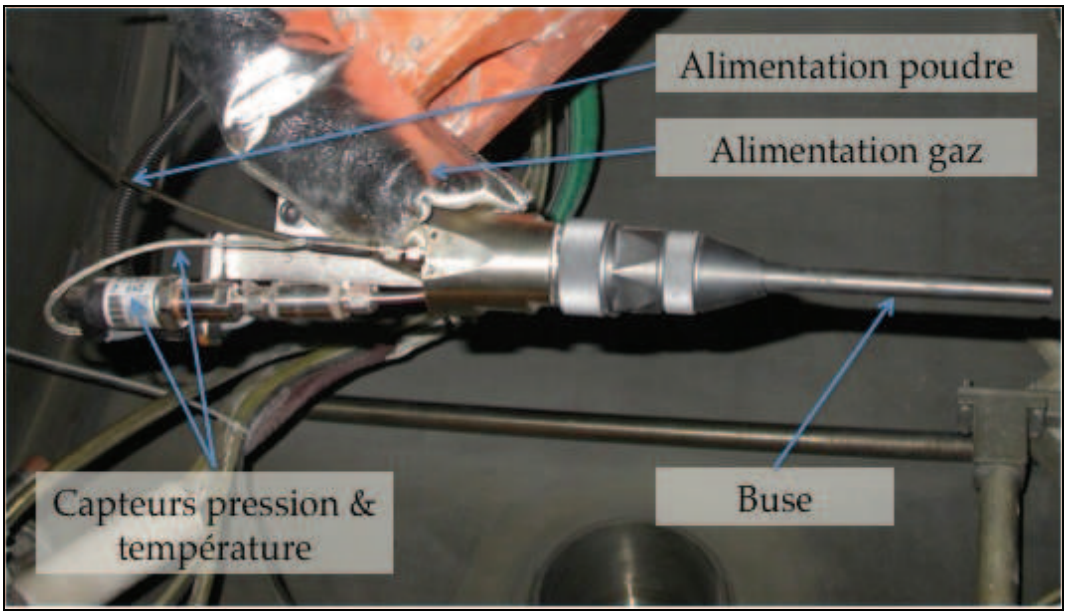


Figure II. 11 : Pistolet cold spray, capteurs, et alimentations en gaz et poudre, diamètre de sortie de la buse (6 mm).

2.2. Montages expérimentaux d'élaboration des dépôts

2.2.1. Installation du système de projection

L'installation du système de projection dans une cabine insonorisée a fait l'objet d'une étude de conception mécanique assortie de la réalisation pratique des montages. Ce travail a été réalisé durant la première année de thèse. Spécialement dédiée à la projection cold spray, cette cabine est munie d'un système d'aspiration des poudres et gaz chauds rejetés pendant la projection. Le pistolet est guidé dans un plan par deux rails composant la table X-Y. Cette configuration permet de balayer une zone de 700*500mm^2 permettant la réalisation d'échantillons de grande taille. La distance de projection est également réglable entre 10 et 260 mm par adaptation des cales de fixation du support échantillon (Figure II.12).

2.2.2. Elaboration des dépôts

Les dépôts d'épaisseur inférieure à 3 mm ont été projetés sur des substrats en cuivre pur laminé de dimensions 50x25x2mm^3 bridés sur une plaque support en acier inoxydable. Hormis un dégraissage à l'éthanol juste avant la projection, les substrats restent bruts de laminage.

La vitesse de balayage du pistolet cold spray est comprise entre 50 et 300 m/s pour un pas de balayage constant fixé arbitrairement à 1 mm. Pour la réalisation d'échantillon épais, d'une épaisseur supérieure à 6 mm, la vitesse de balayage retenue est de 50 mm/s afin de profiter des effets de préchauffage induits par le gaz porteur. L'orientation du pistolet est normale à la surface du substrat.

L'obtention des paramètres de projection optimisés pour la matrice d'argent est détaillée dans le chapitre III (§ 1 et 2). L'élaboration des dépôts composites fait office de fil conducteur du chapitre IV.

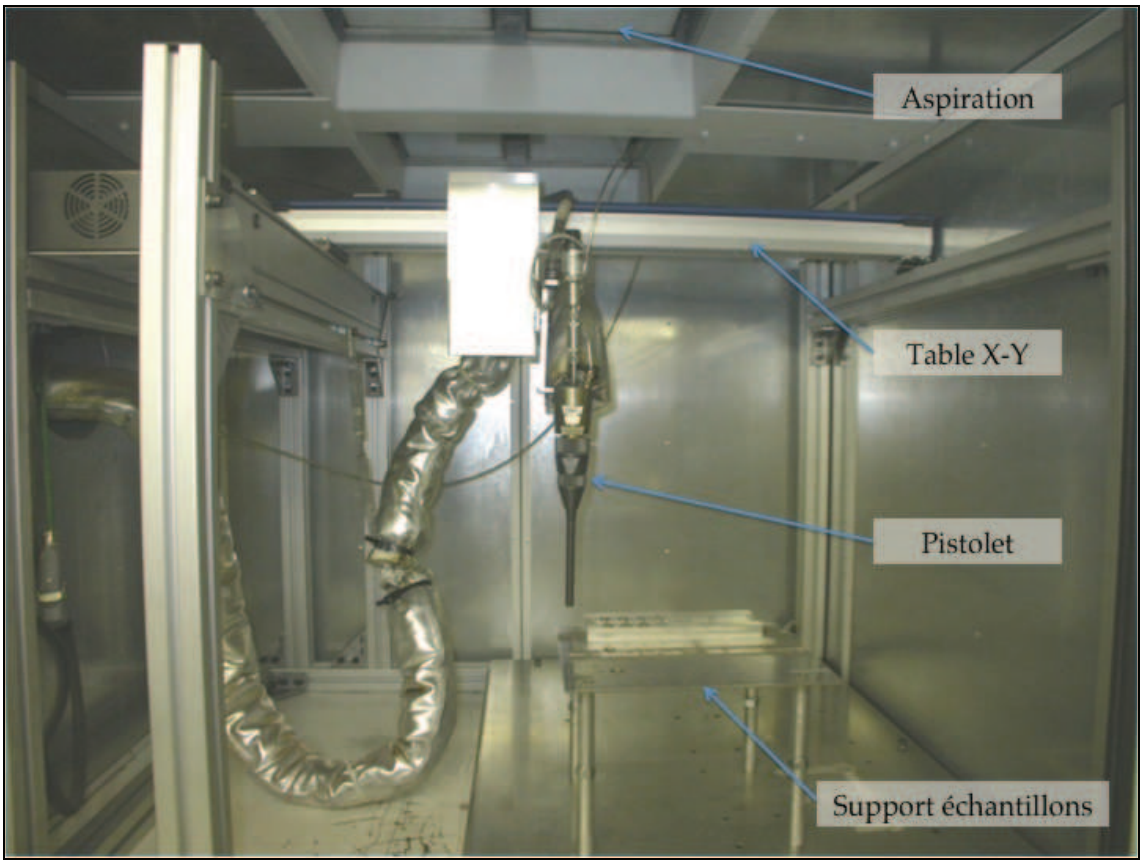


Figure II. 12 : Installation de projection cold spray disponible au C2P.

2.2.3. Récupération de particules élémentaires « splats »

L'obtention de particules élémentaires isolées sur un substrat, c.-à-d. splats, est possible à faible débit de poudre grâce une vitesse de déplacement élevée (700 mm/s) de l'un des bras de la table X-Y. Le montage de fixation des substrats est identique à celui utilisé pour réaliser des dépôts.

Afin de s'affranchir de l'effet de l'oxydation de surface sur l'adhésion des splats, les substrats sont polis au papier SiC au grade 600 et conservés sous vide en attendant l'étape de projection. Un rendement de projection intrinsèque au couple de matériaux considérés peut ainsi être obtenu (Chap. III § 1).

2.2.4. Préchauffage des substrats

Afin de favoriser l'adhésion des particules projetées, le préchauffage des substrats a été utilisé dans certains cas. Ce préchauffage consiste à balayer la surface du substrat à l'aide du pistolet cold spray sans activer l'injection de la poudre.

2.2.5. Mesure de la température de surface

La température de surface des substrats peut être mesurée par des thermocouples de type K de 0,5 mm de diamètre. La soudure chaude est laminée afin d'allier un faible temps de réponse avec un placage idéal sur la surface dont on désire mesurer la température. La soudure chaude est maintenue en contact avec la surface par une barrette du cuivre. Ce montage permet de masquer la zone sensible du thermocouple afin qu'elle ne soit pas chauffée directement par le jet cold spray par convection mais uniquement par conduction de chaleur au sein du substrat (Figure II.13).

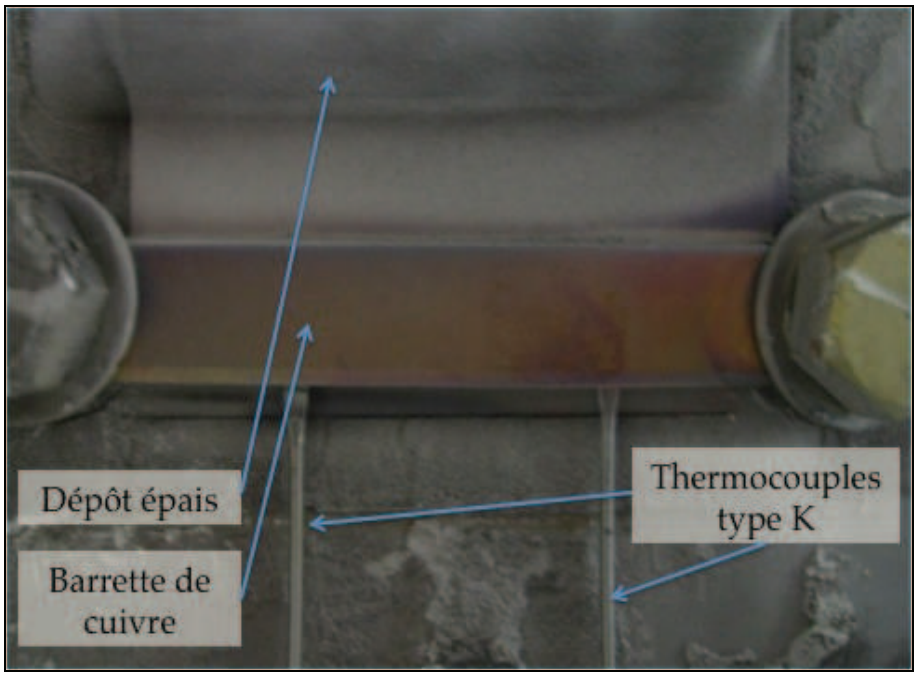


Figure II. 13 : Dispositif de mesure de température en cours de projection.

2.3. Traitements thermiques post-projection.

Des traitements thermiques en four effectués après projection, sous air ou sous vide en fonction de la sensibilité des matériaux à l'oxydation, ont été réalisés pour étudier l'évolution de la microstructure ainsi que le comportement mécanique résultant (Chapitre VI). Les traitements thermiques ont été conduits à des températures de 200, 350 et 650°C avec des durées de traitements variant de 2h à 24h.

3. Caractérisation des dépôts

3.1. Analyse microstructurale bidimensionnelle

3.1.1. Préparation des coupes micrographiques

La caractérisation des dépôts à base d'argent passe par une étape essentielle de polissage pouvant se révéler très fastidieuse. Les revêtements ont été observés au travers de coupes transversales, les échantillons étant au préalable enrobés avec une résine époxy nommée « epofix » distribuée par la société STRUERS. Cette résine polymérise à froid en douze heures sans réaction exothermique et présente un faible retrait. Après enrobage, les échantillons sont polis en suivant une gamme adaptée : polissage par papiers SiC de grades allant du 600 au 4000, puis polissage sur un drap en feutre imbibé de pâte diamantée avec des grains de 3 μm sans rotation de l'échantillon avec un angle d'attaque d'environ 45° par rapport à l'interface dépôt/substrat. Enfin, une finition sur un drap de feutre imbibé de silice colloïdale vient clore cette préparation. Entre chaque changement de drap, un passage des échantillons durant vingt secondes dans un bain d'éthanol agité par ultrasons permet de nettoyer la surface polie qui est ensuite séchée à l'air sec. Le temps de nettoyage par ultrasons est volontairement réduit afin de ne pas augmenter la porosité par cavitation et ainsi fausser les mesures bidimensionnelles de cette porosité. Afin de révéler la microstructure des particules d'argent avant et après projection, une attaque chimique se composant d'un tiers d'ammoniac à 28%, d'un tiers d'eau oxygénée à 30 volumes, le tout dilué dans un tiers d'eau distillée, a été employée. Le temps d'attaque, variant en fonction de l'écrouissage des particules après projection, est compris entre 5 et 20 s.

3.1.2. Préparation des lames minces

3.1.2.1. Préparation par tripode

Une première technique, nommée « méthode sandwich », a été utilisée car elle est particulièrement adaptée aux matériaux multicouches comme les dépôts cold spray dans ce cas précis. La première opération consiste à assembler, à l'aide d'une colle époxy fluide, deux morceaux de dépôts dont les substrats de cuivre ont été préalablement amincis par polissage mécanique. Cela évite des problèmes de beurrage pouvant survenir plus tardivement dans la préparation. Une fois collés, il est possible de découper à très faible vitesse une tranche d'environ 1mm d'épaisseur avec un disque diamanté spécialement prévu à cet effet. La faible vitesse de découpe et ce type d'assemblage préservent les interfaces lors de la découpe.

La lame (épaisse) obtenue est ensuite collée sur un socle en verre par une colle devenant très fluide à chaud (130°C). Ce socle en verre correspond au troisième pied du montage d'amincissement appelé tripode (Figure II.14). La première face de la lame est polie jusqu'à une épaisseur de 500 μm. A ce stade, la lame est enlevée du socle en chauffant la colle et est recollée sur la face précédemment amincie. L'amincissement se poursuit en imposant un angle de polissage grâce à des vis micrométriques jusqu'à obtenir une épaisseur de 500 nm environ en coin. La lame est ensuite décollée du plot de verre pour être recollée sur une rondelle de cuivre servant de support (Figure II.15).

Dans l'objectif de parvenir à la transparence électronique (épaisseur inférieure à 100 nm), un amincissement final de quelques minutes à l'amincisseur ionique (« PIPS ») est réalisé. Des ions argon abrasent la surface de l'échantillon qui tourne sur lui-même à faible incidence (de l'ordre de quelques degrés).

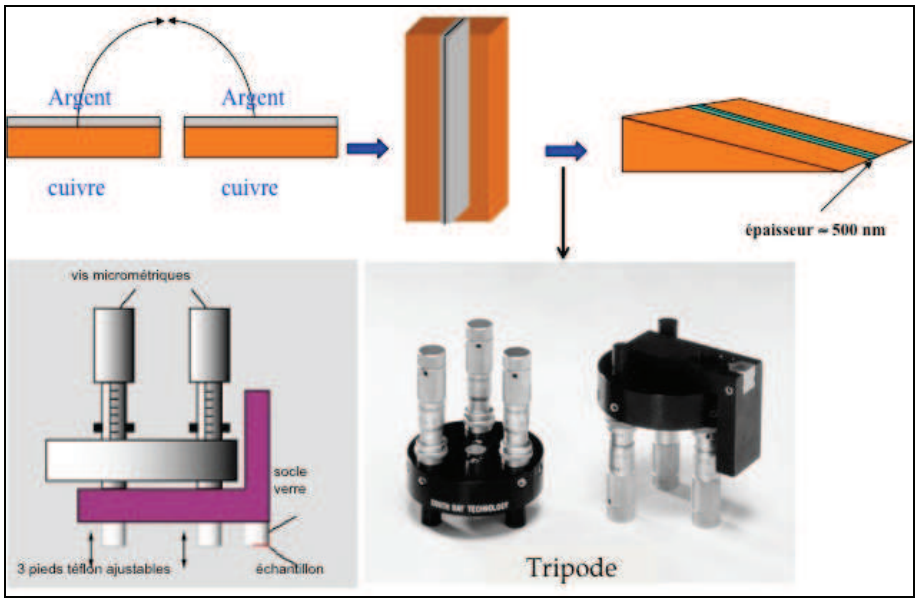


Figure II. 14 : Méthode d'amincissement de lames par tripode.

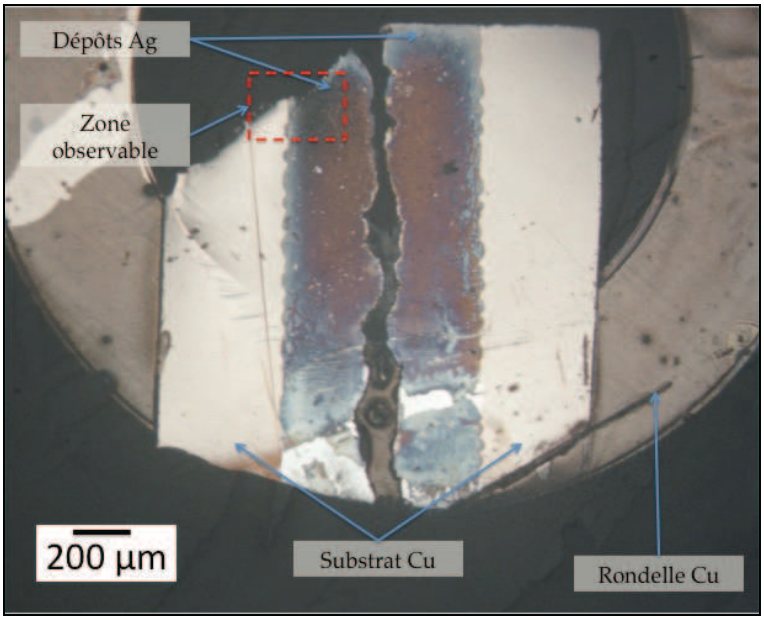


Figure II. 15 : Lame mince (Ag, Cu) par amincissement mécanique.

3.1.2.2. Préparation par FIB

La préparation d'une lame par amincissement tripode est très délicate et demande beaucoup de temps. De ce fait, nous avons été conduits à utiliser la technique de découpe et d'amincissement dite « FIB » (Focused Ion Beam). L'usinage des lames par FIB a été confié à la société SERMA Technologies, à Grenoble. La méthode utilisée est celle du « lift out ».

La découpe FIB découle de l'interaction d'un faisceau d'ions de gallium avec le matériau à abraser. Lors de l'interaction des ions gallium avec le réseau cristallin, plusieurs phénomènes sont observés (Figure II.16) :

- Une implantation de gallium dans l'échantillon qui conduit à une amorphisation du matériau sur une profondeur correspondant à la distance traversée par l'ion.

- Une ionisation des atomes de la cible qui génère un plasma à l'interface vide/échantillon. Ce plasma provoque une émission d'électrons secondaires et la formation d'ions. L'éjection des ions hors du plasma et leur récupération par un détecteur approprié permet de générer une image de la surface en contraste ionique.

- L'énergie apportée par les ions gallium provoque la rupture des liaisons interatomiques donc l'abrasion progressive du matériau pour conduire à la découpe et l'amincissement des lames.

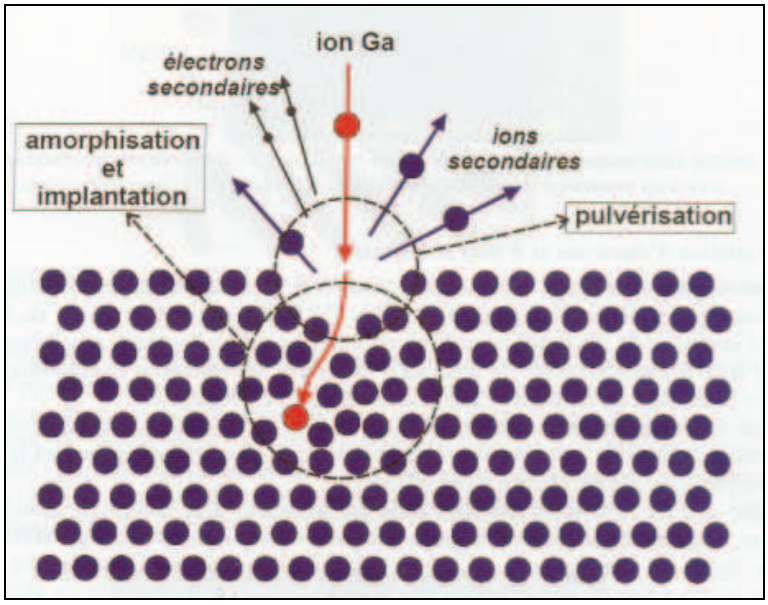


Figure II. 16 : Interaction d'ion Ga avec le réseau cristallin [BRI08].

Il faut éviter l'amorphisation de la surface à observer. Ainsi, préalablement à l'abrasion, un dépôt protecteur, généralement à base de platine, est appliqué à la surface de la tranche (Figure II.17) (1). En effet, différentes sources permettent de réaliser, in situ, divers dépôts protecteurs ou fonctionnels sur les échantillons. Le canon FIB étant monté dans une enceinte comprenant un canon à électrons de type MEB, il est possible de suivre chaque opération par imagerie électronique. Une fois le dépôt protecteur réalisé, l'abrasion est conduite progressivement de part et d'autre de la zone protégée (2) (3). La vitesse d'abrasion est dépendante de l'intensité du faisceau d'ions gallium, par conséquent le courant de faisceau varie en fonction de l'effet désiré. La profondeur d'érosion désirée étant atteinte, l'échantillon est incliné afin de permettre la découpe des zones reliant la lame à l'échantillon (4) (5). Ensuite, une pointe, sur laquelle la lame adhère électrostatiquement (6), permet le transfert de celle-ci vers un support en cuivre ou molybdène (7) sur lequel la lame est soudée par apport de tungstène (8). L'amincissement final peut être réalisé en inclinant légèrement la lame par rapport au faisceau FIB (9). L'épaisseur de la zone centrale reste plus importante que le reste de la lame dans le but de la rigidifier.

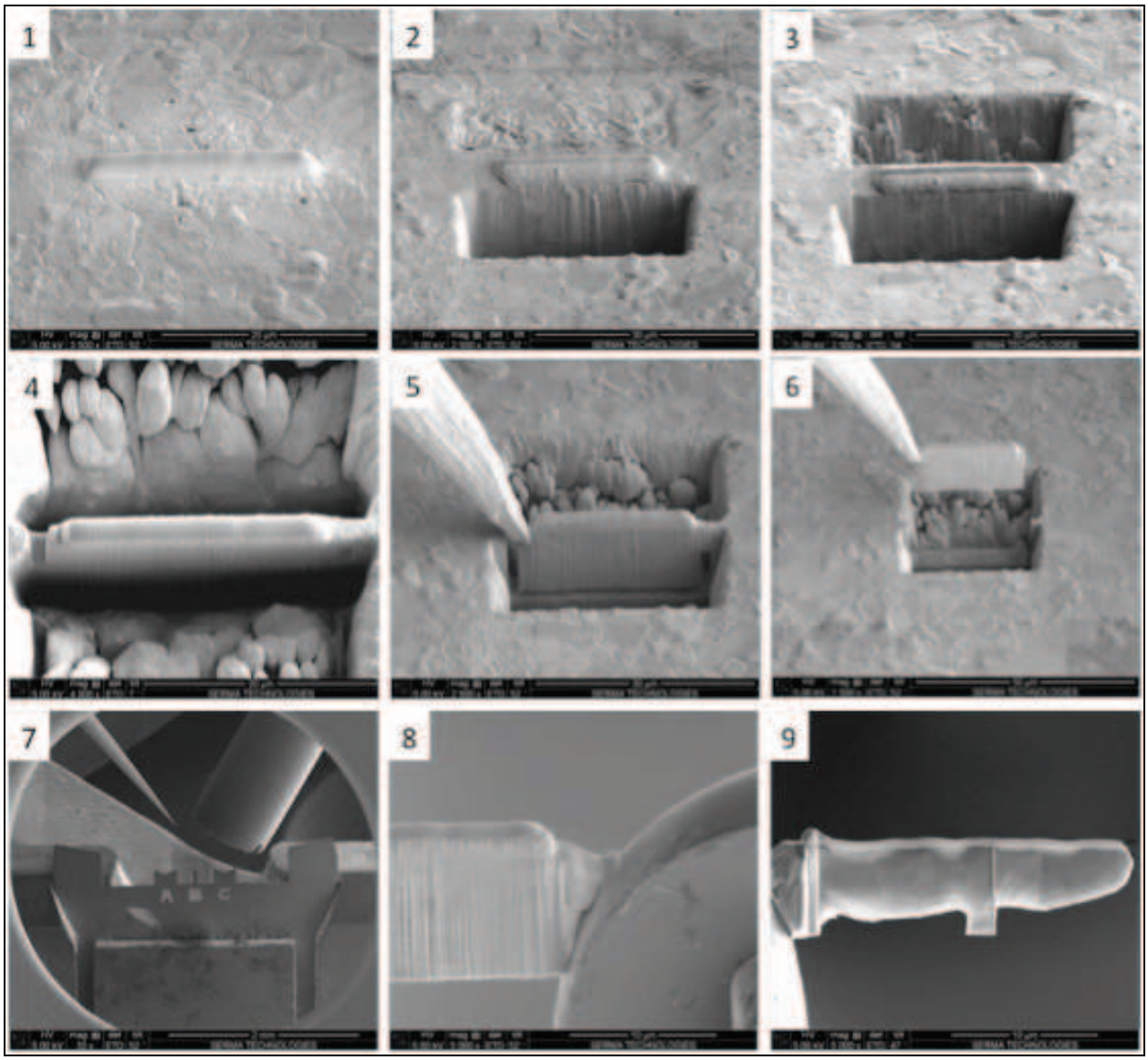


Figure II. 17 : Processus d'usinage d'une lame mince par FIB (longueur de la lame usinée : 20 µm).

3.1.3. Moyens d'observations et d'analyse

3.1.3.1. Microscopie optique

L'état de surface des échantillons après préparation a été observé en microscopie optique à l'aide d'un microscope binoculaire Axiovert 405M de marque ZEISS couplé à une caméra numérique permettant la prise de clichés. Cet appareil a notamment permis de réaliser les observations à faible grandissement (jusqu'à x100) et aussi de vérifier la netteté de l'interface entre le dépôt et le substrat et ainsi vérifier l'absence de beurrage lié à la ductilité de l'argent.

3.1.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations à plus faible échelle ont été conduites à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage. Le MEB LEO 1450 VP a été retenu pour les observations jusqu'à un grandissement de x5000, le MEB ZEISS DSM 982 lui étant préféré pour les observations à haute résolution jusqu'à un grandissement de x100000.

Les échantillons contenant de l'oxyde d'étain ont été métallisés d'une couche Au-Pd de 1,6 nm déposée par pulvérisation cathodique afin d'éviter que les oxydes ne se chargent

exagérément sous le faisceau d'électrons. Les échantillons étant pour la plupart enrobés, un pont électrique entre les échantillons et la platine de fixation du MEB s'est avéré indispensable.

3.1.3.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations à très fine échelle ont été réalisées par microscopie électronique en transmission sur un microscope TECNAI F-20ST fabriqué par FEI opérant à 200 kV. Ce microscope est muni d'un canon à effet de champ et d'une caméra CCD. Plusieurs modes d'observation sont disponibles :

- Le mode « STEM » (Scanning Transmission Electron Microscopy) permet de combiner transmission et balayage du faisceau. Il est possible de travailler en champ clair « BF » (Bright Field) ou en champ sombre « DF » (Dark Field). La taille de faisceau est d'environ 2 nm.

- Le mode « HAADF » (High Angle Annular Dark Field) permet de travailler en contraste atomique. Ce mode a été peu utilisé dans cette étude.

- Le mode « HR » (High Resolution) est commode pour visualiser les détails les plus fins des microstructures analysées.

Un système d'analyse « EDX » (Energy Dispersive X-ray) est installé sur ce microscope et permet l'acquisition de profils X, notamment aux interfaces, avec une taille de sonde de l'ordre de 1 nm.

Les observations au MET ont été effectuées avec l'aide M.H. Berger et M. Sennour , tous deux chercheurs au Centre des Matériaux.

3.1.3.4. Microsonde de Castaing

Une microsonde de Castaing ou EPMA (Electron Probe Micro-Analysis), SX50 en début de thèse puis SX100 à partir de 2009 commercialisée par CAMECA, a été utilisée dans certains cas pour quantifier les éléments présents dans nos revêtements composites. Cette technique est fondée sur l'analyse du spectre des RX émis par l'échantillon irradié par un faisceau électronique incident en dispersion de longueur d'onde ou « WDS » (Wavelengh Dispersive Spectometer). De manière pratique, la mesure est confiée à quatre spectromètres verticaux qui sont préalablement étalonnés sur des échantillons de matériaux témoins. La précision de quantification par cette méthode est de l'ordre de 1% pour une résolution spatiale de 1 μm^3 environ. L'emploi de cette technique est d'un apport certain pour les poudres composites complexes ainsi que la caractérisation des joints brasés.

3.1.3 Traitement d'image

Le mode contraste chimique disponible sur les MEB par le détecteur d'électrons rétrodiffusés a permis de visualiser les différentes phases composant les revêtements. Ainsi, l'argent ayant le numéro atomique Z le plus élevé, apparaît en clair ; les phases complémentaires, oxyde d'étain, nickel, cuivre et la porosité, apparaissent en plus sombre avec des niveaux de gris différents rendant chaque phase solide différenciable de la porosité. Des images, d'un grandissement compris entre x200 et x500 ont servi de base à l'analyse bidimensionnelle de la porosité et du taux de renfort incorporé à la matrice d'argent. Le traitement d'image consistant en un simple seuillage des niveaux de gris a fait appel au logiciel libre ImageJ ®. Des images obtenues à un grandissement x20 en microscopie optique ont aussi contribué à l'analyse de la porosité sur une longueur de dépôt pouvant aller jusqu'à 6 mm.

3.1.4. Détermination de la rugosité des interfaces

L'estimation de la rugosité d'interface a été effectuée au moyen du logiciel ImageJ®. En appliquant un seuillage, il est possible de différencier l'interface entre le dépôt et le substrat. Les

coordonnées des pixels situés à l'interface peuvent ensuite être déterminées. Nous avons caractérisé la rugosité à partir du Ra et du Rt.

L'écart moyen de rugosité Ra est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts au profil moyen dans les limites de la longueur de base Lm tel que (Equation II.1) (Figure II.18) :

$$Ra = \frac{1}{L}\int_0^L |y(x)|dx \qquad \textit{Equation II. 1}$$

Afin d'obtenir valeur juste de Ra, il est nécessaire que le profil considéré ne présente pas de singularité comme une abscisse correspondant à plusieurs ordonnées (Figure II.19) [BAR04].

La rugosité totale Rt est l'écart vertical entre le point le plus haut et le point le plus bas du profil. Cette valeur est donc facilement déterminée à partir des coordonnées des points du profil.

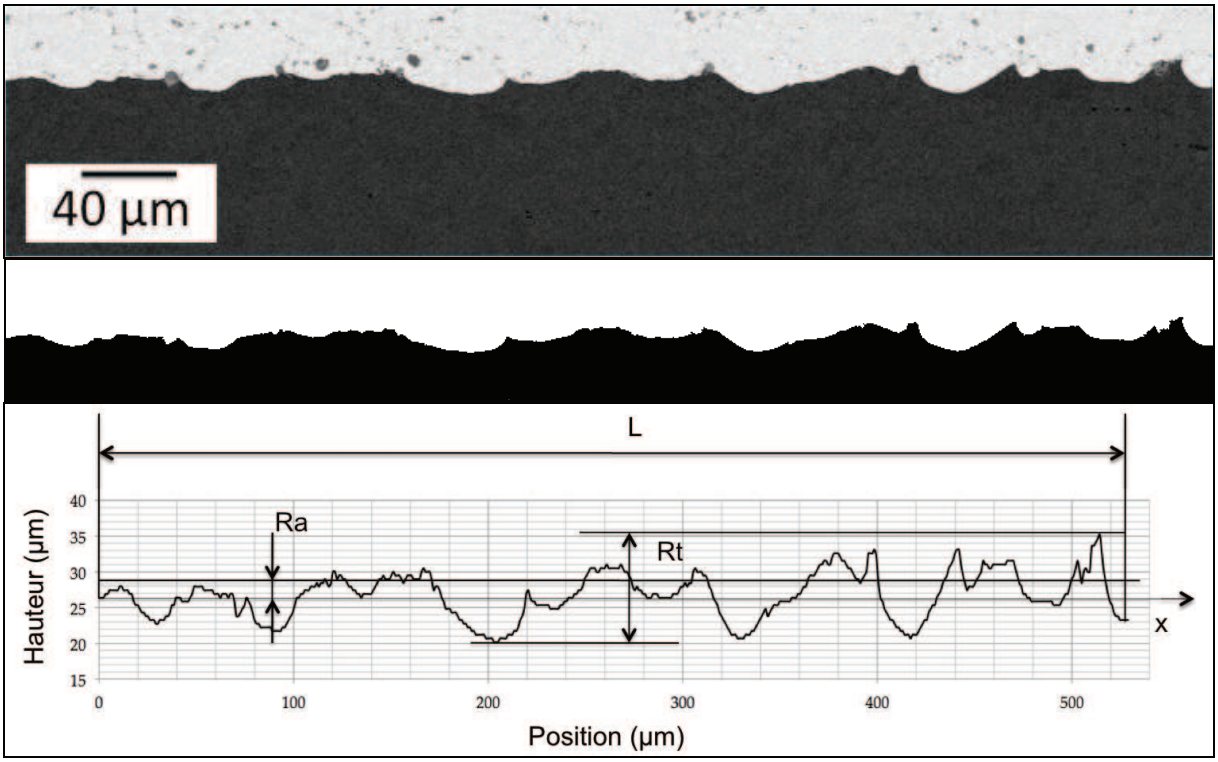


Figure II. 18 : Acquisition du profil de rugosité d'une interface cold spray à partir d'une image MEB en électrons rétrodiffusés (correspondance entre l'image et le profil).

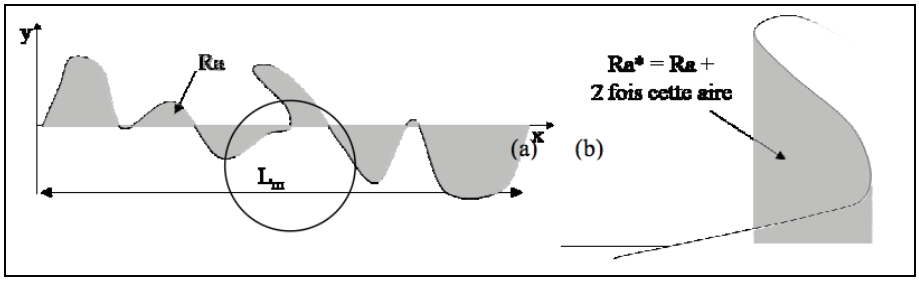


Figure II. 19 : Erreur dans le calcul du Ra due à la forme de l'interface [BAR04].

3.2. Analyse microstructurale tridimensionnelle

3.2.1. Principe de la microtomographie par rayons X

Bien que simples à mettre en œuvre, les techniques de caractérisation bidimensionnelles ne sont pas toujours représentatives de la microstructure réelle du matériau étudié. Ainsi des informations telles la connectivité d'un réseau poreux, la morphologie ou la quantification des pores ou phases s'avèrent difficiles à obtenir ou présentent une forte incertitude. Pour ces raisons, le recours à une technique de caractérisation tridimensionnelle est utile.

La microtomographie par rayons X est une technique de caractérisation non destructive qui permet une analyse tridimensionnelle de la matière. Cette technique est en plein essor et moins commune que les précédentes techniques décrites.

Le principe de fonctionnement est identique que ce soit pour la microtomographie effectuée à partir d'un faisceau synchrotron ou pour un microtomographe de laboratoire. Un faisceau provenant d'une source de rayons X traverse un échantillon fixé sur une platine tournante (Figure II.20).

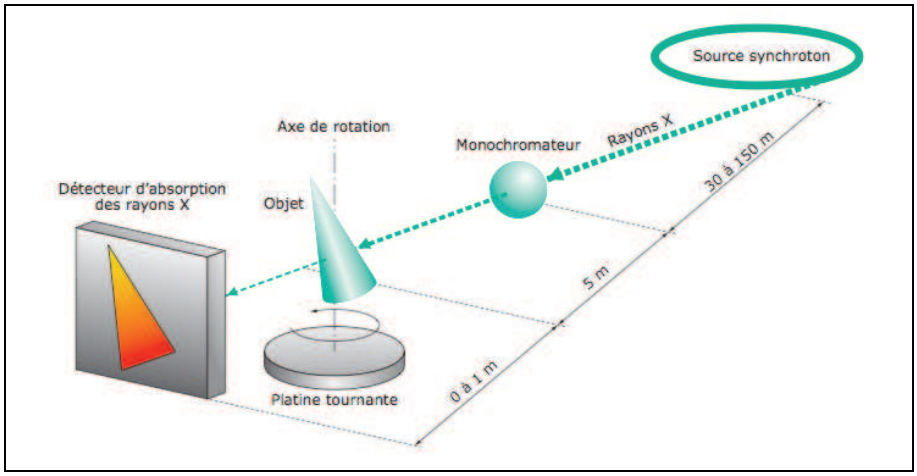


Figure II. 20 : Principe de la microtomographie [MAI04].

A chaque pas de rotation de la platine, une radiographie de l'échantillon est enregistrée à l'aide d'un détecteur sensible aux rayons X. Le principe physique de la microtomographie s'explique par la loi de Beer Lambert qui donne l'intensité transmise (I_x) à travers une épaisseur de matière (x) en fonction de l'intensité incidente du faisceau (I_0) et du coefficient d'absorption (μ) par la relation (Equation II.2) :

$$I_x = I_0 \exp(\mu x) \qquad \textit{Equation II. 2}$$

Selon le trajet du faisceau, le coefficient d'absorption varie en fonction des propriétés de la matière traversée expliquant la variation de contraste observée sur les radiographies enregistrées (projections en transmission). Ces radiographies constituent la base de données expérimentales nécessaire à la reconstruction tridimensionnelle du volume de matière balayé.

La tomographie vise à traiter l'ensemble des données issues des radiographies représentant l'atténuation du faisceau incident pour une position angulaire donnée. Si le pas de rotation de l'échantillon est suffisamment faible, il est possible de calculer informatiquement par un algorithme adapté la valeur du coefficient d'absorption en tout point du volume scanné. Cette valeur locale permet d'affecter un niveau de gris représentatif de la nature du matériau à un cube appelé voxel (équivalent de pixel en 3D). La taille du voxel dépend du faisceau incident (intensité, qualité du faisceau) ainsi que par la résolution du système d'acquisition. Des essais ont été réalisés au CRT Métrologie de Morlaix ainsi qu'à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).

3.2.2. Microtomographie sur tomographe de laboratoire

Le CRT Métrologie dispose d'un tomographe de laboratoire de type tube « microfoyer » de référence v | tome | x L 240 conçu par la société Phoenix X-ray. Le rayonnement X est émis à partir d'une cible métallique irradiée par un faisceau d'électrons. Le faisceau utilisé dans cette méthode est polychromatique et divergent sous la forme d'un cône, la puissance maximale du tube est de 320 W à une tension d'accélération de 240 kV. La résolution est ajustée par le déplacement de l'échantillon entre la source et la dalle de détection, la condition étant que l'échantillon reste dans le cône éclairé par les rayons X (Figure II.21).

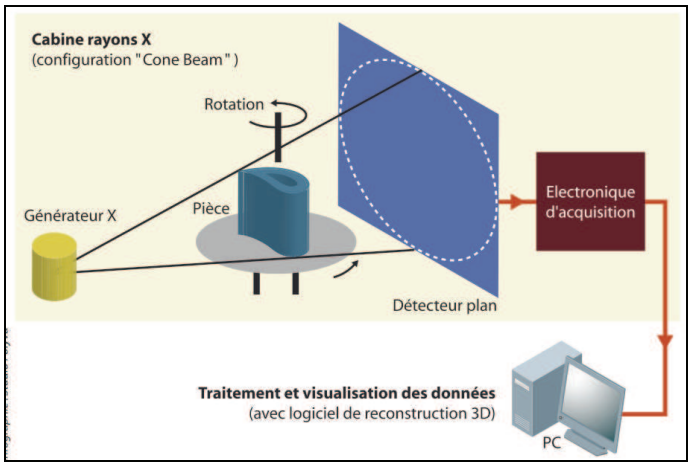


Figure II. 21 : Principe de la tomographie de laboratoire avec émission conique des RX [ZAN08].

Les échantillons étudiés par cette méthode sont des carottes cylindriques de 1,5 mm de diamètre usinées par électroérosion. Ces carottes sont maintenues au plateau tournant par une pince en plastique (quasiment transparente aux rayons X).

Le temps d'acquisition dépend de la résolution désirée ainsi que du matériau. Les matériaux à base d'argent étant très atténuants à cause d'un numéro atomique élevé (Z=47), le temps de pose nécessaire à la réalisation d'une radiographie est de l'ordre 8s, sachant que la radiographie finale est obtenue en faisant la moyenne de 2 radiographies. Dans ces conditions, le temps d'analyse par échantillon est d'environ 90 min en prenant un cliché tous les degrés sur une complète révolution. Ensuite, un « cluster » de 8 ordinateurs se charge de la reconstruction du volume.

Le contraste obtenu après transmission des RX est un contraste dit d'absorption provenant de la différence d'atténuation due au numéro atomique Z et à la densité du matériau traversé.

3.2.3. Microtomographie par faisceau synchrotron

3.2.3.1. Principe

Afin d'obtenir une résolution supérieure à celle d'un tomographe de laboratoire, des essais ont été réalisés sur la ligne ID19 à l'ESRF. Le rayonnement synchrotron présente de nombreux avantages par rapport aux sources X classiques. Le faisceau X est très énergétique. Ainsi, seule une partie du spectre est utilisée après le passage dans un monochromateur. Le faisceau est parallèle ce qui facilite la reconstruction par rapport à un faisceau divergent. Après avoir traversé l'échantillon, les photons X sont absorbés par un écran phosphorescent qui convertit le rayonnement X en rayonnement visible (Figure II.22). Ensuite, une caméra CCD se charge de l'acquisition d'une radiographie de l'échantillon.

Avec un tel dispositif, le rapport signal/bruit reste très élevé tout en ayant un temps de pose plus faible. La qualité des images s'en trouve fortement améliorée par rapport à un tomographe de laboratoire.

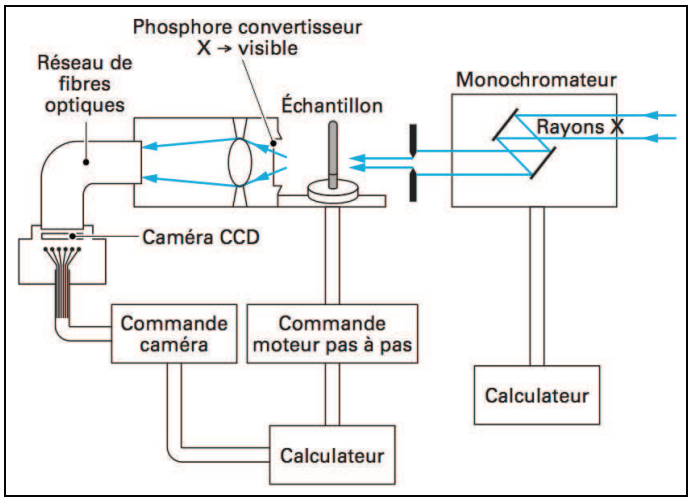


Figure II. 22 : Principe de la microtomographie par rayonnement synchrotron [THI02].

3.2.3.2. Calcul de la taille des échantillons

Le faisceau étant parallèle, les radiographies sont obtenues sans grandissement. De ce fait, il faut calculer la taille de l'échantillon en fonction de la résolution visée. Sur la ligne ID19, la meilleure résolution est de 0,28 μm. Nous avons choisi de travailler à ce niveau de résolution car la taille de certaines particules de SnO_2 incluses dans la matrice d'argent est de cet ordre. La section maximale de l'échantillon (diagonale pour une allumette carrée) ne doit pas excéder le champ du détecteur. La caméra utilisée pour les acquisitions comporte 2048x2048 détecteurs, par conséquent la diagonale de l'échantillon ne doit pas dépasser 573 μm (allumette de 400 μm de côté) pour une résolution de 0,28 μm.

Pour un matériau aussi atténuant que l'argent, le champ du détecteur n'est pas le facteur limitant. Si l'on calcule l'épaisseur maximale de l'échantillon à partir de la relation de Beer Lambert en partant du principe que le taux de transmission (I_x/I_0) suffisant pour obtenir une radiographie est de l'ordre de 10%, nous calculons une épaisseur maximale d'échantillon de 232 μm à une énergie de 50 KeV contre 380 μm à 60 KeV, les coefficients d'atténuation massique (μ/ρ) étant respectivement égaux à 9,44 et 5,76 cm^2/g (Figure II.23). De ce fait, nous avons réglé l'intensité du faisceau à 60 keV en faisant varier l'orientation du monochromateur.

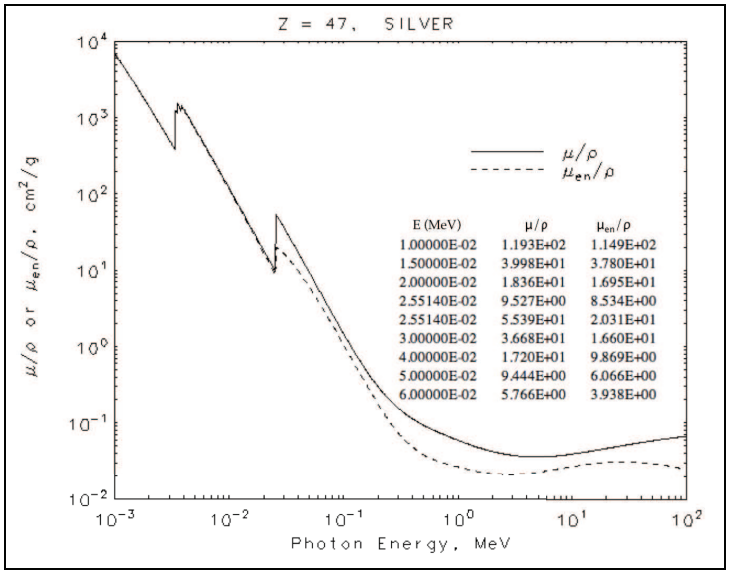


Figure II. 23 : Variation de l'atténuation massique en fonction de l'énergie des photons incidents (d'après la base de données du NIST, National Institute of Standards and Technology).

3.2.3.3. Préparation des échantillons

Deux campagnes ont pu être réalisées sur la ligne ID19. Pour la première campagne, les échantillons ont été usinés par électroérosion au fil. Des allumettes à section carrée de 300 μm de côté (diagonale de 423 μm) ont ainsi été préparées en deux étapes, la première consistant à entailler le dépôt (1) afin de réaliser une sorte de peigne, la seconde à découper partiellement une tranche correspondant à l'épaisseur désirée (2). Une allumette, parmi les 5 encore solidaires de l'échantillon initial (2), est ensuite coupée et collée à la colle cyanoacrylate sur un support destiné à être bridé sur la platine tournante (3) (Figure II.24).

Une autre méthode, utilisée pour la seconde campagne, consiste à réaliser des découpes parallèles à l'aide d'une microtronçonneuse. Le contrôle de la distance entre les découpes est essentiel et nécessite un disque sans voile dont l 'épaisseur est parfaitement connue. Ensuite, l'échantillon prédécoupé est collé sur un support rigide et aminci jusqu'à affleurer les cales de référence dont l'épaisseur est égale à celle des échantillons désirés (Figure II.25). Les allumettes sont de la même dimension que pour la première campagne mais cette fois elles sont prélevées dans une direction parallèle au substrat et au plus proche de celui-ci.

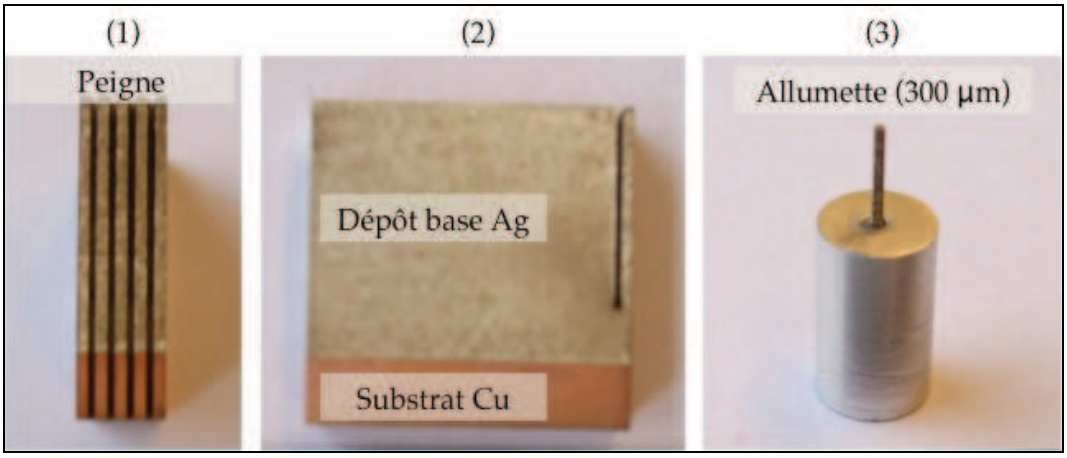


Figure II. 24 : Préparation d'allumettes de 300 µm par électroérosion au fil.

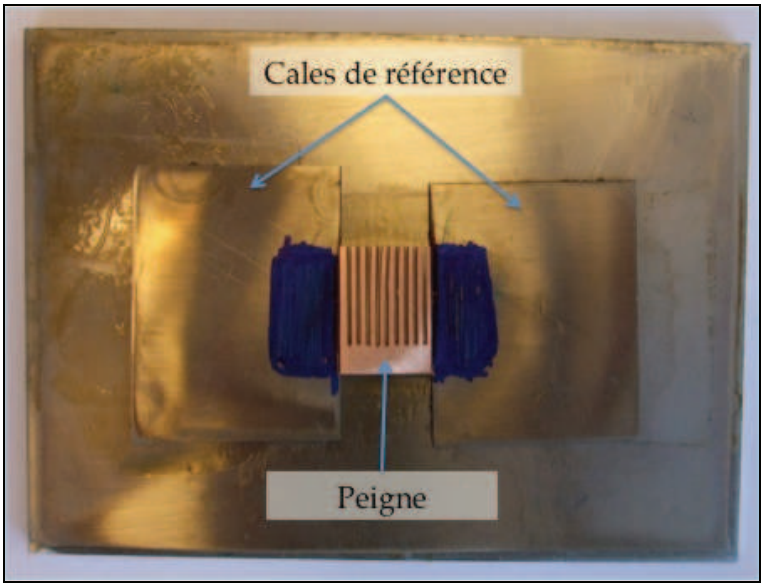


Figure II. 25 : Préparation d'allumettes de 300 µm par découpe et amincissement mécanique.

3.2.3.4. Acquisition et reconstruction des volumes

L'échantillon à balayer est fixé sur la platine tournante (Figure II.26). Comme précédemment mentionné, la caméra retenue comporte de 2048x2048 détecteurs menant à une résolution théorique de 0,28 μm. Le nombre de projections enregistrées lors de la rotation de 180° s'élève à 900 avec un temps d'exposition par radiographie de 2 s, nécessaire pour recueillir suffisamment de photons. La durée du scan est d'environ 30 min. La reconstruction effectuée selon le principe de la rétroprojection filtrée [THI02] est ensuite effectuée en 1 h. Une correction de mouvement entre les radiographies est réalisée afin de limiter le flou pouvant être rencontré à un tel niveau de résolution. Enfin, les bruits dus à la rotation de l'échantillon, des artéfacts en forme d'anneaux, sont éliminés par traitement du sinogramme, c'est à dire l'ensemble des projections radiographiques, avant reconstruction du volume [MAD06].

Dans notre cas, les échantillons ont une taille légèrement supérieure à l'épaisseur maximale déterminée par le calcul pour améliorer la représentativité des microstructures. De ce fait, le signal reçu par chaque détecteur n'est pas suffisant pour obtenir une image correcte. Augmenter le temps de pose pour accroître l'intensité du signal aurait pu être envisagé mais aurait conduit à des temps de scan de l'ordre de 1h30 ce qui n'est pas raisonnable compte tenu du coût de la technique et du nombre d'échantillons à caractériser. Aussi, la technique du « binning » 2x2, consistant à sommer 4 pixels de la radiographie initiale pour n'en faire qu'un, contribue à augmenter l'intensité du signal. La résolution est par conséquent portée à 0,56 μm. Nous nous situons donc aux limites de la technique tant en énergie qu'en résolution vis à vis d'un tel matériau, difficile à analyser avec cette technique.

Deux modes d'acquisition ont été employés, le mode atténuation et le mode contraste de phase. En effet, les scans effectués en mode atténuation permettent de détecter la porosité mais pas de différencier l'oxyde d'étain de la matrice d'argent, le numéro atomique de l'étain étant de 51 très proche de celui de l'argent (47). Pour pallier cet inconvénient, la tomographie en contraste de phases s'avère être très performante pour l'étude des matériaux composites [MAI04]. Contrairement au mode atténuation où l'échantillon est situé relativement proche de la dalle de détection, le mode contraste de phase est obtenu en reculant le détecteur par rapport à l'échantillon augmentant ainsi la distance de propagation des photons X ce qui induit un déphasage dans le signal permettant une détection des bords. Une explication plus complète de ce mode est donnée dans le mémoire d'HDR de Buffière [BUF02]. Pour nos échantillons, la distance de recul a été fixée à 0,6 m avec une bonne détection des particules de SnO_2 (Figure II.27).

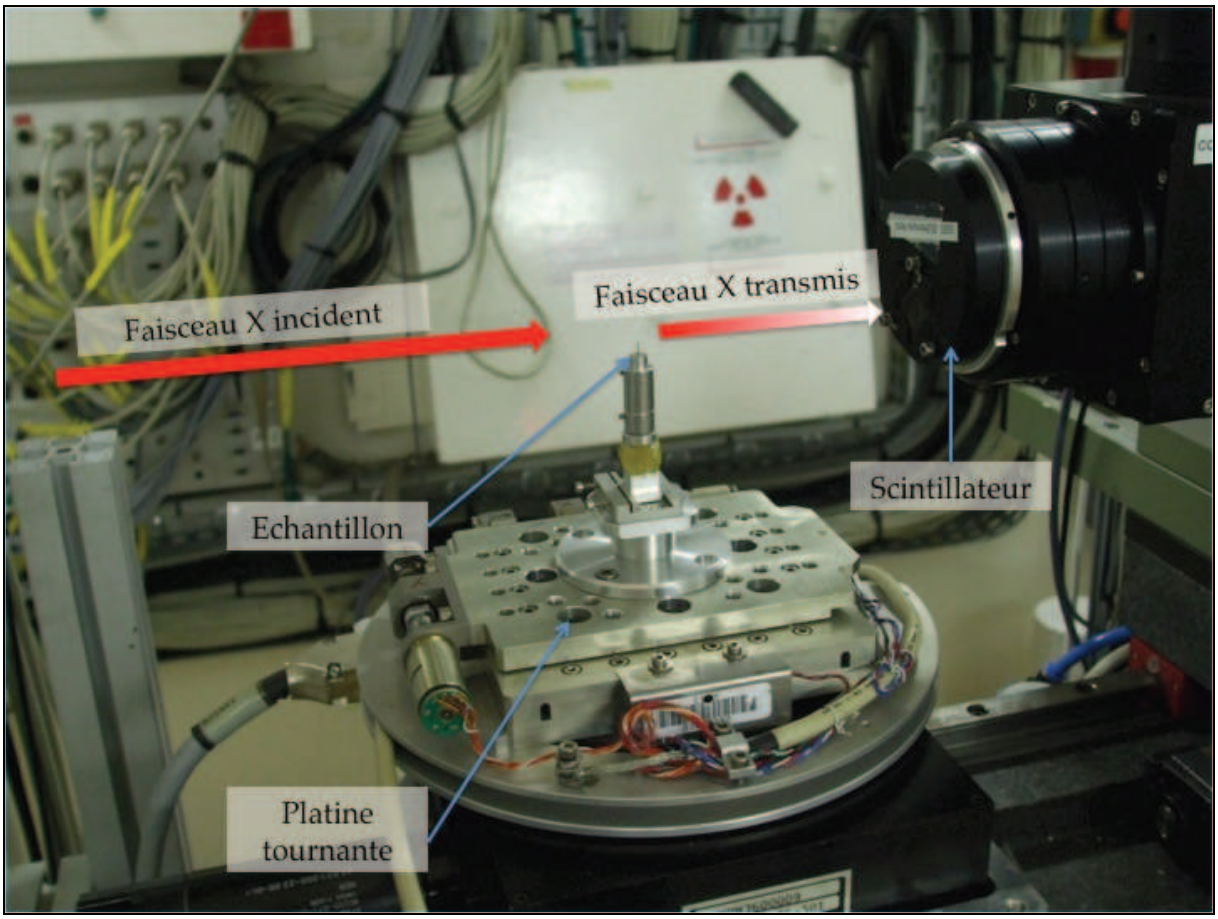


Figure II. 26 : Dispositif expérimental.

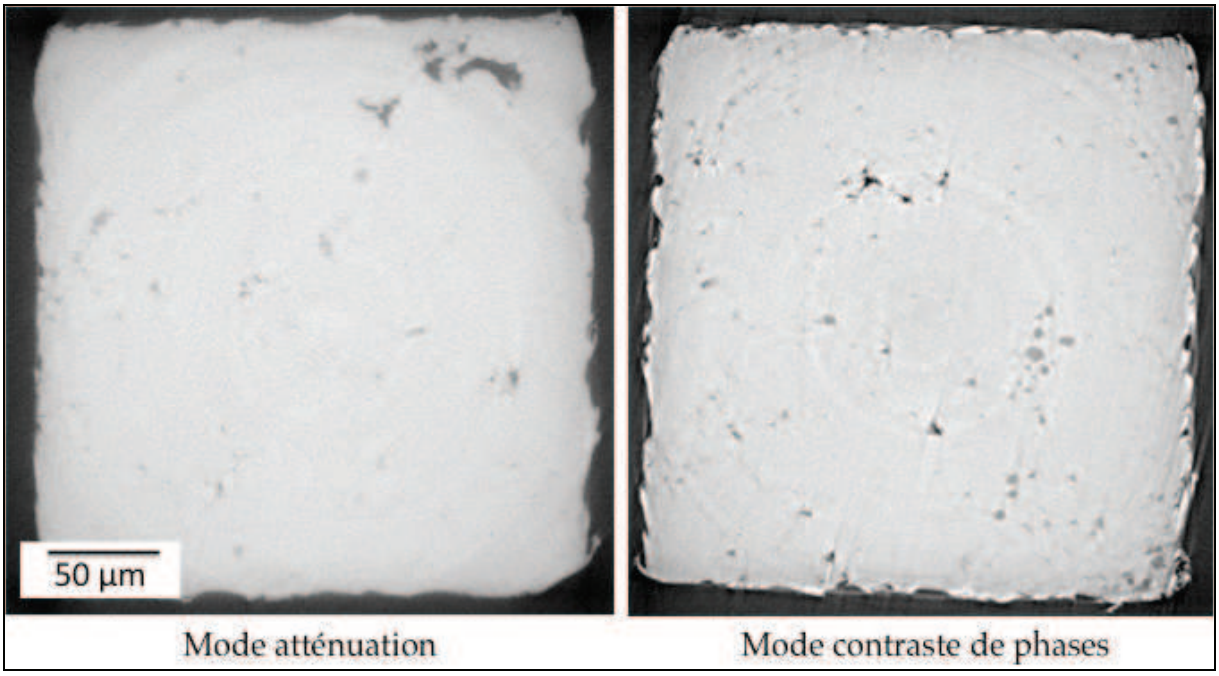


Figure II. 27 : Comparaison des modes atténuation et contraste de phases.

3.2.3. Traitement d'image

Une déconvolution des phases par seuillage des niveaux de gris, comme appliquée aux images MEB, n'est pas suffisante pour différencier les phases en présence, matrice d'argent, particules de renfort, porosité.

Les coupes issues des volumes reconstruits sont affectées par un bruit de fond qui en affecte la netteté. Pour améliorer la netteté et donc la définition des contours, un filtre médian 3D, implémenté dans le logiciel ImageJ® est appliqué à l'ensemble des volumes reconstruits (Figure II.28). Le principe de ce filtre est analogue à celui d'un filtre médian travaillant sur une matrice 2D, la seule différence réside dans la prise en compte d'un troisième axe. Une comparaison entre le filtre médian 2D et 3D montre une légère amélioration à l'aide du filtre 3D.

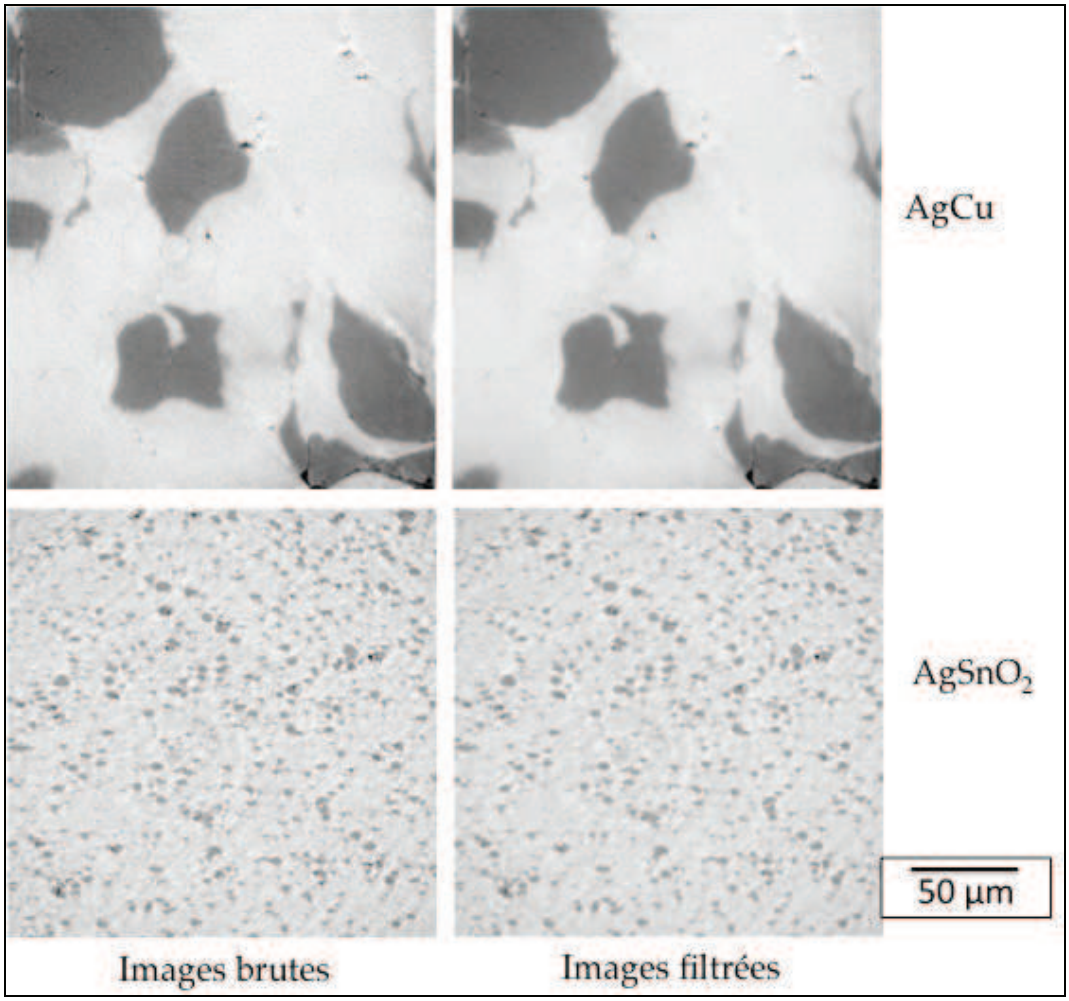


Figure II. 28 : Filtrage de coupes issues de volumes reconstruits après microtomographie X.

A l'issue du traitement par ce filtre, le seuillage des niveaux de gris est réalisé sous ImageJ®. Cependant, pour les volumes AgCu, l'application d'un seuil global à l'ensemble du volume ne s'avère pas optimal du fait de fortes variations des niveaux de gris au sein du volume. Aussi, une segmentation manuelle fondée sur la sélection locale de groupes de voxel a été conduite à l'aide du logiciel Avizo®. Cela permet d'éviter la sélection superflue de pores dont le niveau de gris est proche de celui des particules de cuivre (Figure II.28). Ce type de segmentation n'est effectué que lorsque les phases à seuiller ne sont pas trop fines comme dans le cas des particules de SnO_2.

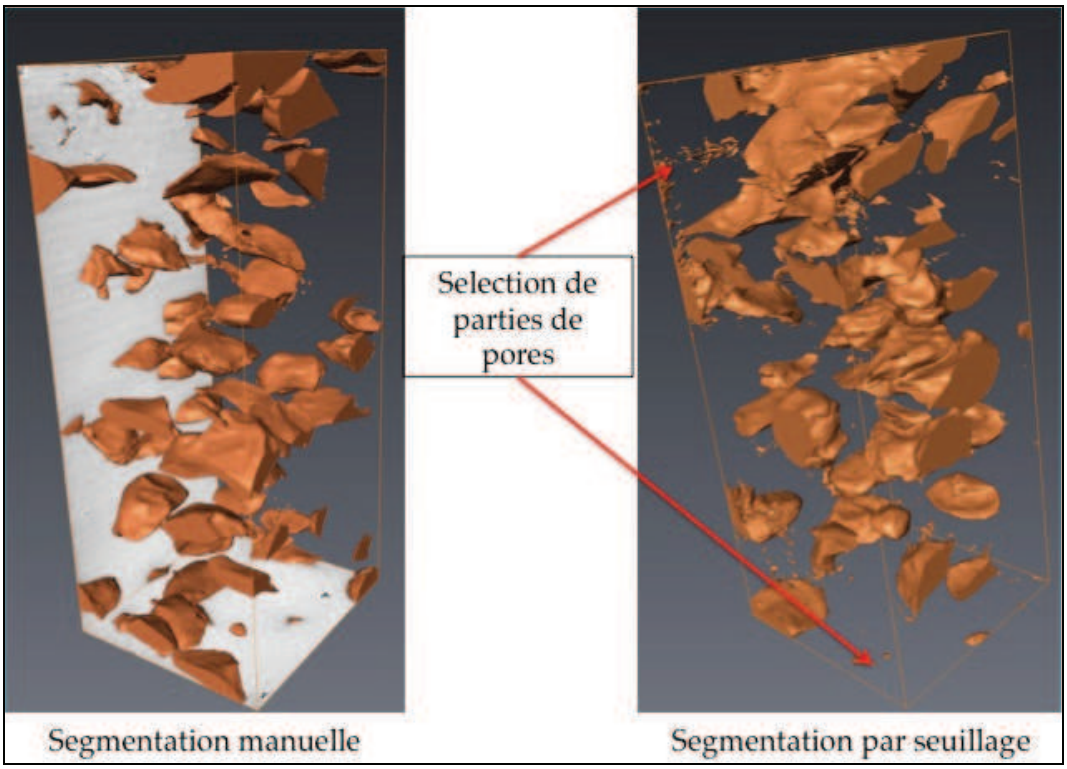


Figure II. 29 : Segmentation des particules de cuivre au sein de la matrice d'argent.

3.3. Etude des propriétés mécaniques

3.3.1. Microdureté

Afin de déterminer la dureté Vickers des dépôts ou des poudres enrobées dans une matrice de résine époxy, un microduromètre Buehler Micromet 5124 est disponible au Centre des Matériaux. Lors des indentations, une charge variant de quelques grammes à 0,5 kg a été maintenue durant 10 s. De plus, il est possible de programmer des lignes d'indentations afin de réaliser des profils au sein de l'épaisseur des dépôts. Les indentations sont pratiquées sur des échantillons polis jusqu'au grade de 4000 au minimum. Les valeurs données dans ce rapport correspondent à une moyenne de 10 mesures hormis pour les filiations où 5 séries sont retenues.

3.3.2. Nanoindentation

La nanoindentation est une technique qui permet de déterminer la dureté et les propriétés élastiques d'un matériau à une échelle micrométrique. Cette technique est par conséquent plus locale que la microdureté. Un équipement commun à l'Université d'Evry Val d'Essonne (UEVE) et au Centre des Matériaux comprenant un nanoindenteur (Triboscope®, Hysitron SA) couplé à un microscope à force atomique (Digital Instrument 3100) a permis de réaliser les expérimentations. L'ensemble des essais a été réalisé avec l'aide de N. De Dave-Fabrègue.

L'essai de nanoindentation consiste à faire pénétrer une pointe de type Berckovich (pyramidale à base triangulaire) dans la surface du matériau tout en suivant l'évolution de la pénétration en fonction de la charge appliquée (Figure II.30). En procédant à l'analyse de la courbe charge-décharge, il est possible d'accéder à plusieurs propriétés.

La courbe de décharge sert à déterminer la dureté H (en GPa) qui s'exprime comme le rapport entre la charge maximale appliquée P_{max} et l'aire de contact projetée de l'empreinte de dureté $A(h_c)$ (Equation II.3):

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)}$$ *Equation II. 3*

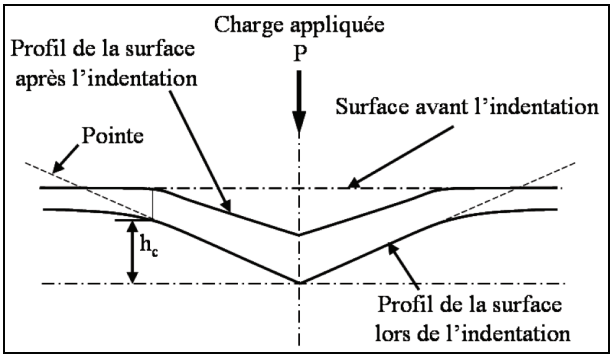


Figure II. 30 : Vue en coupe d'une empreinte lors d'un essai de nanoindentation [OLI92].

De plus, la courbe de décharge permet d'estimer le module d'Young via le calcul de la rigidité du matériau (S). La rigidité est obtenue en prenant la tangente au sommet de la courbe de décharge (Figure II.31). Le modèle développé par Oliver et Pharr [OLI92] permet de relier la rigidité (S) à l'aire de l'empreinte (A) et au module d'Young réduit (E_r) par la relation (Equation II.4):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} * E_r * \sqrt{A}$$ *Equation II. 4*

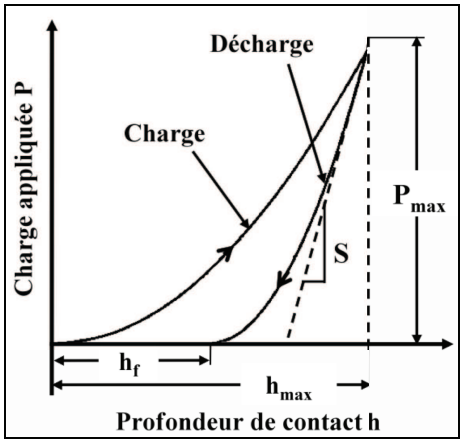


Figure II. 31 : Courbe de charge-décharge en régime élasto-plastique.

Le module d'Young (E) corrigé à partir des propriétés connues de l'indenteur est déduit de la relation suivante (Equation II.5) :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$ *Equation II. 5*

Le couplage de l'AFM et de la nanoindentation est d'un intérêt indéniable car il est possible d'imager les zones à indenter et ces mêmes zones après indentation en déplaçant sur la surface la pointe Berkovich (Figure II.32). Néanmoins, le contraste AFM étant topographique, il n'est pas toujours aisé de retrouver des zones préalablement repérées en imagerie MEB.

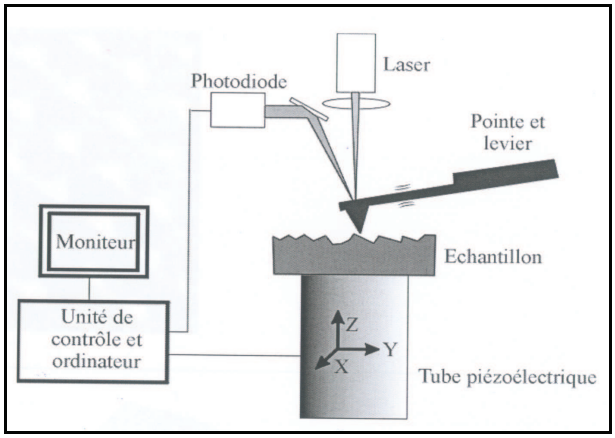


Figure II. 32 : Principe de l'AFM.

3.3.3. Essai de traction

Des dépôts de 6 mm d'épaisseur au minimum ont été réalisés sur des substrats de cuivre rendant possible le prélèvement de cylindre de 6 mm de diamètre par électroérosion. Des éprouvettes de type TR2 sont obtenues par des opérations de tournage à partir de ces cylindres (Figure II.33). Le caractère fragile des dépôts cold spray dans un état brut de projection a rendu particulièrement délicat l'usinage de ces éprouvettes. La réalisation d'un traitement thermique préalable à l'usinage n'a pas amélioré non plus les conditions d'usinage du fait de l'extrême ductilité de l'argent. Les traitements thermiques réalisés après usinage des éprouvettes induisent une déformation des filets des têtes si bien qu'ils doivent être repris pour pouvoir se visser dans les lignes d'amarrages.

Les essais ont été menés sur une machine de traction Zwick équipée de cellules de charges de 2000 N (Figure II.34). La mesure de la déformation longitudinale dans la section utile a été confiée à un extensomètre à couteaux maintenu en contact avec le fût de l'éprouvette par des élastiques. La déformation est prise en compte sur une longueur initiale L_0 de 10 mm. L'extensomètre est étalonné à l'aide d'un montage à vis micrométrique avant chaque campagne d'essais. Chaque essai est réalisé en imposant une vitesse de déformation constante fixée à 10^{-4} s^{-1}. La section réelle de l'éprouvette est mesurée par un micromètre.

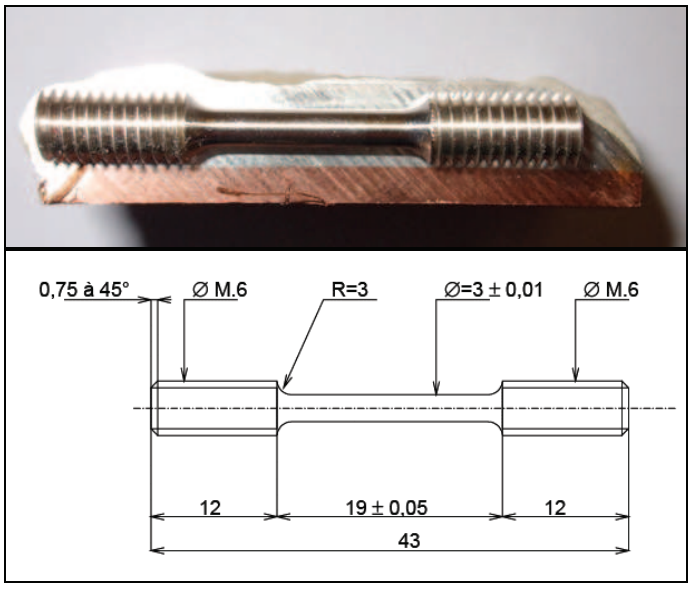


Figure II. 33 : Eprouvette de traction de type TR2.

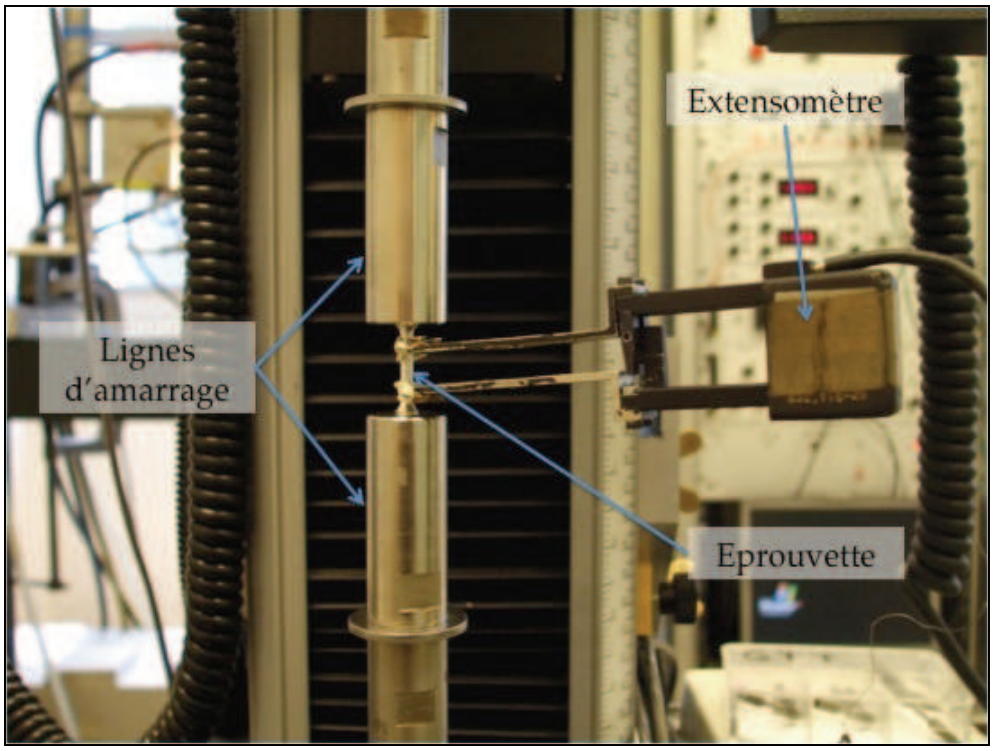


Figure II. 34 : Essai de traction.

3.3.4. Essai laser

L'ensemble des tirs lasers a été réalisé au LTm (Laboratoire Laser et Traitement des Matériaux) du pôle laser de l'ICB (Institut Carnot de Bourgogne) avec le concours de P. Sallamand. Le laser mis à disposition est un laser de type Nd:YAG de référence HL304P produit par la société Trumpf. Ces caractéristiques en font un outil utilisé usuellement pour des applications de soudage (Table II.2).

Puissance moyenne (W)	400
Puissance crête (W)	500-6000
Durée d'impulsion (ms)	0,3-20
Diamètre de fibre (µm)	400
Distance focale (mm)	200

Table II. 2 : Caractéristiques du laser Trumpf HL304P

Des plaquettes de dimensions 16x16mm^2 ont été découpées au sein de dépôts de plus grandes dimensions, l'épaisseur des dépôts étant ramenée à 1,2mm par rectification mécanique. L'ensemble des plaquettes a été poli jusqu'au grade 1200 afin de garantir un état de surface identique aux différents échantillons de la campagne d'essais.

En se plaçant à la puissance crête de 6000W, nous avons fait varier la durée d'impulsion pour réaliser un ensemble de 9 tirs par plaquette, soit 3 tirs à 9J, 3 tirs à 15J et 3 tirs à 21J (Figure II.35). On a pu ainsi s'assurer de la reproductibilité de l'essai.

En plus de l'influence de la durée d'impulsion, nous avons étudié l'influence des traitements thermiques sur la tenue thermomécanique des dépôts.

Une protection gazeuse par de l'argon est mise en œuvre lors des tirs (Figure II.36). Une taille adéquate des tâches laser est obtenue en modifiant la distance de focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon.

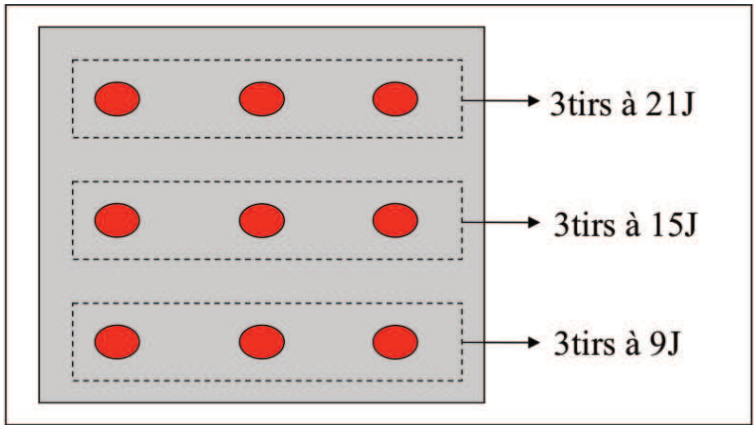


Figure II. 35 : Disposition des tirs laser sur une plaquette.

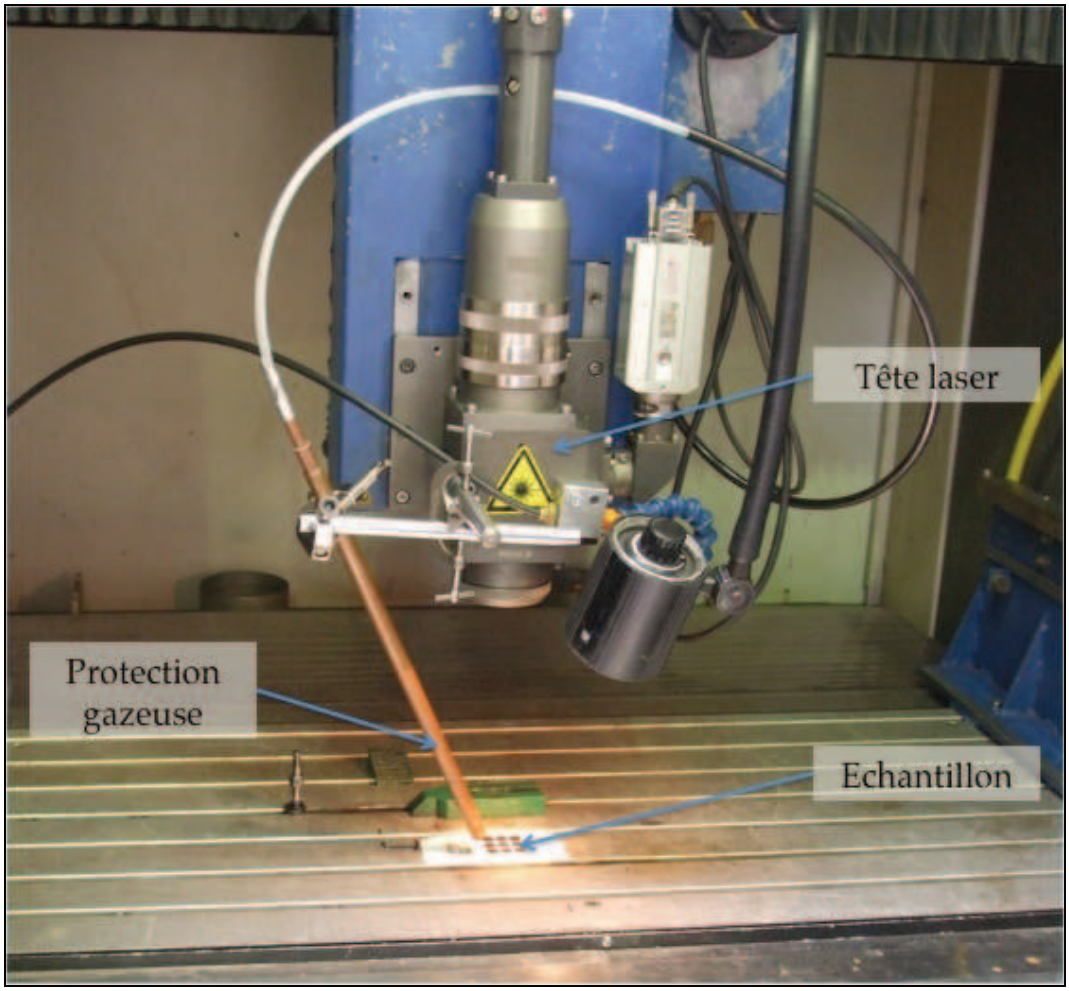


Figure II. 36 : Montage de l'essai de test laser.

CHAPITRE 3

Optimisation des dépôts d'argent

Sommaire

1. ESTIMATION DES RENDEMENTS DE PROJECTION 87

1.1. Méthodes par pesée.....87
1.2. Méthode par comptage 87
1.3. Optimisation empirique du rendement de projection.....88
1.4. Résultats et discussion 88
1.4.1 Rendements de projection.....88
1.4.2 Limitation de la méthode 89

2. OPTIMISATION DE LA MICROSTRUCTURE.....91

2.1. Du splat au dépôt à porosité maîtrisée.....91
2.2. Dureté 92
2.3. Quantification 3D de la porosité dans la matrice d'argent 93
2.4. Comparaison des caractérisations 2D et 3D 95
2.4.1. Dépôt obtenu à partir de la poudre I2.....95
2.4.2. Dépôt obtenu à partir de la poudre I3.....96
2.4.3. Discussion.....97
2.5. Caractérisation de la porosité 3D 97

3. PHENOMENOLOGIE DE CONSTRUCTION DES DEPOTS.....99

3.1. Adhésion de la première couche 99
3.1.1. Analyse à la microsonde de Castaing.....99
3.1.2. Analyse par microscopie électronique en transmission 100
3.2. Construction du dépôt.....103

4. EFFETS MICROSTRUCTURAUX SUR LES DEPOTS.....104

4.1. Influence du procédé d'élaboration des poudres.....104
4.1.1. Microstructures.....104
4.1.2. Microdureté des poudres enrobées 104
4.2. Essai de nanoindentation sur poudres enrobées.....106
4.2.1. Influence de la morphologie et de la granulométrie sur la dureté.....106
4.2.2. Influence de la morphologie et de la granulométrie sur le module d'Young 108
4.2.3. Comportement plastique des poudres.....108
4.3. Comparaison entre microdureté et nanoindentation 109
4.4. Influence de la taille de grain sur la dureté des dépôts 110
4.5. Influence de la taille de grains sur la porosité.....112

5. CONCLUSION 114

Chapitre 3: Optimisation des dépôts d'argent

La réalisation d'un dépôt par projection cold spray se traduit par un empilement de particules réalisé de manière très énergétique afin de favoriser l'adhésion interparticulaire et la densification du dépôt. Les microstructures obtenues présentent des caractéristiques intrinsèques à ce procédé à savoir une forte déformation plastique des particules lors de l'impact couplée à une faible oxydation.

L'obtention d'un dépôt adhérent doté d'une forte densité (porosité inférieure à 1%) passe par une maîtrise des paramètres d'élaboration tels les paramètres procédés (pression et température de projection, distance de projection, et gaz porteur utilisé), la forme et la taille des particules projetées. Ces précédents paramètres plutôt macroscopiques sont complétés par des facteurs plus microstructuraux comme la taille de grains de la poudre ou son niveau d'oxydation qui régit respectivement le comportement à la déformation et les mécanismes interfaciaux d'adhésion particule/particule ou particule/substrat.

Dans ce chapitre, la première partie est consacrée à la détermination d'une fenêtre optimale pour la projection des poudres d'argent. Une étude fondée sur la projection de « splats » permet d'obtenir les conditions d'adhésion des premières particules, donc de la première couche, sur le substrat de cuivre.

Cette étude est complétée par une analyse de la porosité dans les dépôts en fonction de la granulométrie des poudres utilisées.

Les paramètres du procédé nécessaires à l'obtention de particules adhérentes étant déterminées, une étude MET a été entreprise. Celle-ci vise à identifier les mécanismes locaux expliquant l'adhésion de l'argent sur le cuivre.

Enfin, les différences microstructurales induites par le procédé d'élaboration des poudres ont été étudiées par nanoindentation.

Afin de rendre la lecture de ce paragraphe plus fluide, des références ont été arbitrairement attribuées aux poudres utilisées en fonction de la nature, de la morphologie et de la granulométrie.

Notation	Nature de la poudre	Forme	Granulométrie (µm)
Poudre I1	argent	irrégulière	[-38 +25]
Poudre I2	argent	irrégulière	[-75 +38]
Poudre I3	argent	irrégulière	[-125 +75]
Poudre I4	argent	irrégulière	[-160 +125]
Poudre S0	argent	sphérique	[-25]
Poudre S1	argent	sphérique	[-38 +25]
Poudre S2	argent	sphérique	[-75 +38]
Poudre S3	argent	sphérique	[-106 +75]
Poudre S4	argent	sphérique	[-150 +106]

1. Estimation des rendements de projection

1.1. Méthodes par pesée

Le rendement de projection d'une poudre peut être déterminé de différentes manières. Une première méthode consiste à calculer le rapport entre la masse du dépôt adhérente au substrat et la masse de poudre qui est sortie de la buse durant la projection [KAI 2007].

$$rendement(\%) = \frac{masse\ du\ dépôt}{masse\ de\ poudre\ éjectée\ de\ la\ buse} * 100 \qquad \textit{Equation III. 1}$$

Aucune incertitude ne subsiste sur la masse du dépôt qui est obtenue par pesée en soustrayant la masse du substrat avant projection. Néanmoins, il en est autrement pour la masse de poudre projetée. Cette masse est égale au produit du débit massique de poudre (Q_{poudre}) par le temps effectif de projection. Le temps effectif de projection (t_{proj}) correspond au temps pour lequel le pistolet balaye le substrat et peut donc, moyennant quelques précautions, s'obtenir facilement.

$$masse\ de\ poudre\ éjectée\ de\ la\ buse = Q_{poudre} * t_{proj} \qquad \textit{Equation III. 2}$$

Même si le débit de poudre peut être mesuré expérimentalement et maintenu constant en fonction de la rotation de la roue doseuse, l'incertitude peut être grande car directement reliée à la coulabilité de la poudre. Les poudres d'argent présentent une mauvaise coulabilité provoquant une distribution de poudre saccadée. Une trop forte dispersion sur les valeurs de rendement a été constatée rendant ce moyen de quantification inadapté.

Une seconde méthode toujours basée sur des pesées a été entreprise. Celle-ci consiste à évaluer la masse du dépôt adhérent au substrat puis de la comparer à la masse de poudre restante dans le distributeur. La masse de poudre initialement versée dans le distributeur est pesée au préalable. Cette méthode a été utilisée dans le cas de la réalisation de dépôt épais (> 6 mm) projetés sur des substrats de dimensions 100x50 mm^2. L'incertitude qui pèse sur cette méthode est essentiellement liée à la masse de poudre présente dans la roue doseuse du distributeur qu'il est difficile de récupérer lors du nettoyage de celui-ci. Pour cette raison, cette méthode devient précise lorsque la perte durant le nettoyage devient négligeable par rapport à la masse déposée. Cette méthode a été retenue pour des masses déposées supérieures à 300 g.

1.2. Méthode par comptage

La réalisation d'échantillons épais n'est pas nécessairement compatible avec un travail de laboratoire et se rapproche plus de conditions industrielles. Par conséquent, nous avons choisi de travailler via une méthode fondée sur le comptage de particules élémentaires « splats ». L'obtention des splats est décrite dans le chapitre II. Le principe consiste à compter les particules adhérentes ainsi que les cratères après un passage de pistolet. Le rendement de projection est obtenu en appliquant la formule qui suit.

$$rendement(\%) = \frac{nombre\ de\ splats\ adhérents}{(nombre\ de\ splats\ adhérents + nombre\ de\ cratères)} * 100 \qquad \textit{Equation III. 3}$$

Ce rendement est représentatif de la première couche projetée et constitue la borne basse du rendement de projection. En effet, les particules s'empilant ensuite sur des particules de même nature ayant subi une oxydation minime voire inexistante, le rendement s'en trouvera augmenté.

1.3. Optimisation empirique du rendement de projection

La dernière méthode d'estimation du rendement (§1.2) a été employée. Dans le chapitre II, l'ensemble des poudres d'argent utilisées a été présenté mais seule la poudre I2 a été caractérisée en terme de rendement de projection. En effet, il s'agit d'une poudre assez grossière pouvant être considérée comme une limite haute à la projection cold spray où la taille des particules est communément comprise entre 10 et 50 μm.

L'influence de la distance de projection n'a pas été étudiée et a été arbitrairement fixée à 40 mm. En effet, une étude sur l'effet de la distance de projection sur le rendement de déposition du cuivre, de densité proche de celle de l'argent et présentant un comportement mécanique analogue, a montré que le rendement de dépôt était supérieur à une distance de projection de 30 mm qu'à 10 mm et trouve son maximum autour de 30 mm pour ensuite décroître progressivement. Contrairement à des matériaux présentant une masse volumique moindre (aluminium, titane…) pour lesquels le rendement décroît en fonction la distance de projection, les particules de cuivre les plus grosses continuent à accélérer en sortie de buse expliquant l'augmentation de rendement [LI08-1].

Débit de poudre	1,2 g.min^{-1}
Vitesse du pistolet	300 mm.s^{-1}
Distance de projection	40 mm
Buse	CGT MOC
Gaz porteur	Azote

Table III. 1 : Paramètres de projection constant utilisé pour l'étude sur le rendement de dépôt.

Afin d'évter l'oxydation de surface, les substrats de cuivre ont été polis au papier SiC grade 600. Afin de balayer l'ensemble de la gamme des paramètres de projection, trois températures, 300, 420 et 600°C et une variation de pression de 1 à 3 MPa par pas de 0,5 MPa a été retenue. Un comptage manuel des particules adhérentes et des cratères laissés par les splats ayant rebondis a été effectué, une technique de comptage par analyse d'image ne permettant pas de comptabiliser les cratères (Figure III.1). Afin d'avoir un échantillon représentatif, la population comptée, splats et cratères, s'élevait à 1000 individus au minimum.

1.4. Résultats et discussion

1.4.1 Rendements de projection

Les valeurs de rendement obtenues ont permis d'établir un graphique permettant de définir une fenêtre de paramètres de projection (Figure III.2). L'influence de l'augmentation du doublet pression/température est notable sur le rendement qui varie entre 8,9% et 99,2% sur la gamme balayée. La physionomie des courbes met en évidence des comportements différents en fonction de la température de projection utilisée. La courbe obtenue pour une température de 300°C ne présente pas une évolution linéaire du rendement alors que celle obtenue à 420°C voit croître son rendement de manière linéaire jusqu'à 93% à la pression maximale de 3 MPa. Cette différence de comportement met en évidence une adhésion aléatoire des particules projetées à 300°C, les valeurs de rendement obtenues étant tantôt proches des rendements à 420°C tantôt éloignées.

Cela semble souligner l'existence d'une température seuil en dessous de laquelle l'adhésion est davantage régie par l'ancrage mécanique. L'augmentation de la température à 420°C stabilise l'évolution du rendement et confirme l'importance de projeter à une température supérieure à la température seuil devant être ici comprise entre 300 et 420°C. Une température de projection portée à 600°C permet d'obtenir des rendements supérieurs à 99% dans 2 cas. La courbe obtenue évolue de manière parabolique voyant son optimum entre 2 et 2,5 MPa. La tendance de la courbe obtenue à 420°C n'est pas confirmée car le rendement pour 3 MPa ne se maintient pas à 99% mais au contraire diminue jusqu'à 95%. Cette diminution

illustre le principe d'adhésion des particules fondé sur la vitesse critique de dépôt mais aussi par le maintien de la vitesse des particules sous la vitesse d'érosion (Chap. I §1.2.2.)
A partir de la Figure III.2, la fenêtre de projection se définit comme :

- Si T = 600°C alors 2 < P < 2,5 MPa
- Si T = 420°C alors P = 3 MPa

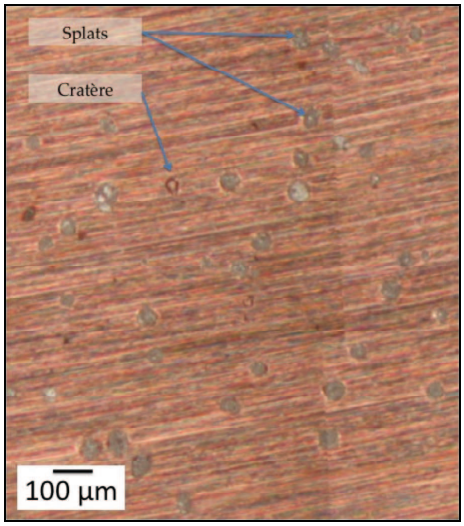


Figure III. 1 : Cliché optique en vue de dessus de splats d'argent et cratères sur substrats de cuivre.

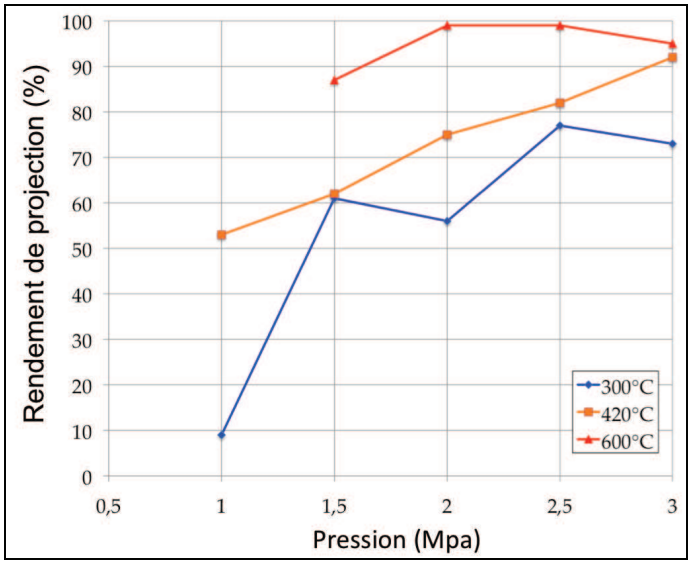


Figure III. 2 : Evolution du rendement de projection de la poudre I2 sur substrat de cuivre en fonction de la pression et de la température de projection.

1.4.2 Limitation de la méthode

Une estimation du rendement par comptage de splats est incomplète dans le sens ou l'adhérence en est réduite à une vision binaire, bonne adhérence si le splat est toujours ancré au substrat ou mauvaise adhérence si un cratère est observé.

Pour cette raison, des splats ont été observés en coupe sur un même échantillon obtenu aux paramètres 3MPa-300°C. Quatre coupes caractéristiques ont été retenues. Les splats

observés ont une taille relativement proche permettant d'imputer les variations observées à la seule vitesse d'impact sur le substrat.

Sur la Figure III.3a, le splat a subi une très forte déformation se traduisant par un encastrement total dans le substrat et par une éjection de matière (argent et cuivre) dans les zones les plus déformées à la périphérie de la particule. Le splat présenté en Figure III.3b est moins déformé que le précédent et reste bien ancré dans le substrat, sa vitesse d'impact devait être moins élevée mais néanmoins suffisante pour amorcer le phénomène d'éjection de matière. Lorsque la vitesse n'est pas suffisante pour déclencher l'éjection de matière, l'ancrage du splat dans le substrat n'est pas observé et s'accompagne d'une décohésion à la base de la particule. Seules les zones ayant subi du cisaillement adiabatique sur les côtés de la particule restent adhérentes. L'adhésion de la particule résulte d'une solidification rapide dans les zones de cisaillement avant que le rebond ne se produise. La figure III.3c illustre ce cas et démontre, par la même occasion, qu'un splat peut n'être que partiellement adhérent. Lorsque la solidification n'est pas assez rapide et que la vitesse n'est pas suffisante pour ancrer la particule par déformation plastique, le rebond est inévitable (Figure III.3d). De la matière provenant de la particule d'argent est restée adhérente au substrat dans la zone de cisaillement illustrant ainsi les explications précédentes.

L'adhésion d'une particule n'est donc pas un phénomène binaire mais bien dû à l'ancrage mécanique par déformation plastique complété par des phénomènes métallurgiques localisés dans les zones fortement cisaillées. Les interfaces feront l'objet d'une étude plus fine dans la troisième partie du chapitre.

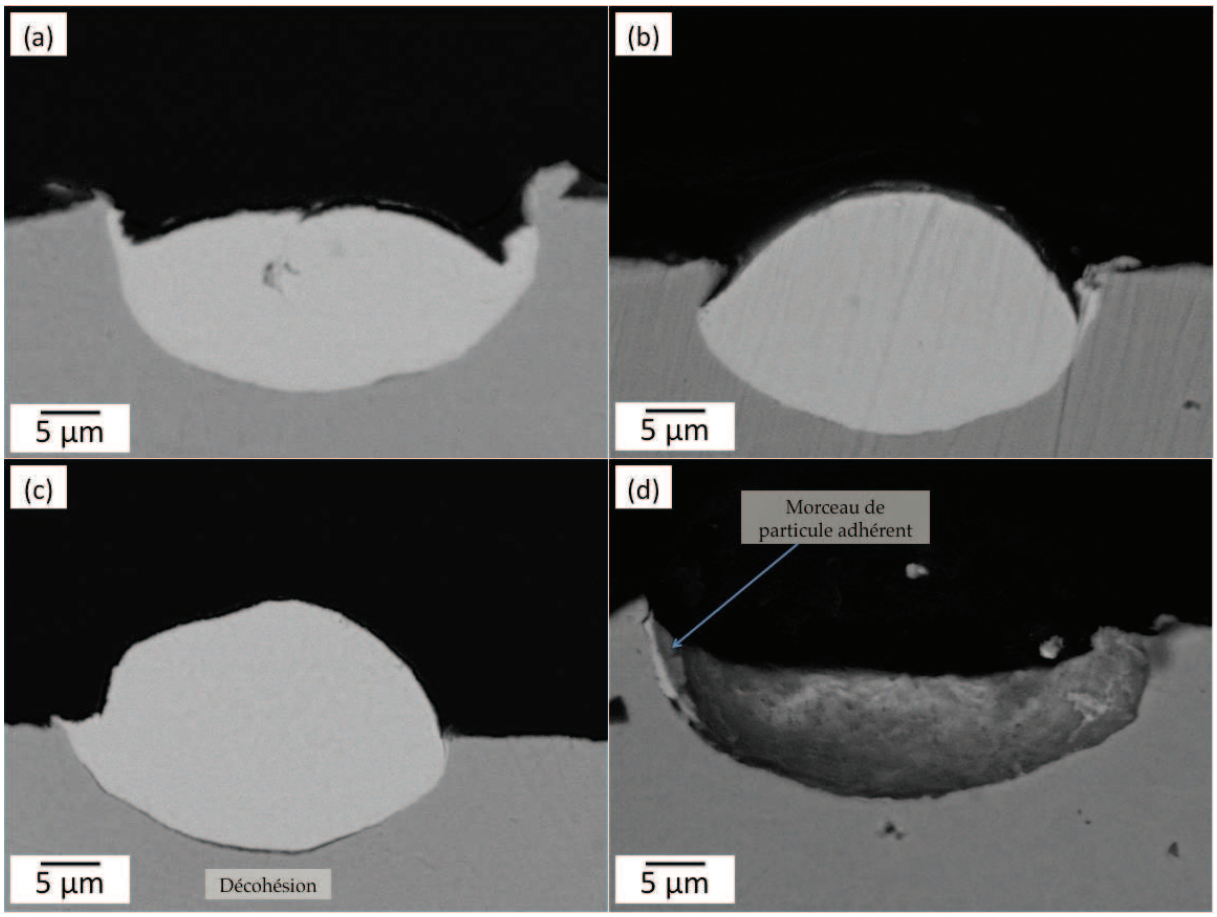


Figure III. 3 : Clichés MEB de splats d'argent : (a) Splat très déformé avec éjection de matière, (b) Splat très déformé avec recouvrement par le substrat, (c) Splat moins déformé, décohésion à l'interface avec le substrat en fond de cratère, (d) Cratère avec présence d'un morceau de particule d'argent restant adhérent après décohésion totale de la particule.

2. Optimisation de la microstructure

2.1. Du splat au dépôt à porosité maîtrisée

Afin de valider les rendements de projection obtenus par l'étude sur les splats, trois dépôts épais ont été élaborés avec différentes conditions de projection avec la poudre I2.

Pression (MPa)	Température (°C)	Vitesse pistolet ($mm.s^{-1}$)	Débit poudre ($g.min^{-1}$)	Distance de projection (mm)	Porosité 2D (%)
2	300	300	20	40	1,1
3	300	300	20	40	0,35
3	420	300	20	40	0,15

Table III. 2 : Paramètres utilisés pour l'élaboration des dépôts à partir de la poudre I2.

La porosité a été déterminée par analyse d'images sur une zone de 6 mm de long afin d'obtenir des valeurs représentatives compte tenu de la porosité réduite que présentent les dépôts (Table III.2).

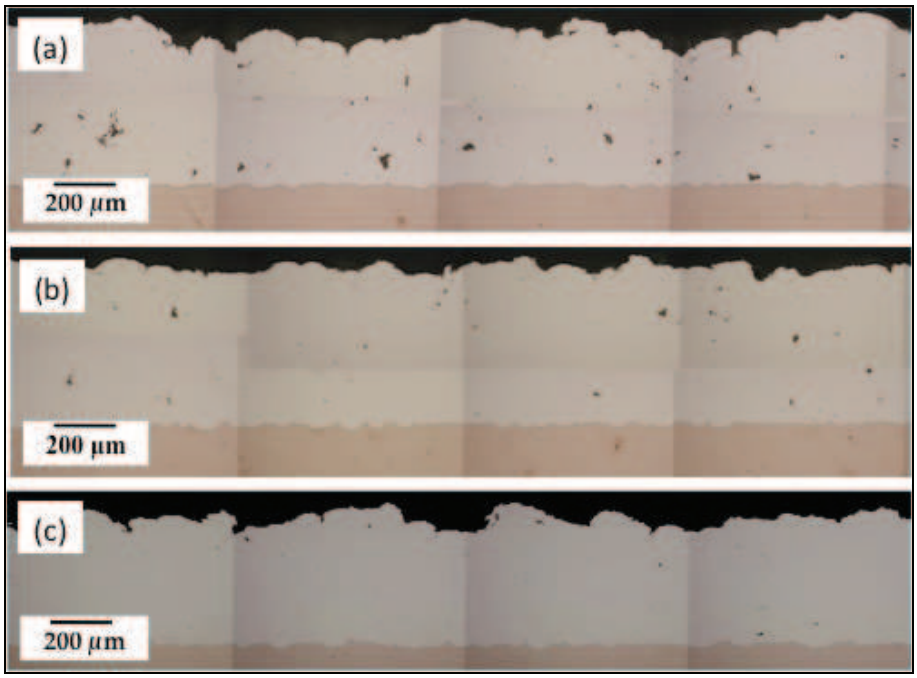


Figure III. 4 : Dépôts d'argent à partir de la poudre I2: (a) 2MPa-300°C, (b) 3MPa-300°C, (c) 3MPa-420°C.

La porosité obtenue pour les revêtements n'excède pas 1,1%, même pour le doublet de paramètres ayant conduit à un rendement de 56% dans l'étude des particules élémentaires (Figure III.4). Les épaisseurs de dépôts obtenues à 300°C, que ce soit à 2 MPa ou 3 MPa, sont quasiment identiques et confirment que le rendement de projection Ag/Ag est proche de 100%. L'augmentation conjuguée de la pression et de la température conduit à une réduction de la porosité qui devient quasiment nulle pour les paramètres les plus élevés. L'épaisseur du dépôt obtenue à 420°C est plus faible car la projection s'est interrompue au cours de la gamme à cause du bouchage de la partie du tuyau d'alimentation située dans le pistolet de projection. Pour la même raison, des projections aux paramètres ayant donné les meilleurs rendements pour les particules élémentaires n'ont pas pu être réalisées. Des projections complémentaires ont permis

la réalisation de dépôts épais pour des paramètres de projection de 3 MPa 400°C sans bouchage du tuyau d'alimentation en poudres.

2.2. Dureté

L'évolution de la dureté dans le substrat et le dépôt a été déterminée pour un dépôt d'argent de 500 μm d'épaisseur élaboré dans les conditions optimales de projection (3 MPa - 400°C) à partir de la poudre I2. La courbe obtenue correspond à la moyenne de 5 filiations réalisées suivant l'épaisseur du dépôt (Figure III.5).

La forte déformation durant la projection a entraîné un écrouissage très important de la poudre d'argent et du substrat de cuivre. En effet, la poudre d'argent initialement mesurée à 60,7±5 $HV_{0,05}$, voit sa dureté dépasser 140$HV_{0,05}$ sur toute l'épaisseur du dépôt. L'évolution de la dureté étant relativement constante sur toute l'épaisseur du dépôt, le phénomène d'écrouissage progressif des couches observé dans [VST02] [CHR08] pour d'autres matériaux semble s'effectuer quasiment directement pour une poudre de la granulométrie considérée. Le substrat est quant à lui écrouit sur une distance d'environ 100 μm sous l'interface. Des filiations de dureté effectuées à une charge faible et un pas réduit sont présentées au paragraphe 4.4 relatif à l'écrouissage du substrat dans le cas où la nature de la poudre varie.

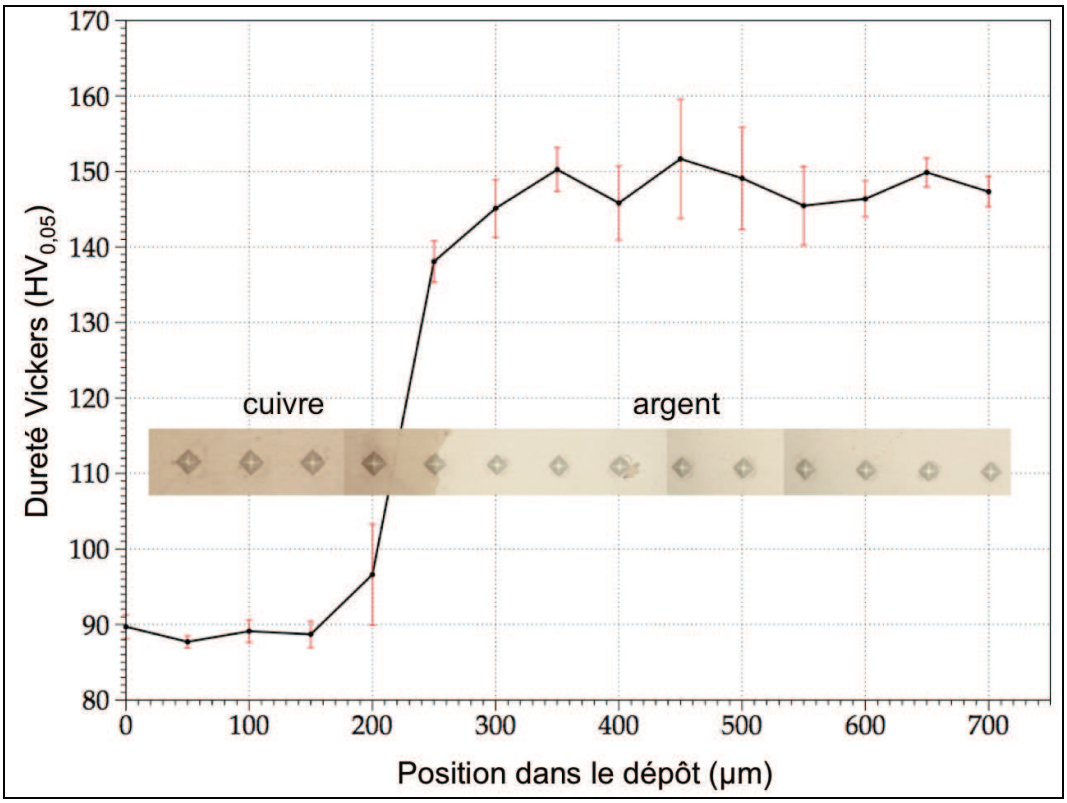


Figure III. 5 : Evolution de la microdureté dans un dépôt d'argent élaboré avec la poudre I2.

Des mesures de dureté sur des particules élémentaires projetées ont aussi été effectuées à une charge de 2g (Figure III.6). Les niveaux de dureté atteints au cœur du splat sont tout à fait comparables aux mesures effectuées dans un dépôt, bien que plus dispersées, augurant la possibilité d'un léger écrouissage supplémentaire. Les valeurs de dureté au niveau du substrat sont plus faibles dans les zones de cisaillement probablement du fait d'un adoucissement provoqué par l'élévation de la température à l'impact. Les zones du substrat plus éloignées du cisaillement sont légèrement plus dures, passage de 120 $Hv_{0,002}$ à 140$Hv_{0,002}$ environ, car la température atteinte n'a pas permis l'adoucissement. Enfin, la dureté du substrat revient à son

niveau d'origine, aux alentours de $90Hv_{0,002}$, dès que l'éloignement de la particule devient supérieur à 30 μm sur les côtés et 50 μm en fond de particule.

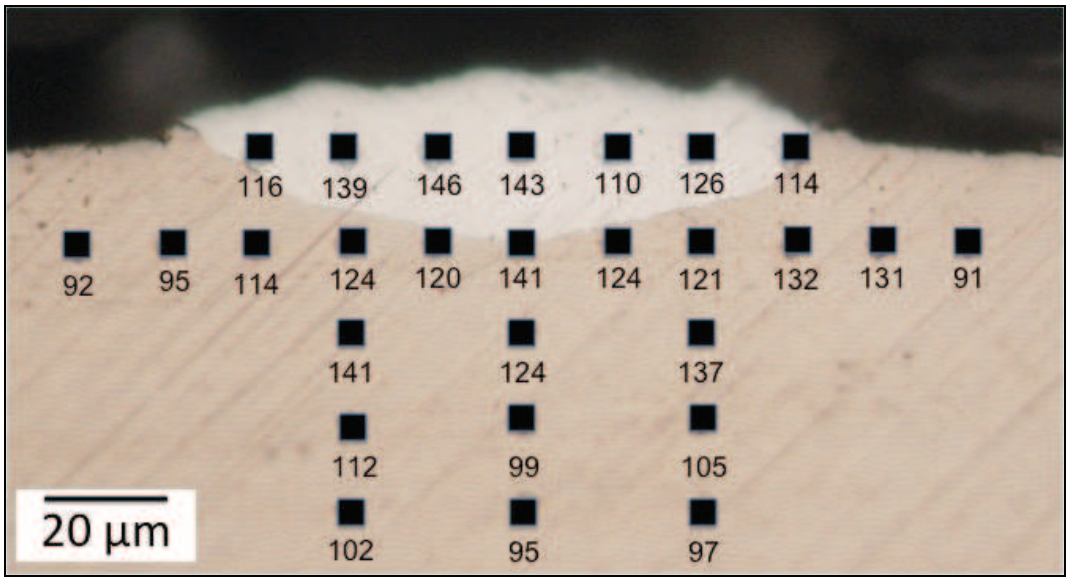


Figure III. 6 : Evolution de la dureté $Hv_{0,002}$ dans un splat d'argent (poudre I2) et le substrat après impact.

2.3. Quantification 3D de la porosité dans la matrice d'argent

La caractérisation bidimensionnelle de la porosité a été complétée par une quantification tridimensionnelle par microtomographie à rayons X. Ce type d'étude se démocratise dans le domaine des matériaux élaborés par projection thermique [AMS08-1] [ZHA08]. Deux poudres d'argents notées I2 et I3 ont été employées. L'utilisation de la poudre I3, plus grossière, se justifie pour l'obtention d'un dépôt présentant une porosité plus élevée que les dépôts caractérisés en 2D. Ces deux dépôts ont été élaborés avec des paramètres de projection de 3 MPa et 300°C, proches des paramètres optimisés pour la poudre I2.

La préparation des échantillons ainsi que l'acquisition des images sont décrits dans le chapitre II. L'appareil utilisé est le microtomographe VTome 240 disponible au CRT Métrologie de Morlaix. La granulométrie des poudres étant relativement élevée, des carottages cylindriques Ø 1,5mm suivant la direction de projection ont été réalisés par électroérosion afin d'obtenir une représentativité suffisante (Figure III.7). L'usinage de l'ensemble dépôt+substrat permet de définir précisément la position de la zone étudiée vis-à-vis de l'interface avec le substrat, le substrat étant aussi scanné. La taille de voxel obtenue par ce dispositif expérimental est de 7,2 μm à tension d'accélération de 130 kV. L 'argent impose de travailler à une énergie de faisceau très élevée malgré la petite taille des éprouvettes scannées de par son numéro atomique Z=47. Il s'agit d'un matériau très atténuant comparé à des matériaux comme les alliages d'aluminium, les polymères ou composites à matrice organique, les mousses ou les matériaux du vivant, plus classiquement étudiés en tomographie.

La fraction de porosité a été calculée pour les deux dépôts considérés après traitement d'image (chapitre II § 3.2.3.) sur une épaisseur de 2500 et 3000 μm pour les dépôts élaborés à partir de la poudre I2 et I3 respectivement. Contrairement à ce que semblent indiquer les reconstructions (effet d'optique) (Figure III.8), les fractions de porosité 3D sont très faibles et s'élèvent à 0,55% (poudre I2) et 1,78% (poudre I3). Les valeurs de porosité sont données à 0,01% pour mettre en évidence des taux de porosité parfois inférieurs à 0,1%. L'erreur liée au traitement d'images peut néanmoins être supérieure à 0,01%. L'effet de la granulométrie est nettement perceptible et confirme la tendance d'utilisation de poudres fines pour la projection cold spray.

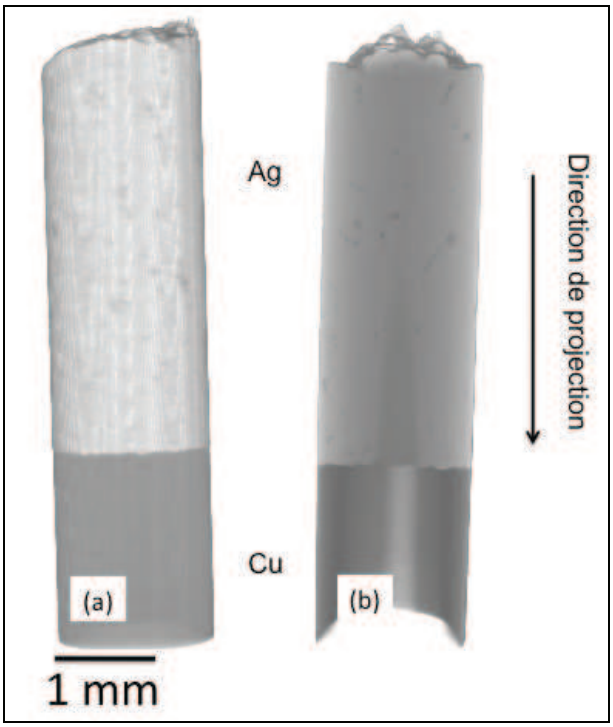


Figure III. 7 : Reconstruction d'une carotte d'argent obtenue à partir de la poudre I3 : (a) volume total, (b) en coupe.

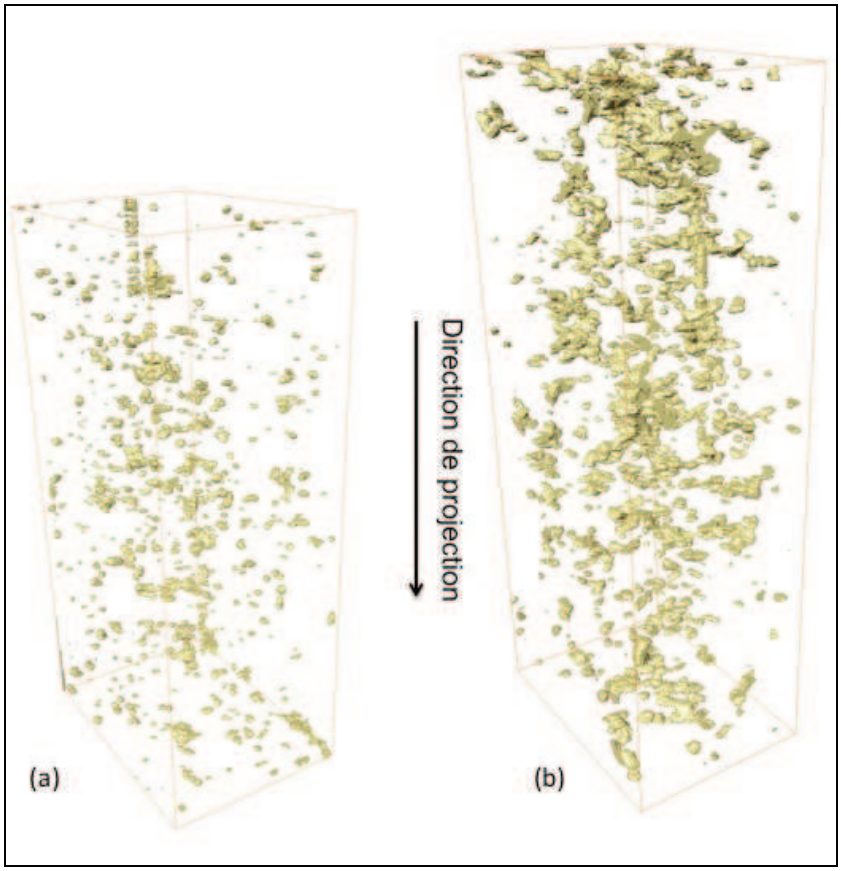


Figure III. 8 : Visualisation de la porosité après traitement d'image et reconstruction : (a) Dépôt d'argent à partir de la poudre I2 volume de 850x1160x2500µm³, (b) Dépôt d'argent à partir de la poudre I3 volume de 850x1160x3000µm³.

2.4. Comparaison des caractérisations 2D et 3D

Les caractérisations 2D et 3D de la porosité ont été comparées afin de valider la méthode de quantification. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de la porosité dans l'épaisseur par tranches de 500 μm à partir de l'interface avec le substrat en 2D et 3D. La porosité 2D a été déterminée sur une zone de 6000x500 μm^2.

2.4.1. Dépôt obtenu à partir de la poudre I2

Le taux de porosité 2D est toujours sensiblement inférieur à celui mesuré en 3D malgré la non prise en compte des pores d'une taille inférieure à 7,2 μm (Figure III.9). Une explication à cette différence réside dans l'influence du mode préparation des échantillons. En effet, le polissage mécanique préalable à la réalisation des micrographies servant à l'analyse 2D peut s'accompagner de beurrage. Ce phénomène a été parfois mis en évidence à l'interface Ag/Cu (Figure III.10). Néanmoins, ce beurrage est quasiment impossible à mettre en évidence au sein du dépôt d'argent à moins d'effectuer une attaque chimique ; le risque étant la création d'une porosité initialement absente par attaque des joints interparticulaires et arrachement des particules correspondantes qui présentaient une adhésion faible avec le dépôt. Il faut néanmoins souligner que le beurrage touche uniquement les pores de petite taille pouvant être facilement comblés, ce qui est effectivement le cas pour un dépôt très dense avec une porosité systématiquement inférieure à 1%. Une étude sur la répartition de la taille des pores (§ 2.5.) confirme cette hypothèse. L'évolution de la porosité en fonction de l'épaisseur ne présente pas de tendance marquée, la densité du dépôt pouvant être considérée comme constante, en accord avec l'évolution de la dureté étudiée au paragraphe 2.2.

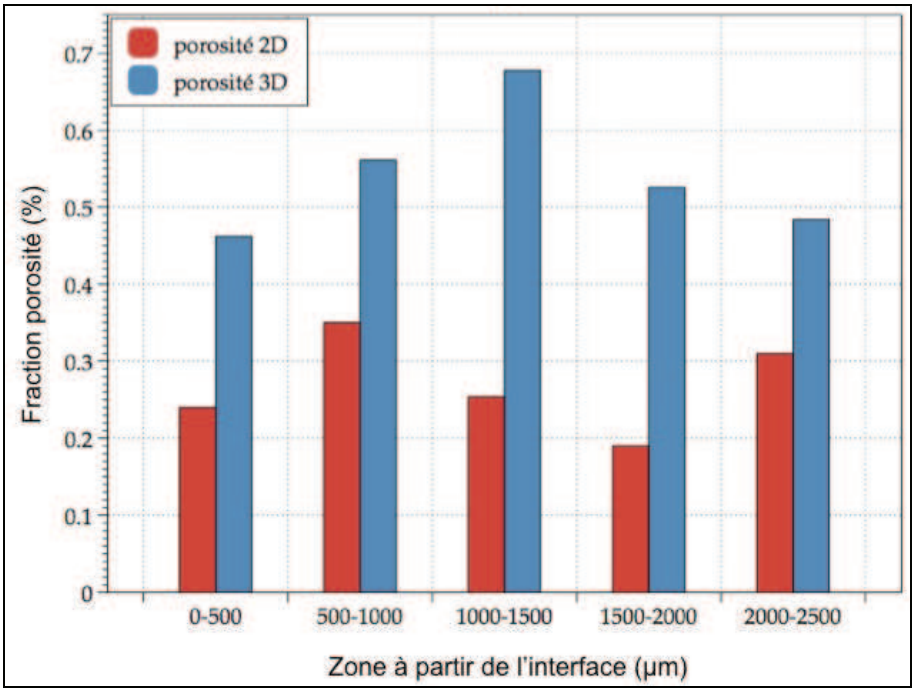


Figure III. 9 : Comparaison de la porosité 2D et 3D dans un dépôt obtenu à partir de la poudre I2.

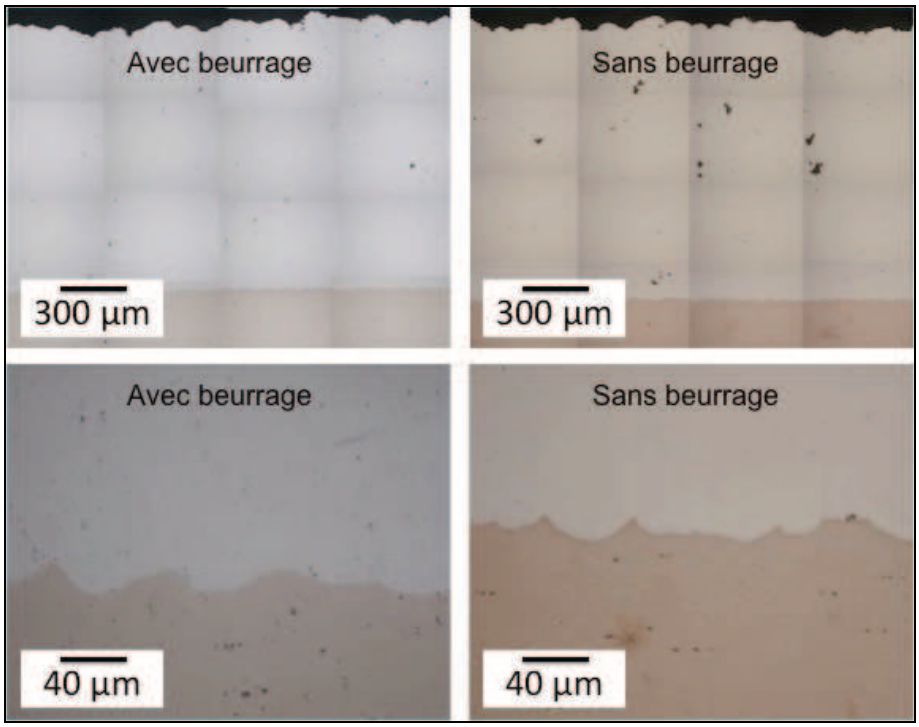


Figure III. 10 : Mise en évidence du phénomène de beurrage engendré par le polissage mécanique sur un dépôt d'argent pur (poudre I2) projeté sur un substrat de cuivre.

2.4.2. Dépôt obtenu à partir de la poudre I3

Contrairement au dépôt précédent, le dépôt obtenu avec la poudre I3 ne présente pas un taux de porosité 3D systématiquement supérieur au taux 2D (Figure III.11).

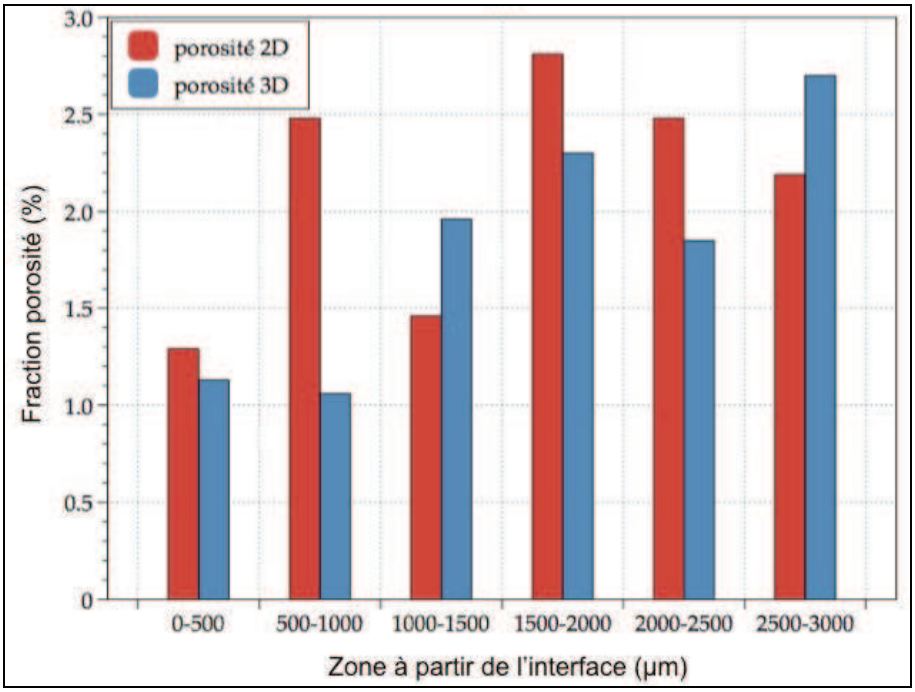


Figure III. 11 : Comparaison de la porosité 2D et 3D dans un dépôt obtenu à partir de la poudre I3.

L'évolution du taux de porosité 2D en fonction de l'épaisseur est assez irrégulière avec des variations comprises entre 1,3 et 2,8%. L'évolution de la porosité suivant l'analyse 3D débute à 1,1% pour jusqu'à 2,7%. Un effet de densification, difficile à démontrer pour le précédent dépôt, est ici mis en évidence. Les fortes variations 2D sont révélatrices du phénomène d'arrachement occasionné par le polissage mécanique. Ce phénomène, opposé au beurrage présent pour le dépôt issu de la poudre I2, est révélateur d'une mauvaise adhésion entre les particules d'argent au sein du dépôt.

2.4.3. Discussion

En se référant à ces deux cas, il apparaît que la qualité d'un dépôt peut être estimée vis-à-vis du comportement lors du polissage, un dépôt dense avec une bonne adhésion interparticulaire ayant tendance à minorer la porosité par beurrage tandis qu'un dépôt plus poreux avec une cohésion médiocre verra croître sa porosité par arrachement.

Mesuré à proximité du substrat, le taux de porosité n'est pas foncièrement différent entre les deux dépôts (0,45% et 1,1% pour les dépôts I2 et I3 respectivement). Dans le cas du dépôt obtenus avec la poudre I2, le taux de porosité 3D reste quasiment constant entre 0,45 et 0,67% tandis que pour le dépôt élaboré avec une poudre grossière I3, ce taux de porosité 3D triple pratiquement, passant de 1,1 et 2,7% entre l'interface avec le cuivre et le haut du dépôt. La densification du dépôt en cours de projection pour une poudre grossière réduit la porosité sans pour autant améliorer la cohésion interparticulaire, les phénomènes métallurgiques telle une éventuelle fusion [BAR04] lors de l'impact n'ayant plus lieu. Ainsi, la porosité globale d'un dépôt mesurée par tomographie n'est pas un indicateur suffisant, l'évolution de la porosité dans l'épaisseur des dépôts est un bien meilleur indicateur pour statuer sur leur qualité.

Pour conclure, la quantification 2D de la porosité donne la borne basse dans le cas d'un dépôt cohérent ou la borne haute pour un dépôt présentant une cohésion interparticulaire médiocre. La quantification 3D donne une valeur plus réaliste de la porosité sous réserve de la représentativité suffisante de l'échantillon analysé. En outre, la détection des pores de petite taille est limitée par la résolution de la technique, ce qui minore par conséquent la porosité mesurée par rapport à la porosité réelle. Ces deux méthodes de quantification demeurent complémentaires. D'un point de vue plus pratique, il apparaît que la réalisation de dépôts denses et cohérents passera par l'utilisation de poudres d'une granulométrie inférieure ou égale à 75 μm.

2.5. Caractérisation de la porosité 3D

L'avantage de la microtomogaphie par rapport à l'analyse 2D de micrographies est de disposer d'informations quantifiables telles la taille des pores ou leur nombre dans une zone donnée. Une telle analyse a donc été effectuée sur les échantillons « scannés ». Les répartitions en taille des pores assimilés aux sphères équivalentes de même volume sont représentées pour les dépôts élaborés avec les poudres irrégulières I2 [-75 +38] et I3 [-125 +75] (Figure III.12).

Il ressort de cette analyse que la taille du plus grand nombre de pores est comprise entre 15 et 20 μm pour la poudre I2 tandis que ce même pic de la fonction de répartition se décale entre 20 et 25 μm pour la poudre I3. Cette tendance est confirmée par la comparaison des fonctions de répartition cumulées (Figure III.13). Il est notable que 90% des pores du dépôt I2 ont une taille inférieure à 50 μm tandis que cette taille est portée à 80 μm pour le dépôt I3. Cette constatation renforce encore l'intérêt d'utiliser des poudres fines.

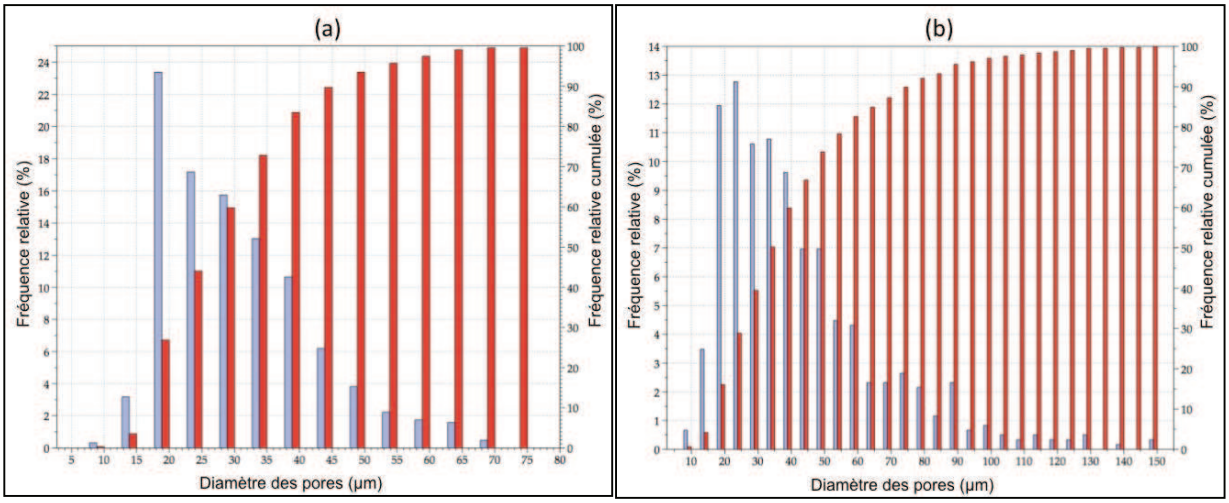


Figure III. 12 : Répartition en taille de la porosité 3D dans les dépôts d'argent élaborés à 3 MPa-300°C : (a) poudre I2 [-75 +38], (b) poudre I3 [-125 +75].

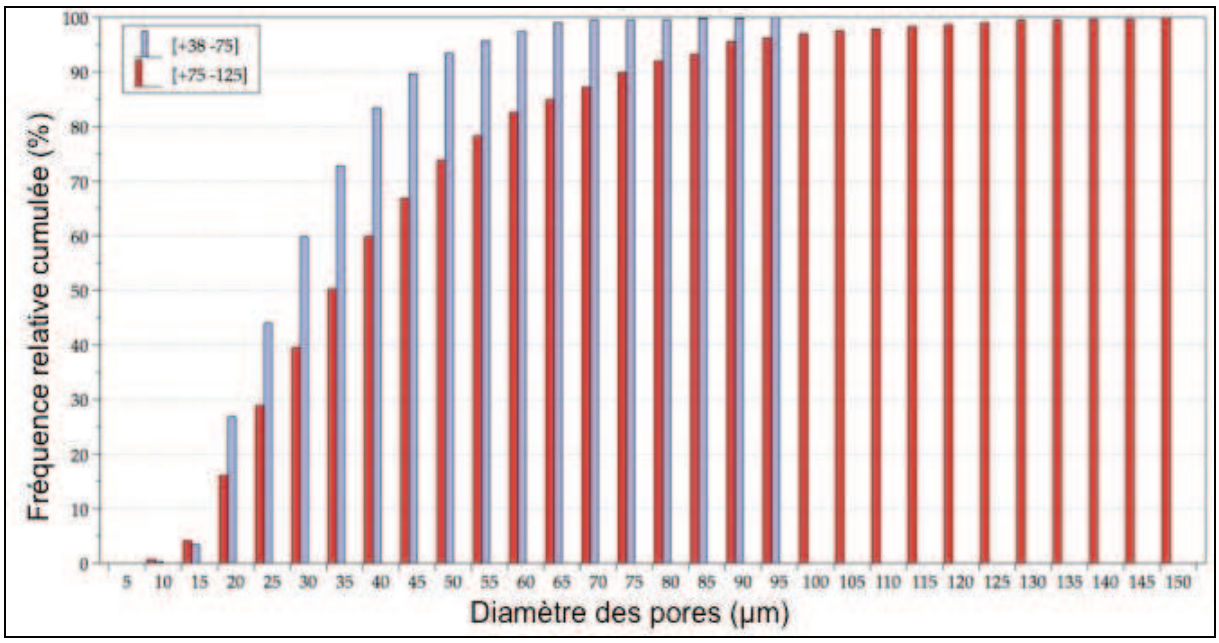


Figure III. 13 : Comparaison de la distribution de la porosité 3D dans deux dépôts élaborés avec la poudre I2 [-75 +38] et la poudre I3 [-125 +75].

3. Phénoménologie de construction des dépôts

3.1. Adhésion de la première couche

Le facteur clé déterminant la construction d'un dépôt est la formation de la première couche sur le substrat via l'adhésion des premières particules. Plusieurs théories expliquant le phénomène d'adhésion sont expliquées dans le chapitre I. Une explication unique pour décrire le phénomène d'adhésion n'existe pas, chaque couple de matériaux doit être considéré comme un cas propre d'étude. Une caractérisation à échelle fine des interfaces est la seule méthode en mesure de fournir a posteriori les mécanismes régissant l'adhésion d'un couple de matériaux donnés.

3.1.1. Analyse à la microsonde de Castaing

L'observation des interfaces ne peut être conduite au moyen de techniques classiques comme la microscopie électronique en balayage car l'effet de beurrage du cuivre par l'argent empêche une bonne résolution de l'interface. Une analyse de l'interface Ag/Cu à la microsonde de Castaing a été tout de même réalisée sur une zone exempte de beurrage. Une zone de transition d'environ 1 μm est visible sur les cartographies X à l'interface argent cuivre (Figure III.14). Un profil X a été effectué à travers l'interface afin de quantifier les pourcentages atomiques de l'argent, du cuivre, de l'oxygène et du soufre. Etant donné que la poire d'interaction électrons-matière est de l'ordre de 1 μm^3, il est uniquement possible de conclure que, si les phénomènes de fusion et/ou diffusion entre argent et cuivre sont provoqués par l'impact, ceux-ci sont cantonnés à des distances d'environ 2 μm d'après les profils (Figure III.15).

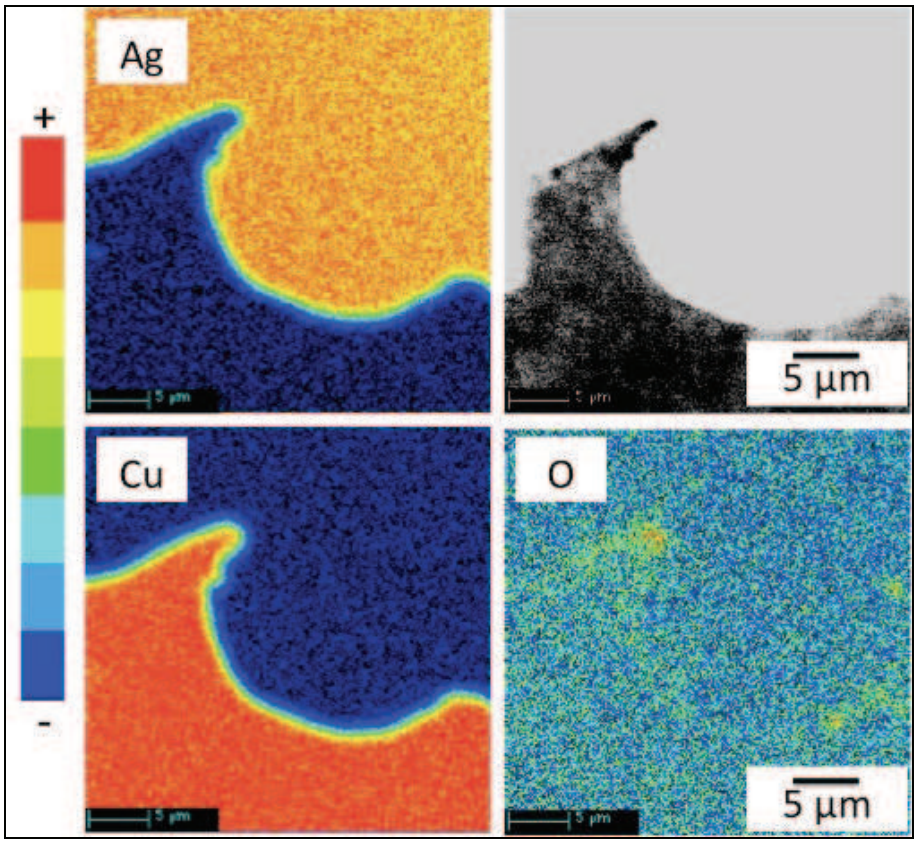


Figure III. 14 : Cartographies X et image en électrons rétrodiffusés de l'interface Ag/Cu (éléments Ag, Cu, O, raies L, L, K respectivement).

L'oxygène est en quantité plus importante dans le dépôt mais reste néanmoins à l'état de traces ce qui confirme l'obtention de dépôts non oxydés par projection cold spray. Le soufre a été recherché du fait de la fragilisation de l'argent par le soufre. Les quantités retrouvées sont inférieures à 3 p.p.m dans l'argent et nulles dans le cuivre (Figure III.15). Ces observations sont conformes à la bibliographie car il a déjà été montré que les zones d'interaction étaient très localisées et de taille submicronique [BAR04].

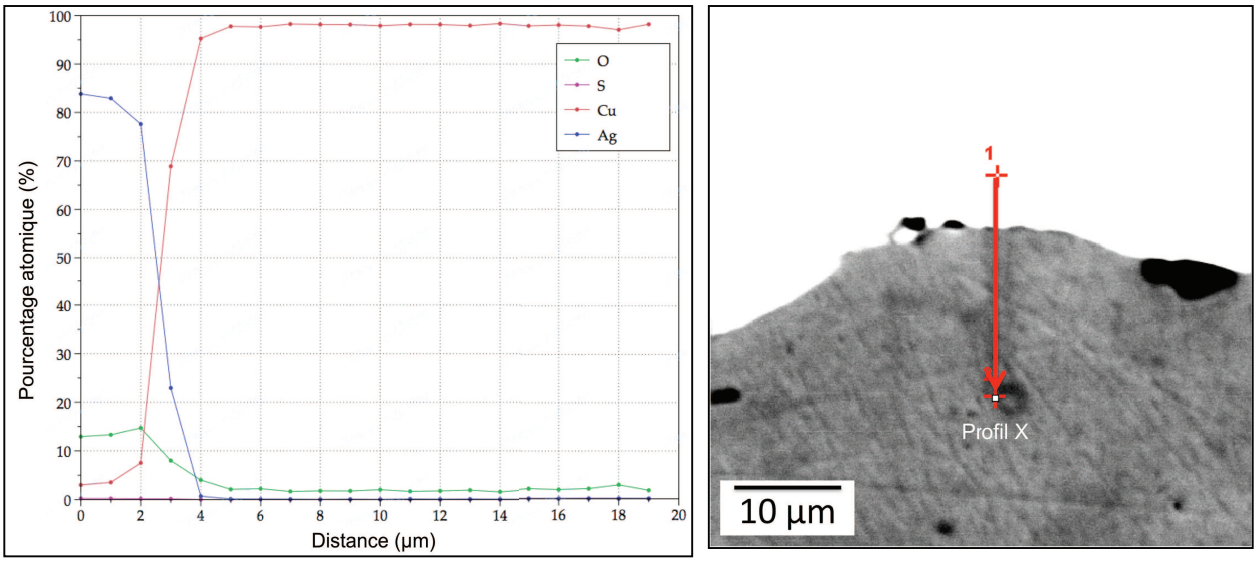


Figure III. 15 : Profils WDS obtenus par microsonde de Castaing d'une interface Ag/Cu.

3.1.2. Analyse par microscopie électronique en transmission

Compte tenu de la taille des zones d'interaction, la microscopie électronique en transmission sur lame mince s'est avérée être la technique propre à l'analyse des mécanismes d'adhésion à une échelle nanométrique (Chap. II § 3.1.2.). Cette technique a déjà fait ses preuves pour d'autres matériaux [BAR04] [BOR08] [RIC08].

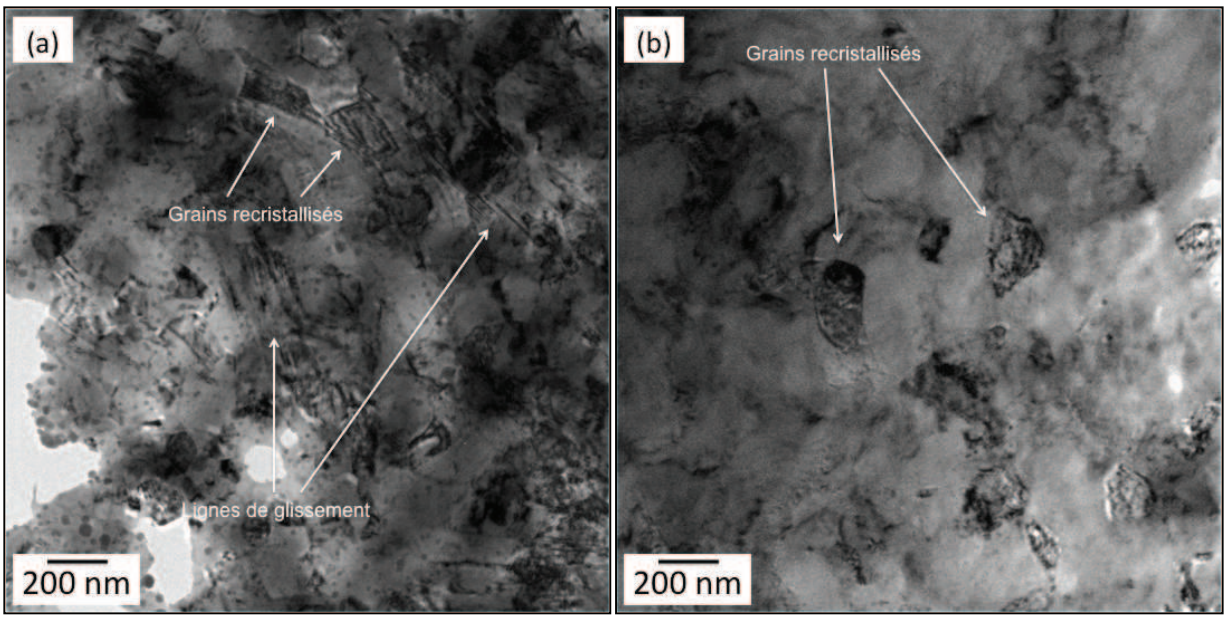


Figure III. 16 : Clichés MET en fond clair : (a) Dans l'argent, (b) Dans le cuivre.

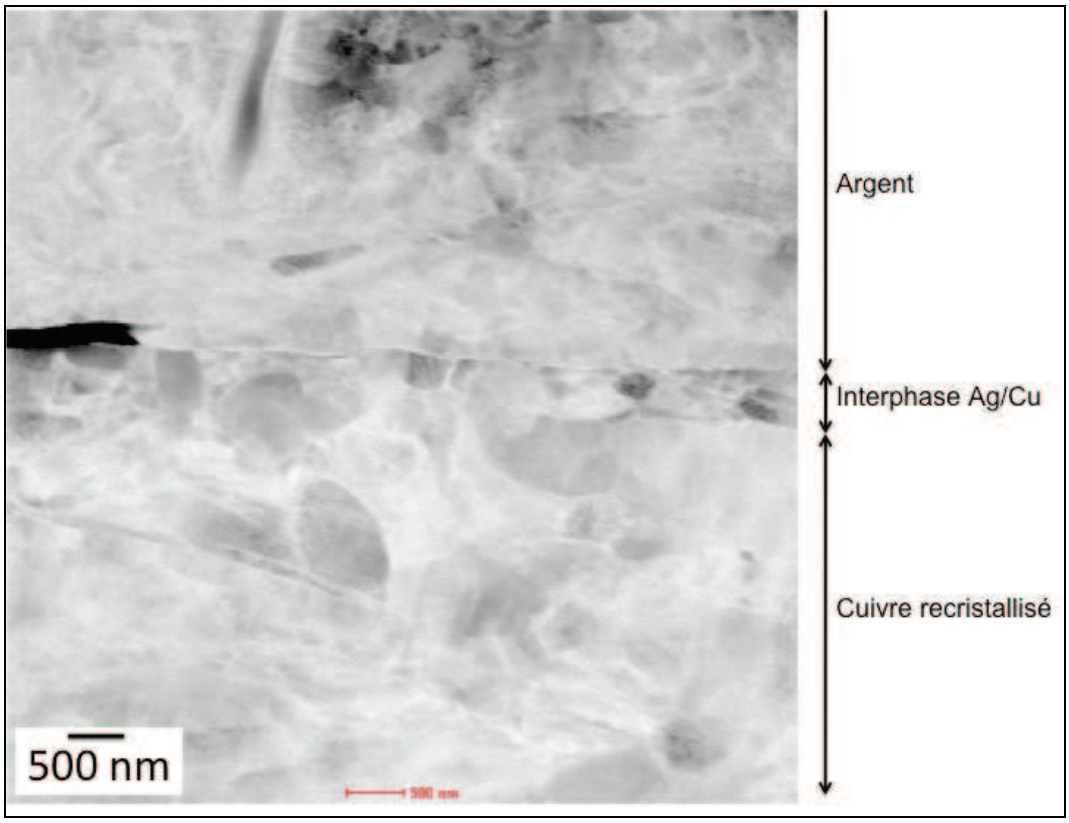


Figure III. 17 : Interface Ag/Cu.

Des observations à échelle fine à proximité de l'interface ont permis de mettre en évidence la recristallisation de grains accompagnée de glissements au sein de l'argent (Figure III.16a). Les mêmes caractéristiques propres aux grandes déformations ont été repérées dans le cuivre (Figure III.16b).

L'observation de l'interface Ag/Cu permet de différencier quatre zones : l'argent, une interphase argent/cuivre (< 500 nm), une zone où le cuivre a subi une recristallisation dynamique durant l'impact de la particule d'argent (2 μm au maximum) et enfin le cuivre du substrat sans recristallisation (Figure III.17).

Pour compléter l'analyse et identifier les mécanismes interfaciaux d'adhésion, des profils ont été réalisés à travers l'interface Ag/Cu. Sur l'ensemble des profils effectués, deux des plus caractéristiques ont été retenus. Ils ont été effectués sur des distances de 120 et 200 nm. Compte tenu du mode de préparation de la lame, il n'est pas possible de situer les profils par rapport à une zone précise de la particule.

Un profil effectué sur une interface très nette (sans interphase) met en évidence une zone d'interaction Ag/Cu de l'ordre de 20 nm (Figure III.18a). La transition Ag/Cu est pentue si bien que la création d'une quelconque interphase ne peut être déterminée. L'oxygène ne varie pas de manière significative, une légère augmentation est constatée lors du passage dans l'argent probablement due à l'oxygène initialement présent dans la poudre avant projection. Dans ce cas, l'adhésion peut être imputée à de la diffusion à l'état solide sur de faibles distance sans passage par la fusion.

