HAL
open science

Influence de l'oxydation des particules de poudres de tantale sur les propriétés des dépôts cold spray

Laure-Line Descurninges

To cite this version:

Laure-Line Descurninges. Influence de l'oxydation des particules de poudres de tantale sur les propriétés des dépôts cold spray. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0073 . pastel-00976684

HAL Id: pastel-00976684

https://pastel.hal.science/pastel-00976684

Submitted on 10 Apr 2014

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.

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

Laure-Line DESCURNINGES

le 03 décembre 2013

Influence de l'oxydation des particules de poudres de tantale sur les propriétés des dépôts cold spray

Influence of tantalum powder particle oxidation on cold spray coating properties

Directeur de thèse : **Michel JEANDIN**

Jury

M. Pierre CHEVRIER, Professeur, LaBPS, ENIM	Rapporteur
M. Hanlin LIAO, Professeur, LERMPS, UTBM	Rapporteur
M. Erick MEILLOT, Ingénieur, Laboratoire de Projection Thermique, CEA DAM Le Ripault	Examinateur
Mme Caroline RICHARD, Professeur, Université François Rabelais de Tours, Polytech'Tours	Examinateur
M. Simone VEZZU, Ingénieur de recherche, Nanofab Laboratory , Veneto Nanotech	Examinateur
M. Michel JEANDIN, Directeur de Recherche, CdM, MINES ParisTech	Examinateur
M. Michel BOUSTIE, Directeur de Recherche CNRS, Institut Pprime, ISAE-ENSMA	Membre invité
Mme Evelyne DARQUE-CERETTI, Maître de recherche, CEMEF, MINES ParisTech	Membre invité

T H È S E

MINES ParisTech
Centre des Matériaux – UMR CNRS 7633
B.P.87 - 91003 EVRY Cedex

Un travail de thèse est une œuvre collective. La mienne, du fait de ses nombreuses collaborations, en est un très bon exemple.

Tout d'abord, je voudrai remercier mon directeur de thèse, Michel Jeandin, qui m'a permis de réaliser ce projet et de travailler avec des personnes de différents horizons. Je tiens également à remercier Laurent Berthe, Michel Boustie et Anass Nifa pour l'aide et le travail réalisé, en particulier lors des manips laser.

Les nombreuses expérimentations de ma thèse n'auraient pu se faire sans l'aide de l'équipe de projection cold spray du CEA Le Ripault, celle de laboratoire LULI et du CEA/CESTA, de Dina Goldbaum et de Richard Chromik, de Frédéric Georgi et d'Evelyne Darque-Ceretti, d'Heli Koivuluoto, de Mari Honkanen et de Petri Vuoristo.

Ma thèse s'étant déroulée au Centre des Matériaux à Evry, j'ai eu le plaisir de côtoyer de nombreuses personnes avec qui j'ai travaillé et partager une partie du quotidien pendant plus de trois ans. Je tiens à remercier en particulier Vincent Guipont, François Borit, Gilles Rolland, Gregory Fabre, Nicolas Revuz, Leaticia Petroni, Yves Bienvenu, Marie Hélène Berger, Christophe Colin, Mohamed Sennour, Georges Kamgaing, Adrien Lebrun, Quentin Blochet, Yassine Zeralli, Geoffrey Begue, Viellevigne Karine, Brabant Gérard, Toinou Blanc, Raphael Maestracci, Delphine Thielleux, Pierre Vinson, Vincent Bortolussi, Justin Dirrenberger, Franck N'Guyen, Daniel Pachoutinsky, Olivier Delhomme, Morgane Le Millier, Auréliane Heudt, Alice Dumont, Clara Panait, Anne Laurent.

Un très très grand merci pour Emmanuel Dumoulin, Judith Wollbrett-Blitz, Olivier Ther, Flora Salgado, Damien Giraud, Charlotte Kalk, Meriem Abikchi, Caroline Guinard, Emmanuelle Shaker, Nicole De Dave, Géraldine Ther, Lin Thy Mingault qui ont été particulièrement présents pour moi.

Je remercie ensuite mes amis « hors labo » : Claire, Hector, Valentin, Virginie, Cécile, Aude, Josepha, Sylvain, Aline, Albane.

Enfin, je remercie ma mère, mon père et mes sœurs Eloyse, Sylvia et Marianne.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE……9

CHAPITRE 1 : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES……13

1.1 LE PROCEDE COLD SPRAY 18

1.1.1 DESCRIPTION DU PROCEDE 18

1.1.2 PHENOMENOLOGIE MACROSCOPIQUE DE LA CONSTRUCTION DU DEPOT 19

1.1.3 MECANISMES MICROSCOPIQUES PRESENTS AUX INTERFACES : CISAILLEMENT ADIABATIQUE ET RECRISTALLISATION DYNAMIQUE..... 20

1.1.4 EFFET DE L'OXYDATION DES POUDRES SUR LES DEPOTS COLD SPRAY..... 24

1.1.5 L'ADHERENCE, PRINCIPAL CRITERE DEFINISSANT LA QUALITE D'UN DEPOT COLD SPRAY..... 26

1.1.5.1 Adhésion et adhérence d'un dépôt cold spray 26

1.1.5.2 Essais d'adhérence 26

1.2 MATERIAUX 29

1.2.1 TANTALE 29

1.2.1.1 Obtention du tantale 29

1.2.1.2 Oxydation du tantale..... 29

1.2.1.3 Influence de la vitesse de déformation sur le comportement du tantale..... 30

1.2.1.4 Le tantale et le Cold Spray 31

1.2.2 LE CUIVRE..... 31

1.2.2.1 Réactivité et oxydation du cuivre..... 31

1.2.2.2 Comportement mécanique et déformation du cuivre 31

1.2.2.3 Le cuivre et le cold spray..... 32

1.2.3 LE SYSTEME TANTALE-CUIVRE 32

1.2.3.1 Caractéristiques du système Ta-Cu 32

1.2.3.2 Influence de l'oxydation sur la liaison Ta-Cu *34*

1.3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **35**

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET PROCEDES.....**41**

2.1 MATERIAUX ETUDIES..... **46**

2.1.1 POUDRES DE TANTALE 48

2.1.2 SUBSTRATS 48

2.1.2.1 Substrats de cuivre *48*

2.1.2.2 Substrats de tantale *48*

2.1.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS AVANT PROJECTION 48

2.1.3.1 Augmentation de la teneur en oxygène des poudres *48*

2.1.3.2 Modification de l'état de surface des substrats *49*

2.1.3.2.1 Polissage *49*

2.1.3.2.2 Structuration par laser *49*

2.1.3.2.3 Oxydation de la surface *52*

2.2 PROJECTION DES POUDRES PAR COLD SPRAY **52**

2.3 TECHNIQUES D'OBSERVATION ET ANALYSE **53**

2.3.1 OBSERVATIONS MACRO ET MICROSCOPIQUES 53

2.3.1.1 Rugosimètre *53*

2.3.1.2 Microscopies optiques et électroniques à balayage *53*

2.3.1.3 Microscopie électronique de transmission *53*

2.3.2 ANALYSES CHIMIQUES ET DETERMINATION DES PHASES 53

2.3.2.1 Etape préalable aux analyses chimiques : réalisation de pastilles de poudre *53*

2.3.2.2 Analyse par infra-rouge *54*

2.3.2.3 Spectrométrie à décharge luminescente (SDL) *54*

2.3.2.4 Diffractométrie de rayons X (DRX) *54*

2.3.2.5 Microsonde de Castaing (méthode des couches minces) *54*

2.3.2.6 Spectrométrie par rayon X (XPS) *56*

2.3.3 ESSAIS MECANIQUES 57

2.3.3.1 Nano- et microdureté *57*

2.3.3.2 Contraintes résiduelles au sein d'un dépôt (DRX) *57*

2.3.4 ESSAIS D'ADHERENCE 58

2.3.4.1 Essai de rayage modifié *58*

2.3.4.2 Essai laser *59*

2.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 67

CHAPITRE 3 : OXYDATION DES POUDRES DE TANTALE……69

3.1 PHENOMENOLOGIE DE L'OXYDATION 74

3.1.1 OXYDATION DU TANTALE 74

3.1.1.1 A des températures comprises entre 300°C et 400°C *74*

3.1.1.2 A des températures comprises entre 450°C et 600°C *74*

3.1.1.3 A des températures comprises entre 750 et 1000°C *75*

3.1.1.4 A des températures comprises entre 1050 et 1150°C *75*

3.1.1.5 A des températures supérieures à1200°C *75*

3.1.1.6 Résumé *75*

3.1.2 DIFFUSION D'OXYGENE DANS UN METAL 76

3.1.3 OXYDATION IMPLIQUANT SIMULTANEMENT LA FORMATION D'UNE COUCHE D'OXYDE ET LA DISSOLUTION D'OXYGENE 76

3.2 ETUDE DES POUDRES APRES TRAITEMENT THERMIQUE 77

3.2.1 IDENTIFICATION DES OXYDES 78

3.2.1.1 Premier lot de poudres *78*

3.2.1.2 Deuxième lot de poudre *78*

3.2.2 EPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDES 82

3.2.2.1 Visualisation des oxydes *82*

3.2.2.2 Détermination de l'épaisseur *87*

3.2.2.3 Comparaison des différentes méthodes *92*

3.2.3 DIFFUSION DE L'OXYGENE 93

3.2.3.1 A propos de la diffusion *93*

3.2.3.2 Résultats théoriques et expérimentaux *94*

3.2.3.3 Limite de solubilité de l'oxygène dans le tantale *99*

3.3 ETUDE DES EFFETS MECANIQUES INDUITS PAR LES TRAITEMENTS THERMIQUES 100

3.3.1 DURETE DES PARTICULES DE POUDRE 100

3.3.1.1 A propos des essais de dureté et de nanodureté *100*

3.3.1.2 Comportement mécanique général des particules de tantale *100*

3.3.1.3 Influence de l'intensité de la charge *102*

3.3.1.4 Influence des traitements thermiques sur la dureté *103*

3.3.2 CONTRAINTES RESIDUELLES 104

3.4 CONCLUSION 105

3.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 106

CHAPITRE 4 : ROLE DE L'OXYDATION DES POUDRES ET DE L'ADHERENCE DANS LA CONSTRUCTION D'UN DEPOT……109

4.1 PHENOMENE DE REBOND 114

4.1.1 DEFINITION DU REBOND 114

4.1.2 REBOND ET ADHERENCE DES SPLATS 115

4.1.2.1 Splat de tantale sur substrat de cuivre *115*

4.1.2.2 Splat de tantale sur substrat de tantale *118*

4.1.3 DEFORMATION PLASTIQUE DES SPLATS (COMPLEMENTS) 138

4.1.3.1 Splats de tantale sur substrat poli *138*

4.1.3.2 Splats de tantale sur substrat structuré par laser *139*

4.2 CONSEQUENCE DES REBONDS SUR LA QUALITE DES DEPOTS 143

4.2.1 CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES DES DEPOTS DE TANTALE 144

4.2.2 CONSTRUCTION DES DEPOTS 147

4.2.2.1 Phénoménologie *147*

4.2.2.2 Influence de l'oxydation dans la construction du dépôt *150*

4.2.3 PROPRIETES MECANIQUES DES DEPOTS 156

4.3 REALISATION DE DEPOTS SUR SUBSTRATS STRUCTURES 157

4.3.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX 157

4.3.1.1 Influence de la structuration laser du substrat *158*

4.3.1.2 Influence de l'oxydation du substrat *160*

4.3.2 DISCUSSION 163

4.4 CONCLUSION 164

4.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 165

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE L'OXYDATION DES POUDRES SUR L'ADHERENCE LORS DE LA DECONSTRUCTION D'UN DEPOT ……167

5.1 ECAILLAGE PAR CHOC LASER DE DEPOT COLD SPRAY 172

5.1.1 COMPORTEMENT SOUS CHOC DU TANTALE MASSIF ET EN DEPOT 172

5.1.2 ETUDE DE LA LIAISON TANTALE-CUIVRE 182

5.1.3 ETUDE DE LA LIAISON TANTALE-TANTALE 189

5.1.4 CONCLUSION 190

5.2 ESSAI D'ADHERENCE PAR CHOC LASER (LASAT®) 190

5.2.1 A PROPOS DE L'INTENSITE DES CHOCS 191

5.2.2 PARAMETRAGE DU LOGICIEL DE SIMULATION DE PROPAGATION D'ONDE DE CHOC 192

5.2.2.1 Choix du critère d'endommagement *193*

5.2.2.2 Détermination expérimentale des paramètres du critère *194*

5.2.3 RESULTATS DES ESSAIS LASAT® 198

5.2.3.1 Dépôts de tantale sur substrat de tantale poli miroir *198*

5.2.3.2 Influence de la structuration du substrat *202*

5.2.3.3 Influence de l'oxydation du substrat *205*

5.2.4 DISCUSSION 210

5.2.4.1 Synthèse des résultats 210

5.2.4.2 Limites de l'essai LASAT® 211

5.3 CONCLUSION 212

5.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 213

CHAPITRE 6 : SIMULATION NUMERIQUE DE LA CONSTRUCTION DE DEPOT……215

6.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES 220

6.1.1 PREAMBULE 220

6.1.2 PRECEDENTES ETUDES 220

6.1.3 APPLICATION AUX DEPOTS COLD SPRAY DE TANTALE 222

6.2 HYPOTHESES ET PARAMETRAGE DE LA SIMULATION 223

6.2.1 CONSTRUCTION DES PARTICULES DE POUDRES 223

6.2.2 REGLES DE DEFORMATION DES PARTICULES A L'IMPACT 226

6.2.2.1 Impact de splat sur substrat 226

6.2.2.2 Impact de splat sur d'autres splats 228

6.2.2.3 Impact de splat à cheval sur le substrat et d'autres splats 229

6.2.3 CONSTRUCTION DU DEPOT : LOIS DE REPARTITION ET D'ENFONCEMENT DES SPLATS 230

6.2.4 SIMULATION DE L'INFLUENCE DE L'OXYDATION DES POUDRES 232

6.3 ETUDE DES DEPOTS OBTENUS PAR SIMULATION 232

6.3.1 MICROSTRUCTURE 233

6.3.2 RUGOSITE 238

6.3.2.1 Critères de rugosité 238

6.3.2.2 Construction des dépôts et rugosité 239

6.3.2.3 Comparaison de la rugosité des dépôts expérimentaux et simulés 242

6.3.3 PERSPECTIVES D'EVOLUTION DU MODELE 243

6.4 CONCLUSION 244

6.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 245

CONLUSION GENERALE……..247

ANNEXES……..253

ANNEXE A : DETERMINATION DES PARAMETRES DU CRITERE DE KANEL……..255

ANNNEXE B : ONDULATION ET RUGOSITE DES DEPOTS COLD SPRAY…….267

PUBLICATIONS……...271

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les nombreuses techniques de revêtement qui existent, la projection dynamique par gaz froid (« cold spray »), bien qu'encore peu installée dans l'industrie, voit actuellement son succès grandir. Ce procédé consiste en une projection de particules de poudre à très haute vitesse sur un substrat. Contrairement à d'autres techniques comme la projection plasma, les particules de poudres restent à l'état solide et la construction du dépôt est assurée à l'impact par leur déformation plastique et celle du substrat. Dans la majorité des cas, ces dépôts sont quasiment denses mais ils peuvent être poreux si l'utilisation ultérieure le nécessite.

Il existe une grande variété de possibilités quant à la nature des matériaux pouvant être projetés ou servir de substrat. Ainsi, les premières combinaisons, ou couples, de matériaux ayant été réalisées étaient métalliques et constituent, aujourd'hui, la majorité des applications. On assiste, cependant, depuis quelques années à un foisonnement de réalisations avec des systèmes impliquant des polymères ou des céramiques. Dans cette étude, nous allons nous intéresser au couple tantale/cuivre, plus exactement aux dépôts réalisés à partir de particules de poudre de tantale sur substrat de cuivre. Le sujet, qui s'ancre dans une préoccupation industrielle, prend sa source dans une volonté d'améliorer la qualité des dépôts.

De manière générale, l'engouement pour le cold spray vient de la qualité des dépôts obtenus, ainsi que de la simplicité et la souplesse d'utilisation du procédé. Habituellement, la qualité d'un dépôt se définit par sa densité, son adhérence au substrat, sa résistance aux sollicitations chimiques et/ou mécaniques mais, également, par la présence d'impuretés. Dans le cas du cold spray, la très bonne qualité des dépôts est due, entre autres, à une absence de toute transformation chimique indésirable comme l'oxydation par exemple. En effet, lors de leur projection via un gaz dit porteur, les particules de poudre sont maintenues à l'état solide et peuvent donc être considérées comme non réactives dans cet environnement pendant le temps de vol (moins du dixième de seconde). A l'impact, la forte déformation plastique conduit à une importante élévation de la température qui peut alors faciliter des réactions chimiques entre les particules et le substrat mais, également, entre les particules elles-mêmes. Ainsi, la pollution des particules par le gaz porteur et l'atmosphère étant supprimée, la sensibilité des dépôts cold spray aux autres sources de pollutions chimiques s'en trouve fortement accrue. Ces pollutions peuvent se produire lors de l'extraction des matières premières, la transformation des matériaux, leur conservation ou leur préparation avant projection. Les particules de poudres, du fait de leur surface spécifique élevée, sont particulièrement sujettes à ces modifications chimiques indésirables.

Très récemment, la question de l'oxydation des particules de poudre avant leur projection par cold spray et ses conséquences pour le dépôt a commencé à être abordée. Des études se sont ainsi intéressées au « nettoyage » de la surface des particules au cours d'une projection et plus particulièrement à l'impact. Ce phénomène consiste en un morcellement de la couche d'oxyde superficielle des particules provoqué par la forte déformation plastique aux interfaces entre les particules et le substrat. Il se crée alors aux interfaces ce que l'on appelle des « surfaces fraîches », c'est-à-dire des surfaces vierges de toute pollution, oxydation, etc. Cette mise en contact de surfaces propres va améliorer l'adhérence grâce à la formation de liaisons plus fortes entre les particules. Cependant, ces études se sont principalement limitées à quelques observations macroscopiques et ne se sont pas intéressées au couple tantale/cuivre.

Dans le cas du tantale, plusieurs travaux ont démontré sa forte sensibilité à la présence d'oxygène. Toutefois, les conséquences de l'oxydation du tantale restent incertaines quant à son comportement mécanique, cette oxydation pouvant revêtir différentes formes. En outre, les expérimentations ont été réalisées sur du matériau dit

massif et non pas sur un dépôt cold spray, composition hétérogène d'un ensemble de solides adhérant entre eux.

C'est pourquoi l'étude que nous présentons ici a pour but de décrire, pour mieux l'appréhender par la suite, l'influence de l'oxydation des particules de poudre de tantale sur les propriétés d'un dépôt cold spray. Pour cela, il est nécessaire de détailler au mieux l'oxydation des particules de poudre. En connaissant la nature de cette oxydation, il sera ensuite possible de s'intéresser aux conséquences sur les mécanismes de construction d'un dépôt et plus particulièrement au phénomène de « nettoyage » des particules de poudre. Les caractéristiques intrinsèques du dépôt (porosité des dépôts, adhérence au substrat, résistance mécanique,…) contribueront à la description et à la compréhension des mécanismes et permettront de proposer des axes d'amélioration quant à la qualité des dépôts.

Cette étude se divise en chapitres dont l'ordre suit les grandes étapes décrites brièvement dans le paragraphe précédent. Après une étude bibliographique (chapitre 1) et un chapitre présentant les matériaux et les méthodes utilisées (chapitre 2), nous allons nous intéresser à la phénoménologie de l'oxydation des particules de tantale (chapitre 3). Tout d'abord, des lots de poudre contenant des teneurs en oxygène différentes seront constitués. Puis des analyses poussées, utilisant des techniques aussi diverses que les rayons X, la microscopie électronique et la nano-indentation seront utilisés pour confirmer et alimenter certains modèles d'oxydation. Il sera ainsi possible de mieux comprendre les conséquences chimiques et microstructurales de cette oxydation à l'échelle d'une particule.

Ensuite, la phénoménologie de la construction des dépôts sera considérée dans son ensemble. Pour cela, des dépôts cold spray seront réalisés à partir des différents lots de poudres (chapitre 4). L'influence de l'oxydation sera étudiée, entre autres, au travers du phénomène de rebond des particules à l'impact. Dans une première partie, l'entité observée sera le splat, nom donné à la particule qui est entré en collision avec le substrat. Dans une deuxième partie, l'effet d'échelle et de l'empilement des splats les uns sur les autres seront pris en compte puisqu'on considèrera alors le dépôt dans son ensemble.

Puis, l'adhésion et la cohésion de ces dépôts seront étudiées grâce à des essais de choc laser (chapitre 5). L'influence de l'oxydation sur la résistance des microstructures à la traction sera, tout d'abord, mise en évidence et quantifiée. Cela permettra de définir des tendances comportementales à l'échelle du dépôt avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Puis des essais d'adhérence de dépôts de tantale sur substrat de tantale seront exposés (essais « LAser Shock Adhesion Test » ou LASAT®).

Une simulation numérique réalisant la construction de dépôts cold spray 3D complètera alors cette étude (chapitre 6). En utilisant des principes de morphologie mathématique et des lois de report de volume, des dépôts vont pouvoir être simulés par ajouts successifs de particules. L'influence de l'oxygène sera traduite dans ces simulations par la présence d'un phénomène de rebond de particules. Les microstructures simulées et expérimentales seront ensuite comparées.

Enfin, une brève discussion conclura cette étude. Après avoir rappelé les principaux résultats présentés tout au long des différents chapitres, nous proposerons de possibles études complémentaires ainsi que des axes d'amélioration de la qualité des dépôts.

CHAPITRE 1 :

ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

SOMMAIRE

1.1 LE PROCEDE COLD SPRAY 18

1.1.1 DESCRIPTION DU PROCEDE 18

1.1.2 PHENOMENOLOGIE MACROSCOPIQUE DE LA CONSTRUCTION DU DEPOT 19

1.1.3 MECANISMES MICROSCOPIQUES PRESENTS AUX INTERFACES : CISAILLEMENT ADIABATIQUE ET RECRISTALLISATION DYNAMIQUE 20

1.1.4 EFFET DE L'OXYDATION DES POUDRES SUR LES DEPOTS COLD SPRAY 24

1.1.5 ADHERENCE 26

1.1.5.1 Adhésion et adhérence d'un dépôt cold spray 26

1.1.5.2 Essais d'adhérence 26

1.2 MATERIAUX 29

1.2.1 TANTALE 29

1.2.1.1 Obtention du tantale 29

1.2.1.2 Oxydation du tantale 29

1.2.1.3 Influence de la vitesse de déformation sur le comportement du tantale 30

1.2.1.4 Tantale et cold spray 31

1.2.2 CUIVRE 31

1.2.2.1 Réactivité et oxydation du cuivre 31

1.2.2.2 Comportement mécanique et déformation du cuivre 31

1.2.2.3 Cuivre et cold spray 32

1.2.3 SYSTEME TANTALE-CUIVRE 32

1.2.3.1 Caractéristiques du système Ta-Cu 32

1.2.3.2 Influence de l'oxydation sur la liaison Ta-Cu 34

1.3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 35

Le cœur de l'étude présentée dans ce manuscrit porte sur le procédé de projection dynamique par gaz froid, le « Cold Spray ». Ce procédé permet de fabriquer des dépôts par projection de particules de poudres à vitesse élevée. Les dépôts réalisés dans cette étude sont en tantale et sont réalisés sur des substrats de cuivre. Plus particulièrement, il s'agit de s'intéresser à l'influence de l'oxydation initiale de la poudre sur la qualité des dépôts.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des éléments bibliographiques à propos du procédé cold spray et des mécanismes en jeu lors de la construction d'un dépôt. Puis nous aborderons les principales caractéristiques des matériaux en jeu (couple tantale/cuivre). Cela nous permettra de pointer les questions que nous allons aborder dans cette étude.

1.1 Le procédé Cold spray

1.1.1 Description du procédé

Pour la majorité des procédés de projection thermique (projection par arc, plasma, etc.), la construction des dépôts se fait par projection de particules de poudres fondues, au miniumum partiellement. Dans le cas du cold spray [ALK94] [SCH09], les particules sont projetées à l'état solide et la construction du dépôt se réalise à travers la déformation plastique des particules. Pour que cette déformation soit suffisante, il est nécessaire de projeter les particules à des vitesses comprises entre 600 et 1000m.s^{-1}, soit des vitesses bien plus importantes que pour les autres procédés de projection.

Un système de procédé cold spray est schématiquement composé d'un réservoir de poudre relié à une buse de projection (Figure I- 1). La poudre est transportée et projetée sur le substrat via un gaz porteur. Pour atteindre les vitesses de projection nécessaire, ce gaz est accéléré à des vitesses supersoniques dans la buse de type de laval (convergent-divergent). La température du gaz est maintenue entre 200 et 600°C de manière à être largement inférieure à la température de fusion du matériau projetée. Cela garantit leur maintien à l'état solide, permet d'empêcher l'oxydation (ou toute autre transformation chimique indésirable) de la poudre lors de la projection et de projeter sur des substrats thermosensibles.

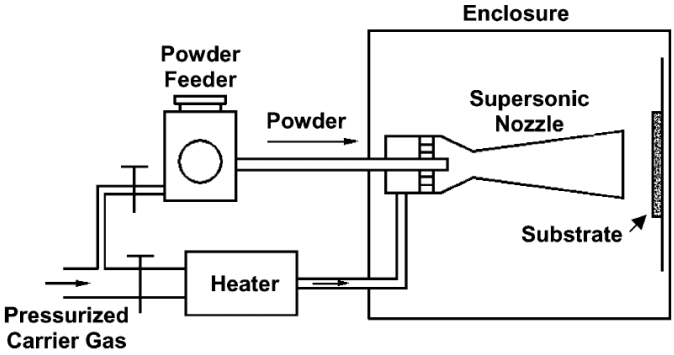


Figure I- 1 : Schéma de principe du procédé Cold Spray [GRU03]

L'adhésion des particules, appelées splats après l'impact, ne se fait que si leur vitesse est suffisamment élevée et supérieure à une certaine vitesse critique. Si la vitesse de projection est trop élevée, les particules rebondissent et érodent la matière qu'elles impactent. La vitesse de projection optimale est donc comprise dans un intervalle qui dépend des conditions expérimentales (taille des particules, état de surface du substrat,…) et des matériaux utilisés. La vitesse critique a donc de fortes chances d'être différente selon que les particules impactent le substrat ou se déposent sur les splats déjà déposés.

Les premiers travaux ont très vite montré l'avantage de recourir au cold spray pour réaliser des dépôts. Ce procédé permet en effet de construire des dépôts métalliques denses sans modification chimique importante (Figure I- 2).

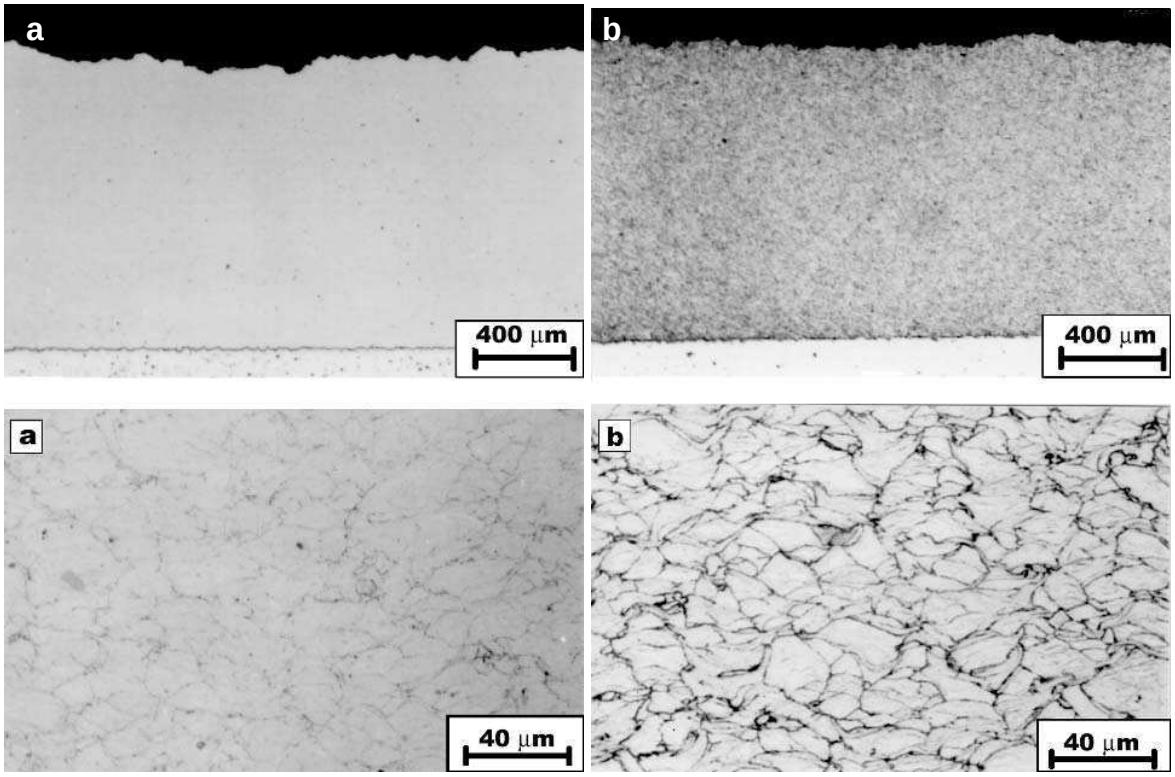


Figure I- 2 : Vues en coupe de dépôts cold spray de cuivre a) poli et b) attaqué [STO02].

1.1.2 Phénoménologie macroscopique de la construction du dépôt

Lors de la construction d'un dépôt cold spray, les particules de poudres sont soumises à des déformations plastiques importantes (Figure I- 3) et à des taux de déformations élevées. Dans ces conditions, il se produit une très forte élévation de température et les mécanismes aux interfaces sont considérés comme adiabatiques. On estime alors que les matériaux se comportent comme des matériaux visqueux plutôt que comme des solides élasto-plastiques [GRU03].

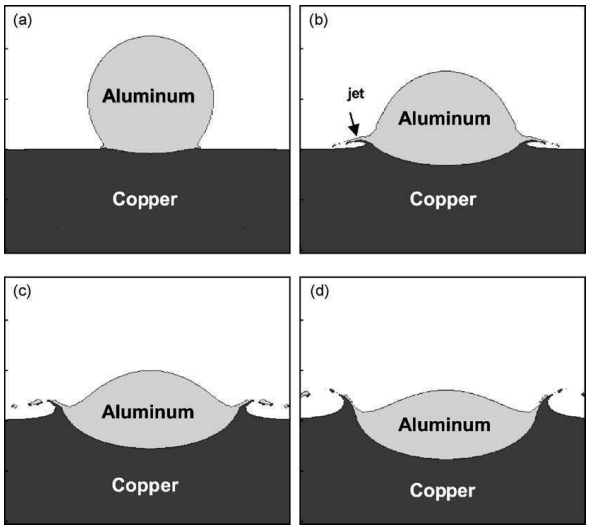


Figure I- 3 : Evolutions de la déformation à l'impact d'une particule d'aluminium sur un substrat de cuivre aux temps a) 5ns, b) 20ns, c) 35ns et d) 50ns . La vitesse de projection est de 650m.s^{-1}, le diamètre de la particule de 20µm. [GRU03]

Toutefois, les phénomènes opérants aux interfaces sont loin d'être connus avec certitude et plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer les microstructures observées. On attribue habituellement l'adhérence à la combinaison de la diffusion atomique, de l'adhésion de surface et de la déformation plastique. Notons que la déformation plastique et l'ancrage mécanique ne doivent pas être négligés car, bien qu'étant insuffisants pour expliquer la force des liaisons, ils demeurent primordiaux. Ainsi, en cas de présence de vortex, vagues ou rouleaux à l'interface, la liaison est améliorée grâce à l'augmentation de l'aire de contact, à la création d'une fine couche de matière mélangée et à la présence d'un verrouillage mécanique entre les deux matériaux (Figure I- 4).

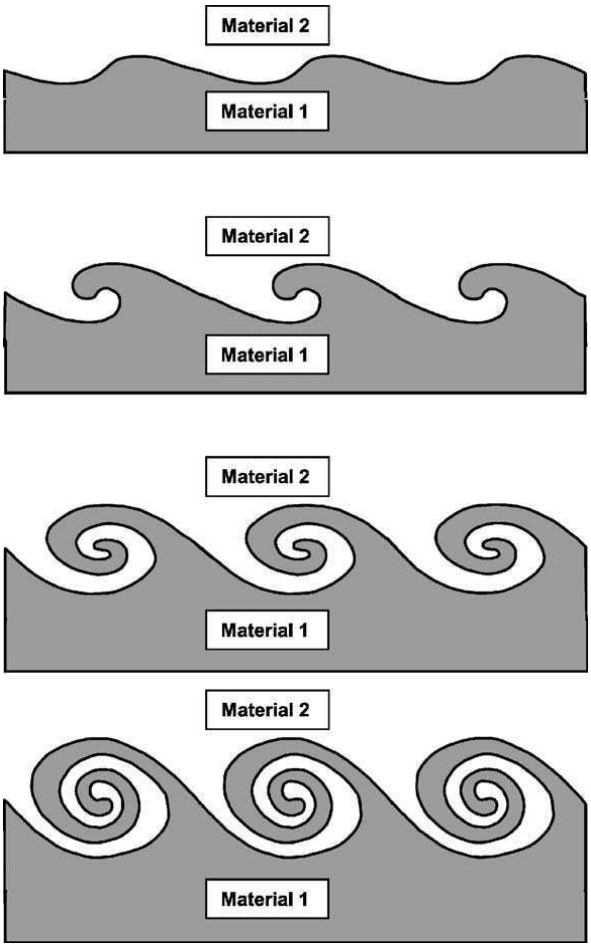


Figure I- 4 : Evolution possible des instabilités à l'interface splat-substrat [GRU03]

Enfin, pour avoir une bonne liaison à l'interface, et donc une bonne adhérence, il est nécessaire d'y appliquer des fortes pressions. Outre leurs effets sur la déformation et la diffusion des matériaux aux interfaces, cela permet à un « nettoyage » des surfaces de s'effectuer via des jets de matière (Figure I- 3).

1.1.3 Mécanismes microscopiques présents aux interfaces : cisaillement adiabatique et recristallisation dynamique

Bien que les particules soient projetées à des températures très largement inférieures à leur température de fusion, les très fortes déformations plastiques nécessaires pour constituer un dépôt dense conduisent à de tels échauffements qu'une fusion localisée et partielle peut se produire aux interfaces entre splats et splat/substrat [STO02]. Cependant, dans la plupart des cas, des modifications cristallines sans fusion sont observées aux

interfaces. Plus particulièrement, on y observe alors la création de nombreux grains désorientés (Figure I- 5). Ils sont provoqués par un fort cisaillement adiabatique aux interfaces. En effet, les vitesses de déformation aux interfaces sont alors très importantes. Leur estimation est comprise entre 5.10^5 et 9.10^5 s^{-1} pour des vitesses de projection allant de 400 à 1000 $m.s^{-1}$ pour le couple Al/Cu [GRU03]. Le mécanisme évoqué pour expliquer la formation de ces nombreux et nouveaux grains est la recristallisation dynamique [ZOU09].

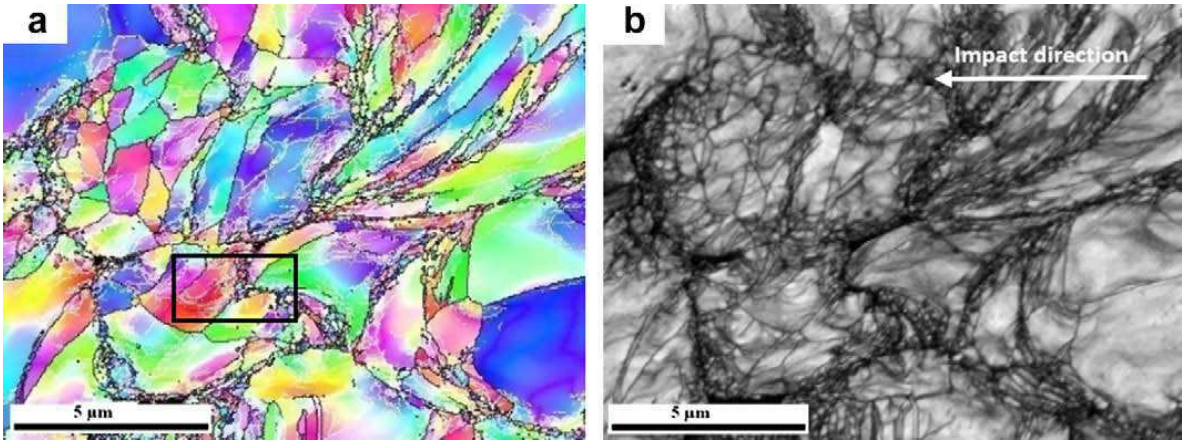


Figure I- 5 : Vues en coupe d'un dépôt Cold Spray de nickel. Cartographie a) selon les angles d'Euler et b) la qualité du signal à partir du même cliché EBSD [ZOU09].

De nombreuses études portant sur les bandes de cisaillement adiabatique ont démontré la présence de recristallisation dynamique dans ces bandes [MEY95] [MES95] [XU01] [MEY01]. Dans le cas du tantale, la recristallisation dynamique est de type rotationnel [NES97] [MEY01] et c'est ce type de recristallisation qui va être détaillé dans les paragraphes suivants.

Selon Meyers et al. [MEY01], à l'impact, les dislocations, initialement réparties de façon homogène (image a de la Figure I- 6), se réarrangent sous forme de cellules allongées (image b de la Figure I- 6) : il s'agit alors de la restauration dynamique. Si la déformation plastique, et par conséquent les désorientations cristallines, continue à augmenter, les cellules se transforment en sous-grains (image c de la Figure I- 6). Si la déformation plastique continue toujours à croître, le nombre de dislocations augmente encore. Cette augmentation de la densité de dislocations est « accommodée » préférentiellement aux joints de grains : la désorientation entre les grains s'accentue. Au delà d'une désorientation de 2-2,5° entre grains, les grains adjacents ont des joints de grains aléatoires, ce qui constitue une barrière pour les dislocations. La capacité des cellules à accommoder les déformations plastiques se trouve diminuée, ce qui conduit à une réorganisation des dislocations en joints de faibles énergies, c'est-à-dire des sous-grains dont les parois sont perpendiculaires à la longueur du grain (image d de la Figure I- 6). Afin de diminuer l'énergie du système, une rotation de ces sous-grains s'effectue (image e de la Figure I- 6).

La recristallisation dynamique s'effectue à partir de températures induites critiques comprises entre 0,4 et 0,5Tf [MEY01] [MED07]. Elle peut donc se produire pendant une déformation plastique sans fusion. Notons que ces températures induites par la déformation plastique amenant à la recristallisation dynamique varient pour un même matériau. Elles sont en effet dépendantes du taux de déformation (vitesse de déformation en s^{-1}) et diminuent avec des taux de déformation élevés (Figure I- 7).

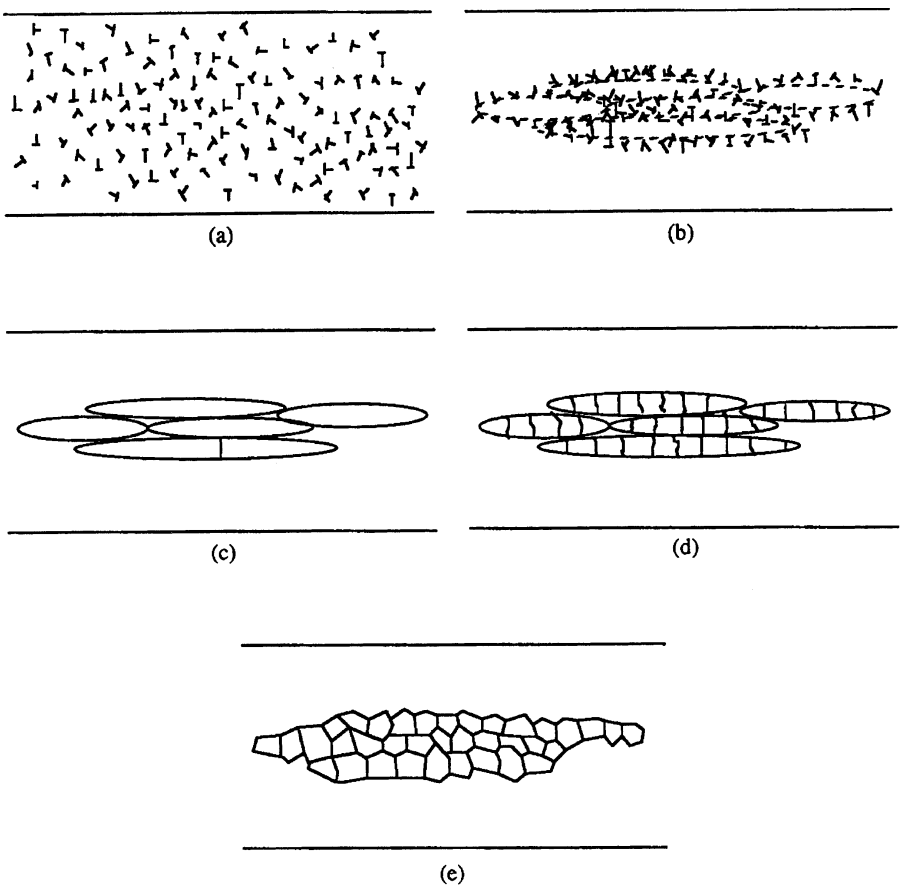


Figure I- 6: Mécanisme de recristallisation dynamique rotationnel détaillé [NES97].

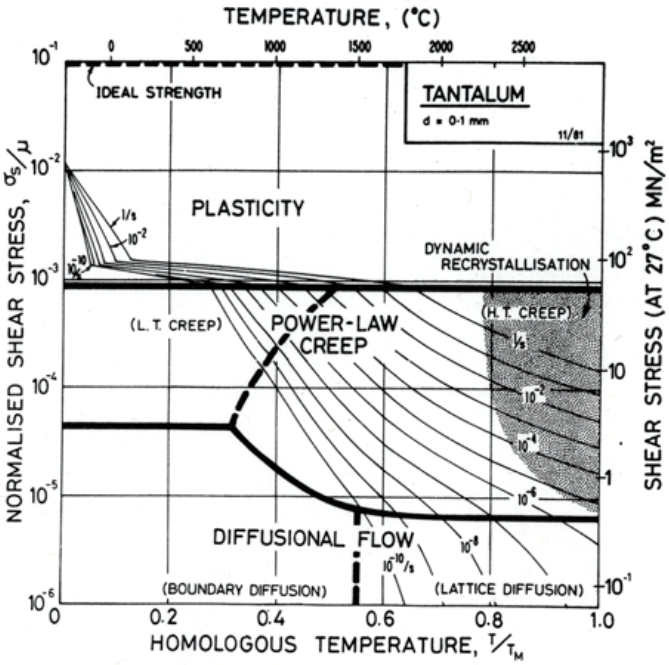


Figure I- 7 : Mécanismes de déformation pour du tantale constitué de grains de 100µm [FRO82].

Pour d'autres auteurs, les mécanismes de recristallisation dynamique classique sont trop lents pour pouvoir toujours s'appliquer et donc pour expliquer les recristallisations observées pour le cuivre [HIN97], l'acier [CHO92] et le tantale [PER01] [HIN98]. Ils proposent alors un mécanisme légèrement différent appelé PriSM pour « Progressive Subgrain Misorientation recrystallisation». Les premières étapes, division en sous-grains allongés puis en cellules equiaxiales, restent identiques. Dans un premier temps, sous l'effet du cisaillement, un monocristal initial va se diviser en plusieurs sous-grains allongés dans le sens de la sollicitation (images a et b de la Figure I- 8). La désorientation entre les sous-grains est alors assez faible. La déformation continuant, ces cellules se subdivisent en de nombreuses cellules equiaxiales. La taille des sous-grains dans une structure ayant subi une restauration est inversement proportionnelle à la contrainte appliquée (une même relation de la taille des sous-grains est observée pour le taux de déformation et la déformation). Cependant, la taille des sous-grains ne diminue pas indéfiniment et il existe une taille limite. Par exemple, le diamètre critique des sous-grains pour le cuivre est compris entre 0,1 et 0,2µm [GIL80]. Une fois que les sous-grains ont atteint leur taille limite et afin d'accommoder la déformation qui continue, une rotation de ces sous-grains se produit (image c de la Figure I- 8). La grande quantité de dislocations aux joints de grains permet une rotation sans trou ou cavité entre les sous-grains (image d de la Figure I- 8). Une fois la déformation finie, la formation de nouvelles dislocations s'arrête et le refroidissement de la matière s'opère. Les joints de grains s'amincissent alors par annihilation de dislocations (image e de la Figure I- 8). Si le temps de refroidissement est suffisamment long dans le domaine des hautes températures, il se crée des facettes aux joints de grains : une recristallisation de grains s'est produite. On observe alors des grands angles de désorientation aux joints de grains. La recristallisation s'effectue donc suite à la formation de sous-grains et à leur rotation progressive durant la déformation, puis à un affinement de la structure pendant le refroidissement.

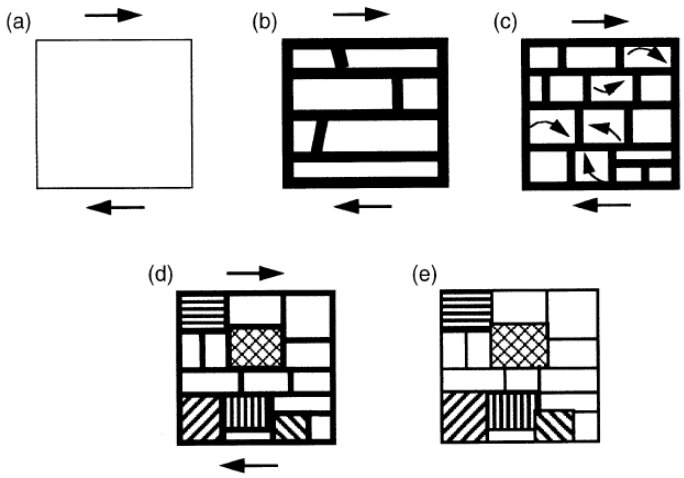


Figure I- 8 : Mécanisme PriSM. a) A partir du monocristal initial, b) des sous-grains allongés se forment puis c) subissent une rotation. d) La désorientation entre grains est alors importante. e) Le refroidissement conduit à la diminution des joints de grains. [HIN98]

Compte tenu de l'échelle des phénomènes et la complexité des sollicitations, il reste difficile de savoir le déroulement précis des mécanismes et si une recristallisation s'est effectuée. Afin de répondre à ce problème, différents critères ont été avancés. Par exemple, Medyanik et al. [MED07] ont développé un critère reposant sur la température et le taux de déformation (Figure I- 9).

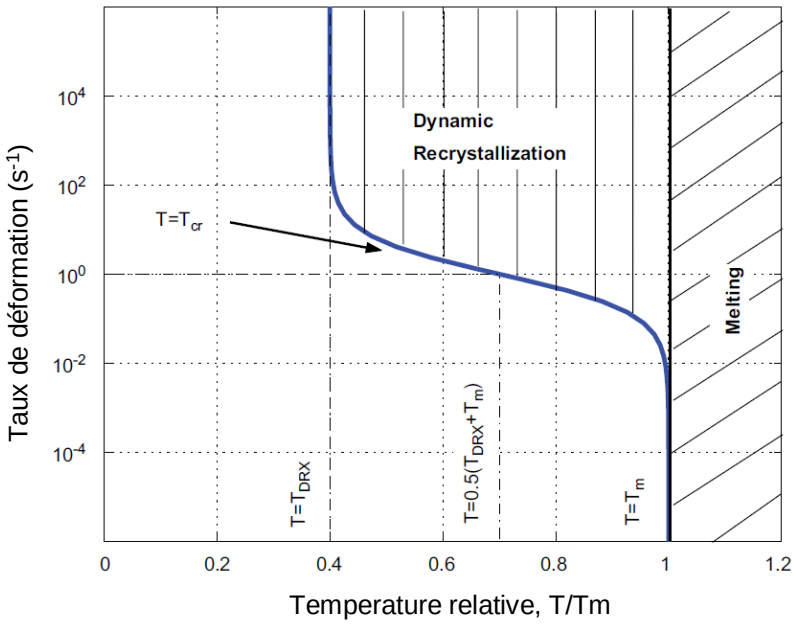


Figure I- 9 : Graphique des mécanismes de déformation (taux de déformation en fonction de la température relative). La courbe bleue représente le critère défini par Medyanik et al. [MED07].

Une autre manière de déterminer le mécanisme opérant à l'impact est l'observation de microstructures. Il est connu que la recristallisation dynamique s'effectue à haute température et pour de fortes déformations. Cela conduit à une diminution de la taille des grains, qui deviennent nanométriques, et de la densité de dislocations. On constate aussi une forte désorientation cristalline entre les grains.

Comme nous l'avons vu précédemment, la restauration se produit à des températures plus faibles et donc plus facilement que la recristallisation. La microstructure obtenue lors d'une restauration est assez proche de celle obtenue par recristallisation. On y observe également des cellules nanométriques et une désorientation entre ces dernières. Mais, contrairement à la recristallisation, le nombre de dislocations ne diminue pas et il ne s'agit pas de nouveaux grains, mais seulement de cellules. De plus, la désorientation entre les cellules n'est alors pas aléatoire mais dépendante de la direction de cisaillement [PER01].

1.1.4 Effet de l'oxydation des poudres sur les dépôts Cold Spray

La poudre de métal est souvent un élément fragile, que ce soit d'un point de vue morphologique que chimique. Sa plus grande surface spécifique facilite les transformations chimiques par rapport à un matériau massif. Les propriétés des poudres risquent d'être modifiées et altérées lors du transport et de la conservation du fait d'une mise au contact de l'air et de divers polluants, de chocs et de vibrations. Tout cela peut conduire à de l'adsorption de gaz ou d'humidité sur les particules, leur érosion, d'une ségrégation des constituants, de l'agglomération ou désagglomération des particules, etc.

Les poudres métalliques s'oxydent à l'air ambiant à une vitesse plus ou moins rapide et la teneur en oxygène d'une particule dépendra de sa nature mais aussi de sa taille [TEM93]. D'autre part, on sait que la modification des énergies de surfaces [JAL10] et la rugosité des poudres [YAN05] altèrent la coulabilité des particules dans le réservoir de poudre. Or les films d'oxydes formés sur les particules modifient ces deux paramètres et

peuvent donc potentiellement aboutir aux mêmes conséquences. Il a ainsi été démontré que la présence d'un film d'oxyde naturellement formé à la surface d'une particule métallique diminuait le frottement entre les particules [HAU67].

Yoo et al. ont réalisé des essais de compression dynamique sur des poudres de tantale comprimées par pression plasma (plasma pressure compaction) [YOO99]. Les essais dynamiques réalisés sont de type barres de Hopkinson et les vitesses de déformations sont comprises entre 10^2 et 10^4 s^{-1}, soient des taux équivalents à ceux rencontrés aux interfaces des splats lors d'une projection cold spray. Dans l'étude, les nanoparticules de tantale, plus oxydées que les particules microniques, voient leur ductilité augmenter. Selon les auteurs, ce résultat serait plus dû à la diminution de la taille des grains qu'à l'oxydation.

Les études portant sur l'oxydation des poudres avant projection cold spray ne sont pas nombreuses mais existent. Elles portent principalement sur l'influence de la présence d'oxydes sur le rendement des projections, la conservation (ou non) de la couche d'oxyde après impact et le phénomène de création de surfaces fraiches de métal.

Pour des poudres de cuivre projetées sur des substrats d'aluminium, l'augmentation de la teneur en oxygène conduit à une baisse du rendement [KO12]. L'état chimique des particules a été modifiée ce qui a diminué leur proportion à adhérer lors de la projection. Un phénomène de grenaillage se produit alors et la dureté au sein des dépôts augmente.

A travers la projection Cold Spray de particules de titane sur différentes substrats, Kim et al. [KIM10] ont montré que les fortes déformations à l'impact permettaient de nettoyer la surface de la particule de son oxyde initial. La création de cette surface fraîche et son contact immédiat avec l'autre matériau, que cela soit du métal ou de l'oxyde, permettent de réaliser une bonne liaison. Toutefois, ce « nettoyage » de surface ne se produit pas toujours, il dépend du matériau et de la nature de l'oxyde. Ainsi, dans le cas de particules d'aluminium recouvert d'une couche d'Al_2O_3, la couche d'oxyde ne se casse pas à l'impact [LI07]. Cela va alors avoir pour conséquence de supprimer la réactivité de surface des particules.

Yin et al. ont réalisé la simulation par élément fini d'impacts de particules d'aluminium oxydés sur différents substrats [YIN12]. L'épaisseur de la couche d'oxydes à la surface des particules est de 0,3 µm. Le résultat de la simulation montre que la couche d'oxyde se casse à l'impact (Figure I- 10). La formation de jets de métal aide à retirer la couche d'oxydes et la fait remonter par fragments sur les côtés. Cependant les jets de matière ne se produisant que sur les bords de la particule, de l'oxyde résiduel est conservé au fond du splat. Ce phénomène, en plus du phénomène de rebond provoqué par l'énergie élastique accumulée, serait une piste pour expliquer certaines mauvaises adhérences.

D'autre part, cette étude confirme l'influence de la dureté du substrat constaté expérimentalement. Plus le substrat est dur, moins le splat s'enfonce ce qui diminue la surface d'interface et donc le décapage des oxydes. Les liaisons entre le splat et le substrat seront donc moins bonnes. La vitesse de projection ne permet pas de pallier ce problème puisque, selon ces travaux, elle n'a aucune influence sur le décapage. Ce dernier élément est en contradiction avec une autre étude selon laquelle plus une particule de cuivre est oxydée, plus sa vitesse critique augmente [LI06].

En conclusion, il semblerait selon ces études que la présence d'une couche d'oxydes à la surface des particules ait une influence non négligeable lors la construction d'un dépôt cold spray. L'ampleur de cette influence est directement liée à la nature des poudres et de ses oxydes ainsi qu'à la capacité des particules de se nettoyer à l'impact.

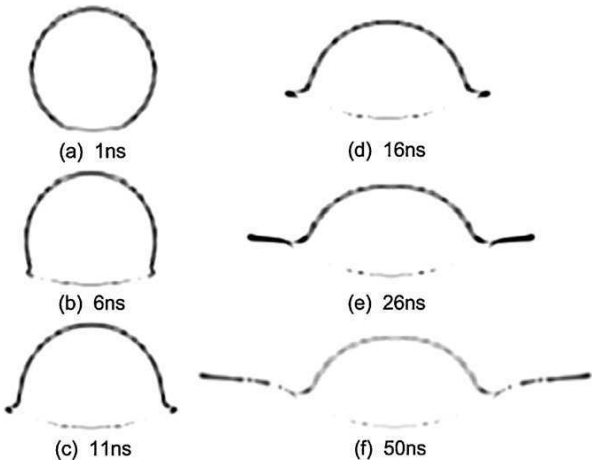


Figure I- 10 : Simulation de l'évolution de la couche d'oxyde d'une particule d'aluminium lors de son impact sur un substrat d'aluminium à 700 m.s^{-1} [YIN12].

1.1.5 Adhérence

La notion de qualité d'un dépôt, qu'il soit obtenu par cold spray ou une autre méthode dépend de l'application pour laquelle il a été produit. On peut, par exemple, chercher à produire des dépôts denses et imperméables [KOI08] ou au contraire poreux [GIR13]. La qualité d'un dépôt est décrite par un ensemble de critères qui peuvent être l'adhérence du dépôt sur le substrat, la cohésion du dépôt (présence de fissures, de porosité), le taux de contraintes résiduelles au sein du dépôt, etc. On note que la plupart des caractéristiques expérimentales sont liées aux phénomènes d'adhésion. La présence ou non de fissures traduit, par exemple, la force des liaisons entre les splats. Un autre exemple porte sur le rendement du procédé : ce dernier est intimement lié à la capacité des matériaux à former des liaisons dans une configuration expérimentale donnée. L'adhésion est ainsi un phénomène clé pour la construction et les propriétés d'un dépôt cold spay.

1.1.5.1 Adhésion et adhérence d'un dépôt cold spray

Afin d'éviter les confusions, nous allons rappeler la différence entre l'adhésion et l'adhérence définie par E. Darque-Ceretti et E. Felder [DAR03]. L'adhésion représente tout phénomène d'attraction entre deux corps qui ne met en jeu que les interactions électromagnétiques. Les attractions dues aux forces de gravité ou aux forces nucléaires ne rentrent pas dans cette définition. Quant à l'adhérence, elle manifeste la difficulté de séparer deux corps : la force d'adhérence mesure la force nécessaire à la rupture de l'assemblage. C'est pour cette raison que ce que l'on détermine expérimentalement est l'adhérence et non pas l'adhésion.

Dans le cas du cold spray, l'adhésion d'un dépôt à son substrat va déterminer en grande partie la qualité du dépôt réalisé. Les causes d'adhésion entre les deux solides sont à chercher du côté de l'ancrage mécanique, de la diffusion et de la création de liaisons. Un bon ancrage mécanique, c'est-à-dire une bonne pénétration de l'adhésif dans les aspérités du substrat, augmente l'aire de contact et ainsi le nombre de sites favorables. La diffusion d'un élément dans un autre et la création de liaisons chimiques peuvent également améliorer l'adhésion.

1.1.5.2 Essais d'adhérence

Mesurer et caractériser l'adhésion entre un dépôt et un substrat s'avère être un exercice difficile. En effet, les interfaces ne sont jamais idéalement planes et peuvent

présenter des modifications chimiques. L'adhérence est directement influencée par les propriétés des matériaux adhérant comme la limite d'élasticité, la raideur et la dureté. Enfin, l'adhérence mesurée est liée aux caractéristiques propres à l'essai comme la charge appliquée, les contraintes résiduelles, la répartition des défauts au sein de l'échantillon, etc.

Idéalement, un essai d'adhérence traduit uniquement la force ou la contrainte nécessaire pour séparer deux corps. Il ne dépend pas de l'épaisseur du dépôt. Il est non destructif et reproductible. Le mode de sollicitation auquel est soumise la pièce lors du test est en adéquation et reflète l'utilisation postérieure de cette dernière. Les résultats sont simples à interpréter et l'essai est facilement adaptable à des pièces à géométrie variable, sur une chaine de production par exemple. Il n'existe aucun essai d'adhérence qui puisse y répondre complètement. Nous allons cependant chercher à nous en approcher le plus.

On souhaite solliciter mécaniquement l'interface entre le dépôt et le substrat. Afin de comparer plus facilement les échantillons entre eux, on privilégie les méthodes quantitatives. Les essais vont porter sur des dépôts épais (au minimum une centaine de µm) et rigides (car métalliques). On note que tout essai d'adhérence sollicite l'échantillon selon un mode donné auquel correspond un mode de rupture particulier (Figure I- 11). On cherche à solliciter l'interface en traction et à provoquer un délaminage.

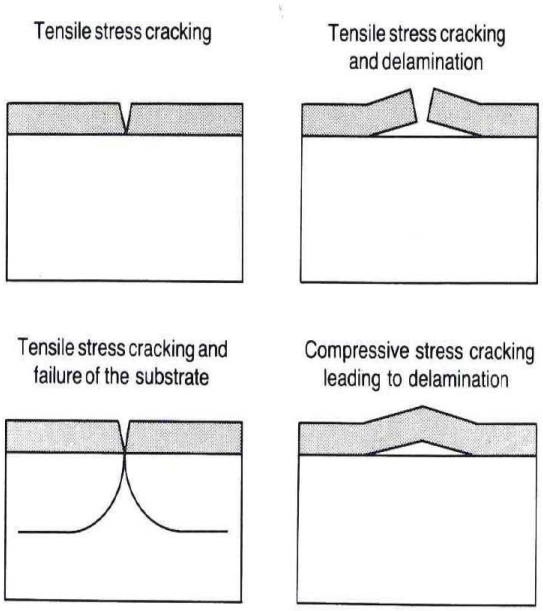


Figure I- 11 : Principaux mécanismes d'endommagement possibles à l'interface entre un dépôt et un substrat après un essai d'adhérence [CHA91].

Les principales techniques répondant à ces critères sont [MIT76] [CHA91] :

- <u>l'essai de traction :</u>

La méthode d'essai la plus connue est l'essai de plots collés [C633] [LEI94]. Un échantillon sur lequel on a collé des plots est soumis à un effort de traction via ces plots. Cet essai est préconisé pour des dépôts adhérant faiblement au substrat car il requiert que la force de liaison entre dépôt et substrat soit inférieur à celle entre la colle et le dépôt. Une autre limite de cet essai est la nature de la sollicitation qui peut être un mélange de traction et de cisaillement ce qui peut rendre l'interprétation des essais difficile. Enfin, il est possible que la colle pénètre dans l'échantillon par la porosité ouverte et modifie ainsi le comportement du matériau.

- l'essai d'indentation :

Une pointe est appliquée à l'interface entre le substrat et le dépôt. On mesure alors la résistance de l'interface à la propagation ou l'amorçage d'une fissure [CHO89] [CHI96]. Les principales limites de cette méthode sont qu'elle est destructive et que son domaine d'application est restreint par les caractéristiques mécaniques du substrat et du revêtement.

- l'essai de rayage :

Une pointe se déplaçant sur la surface du dépôt transmet une force normale et continuellement croissante jusqu'à ce que le dépôt se détache du substrat [CHAL91]. Le principal biais de la méthode réside dans le mode de sollicitation lui-même. Lors de cet essai, le dépôt est soumis aux effets combinés des contraintes élasto-plastique de l'indentation du stylet, à ses contraintes internes et aux forces de friction tangentielles. D'autre part, cette méthode est destructive.

- l'essai centrifuge :

Il s'agit d'un essai de traction utilisant la force centrifuge pour désolidariser le dépôt du substrat [MIT76]. Un des principaux avantages est qu'il n'y a alors pas besoin d'adhésif quelconque ou de soudage. Cet essai est en revanche destructif.

- l'essai avec chargement par onde de choc :

La force nécessaire pour séparer le substrat et le dépôt est directement appliquée à l'interface via des ondes de choc. Ces ondes sont obtenues par impact de projectiles à la surface de l'échantillon [SNO81] ou par laser [GUP92] [VIE96] [ROS01]. Dans ce dernier cas, les ondes de compression parcourant le matériau peuvent être assimilées à des ondes acoustiques. En mesurant la vitesse de déplacement de la surface de l'échantillon, il est alors possible de savoir s'il y a eu endommagement lors de l'essai. Le principal avantage de cet essai est que le chargement ne se fait pas par une force à la surface libre du dépôt mais est directement appliqué à l'interface. De plus, cet essai permet de simuler les problèmes d'écaillage des dépôts. D'un point de vue pratique, il est possible de l'utiliser sur des pièces à géométrie complexe. Enfin, cette technique est non destructive si l'intensité du choc est inférieure aux forces d'adhésion.

On voit ainsi que de nombreux essais ont été mis au point pour répondre aux questions d'adhérence. Le plus souvent, ils requièrent une modification et/ou une altération préalable de l'échantillon, que cela soit en y appliquant un autre matériau (essai de plots collés), ou en endommageant la surface et/ou l'interface (test de rayage, essai d'indentation). Les seuls essais dont le principe diffère, de ce point de vue, sont ceux qui utilisent la force centrifuge et les ondes de choc. Le seul essai présenté ici qui puisse ne pas être destructif est l'essai par propagation d'onde de choc. L'adhérence entre les dépôts et le substrat peut ainsi être testée par choc laser, et plus particulièrement par LASAT® (Laser Shock Adhesion Test). Les détails concernant le principe et le fonctionnement de cet essai sont présentés dans le chapitre 2 (§3.4.2).

On note en conclusion de cette partie sur la mesure d'adhérence que les différents essais ne sont pas comparables entre eux. En effet, ils ne mesurent pas exactement les mêmes phénomènes du fait de leurs sollicitations et de leurs artefacts différents. Ainsi, les seuils d'adhérence obtenus en mode I (avec des contraintes de traction en 1D) par LASAT® peuvent être plus jusqu'à 10 fois plus élevés que d'autres essais. Cependant, il a été observé que, pour chaque sorte d'essai, les écarts d'adhérence entre les échantillons restent relativement identiques [ARR06] [BAR05].

1.2 Matériaux

1.2.1 Tantale

Le tantale est un métal réfractaire (température de fusion de 2 996°C) très dense (16,654 g.cm^{-3} à 20°C). Il est ductile et facilement usinable même à froid. Il résiste à la corrosion des acides et des fluides corporels. Il est principalement utilisé dans des condensateurs, pour des applications médicales, dans des alliages, des carbures et dans l'industrie chimique.

1.2.1.1 Obtention du tantale

Le tantale est présent naturellement sous forme d'oxydes dans les minerais de colombo-tantalite, de microlite, de struvérite, de stibiotantalite et de wodginite. Les minerais de tantale sont principalement extraits en Australie (à plus de 50%), au Brésil, au Canada, en Chine et en Afrique [POL09].

L'obtention du tantale est bien sûr dépendante du minerai dont il est extrait. Le minerai majoritaire, le colombo-tantalite, est formé d'une solution solide entre le pôle de tantale, la tantalite $(Fe,Mn)Ta_2O_6$ et le pôle de niobium, la combolite $(Fe,Mn)Nb_2O_6$. Il est épuré et attaqué chimiquement jusqu'à obtenir un mélange relativement pur d'oxydes Ta_2O_5 et Nb_2O_5. Le niobium et le tantale sont ensuite séparés par un procédé dit « extraction liquide-liquide par solvant ». Au tantale résultant alors sous forme de complexe fluorotantalate, est ajouté un sel de potassium qui précipite le fluorotantalate de potassium(K_2TaF_7). Ce dernier est ensuite réduit via la réaction exothermique :

$$K_2TaF_7 + 5Na \rightarrow Ta + 2KF + 5NaF$$

La réduction se produit sous argon avec une température régulée entre 600 et 900°C. La réaction terminée, la température est figée brusquement en plongeant la cellule dans l'eau. Le produit obtenu est un mélange de tantale dans une gangue de fluorure (KF et NaF). Ce mélange est broyé et la poudre de tantale est libérée de sa gangue par la lixiviation acide des fluorures réactionnels. Puis, un traitement thermique de désoxydation de la poudre sous vide, en présence d'un métal réactif (Na, Mg ou Ca), est effectué. On obtient ainsi une poudre submicronique à micronique dont la pureté est supérieure à 99,9 %. A partir de cette poudre, un lingot de haute pureté peut être obtenu par fusion au four à bombardement électronique et sous vide.

1.2.1.2 Oxydation du tantale

Le tantale est stable dans l'air et dans l'oxygène à température ambiante mais réagit très fortement lorsque la température augmente. L'oxydation du métal commence vers 200-300°C et s'accélère à partir de 500°C. Le processus d'oxydation demeure assez complexe et peut revêtir différents mécanismes (adsorption, dissolution, diffusion, évaporation d'oxygène, formation d'oxydes). Sa nature dépend de la température, de la concentration d'oxygène et du temps de réaction. Dans la plupart des cas, l'oxydation conduit à la création d'oxydes à la surface du métal. Ces derniers forment une couche plus ou moins dense et adhérente qui peut aboutir à une couche de passivation. Lors de l'oxydation du tantale, de nombreux oxydes peuvent être produits mais seule la forme Ta_2O_5 est stable. Les mécanismes d'oxydation du tantale ayant cours dans notre étude sont peu connus et développés plus en détail dans le chapitre 3 (chap.3 §1).

Le tantale, du fait de sa structure cubique centrée, est un métal extrêmement sensible à la présence d'impuretés dans ses sites interstitiels. Ces impuretés peuvent être

du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, etc. Leur présence va durcir le matériau en freinant le mouvement des dislocations dans le cristal. En effet, des champs de contrainte sont présents autour des dislocations et les interstitiels ont tendance à occuper les zones de traction. On dit qu'il y a alors ségrégation sur les dislocations. Seules les dislocations coin sont concernées (effet Cottrell). D'autre part, les interstitiels ont tendance à distordre le réseau cristallin et à interagir avec les dislocations vis (effet Snoek). A basse température, une dislocation a donc besoin d'une contrainte plus importante pour se déplacer dans ces types de configurations cristallines.

Dans la pratique, l'influence de la présence d'atome d'oxygène sur la dureté du tantale n'est pas mise en évidence de manière claire. Ainsi, des études ont montré que des atomes d'oxygène, même à faible concentration, en solution solide pouvaient augmenter sa dureté et ce en très petites quantités [HOR79] [STE74] [EFE12]. En effet, il est observé que plus la densité d'oxygène en solution solide est importante, plus le nombre de dislocations augmente, quelle que soit la température [PUH70]. En ce qui concerne la ductilité, l'influence de l'oxygène est sujet à controverse. Spitzig et al. montrent par exemple que l'oxygène n'influe pas la ductilité du tantale bien que sa présence réduise la taille des grains [SPI86]. D'autres études concluent également à l'absence d'influence [YOO99], et d'après [EFE12], [MIC92] [MIC93]. Au contraire, certains travaux montrent une augmentation de la ductilité avec la teneur en oxygène [GEB55] [IMG63] [HUN94] d'après [EFE12]. Ces différences entre les études peuvent s'expliquer par les incertitudes et les différences concernant la forme chimique exacte de l'oxygène (oxydes et/ou de solution solide).

1.2.1.3 Influence de la vitesse de déformation sur le comportement du tantale

A température ambiante, pour de faibles taux de déformation (de l'ordre de 10^{-4} s^{-1}), la déformation plastique est activée thermiquement et influencée par deux mécanismes, le mécanisme de Peierls et la fragilisation tensothermique [REG84]. Cela conduit à une diminution de la ductilité lorsque le taux de déformation augmente (Figure I- 12). A haute vitesse de déformation (10^3 s^{-1}), la déformation est activée par la température et la viscosité. La ductilité du tantale augmente alors légèrement avec la vitesse de déformation (Figure I-12).

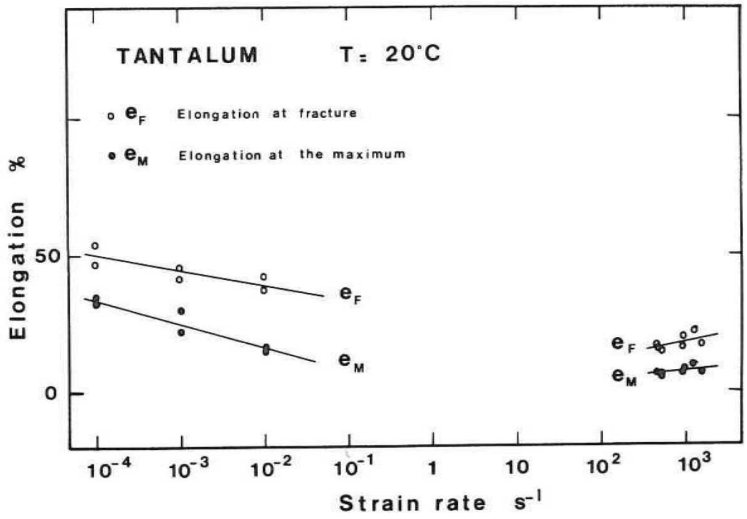


Figure I- 12 : Dépendance de la ductilité du tantale avec la vitesse de déformation [REG84].

1.2.1.4 Tantale et cold spray

Le tantale, du fait de sa ductilité et de sa basse température de transition fragile/ductile (-270°C), est un matériau se prêtant particulièrement bien au procédé Cold Spray. De plus, lors de leur projection, les particules de poudre ne sont pas fondues et demeurent à des températures basses ce qui limite voire empêche leur oxydation. Les dépôts obtenus sont denses (Figure I- 13) et imperméables [KOI08] [KOI10]. La densité d'un dépôt de tantale sur substrat de cuivre peut ainsi atteindre 98% de la densité théorique du massif [CEA08]. La vitesse critique pour déposer du tantale est comprise entre 490 et 650m.s^{-1} pour des particules de 20µm [SCH06]. Les rendements obtenus sont très bons puisqu'ils peuvent atteindre 89% sur des substrats d'acier [MAR06].

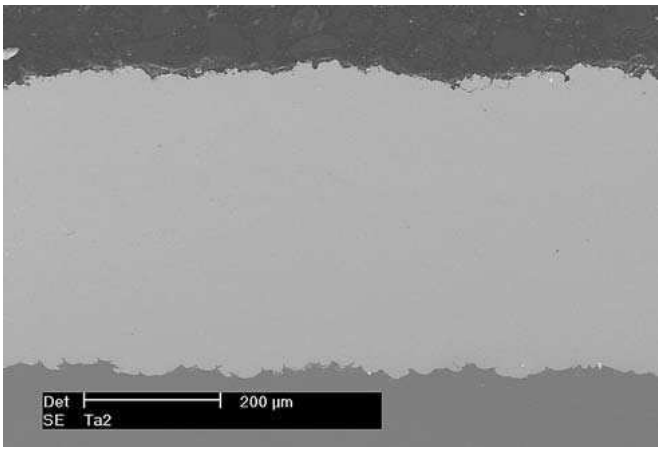


Figure I- 13 : Dépôt Cold Spray de tantale sur un substrat d'acier [KOI08].

1.2.2 Cuivre

Le cuivre est un métal ductile possédant des conductivités thermiques et électriques particulièrement élevées [ARN85]. Sa température de fusion est de 1084°C. Sa densité est de 8,96g.cm^{-3} à 20°C. Il est utilisé pour des usages extrêmement variés et très souvent sous forme d'alliages.

1.2.2.1 Réactivité et oxydation du cuivre

Le cuivre est un métal peu réactif et en particulier aux phases aqueuses. En présence d'eaux aérées, il se corrode. Ainsi, une couche isolante et protectrice composés des produits de la corrosion se forme. A l'air, le cuivre se couvre également d'une couche d'oxydes. La composition, la structure et les propriétés de cette couche varient beaucoup avec les conditions (température, durée de chauffage, état de surface, etc.). La cinétique de l'oxydation est alors ralentie mais pas arrêtée. Au dessous de 150°C, le film d'oxyde, composé de Cu_2O, est adhérent et s'épaissit très lentement.

1.2.2.2 Comportement mécanique et déformation du cuivre

A basse température, les caractéristiques mécaniques du cuivre sont conservées. En revanche, sa résistance mécanique et sa limite d'élasticité diminuent régulièrement lorsque la température augmente. A température ambiante, il possède une très grande capacité de déformation. Son allongement à rupture est ainsi élevé et l'intervalle entre la limite d'élasticité et la charge à rupture est important. Cette plasticité est due à sa structure cristalline de type cubique à faces centrées.

Dans le cas de très forts taux de déformation, la ductilité du cuivre reste constante jusqu'à des taux de déformation atteignant 10^3 s^{-1} (Figure I- 14) [REG84]. La déformation est alors activée thermiquement et le durcissement est indépendant du taux de déformation. Au delà de taux de déformation de 10^3 s^{-1}, la ductilité augmente rapidement. La déformation dépend alors de l'activation thermique et de la viscosité.

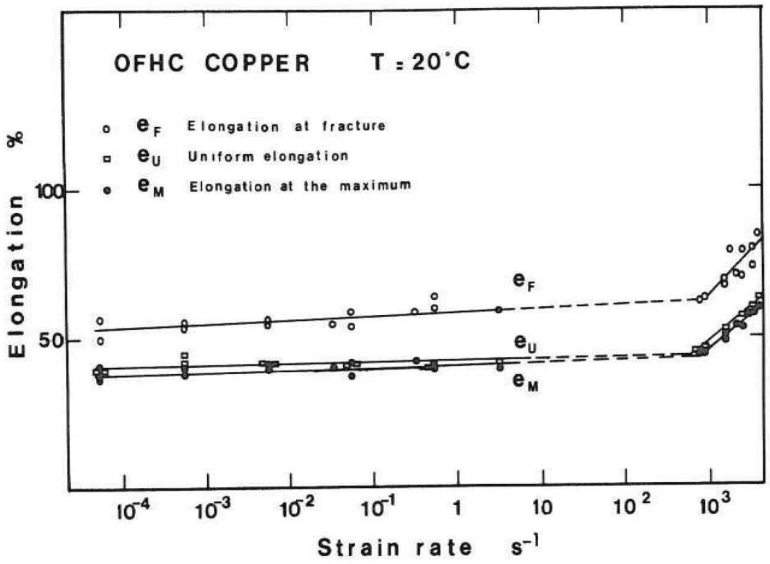


Figure I- 14 : Dépendance de la ductilité du cuivre avec le taux de déformation [REG84].

1.2.2.3 Cuivre et cold spray

Le cuivre est un élément fréquemment employé pour le cold spray. Cela s'explique principalement par sa très bonne ductilité et les nombreuses applications industrielles dans lesquelles il intervient. Dans la majorité des cas, on le retrouve sous forme de dépôts construits sur des substrats métalliques, céramiques ou polymères [STO02] [GUE10] [ERN12] [KIN13]. Mais il est aussi parfois utilisé comme substrat pour des poudres métalliques [ALK00] [GRU03] [ROL10].

1.2.3 Système tantale-cuivre

1.2.3.1 Caractéristiques du système Ta-Cu

Selon les règles de Hume-Rothrey, deux éléments peuvent former une solution solide si :

- ils présentent le même système cristallin ;
- ils sont à la même taille atomique (à 15% près);
- leur valence est similaire ;
- l'affinité chimique entre eux ne conduit pas à la formation de composés intermétalliques.

Lorsqu'on applique ces règles au couple Ta-Cu, la solubilité semble alors impossible ou très limitée (Tableau I- 1).

	Ta	**Cu**
Système cristallin	CC	CFC
Rayon atomique (pm)	145 (200)	135 (145)
Configuration électronique	**[**Xe**].**$4f^{14}$**.**$5d^{3}$**.**$6s^{2}$	**[**Ar**].**$3d^{10}$**.**$4s^{1}$
Intermétalliques	-	

Tableau I- 1 : Caractéristiques atomiques et structurelles du tantale et du cuivre. Les rayons atomiques indiqués en premier sont empiriques et ceux entre parenthèses calculés.

La lecture du diagramme de phase Ta-Cu nous confirme que la solubilité mutuelle du système tantale-cuivre à l'état solide et liquide est très limitée (Figure I- 15). Par exemple, à 1200°C, 0,0009%at. de tantale est dissous dans le cuivre fondu [IAEA72]. De plus, aucun intermétallique n'a été identifié.

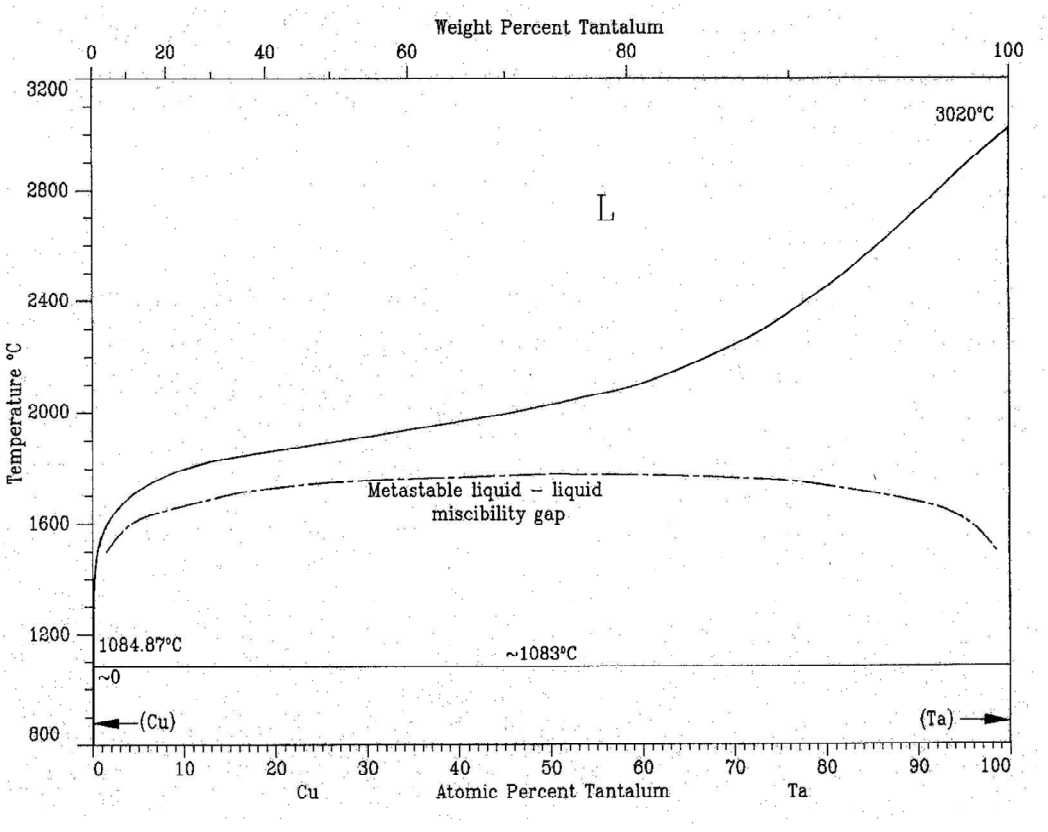


Figure I- 15 : Diagramme de phase Ta-Cu [SUB89]

L'industrie électronique, et en particulier, la fabrication de semi-conducteurs, utilise ces faibles réactivités et solubilités pour constituer des barrières de diffusion entre le cuivre et un autre composant comme le Si par exemple [HOL90]. En outre, la qualité de l'interface dans ces structures « sandwich » est améliorée du fait de la haute stabilité thermique et la bonne conductivité électrique du tantale. Les performances de ces barrières de diffusion sont améliorées par l'ajout d'impuretés (O, C, H, N etc.) qui bloquent la diffusion dans les matériaux constituant les barrières [CLE93] [STA97]. Ces dépôts sont fabriqués par EBPVD (« Electron beam physical vapor deposition ») ou par

pulvérisation cathodique (« sputtering »). La diffusion et l'adhésion entre deux matériaux sont liées : plus deux matériaux diffusent facilement entre eux, meilleure est l'adhésion.

Alors que le diagramme de phase Ta-Cu laisse prédire que Ta et Cu ne sont pas miscibles, plusieurs travaux ont démontré l'existence de phases Cu-Ta métastables, amorphes ou cristallines, formées sous des conditions hors équilibre. Par exemple, des études portant sur des mélanges Ta-Cu obtenues par différentes techniques (implantation ionique, mélange de poudres, …) ont mis en évidence, pour des teneurs en tantale extrêmement variables, la formation des solutions solides métastables [GON03] [CUL78] [VEL91] [MIZ95]. D'autre part, Wong et al. ont observé des phases amorphes interstitielles de 50Å d'épaisseur à l'interface de dépôt Ta-Cu obtenu par pulvérisation cathodique et après un recuit à 673K [WON98]. Ils ont démontré que le cuivre et le tantale présentaient, dans les conditions expérimentales adaptées, un comportement hétéro-épitaxial à l'interface. Cependant, la possibilité que les phases amorphes proviennent d'impuretés présentes à l'interface n'a pas été prise en compte dans cette étude.

1.2.3.2 Influence de l'oxydation sur la liaison Ta-Cu

L'influence d'une couche d'oxyde de tantale ente le tantale et le cuivre a été étudiée par Chen et al. [CHE00]. Ils ont montré, via des dépôts de Cu sur Ta obtenus par évaporation du Cu puis analysés par AES (« Auger Electron Spectroscopy »), que la force des interactions chimiques entre le tantale et le cuivre était alors diminuée. C'est pourquoi les vitesses de diffusion de cuivre dans le tantale sont affectées et l'adhésion entre les deux éléments semble détériorée. Les raisons avancées pour expliquer la diminution de la diffusion causée par la présence d'oxygène varient. Pour certains, l'oxygène est présent aux joints de grains et bloquent la diffusion rapide de cuivre par joint de grain [CLE93]. Cependant, la raison la plus souvent avancée est la présence d'une couche d'oxyde amorphe de tantale à l'interface [STA97] [CHE00] [YIN01] [LAU02].

1.3 Références bibliographiques

[ALK94] : A.P. Alkhimov, A.N. Papyrin, V.F. Kosarev, N.I. Nesterovich, and M.M. Shushpanov: “Gas-Dynamic Spray Method for Applying a Coating,” U.S. Patent 5 302 414, 12 Apr, 1994.

[ALK00] : Alkhimov, A. P., S. V. Klinkov, et V. F. Kosarev. « Experimental study of deformation and attachment of microparticles to an obstacle upon high-rate impact ». *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* 41, n° 2 (2000): 245–250.

[ARN85] : ARNAUD, Dominique, Jean Barbery, Roger Biais, Bernard Fargette, et Pierre Naudot. « Propriétés du cuivre et de ses alliages ». *Techniques de l’Ingénieur* (1985).

[ARR06] : Arrigoni, M., S. Barradas, M. Braccini, M. Dupeux, M. Jeandin, M. Boustie, C. Bolis, et L. Berthe. « A comparative study of three adhesion tests (EN 582, similar to ASTM C633, LASAT (LASer Adhesion Test), and bulge and blister test) performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates ». *Journal of Adhesion Science and Technology* 20, n°. 5 (janvier 2006): 471-487.

[BAR05] : Barradas, S., R. Molins, M. Jeandin, M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, et M. Ducos. « Application of laser shock adhesion testing to the study of the interlamellar strength and coating-substrate adhesion in cold-sprayed copper coating of aluminum ». *Surface and Coatings Technology* 197, n°. 1 (2005): 18–27.

[C633] : *Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings*. Active Standard ASTM C633. ASTM International, 2008.

[CEA08] : “Tantale. Des couches minces mais protectrices.”, CEATechno(s), Juin 2008.

[CHA91] : Chalker, P.R., S.J. Bull, et D.S. Rickerby. « A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion ». *Materials Science and Engineering: A* 140 (7 juillet 1991): 583-592. doi:10.1016/0921-5093(91)90482-3.

[CHE00] : Chen, L., N. Magtoto, B. Ekstrom, et J. Kelber. « Effect of surface impurities on the Cu/Ta interface ». *Thin Solid Films* n° 376 (2000): 115-123.

[CHI96] : Chicot, D., P. Demarecaux, et J. Lesage. « Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests ». *Thin Solid Films* 283, n° 1 (1996): 151–157.

[CHO89] : D. Choulier, « Contribution à l'étude de l'adhérence de revêtements projetés à la torche à plasma. Modélisation et utilisation d'un test d'indentation à l'interface », Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 1989.

[CHO92] : Cho, Kyung-Mox, Sunghak Lee, S.R. Nutt, et J. Duffy. « Adiabatic shear band formation during dynamic torsional deformation of an HY-100 steel ». *Acta Metallurgica et Materialia* 41, n° 3 (mars 1993): 923-932. doi:10.1016/0956-7151(93)90026-O.

[CLE93] : Clevenger, L.A., N.A. Bojarczuk, K. Holloway, J.M.E. Harper, C. Cabral, R.G. Schad, F. Cardone, et L. Stolt. « Comparison of high-vacuum and ultrahigh-vacuum tantalum diffusion barrier performance against copper penetration ». *Journal of Applied Physics* 73, n° 1 (janvier 1, 1993): 300-308. doi:10.1063/1.353904.

[CUL78] : Cullis, A. G., J. A. Borders, J. K. Hirvonen, et J. M. Poate. « Metastable alloy layers produced by implantation of Ag+ and Ta+ ions into Cu crytals ». *Philosophical Magazine B* 37, n° 5 (1978): 615-630.

[DAR03] : Darque-Ceretti, Evelyne, et Eric Felder. Adhésion et Adhérence. Édité par avec la collaboration de Marc Aucouturier et François Bay. Sciences et Techniques de l'Ingénieur. CNRS Editions, 2003.

[EFE12] : Efe, Mert, Hyun Jun Kim, Srinivasan Chandrasekar, et Kevin P. Trumble. « The chemical state and control of oxygen in powder metallurgy tantalum ». Materials Science and Engineering: A 544 (mai 2012): 1-9. doi:10.1016/j.msea.2012.01.100.

[ERN12] : Ernst, K.-R., J. Braeutigam, F. Gaertner, et T. Klassen. « Effect of Substrate Temperature on Cold-Gas-Sprayed Coatings on Ceramic Substrates ». *Journal of Thermal Spray Technology* 22, n° 2-3 (19 décembre 2012): 422-432. doi:10.1007/s11666-012-9871-x.

[FRO82] : Frost, H. J., et M. F. Ashby. *Deformation-mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon Press, 1982.

[GEB55] : E. Gebhardt, H. Preisandanz*, Z. Metall*. 46 (1955) 560–568.

[GIL80] : Gil Sevillano, J., P. van Houtte, et E. Aernoudt. « Large strain work hardening and textures ». *Progress in Materials Science* 25, n° 2-4 (1980): 69-134. doi:10.1016/0079-6425(80)90001-8.

[GIR13] : Giraud, D. « La projection «à froid» cold spray d'aluminium sur PA66 et de titane sur TA6V. Applications automobiles et biomédicales. » présenté au cours Mastère COMADIS, 13 février 2013.

[GON03] : Gong, H. R., L. T. Kong, W. S. Lai, et B. X. Liu. « Metastable phase formation in an immiscible Cu-Ta system studied by ion-beam mixing, ab initio calculation, and molecular dynamics simulation ». *Acta materialia* 51, n° 13 (2003): 3885–3893.

[GRU03] : Grujicic, M., J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, et D. Helfritch. « Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process ». *Applied Surface Science* 219, n°. 3-4 (décembre 2003): 211-227.

[GUE10] : Guetta, S. « Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l'aluminium ». École nationale supérieure des mines de Paris, 2010.

[GUP92] : Gupta, V., A. S. Argon, D. M. Parks, et J. A. Cornie. « Measurement of interface strength by a laser spallation technique ». *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 40, n° 1 (1992): 141–180.

[HAU67] : Hausner, Henry H. « Friction conditions in a mass of metal powder ». *International Journal of Powder Metallurgy* 3, n°. 4 (1967): 7-13.