Le second profil diffère très sensiblement du premier (Figure III.18b). En effet, la création d'une interphase de 20 nm d'épaisseur est observée. Celle-ci présente une composition massique d'argent et cuivre à parts quasiment égales (environ 40%pds chacune). La quantification de l'oxygène permet de mettre en évidence une augmentation locale de 5%pds à plus de 25%pds au niveau de l'interphase. Cette brusque variation du taux d'oxygène étaye la possibilité d'une fusion très localisée à l'interface. Cette fusion n'est pas présente tout le long de l'interface comme le démontre l'autre profil seulement distant de 200 nm ce qui montre que l'adhésion des particules n'est pas le fait d'un mécanisme unique mais bien du couplage de

phénomènes métallurgiques, diffusion à l'état solide ou liquide, et d'un ancrage mécanique. Le type de mécanisme est étroitement dépendant des contraintes subies à l'impact. Ainsi, les zones subissant du cisaillement adiabatique sont plus propices à une augmentation locale de la température et, par conséquent, à une adhésion par fusion comme cela a été montré dans le travail de thèse de S. Guetta [GUE10].

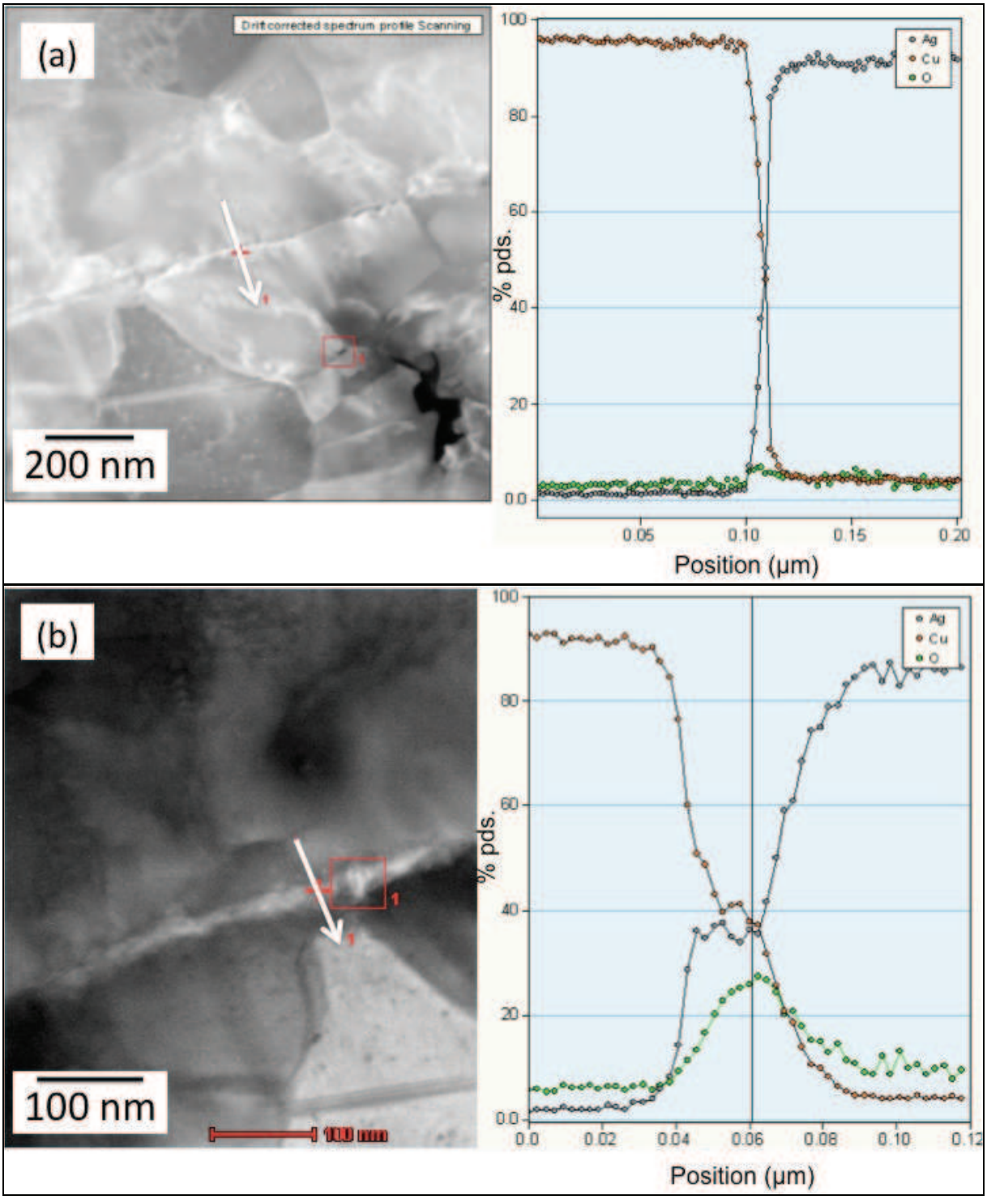


Figure III. 18 : Clichés MET de l'interface Ag/Cu : (a) Cliché en fond sombre et profil démontrant une diffusion à l'interface Ag/Cu, (b) Cliché en fond clair et profil démontrant une fusion (et diffusion) de l'interface Ag/Cu.

3.2. Construction du dépôt

Les précédentes caractérisations ont montré que la construction d'un dépôt d'argent sur un substrat de cuivre se prête bien à la projection cold spray. La construction de la première couche est le résultat du couplage entre ancrage mécanique et phénomène d'adhésion d'origine métallurgique sur de faibles distances. L'étape visant à traiter la surface du substrat pour qu'elle soit propice à l'adhésion des particules comme cela a pu être observé pour d'autres matériaux, soit par préchauffage/martelage [OGA08] ou traitement laser [JEA09-1], n'est pas nécessaire pour augmenter le rendement de projection. En effet, des rendements de projection élevés ont été constatés pour des splats projetés sur des substrats de cuivre exempts de toute préparation préalable (Figure III.19).

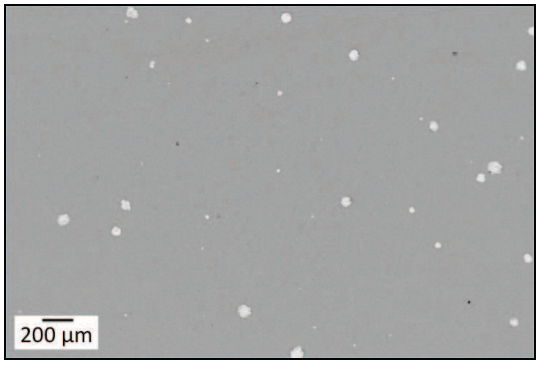


Figure III. 19 : Cliché MEB en vue de dessus de splats d'argent poudre I2 sur substrat de cuivre sans préparation : rendement de projection voisin de 100% pour des paramètres de projection de 3 MPa - 400°C.

L'obtention de dépôts denses est reliée à une optimisation des paramètres de projection, tels la pression de projection, la température de projection ainsi que la granulométrie de la poudre. Une taille de poudre limite est tout de même constatée sans quoi il est impossible d'obtenir une densité supérieure à 99% pour les paramètres de projection utilisés. Les paramètres de projection optimaux étant déterminés pour une poudre ayant une taille maximale de 75 μm, des particules de taille supérieure nécessitent une vitesse plus importante pour garantir un taux de porosité équivalent. Augmenter la vitesse des particules est possible en accroissant la vitesse du gaz porteur via l'augmentation de la température et/ou de la pression. Dans la configuration actuelle seule la température peut être augmentée et ce malgré le bouchage du tuyau d'alimentation en poudre pour une température supérieure à 400°C pour les particules fines. En effet, ce bouchage est provoqué par l'adhésion de particules d'argent dans la partie du tuyau chauffée par le gaz porteur (Figure III.20). Cette adhésion est liée tant à la température de la paroi du tuyau d'alimentation qu'à la taille des particules d'argent. Le réchauffement des particules dans un flux gazeux étant inversement proportionnel à la taille de particules [STO01], il est donc possible d'augmenter la température du gaz porteur pour les particules d'une taille supérieure à 75 μm sans occasionner de bouchage.

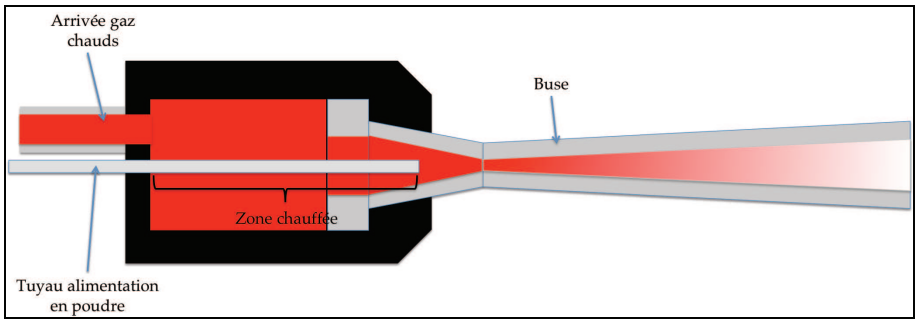


Figure III. 20 : Chauffage du tuyau d'alimentation en poudre.

4. Effets microstructuraux sur les dépôts

Résumer l'obtention de la densité des dépôts par l'optimisation de la granulométrie de la poudre, de la pression et de la température de projection est réducteur. En effet, la réduction de la porosité est obtenue par la déformation plastique des particules de poudre lors de l'impact. La déformation plastique dépend de la microstructure des particules avant projection. L'influence de la microstructure de la poudre sur son aptitude à la déformation est étudiée dans cette partie. Pour ce faire, des essais de microdureté et de nanoindentation ont été réalisés sur différentes poudres d'argent. Les mesures de microdureté et nanoindentation ont fait l'objet d'une discussion. Un dépôt élaboré à partir d'une poudre d'argent sphérique, notée poudre S2, a été comparé au dépôt étudié dans le paragraphe 2.2.

4.1. Influence du procédé d'élaboration des poudres

4.1.1. Microstructures

Les poudres irrégulière et sphérique utilisées pour les dépôts, notée I2 et S2, qui ne diffèrent pas en granulométrie ont subi une attaque chimique afin de révéler les structures granulaires avant projection (Figure III.21).

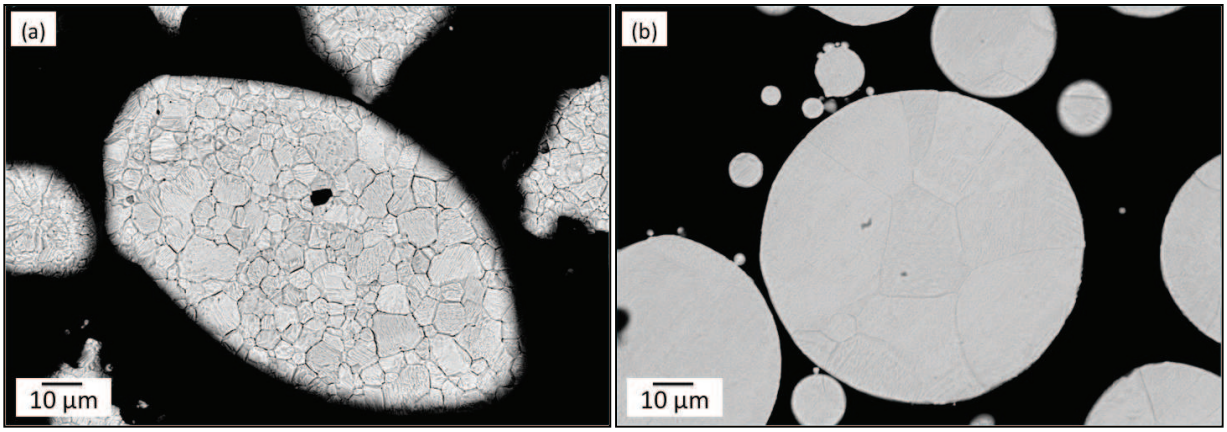


Figure III. 21 : Clichés MEB de particules d'argent après attaque chimique : (a) poudre d'argent irrégulière [+38 -75] (poudre I2), (b) poudre d'argent sphérique [+38 -75] (poudre S2).

Les modes d'obtention de ces poudres diffèrent, la poudre I2 a été obtenue par atomisation à l'eau tandis que la poudre S2 est obtenue par atomisation au gaz. Le procédé d'obtention de la poudre via l'histoire thermique imposée a une influence sur la microstructure et la morphologie des particules. L'atomisation à l'eau conduit à un refroidissement plus violent de la matière initialement portée à l'état liquide. Ainsi la taille de grain obtenue est plus faible que pour une atomisation gaz. La morphologie des particules atomisées à l'eau est irrégulière car figée plus rapidement que dans le cas d'une atomisation au gaz permettant aux particules de prendre la forme qui minimise au mieux l'énergie de surface à savoir la sphère. La poudre irrégulière (I2) présente une taille de grains comprise entre 1 et 10 μm contre une taille de grains supérieure à 10 μm pour la poudre sphérique (S2). Le nombre de grains par particules est donc sensiblement différent. Les mêmes types de microstructures propres à la méthode l'élaboration ont été révélées sur les autres fractions granulométriques attaquées à savoir les poudres I1, I4 et S0, S1, S4.

4.1.2. Microdureté des poudres enrobées

Des mesures de microdureté ont également été effectuées sur l'ensemble des poudres selon le protocole expliqué dans le chapitre II (Figure III.22). Chaque valeur est issue de la moyenne de 10 mesures effectuées sur différentes particules. Les duretés des poudres de

morphologie irrégulière sont comprises entre 56 et 62 Hv (charges allant de 2 à 25g en fonction de la taille des particules), les valeurs déclinant légèrement avec la granulométrie. Les duretés des poudres sphéroïdales sont comprises entre 41 et 71 Hv et évoluent de la même manière que les poudres irrégulières en fonction de la granulométrie hormis pour la poudre S0. Cet effet est très probablement lié à l'incertitude pesant sur les mesures réalisées sur des particules aussi fines.

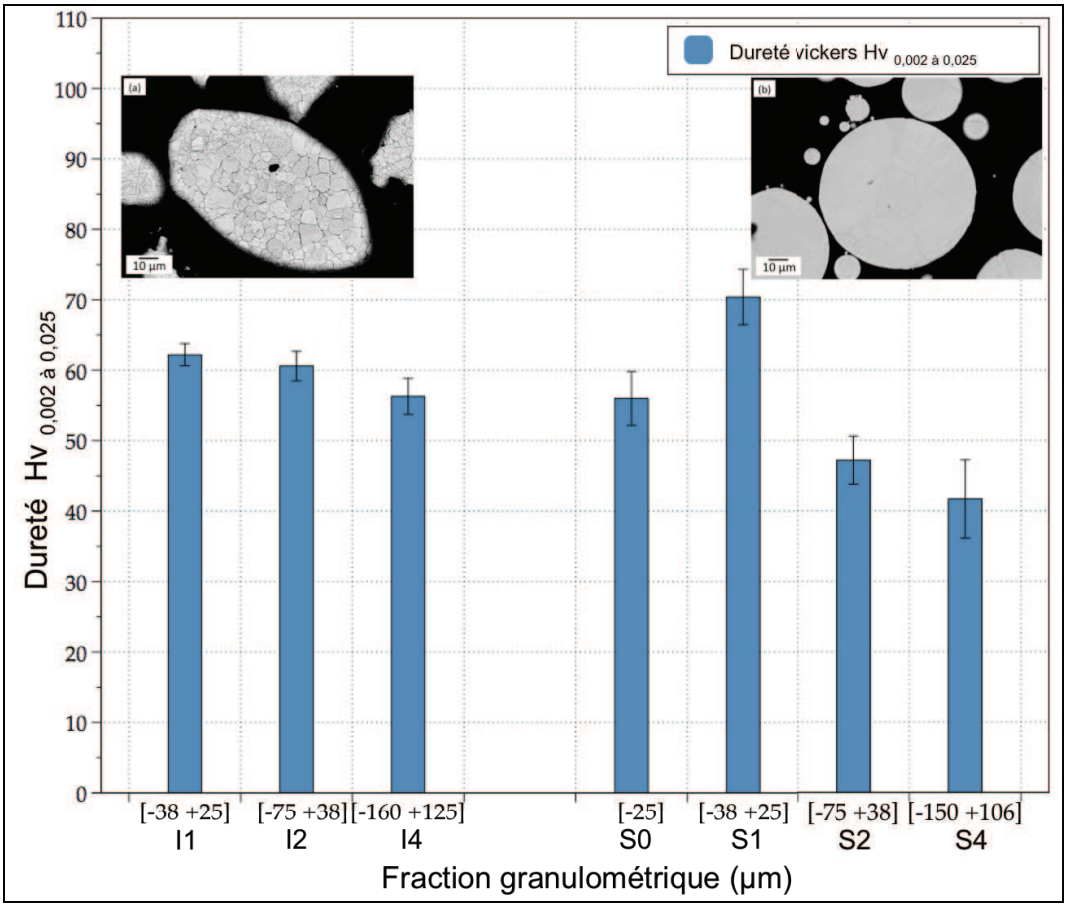


Figure III. 22 : Mesures de microdureté pour des poudres d'argent de morphologie irrégulière notées I1,I2,I4 ou sphéroïdale notées S0,S1,S2,S4.

En considérant les poudres I2 et S2 utilisées pour les dépôts, les duretés avant projection s'élèvent à 60,6 et 47,2 $Hv_{0,01}$ respectivement pour la poudre irrégulière et sphérique. Malgré une taille de grains très différente, la dureté n'est pas affectée de manière importante. De la porosité interne aux particules irrégulières a été observée après attaque chimique (Figure III.21) ce qui peut avoir un impact sur la dureté mesurée. Malgré une durée d'attaque chimique équivalente (environ 10 secondes), les grains de la poudre irrégulière sont nettement plus attaqués que ceux de la poudre sphérique. Cette observation illustre très probablement une cohésion intergranulaire de moins bonne qualité pour la poudre irrégulière qui peut aussi limiter la dureté en facilitant le glissement entre les grains. Enfin l'enrobage des particules dans la résine époxy peut aussi avoir une influence compte tenu du rapport entre la dimension de l'empreinte et la dimension de la particule (Figure III.23).

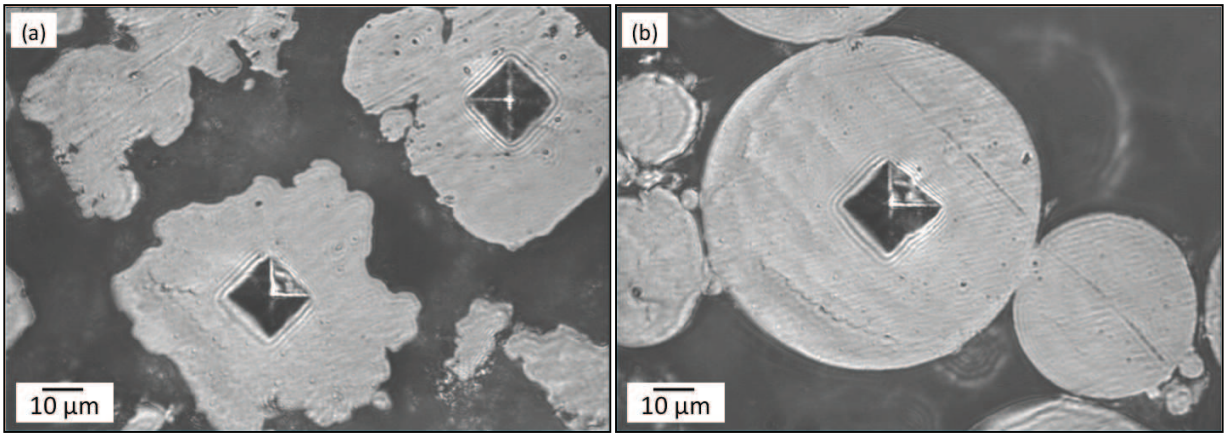


Figure III. 23 : Clichés optiques des empreintes de dureté Hv 0,01 dans des particules d'argent : (a) poudre d'argent irrégulière [+38 -75] (poudre I2), (b) poudre d'argent sphérique [+38 -75] (poudre S2).

4.2. Essai de nanoindentation sur poudres enrobées

Afin de pouvoir statuer sur la dureté des poudres, une campagne d'essais de nanoindentation a été entreprise sur les poudres enrobées. Cet essai de caractérisation est plus local que la microdureté et permet normalement de s'affranchir de l'influence de la résine d'enrobage.

Une charge de 3000 μN a été appliquée pour chaque indentation, la taille de l'empreinte résultante n'excède pas 1 μm illustrant la localisation de l'essai (Figure III.24). Comme expliqué dans le chapitre II, l'essai de nanoindentation permet de déduire la dureté et le module d'Young à travers la courbe charge/décharge. L'évolution de la dureté et du module d'Young a été étudiée en fonction de la granulométrie et de la morphologie des particules pour sept poudres différentes, notées I1, I2, I4, S0, S1, S2, S4 (Figure III.26).

4.2.1. Influence de la morphologie et de la granulométrie sur la dureté

Les poudres sphéroïdales ont des duretés relativement constantes, comprises entre 1 et 1,2 GPa. Relativement à la taille de l'empreinte, la mesure doit s'effectuer dans un unique grain de la particule permettant d'expliquer la faible variation des mesures de dureté que ce soit en fonction de la granulométrie ou de l'écart type sur une série de mesures.

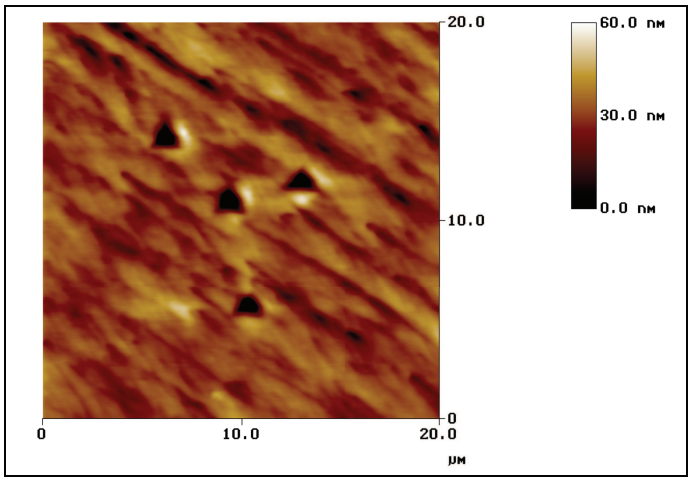


Figure III. 24 : Cliché AFM d'empreintes de nanoindentation dans une poudre d'argent irrégulière de granulométrie [+125 -160], phénomène de « pile-up » autour des empreintes.

Les mesures obtenues représentent donc les propriétés d'un grain de la particule. Pour confirmer cela, le rayon de la zone plastique estimé dans les travaux de Chen et al. [CHE06] pour une poudre de cuivre avec une profondeur d'indentation de 350 nm s'élève à 1,5 μm pour une dureté de 1,9 GPa. L'argent étant plus ductile que le cuivre, la zone plastique peut augmenter légèrement mais, en aucun cas, devenir plus large que 10 μm, taille minimale des grains, observée même pour les particules les plus fines.

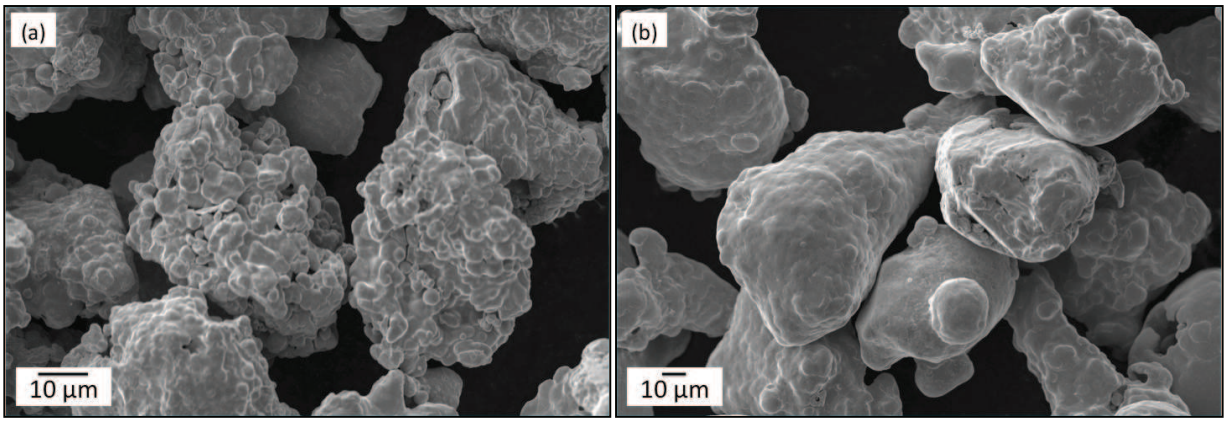


Figure III. 25 : Clichés MEB de poudres d'argent de morphologie irrégulière : (a) Poudre I1 [+25 -38], (b) poudre I2 [+38 -75].

La dureté des poudres irrégulière s'accroît avec la granulométrie des particules, passant de 0,7 GPa pour la poudre I1 à plus de 2 GPa pour la poudre I4. Nous pouvons noter que seule la poudre irrégulière la plus grossière présente une dureté supérieure aux poudres sphériques. La faible dureté des poudres irrégulières les plus fines, notées I1 et I2, peut s'expliquer par la porosité interne aux particules. Cet effet est d'autant plus marqué pour la poudre la plus fine I1 qui présente une porosité supérieure à la poudre I2. Un changement flagrant de morphologie est, en outre, constaté entre les deux fractions granulométriques issues du même lot de poudre (Figure III.25).

De plus l'attaque chimique a montré l'imperfection des joints de grains des poudres irrégulières. Cet ensemble d'imperfections contribue à minorer les valeurs de dureté mesurées par rapport aux poudres sphériques, la taille de l'empreinte étant de l'ordre de la taille des grains pour les plus petits d'entre eux. Le chargement durant l'essai de nanoindentation est, dans ce cas, une moyenne sur un agrégat de petits grains incluant des défauts ce qui explique des écarts types supérieurs à ceux calculés pour les poudres sphériques. La plus grossière des poudres irrégulières (poudre I4) présente une dureté sensiblement supérieure aux poudres sphériques bien qu'elle soit issue du même lot initial que les poudres fines I1 et I2. La granulométrie supérieure explique ce comportement. En effet, le volume des particules de granulométrie [-160 +125] induit une vitesse de solidification plus faible que pour les fines particules, limitant ainsi les défauts.

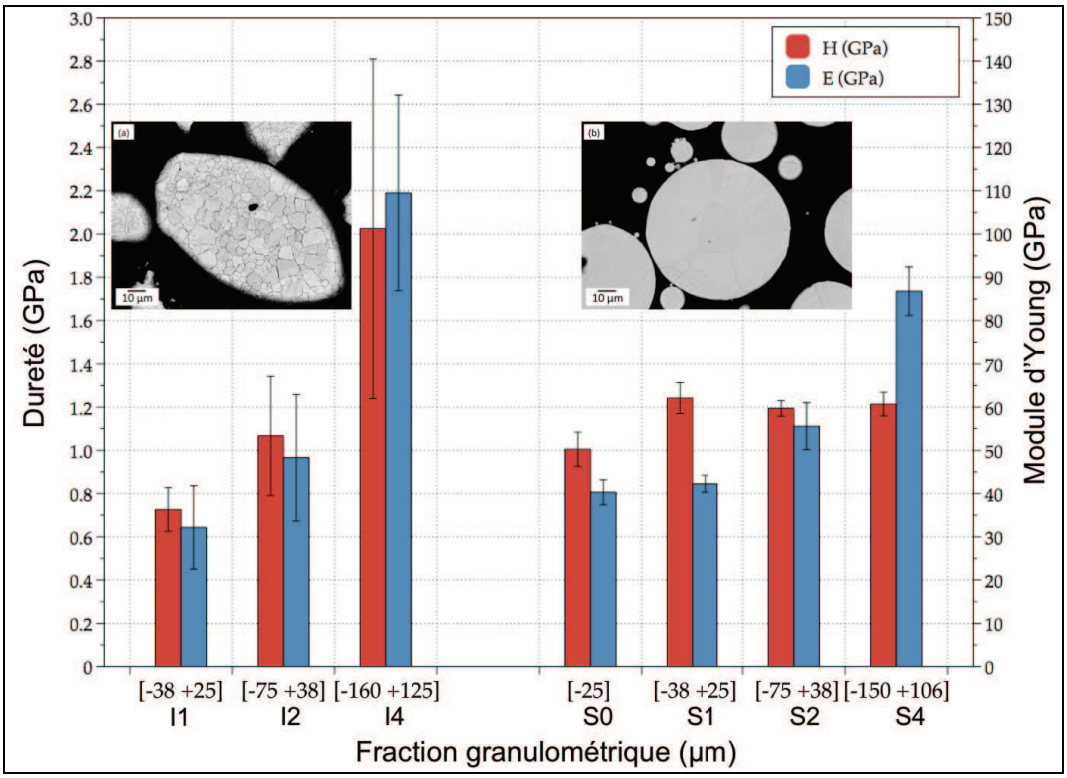


Figure III. 26 : Récapitulatif des essais de nanoindentation sur les poudres d'argent.

4.2.2. Influence de la morphologie et de la granulométrie sur le module d'Young

La mesure du module d'Young est complémentaire de la mesure de dureté. Lors de l'essai de nanoindentation, ce module s'obtient à partir de la pente de la droite obtenue lors de la décharge durant le cycle de mesure (chap II § 3.3.2.). Le module d'Young est compris entre 32 et 110 GPa et entre 40 et 86 GPa pour les poudres irrégulières et sphériques respectivement (Figure III.26).

Les écarts types calculés sont plus élevés pour les poudres de morphologie irrégulière. Les valeurs de module croîssent avec la granulométrie des poudres. Les faibles valeurs de module d'Young relevées pour les poudres irrégulières les plus fines peuvent être attribuées à la présence de défauts qui font chuter le module. La valeur de module atteint pour la poudre la plus grossière laisse tout de même supposer la présence de contraintes résiduelles, le module d'Young de l'argent massif étant donné à 71 et 82 GPa [FEC96][SMI96].

En ce qui concerne les poudres sphériques, le module d'Young augmente en fonction de la granulométrie alors que la dureté était relativement constante, proche de 1,2 GPa. Le module maximal est atteint pour la poudre la plus grossière et est proche de la valeur de l 'argent massif. Un effet d'enrobage par la résine est peut-être à l'origine des modules moins élevés.

4.2.3. Comportement plastique des poudres

Une indication sur le comportement plastique de la poudre peut être donnée en comparant la profondeur maximale de l'empreinte h_{max} à la profondeur résiduelle de l'empreinte après décharge h_f. Ainsi, nous avons calculé les rapports h_f/h_{max} afin de voir quelle poudre présentait la déformation plastique la plus importante pour un chargement donné. Pour les poudres irrégulières, ce rapport varie entre 0,78 pour la poudre la plus fine et 0,85 pour la plus grossière. Pour les poudres sphériques, la variation est comprise entre 0,83 et 0,91 également de manière croissante avec la granulométrie. Compte tenu des faibles différences,

nous pouvons conclure que le comportement plastique est quasiment identique pour toutes les poudres ; les poudres les plus grossières se déformant légèrement plus que les fines localement.

Le rapport h_f/h_{max} constitue, de plus, un indicateur du phénomène de « pile-up ». Ce phénomène se rencontre dans les matériaux mous et se traduit par la création d'un bourrelet autour de l'empreinte d'indentation [BEE05].

Les travaux de Pharr [PHA98] ont montré qu'un rapport h_f/h_{max} supérieur à 0,7 reflétait la présence de ce phénomène. Le modèle d'Oliver et Pharr [OLI92] auquel nous faisons appel dans cette étude pour déterminer les propriétés mécaniques ne prend pas en compte cet effet. Ainsi, le modèle utilisé sous-estime l'aire de contact. Par conséquent, les valeurs de dureté H et de module d'Young E sont surestimées. La présence de cet effet a été parfois observée par imagerie AFM via la visualisation de bourrelets autour de l'empreinte de nanoindentation (Figure III.24). Comme le matériau étudié, i.e poudre d'argent, ne change pas, les valeurs restent comparables entre elles.

4.3. Comparaison entre microdureté et nanoindentation

Comparer microdureté et nanoindentation n'est pas aisé en raison du changement d'échelle (Figure III.27). En effet, les mesures de dureté par microdureté renseignent davantage sur le comportement macroscopique de la particule. Les mesures de dureté par nanoindentation sont relatives au comportement local de la particule à l'échelle du grain ou tout au plus d'un agrégat de grains (Figure III.28). Ces deux techniques de caractérisation sont complémentaires.

L'obtention d'un dépôt dense et cohérent par projection cold spray passe par une grande déformation macroscopique de la particule couplée à une déformation plus microscopique à l'échelle de l'interface entre particule pour favoriser l'adhésion interparticulaire. La déformation macroscopique dépend de l'énergie emmagasinée par la particule lors de son accélération. Compte tenu des paramètres de projection utilisés, cela borne la taille des particules projetables vis-à-vis de la porosité résultante comme cela a été montré dans le paragraphe 2.4, malgré une microdureté plus faible des poudres les plus grossières (Figure III.22).

Le choix entre de poudres de granulométrie identique mais de formes différentes est plus difficile. Ainsi entre les poudres I2 et S2, la mesure de microdureté est supérieure pour la poudre irrégulière tandis que la nanoindentation donne un résultat inverse. Nous serions donc tenté de croire que la poudre I2 se déformera moins facilement que la poudre S2 en prenant les mesures de microdureté comme référence. Les mesures de nanoindentation pousseraient davantage à choisir la poudre de forme irrégulière, la porosité intergranulaire étant localement plus favorable à la déformation plastique. Le choix d'utiliser telle ou telle poudre uniquement à partir de mesures de dureté n'est donc pas possible. Pour cette raison, des dépôts élaborés à partir de la poudre sphérique S2 ont été réalisés et caractérisés tant en dureté qu'en porosité.

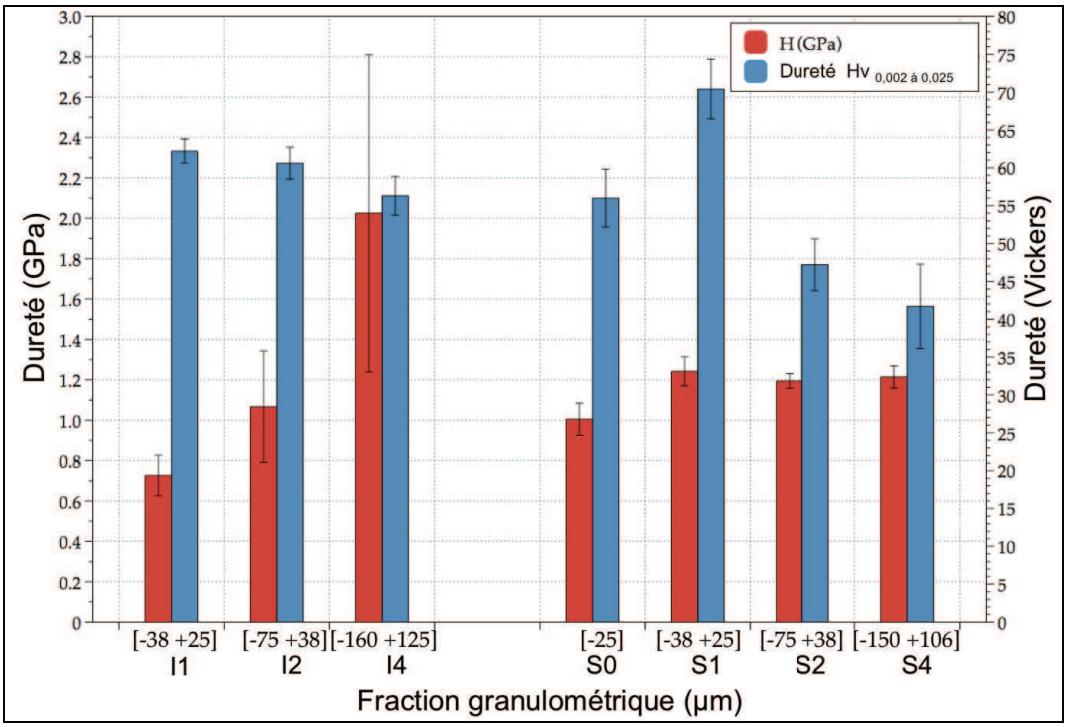


Figure III. 27 : Comparaison entre les mesures de dureté par microdureté et nanoindentation.

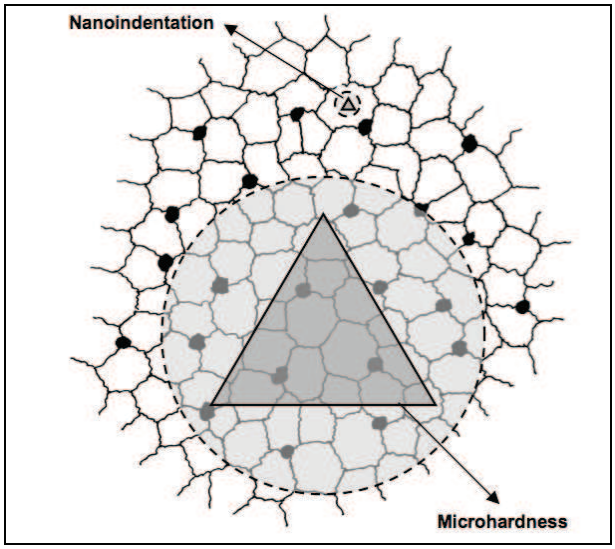


Figure III. 28 : Comparaison entre les échelles de la nanoindentation et de la microdureté [KAI07].

4.4. Influence de la taille de grain sur la dureté des dépôts

Le profil moyen des filiations réalisées au paragraphe 2.2 pour un dépôt élaboré à partir d'une poudre irrégulière (poudre I2) a été comparé à la moyenne des filiations sur un dépôt élaboré avec une poudre d'argent sphérique de même granulométrie (S2) (Figure III.29) pour des paramètres de projection identiques, 3 MPa 400°C. Même si les duretés des poudres ne différaient que de 13,4 Hv avant projection, la dureté dans le dépôt élaboré avec la poudre sphérique évolue légèrement au dessus de 60 $Hv_{0,025}$ contre plus de 140 $Hv_{0,025}$ pour la poudre irrégulière. Dans les deux cas, le substrat est écroui sur une distance inférieure à 100 μm (Figure III.30). La différence de dureté entre les poudres d'argent n'a pas d'influence sur l'écrouissage du substrat. De manière analogue, le substrat n'a pas d'influence sur la dureté du dépôt. Les

rendements de projection élevés limitent l'augmentation de la dureté au voisinage de substrat par effet de martelage comme cela a pu être constaté pour certains matériaux ayant un mauvais rendement de projection tel le NiCrAlY [RAL05].

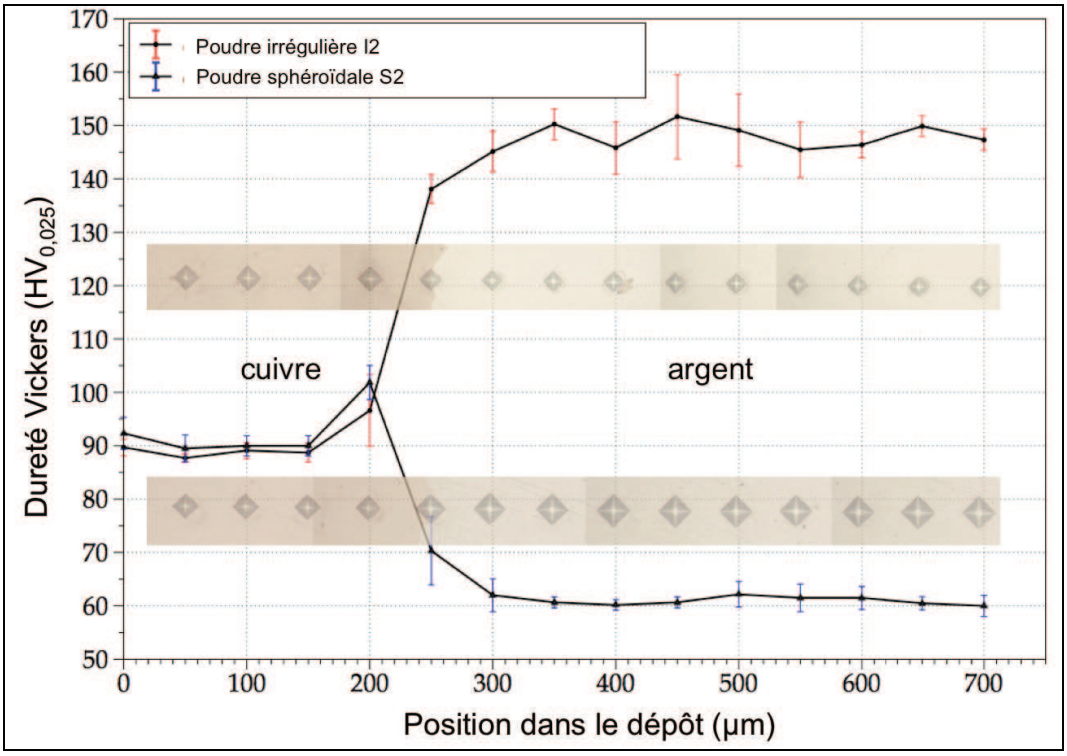


Figure III. 29 : Profils du dureté dans des dépôts élaborés avec la poudre I2 irrégulière et la poudre S2 sphérique de granulométrie identique.

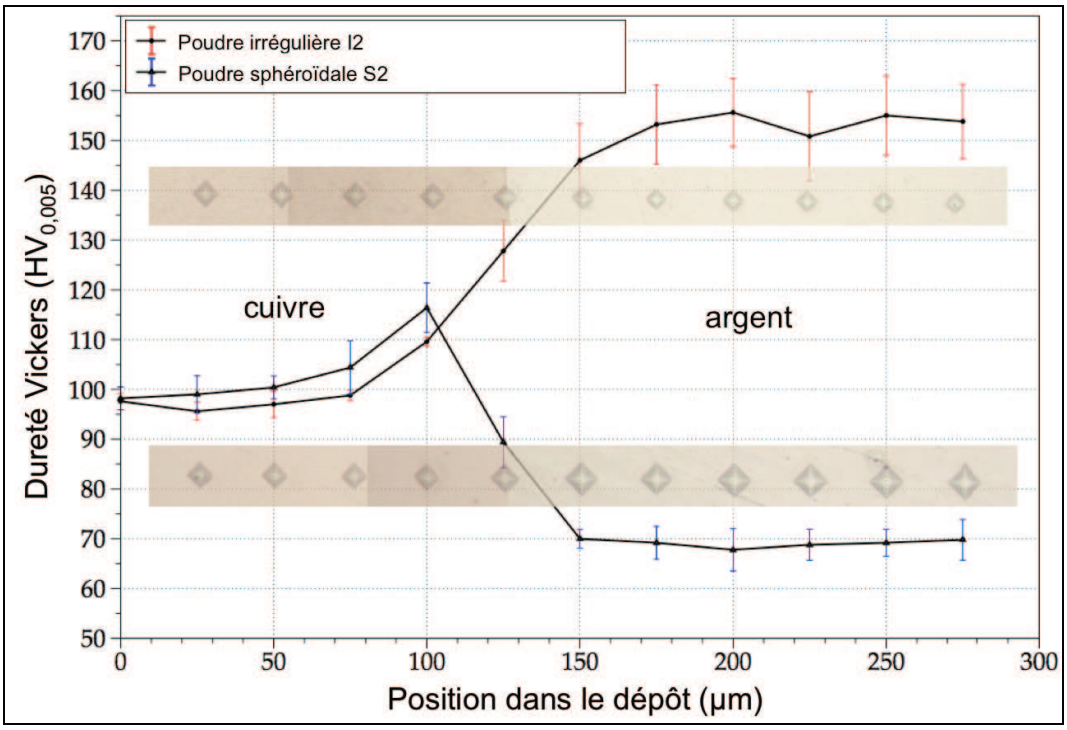


Figure III. 30 : Profils de dureté localisés à l'interface dépôt/substrat dans des dépôts élaborés avec la poudre I2 irrégulière et la poudre S2 sphérique de granulométrie identique.

La différence de dureté entre les deux dépôts est due à l'effet de taille de grains. Cet effet est d'autant plus perceptible par rapport à la caractérisation par nanoindentation que les défauts internes aux poudres irrégulières sont réduits par la déformation induite par l'impact. Des observations après attaque chimique ont montré une différence de morphologie entre les deux dépôts (Figure III.31).

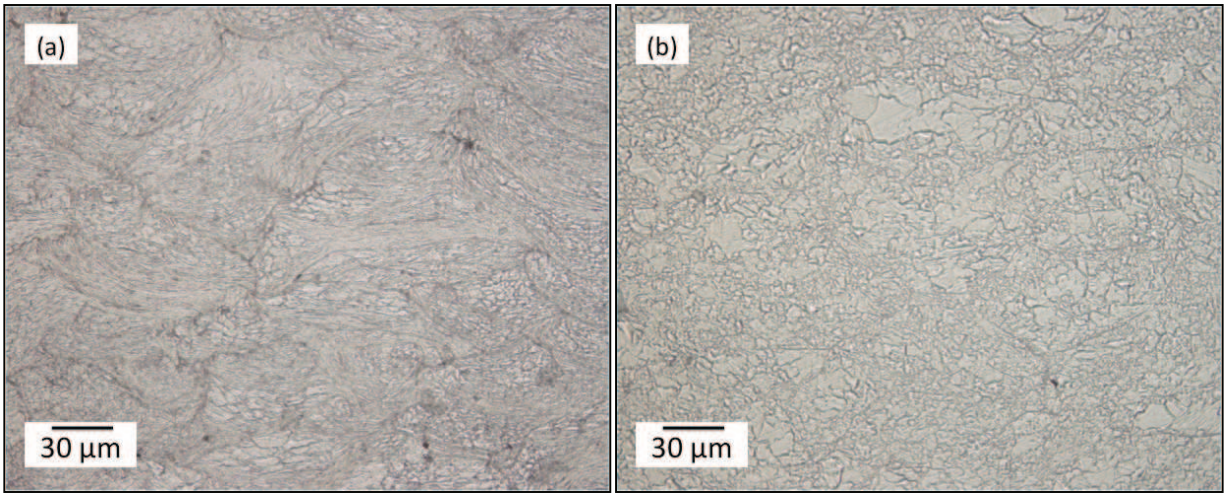


Figure III. 31 : Clichés optiques après attaque chimique : (a) Poudre irrégulière I2, (b) Poudre sphérique S2.

Dans la microstructure obtenue avec la poudre irrégulière (Figure III.31a), les interfaces entre particules sont révélées et la déformation des grains est considérable. La déformation des grains n'est pas homogène au sein d'une même particule où des grains allongés à l'extrême par la déformation côtoient des grains dont la morphologie est plus proche de ce qu'elle était initialement. La microstructure obtenue avec une poudre sphérique (Figure III.31b) ne présente pas d'interfaces visibles entre particules et est très homogène en regard de la déformation subie.

4.5. Influence de la taille de grains sur la porosité

Aucun pore n'a été révélé lors de la réalisation de coupes micrographiques du dépôt obtenu avec la poudre sphérique notée S2. Néanmoins, compte tenu du phénomène de beurrage observé pour les dépôts issus d'une poudre irrégulière et de la dureté nettement inférieure de ce dépôt, la porosité a été quantifiée par microtomographie à l'ESRF. Un échantillon parallélépipédique de 350μm de côté a été usiné par électroérosion proche de l'interface avec le cuivre suivant la direction de projection. La taille de l'échantillon est déterminée à partir de la loi de Bert-Lambert détaillée dans le chapitre II.

La porosité a été calculée après avoir effectué un traitement d'image et s'élève à 3,18%. Ce taux de porosité est près de six fois supérieur à celui relevé pour la poudre d'argent irrégulière de même granulométrie. La résolution spatiale était très différente, 0,56 μm pour l'ESRF contre 7,2 μm pour le tomographe de laboratoire Vtome. Néanmoins, nous pouvons remarquer sur la Figure III.32 que les pores sont de grande taille et présentent une tendance à la percolation, ce qui ne semblait pas être le cas pour la poudre irrégulière.

Ainsi, restreindre le choix d'une poudre uniquement à sa granulométrie est erroné. Le changement de microstructure des particules de poudres influence bien plus la porosité que la granulométrie. Les influences de la taille de grains et de la granulométrie seront aussi étudiées dans le chapitre suivant relatif aux dépôts composites.

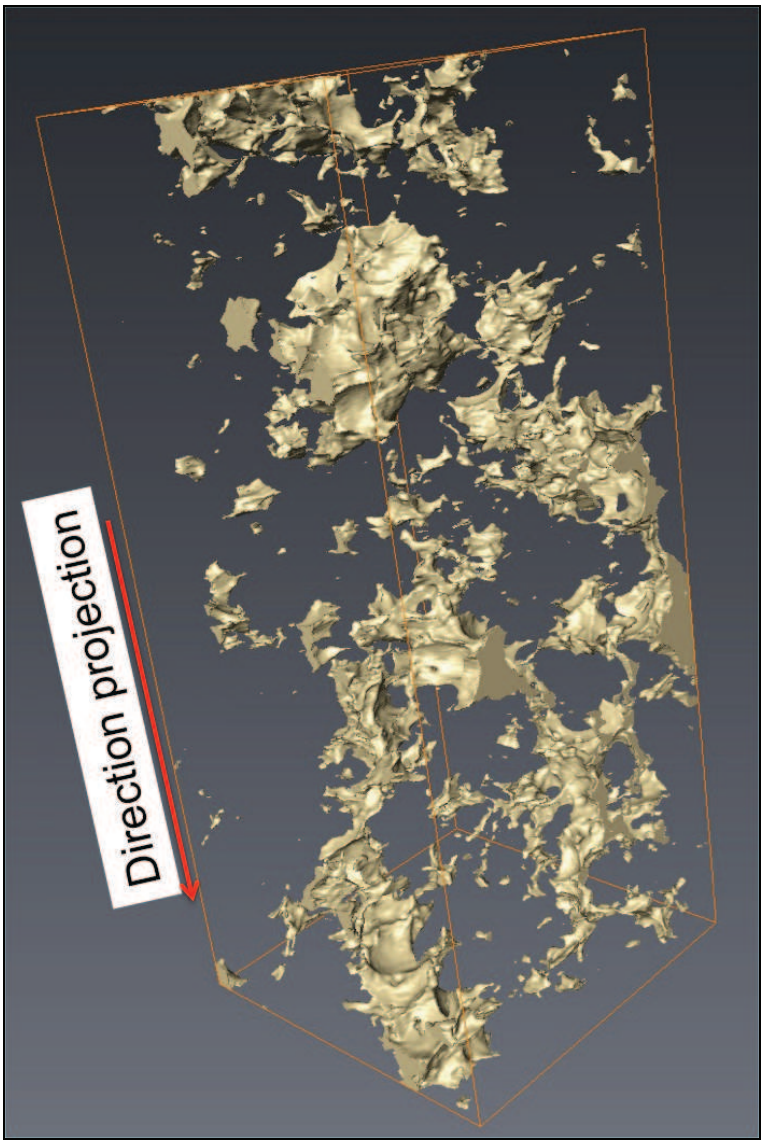


Figure III. 32 : Visualisation de la porosité après traitement d'image et reconstruction d'un dépôt d'argent élaboré avec la poudre sphérique S2 [-75 +38], dimensions du volume reconstruit 235x235x574µm^3.

5. Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer que la projection de la matrice d'argent passait par la maîtrise de paramètres procédés et microstructuraux. La granulométrie des poudres influence directement la porosité dans les dépôts pour des paramètres de projection identiques. Ainsi l'utilisation de poudres relativement fines permet d'obtenir des dépôts d'argent présentant une porosité inférieure à 1% pour une granulométrie [-75 +38]. L'obtention de dépôts denses ne se cantonne pas uniquement à considérer la granulométrie de la poudre projetée. La microstructure de la poudre est bien plus influente encore que sa granulométrie, ainsi une petite taille de grains semble favoriser une déformation plus aisée et donc une réduction de la porosité. Si la porosité est considérée comme le critère prépondérant, les poudres de morphologie irrégulière obtenues par atomisation à l'eau doivent être préférées aux poudres sphériques obtenues par atomisation gaz. Parallèlement, si les dépôts doivent être ductiles, l'utilisation de la poudre sphérique sera à privilégier.

Les mécanismes d'adhésion des particules d'argent sur le substrat de cuivre ont été identifiés. Ceux-ci sont surtout occasionnés par une fusion locale de l'interface Ag/Cu qui conduit à un mélange des deux phases dans certaines zones sur une épaisseur de l'ordre d'une vingtaine de nm. Une diffusion à l'état solide peut aussi être avancée dans le cas où une interphase nette n'est pas créée entre les deux composants. Le type de liaison rencontrée le long de l'interface est étroitement lié aux températures et contraintes subies lors de l'impact de la particule. Enfin, les contraintes subies à l'impact déforment fortement particules et substrat favorisant une adhésion par ancrage mécanique des particules dans le substrat.

CHAPITRE 4

Elaboration de dépôts composites

Sommaire

1. ELABORATION DE DEPOTS COMPOSITES A RENFORTS CERAMIQUES....119

1.1. $AgSnO_2$ par mélange de poudres....119
1.1.1. Microstructures des dépôts....119
1.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts....121
1.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts....122
1.1.4. Mécanismes de formation des dépôts....129
1.2. $AgSnO_2$ via une poudre composite obtenue par CVD....134
1.2.1 Microstructures des dépôts....134
1.2.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts....136
1.2.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts....136
1.2.4. Mécanismes de formation des dépôts....138
1.3. $AgSnO_2$ via une poudre composite obtenue par précipitation....138
1.3.1. Etude de splats de la poudre composite poreuse STOB....139
1.3.2. Microstructure des dépôts....144
1.3.3. Mécanismes de formation des dépôts....146

2. ELABORATION DE DEPOTS COMPOSITES A RENFORTS METALLIQUES....147

2.1 AgNi par mélange de poudres....147
2.1.1. Microstructure des dépôts....147
2.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts....149
2.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts....149
2.1.4. Mécanismes de formation des dépôts....150
2.2. AgCu par mélange de poudres....154
2.2.1. Microstructure des dépôts....154
2.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts....155
2.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts....155
2.1.4. Mécanismes de formation des dépôts....158

3. DISCUSSION....159

3.1. Maîtrise de la porosité....159
3.1.1. Dépôts obtenus par mélange de poudres....159
3.1.2. Dépôts obtenus à partir d'une poudre composite....160
3.2. Rendements de projection et inclusion des renforts....160
3.2.1. Dépôts composites $AgSnO_2$....160
3.2.2. Dépôts composites AgNi et AgCu....163
3.3. Avantages et limites des techniques de caractérisation....164
3.3.1. Analyse 2D....164
3.3.2. Analyse 3D....164

Chapitre 4: Elaboration des dépôts composites

Le chapitre III a conduit à l'optimisation de la projection de la matrice d'argent. Néanmoins, les dépôts d'argent pur ne sont pas suffisants pour garantir la fonctionnalité de ceux-ci pour l'application envisagée. L'incorporation d'un renfort à la matrice d'argent va contribuer à améliorer les propriétés thermomécaniques des dépôts dont l'étude fera l'objet des chapitres VII et VIII. Une possibilité de la projection cold spray est la réalisation de matériaux composites. L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer les possibilités de ce mode de projection pour la réalisation de diverses microstructures en maîtrisant la porosité ainsi que la composition et l'homogénéité des dépôts. Une remarque, l'addition est parfois appelée renfort bien qu'il n'est pas encore démontré qu'elle renforce la matrice d'argent.

Deux méthodes sont envisageables pour élaborer les dépôts composites par projection cold spray. La première consiste à utiliser un mélange de poudres et à le projeter tel quel. La seconde méthode est fondée sur l'élaboration d'une poudre composite de composition identique à celle attendue pour le dépôt.

Dans ce chapitre, deux types de composites élaborés par projection cold spray sont présentés. Des composites à renforts céramiques ont été élaborés par les deux méthodes précédemment mentionnées permettant ainsi de les comparer. La réalisation de deux autres nuances de composites à renforts métalliques vient étoffer l'étude de l'influence du type de renfort employé.

Les dépôts composites ont été caractérisés en utilisant des techniques comme la microscopie électronique à balayage et la microdureté. Ensuite, la microtomographie par rayons X a été utilisée pour analyser quantitativement des microstructures sélectionnées. Enfin, de la même manière que dans le chapitre III, les effets microstructuraux observés tels la porosité, la fissuration, la formation de strates ont été étudiées.

Afin de rendre la lecture de ce paragraphe plus fluide, des références ont été attribuées aux poudres utilisées en fonction de la nature, de la morphologie et de la granulométrie.

Notation	Nature de la poudre	Forme	Granulométrie (μm)
Poudre I1	argent	irrégulière	[-38 +25]
Poudre I2	argent	irrégulière	[-75 +38]
Poudre I3	argent	irrégulière	[-125 +75]
Poudre I4	argent	irrégulière	[-160 +125]
Poudre S0	argent	sphérique	[-25]
Poudre S1	argent	sphérique	[-38 +25]
Poudre S2	argent	sphérique	[-75 +38]
Poudre S3	argent	sphérique	[-106 +75]
Poudre S4	argent	sphérique	[-150 +106]
Poudre N	Ni	irrégulière	
Poudre C2	Cu (METCO 55)	sphérique	[-90 +45]
Poudre O	SnO_2	irrégulière	
Poudre C1	Cu (Ecka)	sphérique	
Poudre L	AgSnO2 14%	irrégulière	
Poudre STOB	AgSnO2Bi2O3CuO	irrégulière	

Les composites projetés sont référencés de la manière suivante :

Mélange (poudre matrice + poudre renfort (% en masse du renfort))

Soit pour un mélange composé d'un poudre d'argent de forme irrégulière de granulométrie [-38 +25] renforcée par de l'oxyde d'étain à 8% en masse, la référence obtenue est la suivante :

Mélange (I1+O (8)).

1. Elaboration de dépôts composites à renforts céramiques

Des dépôts composites d'argent renforcés par des particules d'oxyde d'étain ont été réalisés par projection cold spray. La microstructure des dépôts composites à renforts céramiques est difficile à maîtriser. En effet, un certain nombre de problèmes sont rapportés dans la bibliographie relative au sujet. Dans le cas d'un mélange de poudres, les différences de taille, de densité et de morphologie entre la matrice et le renfort entraînent des comportements aérodynamiques différents en cours de projection qui se répercutent souvent sur l'homogénéité des dépôts. Une différence de concentration en renforts entre le mélange initial et le dépôt est souvent constatée dans les travaux relatifs aux composites à renforts céramiques [SHI08] [SAN07-1]. En effet, un renfort céramique n'est pas sujet aux phénomènes métallurgiques pouvant intervenir lors de l'impact d'une particule métallique et qui favorisent son adhésion au dépôt. L'inclusion du renfort céramique est uniquement due à un ancrage suffisant dans la matrice afin d'éviter le rebond de celui-ci.

Un moyen de s'affranchir de cette condition d'ancrage est de projeter une poudre composite dont la composition est identique à celle attendue pour le dépôt. Ce moyen sera étudié dans les paragraphes 1.2 et 1.3. Cette méthode novatrice a fait l'objet de quelques travaux en projection cold spray [KIM05] [KAN03] [GAO08-1] [GAO08-2]. Les mécanismes de construction relatifs aux différentes méthodes d'élaboration feront l'objet d'une discussion.

1.1. $AgSnO_2$ par mélange de poudres

1.1.1. Microstructures des dépôts

1.1.1.1. Granulométrie des poudres

Deux dépôts ont été réalisés à partir de deux poudres d'argent irrégulières I1 et I2 de granulométrie [-38 +25] et [-75 +38]. Le but est d'étudier l'effet de la granulométrie sur la composition et l'homogénéité des dépôts. La répartition de la poudre de SnO_2 est la plus resserrée avec une taille moyenne des particules de l'ordre de 5μm ce qui est conforme aux observations MEB. Les répartitions granulométriques des poudres d'argent donnent des tailles moyennes de 40 μm et 65 μm avec des spectres plus larges (Figure IV.1). En considérant que le tamisage a été réalisé mécaniquement à l'aide de tamis calibrés, les valeurs mesurées sont éloignées des valeurs attendues, particulièrement pour la poudre la plus fine où la moyenne est située en dehors des bornes de tamisage. La taille est donnée en prenant l'hypothèse de poudres sphériques, ce qui n'est pas le cas ici. Cela peut, par conséquent, expliquer ces mesures.

1.1.1.2. Elaboration et morphologie des dépôts

Les paramètres de projection permettant d'obtenir une porosité quasi nulle et une bonne adhérence des dépôts d'argent sur un substrat de cuivre sont fixés pour l'ensemble de l'étude et sont identiques aux paramètres estimés par l'étude sur la matrice d'argent seule (Chap. III). Les mélanges ont été préparés en incorporant 8%pds d'oxyde d'étain suivi par un passage au mélangeur mécanique TURBULA® durant 5h. Toutes les projections ont été effectuées sur des substrats de cuivre exempts de préparation particulière hormis un dégraissage à l'éthanol.

Des observations MEB en mode électrons rétrodiffusés de coupes micrographiques montrent des particules d'oxyde d'étain dispersées au sein de la matrice d'argent (Figure IV.2). Les oxydes sont localisés autour des particules d'argent marquant ainsi la déformation après impact. Contrairement à des procédés de projection passant par la fusion, les microstructures métal+céramique avec des renforts de petites tailles présentent toujours ce type de microstructure [SHI08]. Les dépôts élaborés à partir de la poudre fine d'argent apparaîssent plus homogènes.

Les rendements de projection ont été calculés en comparant la masse du dépôt à la masse de poudre restant dans le distributeur après projection. Le rendement de projection du dépôt utilisant la poudre I1 comme matrice s'élève à 93% contre 80% pour le dépôt utilisant la

poudre I2. La différence de rendement s'explique par la différence de granulométrie, les particules de grandes tailles étant moins accélérés que les fines.

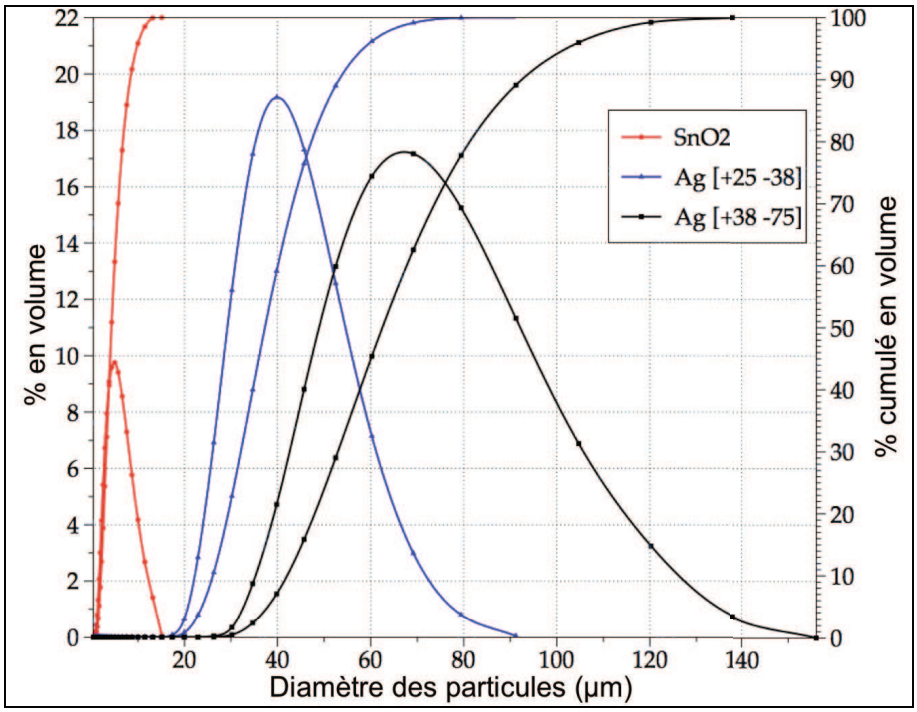


Figure IV. 1 : Répartitions granulométriques en volume des poudres d'argent irrégulière [-38 +25] [-75 +38] notées I1 et I2 et de la poudre d'oxyde d'étain SnO_2 notée O.

1.1.1.3. Microdureté

Les mesures de microdureté ont été pratiquées à une charge de 500g afin de ne pas être affectées localement par l'ajout du renfort beaucoup plus dur. La moyenne des mesures de microdureté s'élève à 149 $Hv_{0,5}$ pour la microstructure fine (I1+O (8)) contre 141 $Hv_{0,5}$ pour la microstructure la plus grossière. Des dépôts d'argent pur réalisés avec les mêmes poudres présentent des valeurs de microdureté de 151 $Hv_{0,5}$ et 143 $Hv_{0,5}$ respectivement pour la poudre fine I1 et la poudre plus grossière I2. Contrairement à ce qui pouvait être attendu, l'ajout du renfort céramique n'a pas d'effet durcissant à cette échelle sur les composites élaborés. Les faibles différences ne permettent pas non plus d'affirmer l'inverse, qui aurait pu être révélateur d'un endommagement par délaminage après projection. Des mesures à plus faible charge auraient probablement montré un effet de l'addition.

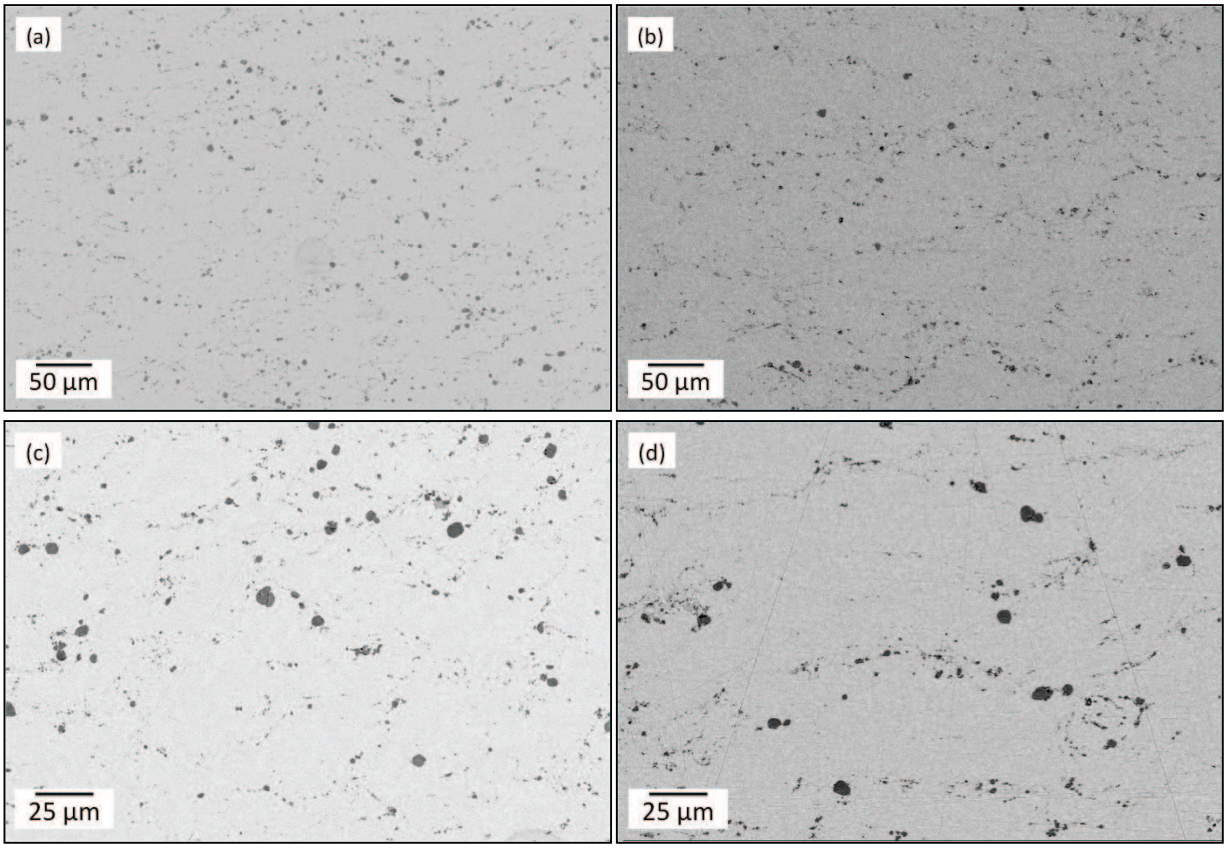


Figure IV. 2 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des microstructures $AgSnO_2$ obtenues par mélanges de poudres : (a) (c) poudre irrégulière [+25 -38] renforcée par 8%pds initial de SnO_2 noté (I1+O (8)), (b) (d) poudre irrégulière [+38 -75] renforcée par 8%pds initial de SnO2 noté (I2+O (8)).

1.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts

Une analyse de la porosité a été entreprise sur une dizaine de clichés MEB x200 pour les 2 microstructures. Aucun pore n'a été décelé dans le cas de la microstructure la plus fine, un seul pore d'environ 20 µm pour la microstructure la plus grossière. L'analyse 2D de la porosité confirme donc une porosité inférieure à 1%.

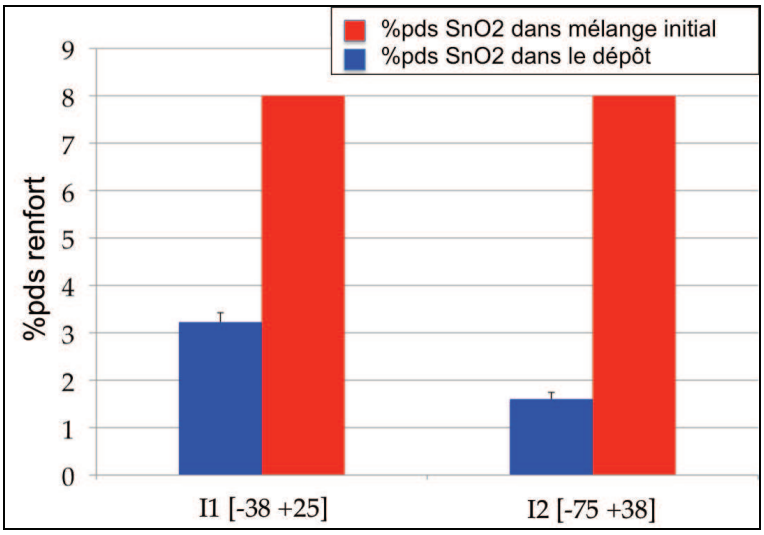


Figure IV. 3 : Comparaison entre le pourcentage de renfort inclus dans le mélange de poudre et le pourcentage massique de renfort inclus dans les dépôts $AgSnO_2$.

La définition du contour des particules d'argent par les particules d'oxydes laisse à penser que le beurrage des pores est moins important que pour les dépôts d'argent pur. Partant de cette constatation, le taux SnO_2 inclus dans les dépôts a été quantifié de la même manière que la porosité. La perte de SnO_2 par rapport à la fraction initiale incorporée au mélange est considérable, 68% si incorporé à la poudre d'argent la plus fine et 80% pour la poudre la plus grossière (Figure IV.3). La perte se trouve accentuée par l'emploi d'une poudre d'argent plus grossière. Nous expliquerons cette différence dans la partie relative aux mécanismes de construction des dépôts.

1.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts

Une analyse tridimensionnelle par microtomographie a été pratiquée sur des échantillons de 250 µm de côté afin de confirmer l'analyse 2D de la porosité. Les expérimentations ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne ID 19. La résolution initialement choisie était de 0,28 µm, celle-ci a été portée à 0,56 µm par la technique du « binning » expliquée dans le chapitre II. Outre la détection de la porosité, une telle résolution permet la détection des particules d'oxyde d'étain emprisonnées dans la matrice d'argent.

1.1.3.1. Analyse de la porosité

Le taux de porosité 3D a été quantifié pour les deux dépôts. IL s'élève à 0,004% pour le dépôt réalisé avec la poudre fine et augmente à 0,56% pour le dépôt réalisé avec la poudre plus grossière. La poudre fine I1 permet d'obtenir une densification totale du dépôt composite. En effet, les pores détectés sont de très petite taille. La répartition de ces pores s'étend entre 1 et 6 µm et 80% des pores ont une taille inférieure à 2 µm (Figure IV.5). Le dépôt composite obtenu avec la poudre plus grossière I2 n'est pas de qualité équivalente. La plupart des pores sont de très petite taille, néanmoins, quelques pores de grande taille (sphère équivalente 48 µm pour le plus grand) sont retrouvés dans le volume malgré la taille réduite de celui-ci, 235 µm de côté.

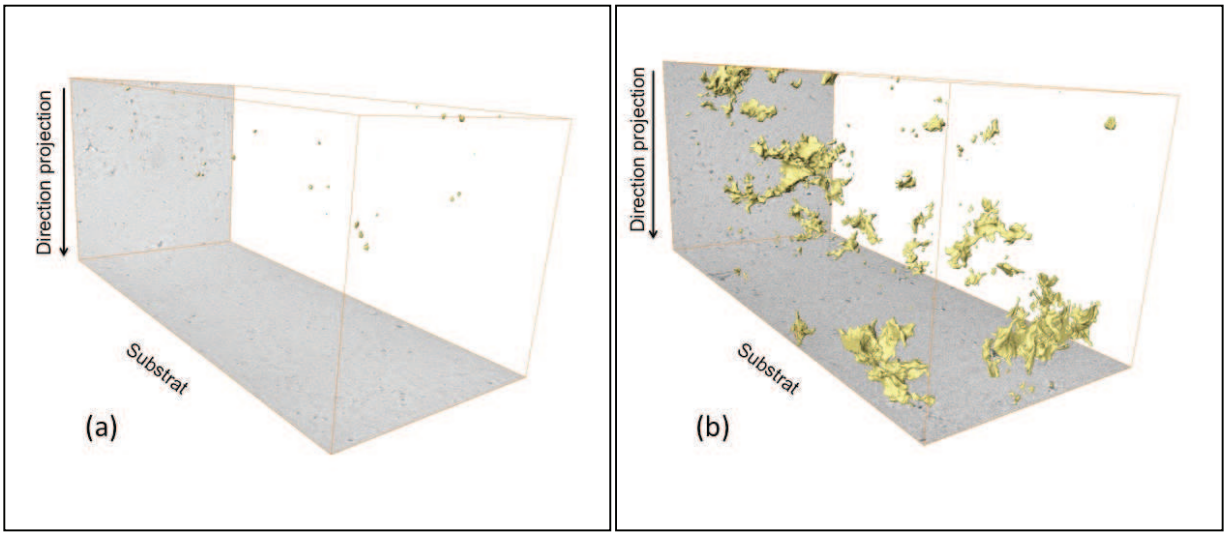


*Figure IV. 4 : Visualisation de la porosité après traitement d'image et reconstruction dans des dépôts AgSnO2 : (a) dépôt d'$AgSnO_2$ (I1 + O(8)) volume de 252*252*573µm^3, (b) dépôt d'$AgSnO_2$ (I2 + O(8)) volume de 252*252*573 µm^3.*

Prendre la sphère équivalente pour donner une estimation de la taille des pores est correct pour les pores de petite taille. Il est en tout autrement pour les pores de taille plus élevée du fait de la complexité morphologique de ceux-ci. Une analyse de la surface aurait été plus pertinente. Les répartitions cumulées représentées en volume mettent en évidence l'importance des pores de grande taille pour le dépôt obtenu avec la poudre I2. Les distributions cumulées en nombre ou volume diffèrent très peu pour la poudre I1 soulignant l'absence de pores de grande taille.

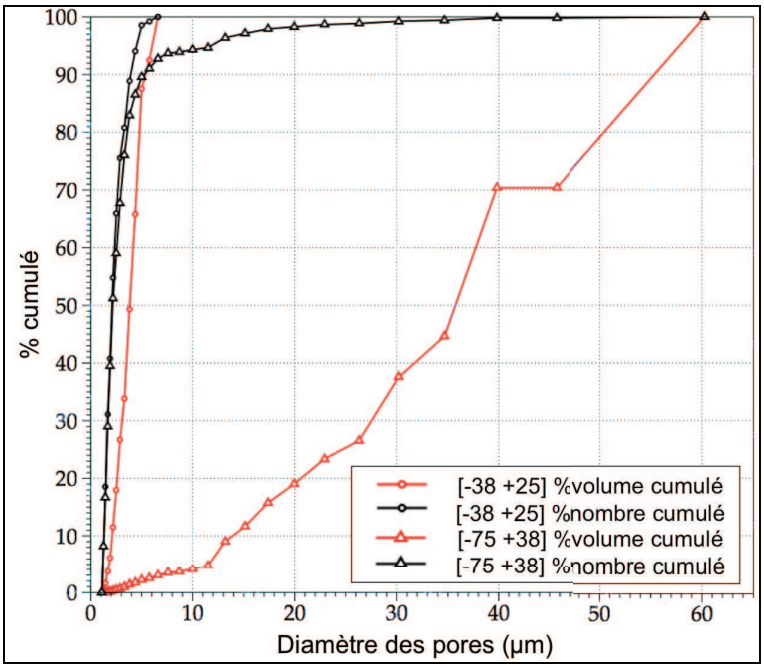


Figure IV. 5 : Distribution de la porosité en prenant de le diamètre de la sphère équivalente au volume.

La microtomographie s'avère être un outil très puissant pour l'analyse des pores de grande taille. Ainsi, des pores de petite taille paraissant indépendants les uns des autres sur une coupe ne le sont plus sur des coupes distantes de quelques microns (Figure IV.6). Cette observation, impossible à réaliser par des micrographies classiques, met en évidence le caractère percolant de cette porosité. Ainsi, la taille équivalente de cette porosité percolée serait mieux approchée en prenant non pas la sphère équivalente au volume mais la sphère ou l'ellipse circonscrite. Dans cette hypothèse, la taille du plus grand pore ne serait plus de 48 µm mais supérieure à 100 µm.

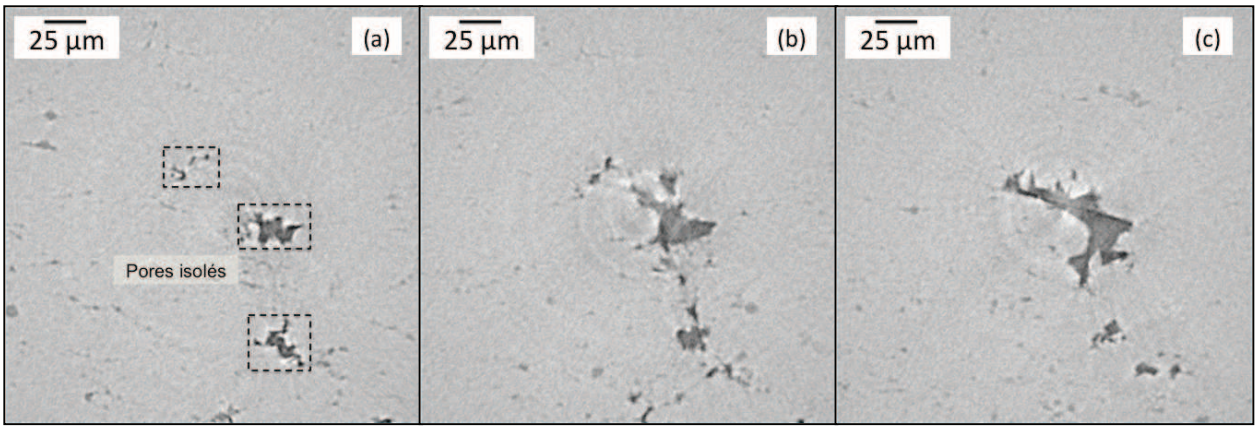


Figure IV. 6 : Mise en évidence de la morphologie complexe des pores de grande taille par un suivi au sein du volume, distance entre les clichés : 5 µm.

1.1.3.2. Analyse des particules de SnO_2

La différence de niveau de gris entre la matrice d'argent, les pores et les particules a permis d'isoler les particules d'oxydes au sein des dépôts (Figure IV.7). Les reconstructions mettent en évidence différents phénomènes en fonction de la granulométrie des poudres

utilisées. Ainsi, pour la granulométrie la plus fine (Figure IV.7a), la répartition des particules de SnO2 dans le volume n'est pas homogène au sein de la matrice d'argent.

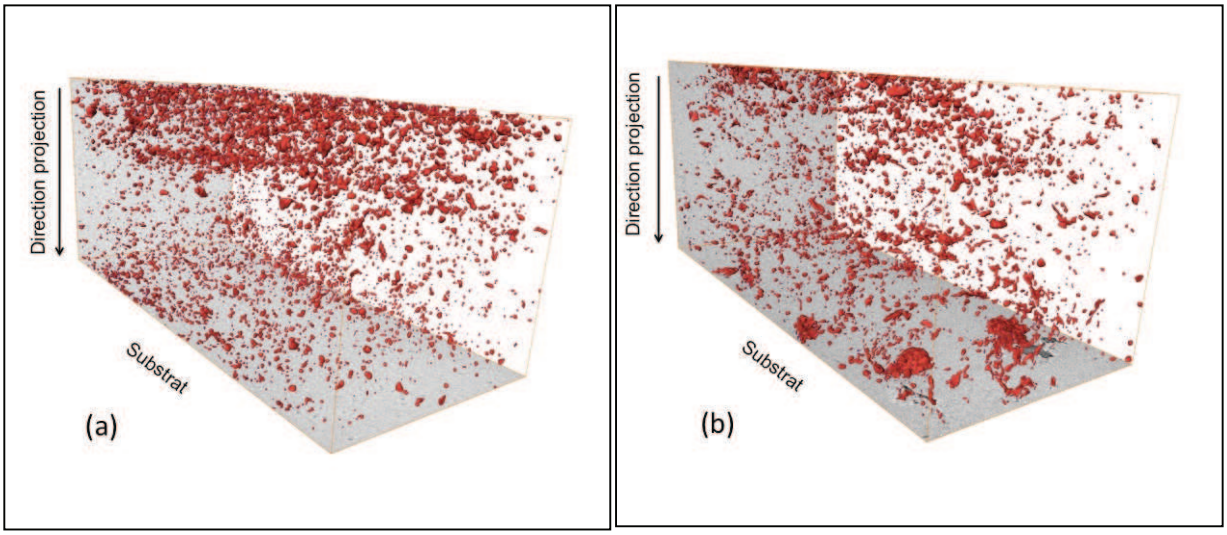


*Figure IV. 7 : Visualisation des particules de renfort après traitement d'image et reconstruction dans des dépôts AgSnO2 : (a) dépôt obtenu à partir de la poudre d'argent I1 volume de 252*252*573µm^3, (b) dépôt obtenu à partir de la poudre d'argent I2 volume de 252*252*573 µm^3.*

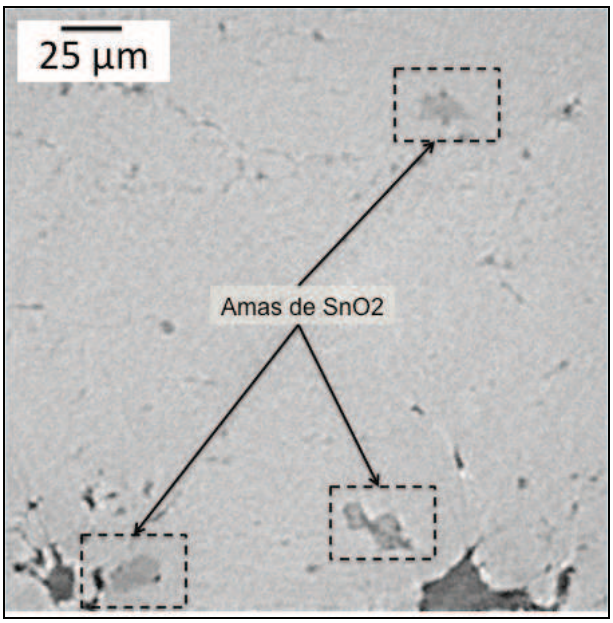


Figure IV. 8 : Regroupements de particules de SnO2 observés dans une coupe obtenue par microtomographie.

Après une inclusion modérée des renforts à proximité du substrat, une zone avec une concentration significative en SnO_2 est observée et visualisée sous forme d'une strate. Ces particules restent néanmoins disjointes, leur percolation étant néfaste pour la conduction électrique.

En ce qui concerne le dépôt élaboré avec la poudre I2, la répartition des renforts est globalement plus homogène. Il apparaît visuellement que la concentration en SnO_2 est moins importante que dans le dépôt obtenu avec la poudre fine I1 comme cela avait été observé dans

les coupes 2D. Cependant, des amas de particules de SnO_2 sont visibles dans la matrice après reconstruction (Figure IV.7b). Une recherche au sein des coupes a aussi mis en évidence ces amas (Figure IV.8).

Le taux de renfort a été quantifié en comptant le nombre de voxels appartenant aux particules de SnO_2 relativement à la fraction d'argent présente dans le volume. En appliquant la correction de densité, les fractions massiques de SnO_2 s'élèvent à 1,21% et 0,75% pour les dépôts élaborés avec les poudres fine I1 et grossière I2 respectivement. Ces valeurs sont exactement deux fois plus faibles que les fractions estimées à partir des micrographies (2,5% et 1,6%).

1.1.3.3. Distributions de taille des particules de SnO2 dans les dépôts

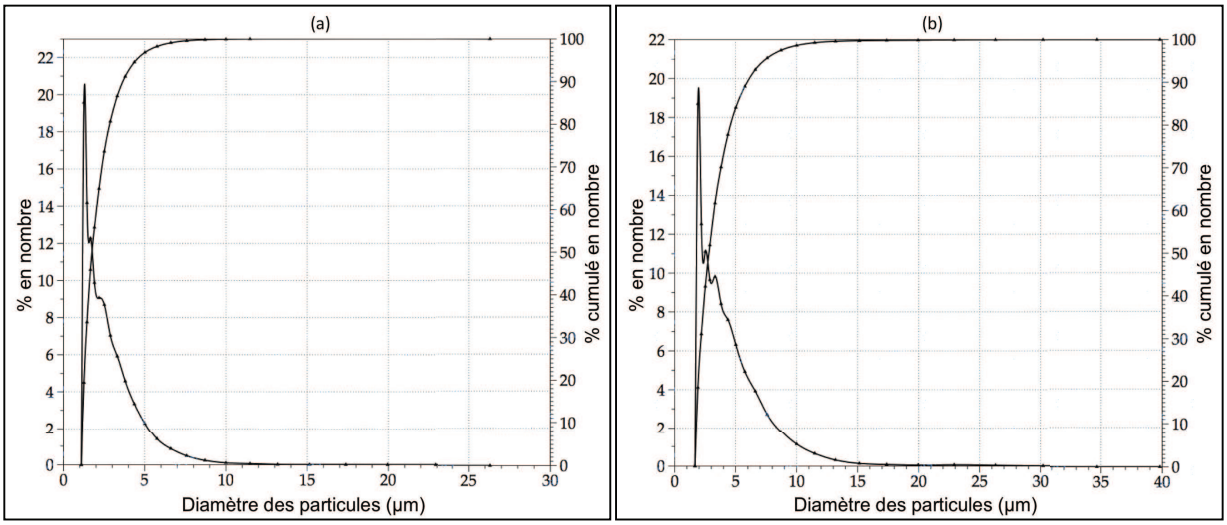


Figure IV. 9 : Répartition de taille des particules de SnO2 en nombre au sein des dépôts obtenue par microtomographie X : (a) dépôt obtenu à partir de la matrice I1, dépôt obtenu à partir de la matrice I2.

La distribution des particules de SnO_2 présente dans le dépôt après projection peut être facilement déduite (Figure IV.9). L'étalement des distributions est uniquement dû à la présence d'amas de particules de SnO_2 comme cela a déjà été visualisé sur les reconstructions. Dans le cas de la microstructure fine (I1+O (8)), 96% des particules ont une taille inférieure à 5 µm contre 82 % pour la microstructure plus grossière. La quantification étant ici effectuée en nombre, nous mettons en évidence que l'utilisation de la poudre fine d'argent I1 permet de sensiblement augmenter le nombre de particules fines dans les dépôt.

La répartition en taille des particules de SnO_2 initialement incorporées au mélange a été comparée à la répartition des particules au sein des dépôts déduite par microtomographie. La répartition des particules mesurée par microtomographie a donc été représentée en volume et, non plus, en nombre afin de se recaler sur les données obtenues par granulométrie laser. Une correction a été appliquée aux courbes afin de s'affranchir de l'influence des amas, la taille maximale révélatrice de la présence d'un amas étant déterminée comme étant l'extrémité de la courbe de répartition obtenue par granulométrie laser (15 µm).

Dans la cas de la microstructure fine, les deux courbes relatives à la granulométrie laser et à la microtomographie sont en totale adéquation, ce qui semble indiquer que l'ensemble des particules projetées peut se retrouver intégré au dépôt sans ségrégation par la taille (Figure IV.10b). La répartition relative à la microstructure grossière n'est pas en parfaite adéquation avec la référence. En effet, le pic maximal de la répartition mesurée par microtomographie se trouve décalé vers 6 contre 5 μm pour la répartition par granulométrie laser. En ce qui concerne le D50, il varie légèrement passant de 4,5 à 5 µm. Les particules de plus grande taille ont donc tendance à se retrouver plus facilement que les fines dans le dépôt lorsque la granulométrie de la matrice d'argent augmente. Ce phénomène sera analysé dans la partie relative aux mécanismes de construction des dépôts à renforts céramiques.

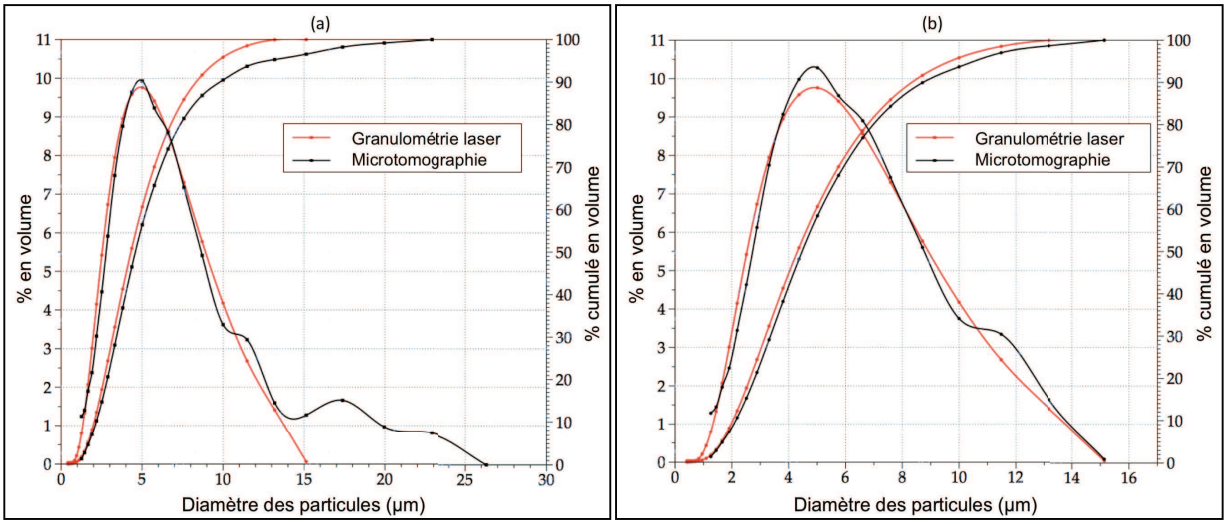


Figure IV. 10 : Comparaison des granulométries des particules de SnO2 avant projection (granulométrie laser) et au cœur du dépôt (microtomographie X) pour le dépôt (I1 + O (8)) : (a) prise en compte des amas de SnO2 dans le dépôt, (b) sans prise en compte des amas de SnO2 dans le dépôt.

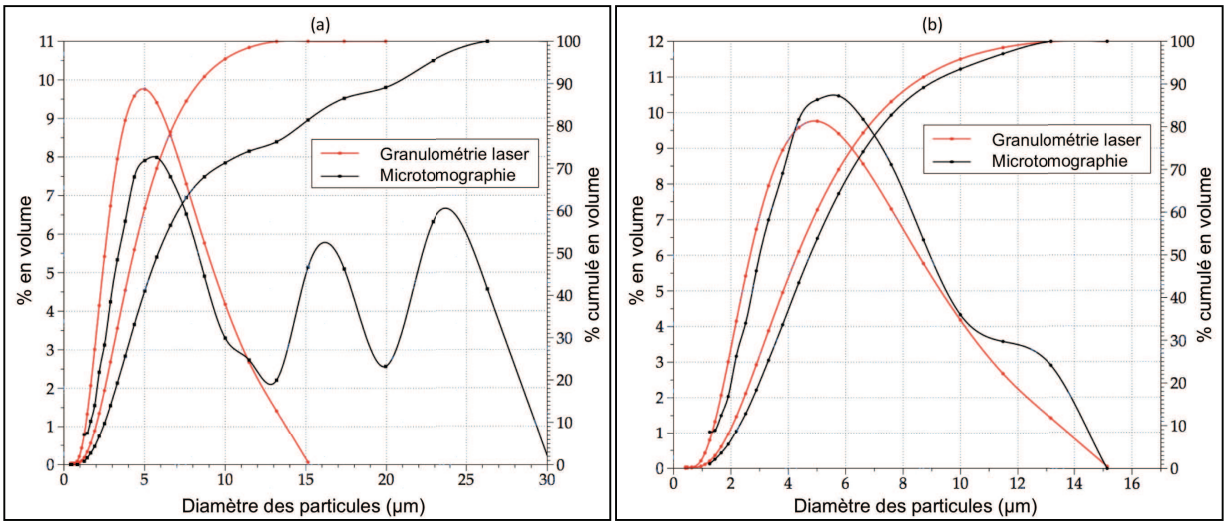


Figure IV. 11 : Comparaison des granulométries du SnO_2 avant projection (granulométrie laser) et au cœur du dépôt (microtomographie X) pour le dépôt (I2 + O (8)) : (a) prise en compte des amas de SnO_2 dans le dépôt, (b) sans prise en compte des amas de SnO2 dans le dépôt

.

1.1.3.4. Limites de la microtomographie RX

Les différences constatées entre les quantifications 2D et 3D sont suffisamment significatives pour ouvrir une discussion sur les limites de la quantification par microtomographie X. Afin de statuer sur la précision de quantification de particules fines, un composite à matrice d'argent renforcé à 8 % en masse de SnO_2 a été utilisé comme témoin. Celui-ci, élaboré par frittage permet de garantir la teneur en SnO_2 à la différence des dépôts élaborés par cold spray.

La taille des particules a été estimée via la même méthode que précédemment mais les tailles sont exagérées car beaucoup d'amas de quelques particules ont été détectés (Figure IV.12a). La répartition en taille se trouve, par conséquent, décalée sur la droite amenant le pic de la répartition vers 6 µm. La proportion de particules ou amas de particules d'une taille comprise entre 5 et 6 µm se trouve augmentée par rapport à la courbe de référence. De plus, la

courbe de répartition semble tronquée pour les petites particules laissant supposer que les petites particules restent collées ou sont perdues lors du traitement d'image.

La quantification tridimensionnelle a permis d'estimer la fraction massique de SnO_2 à 4,14% soit deux fois moins que les 8% effectivement présents au sein de la matrice d'argent.

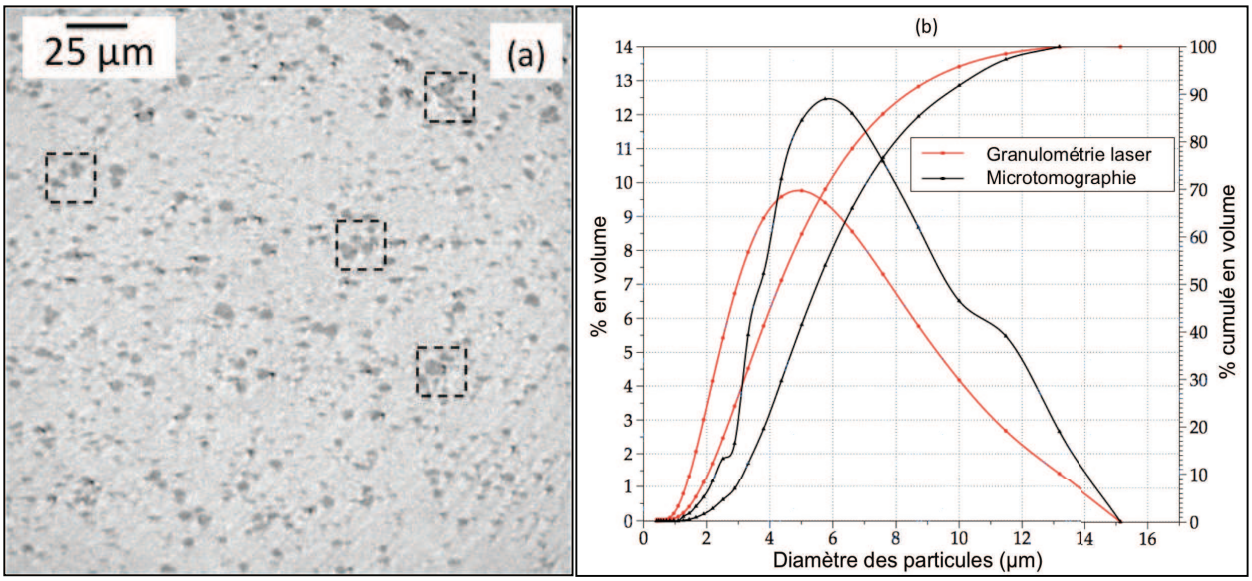


Figure IV. 12 : Quantification des particules de SnO_2 dans un composite fritté à matrice d'argent : (a) visualisation des amas de SnO_2 dans la matrice d'argent, (b) comparaison des granulométrie des particules de SnO_2 par granulométrie laser et microtomographie X.

Partant de cette constatation, le processus de traitement d'image a été analysé. Les images initiales provenant des scans de tomographie ne sont pas de qualité suffisante, de par le bruit, pour isoler les particules de SnO_2 (Figure IV.13a). Aussi, un filtre médian 3D hybride (ImageJ®) a été appliqué pour moyenner les contrastes locaux et ainsi mieux définir les contours des particules rendant les images exploitables (Figure IV.13b). Néanmoins, la sélection des particules via leur niveau de gris est relativement imprécise. Lorsque qu'elles sont toutes sélectionnées, une proportion conséquente de pixels relatifs au bruit l'est aussi (Figure IV.13c). L'élimination de ce bruit est obtenue en augmentant la valeur du seuil de sélection (Figure IV.13d). Cette opération a pour effet d'émousser les contours des particules, le filtre médian consistant en une moyenne locale des niveaux de gris des pixels (matrice 3x3x3 utilisée dans notre cas). Ainsi, une particule de grande taille voit ses dimensions légèrement diminuer tandis qu'une particule de petite taille peut complètement disparaître. Cet effet est donc d'autant plus sensible que la particule est petite. La résolution des images étant de 0,56 µm, il est ainsi possible de perdre beaucoup de particules dont la taille est inférieure à 2 μm. Cela confirme l'analyse faite à partir des courbes de granulométrie (Figure IV.12b). En effet, si nous nous référons aux répartitions cumulées, 22% des particules (en volume) ont un diamètre inférieur à 4 µm dans le cas des mesures par microtomographie alors que cette proportion s'élève à 45 % par granulométrie laser.

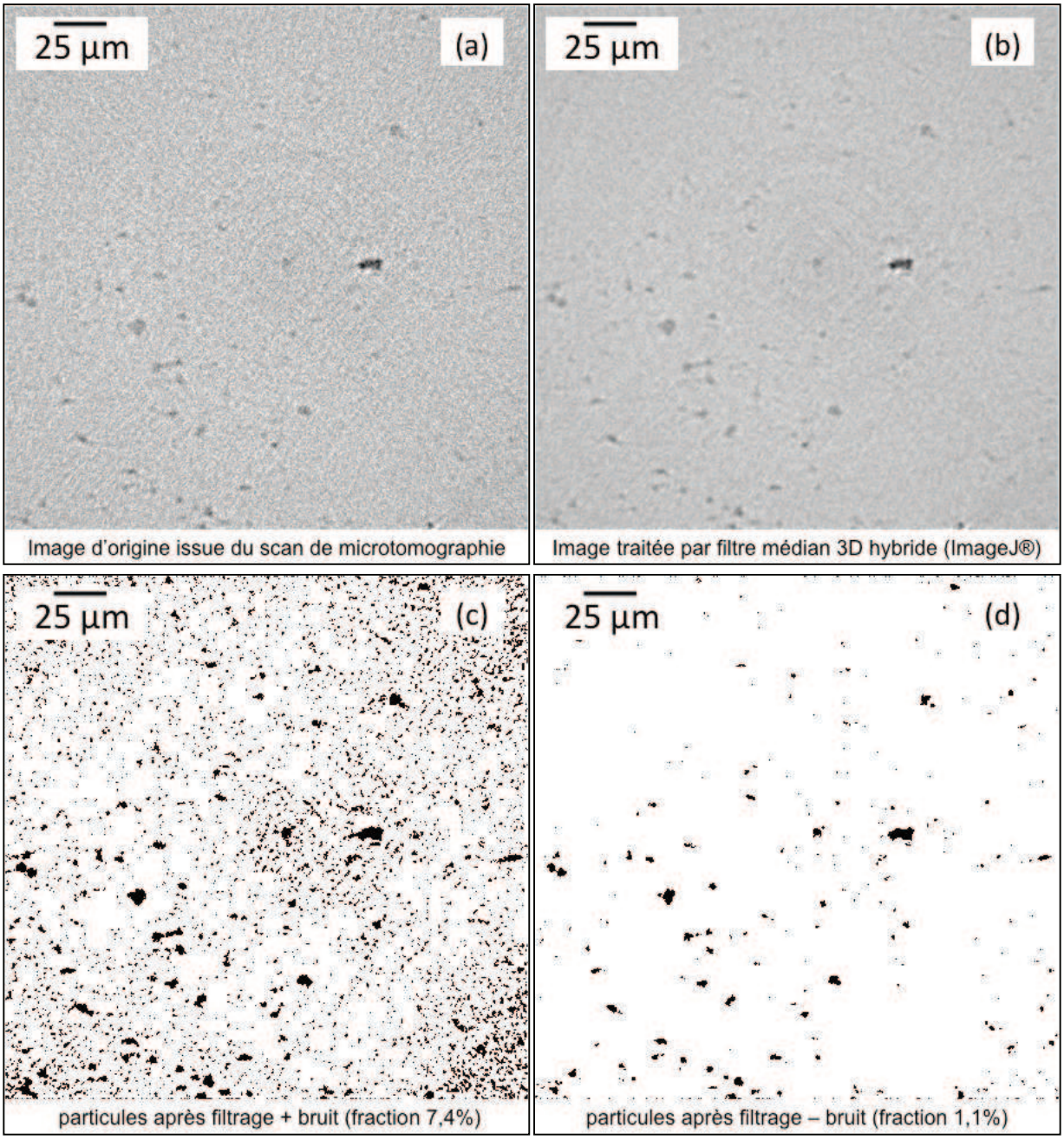


Figure IV. 13 : Processus de traitement des images de microtomographie X appliqué au dépôt cold spray $AgSnO_2$: (a) Image brute de microtomographie X, (b) Image traitée par filtrage médian 3D hybride (matrice 3x3x3), (c) Seuillage des particules de SnO_2 sans érosion en incluant du bruit, (d) Seuillage des particules de SnO_2 avec érosion en supprimant le bruit.

1.1.3.5. Conclusion

Une analyse par microtomographie à ce niveau de résolution, qui est tout de même le nec plus ultra technologique actuel, est adaptée à l'analyse fine de la porosité. Néanmoins, la quantification de particules fines reste entachée d'erreur, non pas tant sur la comptabilisation des entités mais plus sur leur taille. Les numéros atomiques de l'argent et de l'étain ne sont pas très éloignés (47 et 51 respectivement) ce qui ne facilite pas l'obtention d'un contraste très marqué sur les images. Les données issues de ces analyses peuvent tout de même servir de base à des analyses phénoménologiques, comme la répartition d'un renfort au sein d'une matrice ou la mise en évidence de phénomènes de ségrégation en cours de projection. La conclusion de la

première partie de l'analyse qui stipule que les grosses particules se retrouvent plus facilement dans le dépôt si la granulométrie de la poudre d'argent augmente, reste d'autant plus valable que nous avons montré une érosion des contours lors du traitement des images.

1.1.4. Mécanismes de formation des dépôts

1.1.4.1. Mise en situation

L'ensemble des informations ou tendances repérées dans l'étude des dépôts composites à renforts céramiques par mélange de poudres peut être résumé par une étude sur les mécanismes de construction des dépôts. Comme nous avons pu l'observer, la grande difficulté réside dans le moyen d'augmenter le taux de renfort dans les dépôts. En effet, le renfort de nature céramique adhère au dépôt uniquement par ancrage mécanique, la fusion n'étant pas possible par déformation plastique rapide comme pour un matériau métallique.

Une projection de l'oxyde d'étain a été effectuée sur un substrat de cuivre à des paramètres de 3MPa et 400°C. Seule une couche a été déposée, les particules devant construire la seconde couche ayant rebondi et été fragmentées les premières. Le dépôt présente un faciès typique d'une érosion. La projection de renforts céramiques par cold spray doit s'accompagner d'une matrice ductile rendant possible le processus d'ancrage des renforts.

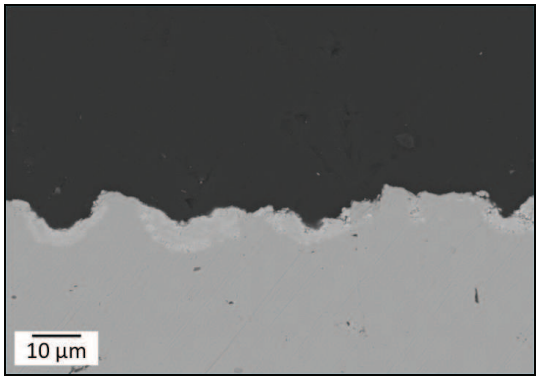


Figure IV. 14 : Dépôt de SnO_2 sur substrat Cu à 3 MPa 400°C.

Une étude des dépôts composites bronze renforcés par des particules fines de diamant a permis d'évaluer l'impact de différents facteurs sur le taux de renforcement des dépôts [SHI08]. Celle-ci était principalement axée sur des aspects liés aux paramètres procédés, telle la distance de projection et la vitesse des particules. Malgré toutes les tentatives, une composition identique au mélange de départ n'était jamais atteinte. Toutes les autres études se référant à des dépôts métal/renforts céramiques présentent les mêmes conclusions [IRI07] [KUO09] [SAN07-1].

1.1.4.2. Influence des paramètres de projection

L'influence de la vitesse de projection a été mise en exergue dans l'étude précédente. Partant de cette constatation, nous avons opté pour des projections utilisant l'hélium comme gaz porteur pour augmenter la vitesse des particules. Des gains significatifs allant jusqu'à 60% ont été observés par rapport à l'azote, tous paramètres identiques par ailleurs [VST02]. Ainsi un mélange (I1+O(8)) identique à celui permettant d'obtenir les microstructures fines (projection à l'azote) a été projeté avec les paramètres de 2,5 MPa et 400°C. Des singularités sont notables à l'interface avec le substrat ainsi qu'à cœur de dépôt. Tout d'abord, les particules de SnO_2 étant entrées en collision avec le substrat se sont fracturées créant un liseré de particules fines sur une épaisseur de 40 µm. ce phénomène n'a jamais été observé en projection à l'azote où, en effet, les particules de SnO_2 s'encastraient dans le substrat sans rupture (Figure IV.16). La concentration de SnO_2 présente à l'interface semble prouver que les particules de cette taille et densité sont beaucoup plus accélérées que les particules d'argent. Les ruptures observées confirment que les vitesses atteintes en utilisant l'hélium sont nettement plus élevées qu'en utilisant l'azote. La

ténacité du SnO_2 n'est plus suffisante pour garantir l'intégrité des particules lors de l'impact. La projection à l'hélium génère une rugosité quasiment nulle tandis que la projection à l'azote engendre une rugosité Ra de 2,6 µm et Rt de 15 µm déterminée suivant la méthode décrite dans le chapitre II.

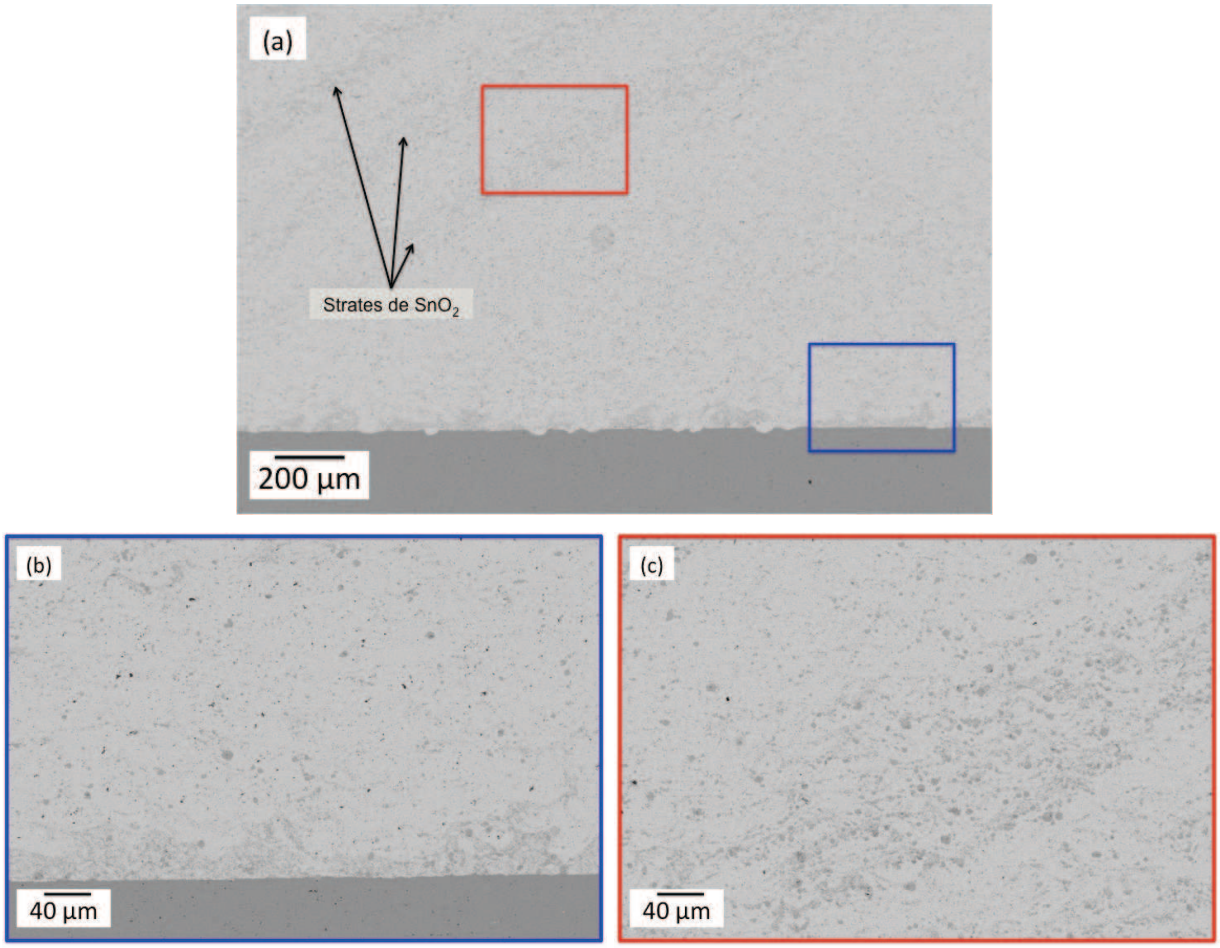


Figure IV. 15 : Dépôt $AgSnO_2$ utilisant l'hélium comme gaz porteur : (a) Vue d'ensemble du dépôt, (b) Eclatement des particules de SnO_2 au niveau du substrat, (c) Vue d'une strate de particules de SnO_2.

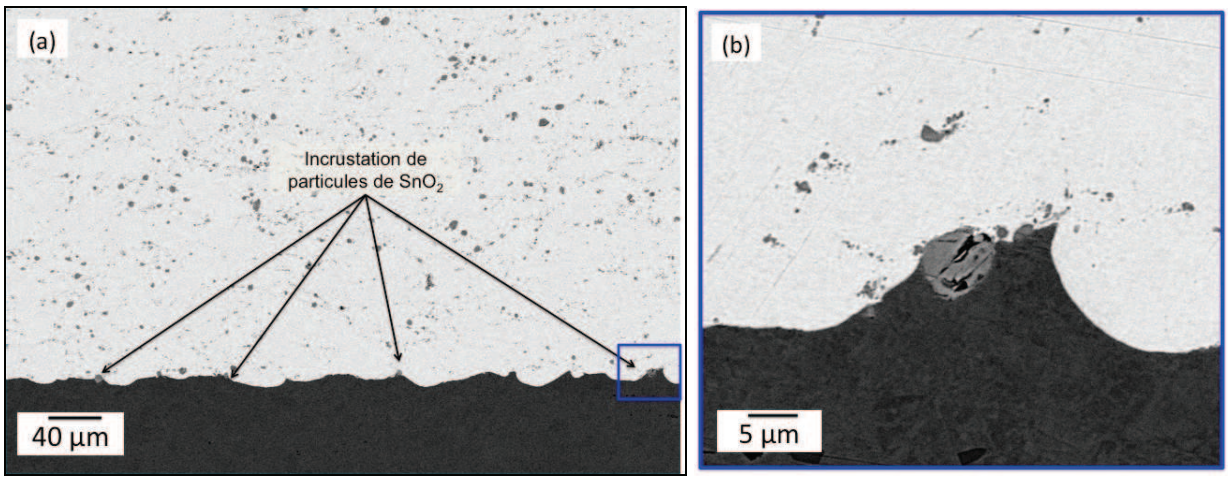


Figure IV. 16 : Incrustation de particules de SnO_2 dans un substrat de cuivre : (a) vue générale, (b) vue de détail d'une particule préservant son intégrité.

Cette différence de rugosité s'explique par l'éclatement des particules de SnO_2 qui durcit localement le matériau empêchant ainsi les particules d'argent incidentes de venir déformer le substrat. La figure IV.17 met en évidence le phénomène, l'absence locale de SnO_2 permettant à la particule d'argent de déformer le substrat.

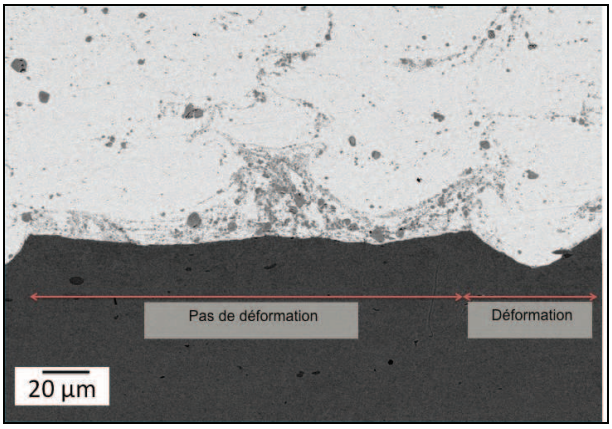


Figure IV. 17 : Processus de déformation du substrat pour un dépôt élaboré avec de l'hélium.

Des strates de SnO_2 présentes dans le dépôt nuisent à son homogénéité (Figure IV.15c). Celles-ci sont encore plus marquées par l'utilisation de l'hélium en tant que gaz porteur. La fraction massique de SnO_2 au sein d'une strate peut atteindre 12 %, alors que le mélange initial n'en contient que 8%. La fraction massique globale s'élève quant à elle à 4,1 % correspondant à une perte de près de 50% du renfort dans le mélange, à comparer au 68% de perte en projection à l'azote. L'effet de l'hélium est donc sensible pour l'incorporation du renfort au sein de la matrice au détriment néanmoins de l'homogénéité des dépôts.

Une ségrégation en vol entre l'argent et l'oxyde d'étain est à l'origine de cette formation de states, qui est analogue à ce qui se produit au substrat. Ce phénomène est à relier au débit de poudre qui n'est pas constant durant les projections du fait du manque de coulabilité de l'argent, en effet une injection saccadée par salves est observée.

1.1.4.3. Influence de la morphologie des poudres

Les poudres d'argent sphériques S1 et S2 ont été utilisées pour élaborer des dépôts composites $AgSnO_2$ suivant la même technique. Le taux de SnO_2 et la porosité n'ont pas été quantifiés par une analyse bidimensionnelle mais par microtomographie X. En effet, un beurrage substantiel probablement lié à la dureté modérée de ce type de dépôt a été constaté lors du polissage de ces dépôts.

La porosité des dépôts s'élève à 0,42% et 0,66% pour les dépôts élaborés avec les poudres S1 et S2 respectivement. Il n'est pas possible obtenir une densification complète comme avec la poudre I1. L'effet lié à la taille de grains étudié dans le chapitre III semble être à l'origine de cette différence. Néanmoins, un taux de porosité supérieur à 3%, comme celui relevé avec la poudre S2 seule, n'est pas retrouvé.

Trois hypothèses peuvent être avancées, l'une sur la représentativité de l'échantillon d'argent pur S2, l'autre une possible densification par le martelage des particules de SnO_2 impactant les particules d'argent et enfin un effet lié à l'écoulement du mélange.

Les taux de renforts estimés par microtomographie s'élèvent à 0,45% et 0,56% respectivement pour les dépôts élaborés avec la poudre S1 et S2. Les particules de SnO2 sont réparties de manière homogène dans la matrice d'argent sans création de strates ni d'amas de particules (Figure IV.18). La tendance visant à utiliser une poudre fine pour augmenter le taux de renfort n'est pas confirmée. En outre, les taux de renforts sont ici deux fois plus faibles qu'en utilisant la poudre d'argent I1 (1,21% de SnO2 estimés par microtomographie).

Cette différence est directement liée à la morphologie de la poudre irrégulière. Les cavités présentes dans les particules d'argent irrégulières servent d'ancrage aux particules de SnO_2 (Figure IV.19a). Une partie du renfort est ainsi transportée jusqu'au dépôt expliquant les

différences de taux mesurés. L'observation des mélanges effectués avec des poudres sphériques montre des amas de SnO_2 autour des particules satellites d'argent mais sans liaison d'ancrage (Figure IV.19b).

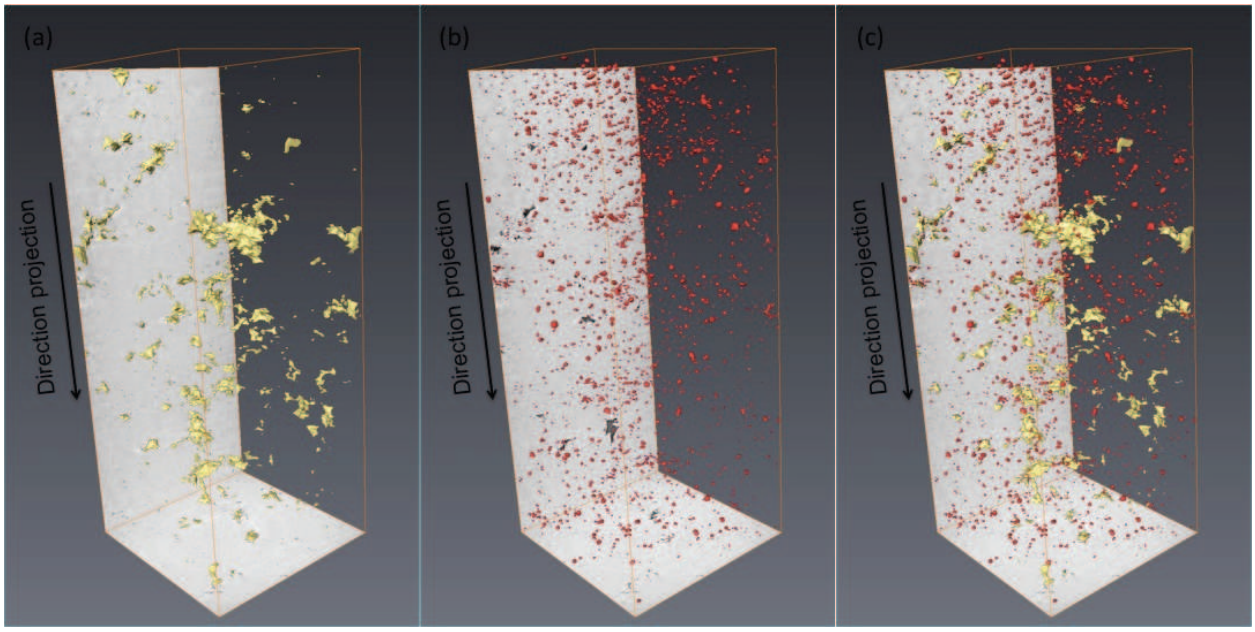


*Figure IV. 18 : Visualisation de la porosité et des particules de renfort après traitement d'image et reconstruction dans un dépôt $AgSnO_2$ élaboré à partir de la poudre S1 : (a) pores, (b) particules, (c) pores et particules, volume de 235*235*573 μm^3.*

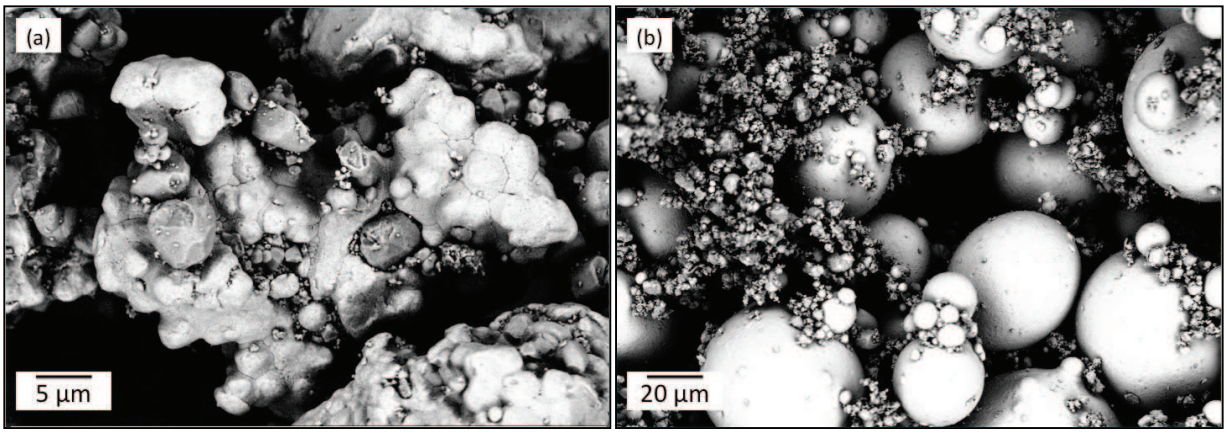


Figure IV. 19 : Mélanges argent + oxyde d'étain : (a) oxyde d'étain incrusté dans les cavités des particules d'argent I1, (b) Amas d'oxyde d'étain autour des particules d'argent S1.

1.1.4.4. Représentations schématiques des mécanismes de formation

Les mécanismes de formation des dépôts composites à renforts fins sont récapitulés dans la figure IV.19. Comme nous avons pu le voir, la modification des paramètres de projection ainsi que la morphologie des poudres ont un impact sur le taux de renforcement. L'obtention de dépôts homogènes d'une composition identique à celle des mélanges de départ semble pourtant à exclure par cette méthode d'élaboration.

Néanmoins, les mécanismes observés orientent les expériences à réaliser pour maîtriser la composition. Ainsi, l'augmentation du taux de renfort pour les dépôts élaborés avec la poudre fine et irrégulière I1 est à mettre au crédit du transport des particules de SnO_2 directement par la poudre d'argent. Par conséquent, le transport du renfort directement par les

particules d'argent semble être le moyen de s'affranchir des désagréments rencontrés avec une poudre sphérique sans liaison possible avec le renfort (Figure IV.19b). En effet, l'onde de choc (« bow-shock ») se créant au dessus du substrat durant la projection [MOR04] [DYK03] est plus difficile à franchir pour les fines particules possédant une faible inertie. Ce phénomène complexe est étudié en détail dans [PAT08].

L'accroissement de la vitesse de projection augmente considérablement le taux de renfort dans les dépôts mais au détriment de l'homogénéité. En effet, les différences de vitesses entre particules d'argent et d'oxyde d'étain sont accentuées par les différences de taille entre matrice et renfort. C'est pourquoi une optimisation fondée sur une augmentation de la vitesse de projection est à proscrire (Figure IV.19c).

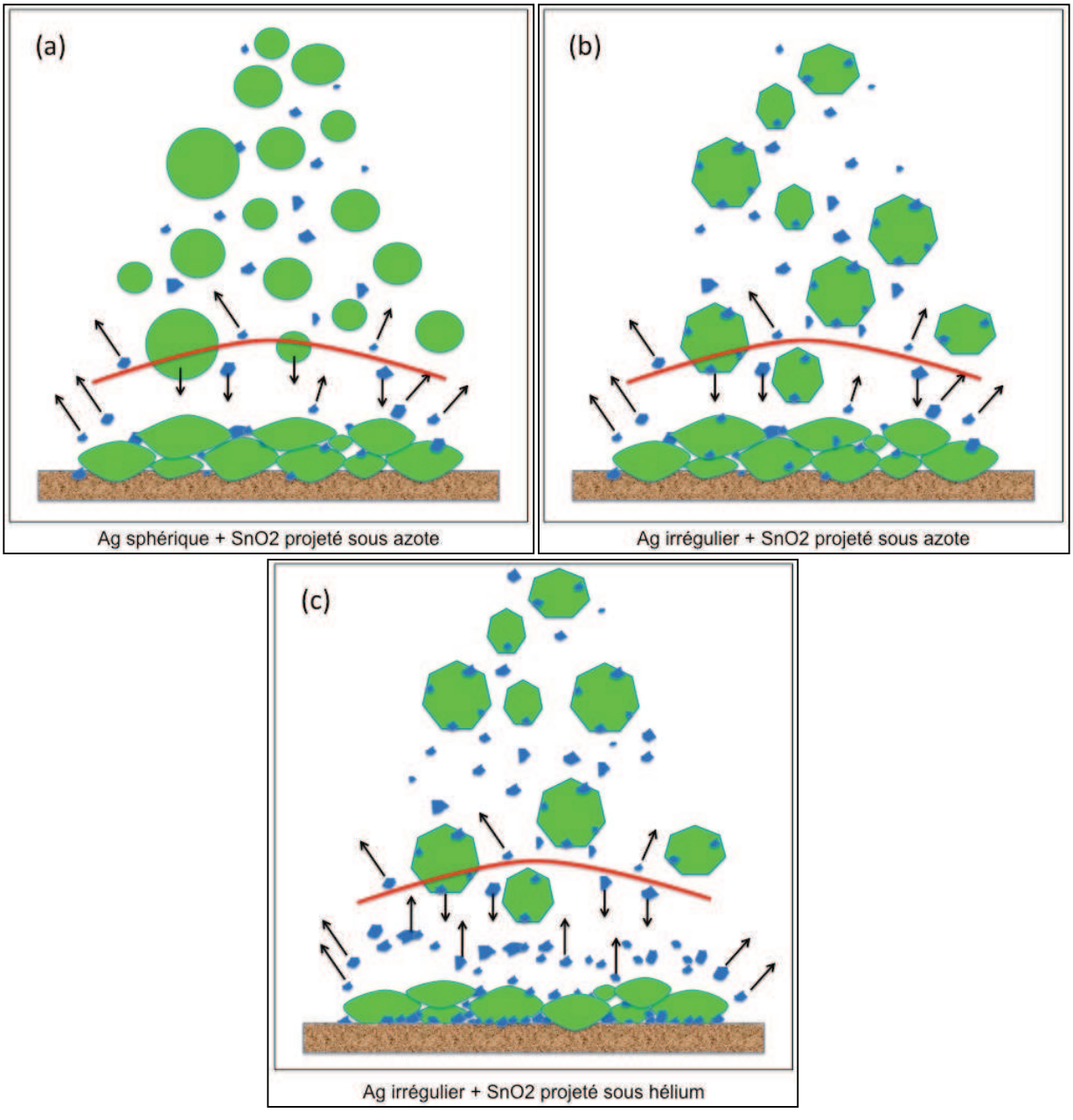


Figure IV. 20 : Mécanismes de formations des dépôts composites à renforts fins : (a) poudre sphérique projetée par azote, (b) poudre irrégulière projetée par azote, (c) poudre irrégulière projetée par hélium.

1.2. $AgSnO_2$ via une poudre composite obtenue par CVD

1.2.1 Microstructures des dépôts

1.2.1.1. Granulométrie des poudres

Deux dépôts ont été réalisés partant de la poudre composite $AgSnO_2$ obtenue par CVD (poudre LIFCO, Chap. II) uniquement pour le premier dépôt ou mélangée avec une poudre d'argent pur [-25] notée E pour le second. La fraction de renfort est ici diminuée par l'ajout de la poudre d'argent et peut varier entre 0 et 15% en masse (taux de renfort inclus dans la poudre CVD). L'intérêt d'utiliser une telle poudre est de pouvoir transporter plus facilement le renfort céramique.

Le choix de la poudre d'argent utilisée en dilution est justifié par la faible différence relevée en comparant les courbes de granulométrie (Figure IV.21). Les D50 sont quasiment identiques s'élevant à 19,1 µm pour la poudre d'$AgSnO_2$ CVD et 19,7 µm pour la poudre d'argent. La projection des mélanges $AgSnO_2$ de la partie précédente a montré que la différence de taille entre renfort et matrice influe fortement sur l'homogénéité. Une taille identique entre la poudre enrobée et la poudre d'argent permet de garantir des vitesses de projection équivalentes évitant toute ségrégation.

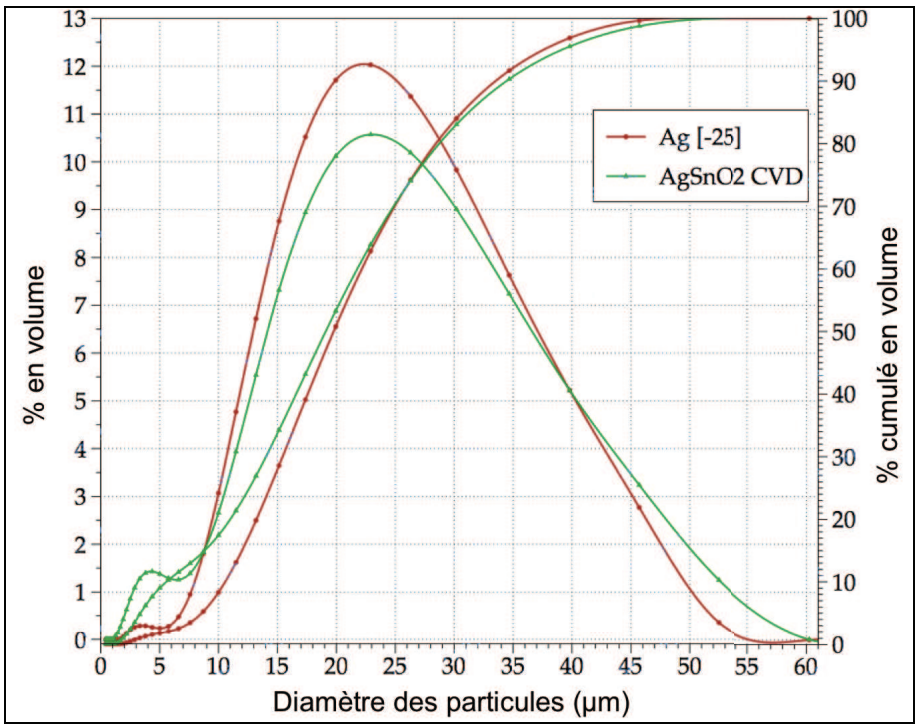


Figure IV. 21 : Répartitions granulométriques en volume des poudres composite CVD $AgSnO_2$ et d'argent pur sphérique [-25] notées L et E.

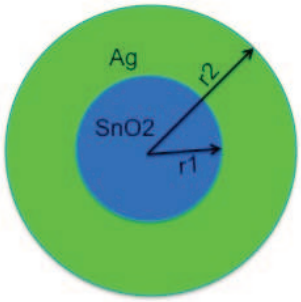
1.2.1.2. Epaisseur de la gangue d'argent

Les abaques de la figure IV.21 ont été déterminés à partir de l'équation IV.1 en prenant l'hypothèse d'une poudre SnO_2 de support sphérique de rayon r1 et de densité φ1 enveloppée par une gangue d'argent de rayon total r2 et de densité φ2, la charge en SnO2 étant représentée par le facteur α.

Ces abaques montrent qu'un compromis entre taille de poudre support et taux de chargement doit être trouvé. Enrober des particules de grande taille tout en visant un taux de SnO2 faible n'est pas envisageable par dépôt CVD. De manière équivalente, augmenter la

proportion en SnO2 peut conduire à des épaisseurs de gangue trop faibles pour ensuite supporter l'impact lors de la projection.

Le titre massique de la poudre composite a été évalué à 85%. La plupart des particules étant comprises entre 2 et 5 µm, cela nous donne une épaisseur d'enveloppe comprise entre 0,5 et 1,5 µm (Figure IV.22) ce qui est conforme aux observations MEB en coupes de la poudre.



$$r2 = \left(r1^3 * \left(1 + \frac{\varphi 1}{\varphi 2} * \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \right) \right)^{\frac{1}{3}}$$

Equation IV. 1

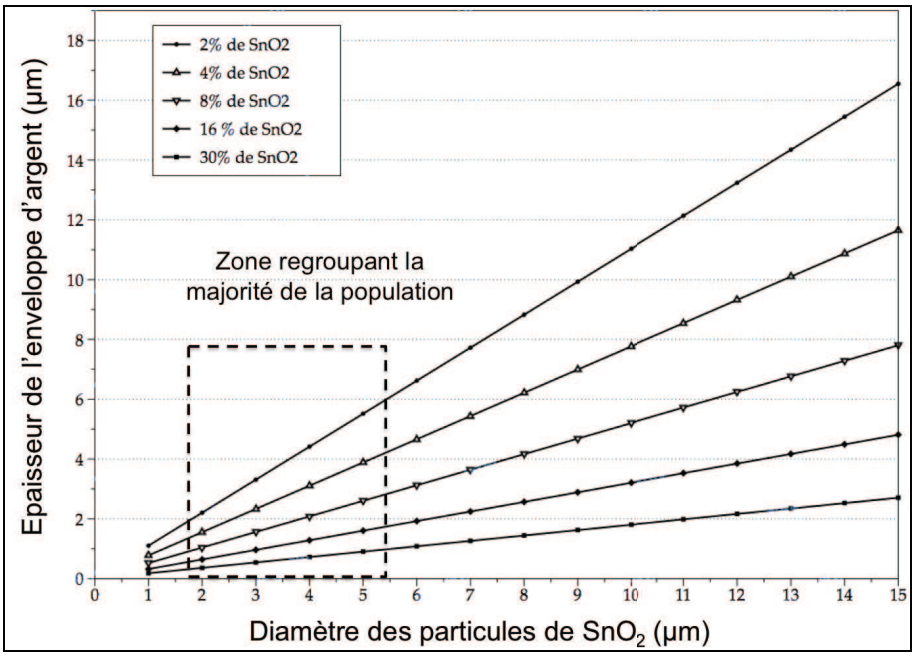


Figure IV. 22 : évolution de l'épaisseur de la gangue d'argent autour de la poudre support de SnO_2 en fonction de la teneur en SnO_2 visée et la taille des particules de SnO_2.

1.2.1.3. Elaboration et morphologie des dépôts

Les dépôts ont été réalisés à des paramètres de 3 MPa et 400°C, l'un correspondant à la projection de la poudre composite seule et l'autre à un mélange avec une poudre d'argent pur permettant d'abaisser la teneur massique en SnO_2 à 8%. Le mélange est obtenu après un passage au TURBULA® durant 5h. Les projections sont réalisées sur des substrats de cuivre après dégraissage à l'éthanol.

Des observations MEB en mode électrons rétrodiffusés de coupes micrographiques montrent des particules d'oxyde d'étain en forte concentration dispersées au sein de la matrice d'argent. Le dépôt élaboré avec la poudre composite seule (Figure IV.23b) ne présente pas d'hétérogénéités. La poudre d'argent pur utilisée en dilution est visible dans le dépôt à 8% de SnO_2 sans trop nuire à l'homogénéité de celui-ci (Figure IV.23a).

Les rendements de projection ont été calculés en comparant la masse du dépôt à la masse de poudre restant dans le distributeur après projection. Le rendement de projection du

dépôt à 8% de SnO_2 s'élève à 82% tandis que celui à 15% de SnO_2 est légèrement inférieur avec 70%. Ces rendements sont inférieurs à ceux des dépôts obtenus par mélange de poudre, la charge en particules de SnO_2, plus conséquente, peut expliquer cette différence.

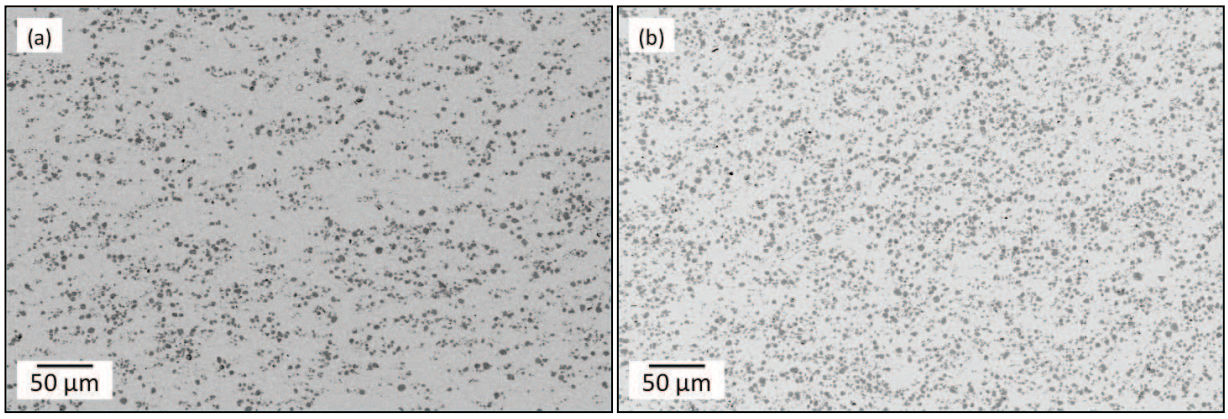


Figure IV. 23 : Clichés MEB des microstructures $AgSnO_2$ obtenues à partir de la poudre composite L : (a) mélange poudre L (15% SnO_2) avec de la poudre d'argent sphérique [-25] S0 pour une fraction visée de 8% de SnO_2 noté (L + S0 (47), (b) poudre L $AgSnO_2$ à 15%pds de SnO_2.

1.2.1.4. Microdureté

Les mesures de microdureté ont été pratiquées à une charge de 500g afin de ne pas être affectées localement par l'ajout du renfort beaucoup plus dur. La moyenne des mesures de microdureté s'élève à 110,8 $Hv_{0,5}$ avec un écart type de 2,6 pour la microstructure chargée à 8% de SnO_2 (L + S0 (47) contre 93,6 $Hv_{0,5}$ avec un écart type de 5,4 pour la microstructure élaborée uniquement avec la poudre composite. Une fraction plus élevée de renfort n'a pas d'effet durcissant sur le dépôt alors que cela aurait dû être le cas. Un endommagement par fissuration est probablement généré lors des indentations sur le dépôt le plus chargé. Des mesures à une charge de 50g donne des valeurs de dureté situées au voisinage de 130 $Hv_{0,05}$ dans les deux cas.

1.2.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts

Aucun pore n'a été observé sur les micrographies observées au grandissement x500. Comme précédemment, une analyse 2D du taux de renfort a été entreprise.

La fraction massique de SnO_2 a été quantifiée par traitement d'images sur des clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un grandissement x200. Les teneurs s'élèvent à 7,40% pour le dépôt dilué avec la poudre d'argent pur et 13,8% pour le dépôt obtenu avec la poudre composite seule. Les teneurs sont légèrement inférieures à ce qu'elles auraient dû être, probablement à cause d'une imprécision du traitement d'image ou d'une possible perte de renfort par éclatement de l'enveloppe d'argent lors de l'impact.

Nous pouvons donc affirmer qu'enrober la poudre est une méthode pour éviter la perte du renfort fin lors de la projection.

1.2.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts

Le dépôt contenant 8% de SnO_2 a été analysé par microtomographie à une résolution de 0,56 µm. Pour ce faire, un échantillon de 350 µm de côté a été préparé par polissage mécanique.

1.2.3.1. Analyse de la porosité

De nombreux pores de petite taille sont repérés dans la reconstruction 3D ou les coupes 2D (Figure IV.24). Cependant, la fraction volumique de pores reste extrêmement faible en occupant 0,01% du volume. La taille du pore le plus grand est de 5,7 µm.

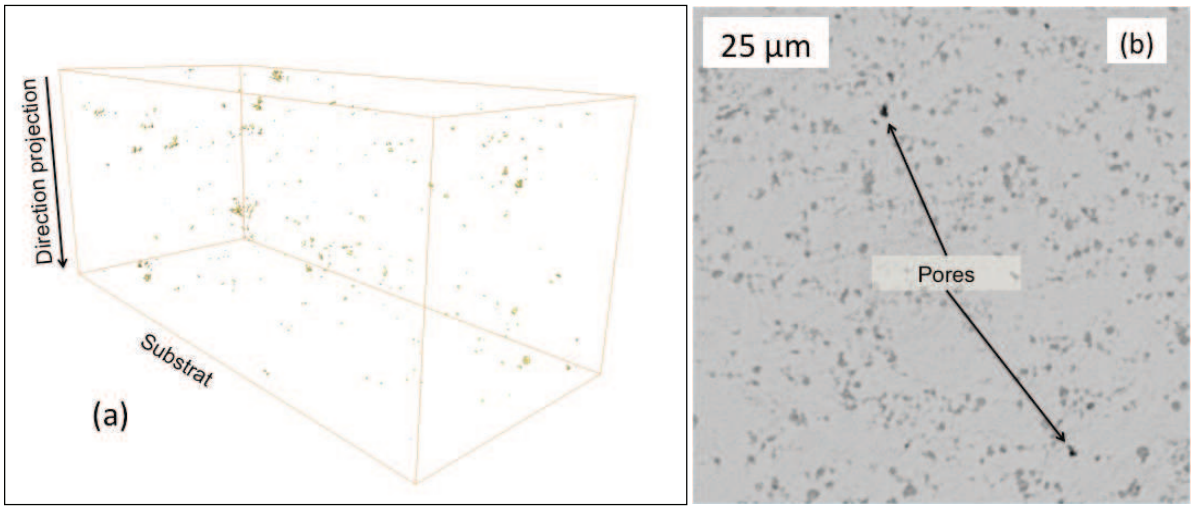


*Figure IV. 24 : Porosité dans le dépôt à 8% de SnO_2 noté (L + S0 (47)) : (a) reconstruction volumique 252*252*573µm³, (b) Pores dans une coupe de microtomographie.*

1.2.3.2. Analyse des particules de SnO_2

Le taux de renforcement massique en SnO_2 a été évalué à 5,48%, également inférieur aux 7,4% de l'analyse 2D. La quantification par microtomographie minimise le taux de renforcement de 25% par rapport à l'analyse 2D, à comparer avec les 50% d'erreur constatés pour les autres dépôts $AgSnO_2$. La présence d'amas de SnO_2 au sein de la matrice d'argent explique la diminution de l'erreur, en effet l'érosion est moins importante sur un amas de particules que sur une particule isolée. La comparaison entre la granulométrie laser de la poudre de référence et la granulométrie par microtomographie indique la formation d'amas de SnO_2, la courbe se décalant fortement par rapport à la courbe de référence (Figure IV.25b). L'homogénéité du dépôt par rapport à un matériau fritté de même composition se trouve affectée par le procédé d'élaboration des poudres.

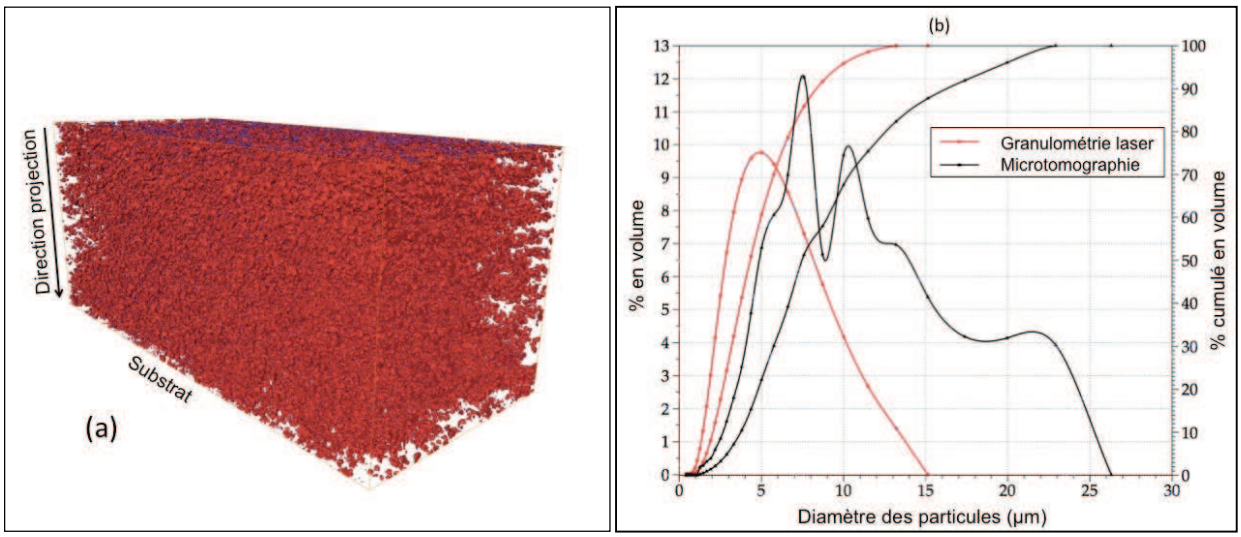


*Figure IV. 25 : Particules de SnO_2 dans le dépôt à 8% de SnO_2 noté (L + S0 (47)) : (a) Visualisation des particules après reconstruction du volume 252*252*573µm³, (b) Comparaison des granulométrie des particules de SnO_2 par granulométrie laser et microtomographie X.*

1.2.4. Mécanismes de formation des dépôts

L'utilisation d'une telle poudre évite les désagréments rencontrés lors de la projection de mélanges métal+céramique et permet ainsi de maîtriser la composition des dépôts ce qui n'est pas le cas en projection de mélanges. D'un point vue impact de particule, cela revient au cas de la projection d'un dépôt d'argent pur permettant des rendements de projection très élevé. La condition nécessaire est que l'enveloppe d'argent puisse se déformer suffisamment lors de l'impact sans se rompre en laissant s'échapper l'oxyde. Une étude visant à optimiser l'épaisseur de cette gangue serait à envisager afin, d'une part, de pouvoir encore augmenter la proportion d'oxyde d'étain si besoin et, d'autre part, de limiter le temps d'élaboration donc le coût de la poudre.

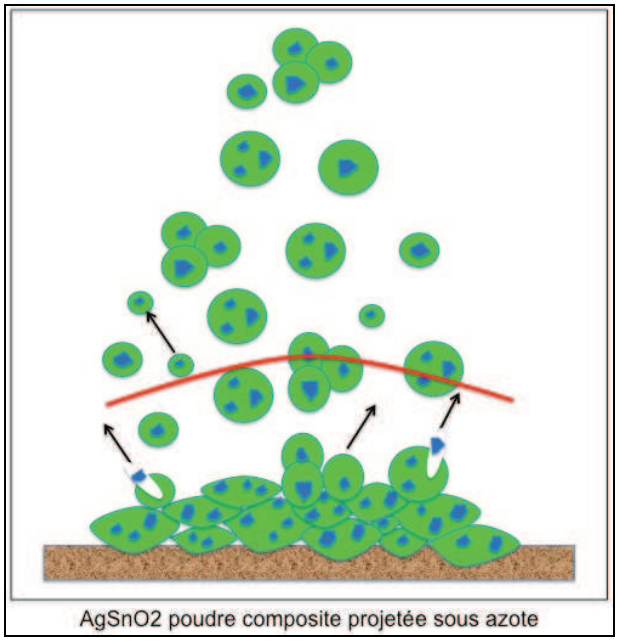


Figure IV. 26 : Mécanisme de formation des dépôts utilisant la poudre composite AgSnO2.

1.3. $AgSnO_2$ via une poudre composite obtenue par précipitation

Obtenir des dépôts denses par cold spray suppose une déformation suffisante des particules projetées, c'est pour cette raison qu'il est impossible d'obtenir un dépôt épais de céramiques. La première méthode fondée sur le mélange avec une matrice ductile a montré ses limites. La seconde méthode fondée sur l'enrobage du renfort donne des résultats très encourageants dès lors que l'enveloppe d'argent est suffisante pour ne pas de rompre à l'impact tout en se déformant considérablement pour éviter la formation de pores.

A partir de ces observations, l'utilisation d'une poudre enrobant le renfort céramique, tout en présentant une grande aptitude à la déformation de par une forte porosité interne, s'avère être séduisante. Cette démarche s'est montrée prometteuse pour des dépôts cermets WC-Co employés pour des applications tribologiques [GAO08-1] [GAO08-2].

La poudre composite quaternaire $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$, plus simplement appelée STOB (« Silver Tin Oxide with addition of Bismuth oxide »), a été pressentie comme une solution à fort potentiel. Le champ d'application habituel de cette poudre est la mise en forme de pastilles par compaction unitaire.

1.3.1. Etude de splats de la poudre composite poreuse STOB

1.3.1.1. Granulométrie de la poudre poreuse

Le D50 s'élève à 156 µm, taille peu adaptée pour la projection cold spray (Figure IV.27). Les paramètres de projection utilisés jusqu'à alors, i.e. 3 MPa-400°C, sont optimisés pour des particules dont la taille n'excède pas 75 µm. Près de 90% du volume analysé correspond à des particules dont la taille est supérieure à 75 µm, c'est pourquoi les paramètres les plus intenses de l'installation de projection ont été choisis pour élaborer les splats, à savoir 3MPa-600°C.

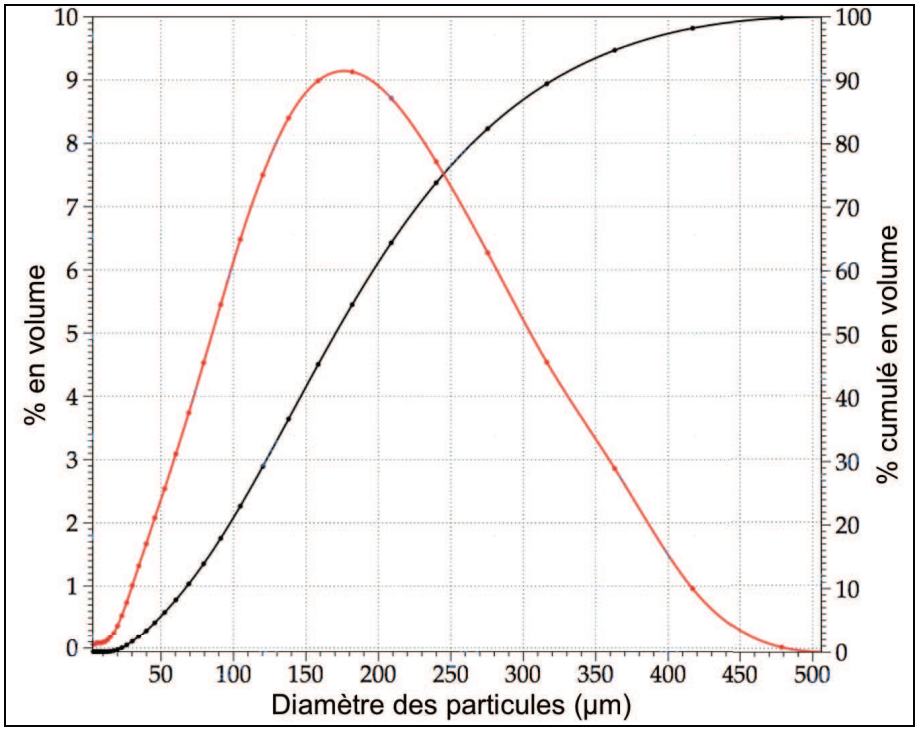


Figure IV. 27 : Distribution granulométrique en volume de la poudre composite STOB.