[HIN97] : Hines, J. A., et K. S. Vecchio. « Recrystallization kinetics within adiabatic shear bands ». *Acta materialia* 45, n° 2 (1997): 635–649.

[HIN98] : Hines, Joy A., Kenneth S. Vecchio, et Said Ahzi. « A Model for Microstructure Evolution in Adiabatic Shear Bands ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 29, n° 1 (1 janvier 1998): 191-203. doi:10.1007/s11661-998-0172-4.

[HOL90] : Holloway, K, et P.M. Fryer. « Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon ». *Applied Physics Letters* 57, n° 17 (octobre 22, 1990): 1736-1738. doi:10.1063/1.104051.

[HOR79] : Hörz, G. « Precipitation processes in supersaturated tantalum-oxygen solid solutions hardness changes—precipitates ». *Acta Metallurgica* 27, n°. 12 (décembre 1979): 1893-1906.

[HUN94] : F.J. Hunkeler, in: A. Bose, R.J. Dowding (Eds.), Tungsten and Refractory Metals, MPIF, Princeton, NJ, 1994, pp. 531–545.

[IAEA72] : International Atomic Energy Agency. *Atomic energy review: special issue*. Vol. 3. California (USA): International Atomic Energy Agency, 1972.

[IMG63] : Imgram, A. G., E. S. Bartlett, et H. R. Ogden. « Effect of O2 and H2 on the mechanical properties of tantalum and columbium at low temperatures. » *Transactions of the metallurgical society of AIME* 227 (février 1963): 131-136.

[JAL10] : Jallo, Laila J., Mirko Schoenitz, Edward Dreizin, Rajesh N. Dave, et Curtis E. Johnson. « Friction conditions in a mass of metal powder ». *Powder Technology*, n°. 204 (2010): 63-70.

[KIM10] : Kim, K. H, M. Watanabe, et S. Kuroda. « Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity ». *Surface and Coatings Technology* 204, n°. 14 (2010): 2175–2180.

[KIN13] : King, Peter C., Andrew J. Poole, Susan Horne, Rocky de Nys, Stefan Gulizia, et Mahnaz Z. Jahedi. « Embedment of copper particles into polymers by cold spray ». *Surface and Coatings Technology* 216 (février 2013): 60-67. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.023.

[KO12] : Ko, K.H., J.O. Choi, H. Lee, et B.J. Lee. « Influence of oxide chemistry of feedstock on cold sprayed Cu coatings ». *Powder Technology* 218 (mars 2012): 119-123.

[KOI08] : Koivuluoto, Heli, Jonne Näkki, et Petri Vuoristo. « Corrosion Properties of Cold-Sprayed Tantalum Coatings ». *Journal of Thermal Spray Technology* 18, no 1 (novembre 2008): 75-82. doi:10.1007/s11666-008-9281-2.

[KOI10] : Koivuluoto, H., M. Honkanen, et P. Vuoristo. « Cold-sprayed copper and tantalum coatings - Detailed FESEM and TEM analysis ». *Surface and Coatings Technology* no 204 (2010): 2353-2361.

[LAU02] : Laurila, T., K. Zeng, J. Molarius, T. Riekkinen, I. Suni, et J. K. Kivilahti. « Effect of oxygen on the reactions in Si/Ta/Cu and Si/TaC/Cu systems ». *Microelectronic engineering* 64, n° 1 (2002): 279–287.

[LEI94] : Leigh, S. H., et C. C. Berndt. « A test for coating adhesion on flat substrates—a technical note ». *Journal of Thermal Spray Technology* 3, n° 2 (1994): 184–190.

[LI06] : Li, Chang-Jiu, Wen-Ya Li, et Hanlin Liao. « Examination of the Critical Velocity for Deposition of Particles in Cold Spraying ». *Journal of Thermal Spray Technology* 15, n°. 2 (juin 1, 2006): 212-222.

[LI07] : Li, W.-Y., C. Zhang, H.-T. Wang, H. L. Guo, C.-J. Li, et C. Coddet. « Significant influences of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying ». *Applied Surface Science* n° 253 (2007): 3557–3562.

Li, C.-J., H.-T. Wang, Q. Zhang, G.-J. Yang, W.-Y. Li, et H. L. Liao. « Influence of Spray Materials and Their Surface Oxidation on the Critical Velocity in Cold Spraying ». *Journal of Thermal Spray Technology* 19, n°. 1-2 (novembre 2009): 95-101.

[MAR06] : Marx, S., A. Paul, A. Köhler, et G. Hüttl. « Cold Spraying: Innovative Layers for New Applications ». *Journal of Thermal Spray Technology* 15, n° 2 (1 juin 2006): 177-183. doi:10.1361/105996306X107977.

[MED07] : Medyanik, S, W Liu, et S Li. « On criteria for dynamic adiabatic shear band propagation ». *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55, n° 7 (juillet 2007): 1439-1461. doi:10.1016/j.jmps.2006.12.006.

[MES95] : Mescheryakov, Yu.I., Atroshenko, S.A., 1995. Dynamic recrystallization in shear bands. In: Murr, L.E., Staudhammer, K.P., Meyers, M.A. (Eds.), Metallurgical and Materials Application of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena. Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 443–450.

[MEY95] : Meyers, M. A., Y. J. Chen, F. D. S. Marquis, et D. S. Kim. « High-strain, high-strain-rate behavior of tantalum ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 26, n° 10 (1995): 2493–2501.

[MEY01] : Meyers, M. A., V. F. Nesterenko, J. C. LaSalvia, et Q. Xue. « Shear localization in dynamic deformation of materials: microstructural evolution and self-organization ». *Materials Science and Engineering: A* 317, n° 1 (2001): 204–225.

[MIC92] : C.A. Michaluk, R.I. Asfahani, D.C. Hughes, in: R. Asfahani, E. Chen, A. Crowson (Eds.), High Strain Rate Behavior of Refractory Metals and Alloys, TMS, Warrandale, PA, 1992, pp. 27–44.

[MIC93] : C.A. Michaluk, G.T. Gray III, T. Chatterjee, in: F.H. Froes (Ed.), P/M in Aerospace, Defense and Demanding Applications—1993, MPIF, Princeton, NJ, 1993, pp.195–204.

[MIT76] : Mittal, K. L. « Adhesion measurement of thin films ». *Active and Passive Electronic Components* 3, n° 1 (1976): 21–42.

[MIZ95] : Mizutani, U., et C. H. Lee. « Mechanical alloying in Cu-V and Cu-Ta systems characterized by positive heat of mixing (overview) ». *Materials Transactions JIM* 36, n° 2 (1995): 210-217.

[NES97] : Nesterenko, V.F., M.A. Meyers, J.C. LaSalvia, M.P. Bondar, Y.J. Chen, et Y.L. Lukyanov. « Shear localization and recrystallization in high-strain, high-strain-rate deformation of tantalum ». *Materials Science and Engineering: A* 229, n° 1-2 (30 juin 1997): 23-41. doi:10.1016/S0921-5093(96)10847-9.

[PER01] : Perez-Prado, M. T., J. A. Hines, et K. S. Vecchio. « Microstructural evolution in adiabatic shear bands in Ta and Ta–W alloys ». *Acta materialia* 49, n° 15 (2001): 2905–2917.

[POL09] : Polak, Christian. « Métallurgie et recyclage du niobium et du tantale », n°. M2365v2. Techniques de l'ingénieur (juin 10, 2009): 17.

[PUH70] : Puhr-Westerheide, J., et G. Elssner. « On the solid solution hardening of tantalum by nitrogen and oxygen ». Journal of the Less Common Metals 20, no 4 (avril 1970): 371-374. doi:10.1016/0022-5088(70)90013-5.

[REG84] : Regazzoni, G., et F. Montheillet. « Influence of strain rate on flow stress and ductility of copper and tantalum at room temperature. » 63-69. Oxford: Harding J, 1984.

[ROL10] : Rolland, G., P. Sallamand, V. Guipont, M. Jeandin, E. Boller, et C. Bourda. « Damage Study of Cold-Sprayed Composite Materials for Application to Electrical Contacts ». Journal of Thermal Spray Technology 21, no 5 (10 février 2012): 758-772. doi:10.1007/s11666-012-9756-z.

[ROS01] : Rosa, G., R. Oltra, C. Coddet, S. Costil, et M.-H. Nadal. « Quantification of plasma sprayed coating adhesion using pulsed laser induced decohesion technique ». *Surface Engineering* 17, n° 6 (2001): 472-476.

[SCH06] : Schmidt, T., F. Gärtner, H. Assadi, et H. Kreye. « Development of a generalized parameter window for cold spray deposition ». Acta materialia 54, no 3 (2006): 729–742.

[SCH09] : Schmidt, Tobias, Hamid Assadi, Frank Gärtner, Horst Richter, Thorsten Stoltenhoff, Heinrich Kreye, et Thomas Klassen. « From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying ». Journal of Thermal Spray Technology 18, no 5-6 (août 2009): 794-808. doi:10.1007/s11666-009-9357-7.

[SNO81] : Snowden, William D., et Ilhan A. Aksay. « Measurement of thick film adhesion by an impact separation technique. » Surafes and Interfaces in ceramic and Ceramic-Metal Systems (1981): 651-660.

[SPI86] : Spitzig, W. A., C. V. Owen, et T. E. Scott. « Effects of oxygen on the mechanical behavior of hydrogenated V, Nb, and Ta ». Metallurgical and Materials Transactions A 17, no 5 (1986): 853–859.

[STA97] : Stavrev, M., D. Fischer, A. Preuß, C. Wenzel, et N. Mattern. « Study of nanocrystalline Ta (N, O) diffusion barriers for use in Cu metallization ». *Microelectronic engineering* 33, n° 1 (1997): 269–275.

[STE74] : Stecura, Stephan. « Observation of Oxide Particles Below the Apparent Oxygen Solubility Limit of Tantalum ». Metallurgical Transactions 5 (juin 1974): 1337-1340.

[STO02] : Stoltenhoff, T., H. Kreye, et H. J. Richter. « An analysis of the cold spray process and its coatings ». Journal of Thermal Spray Technology 11, no 4 (2002): 542–550.

[SUB89] : Subramanian, P. R., et D. E. Laughlin. « The Cu-Ta (Copper-Tantalum) system ». *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 10, n° 6 (1989): 652-686.

[TEM93] : Temples, L.B., M.F. Grununger, et C.H. Londry. « Influences of Oxygen Content on MCrAlY's ». 359-363. Anaheim, CA, 1993.

[VEL91] : Veltl, G, B Scholz, et H.-D Kunze. « Amorphization of Cu-Ta alloys by mechanical alloying ». *Materials Science and Engineering: A* 134, n° 0 (mars 25, 1991): 1410-1413. doi:10.1016/0921-5093(91)91002-A.

[VIE96] : Viens, M., D. Drolet, A. Blouin, J.-P. Monchalin, et C. Moreau. « Nondestructive characterization of plasma sprayed coatings by laser ultrasonics ». *Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems*. ASM International (1996): 947-951.

[WON98] : Wong, SS, C Ryu, H Lee, et KW Kwon. « Barriers for copper interconnections ». In *Advanced Interconnects and Contact Materials and Processes for Future Integrated Circuits*, édité par SP Murarka, M Eizenberg, DB Fraser, R Madar, et R Tung, 514:75-81. Warrendale: Materials Research Society, 1998.

[XU01] : Xu, Y. B., W. L. Zhong, Y. J. Chen, L. T. Shen, Q. Liu, Y. L. Bai, et M. A. Meyers. « Shear localization and recrystallization in dynamic deformation of 8090 Al–Li alloy ». *Materials Science and Engineering: A* 299, n° 1 (2001): 287–295.

[YAN05] : Yang, Jun, Ales Sliva, Amit Banerjee, Rajesh N. Dave, et Robert Pfeffer. « Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders ». *Powder Technology* 158, n°. 1-3 (octobre 2005): 21-33.

[YIN01] : Yin, K. M., L. Chang, F. R. Chen, J. J. Kai, C. C. Chiang, G. Chuang, P. Ding, B. Chin, H. Zhang, et F. Chen. « Oxidation of Ta diffusion barrier layer for Cu metallization in thermal annealing ». *Thin Solid Films* 388, n° 1 (2001): 27–33.

[YIN12] : Yin, Shuo, Xiaofang Wang, Wenya Li, Hanlin Liao, et Hongen Jie. « Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle ». *Applied Surface Science* (juillet 2012).

[YOO99] : Yoo, S. H., T. S. Sudarshan, K. Sethuram, G. Subhash, et R. J. Dowding. « Consolidation and high strain rate mechanical behavior of nanocrystalline tantalum powder ». *Nanostructured materials* 12, n°. 1 (1999): 23–28.

[ZOU09] : Zou, Y., W. Qin, E. Irissou, J. G Legoux, S. Yue, et J. A Szpunar. « Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial region of cold sprayed nickel coating: Electron backscatter diffraction characterization ». *Scripta Materialia* (2009).

CHAPITRE 2 :

MATERIAUX ET PROCEDES

SOMMAIRE

2.1 MATERIAUX ETUDIES 46

2.1.1 POUDRES DE TANTALE 46

2.1.2 SUBSTRATS 48

2.1.2.1 Substrats de cuivre 48

2.1.2.2 Substrats de tantale 48

2.1.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS AVANT PROJECTION 48

2.1.3.1 Augmentation de la teneur en oxygène des poudres 48

2.1.3.2 Modification de l'état de surface des substrats 49

2.1.3.2.1 Polissage 49

2.1.3.2.2 Structuration par laser 49

2.1.3.2.3 Oxydation de la surface 52

2.2 PROJECTION DES POUDRES PAR COLD SPRAY 52

2.3 TECHNIQUES D'OBSERVATION ET ANALYSE 53

2.3.1 OBSERVATIONS MACRO ET MICROSCOPIQUES 53

2.3.1.1 Rugosimètre 53

2.3.1.2 Microscopies optiques et électroniques à balayage 53

2.3.1.3 Microscopie électronique de transmission 53

2.3.2 ANALYSES CHIMIQUES ET DETERMINATION DES PHASES 53

2.3.2.1 Etape préalable aux analyses chimiques : réalisation de pastilles de poudre 53

2.3.2.2 Analyse par infra-rouge 54

2.3.2.3 Spectrométrie à décharge luminescente (SDL) 54

2.3.2.4 Diffractométrie de rayons X (DRX) 54

2.3.2.5 Microsonde de Castaing (méthode des couches minces) 54

2.3.2.6 Spectrométrie par rayon X (XPS) 56

2.3.3 ESSAIS MECANIQUES 57

2.3.3.1 Nano- et microdureté *57*

2.3.3.2 Contraintes résiduelles au sein d'un dépôt (DRX) *57*

2.3.4 ESSAIS D'ADHERENCE 58

2.3.4.1 Essai de rayage modifié *58*

2.3.4.2 Essai laser *59*

2.3.4.2.1 Choc laser 59

2.3.4.2.2 Essai d'écaillage 61

2.3.4.2.3 Essai LASAT® 64

2.3.4.2.4 Dispositifs expérimentaux 66

2.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 67

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les matériaux utilisés au cours de cette étude. Nous détaillerons leur état initial, ainsi que leur état intermédiaire, c'est-à-dire celui après les divers traitements mais avant le dépôt. Puis, les paramètres expérimentaux du procédé cold spray seront indiqués. Du fait de sa nature expérimentale, cette étude repose sur de nombreuses techniques d'observation et d'analyse. Leurs descriptions termineront ce chapitre et seront organisés selon leurs fonctions dans l'étude (observation macro et microstructurale, analyse chimique, essais mécaniques puis essais d'adhérence).

2.1 Matériaux étudiés

2.1.1 Poudres de tantale

La poudre utilisée pour toute cette étude provient du fournisseur H. C. Starck (ref : Amperit® 151.065). Les premières étapes de sa fabrication suivent celles de l'obtention classique de lingot de haute pureté tantale (chap.1 §2.1.1). Cependant, dans notre cas et pour notre application, le tantale étant trop ductile, le lingot doit être fragilisé par hydruration afin de rendre son broyage possible. Le tantale broyé mécaniquement à la granulométrie voulue, on procède à un recuit à haute température pour enlever l'hydrogène.

La teneur en tantale de cette poudre est d'au moins 99,9%m et celle en oxygène doit être inférieure à 1000 ppm. Sa granulométrie est de 20,44µm (10% des particules sont inférieures à 9,38 µm et 90% à 37,29 µm). Les particules de poudres ont un aspect anguleux et irrégulier (Figure II- 1). Certaines présentent des stries à leur surface, probablement créées lors du broyage (Figure II- 2, images a. et b.). Sur certaines faces de ces particules, des petits débris sont visibles (Figure II- 2, images de a. à f.). Ils proviennent sous doute de matière fondue et projetée sur les autres particules ainsi que du broyage. On observe aussi des sortes de boules de matière qui a fondu et s'est agglomérée avant de se solidifier (Figure II- 2, images g. et h.)

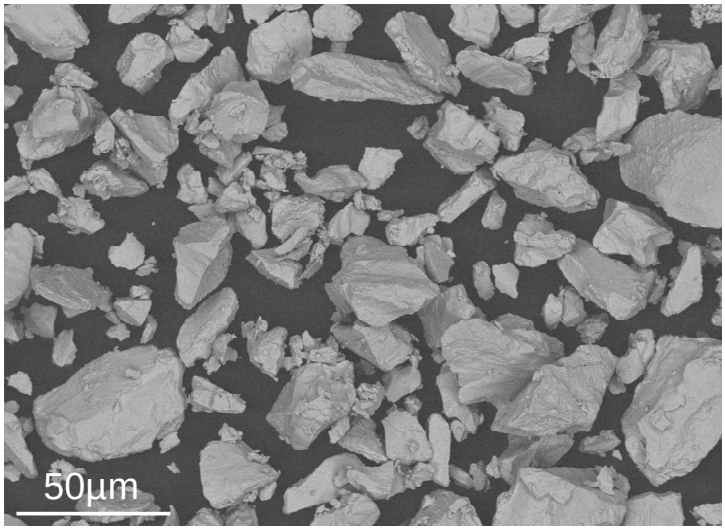


Figure II- 1 : Poudre de tantale Amperit 151.065 (image MEB).

Les particules de poudres sont le plus souvent polycristallines et denses (image a de la Figure II- 3). Cependant, certaines particules comportent des fissures comme le montre la résine s'y étant infiltrée et visible après attaque chimique (résine pointée par les flèches sur l'image b de la Figure II- 3).

Deux lots de poudres ont été utilisés pour cette étude. Le premier avec 359 ppm d'oxygène et le second en contenait 228 ppm. Ces teneurs en oxygène ont été déterminées avec un four à induction couplé à un système infrarouge LECO R0416DR (chap.2.3.2.2).

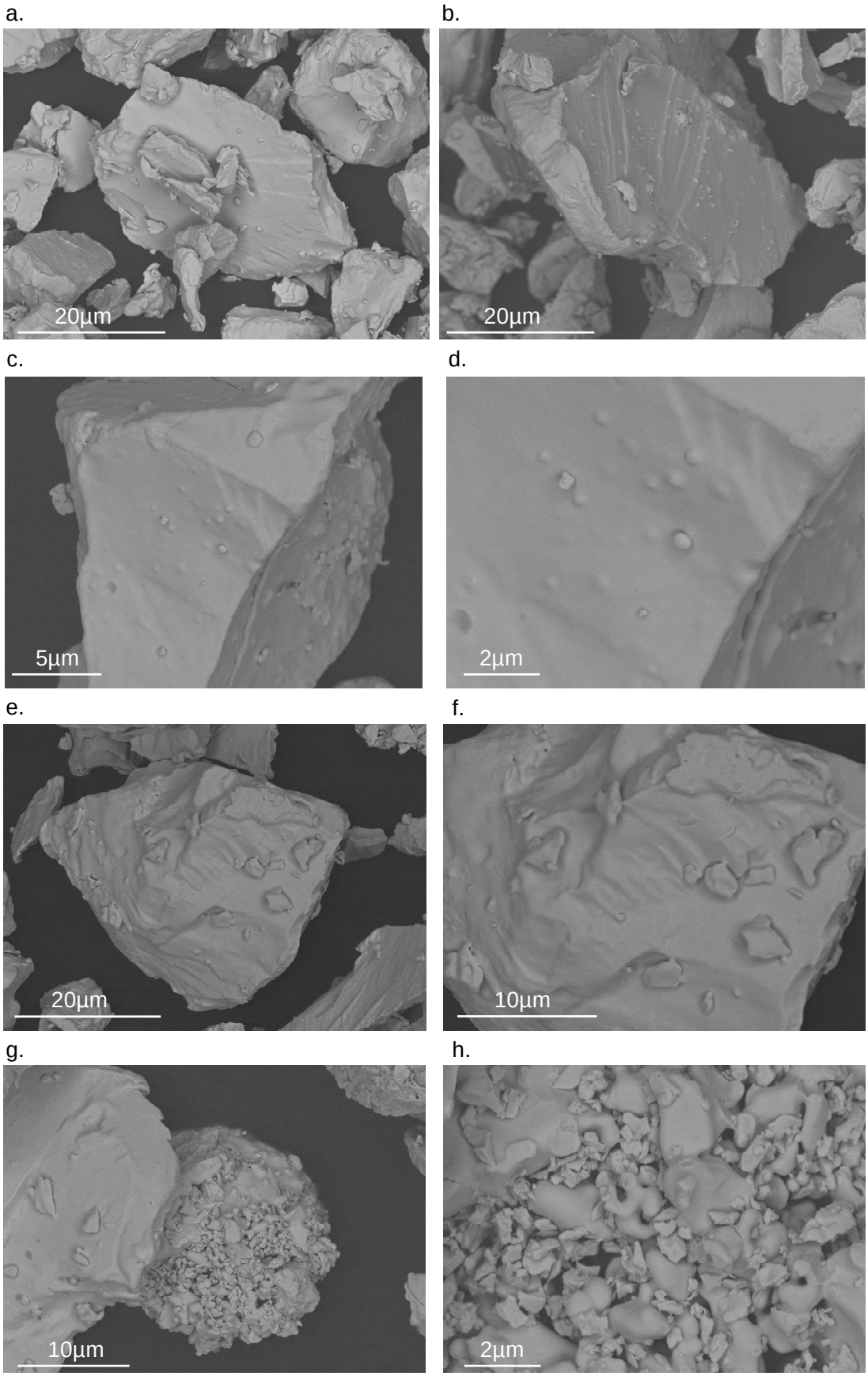


Figure II- 2 : Particules de poudres de tantale (images MEB).

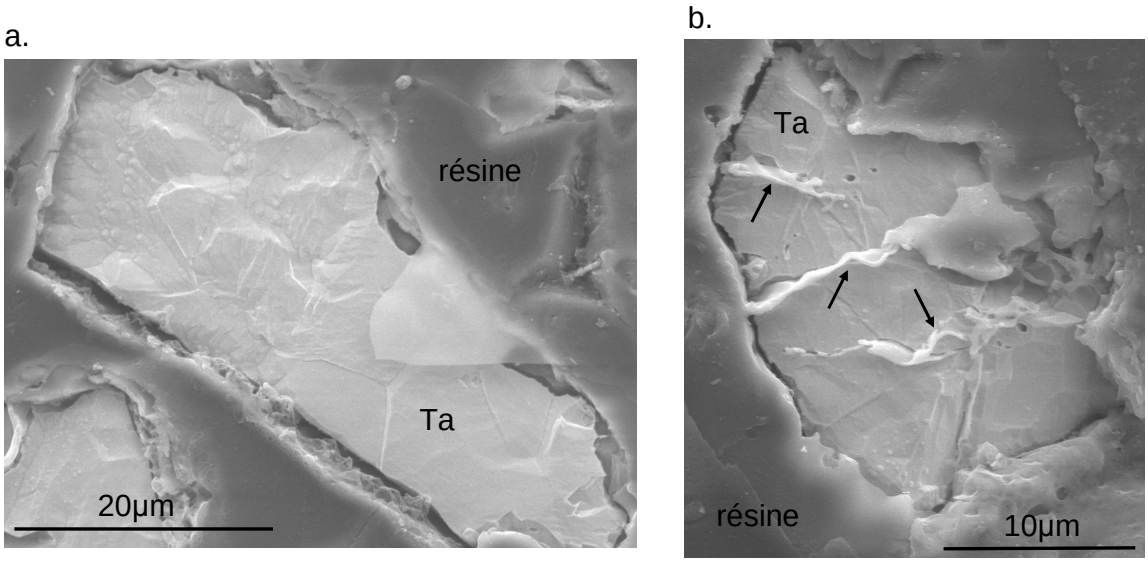


Figure II- 3 : Particules de poudres de tantale enrobées puis attaquées (MEB). Les flèches pointent la résine qui a réussi à s'infiltrer dans la particule.

2.1.2 Substrats

2.1.2.1 Substrats de cuivre

Les substrats de cuivre utilisés dans cette étude sont des pavés de côté 15x15mm² avec une épaisseur de 5 ou 2mm. Leur dureté est de 94 ±7 $HV_{0.005}$. Leur teneur en oxygène est indétectable à la microsonde de Castaing. Leur microstructure est de type polycristalline.

2.1.2.2 Substrats de tantale

Les substrats de tantale sont des pavés de côté 15x15mm² avec une épaisseur de 1mm. Leur dureté est de 180±8 $HV_{0.005}$. Leur teneur en oxygène est indétectable à la microsonde de Castaing. Leur microstructure est de type polycristalline.

2.1.3 Préparation des échantillons avant projection

2.1.3.1 Augmentation de la teneur en oxygène des poudres

Afin d'avoir des poudres avec plusieurs teneurs en oxygène, les lots de poudre initiaux ont été divisés chacun en cinq lots qui ont subi différents traitements thermiques. Pour cela, les poudres ont été réparties dans des récipients puis placés dans un four sous air durant différentes durées et à plusieurs températures (Tableau II- 1).

Lot 1		Lot 2	
Traitement thermique	Teneur en oxygène* (ppm)	Traitement thermique	Teneur en oxygène* (ppm)
Aucun	359	aucun	228
3h 250°C	752	3h 250°C	882
6h 250°C	884	6h 250°C	1182
9h 250°C	1428	9h 250°C	1366
6h 400°C	2497	9h 300°C	3129

*Tableau II- 1 : Traitements thermiques des poudres (*déterminée par un système de spectrométrie IR LECO R0416DR).*

2.1.3.2 Modification de l'état de surface des substrats

2.1.3.2.1 Polissage

Avant dépôt, les substrats ont été polis miroir (Ra de 0,0063 µm en moyenne). Le polissage a été effectué mécaniquement. La dureté à la surface des substrats est alors de 111 ± 11 $HV_{0,005}$ pour le cuivre et de 183 ± 11 $HV_{0,005}$ pour le tantale. Le polissage du substrat a donc augmenté, en surface, la dureté du cuivre mais pas celle du tantale (chap.2.1.2.1 et chap.2.1.2.2).

2.1.3.2.2 Structuration par laser

- *Description et paramètres du procédé*

La structuration laser sert à architecturer la surface d'un solide en éliminant de la matière selon une géométrie précise. Un flux laser est focalisé sur l'échantillon qui va instantanément être vaporisée sur une petite épaisseur (environ quelques µm par impulsion) : c'est le phénomène d'ablation. Il conduit également à la formation de plasma dont la détente va produire des ondes de choc dans le solide (chap.2.3.4.2.1).

La structuration laser provoque aussi un changement de l'état de surface en modifiant la rugosité et le champ de contraintes résiduelles. Il faut noter que les champs de contrainte à la surface dépendent fortement de la géométrie des impacts laser : des impacts circulaires créeront des trous avec une profondeur de trou et des champs de contraintes résiduelles centrées. La rugosité de la surface obtenue est principalement due aux paramètres du laser (fréquence et vitesse de passe) et aux interactions laser-matière [CIC08].

Dans cette étude, nous voulons mieux comprendre l'influence de la présence d'oxyde dans la construction d'un dépôt, en particulier dans la liaison splat-splat. Nous devons pour cela différencier la déformation plastique de la physico-chimie et la structuration laser d'un substrat de tantale permet de le faire. Les paramètres de structuration ont été choisis de telle manière à ce que la géométrie de la surface après traitement soit proche de la surface d'un dépôt, c'est-à-dire avec des cratères plus ou moins espacés. Ces trous doivent être circulaires avec un diamètre, un espacement et une profondeur qui varient (Figure II- 4). En plus des structurations de type circulaire, un simple décapage a été effectué sur des échantillons témoins afin de voir l'influence de la modification chimique et des contraintes résiduelles de la surface lors du traitement par laser.

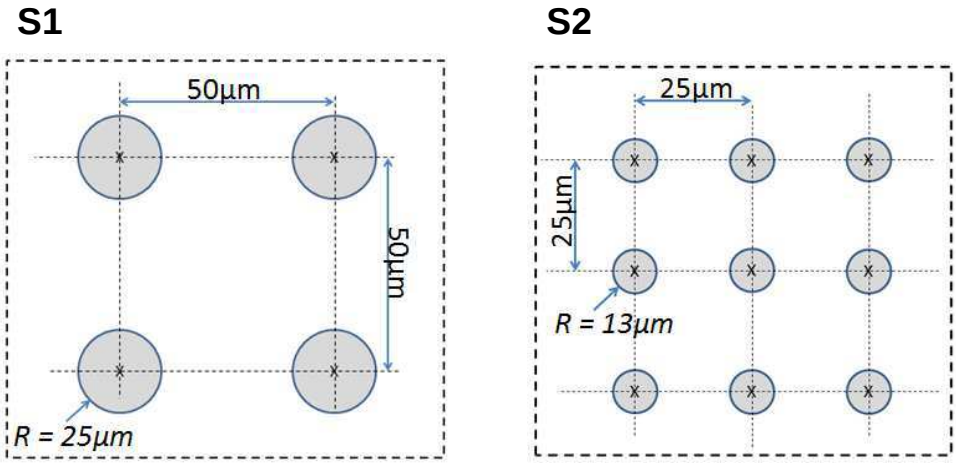


Figure II- 4 : Schémas des structurations 1 et 2.

Les substrats de tantale ont été polis miroir puis structurés par laser picoseconde au CLFA Fraunhofer ILT / Aachen - Allemagne (Tableau II- 2). Le traitement s'est effectué sans confinement à la surface, le but n'étant pas de produire d'intenses ondes de choc dans le matériau mais de modifier la surface. Les paramètres exacts pour chaque structuration sont résumés dans le Tableau II- 3.

Fabricant	Trumpf
Modèle du laser	TruMicro 5050 (Low Threshold 50)
Amplificateur	Nd:YAG
Longueur d'onde	1069 nm
Durée d'un pulse	10 ps
Lentille	F-Theta

Tableau II- 2 : Caractéristiques du laser utilisé pour la structuration.

	Structuration 1	Structuration 2	Structuration 3 – décapage
Diamètre de la lentille	53 mm	53 mm	163 mm
Puissance utilisée	5 W - 400KHz	2,5 W - 266KHz	35 W - 800KHz
Vitesse d'avancement	1000 mm/s	150 mm/s	1000 mm/s

Tableau II- 3 : Paramètres laser des différentes structurations.

- *Résultats de la structuration*

Les substrats structurées selon le mode opératoire S1 ou S2 voient leur surface régulièrement ponctuée de trous non débouchant (Figure II- 5 et Figure II- 6). La profondeur moyenne de ces trous est de 8,91µm pour S1 et 4,92 µm pour S2 (images a et b de la Figure II- 8). Leur Ra est alors respectivement 3,02 µm et 1,71 µm. Quant aux substrats structurés selon S3, la surface est homogène bien que des petites stries soient visibles (Figure II- 7). La rugosité pour ces substrats est de 0,29 µm (image c de la Figure II- 8). Pour plus d'information concernant les modifications chimiques et mécaniques conséquentes aux structurations laser, voir chap.4 §1.3.2.

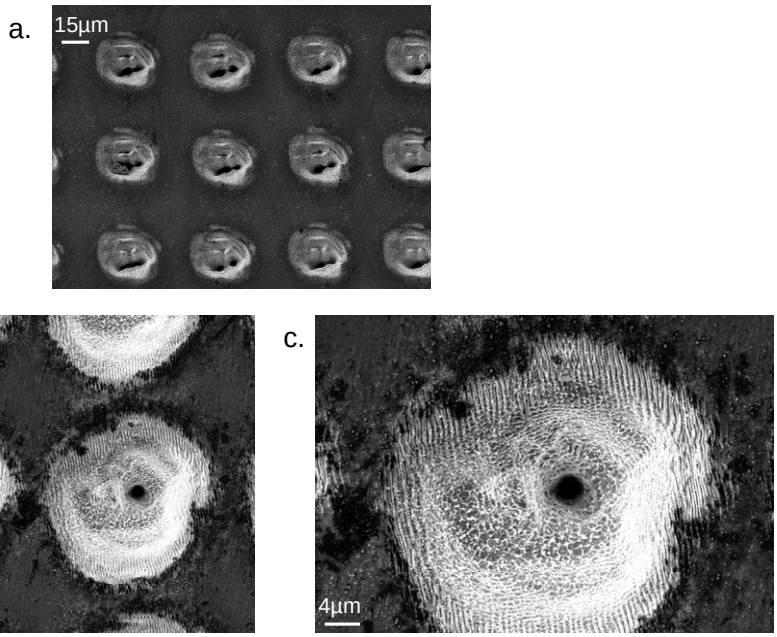
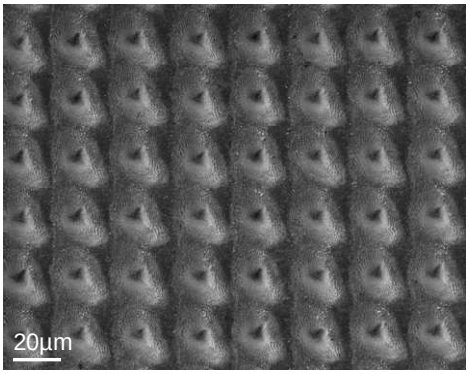
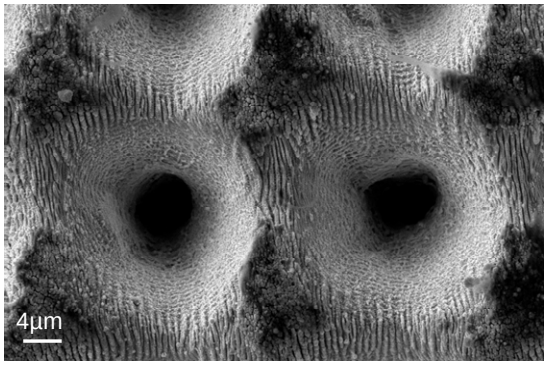


Figure II- 5 : Surface d'un substrat de tantale après une structuration laser de type S1 (vues de dessus, MEB).

a.



b.



c.

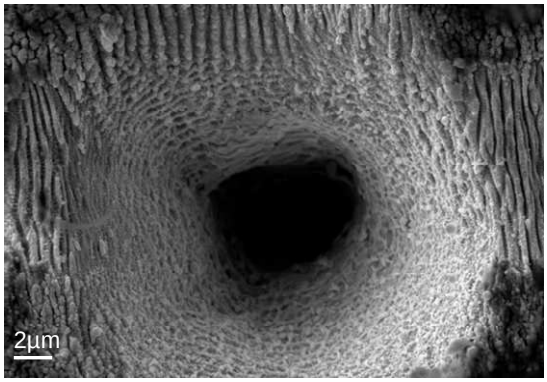
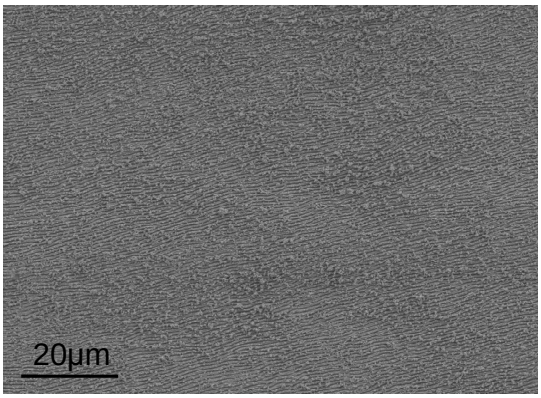


Figure II- 6 : Surface d'un substrat de tantale après une structuration laser de type S2 (vues de dessus, MEB).

a.



b.

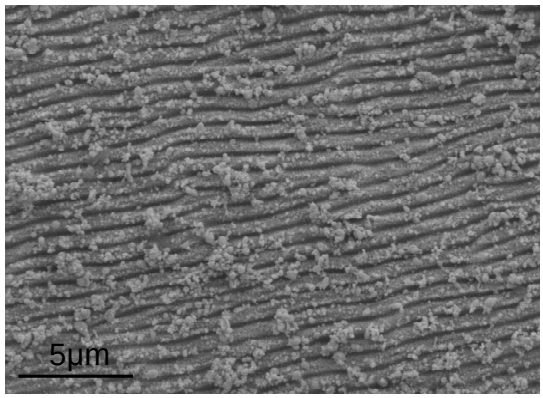


Figure II- 7 : Surface d'un substrat de tantale structuré selon le mode S3 (décapage laser). Vues de dessus, MEB.

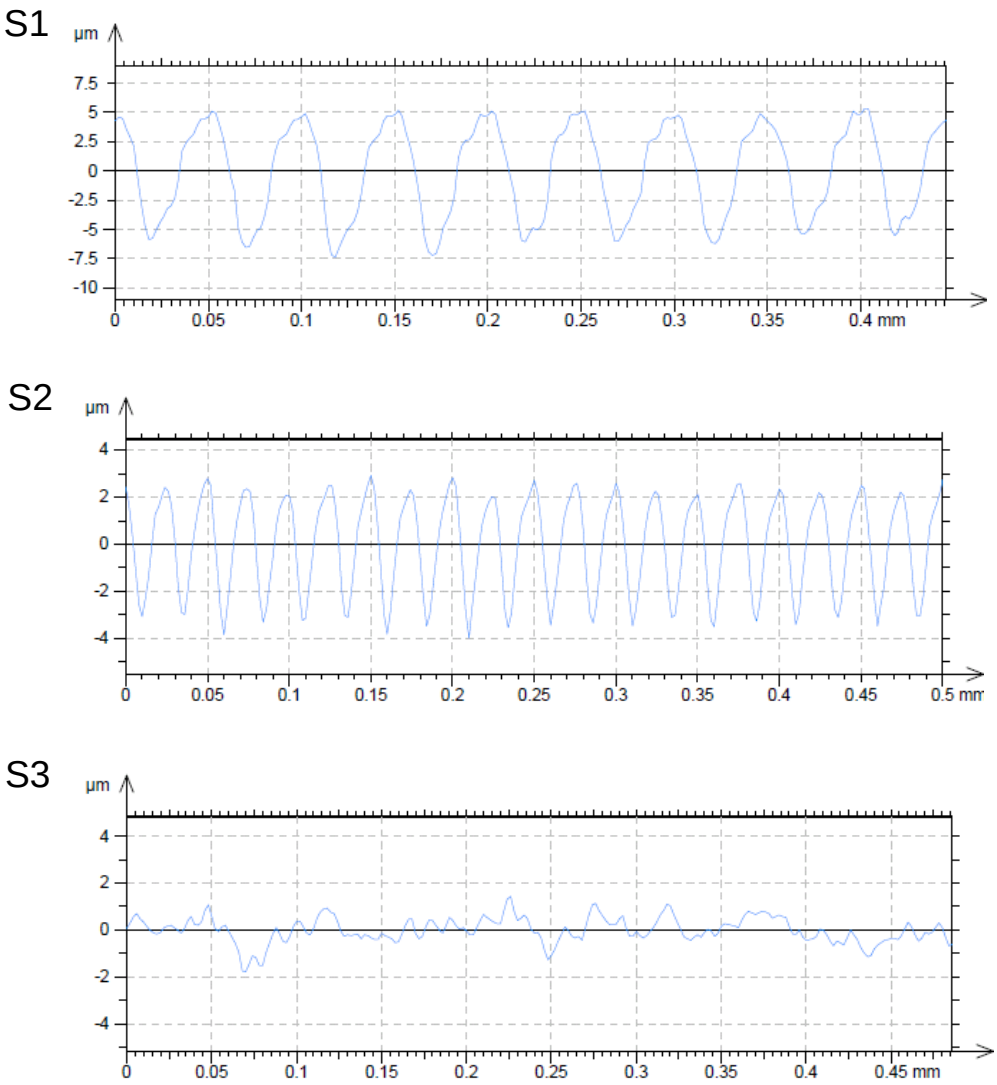


Figure II- 8 : Profils de rugosité de substrats de tantale après les structurations S1, S2 et S3. Mesures effectuées avec un profilomètre AltiSurf 500.

2.1.3.2.3 Oxydation de la surface

Certains substrats de tantale ont subi un traitement thermique afin de faire croître la couche d'oxyde à sa surface. Pour cela, ils ont été placés pendant 9 heures dans un four à 250°C sous air. La dureté à la surface de ces substrats n'a pas été modifiée puisqu'elle était de 180±8 $HV_{0.005}$ avant traitement et 186±14 $HV_{0.005}$ après traitement. Pour plus d'information concernant la nature des oxydes présents et l'épaisseur de la couche d'oxyde, voir chap.4 §3.1.2.

2.2 Projection des poudres par cold spray

Les projections cold spray ont été réalisées au CEA Le Ripault sur une installation modifiée. Les principales caractéristiques expérimentales sont indiquées dans le Tableau II-4. La mesure de vitesse des particules a été effectuée avec un système « ColdSprayMeter » de Tecnar.

Type de projection	Vitesse projection ($m.s^{-1}$)	Débit poudre ($g.min^{-1}$)	Gaz			Passes			
			Nature	Temp. (°C)	P (bar)	Nb	Pas (mm)	Distance buse-substrat (mm)	Vitesse éclairement ($mm.s^{-1}$)
Splat	700	0,7	N	300	22	1	-	20	1000
	600	1,4	N	200	14,5	1	-	20	1000
Dépôt	700	26,7	N	300	22	2-3	1	20	130
	600	25	N	200	14,5	2-3	1	20	130

Tableau II- 4 : Récapitulatif des paramètres de projection Cold Spray.

2.3 Techniques d'observation et analyse

2.3.1 Observations macro et microscopiques

2.3.1.1 Rugosimètre

La rugosité des échantillons a été mesurée avec un profilomètre 3D AltiSurf 500 associé au logiciel Phenix V2. Les résultats ont été dépouillés et la surface obtenue visualisée avec le logiciel AltiMap Topography XT.

2.3.1.2 Microscopies optiques et électroniques à balayage

Les échantillons ont été observés optiquement avec un microscope ZEISS Axiovert 450M. Les microscopes électroniques à balayage (MEB) utilisés sont un LEO 1450VP, un ZEISS Gemini DSM982, un FEI Nova NanoSEM 450 et un ZEISS Gemini Ultra-Plus (Tampere University of Technology). Les analyses EBSD (Electron Backscatter Diffraction) ont été réalisées sur le microscope FEI et l'analyse des résultats a alors été effectuée via le logiciel EDAX OIM Analysis v6.

Les observations portant sur les particules de poudre ont été effectuées sur des particules déposées sur du scotch conducteur et/ou sur des particules enrobées dans de la résine puis polies « miroir ». Les vues en coupe des dépôts ont été obtenues à partir d'échantillons également enrobées et polis miroir. Les analyses EBSD ont été réalisées sur des lames minces (chap.2.3.1.3).

2.3.1.3 Microscopie électronique de transmission

Les lames minces nécessaires ont été réalisées à partir de particules de poudre, de splat et de dépôts. Elles ont toutes été obtenues par FIB (Focused Ion Beam) au laboratoire grenoblois de SERMA Technologies selon la méthode décrite par S. Guetta [GUE10]. Les lames ont ensuite observées avec un Jeol JEM 2010 (Tampere University of Technology) et un FEI Tecnai F20.

2.3.2 Analyses chimiques et détermination des phases

2.3.2.1 Etape préalable aux analyses chimiques : réalisation de pastilles de poudre

L'analyse de particules de poudre peut se révéler délicate et polluante pour les appareils de mesure en particulier si on les manipule à l'état libre. Afin de faciliter les analyses sans toutefois modifier la nature des poudres, des pastilles de poudre ont été réalisées. Des poudres ont été comprimées par pressage uniaxiale à froid en matrice pour obtenir des pastilles de 20mm de diamètre. La charge de la presse à été déterminée de manière à ce que la déformation plastique des particules de poudre soit minimale et modifie le moins possible l'état de surface des particules.

2.3.2.2 Analyse par infra-rouge

La teneur en oxygène des poudres et de dépôts dépouillés de leur substrat a été déterminée par analyse infra-rouge via le LECO R0416DR (CEA Le Ripault, France). Ce dernier est composé d'un four à induction qui sert à fondre le matériau à analyser. L'oxygène présent dans l'échantillon est récupéré par catalyse et transformé en CO_2. La teneur en oxygène est alors mesurée via une cellule infra-rouge. Cette méthode d'analyse est donc destructive.

2.3.2.3 Spectrométrie à décharge luminescente (SDL)

Avec cette technique, l'échantillon, utilisé comme cathode, est bombardé d'ions qui érodent sa surface. Les atomes pulvérisés et excités émettent des radiations lumineuses caractéristiques de chaque élément. La vitesse d'érosion est constante dans un matériau homogène. Il est alors possible de remonter à la composition chimique en fonction de la profondeur. On remarque qu'avec cette technique, on n'a pas accès directement à la profondeur car les mesures se font en fonction d'un temps d'érosion. En outre, l'intensité de la composition chimique est exprimée en volt : la méthode est donc qualitative et non quantitative. On peut cependant accéder aux proportions chimiques en calculant les rapports d'élément.

Des dépôts cold spray de tantale sur cuivre ont été analysés de cette manière avec une machine Horiba Jobin Yvon 10000RF couplé au logiciel Quantum XP (Technocentre Renault – Guyancourt, France). La zone érodée a un diamètre de 0,5cm environ. A une profondeur d'érosion d'environ 100-150µm, la matière se redéposant en bord de cratère provoque le court-circuit entre l'anode et la cathode. Les dépôts ayant une épaisseur supérieure, leur surface a été polie à chaque arrêt des analyses jusqu'au fond du cratère afin de poursuivre les analyses.

2.3.2.4 Diffractométrie de rayons X (DRX)

Les poudres ont été analysées par rayon X afin de déterminer la nature des phases chimiques présentes, en particulier celle des oxydes. Les analyses ont été réalisées sur des particules de poudres compactées et en vrac. Elles ont été effectuées sur une installation composée d'un goniomètre D500 Bruker avec un montage de type Brentano (θ-2θ). La longueur d'onde du rayonnement utilisée est de 0,154nm (Cu) et le rayonnement est rendu monochromatique par un filtre de nickel. Les conditions de fonctionnement du tube sont alors de 40kV – 25mA et les dimensions du faisceau sont de 1x12mm². Le balayage du faisceau sur l'échantillon va de 15 à 130° avec un pas de 0,0032° (en 2θ). La durée de chaque mesure par pas est de 1s. Le système de détection est un système linéaire PSD Elphyse avec une ouverture angulaire de 14°. Les résultats ont été dépouillés avec le logiciel diffrac+ (EVA, base de données ICDD pour identifier les phases). L'absorption des rayons X a été estimée via le logiciel X-Ray penetration.

2.3.2.5 Microsonde de Castaing (méthode des couches minces)

La microsonde de Castaing permet une analyse chimique à l'échelle du µm. Elle consiste à analyser le spectre caractéristique de rayons X généré dans une cible par un faisceau d'électrons finement focalisé [RUS09].

Les analyses ont été effectuées sur des particules de poudre comprimées à froid (formant ce qu'on appellera par la suite des pastilles de poudre) et à la surface de substrat poli miroir. La microsonde utilisée est de type Cameca SX100 associé au logiciel Peak sight V4.2. La méthode expérimental est la même pour l'ensemble des échantillons. Elle s'inspire

de la méthode dite des couches minces détaillée par Pouchou et Pichoir [POU90]. Cette méthode s'appuie sur la fonction $\varphi(\rho, z)$, à savoir que l'intensité φ générée dans l'échantillon par l'interaction électron-matière dépend de la densité du matériau ρ et de la profondeur z de l'interaction. Lorsque le flux d'électrons augmente, la poire d'interaction dans le matériau augmente. Ainsi, plus la tension est importante, plus le métal va être visible par rapport à l'oxyde dans l'analyse (la proportion oxyde/métal diminue lorsque la tension augmente). On va donc chercher au minimum trois tensions respectant au mieux les configurations suivantes :

- La poire d'interaction est entièrement contenue dans la couche d'oxyde (image a de la Figure II- 9). La tension est alors la plus faible possible.
- Il y a autant de métal que d'oxyde dans la poire d'interaction (image b de la Figure II- 9).
- Le volume de métal contenu dans la poire d'interaction est bien plus important que celui d'oxyde (image c de la Figure II- 9). La tension est alors maximale.

Les schémas présentés dans la Figure II- 9 comportent une inexactitude concernant le volume exact de la poire d'interaction. Lorsqu'un métal est recouvert d'une couche d'oxyde, l'échantillon est composé de deux matériaux d'absorption différente. La poire d'interaction est donc discontinue à l'interface oxyde/métal.

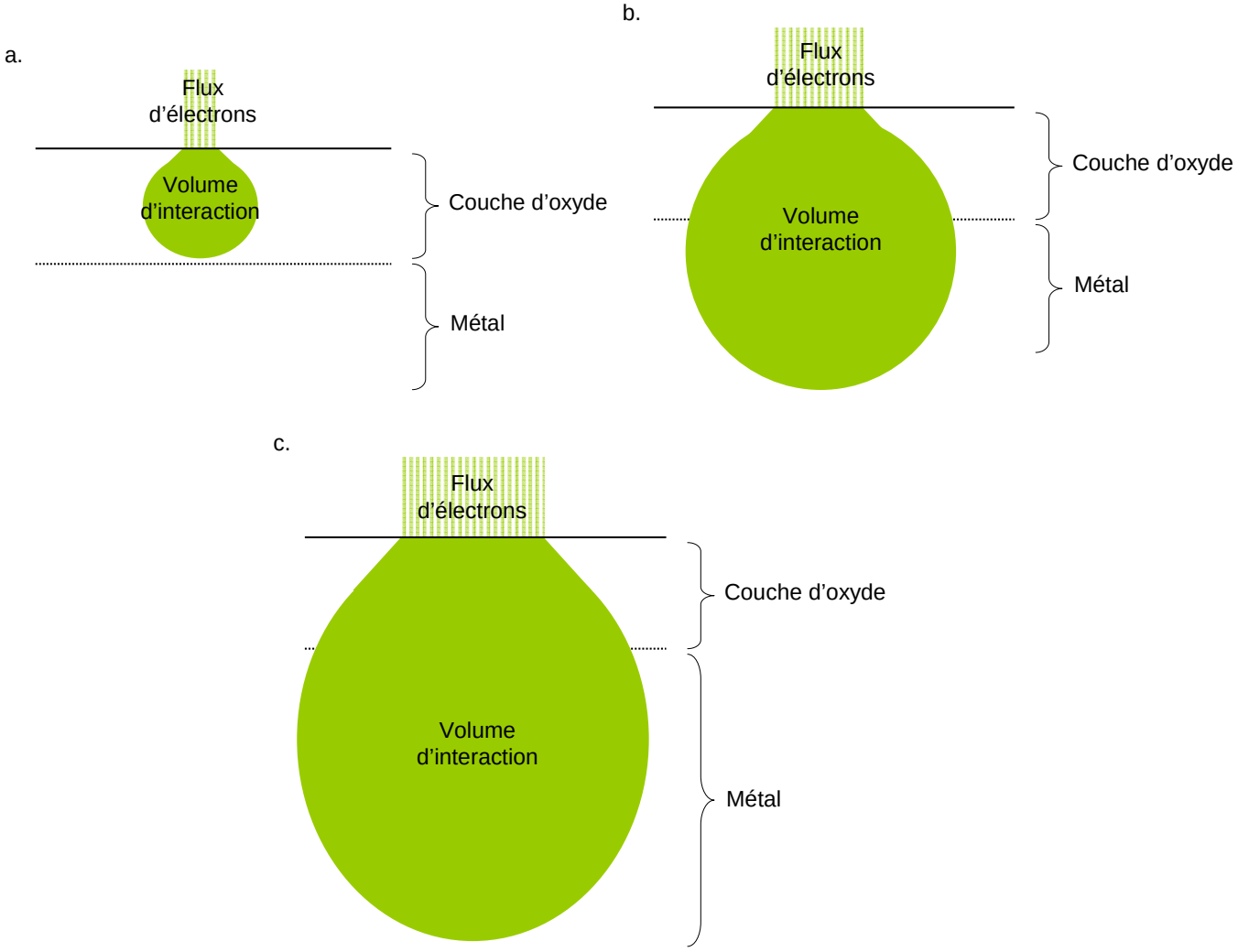


Figure II- 9 : Illustrations de la croissance du volume d'interaction en fonction de l'augmentation de la tension (le flux d'électrons allant croissant de a à c).

La calibration des mesures a été effectuée à partir d'un témoin en Ta carboné. La taux de tantale mesuré est ainsi plus faible et permet de minimiser l'effet de surface (la surface des pastilles de poudre est particulièrement rugueuse). Les mesures sur les pastilles de poudre ont été effectuées sur des particules de taille globalement comparables (environ 40µm de diamètre). Un des objectifs est de limiter l'impact de la rugosité de surface sur les analyses. Une autre raison concerne la granulométrie de la poudre : entre deux particules de tailles différentes, la surface spécifique ne sera pas la même et donc l'oxydation également. Enfin, toujours pour limiter l'influence de la rugosité de surface, le faisceau a été défocalisé à 10µm afin que l'analyse reflète une moyenne.

En ce qui concerne la méthode des couches minces en elle-même, elle a été effectuée à quatre tensions différentes : 5, 7, 10 et 12 kV. Dans le cas des poudres, pour chaque série de tensions, les analyses ont été réalisées sur une particule à des localisations les plus proches possible. Entre 15 et 20 particules ont été analysées pour chaque lot étudié (c'est à dire pour chaque teneur en oxygène). Une fois les teneurs en oxygène et tantale mesurées, on calcule pour chaque tension la moyenne pour un échantillon. Puis, on utilise le logiciel Layer Quant pour estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde.

2.3.2.6 Spectrométrie par rayon X (XPS)

Les mesures XPS (X ray Photoelectron Spectrometry) permettent l'analyse de l'extrême surface d'un solide en identifiant les éléments présents en surface et la nature de leurs liaisons chimiques. La profondeur de l'analyse est de l'ordre de quelques nm, typiquement 5 nm. Lors d'une mesure, un faisceau de photons X vient frapper l'échantillon. L'énergie des électrons émis (photoélectrons et électrons Auger) est caractéristique des éléments présents à l'extrême surface (premières couches atomiques). Mis à part l'hydrogène et l'hélium, les éléments ayant une concentration atomique supérieure à 0,2% sont détectables.

Pour cette étude, nous avons eu recours à l'installation du CEMEF (Centre de Mise en Forme des Matériaux / Valbonne, France) comprenant un *K-Alpha* de ThermoFisher. La source de rayons X est de type Al Ka avec monochromateur et le canon à ions pour les profils en profondeur est de type Ar+. Les mesures s'effectuent toujours en deux étapes. La première consiste en une érosion sur une zone de 1 mm sur 1 mm. Puis, au centre de la surface érodée, une zone de forme ellispoïdale est analysée. Son petit diamètre peut varier de 30 µm à 400 µm. Les analyses se font sous atmosphère neutre (en l'occurrence de l'argon) et sous ultravide (10^{-7} Pa).

Dans cette étude, on s'est servi de cette méthode pour analyser la surface de particules de poudres de tantale (libres et comprimées) et du substrat de tantale. Pour les particules de poudre, le petit diamètre de l'ellipse d'analyse était de 300 µm. Pour le substrat de tantale, qui avait été poli puis traité thermiquement, le petit diamètre était de 400 µm.

Les résultats bruts sont des graphiques d'énergie de liaison en fonction du nombre de coups, sur lesquels on identifie les pics des différents composants (Figure II- 10). A chaque graphique « énergie de liaison-nombre de coups » correspond un temps d'érosion donné. Afin de connaître la profondeur d'érosion correspondante à ce temps, on peut soit se référer aux normes constructeur (qui indique les vitesses d'érosion des matériaux purs uniquement), soit étalonner avec des échantillons de composition connue et proche de nos échantillons. Il faut remarquer ici que la vitesse d'érosion dépend, outre la nature des matériaux, de données structurelles du matériau, comme le nombre de lacunes par exemple. Les pourcentages atomiques obtenus à partir du dépouillement du graphique sont relatifs et calculés à partir du pic le plus intense.

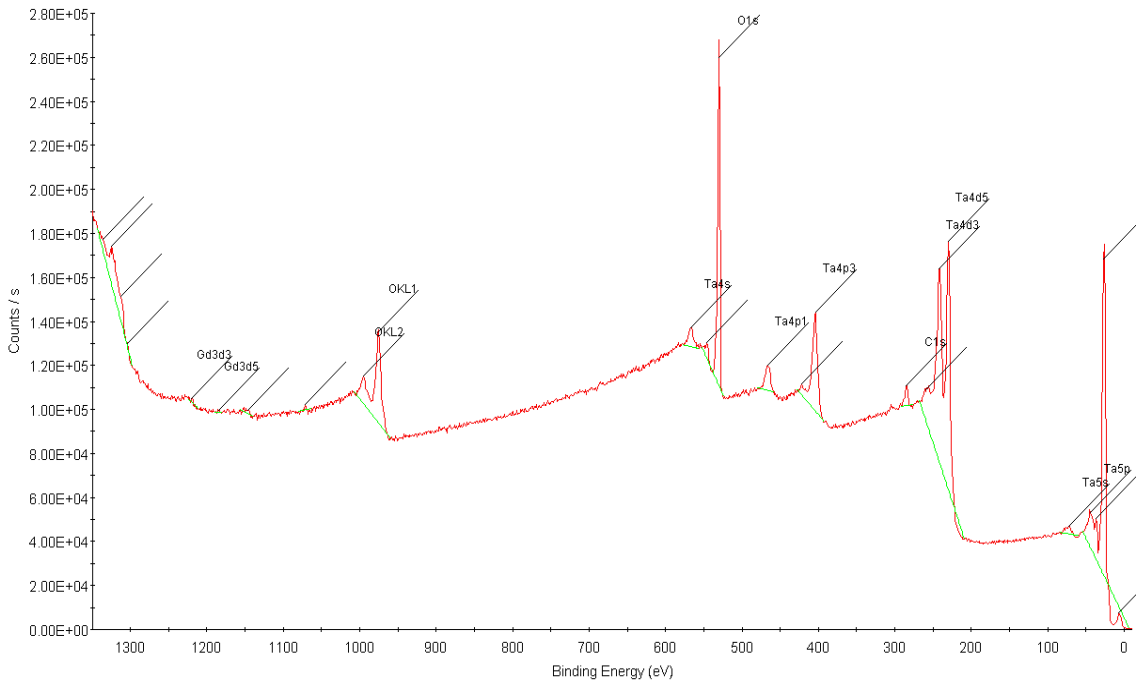


Figure II- 10 : Spectre d'énergie de liaison type

2.3.3 Essais mécaniques

2.3.3.1 Nano- et microdureté

La dureté des poudres a été mesurée à l'échelle nanométrique via un Triboscope®, Hysitron SA associé à microscope à force atomique Digital Instrument 3100 (Université d'Evry). Les poudres ont été enrobées puis polies « miroir ». Les charges appliquées étaient soit 1000 mN, soit 3000 mN. Pour chaque poudre, quelques particules ont été testées entre 4 et 6 fois chacune.

La microdureté des substrats a été mesurée avec un duromètre Buehler 5114 couplé au logiciel de dépouillement Omniset MHTSA. Les dépôts ont été enrobés puis polis « miroir ». La charge appliquée était de 5 g, de manière à ce que l'empreinte soit localisée dans un splat. Chaque dépôt a été testé une vingtaine de fois.

2.3.3.2 Contraintes résiduelles au sein d'un dépôt (DRX)

Les contraintes résiduelles ont été mesurées sur les dépôts cold spray par diffraction des rayons X. Cette méthode repose sur le fait que, lorsqu'une structure cristalline est contrainte, la distance inter-réticulaire d'une famille de plan cristallins est modifiée. La mesure de la déformation se calcule à partir d'une dérivée de la loi de Bragg.

Il existe trois ordres de contraintes provoquées par trois types de déformations. Le 1er ordre concerne les déformations homogènes sur plusieurs grains, le 2ieme à l'intérieur d'un grain et le 3ieme à l'échelle de quelques distances interatomiques. La déformation globale est la résultante de ces trois ordres de contrainte. Les trois ordres de contrainte ont un effet différent sur la diffraction X et peuvent être visibles séparément.

La méthode suivie est celle dite des sinus² ψ. Les analyses ont été effectuées avec du cobalt filtré par du fer et les conditions de fonctionnement du tube sont de 40kV – 25mA. Les dimensions du faisceau sont 5x5mm² (faisceau de forme carrée). Le faisceau balaie

l'échantillon selon ψ avec un pas de 7,2° (onze fois). Le système de mise en mouvement est de marque Dosophatex ainsi que le programme qui détermine les contraintes à partir des mesures expérimentales (programme Stress). Le détecteur est un compteur proportionnel CGR. Pour valider la méthode, le calibrage a été effectué avec une poudre non contrainte.

2.3.4 Essais d'adhérence

2.3.4.1 Essai de rayage modifié

Un essai mesurant la force d'adhésion des particules a été développé à partir de l'essai de rayage: il s'agit du « modified ball bond shear test » [CHR10] [GOL10] [GOL11]. Les essais sont effectués à partir d'un Micro-Combi Scratch Tester (CSM Instruments) équipé d'un stylet (Department of Mining and Materials Engineering, McGill University / Canada). La force d'adhésion des splats est mesurée en appliquant une force normale F_N de 300mN via le stylet sur la surface du substrat (image a de la Figure II- 11). La vitesse de déplacement du substrat est de 150µm/min. Lorsque le stylet rencontre un splat, une force tangentielle F_T est appliquée sur le splat jusqu'à rupture de ce dernier (image b de la Figure II- 11). La force d'adhésion du splat au substrat F_{adh} est alors déterminée en MPa par la formule suivante :

$$F_{adh} = \frac{F_T - F_B}{A}$$

Avec F_B la force mesurée en bruit de fond et A l'aire du splat, soit :

$$A = \pi \left(\frac{w}{2} \right)^2$$

Où w est le diamètre moyen du splat en µm (moyenne sur deux directions orthogonales). Les forces F_T et F_B sont exprimées en mN.

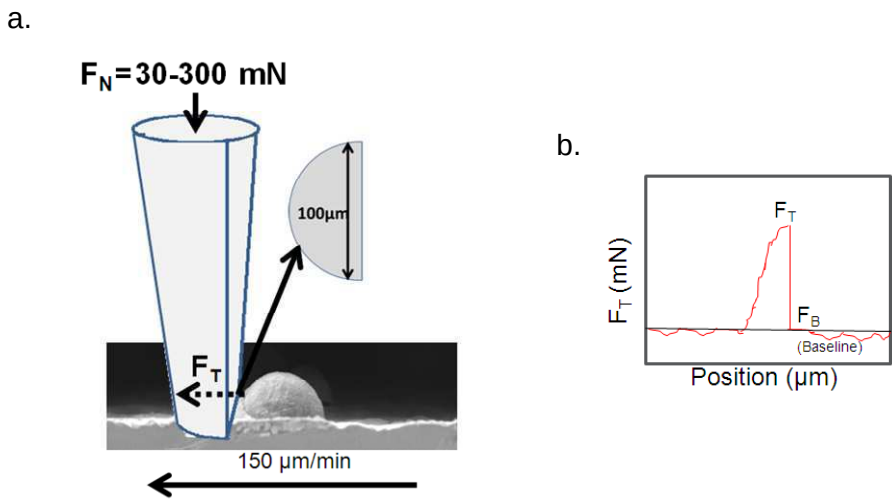


Figure II- 11 : a) Principe de l'essai d'adhésion de splat. b) Exemple d'une courbe F_T=f(déplacement) obtenu lors d'un essai.

La décohésion du splat peut se produire de trois manières différentes. Le premier type de décohésion, appelé « régime1 » se produit lorsque le splat se décolle entièrement de

la surface avec une force tangentielle faible voire nulle. On observe alors à la surface du substrat un cratère (régime 1 de la Figure II- 12).

Si le splat se décolle en son centre, mais reste adhérant en sa périphérie pour se cisailler à cet endroit, il s'agit du « régime 2 ». On observe alors après rupture des anneaux de matière adhérente avec des trous en leur milieu (régime 2 de la Figure II- 12). De façon générale, on sait que l'énergie de déformation élastique à l'impact est maximale au centre de la particule. Cela peut produire un rebond et diminuer l'intensité de la liaison entre la particule et le substrat. Du vide se créé alors entre le splat et le substrat et c'est ce phénomène qui explique les anneaux observés.

Lorsque la force d'adhésion du splat au substrat est trop importante, le stylet va uniquement cisailler le splat et le couper en deux. On est alors en présence du « regime 3 » (Figure II- 12). La force tangentielle est maximale dans ce cas là et correspond à la force de cisaillement du matériau pur.

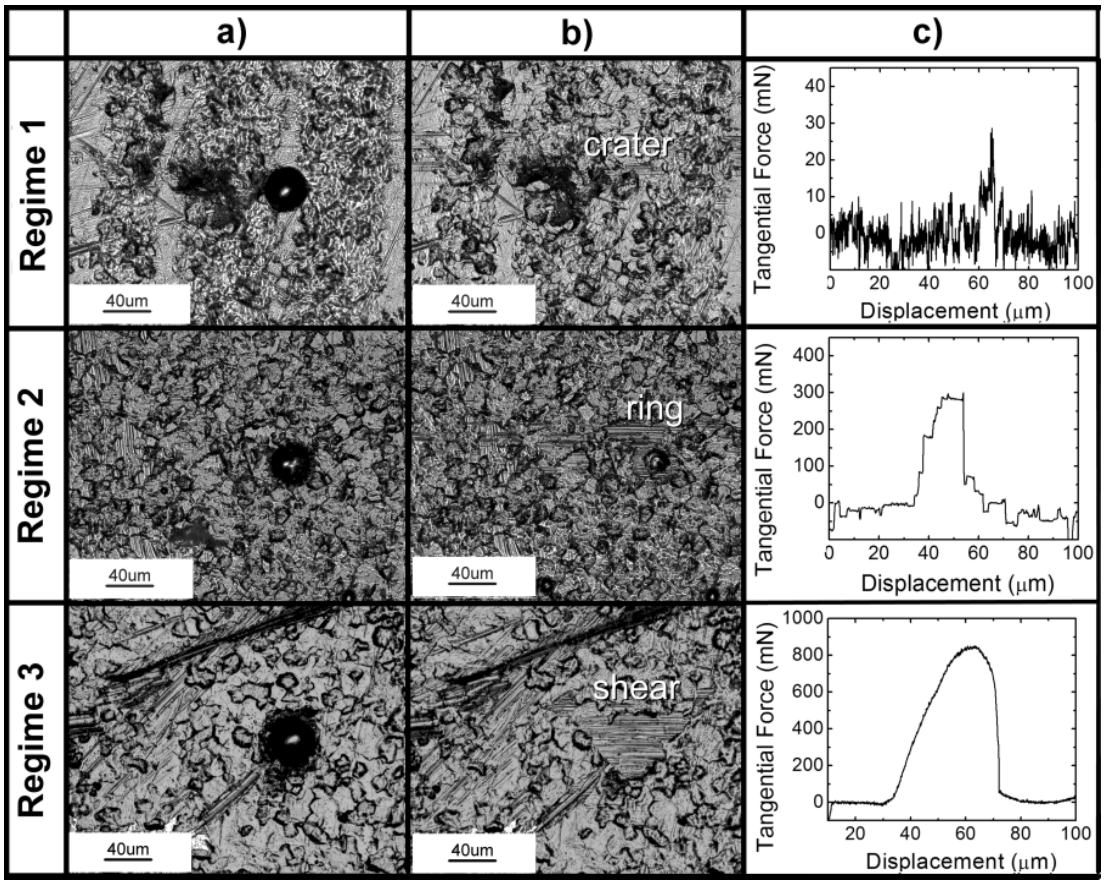


Figure II- 12 : Exemples des trois régimes de décohésion. Les photos sont prises a) avant l'essai b) après l'essai. La colonne c) présente les forces tangentielles correspondantes [GOL11].

2.3.4.2 Essai laser

2.3.4.2.1 Choc laser

Lorsqu'une intense et brève impulsion laser (typiquement quelques $GW.cm^{-2}$ et quelques ns) impacte la surface d'un matériau, cela cause une ablation de matière avec création de plasma (Figure II- 13) [AND69] [HER91]. L'expansion de ce plasma provoque alors, par un mécanisme d'action-réaction, une onde de compression au sein du matériau

[PEY95] [HER91]. Comme la vitesse locale du son augmente avec la pression, le front de l'onde va rapidement se raidir pour ne former plus qu'une « discontinuité ». L'onde fait alors plusieurs allers-retours dans le matériau avant d'être totalement amortie.

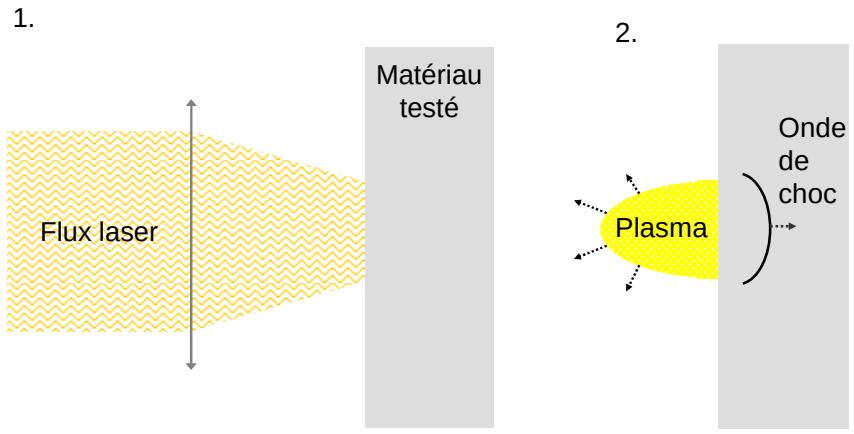


Figure II- 13 : Schéma de principe du procédé de choc laser 1. à l'impact et 2. après impact.

L'onde de choc est en fait composée d'une onde de compression suivie d'une onde de détente, chacune étant constituée d'une onde élastique et d'une onde plastique [FAB90] [PEY95]. Les ondes élastiques ont une vitesse de propagation C_L supérieure à celle des ondes plastiques (C_C pour le choc et C_D pour la détente). Dans certains cas, une stabilité du front de choc peut se produire : les ondes élastiques vont rapidement se détacher des ondes plastiques pour soit former un précurseur élastique en ce qui concerne les ondes de choc, soit atténuer les ondes plastiques de choc pour les ondes élastiques de détente (Figure II-14).

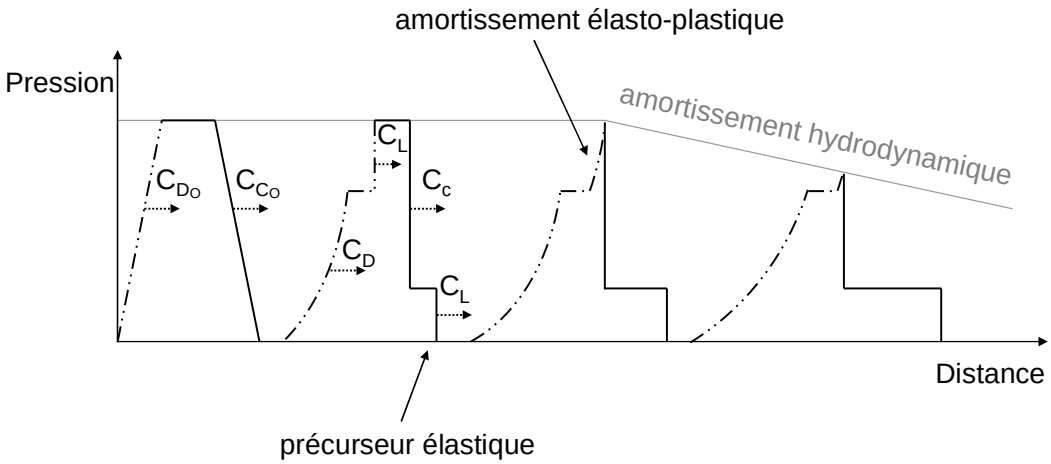


Figure II- 14 : Evolution d'un profil de chargement durant la propagation de l'onde.

Lorsque l'intensité du laser est suffisante, une zone de traction se créée dans le solide par un jeu de croisements d'onde de détente incidentes et réfléchies (Figure II- 15). Si les paramètres du flux laser et l'épaisseur du matériau le permettent, la poche de traction va conduire à la formation de décohésion, de fissures, voire d'écaille(s) (Figure II- 16).

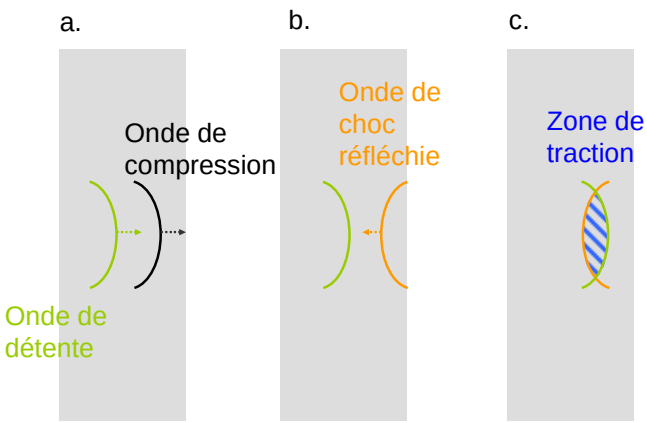


Figure II- 15 : Après impact, les ondes de choc se propagent dans le matériau (a), puis se réfléchissent à l'interface rencontrée (ici la surface libre du matériau) (b). Si l'intensité du flux laser et donc des ondes de choc est suffisante, alors une poche de traction se forme au sein du matériau (c).

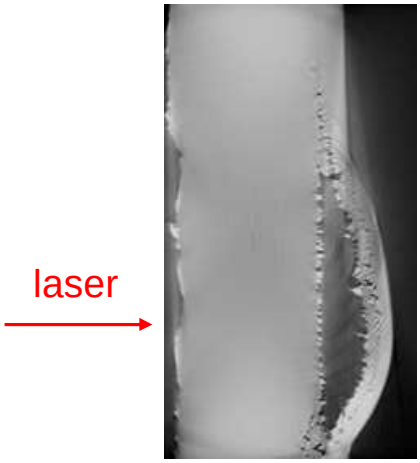


Figure II- 16 : Coupe d'une reconstitution tomographique d'une cible de tantale monocristallin d'épaisseur 250µm écaillées par un choc laser ultrabref (Laser : LULI 100TW Φ=3.2PW/cm², τ=300fs) [CUQ10]

Lors de leur propagation, les ondes de choc sont suivies par des ondes de détente. La vitesse de ces dernières étant plus rapide, les ondes de choc subissent une atténuation progressive qui conduit à une réduction de l'aire d'endommagement. De plus, lors de leur croisement, ces ondes de détente latérales peuvent conduire à des poches de traction suffisantes pour fracturer le matériau derrière le front de choc. Afin de limiter l'influence de ces effets 2D, les chocs doivent s'effectuer sur un diamètre deux à trois fois plus grand que l'épaisseur de la cible [ARR04].

2.3.4.2.2 Essai d'écaillage

L'objectif de cet essai est de provoquer la rupture de la matière et la création d'une « écaille » qui va se détacher de la cible. Dans notre étude, les échantillons étant en tantale avec une limite à la rupture élevée, il est nécessaire d'irradier le matériau avec un laser puissant, c'est-à-dire en impulsion en nano ou femto seconde (Tableau II- 5).

Au cours d'un essai de choc laser, les ondes de compression et de détente vont se réfléchir sur la surface libre (image a de la Figure II- 17). Si l'intensité du choc a été

suffisante, une fissure se crée dans le matériau ce qui revient à la formation d'une nouvelle surface libre. Les ondes de choc sont alors « piégées » de part et d'autre de la fissure (image b de la Figure II- 17). La distance à parcourir pour les ondes comprises entre la surface libre et la fissure est alors plus petite que l'épaisseur de l'échantillon. En mesurant la vitesse de déplacement de la surface libre, on a accès à cette modification de fréquence dans les aller-retours d'onde. Au cours d'un essai, il est ainsi possible de savoir si le matériau est endommagé ou pas [TOL96].

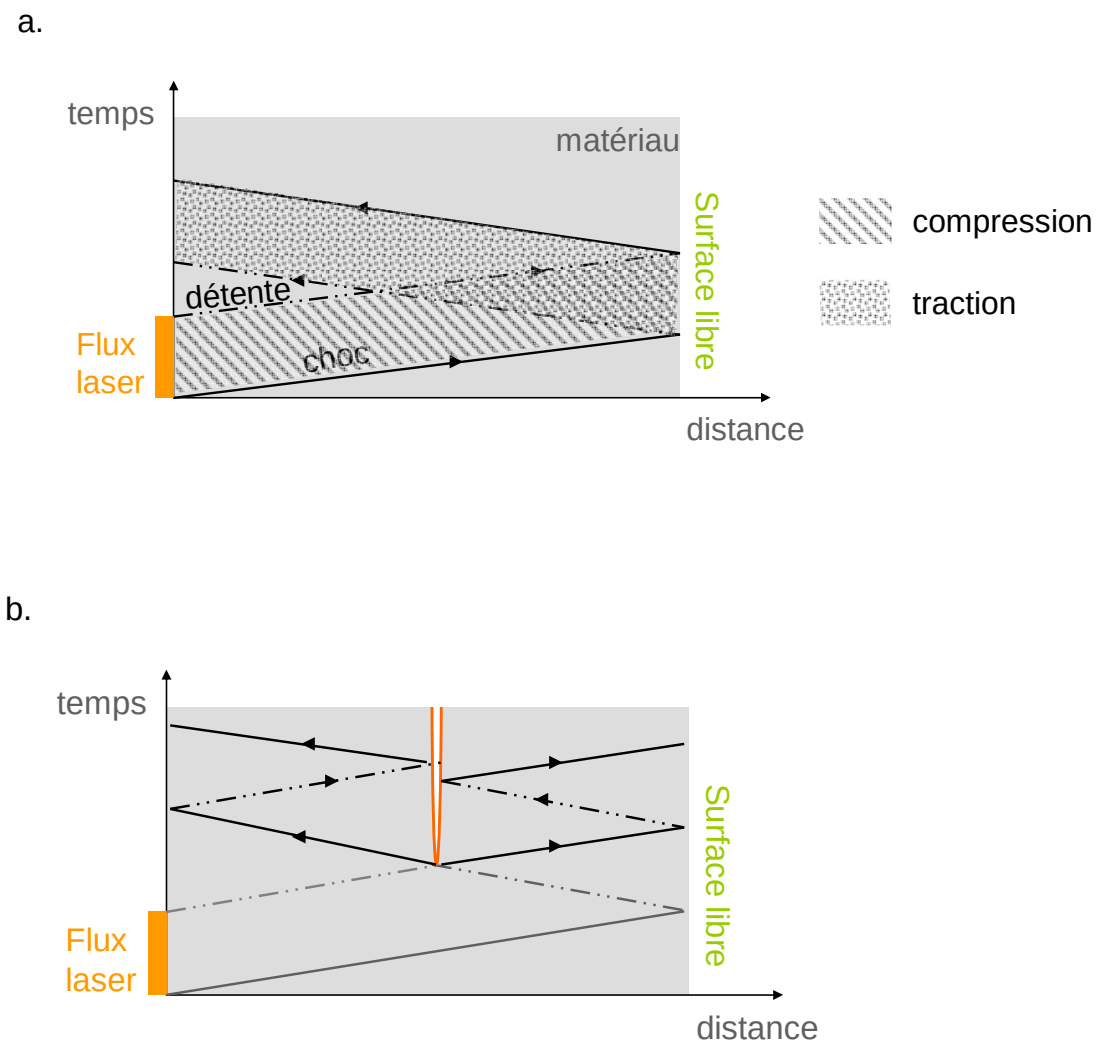


Figure II- 17 : Diagramme espace/temps d'un échantillon homogène soumis à un choc laser a) sans endommagement et b) avec création de fissure.

L'échantillon à irradier est placé dans une enceinte sous vide dans laquelle le laser aboutit pour impacter l'échantillon (Figure II- 18 et Figure II- 19). La mise sous vide de l'enceinte permet d'éviter le claquage du laser dans l'air [COT84] [TAM91]. Afin de visualiser l'écaillage, des caméras CCD sont présentes en dehors de l'enceinte. Elles sont placées de manière à prendre des clichés transverses de l'échantillon grâce à la présence d'hublot sur les côtés de l'enceinte [LES10]. Ces caméras permettent ainsi d'avoir quelques clichés d'ombroscopie pour chaque essai (Figure II- 20). Derrière l'échantillon est placé soit un instrument mesurant la vitesse de la surface libre ou de l'écaille (indiqué par la lettre V sur la Figure II- 18), soit un substrat (indiqué par la lettre S sur la Figure II- 18). La mesure de vitesse se fait par interféromètre laser, et plus précisément avec un VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) ou une sonde VH (vélocimétrie hétérodyne)

[BEN09] [MER09]. Ces deux systèmes mesurent la vitesse de déplacement de la surface libre de la cible par l'utilisation d'un laser et d'un interféromètre optique (effet Doppler). Il est ainsi possible de connaître la vitesse de projection de l'écaille (Figure II- 20), pour ensuite la prévoir selon les paramètres expérimentaux (flux laser, taille de la tâche focale). Lorsqu'on choisit de placer un substrat derrière la cible, il n'est alors plus possible de mesurer la vitesse mais on récupère les débris sur le substrat.

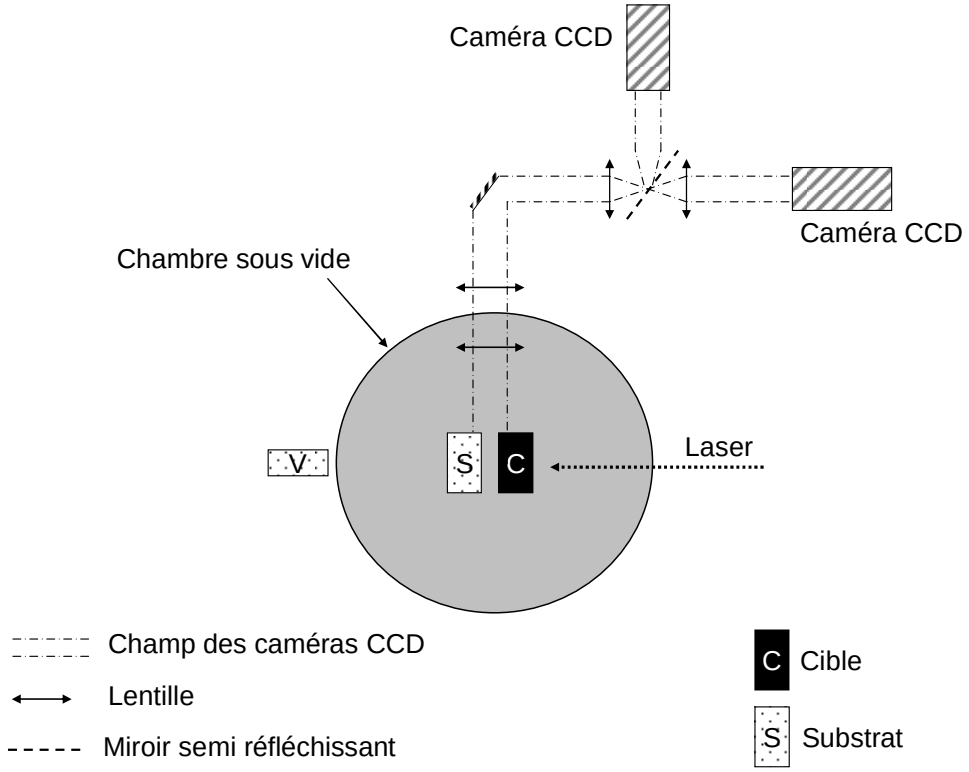


Figure II- 18 : Schéma de l'installation expérimentale pour un essai d'écaillage laser.

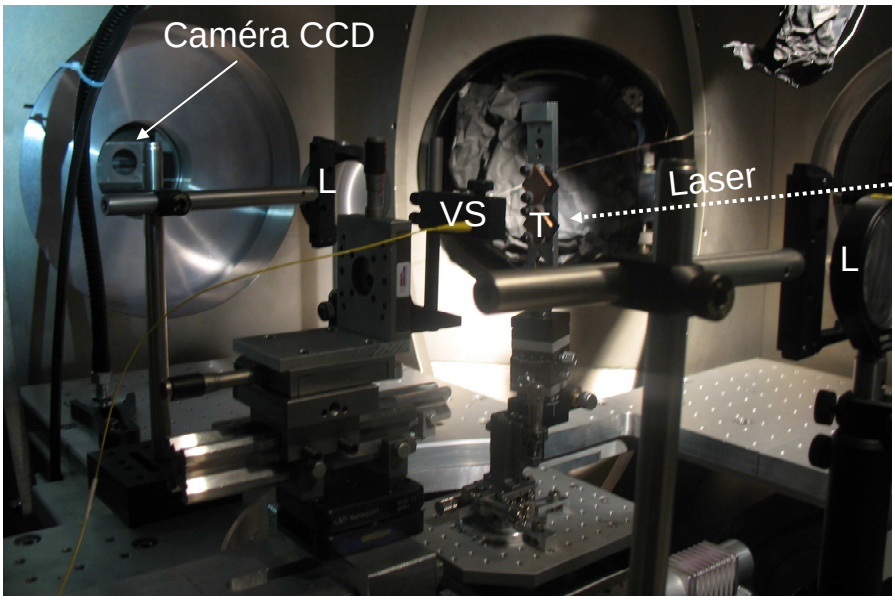


Figure II- 19 : Photo de l'installation expérimentale lors d'un essai d'écaillage laser (laser LULI2000, Palaiseau).

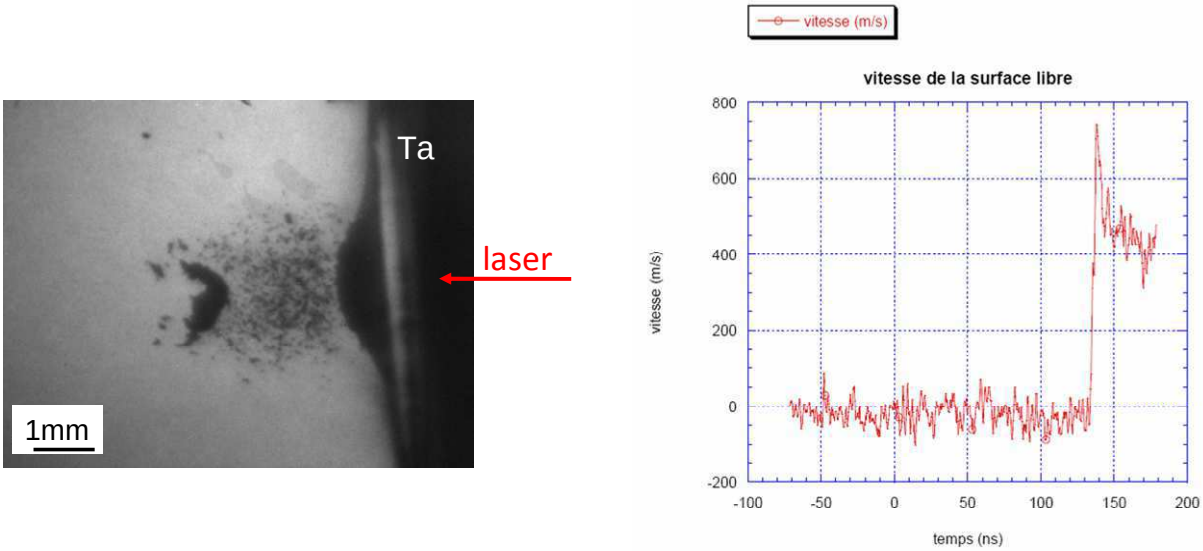


Figure II- 20 : Ombroscopie et signal VISAR de l'écaillage d'une feuille de tantale (e=75µm, v=450m.s^{-1}, t=4µs).

2.3.4.2.3 Essai LASAT®

Les essais d'adhérence (« LAser Shock Adhesion Test », LASAT®) utilisent le principe du choc laser pour solliciter l'interface entre un dépôt et son substrat. Le but de ces essais est de déterminer le seuil critique à partir duquel il va y avoir des dommages à l'interface. Pour cela, on irradie les échantillons côté substrat en faisant varier le flux du laser. Le seuil d'adhérence est ainsi défini en flux laser et encadré par deux valeurs limites. La valeur minimale correspond à la valeur en dessous de laquelle il n'y a jamais d'endommagement. Au-dessus de la valeur maximale, l'échantillon est toujours endommagé.

Pour des dépôts sur substrat, l'interface entre les deux matériaux est habituellement le premier endroit à rompre et ce avant d'autre endommagement dans les échantillons (Figure II- 22). Cependant il est important de bien dimensionner les échantillons, en particulier en ce qui concerne les épaisseurs afin que la poche de traction (Figure II- 15) se situe à l'interface pour une configuration expérimentale donnée. Pour que l'atténuation des ondes de choc dans le matériau ne soit pas trop importante, l'épaisseur des échantillons ne doit pas dépasser 2 mm. Afin d'éviter les effets 2D [BOU07], le diamètre de la tâche focale était de 3 mm et l'épaisseur totale des échantillons 550 µm (150µm de dépôt). Les essais LASAT ont été effectués avec un laser impulsionnel à l'ENSAM - Paris (Tableau II- 5). Afin que le laser ne claque pas dans l'air et avoir des chocs d'une intensité maximale sur une longue période de temps, nous avons utilisé un confinement par eau [DEV93].