1.3.1.2. Estimation du rendement de projection

Un seul passage du pistolet cold spray à faible débit a suffi à recueillir des splats sur un substrat de cuivre. Si le rendement de projection des particules de petite taille est quasiment égal à 100%, il n'en est pas de même pour les particules de grande taille. Les diamètres des cercles circonscrits aux cratères ont été mesurés (Figure IV.27a), le diamètre minimal des cratères est d'environ 110 µm. Nous pouvons supposer qu'il existe une taille maximale de particules au dessus de laquelle l'adhésion devient hasardeuse faisant chuter fortement le rendement.

Dans l'hypothèse où les particules STOB seraient assimilées à des sphères, ce qui est loin d'être le cas dans la pratique (Chap. II §1.3.2.), nous pouvons estimer cette taille limite à partir de l'observation de coupes de splats étudiés dans le paragraphe suivant (Figure IV31a et IV.31b). L'écrasement de ces particules reste relativement constant, le rapport de la hauteur/largeur, 2F/C vaut en moyenne 0,28. Une particule déformée peut être assimilée à la fusion de deux calottes sphériques symétriques, donc de même volume. Connaissant la taille minimale des cratères (110 µm), nous pouvons remonter au rayon R de la sphère grâce à la corde C et la flèche F par la formule (Equation IV.2) :

$$R = \frac{C^2 + 4F^2}{8F}$$ *Equation IV. 2*

Le volume d'une calotte sphérique est donné par la formule (équation IV.3) :

$$V = \frac{\pi}{3} F^2 (3R - F)$$ *Equation IV. 3*

Ainsi, la taille maximale d'une particule STOB sphérique garantissant un rendement de projection voisin de 100% est estimée à 66 µm.

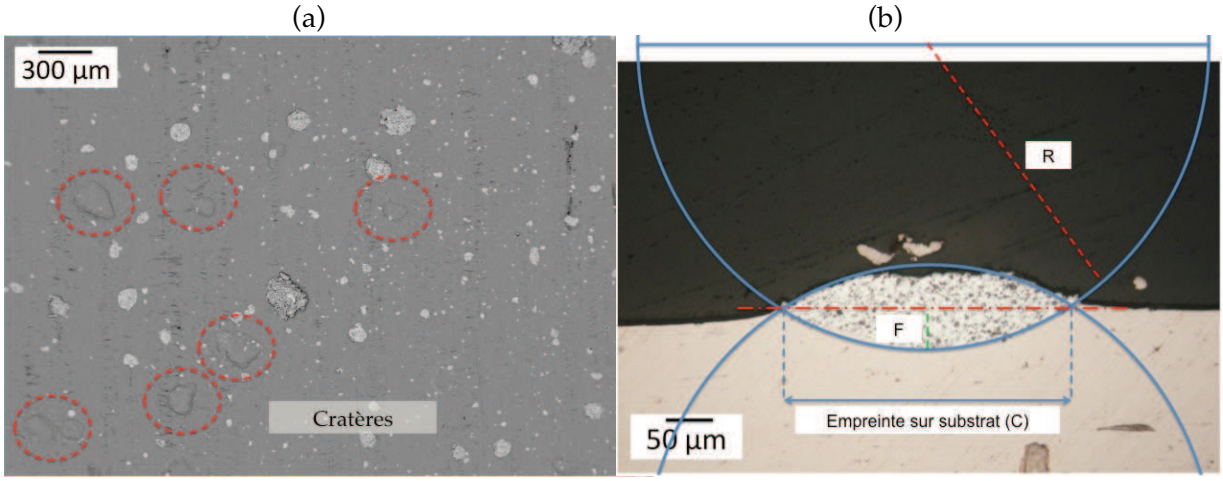


Figure IV. 28 : Estimation du rendement de projection de la poudre STOB et de la taille de particule limite : (a) Cratères sur un cliché MEB en vue de dessus, (b) Paramètres morphologiques d'une particule déformée.

1.3.1.3. Comportement à la déformation et adhérence

Au delà de l'estimation du rendement de projection, les splats de grande taille ont été étudiés par des observations en vue de dessus. Lors de l'impact et l'écrasement des particules de grande taille, un réseau de fissures est crée (Figure IV.29).

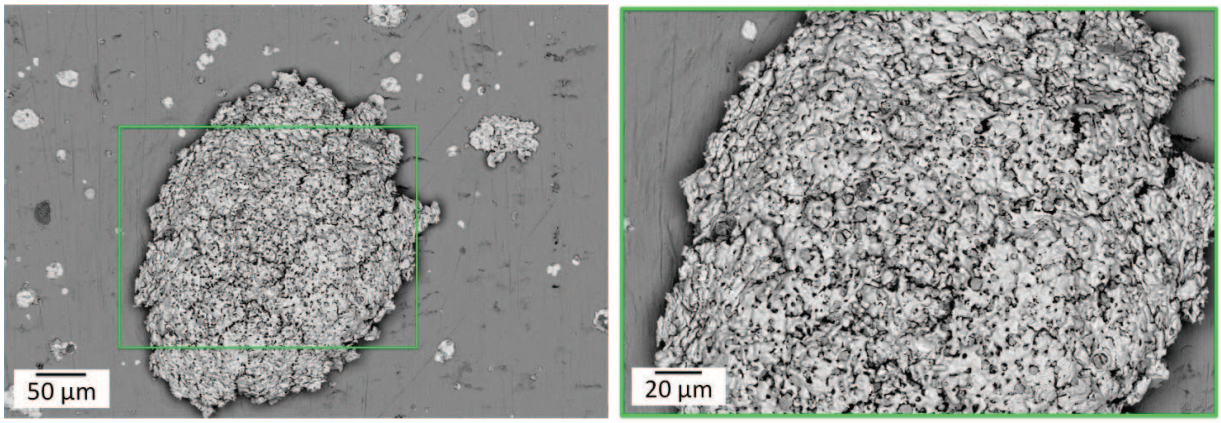


Figure IV. 29 : Clichés MEB en vue de dessus du particule STO de grande taille, observation de la fragmentation.

Les particules, qui ont rebondi laissant de larges cratères dans le substrat, renseignent sur l'adhérence des particules. En effet, les observations des parois des cratères révèlent la

présence de débris d'argent restés adhérents après le rebond des particules (Figure IV.30). Cela indique que la particule a adhéré un instant pour ensuite se rompre.

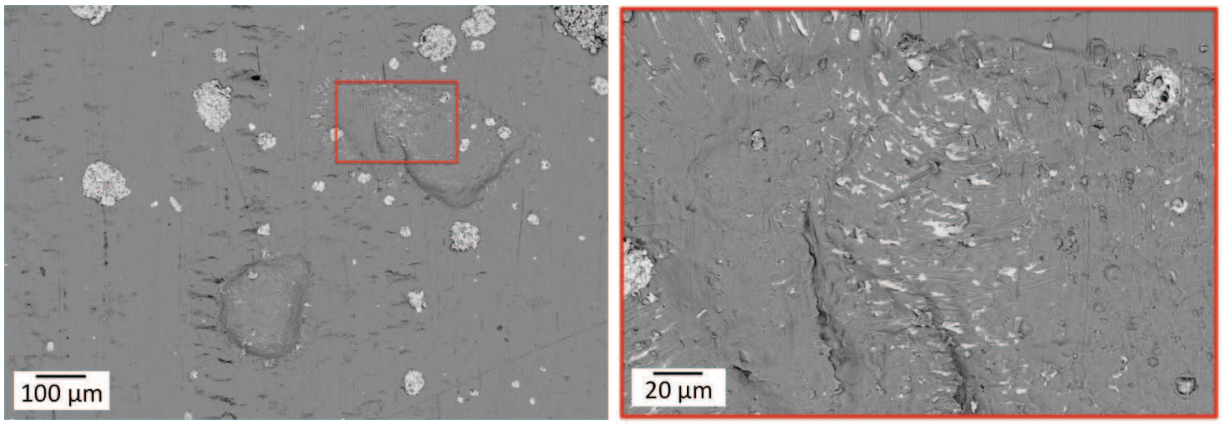


Figure IV. 30 : Clichés MEB en vue de dessus de cratères, présence de fragments d'argent sur les parois.

Afin de compléter les observations en vue de dessus, des particules ont été analysées en coupes micrographiques. Trois cas représentatifs ont été retenus. Le premier cas (Figure IV.31a) montre une particule déformée au maximum à la limite de l'éjection de matière, souvent révélatrice d'une bonne adhérence. Le deuxième cas (Figure IV.31b) est relatif à une particule dont l'énergie cinétique n'était pas suffisante pour engendrer une déformation totale. En effet, nous pouvons noter un recouvrement du substrat en périphérie de la particule. Enfin, le dernier cas (Figure IV.31c) illustre un rebond durant lequel la particule s'est fragmentée laissant une partie adhérente en fond de cratère. La vitesse d'impact était donc suffisante pour favoriser l'adhérence de la particule, mais celle-ci s'est endommagée à cœur durant l'impact provoquant sa rupture.

La particule ne s'étant pas suffisamment déformée a été observée à plus fort grandissement au niveau de l'interface avec le substrat (Figure IV.32). Les zones de contact sont de taille réduite et se concentrent principalement dans les zones les plus déformées, comme cela a déjà été montré pour les particules massives. Le bas de la particule n'est pas du tout adhérent confirmant que le rebond est endigué par l'adhésion du pourtour de la particule. Des fissures restant ouvertes après déformation sont localisées sur les bords de la particule. La coalescence de ces fissures est probablement la cause de la fragmentation de certaines particules (Figure IV.31c).

La taille de ce splat après déformation avoisine 350 µm. Cela met en évidence la possibilité de faire adhérer des particules dont l'adhésion aurait été impossible si elles avaient été massives.

La caractéristique principale de cette poudre est sa porosité initiale. La porosité 2D estimée sur des coupes micrographiques avant réduction s'élève à 18% (Figure IV.33). Caractériser la porosité uniquement par sa fraction surfacique est réducteur. La morphologie des pores ainsi que leur probable percolation influence le comportement des particules lors de l'impact.

1.3.1.4. Conclusion

Les mécanismes de réduction de la porosité à l'impact sont très complexes car ils sont aussi couplés à de l'endommagement. Aussi, la caractérisation tridimensionnelle de la porosité semble être un passage indispensable à la compréhension de ces mécanismes. De plus, la taille limite des particules doit être étroitement liée à cette fraction de porosité. Tout ceci indique la nécessité d'une étude plus approfondie sur la déformation de ce type de poudre.

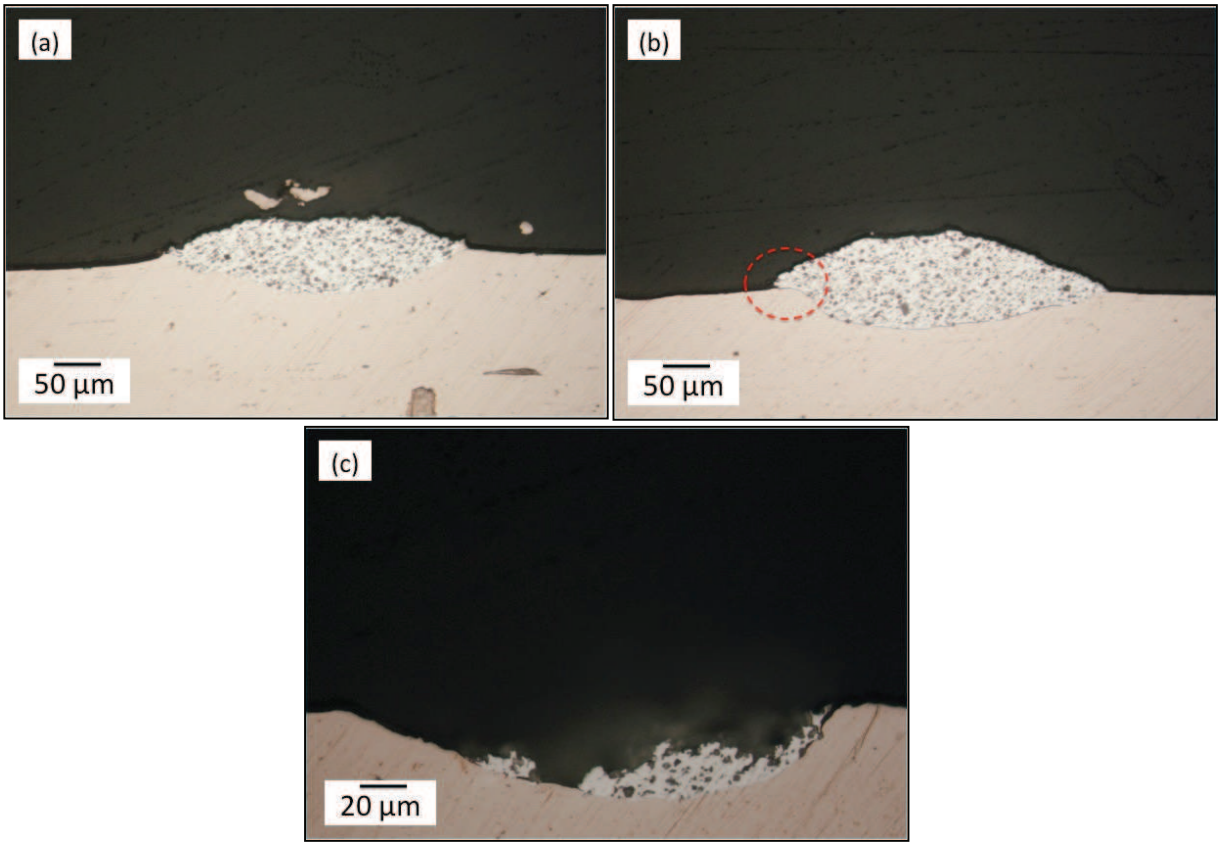


Figure IV. 31 : Clichés optiques de splats en coupe élaborés à partir de la poudre STO à des paramètres de projection 3 MPa-600°C : (a) Particule adhérente, (b) Particule partiellement adhérente, (c) Rebond avec fragmentation de la particule.

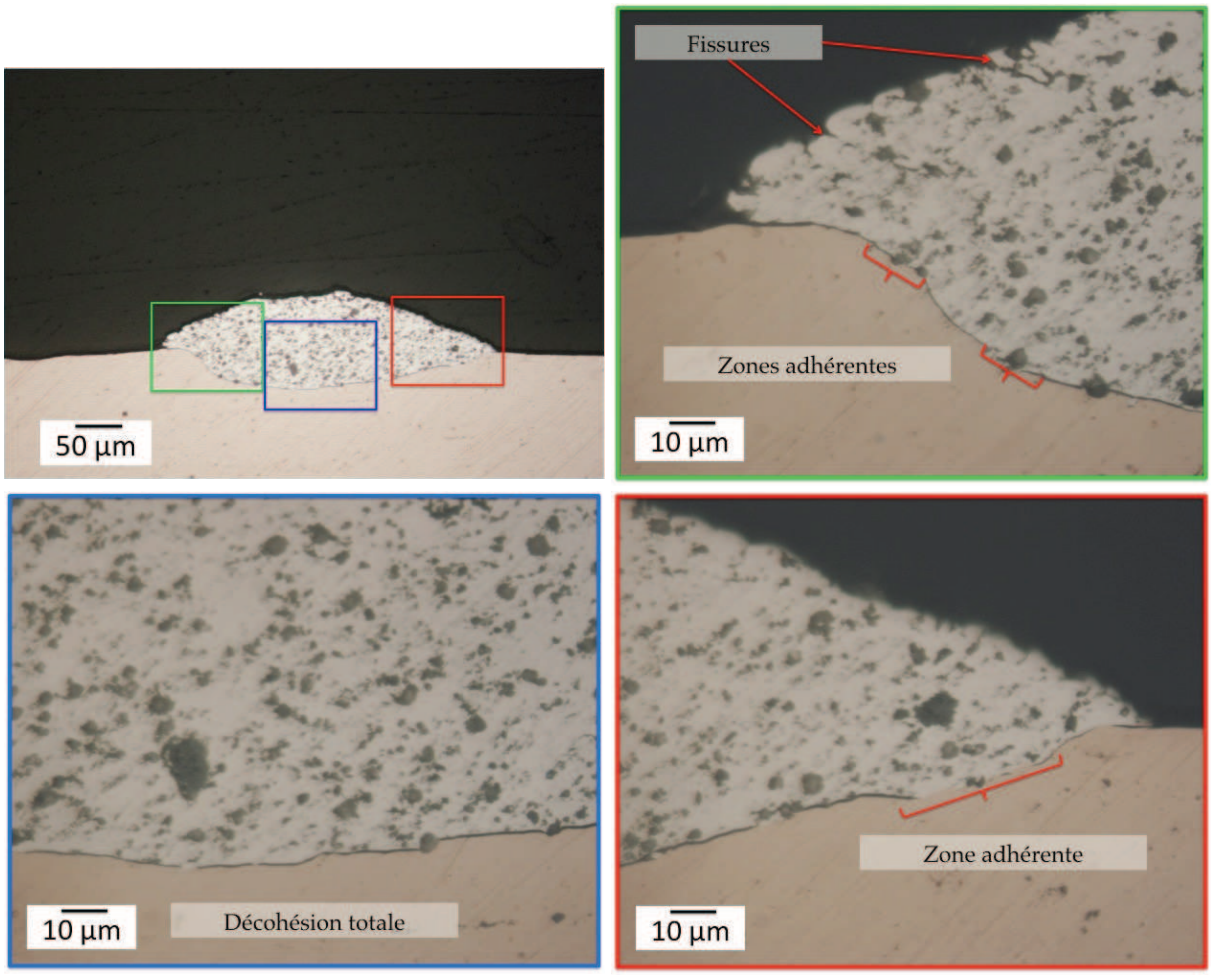


Figure IV. 32 : Observation de l'interface particule/substrat pour une particule STOB de grande taille

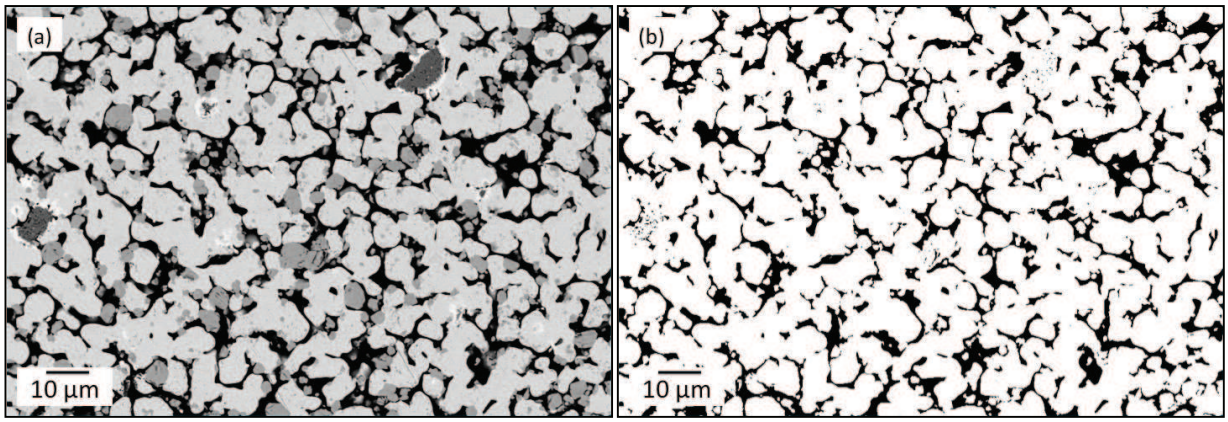


Figure IV. 33 : Morphologie 2D de la porosité dans la poudre STOB avant projection et déformation.

1.3.2. Microstructure des dépôts

1.3.2.1. Analyse microstructurale

Des dépôts ont été élaborés à partir de la poudre composite poreuse STOB à des paramètres de projection de 3MPa-600°C. Dans ces conditions, le rendement de projection s'élève à 60%. Ce rendement n'est pas éloigné de celui observé pour les particules de grandes tailles, qui occupent la majeure partie du volume de poudre projetée. La microstructure résultante a été observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés (Figure IV.33). Les 4 phases, Ag-SnO_2-Bi_2O_3-CuO, initialement présentes dans la poudre le sont aussi dans le dépôt. Les zones riches en bismuth apparaissent en clair sur les clichés du fait du numéro atomique élevé du bismuth (Z=83). L'oxyde de cuivre CuO apparaît, lui plus foncé et ne semble pas s'être fragmenté durant la projection. La porosité est nulle sur toutes les coupes micrographiques étudiées. Une quantification par microtomographie X n'a pas été tentée car la traversée de l'échantillon par le faisceau de rayon X aurait été trop atténuée voire impossible à cause de la présence du bismuth.

Compte tenu des résultats de l'étude des splats, une projection a été effectuée en partant d'un lot de poudre tamisée à 106 µm. Le rendement s'en trouve augmentée passant de 60% à 80%. Cela confirme l'intérêt de passer par une étude préalable de projection de particules élémentaires. La microstructure avec la poudre tamisée ne diffère pas de celle obtenue avec la poudre non tamisée. Le reste de l'étude sera relative à des dépôts obtenus avec une poudre non tamisée, l'intérêt de la précédente remarque étant de souligner la nécessité de l'optimisation d'une telle poudre.

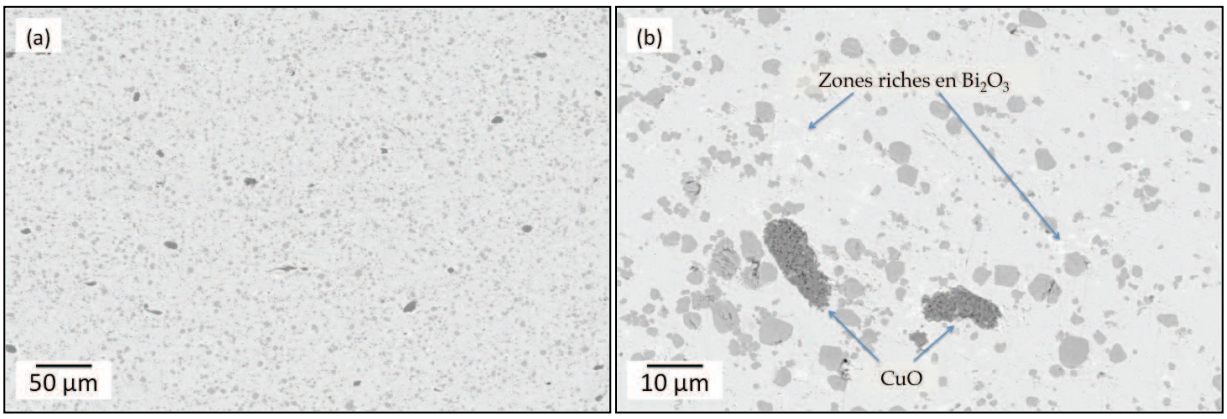


Figure IV. 34 : Clichés MEB des microstructures $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ obtenues à partir de la poudre composite STOB à des paramètres 3MPa – 600°C : (a) Vue générale, (b) Conservation des oxydes de cuivre (CuO) et de bismuth (Bi_2O_3) après projection.

Afin de mieux comprendre la répartition des différentes phases en présence, des cartographies X à la microsonde de Castaing ont été entreprises en complément de la caractérisation MEB. Les cartographies X ont été effectuées sur la poudre initiale, au cœur d'un dépôt ainsi qu'à l'interface avec le substrat.

L'analyse de la poudre initiale confirme les observations MEB (Figure IV.35). Une ségrégation entre l'oxyde d'étain et les oxydes de bismuth et de cuivre est révélée. En effet, l'oxyde de bismuth se concentre préférentiellement autour des oxydes de cuivre. L'ajout de l'oxyde de bismuth vise à améliorer la mouillabilité de l'oxyde d'étain par l'argent [DOU04] lors de la fusion provoquée par un arc électrique (chapitre VII). Une répartition plus homogène de l'oxyde de bismuth aurait donc été préférable.

Des caractérisations effectuées au cœur du dépôt montrent que cette répartition est conservée après projection (Figure IV.36). L'oxyde de bismuth se dissocie à 817°C ce qui le rend impossible à projeter par projection HVOF ou plasma sous peine de la vaporiser. Cela souligne l'un des avantages du cold spray qui est de préserver la microstructure.

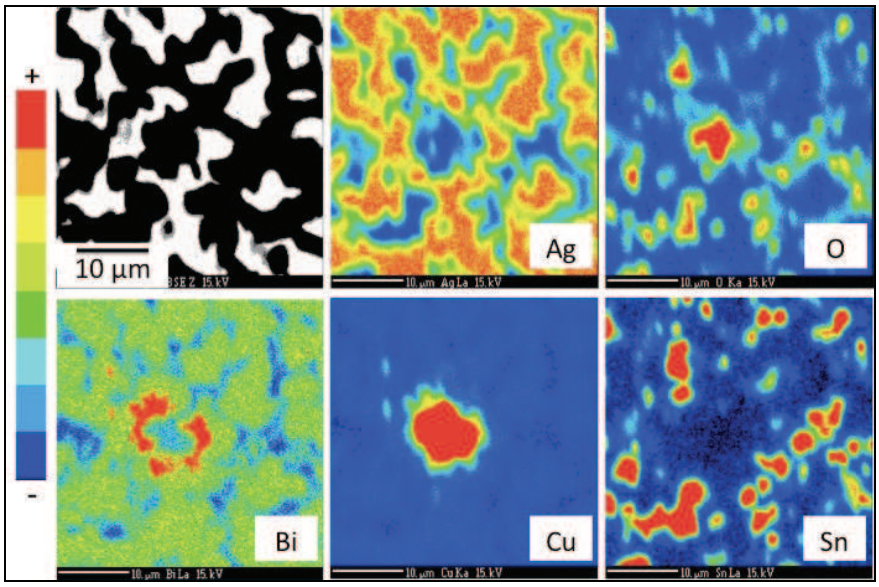


Figure IV. 35 : Cartographies X et image en électrons rétrodiffusés de la poudre composite poreuse $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ (éléments Ag, Cu, Bi, Sn, O, raies L, K, L, L, K, respectivement) avant projection.

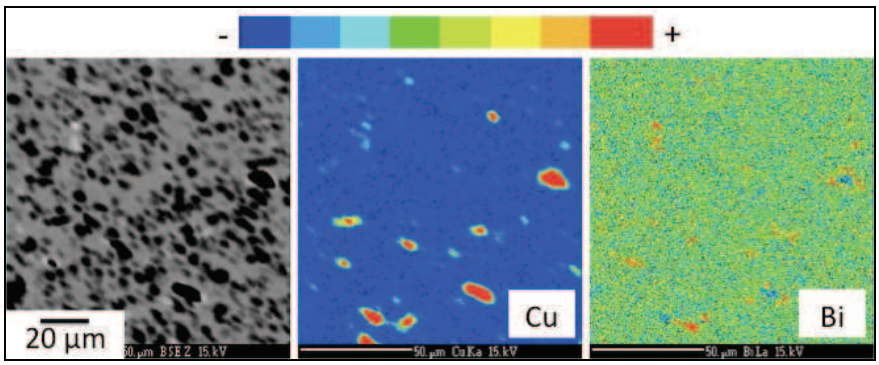


Figure IV. 36 : Cartographies X et image en électrons rétrodiffusés au sein d'un dépôt $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ (éléments Cu, Bi, raies K, L, respectivement).

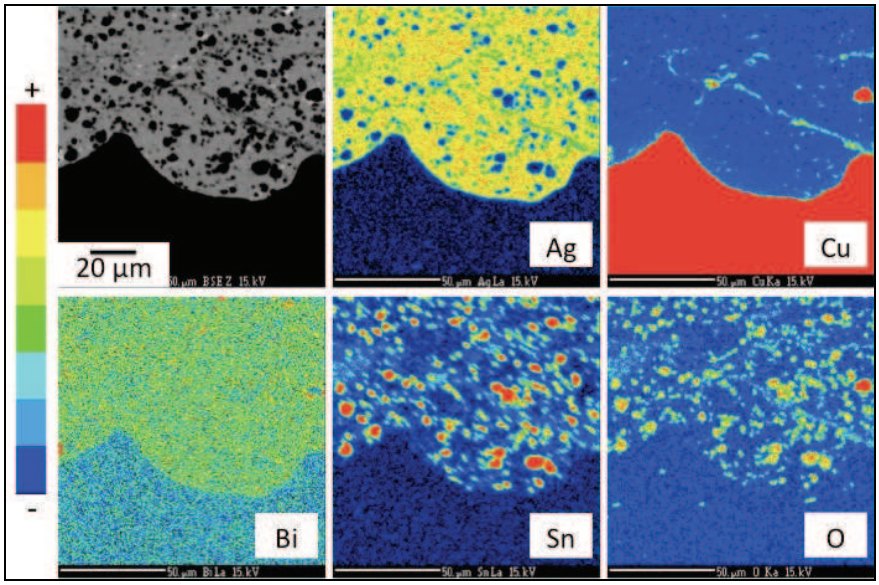


Figure IV. 37 : Cartographies X et image en électrons rétrodiffusés de l'interface $AgSnO_2Bi_2O_3CuO/Cu$ (éléments Ag, Cu, Bi, Sn, O, raies L, K, L, L, K, respectivement).

L'oxydation des dépôts est très faible, voire inexistante. L'oxygène est uniquement concentré sur les oxydes Bi_2O_3 et CuO inclus dans la poudre. Une concentration importante en cuivre se retrouve se retrouve dans son oxyde et parfois à l'interface entre les particules déformées (Figure IV.37). L'éclatement des oxydes de cuivre semble être à l'origine de ces liserés interparticulaires. La multiplication de ces liserés peut s'avérer néfaste pour l'adhésion interparticulaire.

1.3.2.2. Microdureté

La dureté apparente de la poudre avant projection a été mesurée à une charge de 50g. L'influence de la porosité interne est conséquente, la dureté s'élevant à 35 $Hv_{0,05}$ avec un écart-type de 1. La dureté de la poudre poreuse se trouve quasiment réduite de moitié par rapport à une poudre d'argent massive.

La dureté des dépôts s'élève à 101,5 $Hv_{0,5}$ avec un écart-type de 1,5. Le tamisage de la poudre avant projection fait augmenter la dureté de 10 $Hv_{0,5}$ environ.

1.3.3. Mécanismes de formation des dépôts

Le principal intérêt de cette poudre réside dans sa porosité qui permet d'absorber le choc et d'adhérer à partir du moment où la taille de la particule n'est pas excessive. Au delà de la nuance projetée pour cette étude, ce concept de poudre poreuse permettant le transport de renforts fins sans perte en cours de projection pourrait s'appliquer à d'autres types de matériaux notamment pour des applications tribologiques [GAO08-1] [GAO08-2] [GAO10]. Le mécanisme relatif à ce type de poudre s'appuie sur une réduction de la porosité lors de l'impact, cela sans perte de renfort. De plus, compte tenu de la masse des particules, l'onde de choc au dessus du substrat est sans effet (Figure IV.38).

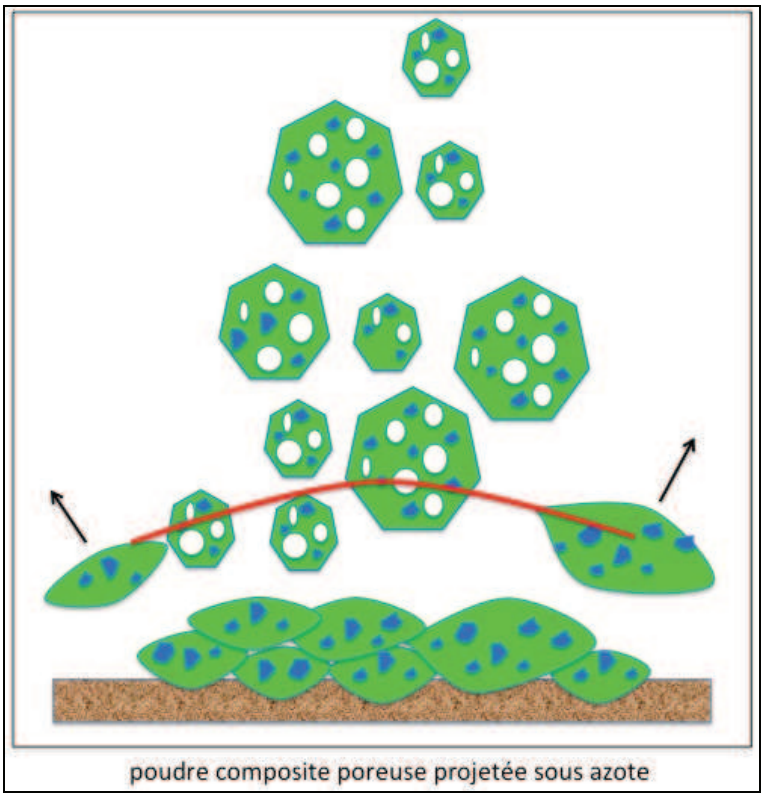


Figure IV. 38 : Mécanisme de formation des dépôts utilisant la poudre composite $AgSnO_2$.

2. Elaboration de dépôts composites à renforts métalliques

Une étude exhaustive sur l'élaboration de composites par cold spray mène à considérer le cas du renfort métallique. La différence fondamentale avec un renfort céramique réside dans l'aptitude à la déformation plastique du renfort métallique. Ainsi, la notion d'ancrage mécanique devient moins prépondérante et peut laisser place à des mécanismes d'adhésion entre particules de nature différente.

Dans cette seconde partie, deux cas ont été étudiés, l'un guidé par le potentiel industriel qui en découle, le composite AgNi, l'autre d'un point vue plus fondamental, le composite AgCu. Ces deux cas ont été étudiés uniquement en version mélange de poudres, l'aspect transport du renfort étant moins problématique que dans le cas précédent.

Dans la bibliographie, les composites à renforts métalliques sont assez peu étudiés. Les applications référencées visent surtout à modifier les propriétés physiques et chimiques par post-traitement [SPE09-1] [WAN08] [PRI07]. Les dépôts seront aussi post-traités via des traitements thermiques dont les effets seront étudiés dans le chapitre VI.

2.1 AgNi par mélange de poudres

2.1.1. Microstructure des dépôts

2.1.1.1. Granulométrie des poudres

Deux dépôts ont été élaborés à partir de deux poudres d'argent, l'une fine et sphérique de granulométrie [-25] et, l'autre, plus grossière et irrégulière de granulométrie [-75 +38]. Comme précédemment, le but est d'étudier l'effet de la matrice sur le dépôt résultant à taux de renfort initial constant. Les courbes de granulométrie des poudres utilisées sont regroupées dans la Figure IV.39.

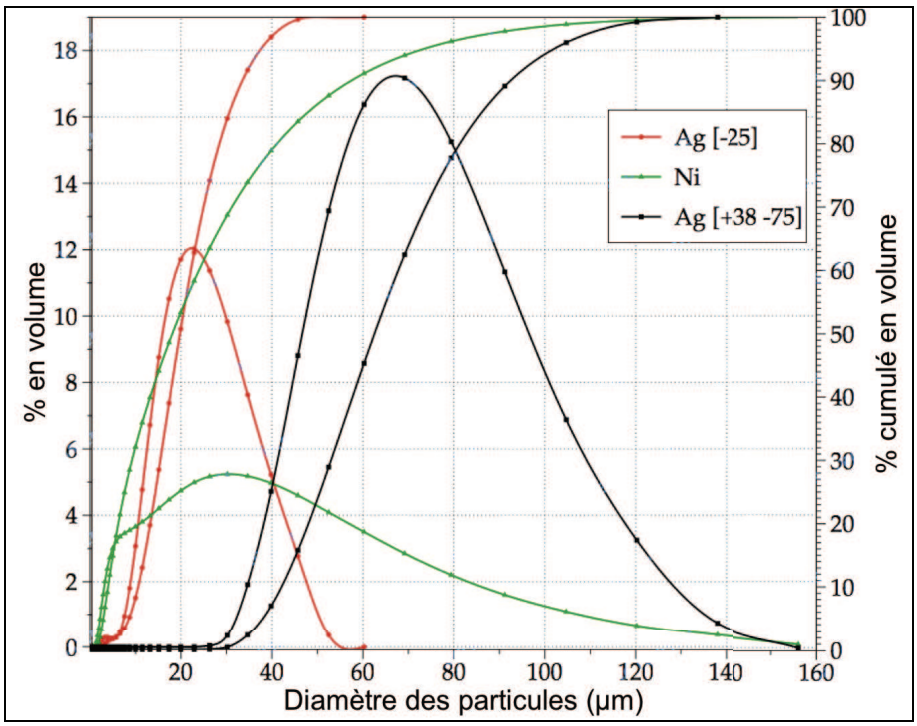


Figure IV. 39 : Répartitions granulométriques en volume des poudres d'argent irrégulière [-75 +38] et sphérique [-25] notées I2 et S0 et de la poudre de nickel Ni notée N.

Les D50 des poudres s'élèvent à 18,1 µm pour le nickel, 19,7 µm pour la poudre fine d'argent sphérique (S0) et enfin 62,5 µm pour la poudre d'argent irrégulière (I2). Le D90 de la poudre d'argent sphérique s'élève à 34 µm ce qui est supérieur à la taille de la maille du tamis utilisé. Une hypothèse pouvant expliquer cette exagération est l'agglomération des particules très fines autour des plus grosses, l'effet de morphologie étant dans ce cas à écarter. Dans le cas de la poudre de nickel, la tendance à l'agglomération est fortement marquée bien que les mesures aient été effectuées par voie liquide. En effet, la pente de la courbe de répartition est très raide au départ et on observe ensuite une franche rupture de pente qui vient s'étaler jusqu'à 160 µm, très loin de la taille maximale des particules observées en coupe au MEB située vers 10 µm.

2.1.1.2. Elaboration et morphologie des dépôts

Bien que le pourcentage de renfort ait été fixé à 30% en masse de nickel, les conditions de projection du mélange sont maintenues à 3 MPa et 400°C. La vitesse critique de projection du nickel est supérieure à celle de l'argent. Nous reviendrons sur ce point en fin de chapitre.

Les mélanges ont été préparés par un passage au TURBULA® durant 5h. La faible différence de densité entre les deux constituants permet d'obtenir un mélange homogène. Toutes les projections ont été effectuées sur des substrats de cuivre exempts de préparation particulière hormis un dégraissage à l'éthanol.

Des observations MEB en mode électrons rétrodiffusés de coupes micrographiques ont été effectuées, le nickel apparaissant en gris du fait d'un numéro atomique plus faible que celui de l'argent. Le dépôt obtenu à partir du mélange des deux poudres fines présente une microstructure bien plus homogène (Figure IV.40a) que celui obtenu avec la poudre d'argent plus grossière (Figure IV.40b). En effet, la création de strates est plus notable pour le second. Limiter l'écart de taille de particules entre matrice et renfort apparaît, ici encore, bénéfique comme dans le cas des dépôts à renforts céramiques.

Les rendements de projection s'élèvent à 85% pour la microstructure fine et 70% pour la microstructure grossière.

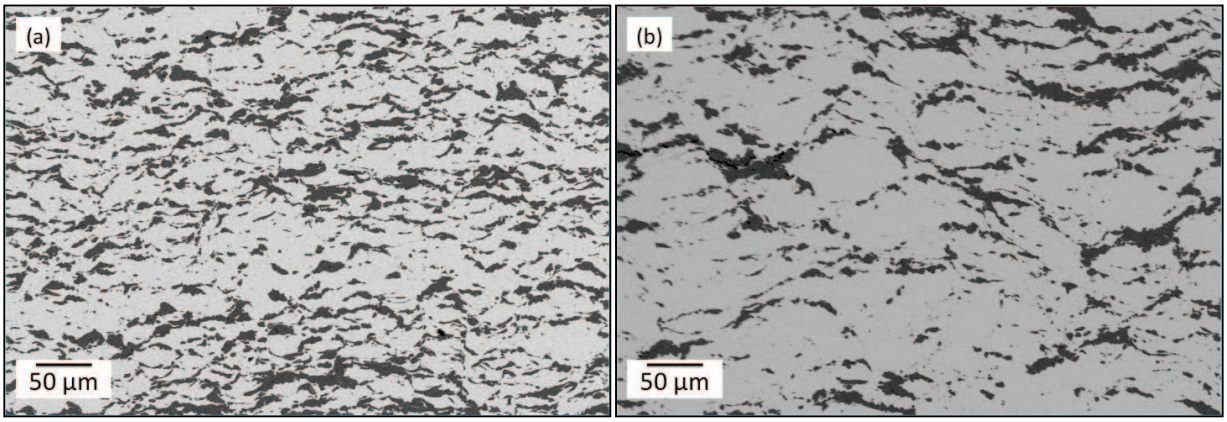


Figure IV. 40 : Clichés MEB des microstructures AgNi obtenues par mélanges de poudres : (a) poudre sphérique [-25] renforcée par 30%pds initial Ni noté (S0+N (30)), (b) poudre irrégulière [-75 +38] renforcée par 30%pds initial de Ni noté (I2+N (30)).

2.1.1.3. Microdureté

Les mesures de microdureté ont été pratiquées à une charge de 500g afin d'obtenir une valeur représentative de l'ensemble du composite.

La moyenne des mesures de microdureté s'élève à 93,8 $Hv_{0,5}$ avec un écart type de 2,7 pour la microstructure fine (S0+N (30)) contre 125 ,8 $Hv_{0,5}$ avec un écart type de 9,7 pour la microstructure la plus grossière (I2+N (30)). La microstructure la plus fine est moins dure influencée par l'utilisation d'une poudre d'argent sphérique ayant une taille de grains plus élevée que celle de la poudre irrégulière. Les valeurs mesurées sont davantage influencées par

l'utilisation de telle ou telle matrice que par l'ajout du renfort. L'écart type calculé pour le dépôt obtenu avec la poudre grossière est plus important car certaines empreintes ont provoqué de la fissuration traduisant un comportement plus fragile du dit dépôt.

2.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts

Une analyse de la porosité a été entreprise sur une dizaine de clichés MEB x200 pour les 2 microstructures. Aucun pore n'a été décelé pour les deux microstructures analysées laissant conclure à une densification complète des dépôts.

Comme pour les dépôts renforcés par le SnO2, la fraction de nickel a été estimée par traitement d'images. Force est de constater que la composition du mélange initial n'est pas retrouvée dans les dépôts. La perte de nickel est tout de même moins conséquente pour la microstructure la plus fine puisqu'elle s'élève à 28% contre 49% pour la plus grossière (Figure IV.41). La perte de renfort se trouve à nouveau accentuée par l'emploi d'une poudre d'argent grossière. Une explication sur la perte de renforts sera avancée dans la partie relative aux mécanismes de construction des dépôts.

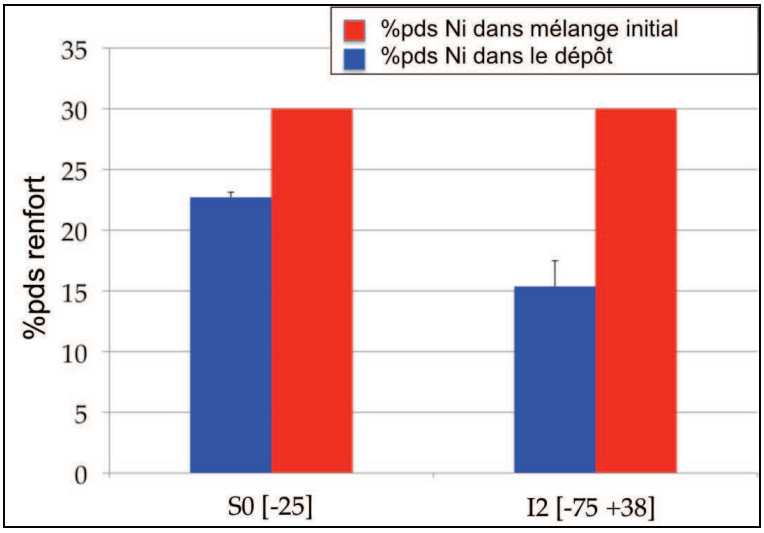


Figure IV. 41 : Comparaison entre le pourcentage de renfort inclus dans le mélange de poudre et le pourcentage massique de renfort inclus dans les dépôts AgNi.

2.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts

Dans des conditions expérimentales analogues aux dépôts $AgSnO_2$, une analyse tridimensionnelle par microtomographie a été pratiquée sur des échantillons de 350 µm de côté préparés par polissage mécanique.

2.1.3.1. Analyse de la porosité

Un contraste atomique suffisant permet de distinguer les pores par rapport au nickel. Les fractions de porosité sont très faibles contrairement à ce que semblent indiquer les reconstructions volumiques, elles s'élèvent à 0,79% pour la microstructure grossière (I2 + N (30)) et 0,64% pour la microstructure fine (S0 + N (30)) (Figures IV.42a et b).

L'importance ne vient pas tant de la fraction de porosité que de la localisation des pores. En effet, les reconstructions 3D ainsi que les coupes obtenues par tomographie permettent de situer les pores principalement dans les zones riches en nickel. Ainsi les pores ne sont pas répartis de manière homogène et se concentrent sous forme de strates comme le nickel au sein de la matrice d'argent. Cet effet de strate est plus marqué pour le dépôt élaboré avec la matrice d'argent plus grossière I2 (Figure IV.42b).

Contrairement aux dépôts composites $AgSnO_2$, la différence entre les deux populations de pores est relativement faible. Les répartitions cumulées en nombre se superposent

parfaitement et montrent que 95% des pores ont une taille inférieure à 5 µm. Les répartitions cumulées en volume montrent que le dépôt élaboré avec la matrice grossière I2 contient cependant plus de pores de grande taille (Figure IV.43).

La quantification tridimensionnelle de la fraction massique de nickel n'a pas été effectuée. Les frontières entre l'argent et le nickel sont mal définies et ce même après filtrage.

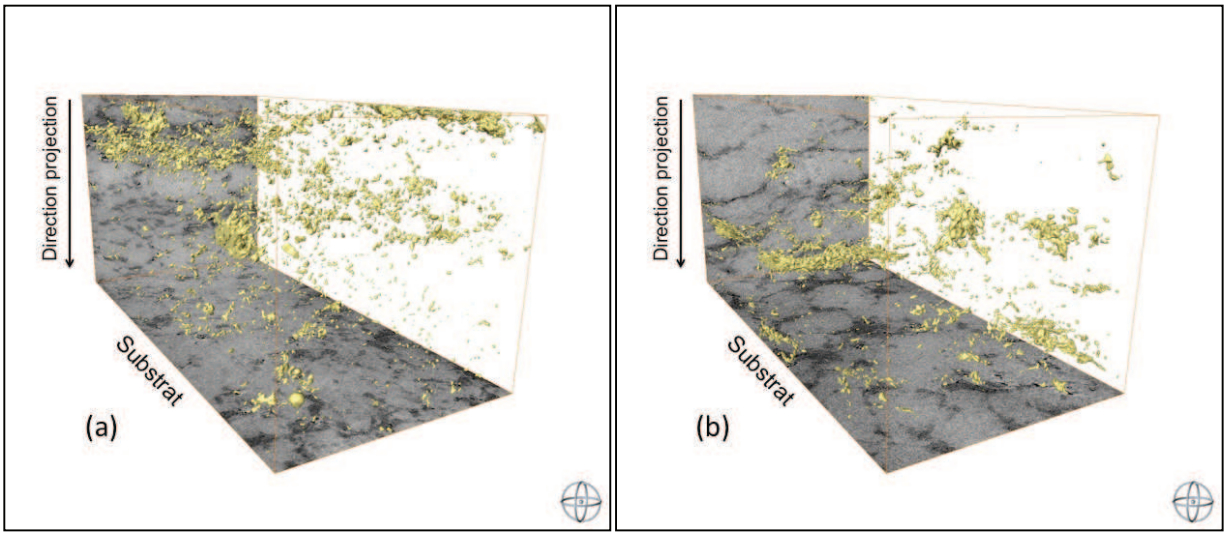


*Figure IV. 42 : Visualisation de la porosité après traitement d'image et isosurface dans des dépôts AgNi : (a) Dépôt d'AgNi obtenu à partir de la poudre S0 noté (S0 + N(30)) volume de 280*280*573µm³, (b) Dépôt d'AgNi obtenu à partir de la poudre I2 noté (I2 + N(30)) volume de 280*280*573 µm³.*

2.1.3.2. Pré-endommagement des dépôts AgNi

L'analyse individuelle des coupes tomographiques révèle l'endommagement au sein des dépôts AgNi. Ainsi, des fissures pouvant parfois dépasser une longueur de 100 µm sont retrouvées dans le dépôt plus grossier (I2 + N (30)) principalement dans les zones riches en nickel ou à l'interface argent-nickel (Figure IV.44). Cela est révélateur d'une mauvaise cohésion entre l'argent et le nickel laissant penser que les mécanismes d'adhésion d'origine métallurgiques sont inexistants pour le couple (Ag, Ni). De plus, la présence de pores au voisinage des fissures est favorable à la croissance de ces fissures. Ainsi si ces deux dépôts ne sont pas directement différentiables par la fraction de porosité, l'endommagement existant dans le dépôt le plus grossier montre une influence de la granulométrie et de la morphologie de la matrice d'argent utilisée.

2.1.4. Mécanismes de formation des dépôts

2.1.4.1. Projection du nickel

Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des dépôts AgNi, des dépôts de nickel pur ont été élaborés dans un premier temps. Le premier, obtenu pour des paramètres de 3MPa-400°C, consiste en une couche de 10 µm d'épaisseur. Le passage du pistolet cold spray avait pour conséquence le décollement de la couche déposée à la passe précédente rendant la croissance du dépôt impossible et limitant l 'épaisseur du dépôt à 10 µm. Les seules particules formant ce dépôt fin sont celles qui sont ancrées dans le substrat. Les travaux numériques de Grujicic et al. [GRU04-1] ont estimé les vitesses critiques d'adhésion du nickel sur le cuivre et sur le nickel. Dans ces simulations numériques, l'adhésion est régie par la création de bandes de cisaillement adiabatiques à l'interface particule/substrat. Il a été montré que la vitesse critique d'adhésion du nickel sur le cuivre était plus faible que pour une adhésion nickel sur nickel. Ces simulations confirment ce qui est expérimentalement observé.

Les paramètres de projection ont été portés à 3MPa-600°C. Cette augmentation de la vitesse de projection a permis l'obtention d'un dépôt épais, la vitesse critique d'adhésion du

nickel sur lui-même étant atteinte pour une partie des particules. Néanmoins, le rendement de projection demeure faible pour ce type de matériau lorsqu'il est projeté avec de l'azote [RAL05].

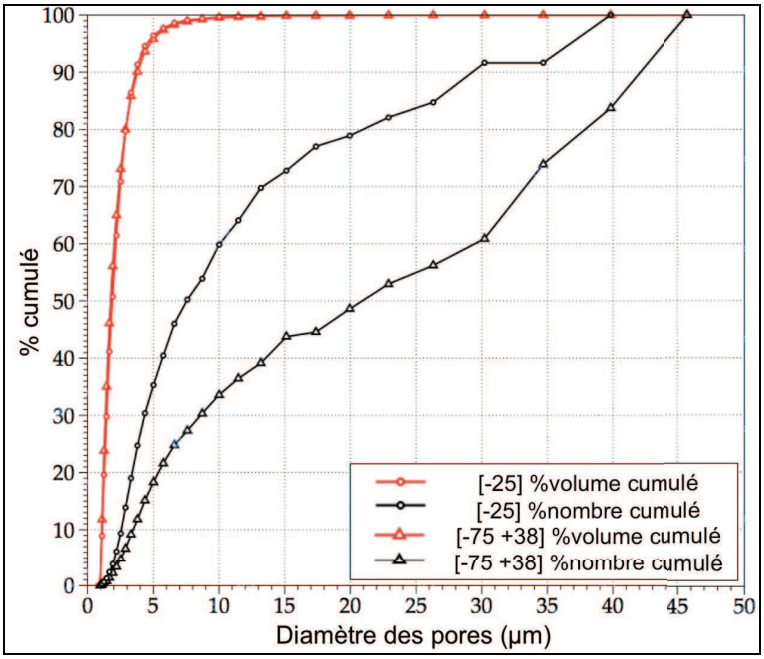


Figure IV. 43 : Répartition de la porosité en prenant le diamètre de la sphère équivalente au volume.

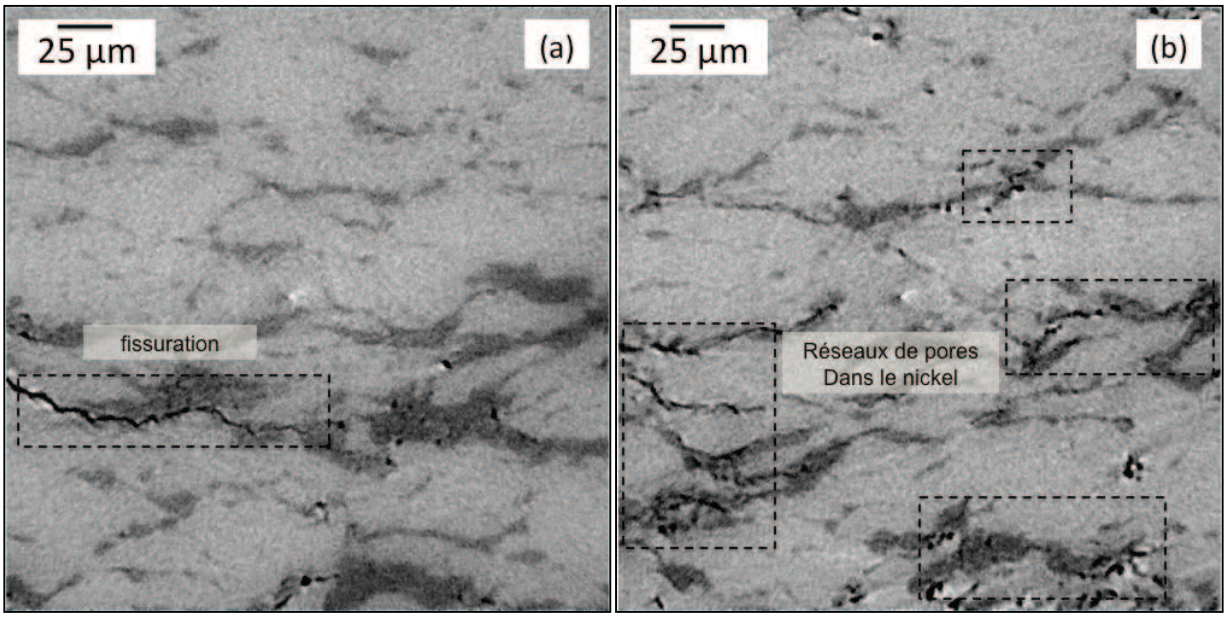


Figure IV. 44 : Coupes provenant d'un volume obtenu par microtomographie : (a) Visualisation d'une fissure dans une zone riche en nickel, (b) Visualisation de la porosité dans les zones riches en nickel.

2.1.4.2. Mécanisme de densification des dépôts d'Ag avec addition de Ni

L'objectif initial consiste à essayer de renforcer l'argent avec du nickel. Pour mieux comprendre le comportement du nickel, nous avons choisi d' « inverser » le composite en élaborant un dépôt à forte teneur en nickel. Pour ce faire, un mélange (I2 + N(90)) a été projeté à 3MPa-400°C.

Le dépôt (I2 + N(90)) présente une microstructure homogène avec les particules d'argent bien dispersées au sein de la matrice de nickel. Deux zones sont à distinguer : la première zone à proximité du substrat apparaît totalement dense sur une épaisseur de 100 µm (Zone 1) tandis que la seconde d'une épaisseur identique est poreuse dans la phase nickel (Zone 2) (Figure IV.45). Une densification progressive du dépôt a déjà été observée dans différents travaux dans le cas de matériaux purs [CHR08] [VST02]. L'étude préalable sur la projection du nickel pur a montré qu'il n'était pas possible d'obtenir un dépôt épais de nickel pour les paramètres de projection employés. L'hypothèse est que la création du dépôt de nickel n'est possible que sur une faible épaisseur, l'écrouissage progressif entraînant un durcissement rendant impossible l'adhésion des particules de nickel qui vont donc rebondir. L'ajout des particules d'argent permet au processus de se renouveler, l'argent servant de nouvelle base de construction car beaucoup moins durci que le nickel. De plus, les particules d'argent, beaucoup plus grosses que les particules de nickel, possèdent une énergie cinétique bien supérieure, pouvant être à l'origine de la densification observée. Les fractions massiques de chaque phase estimées par traitement d'image s'élèvent à 61% de nickel pour 39% d'argent. La perte de nickel en cours de projection est très importante car la proportion d'argent quadruple par rapport à ce qu'elle était initialement. Pour résumer, plus la proportion d'argent sera importante dans le mélange plus la perte de nickel sera faible et le dépôt dense.

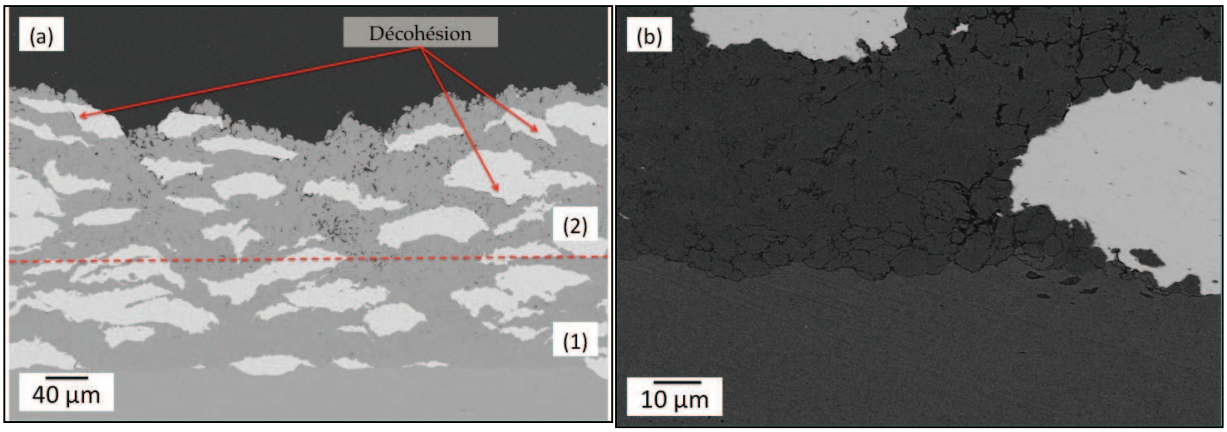


Figure IV. 45 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés illustrant la densification du nickel dans un dépôt noté (I2 + N(90)).

2.1.4.3. Création de strates dans les dépôts épais

Des observations effectuées à faible grandissement permettent de localiser des strates de nickel dans les dépôts. Ces strates sont d'autant plus visibles que la matrice d'argent employée est grossière. La périodicité de ces strates peut être reliée au nombre de passages du pistolet cold spray. Lors de la réalisation de l'échantillon, 4 passages de pistolet avec balayage en créneau avec un pas de 1 mm sont nécessaires pour obtenir une épaisseur de 6mm, soit 1,5 mm par passe. La taille de pinceau du pistolet cold spray est d'environ 6 mm à la distance de projection utilisée ce qui implique qu'un point de l'échantillon subit 6 passages de pistolet pour voir son épaisseur croître de 1,5 mm. Cela explique que les strates soit espacées d'environ 250 µm (Figures IV.46a et b). La création de la strate elle-même ne peut venir que d'une ségrégation en vol entre les particules d'argent et les particules de nickel. Si nous nous référons à la première passe, la concentration en argent est plus importante à proximité du substrat. Cela signifie que les particules d'argent parviennent avant les particules de nickel dans le dépôt ou que les premières particules de nickel qui entrent en collision avec le substrat n'adhèrent pas, la configuration du nickel sous forme d'amas n'étant pas un avantage. Les strates de nickel les plus épaisses sont retrouvées dans le dépôt élaboré avec la matrice d'argent grossière I2 (Figure IV.46b), dépôt, qui présente aussi la perte la plus importante de nickel. Le rebond nickel sur nickel semble être à l'origine d'une perte en renfort plus conséquente conformément à l'étude du dépôt très riche en nickel du paragraphe précédent. L'obtention d'un dépôt homogène

passera une fois encore par une réduction de la taille entre la matrice d'argent et le renfort de nickel tout en gardant bien à l'esprit que la construction du dépôt à ces paramètres de projection est principalement conditionnée par la percolation de l'argent. La microstructure fine (Figure IV.46a) semble déjà être proche de l'optimum possible moyennant une meilleure coulabilité du mélange. Un travail sur le revêtement interne des buses de projection ou sur le système de distribution est une perspective à ne pas négliger.

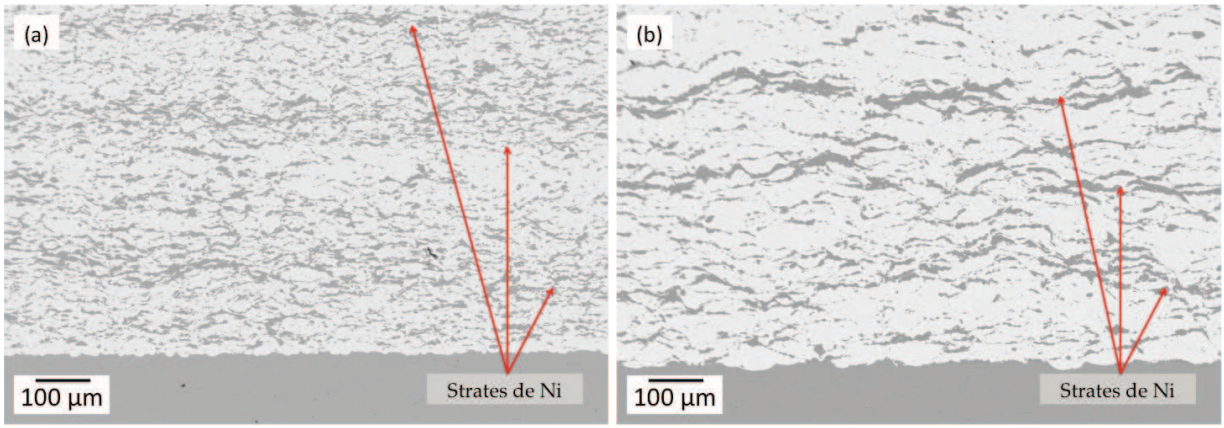


Figure IV. 46 : Strates de nickel dans les dépôts AgNi : (a) Dépôt (S0+N(30)), (b) Dépôt (I2+N(30)).

2.1.4.4. Mécanismes de formation

La construction d'un dépôt AgNi peut être schématisée (Figure IV.47). Aux paramètres de projection utilisés (optimisés pour l'argent), la construction d'une première couche d'argent est nécessaire pour servir d'ancrage aux particules de nickel. Les particules de nickel nécessitent une vitesse de projection supérieure pour accéder à un dépôt épais. Cela peut expliquer la perte d'une partie du nickel incorporé au mélange par rebond (étape 1). Ensuite le processus se répète, la ségrégation en vol entre l'argent et le nickel pouvant expliquer la création de strates dans les dépôts (étape 2). Cette tendance est d'autant plus perceptible que la différence de taille entre les particules d'argent et de nickel est élevée.

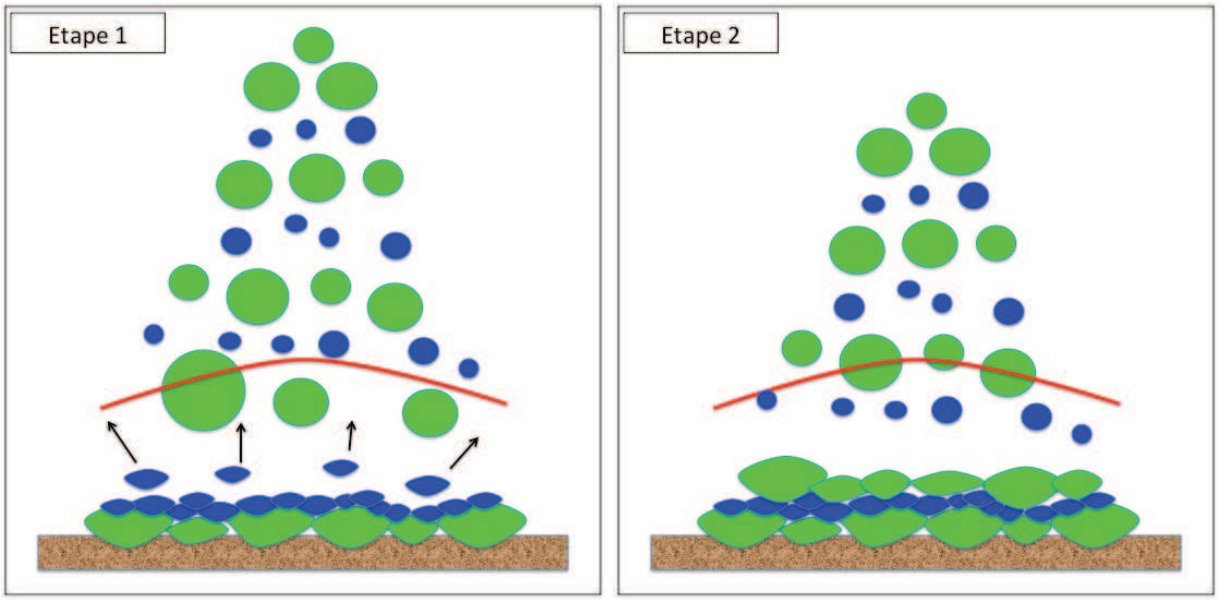


Figure IV. 47 : Mécanismes de formation des dépôts composites à renforts métalliques fins : (Etape 1) Construction d'une couche base d'un ancrage mécanique, écrouissage et rebond ensuite, (Etape 2) Renouvellement d'un processus par création d'une nouvelle couche d'argent.

2.2. AgCu par mélange de poudres

2.2.1. Microstructure des dépôts

2.2.1.1. Granulométrie des poudres

Des microstructures Ag+Cu ont été réalisées pour compléter l'étude sur l'adhésion du couple (Ag, Cu) (Chap. III). De plus, ces microstructures serviront aussi de support à l'étude de l'empilement de particules du chapitre V. D'un point de vue plus industriel, ces dépôts peuvent servir de sous-couches d'adhérence entre le dépôt d'argent et le substrat de cuivre via une transition métallurgique moins brutale.

Les poudres d'argent utilisées pour ces dépôts sont sphériques tout comme les additions de poudres de cuivre. Deux mélanges, l'un à 20% de cuivre noté (S1+C1 (20)) l'autre à 50% de cuivre noté (S2+C2 (50)) ont été préparés au TURBULA®.

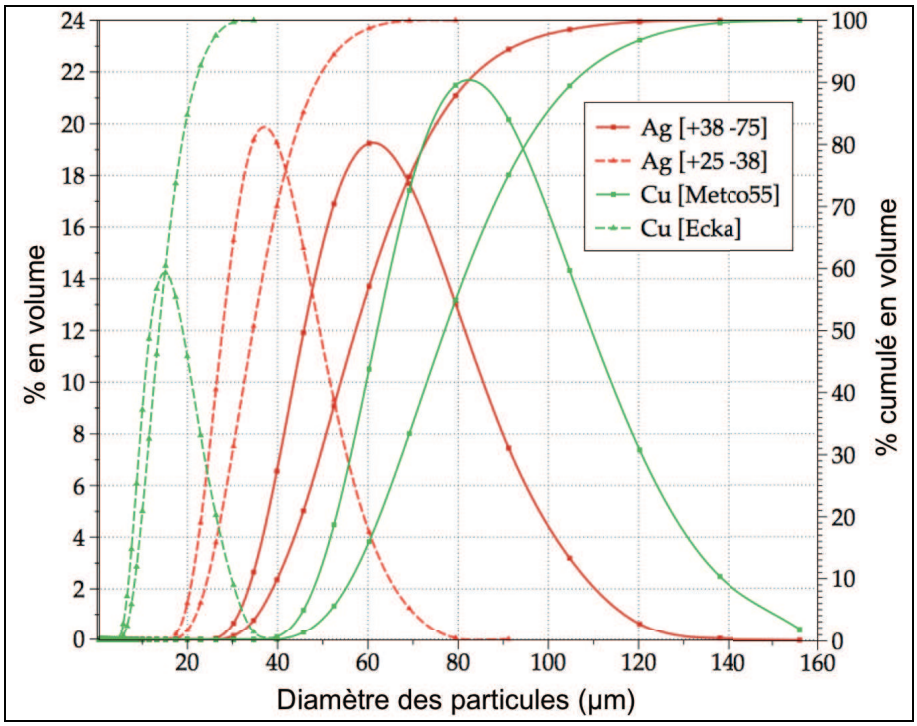


Figure IV. 48 : Répartitions granulométriques en volume des poudres d'argent sphérique [-38 +25] et [-75 +38] notées S1 et S2 et des poudres de cuivre Ecka et Metco55 d'addition notées C1 et C2.

2.2.1.2. Elaboration et morphologie des dépôts

Les projections se sont déroulées comme pour les autres composites à la différence près que nous avons opté pour l'utilisation d'une buse en polymère à la place de la buse MOC. En effet, de nombreux colmatages de la buse MOC ont été rencontrés en cours de projection par adhérence sur les parois. Ce problème ne s'est pas renouvelé en utilisant la buse polymère.

Le changement de buse, par la variation de sa géométrie (longueur, rapport d'expansion), a une probable influence sur la vitesse des particules même si cette influence n'a pas été étudiée.

Des observations MEB en mode électrons rétrodiffusés de coupes micrographiques ont été effectuées, le cuivre apparaissant en gris du fait d'un numéro atomique plus faible que l'argent. A la différence des dépôts AgNi, la microstructure la plus grossière présente une meilleure homogénéité (Figure IV.49b) que la fine notamment du fait de l'absence de strates de cuivre (Figure IV.49a) .

Les rendements de projection s'élèvent à 90% pour la microstructure fine contre 50% pour la microstructure grossière, cela s'expliquant principalement par la perte du cuivre comme quantifié par la suite.

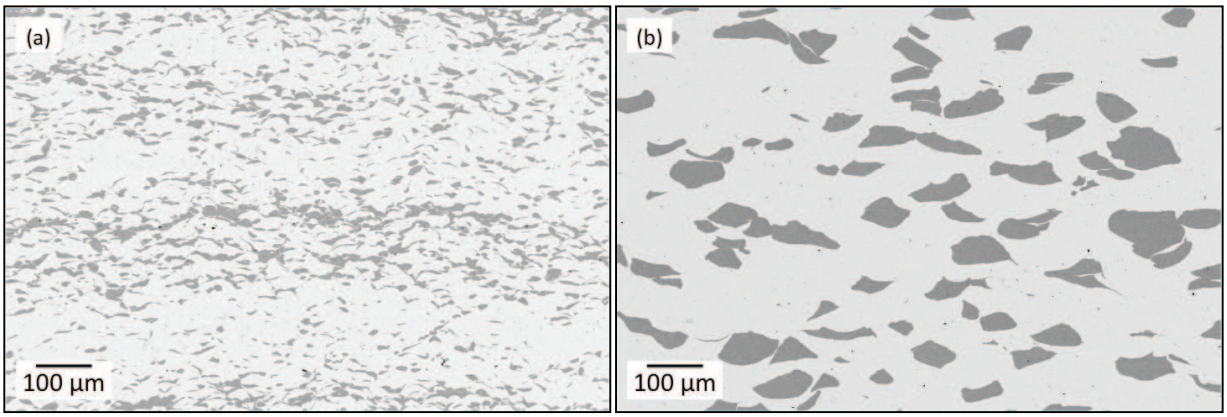


Figure IV. 49 : Clichés MEB des microstructures AgCu obtenues par mélanges de poudres : (a) poudre sphérique [-38 +25] renforcée par 20%pds initial Cu noté (S1+C1 (20)), (b) poudre sphérique [-75 +38] renforcée par 20%pds initial Cu noté (S2+C2 (50)).

2.2.1.3. Microdureté

De manière analogue aux dépôts renforcés par du nickel, les mesures de microdureté ont été pratiquées à une charge de 500g afin d'obtenir une valeur représentative de l'ensemble du composite.

La moyenne des mesures de microdureté s'élève à 85,6 $Hv_{0,5}$ avec un écart type de 0,9 pour la microstructure fine (S1+C1(20)) et 81,5 $Hv_{0,5}$ avec un écart type de 3,3 pour la microstructure la plus grossière (S2+C2(50)). Des mesures plus locales sur chaque constituant donnent des valeurs plus contrastées. Ainsi, si la dureté de l'argent est égale à la dureté globale du composite, les duretés des particules de cuivre s'élèvent à 202 $Hv_{0,01}$ avec un écart type de 12 pour la poudre C1 et 154 $Hv_{0,05}$ avec un écart type de 4 pour la poudre C2.

2.1.2. Analyse bidimensionnelle des dépôts

De manière analogue aux autres dépôts composites, l'analyse de la porosité sur des clichés MEB x200 n'a révélé aucun pore.

La fraction de cuivre incorporée aux dépôts a été quantifiée sur des clichés MEB x40 afin de disposer d'une surface d'analyse plus importante relativement à la taille des particules de cuivre de la microstructure grossière et x100 pour la fine. Dans le cas de la microstructure grossière renforcée par la poudre de cuivre M, la perte de renfort atteint 79% par rapport au mélange initial. Nous reviendrons sur cette perte dans la partie relative aux mécanismes de formation.

La microstructure fine, utilisant la poudre de cuivre C1, affiche une perte de 18%. Un fort contraste entre les rendements des poudres de cuivre est mis en évidence. Le travail de thèse de S. Guetta relatif à l'adhérence des particules de cuivre sur l'aluminium fait état d'une différence de comportement similaire entre ces deux poudres cuivre. Une analyse effectuée à la microsonde de Castaing a révélé une forte oxydation de la poudre de cuivre plus grossière notée C2. Cette poudre destinée à une utilisation en projection plasma illustre l'importance de l'utilisation d'une poudre non oxydée pour garantir un rendement de projection correct [GUE10] [KAI07].

2.1.3. Analyse tridimensionnelle des dépôts

Une analyse par microtomographie a été effectuée sur des échantillons de 250 µm de côté découpés par électroérosion. Deux échantillons par nuance ont pu être scannés.

2.1.3.1. Analyse de la porosité et du taux de renfort

Pareillement aux dépôts AgNi, le contraste atomique élevé entre l'argent et le cuivre permet de distinguer les pores, l'argent, ainsi que les particules de cuivre. Comme pressenti par l'analyse 2D, les fractions de porosité sont relativement faibles. Les quantifications volumiques ou massiques relatives à chaque échantillon sont regroupées dans le tableau IV.1.

Nuance	Microstructure	Echantillon	Porosité (%)	Fraction renfort (% massique)
(S1 + C1 (20))	fine	Ech.1	2,05	14,2
(S1 + C1 (20))	fine	Ech.2	0,23	10,9
(S2 + C2 (50))	grossière	Ech.1	0,22	8,15
(S2 + C2 (50))	grossière	Ech.2	0,41	6,96

Table IV. 1 : Fraction de porosité et de renfort dans les dépôts AgCu notés (S1 + C1 (20)) et (S2 + C2 (50)).

Dans le cas de la poudre fine d'argent S1, l'analyse par microtomographie se révèle contrastée entre une zone plutôt dense (Figure IV.50c) et une autre plus poreuse (Figure IV.50a), malgré des prélèvements distant de quelques mm. L'homogénéité des dépôts est par conséquent loin d'être garantie. Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- La porosité croît lorsque la fraction massique de cuivre augmente. Cette porosité semble alors provoquée par une mauvaise densification du cuivre.

- La mauvaise coulabilité de ce type de mélange entraîne un débit inconstant donc une projection par salves qui perturbe l'écoulement. A débit de gaz constant, la quantité de mouvement transmis à un paquet de poudre s'en trouve réduite et influence la vitesse de projection. Finalement la densification du dépôt s'en trouve affectée.

La dispersion du cuivre au sein de la matrice d'argent n'est pas homogène et s'organise sous forme de strates visibles au sein des reconstructions volumiques (Figure IV.50b et d). L'explication avancée quant à l'espacement de ces strates dans le cas des dépôts AgNi est encore recevable dans le cas présent.

La perte de cuivre en cours de projection est tout à fait comparable à celle du nickel et cela bien que le cuivre soit à priori un matériau plus projetable que le nickel de par une température de fusion plus faible. Cependant, la sensibilité du cuivre à l'oxydation peut aussi être à l'origine de cette perte. Une analyse des tailles des particules de cuivre retrouvée dans le dépôt pouvant être comparées à la granulométrie originale n'a pas été effectuée.

Dans le cas de la poudre plus grossière d'argent S2, la porosité reste très faible pour les deux échantillons scannés. De plus, nous constatons que la porosité est beaucoup plus faible que dans le cas de l'analyse d'un dépôt obtenu à partir de la poudre S2 seule (Chap. III § 4.5.). L'analyse 3D du taux massique de cuivre confirme l'analyse 2D en affichant une perte largement supérieure à 80% dont l'oxydation de la poudre est à l'origine. Une explication de la faible porosité mesurée peut être mise au crédit d'une densification du dépôt via l'impact des particules de cuivre avant rebond et éjection. Les reconstructions volumiques (Figures IV.51a et b) vont en ce sens, les zones à faible concentration en cuivre donc construites par empilement de particules d'argent, se trouvent être plus poreuses que le reste du volume.

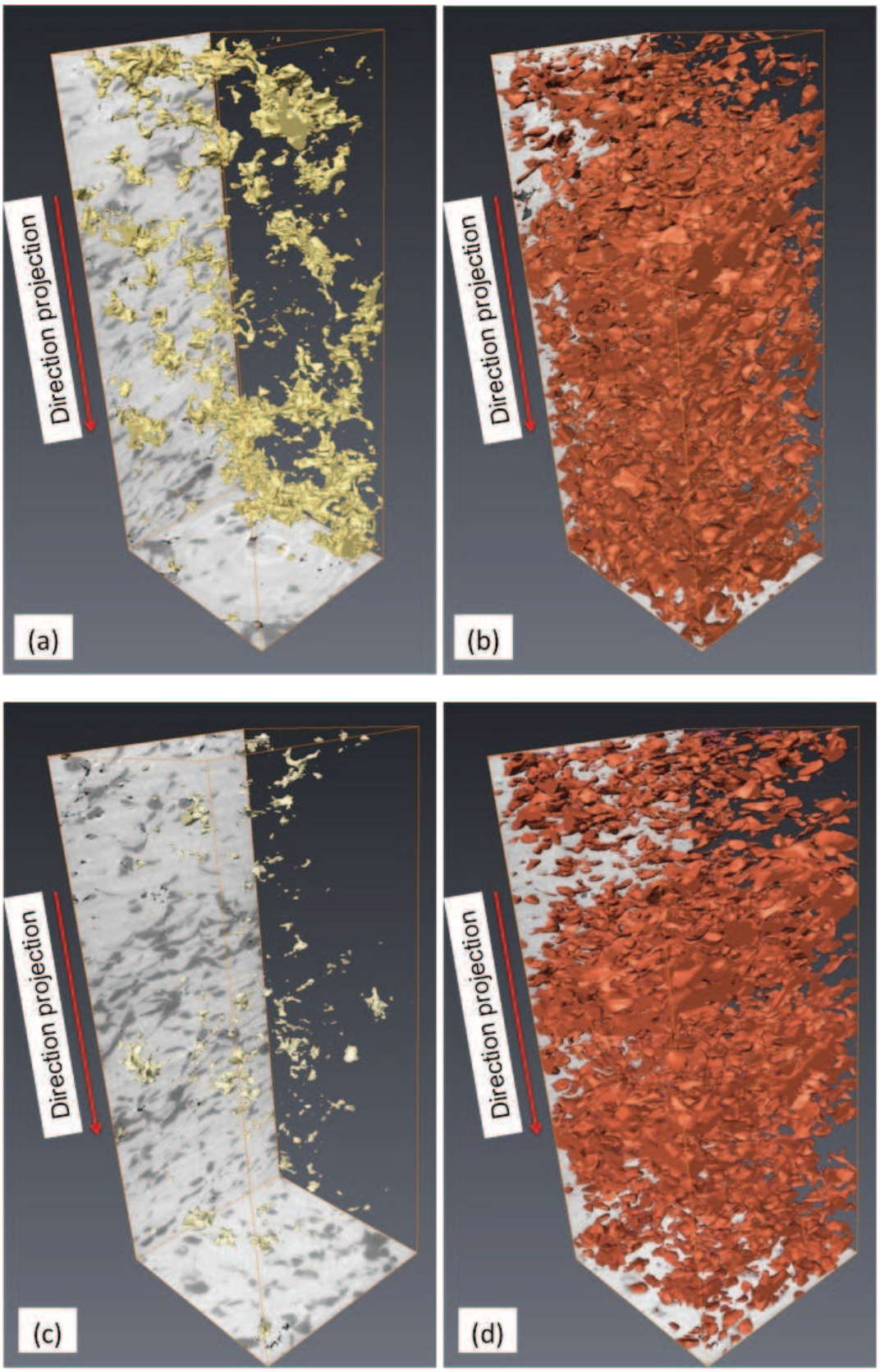


*Figure IV. 50 : Porosité et particules de cuivre après traitement d'images tomographiques et reconstruction dans des dépôts AgCu : (a) (b) dépôt (S1+C1(20)) échantillon 1, volume de 196*235*573µm^3, (c) (d) dépôt (S1+C1(20)) échantillon 2, volume de 235*235*573µm^3.*

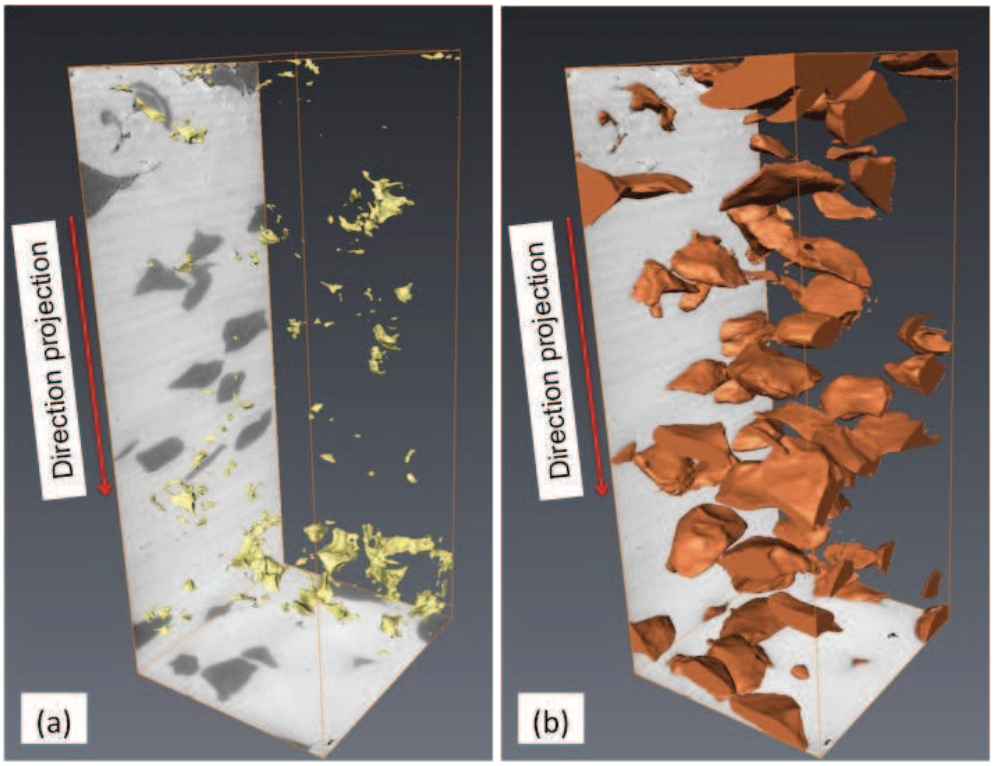


*Figure IV. 51 : Porosité et particules de cuivre après traitement d'images tomographiques et reconstruction dans un dépôt AgCu (S2+C2(50)), volume de 240*240*573µm^3 : (a) Pores, (b) Particules.*

2.1.4. Mécanismes de formation des dépôts

Les mécanismes de construction des dépôts composites AgCu sont relativement proches de ceux des composites AgNi (Figure IV.52). Néanmoins, l'effet de l'oxydation des particules d'argent est bien perceptible dans ce cas, bien qu'il existe des affinités métallurgiques entre l'argent et le cuivre comme montré dans l'étude MET du chapitre III. Un renfort oxydé doit sa présence dans le dépôt à un ancrage suivi d'un emprisonnement au même titre qu'en renfort céramique. Une poudre de cuivre peu oxydée adaptée au cold spray prouve tout son intérêt.

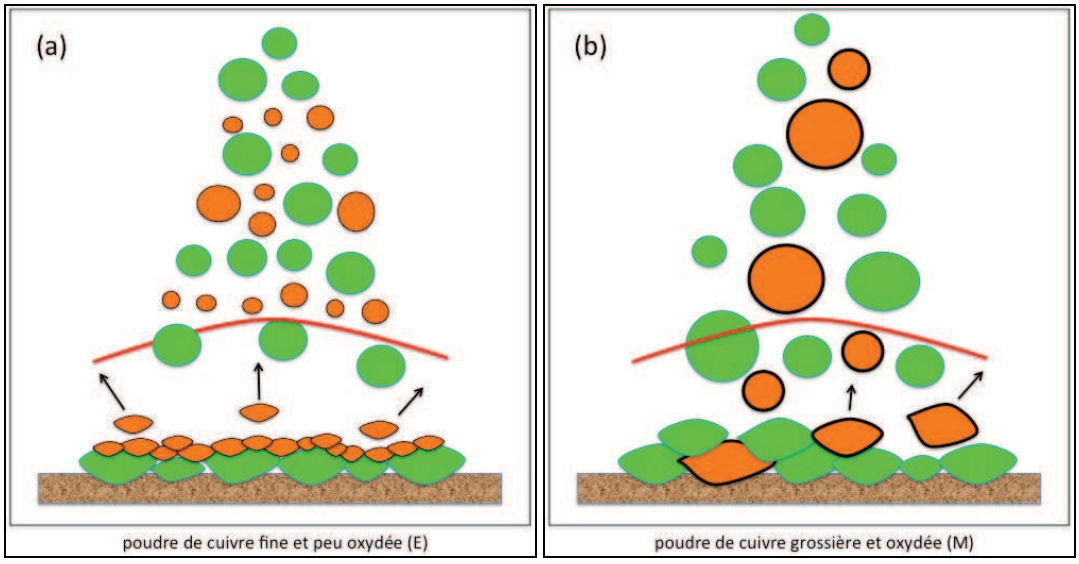


Figure IV. 52 : Mécanismes de formation des dépôts AgCu : (a) Poudre fine de cuivre faiblement oxydée, (b) Poudre grossière et oxydée.

3. Discussion

Au travers de cas particuliers, l'ensemble de cette étude a balayé les différentes méthodes pour réaliser des dépôts composites par cold spray. Les principaux critères retenus découlent des analyses bidimensionnelle et tridimensionnelle de la porosité et du taux de renfort inclus dans la matrice dont les données sont résumées dans la table IV.2.

Nuance	Microstructure	Porosité 3D (%)	Fraction renfort 2D/3D (% massique)	Perte de renforts 2D/3D (%)	Rendement de projection global
Dépôt AgSnO2 à partir de mélanges de poudres					
(I1 + O (8))	fine	0,004	2,5/1,21	69/85	93
(S1 + O (8))	fine	0,42	ND/0,45	ND/94	ND
(I2 + O (8))	grossière	0,56	1,6/0,75	80/91	80
(S2 + O (8))	grossière	0,66	ND/0,56	ND/93	ND
Dépôts AgSnO2 à partir de poudres composites					
(L + S0 (47))	fine	0,01	7,4/5,44	8/32	82
L	fine	ND	13,8/ND	8/ND	70
STOB	fine	ND	14/ND	0/ND	60
STOB (<106)	fine	ND	14/ND	0/ND	80
Dépôt AgNi à partir de mélanges de poudres					
(S0 + N (30))	fine	0,64	21,7/ND	28/ND	85
(I2 + N (30))	grossière	0,79	15,4/ND	49/ND	70
Dépôt AgCu à partir de mélanges de poudres					
(S1 + C1(20))	fine	2,05	16,4/14,2	18/29	90
(S1 + C1(20))	fine	0,23	16,4/10,9	18/45	90
(S2 + C2(50))	grossière	0,22	10,5/8,15	79/84	50
(S2 + C2(50))	grossière	0,41	10,5/6,96	79/86	50

Table IV. 2 : Récapitulatif des données sur la porosité et les taux de renfort dans les dépôts composites à matrice d'argent.

3.1. Maîtrise de la porosité

3.1.1. Dépôts obtenus par mélange de poudres

Les fractions de porosité 3D sont rassemblées dans la figure IV. 53, la prise en compte de l'analyse 2D étant exclue du fait d'un beurrage des pores par l'argent. Dans le cas de dépôts avec une faible fraction de renfort incluse dans le mélange initial (cas des dépôts $AgSnO_2$), la porosité est principalement influencée par le comportement de la matrice. Ainsi, les paramètres influençant la porosité sont la granulométrie mais aussi la taille de grains au sein des particules de poudres. Ce dernier paramètre est d'ailleurs le paramètre prépondérant pour une densification totale.

Dans le cas de dépôts composites présentant une fraction de renforts plus importante, l'influence de la matrice est beaucoup moins sensible. Ainsi, dans le cas des dépôts AgNi, les porosités sont relativement proches malgré l'utilisation de poudres d'argent de granulométries éloignées. La porosité est due au renfort et à la manière dont celui-ci se densifie. Néanmoins, l'homogénéité du renfort au sein de la matrice est aussi un facteur à prendre en compte pour diminuer la porosité. L'utilisation d'une poudre d'argent fine contribue à réduire la porosité grâce à une meilleure homogénéisation du renfort.

La densification d'un dépôt est directement dépendante de la fraction de renfort incorporée dans le dépôt. Ainsi à granulométrie d'argent constante, une fraction de porosité très différente peut être constatée au sein d'un même dépôt d'AgCu à cause de la variation locale du

renforcement en cuivre. Cette variation peut être induite par la mauvaise coulabilité du mélange lors de l'élaboration du dépôt.

Enfin en contradiction au paragraphe précédent, l'incorporation d'un renfort peut aussi densifier un dépôt par effet de martelage [VST02] [CHR08]. Ce phénomène a pu être rencontré dans le cas d'un dépôt renforcé par des particules de cuivre de grandes tailles C2. L'inconvénient de cette densification est la perte quasi totale du renfort.

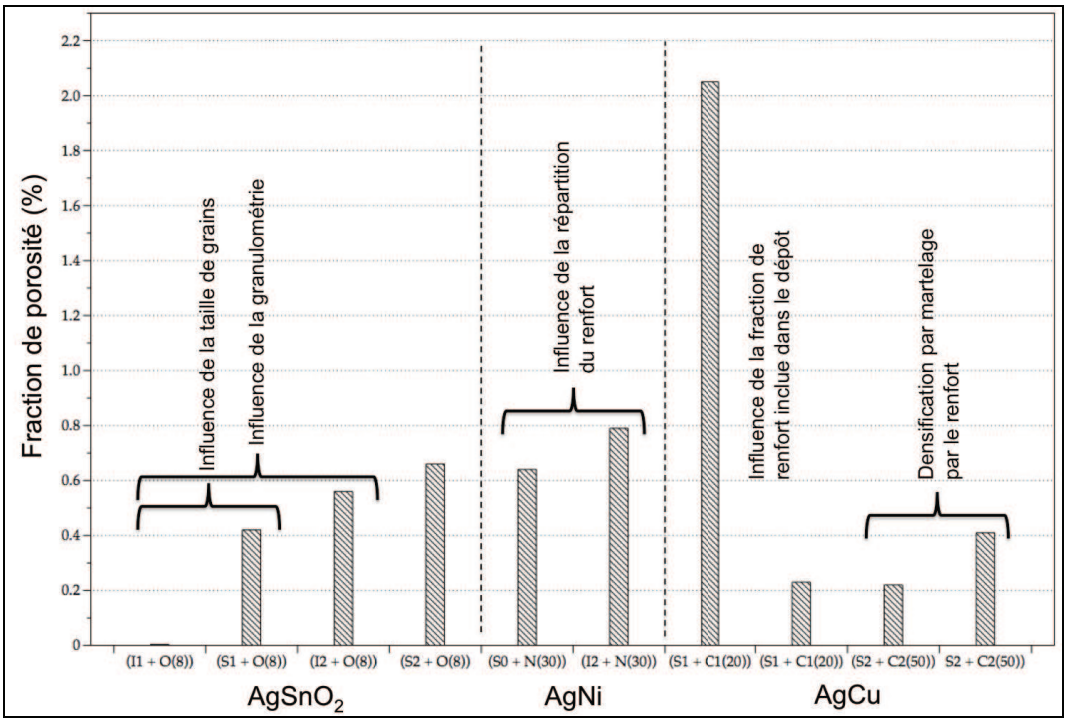


Figure IV. 53 : Porosité dans les dépôts composites élaborés à partir de mélanges de poudres.

3.1.2. Dépôts obtenus à partir d'une poudre composite

La faible granulométrie de la poudre L obtenue par CVD favorise l'obtention de dépôts à porosité quasi nulle, même quand elle est utilisée en mélange avec une poudre d'argent fine. En effet, la porosité 3D est ramenée à 0,01%, équivalente au meilleur dépôt obtenus par mélange de poudres.

Dans le cas de la poudre composite poreuse notée STOB, l'analyse 2D a révélée une porosité nulle. La bonne définition des renforts fins sur l'ensemble de la surface d'une coupe polie permet d'exclure un beurrage des gros pores. La présence de pores de manière homogène au sein de la poudre en permet la densification à l'impact.

3.2. Rendements de projection et inclusion des renforts

3.2.1. Dépôts composites $AgSnO_2$

3.2.1.1. Dépôts à partir de mélanges $AgSnO_2$

Dans ce paragraphe, nous différencions les composites avec addition de fines particules de SnO_2 obtenus par mélange de poudres des autres cas étudiés. Les rendements de projection ainsi que les rendements d'incorporation des ajouts sont reportés dans la figure IV.54. Les fractions de renforts sont celles déterminées en 2D, la finesse des particules entrainant l'imprécision volumique de la microtomographie.

Le mélange de poudres Ag+SnO2 se solde dans les deux cas considérés par un très bon rendement de projection global, la tendance allant cependant vers l'utilisation d'une poudre

fine d'argent. La perte de SnO2 est notable, conforme aux travaux effectués sur des mélanges utilisant des particules fines [SHI08] [GUO09]. Cette perte s'explique de deux manières :

- une perte en vol car la faible inertie des particules les rend sensibles à une déviation par l'onde de choc se créant au dessus du substrat [PAT08].
- une perte par rebond car les particules de SnO2 ne peuvent pas se déposer sur elles-mêmes.

Ainsi, il est évident qu'il est quasiment impossible d'obtenir une composition dans le dépôt qui soit identique à la composition du mélange initial. Si l'objectif est d'obtenir des dépôts avec une composition maîtrisée, cette méthode est à éviter dans les conditions opératoires utilisées. En effet à l'heure actuelle, la microstructure de ce type de dépôt est influencée par de nombreux facteurs propres à l'addition comme sa morphologie, sa densité, sa dureté en plus de l'influence des conditions de projection.

L'addition de particules présente cependant des avantages. Ainsi, certaines études relatives à des cermets de type Al/Al_2O_3 [IRI07] ou Al ou Cu/ Al_2O_3 ou SiC [SOV09] arrivent à la conclusion d'une augmentation du rendement de projection par addition de céramique. Le mécanisme évoqué pour expliquer le phénomène est l'activation de surface de la matrice par l'impact des céramiques (particules de taille supérieure à nos particules de SnO2). Ce type de mécanisme se prête bien pour des matériaux sensibles à l'oxydation (Al, Cu) dont la couche d'oxyde surfacique doit être rompue pour favoriser l'adhésion et donc augmenter le rendement. Les rendements observés sur l'argent pur montre que l'activation de surface n'est pas un phénomène prépondérant dans notre cas, l'argent étant peu sensible à l'oxydation.

Parallèlement aux aspects évoqués, l'ajout de particules céramiques présente un effet sur la projection des mélanges par rapport à la matrice seule [KOI09-2]. L'utilisation de céramiques permet d'augmenter la température de projection sans bouchage de la buse de projection ou du tuyau d'alimentation en empêchant l'adhésion de la matrice sur les parois. Pour cette raison, nous avons pu utiliser la poudre fine I1 comme matrice alors qu'il est impossible de la projeter seule. Si nous n'avons pas constaté d'effet direct sur le rendement de projection, la fiabilité du procédé s'en trouve tout de même augmentée car un bouchage, même partiel, affecte les propriétés des dépôts comme la densité. C'est probablement pour cette raison qu'un dépôt d'$AgSnO_2$ utilisant la poudre S2 comme matrice est beaucoup plus dense que le même dépôt élaboré avec la matrice seule. A titre de perspective, un revêtement de type barrière thermique (e .g. en zircone) pourrait être envisagé sur le tuyau ou une isolation thermique par double chemisage [HAN09].

3.2.1.2. Dépôts à partir de poudres composites

Le recours à une poudre composite est une conséquence des aléas rencontrés pour les mélanges de poudres. L'obtention de dépôts denses à partir de particules solides requiert une déformation plastique considérable. Ainsi, l'addition de renforts de type céramique, qui sont très durs et ne se déforment pas, est difficile à projeter par cold spray comme cela est bien montré par l'utilisation de mélanges. L'enrobage du renfort par une gangue métallique est une solution pour résoudre le problème en transportant le renfort et en concentrant la déformation plastique sur l'enveloppe métallique ductile. Nous avons pris cette direction en élaborant une poudre composite $AgSnO_2$ par CVD notée L.

Pour ce qui est du rendement de projection, la poudre L donne un rendement de projection convenable quand utilisée seule (70%). L'intérêt de la méthode réside dans l'obtention d'une composition du dépôt quasiment similaire à celle de la poudre départ. Une addition de poudre d'argent fin à la poudre L s'avère bénéfique car le rendement global de projection s'en trouve augmenté sans pour autant dégrader l'homogénéité. Toute la question pour obtenir un bon rendement assorti d'une composition proche de celle visée consiste à estimer l'épaisseur de la gangue d'argent qui enveloppe les particules de SnO2 afin d'éviter une rupture de celle-ci et la perte du renfort. Des tentatives qui se rapprochent de cette méthode sont décrites dans la bibliographie pour des composites $Ni+Al_2O_3$ avec un succès moindre

incombant à la fraction de renfort à incorporer qui limite l'épaisseur de la gangue [LI08-2]. Certains auteurs ont aussi cherché à optimiser l'épaisseur de cette gangue par simulation numérique [NA09]. Il faut tout de même souligner qu'il n'existe pas pléthore d'études sur ces méthodes, le coût d'élaboration de telles poudres étant assez élevé.

Revêtir les particules d'addition apporte une solution pour son transport. Cette solution affiche toutefois ses limites d'un point de vue de la tenue mécanique à l'impact ce qui réduit le rendement de projection. Pour pallier cet inconvénient, l'ajout de porosité au sein de la poudre est une voie visant à l'amélioration de la déformation à l'impact. La poudre composite poreuse notée STOB a été utilisée à cet effet. La méthode d'élaboration de cette poudre (Chap. II § 1.3.2.) est la clé d'un potentiel de déformation plastique important par opposition à d'autres procédés comme l'agglomération qui génère des agglomérats poreux mais pouvant être fragiles ou l'agglomération/frittage qui renforce mécaniquement l'agglomérat au détriment de la porosité.

Projetée sans tamisage préalable, le rendement de projection ne dépasse pas 60%. L'étude des splats a montré l'existence d'une taille limite (environ 66 µm) au dessus de laquelle très peu de particules adhérent, expliquant ce faible rendement. Un tamisage à 106 µm fait croître le rendement au niveau de celui de particules massives de taille inférieure à 75 µm. Une optimisation de la granulométrie de cette poudre permettrait un rendement proche de 100 %, l'homogénéité des dépôts étant garantie par la microstructure de la poudre. L'utilisation de la poudre poreuse semble donc offrir la meilleure garantie de bon rendement et d'homogénéité.

Des études tribologiques de dépôts WC-Co tendent aussi à démontrer l'intérêt de la porosité en illustrant l'écrasement des particules en fonction de la porosité [GAO08-1] [GAO08-2]. Vis-à-vis de la dureté des matériaux considérés et de l'écrouissage généré par la projection, le rendement reste faible et tend à décroître avec le nombre de passages de pistolet.

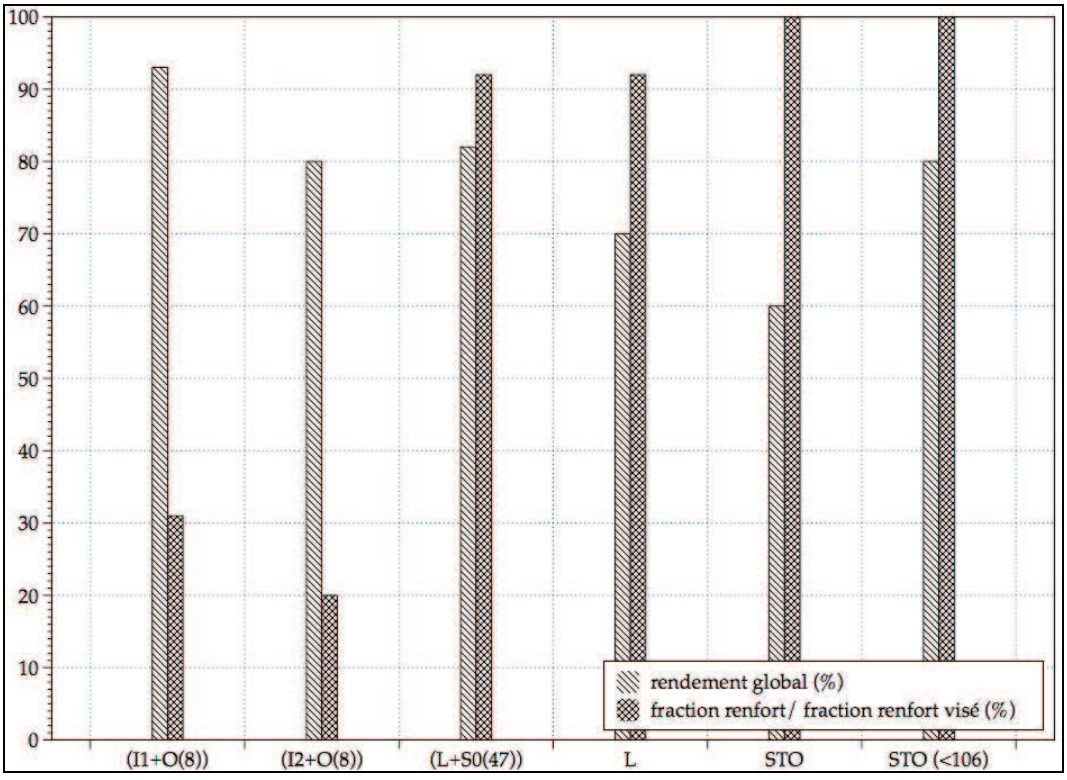


Figure IV. 54 : Rendement de projection des dépôts composites $AgSnO_2$.

3.2.2. Dépôts composites AgNi et AgCu

Autant dans le cas de la projection de mélanges $AgSnO_2$, l'addition de SnO_2 n'influe pas trop sur le rendement à partir du moment où le contact Ag/Ag est assuré. Dans le cas présent, la granulométrie des renforts (Ni ou Cu) impose de considérer les rendements de projection Cu/Ag, Cu/Cu et Ni/Ag, Ni/Ni. Les paramètres de projection utilisés sont optimisés pour la projection de l'argent, il est donc normal de constater que le rendement global est principalement influencé par le rendement du renfort ajouté.

Ces deux renforts ont des points de fusion plus élevés que l'argent, 1084°C pour le cuivre et 1453°C pour le nickel. En première approche si nous partons sur l'hypothèse que l'adhésion interparticulaire est due à une fusion locale, l'énergie nécessaire à l'adhésion augmente d'autant plus que le point de fusion du renfort est élevé. Cela peut expliquer pourquoi les pertes en nickel sont plus élevées que celles constatées pour la poudre fine de cuivre C1. La dépendance à la granulométrie semble assez évidente. A paramètres de projection fixés, une fine poudre de cuivre C1 se dépose mieux que la poudre de cuivre C2 plus grossière.

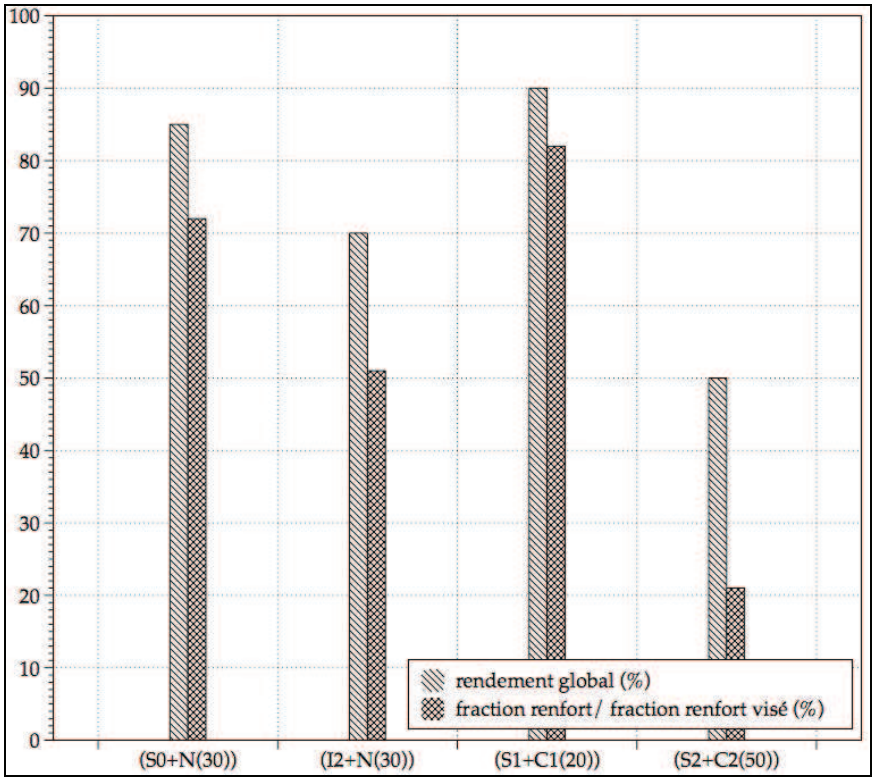


Figure IV. 55 : Rendement de projection des composites AgNi et AgCu.

Cette première approche est réductrice et doit être complétée. L'adhésion est souvent expliquée comme étant la conséquence de la création de bandes de cisaillement adiabatique sur les parois de la particule lors de l'impact. Les bandes de cisaillement adiabatique seraient d'autant plus faciles à créer que le matériau considéré présente une faible conductivité et que la taille de particule est suffisamment importante pour empêcher la température de s'égaliser directement dans la particule [SCH05] [LI07-1].

L'autre aspect à ne pas négliger est que la création de ces bandes est assujettie à une déformation rapide du matériau c'est pourquoi une faible dureté sera favorable. Le classement préalablement établi, i.e. nickel, cuivre, argent, s'en trouve donc complètement inversé [SCH09]. Cela montre que prévoir un comportement à partir d'équations peut être délicat d'autant plus

que la microstructure de la poudre ou son niveau d'oxydation doit être pris en compte [LI07-2]. Par ailleurs, les affinités métallurgiques entre les matériaux en présence sont aussi à considérer.

Le niveau d'oxydation d'une poudre régi directement son rendement de projection comme cela a été mis en évidence pour des poudres de cuivre de granulométrie équivalente [KAI07]. L'oxydation de la poudre de cuivre C2 explique son faible rendement, l'adhésion n'étant possible qu'après la rupture de la couche d'oxyde entourant la particule [GUE10].

Le fort rendement de la poudre C1 est facilité par un niveau d'oxydation plus faible qui favorise l'adhésion grâce à des phénomènes métallurgiques : création d'une phase AgCu de manière analogue à l'impact de particules d'argent sur substrat de cuivre.

Les affinités métallurgiques entre deux composants semblent être une clé pour obtenir des dépôts à faible différence de composition comme constaté pour des dépôts composites Al+Fe [WAN08] et à un degré moindre Al+Ni [SPE09-1]. Les mélanges entre ces composants visent à la création de composants intermétalliques conformément à leurs diagrammes de phases respectifs.

Le composite Ag+Ni étudié ne présente pas ces affinités car l'argent et le nickel ne sont pas miscibles, du moins à l'équilibre. Cela, en plus de paramètres de projection inadaptés pour le nickel, peut expliquer une perte plus importante du renfort.

Changer la microstructure de la poudre de nickel, par une diminution de la taille de grains comme dans [AJD06] peut être une solution pour abaisser la vitesse critique de dépôt sur lui-même et donc réduire les pertes.

L'effet de la granulométrie de la matrice d'argent est aussi perceptible car l'utilisation d'une matrice fine réduisant la perte de nickel. Plus que l'effet de la granulométrie, l'effet de taille de grains de la matrice dicte son niveau d'écrouissage après projection et donc sa dureté. Nous avons montré dans le chapitre III qu'une poudre de morphologie irrégulière I2 s'écrouit beaucoup plus qu'une poudre sphéroïdale S2 ce qui contribue à une adhésion du nickel par ancrage dans la matrice la plus molle S0. Cela est à relier à la présence de fissures aux interfaces Ag/Ni dans le cas du dépôt élaboré avec la poudre I2. Nous multiplions les facteurs limitant le rendement : pas ou peu d'affinités métallurgiques et un ancrage mécanique plus difficile.

3.3. Avantages et limites des techniques de caractérisation

3.3.1. Analyse 2D

L'analyse 2D de la porosité a déjà fait ses preuves pour des matériaux élaborés par projection thermique, que ce soit à partir de coupes métallographiques simples [DES04] ou sériées [CTI06]. Cette méthode, sensible à l'échelle d'observation et à la technique de préparation des micrographies, s'avère efficace pour l'observation de dépôts céramiques ou des dépôts métalliques durs [BRA06].

Bien que relativement rapide à réaliser et prenant en compte de larges zones, l'analyse 2D a clairement affichée ses limites quant à la détermination de la porosité. Tous les dépôts sont apparus comme complètement denses à cause du beurrage des pores par l'argent. Seule une meilleure dispersion des renforts semble limiter l'effet de beurrage.

3.3.2. Analyse 3D

L'analyse 3D par microtomographie s'est révélée très prometteuse. Les apports sont multiples :

- La quantification de la fraction de porosité a été relativement aisée de par le fort contraste entre les pores et la matrice. Ce type d'application de la microtomographie est probablement le plus courant [AMS08-1] [ZHA08].

- La distribution de taille des pores au sein du dépôt est réalisée simplement en comptant le nombre de voxels constituant l'entité étudiée. Cette classification permet selon la taille a permis de mettre évidence deux populations de pores. Les dépôts élaborés à une poudre de granulométrie fine comporte uniquement des pores de petite taille (de l'ordre

de 5µm) que l'on peut attribuer à la présence d'espace interparticulaires difficiles à combler. Les dépôts élaborés avec des poudres plus grossières (I2 ou S2) comportent en plus des pores de petite taille, une population de pores de grande taille (jusqu'à 100 µm) et de morphologie complexe. Ces derniers sont relatifs des défauts de densification ou des défauts d'empilement imputables à une granulométrie inadaptée. Une analyse 2D ne permet pas d'être aussi tranché du fait de son caractère plus aléatoire. La microtomographie donne donc un retour sur le procédé par cette classification [BUF01].

Quelques inconvénients subsistent néanmoins :

- La représentativité des échantillons : Un contraste marqué entre la matrice, la porosité et les renforts a permis de quantifier ceux-ci. Les résultats obtenus dans le cas de composite AgCu sont tout à fait satisfaisants. Cependant, les proportions retrouvées sont systématiquement inférieures à celles obtenues par analyse 2D. Compte tenu de la taille des particules isolées, cette différence n'est pas due à une erreur d'acquisition et amène à s'interroger sur la représentativité de ces analyses 3D. En effet, l'atténuation du faisceau lors de la traversée de l'argent (Z=47) est considérable ce qui limite la taille des échantillons à des barrettes de 250-300 µm de côté pour garantir une résolution de 0,56µm. Malgré cette taille réduite, les effets procédés (ségrégation, strates, défauts de densification) restent identifiables.

- Le seuillage des particules proches de la résolution du faisceau : l'analyse du taux de renfort dans le cas des dépôts $AgSnO_2$ s'est avérée difficile. La différence de contraste est suffisante pour visualiser les fines particules mais le traitement d'image nécessaire (filtre médian) pour atténuer le bruit dégrade l'acquisition des contours des grosses particules et peut tout simplement occulter les plus fines comme cela est illustré dans le paragraphe IV.1.1.3.

  De plus, la résolution du faisceau ne garantit pas la capture de toutes les particules même si leur dimension est supérieure à la résolution théorique de 0,56 µm. Cette résolution théorique est une limite d'acquisition, la résolution réelle des images étant le double de cette limite d'acquisition, soit 1,12 µm (Figure IV.56).La combinaison de ces deux facteurs explique l'erreur de la quantification des fines particules par rapport à l'analyse 2D.

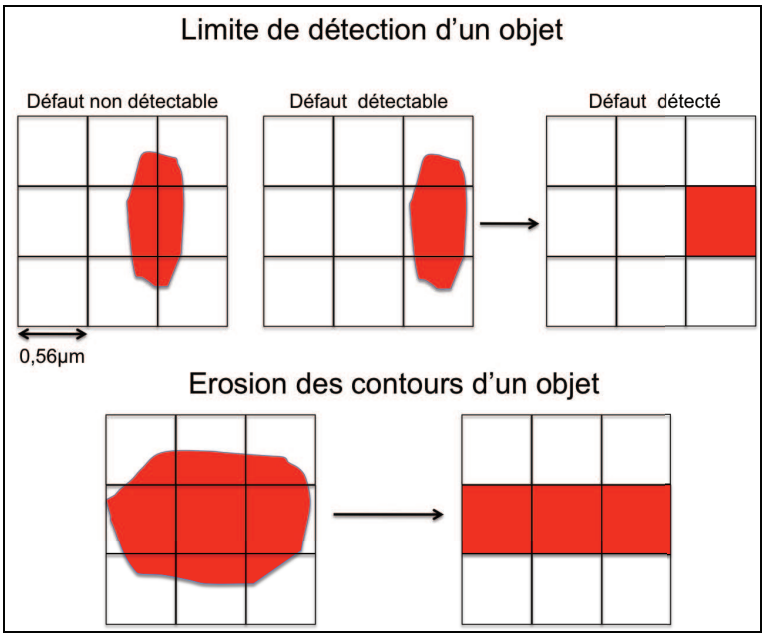


Figure IV. 56 : Détection d'un objet par microtomographie.

CHAPITRE 5

Simulation de microstructures cold spray

Sommaire

1. MORPHOLOGIE DES PARTICULES ELEMENTAIRES 170

1.1. Microstructure étudiée 170
1.2. Caractérisation des splats 170
1.2.1. Caractérisation des splats en vue de dessus 170
1.2.2. Caractérisation des splats en coupe 171

2. MODELISATION DE L'EMPILEMENT DES PARTICULES 174

2.1. Génération des particules élémentaires 174
2.2. Lois d'empilement 175
2.2.1. Ecoulement avec des surfaces libres 176
2.2.2. Ecoulement avec des surfaces bloquées 177
2.2.3. Ecoulement avec des conditions mixtes et inclinaison 178
2.3. Microstructures simulées 180

3. VALIDATION DES MICROSTRUCTURES SIMULEES 181

3.1. Outils de caractérisation morphologique 181
3.1.1. Covariance 181
3.1.2. Granulométrie 182
3.2. Comparaison microstructure réelle / microstructure simulée 182
3.2.1. Visualisations tridimensionnelles et granulométrie 182
3.2.2. Courbes de covariance 184

4. CONCLUSION 185

Chapitre 5: Simulation de microstructures cold spray

Un dépôt obtenu par cold spray est caractérisé par une structure d'empilement de particules fortement déformées. Des simulations d'empilement de particules ont déjà été réalisées dans le cas de la projection plasma avec des résultats probants [BEA03] [BEA08] [DEC99]. Ce chapitre vise à développer une simulation analogue pour le cas du cold spray. Il est le fruit d'une collaboration avec F. NGuyen (Centre des Matériaux) et D. Jeulin (Centre de Morphologie Mathématique) [JEU08].

Dans le cas de la projection plasma, la particule incidente n'a pas d'influence sur la particule déjà déposée et vient juste s'étaler pour former une nouvelle lamelle. La difficulté proposée dans le cas de la projection cold spray est due au fait que la particule incidente vient impacter la particule déjà déposée à haute vitesse et entraîne donc une nouvelle déformation.

La première partie du chapitre est consacrée à la caractérisation morphologique de particules élémentaires écrasées (lamelles ou « splats »). Ces splats servent de données d'entrée au modèle de morphologie mathématique proposé en deuxième partie.

La troisième partie consiste à valider les microstructures simulées en s'appuyant sur les données obtenues par microtomographie présentées dans le chapitre IV.

1. Morphologie des particules élémentaires

La simulation de l'empilement nécessite la caractérisation morphologique des particules à empiler. Les caractéristiques morphologiques des particules dépendent de plusieurs paramètres comme :

- la nature du matériau
- la taille des particules
- la forme initiale
- la vitesse d'impact
- la dureté des particules
- la dureté du substrat

1.1. Microstructure étudiée

Cette simulation vise à reproduire l'empilement de particules d'argent (S2) dans un premier temps, celles-ci étant mélangées à des particules de cuivre (C2) dans un second temps. Le choix de la morphologie s'est porté sur des particules sphériques. La caractérisation de la morphologie des particules est réalisée sur les particules d'argent uniquement. Nous faisons l'hypothèse que les particules de cuivre se déforment de la même manière que les particules d'argent. Les images MEB attestent qu'un niveau de déformation analogue entre les particules de cuivre et les particules d'argent est très plausible (Figure V.1).

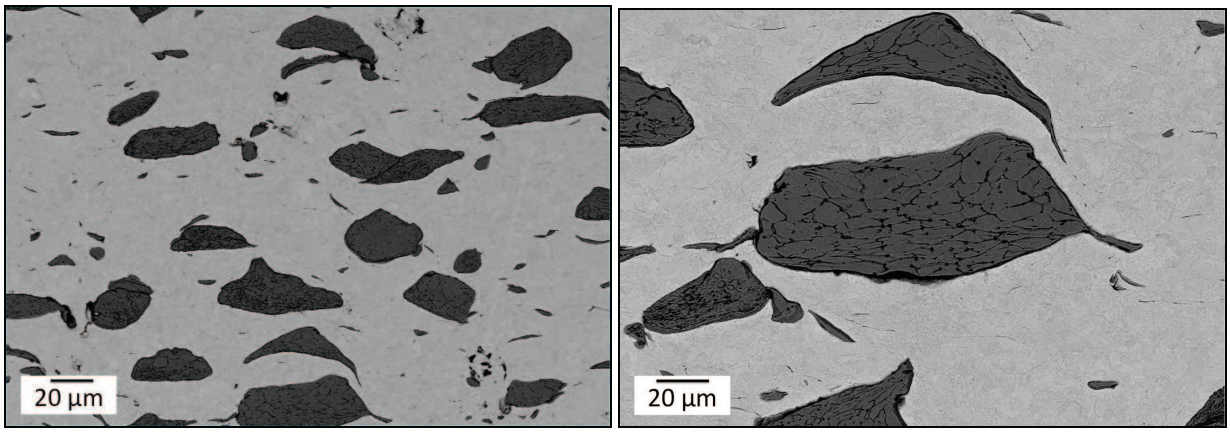


Figure V. 1 : Microstructure d'un dépôt composite AgCu (Cu en sombre).

1.2. Caractérisation des splats

La morphologie des splats constitue la donnée d'entrée du modèle d'empilement. Ces splats ont été recueillis sur des substrats de cuivre selon la méthode exposée dans le chapitre II.

1.2.1. Caractérisation des splats en vue de dessus

Des clichés MEB réalisés en vue de dessus permettent d'accéder aux diamètres des particules déformées après impact. Des mesures de diamètres ont été réalisées sur un ensemble de 59 particules permettant d'obtenir une fonction de répartition des diamètres (Figure V.2). Cette fonction de répartition par classe sert de donnée d'entrée à la simulation de l'empilement en procédant au tirage du diamètre de la particule à implanter.

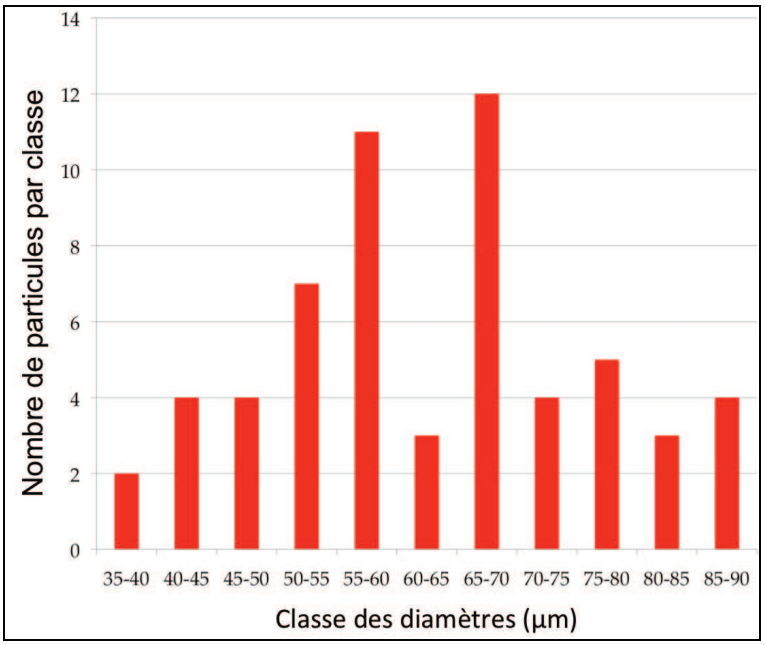


Figure V.2 : Répartition par classe du diamètre des particules en vue de dessus.

1.2.2. Caractérisation des splats en coupe

Après observation préalable en vue de dessus, 11 particules ont été analysées en coupe, soit un nombre considéré comme suffisant.

1.2.2.1. Paramètres morphologiques

Pour caractériser morphologiquement les splats en coupe, 3 paramètres ont été retenus (Figure V.3) :

- dc : diamètre du splat en coupe corrigé de l'éjection de matière.
- h : hauteur du splat au dessus du plan de référence (surface du substrat).
- e : enfoncement du splat dans le substrat.

A partir de ces paramètres, on peut définir l'étalement (E1) selon la relation (Equation V.1) :

$$E1 = \frac{e+h}{d_c} \qquad \textit{Equation V. 1}$$

L'enfoncement (E2) dans le substrat est lui défini par la relation (Equation V.2) :

$$E2 = \frac{e}{e+h} \qquad \textit{Equation V. 2}$$

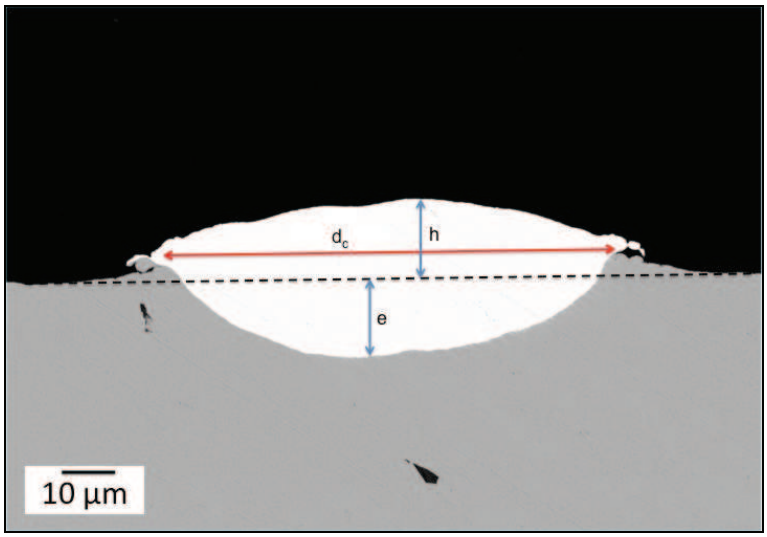


Figure V.3 : Dimensions caractéristiques d'une particule déformée.

1.2.2.2. Influence de la vitesse de projection

Sur l'ensemble des 11 particules caractérisées, l'étalement E1 est compris entre 0,37 et 0,44. Compte tenu de la faible dispersion des mesures, les particules semblent s'écraser de la même manière quelle que soit la vitesse et la taille de celles-ci. Ce facteur d'étalement semble donc intrinsèque à la poudre d'argent étudiée.

L'enfoncement, dont la définition entraine des valeurs comprises entre 0 et 1, présente des valeurs variant entre 0,27 et 0,64. La moyenne est égale à 0,39 ce qui signifie que la plus grande partie de la particule est située au dessus du plan de référence constitué par le substrat. La forte dispersion de valeurs indique que l'enfoncement est très dépendant de la vitesse d'impact.

En prenant l'hypothèse que chaque particule correspond à l'assemblage de 2 calottes sphériques et connaissant le diamètre chaque particule coupée en vue de dessus, il est possible de calculer le diamètre de la sphère avant impact (Chap. IV §1.3.1). Cette méthode a été appliquée pour les 11 particules coupées (Figure V.4). Les diamètres calculés des sphères sont en accord avec la fraction granulométrique initiale [-75 +38] car tous inclus dans cet intervalle. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre la taille de la particule et l'enfoncement dans le substrat. Concrètement, pour une taille de particules fixée, la vitesse n'est pas une résultante prédictible. Cela ne vient que mieux souligner l'importance de la position de la particule dans le jet, les particules situées en bordure de jet étant moins véloces [GUE10].

Le facteur d'enfoncement se traduit par différents types de morphologie de particules qui illustrent directement l'effet de la vitesse d'impact (Figure V.5).

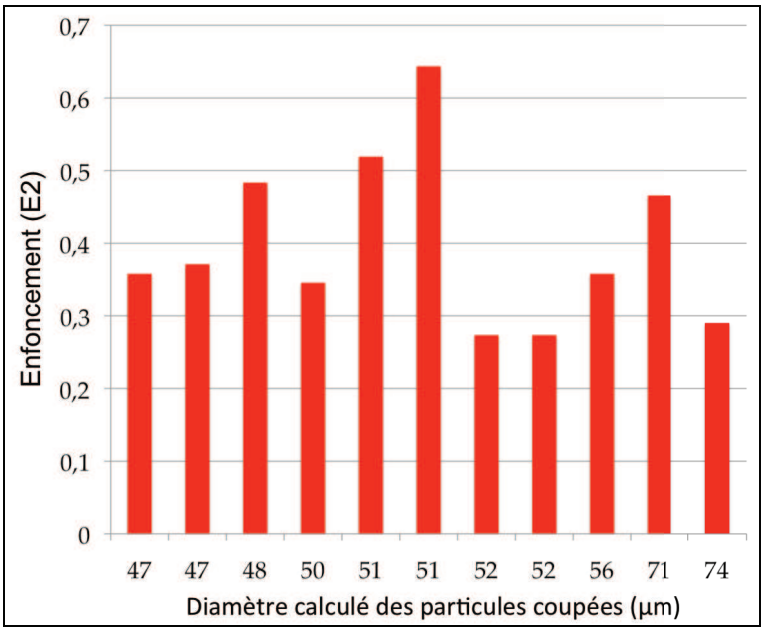


Figure V. 4 : Enfoncement en fonction du diamètre des particules avant déformation.

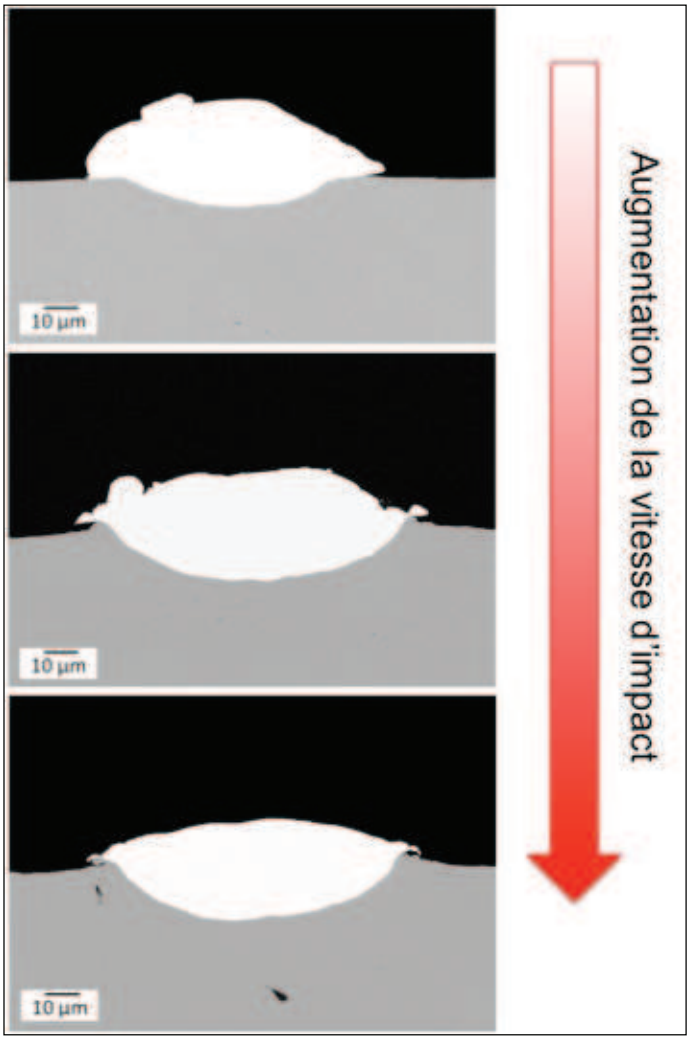


Figure V. 5 : Influence de la vitesse d'impact sur la forme des splats.

2. Modélisation de l'empilement des particules

2.1. Génération des particules élémentaires

La caractérisation expérimentale effectuée sur quelques particules permet de disposer d'une évolution de la forme de la particule en fonction de la vitesse d'impact. Le modèle d'empilement retenu implique de travailler directement à partir de ces particules déformées. En effet, la transition entre la particule sphérique et la particule déformée n'est pas le résultat d'un calcul par éléments finis mais est précontrainte par la caractérisation expérimentale. Cette démarche rend possible l'empilement de nombreuses particules, chose actuellement difficile par calcul EF.

De cette caractérisation se détachent 3 types de morphologies de particules (Figure V.6) :

- Une morphologie dissymétrique de particules constituée par l'assemblage de calottes sphériques de taille différente, la calotte basse étant de dimensions inférieures à la calotte haute.
- Une morphologie symétrique de particules constituée par l'assemblage de deux calottes sphériques identiques.
- Une morphologie symétrique anamorphosée de particules constituée par l'assemblage de deux calottes sphériques de volumes différents.

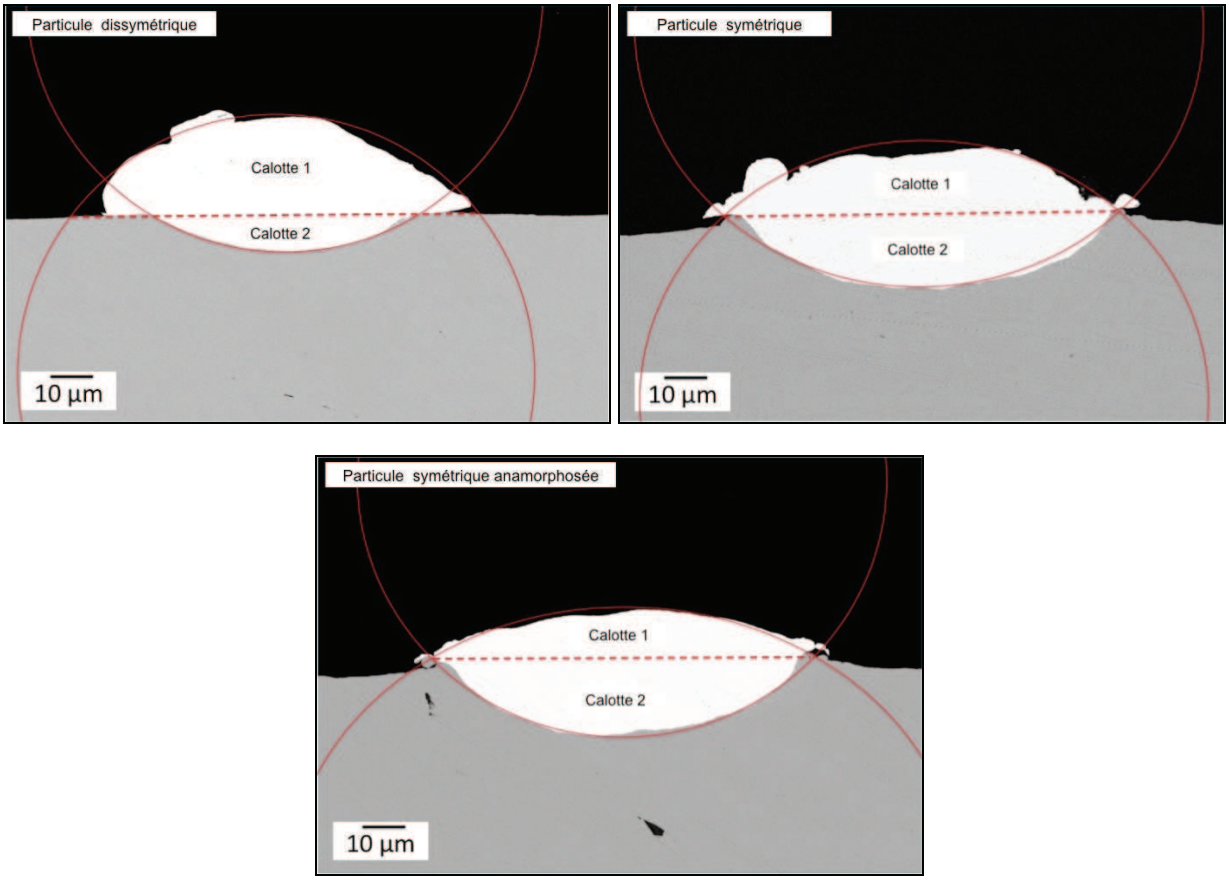


Figure V. 6 : Différentes morphologies de particules déformées.

La génération de ces formes a été réalisée sous le logiciel Matlab®. Les formes 3D sont le résultat de l'addition de deux calottes sphériques (Figure V.7). La géométrie des formes générées doit répondre au critère d'étalement (E1) qui a été fixé à 0,4.

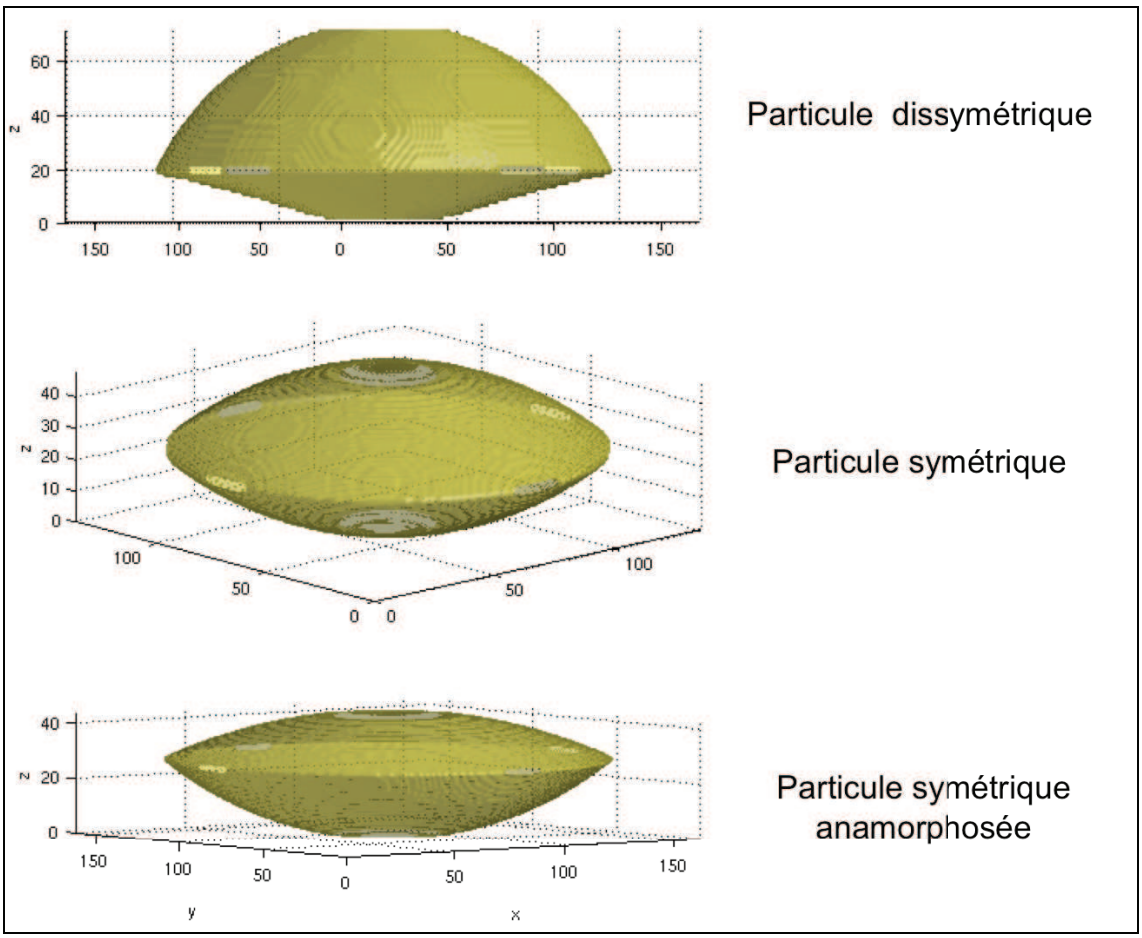


Figure V. 7 : Morphologie des particules servant de base à l'empilement.

Les proportions de chaque type de morphologie ont été fixées à 60% de particules dissymétriques, 20% de particules symétriques et 20% de particules symétriques anamorphosées, conformément à la répartition retrouvée pour les particules analysées en coupe.

2.2. Lois d'empilement

Le modèle retenu pour la simulation de l'empilement est un modèle d'addition contraint par différentes conditions. Ces conditions visent à s'accorder au mieux avec la phénoménologie de l'écoulement de particules semi-solides.

Les particules sont implantées conditionnellement à la surface du dépôt. Le point le plus bas de la topographie est choisi comme point d'implantation. Cela n'est pas incompatible avec le processus d'implantation réel. En effet, compte tenu de son énergie cinétique, la particule tendra naturellement à combler les vides dans sa limite de déformation admissible.

Afin de visualiser les conditions qui régissent l'empilement, des cas élémentaires n'utilisant que quelques particules permettent d'illustrer les cas les plus fréquemment rencontrés. Pour illustrer ces cas, nous utilisons uniquement les particules de morphologie symétrique. Bien entendu, les règles énoncées pour ces cas élémentaires restent les mêmes quelle que soit la morphologie de la particule implantée.

2.2.1. Ecoulement avec des surfaces libres

Dans les deux cas présentés (Figures V.8 et V.9), les particules impactées présentent des surfaces libres suffisantes si bien que ces surfaces peuvent être déformées. Le processus d'empilement peut être décrit de la manière suivante (Figure V.8):

- Détermination du premier point de contact entre la particule à implanter (1) et les particules déjà implantées (2 et 3).
- Descente de la particule (1) d'une hauteur correspondant à la hauteur de la calotte sphérique basse.
- Calcul des volumes intersectés par la particule (1) avec les particules (2) et (3).
- Répartition des volumes intersectés de manière uniforme sur les surfaces libres tout en respectant la conservation du volume des particules (2) et (3). La particule (1) conserve sa forme d'origine.

Ce processus fonctionne de manière analogue lorsque l'impact n'est pas centré entre les deux particules précédemment implantées (Figure V.9). Seul le volume à déplacer sur les surfaces libres diffère.

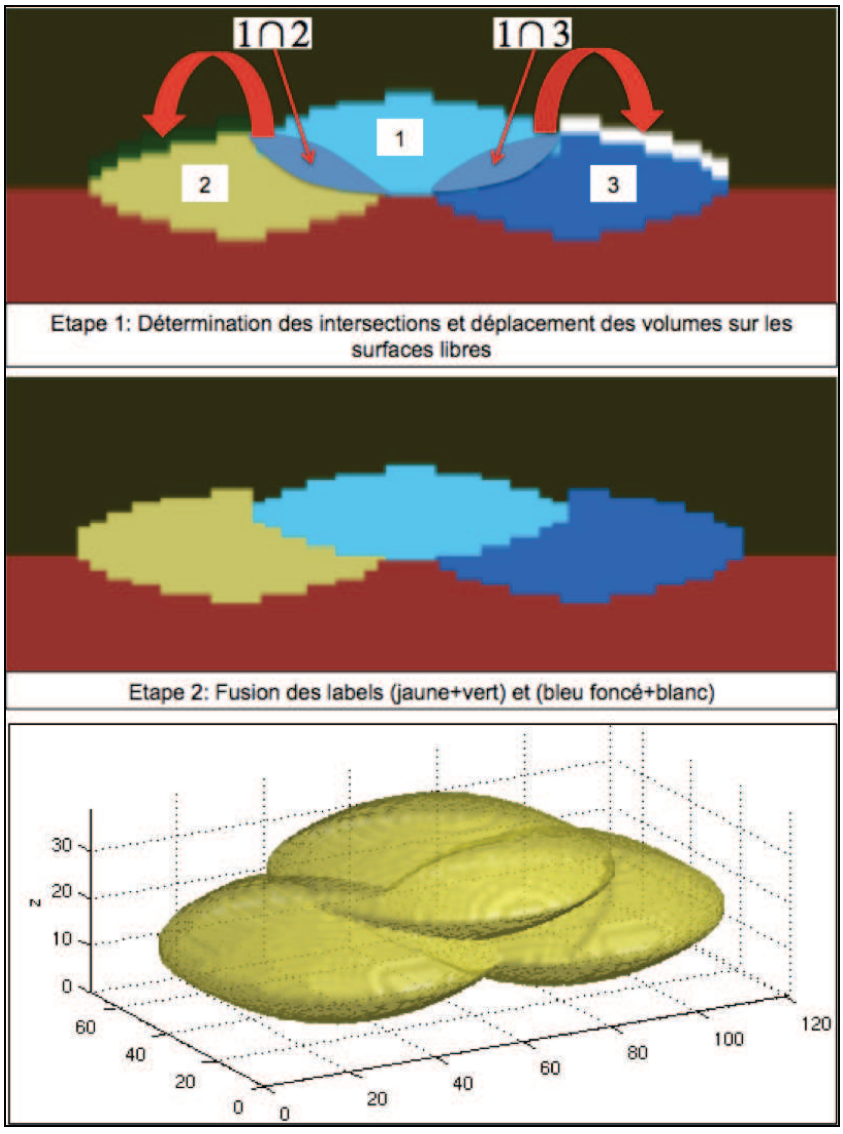


Figure V. 8 : Impact centré avec des écoulements sur les surfaces libres.

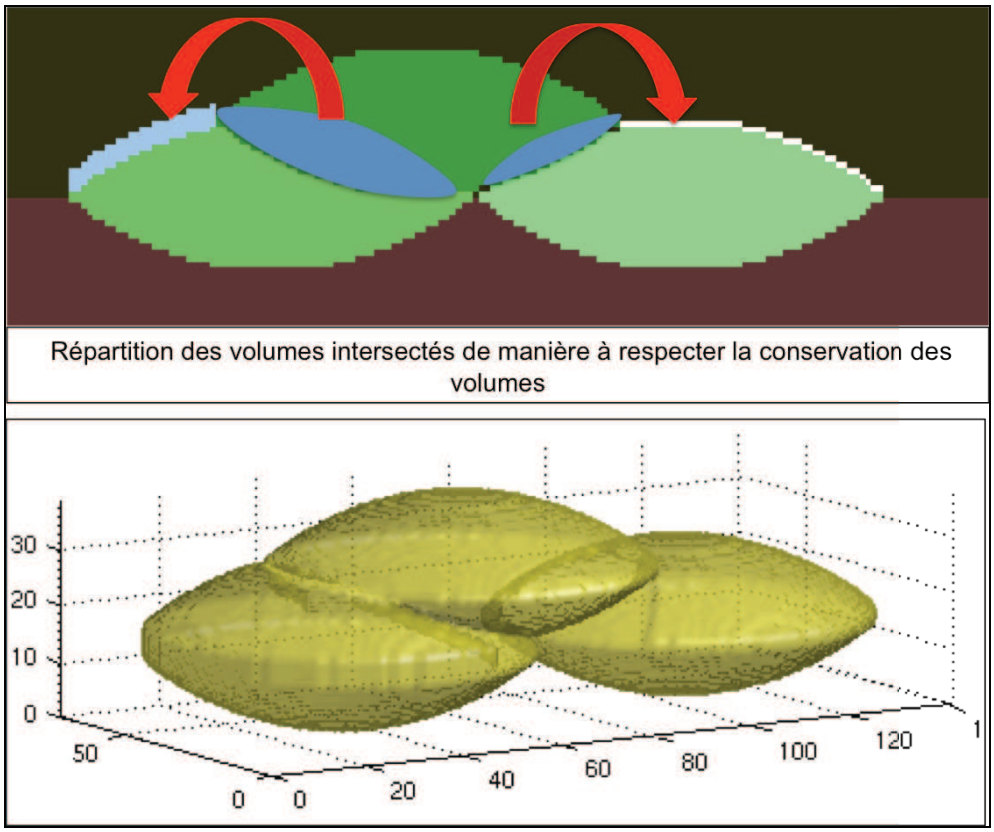


Figure V. 9 : Impact décentré avec des écoulements sur les surfaces libres.

2.2.2. Ecoulement avec des surfaces bloquées

Dans ce cas, la particule à implanter (1) impacte les particules précédemment implantées (2), (3) et (4). Les particules (2) et (4) possèdent des surfaces libres permettant aux volumes intersectés de se répartir sur ces surfaces, les conditions sont donc les mêmes que pour les précédents exemples. La particule (3) ne dispose pas de surface libre pour s'écouler et est donc totalement emprisonnée sous la particule (1). De ce fait, la particule (1) se déforme suivant le profil de la particule (3) qui n'est pas modifié. Le volume de l'intersection entre les particules (1) et (3) est reporté uniformément à la surface de la particule (1) (Figure V.10).

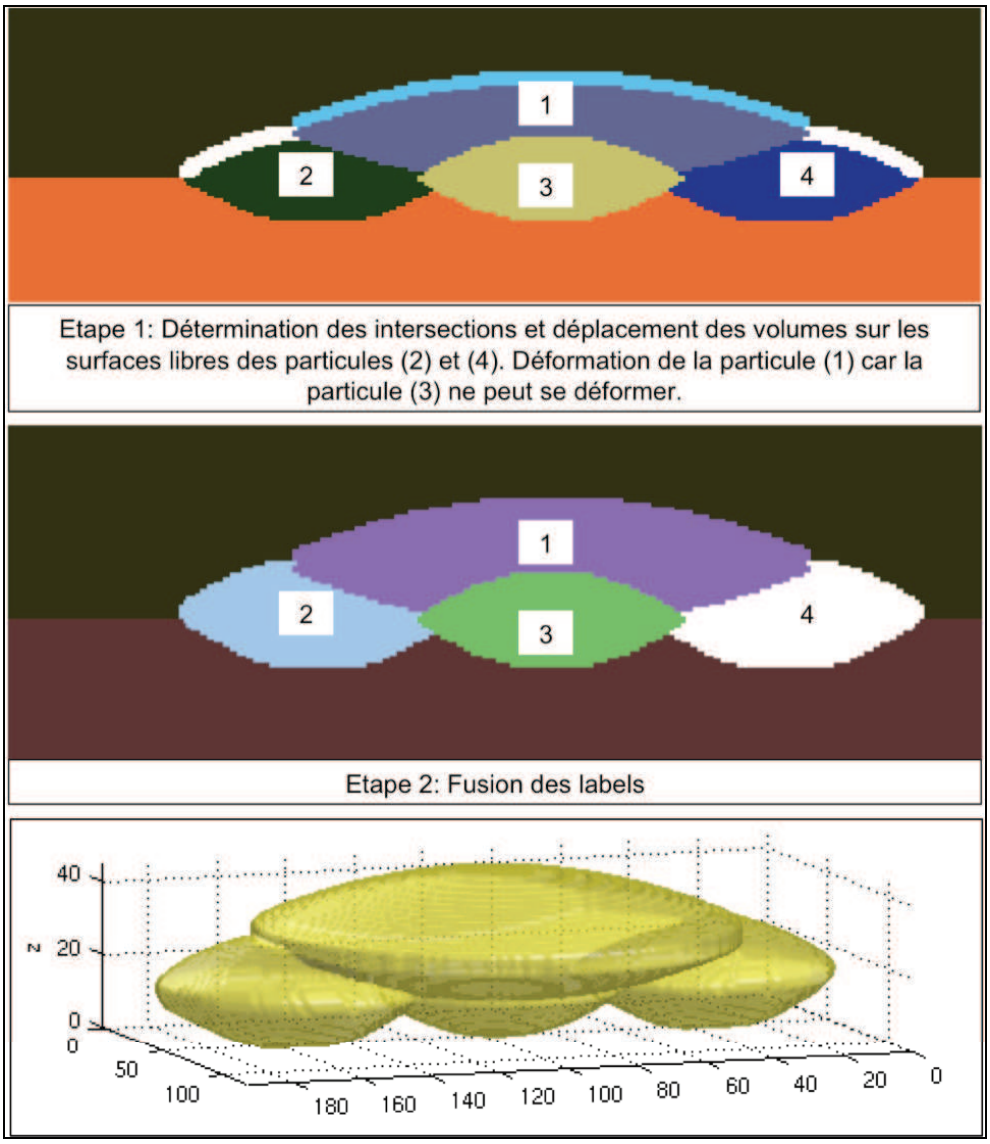


Figure V. 10 : Impact avec blocage de l'écoulement de l'une des particules.

2.2.3. Ecoulement avec des conditions mixtes et inclinaison

Le cas d'écoulement avec des conditions mixtes découle directement des 2 cas précédemment évoqués. Dans cette situation, la particule (1) s'impacte à cheval sur les particules (2) et (4). La particule (2) dispose d'une surface libre suffisante. De ce fait, la particule (2) peut être déformée par la particule (1) (Figure V.11).

La particule (4) est presque totalement couverte par la particule (1). Aussi, la particule (4) ne peut pas s'écouler car sa surface demeurant libre est quasiment nulle. La particule (1) va venir épouser les contours de la particule (4). Le volume qui devait correspondre à l'intersection entre la particule (4) et la particule (1) est reporté uniformément à la surface de la particule (1) qui conserve donc son volume.