Pour savoir si une fissure s'est produite, les échantillons peuvent être enrobés et polis pour observer la zone sollicitée en coupe. Une autre façon d'obtenir ces informations, plus rapide, est de mesurer, au cours de l'essai, la vitesse de la surface libre de l'échantillon. Dans cette étude, nous avons principalement suivi cette dernière méthode en utilisant un système VISAR. Les forces de traction correspondant aux seuils de flux ont été calculées à partir de simulation numérique de la propagation des ondes de choc (logiciel Shylac [COT89], Figure II- 21 et Figure II- 22).

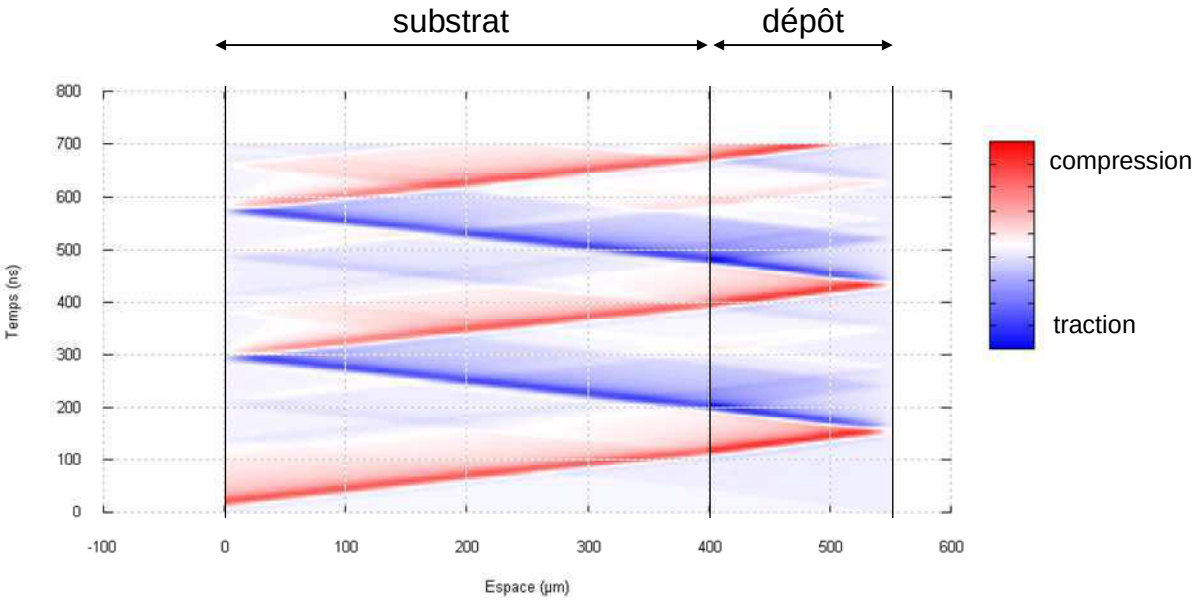


Figure II- 21 : Représentation espace/temps d'un essai LASAT sur un échantillon « dépôt+substrat » (logiciel Shylac). Le choc laser n'a provoqué aucun dommage sur l'échantillon.

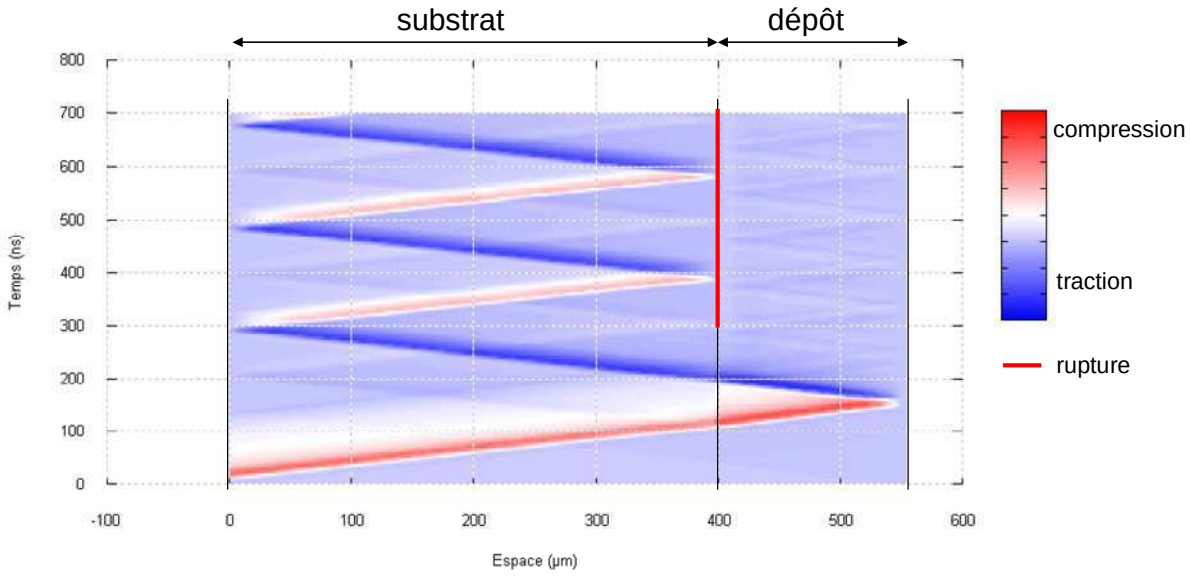


Figure II- 22 : Représentation espace/temps d'un essai LASAT sur un échantillon « dépôt+substrat » (logiciel Shylac) avec rupture à l'interface entre le substrat et le dépôt.

Avec la simulation Shylac, il est possible de connaître les signaux théoriques de vitesse des surfaces libres (Figure II- 23). Ces signaux sont proches des vitesses mesurées expérimentalement par VISAR. Lorsque l'onde de choc principale arrive à la surface libre, la vitesse atteint son maximum (indiqué par a sur la Figure II- 23). Si l'amplitude à la traction est insuffisante pour créer le dommage à l'interface dépôt-substrat, les ondes de choc parcourent plusieurs fois l'échantillon dans toute sa largeur et on observe une oscillation du signal de vitesse à faible fréquence, correspondant aux allers-retours dans l'échantillon (indiqué par a et b sur la courbe bleue de la Figure II- 23). Cela va être confirmé par la présence de pics négatifs dans le signal de vitesse, en particulier après le premier maximum (indiqué par les flèches en pointillés sur la Figure II- 23) [BAR05]. Si l'onde de choc endommage l'interface, la vitesse atteint un maximum puis diminue pour osciller autour

d'une asymptote positive. Les allers-retours de l'onde piégée dans le dépôt après création de la fissure sont visibles et indiqués par les lettres c sur la courbe rouge de la Figure II- 23. La décomposition de l'onde de choc en ondes élastique et plastique est également visible sur les signaux de vitesse simulés : le dédoublement de l'onde conduit à un dédoublement des pics de vitesse (pointé par les flèches pleines sur la Figure II- 23).

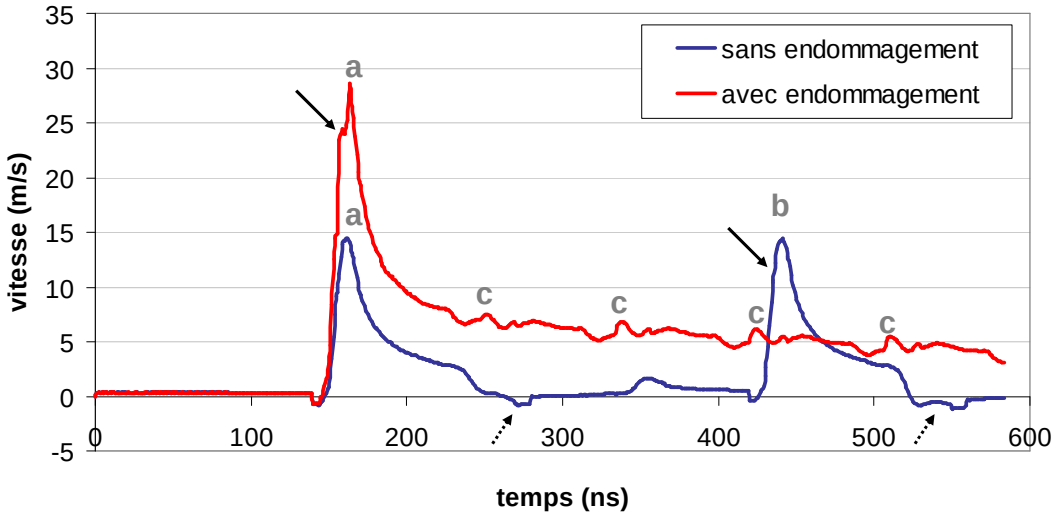


Figure II- 23 : Vitesses de la surface libre d'un dépôt de tantale cold spray sur un substrat de tantale après un choc laser (signaux obtenus par simulations Shylac et correspondant aux Figure II- 21 et Figure II- 22).

2.3.4.2.4 Dispositifs expérimentaux

L'ensemble des essais portant sur l'écaillage et les essais d'adhérence par choc laser ont été réalisés avec des lasers d'impulsion comptée en nano ou femto seconde (Tableau II-5).

	Sources laser			
	ALISE (CEA/CESTA, Bordeaux)	LULI2000 (LULI, Palaiseau)	ELFIE (LULI, Palaiseau)	LASAT (PIMM, ENSAM, Paris)
Longueur d'onde λ (µm)	1,053	1,053	1,057	0,532
Energie maximale (J)	150	1000	30	1,5
Durée de l'impulsion τ	3 ns	entre 0,8 et 2,6 ns	300 fs	10 ns
Diamètre d'irradiation Ø (mm)	1, 2 ou 4	1	1	1,5 ou 3
Flux laser ($TW.cm^{-2}$)	[0,35;7,2]	[2,4;8,3]	$[2,3;2,7].10^{3}$	$[0,5 ;8].10^{-3}$
Type d'essai	Ecaillage	Ecaillage	Ecaillage	Adhérence

Tableau II- 5 : Principaux paramètres expérimentaux des essais d'écaillage par choc laser.

2.4 Références bibliographiques

[AND69] : Anderholm N.C., « Laser-generated stress waves », *Appl. Phys. Lett*, 16 (3), pp 113-115, (1969).

[ARR04] : Arrigoni, M. « Etude de l'influence des rugosités d'interface, de porosités et de l'épaisseur d'échantillon sur la propagation des chocs laser dans des systèmes revêtus. Application au procédé LASAT (LASer Adhérence Test) », Thèse de doctorat, ENSMA, 2004.

[BAR05] : Barradas, S., R. Molins, M. Jeandin, M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, et M. Ducos. « Application of laser shock adhesion testing to the study of the interlamellar strength and coating-substrate adhesion in cold-sprayed copper coating of aluminum ». *Surface and Coatings Technology* 197, n°. 1 (2005): 18–27.

[BEN09] : Benier, J., P. Mercier, E. Dubreuil, J. Veaux, et P. A. Frugier. *New Heterodyne Velocimeter and Shock Physics*. Cedex A: E D P Sciences, 2009.

[BOU07] : Boustie, M, J P Cuq-Lelandais, C Bolis, L Berthe, S Barradas, M Arrigoni, T de Resseguier, et M Jeandin. « Study of damage phenomena induced by edge effects into materials under laser driven shocks ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 40, n°. 22 (novembre 21, 2007): 7103-7108.

[CHR10] : Chromik, Richard R., Dina Goldbaum, J. Michael Shockley, Stephen Yue, Eric Irissou, Jean-Gabriel Legoux, et Nicholas X. Randall. « Modified ball bond shear test for determination of adhesion strength of cold spray splats ». *Surface and Coatings Technology* (juillet 2010).

[CIC08] : Cicală, E., A. Soveja, P. Sallamand, D. Grevey, et J.M. Jouvard. « The application of the random balance method in laser machining of metals ». *Journal of Materials Processing Technology* 196, n°. 1-3 (janvier 2008): 393-401.

[COT84] : Cottet F., Romain J.P. , Fabbro R., Faral B., « Ultrahigh-Pressure Laser-Driven Shock-Wave Experiments at 0.26 µm Wavelength », *Physical review letters* 52 (21) , pp. 1884-1886 (1984).

[COT89] : Cottet F. , Boustie M., « Spallation studies in aluminum targets using shock waves induced by laser irradiation at various pulse durations », *Journal of Applied Physics* 66 (9) , pp. 4067-4073 (1989).

[CUQ10] : Cuq-Lelandais. « Etude du comportement dynamique de matériaux sous choc laser subpicoseconde ». Thèse de doctorat, ENSMA, 2010.

[DEV93] : Devaux D., Fabbro R., Tollier L., Bartnicki E. , « Generation of shock waves by laser-induced plasma in confined geometry », *Journal of Applied Physics* V74, I4, pp. 2268-2273 (1993).

[FAB90] : R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont, « Physical study of laser-produced plasma in confined geometry », *J. Appl. Phys*. 68, 775 (1990).

[GOL10] : Goldbaum, Dina, Richard R. Chromik, Stephen Yue, Eric Irissou, et Jean-Gabriel Legoux. « Mechanical Property Mapping of Cold Sprayed Ti Splats and Coatings ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, n°. 3 (septembre 2, 2010): 486-496.

[GOL11] : Goldbaum, Dina, J. Michael Shockley, Richard R. Chromik, Ahmad Rezaeian, Stephen Yue, Jean-Gabriel Legoux, et Eric Irissou. « The Effect of Deposition Conditions on Adhesion Strength of Ti and Ti6Al4V Cold Spray Splats ». *Journal of Thermal Spray Technology* 21, n°. 2 (décembre 28, 2011): 288-303.

[GUE10] : Guetta, S. « Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l'aluminium ». Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris, 2010.

[HER91] : Hermann, Jörg. « Caractérisation du plasma créé lors de l'interaction laser - Cible métallique. Rôle du plasma dans le transfert d'énergie entre le faisceau laser et le métal ». Université d'Orléans, 1991.

[LES10] : Lescoute, E., T. Rességuier, J.-M. Chevalier, D. Loison, J.-P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, J. Breil, P.-H. Maire, et G. Schurtz. « Ejection of spalled layers from laser shock-loaded metals » (s. d.).

[MER09] : Mercier P., Bénier J., Frugier P.A., Sollier A., Le Gloahec M.R., Lescoute E., Cuq-Lelandais J.P., Boustie M., De Rességuier T., Claverie A., Gay E., Berthe L., Nivard M., « PDV measurements of NS and FS laser driven shock experiments on solid targets (Conference Paper) ». *AIP Conference Proceedings* V 1195, pp 581-584 (2009).

[PEY95] : Peyre, P., et R. Fabbro. « Laser shock processing: a review of the physics and applications ». *Optical and quantum electronics* 27, n°. 12 (1995): 1213–1229.

[POU90] : Pouchou, J. L., et F. Pichoir. « Surface Film X-ray Microanalysis ». Scanning 12, no 4 (1990): 212–224. doi:10.1002/sca.4950120407.

[RUS09] : RUSTE, Jacky. « Microanalyse X par sonde électronique: Principe et instrumentation ». Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation no P885v2 (2009).

[TAM91] : Tambay, R., D. V. S. Muthu, V. Kumar, et R. K. Thareja. « Laser induced air breakdown using 0.355, 0.532, and 1.06 µm radiation ». *Pramana* 37, n°. 2 (1991): 163–166.

[TOL96] : Tollier L., Fabbro R., Bartnicki E., « Study of the laser-driven spallation process by the velocity interferometer system for any reflector interferometry technique. I. Laser-shock characterization », *Journal of Applied Physics* V83, I3, pp 1224-1230 (Feb 1998).

CHAPITRE 3 :

OXYDATION DES POUDRES DE TANTALE

SOMMAIRE

3.1 PHENOMENOLOGIE DE L'OXYDATION 74

3.1.1 OXYDATION DU TANTALE – REVUE DE LITTERATURE 74

3.1.1.1 A des températures comprises entre 300°C et 400°C 74

3.1.1.2 A des températures comprises entre 450°C et 600°C 74

3.1.1.3 A des températures comprises entre 750 et 1000°C 75

3.1.1.4 A des températures comprises entre 1050 et 1150°C 75

3.1.1.5 A des températures supérieures à1200°C 75

3.1.1.6 Résumé 75

3.1.2 DIFFUSION D'OXYGENE DANS UN METAL 76

3.1.3 OXYDATION IMPLIQUANT SIMULTANEMENT LA FORMATION D'UNE COUCHE D'OXYDE ET LA DISSOLUTION D'OXYGENE 76

3.2 ETUDE EXPERIMENTALE DES POUDRES APRES TRAITEMENT THERMIQUE 77

3.2.1 IDENTIFICATION DES OXYDES 78

3.2.1.1 Premier lot de poudres 78

3.2.1.2 Deuxième lot de poudre 82

3.2.2 EPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDES 82

3.2.2.1 Visualisation des oxydes 82

3.2.2.2 Détermination de l'épaisseur 86

3.2.2.3 Comparaison des différentes méthodes 92

3.2.3 DIFFUSION DE L'OXYGENE 93

3.2.3.1 A propos de la diffusion 93

3.2.3.2 Résultats théoriques et expérimentaux 94

3.2.3.3 Limite de solubilité de l'oxygène dans le tantale 99

3.3 ETUDE DES EFFETS MECANIQUES INDUITS PAR LES TRAITEMENTS THERMIQUES 100

3.3.1 DURETE DES PARTICULES DE POUDRE 100

3.3.1.1 A propos des essais de dureté et de nanodureté 100

3.3.1.2 Comportement mécanique général des particules de tantale 100

3.3.1.3 Influence de l'intensité de la charge 102

3.3.1.4 Influence des traitements thermiques sur la dureté..... 103

3.3.2 CONTRAINTES RESIDUELLES 104

3.4 CONCLUSION 105

3.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 106

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser à l'oxydation de poudres de tantale et à son influence sur leurs caractéristiques mécaniques. Selon certaines précédentes études, bien qu'une couche de passivation se forme à sa surface, le tantale peut voir ses propriétés détériorées par l'oxydation sous certaines conditions. Il est, de plus, particulièrement sensible à la présence d'atomes interstitiels dans sa matrice que, ce soit de l'oxygène, de l'azote, du carbone ou de l'hydrogène. Cela peut conduire à une fragilisation du matériau et une altération de ses autres propriétés mécaniques. D'autre part, les particules de poudres sont, de manière générale, particulièrement sensibles aux phénomènes d'oxydation du fait de leur grande surface spécifique.

Dans cette étude, des lots de poudres de tantale ont été traitées thermiquement à différentes températures et durées. Nous allons chercher à déterminer les mécanismes d'oxydation engendrés par ces traitements grâce à des analyses chimiques poussées (XPS, rayons X, microsonde de Castaing, MET). Puis les conséquences sur les propriétés mécaniques des particules vont être étudiées via des essais de dureté et l'analyse par diffraction des rayons X.

3.1 Phénoménologie de l'oxydation

3.1.1 Oxydation du tantale – revue de littérature

L'oxydation du tantale est complexe et peut obéir à différents processus, comme l'adsorption, la dissolution, la diffusion et la formation d'oxydes. La réalisation de ces processus est principalement conditionnée par la température, la concentration d'oxygène et le temps de réaction.

Il existe un seul oxyde stable du tantale, le Ta_2O_5, qu'il soit sous sa forme α (tétragonal) ou β (orthorhombique). L'oxygène peut aussi se dissoudre dans le métal et sa dissolution maximale augmente avec la température. Elle peut valoir par exemple 1,5%at. à 700°C et 6,4%at. à 1650° C [IAEA72]. Si du Ta_2O_5 est présent, elle est de 2%at. à 1000°C et 5%at. à 1500°C à l'équilibre avec l'oxyde [KOF88]. La diffusion de l'oxygène dans le tantale se fait par simple migration d'un site octaédrique à un autre [KIR79]. Les explications qui suivent sont tirés de la littérature [KOF88] [KOF65] [TER67] [IAEA72].

Lorsque le tantale est oxydé à l'air à pression atmosphérique, on observe un début de changement structural à partir de 200°C environ. Nous allons donc décrire à présent l'oxydation du tantale pour des températures supérieures à 300°C.

3.1.1.1 A des températures comprises entre 300°C et 400°C

A l'air à des températures légèrement inférieures à 300°C, le tantale se recouvre d'une couche d'oxyde Ta_2O_5 amorphe :

$$Ta + O_2 \rightarrow Ta - O(sol.sol.) \rightarrow Ta_2O_5$$

L'oxydation du tantale en fonction du temps est alors de type logarithmique et la dissolution d'oxygène dans le métal négligeable.

Lorsque la température est légèrement supérieure à 300°C, la quantité d'oxygène dissout est plus importante et des phases d'oxydes métastables se forment. Ils sont appelés généralement TaO_x, TaO_y et TaO_z et ont pour composition chimique Ta_6O, Ta_4O et Ta_2O respectivement. Ils forment des plaquettes à la surface du matériau. La germination et la croissance de ces plaquettes sont logarithmiques pour des températures comprises entre 300 et 400°C.

$$Ta + O_2 \rightarrow Ta - O(sol.sol.) = TaO_y \rightarrow TaO_z$$

Des oxydations à l'air de poudres de tantale ont montré que les poudres changent de couleur et deviennent noires.

3.1.1.2 A des températures comprises entre 450°C et 600°C

Pour des températures comprises entre 450 et 600°C, l'oxydation devient plus complexe :

$$Ta + O_2 \rightarrow Ta - O(sol.sol.) \rightarrow TaO_y, TaO_z \rightarrow Ta_2O_5$$

A ces températures, c'est la dissolution de l'oxygène qui détermine le taux d'oxydation.

L'oxydation en fonction du temps est alors de type parabolique dans un premier temps, puis devient rapidement linéaire. Plus la température sera élevée, plus la pente de cette deuxième partie (c'est à dire la rapidité et la croissance de cette oxydation) sera importante. La couleur des particules de poudres de tantale est alors grise. La maille cubique initiale s'est dilatée au fur et à mesure de l'élévation de la température.

A 500°C, l'oxygène est sursaturé à la surface du tantale et sa solubilité atteint 5%at. Cela est dû au fait que la nucléation du Ta_2O_5 à partir de la solution solide Ta-O est difficile à ces températures. L'oxygène va donc continuer à se dissoudre dans le tantale bien après avoir atteint le seuil limite de solubilité à l'équilibre avec le Ta_2O_5. Le tantale va donc devenir « sursaturé » en oxygène et des « sous-oxydes » métastables vont se former ou précipiter, Ta_2O_5 étant la forme aboutie de ses oxydes. La couche d'oxydes à la surface du tantale n'est alors ni dense, ni continue. Elle est plutôt volumineuse, poreuse, et susceptible de se fissurer et s'écailler facilement. Elle n'est donc pas protectrice. Les particules de poudres deviennent blanches. Ce changement de couleur montre un enrichissement de la poudre en oxygène.

3.1.1.3 A des températures comprises entre 750 et 1000°C

La germination du Ta_2O_5 à partir de la solution solide Ta-O est plus facile. Le métal n'est alors pas sursaturé et le mécanisme d'oxydation n'est plus le même :

$$Ta - O(sol.sol.) \rightarrow TaO \rightarrow Ta_2O_5$$

La formation de cet oxyde suit une loi parabolique avec le temps et est gouverné par la diffusion à travers la couche. La couche d'oxyde est alors continue et dense et augmente avec la température.

Après un certain temps de croissance, la cinétique de l'oxydation augmente de nouveau, ce qui va conduire à la formation de fissures. La couche d'oxydes n'est alors plus protectrice.

3.1.1.4 A des températures comprises entre 1050 et 1150°C

Dans un premier temps, l'oxydation suit toujours une loi parabolique. Puis, l'oxydation ralentit. Les couches d'oxyde sont moins poreuses que celles formées à basse température.

3.1.1.5 A des températures supérieures à1200°C

Les réactions d'oxydation deviennent extrêmement rapides. La forme β Ta_2O_5, qui est la forme « basse température » de l'oxyde, se transforme en forme α. Le taux de transformation augmente avec le temps. La couche d'oxyde devient très dense et extrêmement adhérente.

Au dessus de 1500°C, l'évaporation des sous-oxydes TaO et deTaO_2 devient importante.

3.1.1.6 Résumé

$$Ta \rightarrow Ta - O(sol.sol.) \xrightarrow{300-400°C} TaO_y \xrightarrow{450-500°C} TaO_z \xrightarrow{>500°C} Ta_2O_5 - \beta \xrightarrow{>1000°C} Ta_2O_5 - \alpha$$

Remarque : les températures de transformation varient en fonction de la durée de chauffage.

3.1.2 Diffusion d'oxygène dans un métal

Dans les métaux à structure cubique centrée, les atomes dissous peuvent être présents dans deux types de sites interstitiels : les octaèdres et les tétraèdres. Les sites octaédriques sont les plus grands et ce sont eux que les atomes d'oxygène vont occuper. La diffusion d'oxygène dans un métal se produit par migration d'atomes dans les sites interstitiels. Empiriquement, le coefficient de diffusion est lié à la température par la relation suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad \text{(III.1)}$$

Dans le cas de diffusion sans formation de couche d'oxyde, on considère que le solide est semi-infini et sa composition chimique à la surface constante. Le coefficient de diffusion D est alors indépendant de la concentration et :

$$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad \text{(III.2)}$$

où c est la concentration d'oxygène à la coordonnée x, c_s la concentration à la surface et c_0 la concentration initiale dans le métal.

Si la diffusion se produit avec la croissance de la couche d'oxyde en parallèle, et que l'on suppose que la concentration initiale d'oxygène c_0 est nulle, alors :

$$c = c_s \frac{erfc(x/2\sqrt{Dt})}{erfc(s/2\sqrt{Dt})} \qquad \text{(III.3)}$$

où s est la distance entre l'interface oxyde-métal et la surface de métal initiale. Dans ce cas-là, l'épaisseur de la couche d'oxyde croît selon une loi parabolique.

On peut également assister à une diffusion de solutés présents dans les joints de grains. L'énergie d'activation de ce mode de diffusion est relativement faible et ce mode de diffusion est prédominant à des températures basses.

3.1.3 Oxydation impliquant simultanément la formation d'une couche d'oxyde et la dissolution d'oxygène

Dans le cas d'une oxydation conduisant en parallèle à la formation d'une couche d'oxydes et à la dissolution d'oxygène, on suppose que l'oxygène diffuse à travers l'oxyde et est consommé par la croissance de l'oxyde et la dissolution de l'oxygène à l'interface oxyde-métal. Si la croissance de l'oxyde suit une loi parabolique et que la dissolution d'oxygène se produit par dissolution en volume, la réaction est alors parabolique. Ce modèle est schématisé à la Figure III- 1.

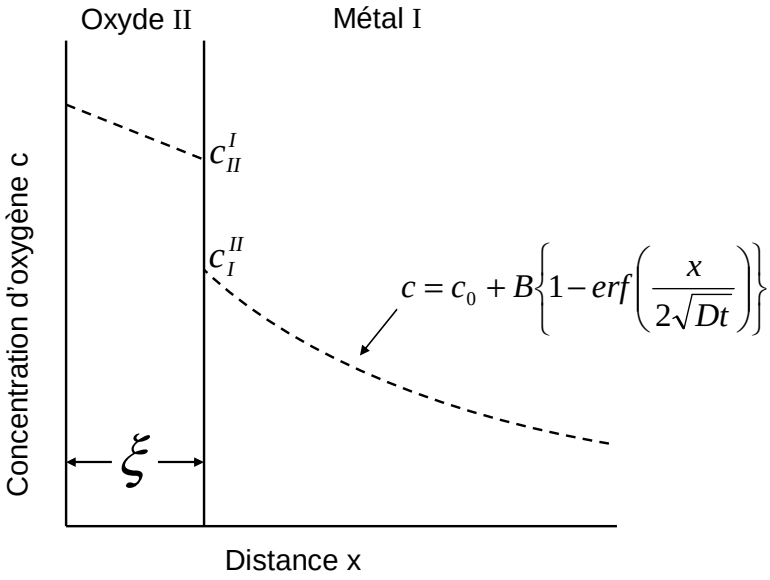


Figure III- 1 : Oxydation parabolique impliquant simultanément la dissolution de l'oxygène dans le métal et la formation d'une couche protectrice d'oxyde.

La concentration d'oxygène dans le métal à la distance x dans une géométrie plane semi-infinie est alors :

$$c = c_0 + B\left\{1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\} \text{ pour } x > \zeta \qquad \text{(III.4)}$$

où c_0 est la concentration initiale d'oxygène dans le métal, ζ est l'épaisseur de la couche d'oxyde et B une constante définie telle que :

$$B = \frac{c_I^{II} - c_0}{1 - erf(\gamma\sqrt{D_{II}/D_I})} \qquad \text{(III.5)}$$

avec c_I^{II} la concentration d'oxygène dans le métal à l'interface oxyde-métal, D_I et D_{II} les coefficients de diffusion dans l'oxyde et le métal respectivement et γ une constante.

La croissance de l'oxyde est donnée par la relation :

$$\xi = 2\gamma(D_{II}t)^{1/2} \qquad \text{(III.6)}$$

Ce type de réaction intervient par exemple lors d'une oxydation à haute température. Dans la plupart des cas, les coefficients de diffusion pour la formation d'oxyde et la dissolution d'oxygène n'ont pas la même énergie d'activation. En fonction de la température, le processus d'oxydation va donc évoluer.

3.2 Etude expérimentale des poudres après traitement thermique

Afin d'étudier le phénomène d'oxydation de particules de poudre de tantale, nous avons effectué des traitements thermiques différents sur plusieurs lots de poudre afin de modifier leur teneur en oxygène. L'oxydation du tantale étant complexe à l'air ambiant, il est

difficile de prévoir les modifications engendrées par les traitements thermiques. Nous allons donc dans un premier temps analyser chimiquement les lots de poudres. Une fois les phénomènes d'oxydation déterminés, nous allons nous intéresser aux conséquences sur le comportement mécanique des particules.

3.2.1 Identification des oxydes

3.2.1.1 Premier lot de poudres

Le premier lot de poudre a été partagé afin d'avoir cinq poudres avec des teneurs différentes en oxygène (chap.2 §1.3.1). Au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité d'oxygène, la poudre, à l'origine grise, change de couleur. Elle s'assombrit et tend vers le brun (Figure III- 2).

Figure III- 2 : Particules de poudres provenant du premier lot et contenant dans l'ordre 359ppm, 752ppm, 884ppm, 1428ppm et 2497ppm d'oxygène.

Les traitements thermiques effectués conduisent donc à une transformation chimique, en l'occurrence à la formation d'oxydes, que l'on peut détecter grâce à des mesures de diffraction des rayons X (DRX) (Figure III- 3). Sur les graphiques « nombre de coups=f(2θ) » obtenus, l'oxyde Ta_4O est l'oxyde majoritaire et croît avec de la teneur en oxygène de la poudre (Figure III- 4 à Figure III- 8). L'oxyde Ta_2O_5 n'a été détecté dans aucune des poudres. Cela est dû au traitement thermique qui, du fait des températures choisies, conduit uniquement à la formation d'oxydes métastables (chap.3.1.1.1).

Teneur d'oxygène (ppm)	Oxydes
359	$Ta_{0.97}O_2$
752	$Ta_{0.97}O_2$, **Ta_4O**
884	**Ta_4O**, Ta_2O, $Ta_{0.97}O_2$
1428	**Ta_4O**, Ta_2O, $Ta_{0.97}O_2$
2497	**Ta_4O**, $Ta_{0.97}O_2$

Tableau III- 1: Récapitulatif des oxydes de tantale présents (analyse DRX - lot 1). Les oxydes sont classés selon leur concentration en oxygène (ordre décroissant). L'oxyde en gras est celui dont la teneur évolue.

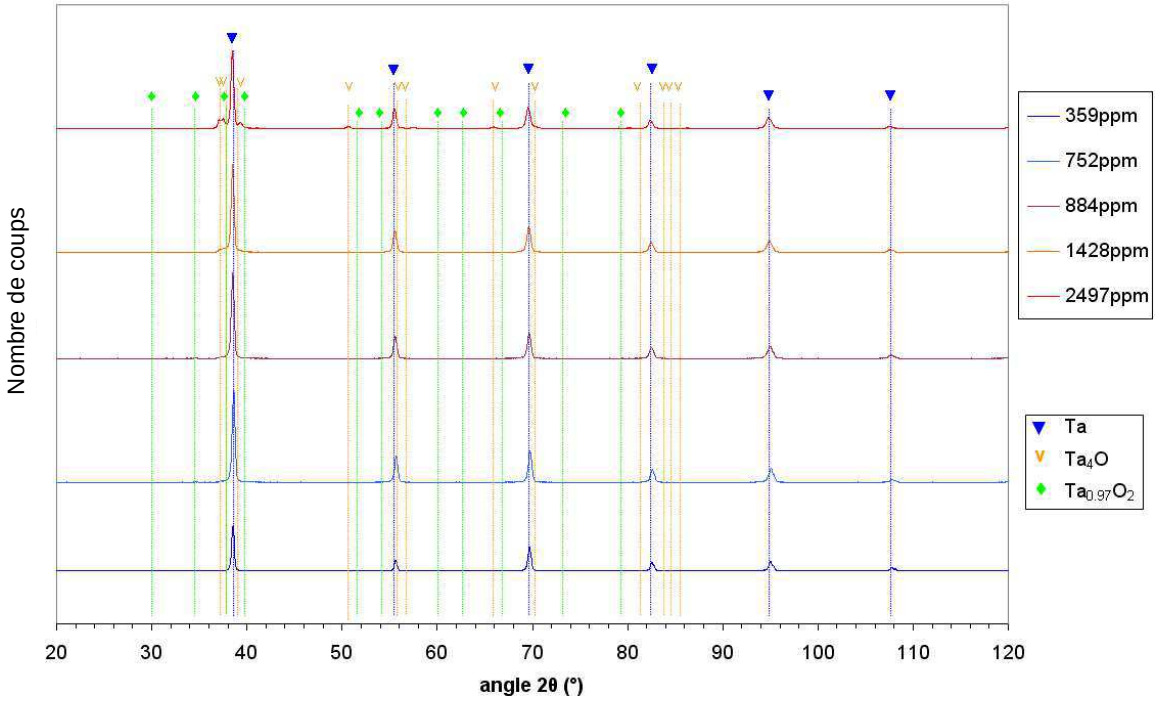


Figure III- 3 : Diffractogrammes X des poudres de tantale.

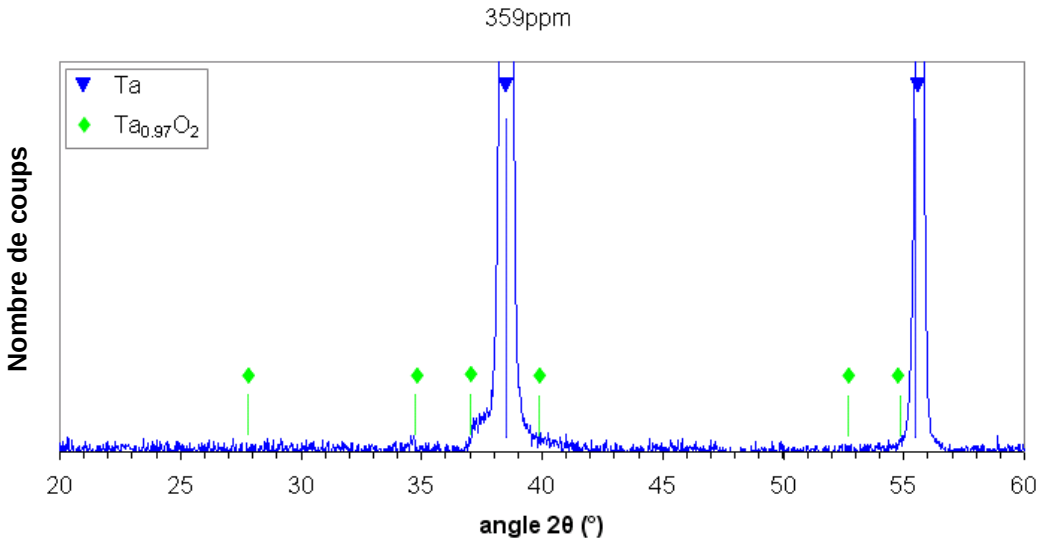


Figure III- 4 : Diffractogramme X de la poudre de tantale contenant 359ppm d'oxygène (agrandissement des deux premiers pics).

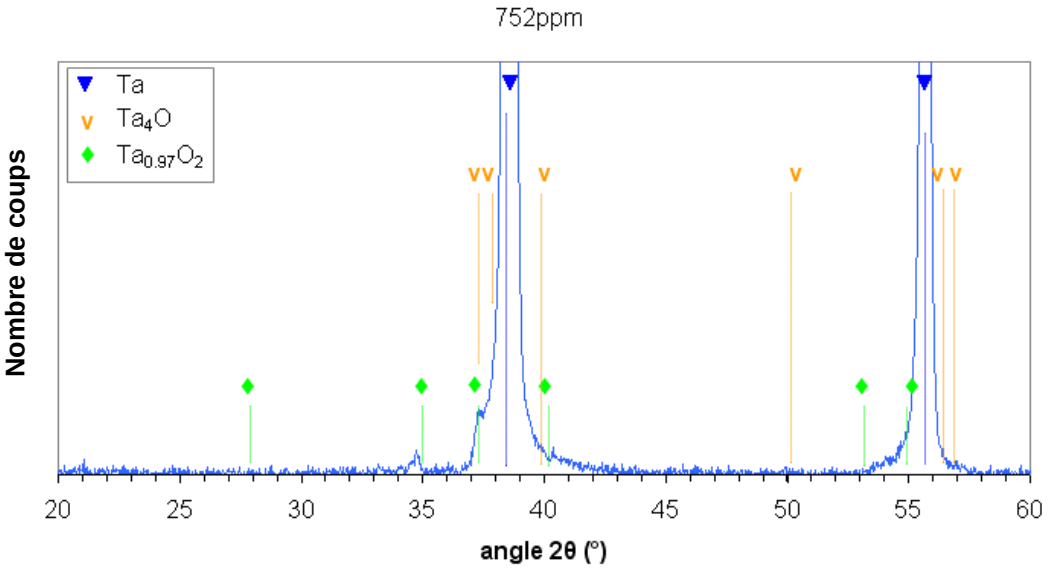


Figure III- 5 : Diffractogramme X de la poudre de tantale contenant 752ppm d'oxygène (agrandissement des deux premiers pics).

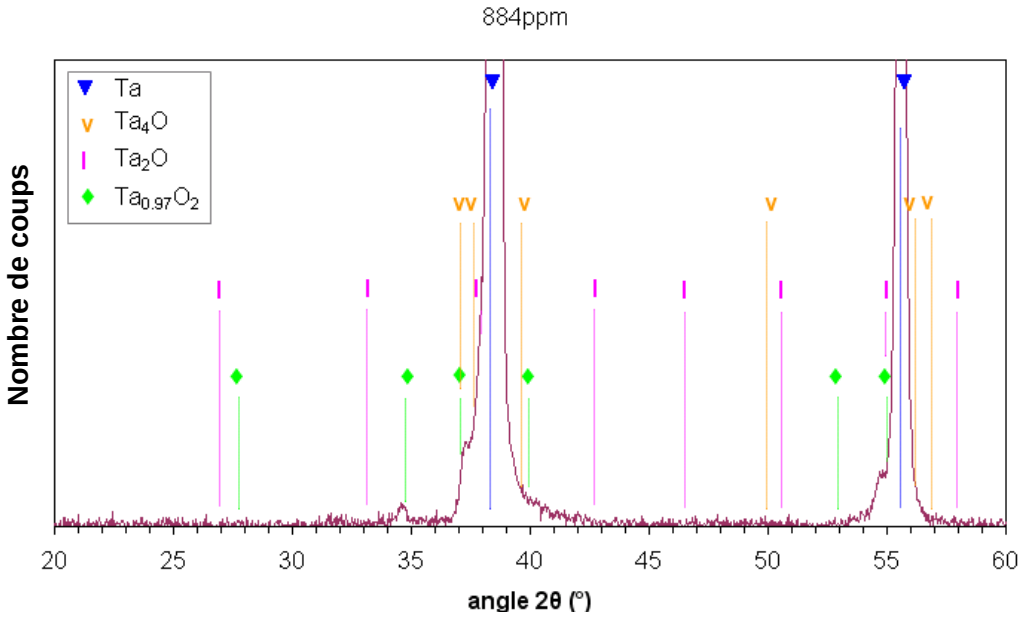


Figure III- 6 : Diffractogramme X de la poudre de tantale contenant 884ppm d'oxygène (agrandissement des deux premiers pics).

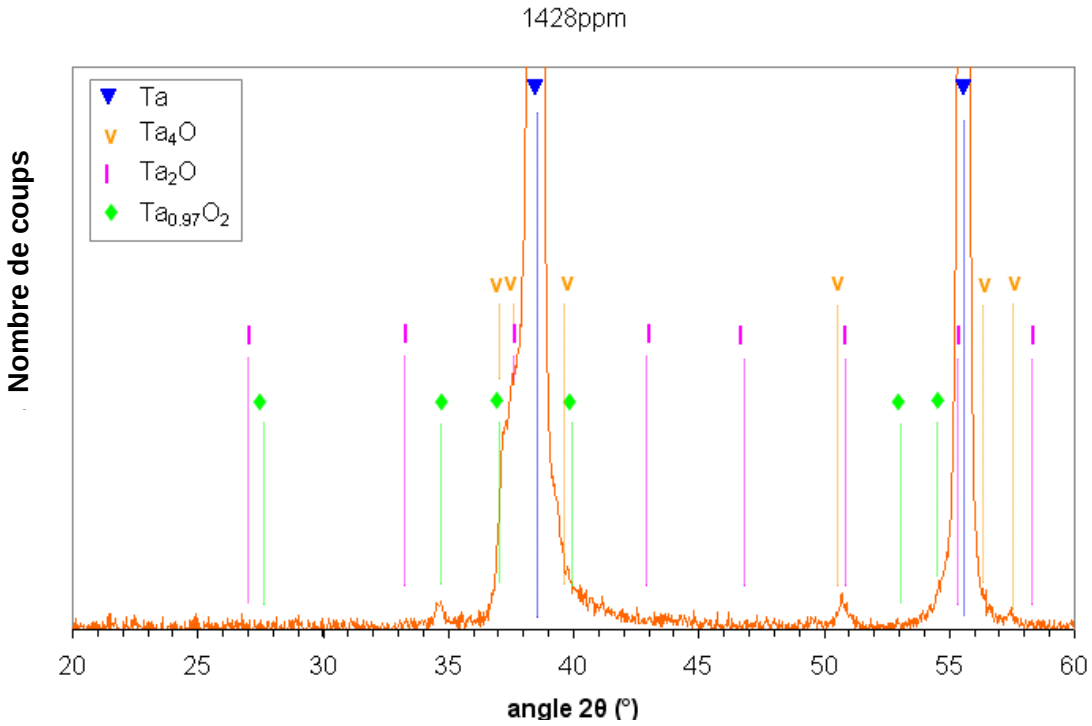


Figure III- 7 : Diffractogramme X de la poudre de tantale contenant 1428ppm d'oxygène (agrandissement des deux premiers pics).

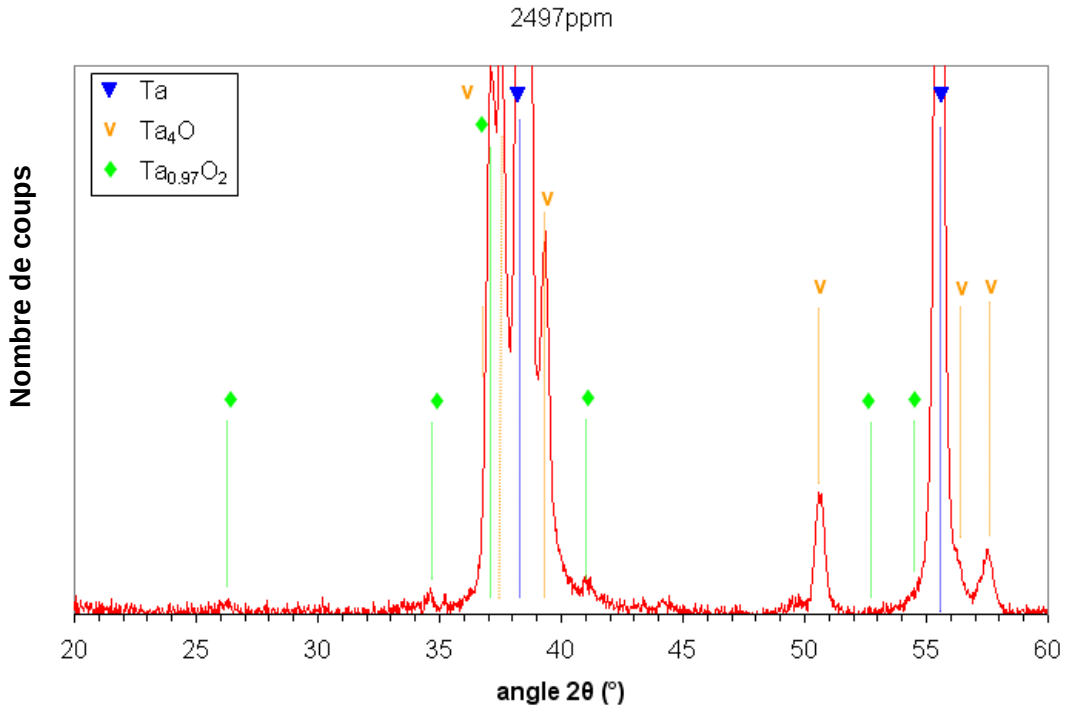


Figure III- 8 : Diffractogramme X de la poudre de tantale contenant 2497ppm d'oxygène (agrandissement des deux premiers pics).