L'implantation de la particule (1) suivant un angle est issue du calcul du plan moyen de la surface dont l'aire est égale au projeté de la particule à implanter. Pour ce faire, l'angle d'inclinaison moyen est calculé pour chaque coupe, une fois dans la direction x, une autre fois dans la direction y (Figure V.12).

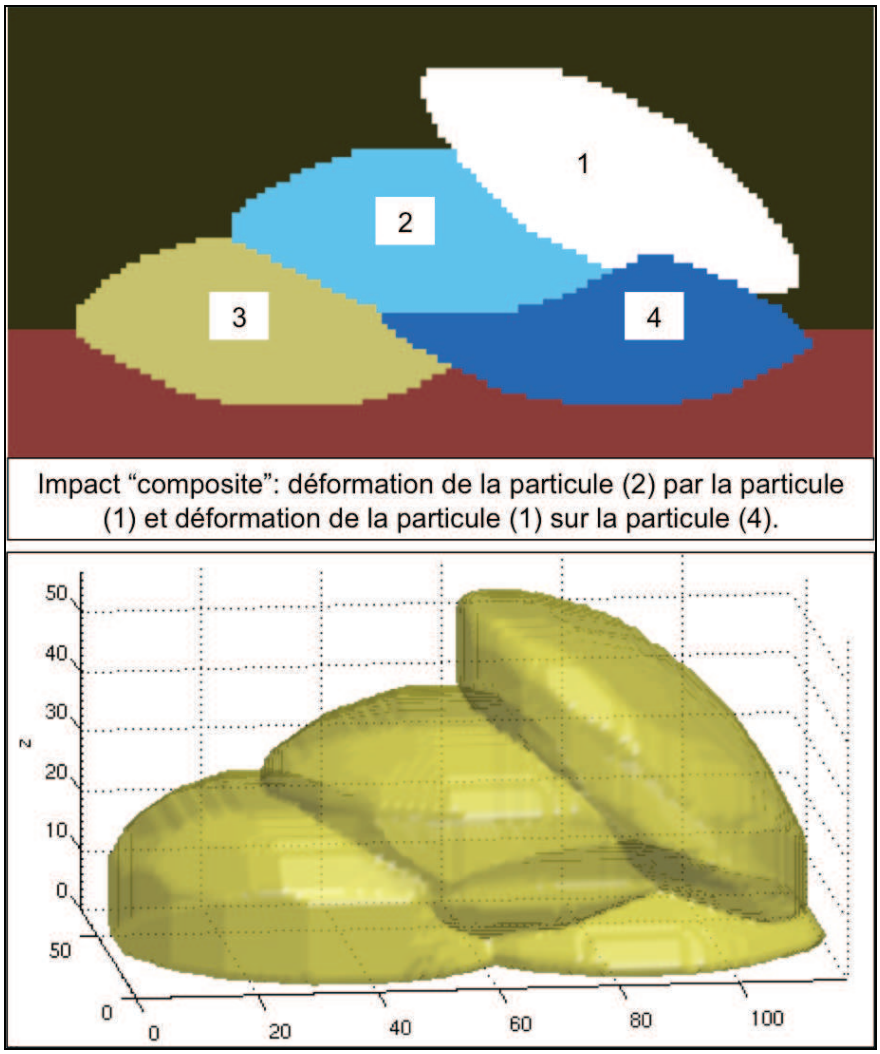


Figure V. 11 : Impact avec des conditions d'écoulement mixtes.

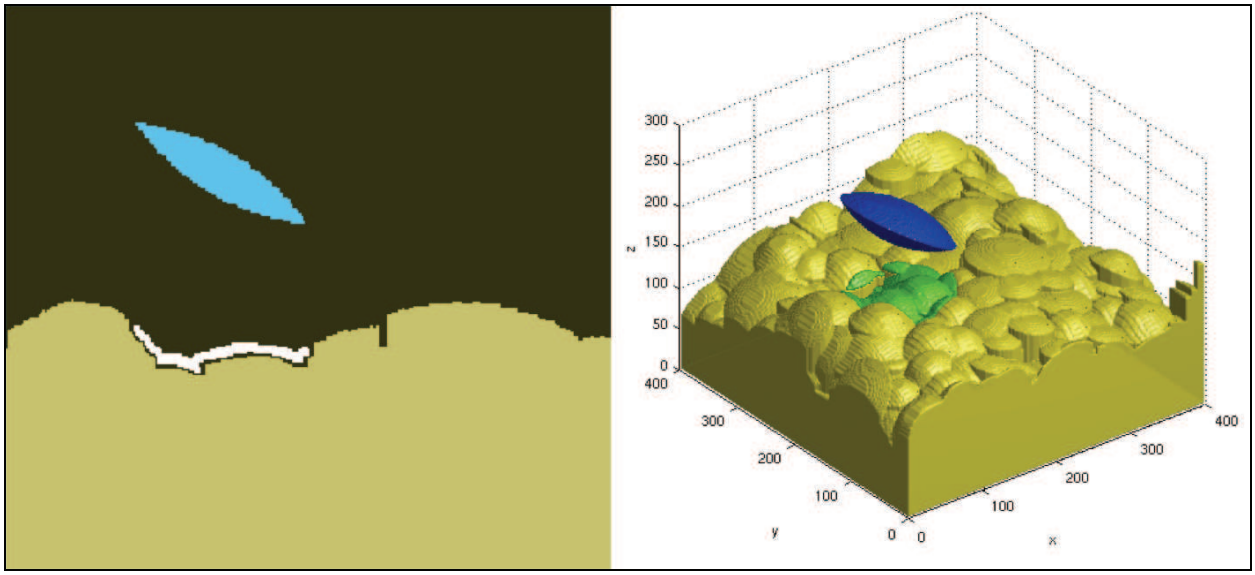


Figure V. 12 : Implantation d'une particule suivant l'angle du plan moyen projeté.

2.3. Microstructures simulées

Dans un premier temps, les microstructures simulées suivant la méthode précédemment décrite ont été comparées visuellement à une microstructure réelle élaborée avec une poudre d'argent de même granulométrie (Figure V.13). Un volume de 450*450*450 voxels, ensuite ramené à 400*400*400 par recadrage a été simulé. Une population d'environ 200 particules est ainsi empilée.

La taille des particules est plus élevée dans la microstructure simulée. Cela peut être tout simplement dû à une caractérisation ne s'effectuant que sur échantillon de particules qui n'est pas nécessairement représentatif du lot de poudre entier. De plus, le calcul du volume des particules analysées en coupe (Figure V.4) donnait une taille minimale de 47 µm alors que la poudre a été tamisée à 38 µm, ceci va aussi dans le sens d'une exagération de la taille des particules dans la microstructure simulée.

La forme des particules dans la microstructure simulée est en accord avec celle des particules se situant dans les dernières couches déposées. Les particules situées plus à cœur de la microstructure réelle semblent subir une déformation plastique plus élevée. La densification des couches semble se dérouler non pas uniquement sur les particules voisines de la particule impactant mais aussi plus en profondeur. Ceci n'a pas été pris en compte dans le modèle expliquant une densification réduite. Une amélioration du modèle pourrait consister à prendre en compte cette densification.

La porosité se développe dans les 2 cas du fait de défauts d'empilement des particules. Une taille plus élevée des particules dans la microstructure simulée assortie d'une densification réduite provoque un accroissement de la porosité par rapport à la porosité réelle.

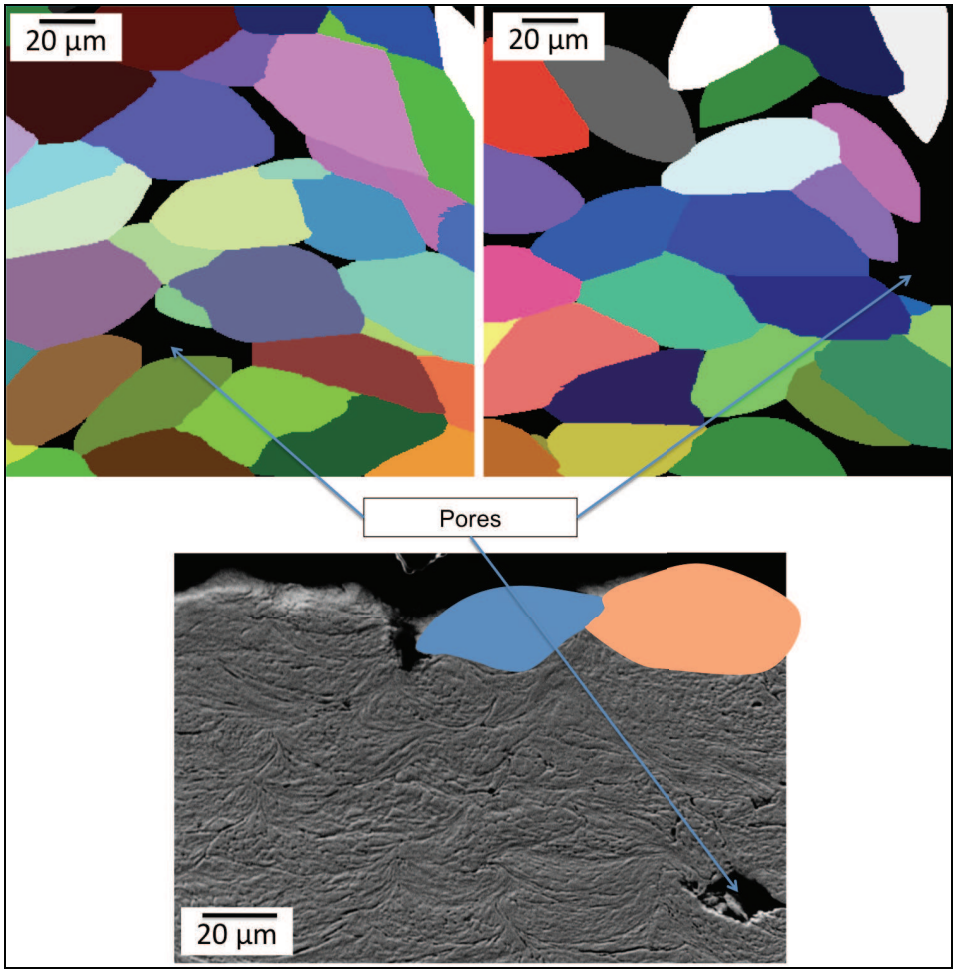


Figure V. 13 : Comparaison 2D de la microstructure simulée et de la microstructure réelle.

3. Validation des microstructures simulées

Une validation, non pas visuelle, mais fondée sur des critères de morphologie mathématique a été effectuée sur les microstructures 3D. L'élément de comparaison retenu est une microstructure composite AgCu contenant 9% vol. de cuivre. Dans cette microstructure, seules les particules de cuivre peuvent être segmentées car leur contour est distinguable. De fait, la validation s'effectue autour de la forme et de la distribution de ces seules particules de cuivre. Ceci est une hypothèse forte car nous n'avons aucune caractérisation expérimentale des particules de cuivre. Concrètement, des particules sont choisies aléatoirement dans la microstructure simulée jusqu'à atteindre une fraction volumique de cuivre égale à celle de la microstructure réelle.

3.1. Outils de caractérisation morphologique

3.1.1. Covariance

En analyse d'images, la covariance est l'étude de la corrélation d'une image avec elle-même. Considérant un ensemble A appartenant à l'image (les particules de cuivre au sein de la matrice d'argent), la covariance de cet ensemble notée C(x, x+h) est la mesure de l'ensemble A érodé suivant le vecteur h (Figure V.14). La covariance peut s'écrire de la manière suivante (Equation V.3) [JEU01]:

$$C(x, x+h) = P(x \in A, x+h \in A) \qquad \textit{Equation V. 3}$$

La covariance dépend seulement du vecteur d'érosion h, si l'ensemble aléatoire A est stationnaire (comme les particules de cuivre dans la matrice d'argent). La covariance C(h) correspond à la mesure de l'intersection entre A et son translaté suivant h (Equation V.4) :

$$C(h) = Mes(A \cap A_{-h}) \qquad \textit{Equation V. 4}$$

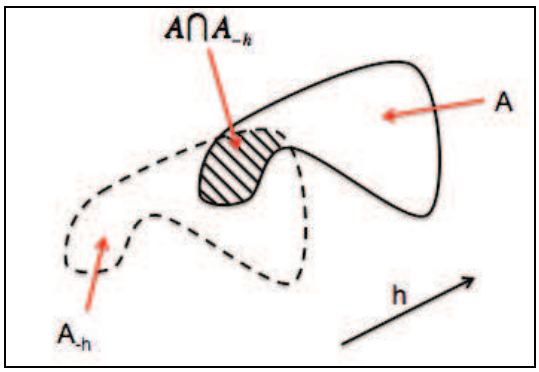


Figure V. 14 : Illustration de la fonction covariance.

La covariance est un outil particulièrement adapté à l'étude de l'anisotropie des matériaux et de la périodicité dans l'agencement des objets d'une image dans une direction.

Les principales propriétés de la covariance sont :

- $C(0) = P(x \in A) = p$, p étant la fraction volumique initiale de la phase A, A étant dans notre cas, la fraction volumique des particules de cuivre.
- La fonction covariance admet une valeur asymptotique théorique égale au carré de la teneur en X. La covariance touche cette asymptote lorsque la longueur caractéristique de

la structure (L) suivant une orientation α donnée est atteinte. Nous avons alors : $C(L)=p^2$.

- Compte tenu du caractère directionnel de la covariance, la variation de la longueur caractéristique suivant une direction donnée renseigne sur l'anisotropie de la phase A. Par exemple, si les courbes de covariance sont identiques, la structure est isotrope.
- Lorsque le palier asymptotique n'est pas atteint, cela signifie que la microstructure doit être étudiée à une échelle supérieure.

De ce fait, la covariance donne accès à des grandeurs caractéristiques de la microstructure étudiée comme la longueur caractéristique qui sert de base à l'estimation du VER (Volume Elémentaire Représentatif). Elle peut aussi servir de critère de validation entre une microstructure réelle et une microstructure simulée.

3.1.2. Granulométrie par ouvertures morphologiques

La granulométrie par ouverture permet d'accéder à la distribution en taille des amas inclus dans le volume analysé. Cette transformation morphologique agit de la même manière qu'un tamis sur la structure analysée. Pour un pas λ d'une transformation Tλ, le nombre de particules contenues dans le tamis résultant de la transformation Tλ(X) est mesuré (Equation V.5).

$$G(\lambda) = \frac{Mes(X) - Mes(T_\lambda(X))}{Mes(X)} \qquad \textit{Equation V. 5}$$

Compte tenu de la morphologie des particules de cuivre, l'élément structurant servant à l'ouverture des objets est une sphère. La disparition d'un objet ou d'une famille d'objets se traduit par un pic sur l'évolution de la fonction dérivée g(λ) de la fonction granulométrie G(λ).

3.2. Comparaison microstructure réelle / microstructure simulée

3.2.1. Visualisations tridimensionnelles et granulométrie

Une visualisation tridimensionnelle des microstructures réelles et simulées montre une différence de taille entre les particules de cuivres réelles et simulées (Figure V.15).

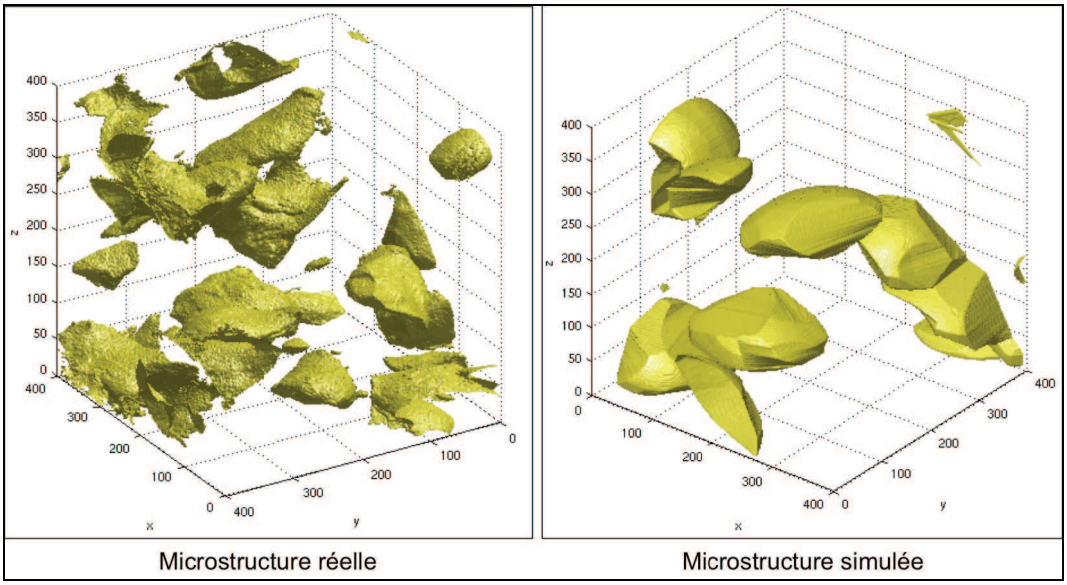


Figure V. 15 : Visualisation 3D des particules de cuivre dans les microstructures réelles et simulées.

Cette différence est confirmée par les courbes de granulométrie par ouverture (Figure V.16). D'un point de vue expérimental, bien que les granulométries des poudres d'argent et de cuivre mesurées par un granulomètre laser soient relativement proches, l'oxydation des particules de cuivre entraine le rebond des particules les plus grosses. De fait, il faudrait recaler la taille des particules de cuivre sur des tailles réelles et non se contenter de changer les labellisations. Cela pourrait faire l'objet d'un travail futur pour lequel des splats de cuivre seraient caractérisés au même titre que les particules d'argent.

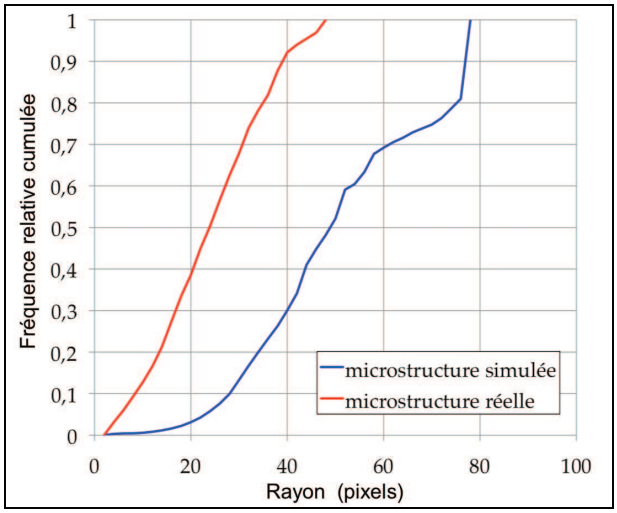


Figure V. 16 : Courbes de granulométrie par ouverture.

L'analyse 3D de la porosité fait écho au défaut de densification de la microstructure simulée. La fraction de porosité simulée s'élève à 8% alors qu'elle n'est que de 0,22% dans la microstructure réelle (Figure V.17).

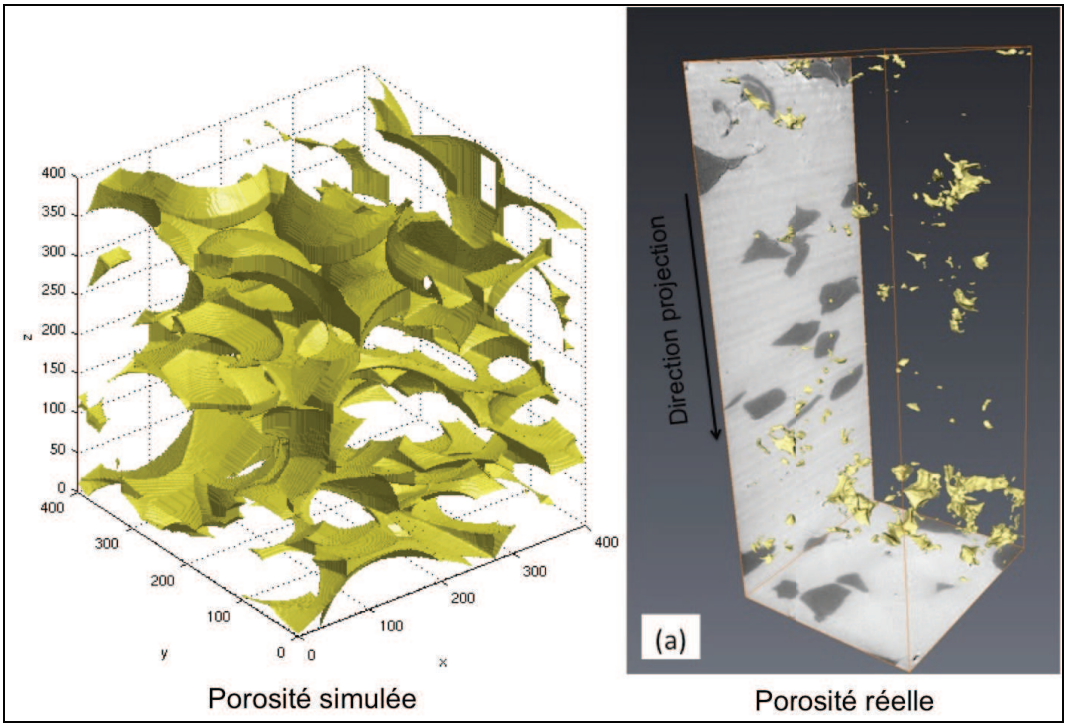


Figure V. 17 : Visualisation 3D de la porosité dans les microstructures réelles et simulées (bases de taille identique).

3.2.2. Courbes de covariance

Les courbes de covariance ont été tracées suivant les directions x, y et z. L'évolution de la covariance suivant les directions x et y pour la microstructure réelle est identique, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de l'équivalence des 2 directions vis-à-vis du procédé d'élaboration. Une légère anisotropie est mise en évidence suivant la direction de projection (z). La covariance diminue progressivement en fonction de la distance pour atteindre l'asymptote théorique à partir de la longueur caractéristique de la microstructure (L). Cette longueur caractéristique s'élève à 143 pixels (80 µm) pour la microstructure réelle contre 260 pixels (145 µm). L'effet de taille des particules de cuivre est encore mis en évidence. Si la taille des particules est réduite de moitié, les courbes de covariance finissent par être en relativement bon accord, notamment sur la longueur caractéristique.

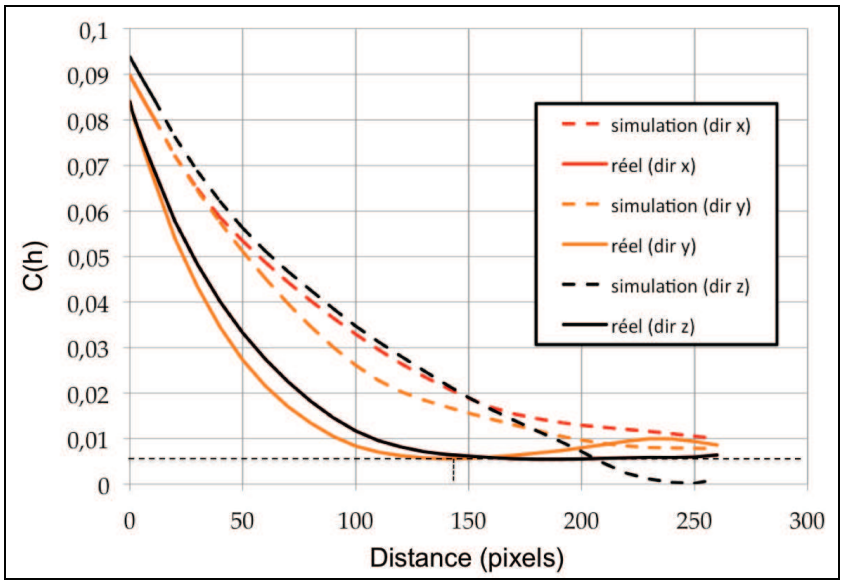


Figure V. 18 : Covariance suivant les directions x, y et z des particules de cuivre contenues dans la matrice d'argent.

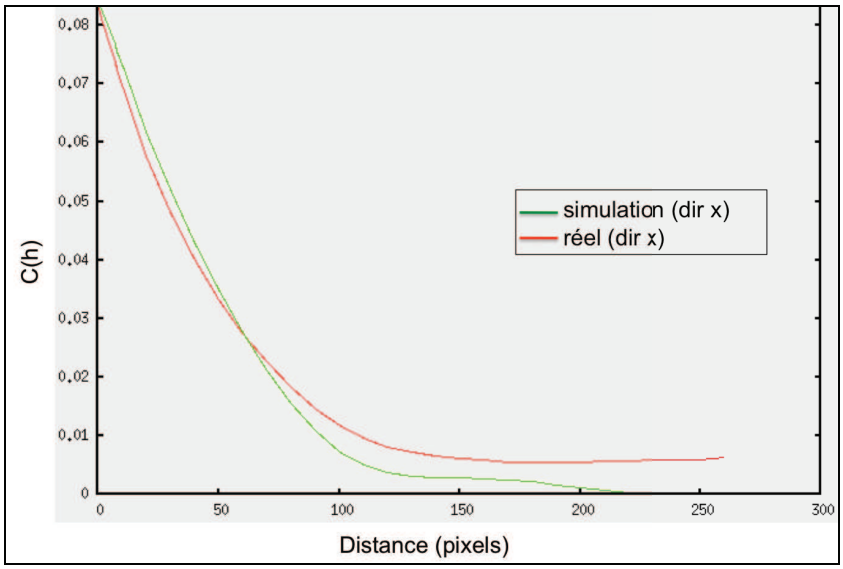


Figure V. 19 : Covariance suivant la directions x des particules de cuivre (de taille réduite) contenues dans la matrice d'argent.

4. Conclusion

Les premiers résultats obtenus à partir de ce modèle d'empilement sont plutôt encourageants. Des caractérisations supplémentaires notamment de la taille des particules de cuivre effectivement incorporées au dépôt sont nécessaires pour obtenir une meilleure adéquation entre la microstructure réelle et la microstructure simulée.

L'implantation et les transferts de matière semblent bien gérés si on se réfère à la morphologie des particules. Cependant, la profondeur de descente des particules, correspondant jusqu'alors à la hauteur de la calotte sphérique basse, doit être corrigée afin d'obtenir une fraction de porosité plus en accord avec la porosité réelle.

Un ajustement des tailles des splats doit être effectuée dans le futur pour améliorer l'adéquation entre caractéristiques morphologiques (granulométrie, covariance) réelles et simulées.

CHAPITRE 6

Tenue mécanique des dépôts composites

Sommaire

1. PROTOCOLE DE CARACTERISATION 190

2. COMPORTEMENT DES DEPOTS D'ARGENT PUR 192

2.1. Etude de l'endommagement sous sollicitation quasi statique 192
2.1.1. Influence du tamisage 192
2.1.2. Influence de la microstructure et des traitements thermiques 194
2.1.3. Anisotropie des dépôts 195
2.1.4. Influence des paramètres procédés et de la granulométrie 197
2.2. Mécanismes de rupture 198
2.2.1. Influence du tamisage 199
2.2.2. Influence de la microstructure et des traitements thermiques 202
2.2.3. Anisotropie des dépôts 205
2.2.4. Influence des paramètres procédés et de la granulométrie 207

3. SYNTHESE ET DISCUSSION 210

3.1. Criticité des défauts 210
3.2. Influence de la microstructure de la poudre 211
3.3. Influence des traitements thermiques 211

4. ENDOMMAGEMENT DES INTERFACES 214

4.1. De l'importance des interfaces à l'effet du traitement thermique 214
4.1.1. Effet du traitement thermique 214
4.1.2. Endommagement à coeur 215
4.2. Observations par microscopie électronique en transmission 216
4.2.1. Préparation des lames minces 216
4.2.2. Mécanismes d'adhérence et de déformation 218
4.2.3 Mécanismes engendrés par un traitement thermique 224

5. COMPORTEMENT DES DEPOTS COMPOSITES 228

5.1. Dépôts composites $AgSnO_2$ par mélanges de poudres 228
5.1.1. Influence du renfort dans un état brut de projection 228
5.1.2. Mécanismes d'endommagement dans un état brut de projection 228
5.1.3. Influence du traitement thermique 230
5.2. Dépôts composites $AgSnO_2$ poudre CVD 233
5.2.1. Comportement dans état brut de projection 233
5.2.2. Etude des défauts au sein de la poudre CVD 236
5.2.3. Influence du traitement thermique 236
5.3. Dépôts composites AgNi 238
5.3.1. Comportement dans un état brut de projection 238
5.3.2. Influence du traitement thermique 239
5.4. Dépôts composites AgCu 240
5.4.1 Comportement mécanique à l'état brut de projection 240
5.4.2. Influence du traitement thermique 243

6. CONCLUSIONS 247

6.1. Endommagement macroscopique imputable au procédé d'élaboration 247
6.1.1. Porosité 247
6.1.2. Défauts d'homogénéité 247
6.1.3. Anisotropie 247
6.2. Endommagement microscopique imputable au procédé d'élaboration 248

6.3. Endommagement imputable au post-traitement 249
6.3.1. Endommagement dans l'argent pur 249
6.3.2. Endommagement dans les dépôts composites 249
6.4. Perspectives de réduction de l'endommagement 249
6.4.1. Maîtrise de la porosité 249
6.4.2. Maîtrise de l'addition du renfort 250
6.4.3. Réduction du nombre d'interfaces 250
6.4.4. Réalisation d'un traitement en cours de projection 250

Le chapitre IV consacré à l'élaboration des microstructures composites permet de disposer d'une large palette de dépôts. La caractérisation effectuée sur la porosité ou encore le taux de renfort incorporé dans la matrice a donné une indication sur la qualité du composite mais s'avère néanmoins incomplète.

A l'heure actuelle, les développements de la projection cold spray sont orientés vers les applications tribologiques [GUO09][BAK09], de conduction électrique et thermique [GAR06-2] de protection contre la corrosion [KOI09-1] [KOI09-2], de réparation-rechargement [LEE07], voire de fabrication directe [PAT07]. Ces applications ne mettent pas en jeu des sollicitations mécaniques ou thermiques extrêmes. L'objectif, pour ne pas dire le défi de ce travail de thèse est de montrer l'aptitude de ce procédé pour la réalisation de dépôts devant subir une sollicitation thermomécanique sévère et répétée, à savoir l'arcage électrique sous de forts courants.

Une caractérisation mécanique fondée sur des essais de traction simple a été effectuée dans un premier temps afin d'observer les mécanismes d'endommagement en regard des paramètres microstructuraux et de post-traitement pour les dépôts d'argent pur.

La deuxième partie du chapitre a été consacrée à une étude fine des mécanismes mis en évidence par les essais mécaniques. Pour ce faire, des lames minces découpées par FIB ont été analysées.

Enfin, fort des deux premières analyses, les mécanismes d'endommagement des dépôts composites ont été étudiés.

Comme dans le chapitre IV, la fraction ajoutée à la matrice d'argent est appelée renfort bien qu'un effet renforçant de cette addition n'est pas à priori acquis d'un point de vue mécanique. Ces additions peuvent néanmoins « renforcer » la résistance à l'érosion sous arc électrique étudiée au chapitre VIII.

1. Protocole de caractérisation

Les caractérisations effectuées sur les dépôts composites, à savoir l'estimation du taux de porosité et de la fraction de renfort, renseignent uniquement sur la densité et l'homogénéité des dépôts. Dans l'optique où ces dépôts serviraient pour des applications « statiques » telles la protection contre la corrosion ou la conduction électrique, les caractérisations précédentes seraient tout à fait suffisantes. L'application électrique visée implique des sollicitations mécaniques et thermiques sévères et répétées dans le temps. Effectuer des essais d'endurance électrique, objet du chapitre VIII, aurait été une méthode directe pour caractériser ces dépôts. Néanmoins, ces essais ont une durée pouvant être supérieure à 6 mois ce qui n'est pas compatible avec l'élaboration très récente donc peu optimisée de ce type de composite. Pour cette raison, les dépôts ont été caractérisés par des essais de traction. Ceux-ci permettent d'accéder aux propriétés mécaniques des dépôts ainsi qu'aux mécanismes d'endommagement.

Des éprouvettes de type TR2 ont été prélevées dans des dépôts épais réalisés à cet effet. L'essai de traction est décrit dans le chapitre II. Compte tenu de la difficulté liée à l'usinage de l'argent, le nombre d'éprouvettes réalisé pour chaque nuance n'a pas offert la possibilité de doubler tous les essais.

La démarche, récurrente dans ce travail de thèse, a tout d'abord consisté en la caractérisation de la matrice d'argent seule. En complément des essais de traction, des analyses fractographiques des faciès de rupture ainsi que des coupes longitudinales ont été réalisées sur les échantillons les plus représentatifs afin d'identifier les mécanismes d'endommagement. Dans un souci de clarté, la taille des clichés relatifs aux analyses fractographiques a été augmentée pour obtenir une bonne définition des singularités.

Différents aspects ont été privilégiés dans cette étude :

- L'influence de la microstructure de la poudre sur le comportement mécanique. En effet, des différences notables entre les poudres sphériques et irrégulières ont été montrées dans les chapitres III et IV.

- L'influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques.

- L'effet de la méthode d'élaboration sur l'anisotropie des dépôts. Pour ce faire, des éprouvettes ont été prélevées dans plusieurs directions (Figure VI.1).

Cette analyse plus phénoménologique que quantitative a pour rôle de jeter les bases d'une optimisation microstructurale des dépôts. En effet, la projection cold spray ne se limite pas, comme cela est trop souvent retrouvé dans la bibliographie, à pression, température et granulométrie des poudres.

Afin de nous situer plus aisément, les propriétés mécaniques de l'argent pur obtenu par projection cold spray ont été comparées aux données disponibles dans la bibliographie (Table VI.1).

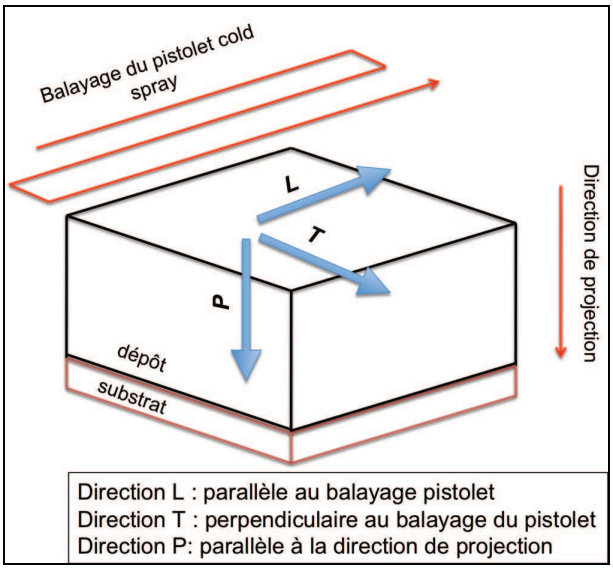


Figure VI. 1 : Définition des directions de prélèvement des éprouvettes TR2.

Source	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongement à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
matweb	Recuit	/	140	/	76000
[JOH85]	Recuit 567°C	54	125	/	71000
Compilation de données à partir de [SMI96]					
[MCA57]	Recuit 620°C	/	190	/	/
[CAR57]	Recuit 700°C	57 (Rp 0,5) Taille de grains 17 µm	175	/	/
[CAR57]	Recuit 800°C	49 (Rp 0,5) Taille de grains 40 µm	170	/	/
[SMI96]	/	/	/	/	82300
[EVE43]	/	/	220 (10% laminage à froid)	/	/
[EVE43]	/	/	300 (50% laminage à froid)	/	/
[MCL60]	/	/	213	23%	/

Table VI. 1 : Compilation de propriétés mécaniques de l'argent pur à 20°C.

2. Comportement des dépôts d'argent pur

2.1. Etude de l'endommagement sous sollicitation quasi statique

2.1.1. Influence du tamisage

Des essais de traction préliminaires ont été entrepris sur des éprouvettes prélevées dans des dépôts épais obtenus en projetant une poudre sphérique non tamisée (Figure VI.2). Les propriétés mécaniques résultant de ces essais ont été déterminées (Table VI.2). Cette poudre constitue le lot initial des poudres sphériques tamisées S0, S1, S2. La détermination des modules d'Young est très difficile dans l'argent du fait que la plasticité intervient très tôt, certaines études relatent que la plasticité débute aux environs d'une contrainte de 20 MPa [SMI96]. Par conséquent, les modules d'Young, donnés à titre indicatif, sont obtenus en calculant la pente moyenne entre l'origine de la courbe et une contrainte de 20 MPa.

Le matériau élaboré sans tamisage présente un comportement globalement élastique fragile, la rupture intervenant de manière brutale avec un allongement à rupture systématiquement inférieur à 0,5%. De plus, l'allure des courbes se rapproche d'un arc de cercle, le domaine élastique est inexistant laissant directement place à de l'endommagement.

Afin de quantifier les effets du tamisage de la poudre, une éprouvette a été prélevée dans un dépôt élaboré avec la poudre sphérique S2 à des paramètres de 3MPa – 400°C. Le tamisage influe directement sur la limite d'élasticité et la limite à rupture qui respectivement portées à 120 et 143 MPa. Comparé aux précédentes courbes, le domaine plastique est multiplié par 6 passant de 0,35% en moyenne à plus de 2% (Figure VI.3). Le comportement n'est plus élastique fragile mais devient élastique plastique fragile avec une rupture intervenant pour un niveau de déformation relativement faible. Ces types de comportements sont loin de refléter celui d'un matériau réputé pour être très ductile. L'argent projeté se rapproche d'une céramique comportant un pré-endommagement pour la nuance non tamisée ou d'un matériau métallique dans des conditions de température très faibles pour la nuance tamisée. Bien que nous soyons éloignés des propriétés mécaniques attendues, le tamisage se révèle être néanmoins le passage obligé pour améliorer la microstructure.

Nature / direction	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
Ag epr.1 (T)	S (sans tamisage)	aucun	111	114	0,32	56200
Ag epr.2 (T)	S (sans tamisage)	aucun	102	108	0,46	49600
Ag epr.3 (L)	S (sans tamisage)	aucun	120	122	0,37	64900
Ag epr.4 (L)	S (sans tamisage)	aucun	115	117	0,24	74900
Ag epr.5 (L)	S2	aucun	120	143	2	82000

Table VI. 2 : Propriétés mécaniques des dépôts d'argent obtenus avec une poudre sphérique non tamisée.

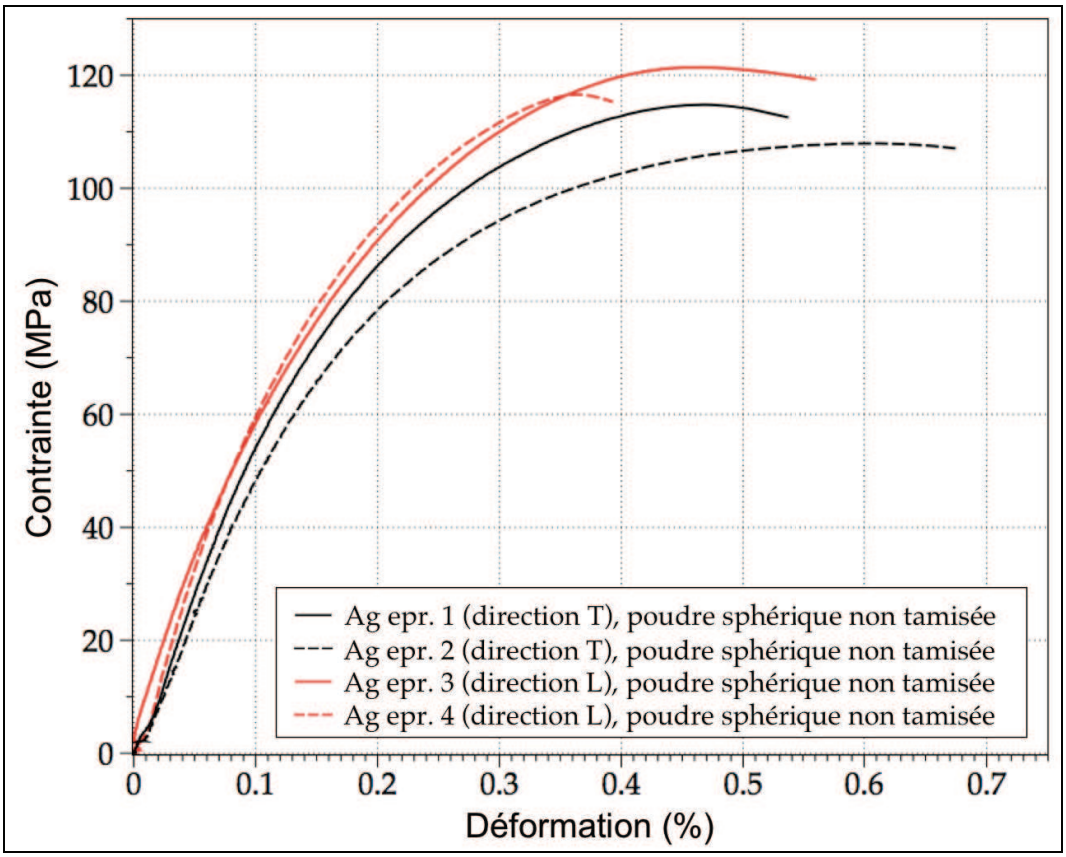


Figure VI. 2 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur des éprouvettes TR2 obtenues à partir d'une poudre sphérique non tamisée.

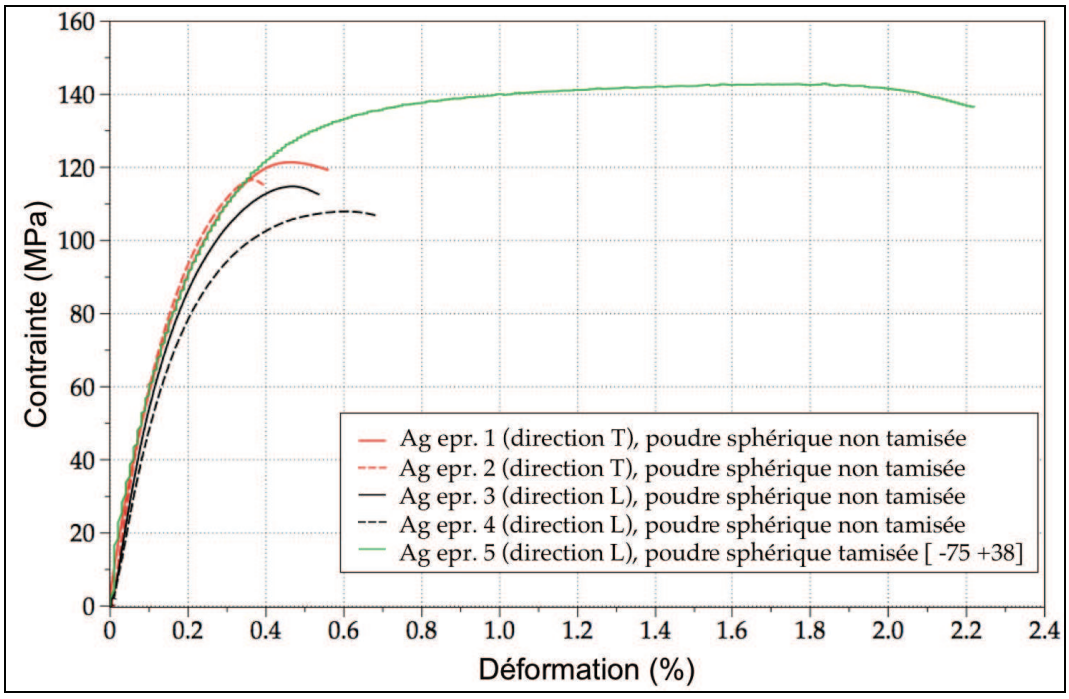


Figure VI. 3 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur éprouvettes TR2 : influence de la porosité.

2.1.2. Influence de la microstructure et des traitements thermiques

Dans le chapitre III, nous avons mis en évidence des différences significatives de dureté et de microstructure entre les dépôts d'argent pur élaborés avec les poudres I2 et S2. Ce paragraphe se veut être la continuité de cette première caractérisation sous l'angle du comportement mécanique. En complément des effets microstructuraux liés à la morphologie de la poudre, l'influence des traitements thermiques effectués post-projection a été étudiée.

2.1.2.1. Influence de la microstructure de la poudre

Le comportement des éprouvettes brutes de projection référencées Ag epr.5 et Ag epr.8 est fondamentalement différent. L'éprouvette Ag epr.5 issue de la poudre S2 présente un comportement élastique plastique fragile tandis que l'éprouvette Ag epr.8 issue de la poudre I2 relève d'un comportement élastique fragile (Figure VI.4).

Les attaques chimiques effectuées sur ces dépôts dans le chapitre III ont révélé des microstructures contrastées en taille de grains et en déformations, comme l'ont confirmé les mesures de dureté. L'effet de taille de grains sur la limite d'élasticité s'exprime souvent par la loi de Hall-Petch. Cette loi stipule que la limite d'élasticité est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du diamètre moyen des grains. Une étude de l'argent laminé à froid a montré que la limite d'élasticité peut être supérieure à 200 MPa pour une taille de grain de 1 μm [ALD70]. Toujours selon la même étude, la limite d'élasticité est ramenée à 120 MPa pour une taille de grains de 3 μm. Ces valeurs confirment les comportements observés sur les deux nuances et indiquent aussi que la taille de grains dans le dépôt élaboré avec la poudre I2 peut être submicronique.

2.1.2.2. Influence des traitements thermiques

Des traitements thermiques ont été réalisés sur ces dépôts en vue d'en modifier le comportement mécanique. Les températures ont été choisies de manière arbitraire à 350°C et 650°C afin d'obtenir des effets notables. La durée des traitements thermiques a été fixée à 5h. La détermination des températures de traitement aurait nécessité une étude complète qui se justifiera dans une phase d'optimisation du matériau.

La température de 350°C a été choisie de manière à permettre une restauration aboutissant à une recristallisation du matériau après projection. L'effet attendu est une augmentation de la ductilité. La température de 650°C vise à amplifier les effets du traitement thermique à 350°C. La dureté est directement affectée par ces traitements. Un traitement à 350°C fait passer la dureté de 152 $HV_{0,05}$ à 53 $HV_{0,05}$ dans le cas d'un dépôt élaboré avec la poudre I2. L'abaissement de la dureté est aussi observé pour le dépôt utilisant la poudre S2 avec un passage de 70 $HV_{0,05}$ à 47 $HV_{0,05}$ (TT-350°C) puis enfin 26 $HV_{0,05}$ (TT-650°C).

Après traitement sur le dépôt obtenu avec la poudre I2, le comportement mécanique passe de élastique fragile à élastique plastique fragile avec l'apparition du domaine plastique s'accompagnant d'une diminution de la limite d'élasticité. Pour un même traitement thermique, l'allongement à rupture reste néanmoins à l'avantage du dépôt élaboré avec une poudre sphérique, l'utilisation de la poudre irrégulière permettant de conserver une meilleure limite d'élasticité.

Le traitement thermique à 650°C appliqué aux dépôts utilisant la poudre S2 permet de doubler le domaine plastique par rapport au traitement à 350°C moyennant à nouveau une chute de la limite d'élasticité mais préservant une limite à rupture comparable (Table VI.3). Le passage dans le domaine de la striction ne se produit pas malgré la température élevée du traitement. L'influence des défauts comme les pores est directement incriminable, ceux ci ayant été décelés lors de l'analyse par microtomographie. Au stade actuel de l'étude pour accroître la ductilité augmenter la température de traitement semble être une solution. Une analyse plus détaillée de l'effet des traitements thermiques sera réalisée dans la deuxième partie du chapitre.

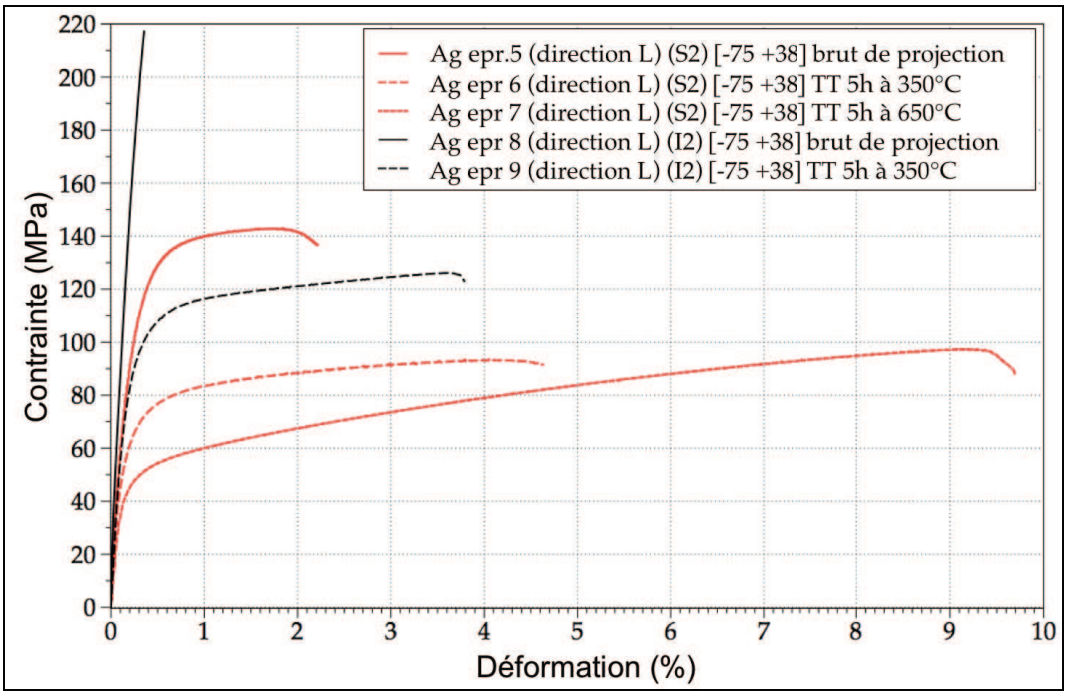


Figure VI. 4 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur éprouvettes TR2 : influence de la microstructure des poudres.

Nature / direction	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
Ag epr.5 (L)	S2	aucun	120	143	2	82000
Ag epr.6 (L)	S2	350°C - 5h	70	93	4,5	71800
Ag epr.7 (L)	S2	650°C - 5h	50	98	9,5	42200
Ag epr.8 (L)	I2	aucun	/	217	< 0,1	110000
Ag epr.8' (L)	I2	aucun	/	188	< 0,1	77900
Ag epr.9 (L)	I2	350°C - 5h	100	126	3,5	62600
Ag epr.9' (L)	I2	350°C - 5h	98	116	2,5	67500

Table VI. 3 : Propriétés mécaniques des dépôts d'argent obtenus avec les poudres I2 et S2.

2.1.3. Anisotropie des dépôts

Les procédés de projection thermique comme la projection plasma impliquent une anisotropie des matériaux projetés du fait d'une construction couche par couche. Nous avons entrepris de quantifier l'anisotropie entre la direction longitudinale (L) et la direction de projection (P) en prélevant des éprouvettes de type TR2 dans les 2 directions. Un dépôt de 70 mm d'épaisseur a été élaboré à cet effet à partir de la poudre I2 (Figure VI.5).

Des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes brutes de projection et traitées thermiquement à 350°C durant 5h pour les deux directions de prélèvement (Figure VI.6). Comparativement aux éprouvettes prélevées dans la direction (L), les limites à rupture des éprouvettes brutes de projection (P) sont divisées par 2. Dans le cas d'un traitement thermique de 5h à 350°C, l'allongement à rupture se trouve lui aussi quasiment réduit de moitié (Table VI.4). Ce n'est pas tant cette réduction qui est singificative que la chute du module d'Young ainsi que la forme de la courbe. La criticité des défauts augmente fortement dans la direction de traction (P). Une telle différence n'a pas été retrouvée entre les directions (L) et (T) lors des essais de traction de l'étude préliminaire effectuée pour une poudre sphérique non tamisée (Figure VI.2). Partant de ce constat, nous avons considéré que les directions de prélèvement (L)

et (T) ne présentent pas de différences suffisamment significatives. Il n'est cependant pas exclu d'en trouver une [GAR06-1], mais cette différence est avant tout conditionnée par la stratégie de projection, à savoir le pas de balayage de la surface par le pistolet cold spray.

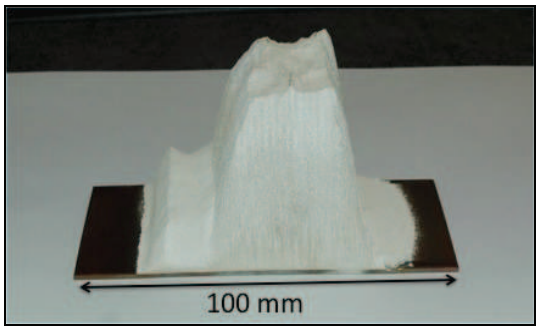


Figure VI. 5 : Dépôt épais d'argent pur à partir de la poudre I2.

Nature / direction	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
Ag epr.8 (L)	I2	aucun	/	217	< 0,1	110000
Ag epr.8' (L)	I2	aucun	/	188	< 0,1	77900
Ag epr.9 (L)	I2	350°C - 5h	100	126	3,5	62600
Ag epr.9' (L)	I2	350°C - 5h	98	116	2,5	67500
Ag epr.10 (P)	I2	aucun	/	118	< 0,1	81200
Ag epr.10' (P)	I2	aucun	/	93	< 0,1	62200
Ag epr.11 (P)	I2	350°C - 5h	68	87	1,7	19100

Table VI. 4 : Propriétés mécaniques des dépôts d'argent obtenus avec la poudre I2 en fonction de la direction de prélèvement.

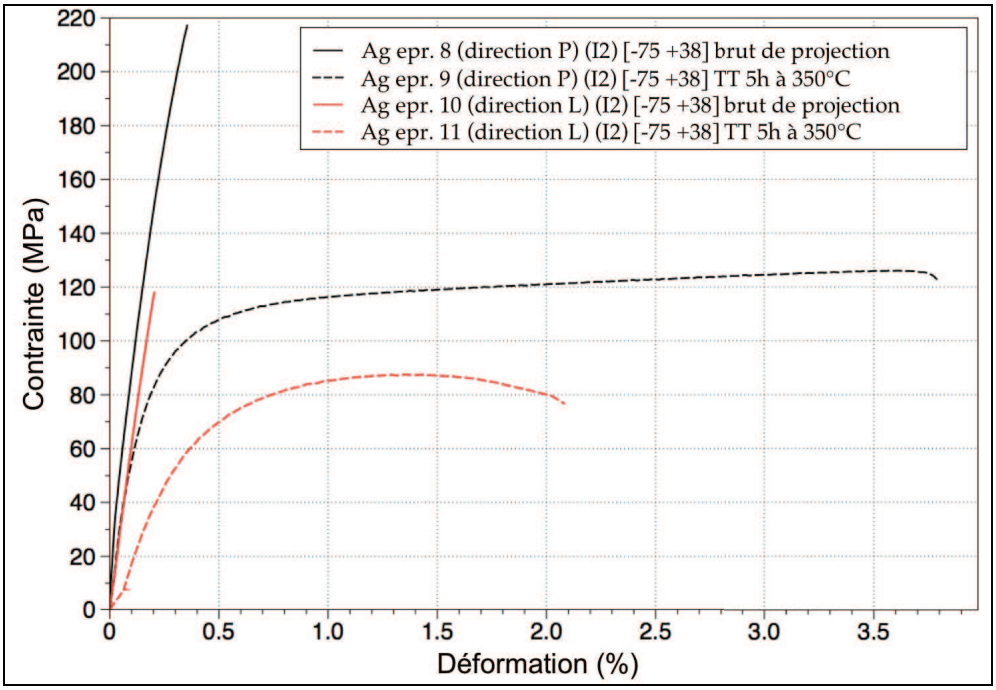


Figure VI. 6 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur éprouvettes TR2 : anisotropie dans les directions (L) et (P).

2.1.4. Influence des paramètres procédés et de la granulométrie

Une modification de la microstructure de la poudre et l'application d'un traitement thermique permet de changer les propriétés mécaniques des dépôts dans une large gamme fonction des caractéristiques visées. Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du gaz porteur et de la granulométrie sur les propriétés mécaniques résultantes. Ainsi, nous avons utilisé une poudre fine et sphérique S1 projetée sous hélium. Les paramètres de projection ont été fixés à 3MPa-200°C. La réduction de la température a permis de projeter la poudre d'argent sans rencontrer de problèmes de bouchage du tuyau d'alimentation.

Ce dépôt a été comparé au dépôt obtenu avec la poudre S2 projeté sous azote à 3MPa-400°C (Figure VI.7). L'allure des courbes reste semblable mais les propriétés mécaniques de l'éprouvette Ag epr. 12 sont accrues dans tous les domaines. En effet, la limite à rupture est augmentée de plus de 60% tandis que l'allongement à rupture est multiplié par 5. L'évolution de l'allongement dans le domaine plastique présente une allure quasiment plastique parfaite, l'écrouissage n'étant pas perceptible. De plus, la dureté s'élève à 90 $HV_{0,05}$ (S1 projetée par hélium) contre 70 $HV_{0,05}$ (S2 projetée par azote).

Des agrandissements locaux de l'évolution des courbes mettent en évidence des dents de scie pour l'éprouvette Ag epr.12. Cette particularité peut traduire une évolution de l'endommagement de manière très locale correspondant à la rupture d'interfaces entre particules. Un suivi de l'endommagement par émission acoustique pourrait être envisagé pour le vérifier. Une autre hypothèse pour expliquer les variations est l'activation de phénomènes de déformation plastique.

L'influence du procédé cold spray sur les propriétés mécaniques est illustrée par la comparaison avec les résultats obtenus pour une éprouvette prélevée dans une billette d'argent obtenue par frittage (Figure VI.8). Les dépôts cold spray se distinguent par des limites d'élasticité et des limites à rupture systématiquement supérieures à celles d'un matériau obtenu par frittage. Néanmoins, l'allongement à rupture du matériau fritté est multiplié par 3 par rapport à la meilleure nuance cold spray (Table VI.5).

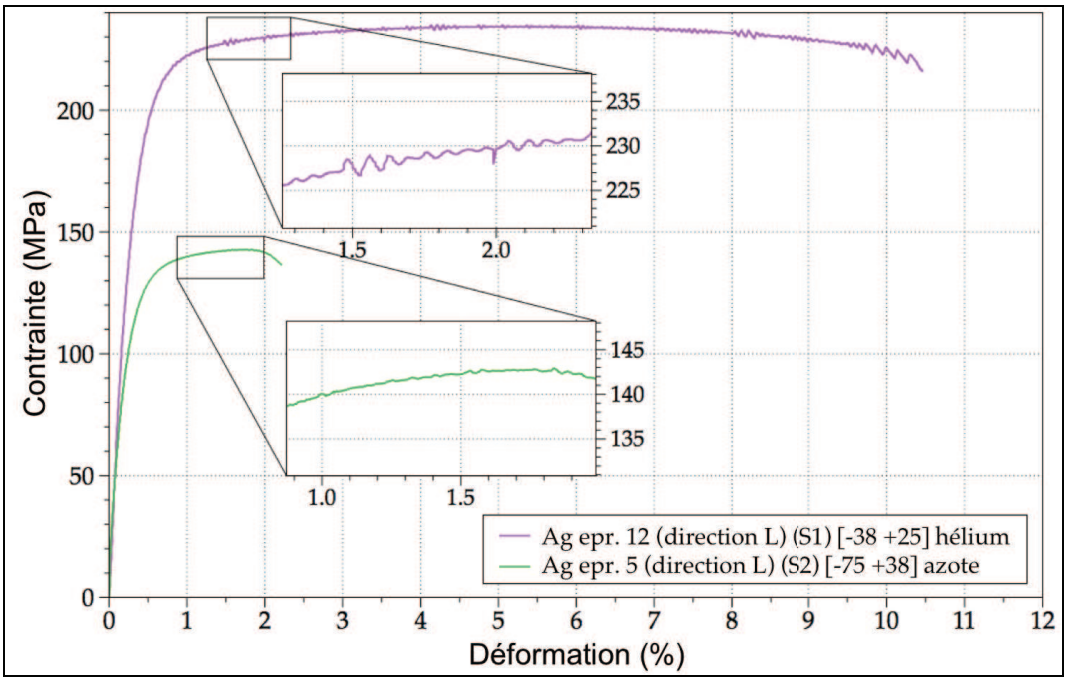


Figure VI. 7 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur éprouvettes TR2 : influence de la granulométrie et du gaz porteur.

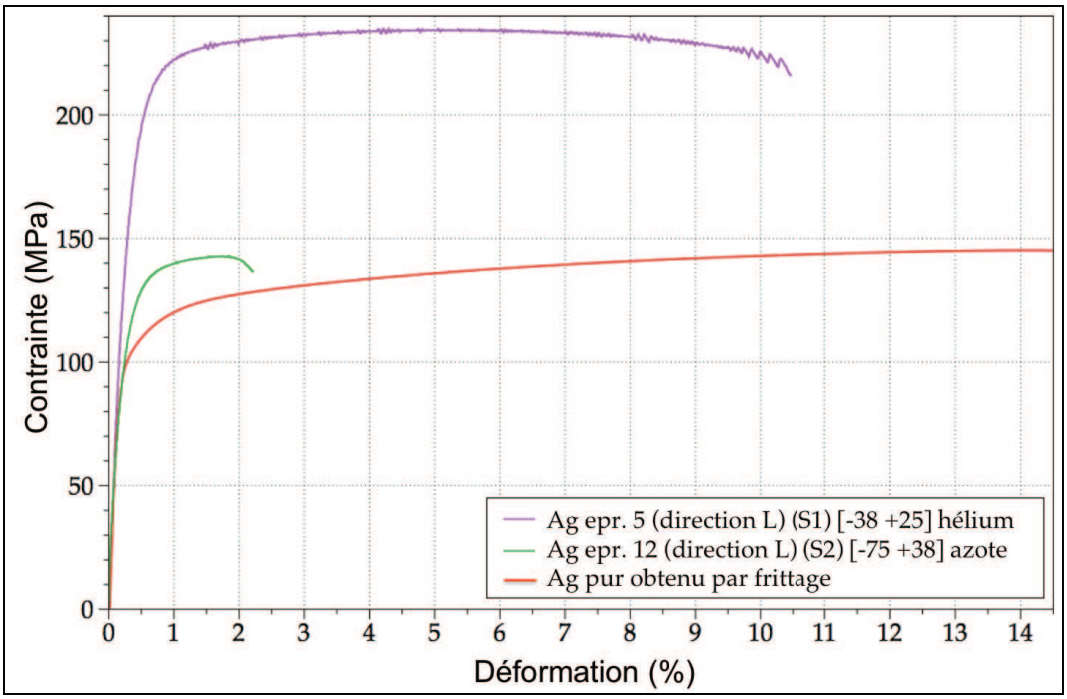


Figure VI. 8 : Comparaison Ag obtenu par cold spray et Ag obtenu par frittage.

Nature / direction	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
Ag epr.5 (L)	S2	aucun	120	143	2	82000
Ag epr.12 (L)	S1	aucun	193	235	10	61500
Ag frittage	/	aucun	103	145	30	52500

Table VI. 5 : Propriétés mécaniques des dépôts d'argent obtenus avec les poudres S1 et S2 en fonction du gaz porteur utilisé et de la granulométrie.

2.2. Mécanismes de rupture

En complément des essais de traction, des analyses fractographiques ont été réalisées sur certaines éprouvettes après rupture. Les analyses pratiquées sont de deux types :

- Analyse des faciès de rupture afin d'en identifier les mécanismes d'adhérence entre les particules.
- Analyse de coupes longitudinales dont le rôle est de vérifier l'endommagement à cœur et de discuter autour des propriétés mécaniques déduites des essais de traction.

Les courbes de traction auxquelles les analyses sont relatives balayent une large zone de l'espace contraintes-déformations (Figure VI.9).

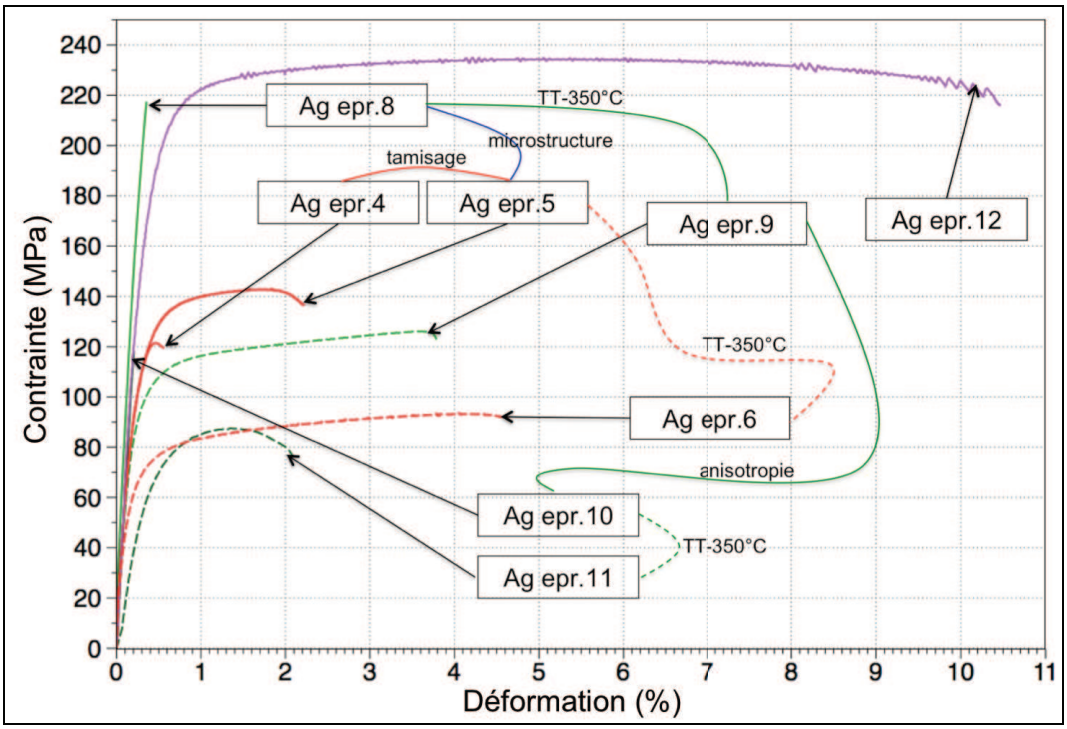


Figure VI. 9 : Synthèse du comportement de l'ensemble des éprouvettes analysées.

2.2.1. Influence du tamisage

L'analyse de l'éprouvette Ag epr.4 au moyen d'une coupe longitudinale a mis en évidence une porosité élevée estimée à 7% dans la tête de l'éprouvette et 9% dans le fût (Figure VI.10). La porosité dans le fût est supérieure à celle de la tête car la traction a eu pour incidence d'ouvrir davantage les défauts. Ce niveau de porosité est à l'origine de la forme en arc de cercle des courbes contrainte/déformation. Utiliser la poudre sans tamisage préalable ne permet pas de maintenir la porosité à un niveau acceptable et ce malgré des paramètres de projection optimisés (3MPa – 400°C).

L'observation générale du faciès de rupture a mis en évidence une rupture amorcée sur des nombreux pores présents au sein du dépôt (Figures VI.11a et b). Des observations complémentaires à plus fort grandissement ont été réalisées afin de renseigner sur les mécanismes d'adhérences, bases de la résistance mécanique des dépôts cold spray. Différentes zones sont observées :

- Des zones faiblement ductiles, caractérisées par la présence de cupules de taille submicronique peuvent être trouvées en quelques rares endroits et restent de taille très réduite. Les cupules semblent correspondre à la rupture des interfaces entre particules, zone dotée d'une faible taille de grain (Figures VI.11c et d)

- Des cupules de plus grande taille, de l'ordre quelques µm, sont retrouvés selon un plan de rupture fortement incliné par rapport à la direction de traction. La rupture est probablement celle d'une particule d'argent en cisaillement. Nous pouvons aussi remarquer la présence d'inclusions en fond de cupule. La nature de ces inclusions n'a pas été déterminée (Figure VI.11e).

- Une rupture de type fragile est observée dans ces certaines zones (Figure VI.11f), ce type de rupture semble être le mode d'endommagement des particules d'argent lorsque les interfaces ont une meilleure résistance que les particules d'argent. Les zones de rupture se présentent sous la forme des plans, ce qui peut laisser penser à des ruptures non pas intergranulaires mais selon des plans de macles.

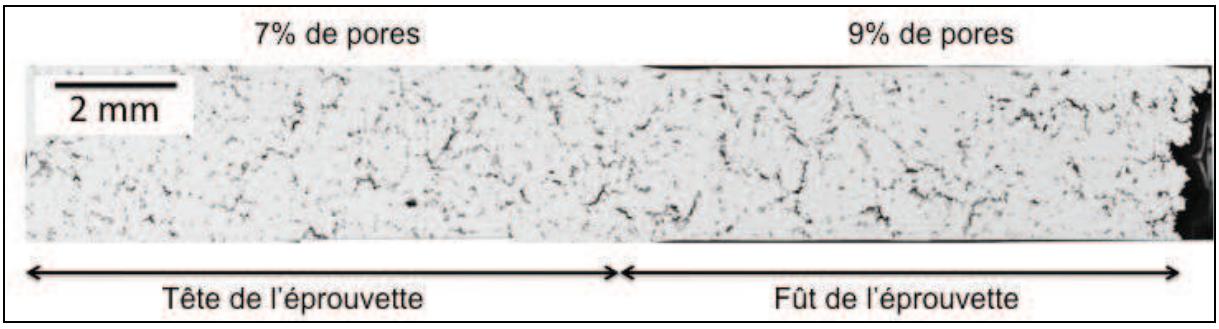


Figure VI. 10 : Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe longitudinale de l'éprouvette Ag epr.3 sans attaque chimique.

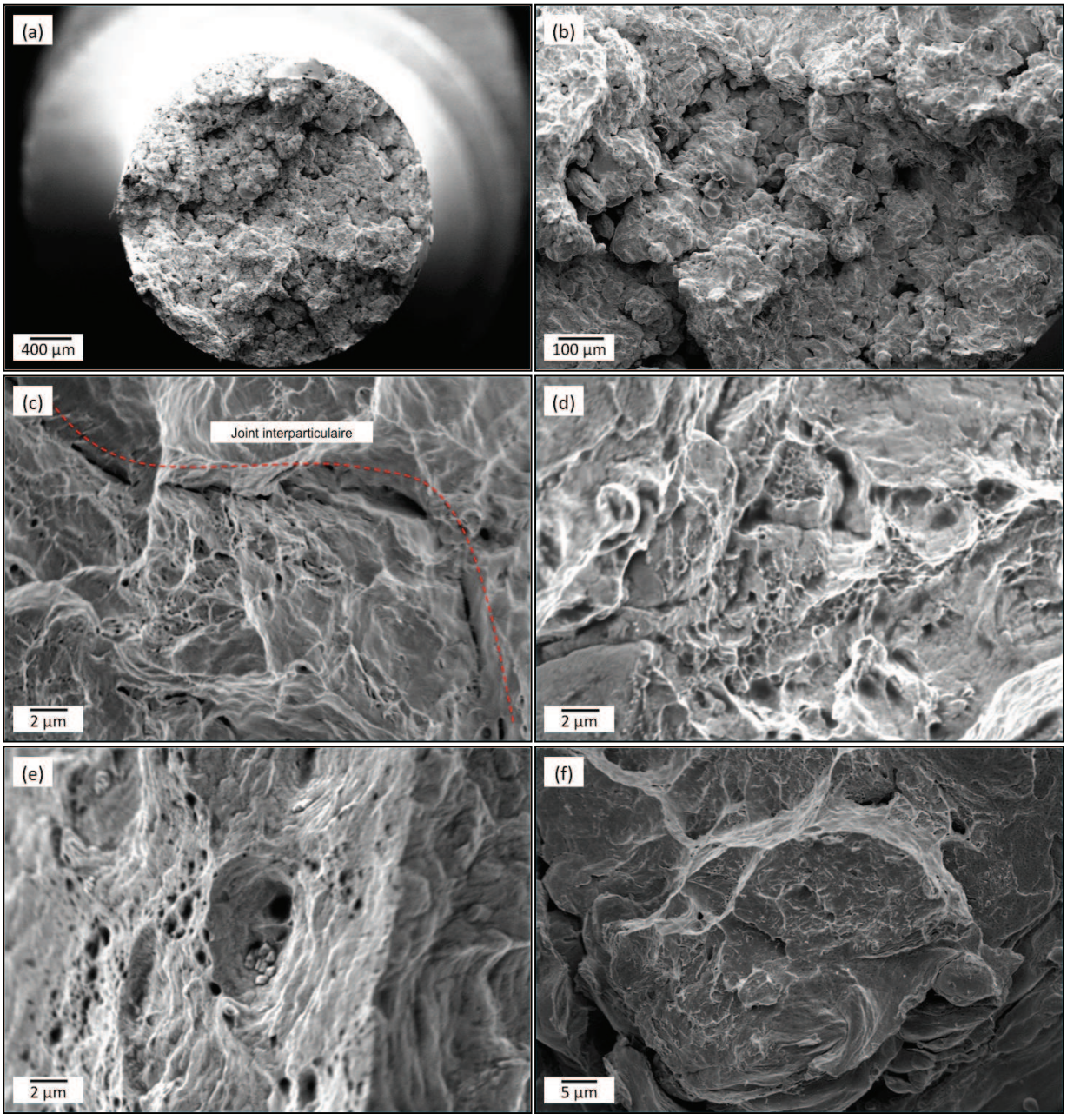


Figure VI. 11 : Faciès de rupture de l'éprouvette Ag epr.3 observé en mode électrons secondaires.

L'analyse de la coupe de l'éprouvette Ag epr.5 obtenue par la projection d'une poudre tamisée (S2) a révèlé une microstructure de meilleure qualité. En effet, la porosité dans le fût s'élève à 1,3% après essai sans augmentation par rapport à la porosité de la tête de l'éprouvette. L'allongement à rupture reste limité par la présence de défauts (Figure VI.12). La rupture de l'éprouvette est probablement provoquée par la propagation d'une fissure principale à partir d'un pore comme en attestent les fissures secondaires naissant à la périphérie du fût. Ces fissures se propagent à l'interface entre les particules (vue de détail de la Figure VI.12).

Le faciès résultant de cet essai est moins complexe que le précédent. Celui-ci est principalement ductile (Figure VI.13a). De nombreuses cupules sont observées sur le faciès selon une répartition bimodale. Les cupules les plus grosses ont le temps de croître et atteignent un diamètre de 20 à 30 μm. Les cupules secondaires ont un diamètre moyen compris entre 1 et 10 μm. La taille ainsi que la morphologie des cupules diffèrent des cupules sur l'éprouvette Ag epr.3. Ces cupules ne sont donc pas dues à la rupture des interfaces entre particules mais à la rupture ductile des particules elles-mêmes. Ce comportement indique que la résistance mécanique des interfaces est supérieure à celle des particules et explique la plasticité observée sur la courbe contrainte/déformation.

Quelques zones sur le faciès de rupture présentent une mauvaise cohésion interparticulaire (Figure VI.13a zones encadrées). Ces zones plus critiques que des pores constituent des fissures planes circulaires (« penny-shaped crack ») pouvant conduire à la rupture prématurée de l'éprouvette. L'importance de l'adhésion interparticulaire est ici encore soulignée.

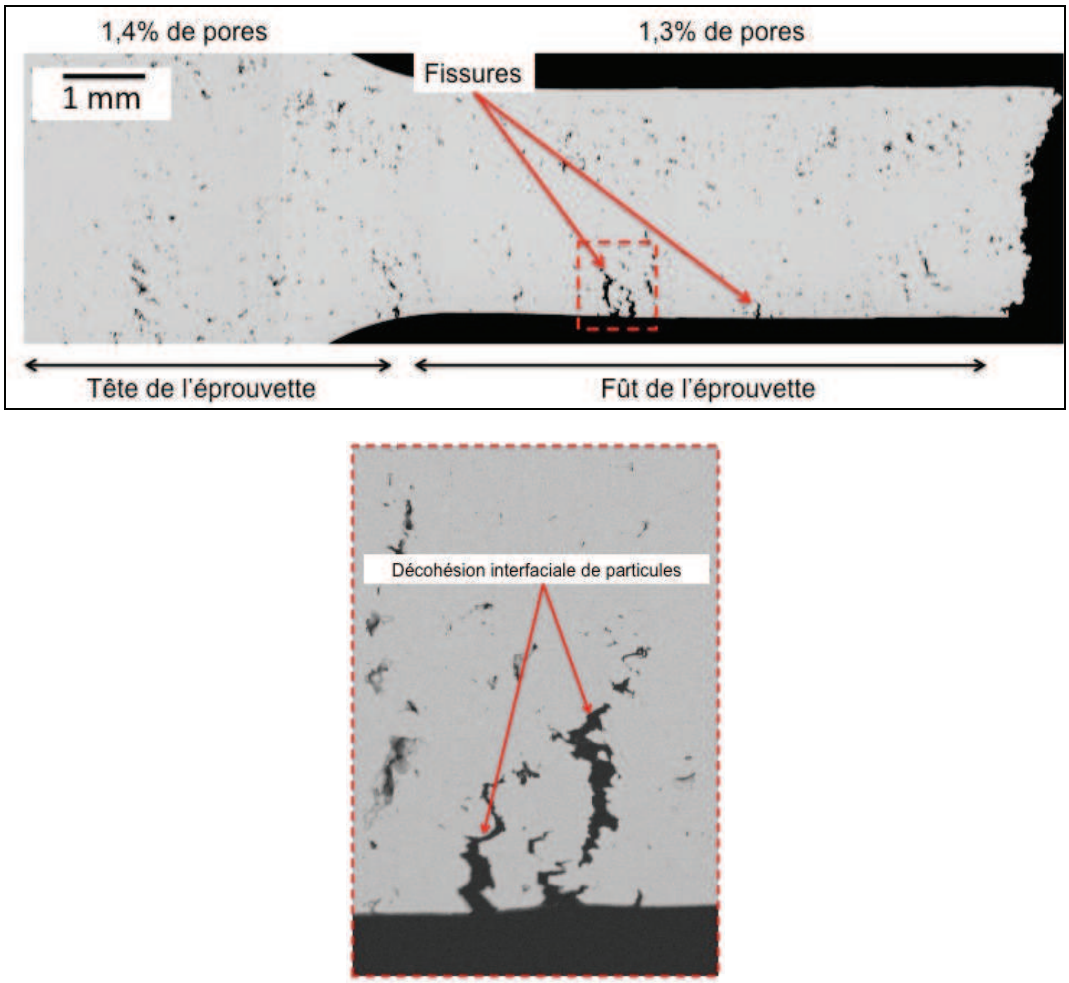


Figure VI. 12 : Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe longitudinale de l'éprouvette notée Ag epr.5.

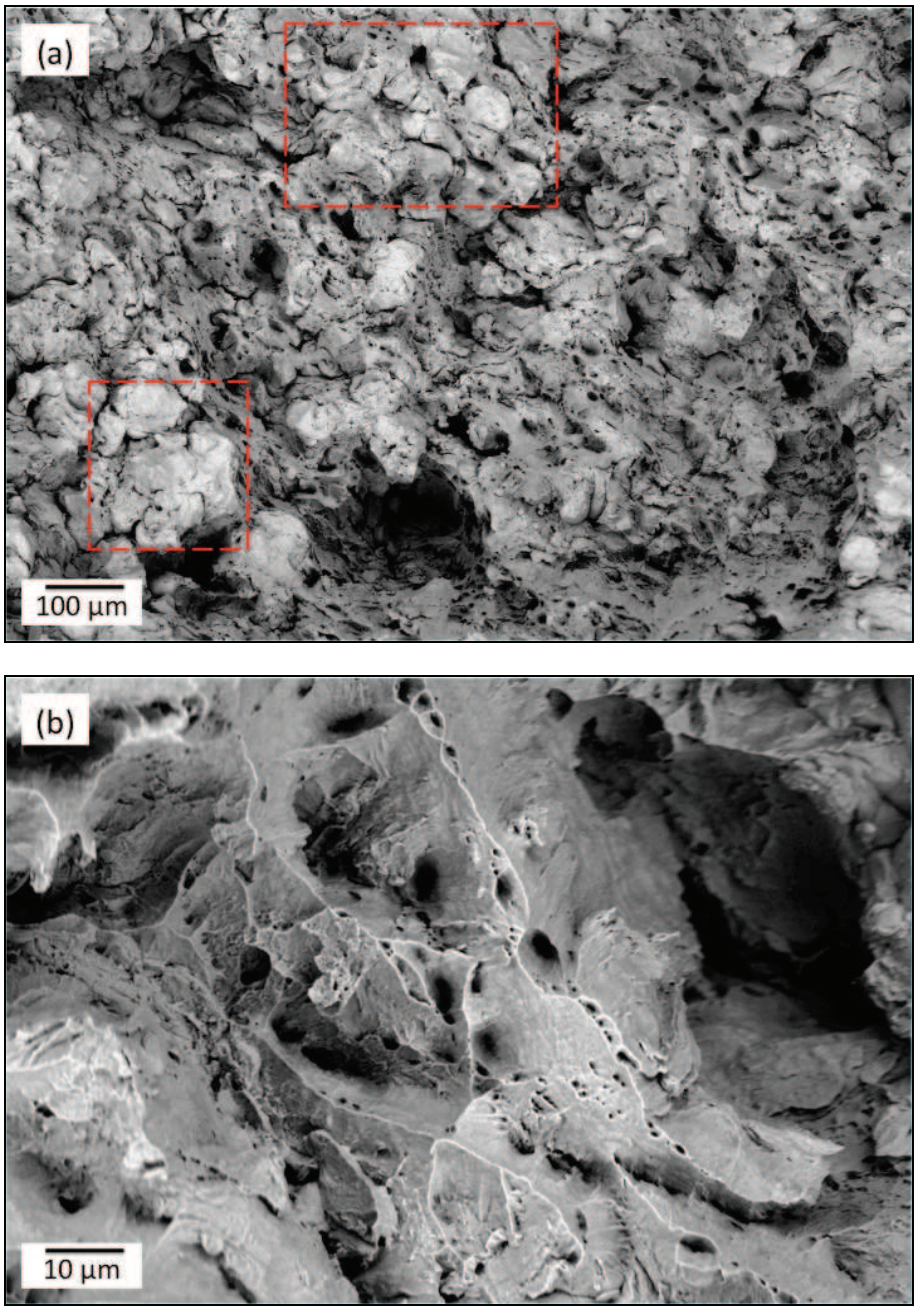


Figure VI. 13 : Faciès de rupture de l'éprouvette Ag epr.5 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Vue générale, zones avec une mauvaise cohésion encadrées, (b) Cupules de rupture ductile.

2.2.2. Influence de la microstructure et des traitements thermiques

2.2.2.1. Influence de la microstructure

L'analyse de l'éprouvette Ag epr.8 a permis d'étudier les effets liés à la microstructure de la poudre comparés à ceux retrouvés sur l'éprouvette Ag epr.5. La coupe longitudinale révèle une porosité conséquente du moins localement (9,2%) (Figure VI.14). Ces pores ne peuvent pas être la conséquence de l'ouverture de défauts durant l'essai de traction. Un incident durant la projection peut avoir engendré cette microstructure poreuse, l'argent se révélant délicat à projeter compte tenu de sa mauvaise coulabilité.

Différentes hypothèses peuvent être avancées :

- La mauvaise coulabilité de la poudre peut être à l'origine du bouchage du tuyau d'alimentation. Or, ce bouchage n'intervient pas d'un seul coup. Il arrive même parfois que le tuyau se débouche d'un coup provoquant donc une brusque augmentation du débit de poudre se traduisant par une salve. Cet excès de poudre ne pourra pas se densifier complètement.

- La mauvaise coulabilité de la poudre peut aussi se traduire par une perturbation de l'écoulement au niveau du col de la buse. Une variation de débit de poudre survenant durant la projection peut engendrer une variation du débit de gaz en diminuant temporairement la section au col de la buse. Les particules sont donc moins accélérées que dans le cas d'un écoulement plus stable.

Compte tenu de cette porosité locale, la résistance à la rupture de l'éprouvette (217 MPa) aurait donc dû être supérieure compte tenu de la surface où la contrainte s'appliquait effectivement. Un prélèvement d'éprouvettes de plus faibles dimensions permettrait sans doute d'estimer les propriétés maximales des dépôts au détriment de la représentativité du dépôt dans son épaisseur.

Si nous nous intéressons maintenant aux faciès de rupture, une vue générale permet d'identifier la direction de projection (Figure VI.15a). L'observation du faciès à plus fort grandissement renseigne sur le mode de rupture. Dans la zone encadrée, une zone de rupture ductile caractérisée par la présence de cupules de taille micronique voire submicronique peut être observée (Figure VI.15b). Ces cupules correspondent à la rupture de l'interface entre les particules d'argent. Si nous relions ces observations au comportement élastique fragile résultant, cela signifie que le comportement observé n'est pas celui du matériau complet. Le comportement se restreint à celui des interfaces dans un mode de sollicitation de type traction-cisaillement. Les mécanismes de plasticité des particules à cœur n'ont pas été activés. En outre, toutes les interfaces ne sont pas adhérentes, l'adhérence étant étroitement liée à la création des bandes de cisaillement adiabatique [ASS03] (Figure VI.15c).

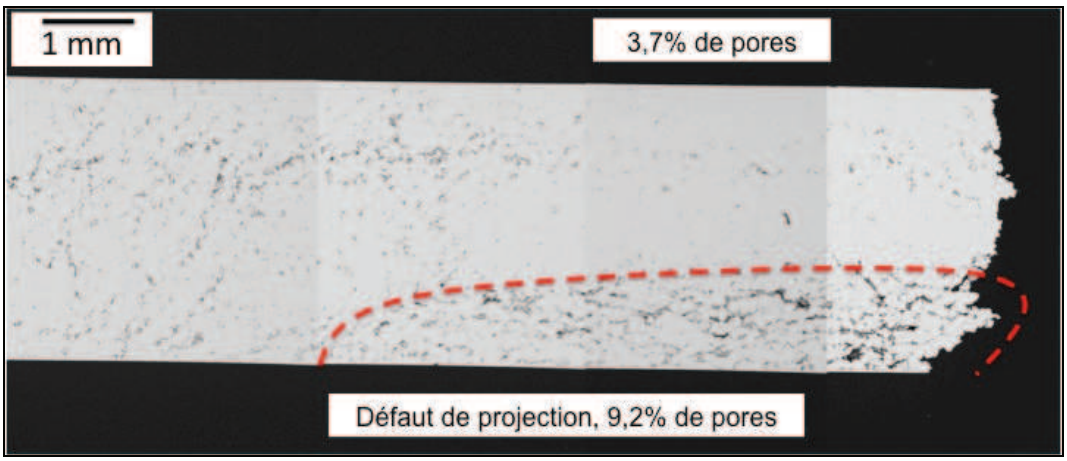


Figure VI.14 : Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe longitudinale de l'éprouvette notée Ag epr.8.

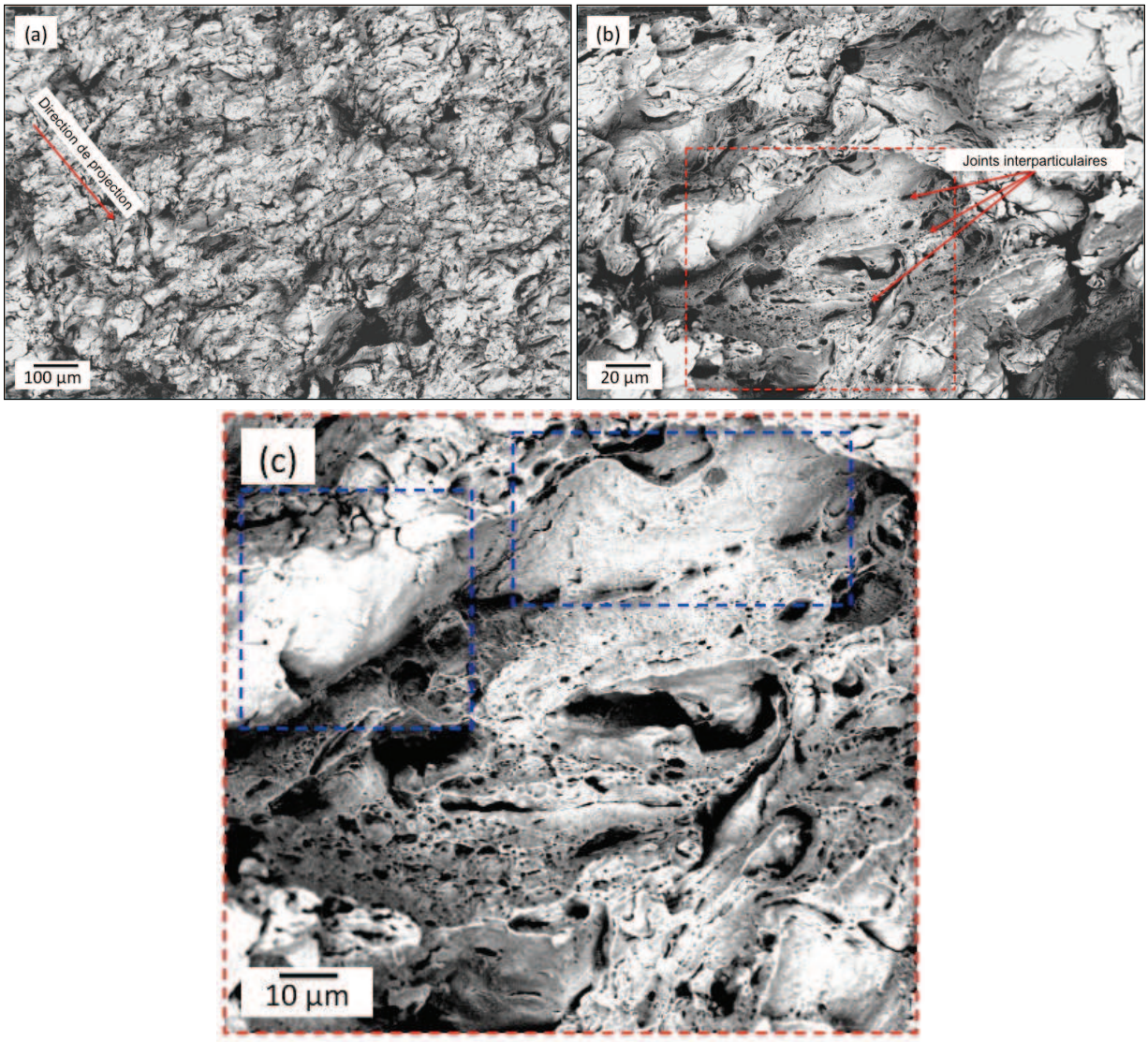


Figure VI. 15 : Faciès de rupture de l'éprouvette Ag epr.8 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Vue générale, (b) Vue de la décohésion interparticulaire, (c) Zones encadrées avec une mauvaises adhérence.

2.2.2.2. *Influence des traitements thermiques*

L'application d'un traitement thermique se traduit par une modification de la morphologie des faciès de rupture. Une croissance de la taille des cupules est remarquée (Figure VI.16b).

Les cupules ne recouvrent pas toute la surface, la microstructure des interfaces reste hétérogène après traitement thermique. L'impact des particules ne résulte pas d'une adhérence complète sur la périphérie de la particule. Une partie de la particule est uniquement déformée à froid sans occasionner de phénomène de cisaillement adiabatique ou un contact intime sous forte pression favorables à l'adhésion. Le traitement thermique n'est pas suffisant pour favoriser une interdiffusion autour de ces interfaces défaillantes, soit à cause d'une absence de contact ou d'une pression rémanente insuffisante pour une diffusion. La rupture prématurée constatée lors de l'essai de traction résulte de ces défauts interfaciaux semblables à des fissures.

Dans le cas d'une poudre sphérique, aucun changement notable n'est repéré suite à l'analyse des faciès de rupture. L'ensemble du faciès reste principalement ductile, quelques pores, probablement à l'origine de la rupture, sont repérés.

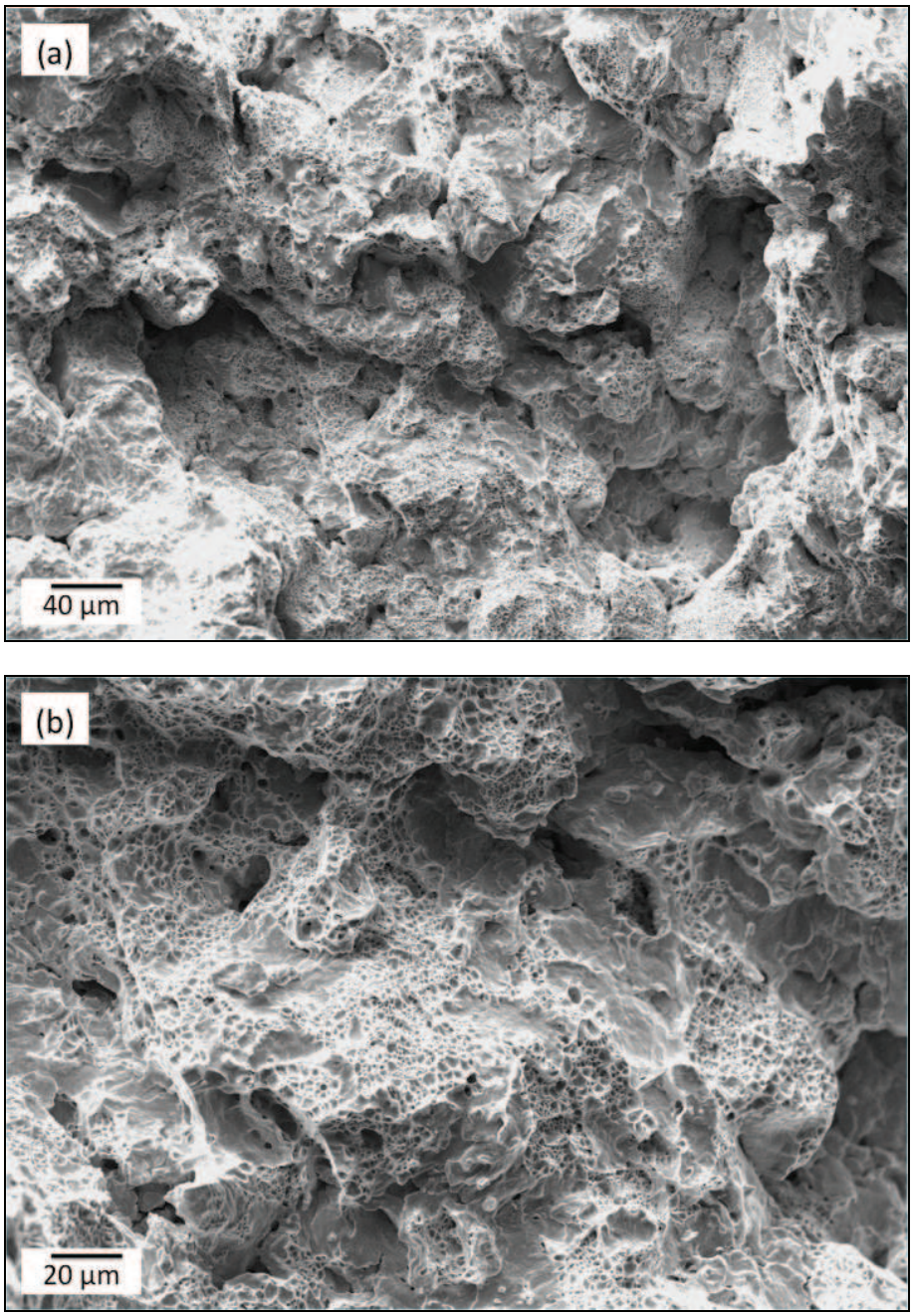


Figure VI. 16 : Faciès de rupture de l'éprouvette Ag epr.9 observé en mode électrons secondaires : (a) Vue générale, (b) Zone ductiles à fort grandissement.

2.2.3. Anisotropie des dépôts

2.2.3.1. Etat brut de projection

Dans ce paragraphe, l'influence de l'anisotropie est étudiée en comparant l'éprouvette Ag epr.10 prélevée dans la direction (P) à l'éprouvette Ag epr.8 prélevée dans la direction (L), toutes deux élaborées avec la poudre I2. La limite à rupture entre les directions (P) et (L) varie du simple au double ce qui conduit à s'intéresser aux faciès de rupture. L'évaluation de la porosité sur une coupe longitudinale ne montre pas un taux supérieur à celui de l'éprouvette Ag epr.8 (Figure VI.17). Cependant, la concentration locale de pores peut augmenter sensiblement de manière analogue à ce qui avait été observé sur l'éprouvette Ag epr.8. L'orientation de la couche de pores tend à confirmer les hypothèses précédemment avancées.

L'orientation de cette couche de pores, perpendiculairement à la direction de sollicitation, la rend beaucoup plus critique. Cependant, la rupture de l'éprouvette n'est pas localisée sur ce défaut incitant à étudier plus en détail le plan de rupture. Un cliché MEB après attaque chimique révèle des interfaces endommagées probablement ouvertes lors de l'essai de traction. L'adhésion étant difficile à obtenir sur tout le pourtour d'une particule, ce type de défaut est facilement concevable. L'ensemble des zones non adhérentes constitue donc un réseau de fissures perpendiculaires à la direction de traction. Une fissure présente un coefficient de concentration de contraintes Kt supérieur à celui d'un pore sphérique pouvant expliquer une rupture qui n'est pas localisée sur la zone la plus poreuse.

Les faciès de rupture observés en direction (P) présentent une topographie très différente de ceux selon la direction (L) (Figure VI.18a). En effet lors de la rupture, les particules semblent avoir été déchaussées du dépôt. La sollicitation mécanique est uniquement reprise par les interfaces si l'on se réfère aux zones observées à fort grandissement (Figure VI.18b et c). L'enchevêtrement entre particules apparaît par conséquent comme inexistant. De plus, les interfaces adhérentes ne représentent qu'une faible partie des zones effectivement en contact (Figure VI.18c). L'hypothèse d'une fusion localisée sur une partie de la périphérie d'une particule est ici démontrée. Les cupules sont de plus petite taille que celles présentes sur le faciès de l'éprouvette Ag epr.8 montrant que ces cupules se sont très faiblement déformées probablement rompues prématurément en mode I par les fissures environnantes.

Cette observation est en accord avec les zones de décohésion observées à fort grandissement sur la coupe longitudinale (Figure VI.17 vue de détail).

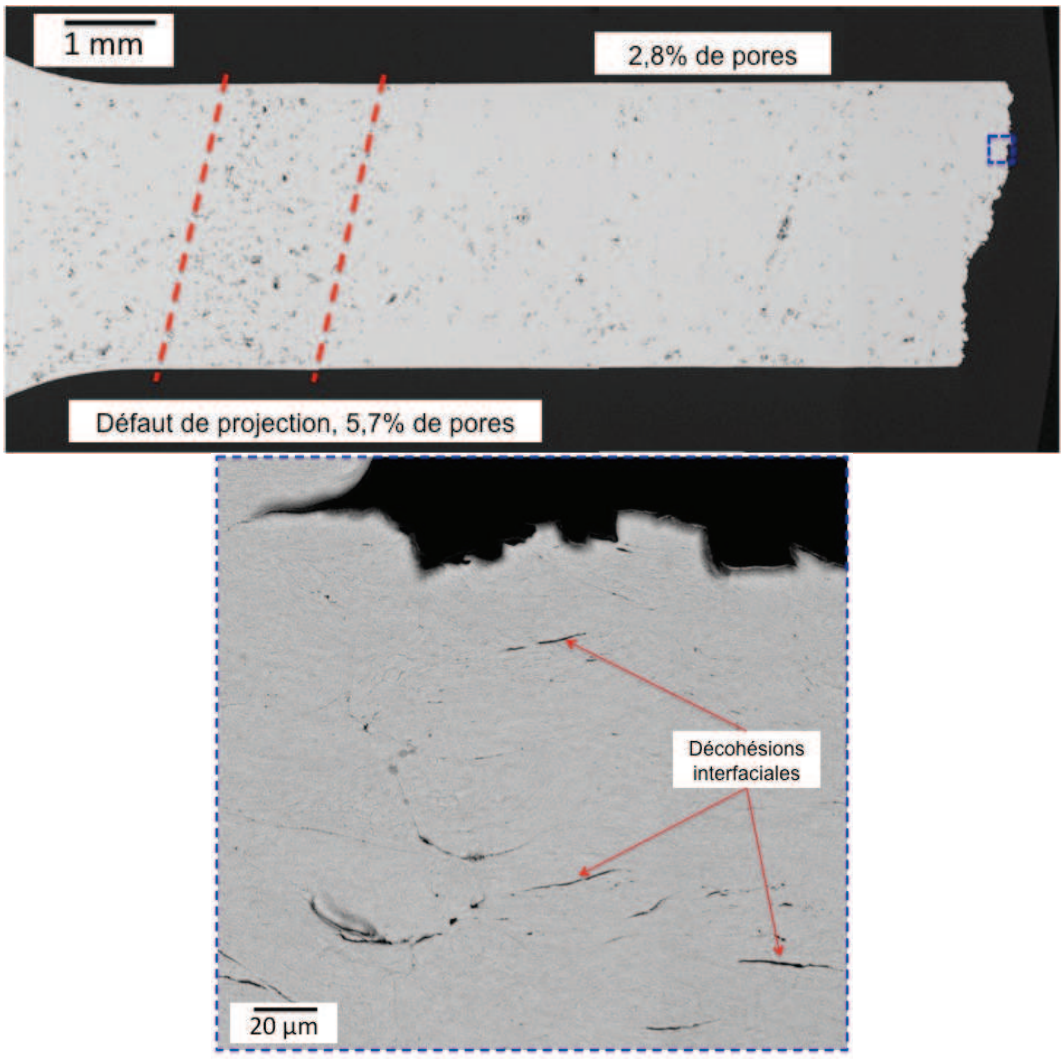


Figure VI. 17 : Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe longitudinale de l'éprouvette notée Ag epr.10, vue de détail de la décohésion interfaciale à proximité du plan de rupture.

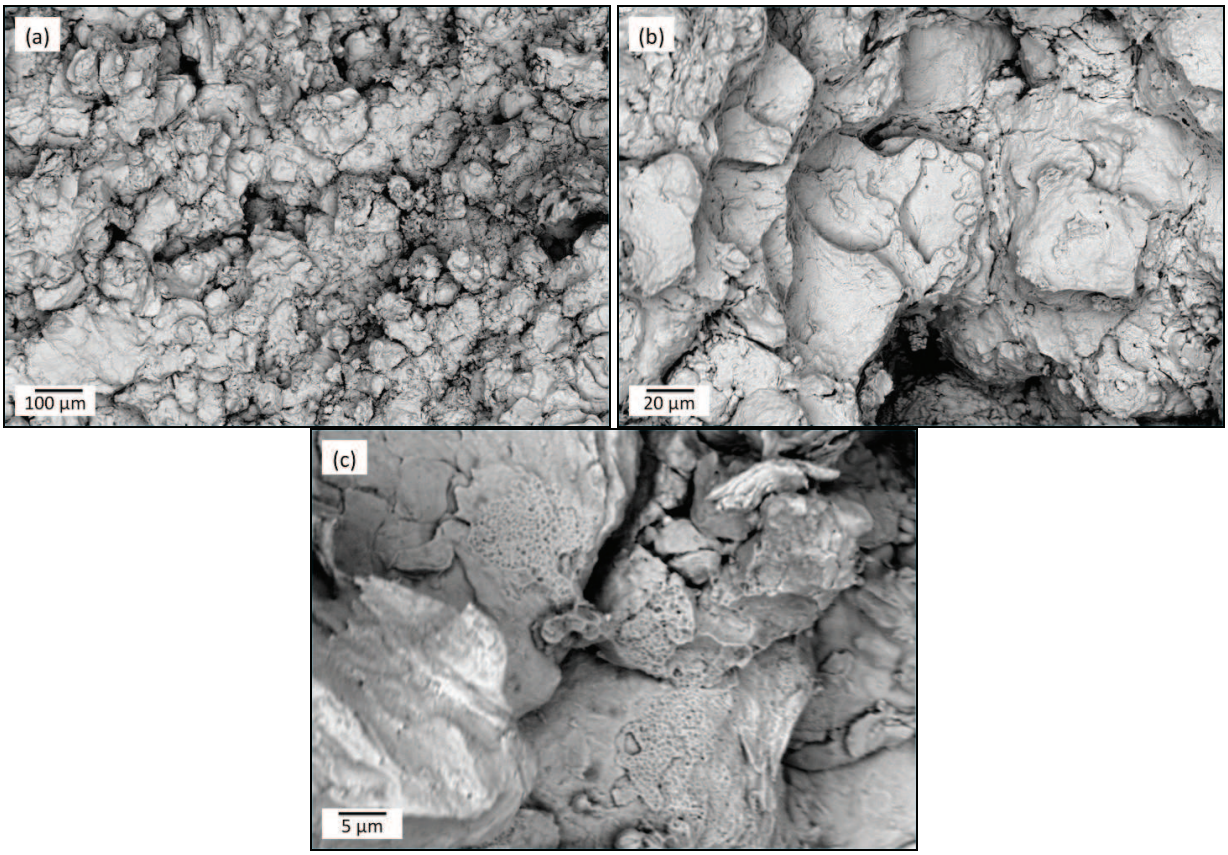


Figure VI. 18 : Faciès de rupture de l'éprouvette Ag epr.10 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Vue générale, (b) Enchâssement des particules, (c) Vue de zones ductiles aux interfaces.

2.2.3.2. Etat traité thermiquement

L'analyse des faciès de rupture après traitement thermique à 350°C révèle une topographie fortement modifiée. L'ensemble des surfaces observées se caractérise par une rupture totalement ductile (Figure VI.19a et b) et non plus localement comme observé sans traitement thermique. Bien que l'on ne puisse pas obtenir une cohésion totale sur toute la longueur de l'interface après projection, les fortes pressions de contact permettent d'obtenir un contact intime entre les particules. Dans ces conditions, le traitement thermique appliqué est équivalent à un frittage post-projection. Ce comportement permet de déduire une faible oxydation des interfaces, l'oxydation pouvant constituer une barrière à la diffusion.

2.2.4. Influence des paramètres procédés et de la granulométrie

Cette partie est consacrée à l'analyse des mécanismes de rupture de l'éprouvette Ag epr.12. Cette éprouvette diffère de toutes les autres car elle présente une zone de striction ainsi qu'une absence totale de pores hormis dans la zone de striction (Figure VI.20). L'utilisation de l'hélium comme gaz porteur conjuguée à une faible température de projection (200°C) semble garantir la densité des dépôts pour les épaisseurs millimétriques, probablement en améliorant l'écoulement de la poudre.

La rupture de l'éprouvette est totalement ductile comme en atteste les clichés des faciès de rupture (Figure VI.21a et b). Cela confirme l'absence de défauts, pores ou décohésion interparticulaire. L'observation du faciès à plus fort grandissement révèle une topologie assez proche de celle de l'éprouvette Ag epr.5 bien qu'il ne soit pas possible de distinguer deux populations de cupules. Ces cupules sont relatives à la rupture des particules et non pas des interfaces.

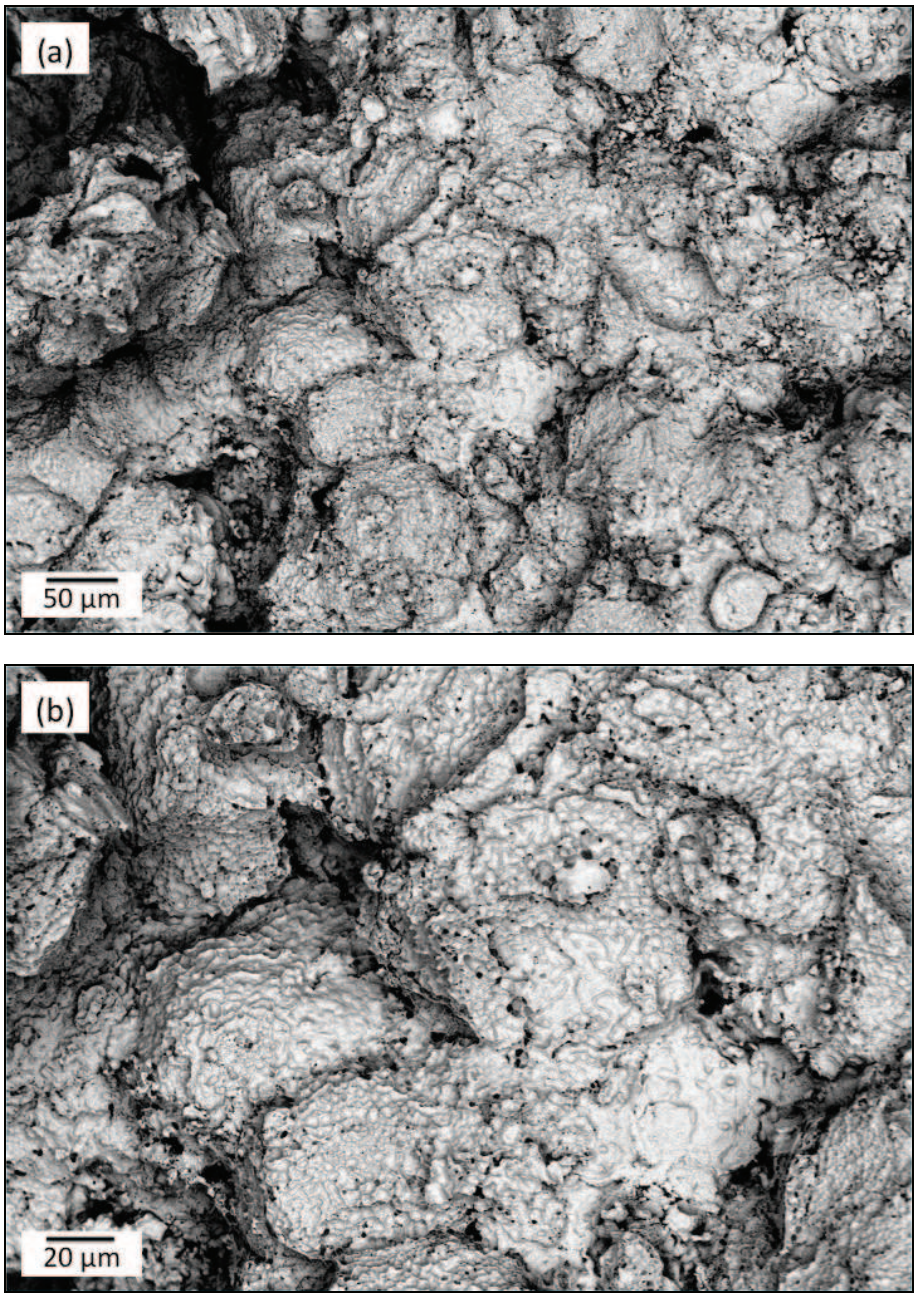


Figure VI. 19 : Faciès de rupture de l'éprouvette Ag epr.11 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Vue générale, (b) Rupture ductile sur la totalité des interfaces.

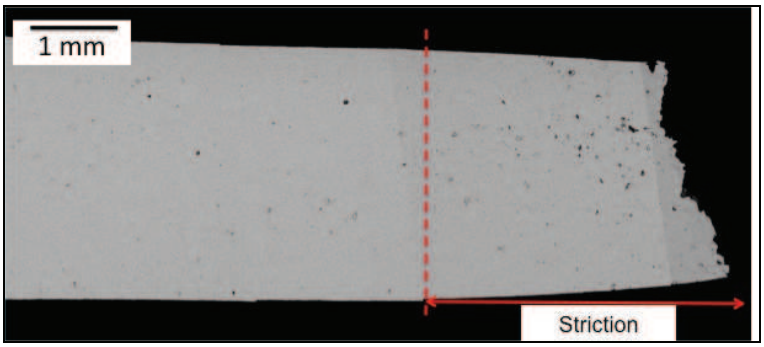


Figure VI. 20 : Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe longitudinale de l'éprouvette notée Ag epr.12.

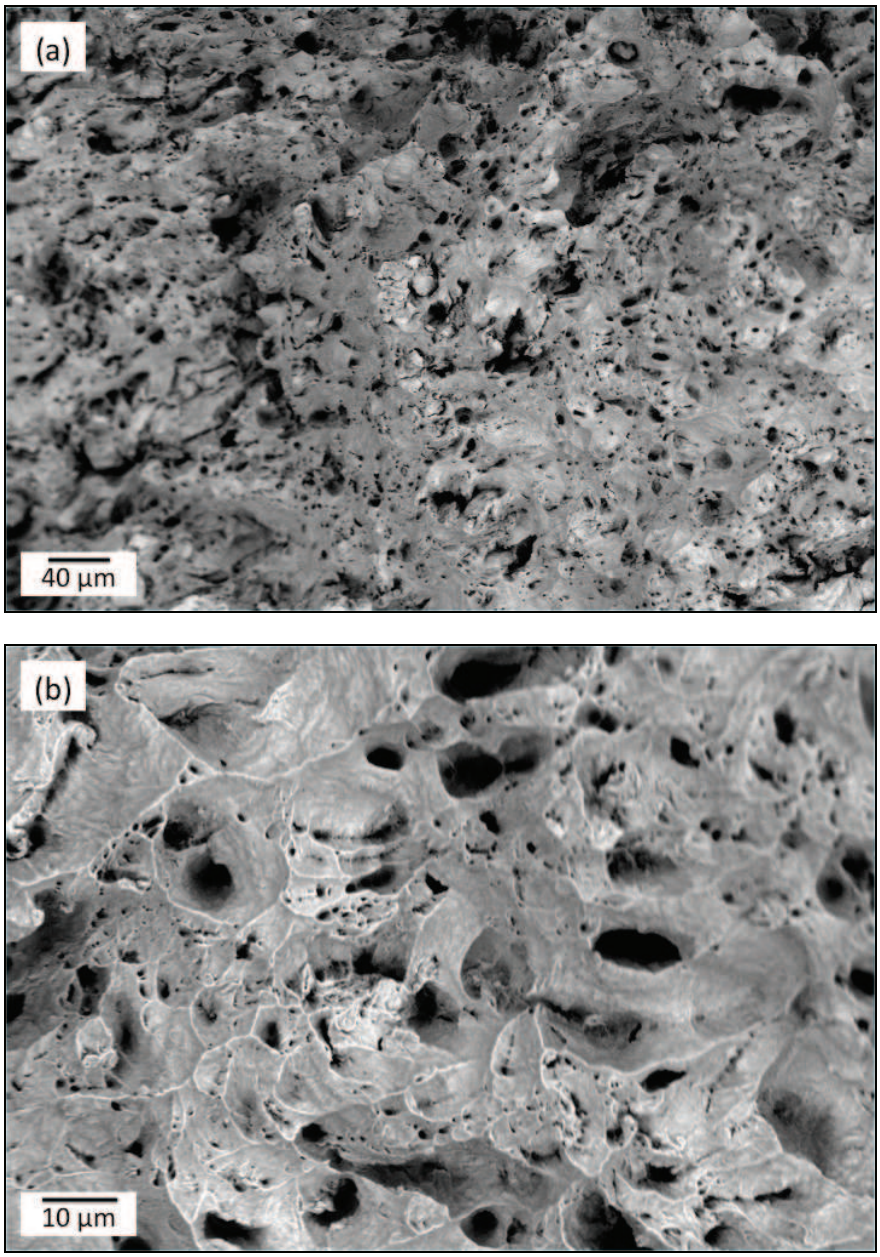


Figure VI. 21 : Faciès de rupture de l'éprouvette Ag epr.12 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Vue générale, (b) Rupture ductile sur la totalité des interfaces.

3. Synthèse et discussion

L'étude sur les dépôts d'argent a permis d'identifier les facteurs influençant les propriétés mécaniques et les mécanismes d'endommagement. La première conclusion apportée par l'étude est la possibilité d'élaborer des dépôts présentant des propriétés proches de celles d'un matériau massif si nous comparons les tables VI.1 et VI.6.

Nature / direction	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
Ag epr.1 (T)	S (sans tamisage)	aucun	111	114	0,32	56200
Ag epr.2 (T)	S (sans tamisage)	aucun	102	108	0,46	49600
Ag epr.3 (L)	S (sans tamisage)	aucun	120	122	0,37	64900
Ag epr.4 (L)	S (sans tamisage)	aucun	115	117	0,24	74900
Ag epr.5 (L)	S2	aucun	120	143	2	82000
Ag epr.6 (L)	S2	350°C - 5h	70	93	4,5	71800
Ag epr.7 (L)	S2	650°C - 5h	50	98	9,5	42200
Ag epr.8 (L)	I2	aucun	/	217	< 0,1	110000
Ag epr.8' (L)	I2	aucun	/	188	< 0,1	77900
Ag epr.9 (L)	I2	350°C - 5h	100	126	3,5	62600
Ag epr.9' (L)	I2	350°C - 5h	98	116	2,5	67500
Ag epr.10 (P)	I2	aucun	/	118	< 0,1	81200
Ag epr.10' (P)	I2	aucun	/	93	< 0,1	62200
Ag epr.11 (P)	I2	350°C - 5h	68	87	1,7	19100
Ag epr.12 (L)	S1	aucun	193	235	10	61500
Ag frittage	/	aucun	103	145	30	52500

Table VI. 6 : Synthèse des propriétés mécaniques déterminées pour des dépôts d'argent pur.

3.1. Criticité des défauts

Diverses causes de rupture prématurées, correspondant à des allongements à rupture inférieurs à 1% ont été identifiées :

- Rupture sur pores : un taux de porosité élevé, supérieur à 2%, engendre un comportement élastique fragile.

- Rupture provoquée par des fissures issues d'une mauvaise cohésion particulaire : le comportement mécanique observé est encore élastique fragile. Ce mode de rupture est observé sur les éprouvettes prélevées dans la direction (P). Ceci souligne l'anisotropie des dépôts qui est en fait une anisotropie de criticité des défauts.

Pour des paramètres de projection identiques, de post-traitement, et une même poudre, une analyse de l'endommagement initial au travers de mesures du module d'Young semble possible, le module d'Young des éprouvettes poreuses s'avérant plus faible (ag epr.1 à ag epr.5).

Nous avons appliqué une approche développée par Mac Kenzie [MKE50] dans les années 50 pour les matériaux contenant des pores sphériques (Equation VI.1) :

$$E = E_0 * (1 - Af - Bf^2) \qquad \textit{Equation VI. 1}$$

E est le module d'Young résultant, E_0 le module du matériau dense, f la fraction de porosité enfin A et B sont des constantes de l'ordre de 1,9 et 0,9 respectivement.

Dans ces conditions, une porosité de 5% suffit à faire chuter le module d'Young aux alentours de 74000 MPa ce qui est plutôt cohérent avec certains modules estimés. Les modules les plus faibles (environ 50000 MPa) se font l'illustration de la criticité des fissures car il faudrait une porosité supérieure à 15% pour atteindre une telle valeur.

3.2. Influence de la microstructure de la poudre

Ces défauts étant maitrisés ou du moins rendus moins critiques par un prélèvement dans les directions (L) ou (T), nous nous sommes focalisés sur les influences liées à la microstructure de la poudre ou à des traitements thermiques.

Des différences notables de comportement mécanique sont constatées dans un état brut de projection :

- L'emploi d'une poudre irrégulière (type I2) présentant une faible taille de grains (inférieure à 10 μm) engendre un comportement élastique fragile du dépôt, un allongement à rupture quasi nul est obtenu.

- L'emploi d'une poudre sphérique (type S2) présentant une taille de grains plus élevée (supérieure à 10 μm) engendre un comportement élastoplastique. L'allongement à rupture reste cependant limité.

La limite à rupture est bien supérieure si la poudre irrégulière est utilisée. L'analyse des faciès de rupture relatifs à ces éprouvettes permet de tirer les conclusions suivantes :

- Si les interfaces n'ont pas une tenue mécanique suffisante pour déclencher la plasticité des particules d'argent, nous éprouvons uniquement la résistance des interfaces. Ainsi, des structures à grains fins de taille submicronique qui rompent de manière ductile sont observées. Cela entraîne un comportement élastique fragile du matériau.

- Si les interfaces entre particules ont une tenue mécanique suffisante pour ne pas rompre avant le passage de la particule dans le domaine plastique, nous observons un comportement élastoplastique. Dans ce cas, nous sollicitons la résistance mécanique des particules. Cela est confirmé par les cupules de taille micronique observées sur les faciès de rupture.

3.3. Influence des traitements thermiques

L'effet des traitements thermiques a aussi été abordé, du moins sur l'aspect modification des propriétés mécaniques et analyse des faciès de rupture résultant. Les études s'étant intéressées à ce sujet [ZHA09] [GAR06-1] [HAL06] relèvent un accroissement de la ductilité, d'autant plus perceptible que les dépôts sont exempts de défauts. L'augmentation de la ductilité peut être expliquée par différentes contributions :

- Durant le traitement thermique, les mécanismes de diffusion peuvent intervenir et joindre les interfaces qui se trouvaient en compression, la cohésion s'en trouvant fortement améliorée via une réduction des sites pouvant amorcer des fissures. Cet effet se traduit visuellement par un faciès présentant de larges zones de rupture ductile après traitement thermique. Ce mécanisme est particulièrement bien illustré par les dépôts élaborés avec la poudre irrégulière I2.

- Dans le cas de la poudre sphérique S2, le faciès de rupture ne se trouve pas modifié après application du traitement thermique. L'augmentation de la ductilité est probablement due à l'uniformisation de la déformation qui n'est plus seulement localisée sur la zone la plus riche en défauts. Seulement une diminution de la densité en dislocations et une recristallisation peuvent être responsables de la modification des propriétés mécaniques.

Si nous revenons à la différence de comportement liée à la microstructure de la poudre, relevée dans un état brut de projection, celle-ci subsiste après traitement thermique. L'allongement à rupture des dépôts élaborés avec la poudre irrégulière I2 reste bien souvent inférieur à son homologue S2. Les limites à rupture sont elles à l'avantage de la microstructure issue de la poudre I2.

Avant d'étudier les mécanismes à une échelle fine, objet de la seconde partie du chapitre, l'observation des microstructures après traitement thermique s'avère instructive (Figure VI.22).

Même après un traitement thermique de longue durée, à une température suffisante pour recristalliser, la taille de grains du dépôt élaboré avec la poudre I2 (Figure VI.22b) reste d'une taille inférieure à 5 μm et est relativement homogène. Les interfaces restent bien visibles après le traitement si bien que la recristallisation se cantonne à l'intérieur de la particule comme observé dans [HAL06]. Cette localisation de la recristallisation peut s'expliquer par la présence de défauts interfaciaux qui empêchent la propagation de la recristallisation. L'observation des faciès de rupture après traitement laissait apparaître des zones de non cohésion, la rupture n'étant pas ductile. Ce défaut d'homogénéité interfaciale est expliqué au moyen de modélisations numériques d'impacts qui attribuent l'adhésion à la création de bandes de cisaillement adiabatique [STO06] [ASS03]. Ces bandes ne se produisant que sous certaines conditions de température et de pression, une particule se déforme uniquement à froid dans certaines zones donc sans adhésion résultante. Le mode de rupture des dépôts reste, par conséquent, interparticulaire car la limite d'élasticité à cœur des particules a fortement augmenté probablement à cause d'une forte densité de dislocations.

La microstructure traitée issue de la poudre S2 (Figure VI.22d) présente une répartition bimodale de la taille de grain : grains fins d'une taille comprise entre 5 et 10 μm et gros grains d'une taille pouvant aller jusqu'à 40 μm. Nous pouvons supposer que ce mélange entre grains fins et plus grossiers est bénéfique pour augmenter les propriétés mécaniques, les grains fins permettent d'obtenir une bonne résistance tandis que les gros grains garantissent la ductilité. Ce mécanisme est évoqué de manière analogue dans [ZHA09]. D'autre part, les interfaces entre particules restent difficilement décelables après attaque que ce soit dans un état traité ou un état non traité. Une meilleure adhésion interparticulaire est probablement obtenue. La recristallisation ne se trouve par bloquée par des interfaces non adhérentes, la croissance des grains s'en trouve moins limitée.

Ces deux types de microstructures fournissent un choix quant aux propriétés mécaniques désirées. Une application nécessitant une haute limite d'élasticité, de type fatigue polycyclique, se tournera vers des poudres à grains fins tandis qu'une application nécessitant un matériau ductile, de type fatigue oligocyclique, privilégiera une poudre à gros grains.

Néanmoins, il a été possible d'obtenir à la fois, une grande limite d'élasticité et une grande ductilité dans le cas de l'éprouvette Ag epr.12. Cela s'explique, avant tout, par l'absence de pores et probablement par des interfaces adhérentes sur la majeure partie de la périphérie des particules. En effet, Stoltenhoff et al [STO06] rapporte que l'utilisation de l'hélium comme gaz porteur se traduit par une nette amélioration du taux d'interfaces adhérentes dans le cas de dépôts de cuivre (taux déterminé par analyse d'images après attaque chimique). Cela n'explique pas cependant, complètement l'augmentation de la ductilité, en effet le comportement obtenu, quasiment plastique parfait, peut être rapporté, dans une certaine mesure, à celui de matériaux nanocristallins dans une certaine gamme de taille de grains [SAN97].

(Brut de projection) (TT à 350°C-5h)

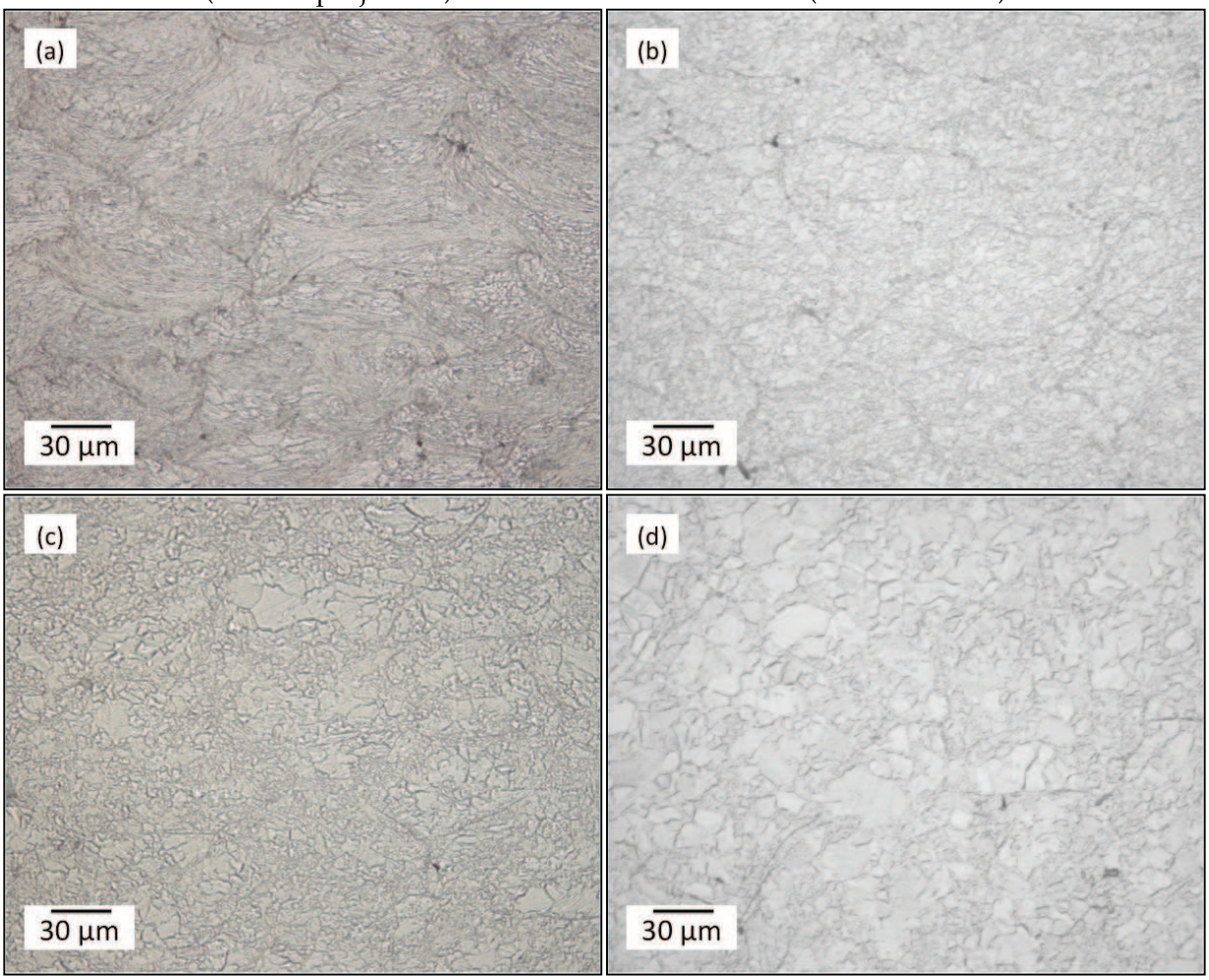


Figure VI. 22 : Evolution des microstructures en fonction des traitements thermiques : (a) Dépôt brut de projection à partir de la poudre I2, (b) Dépôt traité à 350°C à partir de la poudre I2, (c) Dépôt brut de projection à partir de la poudre S2, (d) Dépôt traité à 350°C à partir de la poudre S2.

4. Endommagement des interfaces

4.1. De l'importance des interfaces à l'effet du traitement thermique

L'étude de l'endommagement des dépôts sous sollicitation quasi statique a montré le rôle des interfaces entre particules dans la tenue des dépôts. Les traitements thermiques de restauration-recristallisation sont apparus bénéfiques pour l'amélioration de la ductilité mais les mécanismes de rupture restent souvent influencés par les défauts, pores et fissures, même après un traitement thermique Afin de s'affranchir de l'effet de la porosité due au procédé, la présente étude se concentre principalement sur le dépôt élaboré avec la poudre S1 projetée en utilisant l'hélium comme gaz porteur. Ce dépôt a l'avantage d'être celui qui présente les meilleures propriétés mécaniques donc le moins de défauts.

4.1.1. Effet du traitement thermique

L'éprouvette Ag epr.13 a été traitée thermiquement à 650°C pour augmenter au maximum la ductilité. Autant pour toutes les autres éprouvettes testées, i.e. Ag epr.1 à Ag epr.11, les pores ou les fissures induits par le procédé apparaissent comme les facteurs principaux limitant les propriétés mécaniques ; autant pour l'éprouvette Ag epr.13, ces types de défauts ne peuvent être incriminés, car absents avant traitement, pour expliquer la rupture prématurée de l'éprouvette. Il est, en effet, surprenant que malgré un traitement thermique (5h à 650°C), l'allongement à rupture passe simplement de 10% à 14%, la limite à rupture étant quasiment divisée par deux (de 232 à 120 MPa) (Figure VI.23). On devrait augmenter considérablement la ductilité du matériau au moins jusqu'à une valeur comparable à celle du même matériau fritté (30% d'allongement à rupture environ).

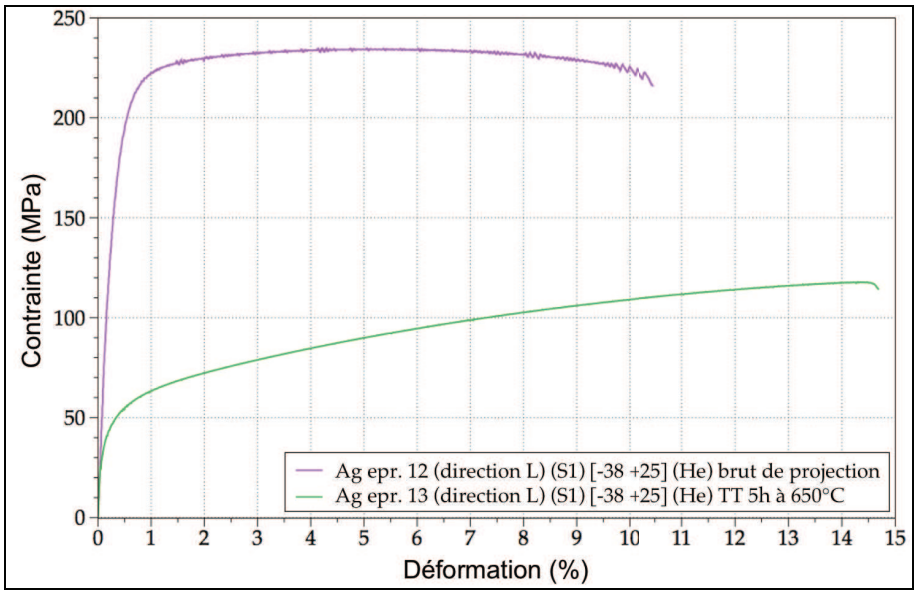


Figure VI. 23 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur éprouvettes TR2 obtenues par projection sous hélium : influence du traitement thermique.

Nature/ direction	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
Ag epr.12 (L)	S1	aucun	193	235	10	61500
Ag epr.13 (L)	S1	650°C-5h	49	120	14	59800

Table VI. 7 : Propriétés mécaniques des dépôts d'argent obtenus avec les poudres S1 par projection sous hélium.

4.1.2. Endommagement à coeur

Seule la présence de défauts peut expliquer cette rupture prématurée. Ainsi, la réalisation d'une coupe longitudinale suivie d'une attaque chimique a révélé la création de pores suite au traitement thermique (Figure VI.24). Une concentration importante de ces pores est remarquée sur la périphérie du fût de l'éprouvette, ceux-ci pourraient être induits par l'usinage. Les pores restent de très petite taille, seule l'attaque chimique a permis de les révéler. Le fût de l'éprouvette subit une variation dimensionnelle allant jusqu'à 15 µm sur le diamètre du fût.

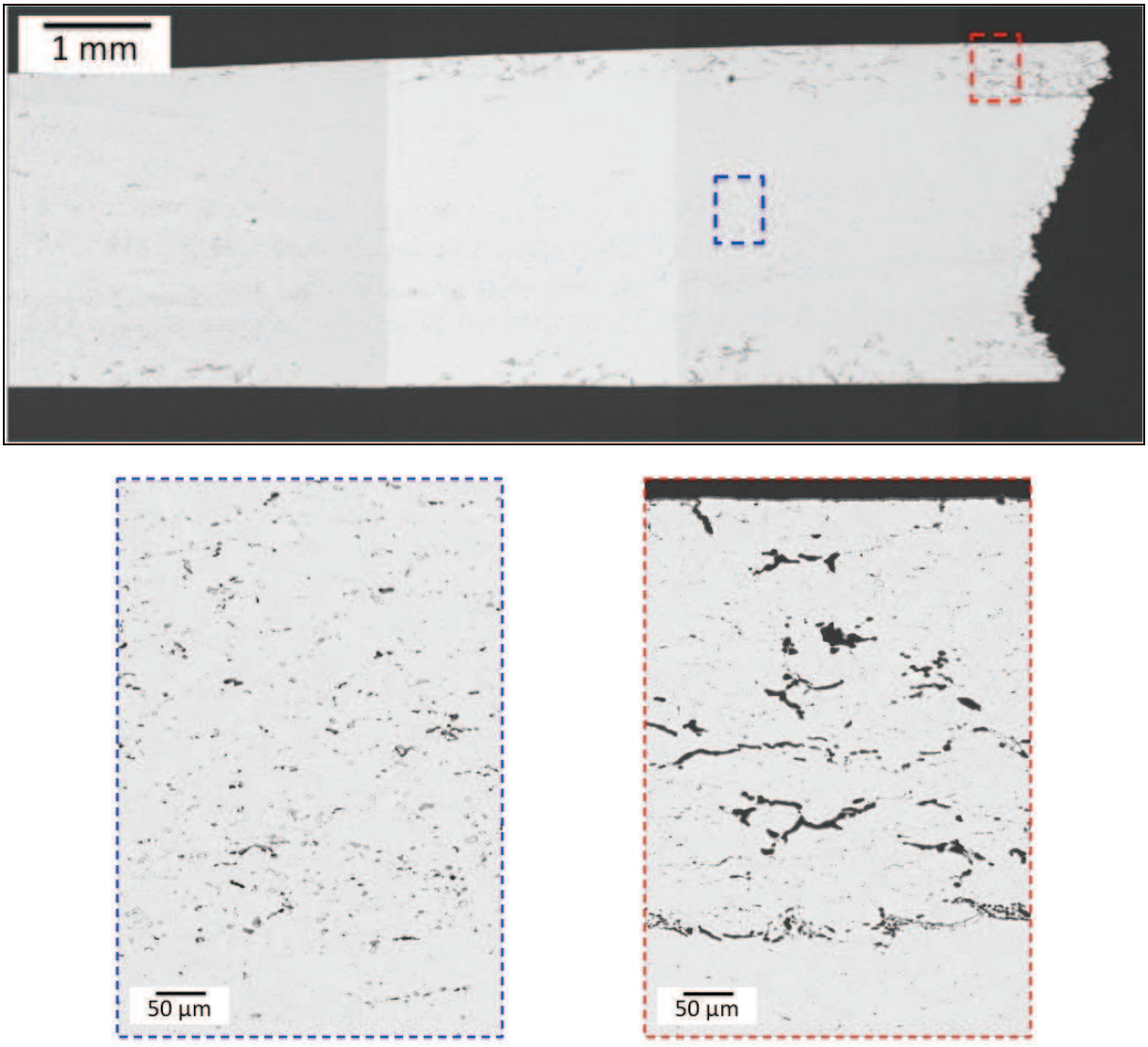


Figure VI. 24 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe longitudinale de l'éprouvette notée Ag epr.13. Vues de détail de la microporosité.

Une telle porosité n'a pas été trouvée dans les dépôts d'argent traités à 350°C. La température de traitement ici employée exacerbe probablement les défauts liés à la recristallisation. Cependant, cela ne veut pas dire que de tels défauts n'existent pas en traitant à une température plus faible. Ils sont probablement déjà présents mais difficiles à déceler. Une analyse à échelle plus fine s'impose afin de mieux comprendre les mécanismes tant d'adhésion que de recristallisation. Pour cela, nous avons, de nouveau, fait appel à la microscopie électronique en transmission.

4.2. Observations par microscopie électronique en transmission

4.2.1. Préparation des lames minces

Nous avons opté pour la réalisation de deux lames minces localisées dans des interfaces par découpe et amincissement FIB. L'une des lames a été prélevée dans un dépôt brut de projection, l'autre dans un dépôt ayant subi un traitement thermique à 350°C réduit à une durée de 2h pour se situer dans un état intermédiaire de recristallisation. La découpe de ces lames a été sous-traitée à la société grenobloise SERMA Technologies. Le principe de la découpe par FIB est décrit dans le chapitre II.

4.2.1.1. Repérage des échantillons

L'une des difficultés de la préparation de lames minces par FIB réside dans la localisation des zones à découper, ces zones devant être repérables en imagerie MEB. Les PPB (« Prior Particules Boundaries ») [AUB80] étant difficilement décelées après projection, le repérage des interfaces s'avère délicat et se déroule en plusieurs étapes en réalisant au préalable une attaque chimique (Figure VI.25) :

- Repérage de la zone d'intérêt en microscopie optique (étape 1).
- Marquage de la zone à l'aide d'empreintes de microdureté (étape 2).
- Prise d'un cliché MEB général (étape 3).

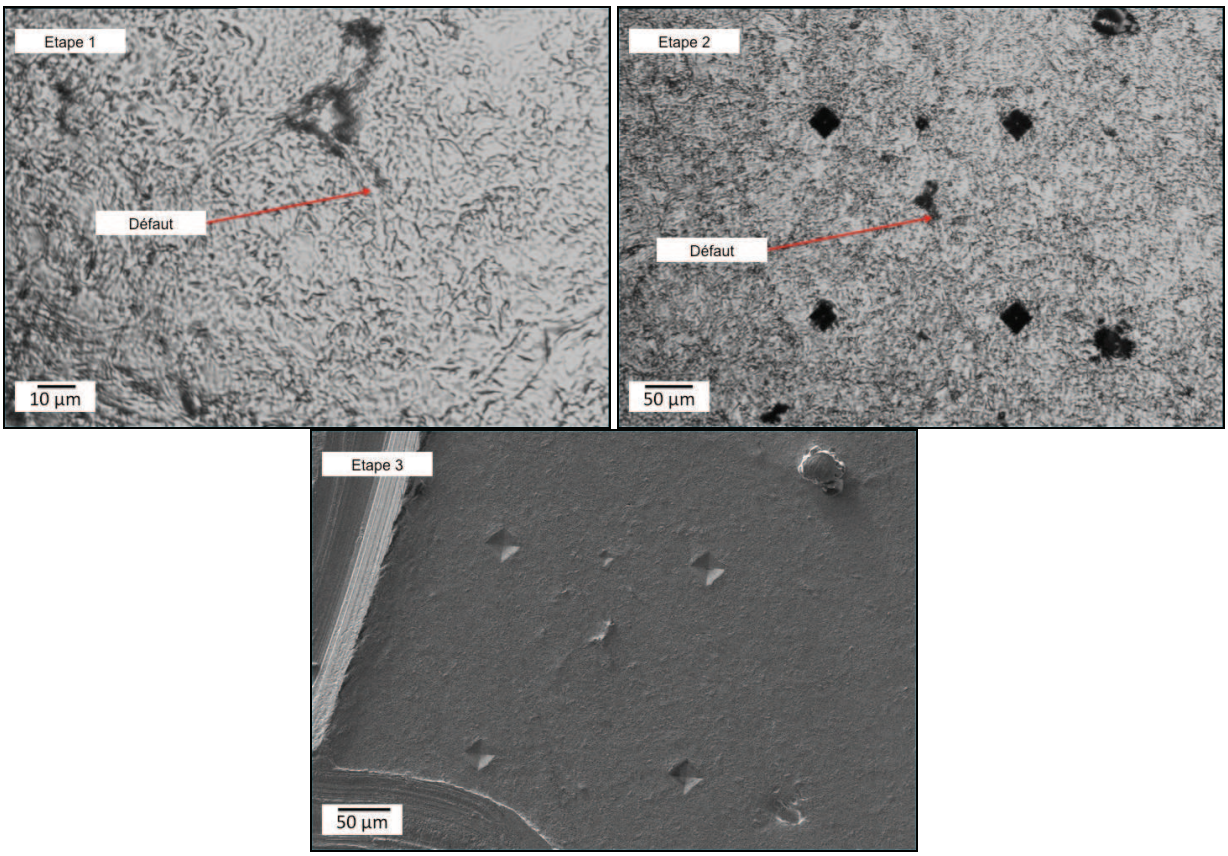


Figure VI. 25 : Description des étapes de repérage avant la découpe FIB (échantillon brut de projection).

4.2.1.2. Choix des zones d'intérêt

Dans le cas du dépôt brut de projection, le choix de la zone d'intérêt s'est porté sur une interface. Localiser une interface n'est pas aisé et nécessite de trouver un défaut. La découpe est réalisée à proximité du défaut au travers de l'interface adhérente (Figure VI.26). Le risque de prélever à proximité d'un défaut est d'obtenir des observations qui ne sont pas représentatives du dépôt. Mais, la longueur de la lame mince, i.e. 20 µm, et la granulométrie de la poudre, i.e. [-38 +25], imposent le prélèvement au voisinage d'un défaut pour se situer de manière certaine sur une interface.

Dans le cas de la microstructure traitée, une microporosité est décelée dans les zones présentant la taille de grains la plus fine. Ces zones, recristallisées finement, sont les anciennes interfaces entre particules qui se sont transformées en bandes de 5 µm de largeur environ. Nous avons opté pour un prélèvement dans ce type de région (Figure VI.27).

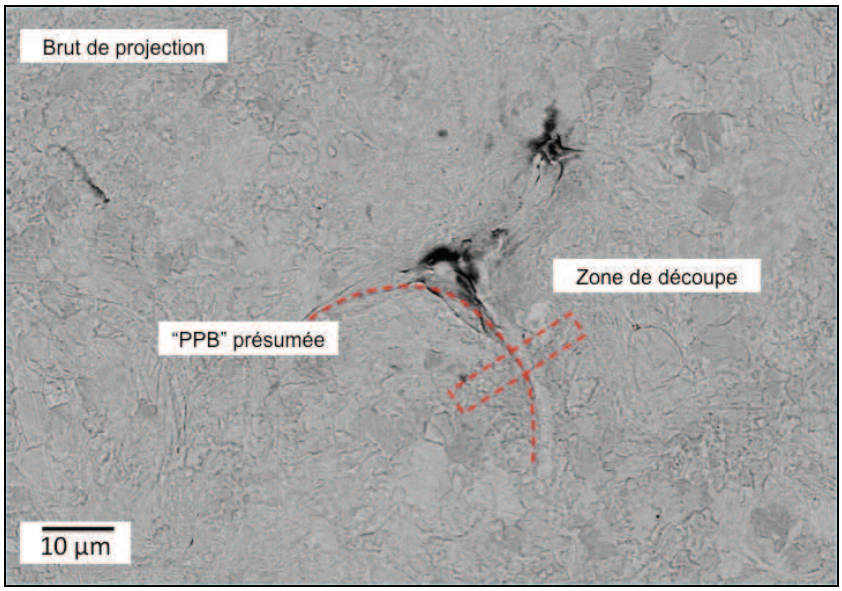


Figure VI. 26 : Zone de découpe de la lame mince dans la microstructure brute de projection.

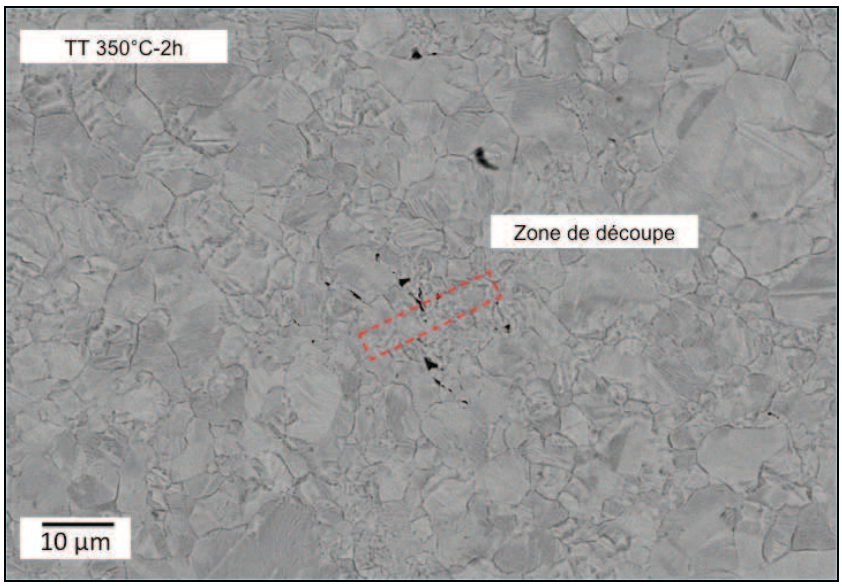


Figure VI. 27 : Zone de découpe de la lame mince dans la microstructure traitée thermiquement.

4.2.2. Mécanismes d'adhérence et de déformation

Un assemblage de clichés MET est réalisé pour visualiser la lame prélevée dans le dépôt brut de projection dans son intégralité (Figure VI.28). L'interface est aisément repérable par le jour subsistant entre les 2 particules. Nous nous sommes focalisés sur différentes zones de cette lame afin d'étudier les mécanismes d'adhésion ainsi que de déformation.

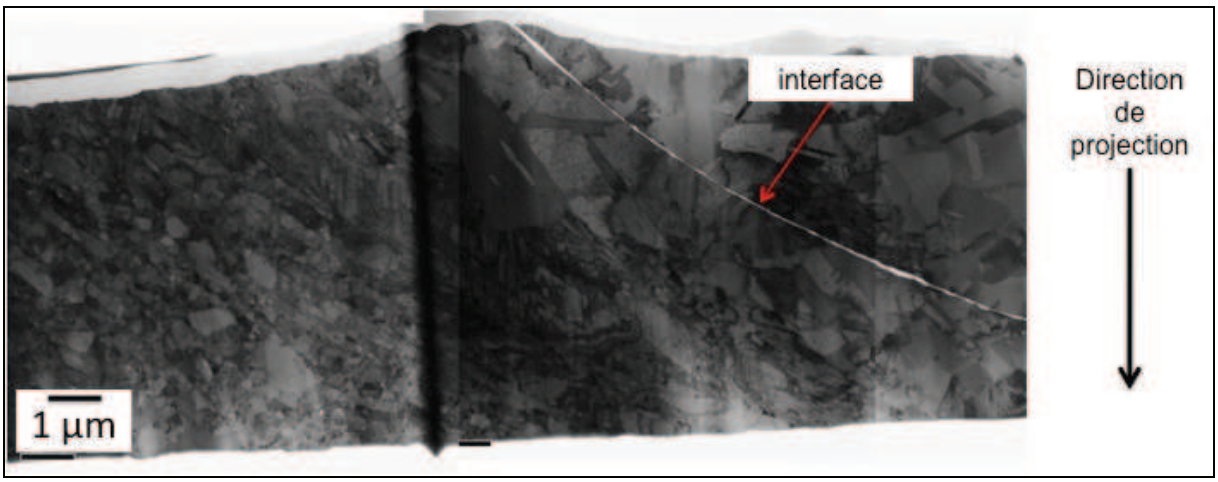


Figure VI. 28 : Assemblage de clichés MET en fond clair représentant la lame usinée par FIB, état brut de projection.

4.2.2.1. Mécanismes interfaciaux

Peu de zones adhérentes ont pu être observées le long de l'interface, nous nous sommes focalisés sur la zone qui présentait le meilleur contact (Figure VI.28 indiqué par la flèche). Différentes morphologies de microstructure sont observées :

- Une microstructure recristallisée sous forme de nanograins d'une taille comprise entre 50 et 100 nm fait face à des nanomacles de déformation situées de l'autre côté de l'interface (Figure VI.29a). Des nanomacles de déformation ont déjà été trouvées dans des dépôts cold spray de cuivre [KIN09]. Une étude se référant à du cuivre avec des grains nanomaclés [SHE05] montre un comportement mécanique fortement amélioré par la présence de nanomacles tant dans la limite d'élasticité que dans l'allongement à rupture. L'augmentation de la limite d'élasticité s'explique par un blocage des dislocations par les joints de macles. Cette particularité peut expliquer le comportement de l'éprouvette Ag epr.12.
  En ce qui concerne la microstructure nanocristalline, celle-ci découle probablement de la recristallisation dynamique se produisant lors de l'impact de la particule. Dans ce cas, l'adhésion ne peut être expliquée par une fusion locale, tout au plus par une diffusion à l'état solide sous forte pression.

- Dans le voisinage de cette première microstructure, une autre population de nanograins est observée. La taille de ces nanograins est abaissée à 10 nm environ (Figure VI.29b). Ces nanograins peuvent être des nanocolonnes coupées suivant leur diamètre. En effet, une zone à grains colonnaires est observée à proximité (Figure VI.30). Ce type de microstructure orientée témoigne d'un passage à l'état liquide sur une épaisseur de l'ordre de 50 nm. Un profil EDX a été réalisé au travers de cette interface. Celui-ci a révélé la présence de soufre localisé à l'interface entre les deux particules. Il n'a pas été possible d'identifier l'origine du soufre. On peut supposer qu'il provenait d'une pollution atmosphérique (Annexe 1).

Compte tenu de ces observations, les mécanismes d'adhésion Ag/Ag restent délicats à interpréter. L'hypothèse de mécanismes mixtes de type fusion ou diffusion à l'état solide semble la plus probable.