3.2.1.2 Deuxième lot de poudre

De la même façon que pour le 1er lot de poudre, la couleur de la poudre se modifie avec l'augmentation de la teneur en oxygène. La nature des oxydes déterminée par analyse DRX est résumée dans le Tableau III- 2. L'oxyde majoritaire croissant avec la teneur en oxygène des poudres est, cette fois, Ta_2O (mis-à-part pour le lot de poudre le plus oxydé où l'on retrouve du Ta_4O). Cet oxyde est lui aussi métastable et se forme dans les mêmes conditions que le Ta_4O. Les traitements thermiques des deux lots ont été effectués dans des installations différentes et par des personnes différentes. Il est donc très probable que les rampes aient été différentes, un plus grand temps d'exposition à la chaleur conduisant la transformation du Ta_4O en Ta_2O.

Teneur d'oxygène (ppm)	Oxydes
228	Ta_2O
882	**Ta_2O**
1182	**Ta_2O**
1366	**Ta_2O**
3128	**Ta_4O**

Tableau III- 2: Récapitulatif des oxydes de tantale présents (analyse DRX - lot 2). Les oxydes sont classés selon leur concentration en oxygène (ordre décroissant). L'oxyde en gras est celui dont la teneur évolue.

3.2.2 Epaisseur de la couche d'oxydes

3.2.2.1 Visualisation des oxydes

3.2.2.1.1 Observation des particules de poudres à l'échelle micronique

L'observation des particules de poudres peut apprendre beaucoup sur les phénomènes d'oxydation. La première étape, consiste à observer au MEB des particules de poudres non préparées. Dans notre cas, l'aspect de la surface des particules de poudre ne semblent pas avoir subi de modifications à l'échelle micronique (Figure III- 9). Des particules de poudre ont ensuite été enrobées et polies pour pouvoir estimer l'épaisseur des oxydes formés. Aucune couche d'oxyde ou autre différence microstructurale n'est visible au MEB sur ces échantillons. La couche d'oxyde, si couche d'oxyde il y a, est donc trop fine pour être visible au MEB.

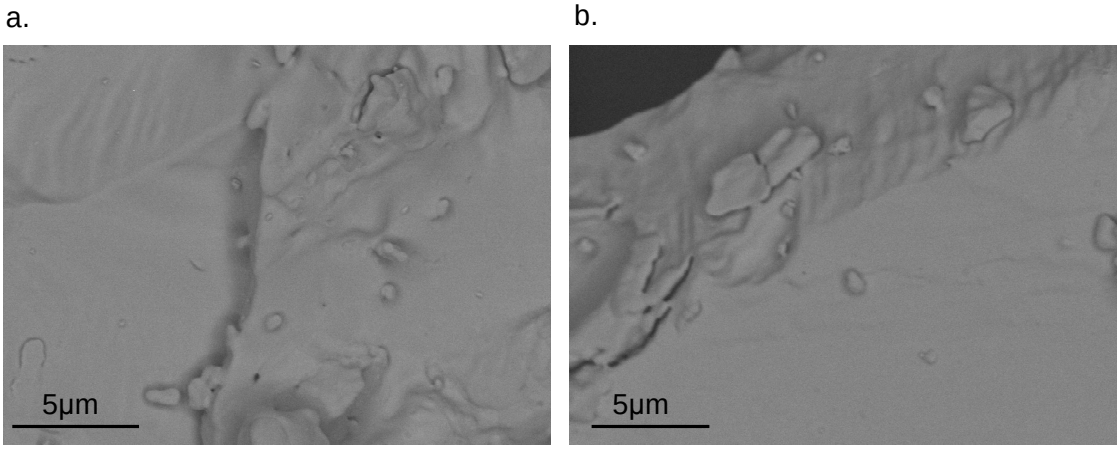


Figure III- 9 : Surface d'une particule de poudre provenant a) du lot contentant 359ppm et b) 2497ppm d'oxygène. Images MEB.

3.2.2.1.2 Observation des particules de poudres à l'échelle nanométrique

Les lames minces de particule de poudres (chap.2 §3.1.3) ont permis de mettre en évidence la présence d'une couche continue d'un composé de tantale et d'oxygène à la surface des particules, que la particule soit traitée thermiquement ou non (Figure III- 10 et Figure III- 11). L'épaisseur moyenne de ces couches varie selon les échantillons : elle est de 6 ± 2 nm pour la particule initiale et 9 ± 1 nm pour la particule oxydée.

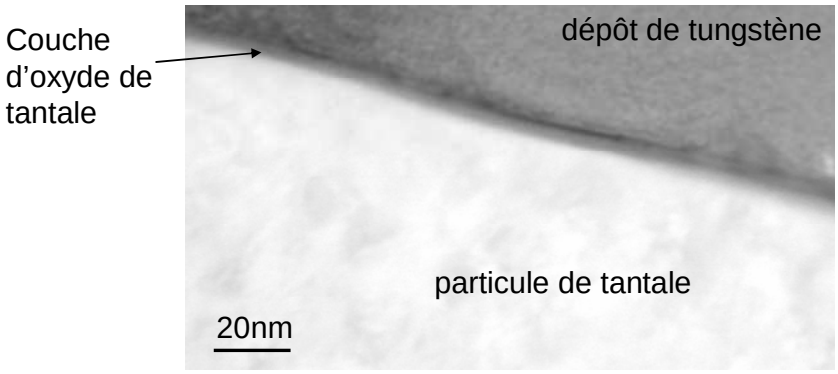


Figure III- 10 : Oxyde à la surface d'une particule de tantale non traitée thermiquement. Le dépôt de tungstène sert pour la réalisation de la lame mince. Image STEM-HAADF en contraste chimique.

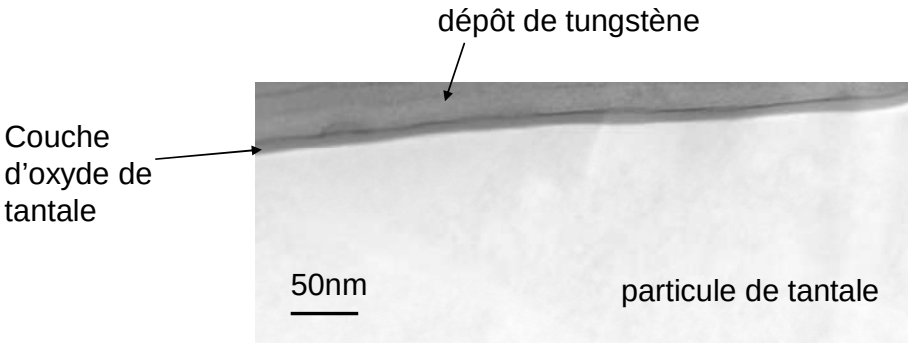


Figure III- 11 : Oxyde à la surface d'une particule de tantale traitée thermiquement (9h 250°C). Le dépôt de tungstène sert pour la réalisation de la lame mince. Image STEM-HAADF en contraste chimique.

Après analyse EDX, il s'avère que la composition moyenne de cette couche d'oxyde de tantale est de 66 ± 7 %at. de tantale et 34 ± 3 %at. d'oxygène pour la particule de poudre non traitée lors de premières observations (Figure III- 12). La lame étant trop épaisse pour de bonnes observations et analyses au MET, il a fallu la réamincir par FIB. La composition est alors de 48 ± 5 %at. de tantale et 52 ± 5 %at. d'oxygène. Cela met bien en évidence l'influence de l'effet d'absorption et donc la difficulté de doser un élément léger comme l'oxygène et de connaître la nature de l'oxyde, en particulier lorsque l'autre élément présent est lourd comme l'est le tantale. Pour résoudre ce problème, nous avons combiné les résultats de l'analyse EDX avec l'imagerie haute résolution (METHR) de la couche d'oxyde (Figure III- 13 et Figure III- 15). Le traitement des images METHR avec la technique de Fourier permet d'accéder à des informations cristallographiques qui seront corrélées aux analyses chimiques.

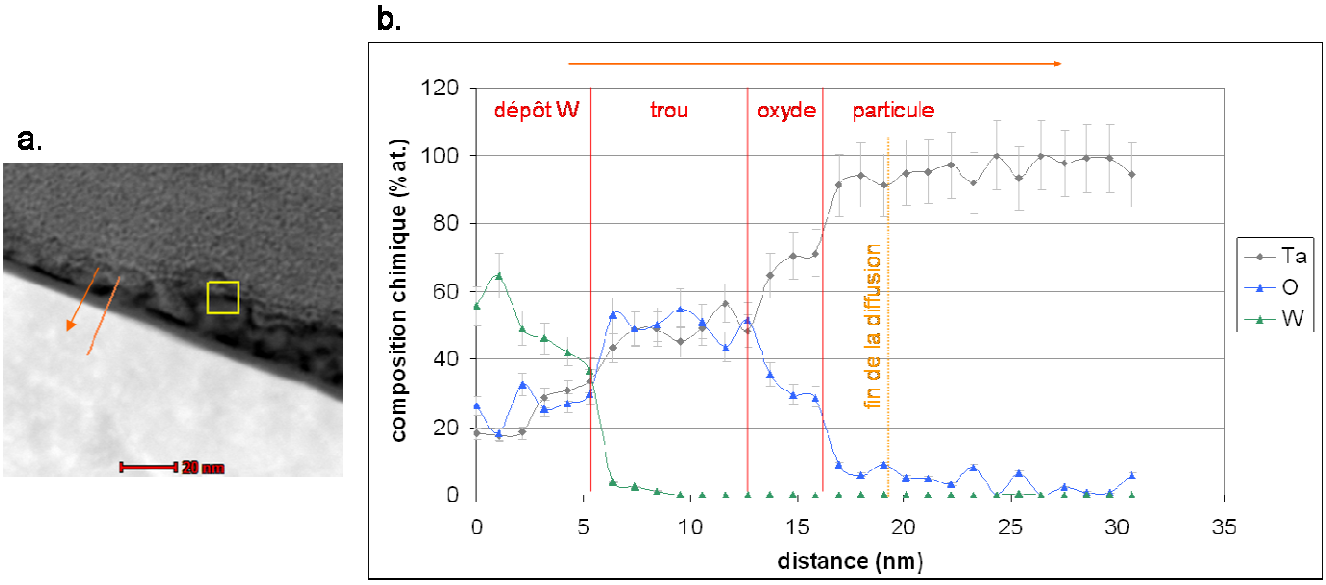


Figure III- 12 : Profil de composition chimique à la surface d'une particule de poudre non traitée thermiquement (profondeur d'analyse de 17nm).

Dans le cas de la particule de poudre non traitée, des images METHR ont été réalisées sur la particule et la couche d'oxyde suivant l'axe de zone [001] de la particule. Après traitement par la technique de Fourier, les distances inter-réticulaires d_{hkl} mesurées sur la particule et la couche d'oxyde sont très proches et valent 2,334 Å et 2,361Å respectivement (Figure III- 14). Grâce aux banques de données utilisées pour les analyses DRX, nous savons que les distances interatomiques du tantale et de l'oxyde Ta_2O sont égales à 2,338Å et 2,362Å respectivement, pour les pics les plus intenses. Elles correspondent respectivement aux plans atomiques $(110)_{Ta}$ et $(220)_{Ta2O}$, le tantale et l'oxyde Ta_2O étant tous deux de structure cubique centrée. Ces dernières observations, en plus des analyses chimiques précédentes (DRX et analyse chimique de la lame mince), nous font plutôt pencher pour une couche d'oxyde de type Ta_2O.

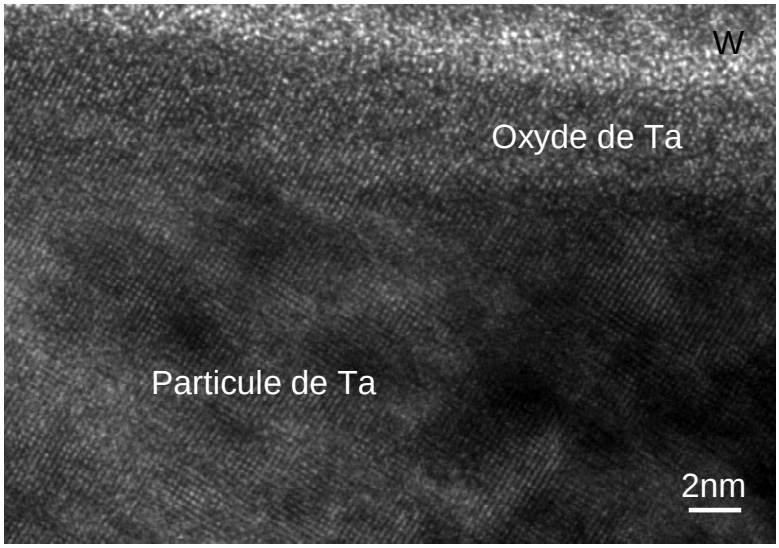


Figure III- 13 : Oxyde à la surface d'une particule de tantale non traitée thermiquement (image MET haute résolution).Les flèches indiquent l'épaisseur de la couche d'oxyde.

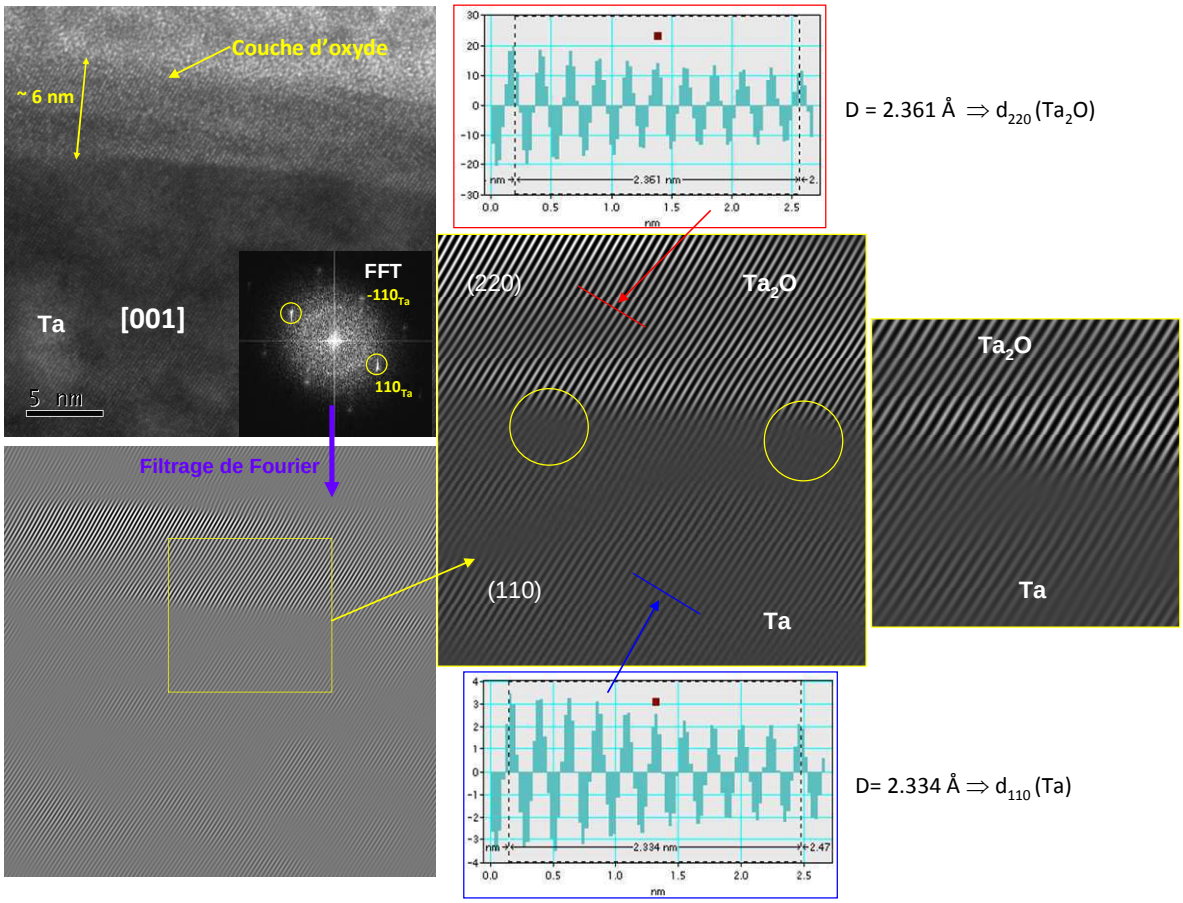


Figure III- 14 : Dépouillement par la technique de Fourier d'une image haute résolution réalisée selon l'axe [001] sur une lame mince de particule de poudre non traitée. L'image a été prise à l'interface oxyde/particule où des dislocations d'accommodation sont visibles (zones encerclées).

Les autres oxydes dont la présence était possible à la surface de la particule, sont le Ta_4O et le $Ta_{0.97}O_2$ (formes détectées lors des analyses DRX sur les différents échantillons). Ils ont une structure cristalline différente et donc plus éloignée de celle du tantale que le Ta_2O (Tableau III- 3). Les structures cristallines du tantale et du Ta_2O sont, en effet, identiques (cubique centré) et leurs paramètres de maille sont respectivement 3,3058 et 6,6800, soit près du double pour l'oxyde par rapport au métal. L'interface est semi-cohérente : le léger misfit entre les deux réseaux est accommodé par des dislocations (Figure III- 13 et Figure III- 14). La forme Ta_2O est donc la forme d'oxyde la plus stable d'un point de vue énergétique. De plus, l'interface entre les deux composants est semi-continue comme le montre la Figure III- 13. Cependant, le léger décalage de paramètre de maille va conduire à la création de dislocations près de l'interface (images à bord jaune de la Figure III- 14).

	Ta	Ta_2O	Ta_4O	$Ta_{0.97}O_2$
Structure cristalline	cubique centré	Cubique centré	orthorhombique centré	Tétragonal
Paramètres de maille	a=3,30580	a=6,68000	a=3,61000 b=3,27100 c=3,20100	a=4,75180 c=3,08780
d_{max} (Å)	2,33800 (110)	2,36174 (220)	1,79500 (011) 1,41500 (211)	3,35900 (110) 2,58900 (101)

Tableau III- 3 : Structures et paramètres cristallins du Ta, Ta_2O, Ta_4O et $Ta_{0.97}O_2$.

De la même façon, nous avons étudié la lame mince réalisée sur une particule oxydée. Sur les images en haute résolution, la couche d'oxyde qui la recouvre est amorphe par endroits (Figure III- 15), comme cela s'est déjà vu [CHA05]. Aux endroits où elle est cristallisée, les analyses DRX sur la poudre, les analyses chimiques sur la lame mince et les images en haute résolution (Figure III- 16), conduisent à penser que l'oxyde formé est probablement de type Ta_2O. A la différence de la particule non traitée, l'orientation de la couche d'oxyde sur la Figure III- 16 ne permet pas de visualiser les dislocations d'accommodation à l'interface métal/oxyde.

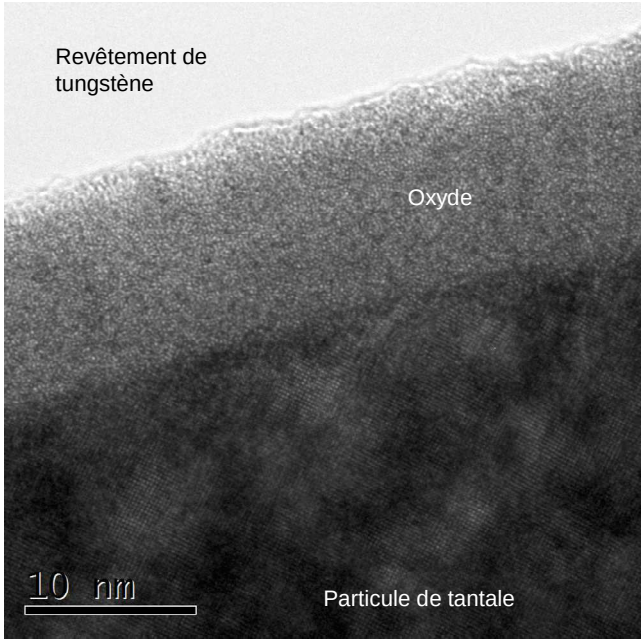


Figure III- 15 : Oxyde à la surface d'une particule de tantale traité thermiquement (9h 250°C) (image MET haute résolution).

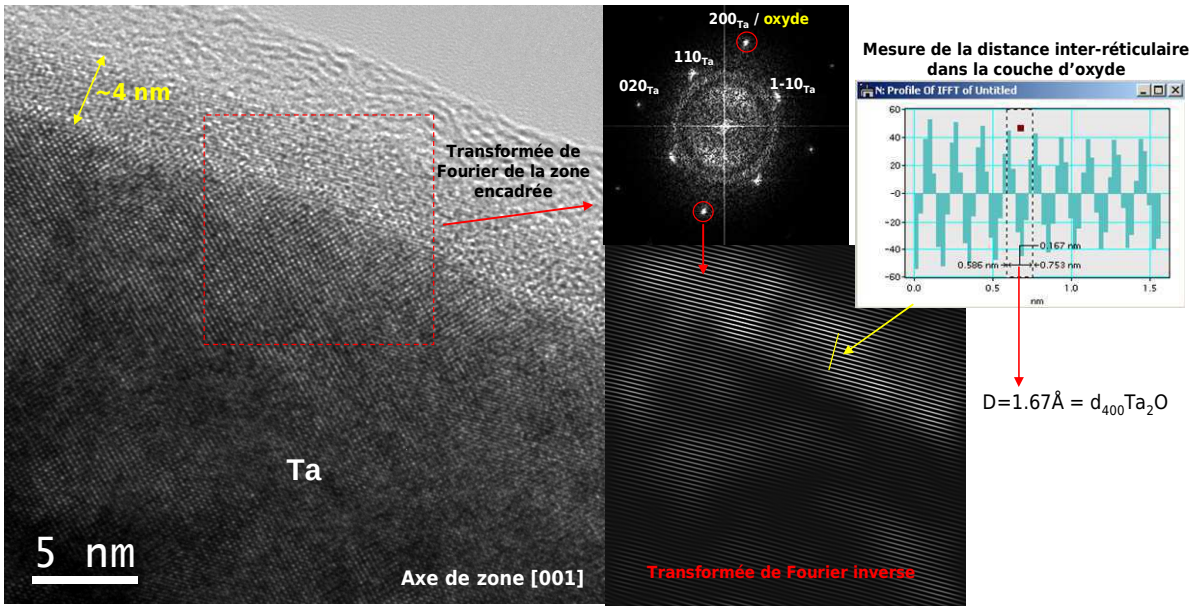


Figure III- 16 : Dépouillement d'un cliché haute résolution d'une lame mince de particule de poudre oxydée. L'image a été prise à la surface de la particule.

3.2.2.2 Détermination de l'épaisseur

Dans la partie précédente, une couche d'oxyde a bien été observée sur des lames minces de particules. Il a même été possible d'en estimer son épaisseur. Cependant, les mesures effectuées par MET sont extrêmement locales. La représentativité de ces mesures s'en trouve donc réduite. Pour pallier à cette limite, des analyses utilisant la microsonde de Castaing puis la spectrométrie de rayons X (XPS) sont réalisés. Les faisceaux d'analyses recouvrent des surfaces d'une dizaine de µm et de centaines de µm respectivement (chap.2 §3.2.6).

3.2.2.2.1 Méthode des couches minces (microsonde de Castaing)

Préalablement à toute analyse de surface de particules, les taux d'oxygène sont mesurés en leur cœur. Pour cela, les particules de poudres des différents lots sont enrobées puis polies miroir. Lors de ces mesures, pas la moindre trace d'oxygène n'a été détectée par la microsonde parmi l'ensemble des échantillons (la teneur minimale détectable est 100 ppm).

La méthode dite des couches minces s'effectue habituellement sur des surfaces parfaitement planes. Cela n'étant pas notre cas, nous avons cherché à limiter les erreurs en utilisant des pastilles de poudres (Figure III- 17). Cela permet d'orienter un plus grand nombre de faces de particules selon un même plan, en l'occurrence parallèle au porte-échantillon. De plus, nous avons effectué les mesures avec un faisceau défocalisé (10µm de diamètre quelle que soit la tension) sur des particules ayant une rugosité faible et un diamètre supérieur à 40 µm. La légère défocalisation revient à limiter l'influence de la rugosité car la plus grande largeur de faisceau permet de « moyenner » les mesures. Enfin, les particules analysées par poudre sont nombreuses (entre 10 et 17).

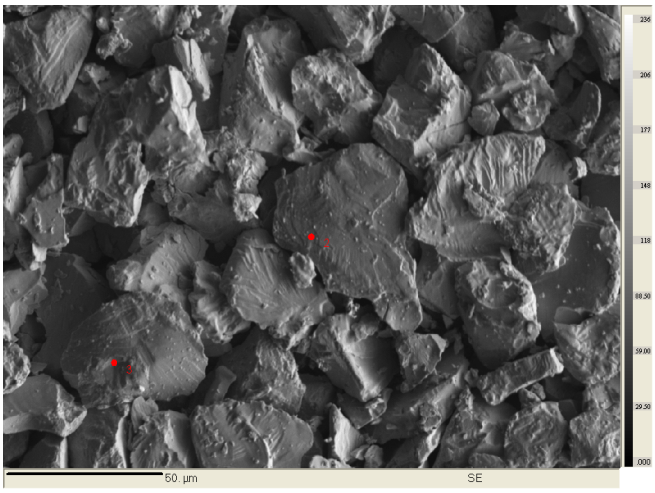


Figure III- 17 : Echantillon de particules de poudres comprimées à froid. Les points rouges signalent où ont été effectuées les mesures.

Les analyses effectuées à la surface des particules, c'est-à-dire sur les pastilles de poudres, montrent une augmentation de la teneur d'oxygène avec les traitements thermiques (Figure III- 18). Cette augmentation du taux d'oxygène à la surface des particules sans modification interne visible confirme la présence et la croissance d'une couche d'oxyde à la surface des particules. De plus, la quantité d'oxygène mesurée diminue avec l'augmentation de la tension pour un même échantillon, ce qui est conforme aux prévisions et permet d'appliquer la méthode des couches minces (chap.2 §3.2.5). L'épaisseur de la couche d'oxyde estimée est alors comprise entre 5nm environ pour la poudre non oxydée et 23nm pour la poudre la plus oxydée (Figure III- 19).

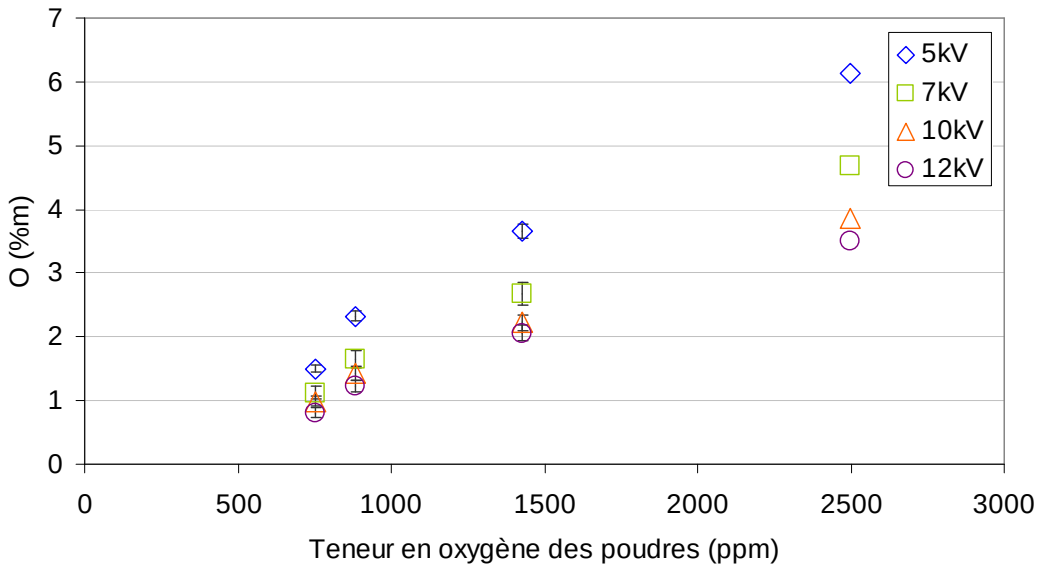


Figure III- 18 : Quantité d'oxygène détectée par la microsonde sur les pastilles de poudres et à différentes tensions.

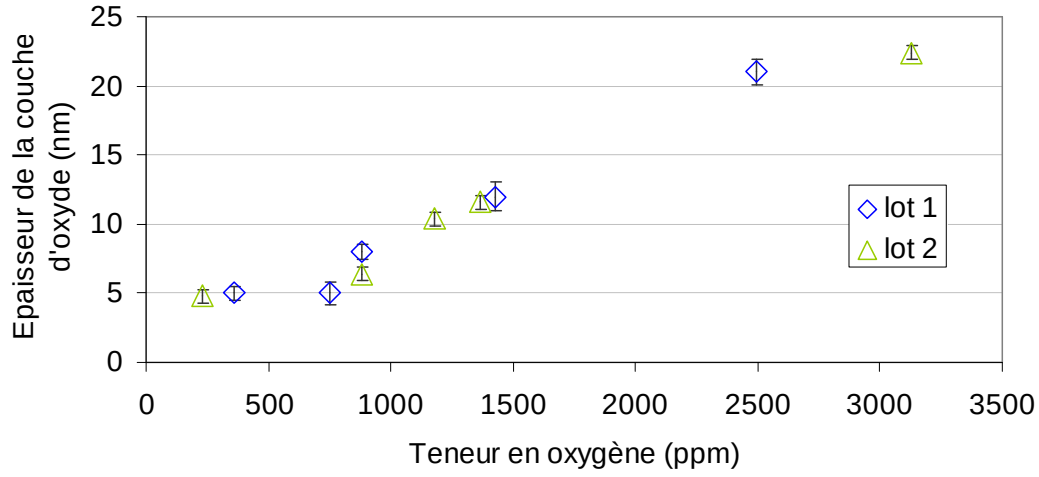


Figure III- 19 : Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxydes par la méthode des couches minces.

L'estimation de l'épaisseur des couches d'oxydes s'effectue via un logiciel (*Layer Quant* de *Cameca*) qui ne permet pas de choisir librement la nature de l'oxyde. En effet, le seul oxyde de tantale disponible pour les calculs est Ta_2O_5. Or les particules de poudre contiennent uniquement des oxydes métastables comme $Ta_{0.97}O_2$, Ta_4O et Ta_2O. Les densités et les valences de ces oxydes étant très différentes de celles de Ta_2O_5 (respectivement 9,9g.cm^{-3}, 32,5 g.cm^{-3} et 16,8 g.cm^{-3} pour les sous-oxydes et 8,3 g.cm^{-3} pour Ta_2O_5), la mesure des épaisseurs est une estimation. Cependant elle a été effectuée dans le but de comparer les poudres entre elles et non pas d'obtenir des résultats quantitatifs à proprement parler.

3.2.2.2.2 Mesures XPS

Des particules de poudres (libres et comprimées à froid) provenant du premier lot de poudre de tantale (chap.3.2.1.1), ainsi que des substrats massifs de tantale ont été analysés par XPS. Ces analyses constituent uniquement une étude comparative et qualitative des poudres entre elles à différents temps d'érosion. Des essais doublés ont permis de montrer une très bonne reproductibilité des mesures entre les poudres libres et comprimées. Pour des raisons pratiques lors des essais, les poudres comprimées ont été privilégiées pour effectuer les mesures.

Les graphiques « Nombre de coups - Energie de liaison » obtenus présentent des pics distincts et caractéristiques du tantale et de l'oxyde de tantale (Figure III- 20). L'énergie de liaison de l'oxyde est supérieure à celle du tantale ce qui est caractéristique d'un métal oxydé (attention, sur les graphiques de liaison d'énergie, les abscisses sont dans l'ordre décroissant).

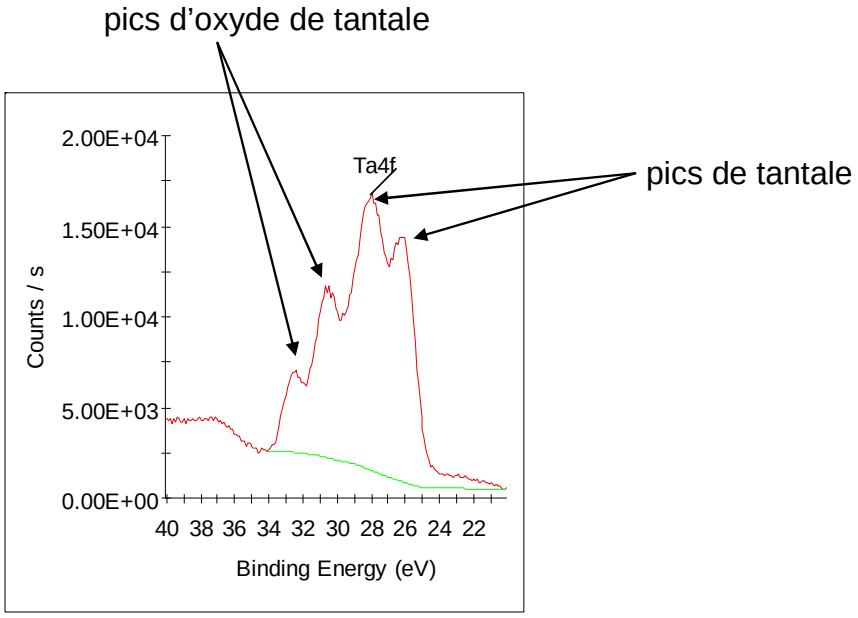


Figure III- 20 : Exemple de pics de tantale et d'oxyde de tantale sur un spectre « énergie de liaison-nombre de coups » (analyse XPS de poudre libre contenant 1428ppm d'oxygène après 40s d'érosion à un courant moyen et un diamètre de tâche focale de 2mm).

La décomposition des pics de tantale et d'oxyde de tantale a été essayée puis abandonnée car jugée trop incertaine. Cette conclusion fait suite à plusieurs observations. La première est que, durant l'érosion de l'échantillon, l'oxygène est éliminé plus rapidement que le tantale, ce qui crée une surface appauvrie en oxygène. La deuxième tient en la nature métastable des oxydes à analyser. Il est difficile, voire impossible, d'avoir des échantillons témoins composés uniquement d'un de ces oxydes et qui permettraient une meilleure connaissance de leur spectre. Des études trouvées dans la bibliographie auraient pu aider mais, à notre connaissance, ces trois formes d'oxydes n'ont pas été étudiés par XPS car absents des échantillons de tantale utilisés [SAN83] [HIN02] ou alors présents hypothétiquement [ATA98] [IMA95] [KHA09] [MED10]. Enfin, la dernière raison tient au principe de décomposition des pics lui-même : lorsque cette dernière comporte des composants présents en faible quantité, elle devient particulièrement contestable.

Les analyses XPS mettent en évidence pour tous les échantillons de tantale le même phénomène, qu'ils soient massifs ou constitués de particules de poudres, oxydés naturellement ou par traitement thermique. L'intensité des pics de tantale augmente avec le temps d'érosion tandis que celle des oxydes de tantale diminuent (Figure III- 21), résultat en

accord avec la bibliographie [RAJ10]. Quant à l'oxygène de surface, il diminue avec le temps d'érosion (Figure III- 22). Ces tendances montrent qu'une couche d'oxyde existe à la surface du tantale, qu'il ait subi un traitement thermique ou pas.

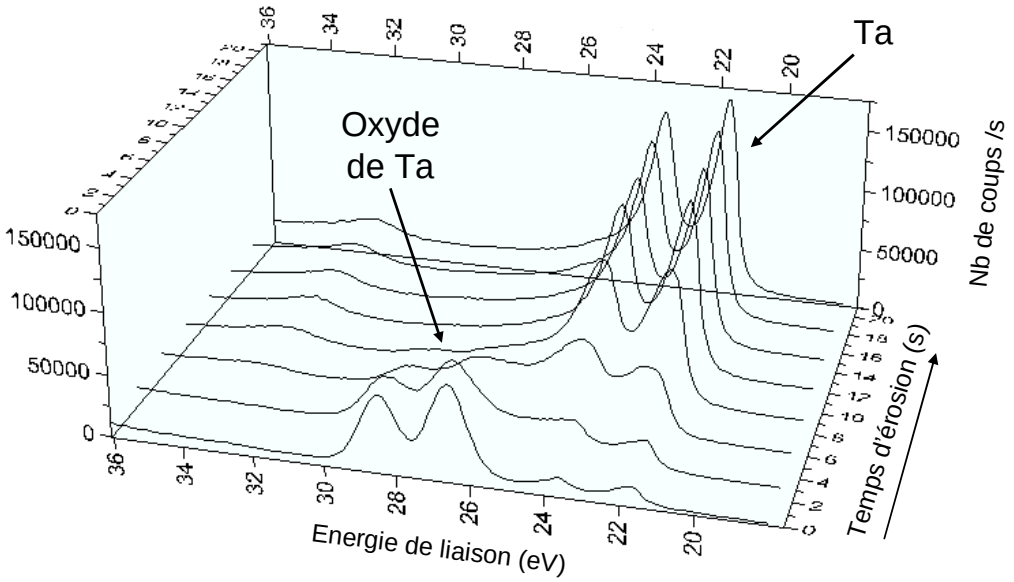


Figure III- 21 : Evolution caractéristique des énergies de liaison (dans la région des pics de tantale) en fonction du temps d'érosion pour un échantillon de tantale massif oxydé naturellement.

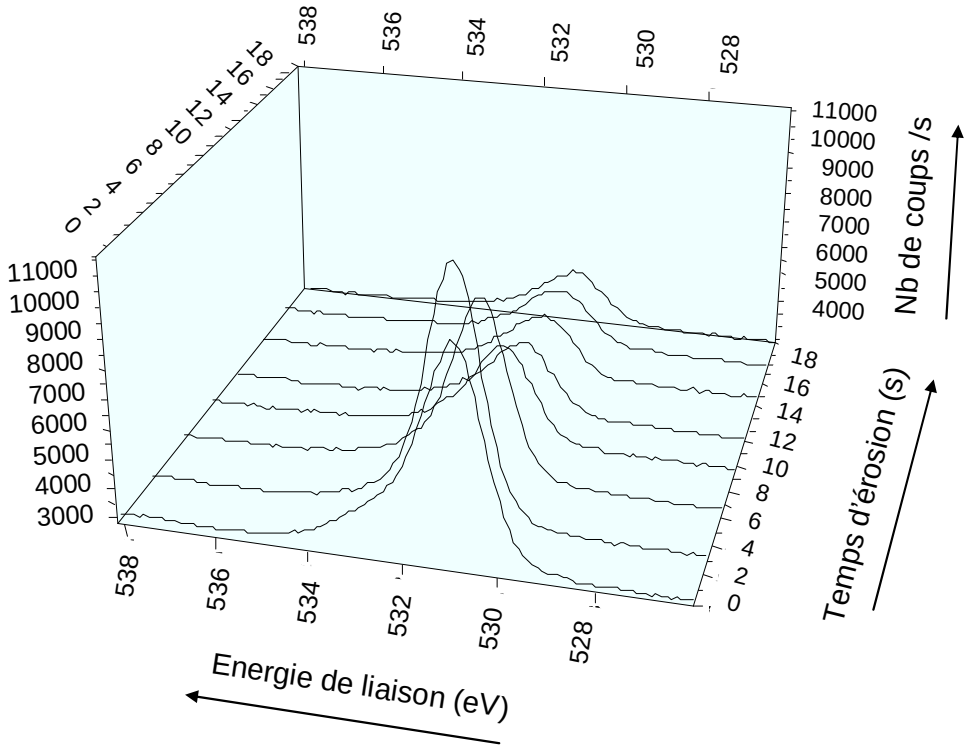


Figure III- 22 : Evolution caractéristique des énergies de liaison (dans la région du pic d'oxygène) en fonction du temps d'érosion pour un échantillon de tantale massif oxydé naturellement.

En ce qui concerne le taux d'oxygène, il ne devient jamais nul malgré le grand nombre d'érosions successives. Cela peut être dû à deux phénomènes. Le premier est lié à la diffusion de l'oxygène dans le métal : il est possible que l'érosion n'ait pas été assez importante par rapport à la profondeur de diffusion de l'oxygène. Le second concerne la structure des échantillons de poudres (libres ou compactées): la couche superficielle d'oxyde et d'oxygène dissout au niveau des surfaces latérales des particules est toujours « visible » pour la sonde (Figure III- 23).

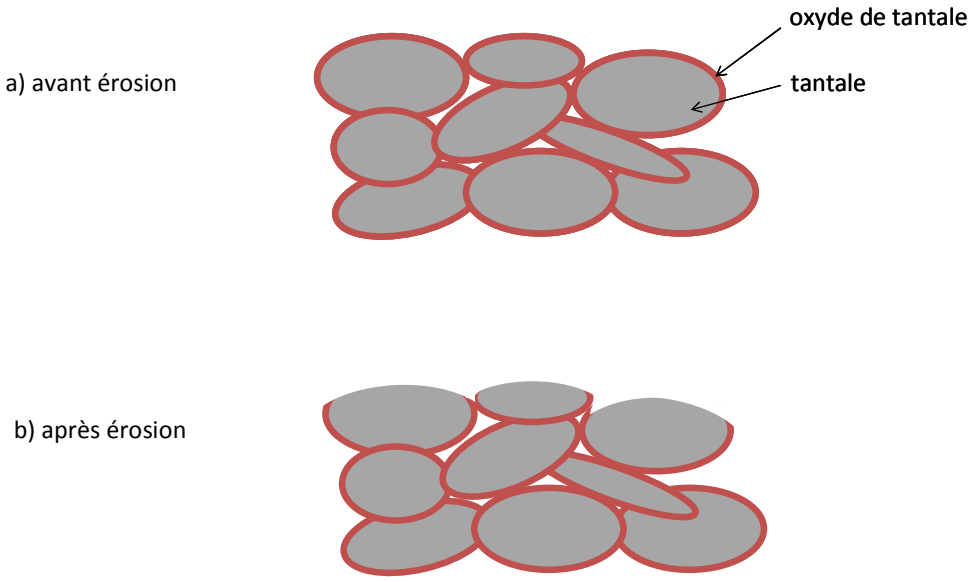


Figure III- 23 : Particules de poudres de tantale a) avant et b) après érosion.

De plus, la Figure III- 23 met en évidence l'existence d'une autre source de perturbation des mesures : les « zones d'ombre » c'est-à-dire les endroits que la sonde n'atteint pas et donc ne peut éroder.

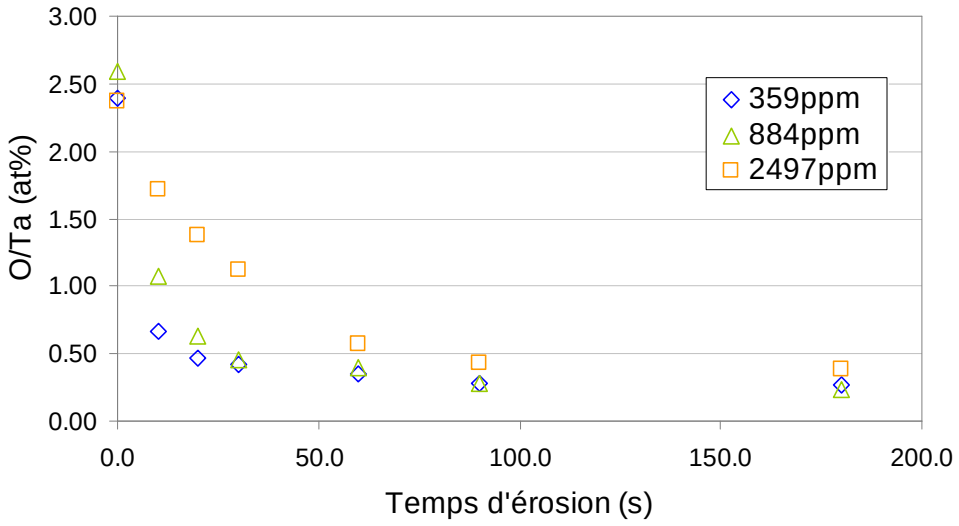


Figure III- 24 : Proportions d'oxygène et de tantale au cours de l'érosion de particules de poudres.

Lorsqu'on compare les rapports O/Ta de trois sortes de poudres (359ppm, 884ppm et 2497ppm d'oxygène), on constate qu'ils sont identiques au temps initial, c'est-à-dire avant érosion (Figure III- 24). Puis lorsque le temps d'érosion augmente, ils diminuent plus au moins rapidement : la poudre la moins oxydée atteint en premier une asymptote horizontale située aux alentours de 0,3-0,4. Elle est suivie de la poudre moyennement oxydée puis de la plus oxydée. Il faut noter ici qu'il est impossible de remonter de ces rapports O/Ta à la stœchiométrie. En effet, les surfaces des particules de tantale érodées sont composées de tantale et d'oxydes de tantale (Figure III- 23) : l'analyse ne mesure qu'une moyenne sur l'ensemble de la surface.

Le temps d'érosion nécessaire pour obtenir un rapport de 0,4 entre la teneur en oxygène et en tantale pour ces trois poudres est résumé dans le Tableau III- 4. Il passe de 30s pour une poudre de 359ppm d'oxygène à 180s pour 2497ppm d'oxygène. Si l'on considère la vitesse d'érosion du tantale donnée par le constructeur, on obtient des épaisseurs de 83 nm et 497nm respectivement. Cependant, ces valeurs ne sont probablement pas applicables car l'oxyde de tantale ne s'érode pas à la même vitesse que le tantale pur.

Teneur en oxygène de la poudre (ppm)		359	884	2497
Epaisseur de la couche d'oxyde (O/Ta≈0.4)	Temps d'érosion (s)	30	60	180
	Epaisseur estimée (nm)	83	166	497

Tableau III- 4 : Epaisseur de la couche d'oxyde estimée par XPS.

Lorsqu'on superpose les pics de tantale des différents échantillons, on constate que les pics d'oxyde de tantale sont les mêmes quelle que soit la poudre. Or selon l'analyse DRX, les poudres ne contiennent pas les mêmes oxydes, en particulier la poudre la moins oxydée par rapport aux autres (chap.3.2.1.1). Cela aurait pu être résolu par une décomposition des pics, malheureusement impossible du fait, entre autres, de la nature des oxydes (voir plus haut dans le paragraphe).

L'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde (Tableau III- 4) ne tient pas compte des vitesses d'érosion différentes entre un métal et ses oxydes. Des méthodes expérimentales contournent le problème par la réalisation d'une attaque chimique à vitesse connue [SOB88] [ATA98]. Dans notre cas, elles sont irréalisables du fait de la forte résistance du tantale aux acides, de la réponse inconnue de ses oxydes métastables à une attaque de ce type mais, surtout, au fait que la surface de l'échantillon soit irrégulière et constituée de particules de poudres (Figure III- 23).

On pourrait estimer la vitesse d'érosion en érodant une plaque de tantale oxydée et en mesurant ensuite la profondeur d'érosion. La vitesse qui nous intéresse le plus est celle de l'oxyde dont l'épaisseur est de quelques nm. Il nous faudrait donc une technique suffisamment fine pour estimer des différences de profondeur au tout début de l'érosion, donc de l'ordre du nm. Seul l'AFM semble réunir ces caractéristiques. Cependant, les zones d'érosion sont larges (de l'ordre du mm²) et leurs bords sont de biais. L'AFM ne permettant que d'obtenir des différents de niveaux sur des aires réduites (quelques µm), il nous a été impossible d'estimer la vitesse d'érosion.

3.2.2.3 Comparaison des différentes méthodes

Les observations de lames minces et les analyses par microsonde et XPS de particules de poudres ont permis de mettre en évidence la présence d'une couche d'oxyde à la surface des particules. De la même façon, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec le traitement thermique et la teneur globale d'oxygène des poudres à été démontrée. Il a ainsi été possible d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxydes sur l'ensemble

des lots. Les résultats, résumés dans le Tableau III- 5, présentent des écarts assez importants, en particulier ceux obtenus par XPS par rapport à ceux du MET et de la microsonde. Outre le fait que la présence d'oxygène et d'oxydes soit difficilement détectable, ces écarts sont principalement dus aux erreurs introduites par chacune des techniques (et explicités dans les paragraphes précédents). Dans le Tableau III- 6, on compare les résultats de microsonde et XPS sous forme de rapports normés par rapport à la poudre la plus oxydée (et donc celle où l'oxygène sera le plus visible et où l'erreur sera la plus faible). Les proportions sont très proches et les écarts les plus élevés se trouvent pour les poudres non traitées.

	Teneur en oxygène des poudres (ppm)	Epaisseurs (nm) de la couche d'oxyde estimée à partir des observations/analyses			
		MEB	MET	Microsonde de Castaing	XPS
Lot 1	359	0*	-	5±0,5	83
	752	0*	-	5,7±0,9	-
	884	0*	-	8,3±0,5	166
	1428	0*	-	13,0±1,0	-
	2497	0*	-	21,6±1,0	497
Lot 2	228	0*	6 ±2	4,8±0,5	-
	882	0*	-	6,4±0,5	-
	1182	0*	-	10,4±0,5	-
	1366	0*	9 ± 1	11,6±0,5	-
	3128	0*	-	22,4±0,5	-

Tableau III- 5 : Résumé des épaisseurs de couches d'oxydes estimées selon les différentes techniques d'analyses et d'observations. L'astérisque signifie que la couche d'oxyde était trop fine pour être détectable avec cette technique, en l'occurrence le MEB.

	Teneur en oxygène des poudres (%par rapport à la poudre la plus oxydée)	Epaisseurs (% par rapport à la poudre la plus oxydée) de la couche d'oxyde estimée à partir des analyses	
		Microsonde de Castaing	XPS
Lot 1	14	23	17
	30	26	-
	35	38	33
	57	60	-
	100	100	100
Lot 2	7	21	-
	28	29	-
	38	46	-
	44	52	-
	100	100	-

Tableau III- 6 : Résumé des épaisseurs de couches d'oxydes estimées par microsonde et XPS, et exprimées en proportion par rapport à la poudre la plus oxydée.

3.2.3 Diffusion de l'oxygène

3.2.3.1 A propos de la diffusion

Lors de l'oxydation de particules de poudre, des atomes (ou des ions) d'oxygène diffusent au sein des particules par saut atomique. Ces sauts s'effectuent au niveau des défauts du cristal et sont provoqués par l'agitation thermique. Il existe trois principaux modes

de migration d'atomes pour un polycristal : la diffusion superficielle, la diffusion intergranulaire et la diffusion en volume [GUI78]. La diffusion superficielle se produit à basse température, c'est-à-dire bien au dessous de la température de fusion. Le mouvement atomique ne se produit alors que dans les zones les plus libres du cristal, c'est-à-dire en surface, là où les liaisons sont coupées. A des températures comprises entre 0,3 et 0,5 Tf, on assiste à une diffusion intergranulaire. Les atomes migrent alors préférentiellement en échangeant leurs positions avec les défauts des joints de grain. C'est dans ces conditions qu'il est parfois possible d'observer des précipités intergranulaires. Enfin, à haute température (entre 0,7Tf et Tf), la diffusion se produit dans le volume des grains.

Les traitements thermiques des différents lots de poudre ont été effectués à 250°C ou 400°C, c'est-à-dire loin de 0,3Tf du tantale (≈900°C). A priori, on se situerait dans un cas de diffusion superficielle. Cependant, les trois sortes de diffusion décrites précédemment ne sont pas exclusives et elles peuvent coexister simultanément à des températures intermédiaires.

3.2.3.2 Résultats théoriques et expérimentaux

Les analyses DRX des particules de poudres ont permis de mettre en évidence l'augmentation du paramètre de maille avec la teneur générale en oxygène (Tableau III- 7). Cela est sûrement dû à la diffusion d'atomes interstitiels dans la matrice de tantale, en particulier ceux d'oxygène. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la bibliographie à propos de la présence d'oxygène en solution solide dans le tantale [HOR79].

Lot 1		Lot 2	
Teneur en oxygène (ppm)	Paramètre de maille a	Teneur en oxygène (ppm)	Paramètre de maille a
359	3,302	228	3,302
752	3,302	882	3,306
884	3,304	1182	3,306
1428	3,306	1366	3,307
2497	3,308	3128	3,309

Tableau III- 7 : Récapitulatif des résultats obtenus par analyse DRX des poudres.

L'observation en microscopie électronique à transmission des lames minces de particules de poudres ont permis de confirmer la présence d'oxygène dans le tantale (Figure III- 12). En analysant chimiquement les lames, il est possible d'approcher les profondeurs de diffusion de l'oxygène. Sur la lame mince d'une particule de tantale non traitée, cette diffusion atteint une profondeur moyenne de 11 ± 6 nm à partir de la surface, ou 4 ± 2 nm après la couche d'oxyde. Ces profondeurs atteignent respectivement 20 ± 2 nm et 8 ± 3 nm sur une lame mince de particule traitée 9 heures à 250°C. La profondeur de diffusion de l'oxygène augmente donc avec le traitement thermique. Cependant cette augmentation ne semble pas dépasser quelques dizaines de nm de profondeur à partir de la surface (Figure III- 25). Au-delà de cette zone de diffusion, la teneur en oxygène fluctue. Les pics d'oxygène se confondent alors dans le bruit de fond du signal et la composition chimique exacte est difficile à déterminer. En outre, tirer des conclusions à partir de profils d'analyse d'une longueur maximale de 150nm sur la composition de l'ensemble de la particule semble hasardeux.

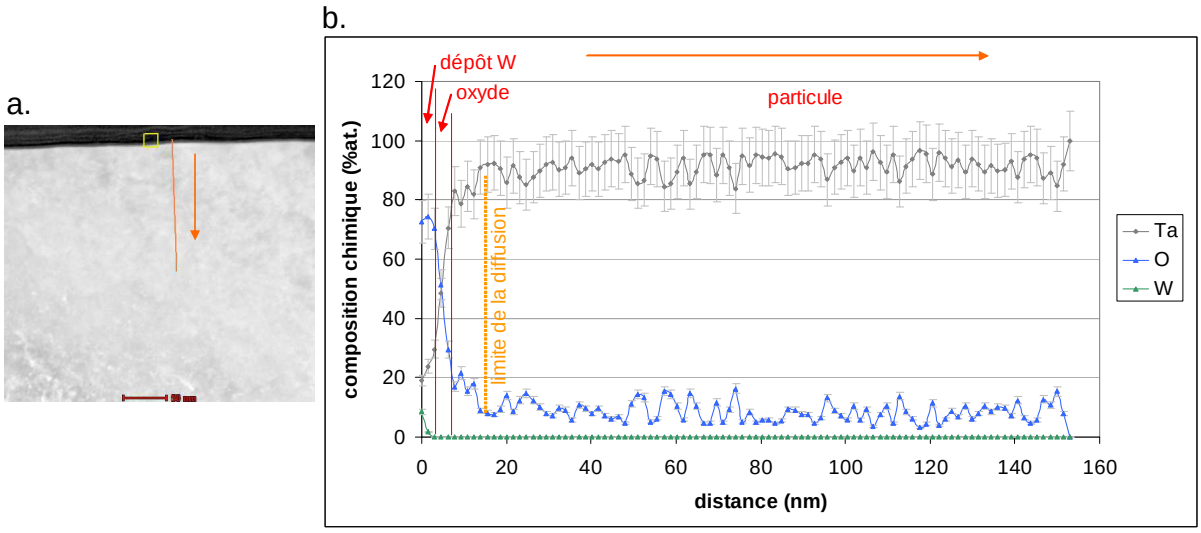


Figure III- 25 : Profil de composition chimique à la surface d'une particule de poudre non traitée thermiquement (profondeur d'analyse de 150nm).

A partir des différentes analyses chimiques des lames minces, on peut se demander s'il est possible de remonter à la description exacte de l'oxydation des particules de poudres initiales d'une part, et des poudres traitées thermiquement d'autre part. Tout d'abord, il existe de réelles difficultés pour mesurer des éléments légers comme l'oxygène, point précédemment soulevé (à cause de l'effet d'absorption, chap.3.2.2.1.2). De plus, l'oxydation des poudres dans cette étude est loin d'être un cas classique du fait de la nature métastable des oxydes et de la nature des expérimentations (oxydation de particules de poudre, pas d'expérimentation de diffusion d'oxygène seule, etc.). L'ajustement des modèles sur les courbes d'analyse pour décrire l'oxydation semble donc compromis. Il est toutefois possible de calculer des profondeurs de diffusion théorique et de les comparer avec les résultats expérimentaux.

Le traitement thermique des particules de poudres a conduit à l'augmentation de la couche d'oxyde à la surface des particules et à de la diffusion. Cette dernière s'est produite sans contrainte. Nous faisons l'hypothèse que nous nous trouvons dans le cas où il y a eu formation d'une couche d'oxyde et dissolution d'oxygène simultanément (chap.3.1.3). Nous allons donc chercher à appliquer les relations III.4 à III.6 (valables pour une géométrie plane et qui restent applicables pour x très inférieur au rayon de la particule), soit :

$$c = c_0 + B\left\{1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\} \text{ pour } x > \xi \qquad \text{(III.4)}$$

$$\text{avec } B = \frac{c_I^{II} - c_0}{1 - erf(\gamma\sqrt{D_{II}/D_I})}. \qquad \text{(III.5)}$$

$$\xi = 2\gamma(D_{II}t)^{1/2} \qquad \text{(III.6)}$$

Lors de cette approche théorique, nous ne tenons pas compte de la diffusion originelle des particules de poudres sur toute sa longueur mais seulement de la couche d'oxyde naturellement présente et de la présence d'oxygène à l'interface oxyde-métal via la constante c_I^{II}.

Un des paramètres essentiels manquant est la teneur en oxygène à cœur des particules non oxydées c_0. Pour la déterminer, on se fonde sur les clichés haute résolution de la surface d'une particule pour estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure III- 13). Nous faisons alors l'hypothèse que la couche d'oxyde est continue, constante et constitué d'un seul oxyde (du Ta_2O) sur l'ensemble de la particule (Figure III- 26). Nous pouvons dans ce cas appliquer les formules utilisées par Bracconi et al. pour son estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde [BRA98], soient dans notre cas :

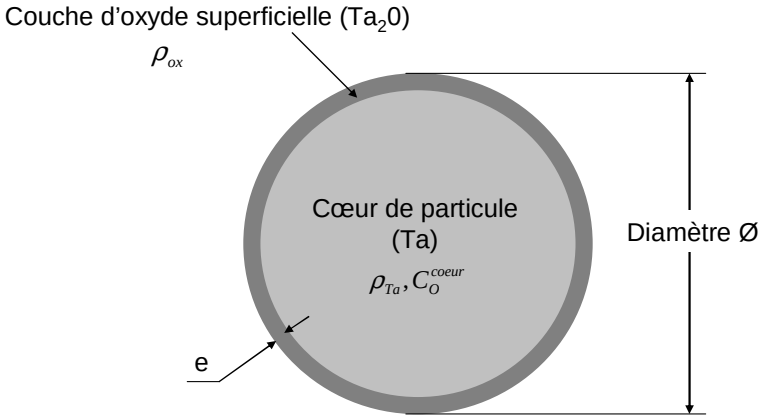


Figure III- 26 : Modèle utilisé pour les calculs de diffusion, soit une particule de tantale recouverte d'une couche d'oxyde continue.

$$C_O^{tot} = f_{Ta} C_O^{coeur} + 10^6 f_{ox} O_{ox} \quad \text{(III.7)}$$

avec $$f_{ox} \approx \frac{\rho_{ox}}{\rho_{Ta}} \frac{6e}{Ø} \quad \text{(III.8)}$$

$$f_{Ta} = 1 - f_{ox} \quad \text{(III.9)}$$

$$O_{ox} = \frac{\mathrm{M}_O}{\mathrm{M}_O + 2\mathrm{M}_{Ta}} \quad \text{(III.10)}$$

où C_O^{tot} et C_O^{coeur} sont les teneurs d'oxygène respectivement sur l'ensemble de la particule et dans le cœur de la particule, f_{Ta} et f_{ox} les fractions massiques de tantale et d'oxyde, la M_O et M_{Ta} les masses molaires du tantale et de l'oxygène, e l'épaisseur de la couche d'oxyde et Ø le diamètre de la particule. On a donc :

$$C_O^{coeur} = \frac{C_O^{tot} - 10^6 f_{ox} O_{ox}}{f_{Ta}} \quad \text{(III.11)}$$

Lorsqu'on applique cette formule, soit avec e=6nm (valeur moyenne trouvée sur la particule de poudre non oxydée et sur le substrat, 3.2.2.3), Ø=7µm, ρ_{ox}=16,841, ρ_{Tax}=16,634 et C_O^{tot}=228ppm, on obtient C_O^{core}≈7ppm. L'erreur des mesures des taux d'oxygène dans les poudres étant de 8ppm, on considère donc que la teneur en oxygène est négligeable dans la particule de tantale.

Nous pouvons à présent appliquer les relations III.4 à III.6. Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le métal D_{II} et dans l'oxyde D_I sont différents. Cependant Chandrasekharan et al. ont démontré qu'il était possible de déterminer un seul coefficient D_0 pour le tantale qui résume l'oxydation. En effet, ce coefficient tient compte de la diffusion de l'oxygène à travers une couche d'oxyde de tantale dont la nature varie au fur et à mesure du traitement thermique [CHA05]. On a ainsi :

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \text{(III.12)}$$

avec $D_0 = 5{,}7.10^{-15}\, m.s^{-2}$ et $E_a = 36{,}9.10^3\, J.mol^{-1}$,

soit $D(250°C) = 1{,}18.10^{-18}\, m.s^{-2} = D = D_I = D_{II}$.

Nous savons que la couche d'oxyde des particules a cru sur 3 nm en moyenne lors du traitement thermique à 250°C durant 6 heures (chap.3.2.2.1.2). Nous pouvons ainsi déterminer la constante γ avec la relation III.6.

Le calcul de la concentration d'oxygène théorique dans la particule en fonction du temps est maintenant possible. Les résultats obtenus sont proches des valeurs expérimentales même si ces dernières semblent présenter des pentes décroissantes plus fortes (Figure III- 27). Cela est sans doute dû, en partie, à la difficulté de mesurer expérimentalement l'oxygène, en particulier lorsqu'il est en présence de tantale. Ainsi, pour la mesure prise en exemple ici, après 7nm de l'interface oxyde-métal, les pics d'oxygène se confondent dans le bruit de la ligne de base. L'oxygène est alors vraisemblablement surestimé. Si l'on regarde la courbe théorique, la teneur en oxygène tombe en dessous de 1%at. au bout de 60nm environ et en dessous du 0,1%at. à 80nm.

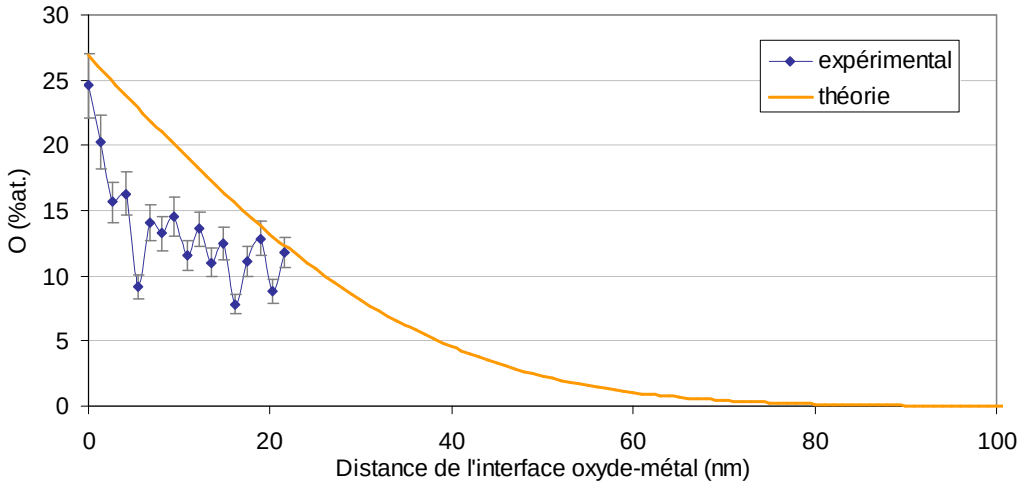


Figure III- 27 : Evolution de la teneur en oxygène d'une particule en fonction de la profondeur et à partir de la couche d'oxyde (particule ayant été oxydée à 250°C durant 6 heures).

Soient la concentration $c_0 = 0$, l'épaisseur de l'oxyde $e = 6nm$ et la constante $\gamma = 0{,}075$ telles qu'elles ont été définies lors des calculs de la concentration

d'oxygène pour une particule oxydée. On pose la concentration $c_I^{II} = 20\%$, valeur médiane des mesures sur lames minces. Les concentrations d'oxygène dans une particule peuvent alors être estimées selon le traitement thermique (Figure III- 28). Les traitements thermiques à 250°C conduisent à une diffusion d'oxygène jusqu'à 60nm (3h 250°C), 80nm (6h 250°C) et 100nm (9h 250°C) environ (valeurs prises à 0,1%at. d'oxygène). Il est supposé, pour ces estimations, que la constante γ est constante pour un traitement thermique à une température donnée. Rappelons que cette constante γ régit la croissance de la couche d'oxyde, via l'équation III.6. Les épaisseurs des couches d'oxydes estimées par calcul sont proches de celles obtenues par microsonde (Tableau III- 8), ce qui conforte l'hypothèse de calcul initial.

Pour l'étude des autres traitements thermiques (6h/400°C et 9h/300°C), la constante γ est estimée à partir des épaisseurs obtenues par microsonde et de la relation III.6. Les distances de diffusion sont plus grandes que pour un traitement à 250°C (Figure III- 28).

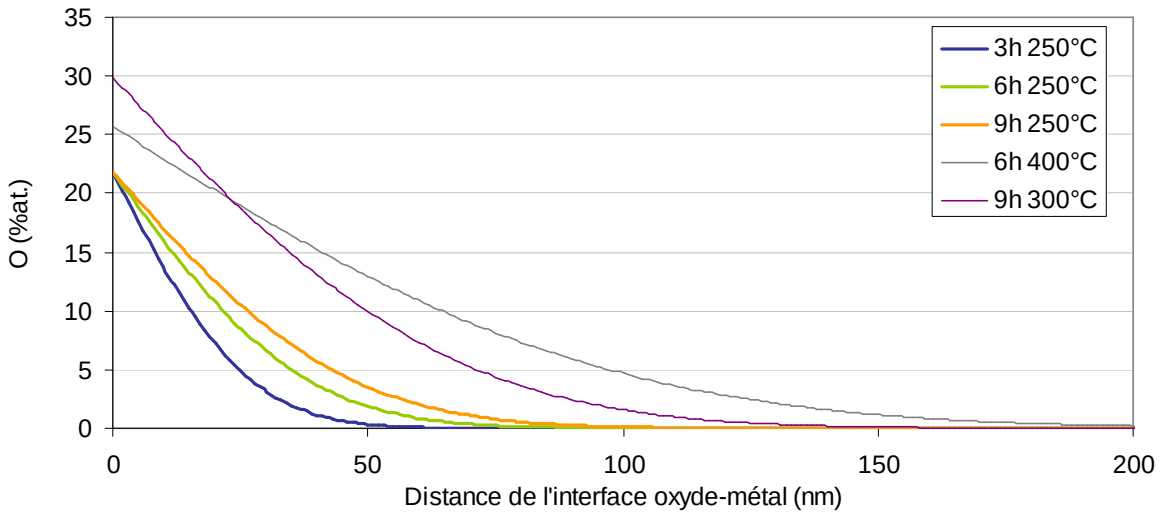


Figure III- 28 : Estimation de la diffusion d'oxygène dans du tantale après différents traitements thermiques.

Traitement thermique	Epaisseur de la couche d'oxyde (nm)			Profondeur de la diffusion (nm ; à partir de la couche d'oxyde)		
	microsonde	MET	calcul	MET*	calcul (O=14%at)	calcul (O=0.1%at)
-	4.8±0.5	6 ± 2.06	6	4 ± 2	-	-
3h 250°C	6.4±0.5	-	8	-	10	59
6h 250°C	10.4±0.5	-	9	-	14	83
9h 250°C	11.6±0.5	9 ± 1	10	8 ± 3	17	102
6h 400°C	21.6±0.95	-	21	-	46	155
9h 300°C	22.4±0.5	-	22	-	38	109

Tableau III- 8 : Profondeurs de diffusion d'oxygène obtenues expérimentalement et par calcul. La mesure de la diffusion d'oxygène sur les lames minces n'est plus possible au MET pour une concentration d'oxygène aux alentours de 14%at .du fait du bruit, limite symbolisée par un astérisque.

L'estimation de la diffusion d'oxygène dans les particules de tantale initialement et au cours des différents traitements thermiques a donc été effectuée expérimentalement, puis par calcul. L'ensemble des observations et calculs permettent d'affirmer que cette diffusion

est de plusieurs dizaines de nm à partir de la couche d'oxyde et qu'elle peut dépasser la centaine pour les poudres les plus oxydées (Tableau III- 8). Bien que l'on n'ait tenu compte que partiellement de l'influence de la granulométrie sur le phénomène d'oxydation, nous pouvons dire, au vu des résultats obtenus, que l'oxydation (couche d'oxyde et diffusion d'oxygène) ne concerne que la couche superficielle des particules de poudres.

3.2.3.3 Limite de solubilité de l'oxygène dans le tantale

Lors de l'observation des lames minces de particules de poudre, aucun précipité ou oxyde n'a été mis en évidence mis à part à la surface de la particule. Cependant, compte tenu des teneurs en oxygène trouvées lors des analyses chimiques et des calculs théoriques (les valeurs maximales sont comprises entre 20 et 30%at.), on peut se demander si une partie de l'oxygène n'a pas précipité pour former des oxydes. La limite de solubilité de l'oxygène dans le tantale est de 1,2%at. à 600°C et augmente jusqu'à 5,7%at. à 1880°C (Figure III- 29). Aucune indication n'a été trouvée dans la bibliographie pour les températures qui nous intéressent (250°C et 400°C). La température étant un catalyseur connu pour ce type de phénomène, on fait l'hypothèse que la solubilité est moindre à ces températures. Cette hypothèse est valable sous la condition qu'aucune transformation de phase ne se produit dans le matériau à ces températures. Sous ces hypothèses, on constate alors que les teneurs en oxygène trouvées sont bien plus grandes que les limites de solubilité. Il est donc probable que l'oxygène ait formé des oxydes dans la matrice par oxydation interne, ce qui expliquerait un tel enrichissement en oxygène.

Ce phénomène d'enrichissement d'oxygène pourrait avoir été amplifié par la nature de la couche d'oxyde superficielle. D'après la bibliographie, à faible température, la couche n'est pas toujours protectrice. Il est par exemple possible que l'oxyde se soit fissuré ou que la couche soit poreuse. Le matériau est dans ces cas-là alimenté en oxygène en continu et la formation d'oxyde ne s'interrompt pas.

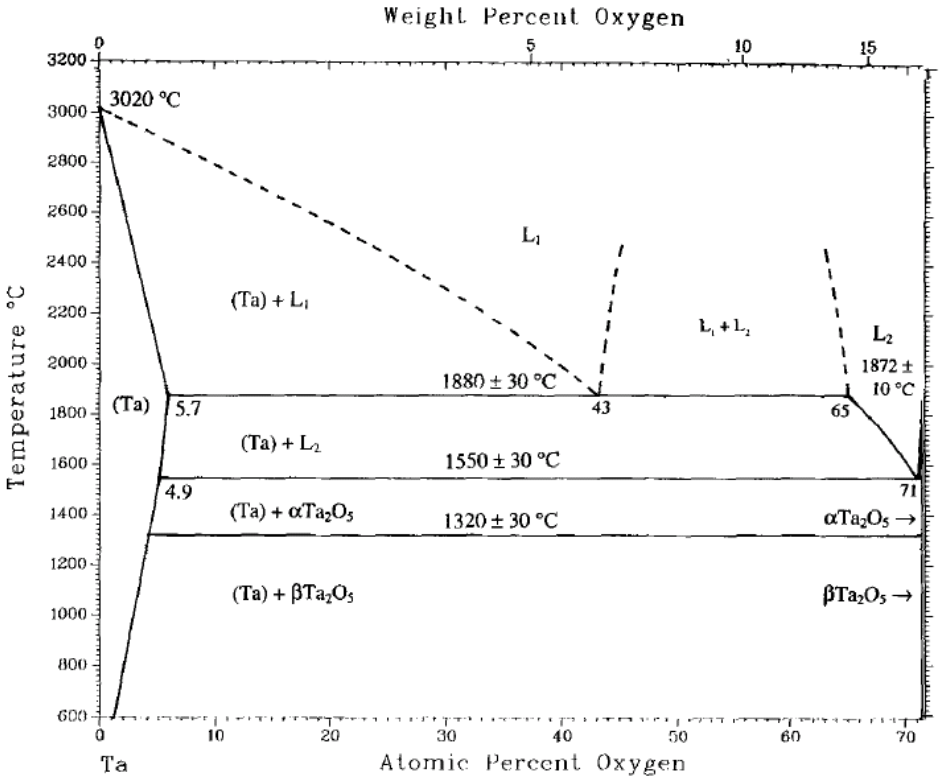


Figure III- 29 : Diagramme d'équilibre de phase du système Ta-O [GAR96].

3.3 Etude des effets mécaniques induits par les traitements thermiques

3.3.1 Dureté des particules de poudre

3.3.1.1 A propos des essais de dureté et de nanodureté

L'estimation de l'influence des traitements thermiques du tantale sous air via la dureté a déjà fait l'objet de quelques travaux. A la surface, la micro-dureté est plus importante et décroit progressivement lorsque la profondeur augmente jusqu'à atteindre la dureté à cœur [TIE65] [GAV66]. Hörz démontre que la présence d'oxygène en solution solide augmente et impose le niveau de micro-dureté. Les oxydes Ta_2O_5 dans le métal ne contribuent pas à cette hausse de dureté du fait de leur faible concentration et de leur structure incohérente avec celle du Ta [HOR79]. Ici, nous ne pouvons pas utiliser la micro-dureté pour caractériser les particules de poudres, leur granulométrie étant trop fine. Nous allons donc utiliser la nano-indentation pour étudier l'influence des traitements thermiques sur la dureté des particules de poudres.

Lors d'un essai de nanodureté, à une charge donnée et critique pour le matériau, charge qui correspond à la limite d'élasticité dans une première approximation, des dislocations sont produites en grand nombre. La présence de ces dislocations créées puis stockées va déterminer la résistance du matériau à la déformation. A partir des courbes de charge-déformation, il est possible de découpler la partie élastique, située en amont d'un palier ou discontinuité, du chargement de la partie elasto-plastique, situé après ce palier. Une fois identifiés les deux régimes de sollicitations mécaniques, on peut alors remonter jusqu'au comportement mécanique du matériau. Il est également possible de connaître le nombre de dislocations à partir de la longueur de palier en multipliant cette dernière par le vecteur de Burgers du matériau. Cette méthode a déjà été utilisée pour le tantale massif avec des résultats concluants [BIE07] [RAJ10].

3.3.1.2 Comportement mécanique général des particules de tantale

La nanodureté des différents lots de poudres a été mesurée sur des particules de poudre enrobées puis polies miroir. Pour chaque teneur en oxygène, cinq particules de poudres ont été testées. Les charges appliquées à la surface des échantillons sont de 1mN et 3mN. Les vitesses de chargement sont identiques pour les deux charges. Aucune sélection de la taille de particule n'a été effectuée.

Pour un même lot de poudre et à une charge donnée, il existe une disparité notable : les courbes différent quant à la présence et la localisation d'un palier (Figure III- 30). Plus précisément, 54% des courbes charge-déplacement ne présente pas de palier pour une charge de 1mN. A cette charge, lorsque la courbe n'est pas continue, elle comporte dans 85% des cas une unique discontinuité.

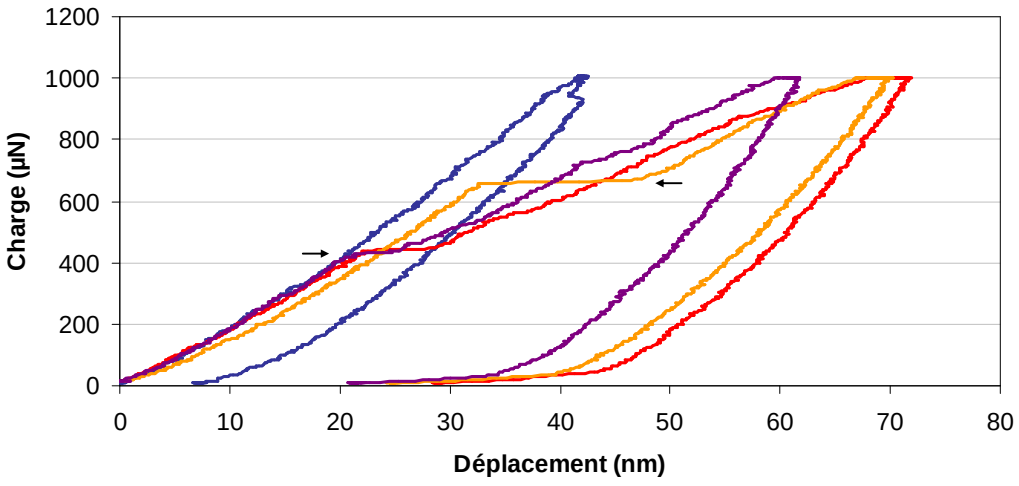


Figure III- 30 : Essais de nanoindentation sur des particules de poudres d'un même échantillon (poudre sans traitement thermique, charge de 1mN). Les paliers sont indiqués par des flèches.

Une discontinuité sur les courbes de charge-déplacement est révélatrice de la création de dislocations, phénomène qui peut être provoqué et influencé par plusieurs facteurs comme la nature du matériau, la présence d'une couche d'oxyde et l'état de surface. Comme ce palier est unique, cela laisse penser qu'aucune rupture de couche d'oxyde ne s'est produite [GER06] [KRA01] ou alors que la présence d'une telle couche est négligeable pour cet essai. Nous parlons ici de l'oxyde superficiel, formé naturellement après le polissage, recouvrant la totalité de la surface de tantale polie et d'une épaisseur maximale de 5nm. De plus, les images AFM prises après l'indentation ne montrent pas de craquelure qui signifierait une rupture de l'oxyde (Figure III- 31).

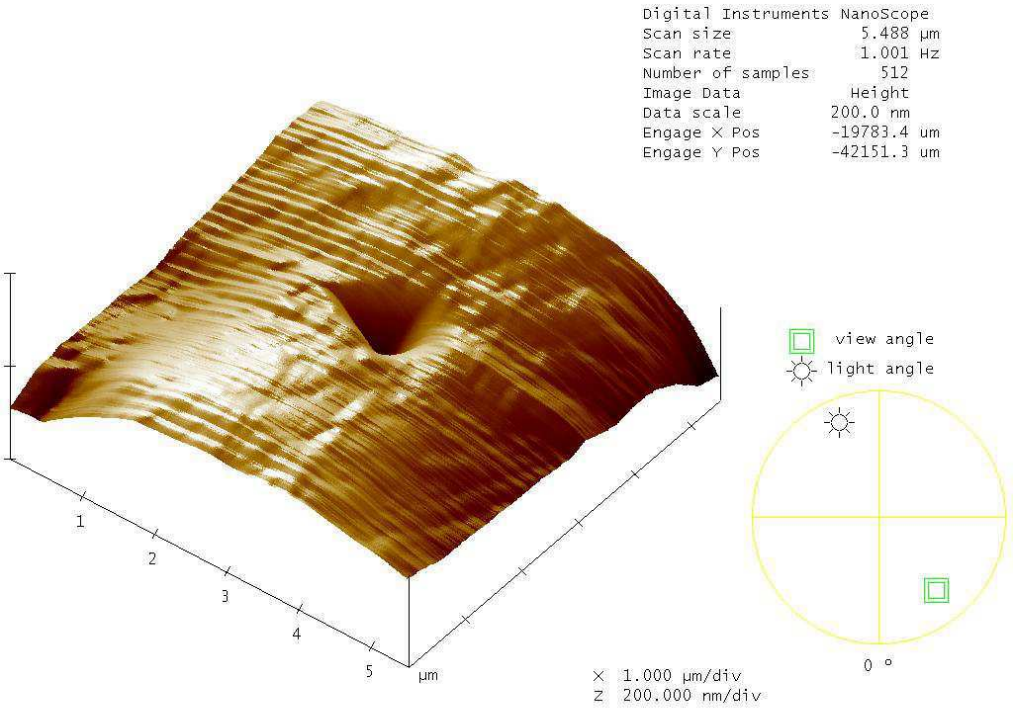


Figure III- 31 : Surface d'une particule de poudre non traitée thermiquement comportant des empreintes de nanoindentation. Vue AFM.

La rugosité de surface de l'échantillon peut être un paramètre qui contribue à l'hétérogénéité des résultats. En effet, il est possible que les discontinuités et la partie élastique des courbes soient complètement supprimées lors d'une rugosité trop marquée [BIE07]. Dans ce cas, des concentrations de contraintes se forment rapidement au niveau des aspérités et le régime élastoplastique commence plus tôt. Pour nos échantillons, bien qu'ils aient été polis miroir, il se peut que la rugosité ne soit pas suffisante localement, a fortiori compte tenu de l'épaisseur de matériau concerné par les mesures.

Quant au matériau, on sait que le comportement plastique des métaux cubiques centrés est plus complexe par rapport à ceux cubique face centrée. Cela est dû aux nombreux plans de glissement possibles et à la mobilité moindre des dislocations vis (du fait de la non-planéité de la structure à cœur). Habituellement, dans le cas du tantale monocristallin [BIE07] [RAJ10], comme dans d'autres matériaux cubiques centrés [KRA01] [DUR06], les courbes charge-déplacement présentent une unique discontinuité. Cela indique que les sources de dislocations générées pendant le déplacement sont très stables et agissent de manière continue pendant l'ensemble du régime élasto-plastique. Lorsqu'au contraire, les courbes ont des allures d'escalier, comme c'est le cas pour les cubiques à faces centrées, le régime élasto-plastique est régulièrement interrompu par un chargement élastique : épuisements et régénérations des sources de dislocation se succèdent cycliquement.

Ici, lorsqu'une courbe comporte un pallier, la charge à laquelle il se situe diffère d'un lot à l'autre. Pour un même lot, l'écart maximal entre les charges est compris entre 170 et 380µN. De plus, entre les poudres, le palier existe pour des charges allant de 260 et 660 µN, sans lien notable avec la teneur en oxygène des poudres. Il est donc impossible d'énoncer une tendance sur le comportement mécanique des particules à partir des caractéristiques de ce palier. Toutefois, à quelques exceptions près, les pentes des courbes charge-déplacement sont relativement proches. On va donc pouvoir en tirer quelques conclusions, comme l'ont fait précédemment Nix et Gao [NIX97], Qiu et al. [QIU01] et Durst et al. [DUR06] sur des matériaux massifs.

Remarque à propos de la préparation des échantillons :

Les échantillons consistent en des particules de poudres enrobées dans de la résine, matériau plus mou que le tantale. Les analyses sont réalisées sur des coupes de particules irrégulières ce qui rend difficile l'estimation de l'épaisseur minimale de matière présente sous la surface polie. La profondeur de l'indenteur atteignant au maximum quelques centaines de nm, nous estimons qu'au-delà de 2-3µm, le matériau n'influe plus sur la mesure. Dans le cas extrême où l'on effectue une mesure sur un fragment de particules de si faible épaisseur, il est donc possible que la résine influe les mesures. Ici, le protocole expérimental a été prévu de manière à en augmenter la fiabilité (nombre suffisant de particules testées,…), ce qui est confirmé par la bonne répétabilité des résultats. Si l'influence de la résine est notable, la diminution de dureté qu'elle provoque est ainsi en moyenne identique pour chaque échantillon.

3.3.1.3 Influence de l'intensité de la charge

Pour une même poudre, les courbes charge-déplacement différent selon les charges maximales appliquées : les duretés obtenues sont bien plus élevées et dispersées pour 1mN que pour 3mN (Figure III- 32). D'autre part, pour une même poudre, les courbes charge-déplacement comportent un palier uniquement lorsque la charge est de 1mN.

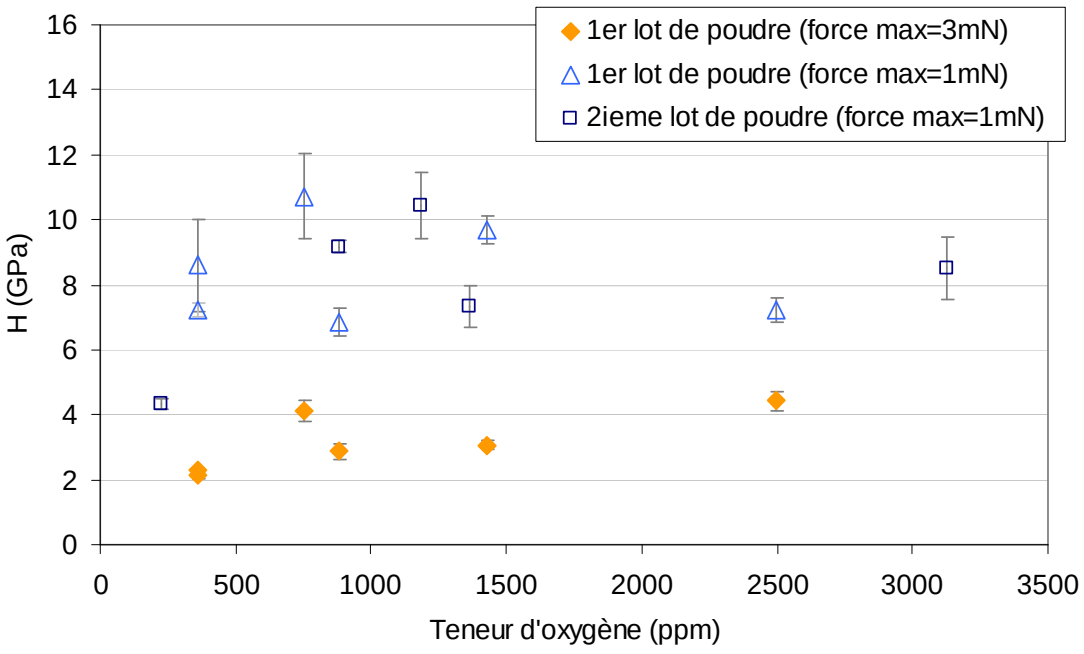


Figure III- 32 : Nanodureté des particules de poudre de Tantale.

Ces différences entre les charges peuvent être mises sur le compte de la préparation des échantillons. En effet, le polissage mécanique introduit un durcissement du matériau qui est particulièrement visible pour les faibles charges [LIU00]. Comme nous l'avons déjà vu dans précédemment (chap.3.3.1.2), la rugosité peut également influencer les résultats et en particulier les faibles charges. Un polissage électrolytique est donc été plus approprié si on veut éprouver les échantillons sous une charge de 1mN.

La disparité des mesures à très faible charge et l'absence de paliers à une charge plus élevée constituent des freins réels au dépouillement des courbes « charge-déplacement ». On ne peut donc pas en tirer tout ce que l'on est en était en droit d'attendre de cet essai, notamment le module d'élasticité. C'est pourquoi nous allons pour cette étude nous intéresser uniquement aux résultats obtenus avec une charge 3mN et comparer les duretés obtenues.

3.3.1.4 Influence des traitements thermiques sur la dureté

A 3mN, la dureté au cœur des particules de poudre augmente avec la teneur globale en oxygène des poudres (Figure III- 32). Les traitements thermiques conduisent habituellement à un adoucissement du matériau du fait d'une relaxation des contraintes et du déplacement des défauts. Ici, les conditions de ces traitements (entre 250°C et 400°C durant 3 à 9 heures) ont, au moins, provoqué la mise en mouvement des dislocations vis, leur activation thermique étant de 177°C dans le tantale. Rajulapati et al. ont démontré que ce mécanisme est déterminant pour la dureté du tantale et l'adoucit [RAJ10]. D'autres études ont également montré que les traitements thermiques du tantale à ces températures provoquaient un revenu du matériau [TIE65]. L'augmentation de la dureté à cœur des particules peut donc s'expliquer par deux raisons :

- soit par la nature même des essais et des incertitudes qui leur sont liées ;
- soit par une modification structurelle des matériaux telle la diffusion d'oxygène ou d'autres éléments interstitiels jusqu'au cœur des particules ou la formation de précipités.

La première raison traduit le fait que nos échantillons sont des particules de poudres enrobées. Il a été vu précédemment que malgré leur altération possible provoquée par la préparation des échantillons (influence de la résine et de la rugosité), les mesures restent répétables. De plus, la hausse de la dureté ne peut être expliquée par l'influence de la résine car cette dernière est plus molle que le tantale. L'augmentation de la dureté n'est donc pas à chercher du côté de l'essai en lui-même mais plutôt de la modification structurale des matériaux.

Nous avons estimé que la diffusion d'oxygène est inférieure à 200nm pour l'oxydation maximale (chap.3.2.3). Même si notre estimation comporte des erreurs et est sous-estimée, la différence d'échelle entre ces quelques centaines de nm et la granulométrie des poudres (entre 10 et 40µm) est suffisamment grande pour nous faire douter d'une provenance superficielle de l'oxygène dissous.