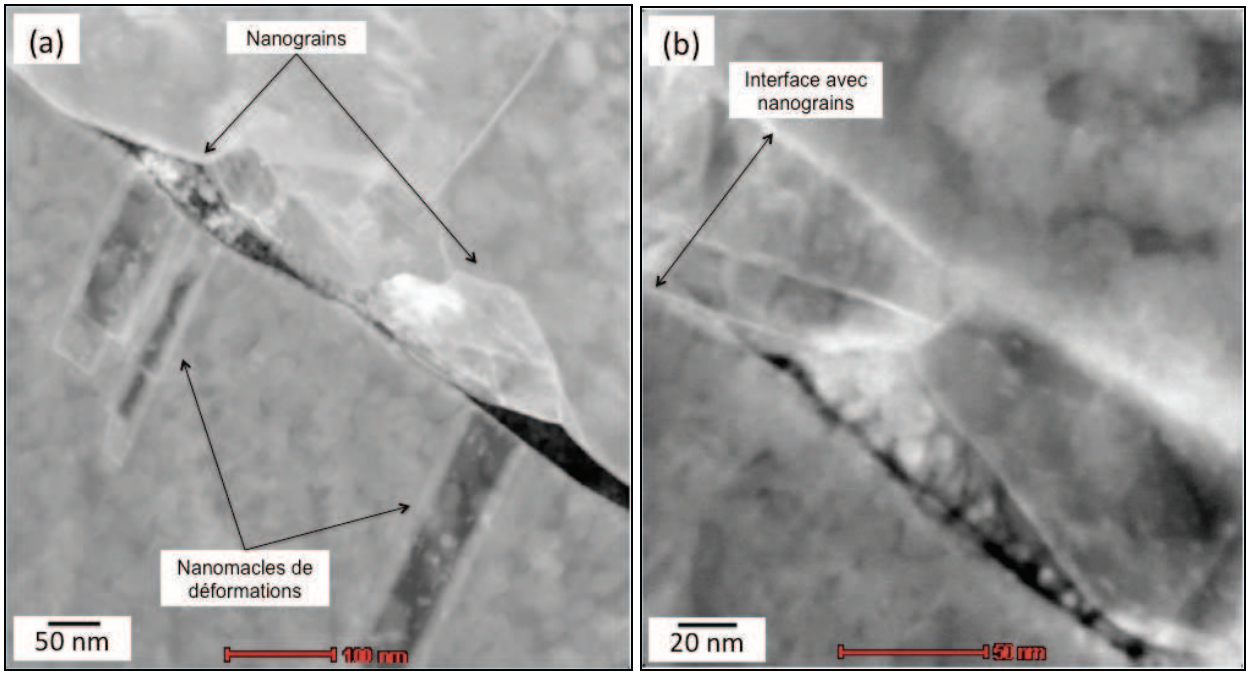


Figure VI. 29 : Clichés MET en fond sombre d'une interface Ag/Ag.

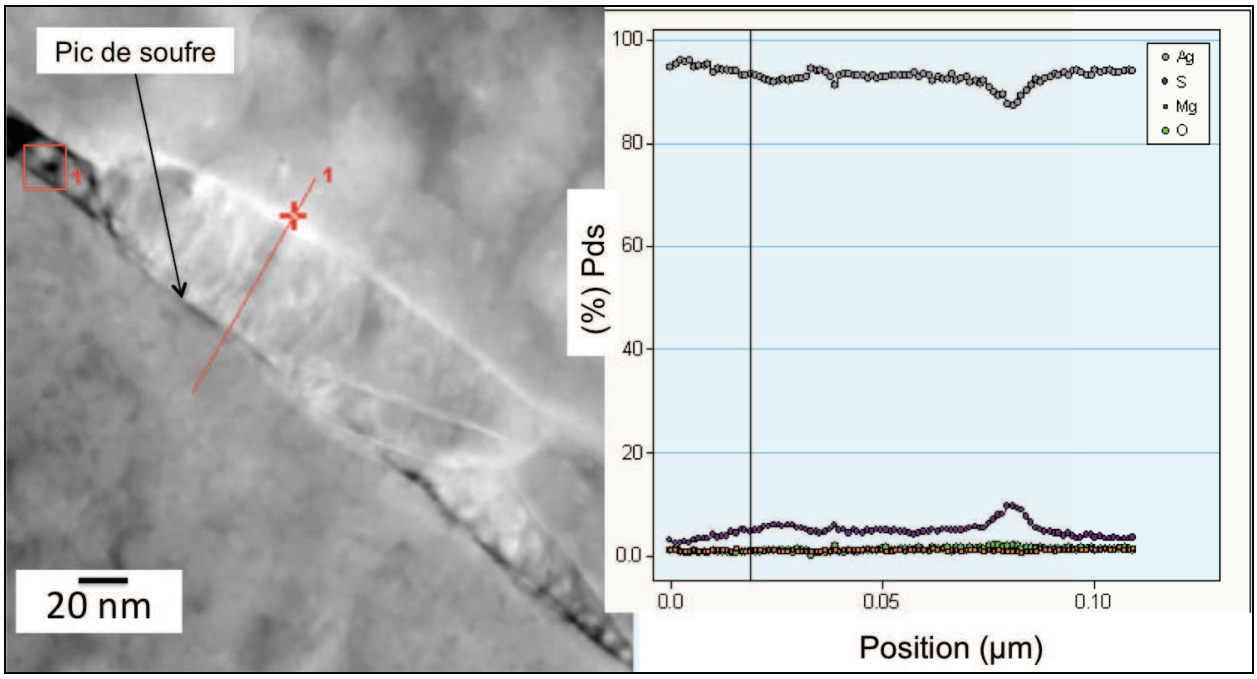


Figure VI. 30 : Profil EDX au travers d'une interface Ag/Ag.

4.2.2.2. Mécanismes à cœur de particule

L'observation de la particule impactée à proximité directe de l'interface (Figure VI.33a) permet d'identifier deux zones :

- La première zone directement sous l'interface est constituée de grains dont la taille peut être supérieure à 1 μm. Cette zone s'étend sur une largeur relativement constante d'environ 2 μm et épouse parfaitement la courbure de l'interface.

- Directement en dessous, la taille de grains se raffine sensiblement et cela sans transition. Les grains sont de morphologie allongée dans la direction de l'écoulement plastique.

Cette différence de morphologie granulaire peut être une illustration de la compétition entre durcissement et adoucissement lors de l'impact. En effet, l'impact provoque une déformation très rapide avec une recristallisation dynamique. Les mécanismes de la recristallisation sont chronologiquement [HUM95] (Figure VI.31a):

- Formation de germes aux joints de grains initiaux (a et b).

- Multiplication des sous-grains jusqu'à totale recristallisation (c et d).

- Croissance des sous-grains (e).

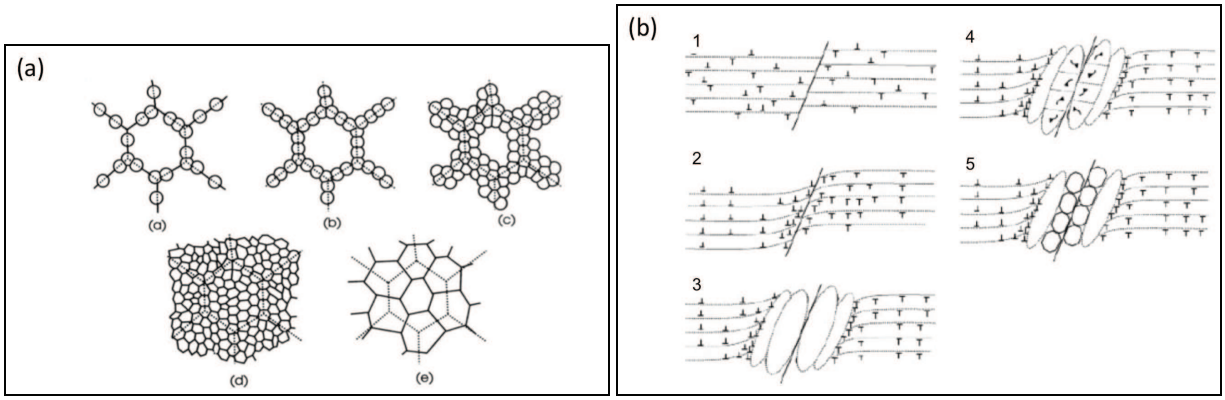


Figure VI. 31 : Mécanisme de la recristallisation dynamique : (a) Cas général [HUM95], (b) Cas du cold spray [ZOU09].

L'élévation de la température locale aux zones de frottement engendre une croissance de ces grains qui explique la zone observée (Figure VI.33a). En dessous de ladite zone, la recristallisation dynamique n'est réalisée que partiellement. Seul le stade de la subdivision des grains allongés en sous grain est atteint. Un tel mécanisme de recristallisation dynamique ayant lieu aux interfaces a aussi été observé par EBSD dans une étude relative à des dépôts de nickel [ZOU09]. Le mécanisme proposé (Figure VI.31b) est analogue au modèle général (Figure VI.31a) bien que plus local.

La seconde zone d'intérêt (Figure VI.33b) se démarque par un changement de la direction des grains. Une désorientation par rapport à la direction de l'écoulement plastique de l'ordre de 40° est constatée. Ce type de mécanisme de déformation propre aux matériaux à faible énergie de défauts d'empilement a été étudié par Paul et al [PAU06]. Cette étude consacrée à la déformation de l'argent met en évidence la création de bandes de cisaillement désorientées d'un angle du même ordre de grandeur que celui constaté. Ces bandes de cisaillement se créent au sein d'un réseau fortement maclé suivant les plans de glissement (111), plans de maclage caractéristiques des matériaux cubiques à faces centrées comme l'argent (Figure VI.32).

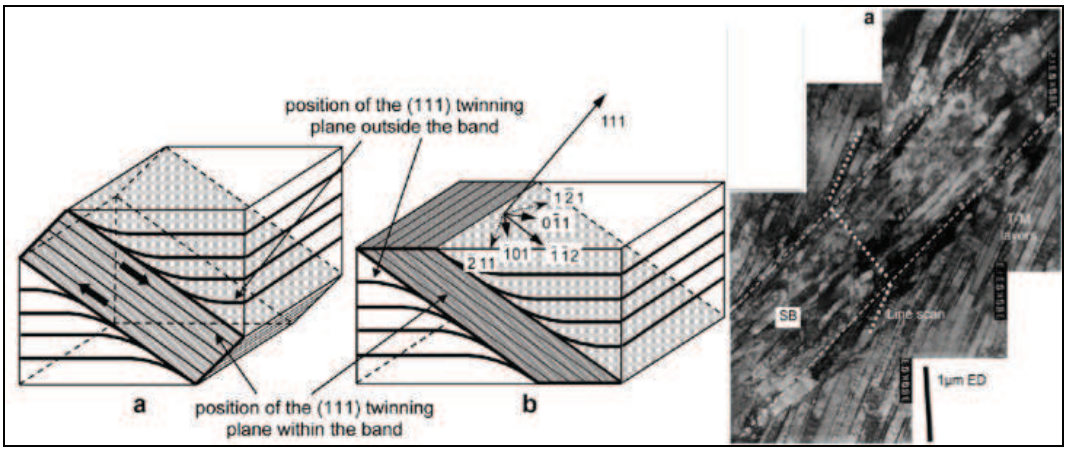


Figure VI. 32 : Mécanisme de création des bandes de cisaillement [PAU07].

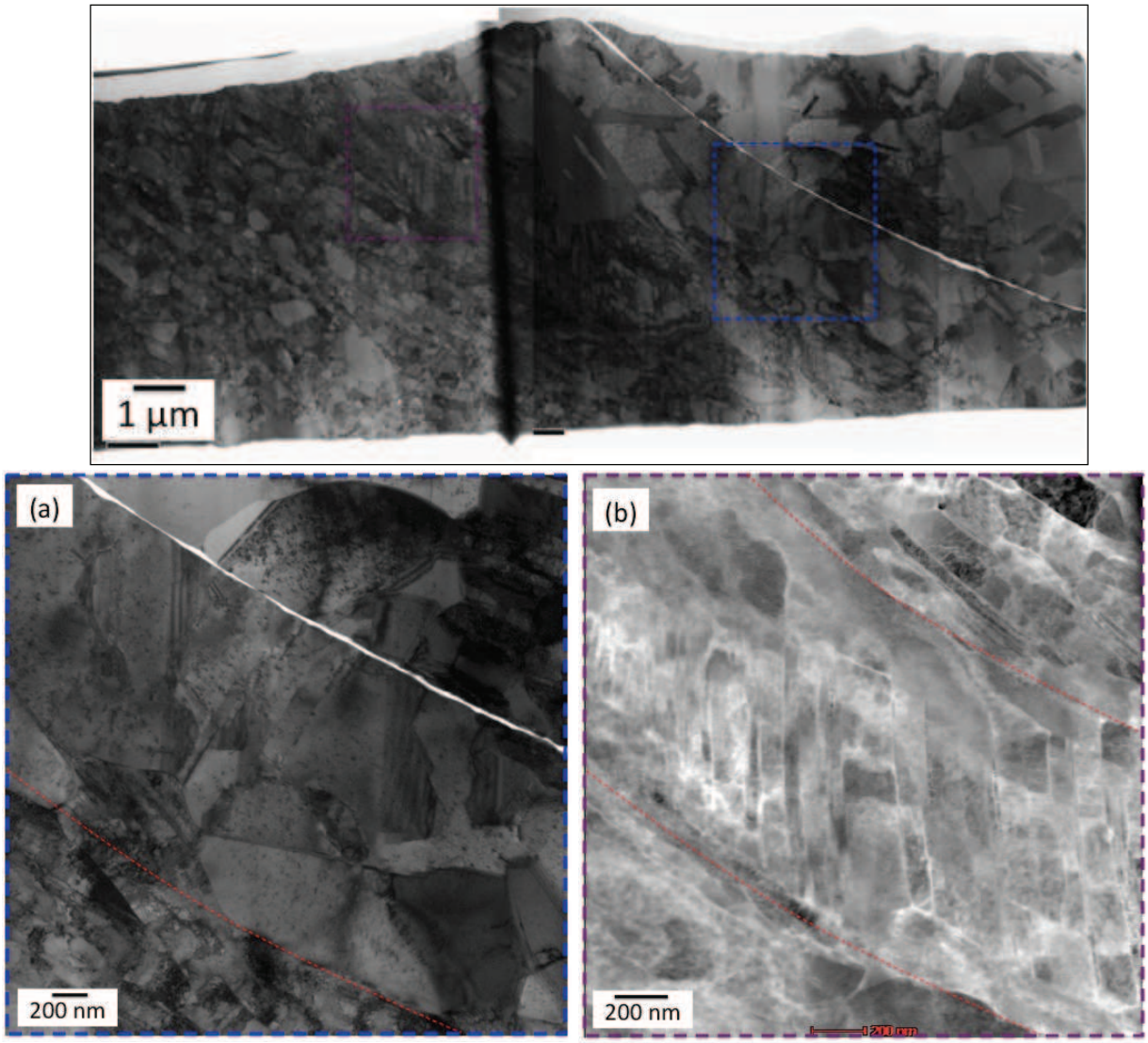


Figure VI. 33 : Clichés MET en fond clair : (a) Zone de recristallisation dynamique, (b) Bande de cisaillement nanomaclée.

L'ensemble des mécanismes de déformations observés est résumé en 6 zones (Figure VI.34, interface surlignée en vert):

- Zone 1 : Zone de déformation hétérogène partiellement recristallisée. Quelques grains d'une taille de l'ordre de 1 μm sont discernables. Les zones observées dépendent, en effet, de l'impact des autres particules environnantes.

- Zone 2 : Création d'une bande de cisaillement avec des grains nanomaclés.

- Zone 3 : Zone de déformation hétérogène partiellement recristallisée.

- Zone 4 : Zone recristallisée dynamiquement présentant une croissance de grains liée à l'élévation locale de la température.

- Zone 5 : Particule après impact présentant une taille de grains plus faible que la taille de grain de la poudre initiale (environ 10 μm). La recristallisation semble s'être opérée entièrement.

- Zone 6 : Zone à faible taille de grain située dans la région la plus échauffée lors de l'impact [ASS03] [GUE10]. Il est probable que cette région corresponde à la zone de cisaillement adiabatique responsable de l'adhérence des particules.

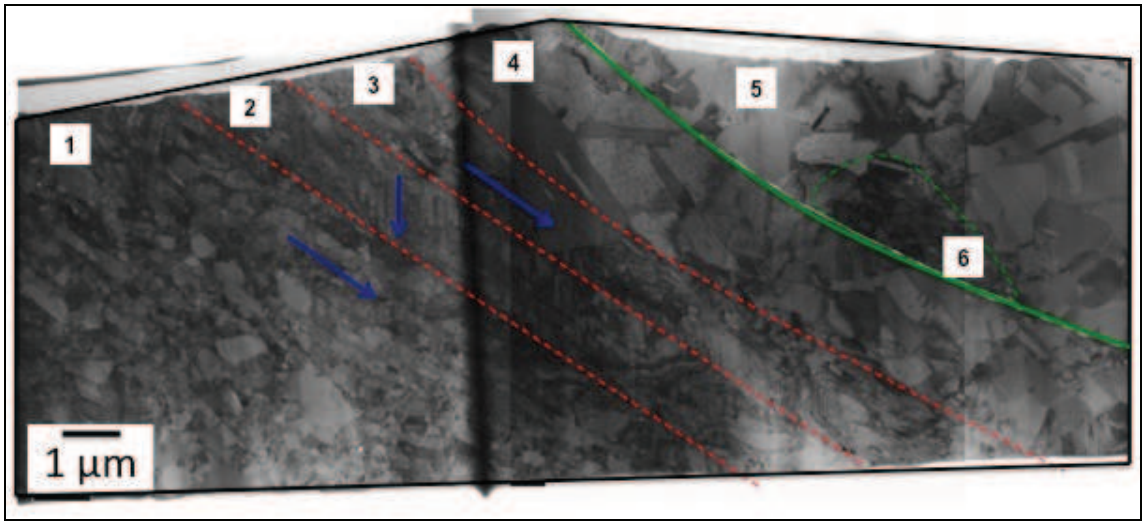


Figure VI. 34 : Localisation de différents mécanismes de déformation à l'impact.

4.2.2.3. Retour sur le cas d'un dépôt élaboré avec une poudre irrégulière

Bien que l'analyse soit restreinte à un unique cliché MET pour la poudre irrégulière I2, la microstructure après impact semble beaucoup plus perturbée (Figure VI.35). La taille de grains initiale de la poudre donc le nombre de joints de grains à volume équivalent sont probablement moins favorables aux phénomènes de maclage et à la création de bandes de cisaillement. De nombreuses dislocations sont piégées au sein des grains initiaux de la poudre pouvant expliquer un accroissement excessif de la dureté dans ce cas.

De plus, la projection à l'azote est moins énergétique qu'une projection à l'hélium. Or, la recristallisation n'est activée qu'à partir d'une certaine densité critique de dislocations. Ce n'est qu'une fois cette densité critique atteinte que la naissance de nouveau grains dépourvus de dislocations se produira.

La projection à l'azote ne permet peut être pas d'atteindre ce seuil critique pour provoquer la recristallisation dynamique laissant la microstructure dans un état très instable thermodynamiquement. Seule une restauration partielle voire une recristallisation très locale peut être atteinte.

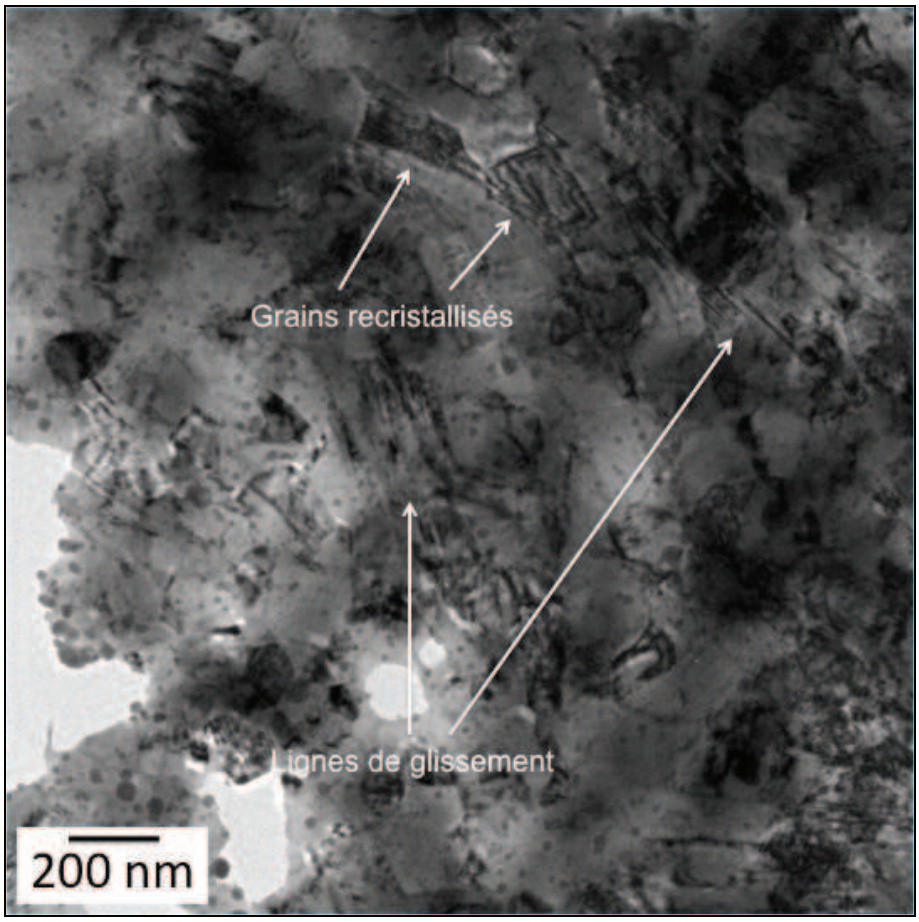


Figure VI. 35 : Cliché MET en fond clair d'une zone dans une particule d'argent irrégulière I2.

4.2.2.4. Conclusion

Malgré la cinétique extrêmement rapide des phénomènes d'impact lors de la projection cold spray, les énergies mises en jeux ainsi que les températures atteintes localement favorisent des phénomènes de type restauration-rescristallisation. Néanmoins ces phénomènes restent dépendants des microstructures des poudres avant projection. Les mécanismes de restauration-rescristallisation intervenant par exemple lors d'un recuit (cinétique beaucoup plus faible) sont bien adaptés pour décrire les comportements très contrastés, fonction des poudres utilisées et du mode de projection choisi.

Ainsi pour une projection d'une poudre irrégulière (type I2) sous azote, la microstructure résultante sera dans un état en cours de restauration avec un fort déséquilibre thermodynamique (Figure VI.36a et b). La projection d'une poudre fine (type S1) sous hélium confère à la particule une énergie cinétique plus importante favorisant l'atteinte d'un état partiellement recristallisé (Figure VI.36c et d). Ceci explique pourquoi les interfaces entre particules restent visibles après une attaque chimique pour une poudre irrégulière tandis qu'elles ne le sont plus pour une poudre sphérique.

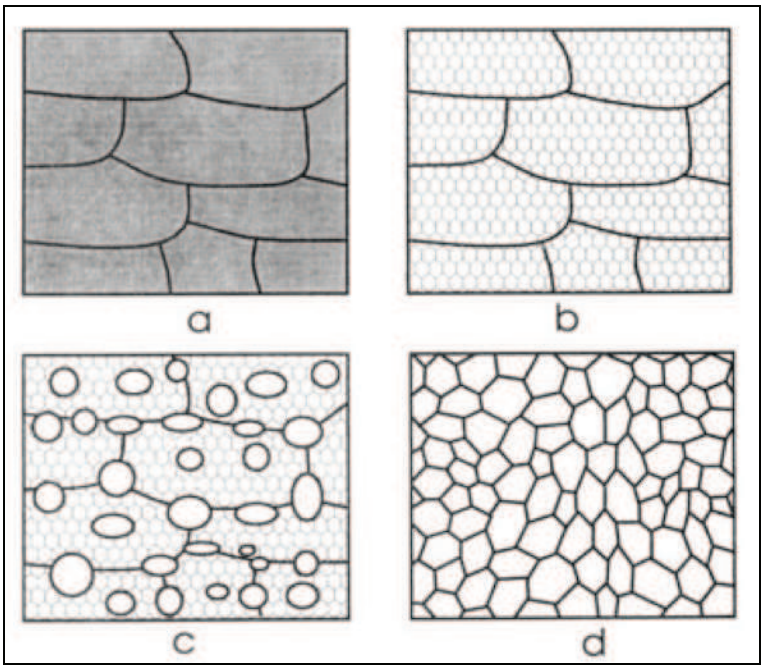


Figure VI. 36 : Mécanismes de restauration-recristallisation [HUM95] : (a) Etat déformé, (b) Etat restauré, (c) Etat partiellement recristallisé, (d) Etat totalement recristallisé.

4.2.3 Mécanismes engendrés par un traitement thermique

Un assemblage de clichés MET est réalisé pour visualiser la lame traitée à 350°C dans son intégralité (Figure VI.37). Bien que le prélèvement soit réalisé à l'endroit d'une ancienne interface (« PPB »), celle-ci n'est plus identifiable après recristallisation. Nous nous sommes focalisés sur différentes zones de cette lame afin d'étudier les mécanismes de recristallisation lors du recuit.

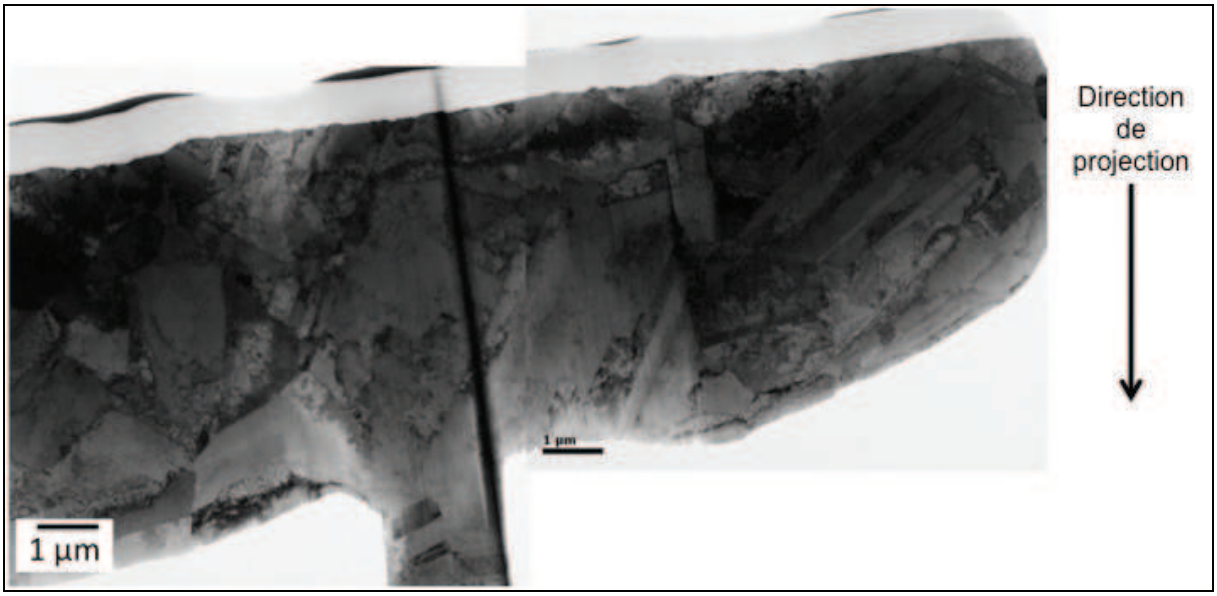


Figure VI. 37 : Assemblage de clichés MET en fond clair représentant la lame usinée par FIB, état traité à 350°C-2h.

4.2.3.1. Recristallisation et maclage de recuit

Bien que la recristallisation se soit produite dans certaines régions à la suite de l'impact, la déformation subie par les particules fait qu'elles ne sont plus au minimum d'énergie libre. De l'énergie reste en réserve sous forme de dislocations dans les zones non recristallisées. L'unique moyen d'abaisser cette énergie donc de tendre vers l'équilibre, est d'abaisser la densité de dislocations.

La recristallisation s'opère d'autant plus vite que l'écrouissage est élevé. Ainsi, après 2h de traitement à 350°C, la lame semble recristallisée dans son ensemble. La taille des grains est comprise entre 1 et 5 µm environ (Figure VI.38a).

Des macles de recuit sont retrouvées dans certains grains (Figure VI.38a). Ce type de macles est caractéristique des métaux CFC à faible énergie de défaut d'empilement. Certaines de ces macles traversent tout le grain et sont bornées par le joint de grains. Quelques dislocations piégées entre les joints de macle témoignent d'un recuit incomplet (Figure VI.38b).

La présence de grains maclés après recuit contribue à préserver une plus haute limite d'élasticité que si la microstructure n'en comportait pas. Cet effet a été étudié au moyen d'une étude MET aussi bien statique que dynamique par Al-Fadhalah et al. [AFA08].

Une limite d'élasticité plus élevée se justifie du fait que les joints de macle de recuit génèrent plus de dislocations que les joints de grains classiques et cela à une contrainte appliquée plus faible. Des macles de déformation résultent aussi de la mise sous contrainte. De plus, ces joints de macles servent de barrières à la propagation des dislocations et aussi de sites d'annihilation évitant donc de déclencher trop rapidement le mécanisme irréversible de plasticité par glissement. L'influence de la durée du traitement thermique favorisant une telle configuration est une voie à étudier.

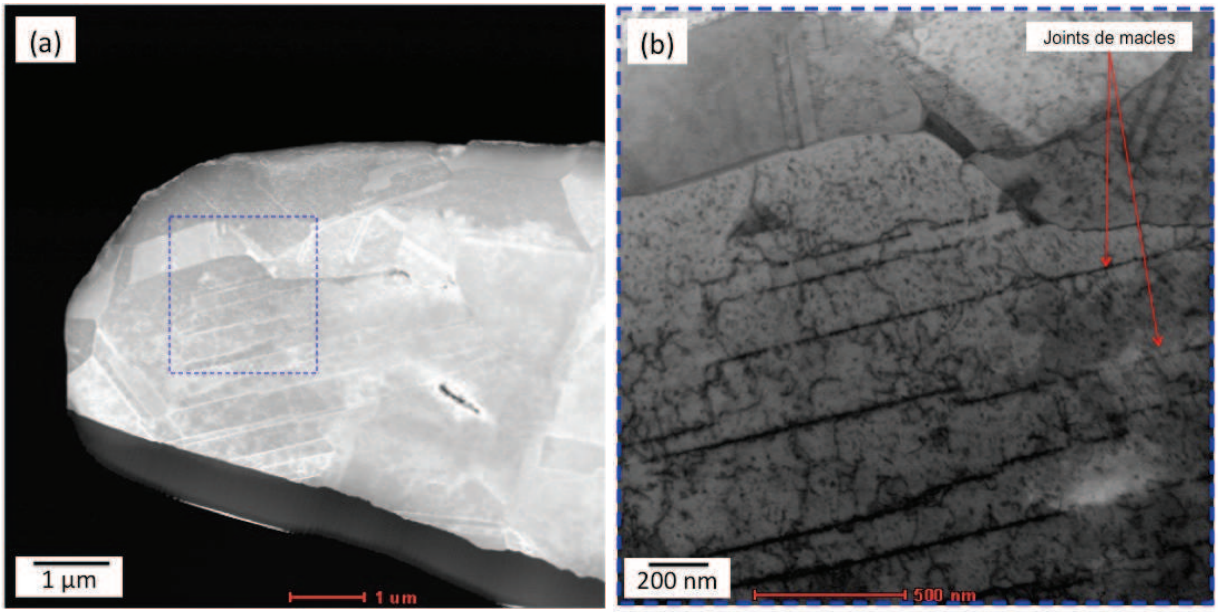


Figure VI. 38 : Clichés MET en fond sombre (a) et clair (b) : (a) Zone riche en macles de recuit, (b) Dislocations rémanentes piégées entre les joints de macles.

4.2.3.2. Microporosité

Durant le traitement thermique de recuit, une microporosité, initialement absente dans l'état brut de projection, se développe aux joints de grains (Figure VI.39a) et aux joints de macles (Figure VI.39b). Ces micropores tendent à coalescer (Figure VI.40) durant le processus de recristallisation. Le stade final de la croissance de ces pores, qui peuvent atteindre une taille micronique (Figure VI.41b) est une migration aux points triples (Figure VI.41a).

La présence de ces micropores au sein de la microstructure est à l'origine de la limitation de la ductilité des dépôts d'autant plus qu'ils se concentrent sous forme d'amas aux anciennes interfaces entre particules (Figure VI.27).

La question de l'origine de ces micropores est, par conséquent, posée. La forte déformation des particules subie lors de l'impact génère une forte densité de défauts bidimensionnels comme les dislocations ou ponctuels comme les lacunes. Une première hypothèse pour justifier la création de cette microporosité est donc le réarrangement des lacunes lors du traitement thermique.

Des études montent que la densité de lacunes augmente par l'élévation de la température. Si un refroidissement rapide de type trempe intervient, ces lacunes se retrouvent piégées au sein du réseau cristallin dans un état hors d'équilibre.

Lors de la projection cold spray, une élévation rapide de la température suivie de la baisse ultra rapide intervient lors de l'impact des particules dans les zones interfaciales subissant un fort cisaillement. Ce phénomène, assimilable à une trempe, va piéger des lacunes en forte densité dans ces zones interfaciales (zones de cisaillement adiabatique).

Lors du traitement de recuit, les atomes d'argent deviennent plus mobiles rendant possible le rassemblement de lacunes qui forment des cavités. Ces rassemblements de lacunes migrent ensuite au niveau des joints de grains ou des joints de macles (Figure VI.40).

Cette hypothèse est étayée par des mesures de résistivité électrique. En effet, un excès de lacunes tend à augmenter la résistivité qui décroît ensuite lors du recuit [QUE62]. Une étude relative à des dépôts de cuivre projeté par cold spray [STO06] abonde dans le même sens car l'application de traitements thermiques abaisse considérablement la résistivité des dépôts. Cette diminution de la résistivité est d'autant plus perceptible que la température de traitement est élevée. Les lacunes peuvent aussi s'éliminer sur les dislocations [OST69], la cinétique d'élimination pouvant s'écrire sous la forme (Equation VI.2) :

$$C = C_0 * \exp(-Kt^m) \qquad \textit{Equation VI. 2}$$

avec C la concentration de lacune, C0 la concentration initiale de lacunes, K une constante proportionnelle à la densité de dislocations, t le temps, et m facteur égal à 0,5 quand l'effet de déformation est prépondérant.

Les lacunes migrant sur les joints de grains correspondent par conséquent à l'excès de lacunes non éliminées sur les dislocations. Ainsi, à l'issue d'un temps de traitement suffisamment long, il serait possible de faire migrer ces lacunes vers les surfaces libres pour obtenir une résistivité proche de celle du matériau sans défauts. Une solution, visant plutôt à prévenir de l'excès de lacunes, serait de limiter la vitesse de trempe des interfaces. Un chauffage constant du dépôt via le substrat pourrait être une solution à envisager.

La seconde hypothèse concerne la présence d'interfaces légèrement disjointes du fait d'une mauvaise adhérence après projection. Lors du traitement de recuit, cette décohésion tendrait à se mettre sous la forme d'un pore de manière à minimiser l'énergie d'interface. La forme du pore serait dictée par la recristallisation des grains, il se facetterait en fonction des plans denses des cristaux environnants. La création de ce type de pores affecte plutôt des dépôts présentant des défauts de plus grande taille comme ceux rencontrés en utilisant l'azote comme gaz porteur.

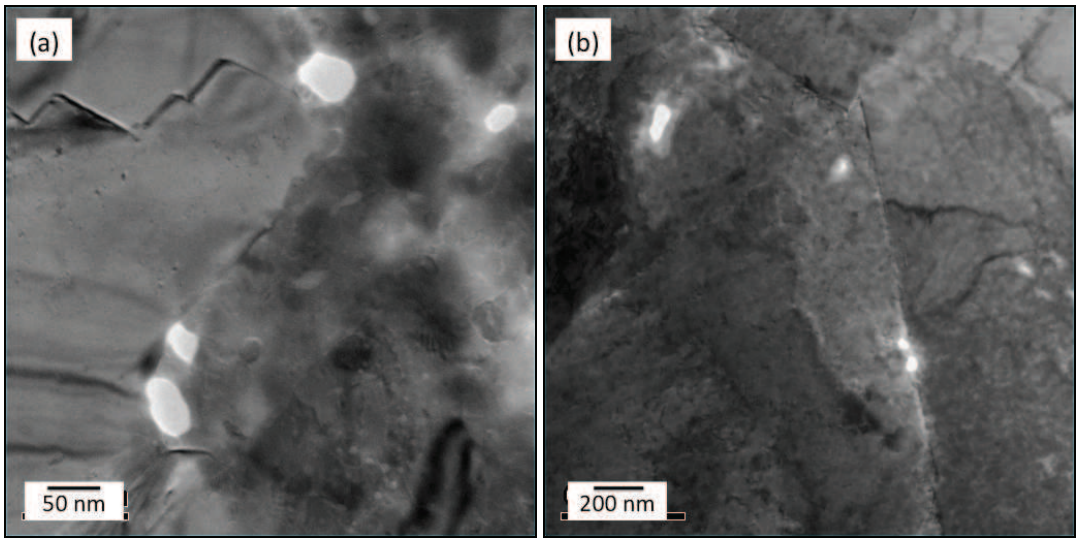


Figure VI. 39 : Clichés MET en fond clair : (a) Micropores à un joint de grains, (b) Micropores à un joint de macles.

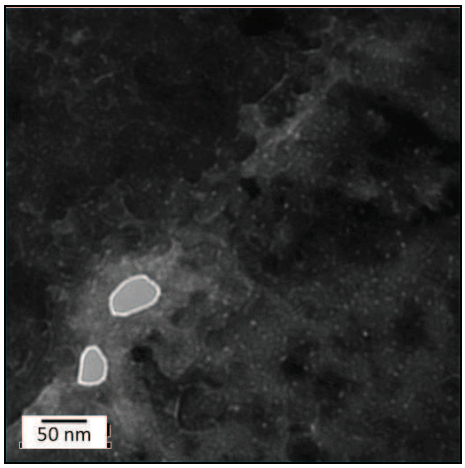


Figure VI. 40 : Cliché MET en fond clair de pores en formation avant coalescence.

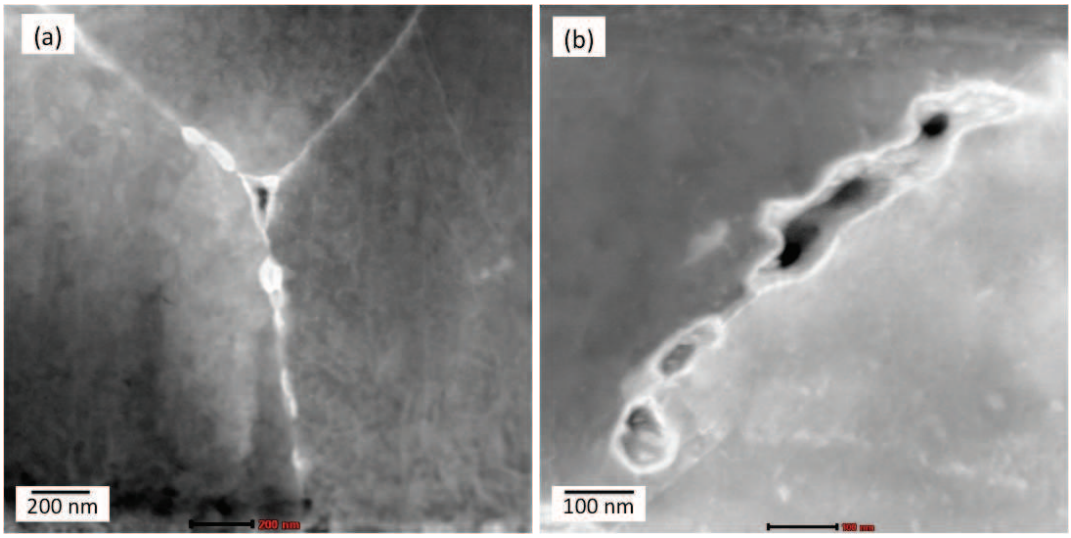


Figure VI. 41 : Clichés MET en fond sombre : (a) Micropores migrant à un point triple, (b) Amas de pores.

5. Comportement des dépôts composites

Cette dernière partie de chapitre est consacrée à la caractérisation de l'endommagement des dépôts composites. Les propriétés mécaniques de chaque nuance élaborée ont été déterminées. Les mécanismes d'endommagement de l'argent pur étant largement étudiés, nous nous consacrons aux particularités remarquées pour ces dépôts composites.

5.1. Dépôts composites $AgSnO_2$ par mélanges de poudres

5.1.1. Influence du renfort dans un état brut de projection

Une influence notable du renfort SnO_2 se retrouve dans la possibilité de réaliser d'une traite des dépôts d'une épaisseur supérieure à 8 mm à partir de poudres d'argent fines de type S1 ou I1 sans occasionner de bouchage du tuyau d'alimentation en poudre. Les comportements mécaniques, élastique fragile ou élastique plastique, sont analogues à ceux des matrices d'argent seule.

L'ajout du renfort se repère tout de même par quelques variations (Figure VI.42) :

- Un effet fragilisant du renfort peut être rencontré si nous nous référons à la courbe relative à l'éprouvette $AgSnO_2$ epr.4. En effet, la limite à rupture est inférieure à 160 MPa, i.e. 157 et 110 MPa, alors que la matrice seule permettait d'atteindre une limite à rupture supérieure à 180 MPa, i.e. 188 et 217 MPa. La proportion de renfort incorporée dans le cas d'une matrice de morphologie irrégulière est plus élevée, cela explique probablement la fragilisation plus prononcée qu'avec une poudre sphéroïdale.

- Une augmentation des propriétés mécaniques peut être constatée pour un composite à matrice sphéroïdale. La comparaison des éprouvettes Ag epr.5 et $AgSnO_2$ epr.2, 2',2'' conduit une augmentation de la limite d'élasticité de 120 à au moins 130 MPa accompagnée d'une résistance mécanique supérieure ou égale. Un allongement à rupture supérieur a même été observé pour l'une des éprouvettes. Cela semble contradictoire avec l'incorporation d'un renfort fragilisant d'un point de vue mécanique. Néanmoins, l'ajout du renfort facilite l'écoulement du mélange durant la projection et limite la porosité dans le dépôt, une porosité plus faible que celle de la matrice seule ayant été mesurée par microtomogaphie (chapitre IV).

- L'utilisation d'une poudre fine de type I1 ou S1 conduit à un accroissement des propriétés mécaniques par rapport aux dépôts utilisant des matrices plus grossières. Un allongement à rupture relativement élevé (11%) a été obtenu dans un état brut de projection pour une poudre S1.

5.1.2. Mécanismes d'endommagement dans un état brut de projection

Dans le cas de l'utilisation de poudres de forme sphérique, les mécanismes d'endommagement restent identiques à ceux observés pour la matrice seule.

Quelques particularités propres à l'ajout du renfort ont été rencontrées lorsque les poudres sont irrégulières. Pour une poudre I2, une coupe longitudinale révèle peu d'hétérogénéités de projection si ce n'est quelques variations dans la concentration de SnO_2. La rupture semble apparaître dans une zone comportant une forte concentration confirmant ainsi l'effet fragilisant du renfort (Figure VI.43).

Cet effet se retrouve aussi lorsque la poudre I1 est utilisée comme matrice et ce malgré une tenue mécanique supérieure. Ainsi, la création de strates de SnO_2, résultant de la ségrégation de l'argent et de l'oxyde d'étain, crée des points faibles dans la microstructure des dépôts. Une rupture fragile se propage selon le plan de la state de SnO2 (Figure VI.44).

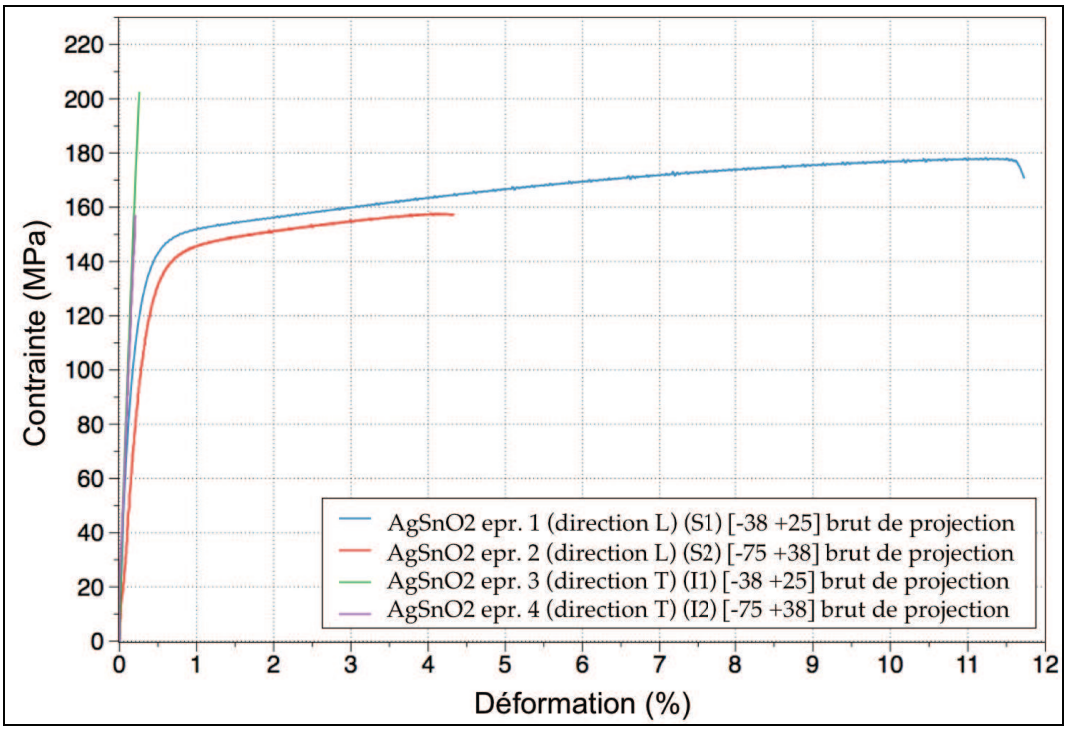


Figure VI. 42 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur des composites $AgSnO_2$.

En vue de dessus, les zones plus homogènes se caractérisent par un faciès de rupture ductile. La rupture semble s'amorcer autour des grosses particules de SnO_2 (Figure VI.45). L'emploi de renforts plus fins, si ceux-ci s'avéraient projetables, éviterait de trop affaiblir localement la microstructure. Ce raisonnement serait tout à fait recevable pour des matériaux élaborés par frittage mais pas dans le cas du cold spray.

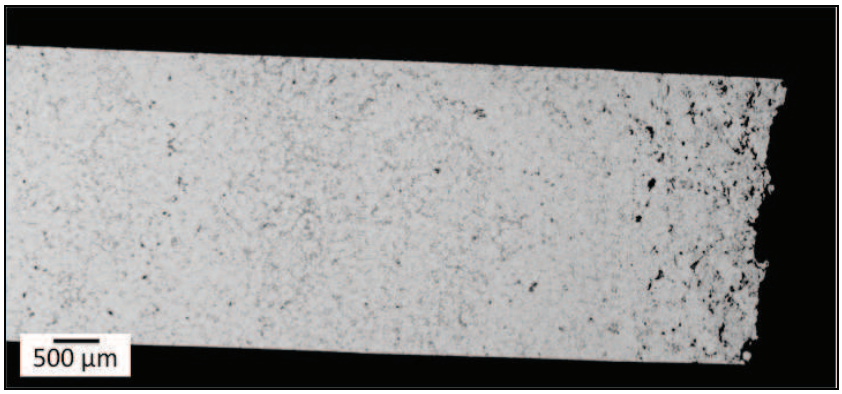


Figure VI. 43 : Coupe longitudinale de l'éprouvette notée $AgSnO_2$ epr.4 observée en mode électrons rétrodiffusés.

Fins ou gros, les renforts sont systématiquement localisés dans les interfaces qui garantissent la résistance mécanique de la microstructure. Aussi à volume de renfort fixé, l'utilisation de renforts fins couvrirait une surface plus importante de l'interface ce qui ne résoudrait en rien le problème. En ce sens, obtenir des propriétés mécaniques équivalentes à celles de la matrice seule en ajoutant des renforts céramiques est simplement utopique. L'intérêt est d'avoir un maximum de contacts Ag/Ag impliquant le recours à une poudre composite.

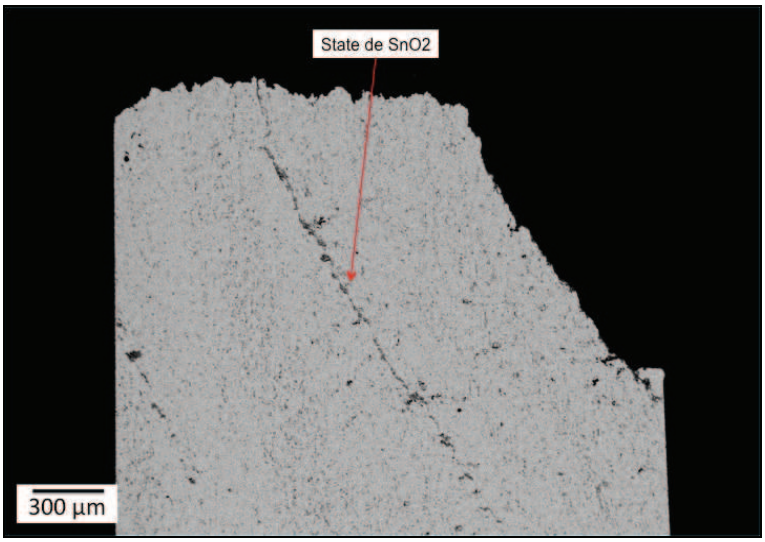


Figure VI. 44 : Coupe longitudinale de l'éprouvette notée $AgSnO_2$ epr.3 observée en mode électrons rétrodiffusés.

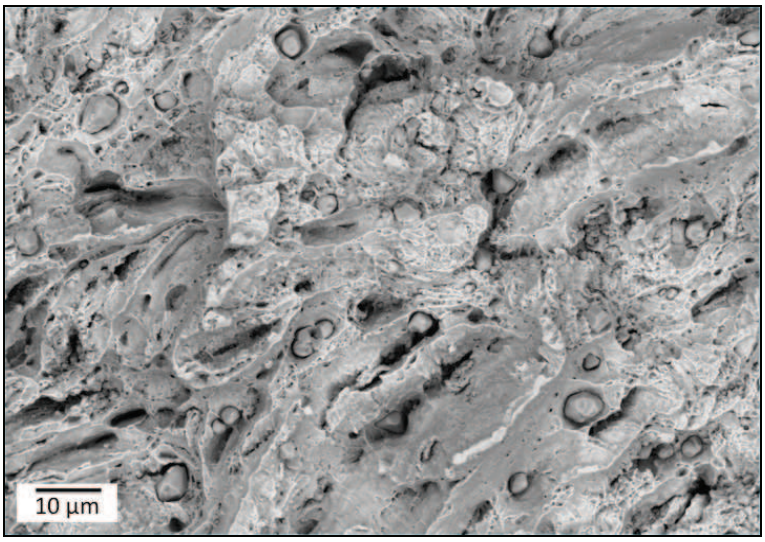


Figure VI. 45 : Faciès de rupture de l'éprouvette $AgSnO_2$ epr.3 observé en mode électrons rétrodiffusés.

5.1.3. Influence du traitement thermique

5.1.3.1. Comportement pour des poudres irrégulières

Le comportement mécanique des éprouvettes traitées devient élastique plastique de manière analogue à celui de la matrice seule lorsque qu'un traitement thermique est appliqué (Figure VI.46). L'utilisation d'une poudre fine I1 augmente les propriétés mécaniques tant pour les limites d'élasticité et la limite à rupture que pour l'allongement à rupture. Un traitement thermique consistant en une montée à 350°C, suivi d'un maintien de 15 min puis d'un refroidissement à température ambiante par 2 fois (cyclage) améliore sensiblement l'allongement à rupture ($AgSnO_2$ epr. 6).

Des fissures sont révélées après attaque chimique de l'argent (Figure VI.47). Celles-ci sont orientées perpendiculairement à la direction de projection et se cantonnent principalement dans les zones présentant une forte concentration en SnO_2. Comme le SnO_2 se dépose sous forme de strates, ces fissures s'étendent sur toute la longueur du fût. Cette fissuration est perceptible par la variation du diamètre du fût pouvant augmenter de 30 µm. Les origines de ce

phénomène ne sont pas identifiées. La différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'argent et de l'oxyde d'étain peut engendrer des contraintes lors du traitement. En effet, l'oxyde d'étain, du fait de son coefficient de dilatation plus faible, va s'opposer à la dilatation de l'argent lors de la montée en température. Les contraintes pourraient se relaxer sous forme de fissures.

Ces fissures sont responsables de la ductilité limitée du composite. De plus, une direction de sollicitation perpendiculaire les rendrait encore plus critiques.

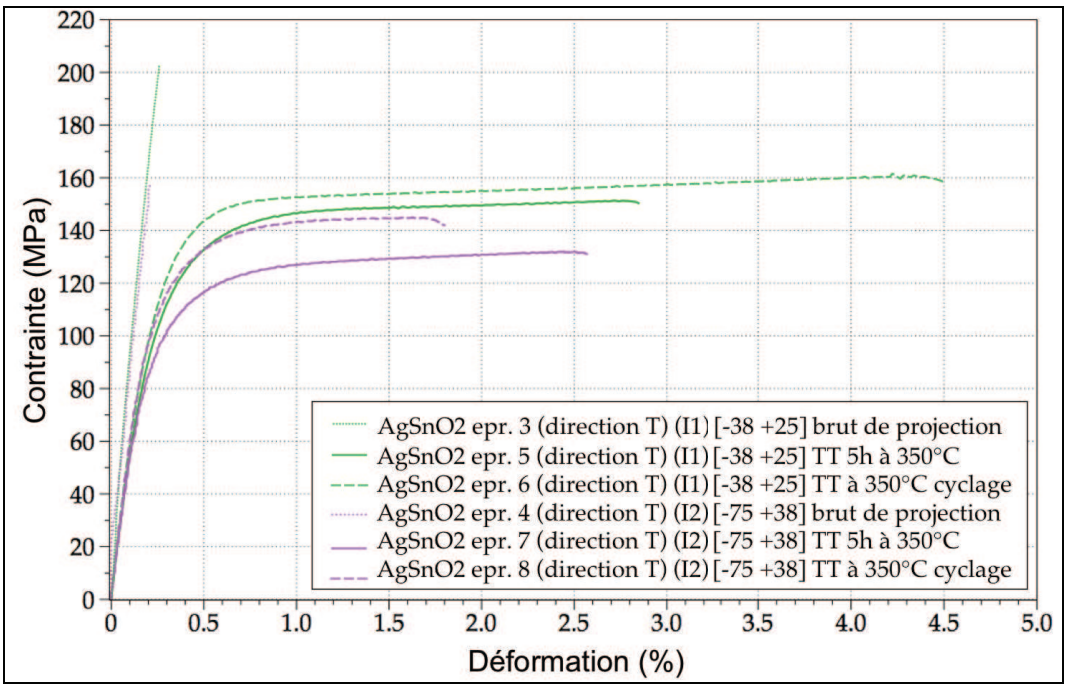


Figure VI. 46 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur des composites $AgSnO_2$ élaborés à partir d'une matrice d'argent irrégulière.

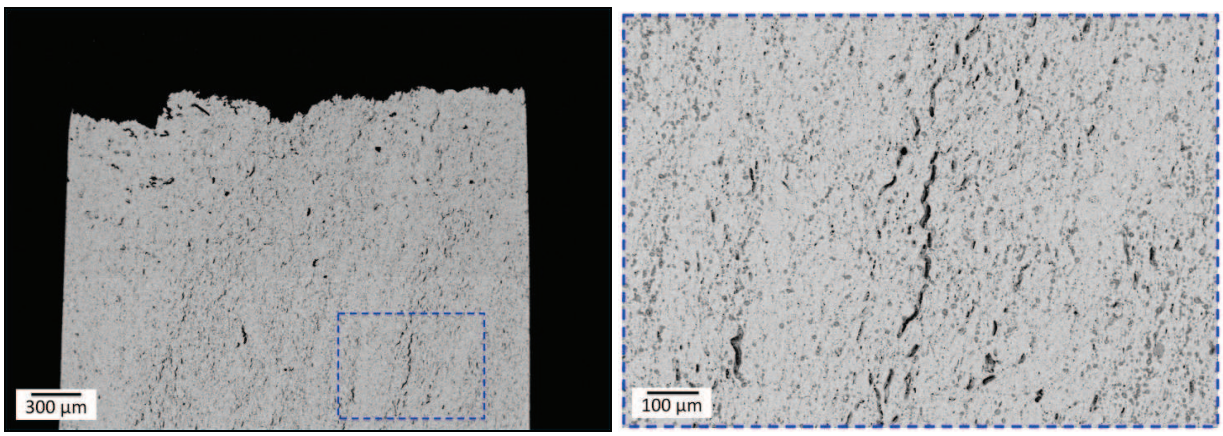


Figure VI. 47 : Coupe longitudinale de l'éprouvette notée $AgSnO_2$ epr.5 observée en mode électrons rétrodiffusés. Vue générale et vue de détail.

5.1.3.2. Comportement pour des poudres sphériques

Les traitements thermiques appliqués sur les éprouvettes élaborées avec la poudre S1 n'ont pas amélioré l'allongement à rupture (Figure VI.48). Seule une chute des limites d'élasticité et à rupture est constatée. Dans le cas des éprouvettes élaborées avec la poudre S2, l'allongement à rupture s'est accru considérablement avec les traitements thermiques. Un

problème de régulation de température est intervenu pour le traitement devant être effectué à 350°C. Une température de 470°C a été maintenue durant 5h. Aucune différence n'est perçue par rapport au traitement à 650°C. La recristallisation doit atteindre un niveau équivalent pour les deux températures.

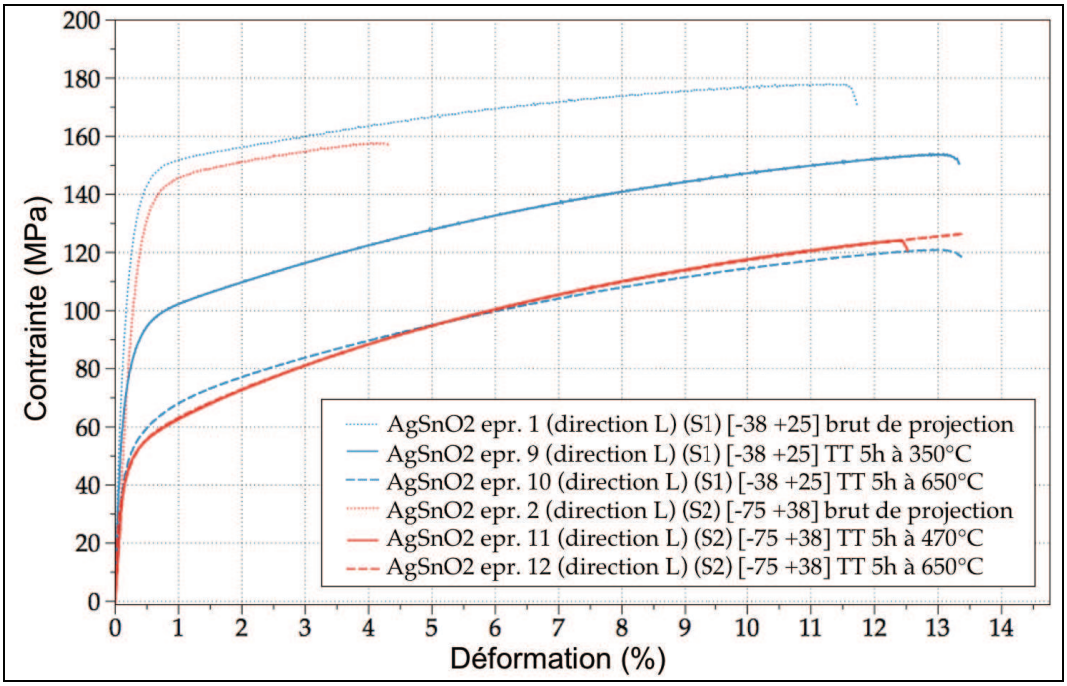


Figure VI. 48 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur des composites $AgSnO_2$ élaborés à partir d'une matrice d'argent sphérique.

Les faciès de rupture de l'éprouvette $AgSnO_2$ epr. 9 indiquent une rupture principalement amorcée par les pores (Figure VI.49a). L'effet des pores devient ici prépondérant par rapport aux éprouvettes élaborées avec la poudre I1. En effet, les fractions de porosité déterminées dans le chapitre IV s'élevaient à 0,004% (poudre I1) et 0,42% (poudre S1). Les fissures observées précédemment au sein des strates de SnO_2 ne sont pas retrouvées avec la poudre S1 (Figure VI.49b). Ceci est confirmé par la stabilité dimensionnelle du fût après le traitement thermique.

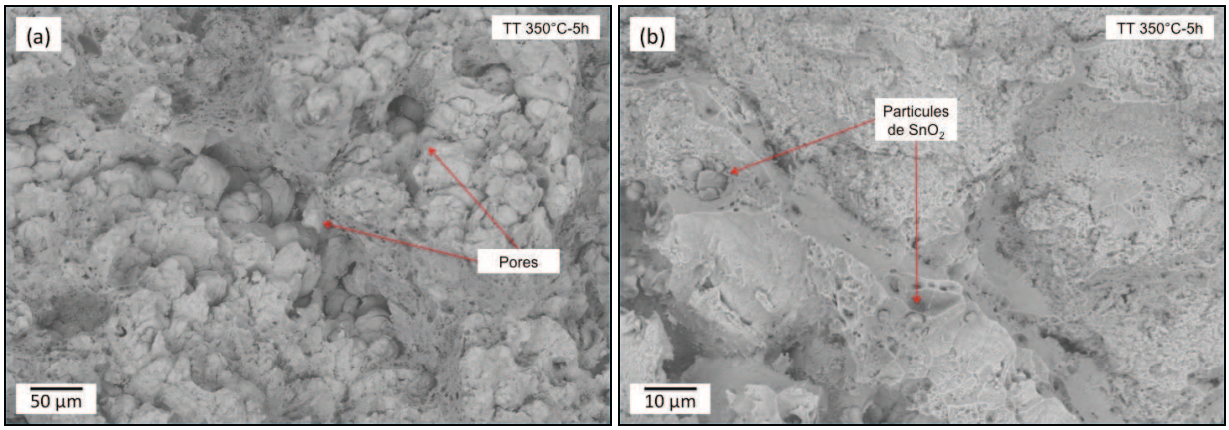


Figure VI. 49 : Faciès de rupture de l'éprouvette $AgSnO_2$ epr.9 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Rupture amorcée sur un pore, (b) Particules de SnO_2.

Nature / direction	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
AgSnO2 epr.1	S1	aucun	140	171	11,4	98000
AgSnO2 epr.2	S2	aucun	135	157	4	50000
AgSnO2 epr.2'	S2	aucun	130	144	0,5	55000
AgSnO2 epr.2''	S2	aucun	131	145	0,5	72000
AgSnO2 epr.3	I1	aucun	/	202	< 0,1	111500
AgSnO2 epr.3'	I1	aucun	/	165	< 0,1	91500
AgSnO2 epr.4	I2	aucun	/	157	< 0,1	99000
AgSnO2 epr.4'	I2	aucun	/	110	< 0,1	79000
AgSnO2 epr.5	I1	350°C - 5h	122	151	2,6	61000
AgSnO2 epr.5'	I1	350°C - 5h	125	150	2,2	57000
AgSnO2 epr.6	I1	350°C cycl.	140	159	4,2	66000
AgSnO2 epr.7	I2	350°C - 5h	110	130	2,3	54000
AgSnO2 epr.7'	I2	350°C - 5h	/	73	< 0,1	60000
AgSnO2 epr.8	I2	350°C cycl.	128	145	1,6	58000
AgSnO2 epr.9	S1	350°C - 5h	92	150	13	70000
AgSnO2 epr.9'	S1	350°C - 5h	86	114	2,8	65000
AgSnO2 epr.10	S1	650°C - 5h	53	120	13	46000
AgSnO2 epr.10'	S1	650°C - 5h	52	116	11	48000
AgSnO2 epr.11	S2	470°C	51	124	12	37000
AgSnO2 epr.11'	S2	470°C	50	117	10	41000
AgSnO2 epr.12	S2	650°C - 5h	48	127	13	52000
AgSnO2 epr.12'	S2	650°C - 5h	45	103	7	46000

Table VI. 8 : Synthèse des propriétés mécaniques déterminées pour des dépôts composites $AgSnO_2$ obtenus par mélange de poudres.

5.2. Dépôts composites $AgSnO_2$ poudre CVD

5.2.1. Comportement dans l'état brut de projection

L'utilisation de la poudre CVD notée (L) permet de garantir un taux de renfort identique entre le mélange initial et le dépôt tout en s'accompagnant d'une bonne homogénéité et une porosité quasiment nulle. Microstructuralement parlant, ce dépôt apparaît comme idéal à l'issue du chapitre IV.

Dans un état brut de projection, le comportement mécanique est élastique fragile. La limite à rupture est élevée, comparable à celle des meilleurs dépôts d'argent pur. L'intérêt d'avoir des contacts interfaciaux Ag/Ag évite l'effet fragilisant de l'oxyde d'étain (Figure VI.50).

De plus, les 2 éprouvettes brutes de projection étudiées ($AgSnO_2$ epr.1 et 1') ont des propriétés mécaniques identiques témoignant d'une microstructure maitrisée et surtout non affectée par une mauvaise coulabilité (Table VI.9).

L'analyse fractographique sur coupe longitudinale confirme une absence de défauts de grande taille (Figure VI.51) sur la totalité de l'éprouvette. Une attaque chimique ne révèle pas de décohésion interfaciale (Figure VI.52a). La taille de gains dans les zones riches en argent est de quelques microns comme résultat de l'ajout de poudre S0. Il est difficile de déterminer cette taille de grains dans les zones riches en SnO2, la gangue initiale, de structure colonnaire, étant composée de grains nanométriques (Figure VI.52b).

L'analyse des faciès de rupture permet de conclure à une rupture ductile (Figure VI.53). Néanmoins, la taille submicronique de l'ensemble des cavités observées, à l'exception de celles

relatives au déchaussement d'oxydes, indique une rupture se produisant préférentiellement au sein de la gangue d'argent, hypothèse renforcée par la présence d'un oxyde au sein de chaque région ductile. Les zones riches en argent de type S0 ont, par conséquent, des propriétés mécaniques supérieures malgré une taille de grains plus élevée.

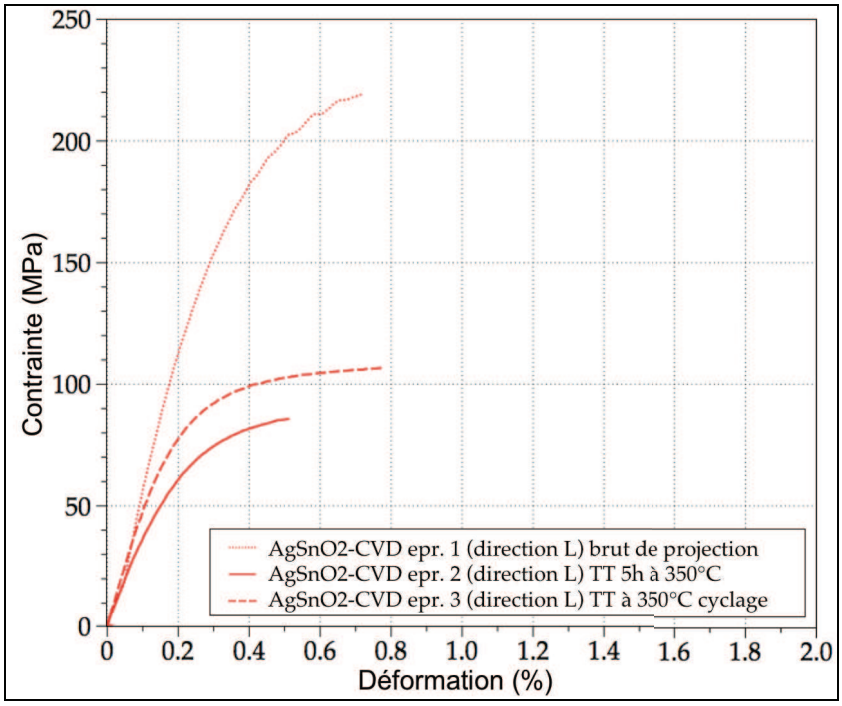


Figure VI. 50 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur des composites $AgSnO_2$ élaborés à partir de la poudre CVD (L).

Nature	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
$AgSnO_2$ CVD epr.1	L+ S0	aucun	195	220	0,3	93000
$AgSnO_2$ CVD epr.1'	L+ S0	aucun	195	214	0,3	90000
$AgSnO_2$ CVD epr.2	L+ S0	350°C - 5h	80	86	0,25	40000
$AgSnO_2$ CVD epr.2'	L+ S0	350°C - 5h	60	68	0,25	25000
$AgSnO_2$ CVD epr.3	L+ S0	350°C cycl.	98	107	0,6	51000

Table VI. 9 : Synthèse des propriétés mécaniques déterminées pour des dépôts composites $AgSnO_2$ obtenus à partir d'une poudre composite CVD (L) mélangée avec la poudre d'argent fin (S0).

Les études se référant aux matériaux nanocristallins [MEY06] leur attribuent des propriétés mécaniques qui sont bien souvent supérieures à celles du même matériau ayant une taille de grains supérieure. Il en est ainsi de la limite d'élasticité conformément à la loi de Hall-Petch (hormis dans la zone d'inversion de pente de cette loi). La ductilité augmente, elle aussi, du moins si la taille de grains ne devient pas trop faible, typiquement inférieure à 25 nm. Les procédés d'élaboration des matériaux nanocristallins induisent une histoire thermique et mécanique qui influence fortement l'écoulement plastique. Ainsi, les principales sources identifiées qui limitent la ductilité sont les artéfacts dus aux procédés d'élaborations (pores), l'amorçage de fissures, et les instabilités microstructurales entraînant une localisation de la déformation plastique.

Figure VI. 51 : Coupe longitudinale de l'éprouvette notée $AgSnO_2$ CVD epr.1 observée en mode électrons rétrodiffusés.

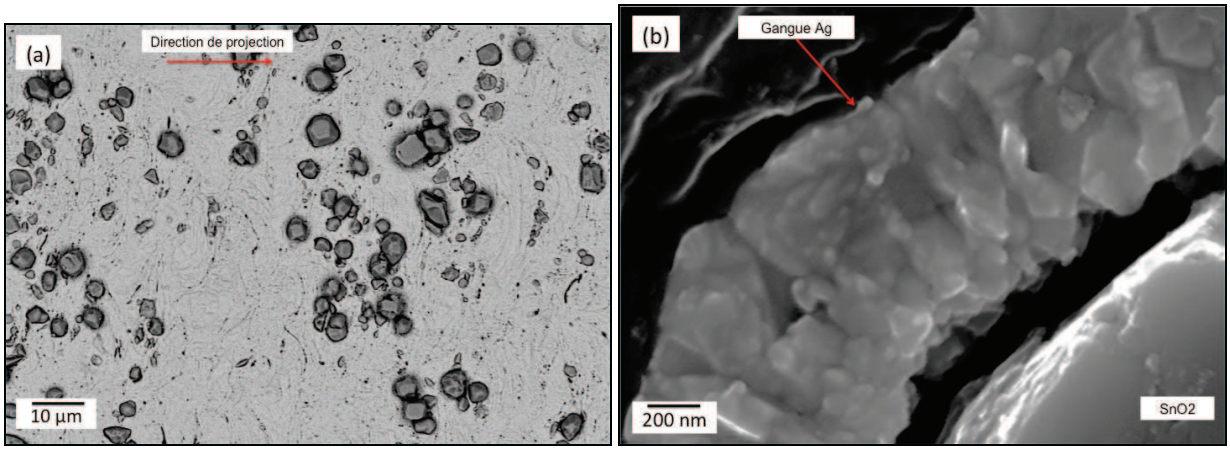


Figure VI. 52 : Clichés MEB relatifs à la poudre CVD (L) : (a) Visualisation de la déformation à cœur, (b) Structure nanocristalline de la gangue d'argent.

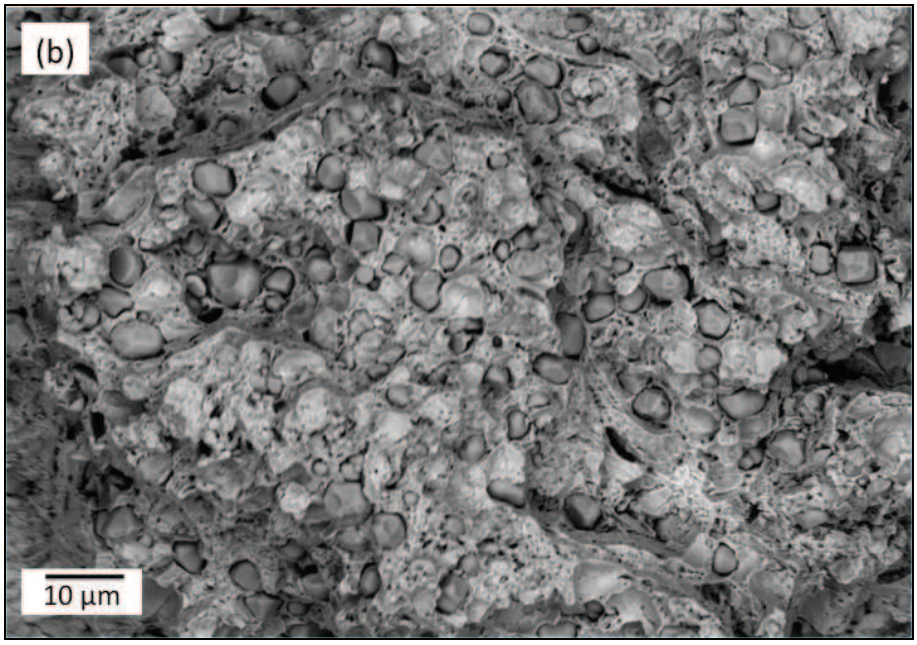


Figure VI. 53 : Faciès de rupture de l'éprouvette $AgSnO_2$ CVD epr.1 observé en mode électrons rétrodiffusés.

5.2.2. Etude des défauts au sein de la poudre CVD

Un dépôt élaboré avec la poudre CVD seule a fait l'objet d'une découpe FIB en vue de la préparation d'une lame mince. Outre l'analyse de la lame, la découpe s'avère être informative. Chaque étape de l'amincissement s'accompagne d'un cliché MEB (Figure VI.54a) permettant d'effectuer une reconstruction volumique du matériau aminci (Figure VI.54b). Cette technique, appelée nanotomographie, a déjà fait ses preuves pour l'étude de ce type de matériau [MUC08].

Ce mode de préparation met au jour une microporosité impossible à observer par métallographie classique ou microtomographie compte tenu de leur résolution. Ces micropores sont localisés autour des particules d'oxydes témoignant d'une adhésion partielle de l'argent autour de l'oxyde d'étain. Cela n'est pas surprenant car la mouillabilité de l'oxyde d'étain par l'argent n'est pas très bonne. Des pores intergranulaires montrent que le dépôt CVD n'est pas homogène, dû probablement à la création d'agrégats d'oxyde d'étain pendant le dépôt.

La présence de ces micropores tend à expliquer la rupture localisée dans les zones du dépôt constituées par la poudre CVD. Ces pores ne sont pas réduits durant la projection cold spray. La gangue en argent ne présente donc pas une aptitude particulière à la déformation.

Les dépôts CVD étant souvent sujets à des contraintes résiduelles significatives, un détensionnement voire une recristallisation par traitement thermique de la poudre avant projection pourrait augmenter la ductilité de la gangue.

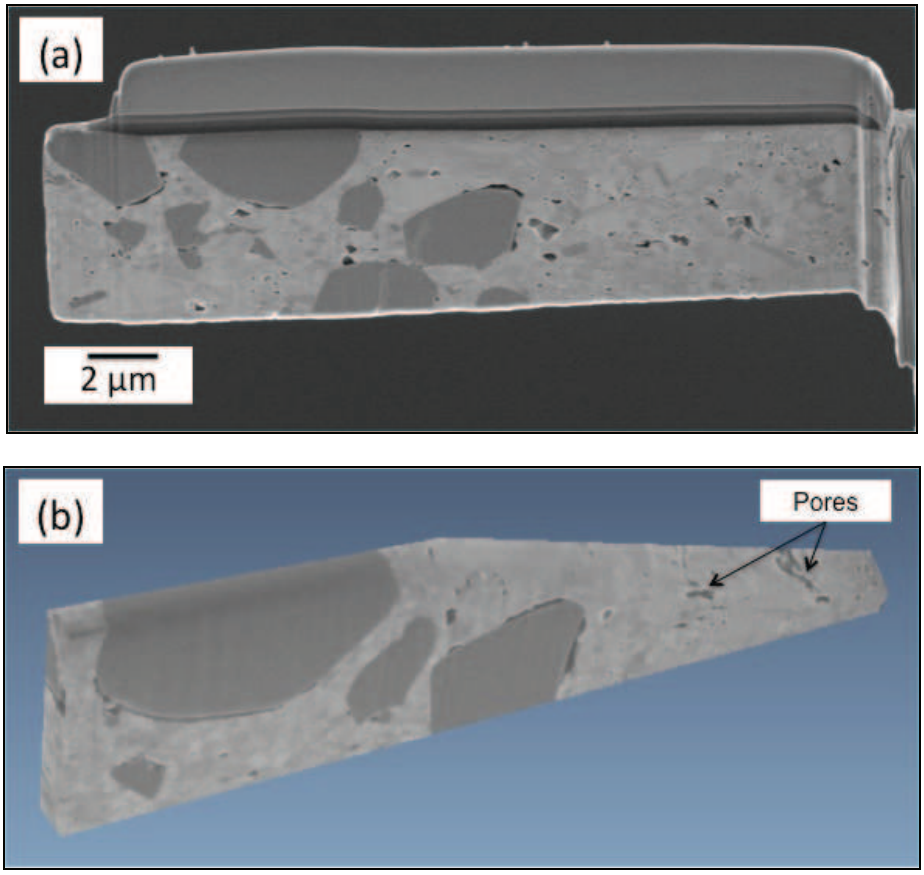


Figure VI. 54 : préparation d'une lame mince $AgSnO_2$ (poudre L) : (a) Cliché MEB de la lame en cours d'amincissement, (b) Reconstruction volumique à partir de 8 clichés successifs.

5.2.3. Influence du traitement thermique

Les dépôts ont fait l'objet d'un traitement thermique pour leur assurer de la ductilité. Les courbes de traction après traitement thermique ne montrent, cependant, aucun regain de ductilité par rapport à l'état brut de projection. Le procédé d'élaboration des poudres n'exclut

pas la présence de gaz occlus au sein des particules si nous nous référons aux pores observés au voisinage des particules de SnO_2. Ces poches de gaz ont pu s'expandre durant le traitement thermique et créer les fissures présentes sur le faciès de rupture (Figure VI.55a et b). Encore, la migration des lacunes aux joints de grains ou de macles a pu ajouter une porosité supplémentaire qui fragilise plus encore la microstructure. La fissuration développée dans ces dépôts est supérieure à celle des dépôts $AgSnO_2$ traités obtenus par mélange de poudre. La variation de volume atteint près de 100 µm sur le diamètre du fût.

Le procédé CVD se déroule à des températures élevées. A ces températures, les mécanismes de diffusion sont activés. Ainsi l'analyse d'une lame MET $AgSnO_2$ par profil EDX montre une interdiffusion entre la gangue d'argent déposée par CVD et l'oxyde d'étain (Figure VI.56). De ce fait, il existe une adhérence entre les deux constituants alors que cela n'est pas le cas par mélange de poudres où l'oxyde d'étain agit comme une inclusion dans la matrice d'argent. Lors des variations de température, les contraintes interfaciales dues à la dilatation différentielle entre l'oxyde et la gangue d'argent pourraient conduire à des ruptures entre les deux phases donc fragiliser le matériau. Les fissures macroscopiques observées dans les dépôts peuvent être le résultat de la coalescence des pores et des décohésions interfaciales (Figure VI.55).

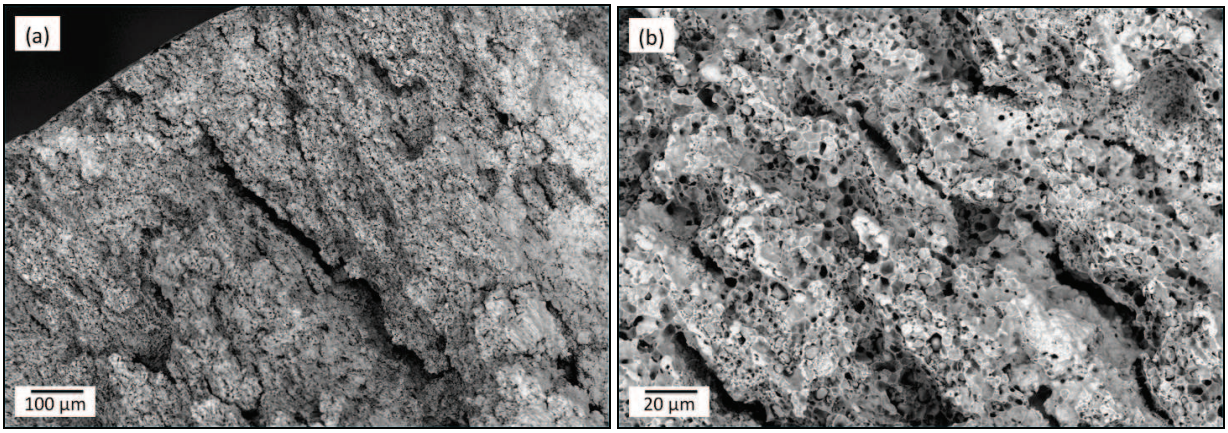


Figure VI. 55 : Faciès de rupture de l'éprouvette $AgSnO_2$ CVD epr.2 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Fissure macroscopique, (b) Réseau de petites fissures.

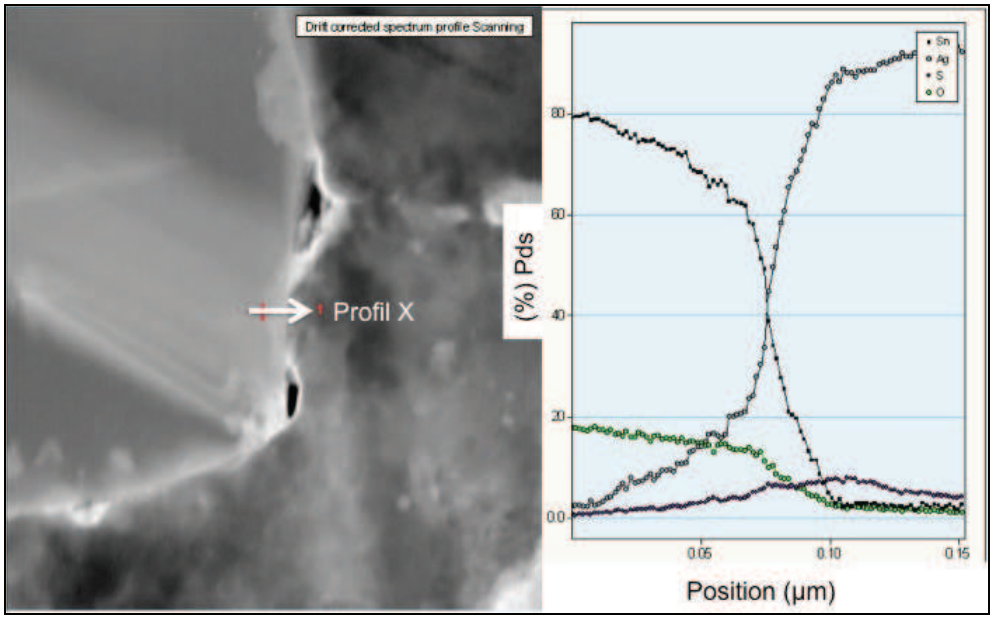


Figure VI. 56 : Profil EDX au travers d'une interface SnO_2/ Ag.

5.3. Dépôts composites AgNi

5.3.1. Comportement dans un état brut de projection

Les essais de traction effectués sur les composites AgNi sont dans la lignée des conclusions entrevues par l'analyse 3D par microtomographie (Figure VI.57). Les fissures repérées à cœur dans les dépôts élaborés avec la poudre I2 sont responsables de caractéristiques mécaniques médiocres (AgNi epr.3 et 3').

L'utilisation de la matrice S0 améliore les propriétés mécaniques par rapport à la poudre I2 bien que le comportement reste élastique fragile. L'effet fragilisant de l'addition de nickel empêche une incursion dans le domaine plastique, généralement constatée par l'emploi de poudres sphériques. Le réseau de pores observé dans les strates est révélateur de la fragilité de ces zones.

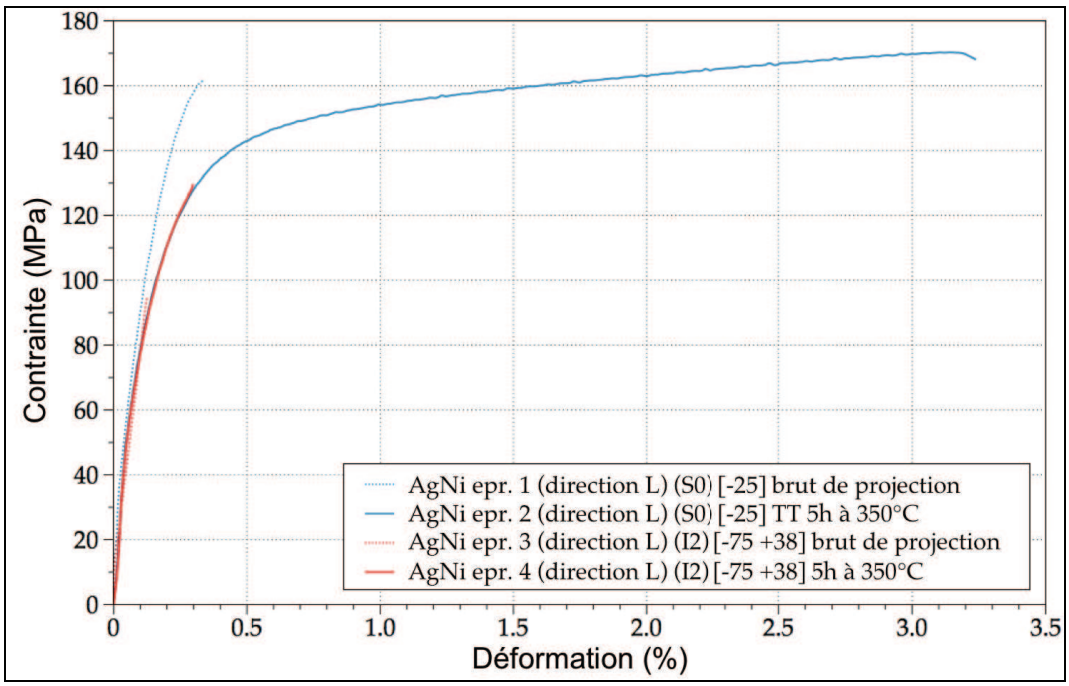


Figure VI. 57 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur des composites AgNi élaborés à partir de mélanges de poudres.

Nature	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
AgNi epr.1	S0 + N	aucun	/	162	0,1	98000
AgNi epr.1'	S0 + N	aucun	/	120	0,1	69000
AgNi epr.2	S0 + N	350°C - 5h	130	171	3	112000
AgNi epr.3	I2 + N	aucun	/	95	<0,1	97000
AgNi epr.3'	I2 + N	aucun	/	16	<0,1	/
AgNi epr.4	I2 + N	350°C - 5h	129	129	0,2	105000

Table VI. 10 : Synthèse des propriétés mécaniques déterminées pour des dépôts composites Ag Ni obtenus à partir de mélanges de poudres.

Les fractographies réalisées se réfèrent uniquement aux dépôts élaborés avec la matrice fine (Figure VI.58). Les origines de la rupture sont les strates de nickel comme le confirme localement l'allure du faciès qui épouse parfaitement ces défauts d'homogénéité. La naissance des fissures s'effectue indifféremment aux interfaces Ni/Ni ou Ag/Ni. Les conditions de projection ne sont pas suffisantes pour occasionner l'adhérence des particules de Ni.

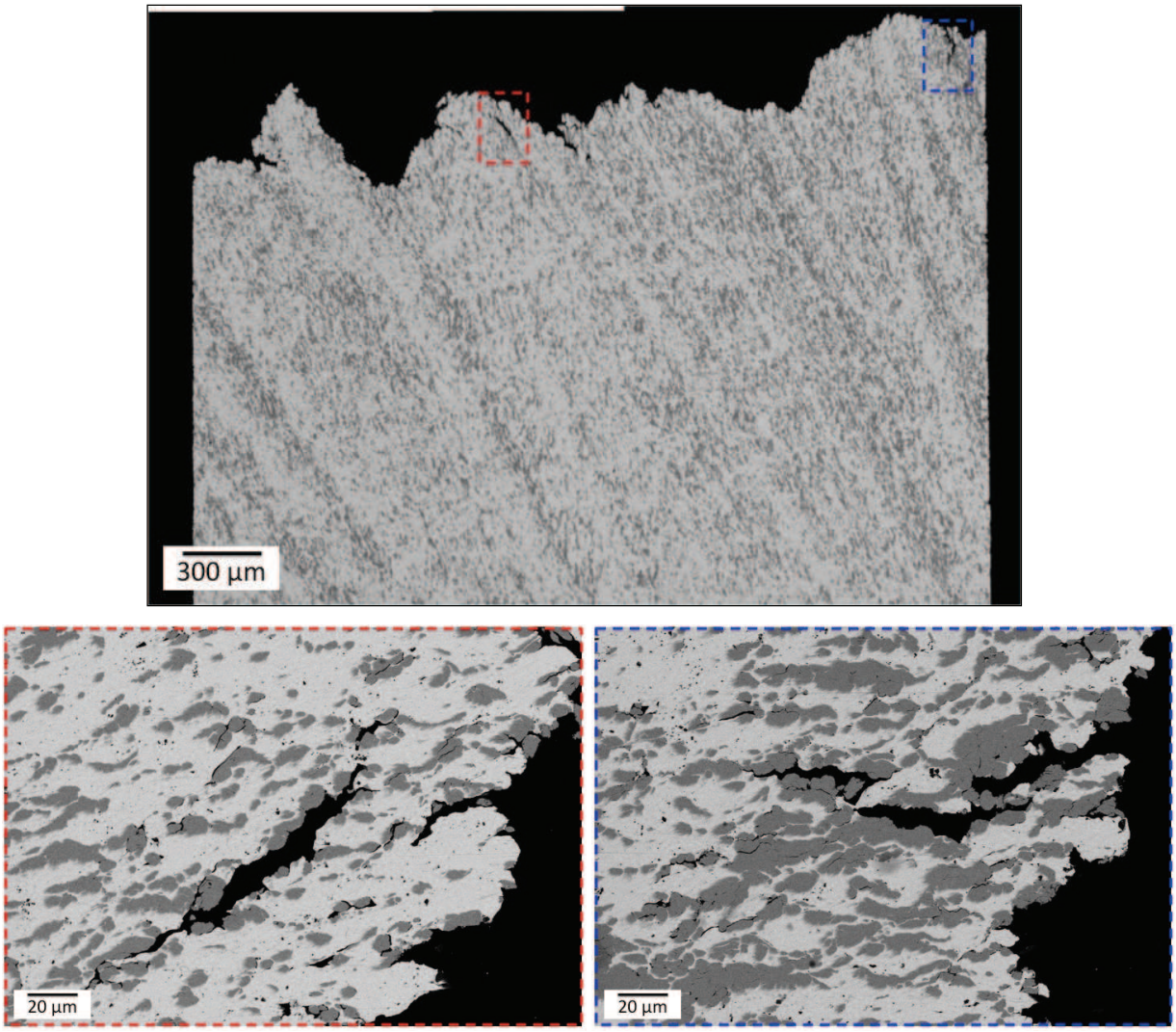


Figure VI. 58 : Coupe longitudinale de l'éprouvette notée AgNi epr.1 observée en mode électrons rétrodiffusés.

5.3.2. Influence du traitement thermique

Un traitement thermique à 350°C améliore de manière notable l'allongement à rupture pour la microstructure la plus fine (Figure VI. 57) qui passe d'un allongement quasiment nul à 3%. Contrairement aux autres nuances, la limite à rupture augmente après le traitement thermique.

L'analyse des faciès de rupture bruts de projection (Figure VI.59a) ou traités (Figure VI.59b) n'a pas révélé de différence de morphologie flagrante si ce n'est une apparence plus ductile de l'argent après de traitement. Aucune variation dimensionnelle du fût n'est constatée, le traitement n'endommage donc pas le dépôt à la différence des dépôts renforcés par SnO2.

L'intérêt du traitement pour ce type de dépôt se justifie donc particulièrement.

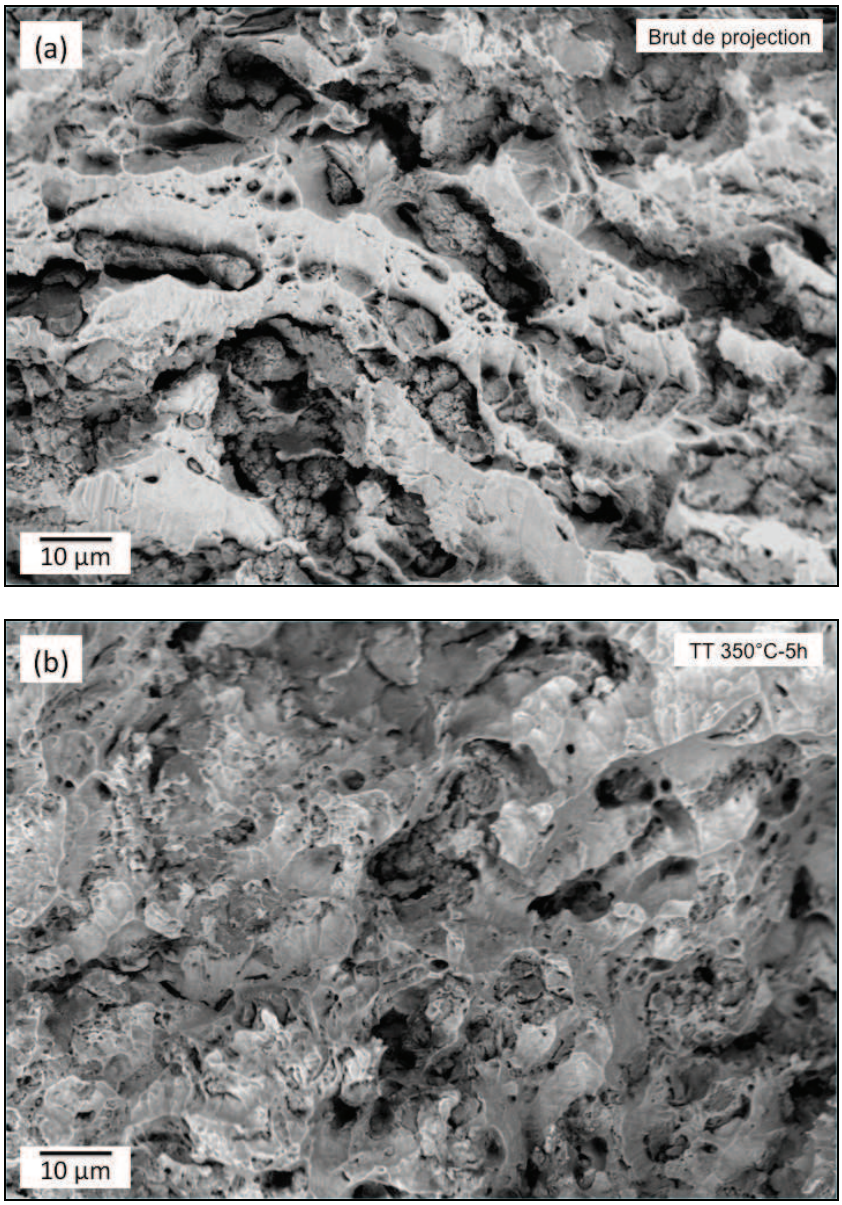


Figure VI. 59 : Faciès de rupture d'éprouvettes AgNi observés en mode électrons rétrodiffusés : (a) Etat brut de projection, (b) Etat traité thermiquement 350°C - 5h.

5.4. Dépôts composites AgCu

5.4.1 Comportement mécanique à l'état brut de projection

L'étude des dépôts composites AgCu se veut être le complément de celle relative aux dépôts AgNi. En effet à la différence du nickel, les paramètres de projection utilisés sont adaptés au cuivre. D'autre part, le chapitre III a mis en évidence des mécanismes d'adhésion entre (Ag, Cu).

Dans le chapitre IV, nous avons montré que la proportion de cuivre incorporée au dépôt était plus élevée dans le cas de la poudre fine C1 que dans celui de la poudre grossière C2.

5.4.1.1. Dépôt élaboré avec les poudres S2+C2

Dans un état brut de projection, les propriétés mécaniques des éprouvettes AgCu epr. 1 et 1' sont identiques à celles de matrice S2 seule (Figure VI.60). Contrairement à tous les autres dépôts composites, la matrice d'argent n'est pas fragilisée par l'ajout du cuivre.

Cependant, l'analyse de coupes longitudinales montre que l'adhérence Ag/Cu n'est pas équivalente à l'adhérence Ag/Ag (Figure VI.61). Les ruptures rencontrées le sont principalement aux interfaces Ag/Cu. La présence d'une couche d'oxydes à la surface de la poudre de cuivre fragilise sensiblement l'interface et limite l'adhérence.

Certaines particules de cuivre sont déchaussées de la matrice d'argent sans la moindre trace pouvant témoigner d'une adhérence Ag/Cu (Figure VI.62a). Quelques rares particules de cuivre présentent des fragments d'argent adhérents (Figure VI.62b). Localement, la résistance de l'interface AgCu peut être supérieure à la résistance mécanique d'une particule d'argent.

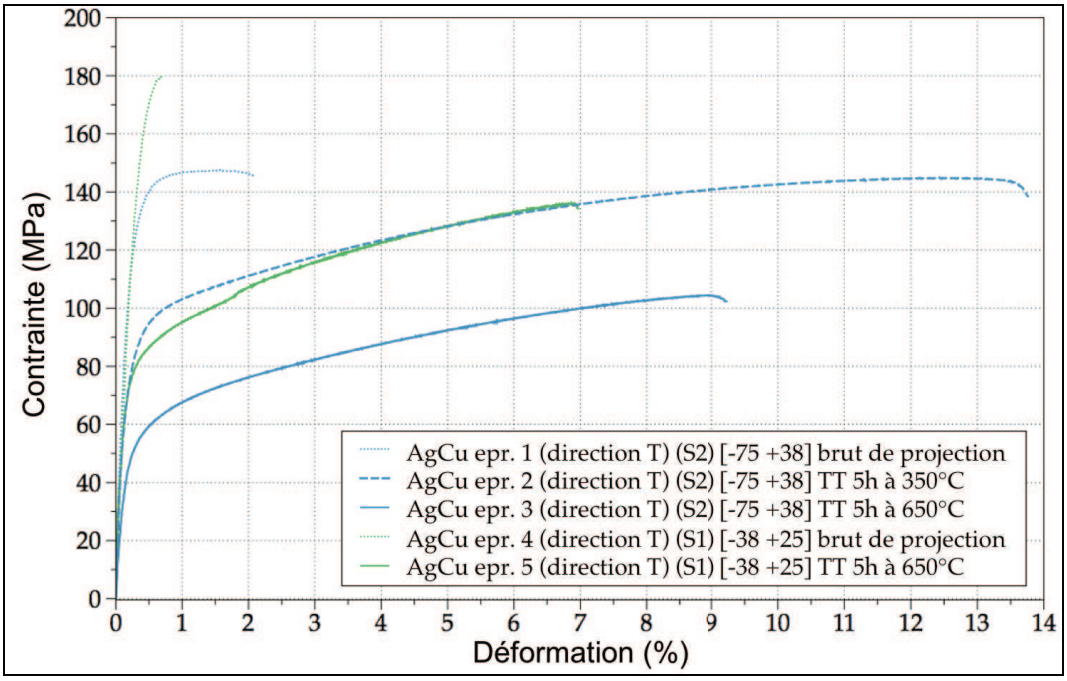


Figure VI. 60 : Evolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Essais de traction sur des composites AgCu élaborés à partir de mélanges de poudres.

Nature	Nature de la poudre	Traitement thermique	Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite à rupture Rm (MPa)	Allongment à rupture (%)	Module d'Young (MPa)
AgCu epr.1	S2 + C2	aucun	132	148	1,8	86000
AgCu epr.1'	S2 + C2	aucun	130	145	1,8	84000
AgCu epr.2	S2 + C2	350°C - 5h	88	145	13,4	61000
AgCu epr.3	S2 + C2	650°C - 5h	55	105	9	39000
AgCu epr.4	S1 + C1	aucun	179	179	0,2	63000
AgCu epr.4'	S1 + C1	aucun	/	150	< 0,1	64000
AgCu epr.5	S1 + C1	650°C - 5h	80	136	6,6	70000

Table VI. 11 : Synthèse des propriétés mécaniques déterminées pour des dépôts composites AgCu obtenus à partir de mélanges de poudres.

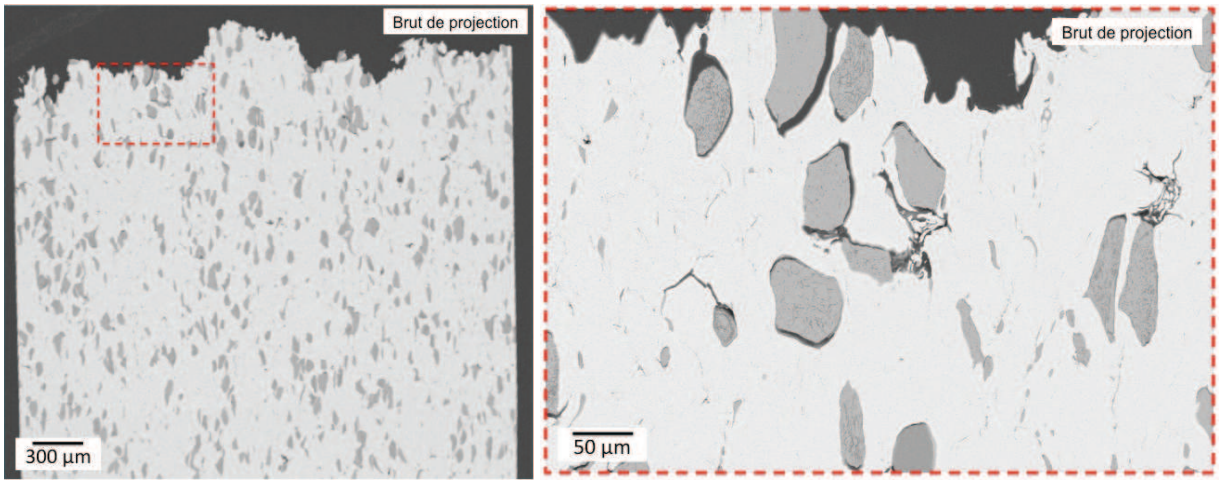


Figure VI. 61 : Coupe longitudinale de l'éprouvette notée AgCu epr.1 observée en mode électrons rétrodiffusés.

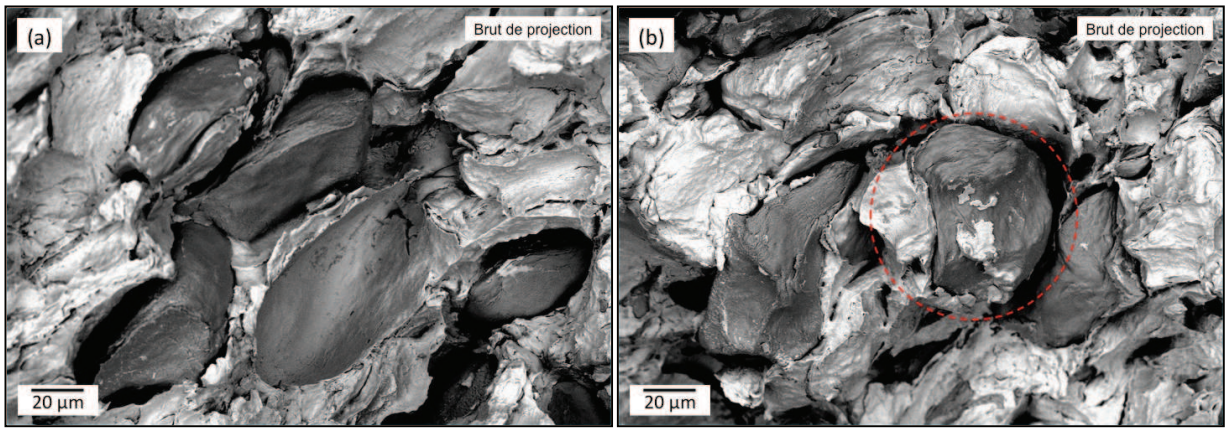


Figure VI. 62 : Faciès de rupture de l'éprouvette AgCu epr.1 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Déchaussement d'une particule de cuivre, (b) Traces d'argent sur une particule de cuivre.

5.4.1.2. Dépôt élaboré avec les poudres S1+C1

Le comportement de l'éprouvette AgCu epr. 4 est élastique fragile. L'ajout d'une plus forte proportion de cuivre empêche l'incursion dans le domaine plastique. L'effet de la granulométrie des poudres est perceptible par la limite d'élasticité plus élevée.

Les coupes longitudinales pointent un mécanisme de rupture localisé sur les strates de cuivre (Figure VI.63). Ces strates correspondent aussi aux zones les plus poreuses selon l'analyse par microtomographie.

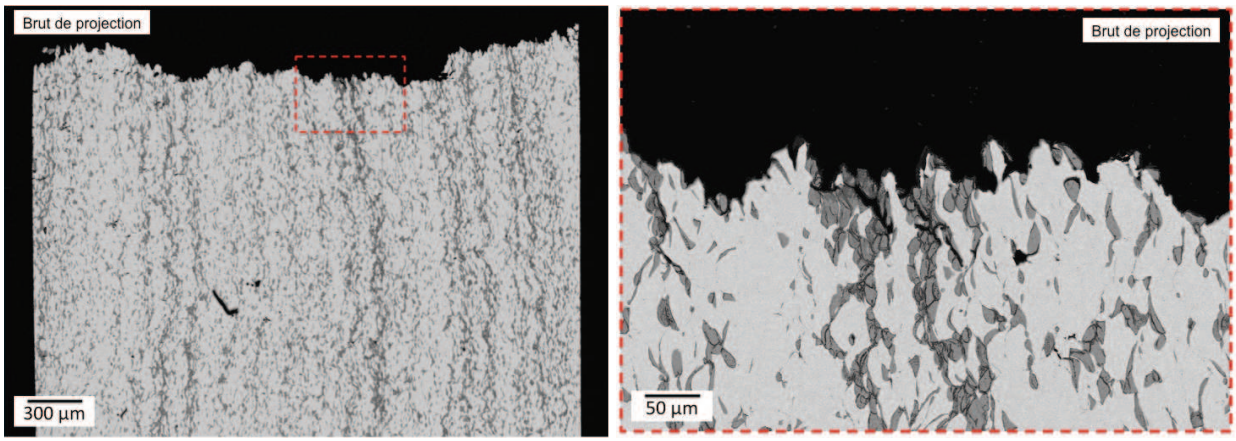


Figure VI. 63 : Coupe longitudinale de l'éprouvette notée AgCu epr.4 observée en mode électrons rétrodiffusés.

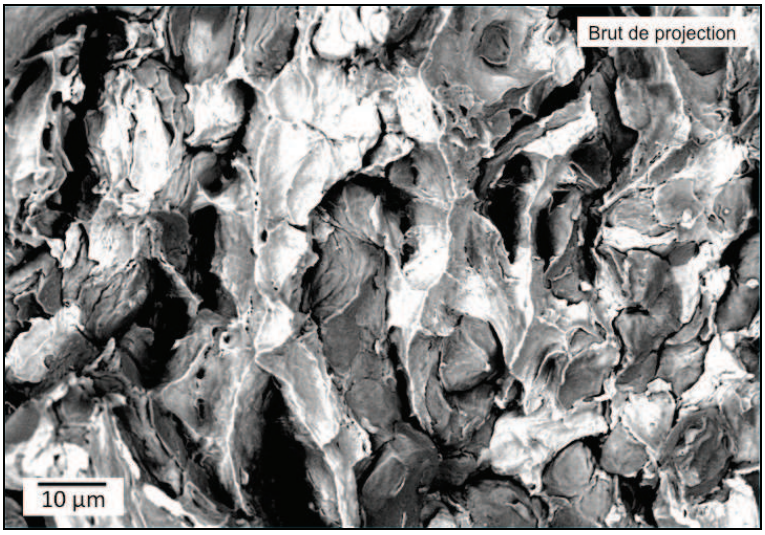


Figure VI. 64 : Faciès de rupture de l'éprouvette AgCu epr.4 observé en mode électrons rétrodiffusés.

5.4.2. Influence du traitement thermique

5.4.2.1. Dépôt élaboré avec les poudres S2+C2

Deux éprouvettes ont subi un traitement thermique, l'une à 350°C et l'autre à 650°C. Le traitement à 350°C porte l'allongement à rupture à 13,4%, allongement quasiment identique au dépôt composite AgSnO2 utilisant la poudre S2. L'effet néfaste d'un traitement à 650°C est encore constaté avec une limitation de l'allongement à 9%.

L'analyse fractographique se consacre à l'éprouvette traitée à 350°C. L'effet d'un traitement à 650°C est étudié sur l'autre dépôt AgCu. D'après la coupe longitudinale (Figure VI.65 vue générale), la rupture s'amorce par la création de fissures interfaciales Ag/Ag ou Ag/Cu sur la périphérie du fût de l'éprouvette. La porosité, réduite par l'effet de densification par martelage des particules de cuivre, n'est pas le facteur le plus influant dans ce cas.

Des clichés MEB à fort grandissement laissent à penser que certaines interfaces Ag/Cu sont très adhérentes (Figure VI.65 détail). D'autres zones se distinguent par la croissance d'oxydes à la surface de la particule de cuivre. Le caractère très hétérogène de l'adhérence lors de la projection cold spray se démontre encore ici. En effet, une telle croissance de la couche d'oxyde, probablement durant le traitement thermique, n'aurait pas pu se produire si l'interface Ag/Cu avait été en contact intime.

Les interfaces Cu/Cu sont rompues soulignant une adhérence plus faible que les interfaces Ag/Cu (Figure VI.66). L'adhésion Cu/Cu peut donc se révéler plus difficile du fait la couche d'oxydation superficielle de la poudre cuivre, la couche d'oxyde devant être au moins partiellement éliminée par rupture lors de l'impact.

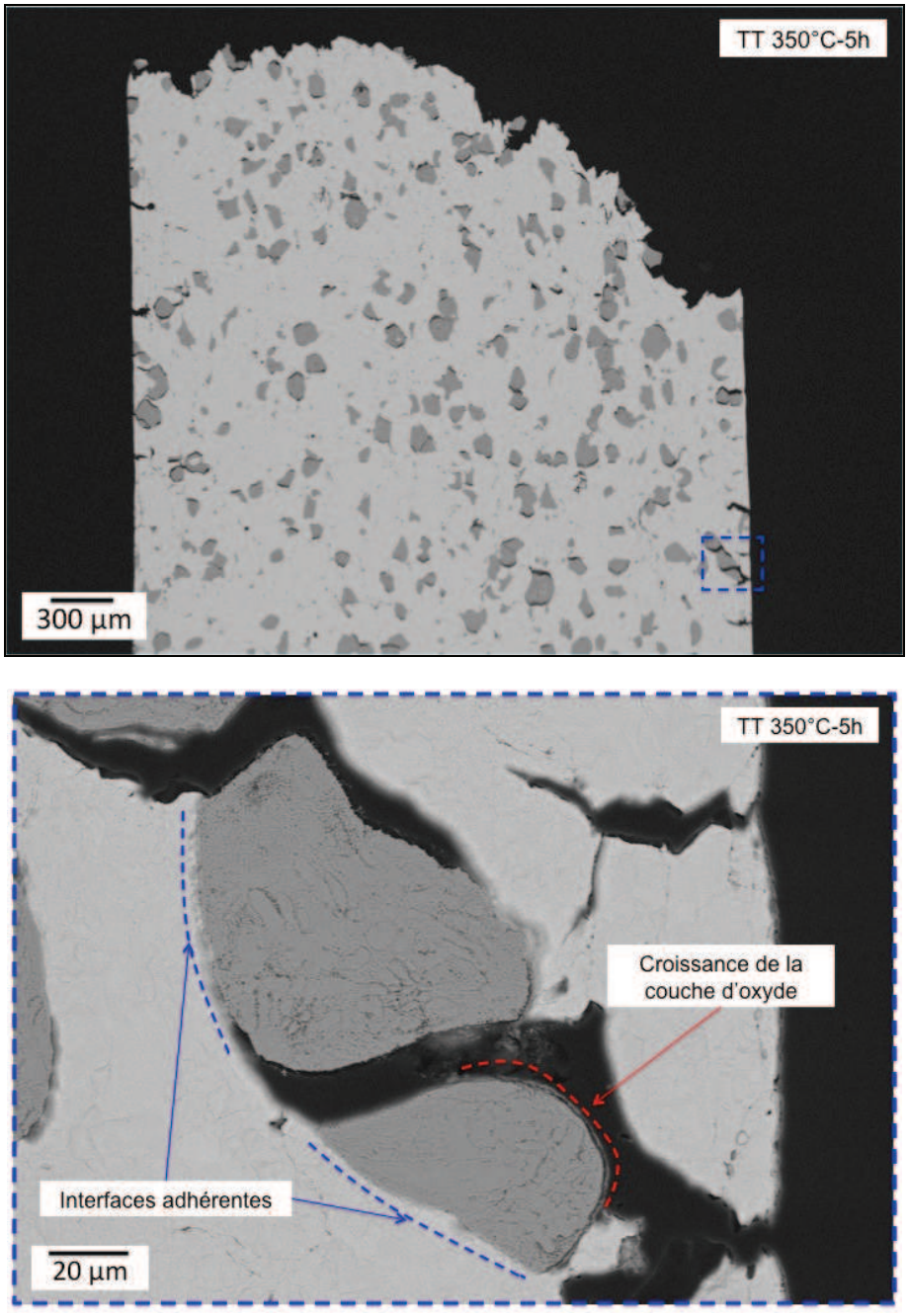


Figure VI. 65 : Coupe longitudinale de l'éprouvette notée AgCu epr.2 observée en mode électrons rétrodiffusés.

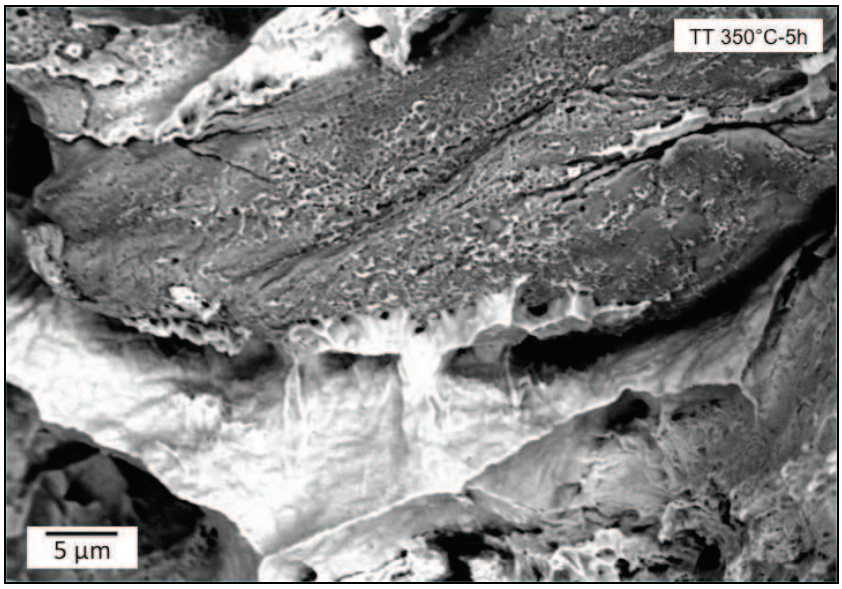


Figure VI. 66 : Faciès de rupture de l'éprouvette AgCu epr.2 observé en mode électrons rétrodiffusés.

5.4.2.2. Dépôt élaboré avec les poudres S1+C1

Dans le cas de cette microstructure fine (S1+C1), un traitement à 650°C a été appliqué. L'allongement à rupture qui s'élève à 6,6% reste plus faible que ceux des dépôts AgCu élaboré avec la matrice S2. Bien que l'observation des faciès de rupture à faible grandissement laisse penser à une rupture totalement ductile (Figure VI.67a), les zones ductiles sont séparées par un réseau de pores (Figure VI.67b) expliquant le faible allongement.

En coupe longitudinale, ces pores se retrouvent aussi bien dans l'argent que le cuivre. Dans l'argent, ces pores font suite à la recristallisation selon les mécanismes avancées lors de l'étude des lames MET d'argent. Le phénomène est analogue pour le cuivre mais s'accompagne d'une globulisation des oxydes aux interfaces (Figure VI.68b). Ces oxydes sont probablement présents à l'état initial dans la poudre. Il est en effet peu probable que cette oxydation survienne durant la projection compte tenu du temps de vol très réduit (quelques dizaines de microsecondes) et du caractère protecteur du gaz porteur. De plus, le traitement thermique était réalisé sous vide du fait de la présence du cuivre.

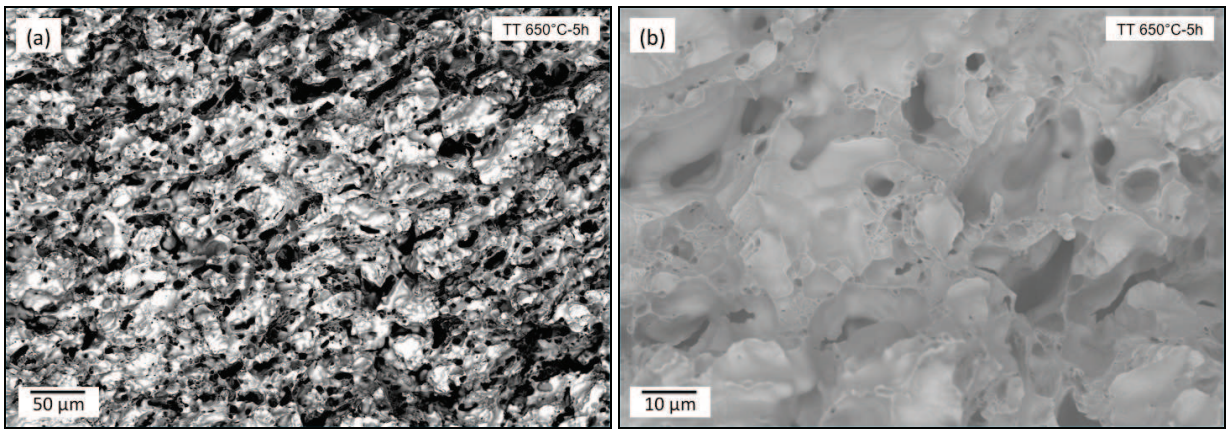


Figure VI. 67 : Faciès de rupture de l'éprouvette AgCu epr.5 observé en mode électrons rétrodiffusés : (a) Vue générale du faciès, (b) Vue de détail.

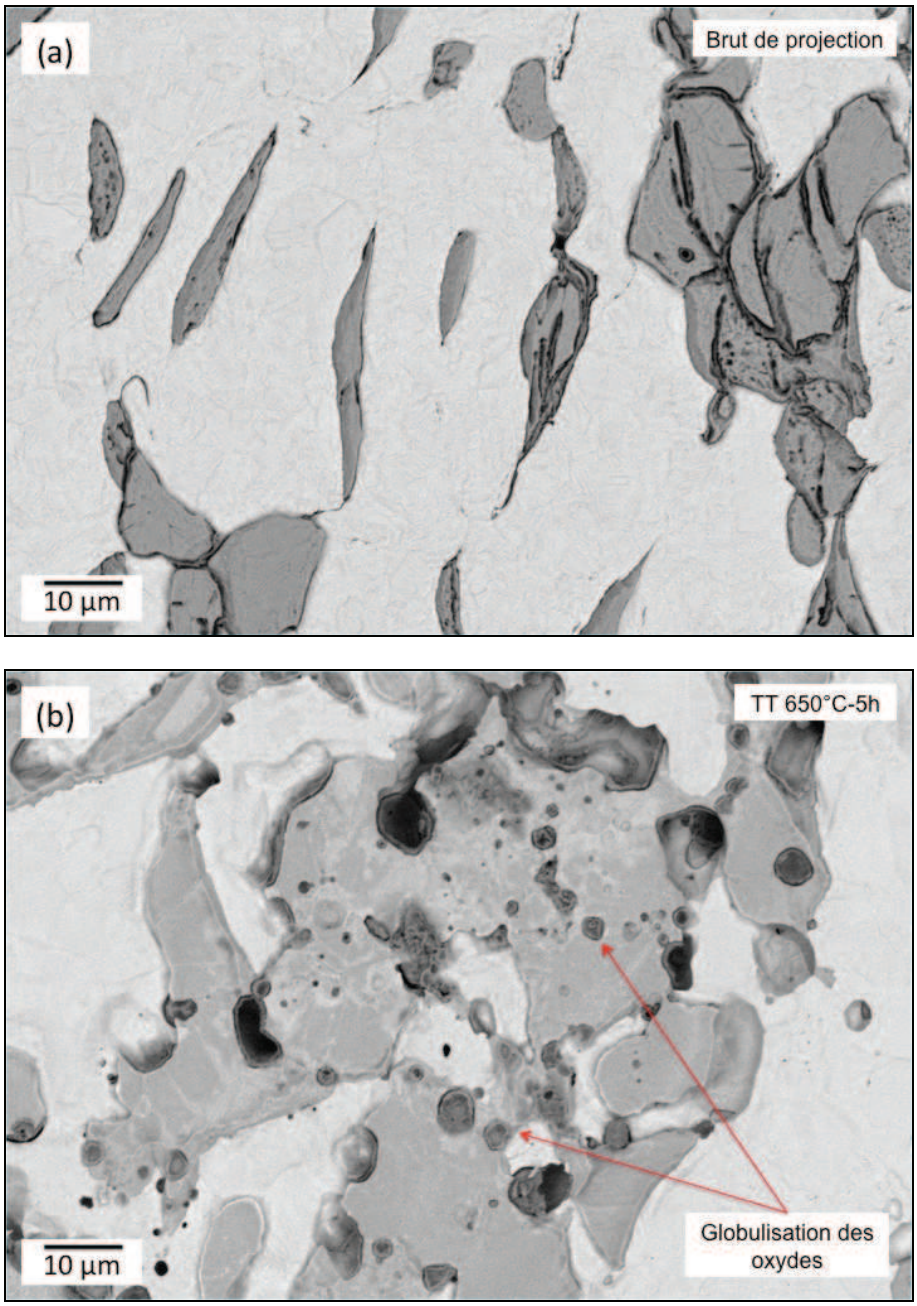


Figure VI. 68 : Coupe longitudinale dans des éprouvettes AgCu : (a) AgCu epr.4 brut de projection, (b) AgCu epr.5 traitée thermiquement à 650°C-5h.

6. Conclusions

L'étude entreprise dans ce chapitre a permis de déterminer les causes d'endommagement et de rupture des dépôts. L'objectif de cette conclusion est de les synthétiser.

6.1. Endommagement macroscopique imputable au procédé d'élaboration

6.1.1. Porosité

La porosité, sur laquelle l'accent avait été mis au volet caractérisation du chapitre IV, reste le facteur majeur de l'endommagement des dépôts cold spray. Cette porosité est favorisée par différents facteurs :

- La mauvaise coulabilité de l'argent pur génère une projection saccadée sous forme de salves. Ces fortes variations de débit de poudre sont responsables d'une densification incomplète dans certaines zones des dépôts épais. Des fractions surfaciques de porosité supérieures à 5% ont été retrouvées localement.

- Le choix de la granulométrie des poudres régit en grande partie la porosité des dépôts. Ainsi, les dépôts utilisant des poudres I2 ou S2 ont souvent fait l'objet de rupture sur les pores. L'emploi de poudres plus fines de type S0, S1, ou I1 renvoie au problème de coulabilité précédemment évoqué. Seule l'addition de renforts réfractaires comme l'oxyde d'étain ou le nickel améliore la coulabilité.

6.1.2. Défauts d'homogénéité

6.1.2.1. Les strates

Les strates sont propres aux composites élaborés à partir de mélanges de poudres. Celles-ci sont difficilement évitables compte tenu des différences de granulométrie parfois significatives entre matrice et renfort. Outre l'hétérogénéité induite au sein de la microstructure, ces strates constituent des sites d'amorçage privilégiés dans les dépôts composites soit par une adhérence inexistante avec la matrice comme pour l'oxyde d'étain ou le nickel soit par une mauvaise densification accroissant localement la porosité comme pour le cuivre (C1) ou le nickel.

6.1.2.2. Le renfort

L'addition seule de renfort induit un défaut d'homogénéité au sein de la microstructure. Quand elle est de nature céramique dans un mélange de poudres, aucune adhérence ne s'établit avec la matrice d'argent, son incorporation dans le dépôt étant dépendante de l'ancrage mécanique. Un site favorisant l'amorçage de fissures au sein de l'interface est donc créé. Pour cette raison, malgré une porosité souvent inférieure à celle de la matrice seule, les dépôts présentent des propriétés mécaniques dégradées.

L'introduction d'un renfort type cuivre ne fragilise pas systématiquement les dépôts car une adhérence interfaciale avec l'argent est possible. La tenue interfaciale semble parfois même supérieure à celle de la matrice d'argent. La création d'un eutectique AgCu reste à confirmer par des analyses plus complètes.

6.1.3. Anisotropie

Les strates rendent les dépôts composites très anisotropes. Les propriétés mécaniques déterminées pour les composites l'ont été dans le cas où les strates étaient les moins critiques. Néanmoins, les dépôts cold spray restent très anisotropes intrinsèquement (Figure VI.69). Cette anisotropie tient au fait que toutes les interfaces ne sont pas adhérentes après projection laissant

des fissures dans la microstructure. Ainsi, suivant une traction dans la direction de projection (P), les fissures s'ouvrent en mode I fragilisant considérablement les interfaces adhérentes. Une sollicitation en mode II rend ces fissures moins dommageables.

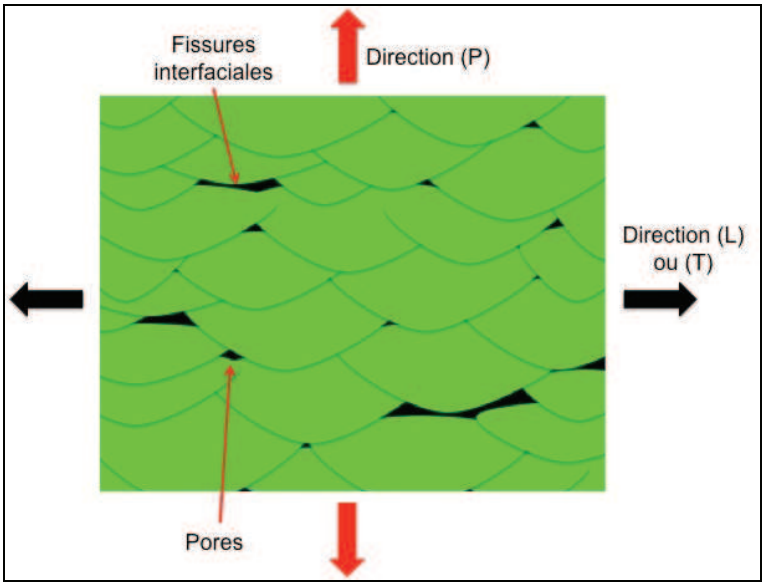


Figure VI. 69 : Criticité des défauts dans une microstructure cold spray.

6.2. Endommagement microscopique imputable au procédé d'élaboration

Dans la deuxième partie du chapitre consacrée à l'étude des interfaces, les mécanismes de déformation à l'impact ont été étudiés. La déformation au sein des particules est hétérogène. Les mécanismes vont du durcissement par création de dislocations (poudres irrégulières) à la recristallisation dynamique en passant par des mécanismes intermédiaires de maclage combiné à la création de bandes de cisaillement (poudres sphériques).

Ces mécanismes de déformations sont très dépendants de la microstructure de la poudre initiale (taille de grains) ainsi que du mode d'élaboration des dépôts. L'état de déformation des particules va influencer le comportement mécanique macroscopique des dépôts. Ainsi, un état fortement perturbé avec une forte concentration de dislocations va engendrer un comportement élastique fragile avec une haute limite à rupture comme pour les poudres à faible taille de grains atomisées par eau. Par opposition, si l 'énergie cinétique à l'impact est suffisante pour produire une recristallisation dynamique, la concentration de dislocation va diminuer, cela permet d'atteindre une certaine ductilité combinée à une haute résistance à la rupture de par la faible taille de grains conservée.

Un autre aspect tient à la morphologie de la poudre. Il aurait été intéressant de comparer deux poudres présentant une même taille de grains, l'une de forme irrégulière et l'autre sphérique. En effet, nous pouvons penser que le caractère sphérique de la poudre rend l'écoulement pastique à l'impact plus aisé que celui d'une poudre irrégulière. Dans une poudre irrégulière, la déformation à l'impact se déroule de manière plus ponctuelle ce qui doit créer des contraintes interfaciales et une élévation de température supérieure à celles pouvant être atteintes pour la même poudre sphérique. Il serait intéressant que comparer l'adhérence obtenue à partir de ces deux poudres.

6.3. Endommagement imputable au post-traitement

6.3.1. Endommagement dans l'argent pur

L'effet d'un traitement thermique de recuit est la création de petits pores se fixant sur les joints de grains ou de macles. Ces pores se créent lors du retour à l'équilibre thermodynamique par la migration des lacunes piégées activée par le traitement thermique. Ces lacunes se sont probablement retrouvées piégées lors de la trempe interfaciale engendrée à l'impact. Il est par conséquent logique que ces micropores soient concentrés à l'emplacement initial des interfaces avant traitement thermique.

6.3.2. Endommagement dans les dépôts composites

6.3.2.1. Composites AgSnO2

A une échelle plus macroscopique que précédemment, de nombreuses fissures perpendiculaires à la direction de projection naissent durant le traitement thermique si des poudres d'argent irrégulières ou composites (L) sont utilisées. La faiblesse microstructurale induite par la direction de projection explique la direction de propagation des fissures.

Plusieurs pistes ont été évoquées pour expliquer cet endommagement :

- Dilatation différentielle lors du traitement thermique à l'origine de contraintes se relaxant par la création de fissures.
- Présence de gaz occlus dans la poudre CVD (L) qui se dilate jusqu'à faire rompre la gangue d'argent.
- Mécanismes de recristallisation se déroulant trop rapidement du fait d'un niveau de dislocations très élevé. Cela peut expliquer en outre que ces fissures ne se retrouvent pas avec des poudres sphériques bien que le taux de SnO2 puisse atteindre une proportion équivalente aux poudres irrégulières localement. De plus, un piégeage de lacunes en plus grande quantité n'est pas à exclure dans le cas des poudres irrégulières.

L'origine de ces fissures est encore mal connue. Des essais de dilatométrie couplés à des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) permettraient de confirmer ou d'infirmer les hypothèses invoquées et situant dans un premier temps le moment de création de ces fissures au chauffage ou au refroidissement de la microstructure.

6.3.2.2. Composites AgCu

Dans les composites AgCu, une globulisation des oxydes au sein du cuivre est constatée en plus de la création de pores dans l'argent. La globulisation des oxydes déjà constatée dans [STO06] s'explique probablement par le fait que la couche d'oxydes reste présente après projection et n'est pas nettoyée lors de l'impact dans les zones insuffisamment cisaillées qui ne subissent pas d'éjection de matière. Ces oxydes cantonnés dans le cuivre ou à l'interface Ag/Cu constituent localement une barrière à la recristallisation et donc à une plus forte adhérence entre les deux phases.

6.4. Perspectives de réduction de l'endommagement

6.4.1. Maîtrise de la porosité

La première perspective de réduction de la porosité repose sur l'optimisation couplée de la granulométrie des poudres et leur écoulement.

6.4.2. Maîtrise de l'addition du renfort

La réalisation de composites par mélanges de poudres n'est pas une solution idéale dans l'éventualité où la résistance mécanique doit être préservée tout comme l'homogénéité des dépôts (strates). Aussi, une seconde voie oriente, par conséquent, vers l'utilisation de poudres composites qui garantissent l'homogénéité des dépôts tout en évitant la fragilisation des interfaces. En effet, la gangue ou l'éponge d'argent limitent les contacts à des contacts Ag/Ag, les particules de SnO_2 ne viennent plus fragiliser les interfaces garantes de la tenue mécanique des dépôts

Cependant, compte tenu des désagréments rencontrés en utilisant la poudre composite (L), une optimisation de cette poudre est à effectuer pour éviter notamment la porosité au sein même de la poudre. Un traitement thermique de detensionnement voire de recristallisation pourrait aussi conférer à cette poudre une meilleure aptitude à la déformation plastique.

6.4.3. Réduction du nombre d'interfaces

La tenue des interfaces entre particules, Ag/Ag ou Ag/renfort métallique, reste le problème crucial dont dépend la bonne tenue mécanique des dépôts. La multiplication des interfaces s'avère être une cause de fragilisation des dépôts car ce sont elles qui concentrent les défauts (décohésions, pores, lacunes). Réduire le nombre d'interfaces apparaît donc comme une solution séduisante.

La réduction de ce nombre passe par l'augmentation de la granulométrie de la poudre mais il semble utopique de pouvoir projeter une poudre de forte granulométrie, e.g. supérieure à 100 μm, sans obtenir une porosité excessive (Annexe 2). L'utilisation de la poudre composite STOB à forte porosité percolante semble donc idéale pour optimiser les dépôts. L'étude des dépôts STOB n'a en effet révélé aucune porosité par caractérisation 2D, la caractérisation de la tenue mécanique s'effectuera dans le cadre d'une future thèse.

6.4.4. Réalisation d'un traitement en cours de projection

Le post-traitement (traitement thermique) a un effet ambivalent sur la microstructure en améliorant la ductilité mais aussi en la limitant par la création de micropores.

Un traitement efficace serait d'éviter le piègeage des lacunes ou du moins le réduire. Le piégeage des lacunes est la conséquence d'une vitesse de trempe interfaciale excessive. Limiter la vitesse de trempe semble difficile, le caractère de très bon conducteur thermique de l'argent n'y aidant pas. Néanmoins, favoriser une élimination rapide des lacunes en apportant une énergie calorifique supplémentaire lors de la projection est une option à étudier. Le cold spray, de par la chaleur du gaz porteur [IRI08], effectue déjà une sorte de traitement thermique en cours de projection. Celui-ci dépend néanmoins beaucoup du montage support de l'échantillon et de la taille de l'échantillon lui-même. Des mesures de températures effectuées sur le substrat, selon la méthode expliquée dans le chapitre II, montrent que la température atteinte au cours de la réalisation d'échantillons épais peut être élevée avec un maximum de 310°C (Figure VI.70) mais elle n'est pas maintenue et chute très rapidement autour de 150°C, température moyenne de construction du dépôt. Un chauffage complémentaire du substrat par effet joule suivi d'un refroidissement lent pour limiter les contraintes résiduelles est une voie d'optimisation à explorer.

Un traitement par laser durant la construction des dépôts pourrait aussi être utile pour fournir cet apport calorifique.

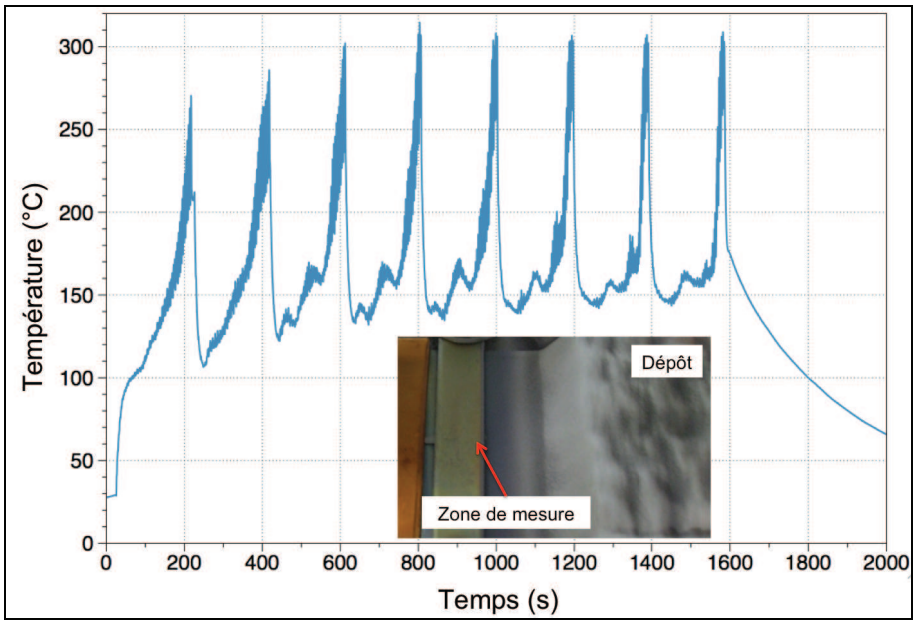


Figure VI. 70 : Courbe de température en fonction du temps en un point de la surface du substrat lors de la réalisation d'un échantillon épais.

CHAPITRE 7

Endommagement par laser

Sommaire

1. DEMARCHE 256

1.1. Chargement appliqué lors de l'essai laser 256
1.2. Effets attendus à l'issu du chargement 256

2. MISE AU POINT DE L'ESSAI LASER 256

2.1. Choix du laser 256
2.2. Choix des paramètres de l'essai 257
2.2.1. Taille du spot laser 257
2.2.2. Energies et durées d'impulsions 257
2.3. Influence de la préparation de surface 257

3. ENDOMMAGEMENT DES DEPOTS D'ARGENT PUR 259

3.1. Protocole expérimental 259
3.2. Etude des surfaces traitées 259
3.3. Etude de l'endommagement à cœur 259
3.3.1. Etat brut de projection 259
3.3.2. Etat traité thermiquement 261

4. ENDOMMAGEMENT DES DEPOTS AGSNO$_2$ 263

4.1. Etude des surfaces traitées 263
4.1.1. Interaction laser avec une microstructure composite AgSnO$_2$ 263
4.1.2. Influence des traitements thermiques 264
4.1.3. Transition entre les régimes de conduction et capillaire 265
4.2. Etude de l'endommagement à cœur 265
4.2.1. Sollicitation des interfaces 268
4.2.2. Influence des traitements thermiques 268
4.2.3. Influence de la granulométrie 269
4.2.4. Influence de la microstructure de la poudre d'argent 269
4.2.5. Influence du taux de SnO$_2$ 270
4.3. Conclusion 271

5. ENDOMMAGEMENT DES DEPOTS COMPOSITES AGNI 272

5.1. Etude des surfaces traitées 272
5.1.1. Interaction laser avec une microstructure composite AgNi 272
5.2. Etude de l'endommagement à cœur 275
5.2.1. Influence de la microstructure sur l'endommagement 278
5.2.2. Amélioration de la microstructure par traitement laser 279
5.2.3. Influence de l'addition 280
5.3. Conclusion 282

6. COMPARAISON DES SOLLICITATIONS DYNAMIQUE ET STATIQUE 283

6.1. Microstructures composites AgSnO$_2$ 283
6.2. Microstructures composites AgNi 283

7. APPROCHE NUMERIQUE 284

7.1. Introduction 284
7.2. Simulation de l'essai laser sur une microstructure AgNi 284
7.2.1. Définition de la microstructure 284

7.2.2. Obtention d'un maillage 2D.....285
7.2.3. Calcul thermique.....290
7.2.4. Calcul thermomécanique.....297
7.2.5. Conclusion.....300

8. CONCLUSION.....302

8.1. Partie expérimentale.....302
8.2. Partie numérique.....302

Ce chapitre se veut être le prolongement du chapitre VI dans un mode de sollicitation thermomécanique.

Les essais de traction ont d'ores et déjà permis de distinguer les microstructures via les propriétés mécaniques obtenues. De plus, ce type de caractérisation a renseigné sur les mécanismes d'endommagement à échelle fine.

Quelques inconvénients subsistent néanmoins par rapport à cette méthode de caractérisation. Malgré des précautions durant l'usinage, certaines ébauches se sont rompues dès la préparation. Compte tenu de la taille des éprouvettes, les essais sont délicats à réaliser et réclament un soin tout particulier. Aussi, dans une phase exploratoire du comportement des microstructures, une telle méthode n'est pas la plus efficace pour parvenir à une optimisation rapide du procédé.

Dans ce contexte, utiliser une impulsion laser pour caractériser les microstructures élaborées présente, non seulement l'avantage de se rapprocher de la sollicitation thermomécanique engendrée par un arc électrique, mais celui aussi d'être une méthode rapide et locale de sollicitation des microstructures. En effet, nous avons montré que la tenue des dépôts était avant tout régie par la qualité des interfaces. Le chargement thermomécanique induit par l'impulsion laser va solliciter ces interfaces et engendrer un endommagement permettant de caractériser les microstructures.

Expérimentalement, l'essai laser a été développé en collaboration avec l'équipe « Laser et Traitement des Matériaux » de l'IUT du Creusot. La première partie du chapitre est consacrée à sa mise au point.

Ensuite, une campagne d'essais conduite sur une large gamme de microstructures a permis de constituer une base de données d'endommagement en fonction du temps d'impulsion laser (énergie déposée) mais aussi de l'état microstructural des dépôts. Une comparaison aux essais mécaniques de traction a été effectuée pour valider l'essai laser.

Pour compléter la partie expérimentale, la dernière partie du chapitre consiste en une ébauche de simulation thermomécanique par éléments finis de l'essai laser. L'originalité de cette simulation réside dans la prise en compte de la microstructure réelle. Cette simulation a pour objectif de déterminer le chargement subi par la microstructure.

1. Démarche

Nous avons choisi de concentrer notre étude sur les dépôts $AgSnO_2$ et AgNi obtenus par mélange de poudres. Quelques essais ont néanmoins été réalisés sur un dépôt d'argent pur et sur des dépôts $AgSnO_2$ élaborés avec les poudres composites lifco (L) et STOB. En effet, ces nuances sont celles qui sont utilisées comme matériaux constitutifs des pastilles de contact.

1.1. Chargement appliqué lors de l'essai laser

Le principe de l'essai laser d'un point de vue pratique est décrit dans le chapitre II. D'un point de vue plus physique, l'essai laser vise à imposer un chargement thermique rapide en vue d'engendrer une sollicitation thermomécanique analogue à celle d'un choc thermique. Ce type d'essai a déjà fait ses preuves pour des matériaux céramiques principalement [POM97] (Chap. I § 3.3.3.).

La zone irradiée s'échauffe très rapidement sous l'effet de l'impulsion laser. Par conséquent, la température n'a pas le temps de s'homogénéiser ce qui crée localement un gradient thermique dans l'épaisseur du dépôt. Ce gradient thermique provoque une dilatation différentielle entre la zone chauffée et la zone non chauffée. L'ensemble de la zone chauffée ne pouvant pas se dilater librement, des contraintes d'origine thermique naissent localement au sein du volume qui entre en compression. L'alternative est alors la suivante :

- Le gradient thermique est suffisamment faible pour ne pas engendrer de contraintes dépassant la limite d'élasticité du matériau, auquel cas nous éprouvons uniquement la ténacité du matériau. En effet, la rapidité du chargement peut faire se propager des fissures initialement présentes dans la microstructure.

- Le gradient thermique est suffisamment élevé pour dépasser la limite d'élasticité auquel cas nous éprouvons la ductilité et la ténacité du matériau sachant que, pour éviter les fissures, la déformation doit être supportée tant à la mise en compression que dans le retour à l'équilibre.

1.2. Effets attendus à l'issue du chargement

Le premier effet attendu est une fissuration normalement observée après ce type d'essai. Si cette fissuration est quantifiable soit en densité ou par la longueur de la fissure principale, nous pourrons retenir ce critère comme suffisamment représentatif de la qualité des microstructures.

De plus, l'analyse de la zone irradiée en vue de dessus et par coupe transversale permettra d'accéder aux mécanismes locaux d'endommagement. Un retour sur le procédé d'élaboration pourra donc s'effectuer assez directement.

En fonction de l'énergie du tir, le second effet attendu est une fusion de la zone irradiée. Cela permettra d'étudier la microstructure à l'issue de la solidification.

2. Mise au point de l'essai laser

2.1. Choix du laser

Le choix s'est porté sur un laser de type Nd:YAG de longueur d'onde 1,06 μm. En effet, même si l'absorptivité n'est que de l'ordre de 2% pour l'argent (surface polie miroir), elle reste supérieure à celle obtenue avec un laser CO_2 qui est quasiment nulle pour l'argent (Chap. I § 3.2.3.). Un essai avait été effectué avec un laser à excimère de longueur d'onde 248 nm mais seul un phénomène d'ablation avait été observé confirmant une absence d'effet thermique en profondeur.

2.2. Choix des paramètres de l'essai

Fixer les paramètres de l'essai laser consiste à choisir l'énergie du tir ainsi que le diamètre de la zone irradiée ou taille de spot laser.

2.2.1. Taille du spot laser

La taille de la tâche laser est avant tout régie par la capacité d'observation de la zone endommagée au moyen de coupes transversales. Ceci impose une zone irradiée qui soit de taille suffisante. Aussi, nous avons choisi de travailler avec une défocalisation de + 7,5 mm ce qui entraine une augmentation de la taille de la tache laser à 1,8 mm de diamètre.

L'impact de cette défocalisation sur la répartition énergétique a été évalué à l'aide d'un fluxmètre UFF100 de Prometec disponible au sein du LTm.

On a observé une transition du profil énergétique de type « top hat » vers un profil gaussien (Figure VII.1). Le maximum de puissance est obtenu au centre du faisceau.

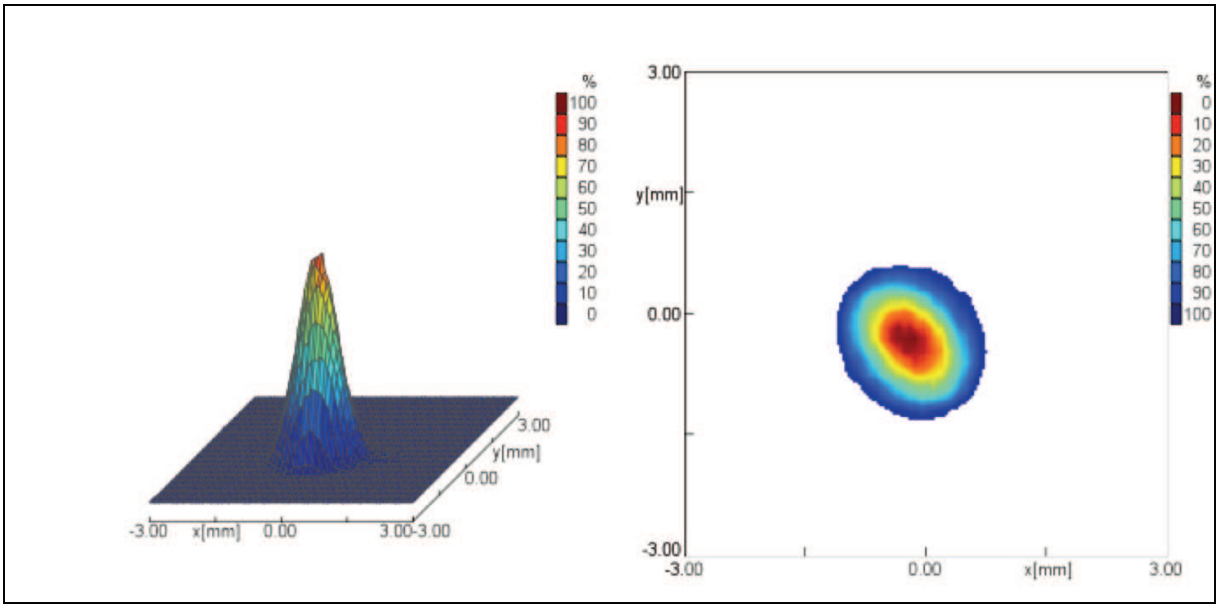


Figure VII. 1 : Distribution énergétique du flux laser.

2.2.2. Energies et durées d'impulsions

La taille de spot a été maintenue constante pour l'ensemble des essais d'endommagement. L'énergie déposable à la surface du dépôt est proportionnelle à la durée d'impulsion. Les durées d'impulsions ont été fixées à 1,5, 2,5, et 3,5 ms, pour des énergies de 9, 15, et 21J respectivement, la puissance crête étant de 6000W. Dans la suite de ce chapitre, nous retiendrons les durées d'impulsion comme paramètre représentant le chargement appliqué.

2.3. Influence de la préparation de surface

Une campagne d'essais préliminaires a été effectuée sur une plaquette d'$AgSnO_2$ obtenue par frittage et extrusion. Il est apparu que pour des paramètres d'essais identiques, le résultat pouvait être soit un perçage de la plaquette, soit une surface ne présentant aucun endommagement (Figure VII.2). Dans ces conditions, l'essai laser n'est pas reproductible. Cela vient du fait que la quantité d'énergie déposée à la surface de l'échantillon dépend de l'absorptivité de la surface.

Les formules données dans le chapitre bibliographique (Chap. I § 3.2.3.) indiquent que l'absorptivité à une longueur d'onde donnée dépend du coefficient de réflexion du matériau

considéré (R_s). L'application d'un dépôt absorbant par un feutre de couleur noire, modifiant les propriétés optiques de la surface, a résolu ce problème rendant l'essai reproductible.

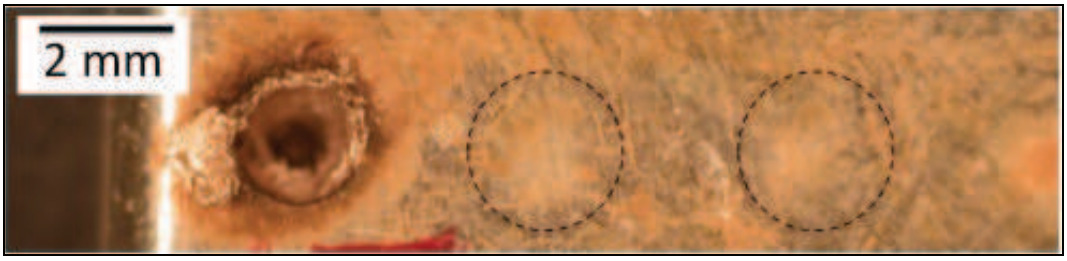


Figure VII. 2 : Cliché optique en vue de dessus d'impacts laser à même énergie sans application d'un dépôt absorbant.

3. Endommagement des dépôts d'argent pur

Avant d'étudier les dépôts composites, endommager la matrice d'argent seule s'est avéré nécessaire afin de pouvoir dissocier les effets dus aux renforts. Pour ce faire, nous avons retenu un dépôt d'argent élaboré à 3MPa-400°C à partir de la poudre I2. Ce dépôt a été irradié dans un état brut de projection et dans un état traité thermiquement (5h à 350°C).

3.1. Conditions expérimentales

Dans un premier temps, des clichés MEB x30 en mode rétrodiffusé en vue de dessus ont été réalisés pour l'ensemble des durées d'impulsions et des traitements thermiques. Si la durée d'impulsion est suffisante, deux zones peuvent être repérées : la zone affectée thermiquement (ZAT) et la zone fondue (ZF) (Figure VII.3).

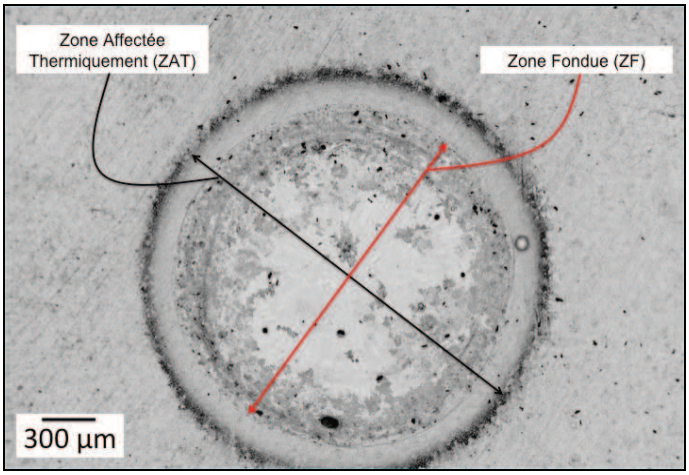


Figure VII. 3 : Distinction des ZAT et ZF après un tir laser.

L'observation en vue de dessus n'étant pas suffisante pour différencier les niveaux d'endommagement des microstructures, nous avons procédé à des coupes transversales. Afin de garantir une coupe suivant un diamètre, un marquage à l'aide d'une mine graphitée est réalisé préalablement à l'amincissement par polissage mécanique. La marque reste visible à travers l'enrobage en résine époxy. De ce fait, une comparaison par la densité de fissures ou la longueur de la fissure principale est possible entre les différentes zones endommagées.

3.2. Etude des surfaces traitées

Une zone fondue est observée pour toutes les durées d'impulsion dans un état brut de projection ou traité thermiquement. Le diamètre de la ZF reste constant si bien qu'il n'est pas possible de tirer de conclusions à partir de ces observations. Une différence de comportement sous l'irradiation laser est tout de même notée. Le bain fondu pour un dépôt brut de projection présente de l'éjection de matière probablement due à l'explosion de bulles de gaz occlus (Figure VII.4 b).

3.3. Etude de l'endommagement à cœur

3.3.1. Etat brut de projection

Les coupes effectuées dans un état brut de projection révèlent une fissuration systématique au sein du dépôt. Un tir d'une durée de 1,5ms développe un réseau fissuré dans lequel il n'est pas possible de repérer une fissure principale (Figure VII.4a). Trois fissures de même longueur peuvent être distinguées. Pour des durées d'impulsion supérieures, la

profondeur des zones endommagées augmente. Une fissure principale se développe au centre de la zone irradiée directement sous le bain fondu à l'endroit où le gradient thermique est le plus élevé (Figure VII.4b et c). La longueur de la fissure principale est le critère retenu pour classifier les microstructures élaborées. La moyenne de 3 longueurs de fissures pour chaque durée de tir permet d'établir une courbe de référence qui sert de base de comparaison pour les autres microstructures (Figure VII.5).

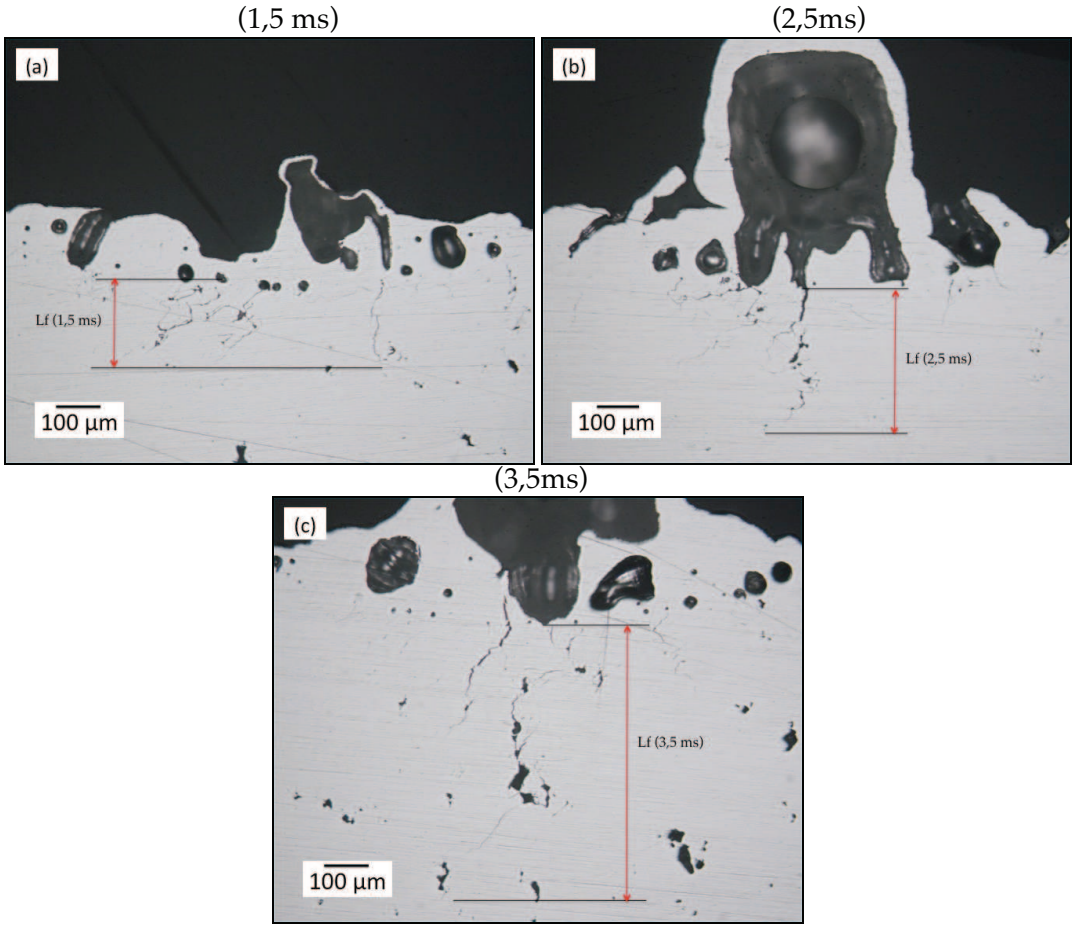


Figure VII. 4 : Observations optiques de l'endommagement dans un dépôt d'argent pur (I2) brut de projection : (a) 1,5 ms, (b) 2,5 ms, (c) 3,5 ms.

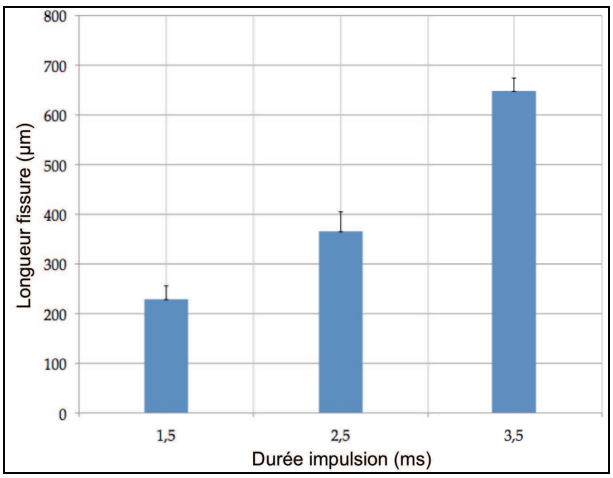


Figure VII. 5 : Evolution de la longueur de la fissure principale en fonction de la durée d'impulsion.

3.3.2. Etat traité thermiquement

3.3.2.1. Effets microstructuraux

Aucune fissure n'est observée après le chargement laser pour un état traité thermiquement 5h à 350°C. L'effet du traitement thermique sur l'augmentation de la ductilité est, de ce fait, perceptible. Un bain fondu, sans éjection de matière ni formation d'un bourrelet en périphérie de l'impact, est formé pour chaque durée d'impulsion (Figure VII.6).

Une attaque chimique permet de mettre en évidence le réseau de fissures créé lors du traitement thermique mais aussi l'effet de densification produit par le traitement laser si l'on occulte le piégeage de bulles de gaz lors du refroidissement rapide (Figure VII.7).

3.3.2.2. Estimation de l'absorptivité

Nous pouvons nous livrer à une estimation de l'absorptivité à partir du calcul du volume du bain fondu. Cela consiste à calculer l'énergie nécessaire pour conduire à la fusion le bain selon le bilan thermique suivant (Equation VII.1):

$$Q = m * C_p * (T_{bain} - T_{initiale}) + m * Lf + f * m * Lv \qquad \textit{Equation VII. 1}$$

avec m la masse du bain fondu Cp la capacité thermique massique, T_{bain} la température du bain fondu considérée isotherme, $T_{initiale}$ la température initiale de la surface, Lf la chaleur latente de fusion, Lv la chaleur latente de vaporisation.

L'absorptivité s'obtient ensuite en faisant le rapport de l'énergie calorifique calculée selon le bilan thermique (Equation VII.1) sur l'énergie apportée initialement par le laser. La conductivité thermique au sein du volume est négligée, nous considérons que l'ensemble de l'apport thermique se cantonne au bain fondu. Cette hypothèse est forte compte tenu de l'excellente conductivité thermique de l'argent.

Le volume du bain fondu est calculé en assimilant celui-ci au volume d'une calotte sphérique ce qui est en accord avec les coupes transversales (Figure VII.6). N'ayant pas procédé à des mesures de température du bain fondu, nous ne pouvons effectuer qu'un encadrement de l'absorptivité moyenne lors des tirs lasers. La borne basse considère un bain fondu à 962°C tandis que la borne haute considère un bain fondu qui commence à s'évaporer à 2210°C. La perte par vaporisation de l'argent est prise égale à 10% du bain fondu ce qui est exagéré car l'analyse des coupes micrographiques ne laisse pas supposer de perte de matière par vaporisation.

Durée d'implusion (ms)	Absorptivité (%) (borne basse)	Absorptivité (%) (borne haute)
1,5	4,8	12,1
2,5	3,8	9,6
3,5	3,4	8,7

Table VII. 1 : Estimation de l'absorptivité pour l'argent.

Les estimations sont en assez bon accord avec les mesures d'absorptivité par microcalorimétrie effectuées en parallèle qui situent l'absorptivité de l'argent aux alentours de 10% (Annexe 3). Les valeurs d'absorptivité baissent avec la durée d'impulsion (Table VII.1). La baisse d'absorptivité lors de la croissance de la zone fondue et avant la formation d'un capillaire (qui l'augmente sensiblement) a déjà été constatée pour d'autres matériaux [TOU06]. Cette baisse est attribuée à la réflexion du faisceau par l'effet miroir du bain fondu avant que sa surface ne se déforme.

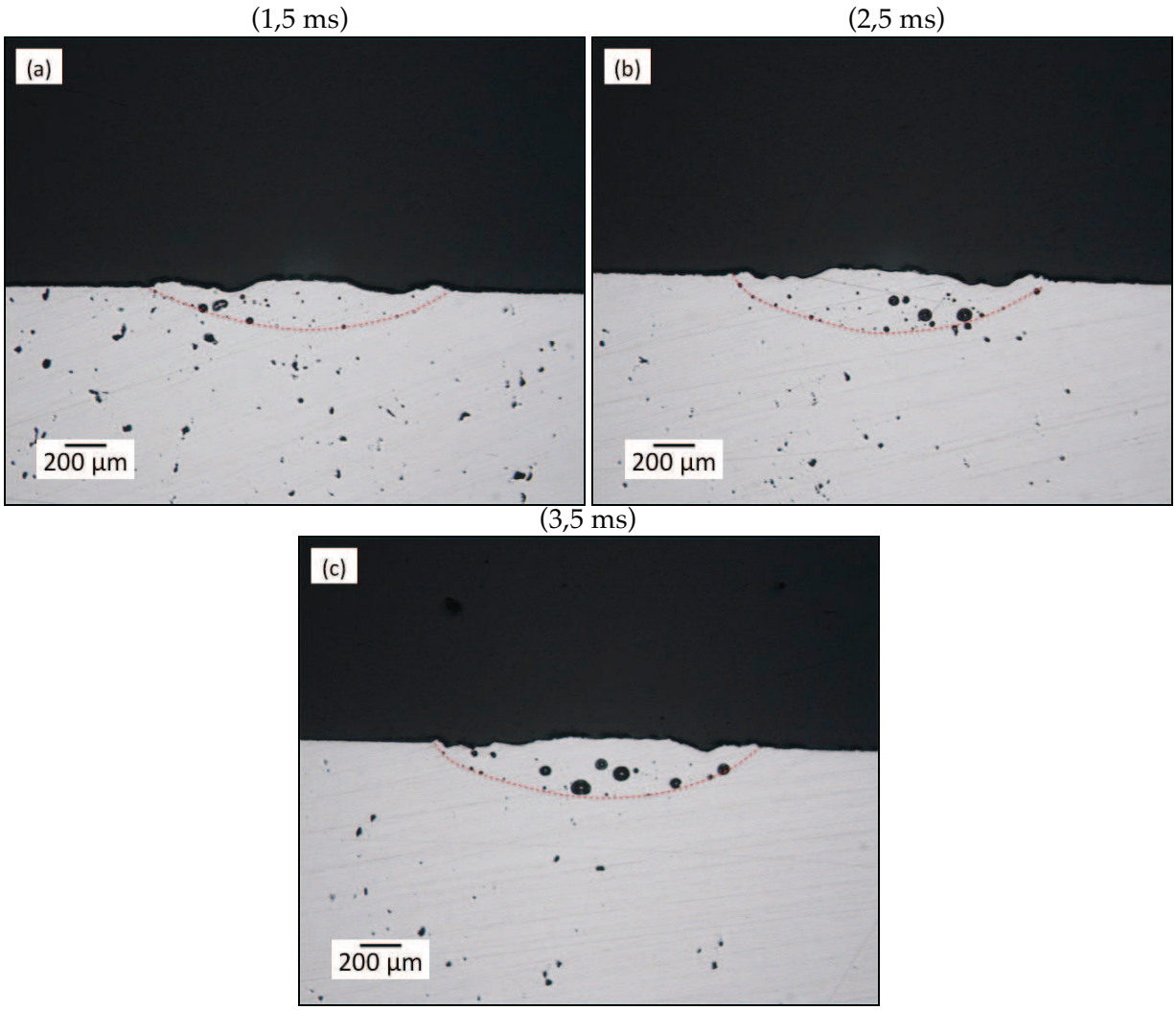


Figure VII. 6 : Observations optiques de l'endommagement dans un dépôt d'argent pur (I2) traité thermiquement 5h à 350°C : (a) 1,5 ms, (b) 2,5 ms, (c) 3,5 ms.

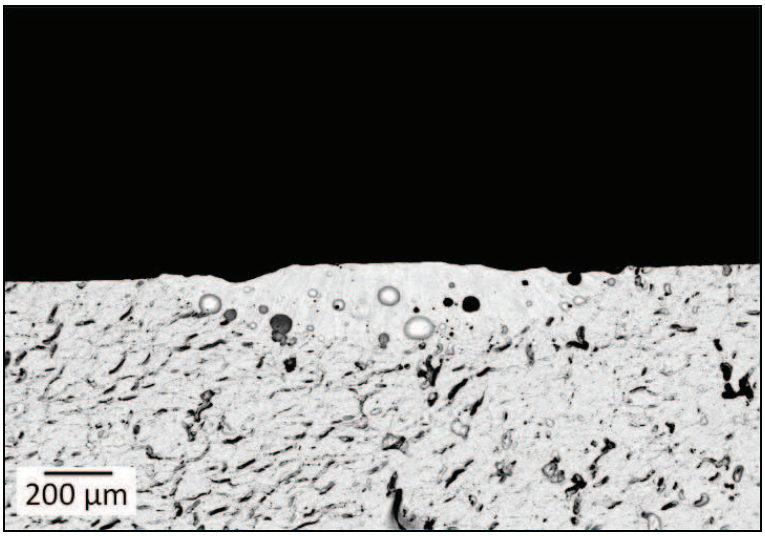


Figure VII. 7 : Observation MEB en mode électrons rétrodiffusées du bain fondu (3,5 ms) après attaque chimique.

4. Endommagement des dépôts $AgSnO_2$

Les dépôts étudiés sont ceux élaborés à partir des poudres irrégulières I1 et I2 référencés (I1 + O(8)) et (I2 + O(8)). Quelques analyses ont également été réalisées sur des dépôts obtenus à partir d'une poudre d'argent sphérique S2.

4.1. Etude des surfaces traitées

Nous nous limitons à la microstructure fine (I1 + O(8)). En effet, les effets relevés en surface sont analogues pour la microstructure grossière (I2 + O(8)). Toutes les surfaces obtenues après traitement laser n'ont pas été étudiées (Figure VII.8), les surfaces les plus caractéristiques ont fait l'objet d'un examen plus attentif.

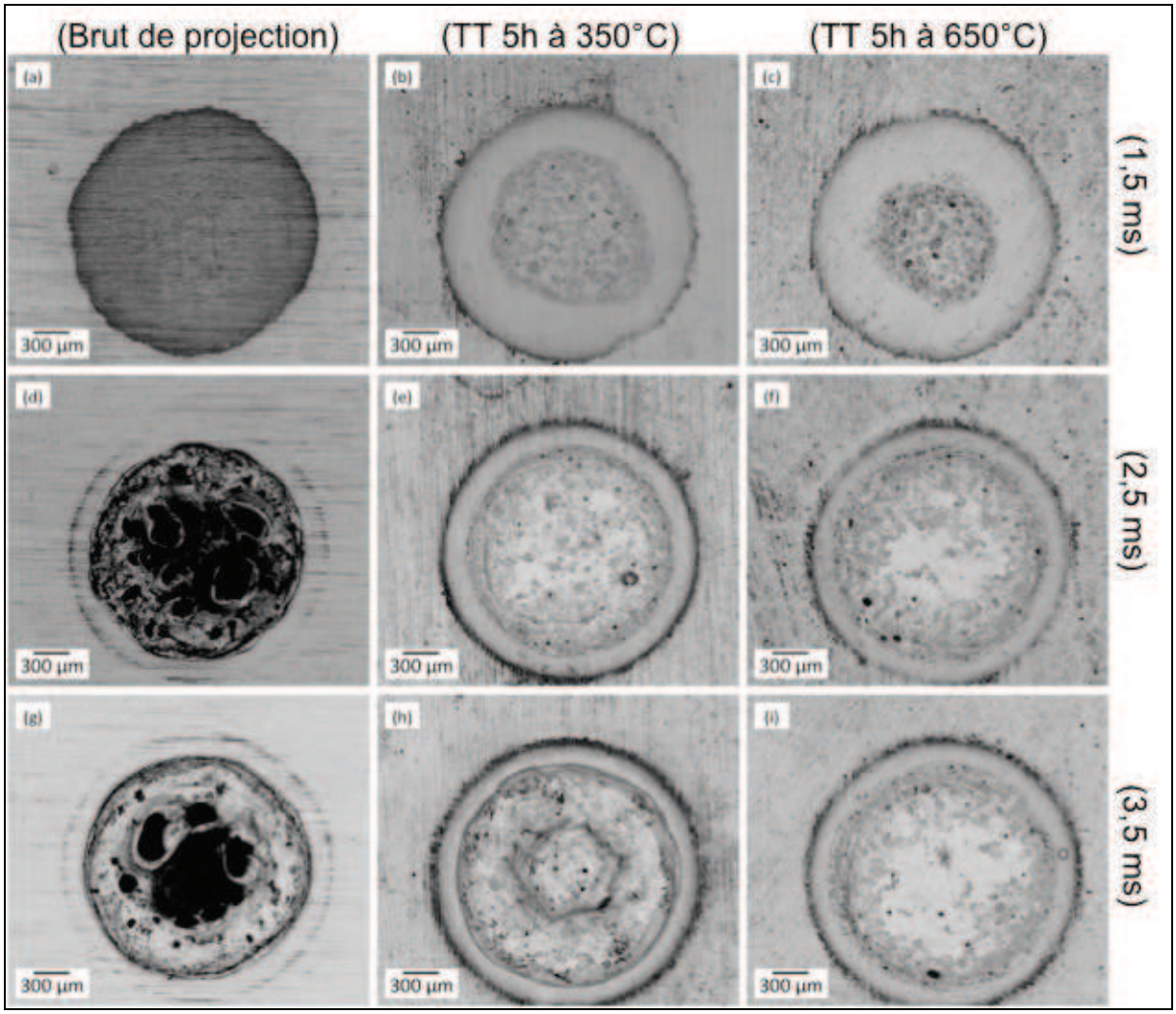


Figure VII. 8 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des surfaces $AgSnO_2$ (I1+O(8)) traitées par laser.

4.1.1. Interaction laser avec une microstructure composite $AgSnO_2$

A l'exclusion de la microstructure brute de projection traitée durant 1,5ms (Figure VII.8a), l'impulsion laser aboutit à la création d'une zone fondue.

L'observation à plus fort grandissement des ZF notamment pour des durées d'impulsions de 2,5 et 3,5 ms met en évidence une ségrégation de l'oxyde d'étain au sein de l'argent fondu (Figure VII.9). Ce comportement illustre la mauvaise mouillabilité de l'oxyde

d'étain par l'argent fondu. De plus, l'augmentation de la durée d'impulsion tend à éjecter les amas de SnO_2 en bordure de ZF (Figures VII.8f et i). Des mouvements de rotation au sein du bain fondu, probablement provoqué par les gradients de tension de surface (effet Marangoni), doivent être à l'origine du phénomène. Le passage de la durée d'impulsion de 2,5 à 3,5ms ne produit pas de changement sur le diamètre de la ZF qui reste aux alentours de 1600 µm pour une ZAT de 1900 µm.

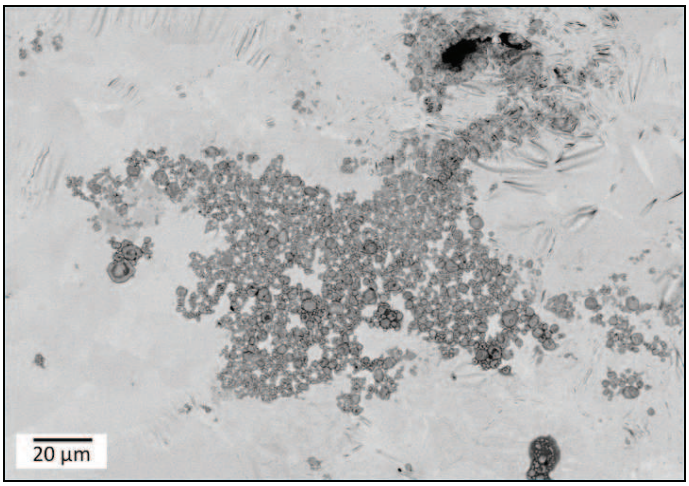


Figure VII. 9 : Ségrégation de l'oxyde d'étain au sein de l'argent fondu.

4.1.2. Influence des traitements thermiques

Une transition est observée entre un état brut de projection et un état traité thermiquement pour une durée d'impulsion de 1,5ms. Dans un état brut de projection, une fissuration se produit à la surface de l'échantillon (Figure VII.10a). Cette fissuration laisse place à un début de fusion sans fissuration pour les deux échantillons traités à 350°C ou 650°C (Figure VII.10b).

Un traitement thermique permet, comme montré dans le chapitre VI, de recouvrer une certaine ductilité. Lorsque l'énergie laser ne peut être dissipée par la déformation plastique, la fissuration permet d'absorber cette énergie. De ce fait, le traitement thermique se montre bénéfique dans le cas d'une sollicitation thermomécanique dynamique nécessitant de la plasticité.

La fusion ou non fusion pourrait s'expliquer par un changement de l'état de surface du matériau après traitement thermique. La dureté étant abaissée après traitement, le polissage mécanique pourrait conduire à des rayures plus profondes sur la surface du dépôt traité augmentant l'absorption par effet de puits.

L'autre hypothèse pour expliquer cette fusion est une modification des propriétés thermophysiques du matériau. L'étude conduite dans le chapitre VI a mis en évidence la création de fissures pendant les traitements thermiques. Ces fissures étant généralement orientées suivant les strates de SnO_2 donc perpendiculairement à la direction de projection, elles ont pour effet de confiner l'apport énergétique du laser en s'opposant à la libre conduction à travers le matériau. L'élévation de température de la surface s'en trouve supérieure et conduit à la fusion du matériau. Cette hypothèse explique la raison pour laquelle un bain fondu est systématiquement observé pour les dépôts d'argent pur bien que ceux ci soient moins absorbants que les dépôts composites (Annexe 3). En effet, la porosité dans les dépôts d'argent pur est plus élevée que celle des dépôts composites et limite la conductivité des dépôts. Des calculs par EF effectués en seconde partie de chapitre viennent confirmer cette hypothèse.

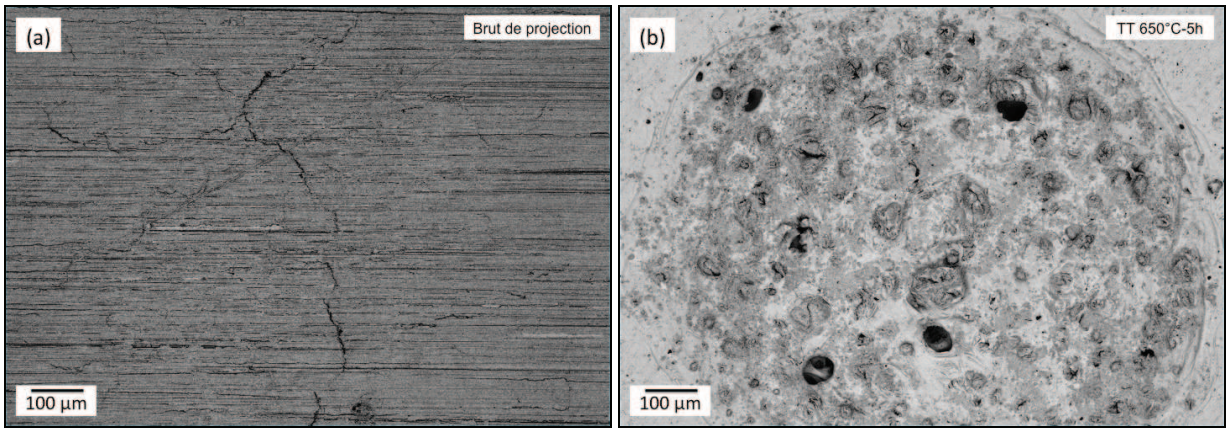


Figure VII. 10 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des surfaces $AgSnO_2$ (I1+O(8)) traitées par laser durant 1,5 ms : (a) Brut de projection, (b) Traité 5h à 650°C.

Des durées d'impulsion supérieures ne permettent pas de visualiser de fissures car un bain fondu est créé plus en profondeur. Un effet des traitements thermiques est tout de même constaté à travers la rugosité des surfaces resolidifiées. L'état de surface après traitement laser de l'échantillon brut de projection (Figures VII.8d et g) laisse apparaître des cavités liées à l'explosion de bulles de gaz piégées lors de la fusion. Pour les échantillons traités thermiquement, la surface reste généralement plus lisse (Figures VII.8e, f et i).

4.1.3. Transition entre les régimes de conduction et capillaire

Pour une durée d'impulsion de 3,5ms, un début de perçage, se matérialisant par l'éjection de matière fondue sous la forme d'un bourrelet, est observé (Figure VII.8h).

Cette durée d'impulsion doit se trouver à la limite du changement de régime entre conduction et capillaire (« keyhole »). En effet, le passage en mode capillaire se produit quand la température atteinte en surface est suffisante pour provoquer l'évaporation du matériau. La vapeur métallique engendre une pression à la surface du bain fondu entrainant la création d'un creux puis d'un bourrelet. Ainsi, la vapeur augmente considérablement l'absorption. De plus, la transition entre les deux régimes dépend principalement de la densité de puissance laser à la surface de l'échantillon. Pour de l'aluminium ou des alliages d'aluminium ayant une bonne absorption sous faisceau Nd :YAG, le soudage en mode capillaire nécessite des densités de puissance supérieure à 10^6 W/cm^2 [SIB07].

Dans l'hypothèse d'une absorption totale de l'énergie du faisceau laser, nous nous situons à une densité de puissance moyenne de l'ordre de $0{,}3{\cdot}10^6$ W/cm^2. Bien que l'absorption ne soit comprise qu'entre 10 et 30% pour les matériaux traités, une transition de régime est tout à fait possible dès lors que la surface du bain fondu est déformée.

4.2. Etude de l'endommagement à cœur

Les coupes transversales étant plus instructives que l'observation des surfaces traitées, nous avons élargi l'étude aux microstructures (I2 + O(8)) (Figure VII.11), (I1 + O(8)) (Figure VII.12) et (S2 + O(8))

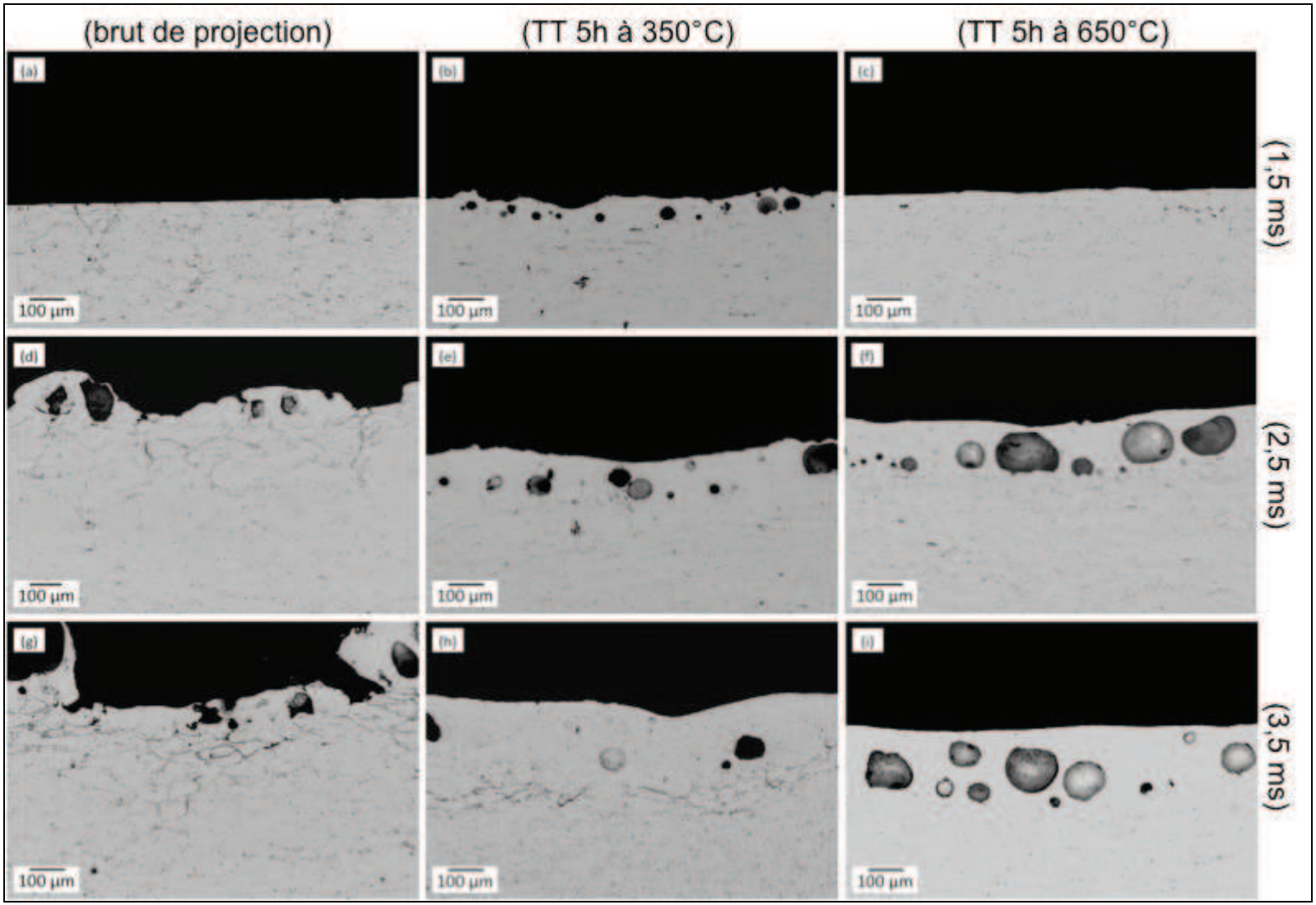


Figure VII. 11 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des zones traitées laser en coupe transversale $AgSnO_2$ (I2+O(8)).

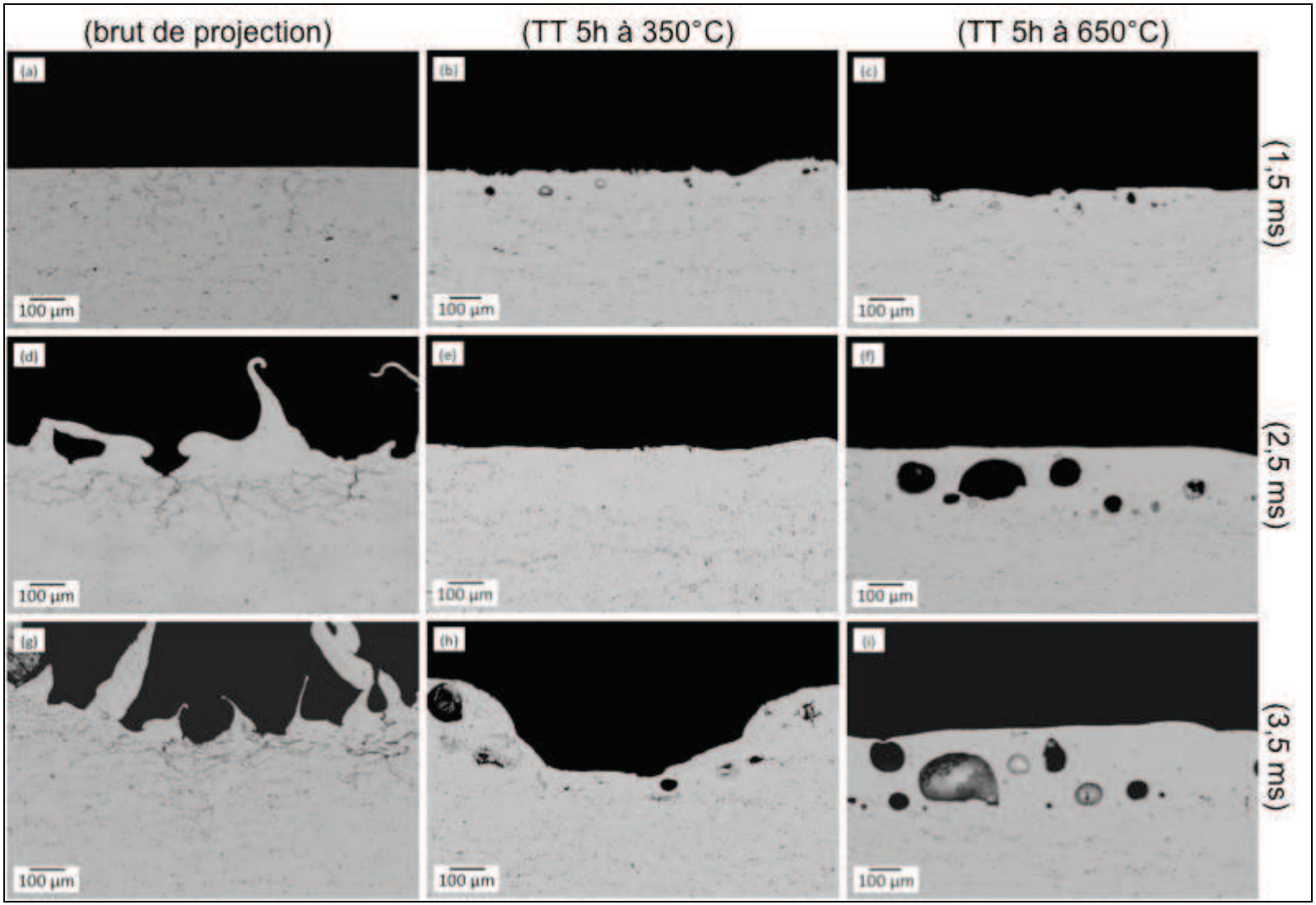


Figure VII. 12 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des zones traitées laser en coupe transversale $AgSnO_2$ (I1+O(8)).

4.2.1. Sollicitation des interfaces

Les fissures relevées dans la zone endommagée située sous le bain fondu sont localisées aux interfaces entre particules (Figure VII.13). Celles-ci demeurent le point faible des microstructures dans un état brut de projection. A la différence du dépôt d'argent pur, le développement d'une fissure principale n'est pas observé. Un réseau fissuré dont la profondeur dépend de la durée d'impulsion est rencontré.

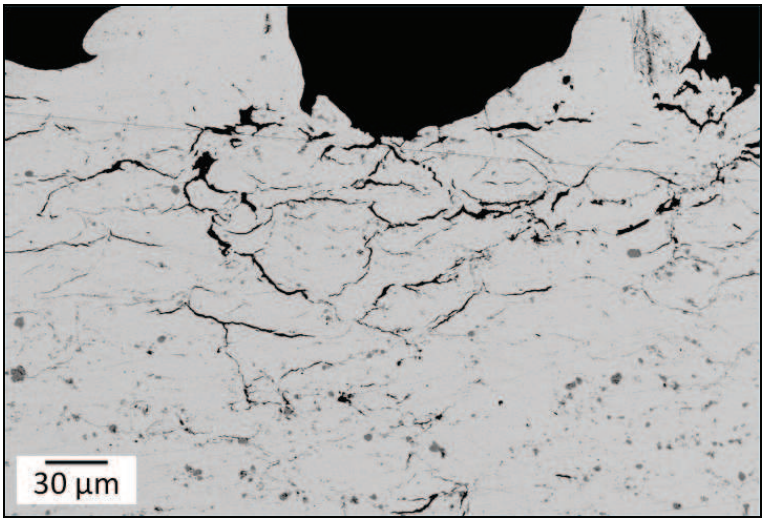


Figure VII. 13 : Fissuration interfaciale dans un dépôt $AgSnO_2$ (I1 + O(8)) traité durant 3,5 ms.

4.2.2. Influence des traitements thermiques

4.2.2.1. Bulles piégées au sein du bain fondu

Comme déjà remarqué pour les dépôts d'argent pur, des bulles de gaz occlus viennent exploser à la surface du bain fondu dans un état brut de projection (Figure VII.11d et g) (Figure VII.12d et g). Ces mêmes bulles restent piégées au sein du bain fondu dès lors que les dépôts sont traités thermiquement.

De plus, les mécanismes de formations de ces bulles ne sont pas identifiés. Dans le cas du soudage par laser, la formation des bulles est liée au retour du bourrelet de matière fondue au sein de la cavité lorsque l'interaction laser-matière prend fin. Hormis dans un cas isolé (Figure VII.12h), la forme du bain fondu ne permet pas d'identifier la formation d'un capillaire. Dans ce cas, il n'est pas exclu de penser que le bain fondu soit porté à ébullition.

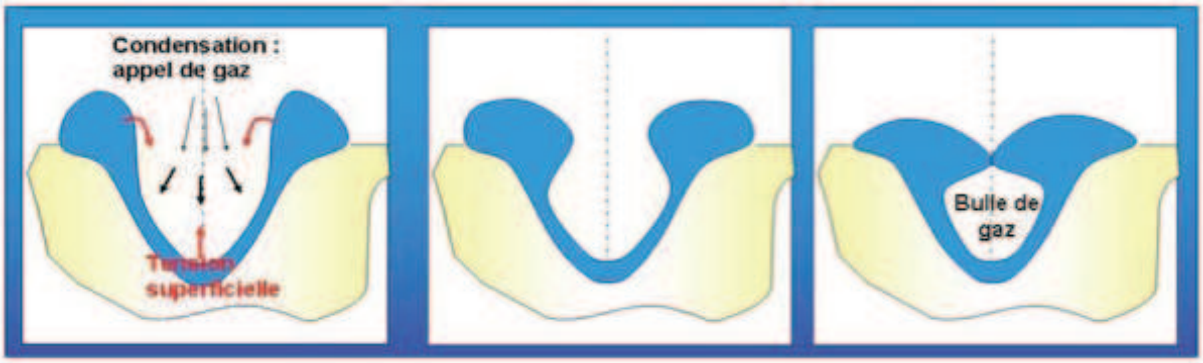


Figure VII. 14 : Mécanisme de formation des bulles de gaz [TOU06].

4.2.2.2. Ductilité

L'application des traitements thermiques permet d'éviter la fissuration des dépôts lors du chargement laser dans quasiment tous les cas. Il est donc possible de conclure à une restauration de la ductilité. Seule la microstructure (I2 + O (8)) traitée à 350°C laisse apparaître des fissures (Figure VII.12h). Cette différence de comportement entre les deux nuances issues du même type de poudres laisse penser à un meilleur comportement de la nuance élaborée avec la poudre I1.

4.2.3. Influence de la granulométrie

L'objectif de l'essai laser développé est de classer les microstructures élaborées vis-à-vis de leur résistance à la fissuration. Les profondeurs des zones fissurées sont mesurées pour 3 tirs et comparées aux valeurs relevées pour le dépôt d'argent pur obtenu avec la poudre (I2) (Figure VII.15). L'utilisation d'une poudre de matrice de plus faible granulométrie (I1) engendre une profondeur de fissuration plus faible qu'avec la poudre de matrice plus grossière (I2). Quelle que soit la granulométrie de la poudre, les profondeurs de fissuration sont systématiquement inférieures à celles relevées pour un dépôt d'argent pur (I2). Il a été montré que l'ajout du SnO_2 permettait de réduire la porosité dans les dépôts (Chap. IV), il n'est donc pas surprenant que la profondeur de fissuration s'en trouve réduite.

Cependant, faute de disposer d'essais sur un dépôt dense d'argent pur, il n'est pas possible de conclure à un effet de blocage des fissures par les particules de SnO_2.

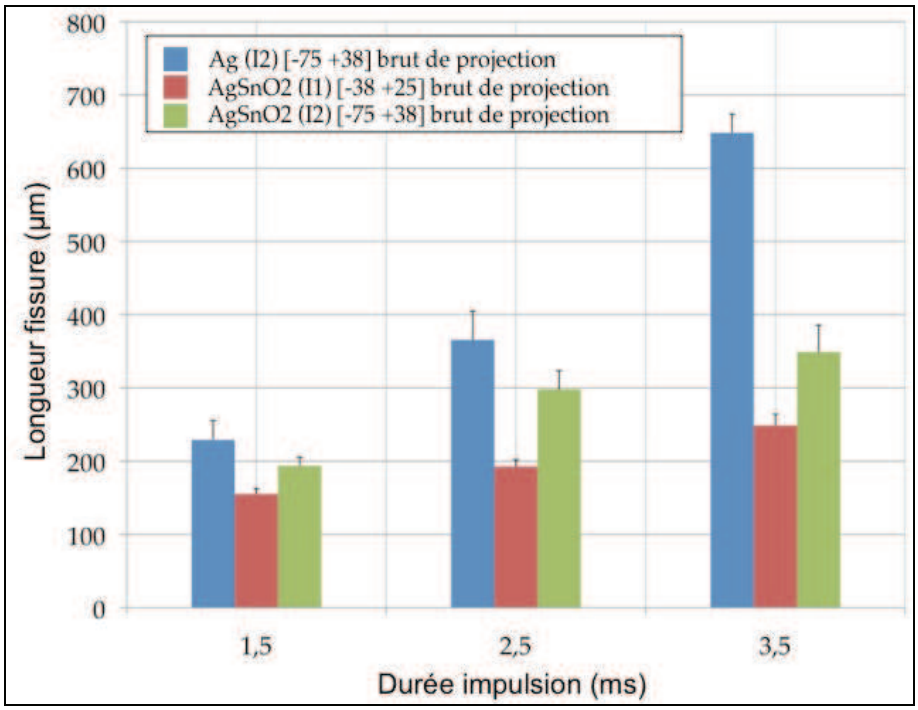


Figure VII. 15 : Evolution de la profondeur de la zone fissurée en fonction de la durée d'impulsion.

4.2.4. Influence de la microstructure de la poudre d'argent

L'utilisation d'une poudre avec une plus grande taille de grain, supérieure à 10 µm, permet de conserver un allongement à rupture pouvant aller jusqu'à quelques % même dans un état brut de projection (Chap. VI). Pour valider l'essai laser, la microstructure (S2 + O(8)) a donc été étudiée. Seules les durées d'impulsion de 2,5 et 3,5 ms engendrent de la fissuration et uniquement dans un état brut de projection (Figure VII.16). Si nous comparons les profondeurs

de fissuration à celles relevées pour les autres nuances AgSnO2, cette microstructure présente le caractère le moins fragile de l'ensemble des microstructures caractérisées (Figure VII.17).

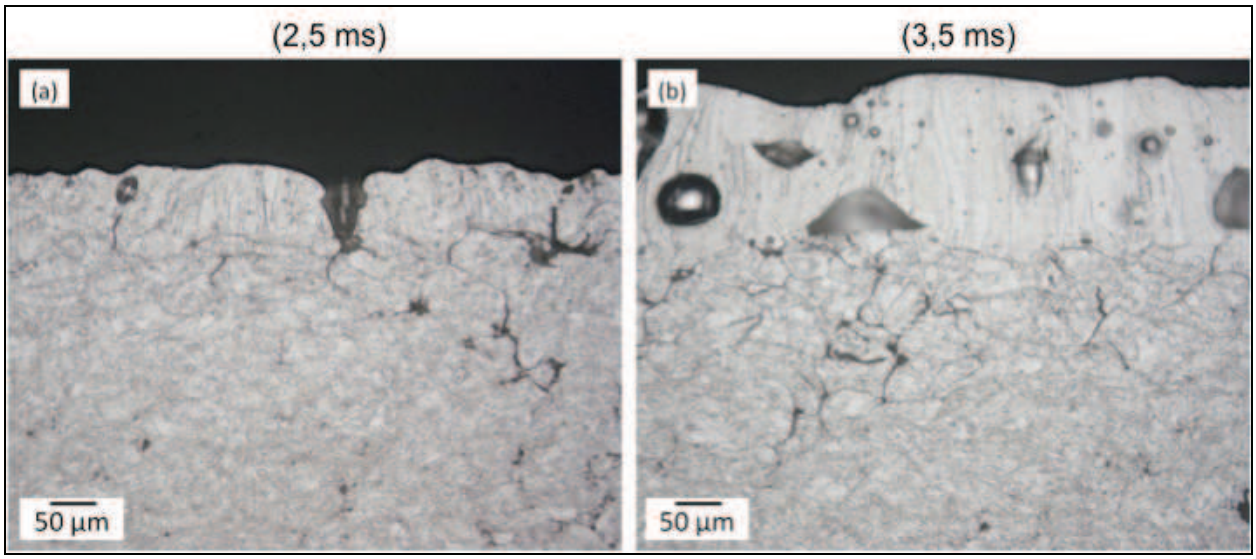


Figure VII. 16 : Clichés optiques des zones traitées laser en coupe transversale AgSnO2 (S2+O(8)) brut de projection.

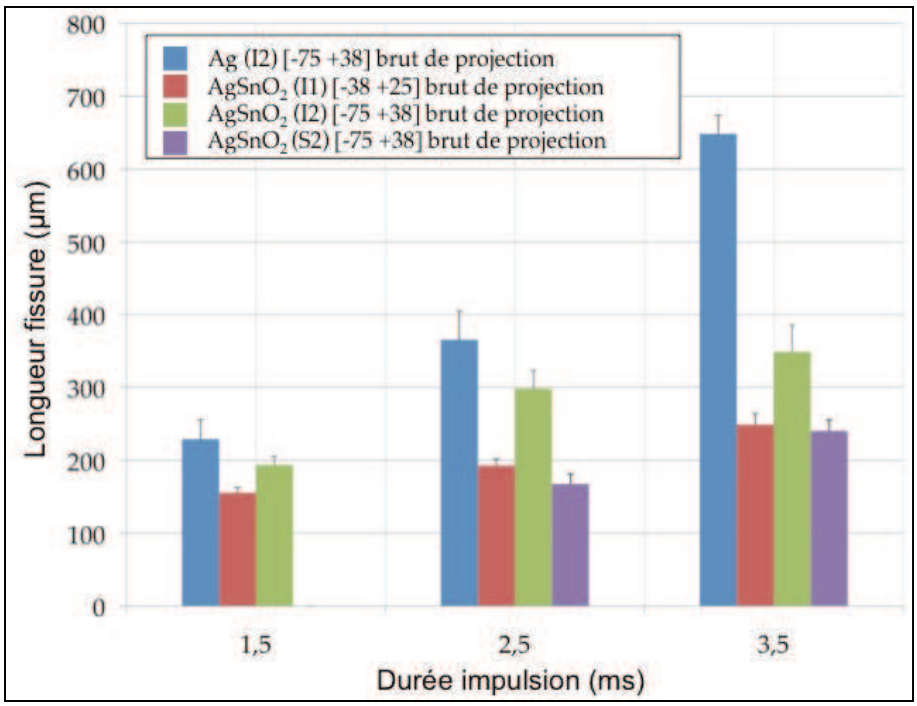


Figure VII. 17 : Evolution de la profondeur de la zone fissurée en fonction de la durée d'impulsion.

4.2.5. Influence du taux de SnO_2

Elargir l'essai laser aux microstructures élaborées à partir de la poudre composite (L) (et même STOB) n'a pas été possible pour les durées d'impulsion laser précédemment retenues. En effet, la proportion de SnO_2 contenue dans les dépôts a une influence notable sur l'absorptivité. Si bien qu'une durée d'impulsion de 1,5 ms perce les dépôts tandis qu'un début de fusion était

tout au plus constaté pour les précédentes microstructures $AgSnO_2$ (Figure VII.18). Les mesures d'absorption par microcalorimétrie ne permettent pas d'estimer l'absorption car seule l'énergie restituée par l'échantillon après le tir laser est prise en considération.

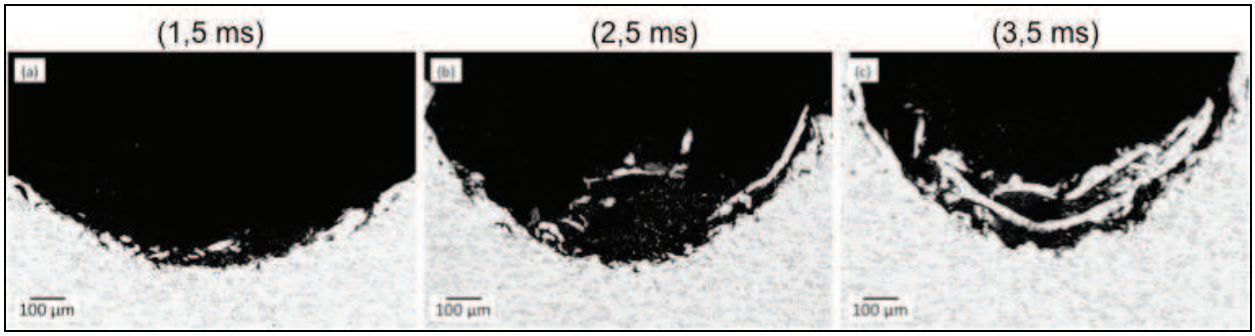


Figure VII. 18 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des zones traitées laser en coupe transversale AgSnO2 (L+S1(47)).

4.3. Conclusion

Appliquer un cycle thermomécanique grâce à un laser est une méthode concluante pour induire de l'endommagement au sein des microstructures cold spray. Les zones de prédilection pour le développement de fissures sont les interfaces entre particules qui étaient déjà le point faible des microstructures sous sollicitation statique.

L'essai laser est reproductible, les profondeurs fissurées ne présentant pas une dispersion trop importante. Néanmoins, l'essai est sensible à la présence d'un pré-endommagement au sein des microstructures. En effet, une diminution de la diffusivité tend à favoriser la fusion par effet de confinement de l'énergie déposée par le laser. Enfin, il apparaît nécessaire de calibrer la durée des impulsions laser en fonction des microstructures à caractériser. En effet, l'addition de SnO_2 tend à modifier considérablement l'absorptivité. Des essais de mesure de l'absorptivité ont bien rendu compte du phénomène, un tir laser provoquant le perçage total d'une pastille de SnO_2 pour une énergie qui ne fond que légèrement l'argent pur [RUI09] (Annexe 3).

5. Endommagement des dépôts composites AgNi

5.1. Etude des surfaces traitées

A l'instar des microstructures composites $AgSnO_2$, le comportement des microstructures AgNi (S0 +N(30)) (I2 +N(30)) a été étudié pour des durées d'impulsions de 1,5 à 3,5 ms.

5.1.1. Interaction laser avec une microstructure composite AgNi

5.1.1.1. Microstructure fine

Un bain fondu est créé pour l'ensemble des durées d'impulsions quel que soit le traitement thermique subi au préalable par la microstructure (Figure VII.19). Une augmentation de la surface du bain fondu est constatée entre une impulsion de 1,5 et 2,5 ms. Pour une durée d'impulsion plus longue, la surface du bain n'augmente plus.

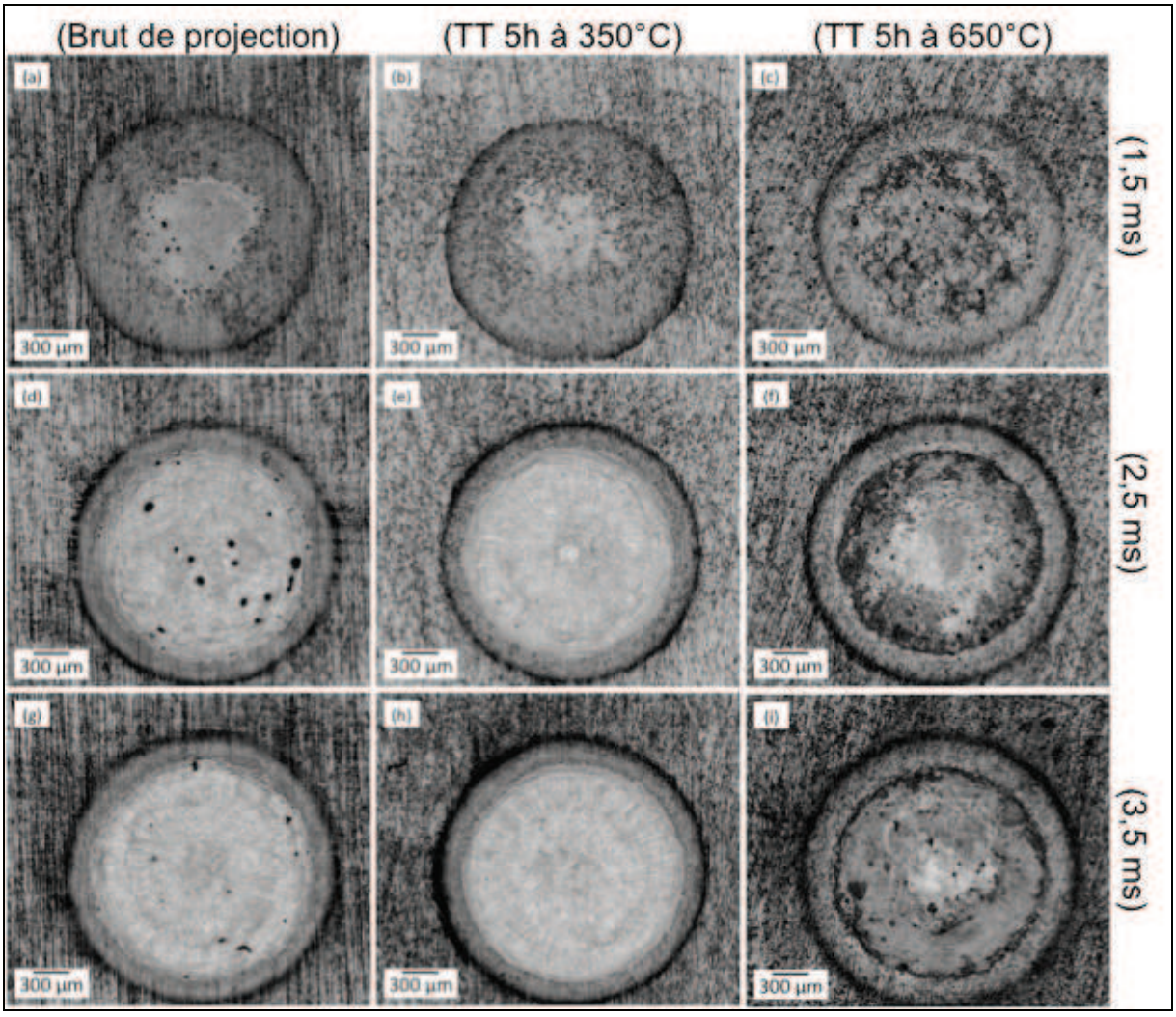


Figure VII. 19 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des surfaces AgNi (S0+N(30)) traitées par laser.

La présence systématique d'un bain fondu, ce qui n'était pas le cas pour les microstructures $AgSnO_2$, montre que les microstructures AgNi possèdent une conductivité réduite par rapport aux microstructures $AgSnO_2$. La taille du bain fondu n'évoluant pas pour une durée d'impulsion de 1,5 ms (Figures VII.19a, b et c), nous pouvons penser que les

traitements thermiques ne créent pas de fissures au sein des microstructures traitées. D'un autre côté, les microstructures AgNi peuvent être plus absorbantes que leurs homologues $AgSnO_2$ compte tenu d'une proportion plus élevée de renforts incorporés à la matrice d'argent. Afin de démontrer la sensibilité de l'absorption à l'addition de renfort, nous avons tiré sur une microstructure dans laquelle 40% de Ni ont été ajoutés au mélange initial (contre 30% auparavant). La taille du bain fondu a plus que doublé confirmant ainsi la sensibilité de l'absorption à la proportion de renfort dans la microstructure (Figure VII.20). Bien que cette expérience n'ait pas été tentée, contrôler la proportion de renfort dans une microstructure en fonction de la taille du bain fondu pourrait être un moyen d'étude du taux de renfort réellement incorporé.

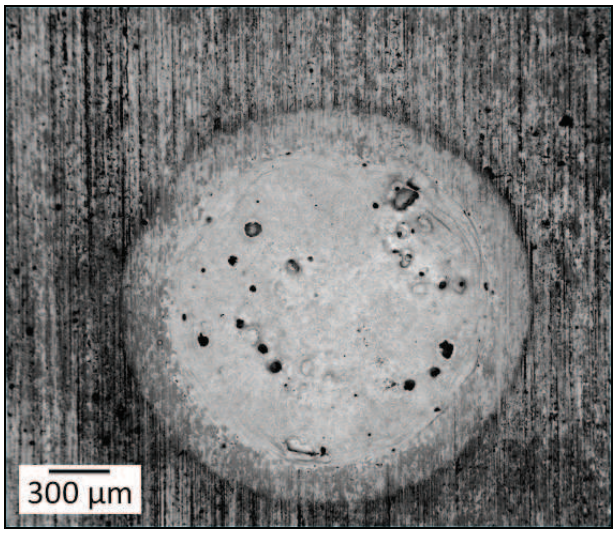


Figure VII. 20 : Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une surface AgNi (S0+N(40)) traitées par laser durant 1,5 ms.

La surface du bain fondu à l'issue de la solidification est assez plane. Seuls les tirs de 3,5ms effectués sur la microstructure traitées à 650°C ont parfois laissé entrevoir un creusement du bain fondu et la création de bourrelets. Des observations à plus fort grandissement des surfaces traitées durant 3,5 ms permettent de noter un changement de microstructure. Compte tenu de la morphologie des microstructures, nous serions tentés de penser que les microstructures brutes de projection ou traitées à 350°C subissent une solidification plus rapide que la microstructure traitée à 650°C. Une ségrégation entre l'argent et le nickel apparaît à 650°C. Ce mécanisme pourrait s'expliquer par une meilleure absorption de la microstructure traitée à 650°C. Par conséquent, cette microstructure subirait une élévation de température supérieure donc un maintien à l'état liquide durant une durée plus longue que les deux autres microstructures. Par effet de convection, le nickel se retrouverait éjecté à la périphérie du bain fondu, l'argent se retrouvant au centre du bain fondu car il se solidifie en dernier.

Un autre point à soulever est la réduction de l'éclatement de bulles de gaz occlus à la surface de la microstructure brute de projection. Seules quelques petites bulles sont retrouvées en surface mais elles ne sont pas suffisantes pour générer un état de surface aussi perturbé que pour les microstructures $AgSnO_2$ (Figure VII.19d).

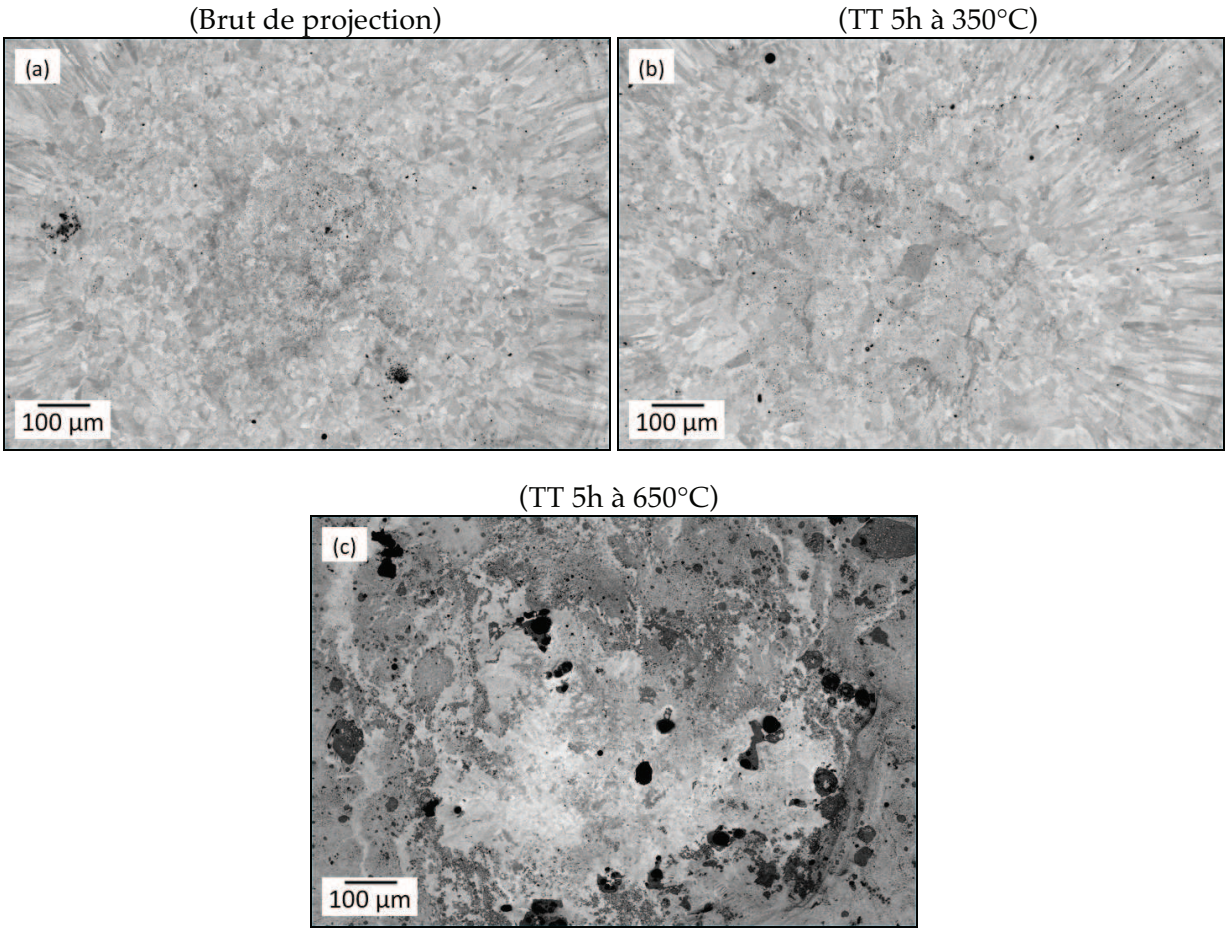


Figure VII. 21 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de surfaces AgNi (S0+N(30)) traitées par laser durant 3,5 ms (centre de la tache) : (a) Brute de projection, (b) Traitée 5h à 350°C, (c) Traitée 5h à 650°C.

5.1.1.2. Microstructure grossière

Dans le cas de la microstructure grossière, le seul changement de la topographie des surfaces est relevé pour la microstructure brute de projection.

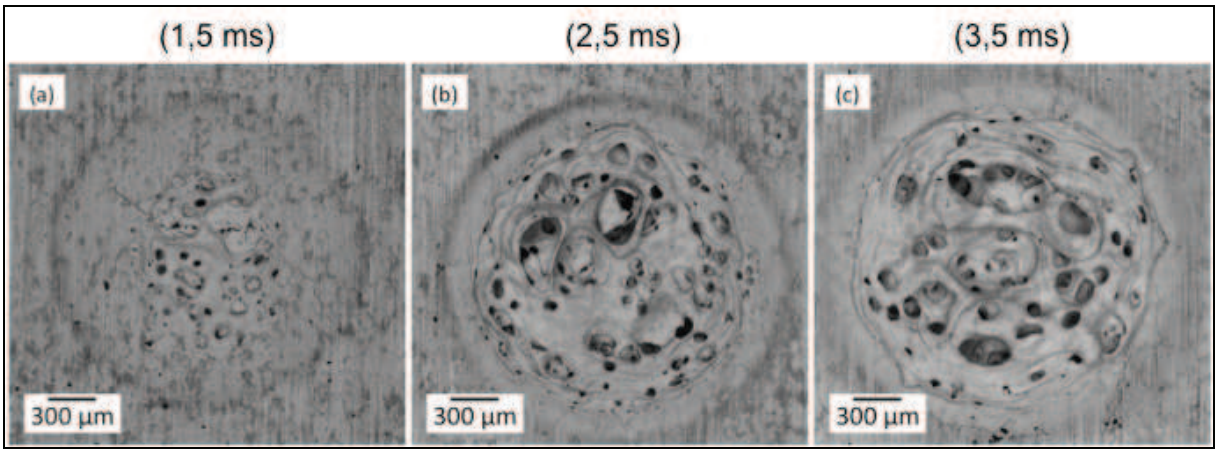


Figure VII. 22 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des surfaces AgNi (I2+N(30)) traitées par laser dans un état brut de projection.

De la même manière que pour les microstructures composites $AgSnO_2$, la surface est perturbée par l'éclatement de bulles de gaz occlus.

Un tel mécanisme ne se reproduit pas dès lors que la microstructure est traitée thermiquement. Expliquer ce changement de comportement est difficile. Néanmoins, ce comportement semble lié à l'utilisation de poudres d'argent de morphologie irrégulières I1 ou I2. En effet, il n'est pas retrouvé pour des poudres de morphologie sphérique S0. De plus, l'utilisation de la poudre sphérique S2 conduit aussi à la réduction du phénomène pour une microstructure composite $AgSnO_2$ (Figure VII.23).

L'étude mécanique effectuée dans le chapitre VI a pointé l'effet de la taille de grains sur la dureté et l'état de recristallisation à l'issue des projections. Il en est ressorti que les poudres sphériques permettent l'obtention de microstructures avec moins de défauts et qui sont donc moins sujettes à des contraintes résiduelles comme en témoigne un niveau de dureté nettement plus faible. Il semble donc que l'état de contrainte joue un rôle important sur la topographie du bain fondu à l'issue de sa solidification. L'apport calorifique du tir laser entraîne peut être une recristallisation très rapide des microstructures obtenues avec des poudres irrégulières, l'éjection de matière témoignant du détensionnement des contraintes résiduelles. La question reste posée et nécessite des expériences complémentaires pour pouvoir définitivement statuer.

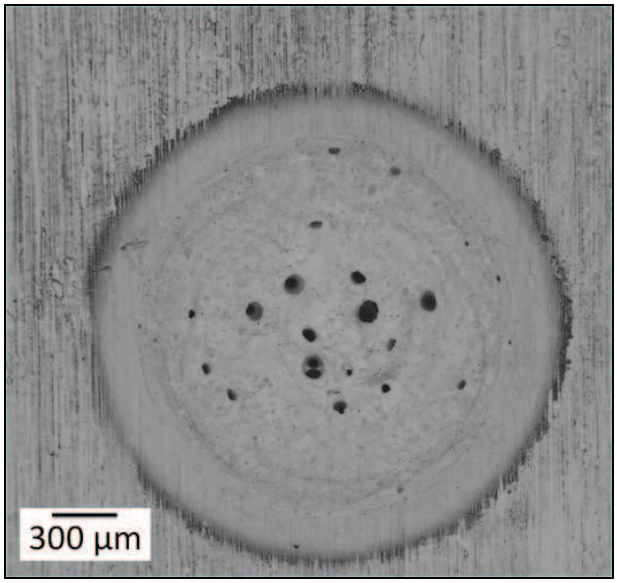


Figure VII. 23 : Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une surface $AgSnO_2$ (S2+O(8)) brute de projection traitées par laser durant 3,5 ms.

5.2. Etude de l'endommagement à cœur

L'étude de l'endommagement à cœur a été réalisée sur coupes transversales des deux nuances AgNi précédemment analysées en vue de dessus (Figure VII.24 et 25). La plupart des observations précédemment effectuées sur les microstructures $AgSnO_2$ restent valables. Nous allons nous concentrer sur les particularités des microstructures AgNi

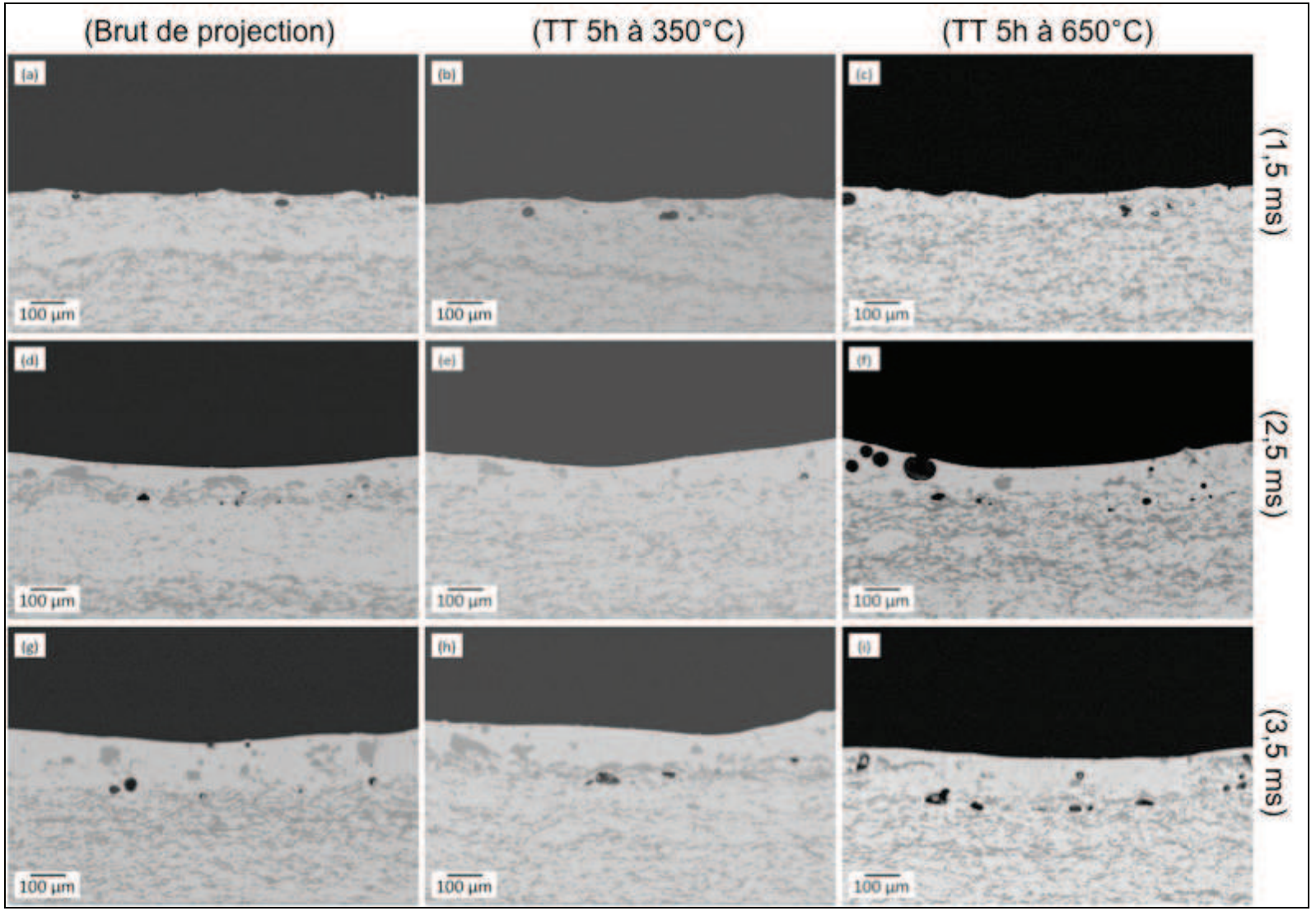


Figure VII. 24 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des zones traitées laser en coupe transversale AgNi (S0+N(30)).

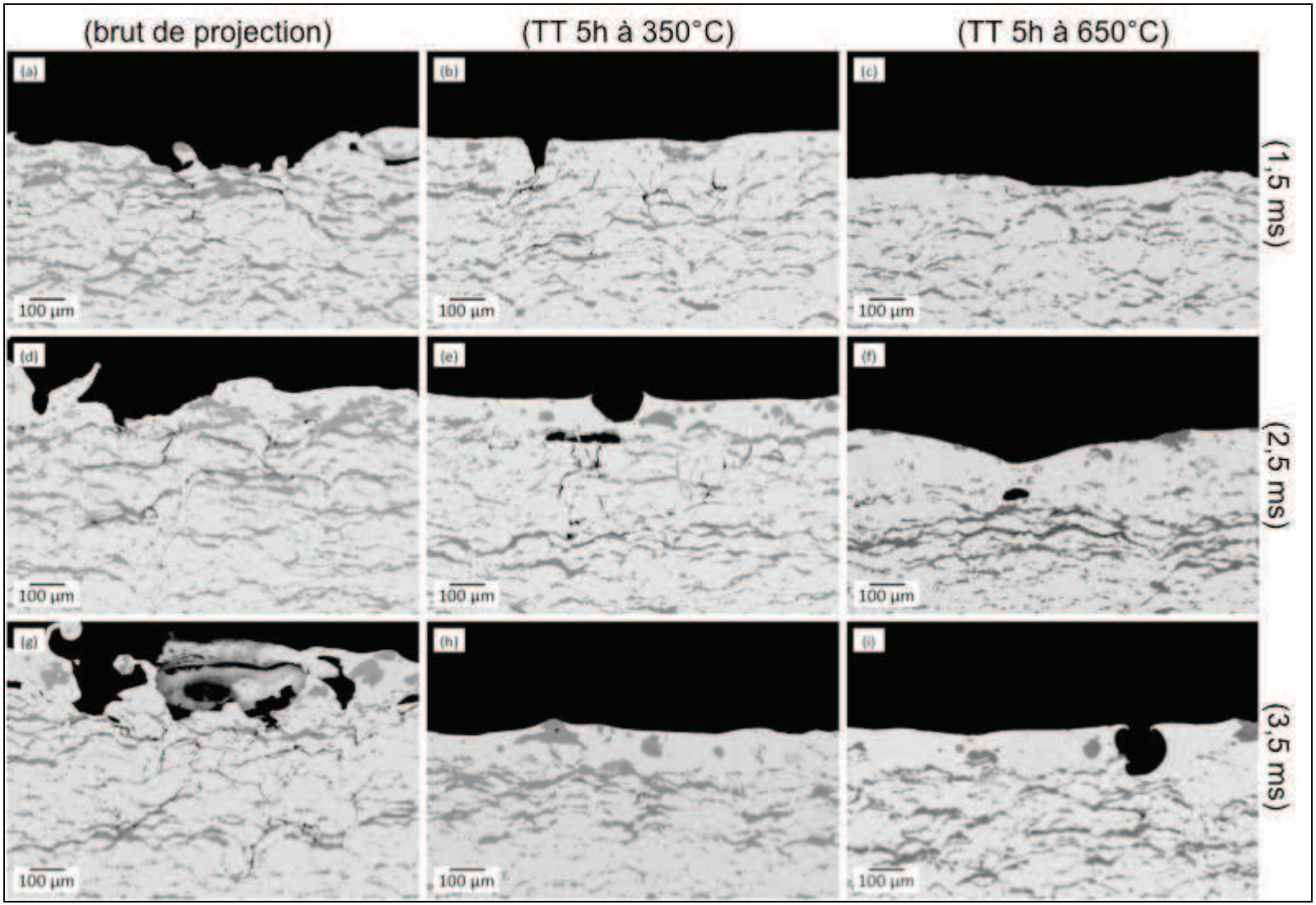


Figure VII. 25 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des zones traitées laser en coupe transversale AgNi (I2+N(30)).

5.2.1. Influence de la microstructure sur l'endommagement

Une observation en coupe à faible grandissement ne révèle aucune fissuration de la microstructure fine AgNi (Figure VII.24). On ne peut donc tirer aucune conclusion d'observations à cette échelle si ce n'est que cette microstructure est très résistante aux chocs thermiques. Quelques bulles de gaz restent piégées à la base du bain fondu. Contrairement aux microstructures $AgSnO_2$, le bain fondu reste confiné à la surface et ne s'étend pas dans la profondeur. La propagation du bain est probablement bloquée par les strates de nickel comme cela est visuellement remarqué sur certaines micrographies (Figure VII.24d, f, et h).

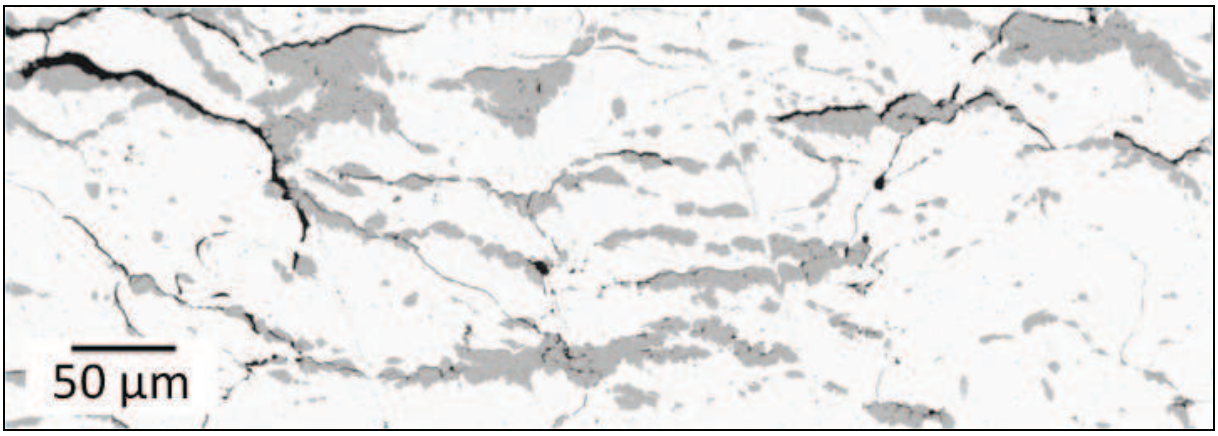


Figure VII. 26 : Fissuration interfaciale dans un dépôt AgNi (I2 + N(30)) traité durant 3,5 ms.

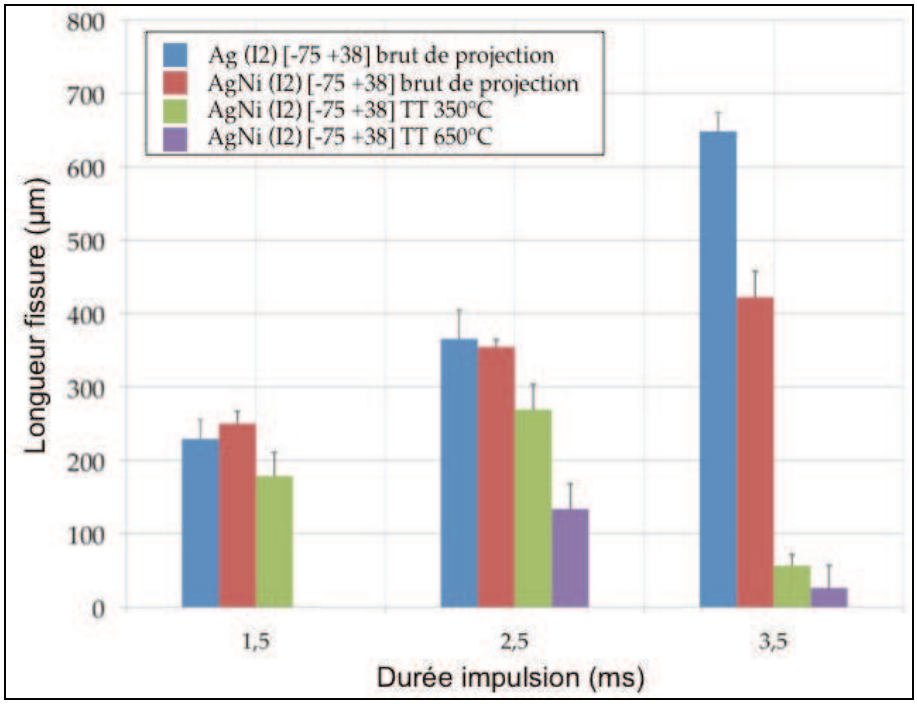


Figure VII. 27 : Evolution de la profondeur de la zone fissurée en fonction de la durée d'impulsion.

Il en est tout autre pour la microstructure AgNi grossière qui est fissurée pour toutes les durées d'impulsion et même souvent après l'application des traitements thermiques (Figure VII.25). Les fissures se développent préférentiellement aux interfaces entre l'argent et le nickel

mais aussi dans les régions riches en nickel (Figure VII.26). Ceci confirme une faible adhérence entre l'argent et le nickel ainsi qu'entre les particules de nickel.

Une diminution de la profondeur de fissuration est tout de même constatée entre l'état brut de projection et les états traités thermiquement confirmant un effet bénéfique des traitements thermiques. De plus, un traitement durant 3,5 ms génère un endommagement inférieur à celui constaté pour une durée d'impulsion de 2,5 ms.

5.2.2. Amélioration de la microstructure par traitement laser

5.2.2.1. Microstructure fine

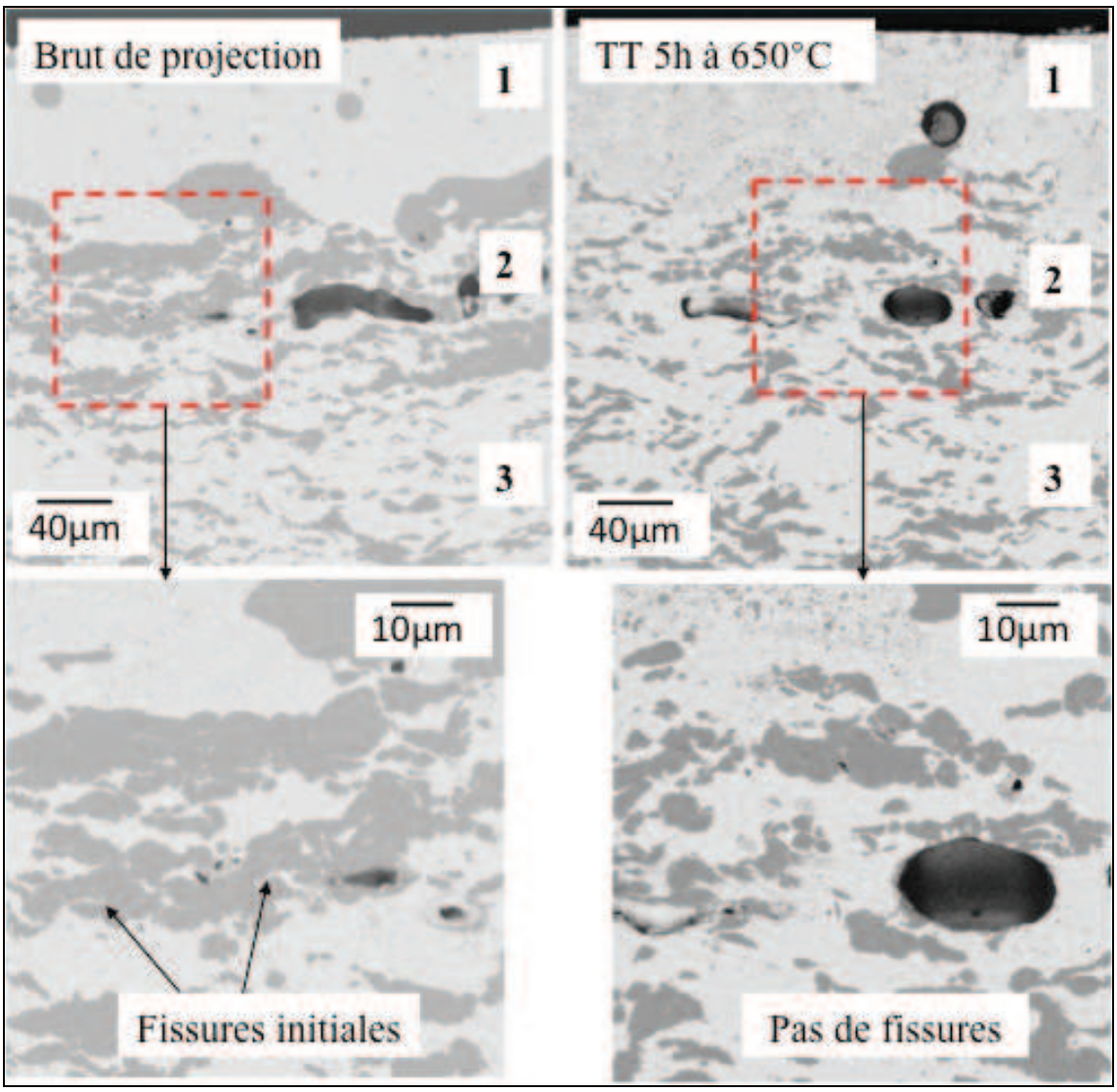


Figure VII. 28 : Effet du traitement laser (3,5ms) sur la microstructure fine.

Trois zones peuvent être distinguées (Figure VII.28) :

- La zone 1 correspond à l'épaisseur où l'argent et le nickel ont été tous deux fondus lors de l'irradiation laser. Du fait de la non-miscibilité du nickel au sein de l'argent, le nickel prend une forme de sphère afin de minimiser l'énergie de surface. Deux populations sont repérables au sein de cette microstructure resolidifiée, des microsphères de Ni accompagnées de sphères de taille plus conséquente. La refusion a pour effet de

modifier sensiblement la morphologie de la microstructure et éliminant les strates de Ni au profit d'une microstructure beaucoup plus fine. Il est difficile d'expliquer la prédominance des petites ou des grosses sphères. Néanmoins, le traitement thermique semble jouer un rôle car la microstructure resolidifiée est plus homogène après traitement laser (Figure VII .29b).

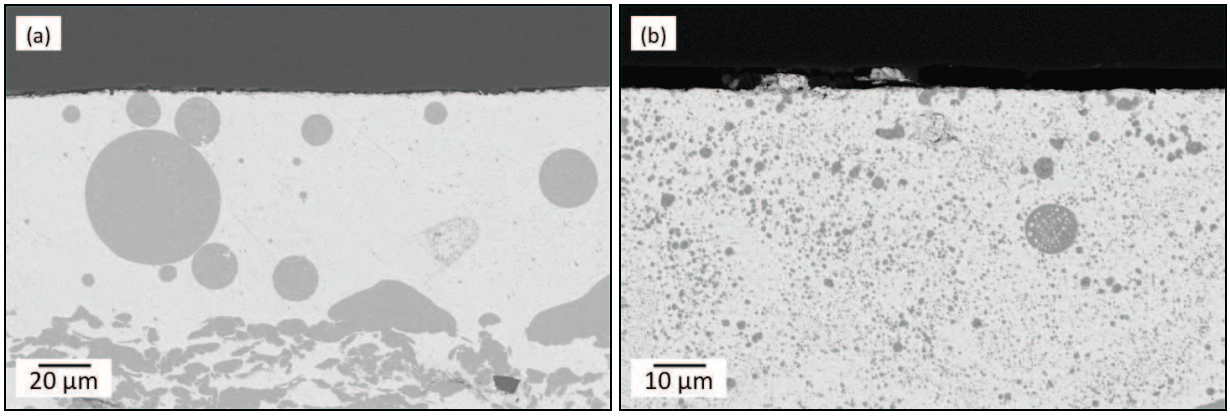


Figure VII. 29 : Morphologie des microstructures dans le bain resolidifié : (a) Sans traitement thermique, (b) Traitement thermique de 5h à 650°C.

- La zone 2 correspond à la région où seul l'argent est passé à l'état liquide. Les régions riches en nickel se sont fissurées lors du chargement laser pour un état brut de projection mais l'argent liquide s'est infiltré dans les fissures. La différence de température entre les points de fusion de l'argent et du nickel permet à la microstructure de se soigner durant le traitement laser qui améliore donc la microstructure plus qu'il ne l'endommage. Quelques pores sont repérés et marquent le bas du bain fondu. Pour la microstructure traitée thermiquement, on ne note pas de fissures colmatées, ce qui laisse à penser à une meilleure adhérence interparticulaire.

- La zone 3 ne semble pas affectée par le traitement laser dans les deux cas.

Bien qu'à première vue la microstructure fine ne semble pas sensible au choc thermique, une fissuration a bien été engendrée par le chargement dans un état brut de projection. Ce type de microstructure possède la propriété de s'améliorer lors du passage par la fusion. L'effet de plusieurs tirs laser aurait mérité d'être étudié.

5.2.2.2. Microstructure grossière

Les 3 mêmes zones sont observées pour la microstructure plus grossière (Figure VII.30). L'effet de colmatage des fissures par l'argent fondu est aisément démontré dans la zone 2. Une différence subsiste vis-à-vis de la microstructure fine. Dans la zone 3, les fissures au sein du nickel n'ont pas été colmatées par l'argent fondu. L'effet d'auto-cicatrisation s'effectue sur une profondeur limitée. Le problème de la cohésion entre la zone soignée et la zone qui reste endommagée est de ce fait posé.

5.2.3. Influence de l'addition

Les régions riches en nickel restent fragilisantes pour ces microstructures. Bien qu'un effet de soin soit induit par le traitement laser, celui ci est limité à la zone où l'argent est fondu.

Par ailleurs, il faut que l'argent puisse s'infiltrer dans les régions riches en nickel ce qui n'est pas toujours possible lorsque les strates de nickel sont épaisses. Ainsi, il n'est pas rare de voir subsister des fissures horizontales dans la microstructure grossière (Figure VII.31).

Cet endommagement n'est jamais rencontré dans le cas de la microstructure fine. Cela souligne, une fois de plus, l'intérêt d'éviter les amas de nickel donc d'utiliser une matrice d'argent de faible granulométrie qui favorise l'homogénéité des microstructures.

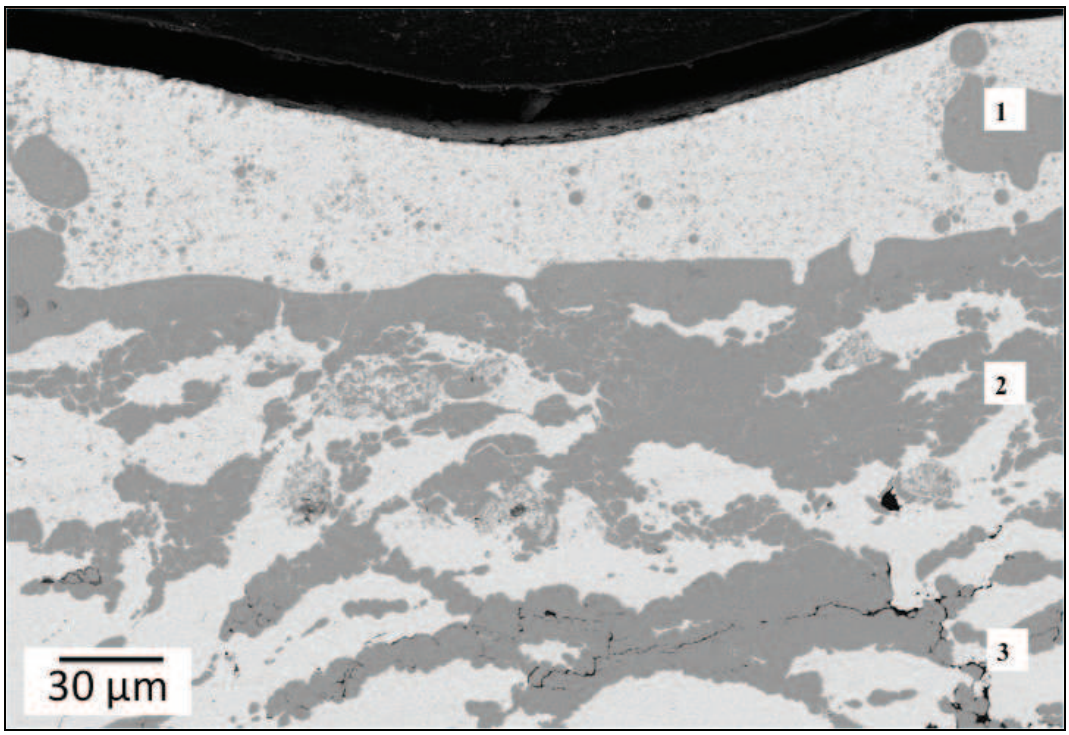


Figure VII. 30 : Effet du traitement laser (3,5ms) sur la microstructure grossière.

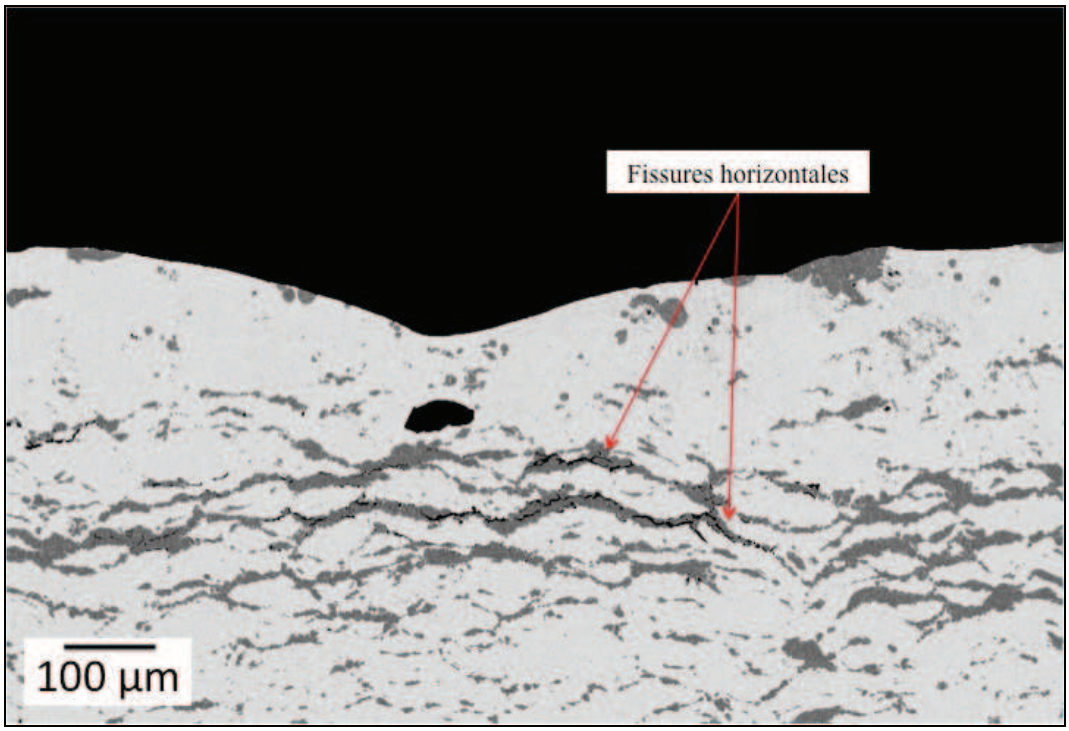


Figure VII. 31 : Fissuration dans les strates de nickel après traitement laser.

5.3. Conclusion

L'application de l'essai laser aux microstructures AgNi s'est montrée concluante. L'essai laser a permis de mettre en évidence une différence de comportement notable entre une microstructure utilisant une poudre d'argent fine et sphérique (S0) qui ne se fissure pas et une microstructure à base de la poudre d'argent irrégulière (I2) qui s'endommage fortement.

Ce type de microstructure présente un effet d'auto-cicatrisation sous l'irradiation laser. Les fissures créées au sein du nickel sont, en effet, bouchées par de l'argent fondu. Les microstructures s'améliorent avec l'augmentation de la durée d'impulsion laser.

Néanmoins, les strates de nickel principalement relevées dans la microstructure grossière restent un point critique pour la résistance des microstructures composites.

6. Comparaison des sollicitations dynamique et statique

6.1. Microstructures composites $AgSnO_2$

Les microstructures $AgSnO_2$ qui présentent un comportement élastique fragile s'avèrent être sensibles au choc thermique induit par le chargement laser.

L'utilisation d'une poudre d'agent irrégulière (I1) a montré une légère augmentation de la limite à rupture par rapport à la poudre irrégulière plus grossière (I2). Nous retrouvons cette différence par rapport à la profondeur de fissuration qui s'avère être réduite par l'utilisation de la poudre (I1). L'augmentation de la ductilité obtenue par application de traitements thermiques se traduit par une absence de fissures après irradiation laser sauf dans un cas avec la microstructure utilisant la poudre (I2). La microstructure issue de la poudre sphérique (S2) présente un allongement à rupture de quelques %, même dans un état brut de projection. Cette même microstructure se fissure relativement peu sous l'essai laser illustrant un certain potentiel de déformation sans qu'il soit nécessaire de passer pas des essais mécaniques pour le prouver.

Les conclusions établies à l'issue des essais mécaniques sont donc retrouvées après l'essai laser, cela avec un gain de temps certain et profitable dans une optique d'optimisation des microstructures.

6.2. Microstructures composites AgNi

La microstructure AgNi fine possède une bonne résistance à la fissuration sous irradiation laser. Le comportement élastique fragile trouvé à l'issue de la caractérisation mécanique n'est pas flagrant. Cependant, des observations à fort grandissement ont révélé que des fissures étaient créées avant d'être colmatées par de l'argent liquide. Ces mêmes fissures n'étaient pas retrouvées après traitement thermique ce qui est en accord avec l'augmentation de l'allongement à rupture constatée lors de l'essai de traction.

La microstructure grossière qui présente de piètres propriétés mécaniques s'est vue endommagée en profondeur par l'irradiation laser.

Comme déjà observé sur les coupes longitudinales effectuées sur les éprouvettes rompues, la criticité des strates de nickel a, de nouveau, été démontrée. L'essai laser se révèle concluant.

7. Approche numérique du tir laser

7.1. Introduction

Ce paragraphe relatif à la simulation thermomécanique du chargement induit par un tir laser se contente de modéliser de manière (très) approchée les phénomènes induits par le tir au sein d'une microstructure composite. En effet, modéliser finement un tel chargement thermomécanique réclamerait une approche plus fine et constituerait en soi un autre travail de thèse. Nous visons juste à démontrer que le chargement laser peut générer des niveaux de contraintes suffisants pour plastifier localement la microstructure. Ce passage dans le domaine plastique débouchant sur une fissuration comme nous l'avons montré précédemment dans le cas des dépôts bruts de projection. L'objectif n'est donc pas d'en tirer des résultats quantitatifs.

Les matériaux abordés dans cette étude sont des composites avec de forts contrastes de propriétés, tant mécaniques que thermiques, entre la matrice d'argent et les différents renforts ajoutés. Les travaux de thèse de Bonhomme [BON05] relatifs à un chargement thermomécanique induit par un arc électrique ne prennent pas en compte les effets locaux liés à la dilatation différentielle entre les phases d'un composite. Cependant, le chargement thermique induit par un tir laser ou un arc électrique est suffisant pour générer ce type de contraintes en plus de celles induites par le gradient thermique au sein de la microstructure. L'amorçage des fissures constaté dans ces composites peut trouver son origine dans les contraintes de dilatation différentielle d'autant plus que les coupes transversales effectuées après un tir laser indiquent une localisation interfaciale de l'endommagement.

De ce fait, nous avons opté pour une approche microstructurale dont le principe repose sur la prise en considération de la microstructure réelle. Cette approche a déjà fait ses preuves dans les travaux de thèse de Madi [MAD06] et Amsellem [AMS08-2].

7.2. Simulation de l'essai laser sur une microstructure AgNi

Nous nous plaçons dans le cas du pseudo-alliage AgNi obtenu à partir de la matrice d'argent S0 mélangé avec 30 % massique de nickel. Le pseudo-alliage est pris dans son état brut de projection.

7.2.1. Définition de la microstructure

La première étape consiste à définir la microstructure pour qu'elle soit représentative du matériau étudié. La technique consiste à effectuer les calculs par éléments finis après détermination du volume élémentaire représentatif (VER) [MAD06] [AMS08-2] [JEA09-2] ou de la surface élémentaire représentative (SER). En effet, la surface représentative est fixée par la taille du spot laser. Le caractère symétrique de la répartition du flux laser sur la surface permet de travailler avec une géométrie 2D axisymétrique. Par rapport à cette contrainte, la largeur de la zone à mailler est fixée à 1000 μm. L'épaisseur de dépôt est quant à elle prise égale à 500 μm car la zone fissurée après le tir laser s'étend généralement sur une distance inférieure notamment pour des durées d'impulsion de 1,5 ou 2,5 ms.

Après avoir fixé la taille de la zone à imager, des clichés MEB sont réalisés en mode électrons rétrodiffusés afin de différencier les phases Ag et Ni. Un grandissement x400 est retenu car il permet de bien définir les contours des différentes phases. Dans ces conditions, un assemblage de 8 clichés est nécessaire pour couvrir la zone à mailler (Figure VII.32).

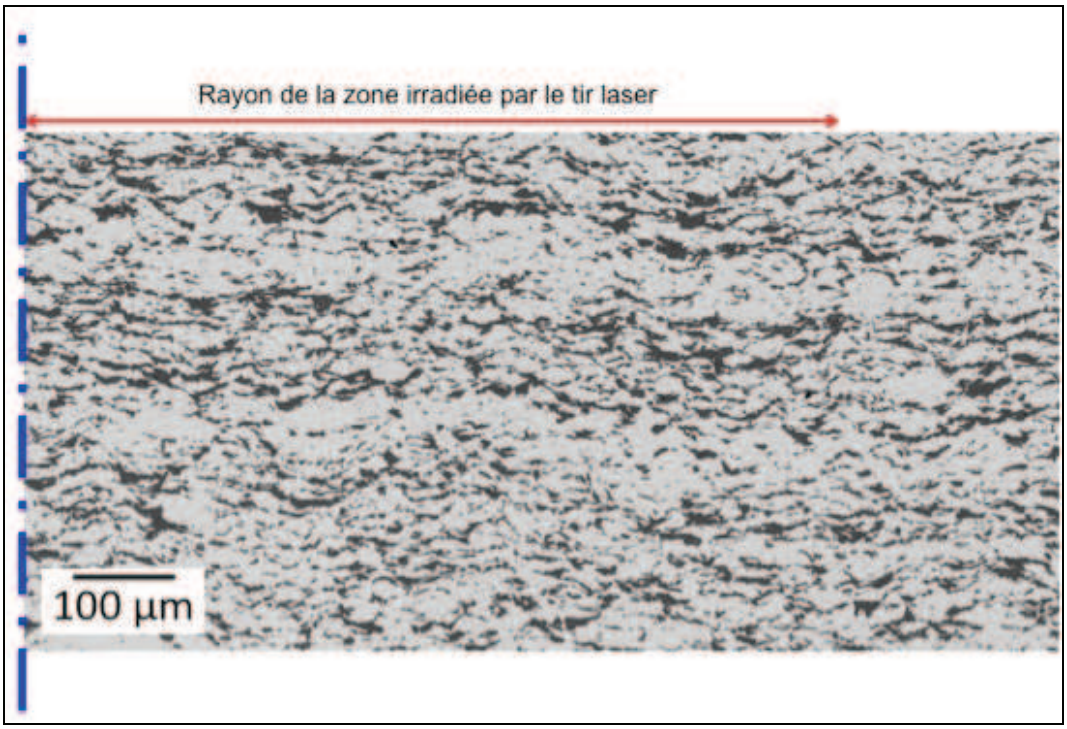


Figure VII. 32 : Zone retenue pour le maillage du composite AgNi.

7.2.2. Obtention d'un maillage 2D

7.2.2.1. Principe de la génération du maillage

La génération du maillage est confiée au logiciel AVIZO® qui, en plus d'être un mailleur, est un logiciel d'analyse et de traitement d'images. Ce logiciel est plus particulièrement destiné au maillage de volumes et ne fonctionne pas en 2D. Pour y remédier, deux images identiques sont chargées et simulent un volume. Avant de mailler, la première étape consiste à segmenter les images en deux domaines correspondant aux phases Ag et Ni. Cette segmentation permet de définir les contours de chaque phase. Le maillage surfacique est ensuite construit à partir de l'algorithme « Marching Cube » [LOR87]. Cet algorithme permet de discrétiser finement l'interface entre deux phases (isosurface).

Le principe du «Marching cube » repose sur le balayage de l'ensemble du volume à mailler par un cube dont chaque sommet se voit affecté d'une valeur correspondant au niveau de gris du centre du pixel touché, soit 0 ou 1 si nous disposons d'images binaires. Si la valeur à chaque sommet est identique cela signifie, que nous ne sommes pas à cheval sur une interface. Si une différence de valeur est constatée entre les sommets, nous chevauchons l'isosurface. Aussi, les valeurs des sommets du cube vont permettre de définir un polygone correspondant à l'approximation optimale de l'isosurface à l'intérieur du cube. Il existe 2^8 combinaisons au sein d'un cube. Néanmoins compte tenu des symétries rencontrées dans un cube, cela se réduit à 15 configurations polygonales (Figure VII.33). Nous voyons ici que la résolution des images régit directement la description polygonale des interfaces.

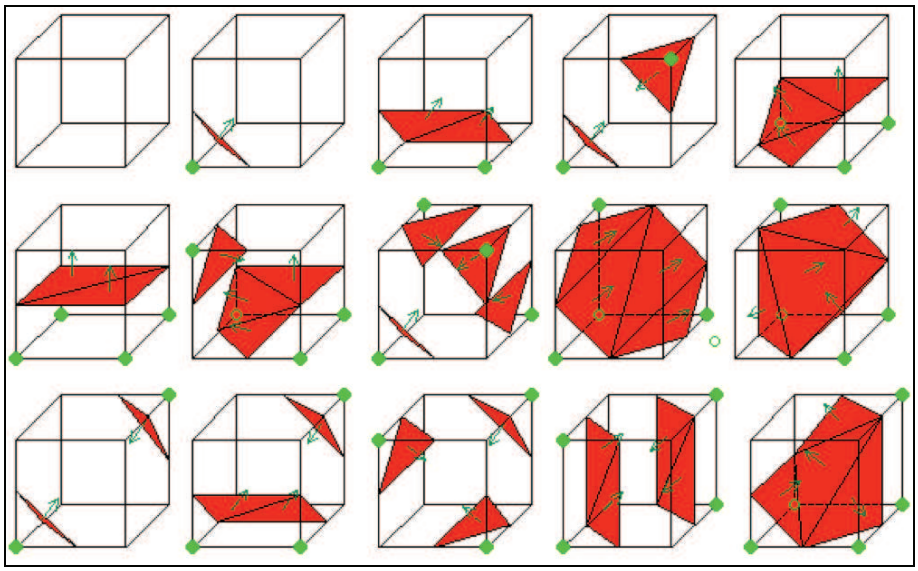


Figure VII. 33 : Configurations polygonales possibles au sein d'un cube pour la description de la traversée d'une isosurface (d'après http://users.polytech.unice.fr).

A partir de la discrétisation polygonale de l'interface, nous pouvons obtenir un maillage surfacique à base d'éléments triangulaires coques. Comme ne travaillons pas sur un maillage 3D, nous n'avons aucun intérêt à générer un maillage volumique avec des tétraèdres (cette étape est néanmoins abordée dans l'Annexe 4).

7.2.2.2. Simplification et validation du maillage

AVIZO® permet de réduire le nombre d'éléments du maillage réalisé initialement par des opérations de simplification. Cette simplification est fondée sur un algorithme d'effondrement des arêtes. Concrètement, deux points correspondant aux extrémités d'une arête sont fusionnés en un seul ce qui réduit ainsi progressivement le nombre d'éléments.

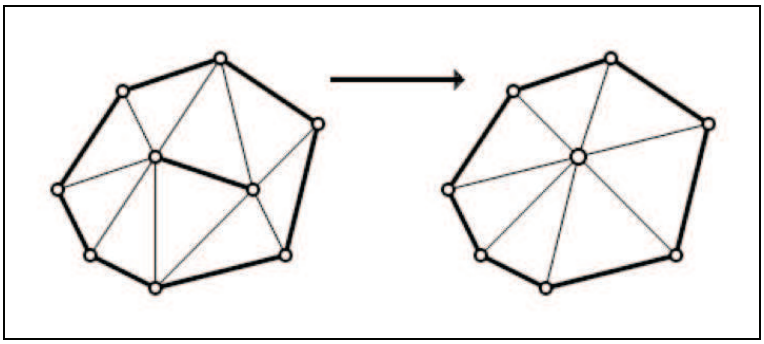


Figure VII. 34 : Représentation de l'algorithme d'effondrement [PAR07].

Cette opération de simplification engendre des problèmes géométriques comme des intersections entre éléments ou encore des éléments dégénérés au sein du maillage. Afin de parvenir à un maillage correct, la première étape consiste à éliminer manuellement toutes les intersections par contraction des éléments en cause.

Des critères géométriques permettent ensuite de vérifier si les éléments ne sont pas dégénérés. Le calcul de ces critères permet de situer les éléments à modifier au sein du maillage. Nous retrouvons 3 critères géométriques à valider, ceux-ci sont plus ou moins importants en fonction du type de maillage désiré : volumique ou uniquement bidimensionnel :

- L'angle diédral est l'angle entre 2 triangles qui possèdent une arête commune. Cet angle doit être supérieur à 10° afin d'éviter la création de tétraèdres avec des angles trop aigus. Ce critère concerne donc l'étape de remplissage d'un maillage en volume.

- Le rapport de forme bidimensionnel correspond au rapport entre le rayon du cercle circonscrit sur le rayon du cercle inscrit dans l'élément (Figure VII.35). Ce rapport doit être inférieur à 20 afin d'éviter la présence de triangles trop plats dans le maillage. Le triangle idéal est équilatéral (rapport de forme égal à 2). Ce critère est aussi important en 2D qu'en 3D.

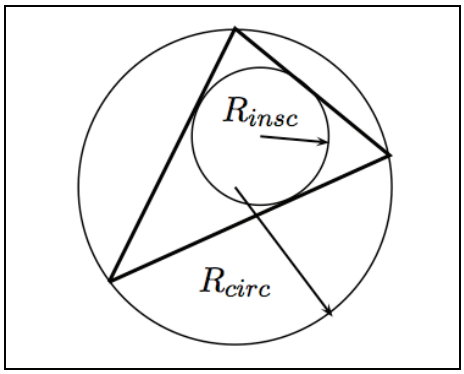


Figure VII. 35 : Facteur de forme bidimensionnel [JEA09-2].

- Le rapport de forme tridimensionnel fait intervenir le rapport des rayons des sphères inscrites et circonscrites à deux triangles contigus (Figure VII.36). Ce rapport doit rester inférieur à 50. Ce critère est un critère 3D qu'il n'est pas nécessaire de valider si l'objectif est d'obtenir un maillage 2D.

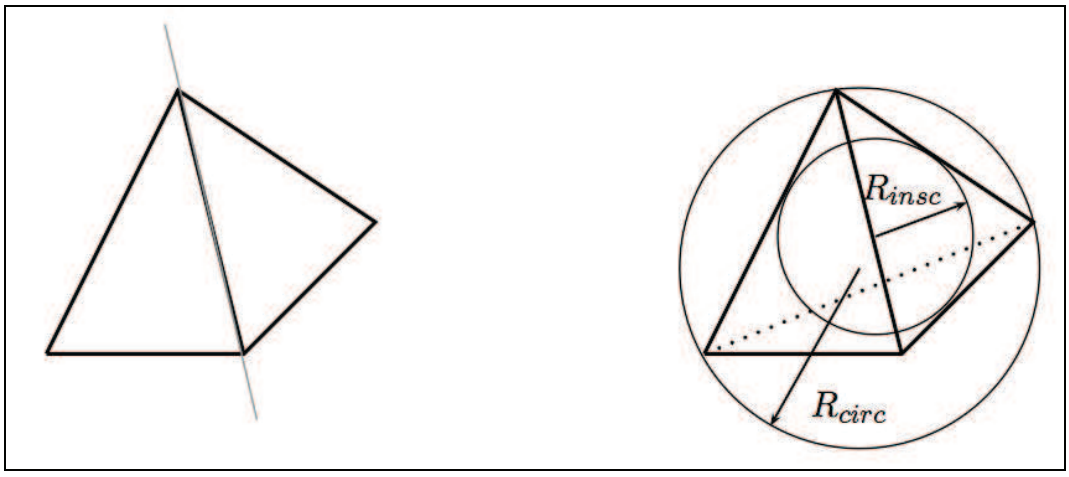


Figure VII. 36 : Facteur de forme tridimensionnel [JEA09-2].

7.2.2.3. Optimisation du maillage

La réduction du nombre éléments sur AVIZO® peut s'avérer très fastidieuse sur les maillages de grandes dimensions car la correction des intersections ou des éléments dégénérés s'effectue manuellement dans la plupart des cas.

Par conséquent, l'étape de « déraffinage » sur AVIZO® prend fin dès que le nombre d'intersections à corriger manuellement devient trop conséquent (par exemple supérieur à 100

sur notre maillage). A ce stade, le nombre d'éléments est encore trop important pour être compatible avec un calcul EF rapide. La taille de maille est de l'ordre du μm, le maillage contient près de 500000 éléments (Figure VII.37b).

Afin de déraffiner plus encore le maillage tout en préservant une bonne qualité de celui-ci, l'outil YAMS développé par l'INRIA (Institut National de Recherches Informatiques et Automatisme) a été utilisé.

Cet outil, qui est interfacé avec le code ZeBuLoN et appelé avec des lignes de commandes introduites dans un « mesher », va permettre aussi d'optimiser la forme des éléments selon les mêmes critères que ceux employés sous AVIZO®. Le principal avantage de YAMS est son fonctionnement automatique dans la suppression d'arêtes ou la modification de la position des sommets des éléments.

Différents paramètres peuvent être entrés dans le mesher pour contrôler le déraffinement du maillage. Nous avons opté pour une technique consistant à fixer les bornes relatives à la taille minimale et maximale des éléments. Plusieurs valeurs de bornes ont ainsi été essayées jusqu'à parvenir à un maillage satisfaisant.

Les détails de la microstructure sont préservés à l'aide d'un maillage qui reste fin dans ces zones tandis que les zones riches en argent donc plus épaisses, un déraffinage progressif est remarqué (Figure VII.37c). La comparaison d'une fraction de la microstructure réelle obtenue par MEB (Figure VII.37a) avec le maillage optimisé sous YAMS (Figure VII.37c) permet de conclure à une bonne préservation des contours, seuls quelques détails mineurs sont supprimés. A ce stade, le maillage déraffiné ne contient plus que 125000 éléments.

YAMS est plus particulièrement adapté à l'optimisation des maillages surfaciques en 3D. Il est, cependant, possible d'optimiser un maillage surfacique 2D. Ne visant qu'un calcul EF sur une microstructure 2D, nous avons détruit les nœuds d'une face du maillage en mettant une condition d'exclusion suivant Z dans un mesher. Pour utiliser YAMS, la technique consiste à garder les valeurs des positions des nœuds en Z (qui sont toutes égales car localisées sur la même face) et ainsi simuler un volume. Après optimisation, les valeurs des positions en Z sont définitivement supprimées. L'intérêt de travailler uniquement sur une face réside dans le gain en temps de calcul, l'optimisation sous YAMS pouvant être relativement longue.

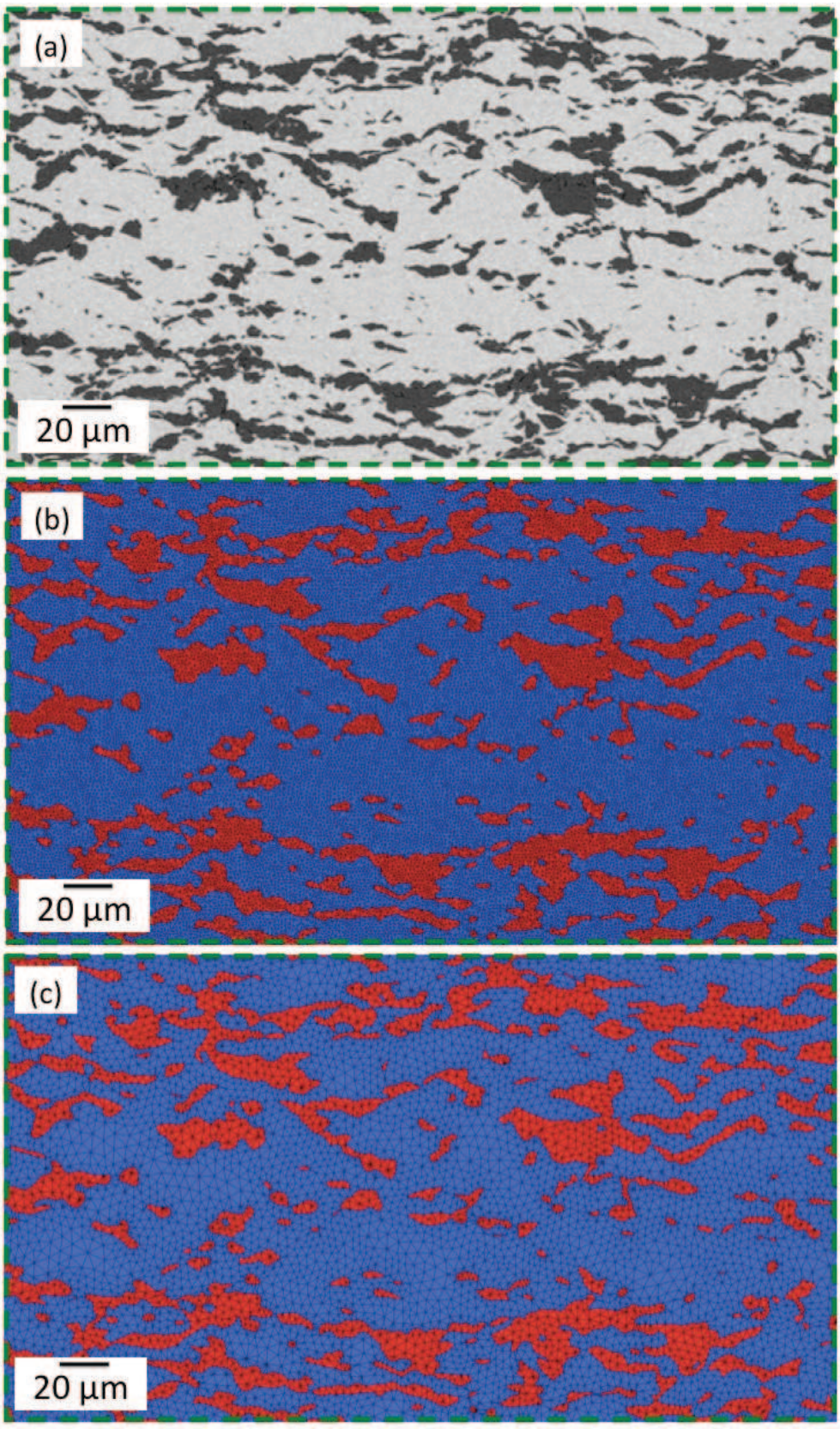


Figure VII. 37 : Maillage de la microstructure AgNi : (a) Détail de la microstructure globale, (b) Maillage obtenu par AVIZO, (c) Maillage obtenu par YAMS.

7.2.3. Calcul thermique

7.2.3.1. Flux laser imposé

La répartition énergétique du flux laser est gaussienne. Afin de définir le flux laser en tout point de la surface, nous avons utilisé une fonction « implémentée » dans ZéBuLoN par A. Longuet pour ses travaux de thèse [LON10]. Cette fonction calcule le flux en un nœud du maillage en fonction de sa position sur le rayon de la tâche laser selon l'équation VII.2 :

$$\phi_x = \phi_{\max} * \sqrt{1 - \frac{(x - x_0)^2}{R^2}} \qquad \textit{Equation VII. 2}$$

Avec ϕx la valeur du flux à nœud situé à l'abscisse x, ϕmax le valeur maximale du flux au sommet de la gaussienne, x la position du nœud sur le rayon de la tâche laser, x_0 la position du point central de la tâche laser, R le rayon de la tâche laser.

Si le profil était du type « top hat », la puissance laser serait uniformément répartie sur le rayon, le nombre de photons reçus par unité de surface serait donc constant.

Partant du profil de puissance donné par l'équation VII.2, nous avons estimé le flux maximal en faisant en sorte que la puissance totale reçue par la surface soit de 6000W (puissance crête notée P). La puissance reçue localement est calculée selon des incréments de couronne conformément à la géométrie circulaire de la tâche laser. Cela permet d'aboutir à un flux maximal de 390 kW/cm^2 (Figure VII.38)

Si nous considérions une approximation gaussienne (Equation VII.3) (non implémentée sous ZéBuLoN), nous aboutissons à un flux maximal de 580 kW/cm^2 (Figure VII.22). La puissance du laser est beaucoup plus concentrée au centre du faisceau qu'en utilisant la précédente relation.

$$\phi_x = \frac{2P}{\pi R^2} * \exp\left(\frac{-2x^2}{R^2}\right) = \phi_{\max} * \exp\left(\frac{-2x^2}{R^2}\right) \qquad \textit{Equation VII. 3}$$

7.2.3.2. Autres conditions aux limites

Dès la fin du chargement laser, un flux convectif est appliqué sur la surface irradiée. Sur les autres faces, une convection forcée est aussi appliquée. Le coefficient d'échange convectif est volontairement très exagéré pour simuler une perte de chaleur par conduction. En effet, la taille du maillage est très réduite par rapport à la sollicitation laser imposée. La logique aurait voulu que soit maillée une zone de plus grande taille mais il ne nous a pas été possible de raccorder un maillage déraffiné au maillage de la microstructure réelle car l'espacement des nœuds en bordure de maillage n'est pas régulier. Mailler la microstructure réelle sur une plus grande zone n'est pas non plus une solution compte tenu du nombre d'éléments nécessaire.

L'échange de chaleur par rayonnement n'est pas pris en compte. Travaillant uniquement sur l'effet d'un tir laser, les effets du rayonnement et même de la convection (non forcée) n'ont pas le temps de se faire sentir.

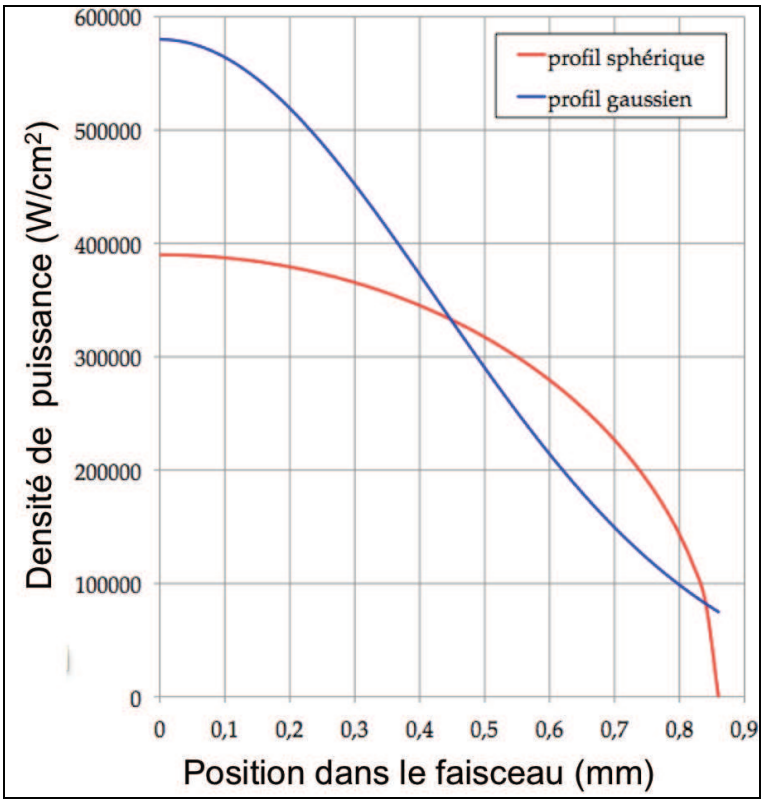


Figure VII. 38 : Distribution de la densité de puissance laser en fonction de la position dans le spot.

7.2.3.3. Conductivité thermique et capacité calorifique

Le modèle thermique retenu pour la simulation est un modèle thermique transitoire. Le problème thermique issu du tir laser revient à résoudre l'équation de la chaleur (Equation VII.4) :

$$\rho \,.C_p.\frac{dT}{dt} + div(\lambda \,.gradT) = 0 \qquad \textit{Equation VII. 4}$$

avec ρ la masse volumique du matériau, C_p la capacité calorifique massique, λ la conductivité thermique.

Les paramètres physiques utilisés pour les calculs thermiques dans ZéBuLoN sont la conductivité et la capacité calorifique volumique. Ces deux paramètres sont pris avec une dépendance avec la température pour les deux phases Ag et Ni grâce à des fonctions tabulées.

La capacité calorifique correspond à la dérivée de l'enthalpie H en fonction de la température. Le changement d'état lors de la fusion de l'argent induit une brusque variation de l'enthalpie qui se traduit par un pic de forte amplitude. Afin de faciliter la convergence du calcul, cet échelon est transformé en un trapèze (Figure VII.39).

La même démarche est appliquée pour décrire la variation de la conductivité lors de la fusion (Figure VII.40). Ce problème lié au changement d'état n'est pas pris en compte pour le nickel car les simulations sont conduites en faisant en sorte que le laser ne fonde que l'extrême surface de l'échantillon. De ce fait, seul l'argent atteint le point fusion.

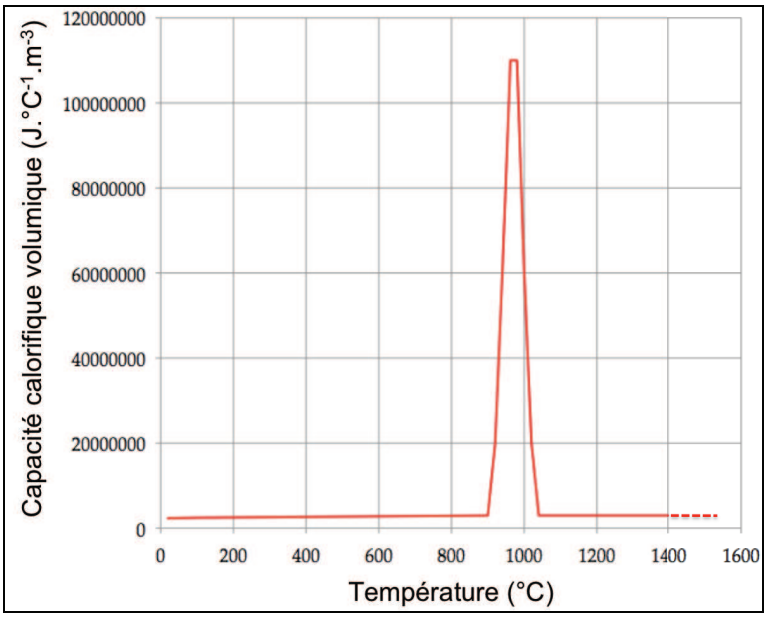


Figure VII. 39 : Variation de la capacité calorifique volumique de l'argent en fonction de la température.

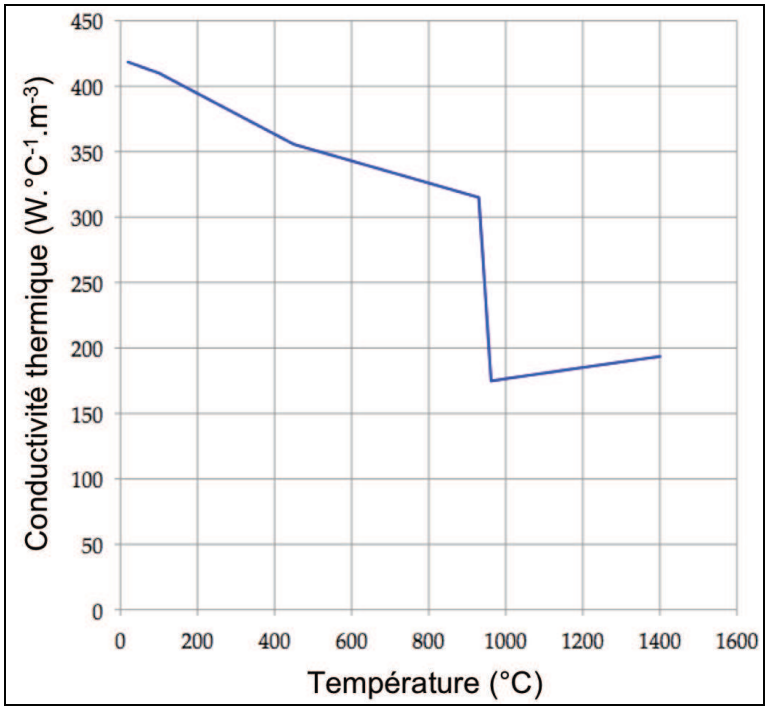


Figure VII. 40 : Variation de la conductivité thermique de l'argent en fonction de la température.

7.2.3.4. Champs thermiques

Le profil de puissance sphérique a été appliqué à la surface de la microstructure réelle pour une durée d'impulsion de 1,5 ms. Nous avons fait croître l'absorption à partir de 10 % par pas de 5% jusqu'à atteindre une surface fondue analogue à celle constatée expérimentalement (900 µm), avec une profondeur de bain fondu de l'ordre de 40 µm (Figure VII.41). Lorsque l'absorption atteint 20%, la surface ainsi que la profondeur du bain fondu sont analogues à ce qui est observé expérimentalement.

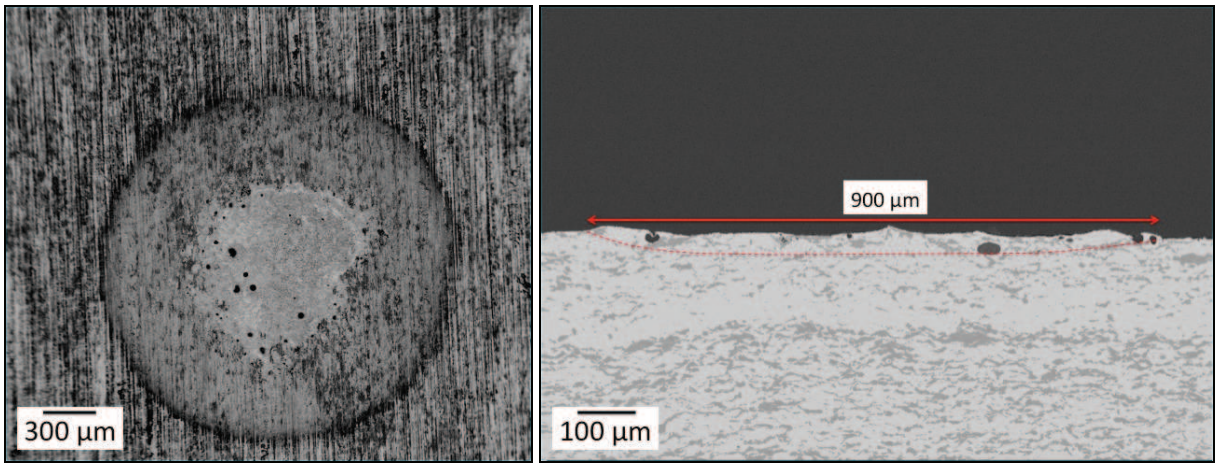


Figure VII. 41 : Etendue du bain fondu après un tir de 1,5 ms.

Le champ thermique à la fin de l'impulsion laser est en accord avec la répartition de puissance utilisée comme condition de chargement (Figure VII.42). L'influence du maillage de la microstructure réelle est perçue à travers des isothermes qui ne sont pas régulières. Dès la fin du chargement, la température diminue très rapidement et tend à s'homogénéiser vers une valeur de 400°C. Cet effet est dû à la trop faible taille du maillage qui empêche la chaleur d'être pompée au sein d'un volume plus conséquent. Cette température diminue ensuite progressivement grâce à la convection forcée appliquée en bord pour s'établir à 20°C en 1 s.

Le suivi des températures en différents points du maillage (Figure VII.43) met en évidence le fort gradient thermique développé sur une faible épaisseur (Figure VII.44). Le gradient le plus élevé est obtenu dans l'axe du tir laser. De plus, le changement d'état (fusion de l'argent) est perçu par l'inflexion des courbes tant au chauffage qu'au refroidissement. La température la plus élevée est de 1150°C, celle-ci est atteinte en surface au centre de la tâche laser.

Ainsi, une différence de température de plus de 500°C est atteinte entre le bas du bain fondu (962°C) et un point situé 250 µm plus en profondeur (T prof 2).

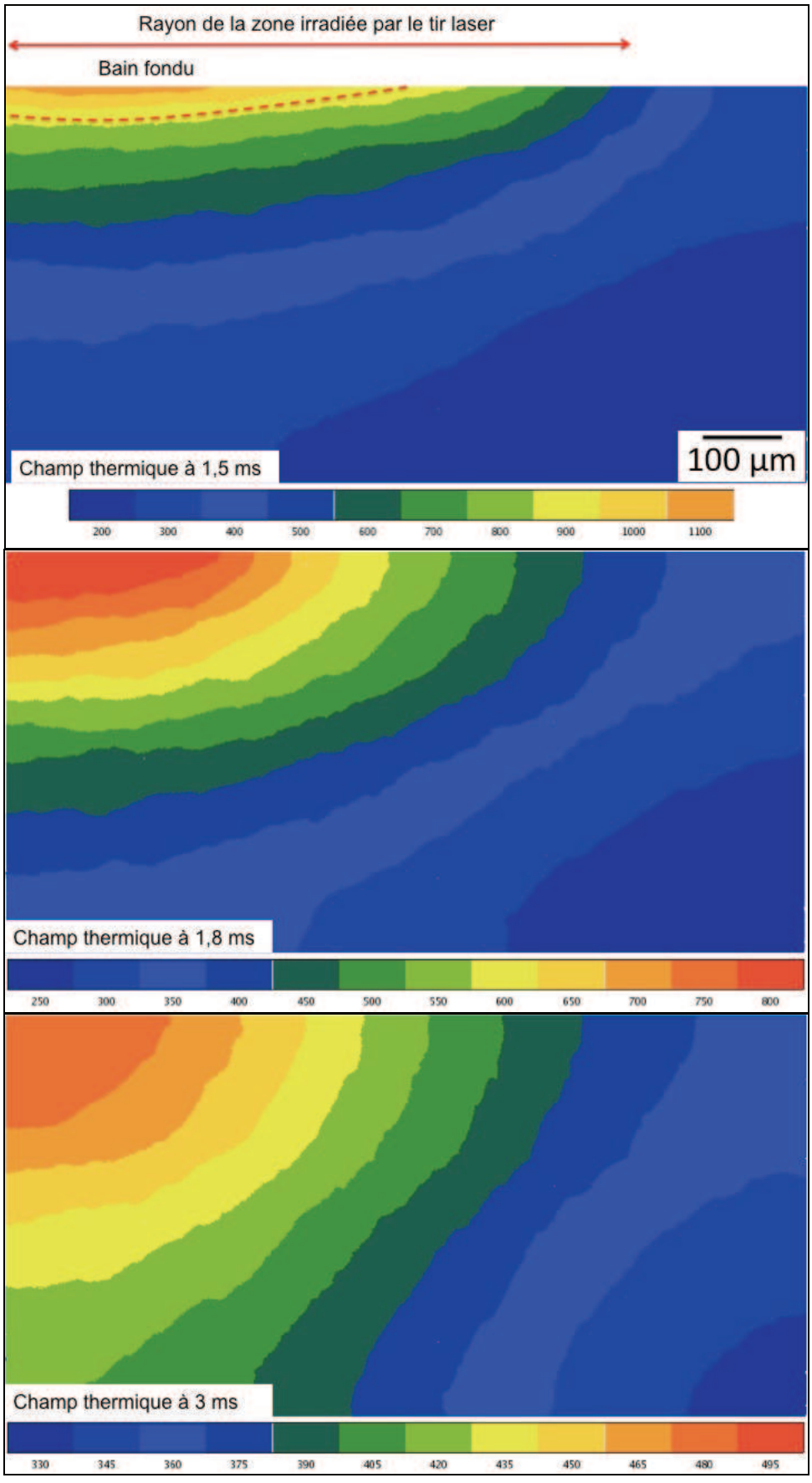


Figure VII. 42 : Champs thermiques en fin de chargement laser (1,5 ms) et en cours de refroidissement (1,8 et 3 ms).

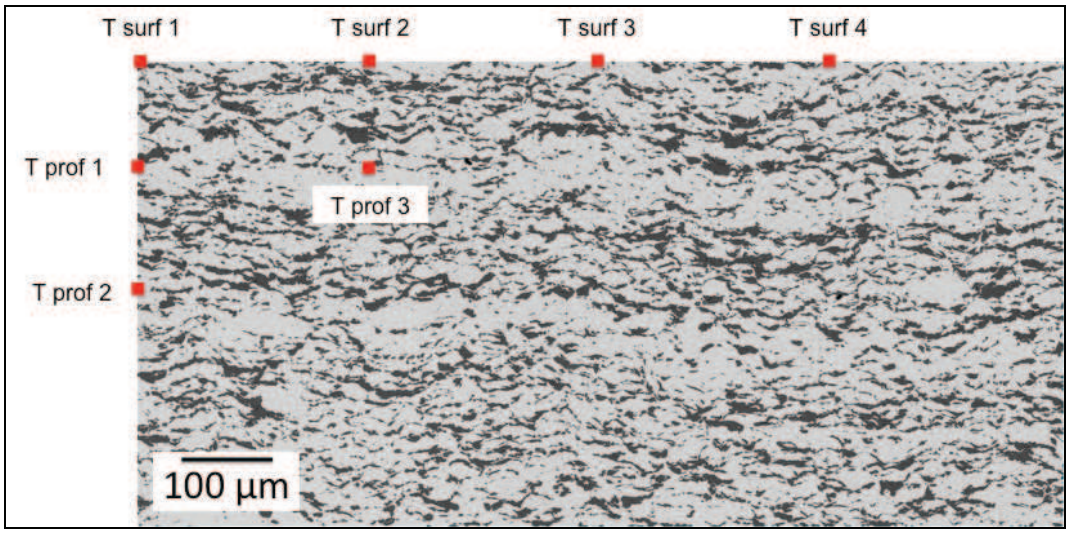


Figure VII. 43 : Localisation des relevés de température.

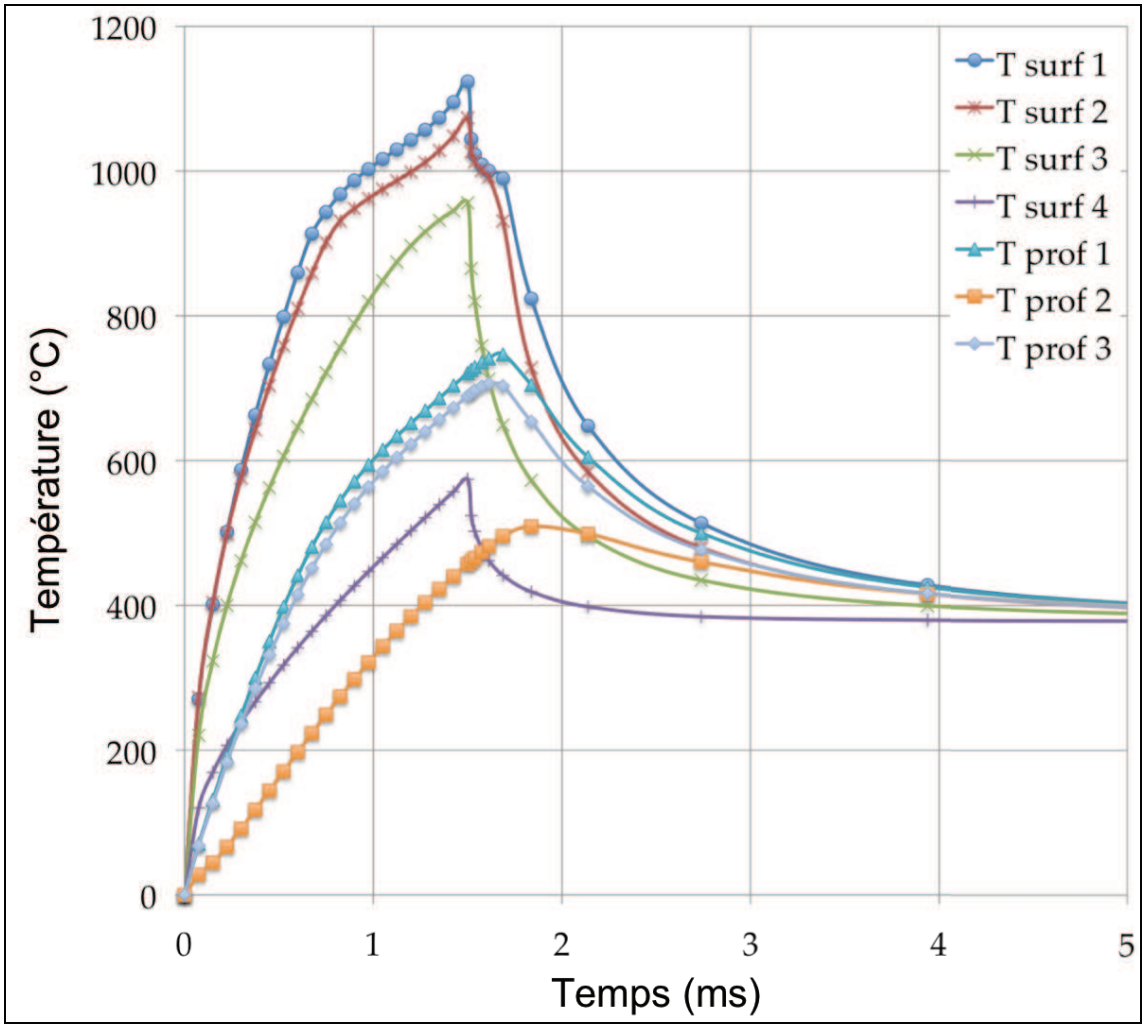


Figure VII. 44 : Evolution de la température en différents points en fonction de temps.

7.2.3.5. Discussion

Afin de se convaincre de l'utilité de travailler à partir d'un maillage de microstructure réelle, nous avons effectué des calculs en modifiant les propriétés thermophysiques de la phase Ni.

Dans un premier calcul, la phase Ni est remplacée par de l'argent si bien que l'ensemble de la structure devient constituée d'argent. Pour un chargement laser identique, la température atteinte en surface culmine à 1020°C. Le volume du bain fondu se réduit considérablement et ne s'étend pas en profondeur. Les isothermes sont régulières et ne sont plus affectées par les strates de Ni (Figure VII.45). La diffusivité de la microstructure est par conséquent considérablement affectée par l'orientation des strates de Ni dont dépendent tant la température atteinte en surface que la forme et la profondeur du bain fondu.

Cette variation de diffusivité permet aussi d'expliquer la présence du bain fondu après les essais laser sur le dépôt d'argent pur. Afin de confirmer l'influence de la porosité, nous avons remplacé la phase Ni par de la porosité. La fusion en surface est atteinte dès 0,2 ms tandis que la profondeur du bain fondu est multipliée par 2 par rapport au cas composite AgNi (Figure VII.46). La température atteinte en surface est nettement augmentée et s'établit à 1950°C. La sensibilité à la diffusivité laisse entrevoir la possibilité de déceler un endommagement (ou de la porosité) en fonction de la l'apparition ou non d'un bain fondu. Il suffirait de disposer d'un échantillon dense et de calibrer l'impulsion laser en fonction de cet étalon. Cela permettrait de s'affranchir des coupes métallographiques qui restent délicates à réaliser à cause du beurrage.

Pour en revenir à l'influence de la répartition de puissance, l'application d'une gaussienne permettrait de parvenir plus aisément à la fusion du matériau. La puissance étant plus concentrée au centre de la tache laser, une baisse de l'absorptivité permettrait probablement d'obtenir les mêmes champs thermiques que ceux obtenus avec le profil de puissance sphérique. De ce fait, il serait possible de se rapprocher des valeurs d'absorptivité constatées expérimentalement.

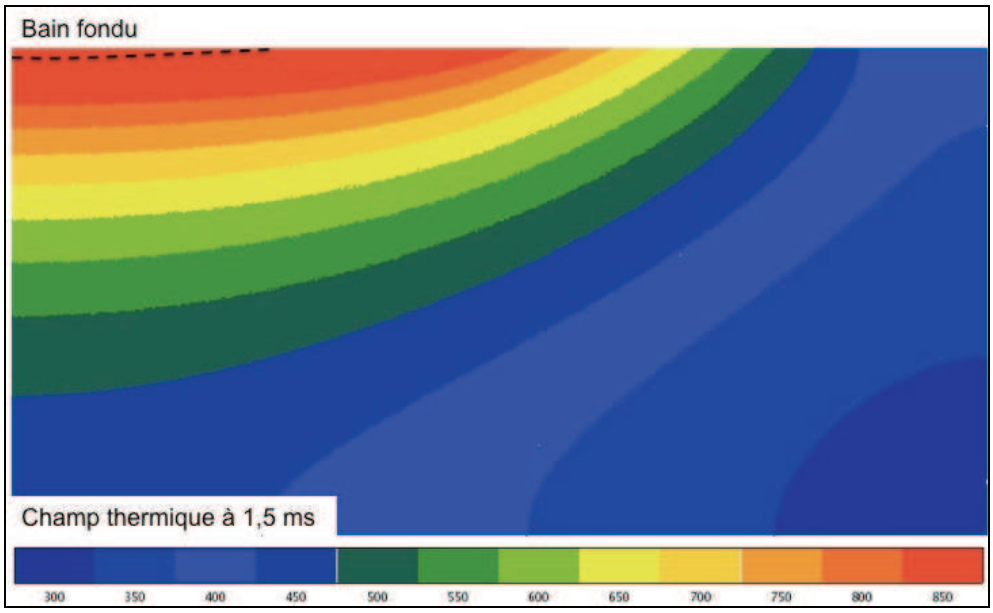


Figure VII. 45 : Champ thermique en fin de chargement laser (1,5 ms) pour de l'argent pur.

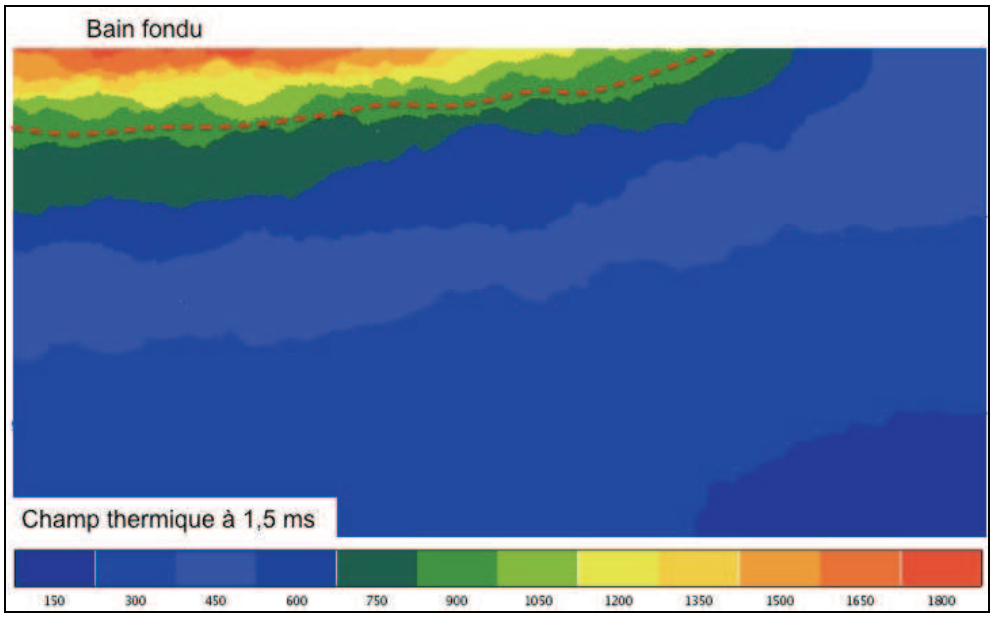


Figure VII. 46 : Champ thermique en fin de chargement laser (1,5 ms) avec remplacement phase Ni par de la porosité.

7.2.4. Calcul thermomécanique

7.2.4.1. Conditions aux limites

Le maillage utilisé est le même que celui servant de support au calcul thermique. Un blocage suivant la direction (2) est appliqué à la partie basse du maillage tandis que la condition d'axisymétrie impose le blocage de la partie latérale suivant la direction (1) au niveau de l'axe de symétrie (Figure VII.47).

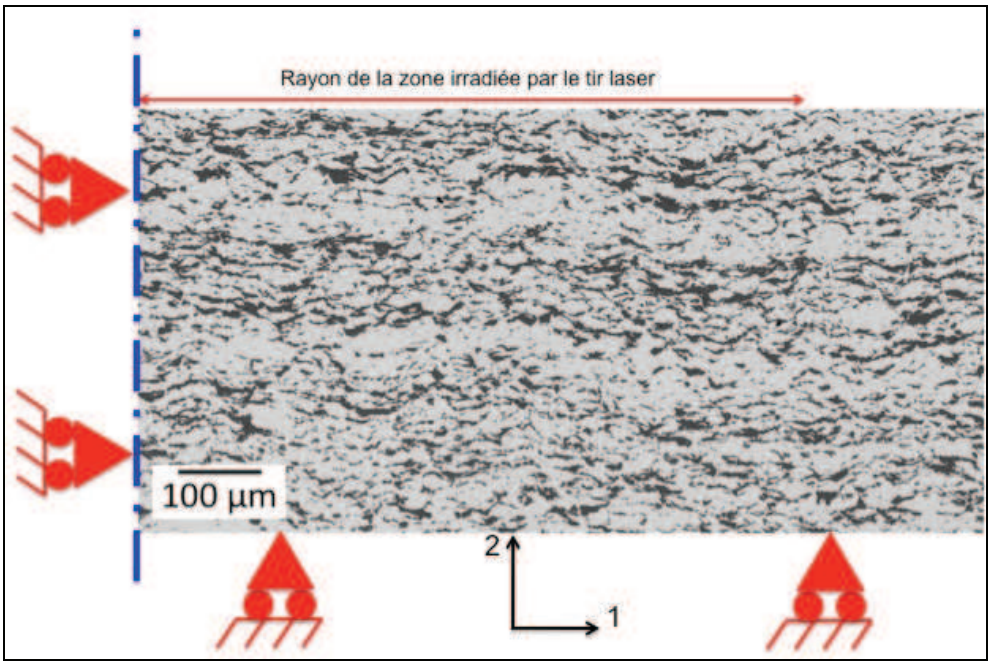


Figure VII. 47 : Conditions aux limites pour le calcul mécanique.