Jusqu'à maintenant, nous avons uniquement considéré la seule diffusion d'atomes (ou d'ions) d'oxygène dans la matrice de tantale lors du traitement thermique sous air. Nous le justifions par le fait que lors d'un traitement de ce type, l'action de l'oxygène est celle dont les conséquences sont les plus remarquables pour le matériau [TIE65]. Cependant, les traitements thermiques ont très probablement provoqué aussi de la diffusion d'azote en solution solide, ce qui augmente considérablement la dureté du fait d'une action conjointe avec l'oxygène [TIE65]. Cela semble être une bonne explication pour l'augmentation de la dureté à cœur des particules de poudres.

Enfin, il est possible que les particules de tantale initiales comportent déjà des éléments interstitiels qui ont migré et se sont concentrés au cœur des particules lors du traitement thermique. Leur nature et leur provenance sont incertaines et peuvent être liées à la fabrication, au stockage ou aux traitements thermiques des poudres.

3.3.2 Contraintes résiduelles

Pour l'ensemble des poudres étudiées, les pics de tantale sur les diffractogrammes DRX s'élargissent avec l'augmentation de la teneur en oxygène des poudres (Figure III- 4 à Figure III- 8, Tableau III- 9). On rappelle que les mesures ont été effectuées à la surface des particules et que la profondeur d'analyse des rayons X sont faibles pour le tantale (profondeur de 1,5µm pour le cuivre, 1,1µm pour le cobalt et 0,56µm pour le chrome à 2θ=40°).

Lot 1		Lot 2	
Teneur en oxygène (ppm)	Largeur à mi-hauteur	Teneur en oxygène (ppm)	Largeur à mi-hauteur
359	0,340	228	0,214
752	0,438	882	0,310
884	0,492	1182	0,392
1428	0,564	1366	0,417
2497	0,511	3128	0,437

Tableau III- 9: Récapitulatif des résultats obtenus par analyse DRX des poudres (lot 2).

En théorie, seuls l'écrouissage du matériau et la diminution de la taille des grains peuvent être les causes de tels résultats. Ici, la modification microstructurale étant provoquée par un traitement thermique, il s'agit sans aucun doute d'un simple écrouissage. Cette augmentation de contraintes peut être liée à la présence d'atomes interstitiels, oxygène et/ou azote, dans la matrice de tantale. Elle peut également être provoquée par la croissance de la couche d'oxyde mais son impact sur les mesures est difficile à estimer. A la

surface des particules (c'est-à-dire dans le premier µm de profondeur), ces mécanismes l'emporteraient donc sur la relaxation des contraintes due à la transformation de la couche d'oxyde cristalline en couche amorphe [JIN10].

3.4 Conclusion

Pour étudier l'oxydation des poudres et leurs conséquences chimiques et mécaniques, des particules de poudres de tantale ont été traitées thermiquement. Nous avons alors cherché à déterminer les modifications engendrées par ces traitements. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur plusieurs techniques d'analyse et protocoles dont certains réclament des échantillons massifs, plans et polis (XPS, microsonde de Castaing, nanodureté,…). L'adaptation de ces méthodes expérimentales à nos échantillons ne s'est pas faite sans une augmentation certaine des incertitudes dans les mesures. Toutefois, il a été clairement mis en évidence que l'épaisseur de la couche d'oxyde native croît et que sa composition chimique change lors des traitements thermiques. Ces derniers ont également provoqué la diffusion d'atomes (ou d'ions) d'oxygène de la surface jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines de nm. Dans un même temps, des éléments interstitiels non identifiés (probablement de l'oxygène et de l'azote) et déjà présents dans le matériau ont diffusé au cœur de la particule. Toutes ces modifications chimiques ont eu pour conséquence d'augmenter les contraintes résiduelles à la surface des particules ainsi que la dureté à cœur.

L'ensemble de ces résultats peut être résumé par le schéma suivant :

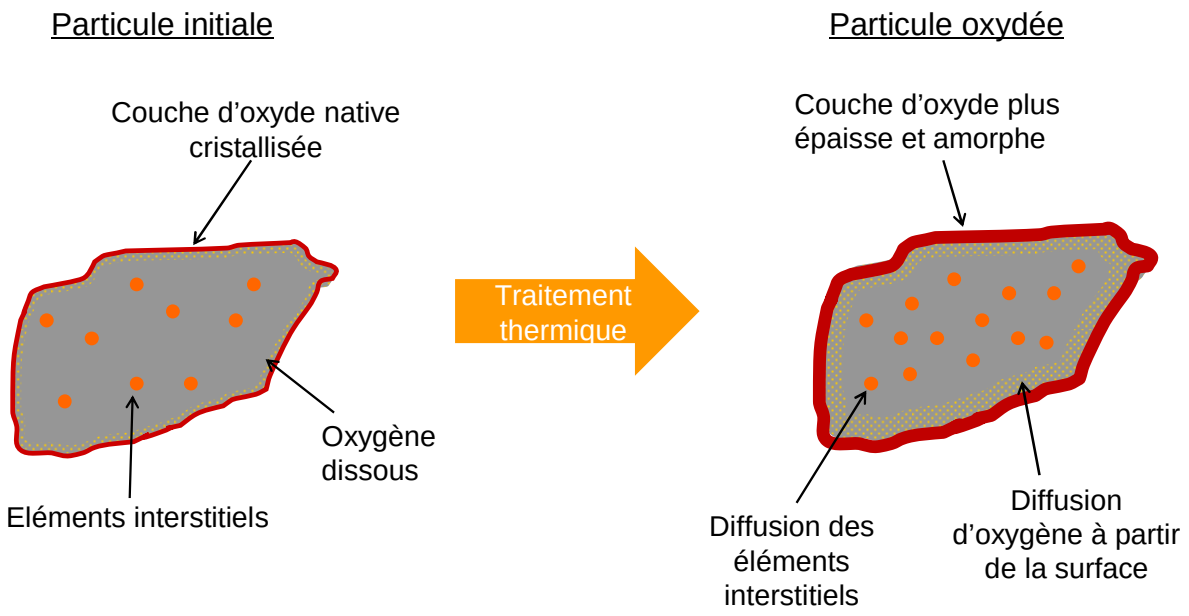


Figure III- 33 : Schéma récapitulatif de l'oxydation des poudres de tantale.

3.5 Références bibliographiques

[ATA98] : Atanassova, E., et D. Spassov. « X-ray photoelectron spectroscopy of thermal thin Ta2O5 films on Si ». *Applied Surface Science*, n°. 135 (1998): 71-82.

[BIE07] : Biener, Monika, Juergen Biener, Andrea Hodge, et Alex Hamza. « Dislocation nucleation in bcc Ta single crystals studied by nanoindentation ». *Physical Review B* 76, n°. 16 (octobre 2007).

[BRA98] : Bracconi, P., et L. Nyborg. « Quantitative phase analysis and thickness measurement of surface-oxide layers in metal and alloy powders by the chemical-granular method ». *Applied surface science* 133, n°. 1 (1998): 129–147.

[CHA05] : Chandrasekharan, Ramesh, Inkyu Park, R. I. Masel, et Mark A. Shannon. « Thermal oxidation of tantalum films at various oxidation states from 300 to 700°C ». *Journal of Applied Physics* 98, n°. 11 (2005): 114908.

[DUR06] : Durst, Karsten, Björn Backes, Oliver Franke, et Mathias Göken. « Indentation size effect in metallic materials: Modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations ». *Acta Materialia* 54, n°. 9 (mai 2006): 2547-2555.

[GAR96] : Garg, S. P., N. Krishnamurthy, A. Awasthi, et M. Venkatraman. « The O-Ta (Oxygen-Tantalum) System ». Journal of Phase Equilibria 17, no 1 (1996).

[GAV66] : Gavrilyuk, M. I., V .T. Ershova, et V. A. Konstantinov. « INTERACTION OF TANTALUM WITH NITROGEN AND AIR ». *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov* n° 12 (1966): 37-40.

[GER06] : Gerberich, W.W., W.M. Mook, M.D. Chambers, M.J. Cordill, C.R. Perrey, C.B. Carter, R.E. Miller, W.A. Curtin, R. Mukherjee, et S.L. Girshick. « An energy balance criterion for nanoindentation-induced single and multiple dislocation events ». *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME* 73, n°. 2 (2006): 327-334.

[GUI78] : Guiraldenq, Pierre. « Diffusion dans les métaux ». Etude et propriétés des métaux 55 (1978): 1.

[HIN02] : Hino, T., S. Mustofa, M. Nishida, et T. Araki. « The effect of 5 mass% O3 gas on PLD of tantalum oxide ». *Applied Surface Science*, n°. 189 (2002): 1-6.

[HOR79] : Hörz, G. « Precipitation processes in supersaturated tantalum-oxygen solid solutions hardness changes—precipitates ». *Acta Metallurgica* 27, n°. 12 (décembre 1979): 1893-1906.

[IAEA72] : International Atomic Energy Agency. *Atomic energy review:special issue*. Vol. 3. California (USA): International Atomic Energy Agency, 1972.

[IMA95] : Imai, Y., A. Watanabe, M. Mukaida, K. Osato, T. Tsunoda, T. Kameyama, et K. Fukuda. « Stoichiometry of tantalum oxide films prepared by KrF excimer laser-induced chemical vapor deposition ». *Thin Solid Films* 261, n°. 1 (1995): 76–82.

[JIN10] : Jin, Yusung, Jae Yong Song, Soo-Hwan Jeong, Jeong Won Kim, Tae Geol Lee, Ju Hwang Kim, et Junhee Hahn. « Thermal oxidation mechanism and stress evolution in Ta thin

films ». *Journal of Materials Research* 25, n° 06 (2010): 1080-1086. doi:10.1557/JMR.2010.0157.

[KHA09] : Khanuja, Manika, Himani Sharma, B.R. Mehta, et S.M. Shivaprasad. « XPS depth-profile of the suboxide distribution at the native oxide/Ta interface ». *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 169, n°. 1 (janvier 2009): 41-45.

[KIR79] : Kirchheim, R. « Metals as sinks and barriers for interstitial diffusion with examples for oxygen diffusion in copper, niobium and tantalum ». *Acta Metallurgica* 27, n°. 5 (mai 1979): 869-878.

[KOF65] : Kofstad, Per. « Oxidation of Tantalum ». *Mettalovedenie i Termicheskaya Obrabotka Mettalov* 2 (1965): 55-57.

[KOF88] : Kofstad, Per. *High temperature corrosion*. vol. 1 London, New York: Elsevier Applied Science, 1988.

[KRA01] : Kramer, D.E., K.B. Yoder, et W.W. Gerberich. « Surface constrained plasticity: Oxide rupture and the yield point process ». *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* 81, n°. 8 (2001): 2033-2058.

[LIU00] : Liu, Y., et A. H. W. Ngan. « Depth dependence of hardness in copper single crystals measured by nanoindentation ». *Scripta materialia* 44, n°. 2 (2001): 237–242.

[MED10] : Medicherla, V.R.R., S. Majumder, D. Paramanik, et Shikha Varma. « Formation of self-organized Ta nano-structures by argon ion sputtering of Ta foil: XPS and AFM study ». *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 180, n°. 1-3 (juin 2010): 1-5.

[NIX97] : Nix, William D., et Huajian Gao. « Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity ». *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46, n°. 3 (1998): 411-425.

[QIU01] : Qiu, X., Y. Huang, W. D. Nix, K. C. Hwang, et H. Gao. « Effect of intrinsic lattice resistance in strain gradient plasticity ». *Acta materialia* 49, n°. 19 (2001): 3949–3958.

[RAJ10] : Rajulapati, K. V., M. M. Biener, J. Biener, et A. M. Hodge. « Temperature dependence of the plastic flow behavior of tantalum ». *Philosophical Magazine Letters* 90, n°. 1 (2010): 35-42.

[SAN83] : Sanz, J.M., et S. Hofmann. « Auger electron spectrosopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the oxidation of polycrystalline tantalum and nobium at room temperature and low oxygen pressures ». *Journal of Less-Common Metals*, n°. 92 (1983): 317-327.

[SOB88] : Sobolewski, M. A., et C. R. Helms. « X-ray photoelectron spectroscopy and Auger spectroscopy studies of thin silicon nitride films thermally grown on silicon ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 6, n°. 3 (1988): 1358.

[TER67] : Terao, Nobuzo. « Structure des Oxydes de Tantale ». *Japanese Journal of Applied Physics* 6, n°. 1 (janvier 1967): 21-34.

[TIE65] : T. E. Tietz, et J. W. Wilson. *Behavior and Properties of Refractory Metals*. Stanford (Calif.): Stanford University Press, 1965.

CHAPITRE 4 :

ROLE DE L’OXYDATION DES POUDRES ET DE L’ADHERENCE DANS LA CONSTRUCTION D’UN DEPOT

SOMMAIRE

4.1 PHENOMENE DE REBOND 114

4.1.1 DEFINITION DU REBOND 114

4.1.2 REBOND ET ADHERENCE DES SPLATS 115

4.1.2.1 Splat de tantale sur substrat de cuivre 115

4.1.2.2 Splat de tantale sur substrat de tantale 118

4.1.2.2.1 Phénoménologie de l'adhérence et du rebond à l'échelle macroscopique 118

4.1.2.2.2 Phénoménologie de l'adhérence et du rebond à l'échelle microscopique 122

4.1.3 DEFORMATION PLASTIQUE DES SPLATS (COMPLEMENTS) 138

4.1.3.1 Splats de tantale sur substrat poli 138

4.1.3.2 Splats de tantale sur substrat structuré par laser 139

4.2 CONSEQUENCE DES REBONDS SUR LA QUALITE DES DEPOTS 143

4.2.1 CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES DES DEPOTS DE TANTALE 144

4.2.2 CONSTRUCTION DES DEPOTS 147

4.2.2.1 Phénoménologie 147

4.2.2.2 Influence de l'oxydation dans la construction du dépôt 150

4.2.3 PROPRIETES MECANIQUES DES DEPOTS 156

4.3 REALISATION DE DEPOTS SUR SUBSTRATS STRUCTURES 157

4.3.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX 157

4.3.1.1 Influence de la structuration laser du substrat 158

4.3.1.2 Influence de l'oxydation du substrat 160

4.3.2 DISCUSSION 163

4.4 CONCLUSION 164

4.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 165

L'influence du traitement thermique des particules de poudres sur la microstructure et les propriétés mécaniques a été détaillée dans le chapitre précédent. Il a ainsi été vu que la couche d'oxyde à la surface des particules voyait son épaisseur augmenter et sa microstructure évoluer. Une diffusion d'atomes d'oxygène et d'autres éléments interstitiels se produit également sur l'ensemble de la particule. L'oxydation, via tous ces mécanismes, modifie les propriétés mécaniques des particules : on observe une augmentation des contraintes résiduelles à la surface des particules et de la dureté à cœur.

Nous allons nous intéresser, à présent, aux conséquences de ces modifications chimiques et mécaniques sur les propriétés d'un dépôt cold spray. Dans cette étude, un dépôt est considéré de bonne qualité s'il est dense et si son adhérence au substrat est forte. Dans les deux cas, l'adhérence est le phénomène clé à considérer, qu'il s'agisse de l'interface entre un splat et le substrat ou des splats entre eux. C'est pourquoi l'étude va porter sur les rebonds des particules à l'impact, c'est-à-dire leur propension à ne pas adhérer.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux influences de l'oxydation de la poudre sur le comportement d'une particule à l'impact. Les influences de la physico-chimie et de la déformation plastique sur l'adhérence seront ainsi discutées par le biais d'observations microscopiques et d'essais d'adhérence. Puis nous étudierons les conséquences de l'oxydation des poudres à l'échelle d'un dépôt via des observations macroscopiques (épaisseur, rugosité, composition chimique globale, etc) et microscopiques (microstructure, composition chimique fine, etc). Enfin, nous chercherons à conforter nos conclusions issues des résultats précédents en découplant les effets de la chimie et de la déformation plastique. Pour cela, des dépôts ont été réalisés sur des substrats préalablement structurés par laser.

4.1 Phénomène de rebond

4.1.1 Définition du rebond

Lors d'une projection cold spray, un certain nombre de particules n'adhèrent pas au substrat ou au dépôt en cours de construction : elles rebondissent. L'impact peut être considéré comme un chargement élasto-plastique suivi d'un déchargement élastique, soit une restauration élastique. L'énergie de rebond est l'énergie nécessaire au rebond de la particule durant ce déchargement [WU06]. Pour qu'il y ait adhésion, il faut donc que les phénomènes qui permettent la liaison l'emportent sur l'énergie de rebond.

Dans les études portant sur le cold spray, le rebond est souvent observé à travers le prisme de la vitesse de projection : il se produit lorsque la vitesse est trop élevée ou trop faible. Pour qu'il y ait adhérence, il est donc nécessaire que la particule soit projetée à une vitesse comprise dans un intervalle qui dépend des paramètres matériaux et expérimentaux. Cependant, derrière ces généralités macroscopiques se cachent des causes différentes pour chaque couple de matériaux. Le rebond dépend des propriétés des matériaux comme par exemple de la leur dureté, de leur capacité à se déformer plastiquement, de leur viscosité, de leur affinité chimique et atomique, etc. Par ailleurs, le rebond étant le négatif de l'adhérence, il dépend des mêmes mécanismes. Les paramètres morphologiques et du procédé tels la géométrie des particules et leur angle de projection doivent donc également l'influencer.

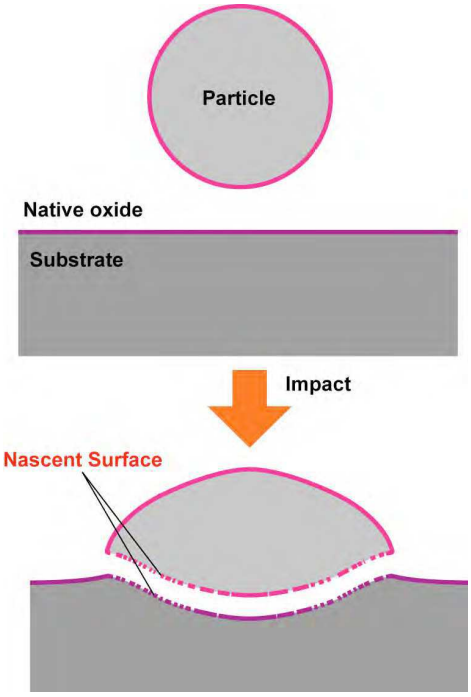


Figure IV- 1 : Création de surfaces fraiches lors de l'impact d'une particule sur un substrat [ICH07].

Généralement, l'adhérence entre un splat et le matériau qu'il impacte est expliquée par la diffusion atomique, l'adhésion de surface et la déformation plastique (chap.1 §1.2). Il est certain que l'oxydation des poudres va modifier les mécanismes d'adhérence. Cependant il est difficile de prévoir lesquels vont être les plus sensibles et l'importance des conséquences pour le dépôt. Par exemple, la présence d'une couche d'oxyde à la surface de particules n'est en soi pas forcément préjudiciable au dépôt. En effet, cette couche peut se rompre à l'impact créant une surface fraîche entre les deux métaux et ainsi une adhésion

forte (Figure IV- 1) [ICH07]. D'autres auteurs prévoient qu'à l'impact des « jets » de matières sur les bords du splat permettent d'enlever la couche d'oxyde et tout autre film superficiel présent sur le substrat et la particule [GRU03]. On peut se demander, dans notre cas, si l'augmentation et la modification chimique et structurale de la couche d'oxyde permettront toujours d'effectuer ce « nettoyage » de surface à l'impact. Par ailleurs, les films d'oxydes peuvent également diminuer l'aptitude à la compression et s'opposer à la diffusion entre les particules, phénomène particulièrement étudié pour des procédés comme le frittage [MEY80]. C'est pour tenter de répondre à ces questions que nous allons étudier, dans les paragraphes suivants, le comportement des splats oxydés via leur adhésion et leur rebond.

4.1.2 Rebond et adhérence des splats

4.1.2.1 Splat de tantale sur substrat de cuivre

Les particules de poudre utilisées étant de forme irrégulière, les splats obtenus après projection cold spray présentent une géométrie particulièrement variable. De plus, la taille d'une particule ainsi que sa localisation dans le jet vont influencer sa vitesse de projection. Il est néanmoins possible de dégager des grandes tendances dans la déformation des particules à l'impact à partir des observations effectuées.

Tout d'abord, on constate que les projections cold spray conduisent à une forte déformation plastique visible sur l'ensemble des clichés MEB et valable pour les particules et le substrat (Figure IV- 2 à Figure IV- 5). Pour le cuivre, cela se traduit le plus souvent par des jets de matière aux interfaces avec le splat (image a de la Figure IV- 2). Il arrive aussi que le splat impacte le substrat sans provoquer de jet de matière (Figure IV- 3). Quant aux splats, ils présentent une très forte déformation aux interfaces. On observe des replis de tantale sur les bords de splats qui témoignent de l'écoulement de matière (image b de la Figure IV- 2, flèches rouges sur les images a et c de la Figure IV- 5). Du tantale également est remonté du fond et des bords de la particule jusqu'à la surface. Ces jets de matière sont bien moins développés que ceux observés pour le cuivre. A l'impact, la suppression de la couche d'oxydes superficiels des particules projetées s'effectue par arrachement de petits débris (flèches rouges sur l'image a de la Figure IV- 2). Les agglomérats de tantale fondu sur certaines particules de poudres (chap.2 §1.1) se brisent à l'impact mais adhèrent tout de même au substrat (Figure IV- 4).

L'interface entre les splats et le substrat semble excellente et nette (Figure IV- 5, image a de la Figure IV- 6). Parfois, l'interface est moins nette à l'observation et donne l'impression de la présence d'intermétalliques. Cette impression est trompeuse car on observe seulement un effet de beurrage du tantale sur le cuivre provoqué par le polissage mécanique (image b de la Figure IV- 6). Des analyses chimiques effectuées par microsonde de Castaing confirment l'absence d'intermétallique et de diffusion entre le tantale et le cuivre (chap.5 §1.2). Compte tenu de la résolution spatiale de ces analyses, les modifications chimiques d'interface, si elles existent, se produisent sur des distances inférieures au micromètre.

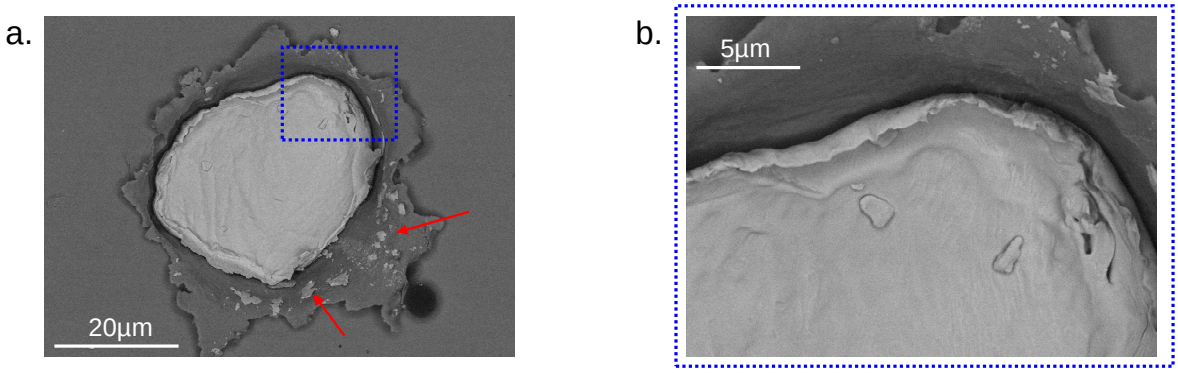


Figure IV- 2 : Splat de tantale sur substrat de cuivre. Les flèches rouges pointent des arrachements de matière provenant de la surface de la particule de tantale. Images MEB.

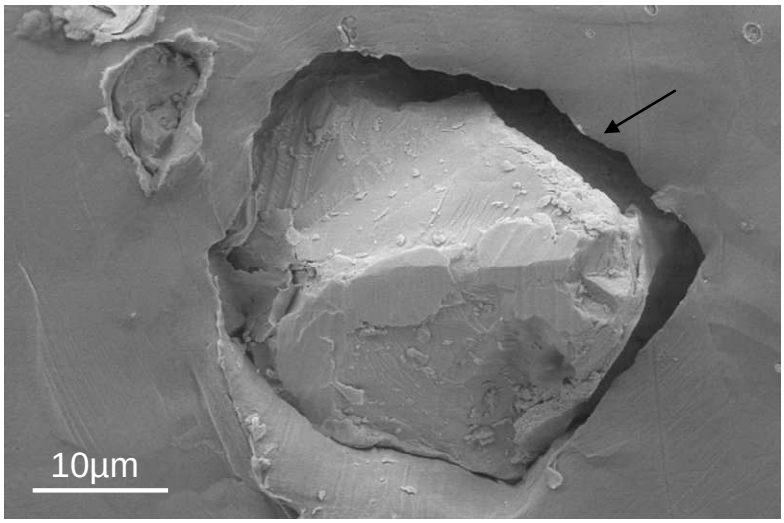


Figure IV- 3 : Splat de tantale sur substrat de cuivre. A certains endroits, l'impact de la particule ne se traduit pas par un jet de matière au niveau du substrat (flèche). Images MEB.

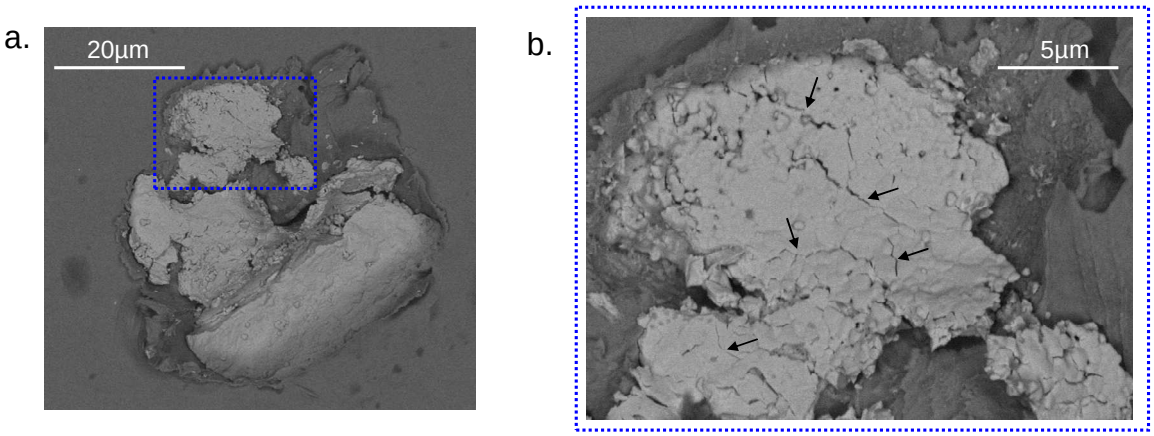


Figure IV- 4 : Splat de tantale sur substrat de cuivre avec des agglomérats de tantale fondu (cadre pointillé bleu). Les flèches pointent des fissures. Images MEB.

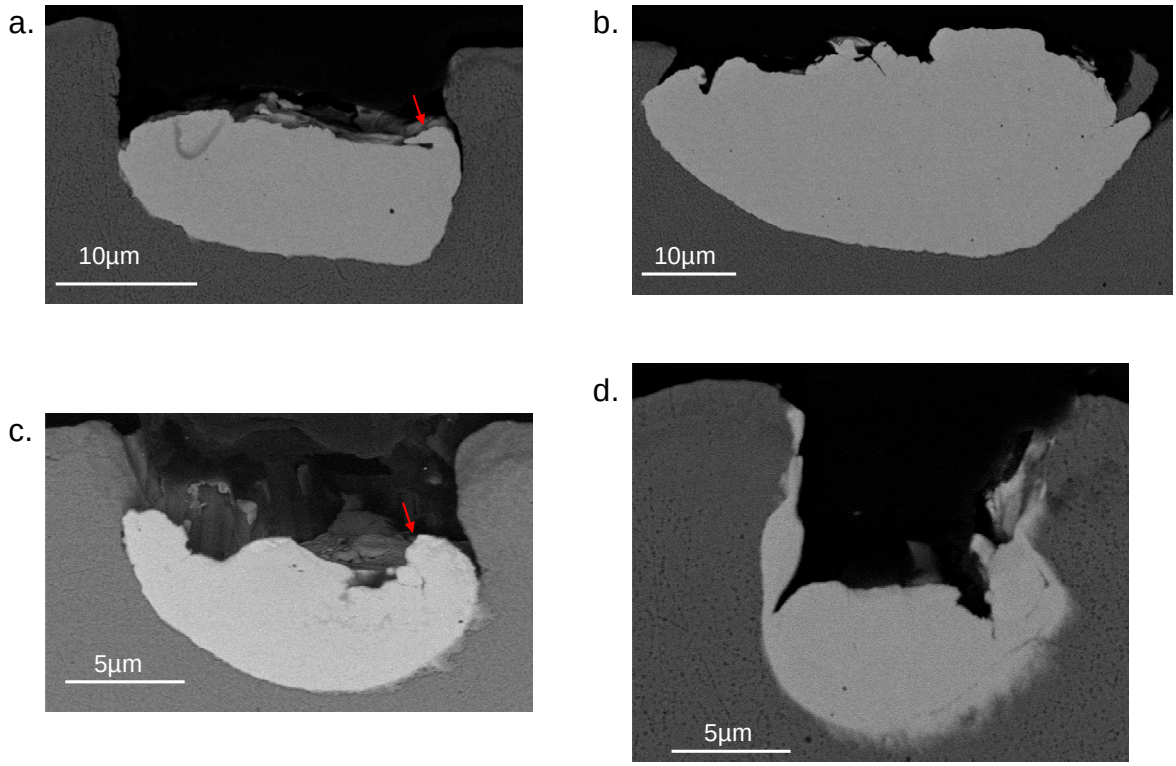


Figure IV- 5 : Splats de tantale sur substrat de cuivre (vues en coupe, images MEB). La teneur en oxygène de la poudre est de 359ppm. L'ordre des images suit l'amplification de la déformation des particules (attention, le flouté à l'interface des particules sur les images c et d est dû à du beurrage provoqué par le polissage). La forte déformation des particules, en particulier aux interfaces avec le substrat, conduit parfois à des replis de matière (flèches).

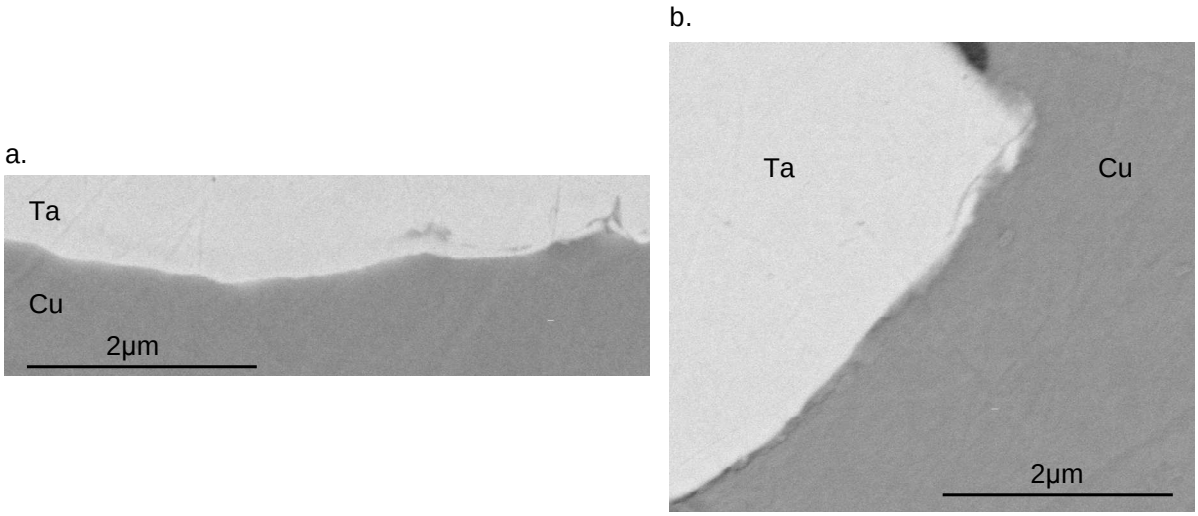


Figure IV- 6 : Interfaces de splat de tantale sur des substrats de cuivre (vues en coupe à fort grossissement, MEB). La teneur en oxygène de la poudre est 752ppm.

La vitesse de projection particulièrement élevée (entre 600 et 700m.s^{-1}), associée aux paramètres matériaux, a conduit à ces importantes déformations plastiques. Ces dernières s'expliquent donc en partie par la ductilité du tantale et du cuivre. Les mesures de dureté permettent de traduire ce paramètre : on obtient 111HV$_{0,005}$±11 pour le substrat de cuivre et 183HV$_{0,005}$±11 pour du tantale massif.

Aucune différence de déformation n'est visible entre les splats à différentes teneurs en oxygène. De plus, le taux d'adhérence des splats de tantale sur substrat de cuivre est de 100% quelle que soit la teneur en oxygène de la poudre. La qualité de l'ensemble des interfaces semble bonne pour toutes les teneurs en oxygène et on ne distingue aucun intermétallique à l'échelle micronique. L'oxydation des poudres, malgré les modifications de composition chimique à la surface et de dureté qu'elle provoque, ne semble donc pas avoir d'influence notable sur l'adhésion des splats de tantale sur substrat de cuivre. Cela peut être dû :
- à un niveau d'oxydation des poudres insuffisant pour altérer notablement les propriétés d'adhérence
et/ou
- à des déformations plastiques à l'impact telles que l'ancrage mécanique prend le pas sur les autres paramètres.

Nous pensons que l'excellent taux d'adhérence des particules est probablement dû au fort écart de dureté entre les deux matériaux et à la bonne capacité de déformation du cuivre. Ainsi le substrat va se déformer et épouser les formes de la particule jusqu'à parfois se refermer sur elle. L'adhérence des splats ne serait donc pas due à une forte liaison chimique car ce phénomène semble improbable au vu de la littérature (chap.1 §2.3.1).

Afin de confirmer cette hypothèse, une solution serait de projeter à des vitesses plus basses. Cette solution n'a pas été retenue car il aurait fallu s'éloigner des conditions de projection industrielle optimales. A la place, on a choisi de projeter des splats sur des substrats plus durs, qui se déforment moins. De plus, notre étude porte sur les dépôts cold spray et donc sur les liaisons splat-substrat mais aussi splat-splat. L'adhérence du tantale sur le cuivre ne semble pas trop souffrir de l'augmentation de la teneur en oxygène. Quant est-il de l'adhérence des splats entre eux ? C'est pour répondre à cette interrogation que nous avons projeté des splats de tantale de différentes teneurs en oxygène sur des substrats de tantale.

4.1.2.2 Splat de tantale sur substrat de tantale

Dans cette partie, nous nous intéressons aux splats de tantale sur des substrats de tantale. Le but étant de mettre en évidence l'influence des liaisons chimiques à l'interface, nous avons choisi de diminuer légèrement un paramètre critique de l'adhésion, la vitesse de projection. Ainsi, au lieu d'être de 700 $m.s^{-1}$ pour les splats de tantale sur cuivre, la vitesse est de 600 $m.s^{-1}$. Nous précisons ici que la vitesse de 600 $m.s^{-1}$ est utilisée pour certaines applications industrielles et permet d'obtenir des dépôts denses. Nous restons donc dans la plage de conditions optimales pour la construction de dépôts.

4.1.2.2.1 Phénoménologie de l'adhérence et du rebond à l'échelle macroscopique

La déformation plastique des particules de tantales projetées sur un substrat de tantale est toujours très importante (Figure IV- 7 et Figure IV- 8). Toutefois, leur enfoncement est visuellement moindre que celui constaté sur le cuivre. En ce qui concerne leur déformation plastique, les observations au microscope électronique n'ont pas mis en évidence de différence notable selon la teneur en oxygène.

Quant au substrat, des jets de matière sont visibles mais plus faibles que dans le cas du cuivre (image a de la Figure IV- 7 et Figure IV- 8). On observe également des cratères à la surface du substrat, témoins de splats ayant rebondi (flèches rouges à larges pointillés sur la Figure IV- 7).

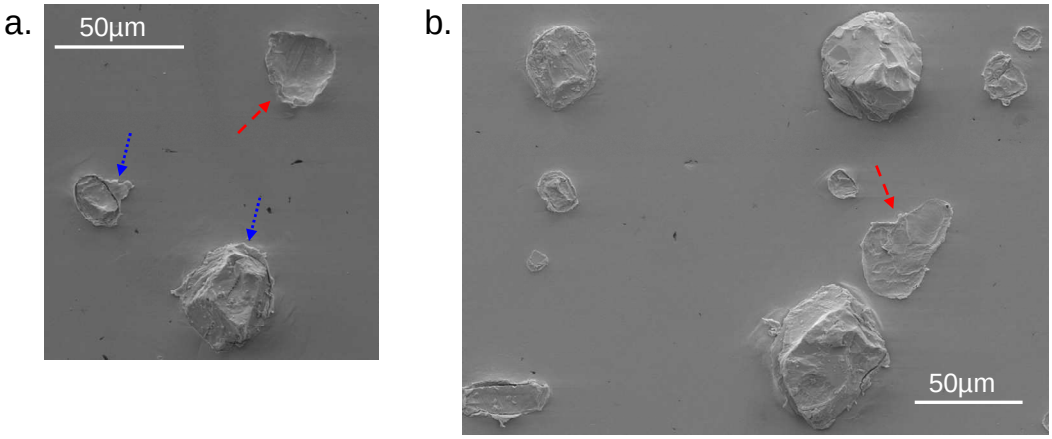


Figure IV- 7 : Splats de tantale sur substrat de tantale (images MEB). Des cratères, fruits d'un rebond de particule sur le substrat, sont visibles (flèches rouges avec de larges pointillés).Les jets de matière provenant du substrat sont pointés par des flèches bleues à petits pointillés.

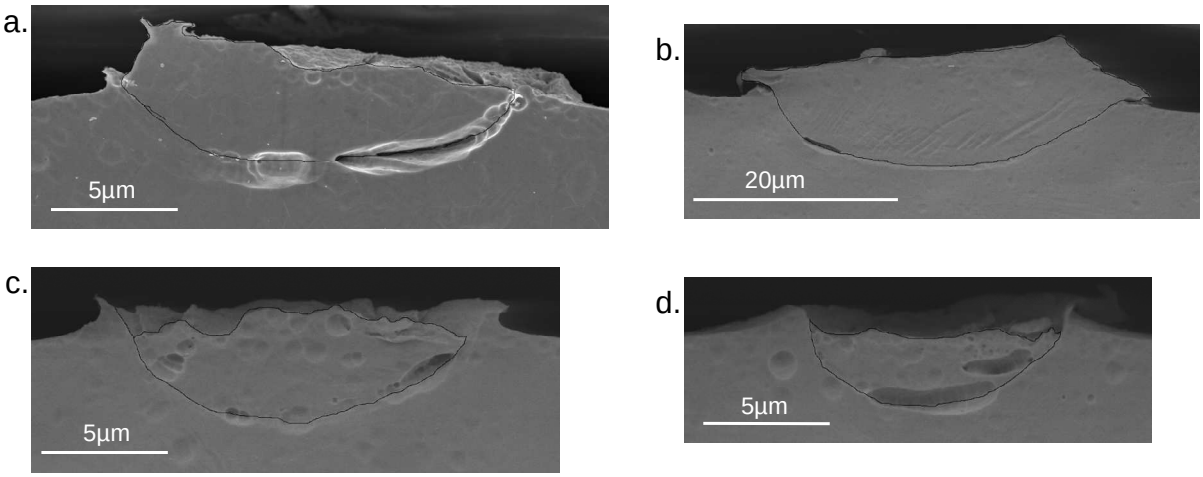


Figure IV- 8 : Splats de tantale sur substrat de tantale (images MEB à partie de coupes attaquées chimiquement). Les contours des splats ont été soulignés d'un trait noir.

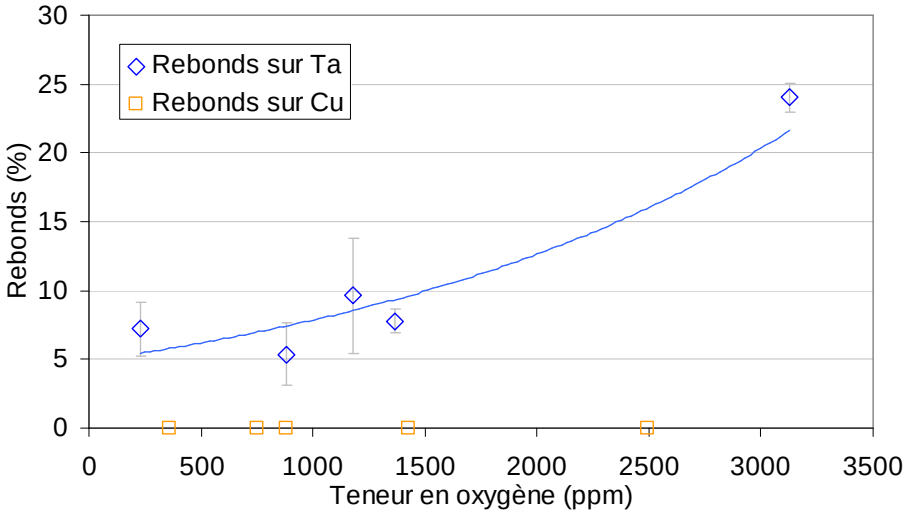


Figure IV- 9 : Taux de rebond des splats de tantale sur substrat de cuivre et de tantale.

Lorsqu'on calcule le ratio rebonds / splats adhérant et rebonds à la surface des substrats de tantale, on observe un taux de rebond relativement constant pour des poudres ayant au maximum 1400 ppm d'oxygène. Ce pallier est suivi d'un accroissement pour une teneur en oxygène plus importante (Figure IV- 9). La tendance générale suit grossièrement une exponentielle ($y = 4,8807e0,0005x$; $R^2 = 0,8141$). L'adhérence des particules de tantale sur substrat de tantale est donc liée à la teneur en oxygène des particules.

La répartition des diamètres des splats adhérant au substrat (toutes teneurs en oxygène confondues) est très proche de la granulométrie (Figure IV- 10). Ainsi, les fortes déformations plastiques à l'interface ne semblent pas modifier leur volume global, ni leur diamètre. Lorsqu'on compare le diamètre moyen des splats selon la teneur en oxygène des poudres, on voit que celui-ci est constant et proche du diamètre moyen des particules de poudres (Figure IV- 11 ; pour rappel, la granulométrie moyenne est de 20,44µm). En première lecture, l'oxydation ne semble donc pas avoir d'influence sur la taille des splats adhérant. Cependant, le calcul porte sur le diamètre moyen et gomme les variations probables aux extrêmes. En effet, l'influence de la surface spécifique sur les échanges gazeux aux interfaces et donc sur l'état d'oxydation général d'une particule est connue. Ces effets, combinés aux variations de vitesse selon la granulométrie, sont donc masquées. Pour obtenir des mesures plus fines et qui mettent en évidence des effets éventuels aux extrêmes, des projections de splats comprenant de faibles différences de granulométrie seraient nécessaires. Un système permettant de réduire la fenêtre de projection et ainsi de limiter les écarts de vitesse au sein du jet serait également souhaitable [GUE10].

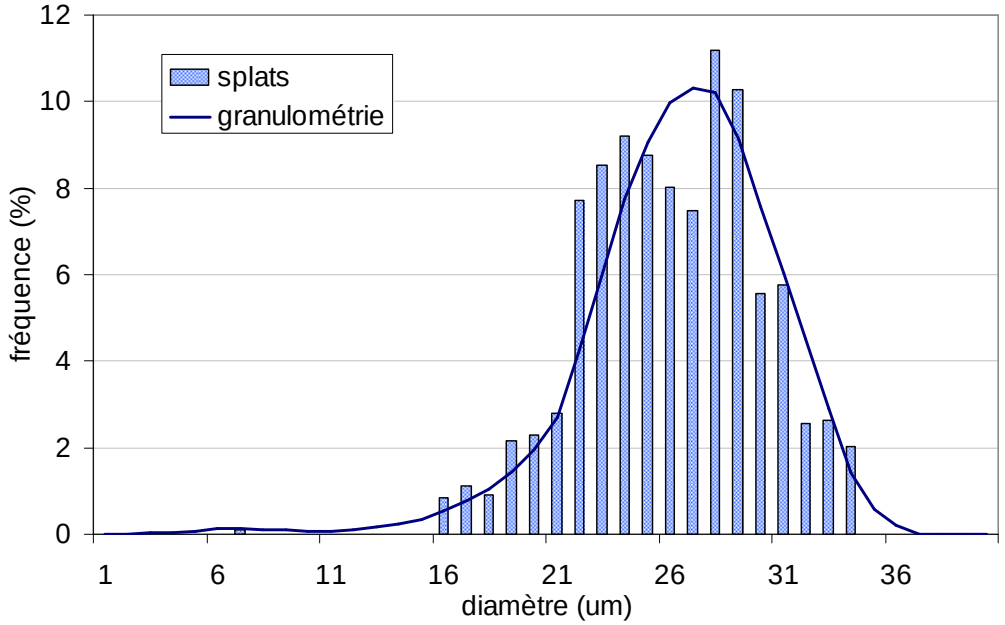


Figure IV- 10 : Comparaison des diamètres de splats adhérant avec la granulométrie de la poudre.