7.2.4.2. Propriétés mécaniques

Les cartographies thermiques, résultat du précédent calcul, sont utilisées comme données d'entrée du calcul mécanique. Les contraintes générées à l'intérieur du maillage proviennent des déformations thermiques et peuvent s'écrire (EquationVII.5) :

$$\sigma_{th} = E(T) * \varepsilon_{th} = E(T) * \alpha(T) * \Delta T \qquad \textit{Equation VII. 5}$$

Afin le décrire le comportement mécanique des phases Ag et Ni, nous avons utilisé des lois de comportement élastoplastiques parfaites. De telles lois de comportement sont simplificatrices mais ne sont pas dénuées de sens physique. En effet l'utilisation de poudres d'argent sphériques a parfois révélé un comportement proche de la plasticité parfaite.

Les modules d'Young E de l'argent et du nickel ont été déterminés à partir d'essais de nanoindentation. Dans la mesure où la distinction de l'argent et du nickel s'est avérée impossible en AFM, une zone de 20 μm de côté a été retenue arbitrairement. Des empreintes ont été effectuées à des pas de 5 μm conduisant à l'obtention de 25 mesures. L'ensemble de ces valeurs a permis de différencier 2 populations et d'établir des valeurs de modules d'Young de 93 GPa pour l'argent et 203 GPa pour le nickel. Malgré la faible charge appliquée pour les mesures (1000 μN), le module de l'argent s'avère être élevé par rapport aux valeurs généralement relevées dans la bibliographie comprises entre 70 et 80 GPa. Aussi, une exagération du module d'Young par effet de « pile up » n'est pas à exclure.

Afin de prendre en compte l'effet d'abaissement de E avec l'élévation de température, nous avons opté pour une décroissance linéaire jusqu'à atteindre une valeur de 5 GPa lorsque le point de fusion est atteint (E(T) = -aT+ E(Tref)). Une démarche analogue est appliquée aux limites d'écoulement plastique qui sont initialement fixées à 140 MPa pour l'argent et 400 MPa pour le nickel. Les coefficients de dilatation linéaire ont été trouvés dans la bibliographie.

7.2.4.3. Champs de contraintes et de déformations

L'évolution des contraintes a été suivie au moyen de cartographies à différents instants correspondant au début du chargement (0,1 ms), à la fin du chargement (1,5 ms), en début de refroidissement (1,6 ms) et enfin avant que les températures ne s'homogénéisent dans le maillage (2 ms). Le suivi de l'évolution des contraintes en un point particulier n'a pas été effectué, le calcul n'ayant pas vocation à donner des valeurs quantifiées mais uniquement une visualisation des phénomènes se produisant au sein de la microstructure.

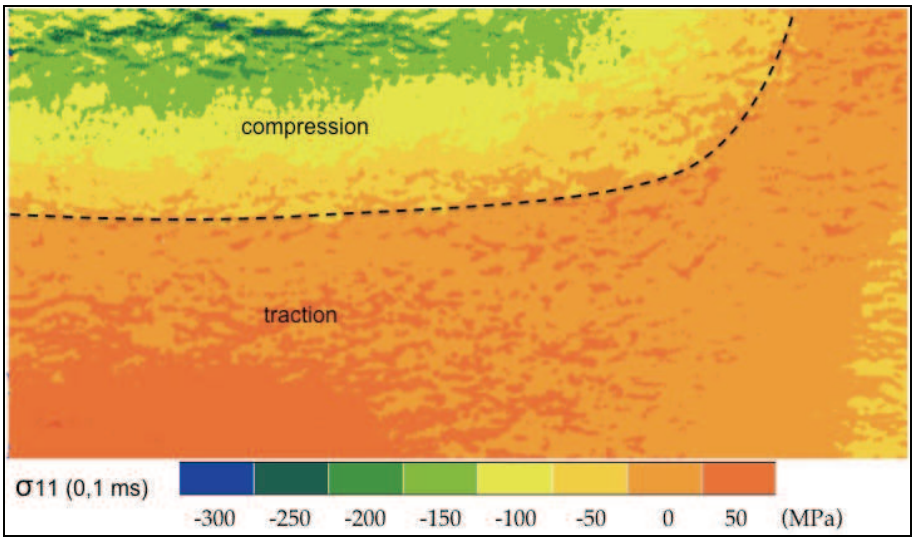
Nous nous sommes concentrés sur la contrainte la plus importante (σ11) qui correspond la sollicitation responsable de l'ouverture des fissures. Les contraintes suivant la direction 2 restent très faibles tandis que les contraintes suivant la direction 3 sont à l'image de celles observées dans la direction 1 pour des raisons de symétrie.

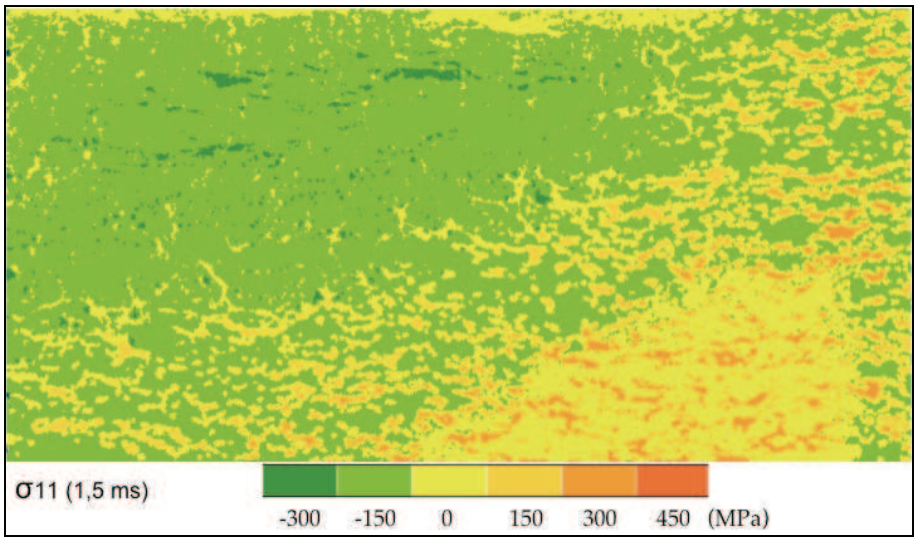
Dès le début du chargement, la zone située directement sous la surface irradiée entre en compression (Figure VII.48 0,1 ms). La compression est plus élevée directement sous la surface irradiée et va ensuite en s'atténuant dans la profondeur. Les zones le plus en compression correspondent aux strates de nickel. A la fin du chargement laser, la compression s'est étendue plus encore en profondeur et s'est atténuée en surface du fait de la relaxation engendrée par l'élévation de température (Figure VII.48 1,5 ms).

Dès le début du refroidissement, une poche de traction naît à la surface de la microstructure (Figure VII.48 1,6 ms). Cette poche se propage ensuite plus en profondeur au fur et à mesure du refroidissement pour atteindre environ 200 μm après 0,5 ms de refroidissement (Figure VII.48 2 ms). Dès que la température est homogène au sein de la microstructure, la propagation de la poche de traction est arrêtée.

Cette mise en compression directement suivie par un passage en traction explique la création et l'arrêt des fissures au sein de la microstructure. La force motrice pour la propagation des fissures est le gradient thermique. Dès que la température devient homogène, la propagation de fissures est stoppée.

Mailler une structure de plus grande taille donc représentative de la structure réelle, aurait montré une poche de traction se propageant sur une plus grande distance. En effet, dans la présente modélisation, la poche de traction ne se propage que sur 250 µm. Néanmoins pour une durée d'impulsion de 1,5 ms, la distance de propagation de fissures constatée expérimentalement est comprise entre 150 et 250 µm ce qui est en relativement bon accord avec la simulation numérique.





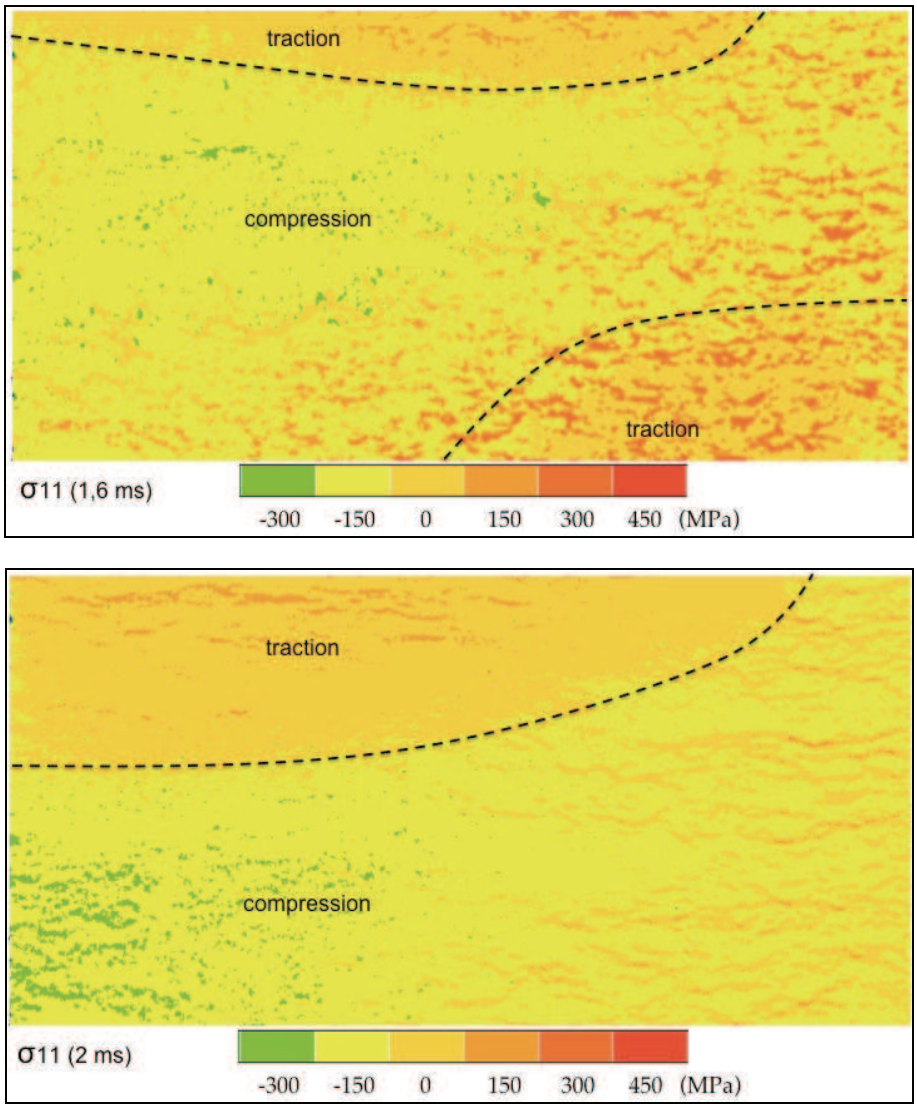


Figure VII. 48 : Champs de contraintes lors du chargement laser et du refroidissement.

L'étude des champs de déformations permet de visualiser les déformations locales subies par la microstructure. Les cartographies en contraintes ne donnent que la contrainte subie globalement par la microstructure. Néanmoins, la différence entre les coefficients de dilatation induit des chargements locaux tels que l'argent puisse soit se trouver en traction ou en compression même à la fin du chargement laser (Figure VII.49 1,5 ms). Localement, l'argent subit un chargement significatif en compression induisant jusqu'à 2% de déformation. Ces discontinuités peuvent expliquer des fissures souvent localisées aux interfaces Ag/Ni car ces zones, initialement en compression, passent ensuite en traction (Figure VII.49 1,8 ms).

L'observation du champ de déformation dans la direction 2, même s'il ne se traduit pas par des contraintes importantes car les surfaces sont plus libres suivant la direction 2, montre des déformations considérables à même d'ouvrir des fissures suivant la direction 2 donc ainsi faciliter la propagation dans la direction 1 (Figure VII.50).

7.2.5. Conclusion

Cette démarche est très prometteuse de par les résultats auxquels nous avons pu accéder. De plus, elle n'est pas limitée à une seule microstructure. En effet, elle pourrait être appliquée à un composite $AgSnO_2$. Néanmoins, la finesse du renfort conduirait à utiliser une taille de maille très fine peu compatible avec un calcul rapide.

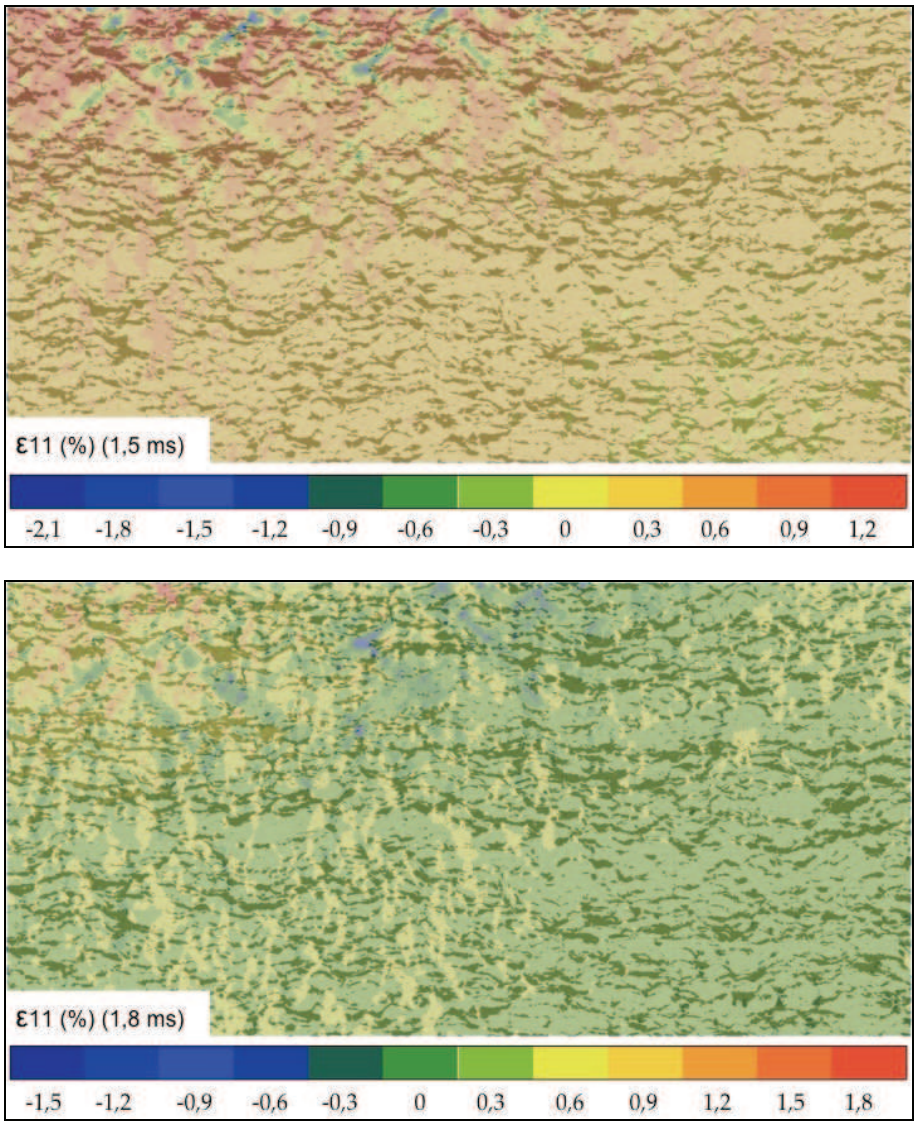


Figure VII. 49 : Champs de déformation lors du chargement laser et du refroidissement.

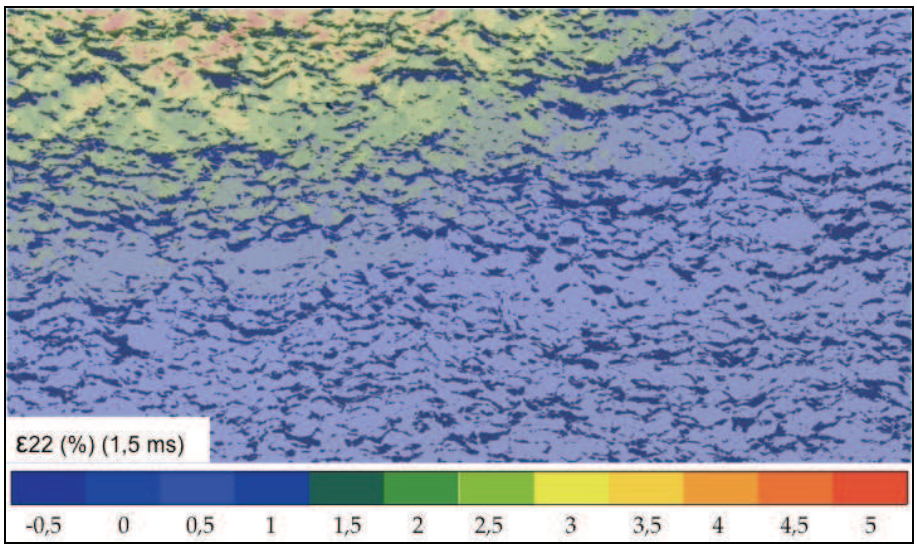


Figure VII. 50 : Champ de déformation lors du chargement laser suivant la direction 2.

8. Conclusion

8.1. Partie expérimentale

La vitesse de chargement demeure le paramètre prépondérant pour la création d'un gradient thermique, d'autant plus pour les matériaux très conducteurs comme l'argent. La vitesse de chargement dépend du transfert thermique de l'énergie du tir laser à la microstructure, donc de l'absorptivité de la surface traitée. Des études complémentaires sur l'absorptivité des surfaces doivent être menées afin de rendre l'essai reproductible, notamment vis-à-vis de la préparation des surfaces avant tir.

En dépit de cet inconvénient, la sollicitation laser demeure un moyen rapide de solliciter les interfaces en évitant l'usinage d'éprouvettes. L'indicateur retenu, à savoir la profondeur des zones endommagées, s'avère être un critère de discrimination correct.

8.2. Partie numérique

Même si les phénomènes conduisant à un endommagement des composites ne sont mis que grossièrement en évidence, nous parvenons à mieux les identifier. Une simulation sur maillage tridimensionnel aurait sans doute été plus réaliste (Annexe 4), au détriment, cependant, du temps de calcul qui aurait été autrement plus conséquent. En effet, une étude récente a montré l'intérêt de travailler sur des microstructures tridimensionnelles pour obtenir des champs de déformation plus conformes à l'expérience [SOP10]. L'objectif de ce travail de thèse n'est pas, rappelons le encore, d'utiliser les outils numériques pour décrire parfaitement la réalité mais d'aider à la compréhension des phénomènes induits par un chargement aussi rapide (quelques ms).

Les études thermomécaniques relatives aux effets d'un chargement laser ne prennent généralement pas en compte la microstructure réelle car elles portent sur l'étude de matériaux purs [YIL09] ou simulent les microstructures par des modèles géométriques approchés [LON05]. Au regard de la bibliographie, cette tentative s'avère donc être une première.

La description du profil énergétique appliqué reste souvent un créneau correspondant à une densité de puissance constante sur la longueur du rayon de la tache laser [LON05] [YIL09]. Or cette description simpliste, souvent éloignée de la réalité, peut induire des champs thermiques erronés et, par voie de conséquence, des contraintes qui le sont aussi. Aussi, on ne doit que trop insister sur une bonne description du profil de puissance laser qui est la principale condition aux limites. Une parfaite description de la gaussienne conduirait sans doute à une modélisation encore plus fidèle des champs de températures et de déformations et permettrait de recoller encore plus fidèlement aux valeurs d'absorption estimée.

CHAPITRE 8

Application industrielle

Sommaire

1. ENDOMMAGEMENT DES CONTACTS ELECTRIQUES.....306

1.1. Appareils de distribution électrique 306
1.1.1. Contacteurs et disjoncteurs 306
1.1.2. Description et fonctionnement d'un contacteur électrique 306
1.2. Fabrication d'un contact électrique.....307
1.2.1. Support de contact.....307
1.2.2 Pastilles 308
1.3. Endommagement des pastilles de contact.....309
1.3.1. Origine d'un arc électrique 309
1.3.2. Erosion induite par l'arc électrique.....310
1.3.3. Endommagement des pastilles.....311

2. FABRICATION DE CONTACTS ELECTRIQUES PAR COLD SPRAY 312

2.1. Contacteurs testés 312
2.2. Elaboration des dépôts sur les supports contacts.....312
2.2.1. Contacts A460 312
2.2.2. Contacts A40 321
2.3. Post-traitement des dépôts.....323
2.3.1. Contacts A460 323
2.3.2. Contacts A40 325

3. MOYENS D'ESSAIS.....327

3.1. Préparation.....327
3.2. Essai d'échauffement.....327
3.3. Essai d'endurance 328

4. RESULTATS.....329

4.1. Contacts A460 329
4.1.1. Echauffement et résistance aux pôles 329
4.1.2. Erosion des pastilles.....330
4.1.3. Durée de vie des contacteurs A460.....331
4.1.4. Endommagement des pastilles.....332
4.1.5. Synthèse sur l'endommagement des contacts A460.....337
4.2. Contacts A40 338
4.2.1. Echauffement et résistance aux pôles 338
4.2.2. Erosion des pastilles.....339
4.2.3. Durée de vie des contacteurs A40.....341
4.2.4. Endommagement des pastilles.....343
4.2.5. Synthèse sur l'endommagement des contacts A40.....349

5. PERSPECTIVES.....351

5.1. Amélioration des contacts électriques.....351
5.1.1. Optimisation de la poudre STOB 351
5.1.2. Optimisation de l'assemblage.....351
5.1.3. Influence de la fraction massique de SnO2.....352
5.2. Bilan économique.....352

Chapitre 8: Application industrielle

L'endommagement des dépôts composites par des sollicitations mécaniques ou thermomécaniques étudié dans les chapitres VI et VII nous a permis d'isoler quelques microstructures parmi celles caractérisées dans le chapitre IV.

Dans ce chapitre, les microstructures retenues sont sollicitées dans les conditions réelles d'utilisation. Ainsi, des dépôts ont été élaborés directement sur des supports contacts montés dans des contacteurs industriels.

Outre le fait de valider la méthode de caractérisation employée dans les précédents chapitres, les essais d'endurance électrique visent à qualifier les microstructures composites cold spray et plus largement le procédé cold spray pour des applications aux contacts électriques. Ces essais ont été réalisés au sein du laboratoire de tests électriques de la société METALOR avec l'aide de S. Hardy (Technicien, METALOR).

La première partie du chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur l'endommagement des contacts électriques élaborés selon les méthodes classiques de mise en forme. Cette partie sert de référence pour mieux comprendre ensuite l'endommagement de nos contacts électriques élaborés par cold spray.

La seconde partie est consacrée à l'élaboration des contacts électriques. La réalisation de la pastille de contact accompagnée du post-traitement est assez similaire à celle de dépôts épais. Néanmoins, le remplacement du substrat classique par un support contact (supports fournis par METALOR) nous a orienté vers l'étude de l'adhérence des dépôts, contrainte somme toute logique tant l'adhérence reste un point crucial pour tout dépôt élaboré par projection thermique.

Ensuite, les moyens d'essais mis en œuvre tant pour l'essai d'endurance que pour le suivi de l'endommagement sont présentés.

L'essentiel de ce chapitre s'articule autour des résultats des essais d'endurance électrique. Des durées de vie propres à chaque nuance sont obtenues permettant d'ouvrir une discussion plus globale au sujet des différents facteurs influençant la durée de vie.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est une étude plus générale des perspectives industrielles d'un tel projet d'un point de vue économique.

1. Endommagement des contacts électriques

Le but de ce premier paragraphe est de situer le contexte appliqué de cette thèse. Nous nous attacherons à présenter brièvement la fonction d'un contacteur et nous focaliserons ensuite sur la pièce maîtresse qu'est le contact électrique. Un bref état de l'art bibliographique sur les mécanismes d'endommagement est aussi effectué bien que le procédé d'élaboration « classique » des contacts soit très éloigné de la méthode développée dans ce travail. Ceci nous permettra d'autant plus d'évaluer la part d'influence du procédé d'élaboration dans la durée de vie du contact électrique.

1.1. Appareils de distribution électrique

1.1.1. Contacteurs et disjoncteurs

Les contacteurs et les disjoncteurs faisant appel aux matériaux élaborés dans cette thèse font partie de l'appareillage électrique au même titre que les transformateurs ou les relais.

Un contacteur électrique tout comme un disjoncteur est un appareillage dont la fonction principale est d'établir ou de rompre le passage du courant dans un circuit électrique. Le contacteur électrique, composant à la base de l'automatisme, sert à la commande d'appareillages industriels ou domestiques tels les moteurs ou chauffages.

Le disjoncteur électrique a, quant à lui, une fonction de protection des personnes et des appareillages d'un circuit.

Bien que semblables sur de nombreux points, cette différence impose la conception de l'appareillage, l'un devant subir un grand nombre de manœuvres généralement dans des conditions normales d'utilisation tandis que l'autre devra rompre le passage du courant en cas de défaut donc dans des conditions plus sévères. Dans la suite du chapitre, nous nous intéresserons uniquement au fonctionnement des contacteurs, ce type d'appareil servant de support à la validation du cold spray.

1.1.2. Description et fonctionnement d'un contacteur électrique

Les contacteurs électriques sont constitués de deux parties, la partie commande et la partie puissance. L'ouverture (ou la fermeture selon l'architecture) du contacteur est assurée par l'envoi d'un signal électrique à la partie commande.

Une vue éclatée (Figure VIII.1) permet de distinguer les principaux composants d'un contacteur électrique. La fermeture du contacteur est assurée par l'alimentation d'un électro-aimant qui va contrer l'effet du ressort de rappel jusqu'à venir presser les contacts mobiles sur les contacts fixes. L'ensemble constitué par deux contacts fixes et un contact mobile s'appelle une ligne de pôle. Pour un contacteur fonctionnant en triphasé, il y a donc trois lignes de pôles, soit douze pastilles de contact (et autant de possibilités de défaillances). Afin de maintenir une pression suffisante entre les contacts électriques, des ressorts d'écrasement sont présents sur le pont mobile.

D'autres composants, n'apparaissant par sur cet éclaté, peuvent être retrouvés dans les contacteurs de moyen calibre. Par exemple des dispositifs d'extinction de l'arc électrique comme des chambres de coupure sont adjoints pour des contacteurs fonctionnant sous de forts courants. Dans le cas des très forts courants, un soufflage magnétique est parfois utilisé.

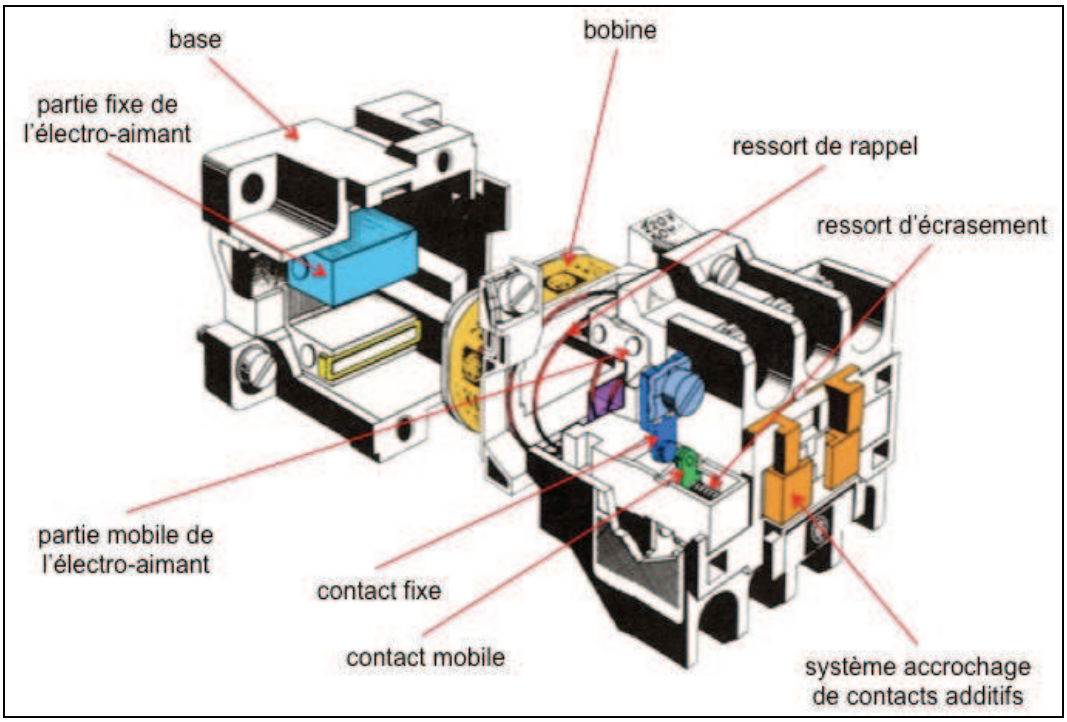


Figure VIII. 1 : Vue éclatée d'un contacteur électrique.

1.2. Fabrication d'un contact électrique

Le contact électrique, qui est la pièce maitresse du contacteur, est constitué de deux parties : le support et la pastille. La taille et la forme des contacts varient en fonction de l'application visée (Figure VIII.2a). Pour les contacteurs, la surface est calculée en faisant en sorte d'obtenir une densité de courant de $1A/mm^2$. La pastille est généralement fixée sur le support par brasage (Figure VIII.2b).

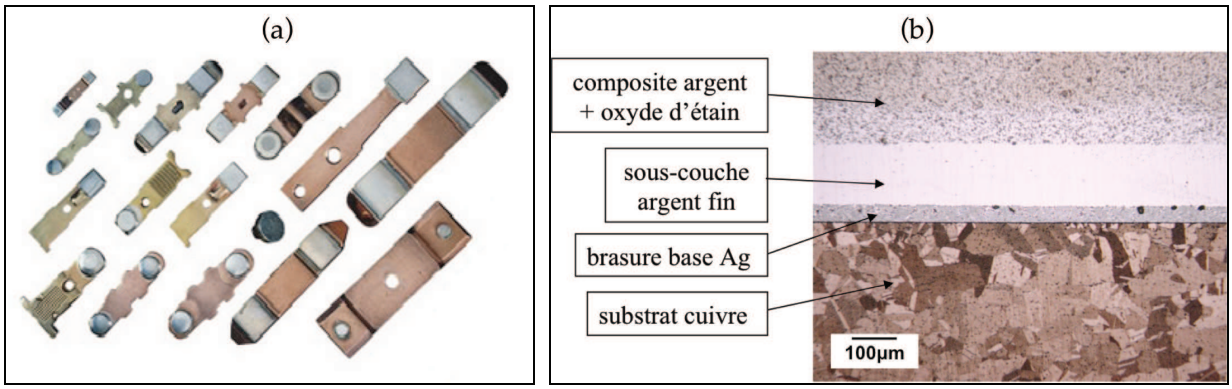


Figure VIII. 2 : Contacts électriques : (a) Exemples de contacts électriques, (b) Microstructure d'un contact brasé.

1.2.1. Support de contact

En plus d'être un bon conducteur électrique, le support contact doit se mettre en forme facilement et supporter les contraintes mécaniques liées aux manœuvres répétées d'ouverture et fermeture. De plus, l'assemblage de la pastille par brasage suppose une bonne soudabilité du support.

L'ensemble de ces pré-requis oriente vers l'utilisation de matériau à base de cuivre pur, cuivre dopé pour augmenter les propriétés mécaniques ou du laiton. L'utilisation d'alliages

d'aluminium pourrait se révéler séduisante du fait d'un rapport résistance mécanique/poids supérieur aux cuivreux, cela associé à une bonne conductivité électrique. Néanmoins, un inconvénient de taille subsiste du fait de la mauvaise soudabilité de l'aluminium.

1.2.2. Pastilles

1.2.2.1. Exigences fonctionnelles

Les pastilles de contact sont les parties dont dépendent le bon fonctionnement du contacteur et sa durée de vie. Aussi, les pastilles doivent répondre à un ensemble d'exigences comme :

- Une bonne conductivité électrique pour limiter l'échauffement en fonctionnement.
- Une bonne tenue mécanique à l'érosion et à la fissuration.
- Une faible résistance de contact. La résistance de contact est obtenue en faisant le rapport de tension aux bornes du contact sur le courant traversant. Cette grandeur est sensible à la surface de contact, à la rugosité de surface, à la pression exercée et la composition métallurgique en surface.
- Une faible tendance à la soudure sous l'arc électrique.

Nous reviendrons sur ces exigences dans les paragraphes qui suivent.

1.2.2.2. Classes de matériaux de contact

Les pastilles de contact sont élaborées essentiellement à base d'argent du fait d'une excellente conductivité électrique et thermique couplée à une bonne résistance à l'oxydation. Cette résistance à l'oxydation sous air démarque l'argent du cuivre qui se cantonne à une utilisation sous vide ou sous atmosphère inerte (SF6). Dans ce travail nous nous référerons uniquement à des pastilles à base d'argent.

Cependant, une faible résistance mécanique ainsi qu'une tendance au soudage sous de forts courant excluent l'utilisation de l'argent à l'état pur. Aussi, des éléments d'addition sont incorporés à la matrice d'argent pour augmenter la durabilité des pastilles et accessoirement diminuer la masse de métal précieux dans la pastille (donc son coût).

Les composites élaborés se divisent en deux classes, les pseudo-alliages et les composites à matrice métallique (CMM). Les champs d'applications sont donnés pour les types de composites élaborés dans cette thèse.

Dans la famille des pseudo-alliages, nous retrouvons les composites AgNi et AgW. Ces deux renforts sont reconnus pour leur caractère réfractaire. Le composite AgNi renforcé à 10%pds de Ni est utilisé pour des contacteurs travaillant sous des courants inférieurs à 20A [META]. Une fraction de Ni supérieure, utilisée pour les disjoncteurs, fait considérablement chuter la conductivité électrique, de l'ordre de 10% IACS (International Annealed Copper Standard) pour 40% de Ni.

La classe des CMM renferme les composites dont la seconde phase n'est pas métallique. Les additions sont des oxydes (SnO_2, ZnO, …) ou des composés à base de carbone (C, WC,…). L'oxyde d'étain SnO_2 a été utilisé dans cette étude. La fraction de renfort ajoutée s'étend classiquement de 8 à 14% en fonction des propriétés recherchées. Les pastilles renforcées par du SnO_2 présentent une bonne résistance à l'érosion et une faible tendance au soudage sur une large plage de courants. Cela en fait un composite particulièrement adapté pour les contacteurs.

Néanmoins, la mauvaise mouillabilité de SnO_2 par l'argent fondu oblige à ajouter des dopants afin d'éviter la ségrégation du SnO_2 au sein de l'argent. Les dopants Bi_2O_3 et CuO sont les plus couramment utilisés.

1.2.2.3. Elaboration et mise en forme

La fabrication des pastilles fait le plus souvent appel à des opérations de métallurgie des poudres.

Avant la pastille elle-même, l'élaboration des poudres est une étape incontournable. Les poudres peuvent être obtenues par atomisation, comme les poudres d'argent, auxquelles viennent s'ajouter les poudres de renfort obtenues par broyage (SnO2) ou par électrolyse (Ni). Le caractère composite passe dans ce cas par une opération de mélange des poudres.

La précipitation (voie chimique) est bien adaptée à l'obtention de poudres composites (Chap. II § 1.3.2.). Dans ce cas, un précurseur à base d'argent est employé, le but étant de le faire précipiter autour des particules de renfort (poudre STOB). D'autres techniques comme le broyage réactif ou l'oxydation interne sont utilisées industriellement.

Quelle que soit la méthode d'élaboration de la poudre, l'étape suivante consiste en une densification visant à diminuer la porosité par déformation plastique. L'agrégat obtenu est ensuite fritté afin de le consolider définitivement. A ce stade, la pièce peut être soit une pastille unitaire soit une billette de plus grand volume. Une pastille est amenée à subir une recompression suivie d'un traitement thermique de recuit visant à annihiler les contraintes résiduelles de mise en forme. Une billette sert à fabriquer les fils ou des bandes par des procédés d'extrusion ou de laminage. Les pastilles sont ensuite découpées au sein de ces fils ou bandes.

Le type de renfort ajouté influence grandement les aptitudes de mise en forme. Par exemple, des composites AgWC ou AgW ne sont jamais élaborés par laminage ou extrusion tandis que des composites $AgSnO_2$ ou AgNi se prêtent à tous les types de mise en forme.

Afin de favoriser un meilleur assemblage sur le support, une sous-couche d'argent est ajoutée sur un côté de la pastille. La sous-couche peut s'obtenir lors de l'opération de compression-frittage mais aussi par coextrusion ou colaminage pour les composites se prêtant à ces modes de mise en forme.

1.3. Endommagement des pastilles de contact

L'endommagement des pastilles résulte des arcs électriques répétés lors des manœuvres d'ouverture et de fermeture des contacts. Nous consacrons ce paragraphe à la création de l'arc électrique et à ses conséquences.

1.3.1. Origine d'un arc électrique

D'un point de vue physique, un arc électrique est la manifestation visible du passage d'un courant dans un milieu initialement isolant qui devient conducteur par ionisation.

L'arc électrique peut se produire lors de l'ouverture ou de la fermeture du contacteur. Les phénomènes intervenant dans ces deux cas ne sont pas identiques. Nous allons les expliquer succinctement, de plus amples détails sont donnés dans des travaux de thèses sur le domaine [DOU04] [BON05] ou des ouvrages spécialisés [FEC96].

1.3.1.1. Arc d'ouverture

Intéressons nous tout d'abord à l'arc d'ouverture (Figure VIII.3). Lorsque les contacts sont fermés, le courant passe préférentiellement par certaines zones de la surface de la pastille. Ces zones sont les points de contacts élémentaires. L'écartement des contact lors l'ouverture va faire croître la résistance de contact (du fait de la baisse de la pression de contact). De plus, la surface effective de contact va diminuer ayant pour effet d'augmenter encore la résistance de contact. Un accroissement local de la température par effet joule va tout d'abord engendrer une fusion de l'argent, puis la création d'un pont de métal fondu entre les deux pastilles.

L'étirement du pont fait encore croître sa résistance et sa température jusqu'à atteindre l'ébullition donc une instabilité au sein du pont fondu conduisant à sa rupture. La forte énergie mise en jeu conduit à l'ionisation du gaz environnant, l'arc électrique apparaît.

L'explosion du pont fondu entraine une vaporisation ainsi qu'une éjection de gouttelettes de métal qui conduisent à une perte de matière donc à une érosion à chaque manœuvre.

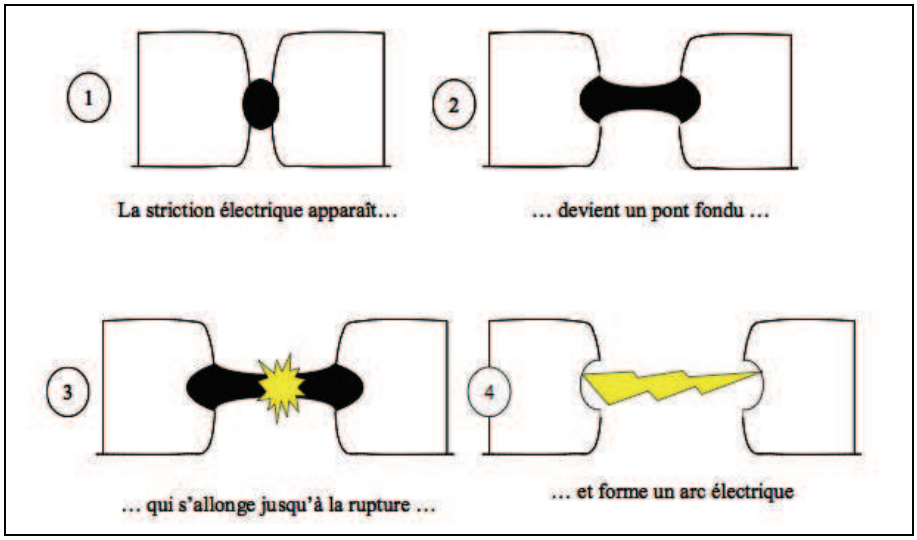


Figure VIII. 3 : Etapes conduisant à l'établissement d'un arc électrique.

1.3.1.2. Arc de fermeture

La fermeture du contacteur peut engendrer le rebond des contacts mobiles sur les contacts fixes. La création d'arcs de fermeture peut être amorcée suivant le mécanisme précédemment évoqué. Une érosion supplémentaire peut donc résulter de la fermeture du contacteur. Par ailleurs, il arrive que le rebond ne soit pas suffisant pour créer un arc électrique mais seulement un pont fondu entre les deux pastilles. La solidification de ce pont fondu peut souder les contacts. Il est par conséquent important que le matériau de contact utilisé ne se soude pas trop facilement ou que la soudure présente un caractère fragile conduisant à une rupture aisée lors de l'ouverture du contacteur.

1.3.2. Erosion induite par l'arc électrique

Comme nous l'avons déjà mentionné, la rupture du pont fondu à l'origine de l'arc électrique vaporise une partie du volume liquide entrainant l'érosion du contact.

Ensuite comme peut le faire un faisceau laser [REV10], la colonne de l'arc électrique applique une pression sur le bain fondu situé à la base de l'arc. Cette pression met en mouvement une partie du bain fondu pouvant conduire à une éjection radiale sous forme de gouttelettes. L'effet Marangoni induisant des mouvements de rotation au sein du bain fondu peut aussi favoriser une éjection de matière radialement.

Une éjection axiale de matière lors de l'extinction de l'arc peut être observée par retour élastique du bain fondu. Un phénomène analogue peut être observé après un tir laser lors d'une irradiation pendant 3,5 ms aux conditions utilisées dans le chapitre VII (Figure VIII.4).

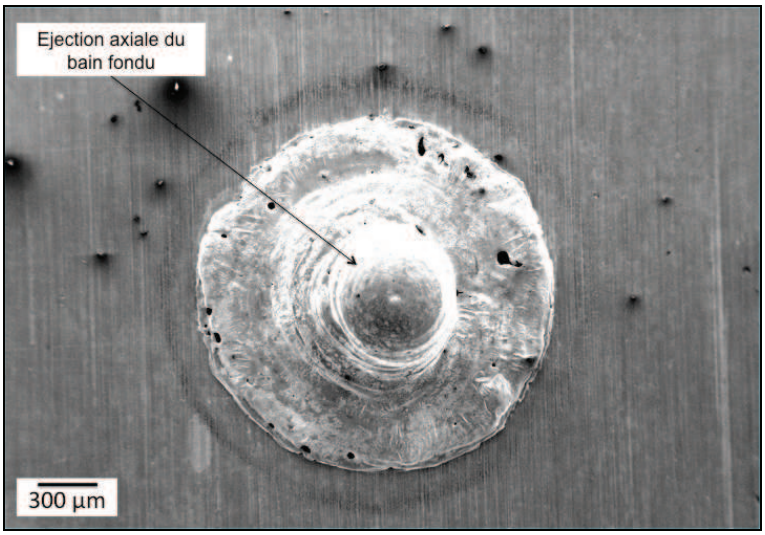


Figure VIII. 4 : Solidification du bain fondu lors de l'éjection axiale lors d'un tir laser.

1.3.3. Endommagement des pastilles

L'arc électrique entraîne de nombreux effets tant locaux qu'à l'échelle de la structure sur les pastilles de contacts [BON05]. Ainsi, l'érosion des pastilles n'est pas la seule source d'endommagement. D'un point de vue plus macroscopique, un gradient thermique se crée dans la zone impactée par l'arc électrique. Directement sous le bain fondu, la zone affectée thermiquement subit un chargement thermomécanique analogue à celui pouvant être engendré par un tir laser (Chap. VII).

Le scénario d'endommagement proposé par A. Bonhomme [BON05] dans sa thèse est fondé sur la combinaison entre un endommagement de surface et un endommagement de la structure. L'endommagement de surface comprend la formation de fissures de faïençage thermique couplée à la création de pores dans les bains fondus par les arcs successifs. Une ségrégation entre l'argent et le renfort est aussi observée. Les zones fondues et poreuses, appelées collerettes, peuvent se détacher et éroder le contact couche par couche.

Dans le cas idéal, l'endommagement se limiterait à ce mécanisme d'érosion progressive. Cependant, cet endommagement de surface sert de point de départ à l'endommagement structural. Les fissures de faïençage thermique se transforment en grandes fissures qui peuvent se propager sur toute l'épaisseur de la pastille. On peut ainsi rencontrer plusieurs fissures de taille comparable qui traversent la pastille (Figure VIII.5). Si ces fissures viennent à coalescer, le régime critique est atteint et l'on assiste à l'arrachement de blocs de matière qui conduise à une ruine très rapide de la pastille.

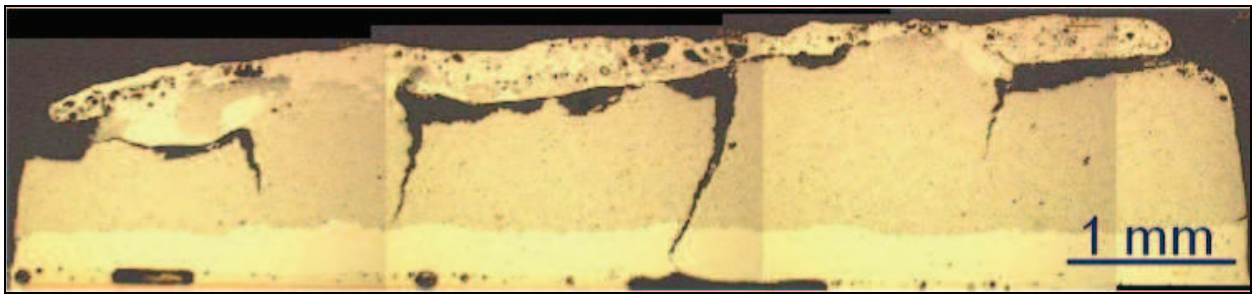


Figure VIII. 5 : Développement de fissures dans une pastille de contact $AgSnO_2$ [BON05].

Le procédé d'obtention de ces contacts électriques étant foncièrement différent (frittage), rien ne laisse supposer que les mêmes mécanismes d'endommagement seront rencontrés.

2. Fabrication de contacts électriques par cold spray

2.1. Contacteurs

Les conditions d'élaboration de dépôts sur un substrat de cuivre ont été transposées à des supports contacts industriels. Ces contacts électriques doivent se monter sur des contacteurs référencés A40 et A460 produits par le fabriquant suédois ABB (Figure VIII.6). Ces contacteurs fonctionnent à une tension nominale de 400V. Les courants nominaux sont respectivement de 37A et 460A, ce qui donne pour un cosφ de 0,8 des puissances de 20kW et 250kW environ.

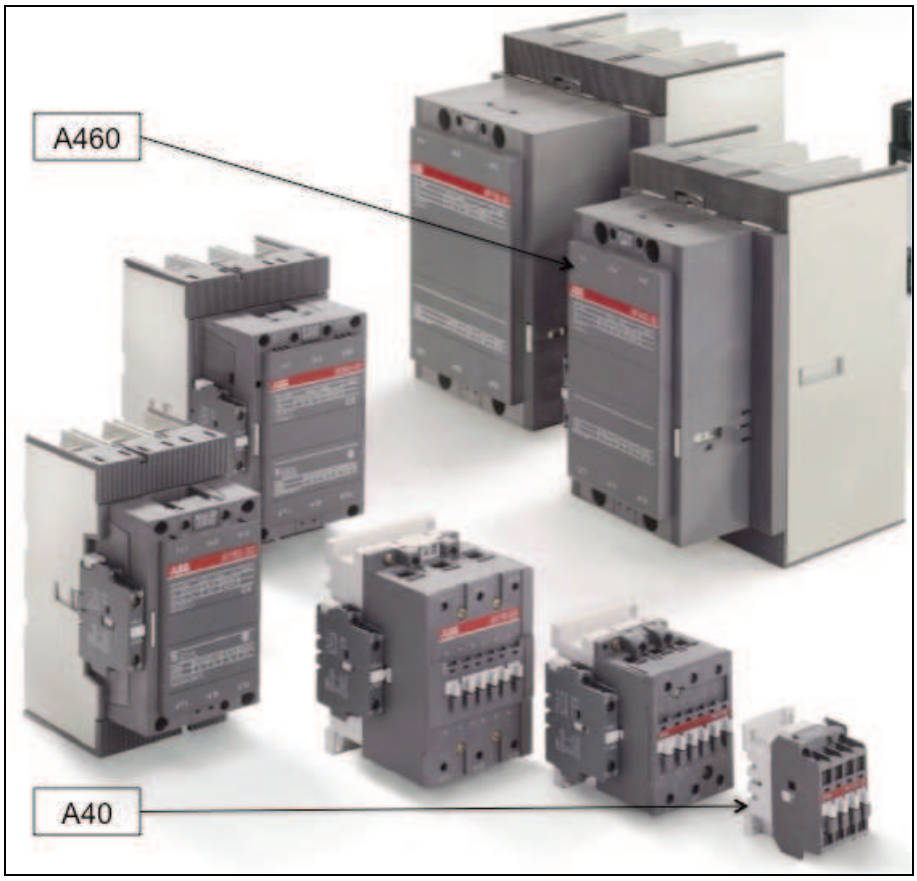


Figure VIII. 6 : Gamme des contacteurs ABB.

2.2. Elaboration des dépôts sur les supports contacts

L'étude relative à l'adhésion de l'argent sur le cuivre (Chap. III et VI) a permis de conclure à une bonne adhérence de l'argent projeté sur le cuivre. Nous allons discuter ici du passage du dépôt de laboratoire au dépôt industriel.

2.2.1. Contacts A460

2.2.1.1. Montages utilisés

La projection sur les supports a nécessité la réalisation de montages pour bridage et masquage (Figures VIII.7a et b). Les masques sont constitués de tôles pliées en acier AISI 304L, l'intérêt principal est la mauvaise adhérence de l'argent sur l'acier permettant un décollement relativement aisé des bavures de projection. La garde entre les masques et les supports est suffisante pour prévenir d'une prise en masse après projection.

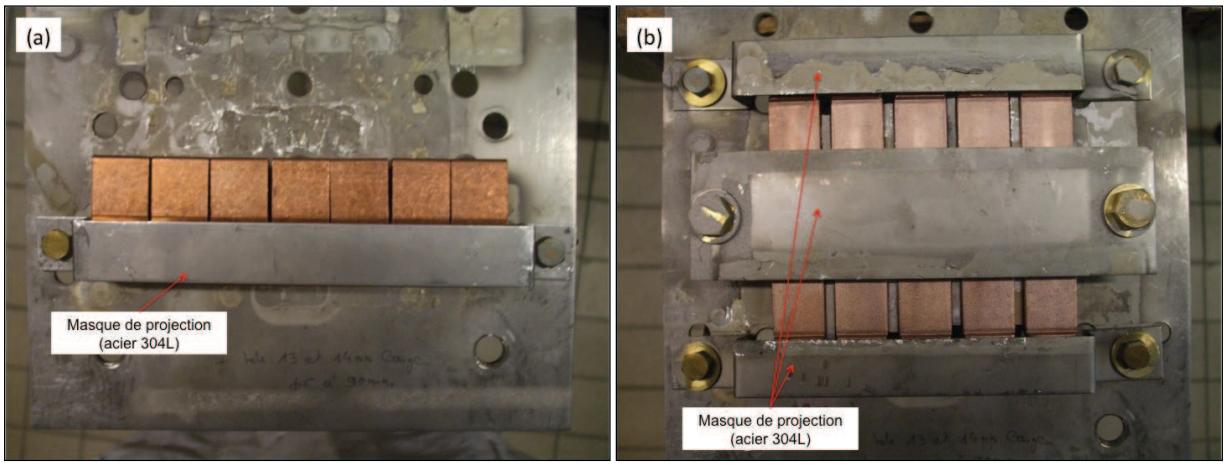


Figure VIII. 7 : Bridage des contacts A460 : (a) 7 contacts fixes, (b) 5 contacts mobiles de 20 mm de large.

2.2.1.2. Choix des paramètres de projection

Compte tenu de la taille des particules de la poudre STOB, les paramètres de projection retenus sont 3MPa-500°C. la température du gaz porteur n'a pas été portée à 600°C pour des raisons de temps de montée en température et de stabilité de celle-ci lors d'une projection de longue durée. De plus, maintenir la température la plus faible possible réduit les risques de bouchage dont une conséquence est la création de pores dans les dépôts (Chap. VI).

Dans les contacts utilisés industriellement, une sous-couche d'argent pur est ajoutée afin d'améliorer la tenue de la pastille et son assemblage. Le but de la sous-couche est d'encaisser les déformations entre la pastille et le support contact. Cette sous-couche a, par conséquent, été ajoutée, bien que nous ayons voulu nous en passer dans un premier temps. La projection d'argent pur a été effectuée à des paramètres de 3MPa-350°C, évitant ainsi le bouchage du tuyau d'alimentation en poudres.

Les débits de poudre sont réduits afin de favoriser l'écoulement des poudres d'argent pur. La poudre STOB ne nécessite pas tant de précautions et un débit de l'ordre de 25 g/min peut être atteint, ce débit est compatible avec la réalisation de dépôts épais dans un temps raisonnable.

Poudre	Pression (MPa)	Température (°C)	Vitesse rotation distributeur (tr/min)	Débit (g/min)	Vitesse de défilement pistolet (mm/s)	Pas du pistolet (mm)
Ag pur (I1 ou I2)	3	350	0,5	6	50	3
$AgSnO_2$ (STOB)	3	500	2	25	50	3

Table VIII. 1 : Paramètres de projection retenus pour l'élaboration des contacts A460.

2.2.1.3. Adhérence de la première couche

L'un des atouts du cold spray serait de se passer de l'étape de brasage nécessaire à l'assemblage des pastilles dans la méthode classique d'élaboration. Néanmoins, la réalisation de dépôts épais STOB directement sur les supports contacts ne s'est pas avérée possible dans les conditions de projection retenues pour cause de décollements systématiques. Voulant éviter une préparation préalable des supports (polissage, sablage, …) afin de se rapprocher au plus de

conditions industrielles, nous avons entrepris de passer par une sous-couche d'accrochage. Cette sous-couche est réalisée en argent comme pour les contacts classiques.

L'utilisation de la poudre fine d'argent pur I1 n'a pas permis de réaliser directement la sous-couche en une passe. Pour le débit de poudre choisi, il est nécessaire de réaliser 2 passes pour parvenir à une épaisseur de 100 µm. Un second passage du pistolet provoque le décollement de la première couche déposée témoignant d'adhérence insuffisante. Un préchauffage des supports par un passage de pistolet résout le problème de l'adhérence de la sous-couche d'argent. Cependant, la projection de la poudre STOB décolle soit l'ensemble du dépôt ou n'adhère que partiellement sur la sous-couche d'argent (Figure VIII.8). Un préchauffage de la sous-couche n'améliore pas sensiblement l'adhérence du dépôt STOB qui se décolle généralement dès la seconde passe.

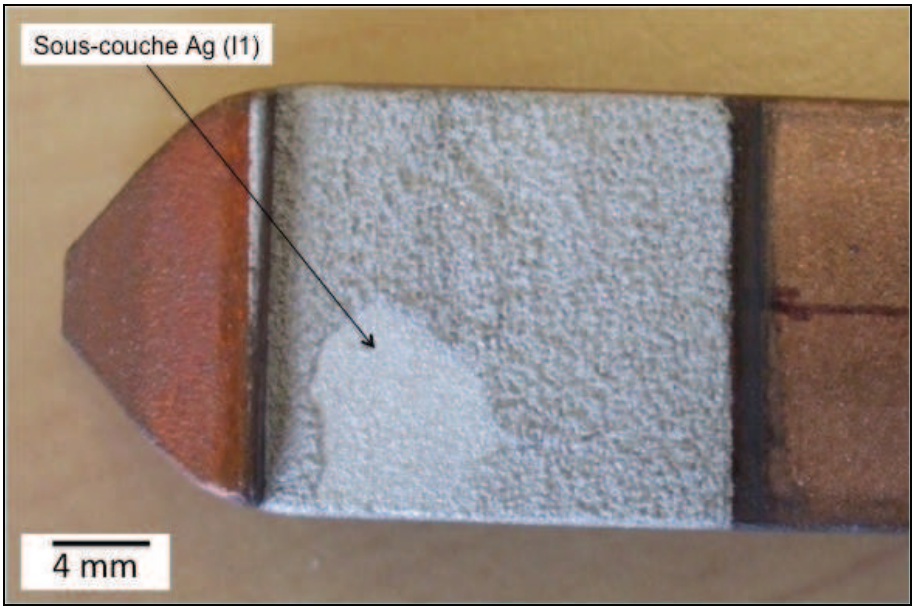


Figure VIII. 8 : Décollement du dépôt STOB sur la sous-couche Ag (I1).

Nous avons opté pour une poudre de granulométrie supérieure de type I2. Les problèmes d'adhérence sont réduits mais subsistent encore pour environ 20% des contacts. Il est néanmoins possible d'atteindre une épaisseur de dépôt STOB de l'ordre de celle visée pour les pastilles. Toutefois, des décollements de l'ensemble de la pastille se produisent en cours de projection dans 30 % des cas témoignant d'un manque de fiabilité du procédé.

Cette difficulté des dépôts pour adhérer, alors que ce n'était pas le cas pour les substrats plan utilisés dans l'étude, a conduit à mesurer la dureté des supports contacts qui s'élève à 108 $Hv_{0,5}$ pour les supports mobiles et 119 $Hv_{0,5}$ pour les supports fixes. Bien que ces valeurs de dureté soient plus élevées que celle des substrats de cuivre utilisés pour le reste de l'étude (90 $Hv_{0,5}$), la différence n'est pas suffisamment significative pour expliquer ces décohésions.

2.2.1.4. Effet des contraintes résiduelles

Les meilleurs résultats atteints avec la poudre (I2) semblent démontrer que l'augmentation de l'adhérence est à mettre au crédit d'un accroissement de la rugosité à l'interface dépôt/substrat. Outre le fait d'augmenter la surface de contact, l'accroissement de la rugosité permet de créer des zones de reprise d'effort pour supporter la contrainte de délaminage s'exerçant à l'interface dépôt/substrat.

Cette contrainte de délaminage est due aux contraintes résiduelles qui se développent dans l'épaisseur du dépôt cold spray. Bien que les contraintes résiduelles n'aient pas été

quantifiées, leur effet a été observé lors de la réalisation de dépôts épais sur des substrats de grandes dimensions (100 * 50 * 1,8 mm^3). Il n'était pas rare de retrouver une flèche de 1 à 2 mm au centre des substrats. Cette flèche est retrouvée car les substrats utilisés ne sont pas assez rigides pour garder leur forme initiale et subissent la déformation imposée par les dépôts.

Si l'épaisseur du substrat est portée à 3 mm, celui ne se déforme plus. Dans ce cas, le dépôt peut se décoller complètement en cours de projection dès lors que son épaisseur devient trop élevée. La sensibilité à l'épaisseur du substrat a notamment été constatée lors de l'emploi de la poudre fine (I1). Le dépôt se décollait au delà de 2 mm d'épaisseur alors que nous pouvions atteindre 6 mm d'épaisseur (nécessaires pour l'usinage des éprouvettes TR2) en utilisant la poudre I2. La reprise des efforts de cisaillement au niveau de l'interface dépôt / substrat apparaît de ce fait primordiale pour assurer l'adhérence des dépôts et est dépendante de la profondeur d'ancrage des particules dans le substrat (Figure VIII.9).

La précédente analyse a été transposée aux supports contacts qui sont des substrats épais. L'effet des contraintes avec la croissance du dépôt a pu être confirmé sur des contacts à partir d'essais volontairement interrompus avant décohésion totale de la pastille. Une première expérience consiste à stopper la projection juste après le dépôt de la première passe de poudre STOB. Aucune décohésion n'est observée que ce soit entre Ag /Cu ou Ag /STOB (Figure VIII.10).

La seconde expérience conduit à arrêter l'essai après avoir obtenu un dépôt de poudre STOB d'environ 1 mm d'épaisseur. L'observation des interfaces révèle des fissures aux interfaces Ag /Cu, Ag /Ag et même au sein du cuivre (Figure VIII.11). Ceci prouve bien qu'au delà d'une certaine épaisseur, les efforts de cisaillement repris aux interfaces conduisent à une décohésion totale quelle que soit l'adhérence métallurgique initiale. Toutefois, l'adhérence du dépôt STOB sur la sous-couche d'argent semble correcte (Figure VIII.12) ce qui n'était pas le cas avec la poudre (I1).

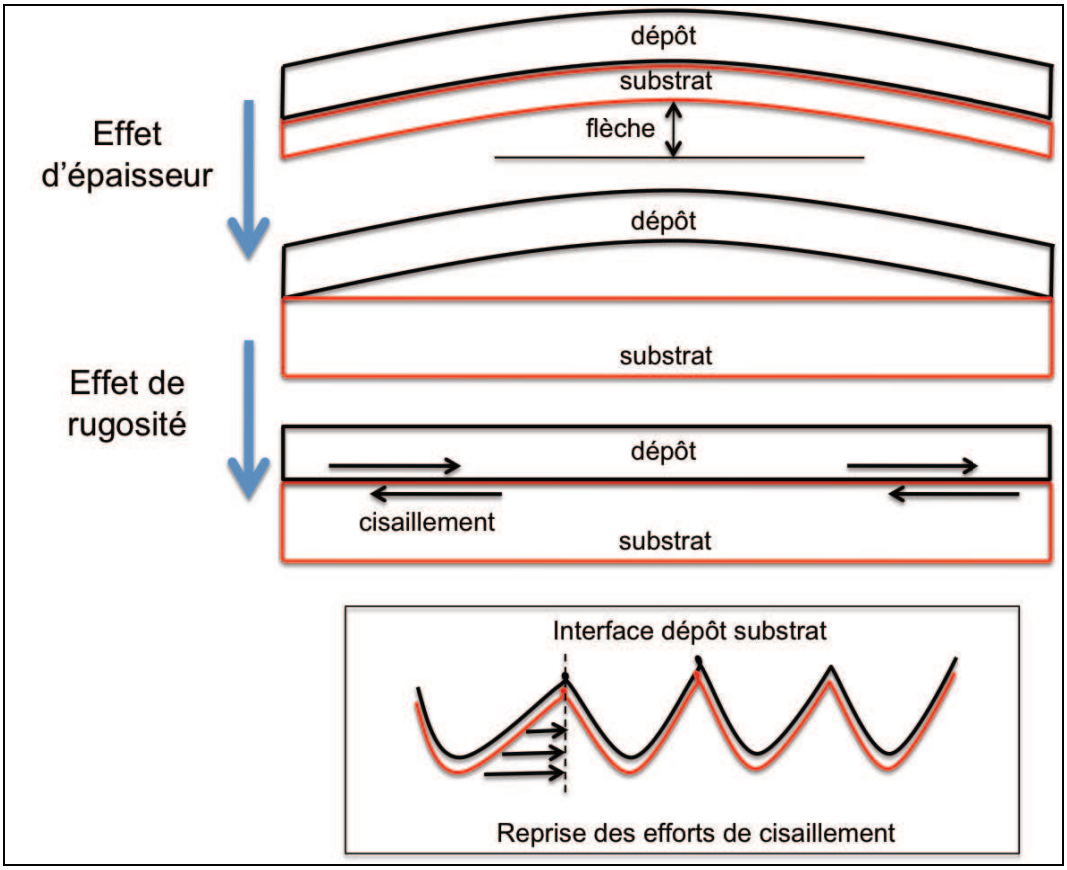


Figure VIII. 9 : Contraintes s'exerçant à l'interface dépôt-substrat.

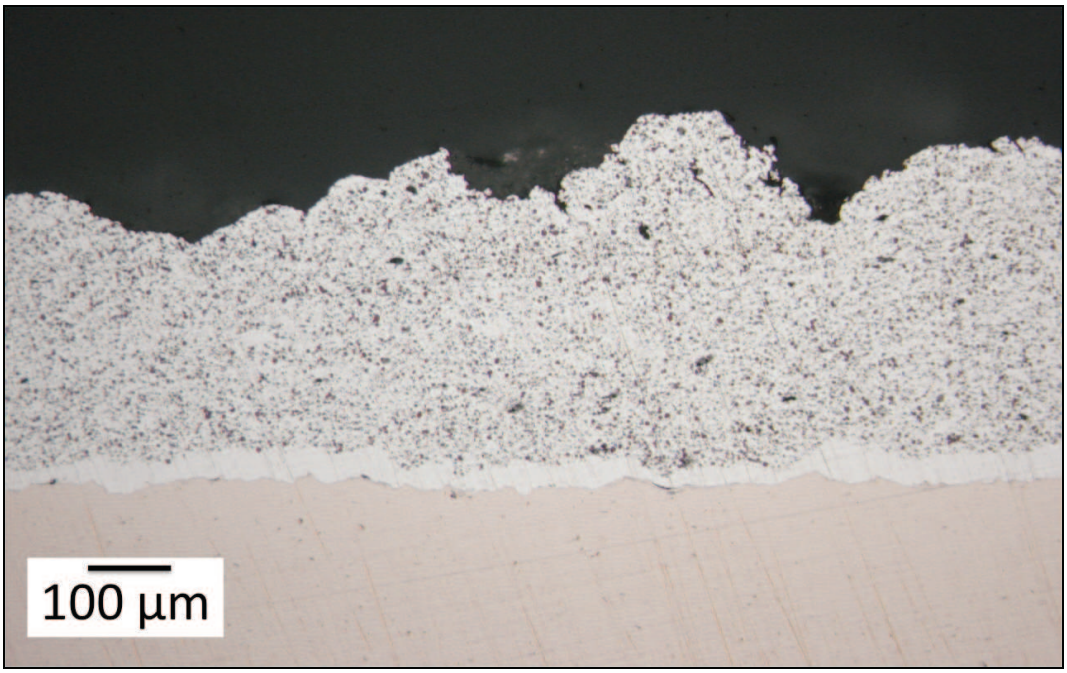


Figure VIII. 10 : Dépôts d'argent puis de poudre STOB sans décohésion.

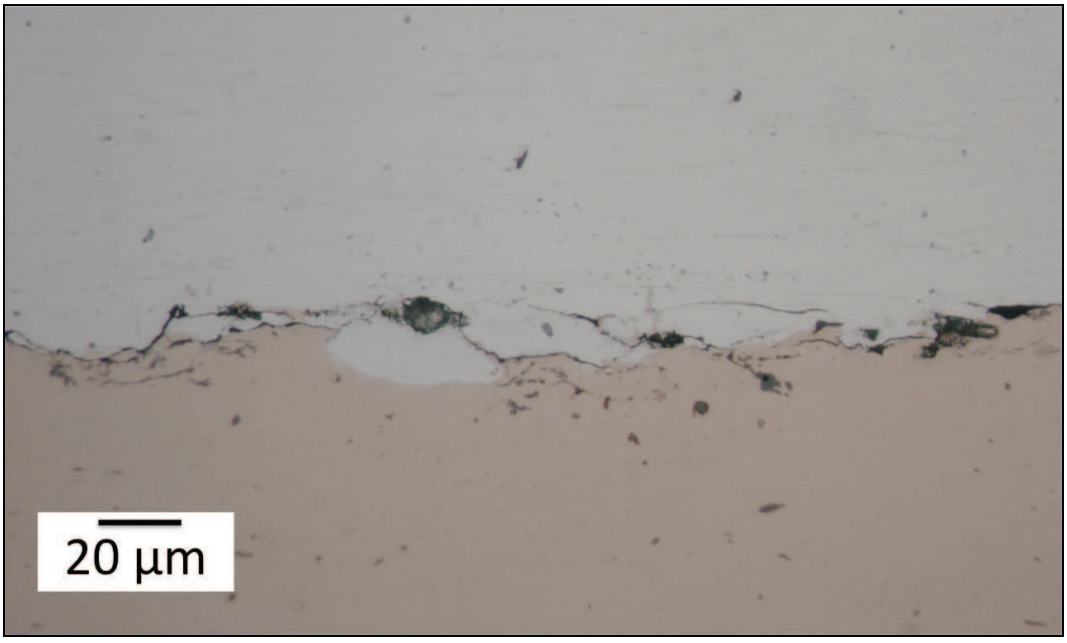


Figure VIII. 11 : Fissuration de l'interface dans l'argent et dans le cuivre.

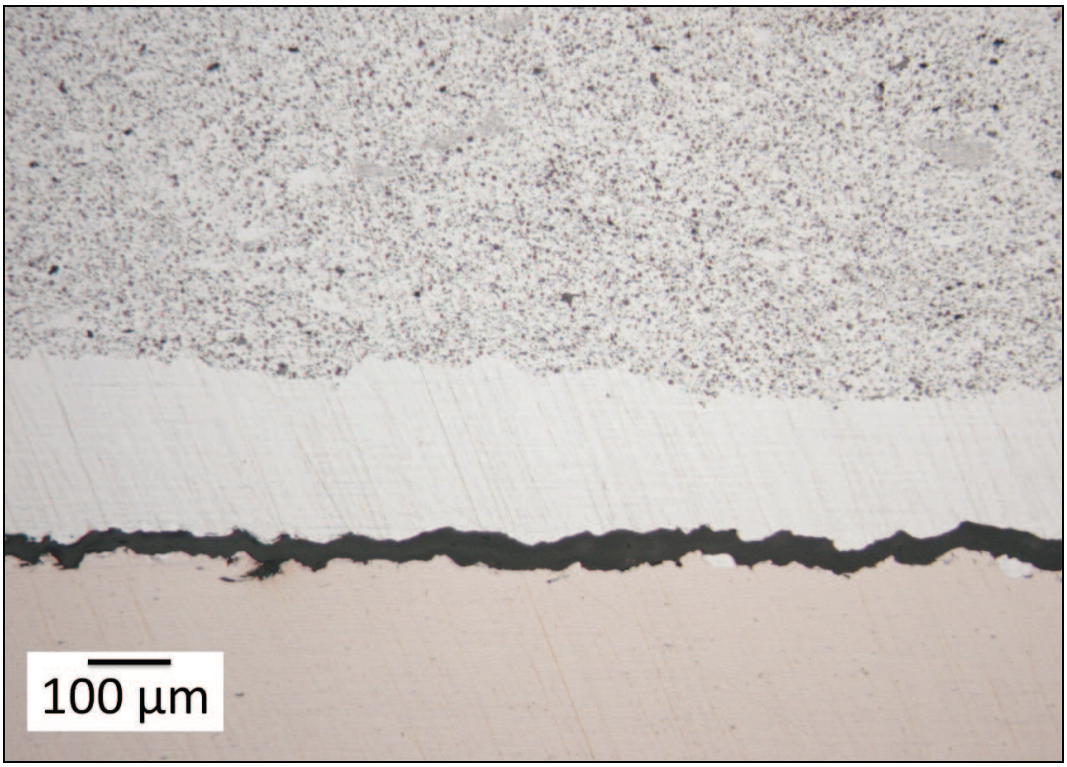


Figure VIII. 12 : Décohésion à l'interface Ag-Cu.

2.2.1.5. Influence de la brasure AgCuZnSn

Pour remédier à ce problème d'adhérence, des essais ont été réalisés en projetant la brasure AgCuZnSn. Cette brasure dont le point de fusion est situé à environ 650°C a été projetée suivant les mêmes conditions que la poudre d'argent mais en une seule passe. La faible granulométrie de la brasure conjuguée à une dureté de 338 $Hv_{0,05,}$ près de 5 fois supérieure à celle de l'argent, contribue à favoriser la pénétration des particules dans le substrat (Figure VIII.13). Des mesures de dureté dans la couche de brasure ont été effectuées après projection. La dureté est abaissée à 270 $Hv_{0,05,}$. De ce fait un adoucissement de la poudre semble se produire après projection. Ce phénomène étant inverse à ce qui est généralement constaté, à savoir une augmentation de la dureté après projection, des essais de nanoindentation ont donc été menés. En effet, les mesures de microdureté de la poudre peuvent conduire à des valeurs erronées venant de l'enrobage, les particules pouvant s'enfoncer dans l'enrobage donc augmenter artificiellement la dureté mesurée.

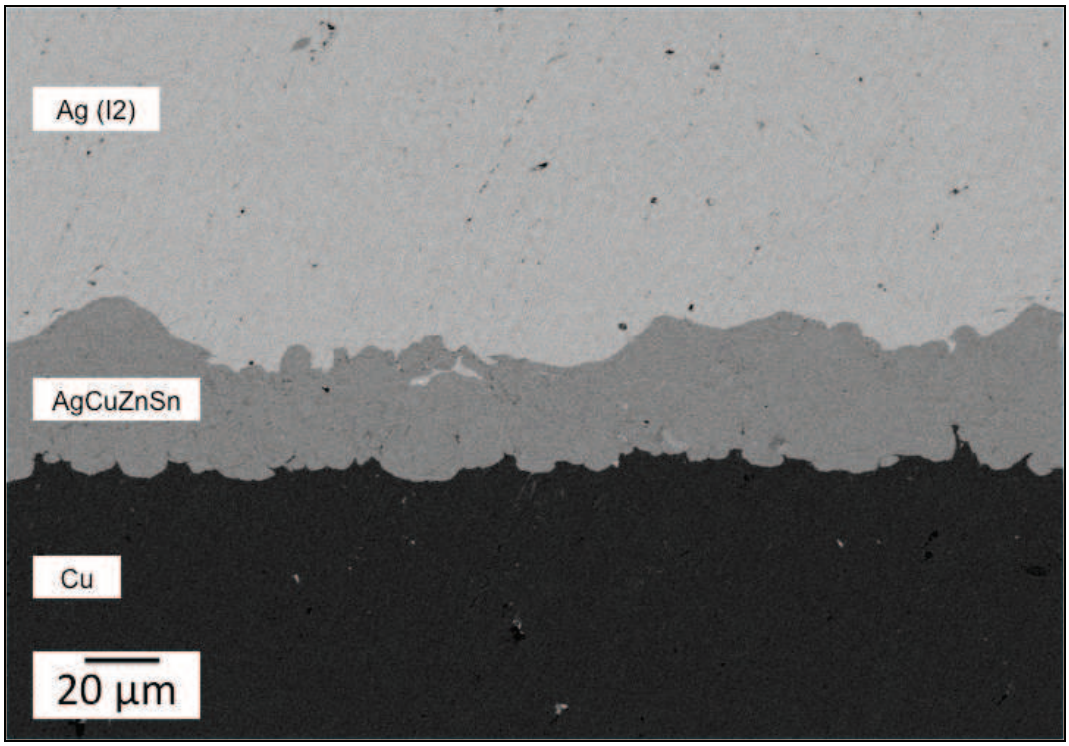


Figure VIII. 13 : Cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un dépôt utilisant une sous-couche de brasure.

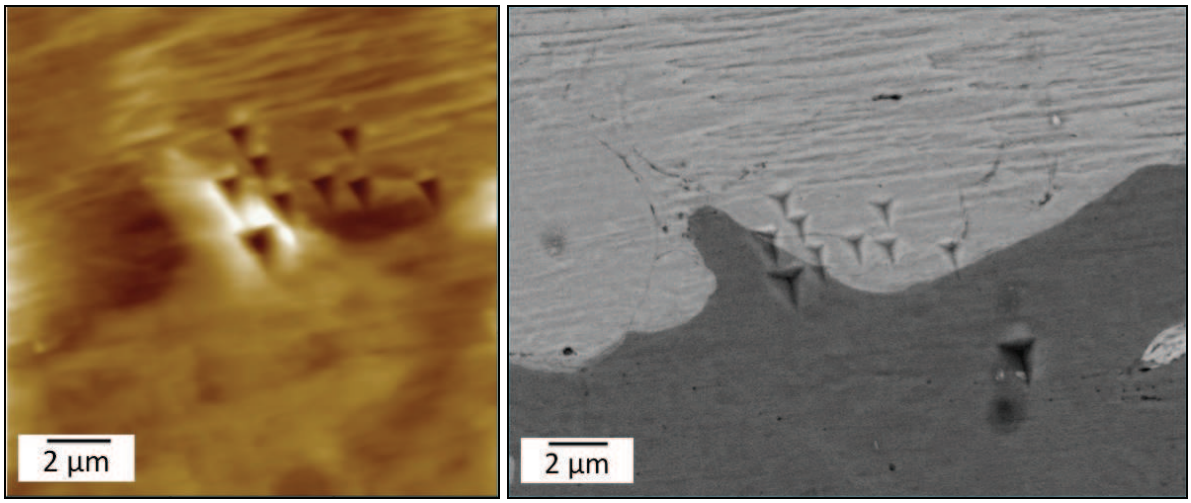


Figure VIII. 14 : Mesures de dureté par nanoindentation à l'interface brasure-cuivre (Image AFM et image MEB correspondante).

Relativement à la taille de la poudre, la taille de l'empreinte est très faible ce qui réduit les effets de l'enrobage. Les mesures de nanoindentation pratiquées sur la poudre avant projection sont comprises entre 5 et 5,7 GPa. Les empreintes réalisées à proximité de l'interface avec le cuivre donnent des valeurs de dureté entre 3,5 et 5,3 GPa (Figure VIII.14). La poudre n'est donc pas écrouie après projection mais plutôt adoucie. Ce comportement peut s'avérer être à l'origine de l'amélioration de l'adhérence. En effet, la poudre irrégulière d'argent voit sa dureté plus que doubler après projection. Le comportement élastique fragile qui résulte rend la couche d'argent très sensible à l'endommagement par fissuration (Figure VIII.11). La brasure, au contraire, doit encore pouvoir se déformer et disposer d'un allongement à rupture supérieur

à celui de l'argent. De ce fait, le dépôt de brasure doit pouvoir encaisser les contraintes résiduelles sans s'endommager. Il serait intéressant de mener des essais de traction sur éprouvettes élaborées à partir de brasure afin de confirmer cette hypothèse.

D'un point de vue plus métallurgique, la brasure à base d'argent et de cuivre représente une transition idéale entre l'argent et le cuivre. Des observations à la microsonde ne permettent pas de descendre à une échelle suffisante pour identifier les mécanismes d'adhésion aux interfaces. Nous pouvons cependant noter que la transition s'effectue sur une largeur d'environ 5 µm (Figure VIII.16), alors qu'avec la même technique de caractérisation, la transition AgCu s'effectue sur 2 µm uniquement (Chap. 3). Seules des observations de lames minces au MET permettraient de statuer plus précisément sur les mécanismes métallurgiques mis en jeu. Une fusion locale, comme mise en évidence pour le couple (Ag, Cu) est envisageable.

S'il n'est pas possible d'identifier directement un effet métallurgique, il n'en demeure pas moins que l'effet de la brasure est directement perçu à travers le comportement de la sous-couche d'argent qui est ensuite projetée. Si la couche de brasure n'est pas suffisante pour recouvrir correctement le support, il en résulte une décohésion locale de la sous-couche d'argent (Figure VIII.15).

Nous n'avons pas utilisé la poudre d'argent (S2) pour réaliser la sous-couche car elle est plus difficile à projeter seule sans bouchage du tuyau d'alimentation en poudre. Elle présente néanmoins un allongement à rupture non nul après projection (Chap. VI). Il aurait été intéressant de voir si les problèmes d'adhérence relevés pour l'argent pur (I1) et (I2) étaient retrouvés avec cette poudre.

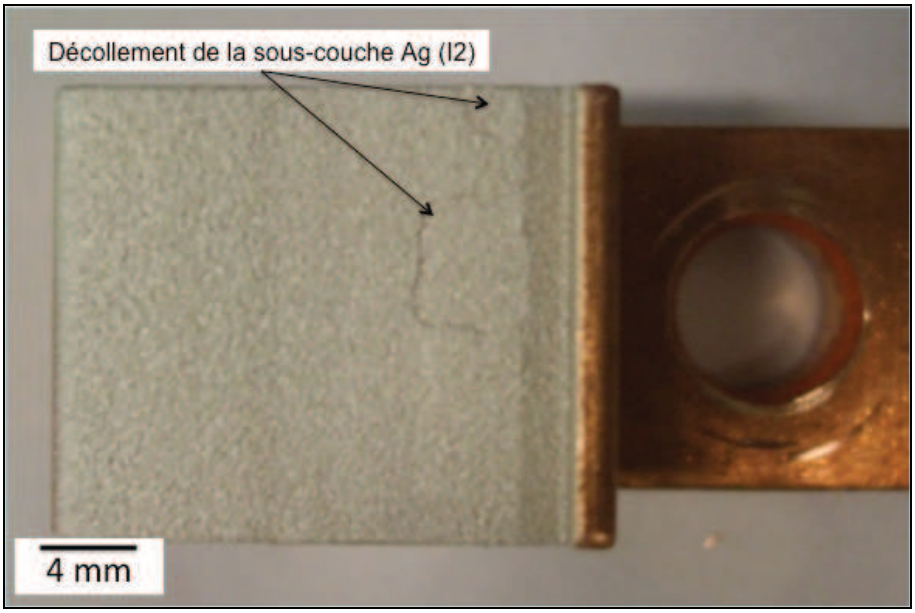


Figure VIII. 15 : Décollement de la première couche d'argent poudre (I2).

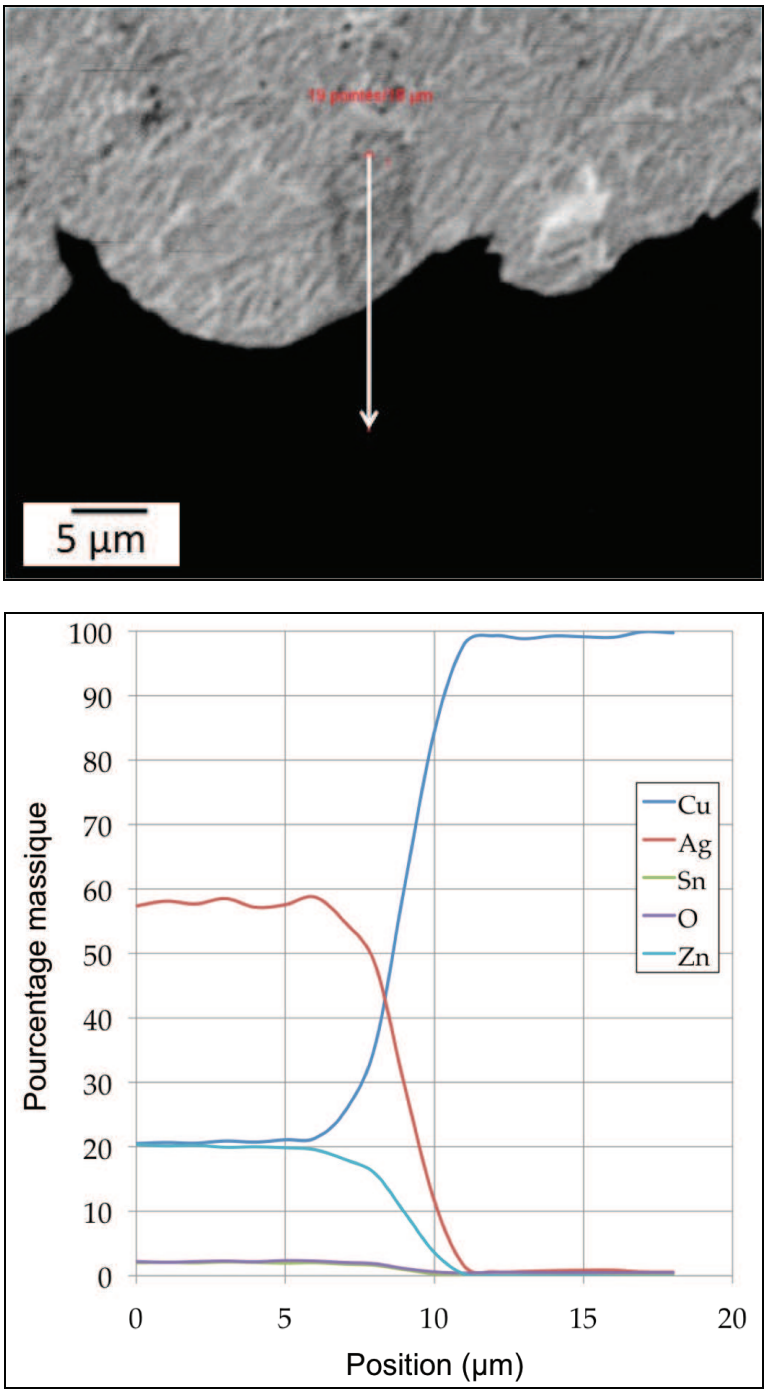


Figure VIII. 16 : Profils WDS obtenus à la microsonde Castaing d'une interface brasure-cuivre.

2.2.1.6. Obtention des contacts

La projection d'une sous-couche de brasure ayant résolu les problèmes d'adhérence, il a été possible de fabriquer de séries de contacts par dépôts successifs de brasure (50 µm d'épaisseur environ), d'argent (200 µm d'épaisseur environ), de poudre composite STOB (3 mm d'épaisseur environ) (Figure VIII.17). Ces opérations sont réalisées sans démontage des contacts et impliquent un nettoyage du distributeur entre chaque poudre.

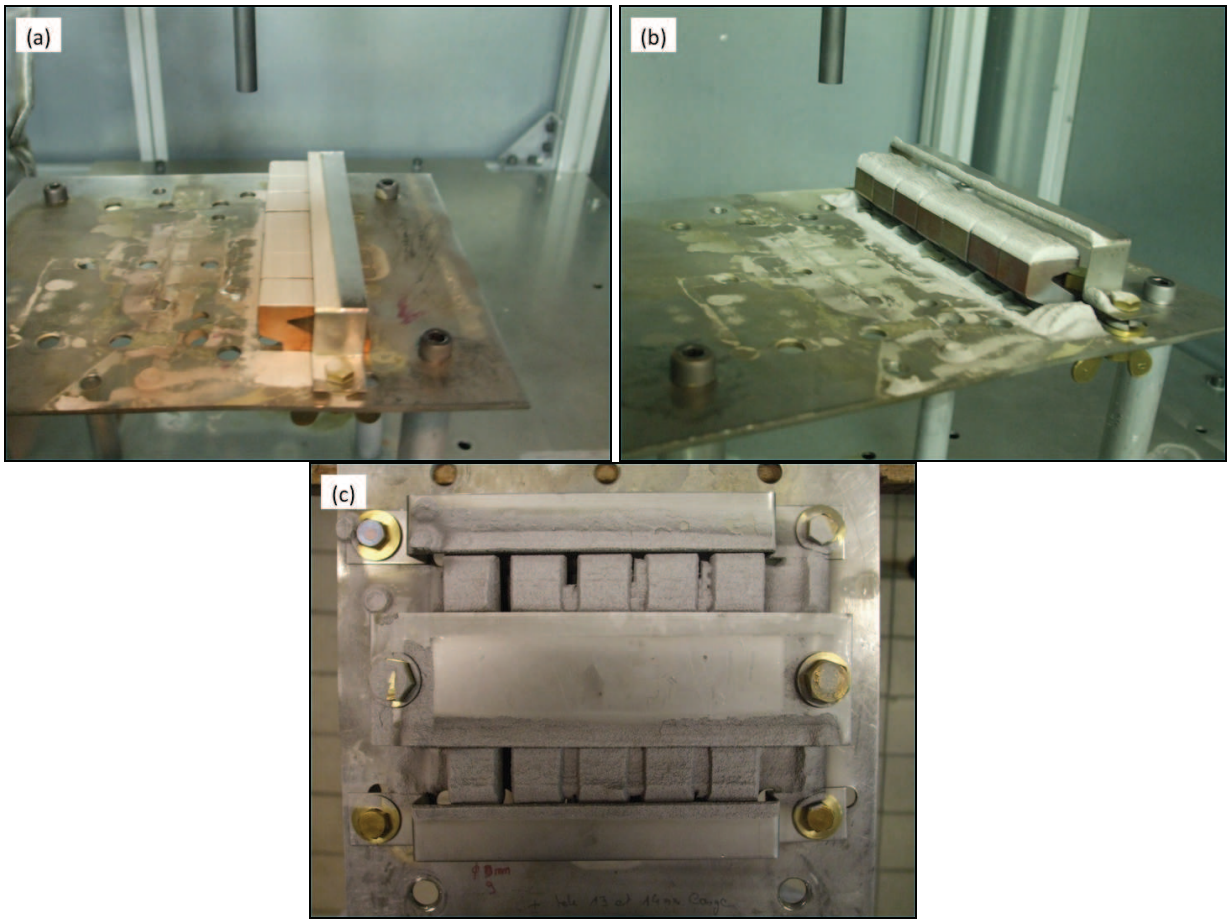


Figure VIII. 17 : Photographies de l'élaboration des contacts A460 : (a) Dépôt de la sous couche d'argent sur les contacts fixes, (b) Dépôt de la poudre STOB sur les contacts fixes, (c) Contacts mobiles à l'issue des étapes de projection.

2.2.2. Contacts A40

2.2.2.1. Montage

Des brides ont été spécialement conçues et usinées afin de maintenir en position les supports contacts A40 qui sont de taille beaucoup plus faible que les A460 (Figure VIII.18). Les ajustements des logements dans lesquels viennent s'encastrer les supports sont volontairement calibrés pour obtenir un montage serré nécessitant un montage au maillet. Grâce à cet ajustement, les supports ne peuvent pas bouger durant la projection. Des masques en acier sont ajoutés au dessus des brides pour projeter uniquement sur la zone désirée.

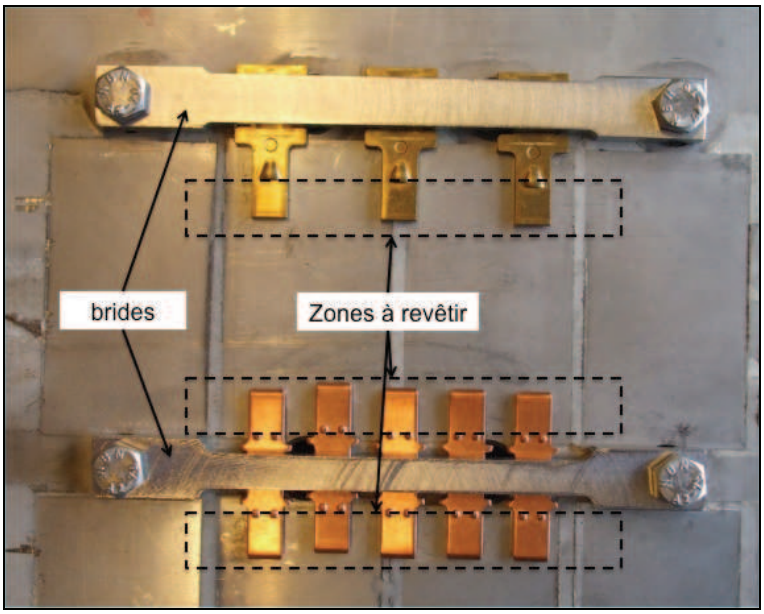


Figure VIII. 18 : Bridage des supports contacts A40 (sans masques).

2.2.2.2. Choix des paramètres de projection

Les mélanges ont pu être projetés à des paramètres de 3 MPa-400°C car l'ajout du renfort évite le bouchage du tuyau d'alimentation. Pour la projection de l'argent pur ou de la brasure, la température du gaz porteur est abaissée à 350°C (Table VIII.2).

Poudre	Pression (MPa)	Température (°C)	Vitesse rotation distributeur (tr/min)	Débit (g/min)	Vitesse de défilement pistolet (mm/s)	Pas du pistolet (mm)
Brasure	3	350	0,5	6	50	/
Ag pur (I2)	3	350	0,5	6	50	2
Mélange base Ag ou Lifco (L)	3	400	1,5	15	50	2

Table VIII. 2 : Paramètres de projection retenus pour l'élaboration des contacts A40.

2.2.2.3. Nuances élaborées

Le choix de certaines nuances découle directement de la caractérisation mécanique (Chap. VI) ou des essais d'endommagement par laser (Chap. VII). Ainsi, les 2 microstructures fines (I1 + O(8)) et (S0 + N(30)) ont été retenues pour élaborer les pastilles de contacts car ce sont les microstructures qui présentent les meilleures propriétés mécaniques et le plus faible endommagement sous sollicitation thermomécanique. Préalablement, une sous-couche de brasure est déposée mais pas de sous-couche d'argent.

Des microstructures composites élaborées avec la poudre (L) mélangées ou non avec de la poudre fine (S0) complètent la gamme de dépôts projetés sur les supports contacts. Diverses combinaisons visant à étudier l'adhérence des dépôts en fonction de l'ajout d'une sous-couche de brasure ou d'argent ont été tentées. Durant l'élaboration de ces contacts, quelques décollements de pastilles ont été constatés si une sous-couche de brasure n'a pas été déposée au

préalable. Cela confirme, mais dans une moindre mesure, l'effet primordial de la brasure sur l'adhérence des dépôts.

Nuances	Fraction renfort dans mélange (% massique)	Fraction renfort dans dépôt (% massique)	Sous-couche brasure	Sous-couche argent
AgNi (S0 + N(30))	30	21,7	oui	non
$AgSnO_2$ (I1 + O(8))	8	2,5	oui	non
$AgSnO_2$ (L + S0(47)	8	7,4	oui	non
$AgSnO_2$ (L) (1)	/	13,8	non	non
$AgSnO_2$ (L) (2)	/	13,8	oui	non
$AgSnO_2$ (L) (3)	/	13,8	oui	oui

Table VIII. 3 : Nuances élaborées pour les contacts A40.

2.3. Post-traitement des dépôts

L'application de traitements thermiques aboutit à une amélioration de la ductilité des dépôts mais aussi à la création d'endommagement (Chap. VI). Aussi, ces traitements ont été mieux adaptés notamment en réduisant la température et la durée de traitement.

2.3.1. Contacts A460

Les contacteurs électriques servant de support à la validation fonctionnent en triphasé et contiennent donc 3 pôles. De ce fait, chaque contacteur nécessite 6 contacts fixes et 3 ponts mobiles. Compte tenu du nombre de contacts fabriqués, 3 appareils ont pu être entièrement montés avec des contacts cold spray tandis qu'un 4ème dispose de 2 pôles cold spray, le dernier pôle étant le matériau commercial (référence CCB14).

2.3.1.1. Traitements thermiques

Un appareil (KM1) a été caractérisé avec des contacts brut de projection, ceux-ci n'ayant subi qu'un polissage manuel après projection afin d'obtenir la côte désirée en épaisseur.

Les contacts des appareils restants subissent un traitement thermique. Un contacteur (KM2) est monté avec des contacts traités 4h à 350°C. Le but de ce traitement est de relaxer les contraintes résiduelles après projection et recristalliser l'argent. Aucune cloque n'est relevée à la surface du dépôt après traitement thermique laissant penser que les dépôts STOB supportent mieux la sollicitation thermique que les autres dépôts $AgSnO_2$.

Les contacts montés dans les appareils KM3 et KM4 subissent un traitement de 10 minutes à 680°C. Ce traitement porte la brasure à son point de fusion et permet un brasage classique de la pastille sur le support.

2.3.1.2. Interface de brasage

Le linéaire soudé après le traitement thermique à 680°C est continu pour un dépôt comprenant une sous-couche de brasure suivie d'une couche d'argent. Après attaque chimique et en menant l'observation MEB avec un contraste adapté, il est possible de distinguer différentes zones dans la sous-couche de brasure, avec de bas en haut (Figure VIII.19) :

- Une zone de diffusion au sein du substrat de cuivre.
- Un liseré de démarcation entre le cuivre et la brasure.
- Une zone brasée présentant une microstructure fine, la zone fondue.
- Une zone où la brasure n'aurait pas fondu.
- Un liseré de démarcation entre la brasure et la couche d'argent.

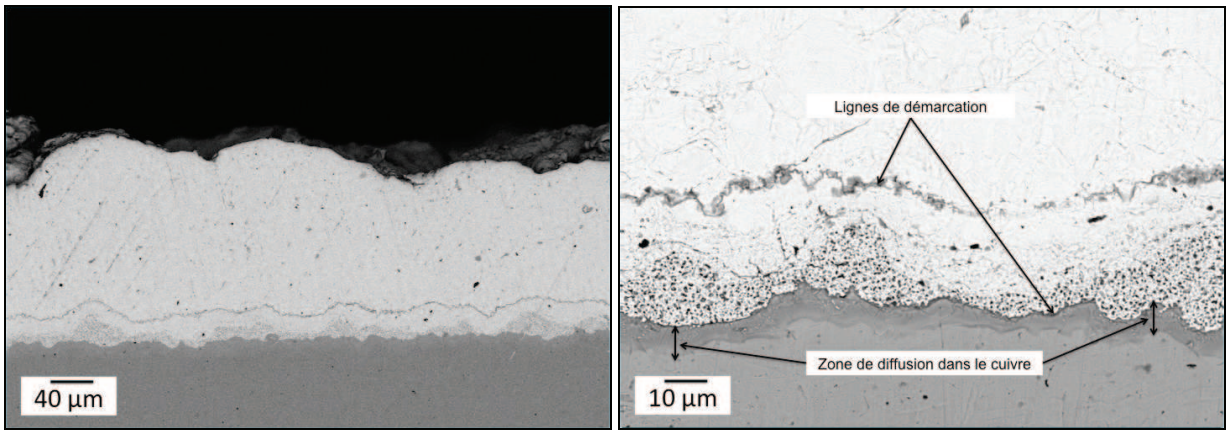


Figure VIII. 19 : Observations MEB en mode électrons rétrodiffusés du joint brasé.

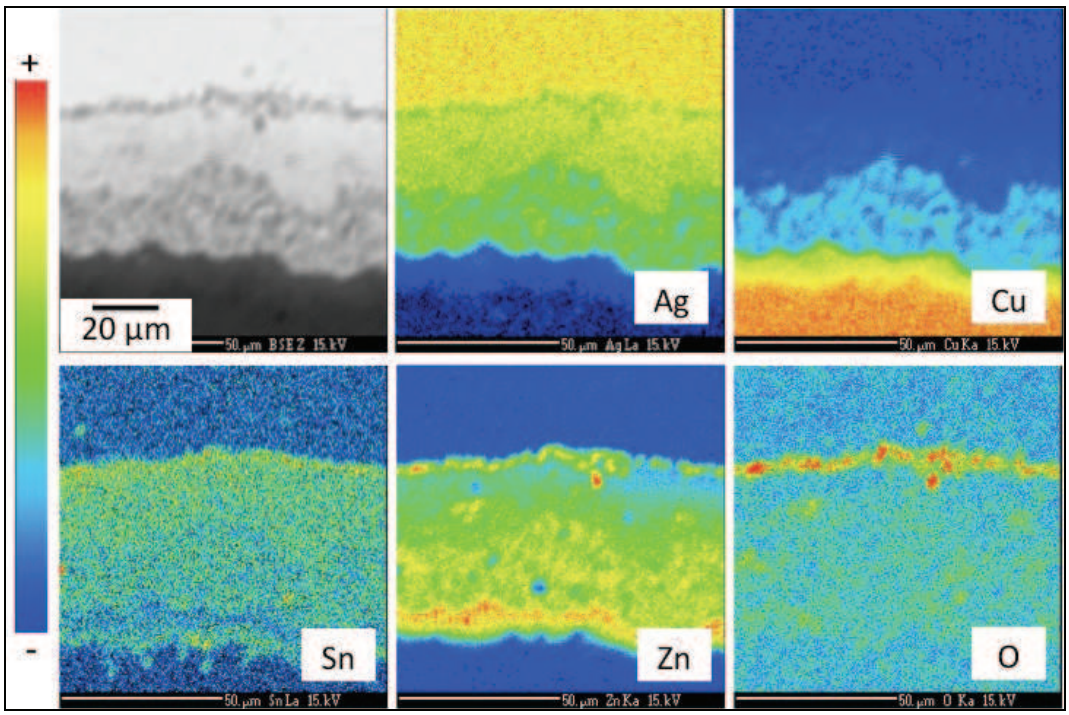


Figure VIII. 20 : Observations à la microsonde de Castaing du joint brasé.

La caractérisation par microsonde Castaing effectuée sur les éléments ; Ag, Cu, Sn, Zn, et O ; permet de comprendre le processus de brasage et d'identifier les régions repérées par MEB (Figure VIII.20). L'élément diffusant dans le cuivre est principalement Zn, la concentration de cet élément augmentant dans le substrat de manière significative ce qui explique le liséré observé au MEB. Quelques pénétrations très locales de Sn ont été également repérées. La microstructure fine est relative à l'eutectique AgCu comme confirmé par un profil réalisé à travers la sous couche de brasure (Figure VIII.21). Le liseré observé entre la couche de brasure et le dépôt a subi un enrichissement en Zn mais aussi en oxygène ce qui peut faire penser à la création d'oxyde de zinc (ZnO) lors du brasage. La localisation de ce liseré pourrait fragiliser localement le dépôt donc nuire à l 'adhérence du dépôt d'argent sur la couche de brasure. L'oxygène est présent initialement dans la brasure comme cela a été montré dans le profil effectué avant traitement thermique (environ 2% d'oxygène) (Figure VIII.15). L'origine de cette oxydation, qui peut survenir tant lors de l'atomisation que de la projection de la poudre, semble donc être un paramètre, qui mérite une étude plus approfondie.

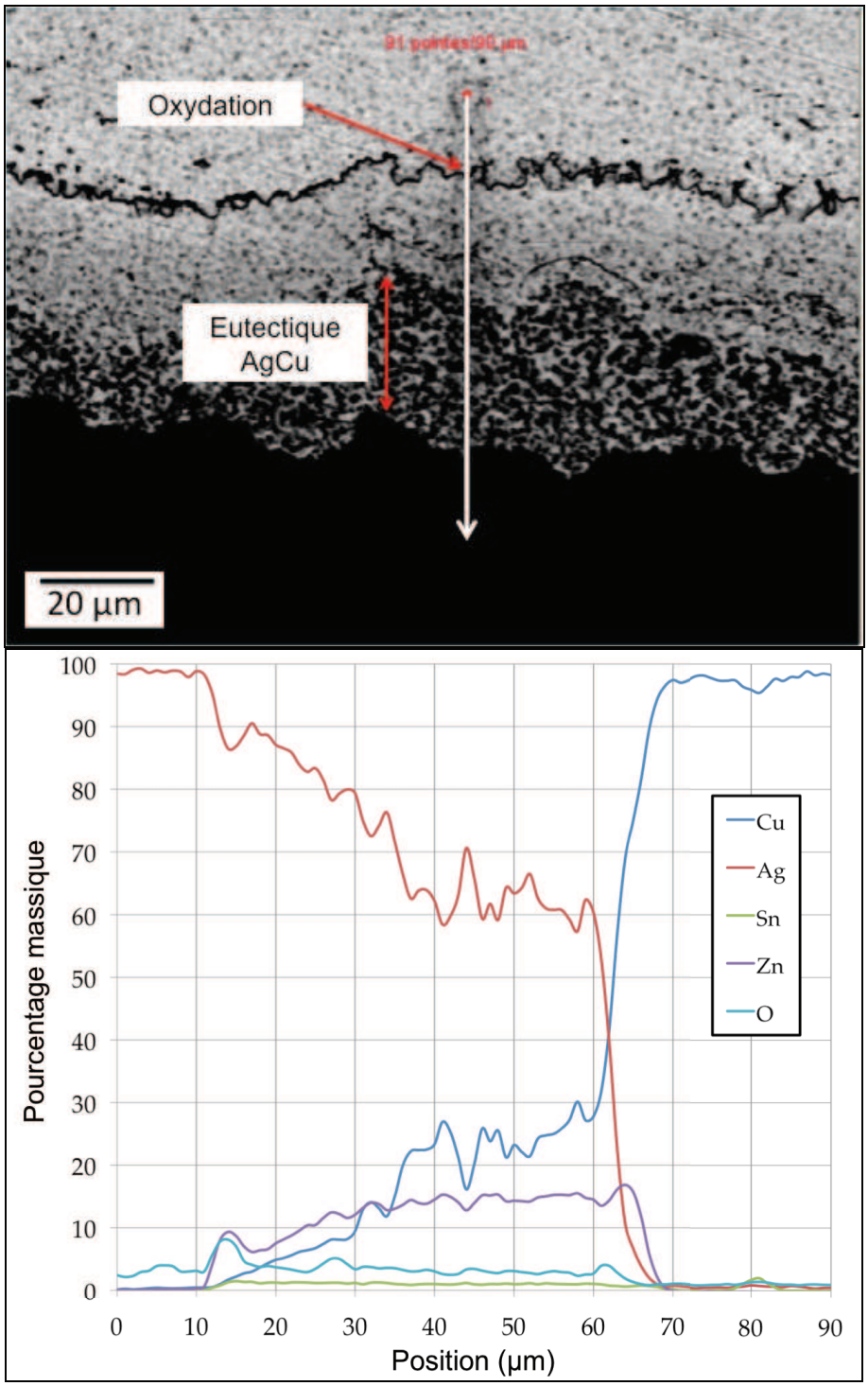


Figure VIII. 21 : Profils WDS obtenus à la microsonde Castaing d'une interface argent-brasure-cuivre après fusion.

2.3.2. Contacts A40

Dans le cas des contacts A40, la brasure n'est pas portée à fusion. En effet, les microstructures composites $AgSnO_2$ s'endommagent dès l'application d'un traitement thermique à 350°C (Chap. VI). De ce fait, la plupart des microstructures $AgSnO_2$ traitées l'ont été à 200°C durant 24h. Seule une nuance $AgSnO_2$ élaborée avec la poudre (L) a subi un traitement thermique à 350°C durant 2h tout comme la nuance renforcée par du nickel (S0 + N(30)). Un ensemble de 15 contacteurs a ainsi été caractérisé en fatigue avec comme variables,

la nuance élaborée, la sous-couche d'accroche et le traitement thermique appliqué (Table VIII.4). Les références suivies d'une étoile (*) correspondent à des appareils qui ne sont pas complets, les contacts manquants y ont été remplacés par des contacts standard.

Appareil	Nuance (% renfort réel)	Sous-couches brasure/argent	Traitement thermique
KM1	AgNi (S0 + N(30)) (21,7)	oui/non	350°C – 2h
KM2*	AgNi (S0 + N(30)) (21,7)	oui/non	aucun
KM3*	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	non/non	aucun
KM4*	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	non/non	200°C – 24h
KM5	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	oui/oui	aucun
KM6	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	oui/oui	200°C – 24h
KM7*	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	oui/oui	350°C – 2h
KM8	$AgSnO_2$ (L + S0(47)) (7,4)	oui/non	aucun
KM9	$AgSnO_2$ (L + S0(47)) (7,4)	oui/non	200°C – 24h
KM10	$AgSnO_2$ (I1 + O(8)) (2,5)	oui/non	aucun
KM11	$AgSnO_2$ (I1 + O(8)) (2,5)	oui/non	200°C – 24h
KM12	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	oui/oui (sur mobiles)	aucun
KM13	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	oui/oui (sur mobiles)	200°C – 24h
KM14	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	oui/non	aucun
KM15	$AgSnO_2$ (L) (13,8)	oui/non	200°C – 24h

Table VIII. 4 : Configurations caractérisées.

3. Moyens d'essais

3.1. Préparation

Après avoir été traité thermiquement, chaque contact est contrôlé dimensionnellement afin de s'assurer que l'épaisseur de la pastille entre dans les tolérances de fonctionnement. Le contrôle dimensionnel satisfait, les contacts sont pesés et affectés à des emplacements précis dans le contacteur. Cette position n'évoluera pas pour toute la durée de l'essai (Figure VIII.22).

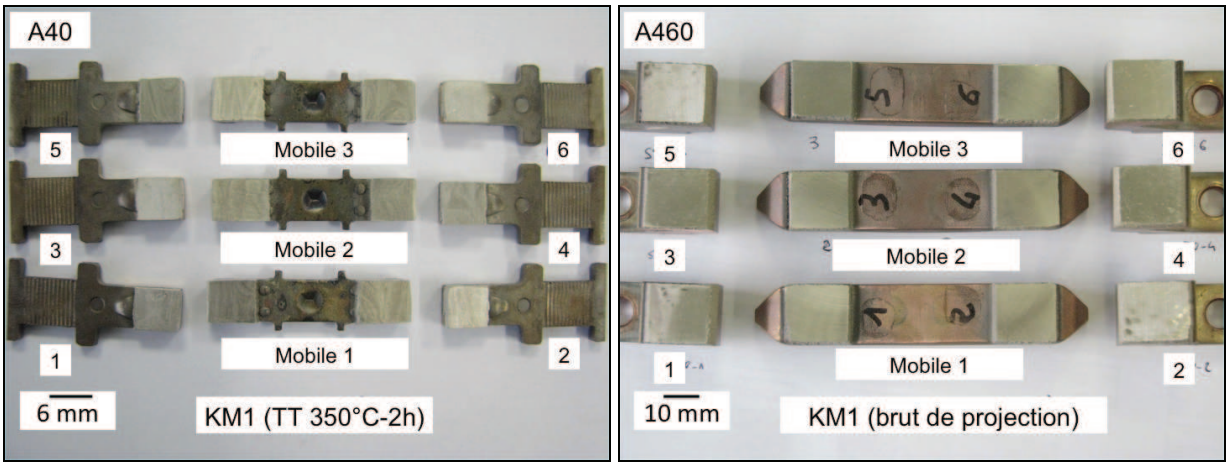


Figure VIII. 22 : Disposition des contacts fixes et mobiles.

3.2. Essai d'échauffement

Les essais d'échauffement vérifient la stabilité thermique des contacts en mode passant. L'essai consiste à appliquer 15 cycles de 90 minutes en mode passant au courant nominal avec un arrêt de 5 secondes entre chaque cycle. A la fin de chaque cycle, la température aux bornes des contacts fixes supérieurs est relevée tout comme la tension aux bornes de chaque pôle. La mesure de la tension permet de calculer la résistance aux pôles.

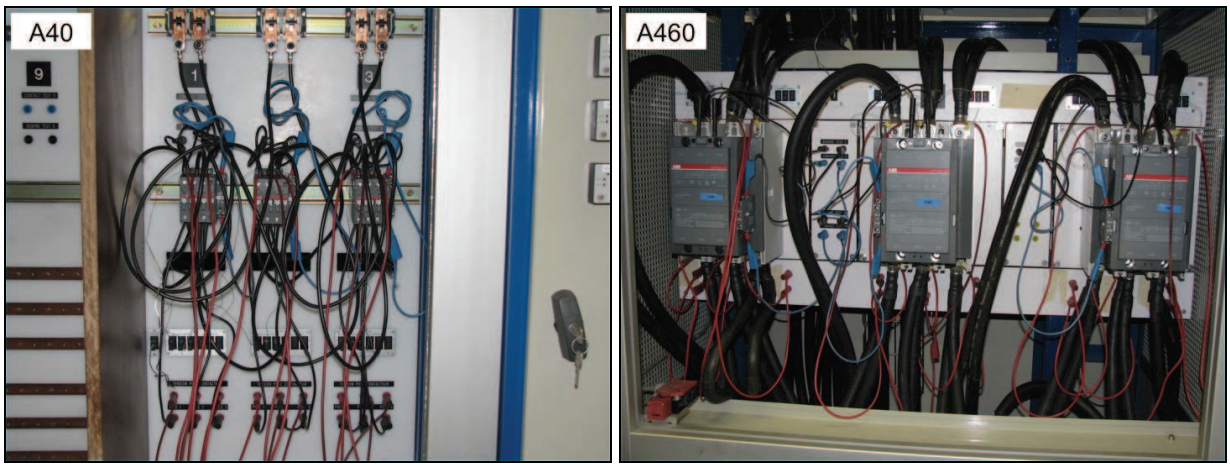


Figure VIII. 23 : Bancs d'échauffement (METALOR/ Courville) pour les contacteurs A40 et A460.

3.3. Essai d'endurance

L'essai d'endurance se rapproche du fonctionnement en service du contacteur. Il a pour objectif de caractériser la tenue en service du contacteur suivant une utilisation normalisé de l'appareil (Figure VIII.24). L'essai retenu est l'essai normalisé AC3 (IEC, International Electrotechnical Commission). Cet essai correspond à une fermeture sous un courant de 6 In et une ouverture sous In (coupure moteur lancé). Cet essai est moins endommageant que l'essai complémentaire AC4 où l'ouverture du circuit s'opère sous un courant de 6 In.

D'un point de vue pratique, plusieurs contacteurs sont montés en parallèle sur le banc d'essai, les contacteurs étant actionnés tour à tour. Les bancs d'essais sont prévus pour tourner à 950 cycles/h pour le banc des contacteurs A40 et 300 cycles/h pour le banc des contacteurs A460. Les charges appliquées sont réglées pour un facteur de puissance (cos Phi) de 0,35.

Le critère retenu pour suivre l'endommagement des contacts est la perte de matière enregistrée par les pastilles, autrement dit l'érosion. Avant de procéder à l'essai, chaque contact est, par conséquent, pesé individuellement. Ensuite, le suivi de l'endommagement impose des arrêts de l'essai d'endurance au cours desquels chaque contact est pesé et une photographie de l'ensemble des contacts réalisée pour visualiser l'endommagement de surface. Les arrêts sont opérés à des nombres de manœuvres préalablement fixés.

D'autre part, l'acquisition d'images par thermographie infrarouge à l'aide d'une caméra thermique permet de détecter les pastilles les plus sollicitées en cours de fonctionnement des contacteurs.

Figure VIII. 24 : Bancs d'endurance (METALOR/Courville).

4. Résultats

Selon les spécifications du fabricant suédois de contacteurs ABB, les durées de vie doivent s'établir à 600000 manœuvres pour le contacteur A460 (In à 460A) et 1500000 manœuvres pour le contacteur A40 (In à 37A) (Figure VIII.25).

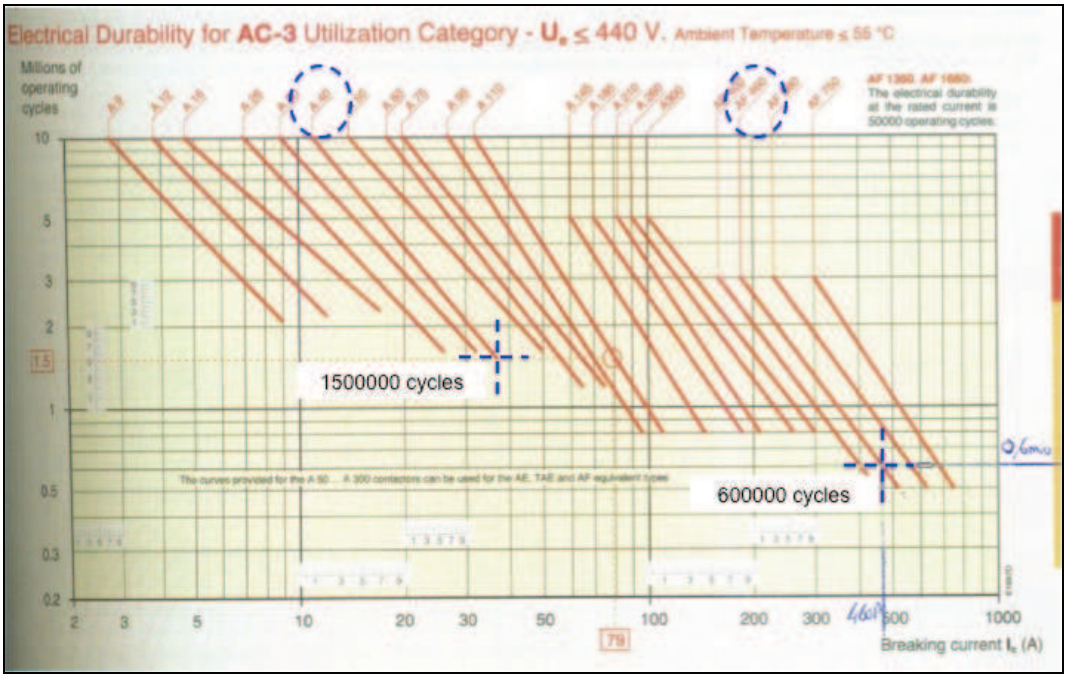


Figure VIII. 25 : Durées de vie visées pour les contacteurs A40 et A460 selon les spécifications ABB.

4.1. Contacts A460

4.1.1. Echauffement et résistance aux pôles

Les essais d'échauffement révèlent une augmentation de la température des contacts fixes dans tous les cas après 100000 manœuvres. L'augmentation de température reste dans des proportions acceptables, il n'est pas possible de différencier les nuances traitées comme les non traitées par rapport aux contacts classiques si ce n'est que l'échauffement est légèrement inférieur (Figure VIII.26). Un échauffement anormalement élevé peut traduire un endommagement avancé des pastilles. Pareillement, il n'est pas possible de tirer de conclusions des mesures de résistance aux pôles (Figure VIII.27). Si l'on se réfère aux contacteurs KM1, KM2 et KM3, il semblerait que l'application d'un traitement thermique limite l'échauffement et la résistance aux pôles. Cette observation est en accord avec l'augmentation de la conductivité électrique constatée après traitement thermique sur des dépôts cold spray [LI06]. En effet, une meilleure conductivité limite les pertes par effet Joule donc l'échauffement.

Pour le contacteur KM4, dont les contacts sont traités, cette observation n'est pas confirmée ce qui peut traduire un endommagement plus avancé après 100000 cycles.

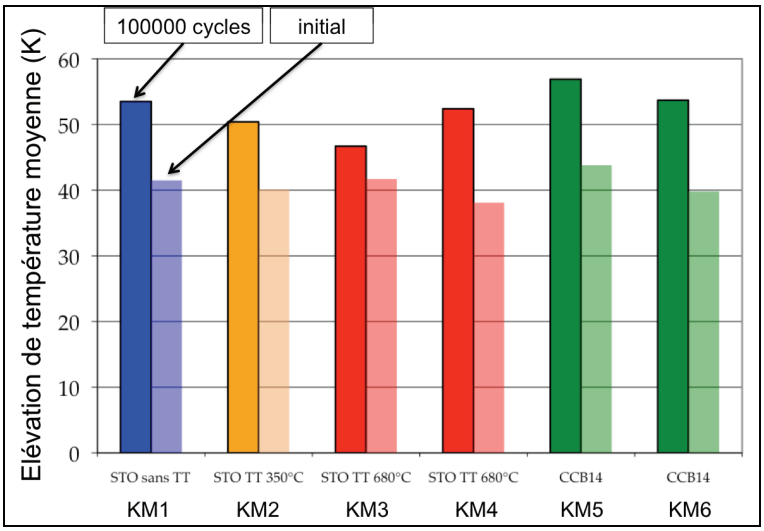


Figure VIII. 26 : Echauffement moyen des contacts fixes supérieurs à l'état neuf et après 100000 cycles.

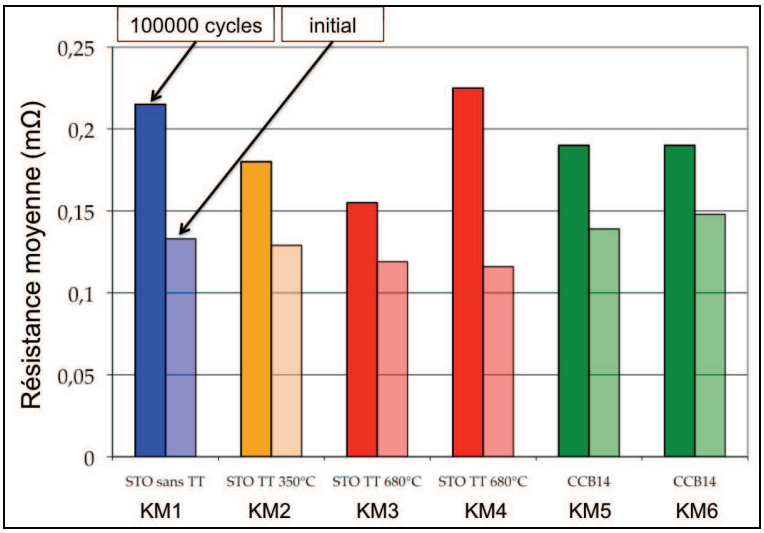


Figure VIII. 27 : Résistance moyenne aux pôles à l'état neuf et après 100000 cycles.

4.1.2. Erosion des pastilles

Les érosions des contacts élaborés par cold spray (KM1, KM2, KM3, KM4) sont comparées à des contacts classiques (KM5, KM6). Pour les contacts mobiles, les contacts traités à 680°C (KM3 et KM4) s'érodent 4 à 7 fois plus rapidement que les contacts classiques à 100000 cycles (Figure VIII.28). Les mesures d'érosion sur KM3 et KM4 n'ont pu être réalisées à 200000 manœuvres, l'essai étant arrivé prématurément à son terme. Les contacts mobiles de KM1 et KM2 présentent une érosion deux fois plus élevées que les contacts classiques de KM5 et KM6 à 100000 cycles. Cette différence s'estompe à 200000 cycles avec un niveau d'érosion similaire. En ce qui concerne les contacts fixes, la différence de comportement n'est pas très marquée. Les contacts fixes de KM1 et KM2 sont même moins érodés que ceux de KM5 à 200000 cycles.

Les nuances brutes de projection ou traitées à 350°C (KM1, KM2) présentent donc un comportement presque équivalent à celui des contacts classiques.

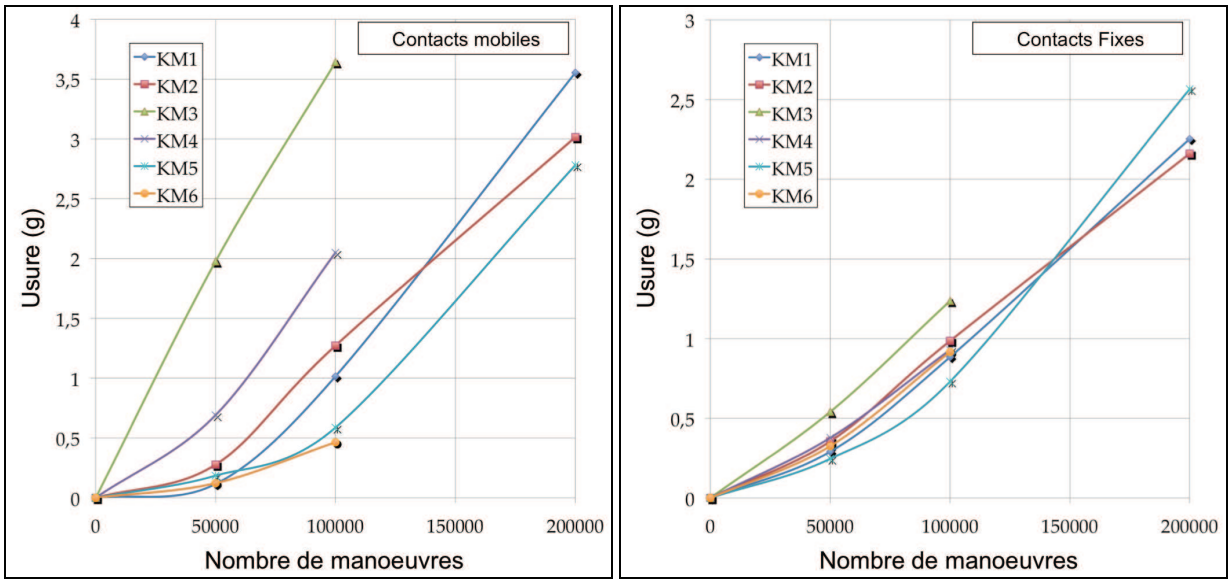


Figure VIII. 28 : Erosion des contacts A460 mobiles et fixes.

4.1.3. Durée de vie des contacteurs A460

La durée de vie des contacteurs est présentée individuellement par pôle (Figure VIII.29). L'endurance des pôles sur le contacteur KM1 est comprise entre 1000 et 205629 cycles. En effet, un contact fixe s'est « débrasé » à 1000 cycles, dès le début de l'essai traduisant un problème d'assemblage des pastilles. Le dernier pôle de KM1 s'est arrêté de battre à cause du débrasage d'une pastille sur un contact fixe confirmant que la durée de vie des contacts 460 dépend avant tout de l'assemblage. Les durées de vie des pôles de KM2 s'élèvent à 200000 et 212515 cycles. L'arrêt du contacteur est encore provoqué par le débrasage de pastilles de contacts fixes.

Pour les contacteurs KM3 et KM4, les durées de vie sont très dispersées et comprises entre 16690 et 175963 cycles. La fin de vie intervient à nouveau à cause de débrasage de pastilles, cette fois-ci préférentiellement sur les supports mobiles. De plus, les supports mobiles ont du être redressés manuellement au bout de 1000 manœuvres. En effet, les traitements thermiques ont recuit les supports et abaissés les propriétés mécaniques. Les supports se tordent sous l'effet des manœuvres répétées.

Le pôle de 2 de KM4 entièrement en matériau standard a une durée de vie inférieure aux pôles de KM2 (et même du pôle 1 de KM1) élaborés par cold spray. Le pôle 3 de KM5 et le pôle 2 de KM6 ont des durées de 232205 et 165655 cycles respectivement. La fin de vie intervient par collage des contacts situés en vis à vis. Ces durées de vie sont loin de plaider en faveur des contacts classiques bien que l'assemblage soit censé être plus éprouvé.

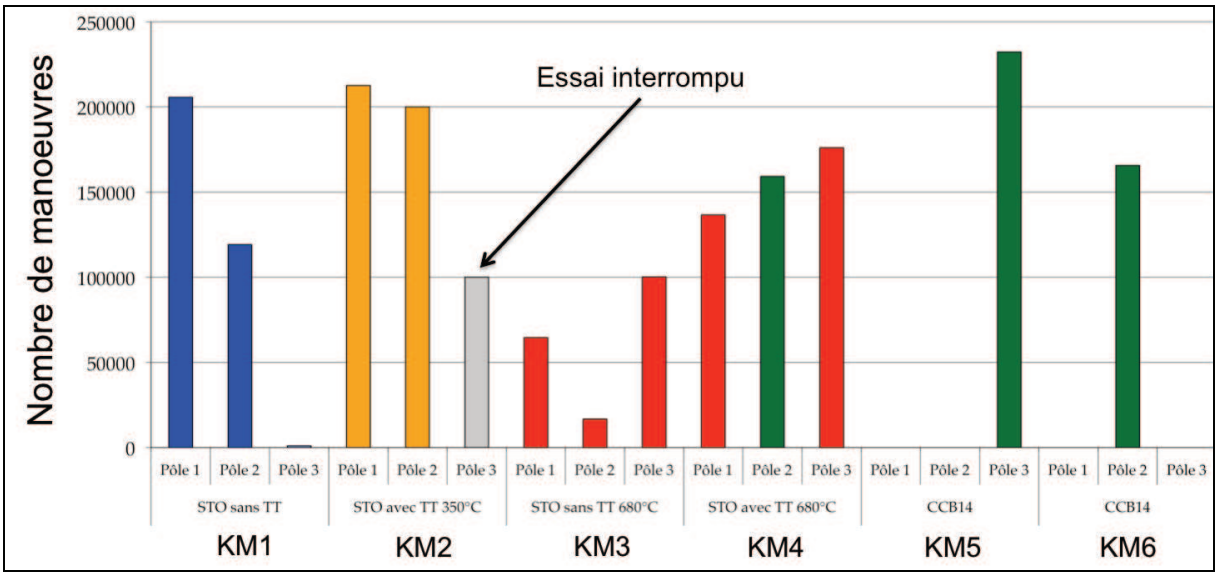


Figure VIII. 29 : Endurance AC3 par pôles des contacts A460 (CCB14 = matériau commercial).

4.1.4. Endommagement des pastilles

L'étude de l'endommagement des contacts s'avère nécessaire pour comprendre les mécanismes qui influent sur la durée de vie. Pour se faire, des coupes ont été réalisées au centre des pastilles suivant le sens longitudinal des contacts ainsi que des photographies en vue de dessus.

4.1.4.1. Endommagement de KM1

Le contacteur KM1 utilise des pastilles dans un état brut de projection. L'état des pastilles du pôle 1 est fortement dégradé à l'issue des 205629 manœuvres (Figure VIII.30). Une idée de la sollicitation induite par un arc électrique est donnée par l'état d'un contact mobile duquel les pastilles se sont débrasées à 119096 cycles, le cuivre est fondu par l'arc électrique (Figure VIII.30).

Les pastilles subsistant en relativement bon état sur le pôle 1 ont été observées (Figure VIII.31). Les fissures sont quasiment inexistantes dans les pastilles du contact mobile 1-2. La pastille du contact mobile 1 est plus épaisse que la pastille du contact mobile 2 car la pastille du fixe 1 est restée plus longtemps en bon état, l'érosion n'étant pas un phénomène unilatéral.

Les contacts fixes apparaissent plus sollicités que les mobiles si l'on se réfère aux fissures perpendiculaires repérées dans la pastille du contact fixe 1. Cela n'est pas sans rappeler que les défaillances ont été majoritairement constatées sur les contacts fixes pour la nuance brute de projection. La propagation de ces fissures jusqu'à l'interface mène au débrasage d'une partie ou de la totalité des pastilles comme en témoigne la rupture en son centre de la pastille du contact fixe 2.

Une fissure est aussi amorcée dans le dépôt de brasure du contact mobile 1, la durée de vie de ces contacts se révèle être une combinaison entre la tenue de l'assemblage et la résistance du matériau à la propagation de fissures. La naissance de cette fissure est sans doute à mettre au crédit de la contrainte induite par la rupture répétée du pont fondu entre les contacts lors de l'ouverture (Figure VIII.31).

Figure VIII. 30 : Photographies de contacts de KM1 en fin de vie.

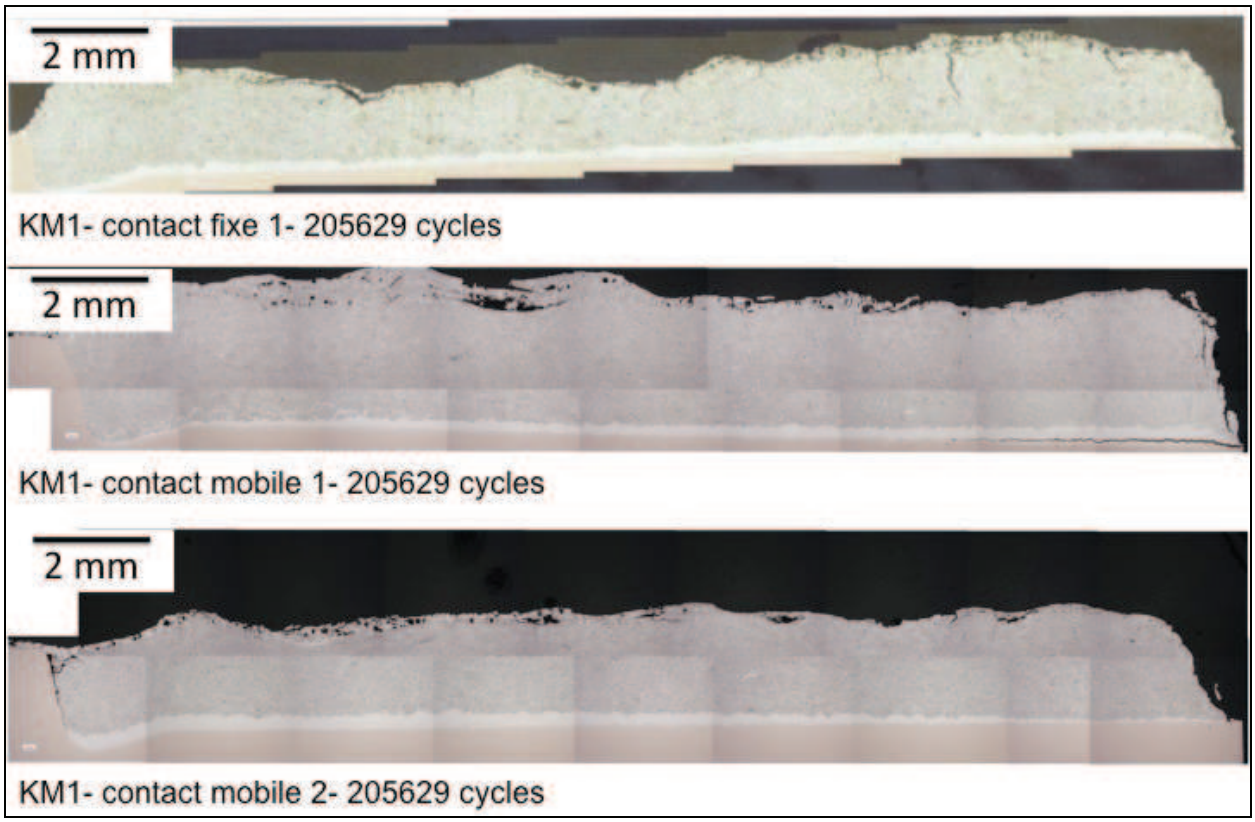


Figure VIII. 31 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM1.

4.1.4.2. Endommagement de KM2

Le contacteur KM2 utilise des pastilles traitées à 350°C. L'endommagement est aussi prédominant sur les pastilles des contacts fixes (Figure VIII.32). Les fissures traversantes ont été à nouveau trouvées en plus grand nombre dans les pastilles des contacts fixes et aboutissent à une érosion par arrachement de blocs de pastilles (Figure VIII.33). Une fissure traversante a été aussi trouvée dans la pastille du contact fixe alors que ce n'était pas le cas pour les pastilles

mobiles de KM1. Néanmoins, une meilleure tenue de l'assemblage peut expliquer des durées de vie par pôle relativement proches situées autour de 200000 cycles. L'analyse du pôle 3 enlevé volontairement après 100000 cycles n'a pas non plus fait état d'un endommagement critique. La durée de vie dépend toujours de la tenue de l'assemblage et de la propagation des fissures dans les contacts fixes.

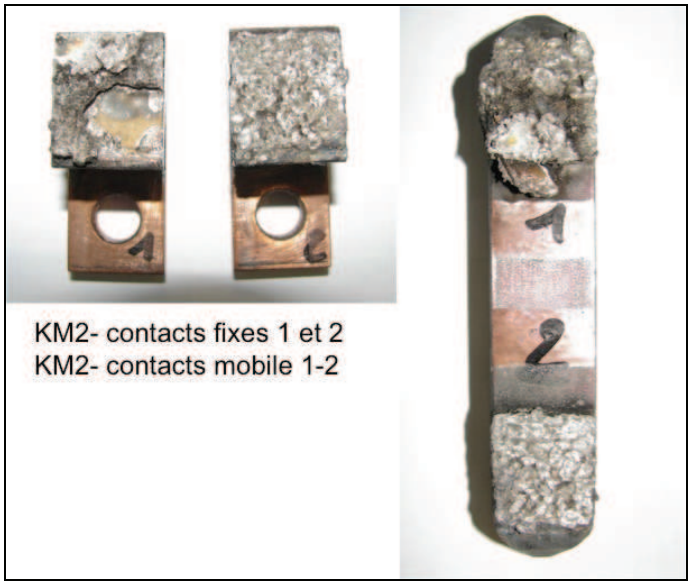


Figure VIII. 32 : Photographies de contacts de KM2 en fin de vie.

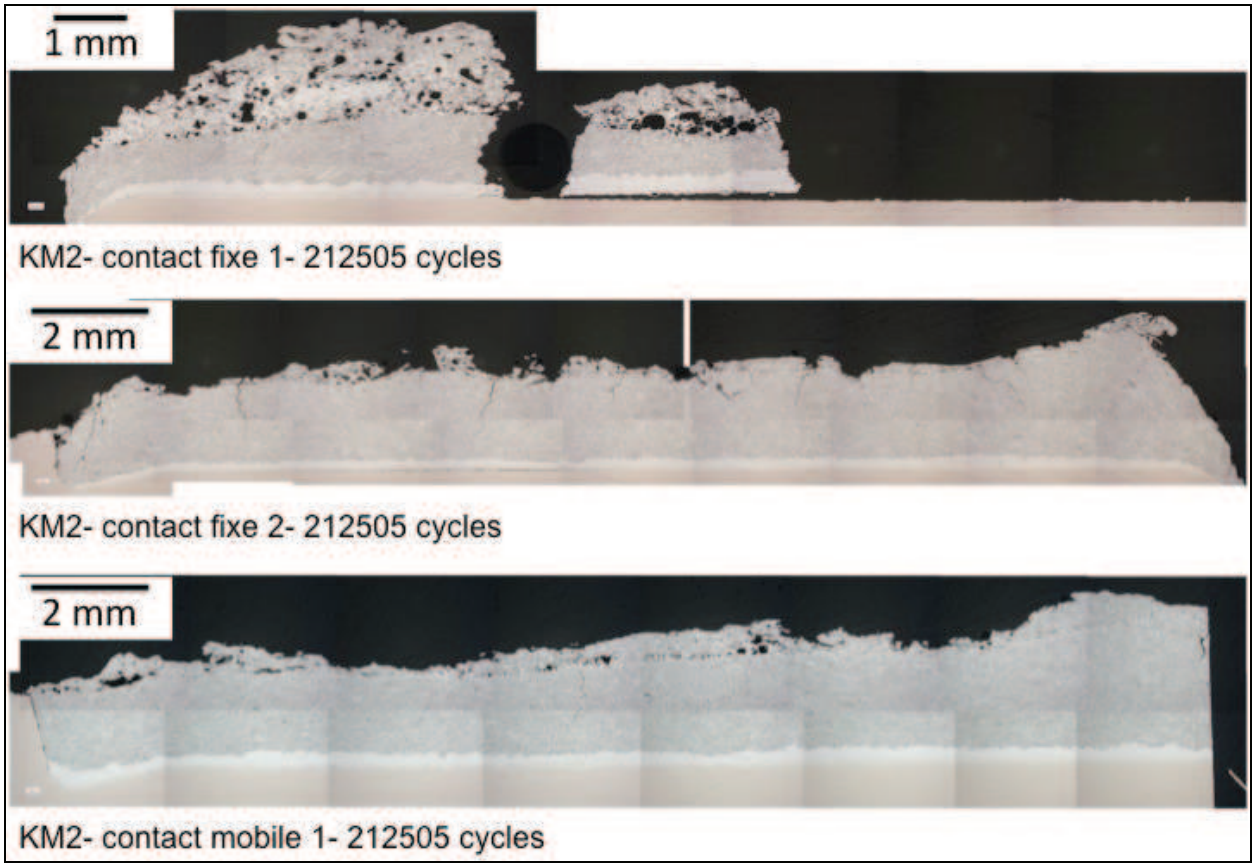


Figure VIII. 33 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM2.

4.1.4.3. Endommagement de KM3 et KM4

L'ensemble des contacts utilisés dans les contacteurs KM3 et KM4 est traité (hormis pôle 2 de KM4) pendant 10 min à 680°C. Bien que les pastilles aient été brasées au four, l'assemblage présente une mauvaise tenue. Les ruptures surviennent par débrasage des pastilles sur les contacts mobile (Figure VIII.34). De plus, les pastilles sont très érodées comparé aux pastilles des appareils KM3 et KM4 bien qu'elles aient subi près de deux fois moins de manœuvres (Figure VIII.35).

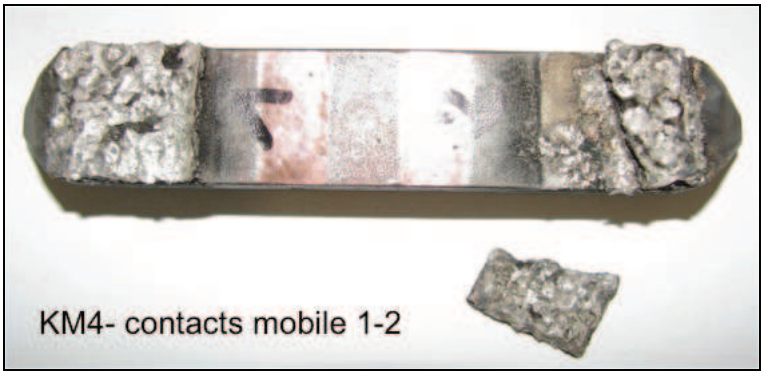


Figure VIII. 34 : Photographie du contact mobile 1-2 de KM4 en fin de vie.

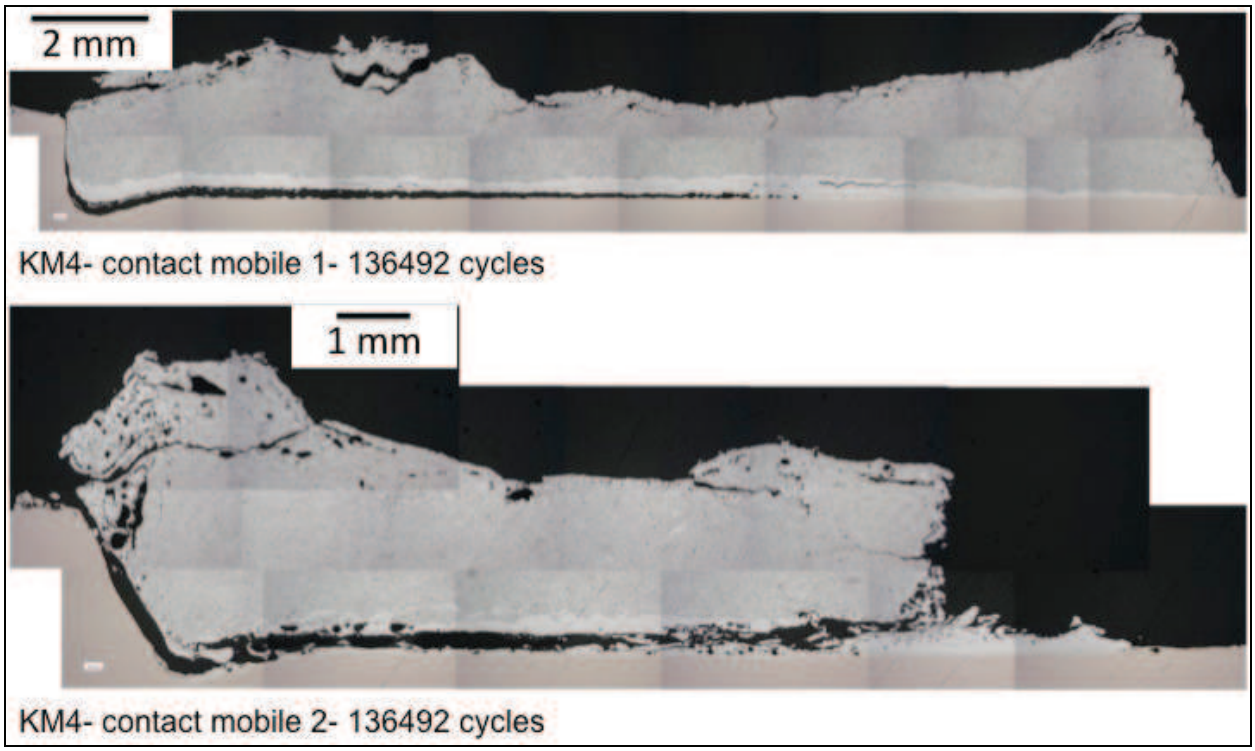


Figure VIII. 35 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM4.

4.1.4.4. Endommagement des contacts classiques

Ces contacts sont montés dans les contacteurs commercialisés par ABB. Dans ce cas, la fin de vie ne survient pas par débrasage des pastilles mais par usure totale de celles-ci aboutissant à un soudage cuivre sur cuivre (Figure VIII.36). Après 232205 manœuvres, le contact mobile 5 de KM5 est totalement érodé, seule la sous-couche d'argent subsiste encore.

Des fissures qui traversent la sous-couche se propagent jusqu'au support (Figure VIII.37). Ce type de contact a aussi été monté sur le pôle 2 de KM4 et s'est érodé aussi rapidement que les autres pôles constitués de pastilles élaborées par cold spray (Figure VIII.38). De plus, les pastilles classiques sont plus fortement fissurées que les pastilles cold spray, ce qui accentue sans doute leur érosion prématurée car la durée de vie visée est tout de même de 600000 cycles. De nombreux pores sont localisés à l'interface avec le support à cause d'un brasage imparfait.

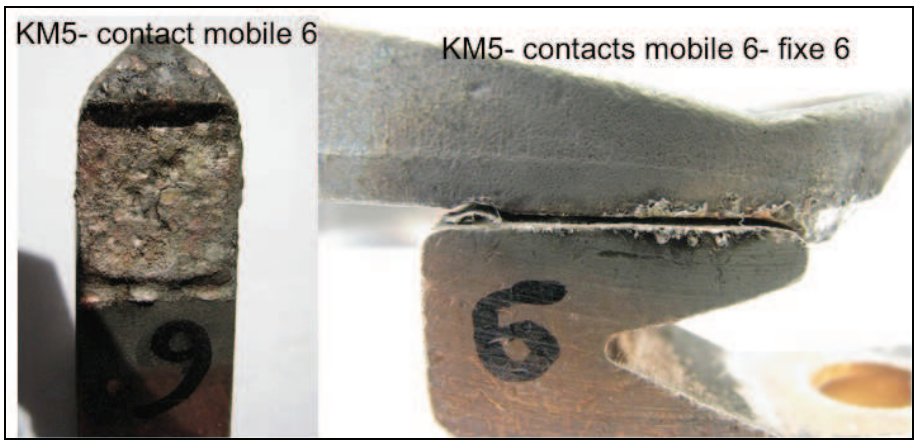


Figure VIII. 36 : Photographies de contacts de KM5 en fin de vie.

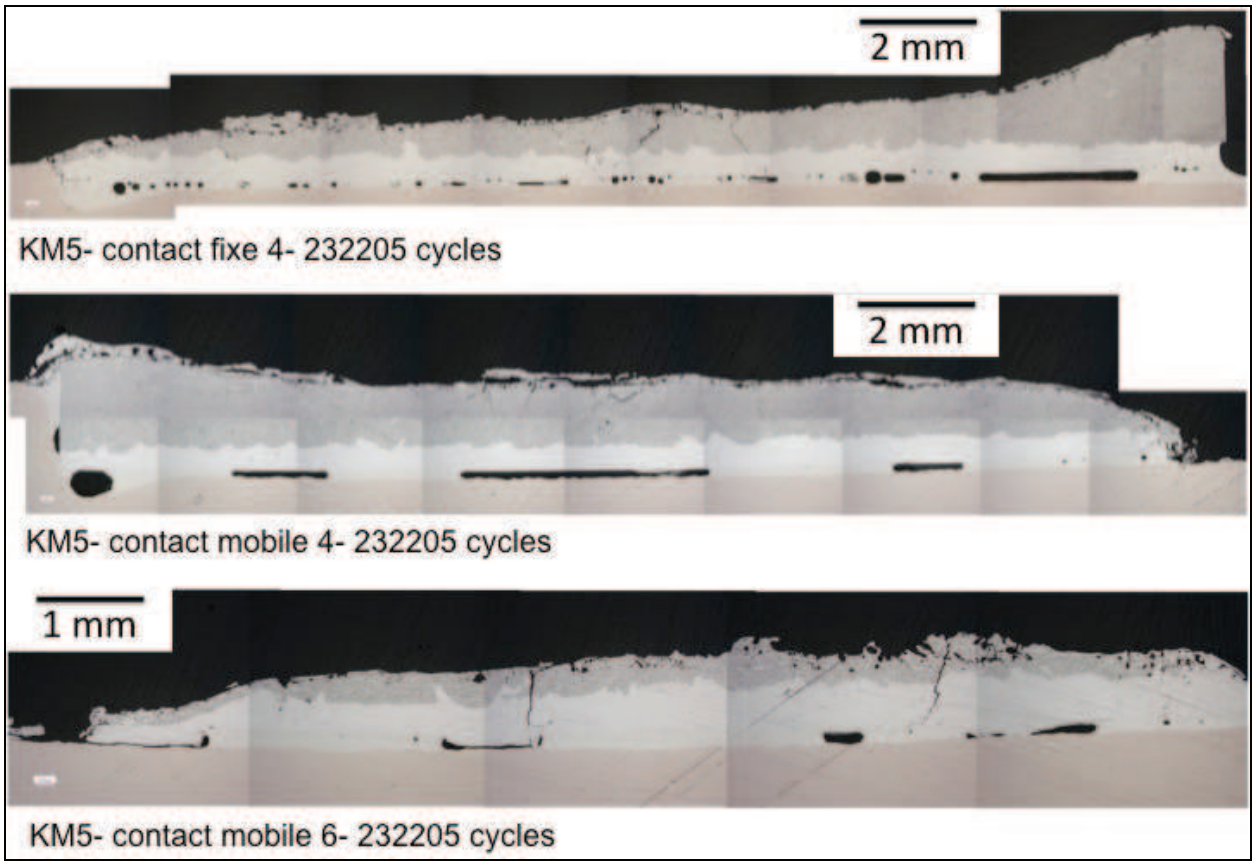


Figure VIII. 37 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM5.

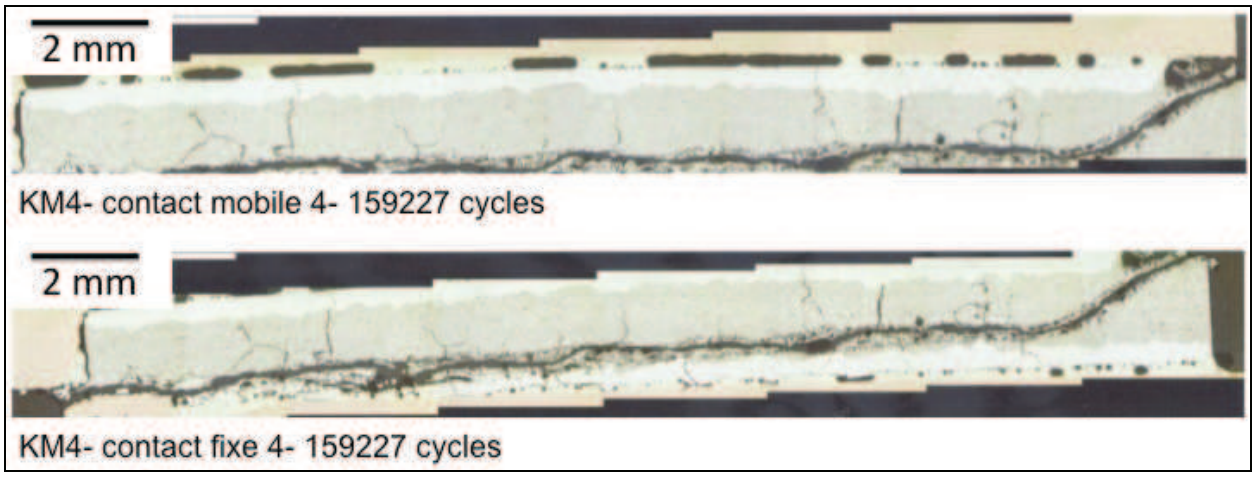


Figure VIII. 38 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM4.

4.1.5. Synthèse sur l'endommagement des contacts A460

4.1.5.1. Tenue mécanique des sous-couches

La tenue mécanique de l'interface pastille - support reste le problème majeur à régler sur les supports. Ce n'est pas très surprenant compte tenu des difficultés survenues pour obtenir un dépôt adhérent.

Compte tenu de l'écrouissage subi par les particules lors de la projection, les sous-couches sont sensibles à la fissuration dans un état brut de projection. Un traitement thermique à 350°C semble améliorer la tenue de cette sous-couche probablement par restauration d'une certaine ductilité. Un brasage au four à 680°C est néfaste pour la tenue de l'interface peut être à cause de la création d'oxyde de zinc à l'interface avec la sous-couche d'argent. La maîtrise du brasage à chaud reste un point à maîtriser pour l'adhérence de pastilles de cette dimension.

En effet, supporter durablement les chocs engendrés par les fermetures des contacts ou les efforts nécessaires pour rompre le pont fondu à l'ouverture nécessite une adhérence plus élevée que celle pouvant être obtenues sur une distance de quelques centaines de nm.

4.1.5.2. Tenue thermomécanique des pastilles

Les contacts fixes des versions brutes de projection et traitées à 350°C s'endommagent préférentiellement par rapport aux contacts mobiles. De nombreuses fissures traversent perpendiculairement les pastilles et causent la ruine de celle-ci par arrachement de blocs de matière. La fissuration semble moindre sur la nuance non traitée.

La question relative à l'effet des contraintes résiduelles, normalement en compression dans les dépôts cold spray, mérite d'être posée. En effet, une étude de E. Sansoucy a montré que l'application d'un dépôt cold spray d'Al-Co-Ce sur une tôle d'aluminium 2024 T3 augmentait grandement la durée de vie en fatigue polycyclique par rapport à la même tôle non revêtue [SAN07-2]. Cette particularité est attribuée aux contraintes résiduelles en compression qui limitent la propagation des fissures. L'intérêt de pratiquer des traitements thermiques est donc totalement discutable dans le sens qu'il n'en résulte pas d'amélioration notable.

4.2. Contacts A40

4.2.1. Echauffement et résistance aux pôles

Les essais d'échauffement présentent des valeurs moyennes globalement inférieures à celles des contacts classiques (Figure VIII.39). Il est difficile d'en dire d'avantage si ce n'est que les matériaux cold spray ont une très bonne conductivité électrique ce qui limite les pertes par effet Joule. Les mesures de résistance aux pôles sont à l'image des essais d'échauffement (Figure VIII.40). La dispersion des mesures augmente vers 1500000 cycles, résultat de l'endommagement de surface conduisant à un contact imparfait entre les pastilles.

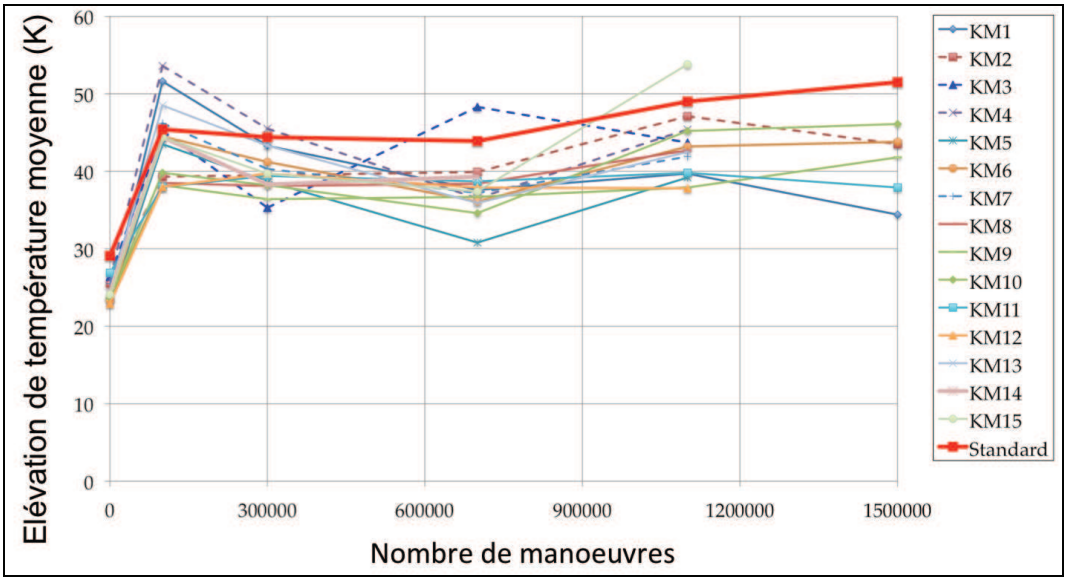


Figure VIII. 39 : Echauffement moyen des contacts fixes supérieurs à l'état neuf et au cours de l'essai AC3.

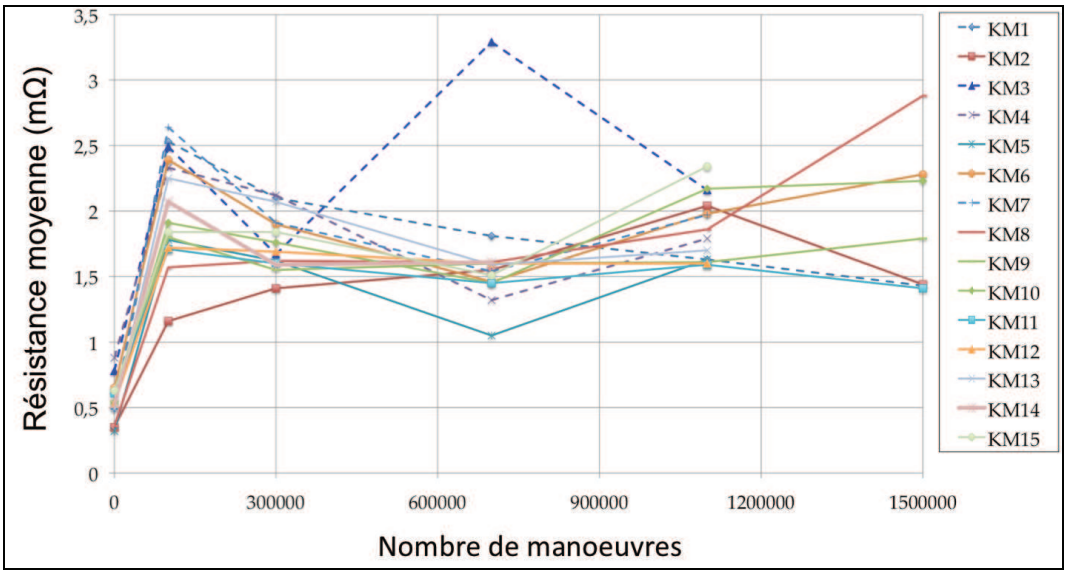


Figure VIII. 40 : Résistance moyenne aux pôles à l'état neuf et au cours de l'essai AC3.

4.2.2. Erosion des pastilles

Seules les courbes d'érosion des contacts mobiles sont présentées. En effet, les courbes d'érosion des pastilles de contacts fixes sont analogues.

4.2.2.1. Pastilles AgNi obtenues par mélange de poudres

L'érosion des pastilles AgNi est inférieure à celle subie par une pastille commerciale standard. Il n'est pas possible de percevoir d'effet du traitement thermique pour cette durée d'essai (Figure VIII.41).

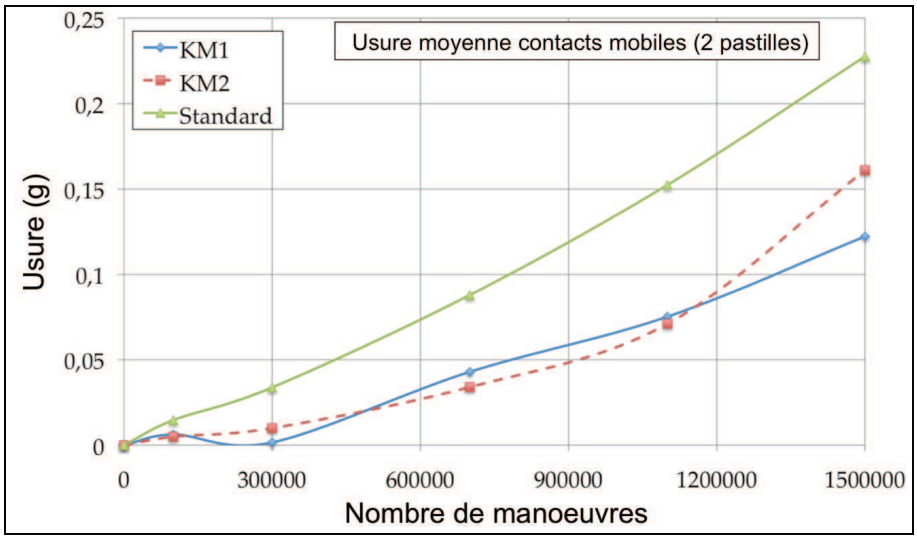


Figure VIII. 41 : Erosion des contacts mobiles AgNi (S0 + N(30)).

4.2.2.2. Pastilles $AgSnO_2$ obtenues par mélange de poudres

Pour cette nuance $AgSnO_2$, les contacts bruts de projection (KM10) subissent une érosion inférieure à ceux traités thermiquement (KM11) (Figure VIII.42). L'érosion de l'ensemble des contacts cold spray reste largement inférieure à celle des contacts classiques.

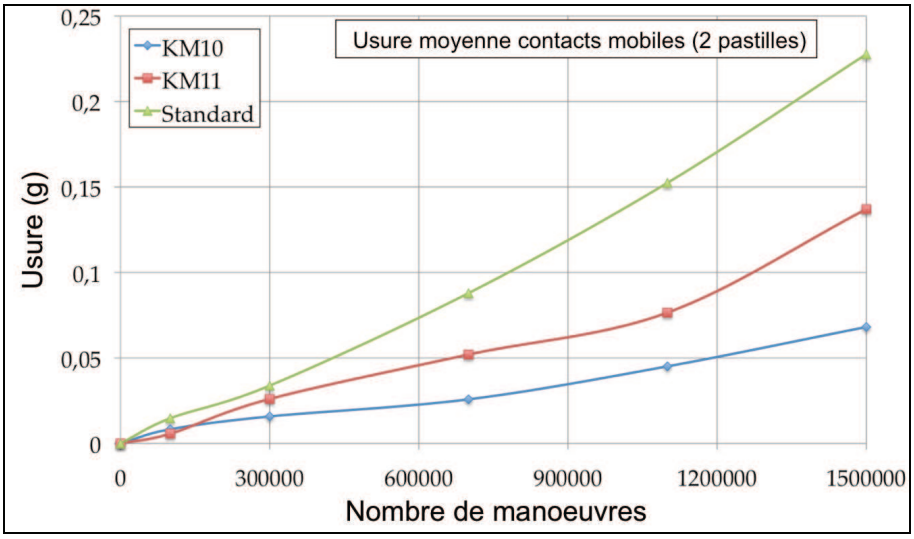


Figure VIII. 42 : Erosion des contacts mobiles $AgSnO_2$ (I1 + O(8)).

4.2.2.3. Pastilles $AgSnO_2$ obtenues à partir de la poudre composite (L)

Les tendances relevées précédemment s'inversent lorsque la poudre (L) est utilisée pour élaborer les pastilles. L'augmentation de la fraction massique de SnO_2 reviendrait donc à amplifier l'érosion des contacts. Ce phénomène est l'inverse de celui qui est rencontré pour des contacts élaborés par frittage où l'augmentation de la fraction massique de SnO_2 tend à augmenter à la résistance à l'érosion [META].

Les niveaux d'érosion pour une pastille élaborée avec la poudre (L) seule sont légèrement supérieurs à ceux relevés lorsque de l'argent (S0) est mélangé avec la poudre (L) (Figure VIII.43). La tendance à une forte érosion lorsque la poudre (L) est utilisée, est confirmée par le fuseau de courbes relevées sur un grand nombre d'appareils (Figure VIII.44). L'utilisation de cette poudre composite ne paraît pas adaptée en l'état à la réalisation des contacts électriques.

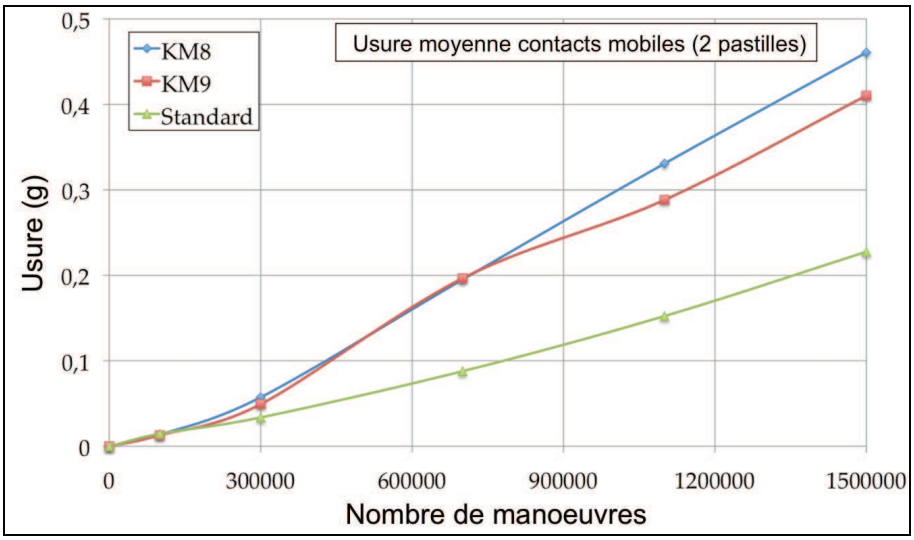


Figure VIII. 43 : Erosion des contacts mobiles $AgSnO_2$ (L + S0(47)).

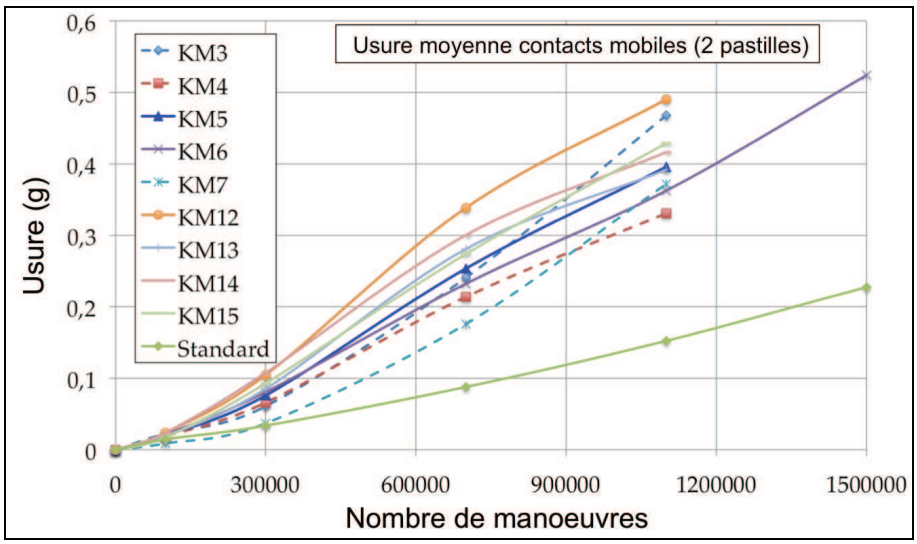


Figure VIII. 44 : Erosion des contacts mobiles $AgSnO_2$ (L).

4.2.3. Durée de vie des contacteurs A40

A la différence des contacteurs A460, le débrasage des pastilles de contacts est plus rare. Le débrasage a été constaté à 3 reprises :

- Contact fixe 1 de KM4 à 16475 cycles → remplacement du contact fixe.
- Contact fixe 5 de KM11 à 690007 cycles → remplacement du pôle complet.
- Contact fixe 4 de KM10 à 1872837 cycles → remplacement du pôle complet.

Les durées de vie indiquées pour les contacteurs KM4, KM10 et KM11 ne prennent pas en compte les débrasages. En effet, cela n'est pas représentatif du comportement du matériau. L'observation des pastilles non débrasées de ces pôles retirés prématurément permet de disposer d'essais interrompus analysés dans le paragraphe suivant.

4.2.3.1. Durée de vie des pastilles élaborées par mélange de poudres

Dans ce paragraphe, les pastilles sont toutes élaborées par mélange de poudres. Seule l'application d'une couche de brasure a été effectuée. L'ensemble des nuances atteint une durée de vie supérieure à 1500000 cycles. La durée de vie est même parfois multipliée par deux par rapport à une nuance standard. L'utilisation de la poudre composite (L), même en mélange avec la poudre S0, tend à réduire fortement la durée de vie (Figure VIII.45). L'effet du traitement thermique apparaît comme bénéfique pour la nuance AgNi tandis que ce comportement s'inverse pour la nuance AgSnO2 des appareils KM10 et KM11.

L'ensemble de ces résultats tend à prouver le potentiel indéniable du cold spray pour ce type d'application.

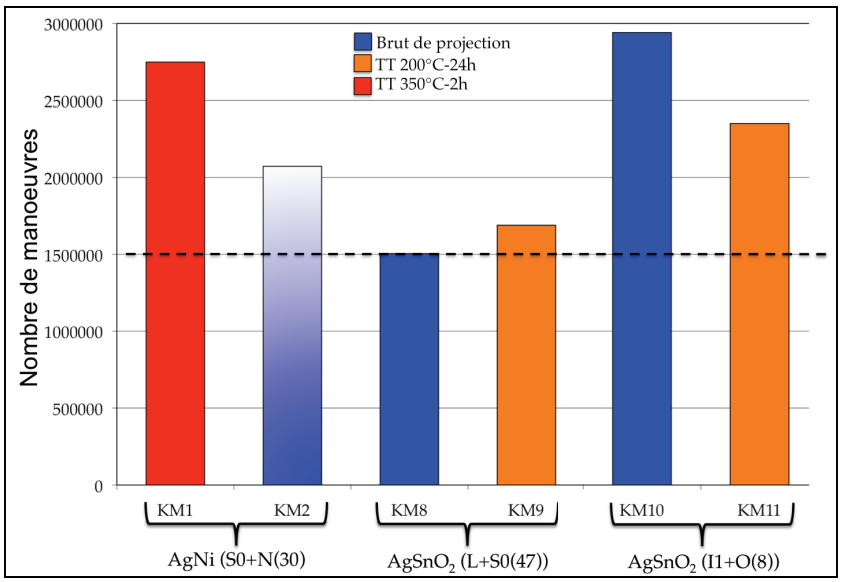


Figure VIII. 45 : Endurance AC3 des contacteurs A40 pastilles élaborées à partir de mélanges de poudres.

4.2.3.2. Durée de vie des pastilles élaborées avec la poudre (L) seule

La pastille est élaborée en utilisant uniquement la poudre (L). Les paramètres sont la présence d'une sous-couche et l'application d'un traitement thermique.

Seul un appareil (KM6) a atteint une durée de vie supérieure à 1500000 cycles. Dans ce contacteur, les contacts sont réalisés avec des sous-couches de brasure et d'argent puis traités 24h à 200°C. L'ensemble des contacteurs fabriqués dans les mêmes conditions (KM5, KM6, KM7) a une durée de vie légèrement supérieure à celle des autres contacteurs. Cela tendrait à justifier l'emploi d'une sous-couche d'argent. Le traitement à 350°C (KM7) n'améliore pas la

tenue en fatigue, l'endommagement généré par le traitement se traduisant par des cloques de taille millimétrique.

Si l'on se concentre sur KM14 et KM15, il semblerait que l'absence de la sous-couche d'argent réduise légèrement la durée de vie. L'ajout d'une sous-couche d'argent uniquement sur les mobiles (KM12-KM13) augmente la durée de vie par rapport à KM14 et KM15. Des essais complémentaires seraient cependant nécessaires pour confirmer l'intérêt de la sous-couche d'argent, la différence de durée de vie n'étant pas spécialement significative surtout à la lumière du paragraphe précédent.

Les appareils KM3 et KM4 ne sont pas très représentatifs du comportement des dépôts cold spray car beaucoup de contacts classiques ont été ajoutés pour compléter les contacteurs.

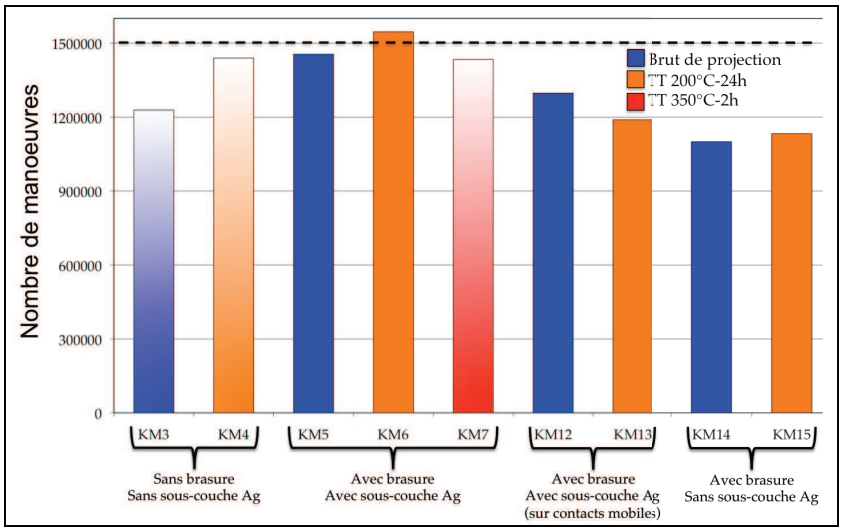


Figure VIII. 46 : Endurance AC3 des contacteurs A40 avec des pastilles élaborées à partir de la poudre (L) seule.

4.2.3.3. Détection des contacts en fin de vie

Les essais d'échauffement statique ne sont pas très pourvoyeurs en informations. Les clichés par caméra thermique sont autrement plus instructifs quant à la détection des pastilles proches de la rupture.

Ainsi, des clichés réalisés sur KM12 vers 1,2 millions de cycles indiquent une surchauffe sur le côté 1 du pôle 1. Ce contacteur s'est effectivement arrêté après 1297265 cycles soit très peu de temps après. Pareillement, le contacteur KM15 présentait un point de chauffe sur le côté 5 du pôle 3 vers 1 million de cycles pour finalement s'arrêter à 1132688 cycles (Figure VIII.47).

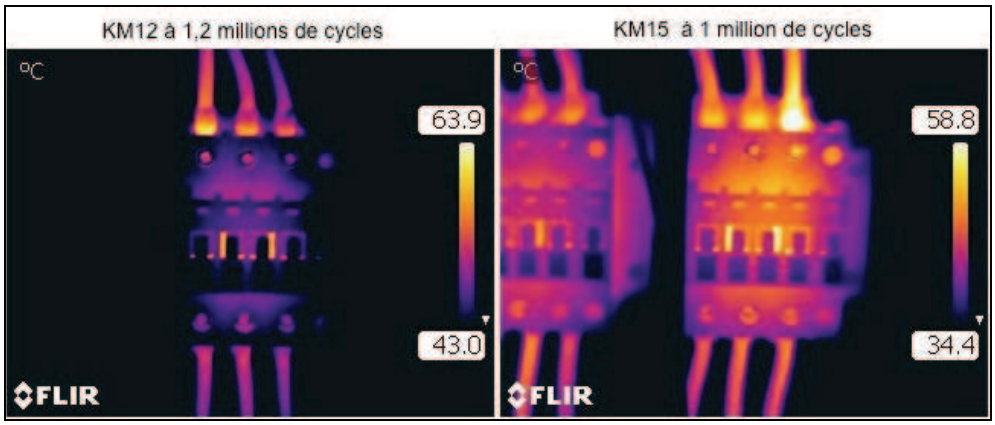


Figure VIII. 47 : Vues thermiques à travers les capots des contacteurs KM12 et KM15.

4.2.4. Endommagement des pastilles

Dans ce volet, une plus grande importance est accordée aux pastilles qui présentent des durées de vie supérieures à celle des pastilles classiques.

4.2.4.1. Contacts AgNi (KM1, KM2)

Les durées de vie atteintes par les contacts AgNi bruts de projection ou traités sont largement supérieures à l'objectif du fabricant (1500000 cycles). La version traitée à 350°C, qui ne se fissure pas lors du traitement, s'érode progressivement (Figure VIII.48). Aucune fissure se propageant perpendiculairement vers la sous-couche de brasure n'est repérée. Un début de décohésion entre la pastille et le support peut être observé mais celui-ci est probablement engendré par un soudage entre la pastille mobile, sur laquelle il ne reste plus de matière, et le contact fixe. Il n'est pas possible de conclure à une érosion préférentielle entre les pastilles fixes ou mobiles. En ce qui concerne la version non traitée, des fissures se sont propagées perpendiculairement vers la sous-couche aboutissant à de l'arrachement de blocs de matière par coalescence entre les fissures perpendiculaires et celles qui se développent au sein de la sous-couche de brasure (cadre bleu) (Figure VIII.49). Un amorçage est aussi noté en bordure du contact à l'interface entre le dépôt AgNi et la brasure. La fissure se propage ensuite préférentiellement dans le dépôt de brasure. Un phénomène analogue, mais de moindre importance, est aussi relevé pour la nuance traitée thermiquement.

Pour revenir aux fissures perpendiculaires, des observations conduites sur un autre pôle tendent à montrer que les fissures perpendiculaires suivent les interfaces entre l'argent et le nickel mais s'arrêtent sur les strates de nickel (Figure VIII.50). Contrairement à ce qui était constaté via la caractérisation mécanique (Chap. VI), ces strates semblent avoir un effet bénéfique sur le comportement du matériau brut de projection.

En prenant en compte les durées du vie et les modes d'endommagement, l'intérêt du traitement thermique est évident, la durée de la version traitée étant augmentée de 30% par rapport à la non traitée. L'augmentation de la cohésion interparticulaire limite l'apparition des fissures qui se propagent perpendiculairement.

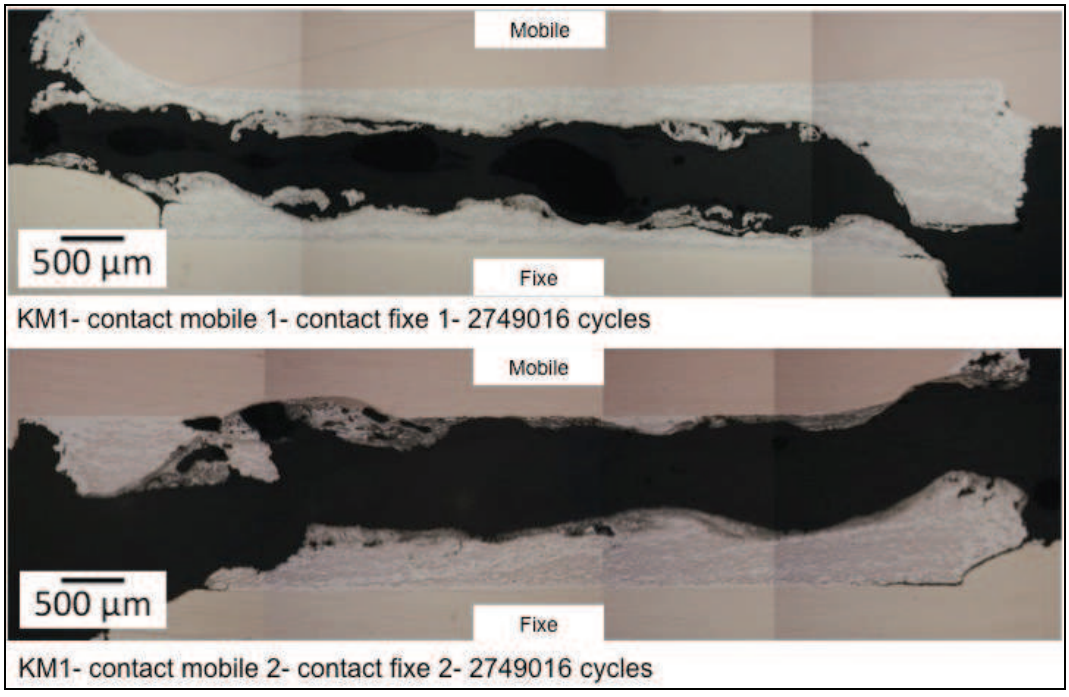


Figure VIII. 48 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM1.

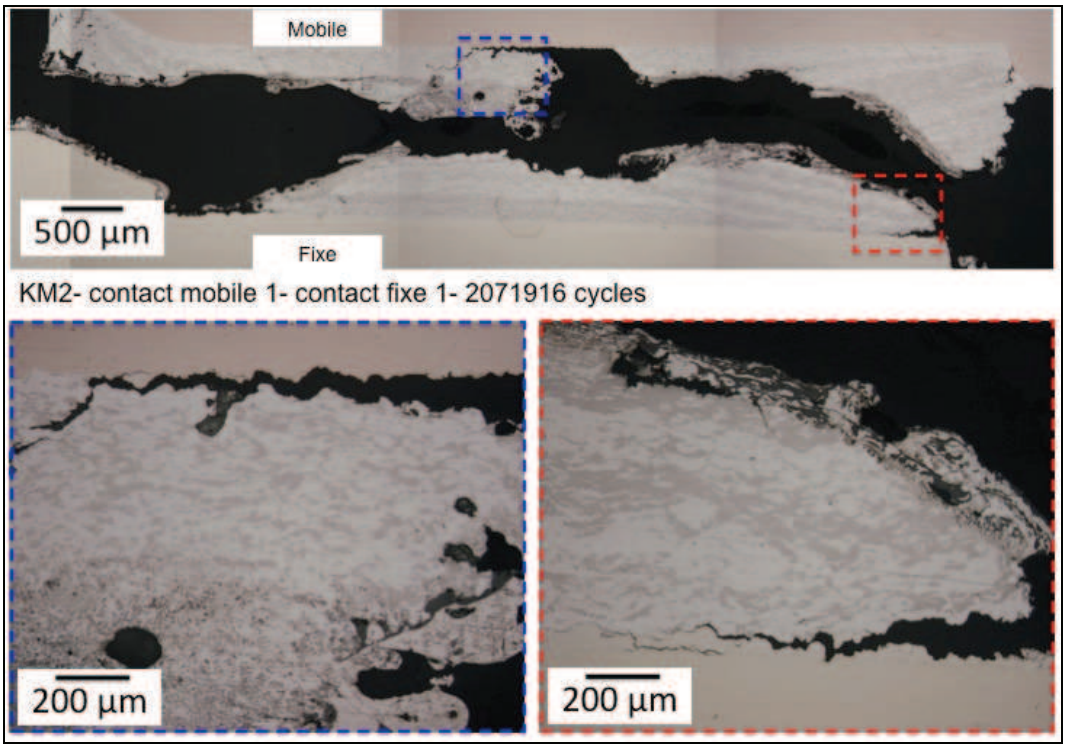


Figure VIII. 49 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM2.

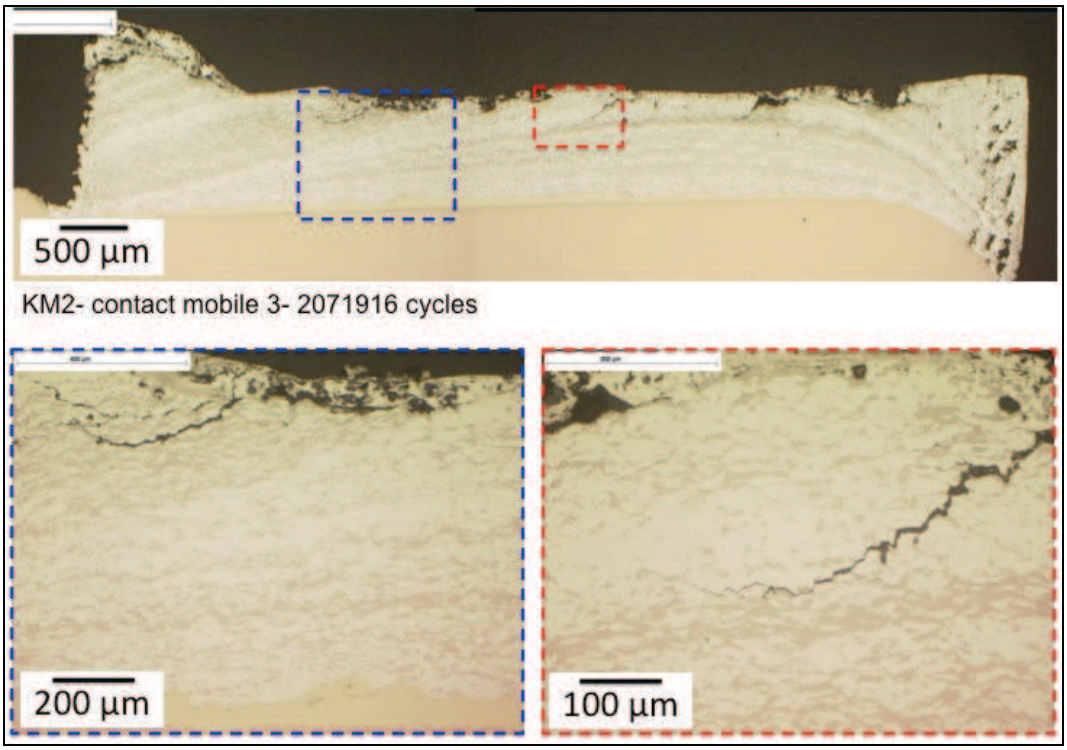


Figure VIII. 50 : Fissuration dans les pastilles du contacteur KM2.

4.2.4.2. Contacts $AgSnO_2$ (KM10, KM11)

Comme pour les contacteurs AgNi, les durées de vie atteintes par les contacteurs KM10 et KM11 élaborés à partir d'une nuance $AgSnO_2$ (I1 + O(8)) sont largement supérieures à

l'objectif du constructeur. Sur la version brute de projection (KM10), un débrasage s'est produit à 1872837 cycles permettant, de fait, un essai interrompu (Figure VIII.51). A cette occasion, l'observation des contacts non débrasés sur ce pôle met en évidence la faible érosion subie par ces pastilles. Il reste encore 1 mm d'épaisseur sur le contact fixe alors que l'épaisseur initiale se situe à 1,2 mm. Le peu de fissures observées reste confiné à l'extrême surface de la pastille sans se propager en profondeur. Ces observations restent valables pour le contact fixe 1 même après 3 millions de cycles effectués.

Sur la version traitée thermiquement, un débrasage survenu à 690007 cycles montre une très faible érosion et une absence totale de fissures (Figure VIII.52). Après 2349903 cycles, les contacts sont arrivés en fin de vie pas collage sur le côté 4. Il ne reste plus de matière sur les pastilles où est survenue la défaillance. L'observation de l'autre côté du pôle 2 pour lequel il reste une forte épaisseur comprise entre 0,5 et 1 mm, montre que l'érosion des pastilles n'est pas un phénomène constant progressant à la même vitesse sur tous les contacts. Un débrasage de la pastille fixe 4 pourrait expliquer une telle différence d'usure.

La version traitée semble tout de même se fissurer plus facilement que la version non traitée (Figure VIII.53). Cela va l'encontre de ce que l'on aurait pu penser avant l'essai, le traitement thermique engendrant une augmentation de la ductilité. Comme déjà mentionné pour les contacts 460, l'effet des contraintes résiduelles de compression pourrait expliquer cette augmentation considérable de la durée de vie en retardant l'amorçage des fissures et surtout la propagation de celles-ci.

Une amorce de décollement des pastilles est retrouvée sur certains contacts fixes (Figure VIII.51) ou mobiles (Figure VIII.53). L'importance de la tenue mécanique de l'assemblage est une fois encore soulignée.

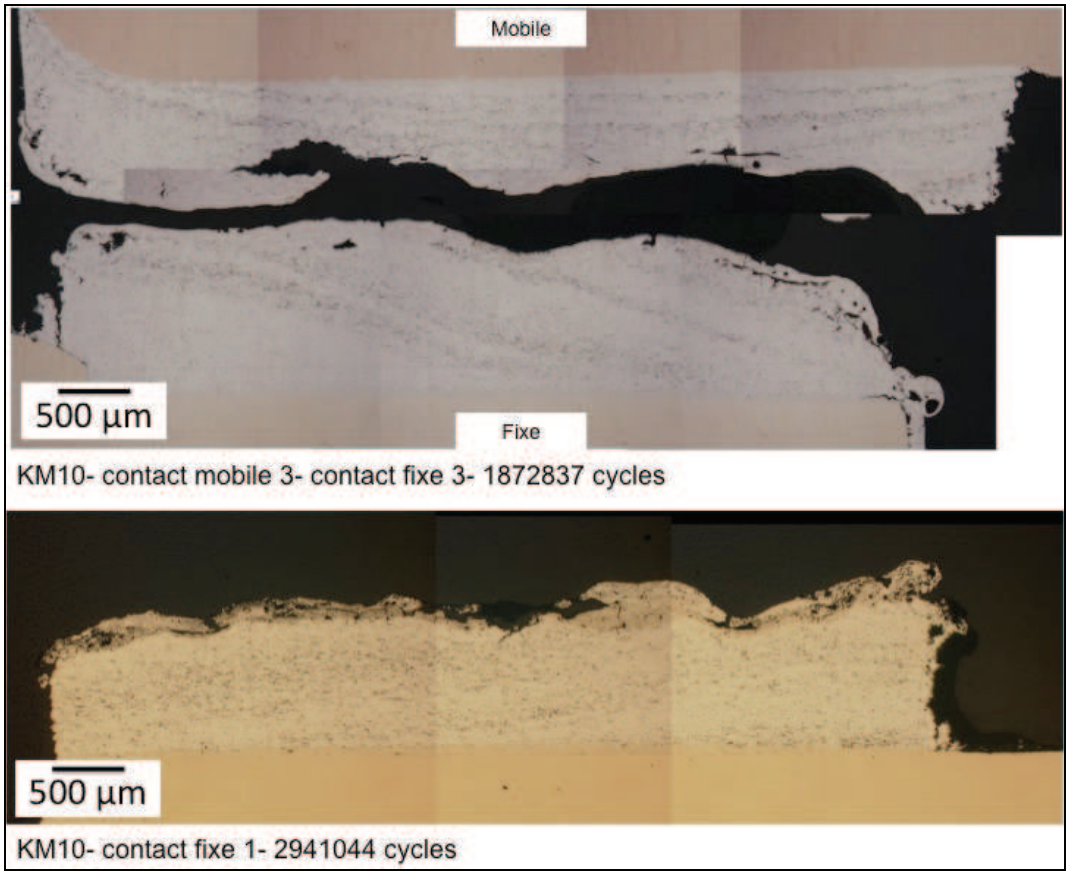


Figure VIII. 51 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM10.

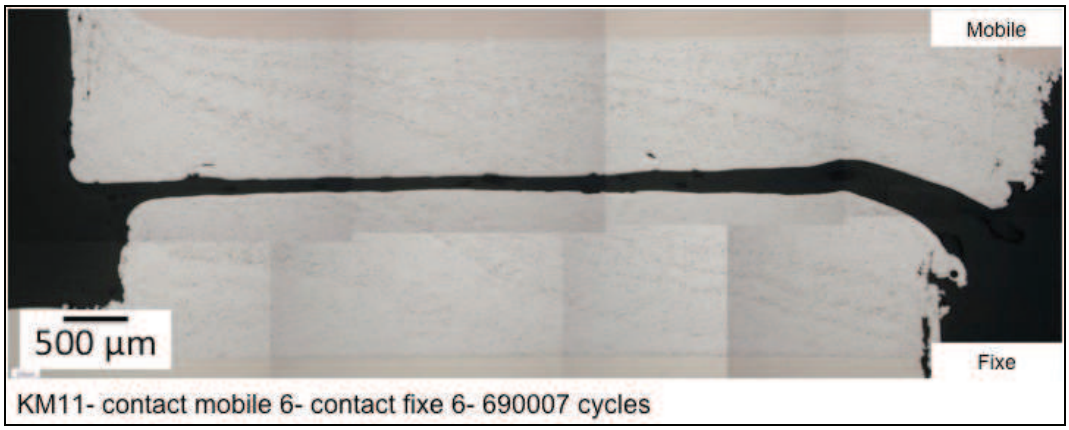


Figure VIII. 52 : Etat des pastilles du contacteur KM11 après 690007 cycles.

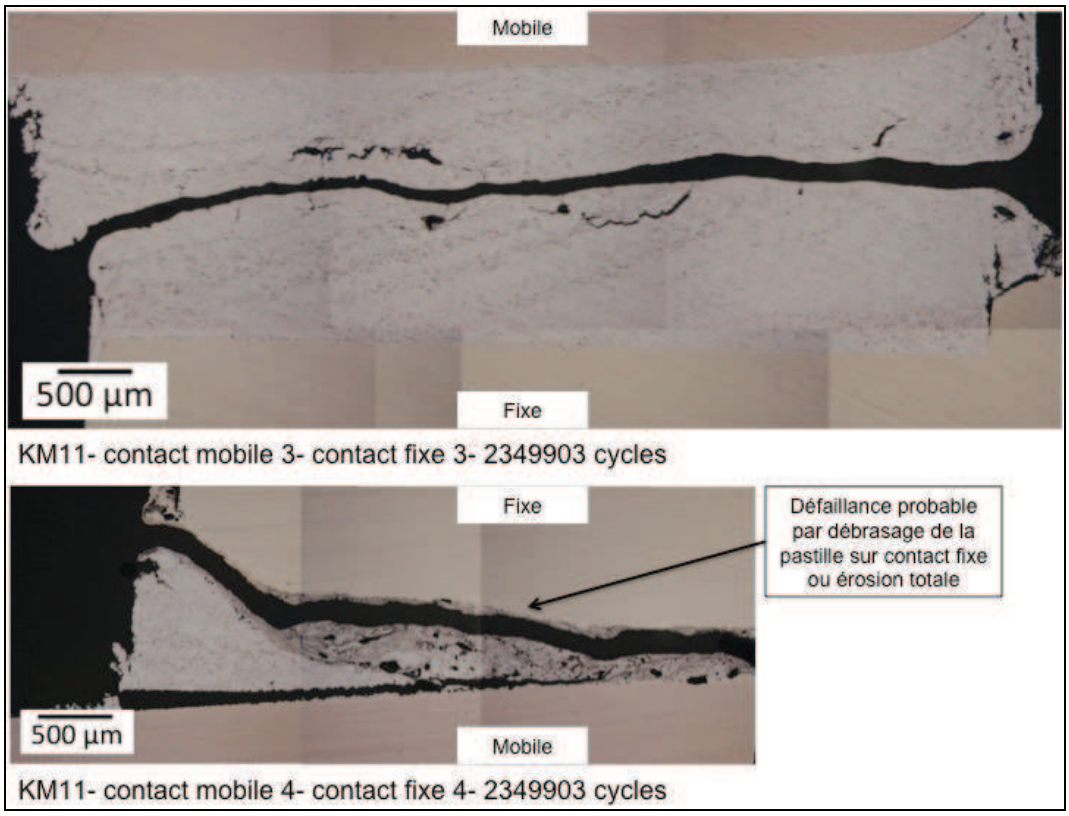


Figure VIII. 53 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM11.

4.2.4.3. Contacts $AgSnO_2$ (KM8, KM9)

Une durée de vie supérieure à 1500000 cycles est atteinte pour les appareils KM8 et KM9 mais avec une marge moindre par rapport aux précédentes nuances analysées. L'utilisation de la poudre composite (L) conduit à une érosion accélérée par rapport aux nuances précédemment étudiées. Des blocs de taille conséquente se détachent de la nuance non traitée (KM8) du fait de fissures qui ne s'enfoncent pas profondément mais bifurquent horizontalement (Figure VIII.54). Les fissures ne se cantonnent pas uniquement à la matière fondue par la succession d'arcs électriques mais pénètrent dans la matière saine.

L'application d'un traitement thermique (KM9) semble ralentir l'érosion des pastilles probablement en limitant la taille des blocs arrachés. L'augmentation de la cohésion de la

matrice d'argent (S0) est une raison pouvant expliquer l'augmentation de la durée de vie pour cette nuance. La fin de vie ne survient pas à cause d'un débrasage mais bien lorsque toute la matière est érodée (Figure VIII.55).

L'analyse d'une lame mince et la reconstruction d'un volume de matière par nanotomographie (Chap. VI) avait montré la présence de micropores aux interfaces Ag-SnO_2. Ces micropores pourraient être impliqués dans la diminution de la durée de vie en favorisant la propagation des fissures. Il serait intéressant de déterminer les mécanismes de propagation de fissures dans cette nuance par nanotomographie en réalisant des analyses directement sous les zones fondues.

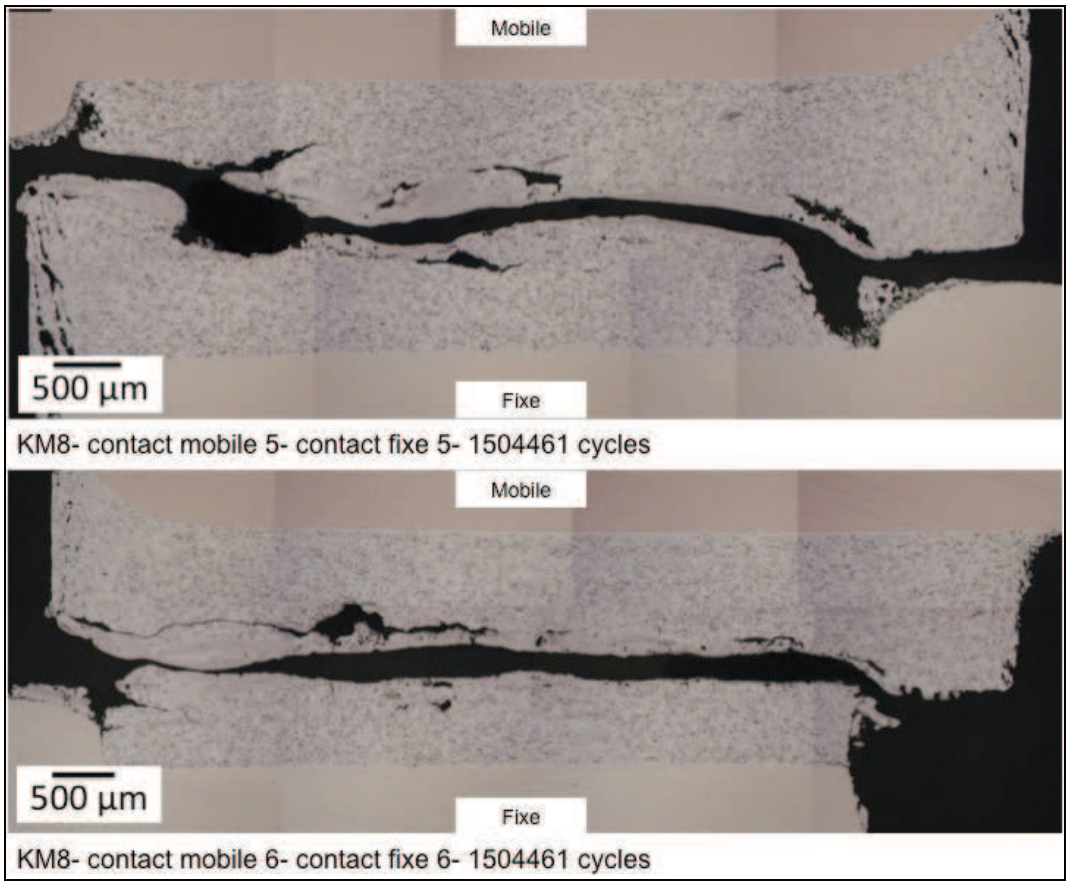


Figure VIII. 54 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM8.

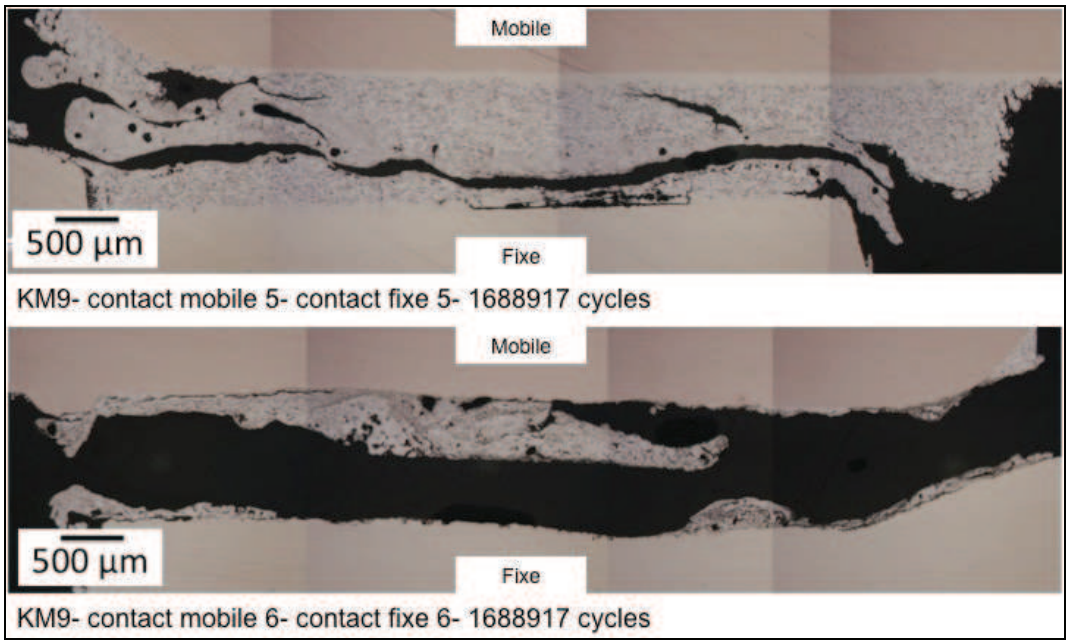


Figure VIII. 55 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM9.

4.2.4.4. Contacts AgSnO2 élaborés à partir de la poudre (L) seule

Lorsque la poudre (L) est uniquement utilisée pour élaborer les pastilles, l'érosion est encore plus rapide. L'addition de la matrice d'argent (S0) semble être à l'origine de l'augmentation de durée de vie constatée dans le paragraphe précédent. Une extension des zones fondues en profondeur paraît être une conséquence de l'utilisation de la poudre (L) seule (Figure VIII.56). Pour expliquer la croissance des zones, on pourrait s'interroger sur l'influence de la fraction de SnO_2 sur la durée de l'arc électrique

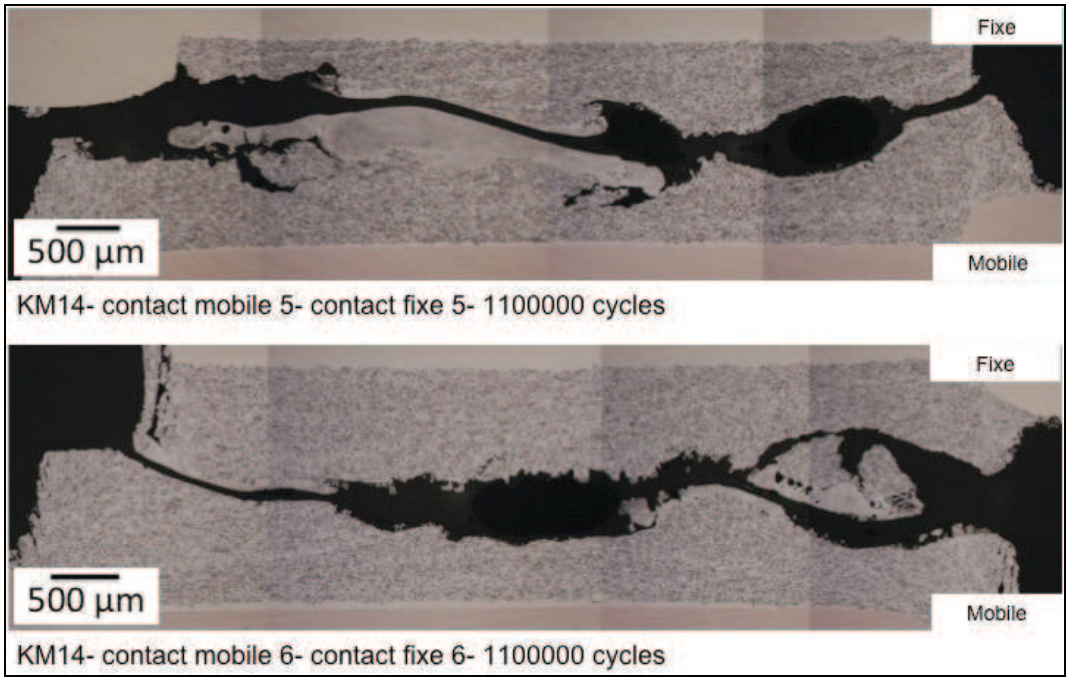


Figure VIII. 56 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM14.

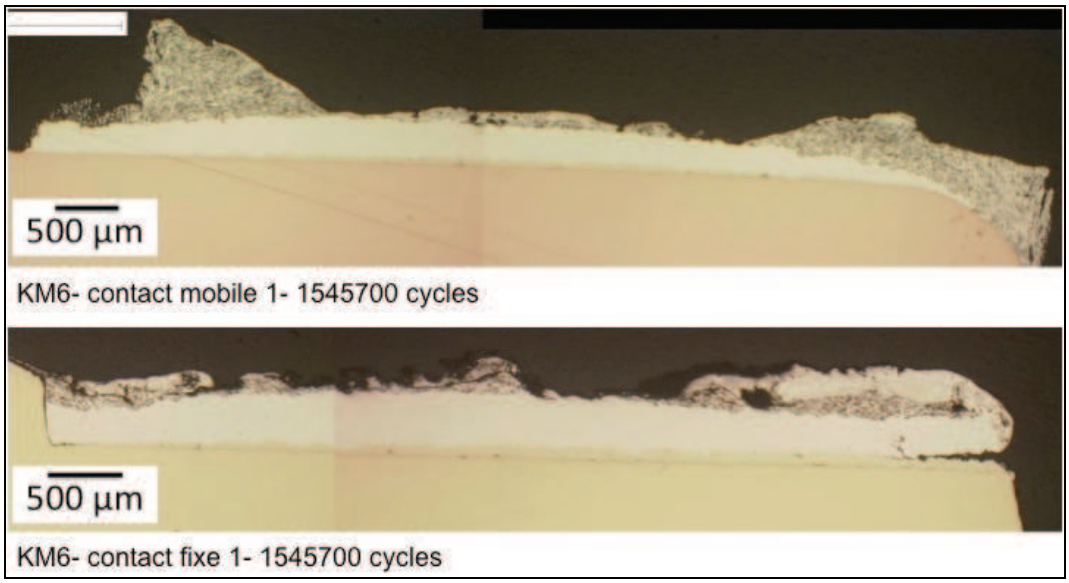


Figure VIII. 57 : Clichés optiques relatifs à l'endommagement de pastilles du contacteur KM6.

L'érosion semble se cantonner à l'arrachement des collerettes fondues avant que des fissures n'aient pu se propager plus en profondeur. L'érosion est accélérée par l'augmentation de la proportion de SnO_2 alors que, paradoxalement, pour une nuance frittée, le SnO_2 est justement ajouté pour limiter l'érosion.

La projection d'une sous-couche d'argent semble être bénéfique car seul l'appareil (KM6) muni de cette sous-couche atteint la durée de vie visée. La fin de vie intervient par collage sur les sous-couches comme en témoigne l'érosion totale du matériau de contact (Figure VIII.56).

4.2.5. Synthèse sur l'endommagement des contacts A40

4.2.5.1. Tenue mécanique des sous-couches

La tenue mécanique de l'interface pastille-support est moins problématique sur les contacts A40 que sur les contacts A460. L'effort nécessaire pour rompre le pont fondu à l'ouverture des contacts est sans doute plus faible car le bain fondu à 222 A est moins étendu qu'avec un arc induit à 2760 A.

Quelques amorçages de fissures ont tout de même été constatés sur les bords des pastilles de contacts.

4.2.5.2. Tenue thermomécanique des pastilles

Sur les nuances obtenues par mélanges de poudres, l'épaisseur de matière restant sur les contacts non responsables de la fin de vie, est conséquente même après un nombre de manœuvres souvent supérieur à 2 millions de cycles. Cela indique une résistance à la fissuration des matériaux cold spray supérieure à celle du matériau standard. La supériorité du matériau cold spray n'est pas retrouvée lorsque la poudre composite (L) est employée. La présence de micropores aux interfaces Ag-SnO2 peut expliquer la dégradation du comportement des pastilles.

Il est difficile de statuer quant à l'intérêt des traitements thermiques car si, sur la nuance AgNi (TT à 350°C), la durée de vie est augmentée, en revanche elle diminue sur la nuance $AgSnO_2$ (TT à 200°C) obtenue par mélange de poudres. Il existe, peut être, une température minimale de traitement si celui-ci n'engendre pas d'endommagement dans la microstructure. Lorsque la poudre (L) est utilisée, les traitements thermiques semblent améliorer la durée de vie

des pastilles mais pas sensiblement. D'un point de vue industriel, se passer de traitement thermique est d'intérêt économique indéniable en supprimant une opération dans le processus de fabrication.

L'essai d'endurance retenu est l'essai AC3. Il serait intéressant d'étudier le comportement de ces pastilles sous un essai AC4 avec une ouverture sous 6 In reconnue pour être nettement plus endommageante.

5. Perspectives

5.1. Amélioration des contacts électriques

5.1.1. Optimisation de la poudre STOB

Les contacts A460 ne sont pas parvenus à atteindre la durée de vie visée de 600000 cycles (comme les contacts classiques d'ailleurs). Il ne faut cependant pas oublier que les dépôts ont été élaborés avec une poudre dont la taille moyenne des particules s'élève à 156 µm avec certaines d'entre elles atteignant une taille de 500 µm. Réduire la granulométrie de la poudre STOB pourrait produire des dépôts moins sensibles à la fissuration.

L'optimisation des dépôts obtenus avec cette poudre constituera l'un des objectifs de la thèse lancée à la suite du présent travail. On y étudiera notamment l'influence de la porosité et de sa morphologie sur l'aptitude à la déformation de cette poudre spongieuse.

D'autre part, les traces de bismuth pur (et non sous forme d'oxyde) mises en évidence par des analyses à la microsonde de Castaing (Chap. IV) pourraient être plus critiques pour la durée de vie qu'il n'y paraît. En effet, le bismuth, dont le point de fusion s'élève à 271°C, est un élément qui peut être fragilisant par diffusion aux joints de grains. Cette fragilisation a notamment été constatée sur le cuivre [LAP05]. Aucune étude relative à l'argent n'a pu être retrouvée. Le traitement thermique ou même la simple élévation de température engendrée par les arcs électriques pourrait être moteur d'une fragilisation par le bismuth au détriment de la durée de vie des pastilles. L'élaboration de ce type de poudre doit donc être contrôlée avec le plus grand soin. En effet, le bismuth doit être présent sous la forme de son oxyde Bi_2O_3 pour améliorer la mouillabilité du SnO_2 par l'argent, et non sous sa forme pure potentiellement fragilisante.

5.1.2. Optimisation de l'assemblage

La rupture du pont fondu lors de l'ouverture des contacts induit des efforts répétés qui donnent naissance à des fissures interfaciales entre la pastille et le support contact, surtout pour les contacts A460. Il faudrait éviter la création de ces fissures pour accroitre considérablement la durée de vie des contacts en évitant le débrasage des pastilles.

La première conclusion est que le brasage au four n'est pas idéal notamment au regard de la porosité développée dans le joint brasé et de l'oxydation détectée à l'interface brasure-argent. La porosité n'était pas détectée dans le cas d'un brasage au four du bi-couche brasure-argent. Ce n'était plus le cas avec un dépôt épais de poudre STOB sans raison valable à évoquer. De plus, le traitement thermique provoque une recristallisation de l'argent accompagnée par la création de pores aux joints de grains qui n'améliorent en rien la résistance mécanique de la sous-couche. Il faudrait, de ce fait éviter, le brasage au four des dépôts.

Rester dans un état brut de projection ne constitue pas, non plus, une solution satisfaisante compte tenu du caractère fragile des dépôts (dépendant néanmoins de la nature de la poudre utilisée). Les fissures se propagent facilement à l'interface brasure-argent.

Deux solutions peuvent être proposées :

- Empêcher les fissures qui naissent généralement en bordure des supports. Pour ce faire, nous pourrions réaliser les dépôts dans un logement prévu à cet effet (Figure VIII.58) bien que cela ne soit pas forcément viable industriellement compte tenu de la complexité accrue du support. Une autre solution pourrait être d'ajouter une encoche sur le bout du support, voire sur toute la surface afin d'atténuer la criticité liée à l'effet de bord (Figure VIII.58). Réaliser des dépôts cold spray des surfaces non planes est une des forces de ce procédé qui s'apparente à un procédé de fabrication rapide.

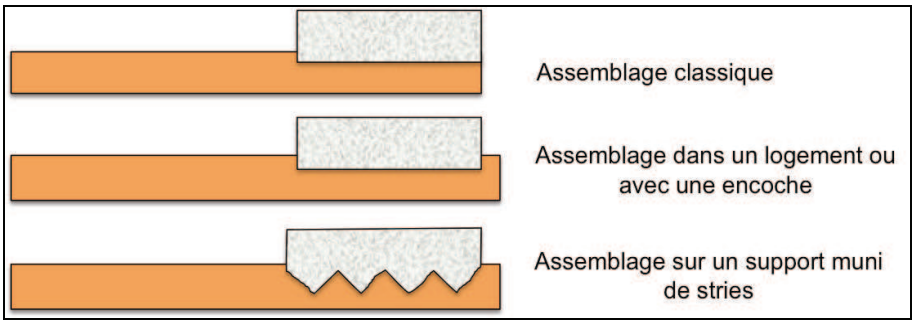


Figure VIII. 58 : Techniques proposées pour éviter l'amorçage de fissures.

- Une autre méthode consisterait à accroître l'adhérence par des méthodes de prétraitement des surfaces juste avant le passage du pistolet cold spray. Un prétraitement par laser de substrats (aluminium et titane) par un procédé s'apparentant au PROTAL® a déjà donné des résultats encourageants [DAN09] [JEA09-1].

5.1.3. Influence de la fraction massique de SnO2

Les dépôts ayant donné les meilleures durées de vie sont ceux élaborés à partir de mélanges de poudres. Les fractions massiques de SnO_2 incorporées sont relativement faibles par rapport à celles dans les pastilles classiques. Il serait intéressant de confirmer le fait que ces contacts ne se soudent pas en service malgré un taux de SnO_2 réduit. Pour rappel, le SnO_2 est ajouté pour limiter la soudabilité des contacts. Si ce résultat venait à être confirmé, la proportion de SnO_2 ajoutée aux pastilles élaborées par cold spray pourrait être réduite (§ 5.2.). Ce comportement peut aussi provenir du caractère élastique fragile que procure la matrice d'argent irrégulière (I1) (Chap. VI) et surtout de la dureté des pastilles après projection largement supérieure à celle des pastilles classiques.

5.1.4. Elargissement du champ d'application des composites AgNi

Les pastilles AgNi ne sont pas utilisées dans les contacteurs au delà de 20 A pour des raisons de soudage des contacts [META]. Il semblerait que la réalisation des pastilles par cold spray rende possible une utilisation à des intensités supérieures. Il serait intéressant d'établir la limite de fonctionnement de ce type de pseudo-alliage.

5.2. Bilan économique

Un premier bilan économique a été réalisé par la société METALOR. Celui-ci concerne les contacts A460 (dépôts épais). Bien que nous ne puissions pas dévoiler les volumes prévisionnels, les économies réalisables sur ce seul produit seraient de l'ordre de la centaine de milliers d'euros.

Un bilan économique plus global, étendu à l'ensemble des produits pouvant être élaborés par le procédé cold spray, conduirait à des économies de l'ordre de quelques millions d'euros.

Aussi, ces premières données viennent confirmer, s'il le fallait encore, le fort potentiel technologique mais aussi économique du cold spray par rapport à une méthode de production classique.

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce mémoire avait pour objectif principal de démontrer que l'on pouvait réaliser des contacts électriques par projection cold spray. Une pastille de contact électrique est fonctionnelle dès lors qu'elle présente les propriétés suivantes :

- Conduction électrique en limitant les pertes par effet joule.
- Adhérence suffisante sur le support contact.
- Résistance à l'endommagement structural
- Résistance à l'érosion et à la soudure (sur la pastille antagoniste) sous de forts courants

Les exigences de ce cahier des charges ont guidé le cheminement scientifique retenu pour réaliser cette étude.

Synthèse des résultats

Elaboration de composites et quantification de la porosité

Cette première partie se réfère directement à la première exigence du cahier des charges. La pastille de contact électrique doit présenter une très bonne conduction pour limiter les pertes par effet joule donc être dense et peu oxydée.

Pour ce faire, la projection de la matrice d'argent a été optimisée grâce à une étude semi-empirique fondée sur l'effet des paramètres de projection (pression, température) couplée à la granulométrie des poudres sur la porosité résultante. Un couple de paramètres de projection ainsi qu'une granulométrie limite ont pu être déterminés pour l'ensemble des microstructures ensuite projetées. La porosité, toujours faible, a été estimée par traitement d'images de manière bidimensionnelle sur des coupes polies ou tridimensionnelle via la microtomographie par rayons X. Un effet de beurrage lié à la préparation par polissage mécanique a faussé les quantifications 2D renforçant ainsi l'intérêt de travailler en 3D. Le rayonnement synchrotron disponible à l'ESRF s'est montré très performant pour quantifier la porosité à échelle fine malgré la forte atténuation d'un matériau comme l'argent (moyennant une préparation d'échantillon adéquate).

A partir de ce travail d'optimisation sur la projection de la matrice, nous nous sommes attachés à l'élaboration de microstructures composites. Trois différentes additions ont été utilisées, deux métalliques (Cu, Ni) et une céramique (SnO_2) permettant l'élaboration de microstructures présentant un fort potentiel pour des applications industrielles. La principale difficulté mise au jour dans la réalisation de composites par mélange de poudres a résidé dans la maîtrise de la composition des microstructures résultantes. En effet, une perte de renfort a été systématiquement constatée. Cette perte dépend de différents facteurs :

- La finesse du renfort entrainant une ségrégation en cours de projection (SnO_2).
- L'oxydation des particules entraînant leur rebond faute d'adhésion (Cu).
- La création d'agrégats nuisant à l'écoulement aérodynamique des particules (Ni).

Le point positif obtenu par la projection de mélange est une porosité résultante généralement plus faible que celle obtenue avec la matrice d'argent seule, probablement liée à une amélioration de la coulabilité de la poudre (effet lubrifiant du renfort). Parallèlement, des défauts d'homogénéité des microstructures ont été relevés. Ceux-ci étaient d'autant plus marqués avec une différence de granulométrie significative entre matrice et renfort conduisant à la création de strates. Ces défauts, strates et pores, ont été mis en évidence par microtomographie.

Pour les matériaux élaborés suivant la méthode classique (frittage, extrusion, découpe, brasage), la fraction de renfort incorporée influence grandement la résistance à l'érosion des pastilles ainsi le pouvoir anti-soudure des contacts. Afin de satisfaire à cette condition apparaissant comme primordiale à ce stade de l'étude, un travail sur les méthodes d'élaboration des poudres est apparu nécessaire pour contourner le problème de la perte de renfort en cours

de projection. Aussi, une première poudre particulière consistant à emprisonner les particules SnO_2 par une gangue d'argent a été obtenue par procédé chimique (CVD). L'emploi de cette poudre a conduit à une parfaite maîtrise de la composition des microstructures composites $AgSnO_2$.

La précipitation d'un précurseur d'argent autour de particules SnO_2 a permis de disposer d'une seconde poudre composite, très poreuse, dont la structure favorise la déformation plastique. La morphologie de la porosité, fortement percolée au sein des particules de grande taille, n'est sans doute pas étrangère à cette étonnante aptitude à se densifier tout en maintenant son caractère composite.

D'un point de vue simulation numérique, le modèle d'empilement développé dans le chapitre V pourrait se révéler être d'un solide apport dans un avenir proche. En effet, l'empilement de particules dont la morphologie provient de données expérimentales semble pouvoir représenter correctement les microstructures réelles moyennant un recalage de la taille des particules.

Etude de l'adhérence des dépôts

L'adhérence des dépôts sur les substrats de cuivre de l'étude expérimentale ou sur les supports contacts réels est l'une des clés de la durée de vie des pastilles. Les mécanismes d'adhésion du couple (Ag, Cu) ont été analysés dans le chapitre III par MET sur lame prélevée à l'interface entre dépôt et substrat. Il semble que l'adhésion des particules sur le substrat de cuivre résulte d'une fusion locale mais aussi d'une diffusion à l'état solide en fonction des conditions thermomécaniques subies lors de l'impact.

L'élaboration des dépôt sur les supports contacts s'est révélée difficile compte tenu des décollements récurrents survenant en cours de projection. L'épaisseur du substrat a une influence sur la tenue des dépôts dans le sens qu'elle agit sur l'accommodation des contraintes résiduelles d'autant plus significatives que les dépôts sont épais. La rugosité des interfaces permet de reprendre les efforts dus à ces contraintes et montre que l'adhérence est peut être mécanique avant d'être métallurgique.

L'utilisation de brasure AgCuZnSn améliore partiellement l'adhérence des dépôts probablement en accommodant les contraintes par adoucissement de la brasure après projection. Un point de fusion plus bas (660°C environ) doit par ailleurs être plus favorable à une adhésion métallurgique par fusion ou diffusion à l'état solide.

Tenue mécanique et endommagement des dépôts

Tenue interfaciale et comportement

Il ressort des études menées dans les chapitres VI et VII que la résistance mécanique des dépôts est avant tout lié à la tenue des interfaces.

Les essais mécaniques de traction ont montré que les ruptures d'éprouvettes directement prélevées dans les dépôts survenaient le plus souvent aux interfaces entre les particules. De plus, des différences notables de comportement mécanique ont été mises en évidence en fonction de la matrice d'argent utilisée. Une poudre d'argent irrégulière a conduit à un comportement élastique fragile analogue à celui d'une céramique tandis qu'une poudre d'argent sphérique présentait un comportement élastique plastique, l'allongement à rupture pouvant atteindre plus de 10% même dans un état brut de projection. Les mesures de dureté ont montré qu'on pouvait relier dans une certaine mesure ces comportements au niveau d'écrouissage subis par les poudres.

Néanmoins, les dites poudres ayant la même granulométrie, la vitesse d'impact des particules lors de la construction des dépôts est, de fait, relativement proche. Aussi, il est apparu nécessaire d'expliquer cette différence de comportement sous une déformation rapide. Des attaques chimiques des poudres avant projection ont révélé des microstructures foncièrement différentes pour ce qui est de la taille de grains. Les observations MET des dépôts ont montré que la taille de grains initiale avait une forte influence sur les mécanismes de déformation à l'impact. Une poudre de forme irrégulière de faible taille de grains, dont la

morphologie et la microstructure résulte de l'atomisation à l'eau, ne recristallise que faiblement lors de l'impact. Le mécanisme privilégié correspond à une forte déformation des grains au sein desquels la densité de dislocations atteint un niveau extrême aboutissant à des duretés plus de deux fois supérieures à celle de la poudre initiale.

Une poudre sphéroïdale doit sa morphologie à son atomisation par gaz. La solidification étant, dans ce cas, plus lente, les grains ont plus de temps pour croître conférant à ce type de poudre une taille de grains en moyenne 10 fois plus grande que la même poudre atomisée par eau. Il semblerait que la poudre disposant d'une plus grande taille de grains privilégie des mécanismes de recristallisation dynamique précédés par la création de macles de déformations ou de bandes de cisaillement. L'énergie cinétique de la particule à l'impact est donc mieux absorbée, il en résulte un niveau de dureté à peine plus élevé que celui de la poudre initiale. Les grains recristallisés sont généralement retrouvés en bordure des interfaces entre particules. Ces grains présente une densité de dislocations, de fait, plus faible, et peuvent subir, à nouveau, une déformation plastique. Cela explique pourquoi les microstructures élaborées avec ce type de poudre peuvent se déformer plastiquement avec de tels allongements à rupture.

Les comportements des microstructures composites sont très similaires à ceux des microstructures d'argent pur. Seuls les défauts d'homogénéité comme les strates ou les pores viennent provoquer des ruptures prématurées. L'orientation des défauts induit aussi une forte anisotropie des dépôts, les propriétés les plus faibles étant relevées suivant la direction de projection.

Effet des traitements thermiques

L'application de traitements thermiques permet de recouvrer de la ductilité dans le cas des microstructures composites élaborées avec des matrices d'argent de forme irrégulière. Néanmoins, la ductilité reste extrêmement faible en regard de la température de traitement qui est suffisante pour recristalliser la microstructure.

Dans le cas d'une poudre d'argent fine et sphérique, aucune amélioration n'est constatée, seule une chute de la limite à rupture est notée. Bien que la porosité soit réduite par l'ajout du renfort, celle-ci est toujours présente et peut limiter l'allongement à rupture même après application des traitements thermiques.

Mais cette porosité n'est pas la seule responsable de cette limitation d'allongement à rupture. Une analyse MET pratiquée sur un dépôt d'argent pur traité, exempt de défaut avant traitement, a permis d'établir que le traitement thermique aboutissait à la création de micropores le long des joints de grains ou de macles. Ces micropores résultent probablement de la coalescence de lacunes piégées lors de la trempe suivant l'impact des particules. Cela montre une limite dans l'utilisation des revêtements cold spray si ceux-ci doivent être traités après projection.

Parallèlement à cela, l'ajout d'un renfort de type SnO_2 a généré une macrofissuration lors des traitements thermiques. Cette fissuration s'est développée préférentiellement dans les zones les plus riches en SnO_2. Les mécanismes aboutissant à cette fissuration n'ont pu être identifiés, une différence de coefficients de dilatation ne pouvant sans doute pas expliquer à elle seule de telles fissures, parfois longues de plusieurs millimètres.

En conclusion, l'application de traitements thermiques, que ce soit sur les dépôts d'argent pur ou sur les composites, s'est avérée plus endommageante que réellement profitable

Endommagement sous sollicitation thermomécanique

L'endommagement sous sollicitation thermomécanique s'est révélé être un bon moyen de caractériser les microstructures élaborées. La sollicitation a été réalisée par un tir laser qui induit un chargement rapide de type compression suivie d'une traction. Il a donc été possible de solliciter directement les interfaces et d'évaluer leur tenue en fonction de l'endommagement par fissuration généré. Ce mode de chargement est particulièrement représentatif de la

sollicitation engendrée par un arc électrique induisant un endommagement structural des pastilles de contact par fissuration.

De plus, la classification, établie à l'issue des essais de traction, a pu être retrouvée au moyen de cet essai laser de caractérisation dont les principaux intérêts restent la facilité de mise en œuvre et une accession rapide à un niveau d'endommagement fonction de la microstructure. Cela ne fait que conforter dans l'utilisation de ce type d'essai.

En parallèle, un calcul par éléments finis a été réalisé sur une microstructure composite AgNi en s'appuyant sur le maillage d'images MEB. Outre le fait de mieux comprendre le chargement induit par le tir, ce calcul a permis d'obtenir le champ thermique réel donc d'estimer la profondeur de la zone sollicitée.

Endurance des microstructures sous sollicitation électrique

Les résultats des caractérisations mécanique et thermomécanique ont permis de situer les microstructures élaborées par cold spray par rapport aux microstructures élaborées selon la méthode classique. Aussi, le choix des microstructures servant à fabriquer les pastilles s'est porté sur celles qui présentaient de bons résultats à l'issue des essais laser complétées par les microstructures obtenues à partir des poudres composites.

Les microstructures ont été caractérisées par l'essai électrique normalisé AC3 qui est communément retenu pour caractériser l'endurance des contacts électriques. Si l'on met de côté les problèmes d'adhérence déjà relevés lors de l'élaboration des contacts et qui se sont aussi fait ressentir lors des essais d'endurance par des débrasages, les matériaux élaborés par cold spray présentent une résistance à l'érosion et à la fissuration, d'ores et déjà très bonne, notamment pour les nuances obtenues par mélanges de poudres.

Pour les pastilles élaborées avec des poudres composites, la durée de vie semble affectée par une érosion plus rapide pouvant être reliée à une plus forte proportion de SnO_2 contrairement à ce qui habituellement constaté sur les contacts classiques.

La résistance à la fissuration peut être attribuée à la présence de contraintes résiduelles en compression qui limitent la propagation des fissures de fatigue. De plus, l'anisotropie des dépôts mise en évidence dans le chapitre VI montrait une meilleure résistance mécanique dans les directions parallèles au substrat. Cette particularité favorise aussi la limitation de la fissuration conduisant à passer dans le régime d'érosion critique caractérisé par l'arrachement de blocs de matière.

Perspectives

Perspectives scientifiques

Si l'adhérence métallurgique semble bien être au rendez vous, celle-ci n'est pas suffisante pour supporter la sollicitation en fatigue à laquelle sont soumises les pastilles. Le recours à des techniques de pré-traitement par ablation ou fusion laser juste avant le passage du pistolet cold spray peut fournir une solution simple à mettre en oeuvre et industriellement viable pour améliorer l'adhérence des pastilles.

De plus, une quantification de l'adhérence des dépôts pourrait être instructive quant au choix des poudres à privilégier. Cette quantification s'appuierait sur l'essai d'adhérence LASAT dont Mines ParisTech/C2P a acquis l'expérience depuis plusieurs années.

Si les problèmes d'adhérence peuvent être réglés, la poudre composite poreuse est celle qui présente le plus fort potentiel pour la réalisation des dépôts. Pour cette raison, un sujet de thèse dans la continuité du présent travail vise à caractériser le comportement de cette poudre à l'impact. La fraction de porosité et surtout la morphologie spongieuse de celle-ci sont sans doute les clés de l'amélioration attendue de cette étude. Le maillage de microstructures réelles en 3D ainsi que la réalisation de calcul EF en dynamique rapide et grande déformation donneront probablement des éléments de réponse. De plus, d'un point de vue plus

expérimental, des traitements thermiques de la poudre avant projection peuvent aussi constituer un levier pour améliorer la déformation lors de l'impact.

L'étude des contraintes résiduelles et surtout le rôle de celles-ci dans la tenue en fatigue doivent aussi retenir l'attention. Il semblerait que les dépôts les plus contraints présentent une meilleure résistance à la fatigue dès lors qu'ils ne comportent pas de pré-endommagement (pores ou strates). L'étude des contraintes résiduelles permettrait de statuer sur l'intérêt de traiter ou non les dépôts après projection.

Si nous ramenons le problème à une fine échelle, l'étude des interfaces est cruciale pour les dépôts cold spray. En fonction de l'énergie cinétique à l'impact et de la structure granulaire de la poudre, la nanostructure des interfaces n'est pas du tout la même et le comportement mécanique qui en découle est fondamentalement différent. Aussi, répondre à la question « faut-il recristalliser dynamiquement ou non ? » reste un point auquel seuls d'autres essais d'endurance électrique permettraient de répondre.

Consécutivement à ces observations sur l'effet de la taille de grains, la projection cold spray se positionne comme un moyen d'élaborer des matériaux nanocristallins avec les propriétés mécaniques qui en découlent. La méthode d'élaboration de la poudre permet après projection de disposer soit de matériaux très contraints présentant une limite à rupture élevée soit de matériaux beaucoup moins contraints pouvant se déformer plastiquement.

Pour conclure, le développement du cold spray se ramène à un problème de conception de microstructure. La poudre doit elle être ou non fine ? Si elle est fine, la porosité s'en trouve réduite mais les interfaces nombreuses. Des particules de grande taille sont plus difficiles à déformer et génèrent de la porosité. Qu'en est-il de la taille de grains à privilégier de celle-ci dépendant la méthode d'atomisation à choisir ? C'est pourquoi l'élaboration des poudres adaptées en amont de la projection est probablement le facteur devant être le plus maîtrisé. La voie des poudres composites poreuses, peu explorée jusqu'ici, peut offrir une résolution globale du problème en limitant le nombre d'interfaces tout en réduisant sa porosité naturellement.

Perspectives industrielles

L'utilisation du cold spray augure aussi de la possibilité d'élaborer des matériaux à gradient de propriétés, chose peu aisée à partir de mélanges frittés puis extrudés. En effet, les mélanges de poudres pourraient être effectués directement lors de la projection par co-projection, en faisant varier les proportions de la matrice ou du renfort durant la projection. D'un point de vue électrique, cela pourrait avoir pour effet de limiter l'érosion en début de cycle et ensuite, en augmentant légèrement le taux de SnO_2 à cœur par exemple, d'éviter la soudure des contacts. Cela reste au stade d'hypothèse, mais cette possibilité mérite être explorée.

Economiquement parlant, les durées de vie atteintes lors de l'essai d'endurance AC3 laissent entrevoir la possibilité de fortement diminuer les épaisseurs de matière nécessaires pour atteindre la durée de vie souhaitée par le constructeur de contacteurs. L'intérêt économique est certain, car en plus de diminuer les opérations de fabrication, le cold spray permettrait de réduire le prix de revient matière.

Annexes

Sommaire

1. Vieillissement des lames préparées par FIB……363
2. Dépôts composites à partir de poudres de granulométrie élevée……364
3. Mesure de l'absorptivité des dépôts cold spray……..365
4. Maillage 3D de microstructure réelle……368
5. Plans des contacts électriques caractérisés en endurance……..369

1. Vieillissement des lames préparées par FIB

Les lames minces à base d'argent préparées par découpe FIB souffrent d'un vieillissement très rapide si bien qu'une observation est impossible ne serait ce qu'une semaine après la découpe. En effet, toute la surface des lames est recouverte par une pollution se développant sous forme de « champignons » (Figure A.1a). Les clichés MET ont été réalisés une semaine après les premières observations, objet du paragraphe précédent.

Des pointés d'analyse EDX font état d'une pollution au soufre dans les zones de développement des champignons (Figure A.1b). L'argent est très sensible à la sulfurisation qui se caractérise par la formation d'Ag_2S. La provenance de ce souffre n'a pas été établie.

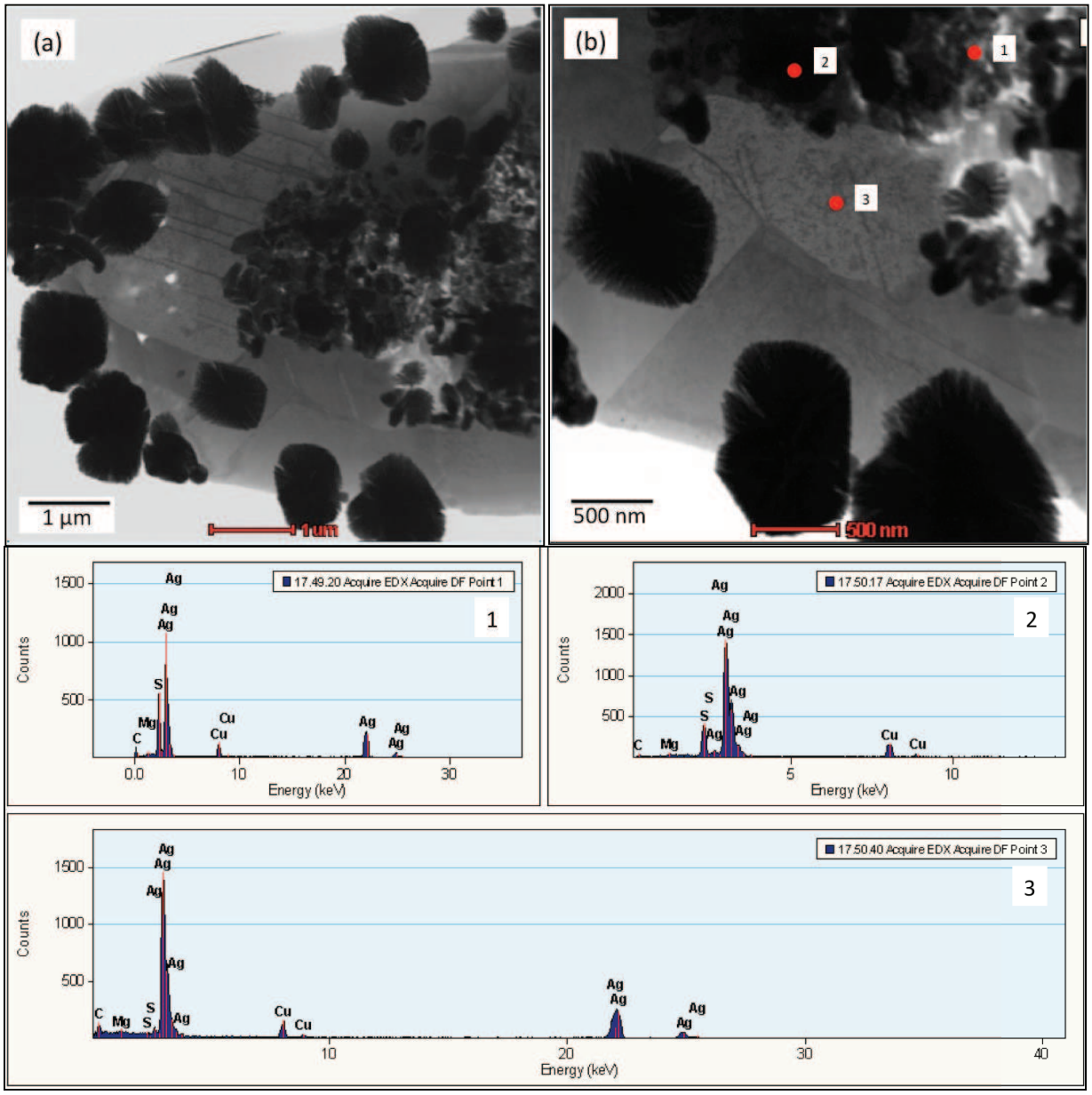


Figure A. 1 : Clichés MET en fond clair : (a) Vue générale des zones affectées par la pollution, (b) Localisation des pointés d'analyse EDX.

2. Dépôts composites à partir de poudres de granulométrie élevée

Des dépôts composites $AgSnO_2$ ont été élaborés à partir de poudre d'argent sphérique S4 de granulométrie [-150 +106]. Comme nous pouvons le voir sur la reconstruction tomographique (Figure A.2), la porosité est certes élevée, mais quasiment comparable à celle relevée pour des dépôts d'argent pur S2 (Chap. III). Aussi, en travaillant sur la microstructure de la poudre, il ne semble utopique de pouvoir réaliser des dépôts denses à partir de ce type de poudre. Les particules d'oxydes resteront pour leur part confinées aux interfaces.

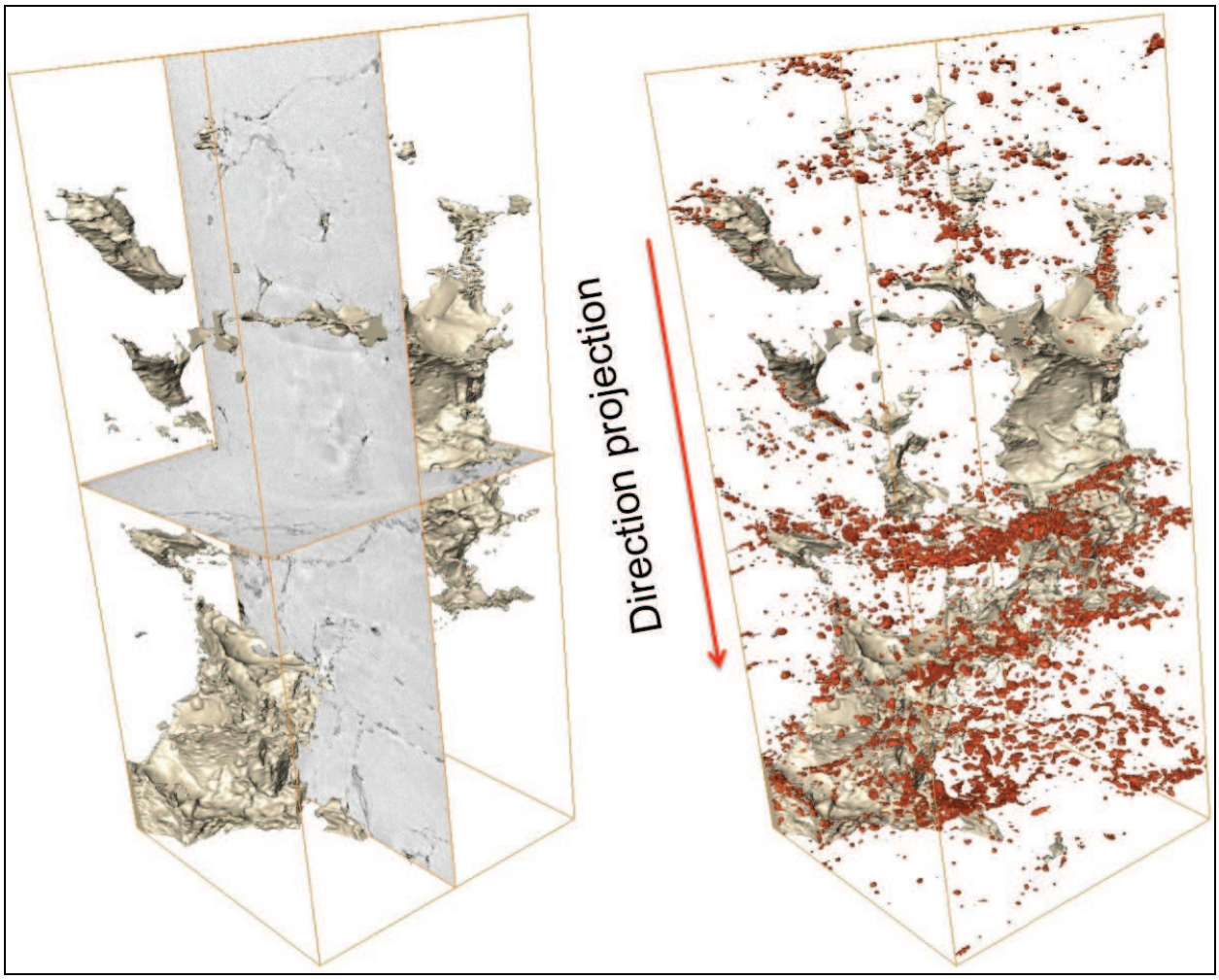


*Figure A. 2 : Visualisations de la porosité et des particules de SnO_2 (S4 + O(8)), volume de 235*235*573μm^3.*

3. Mesure de l'absorptivité des dépôts cold spray

Les mesures d'absorptivité des dépôts cold spray ont été réalisées par J. Ruiz lors d'un stage de licence professionnelle laser [RUI09]. Ces mesures sont effectuées par microcalorimétrie différentielle entre un échantillon témoin qui n'est pas irradié et un échantillon sur lequel un tir laser est réalisé avant de le plonger dans l'enceinte de calorimétrie.

Les valeurs d'absorptivité estimées pour les échantillons cold spray à base d'argent sont globalement comprises entre 10 et 30% (Figures A3 et A.4). Des mesures complémentaires utilisant une sphère intégrante seraient nécessaires pour permettre de confirmer ces premiers résultats.

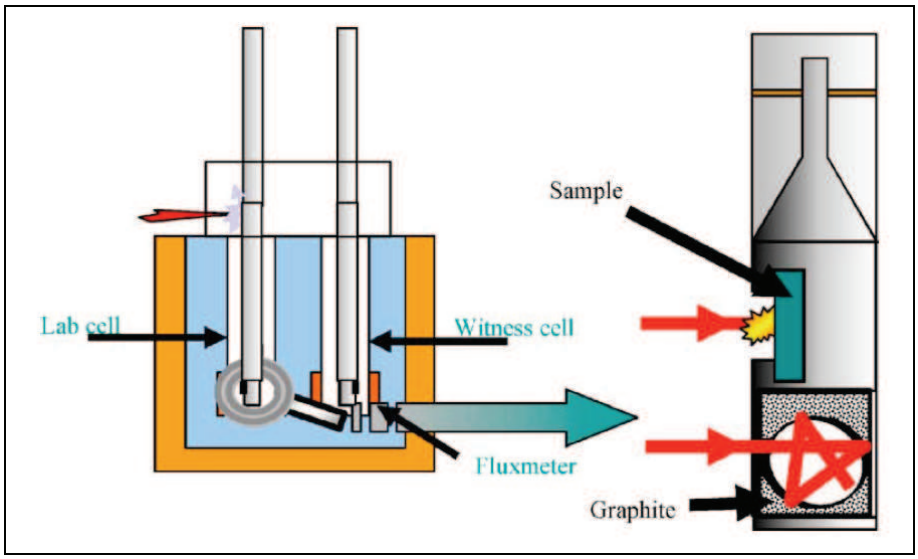


Figure A. 3 : Principe de la mesure de l'absorptivité par microcalorimétrie [IGN04].

Alliage	puissance crête (kW)	durée impulsion (ms)	focale (cm)	spot (mm)	gaz	feutre	rectifié(%)	ZF(mm)	Remarque
AgNi 30% <25µm	5	4,2	0	1	Argon	oui	18,7	1,36	
AgNi 30% <25µm	5	4,2	0	0,8	Argon	oui	26,1	1,03	creux leger
AgNi 30% <25µm	5	4,2	0	0,9	Argon	oui	14,7	1,13	creux leger
AgNi 30% <25µm	5	4,2	0	1	Argon	oui	25,5	1,3	
AgNi 30% 38-75µm	5	4,2	0	1	Argon	oui	21,1	1	splash
AgNi 30% 38-75µm	5	4,2	0	0,9	Argon	oui	17,6	0,9	splash
AgNi 30% 38-75µm	5	4,2	0	0,8	Argon	oui	18,4	0,73	splash
Ni peu Ag	5	4,2	0	1	Argon	oui	18,5	0,96	perçage
Ni peu Ag	5	4,2	0	0,9	Argon	oui	16,9	1,18	perçage
Ni peu Ag	5	4,2	0	0,8	Argon	oui	24,9	0,87	perçage
$AgSnO_2$ 8% 25-38µm	5	4,2	0	1	Argon	oui	18	1,28	
$AgSnO_2$ 8% 25-38µm	5	4,2	0	0,9	Argon	oui	21,3	1,5	pointe
$AgSnO_2$ 8% 25-38µm	5	4,2	0	0,8	Argon	oui	35,4	1,15	raté
$AgSnO_2$ 8% 25-38µm	5	4,2	0	0,8	Argon	oui	24,9		pointe
$AgSnO_2$ 8% 38-75µm	5	4,2	0	1	Argon	oui	40	1,45	raté
$AgSnO_2$ 8% 38-75µm	5	4,2	0	1	Argon	oui	22,9		pointe
$AgSnO_2$ 8% 38-75µm	5	4,2	0	0,9	Argon	oui	25,5	1,49	pointe
$AgSnO_2$ 8% 38-75µm	5	4,2	0	0,8	Argon	oui	23	1,27	pointe
AgSnO2 enrobé	5	4,2	0	1	Argon	oui	11,7	1,21	creux
AgSnO2 enrobé	5	4,2	0	0,9	Argon	oui	21,7	1,11	creux
AgSnO2 enrobé	5	4,2	0	0,9	Argon	oui	20,2		
AgSnO2 enrobé	5	4,2	0	0,8	Argon	oui	15	0,9	creux
Ag Pur	5	4,2	0	1	Argon	oui	9,7	1	OK

Figure A. 4 : Mesures d'absorptivité sur les dépôts cold spray, durée d'impulsion laser de 4,2 ms [RUI09].

Alliage	puissance crête (kW)	durée impulsion (ms)	focale (cm)	spot (mm)	gaz	feutre	rectifié(%)	ZF(mm)	Remarque
AgNi 30% <25µm	5	1,8	0	1	Argon	oui	8,3	0,77	
AgNi 30% <25µm	5	1,8	0	0,8	Argon	oui	10	0,89	
AgNi 30% <25µm	5	1,8	0	0,9	Argon	oui	20,3	0,68	raté
AgNi 30% <25µm	5	1,8	0	0,9	Argon	oui	7,8		
AgNi 30% 38-75µm	5	1,8	0	1	Argon	oui	21,2	1,14	splash
AgNi 30% 38-75µm	5	1,8	0	0,9	Argon	oui	16,6	0,95	splash
AgNi 30% 38-75µm	5	1,8	0	0,8	Argon	oui	10,8	0,72	splash
AgNi 30% 38-75µm	5	1,8	0	0,8	Argon	oui	10,2		
Ni peu Ag	5	1,8	0	1	Argon	oui	9,2	1,44	splash léger
Ni peu Ag	5	1,8	0	0,9	Argon	oui	14,7	1,31	splash léger
Ni peu Ag	5	1,8	0	0,9	Argon	oui	13,5		
Ni peu Ag	5	1,8	0	0,8	Argon	oui	11,4	1,17	splash léger
$AgSnO_2$ 8% 25-38µm	±	1,8	0	1	Argon	oui	10,5	1,2	pointe
$AgSnO_2$ 8% 25-38µm	±	1,8	0	0,9	Argon	oui	18,9	1,14	raté
$AgSnO_2$ 8% 25-38µm	±	1,8	0	0,9	Argon	oui	11		
$AgSnO_2$ 8% 25-38µm	±	1,8	0	0,8	Argon	oui	9	0,8	
$AgSnO_2$ 8% 38-75µm	±	1,8	0	1	Argon	oui	22	1,14	
$AgSnO_2$ 8% 38-75µm	±	1,8	0	0,9	Argon	oui	22	1,12	petite pointe
$AgSnO_2$ 8% 38-75µm	±	1,8	0	0,8	Argon	oui	19	0,93	petite pointe
AgSnO2 enrobé	±	1,8	0	1	Argon	oui	10,5	1,22	creux
AgSnO2 enrobé	5	1,8	0	0,9	Argon	oui	18,9	1,1	raté
AgSnO2 enrobé	5	1,8	0	0,9	Argon	oui	14,4		
AgSnO2 enrobé	5	1,8	0	0,8	Argon	oui	9,8	0,93	creux
SnO2 fritté	±	1,8	0	1	Argon	oui	pas de mesure	cause:	perçage total
Ag Pur	5	1,8	0	1	Argon	oui	10,3	1	OK

Figure A. 5 : Mesures d'absorptivité sur les dépôts cold spray, durée d'impulsion laser de 1,8 ms [RUI09].

4. Maillage 3D de microstructure réelle

Comme mentionné dans le chapitre VII, le logiciel AVIZO® est plutôt dédié aux maillages 3D. Nous avons réalisé le maillage d'un cube de matériau composite $AgSnO_2$ (L+ S0(47)) de 200 pixels de côté (soit 112 μm) (Figure A.6). Après un premier maillage surfacique de chaque objet de la microstructure sur AVIZO®, un déraffinage a été effectué sur YAMS. Après remplissage par des éléments volumiques, le volume maillé contient environ 10 millions de nœuds. Faute de temps, nous n'a pas pu mener de calculs sur ce volume ce qui aurait, de plus, nécessité un calcul parallèle sur des sous volumes du volume total. L'estimation du VER semble être ici un passage obligé avoir de voir s'il est possible de diminuer la taille du volume à mailler et donc le temps de calcul associé.

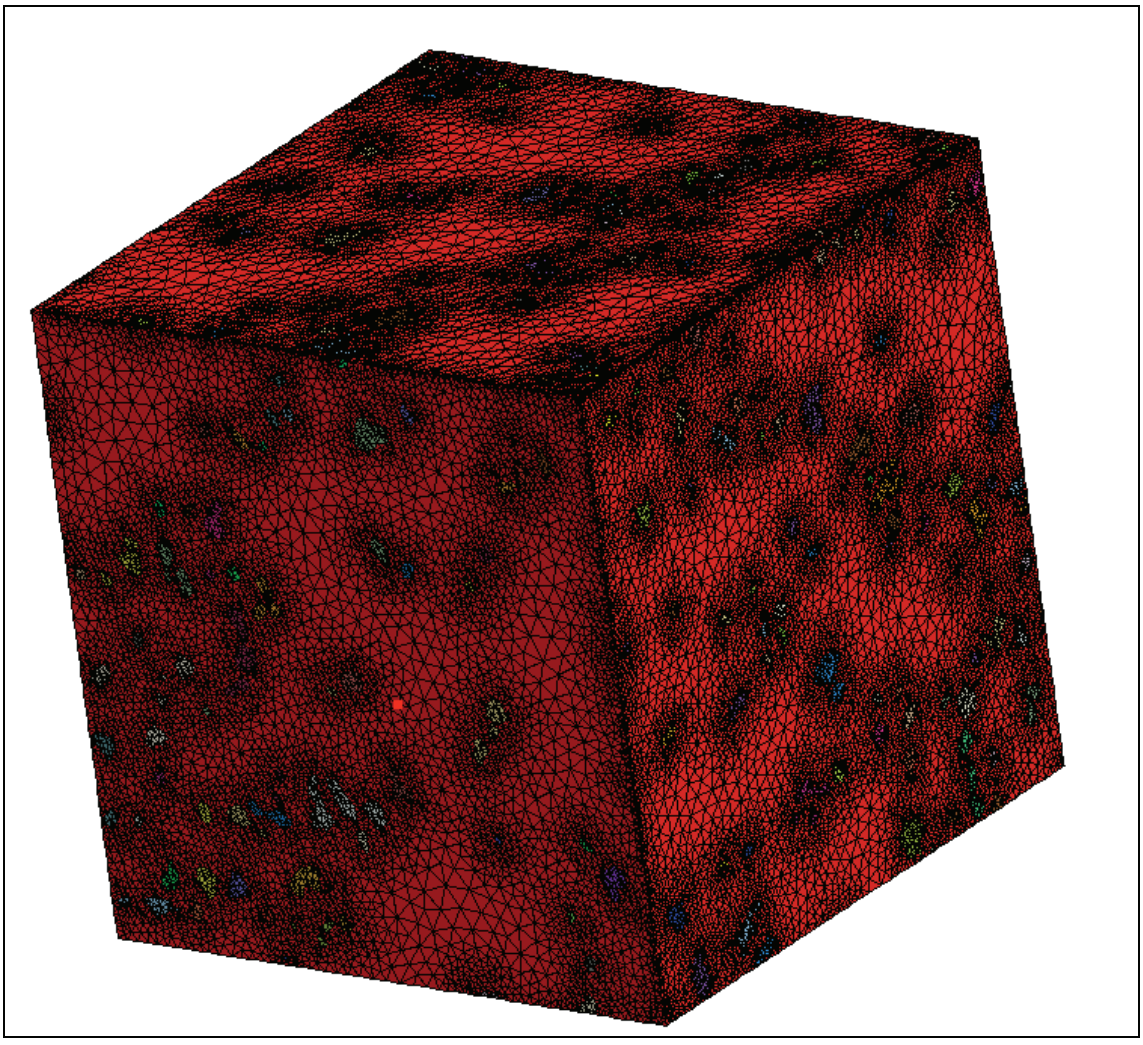
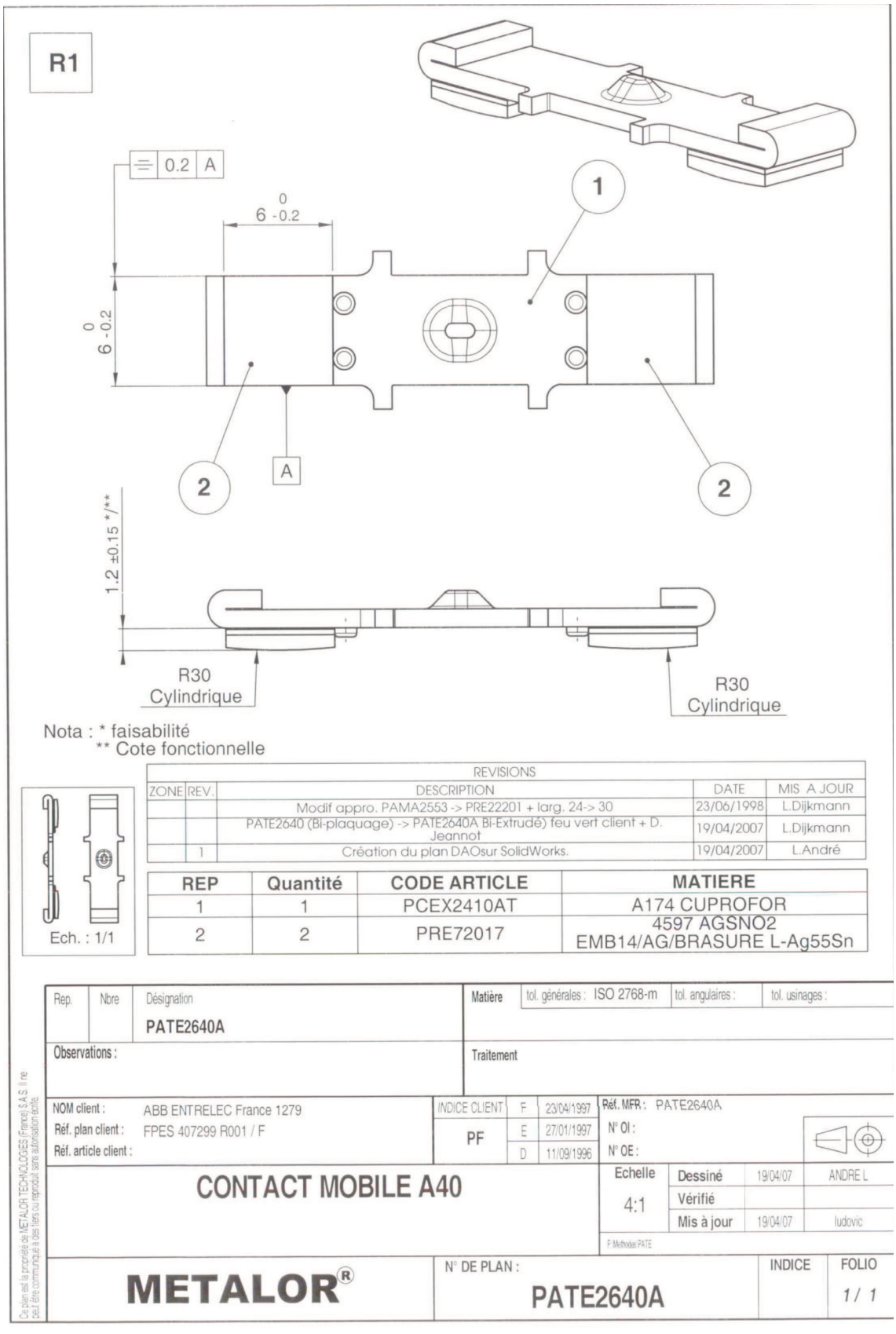


Figure A. 6 : Maillage 3D d'une microstructure composite AgSnO2.

5. Plans des contacts électriques caractérisés en endurance.



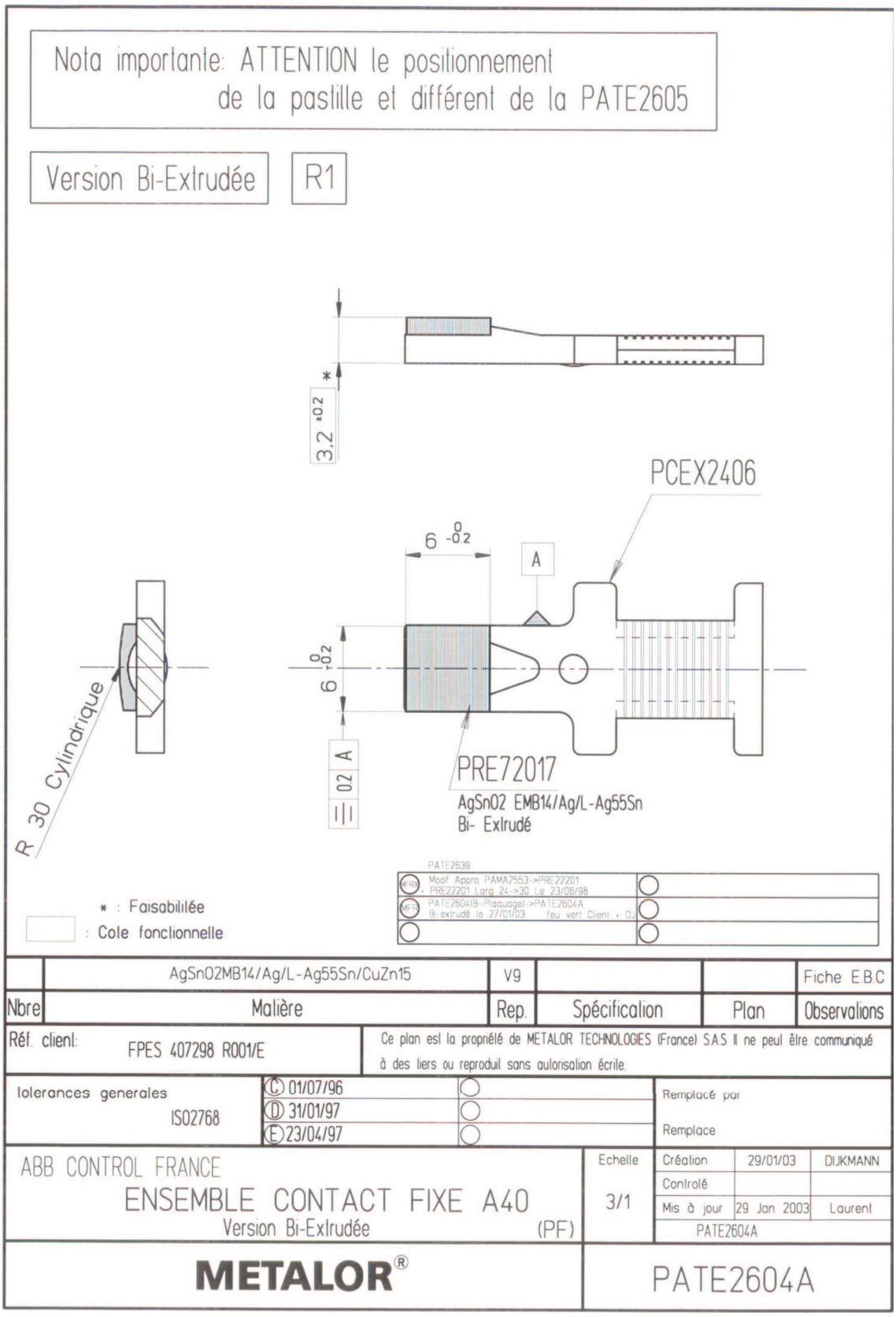


Figure A. 7 : Plans des contacts A40.

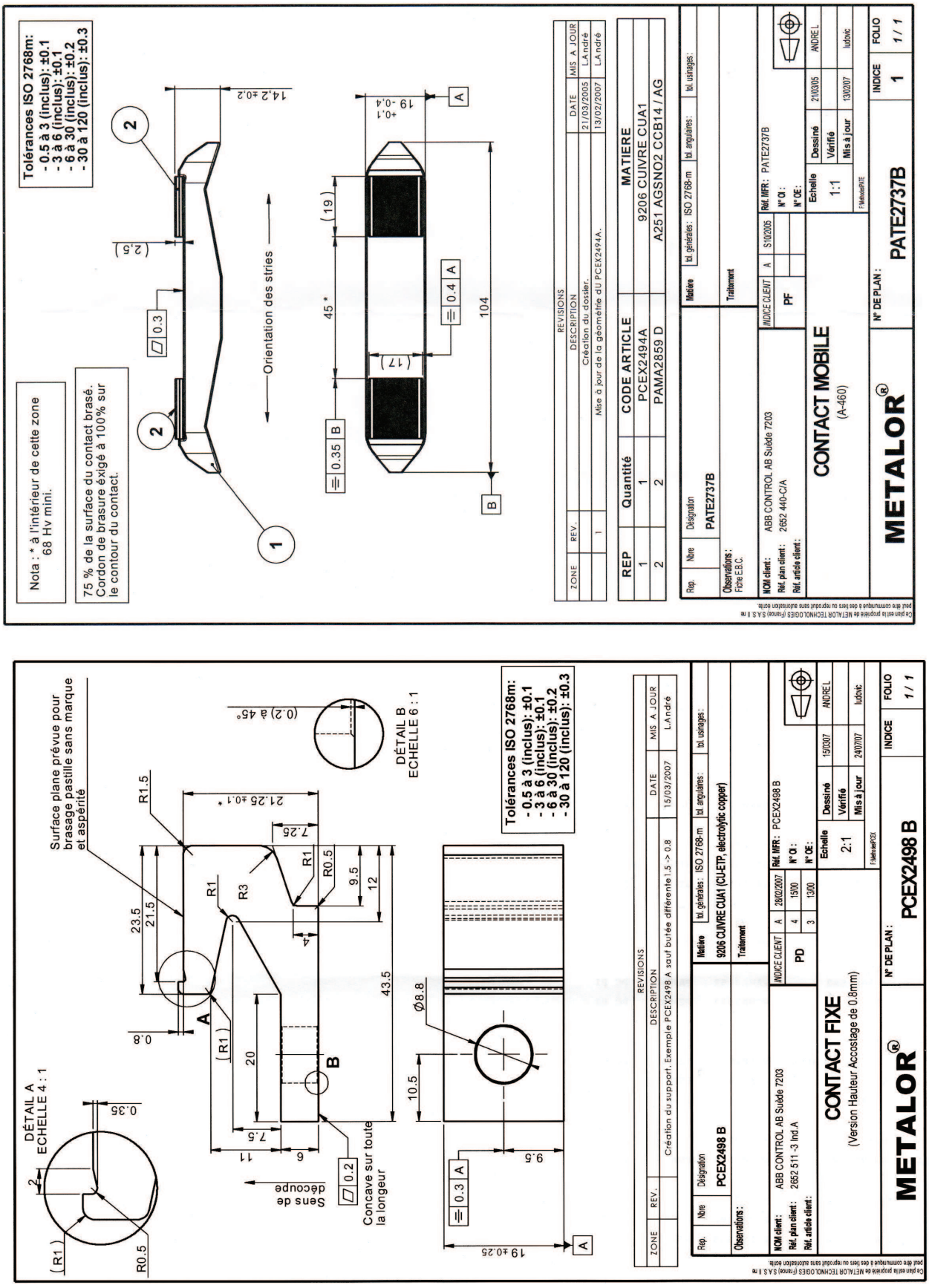


Figure A. 8 : Plans des contacts A460.

Références bibliographiques

[AFA08] : K.J.H. Al-Fadhalah, C.M. Li, A.J. Beaudoin, D.A. Korzekwa, I.M. Robertson, «Microplastic processes developed in pure Ag with mesoscale annealing twins», Acta Materialia, vol. 56, 2008, pp. 5764-5774.

[AJD05] : L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, G.E. Kim, J. M. Schoenung «Cold spray deposition of nanocrystalline aluminum alloys», Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 36A, 2005, pp. 657-666.

[AJD06] : L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, J. M. Schoenung «Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying», Surface and Coatings Technology, vol. 201, 2006, pp. 1166-1172.

[ALD70] : J. W. Aldrich, R. W. Armstrong, «Grain size dépendance of the yield, flow and fracture stress of commercial puurity silver», Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 1, 1970, pp. 2547-2550.

[AMS08-1] : O. Amsellem, K. Madi, F. Borit, D. Jeulin, V. Guipont, M. Jeandin, E. Boller, F.Pauchet, «Two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) analyses of plasma-sprayed alumina microstrucutres for finite-element simulation of Young's modulus», Journal of Material Science, vol. 43, 2008, pp. 4091-4098.

[AMS08-2] : O. Amsellem, «Simulations 2D et 3D de microstructure d'alumine projetée plasma pour l'étude de ses propriétés mécaniques et électriques», Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2008.

[ASS03] : H. Assadi, F. Gartner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, «Bonding mechanism in cold gas spraying», Acta Materialia, vol. 51, 2003, pp. 4379-4394.

[AUB80] : C. Aubin, J.H. Davidson, J.P. Trottier, «The influence of powder particle surface composition on the properties of a nickel-based superalloy produced by hot isostatic pressing», Superalloys 1980, Proceedings of the Fifth International Symposium on Superalloys, (Metals Park, OH : ASM International, 1980), pp. 345-354.

[BAK09] : S.R. Bakshi, D. Wang, T. Price, D. Zhang, A.K. Keshri, Y. Chen, D.G. McCartney, P.H. Shipway, A. Agarwal, «Microstructure and wear properties of aluminum/aluminum-silicon composite coatings prepared by cold spraying», Surface and Coatings Technology, vol. 204, 2009, pp. 503-510.

[BAR04] : S. Barradas, «Etude, à l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre/aluminium et cuivre/cuivre obtenues par projection thermique», Thèse de doctorat, Mines Paris ParisTech, 2004.

[BEA03] : S. Beauvais, «Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma», Thèse de doctorat, Mines ParisTech, 2003.

[BEA08] : S. Beauvais, V. Guipont, M. Jeandin, D. Jeulin, A. Robisson, R. Saenger, «Study of the porosity in plasma-sprayed alumina through an innovative three dimensional simulation of the coating build-up», Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 39, 2008, pp. 2711-2724.

[BEE05] : D. Beegan, S. Chowdhury, M.T. Laugier, «Work of indentation methods for determining copper film hardness», Surface and Coatings Technology, vol.192, 2005, pp. 57-63.

[BON05] : A. Bonhomme, «Comportement à l'usure de pastilles de contacts électriques à matrice d'argent», thèse de doctorat, Mines Paris ParisTech, 2005.

[BOR03] : C. Borchers, F. Gartner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, H. Kreye, «Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed coatings», Journal of Applied Physics, vol. 93, 2003, pp. 10064-10070.

[BOR04] : C. Borchers, F. Gartner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, «Microstructural bonding features of cold sprayed face centered cubic metals», Journal of Applied Physics, vol. 96, 2004, pp. 4288-4292.

[BOR07] : C. Borchers, T. Schmidt, F. Gartner, H. Kreye, «High strain déformation microstructures of stainless steel 316L by cold spraying and explosive powder compaction», Applied Physics, vol. 90, 2008, pp. 517-526.

[BAK09] : S. R. Bakshi, D. Wang, T. Price, D. Zhang, A. K. Keshri, Y. Chen, D. G. Mccartney, P. H. Shipway, A. Argawal, «Microstructure and wear properties of aluminum/aluminum-silicon composite caotings prepared by cold spraying», Surface and Coatings Technology, vol. 204, 2009, pp. 503-510.

[BRA09] : M. Bray, A. Cockburn, W. O'Neill, «The Laser-assisted cold spray process and deposit characterisation», Surface and Coatings Technology, vol. 203, 2009, pp. 2851-2857.

[BRI08] : F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, F. Robaut, «Microscopie électronique à balayage et microanalyses», EDP Sciences, 2008, 892 p.

[BUF01] : J. Y. Buffière, S. Savelli, P. H. Jouneau, E. Maire, R. Fougères «Experimental study of porosity and its relation to fatigue mechanisms of model Al-Si7-Mg0.3 cast Al alloys», Marerials Science and Engineering, vol. 316, 2001, pp. 115-126.

[BUF02] : J.Y. Buffière, Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.

[CAL06] : E. Calla, D.G. McCartney, P.H. Shipway, «Effect of déposition conditions on the properties and annealing behavior of cold-sprayed copper», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 15, 2006, pp. 255-262.

[CAR57]: R.P. Carreker, «Tensile deformation of silver as a function of temperature, strain rate, and grain size», Trans. AIME, Journal of Metals, vol. 9, 1957, pp. 112-115.

[CHA05] : V.K. Champagne, D. Helfritch, P. Leyman, S. Grendahl, B. Klotz, «Interface material mixing formed by the déposition of copper on aluminum by means of the cold spray process», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 14, 2005, pp.330-334.

[CHE06] : J. Chen, S. J. Bull, «On the relationsphip between plastic zone radius and maximum depth during nanoindentation», Surface and Coatings Technology, vol. 201, 2006, pp.4289-4293.

[CHR08] : D.K Christoulis, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, «Evidence of the 2-stage build-up procès in cold spray from the study of influence of powder characteristics on Ti-6Al-4V coatings», Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2008, June 2-4, 2008, Maastricht, The Netherlands, E. Lugscheider et al. eds., DVS, Düsseldorf, Germany, 2008, pp. 848-853.

[CTI06] : P. Ctibor, R. Lechnerova, V. Benes, «Quantitative analysis of pores of two types in a plasma-sprayed coating», Materials Characterization, vol. 56, 2006, pp.297-304.

[COR98] : A. Cornet, J.P. Deville, «Physique et ingénierie des surfaces», Ed. EDP sciences, 1998.

[DAN09] : Y. Danlos, «Etude de l'association lasers-projection thermique pour l'optimisation de revêtements», Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.

[DEC99] : L. Decker, «Modèles de Structures Aléatoires de Type Réaction - Diffusion», Thèse de doctorat, Mines Paristech, 1999.

[DES04] : S. Deshpande, A. Kulkarni, S. Sampath, H. Herman, «Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and corrélation with small angle neutron scattering», Surface and Coatings Technology, vol. 187, 2004, pp. 6-16.

[DOU04] : L. Doublet, «Contribution à l'étude de l'arc électrique et de ses interactions avec les matériaux de contact sous 42 Volts DC pour applications automobiles», Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2004.

[DYK03] : R. C. Dykhuizen, R. A. Neiser, «Optimizing of the cold spray process », Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2003, pp. 19-26.

[EVE43]: J.L. Everhart, W.E. Lindlief, J. Kanegis, P.G. Weissler, F. Siegel, «Mechanical Properties of Metals and Alloys», NBS Circular C447, Natl. Bur. Stand. (U.S.), 1943.

[FEC96] : L. Féchant, «Le contact électrique : phénomènes physiques et matériaux», Hermès, Paris, 1996.

[FUK06] : H. Fukanuma, N. Ohno, B. Sun, R. Huang, «In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray», Surface and Coatings Technology, vol. 201, 2006, pp. 1935-1941.

[GAO08-1] : P.H. Gao, C.J. Li, G.J. Yang, Y.G. Li, C.X. Li, «Influence of substrate hardness on déposition behavior of single porous WC-12Co particle in cold spraying», Surface and Coatings Technology, vol. 203, 2008, pp. 384-390.

[GAO08-2] : P.H. Gao, C.J. Li, G.J. Yang, Y.G. Li, C.X. Li, «Influence of powder porous structure on the déposition behavior of cold sprayed WC-12Co coatings», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 17, 2008, pp. 742-749.

[GAO10] : P.H. Gao, C.J. Li, G.J. Yang, Y.G. Li, C.X. Li, «Influence of substrate hardness transition on build-up of nanostructured WC-12Co by cold spraying», Applied Surface Science, vol. 256, 2010, pp. 2263-2268.

[GAR06-1] : F. Gartner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr, M. Koçak, «Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings», Surface and Coatings Technology, vol. 200, 2006, pp. 6770-6782.

[GAR06-2] : F. Gartner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt, H. Kreye, «The cold spray process and its potential for industrial applications», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 15, 2006, pp. 223-232.

[GIE80] : W.C. Giessen, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 1, 1980, pp. 41-45.

[GRU03] : M. Grujicic, J.R. Taylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, D. Helfritch, «Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the susbtrate in the cold-gas dynamic-spray process», Applied Surface Sciences, vol. 219, 2003, pp. 211-227.

[GRU04-1] : M. Grujicic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfritch, «Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process», Materials and Design, vol. 25, 2004, pp. 681-688.

[GRU04-2] : M. Grujicic, C.L. Zhao, C.Tong, W.S. DeRosset, D. Helfritch, «Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process», Materials Science and Engineering, vol. A368, 2004, pp. 222-230.

[GUO09] : X. Guo, G. Zhang, W. Li, Y. Gao, H. Liao, C. Coddet, «Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings», Applied Surface Science, vol. 255, 2009, pp. 3822-3828.

[GUE09] : S. Guetta, M.H. Berger, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, M. Boustie, Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, K. Ogawa «Influence of particle velocity on adhesion of cold-sprayed splats», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, 2009, pp. 331-342.

[GUE10] : S. Guetta, «Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l'aluminium», Thèse de doctorat, Mines Paris ParisTech, 2010.

[HAN09] : T. Han, B.A. Gillispie, Z.B. Zhao, «An investigation on powder injection in the high-pressure cold spray process», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, 2009, pp. 320-330.

[HAL06] : A.C. Hall, D.J. Cook, R.A. Neiser, T.J. Roemer, D.A. Hirschfeld, «The effect of a simple annealing heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed aluminum», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 15, 2006, pp. 233-238.

[HEL06] : D. Helfish, V. Champagne, «Optimal particle size for the cold spray process», Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2006, May 15-18, 2006, Seattle, U.S.A., B.R. Marple et al. eds., ASM-int, Materials Park, OH, U.S.A., 2006.

[HUM95]: F.J. Humphreys, M. Hatherly, « Recrystallization and related annealing phenomena », Pergamon Press, Oxford, 1995.

[ICH07] : K. Ichimura, «Mechanical properties of aluminum déposition produced by low pressure type cold spray technique», PhD thesis, University of Sendai (Japan), 2007.

[IGN04] : S. Ignat, P. Sallamand, D. Grevey, M. Lambertin, «Magnesium alloys (WE43 and ZE41) characterisation for laser applications», Applied Surface Science, vol. 233, 2004, pp. 382-391.

[IRI07] : E. Irissou, J-G. Legoux, B. Arsenault, C. Moreau, «Investigation of Al-Al2O3 colpd spray coating formation and properties», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, 2009, pp. 661-668.

[IRI08] : E. Irissou, J-G. Legoux, C. Moreau, A.N. Ryabinin «How cold is cold spray ? An expérimental study of the heat transfer to the substrate in cold gas dynamic spraying», Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2008, June 2-4, 2008, Maastricht, The Netherlands, E. Lugscheider et al. eds., DVS, Düsseldorf, Germany, 2008, pp. 625-631.

[JEA09-1] : M. Jeandin, D. Christoulis, F. Borit, M.H. Berger, S. Guetta, G. Rolland, V. Guipont, E. Irrisou, J. G. legoux, C. Moreau, M. Nivard, L. Berthe, M. Boustie, K. Sakaguchi, Y. Ichikawa, K. Ogawa, S. Costil, «Lasers and thermal spray», Materials Science Forum, 174, 2010, pp. 638-642.

[JEA09-2] : A. Jean, «Etude d'un élastomère chargé de la nanostructure au macro-comportement», Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2009.

[JEU01]: D. Jeulin, «Caractérisation morphologique et modèles de structures aléatoires», Hermès Science Publications, 2001.

[JEU08]: D. Jeulin, «Modèle d'impacts obtenus par projection de particules solides», Note interne du CMM, Décembre 2008, 8p.

[JOH85]: A.A. Johnson, J.A. Von Fraunhofer, Metals Handbook Desk Edition, American Society for Testing and Materials, 1985.

[KAI07]: T. Kairet, «A contribution the the study of cold gas dynamic spraying of copper : influence of the powder characteristics on the mechanical properties of the coating», PhD Thesis, Université Libre de Bruxelles, 2007.

[KAN03] : H. K. Kang, S. B. Kang, «Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray», Scripta Materialia, vol. 49, 2003, pp. 1169-1174.

[KIM04] : J.H. Kim, Y.S. Lee, D.H. Kim, N.S. Park, J. Suh, J.O. Kim, S.I. Moon, «Evaluation of thermal shock strengths for graphite materials using a laser irradiation method», Materials Science and Engineering, vol. 387-389, 2004, pp. 385-389.

[KIM05] : H.J. Kim, C.H. Lee, S.Y. Hwang, «Fabrication of WC-Co coatings buy cold spray deposition», Surface and Coatings Technology, vol. 191, 2005, pp. 335-340.

[KIN09] : P.C. King, S.H. Zahiri, M. Jahedi, «Microstructural development in cold sprayed copper », Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2009, May 4-7, 2009, Las Vegas, U.S.A., B.R. Marple et al. eds., ASM-int, Materials Park, OH, U.S.A., 2009, pp. 243-248.

[KLI08] : S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, A.A. Sova, I. Smurov, «Deposition of multicomponent coatings by cold spray», Surface and Coatings Technology, vol.202, 2008, pp.5858-5862.

[KLO02] : K. Klotz, H.A. Bahr, H. Balke, T. Göbel, S. Menzel, U. Bahr, G. Kirchhoff, K. Wetzig, «Creep analysis and laser-induced cracking of (Ti,Al)N coatings», Thin Solid Films, vol. 413, 2002, pp. 131-138.

[KOI09-1] : H. Koivluoto, J. Nakki, P. Vuoristo, «Corrosion properties of cold-sprayed tantalum coatings», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, 2009, pp. 75-82.

[KOI09-2] : H. Koivluoto, P. Vuoristo, «Effect of ceramic particles on properties of cold sprayed Ni-20Cr+Al2O3 coatings», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, 2009, pp. 555-562.

[KUL08] : M. Kulmala, P. Vuoristo, «Influence of process conditions in laser-assisted low-pressure cold spraying», Surface and Coatings Technology, vol. 202, 2008, pp. 4503-4508.

[LAP05] : V. Laporte, «Penetration intergranulaire fragilisante du cuivre par le bismuth liquide : identification de la cinétique et du mécanisme de type diffusionnel entre 300 et 600°C», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.

[LEE02] : K.N. Lee, D.S. Fox, J.I. Eldridge, D. Zhu, R.C. Robinson, N.P. Bansal, R.A. Miller, «Upper température limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS », NASA, Technical Report NASA/TM—2002-211372, 2002.

[LEE07] : J. C. Lee, H. J. Kang, W.S. Chu, S. H. Ahn, «Repair of damaged mold surface by cold-spray method», CIRP Annals-Manucfacturing technology, vol. 56, 2007, pp. 577-580.

[LEE07] : H.Y. Lee, S.H. Jung, S.Y. Lee, K.H. Ko, «Alloying of cold sprayed Al-Ni composite coatings by post-annealing», Applied Surface Science, vol. 253, 2007, pp. 3496-3502.

[LEE09] : H. Lee, S. Lee, K. Ko, «Annealing effects on the intermetallic compound formation of cold sprayed Ni, Al coatings», Journal of Materials Processing Technology, vol. 209, 2009, pp. 937-943.

[LI06] : W-Y. Li, C.J. Li, H. Liao, «Microstructure and properties of cold-sprayed Cu coatings», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 15, 2006, pp. 206-211.

[LI07-1] : W-Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, C.J. Li, H. Liao, C. Coddet, «Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying», Applied Surface Science, vol. 254, 2007, pp. 517-526.

[LI07-2] : W-Y. Li, H. Liao, C.J. Li, H. S. Bang, C. Coddet, «Numerical simulation of déformation behavior of Al particles impacting on Al substrate and effect of surface oxide films on interfacial bonding in cold spraying», Applied Surface Science, vol. 253, 2007, pp. 5084-5091.

[LI08-1] : W-Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, G. Zhang, H.L. Liao, C.J. Li, C. Coddet, « Effect of the standoff distance on coating déposition characteristics in cold spraying », Materials and Design, vol. 29, 2008, pp. 297-304.

[LI08-2] : W. Y. Li, C. Zhang, H. Liao, J. Li, C. Coddet, «Characterization of cold-sprayed Nickel-Alumina composite coating with relatively large nickel-coated alumina powder», Surface and Coating Technology, vol. 202, 2008, pp. 4855-4860.

[LI09] : W-Y. Li, C. Zhang, H. Liao, C. Coddet, « Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of cold sprayed Ti coatings with relatively large powder particles», Journal of Coatings Technology and Research, vol. 6, 2009, pp. 401-406.

[LI10] : C.-J. Li, H.-T. Wang, Q. Zhang, G.-J. Yang, W.-Y Li, H. Liao, «Influence of spray materials and their surface oxidation on the critical velocity in cold spraying», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 19, 2010, pp. 95-101.

[LIU08] : X.J. Liu, F. Gao, C.P. Wang, K. Ishida, «Thermodynamic assessments of the Ag-Ni binary and Ag-Cu-Ni ternary systems», Journal of Electronic Materials, vol. 37, 2008, pp. 210-216.

[LON05] : S.G. Long, Y.C. Zhou, «Thermal fatigue of particle reinforced métal-matrix composite induced by laser heating and mechanical load», Composites Science and Technology, vol. 65, 2005, pp. 1391-1400.

[LON10] : A. Longuet, « Modélisation du procédé de projection laser », Thèse de doctorat, Mines Paris ParisTech, 2010, à soutenir.

[LOR87] : W.E. Lorensen, H.E. Cline, «Marching cubes : High résolution 3-D surface reconstruction algorithm», Proceedings of the 14th annual conférence on Computer Graphics and Interactive Techniques, pp. 163-169.

[MAD06] : K. Madi, «Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus», Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2006.

[MAI04] : E. Maire, L. Salvo, P. Cloetens, M. Di Michiel, «Tomographie à rayons X appliquée à l'étude des matériaux», Techniques de l'Ingénieur, 2004.

[MAT00] : J. Mateos, J.M. Cuetos, E. Fernandez, R. Vijande, «Tribological behaviour of plasma-sprayed WC coatings with and without laser remelting», Wear, vol. 239, 2000, pp. 274-281.

[MCA57]: R.D. McCammon, H.M. Rosenberg, «The fatigue and ultimate tensile strengths of metals between 4.2 and 293 K», Proc. Roy. Soc. (London) vol. A242, 1957, pp. 203-211.

[MCL60]: R.M. McClintock, H.P. Gibbons, «Mechanical Properties of Structural Materials at Low Temperatures: A Compilation from the Literature», NBS Mono- graph 13, Natl. Bur. Stand. (U.S.), 1960.

[MKE50] : J.K. Mac Kenzie, «The elastic constants of a solid containing spherical hole», Proc. Phys. Soc., vol. 683, 1950, pp. 2-11.

[MEY06] : M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, «Mechanical properties of nanocrystalline materials», Progress in Materials Science, vol. 51, 2006, pp. 427-556.

[META] : Portail internet de l'entreprise METALOR, http://www.metalor.com

[MIS07] : A. Mishra, B.K. Kad, F. Grégori, M.A. Meyers, «Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic déformation : experiments and analysis», Acta Materialia, vol. 55 , 2007, pp. 13-28.

[MOR99] : L. Morin, « Experimental study of electric arcs and their conséquences for contact materials. Application to automotive power switches », Thèse de doctorat, Université de Rennes I, 2000.

[MOR04] : R. Morgan, P. Fox, J. Pattison, C. Sutcliffe, W. O'Neil, «Analysis of cold gas dynamically sprayed aluminium deposits», Materials Letters, vol. 58, 2004, pp. 1317-1320.

[MUC08] : F. Mücklich, A. Velichko, N. Jeanvoine, C. Selzner, «Nanotomography of electrical contacts – new insights by High résolution 3D analysis of local material degradation», Proceedings of the International Conference on Electrical Contacts, 2008, pp. 31-36.

[NA09] : H. Na, G. Bae, S. Shin, S. Kumar, H. Kim, C. Lee, «Advanced déposition characteristics of kinetic sprayed bronze/diamond composite by tailoring feedstock properties», Composites Science and Technology, vol. 69, 2009, pp. 463-468.

[NOV06] : T. Novoselova, P. Fox, R. Morgan, W. O'Neill, «Experimental study of titanium/aluminium deposits produced by cold gas dynamic spray», Surface and Coatings Technology, vol. 200, 2006, pp. 2775-2783.

[NOV07] : T. Novoselova, S. Celotto, R. Morgan, P. Fox, W. O'Neill, «Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits», Journal of Alloys and Compounds, vol. 436, 2007, pp. 69-77.

[OGA08]: K. Ogawa, K. Ito, K. Ichimura, Y. Ichikawa, S. Ohno, N. Onda, «Characterization of low-pressure cold-sprayed aluminium coatings», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 17, 2008, pp. 728-735

[OLI92] : W.C. Oliver, G.M. Pharr, «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments», Journal of Materials Research, vol. 7, 1992, pp. 1564-1583.

[PAP07] : A. Papyrin et al, «Cold spray technology», Ed. Elsevier, Kidlington, 2007, 328 p.

[PAR07] : E. Parra-Denis, «Analyse morphologique 3D de particules de forme complexe : Application aux intermétalliques dans les alliages d'aluminium», Thèse de doctorat, Université de Saint Etienne, 2007.

[PAT07] : J. Pattison, S. Celotto, R. Morgan, M. Bray, W. O'Neill, «Cold gas dynamic manufacturing : a non-thermal approach to freeform fabrication», International Journal of Machine Tools and Manufacture, vol. 47, 2007, pp. 627-634.

[PAT08] : J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, W. O'Neill, «Standoff distance and bow shock phenomena in the cold spray process», Surface and Coatings Technology, vol. 202, 2008, pp. 1443-1454.

[PAU07] : H. Paul, J.H. Driver, C. Maurice, A. Piatkowski, «The role of shear banding on the deformation texture in low stacking fault energy metals as characterised on model Ag crystals», Acta Materialia, vol. 55, 2007, pp. 627-634.

[PHA98] : G.M. Pharr, «Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation», Materials Science and Engineering, vol. 253, 1998, pp. 151-159.

[PHA07] : P.Sudharshan Phani, V. Vishnukanthan, G. Sundararajan, «Effect of heat treatment on properties of cold sprayed nanocrystalline copper alumina coatings», Acta Materialia, vol. 55, 2007, pp. 4741-4751.

[PIE07] : N. Pierron, P. Sallamand, S. Matteï, «Study of magnésium and aluminium alloys absorption coefficient during Nd :YAG laser interaction», Applied Surface Science, vol. 253, 2007, pp. 3208-3214.

[POM97] : W. Pompe, H.A. Bahr, I. Pflugbeil, G. Kirchhoff, P. langmeier, H.J. Weiss, «Laser induced creep and fracture in ceramics», Materials Science and Engineering, vol. 233, 1997, pp. 167-175.

[PRI07] : T.S. Price, P.H. Shipway, D.G. McCartney, E. Calla, D. Zhang, «A method for characterizing the degree of inter-particle bond formation in cold sprayed coatings», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, 2007, pp. 566-570.

[QUE62] : Y. Quéré, «Interactions entre lacunes trempées et impuretées dans les métaux et alliages», Le Journal de Physique et le Radium, Tome 23, 1962, pp. 778-786.

[OST67] : E. Ostertag, Y. Quéré, «Elimination des lacunes, dans l'or, en présence de dislocations», Physics Letters, vol. 24A, 1967, pp. 213-214.

[RAL05] : F. Raletz, «Contribution au développement d'un procédé de projection dynamique à froid (P.D.F) pour la réalisation de dépôt de nickel», thèse de doctorat, Université de Limoges, 2005.

[RAL06] : F. Raletz, M. Vardelle, G. Ezo'o, «Critical particle velocity under cold spray conditions», Surface and Coatings Technology, vol. 201, 2006, pp. 1942-1947.

[REV10] : N. Revuz, « Etude de l'endommagement d'un superalliage monocristallin à base de nickel induit par microperçage laser milliseconde », Thèse de doctorat, Mines Paris ParisTech, 2010, à soutenir.

[RUI09] : J. Ruiz, «Mesure de rendement énergétique de l'interaction laser-matière de différents matériaux», Rapport de Licence professionnelle laser, IUT du Creusot, 2009.

[RIC08] : P. Richer, A. Zuniga, M. Yandouzi, B. Jodoin, «CoNiCrAlY microstructural changes induced during Cold Gas Dynamic Spraying», Surface and Coatings Technology, vol. 203, 2008, pp. 364-371.

[SAN97] : P.G. Sanders, J. A. Eastman, J.R. Weertman, «Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium», Acta Materialia, Vol.45, 1997, pp. 4019-4025.

[SAN07-1] : E. Sansoucy, L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, P. Marcoux, «Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold spray déposition process», Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2007, May 14-16, 2007, Beijing, Chin, B.R. Marple et al. eds., ASM-int, Materials Park, OH, U.S.A., 2007, pp. 37-42.

[SAN07-2] : E. Sansoucy, G.E. Kim, A.L. Moran, B. Jodoin, «Mechanical characteristics of Al-Co-Ce coatings produced by the cold spray process», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, 2007, pp. 651-660.

[SAN08] : E. Sansoucy, P. Marcoux, L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, «Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process», Surface and Coatings Technology, vol.202, 2008, pp. 3988-3996.

[SCH05]: T. Schimdt, F. Gartner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. Assadi, «High velocity impact phenomena and coating quality in cold spray», Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2005, May 2-4, 2005, Basel, Switzerland, E. Lugscheider et al. eds., DVS, Düsseldorf, Germany, 2005, pp. 232-238.

[SCH06]: T. Schimdt, F. Gartner, H. Assadi, H. Kreye, «Development of a generalized parameter window for cold spray deposition», Acta Materialia, vol.54, 2006, pp. 729-742.

[SCH09]: T. Schimdt, H. Assadi, F. Gartner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen, «From particle accélération to impact and bonding in cold spraying», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, 2009, pp. 794-808.

[SHE05] : Y.F. Shen, L. Lu, Q.H. Lu, Z.H. Jin, K. Lu, «Tensile properties of copper with nano-scale twins», Scripta Materialia, Vol. 52, 2005, pp. 989-994.

[SHI08] : S. Shin, Y. Xiong, Y. Ji, H. Kim, C. Lee, «The influence of process parameters on déposition characteristics of a soft/hard composite coating in kenetic spray process», Applied Surface Science, vol. 254, 2008, pp. 2269-2275.

[SIB07] : T. Sibillano, A. Ancona, V. Berardi, E. Schingaro, G. Basile, P.M. Lugara, «Opical détection of conduction/keyhole mode transition in laser welding», Journal of Materials Processing Technology, vol. 191, 2007, pp. 364-367.

[SMI96] : D.R. Smith, F. R. Fickett, «Low temperature properties of silver», Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, vol. 100, 1996, pp. 119- 171.

[SOP10] : E. Soppa, J. Nellesen, V. Romanova, G. Fischer, H.A. Crostack, F. Beckmann, «Impact of 3D-model thickness on FE-simulations of microstructure», Materials Science and Engineering, vol. A527, 2010, pp. 802-811.

[SOV09] : A. Sova, A. Papyrin, I. Smurov «Influence of ceramic powder size on process of cermet coating formation by cold spray», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, 2009, pp. 633-641.

[SPE09-1] : K. Spencer, M. X. Zhang, «The use of kinetic metallization to form intermetallic reinforced composite coatings by post-spray heat treatment», Surface and Coatings Technology, vol. 203, 2009, pp. 3019-3025.

[SPE09-2] : K. Spencer, D.M. Fabijanic, M. X. Zhang, «The use of Al-Al2O3 cold spray coatings to improve the surface properties of magnésium alloys», Surface and Coatings Technology, vol. 204, 2009, pp. 336-344.

[STO01] : T. Stoltenhoff, H. Kreye, P. Richter, H. Assadi, «Optimization of the cold spray process», Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, 2001, pp 409-416.

[STO06] : T. Stoltenhoff, C. Borcers, F. Gärtner, H. Kreye, «Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 200, 2006, pp 4947-4960.

[SUN09] : G. Sundararajan, P. Sudharshan Phani, A. Jyothirmayi, R.C. Gundakaram, «The influence of heat treatment on the microstructural mechanical and corrosion behaviour of cold sprayed SS 316L coatings», Journal of Materials Science, vol. 44, 2009, pp 2320-2326.

[THI02] : C. Thiery, J.L. Gerstenmayer, «Tomographie à rayons X», Techniques de l'Ingénieur, 2002.

[TON00] : S. Tondu, T. Schnick, L. Pawlowski, B. Wielage, S. Steinhauser, L. Sabatier, «Laser glazing of FeCr-TiC composite coatings», Surface and Coatings Technology, vol. 123, 2000, pp 247-251.

[TOU06] : C. Touvrey-Xhaard, «Etude thermohydaulique du soudage impulsionnel de l'alliage TA6V », Thèse de doctorat, Université de Provence, 2006.

[TRI09] : S. Tria, O. Elkedim, W.Y. Li, H. Liao, «Ball milled Ni-Ti powder deposited by cold spraying», Journal of Alloys and Compounds, vol. 483, 2009, pp 334-336.

[VST02]: T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, «Aluminium coatings via kinetic spray with relatively large powder particles», Surface and Coatings Technology, vol.154, 2002, pp. 237-252.

[WAN08] : H. T. Wang, C. J. Li, G. J. Yang, C. X. Li, « Cold spraying of Fe/Al powder mixture : coating characteristics and influence of heat treatment on the phase structure», Applied Surface Science, vol. 255, 2008, pp. 2538-2544.

[WU05] : J. Wu, H. Fang, S. Yoon, H. Kim, C. Lee, «Measurement of particle velocity and characterizarion of déposition in aluminum alloy kinetic spraying process», Applied Surface Science, vol. 252, 2005, pp. 1368-1377.

[XU06] : Y. Xu, I.M. Hutchings, «Cold spray deposition of thermoplastic powder», Applied Surface Science, vol. 252, 2005, pp. 1368-1377.

[YIL09] : B.S. Yilbas, A.F.M. Arif, C. Karatas, K. Raza, «Laser treatment of aluminum surface : Analysis of thermal stress field in the irradiated region», Journal of Materials Processing Technology, vol. 209, 2009, pp. 77-88.

[ZAH08] : S.H. Zahiri, S.C. Mayo, M. Jahedi, «Characterization of cold spray titanium deposits by X-ray microscopy and microtomography», Microscopy and Microanalysis, vol. 14, 2008, pp 260-266.

[ZAH09] : S.H. Zahiri, D. Fraser, M. Jahedi, «Recrystallization of cold spray-fabricated CP titanium structures», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, 2009, pp 16-22.

[ZAN08] : M.L. Zani-Demange, «La tomographie fait un pas vers la mesure», Mesures, n°802, Février 2008, pp. 30-34.

[ZHO03] : Y.C. Zhou, S.G. Long, Y.W. Liu, «Thermal failure mechanism and failure threshold of SiC particle reinforced metal matrix composites induced by laser beam», Journal of Thermal Spray Technology, vol. 35, 2003, pp 1003-1020.

[ZOU09] : Y. Zou, W. Qin, E. Irissou, J.G. Legoux, S. Yue, J.A. Szpunar, «Dynamic recrystallizationin the particle/particle interfacial région of cold-sprayed nickel coating : Electron backscatter diffraction characterization», Scripta Materialia, vol. 61, 2009, pp 899-902.

Publications et communications

Revues avec comité de lecture

D. K. Christoulis, S. Guetta, G. Rolland, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, « Projection dynamique par gaz froid » (Part 1), Galvano-Organo, n°778, 2008, pp 61-63.

D. K. Christoulis, S. Guetta, G. Rolland, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, « Projection dynamique par gaz froid » (Part 2), Galvano-Organo, n°779, 2008, pp 65-67.

M. Jeandin, D.K. Christoulis, M.H. Berger, S. Guetta, G. Rolland, V. Guipont, E. Irissou, J.G. Legoux, C. Moreau, M. Nivard, L. Berthe, M. Boustie, W. Ludwig, K. Sakaguchi, Y. Ichikawa, K. Ogawa, and S. Costil, « Lasers and thermal spray », Materials Science Forum, 638-642, (2010) 174.

G. Rolland, P. Sallamand, N. Fabrègue, V. Guipont, M. Jeandin, « Laser irradiation damage of cold-sprayed composite coatings », submitted for publication in Surface and Coatings Technology, 2010.

G. Rolland, M. Sennour, V. Guipont, M. Jeandin, «Process-Microstructure-Properties relationships in silver-based cold-sprayed coatings», to be submitted to Materials Science and Engineering, 2010.

G. Rolland, V. Guipont, M. Jeandin, C. Bourda, «Advanced processing of electrical contacts using cold spray », to be submitted to Journal of Thermal Spray and Technology, 2010.

G. Rolland, V. Guipont, M. Jeandin, S. Hardy, C. Bourda, « Study of thermomechanical behavior of cold-sprayed electrical contacts under arcing », in préparation, 2010.

Actes de congrès avec comité de lecture

G. Rolland, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, L. Bara, C. Bourda, « Three-dimensionnal analysis of cold sprayed coatings using microtomography », Proceedings of ITSC2008 (International Thermal Spray Conference and Exhibition), June 2-4, 2008, Maastricht, The Netherlands, E. Lugscheider et al. eds., DVS, Düsseldorf, Germany, (2008) 607-610.

G. Rolland, V. Guipont, M. Jeandin, D. Jeulin, W. Ludwig, « Microstructures of cold-sprayed coating investigated by X-ray microtomography », Accepted for oral presentation at ITSC2010, Thermal Spray : Global Solutions for Future Applications, May 3-5, 2010, Raffles City Convention Centre, Singapore, 2010.

M. Jeandin, D.K. Christoulis, M.H. Berger, S. Guetta, G. Rolland, V. Guipont, E. Irissou, J.G. Legoux, C. Moreau, M. Nivard, L. Berthe, M. Boustie, W. Ludwig, K. Sakaguchi, Y. Ichikawa, K. Ogawa, and S. Costil, « A Socratic approach to surface modification : The example of thermal spray », accepted for oral présentation at SMT 24, September 7-9, 2010, E. Beyer et al. eds., IWS, Germany, 2010.

Brevet

G. Rolland, M. Jeandin and C. Bourda, « Cold sprayed coatings for contact applications », European patent #EP09179852, (2009). Patent pending in the USA and Japan, (2010).

Elaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid (« cold spray »). Application aux contacts électriques

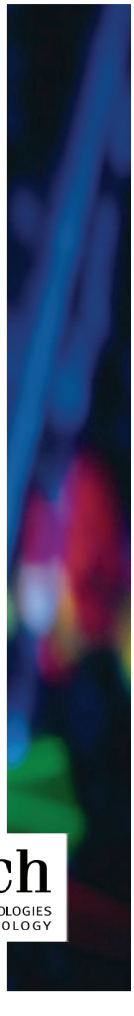
RESUME : Les contacts électriques, utilisés dans les contacteurs et les disjoncteurs, sont des composants fortement sollicités dont le comportement influence la durée de vie des appareils. Les pastilles de contacts électriques, en matériaux composites à matrice d'argent, sont actuellement élaborées par des opérations classiques de métallurgie des poudres avant d'être assemblées par soudage sur des supports contacts. Un procédé envisagé pour le remplacement de la méthode classique d'élaboration est celui de la projection dynamique par gaz froid communément appelé cold spray. Dans ce procédé, des particules de poudre sont accélérées au moyen d'une tuyère de Laval avant d'aller s'écraser sur un substrat en formant un dépôt par empilement. L'objectif de ce travail est de démontrer le potentiel de ce procédé pour la réalisation de contacts électriques. La démarche retenue s'appuie sur le triplet **élaboration**, **caractérisation** et **simulation numérique**. La souplesse du procédé cold spray a rendu possible l'**élaboration** d'une large gamme de microstructures composites en ayant optimisé au préalable la projection de la matrice d'argent. La **caractérisation** de ces microstructures a été menée à différentes échelles, notamment fine pour quantifier la porosité par microtomographie et très fine pour élucider les mécanismes interfaciaux d'adhésion et de déformation survenant lors de l'impact par microscopie électronique en transmission. Ces investigations poussées sont nécessaires pour comprendre le comportement de la matrice d'argent dans un premier temps. Les dépôts composites font l'objet d'études complémentaires, les données disponibles dans la bibliographie étant rares. D'un point de vue plus macroscopique, les microstructures ont été éprouvées par des moyens d'essais classiques ou développés pour les besoins de cette étude en s'appuyant notamment sur les effets engendrés par une impulsion laser. Parallèlement, des calculs par éléments finis ont permis de mieux comprendre les phénomènes induits par un tir laser et donc, par extension, par un arc électrique. Pour compléter cette démarche, une **simulation numérique** originale basée sur un modèle d'empilement faisant appel à la morphologie mathématique propose de relier microstructure réelle et microstructure simulée, le but étant de prévoir la morphologie d'une microstructure uniquement à partir de la caractérisation de quelques particules. L'ensemble des résultats obtenus a permis d'identifier les facteurs dont dépendent les propriétés d'un dépôt (granulométrie des poudres, taille de grains,…) et ainsi de choisir des microstructures en vue de la réalisation de contacts électriques. L'endurance de prototypes de contacts fabriqués par cold spray a été déterminée sur banc d'essais de contacteurs industriels. Elle a été montrée comme largement compétitive avec celle des contacts industriels actuels réalisés par métallurgie des poudres classiques.

Mots clés : cold spray, endommagement, laser, contacts électriques, microstructure, composite.

Processing and study of damage in composite cold-sprayed coatings obtained by cold gas dynamic spraying : application to electrical contatcs.

ABSTRACT : Electrical contacts, for use in contactors and circuit breakers, mainly govern the lifetime of electrical devices. Silver-based metal matrix composites (MMC's) are commonly employed to set and break the electrical contact. This kind of MMC is currently produced using powder metallurgy (P/M) operations before being brazed on copper substrates. The cold gas dynamic process could be an alternative to this classical P/M route. This process is based on the acceleration of powder particles through a De Laval nozzle. Then, particles impinge on a susbtrate to form a dense and oxide-free coating. The objective of the present work is to demonstrate the feasibility of the process for achieving electrical contacts. The spraying of silver powder has been optimized before studying composite coatings. Various characterization methods such as X-ray microtomography and TEM have been used to quantify porosity and investigate into bonding mechanisms. Such investigations are necessary to provide a better knowledge on microstructure-damage relationships. Coatings have also been tested at the contact scale. For this, tensile tests were performed on samples which have been machined from thick coatings. An original laser test was developed to induce a thermomechanical load into the microstructures. The combination of these tests permitted to rank the cold-sprayed microstructures as a function of the induced damage. On the other hand, a model based on mathematical morphology concepts is proposed to simulate coating building-up. From the whole study, the principal factors which have an influence on the coating properties (powder size, grain size, …) were identified. Consequently, several microstructures could be selected to achieve electrical contacts. Cold-sprayed contact lifetime was determined using standard industrial bench testing. Satisfactory results, i.e. which compare well with those for conventional P/M products, were exhibited.

Keywords: cold spray, damage, laser, electrical contacts, microstructure, composite.



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY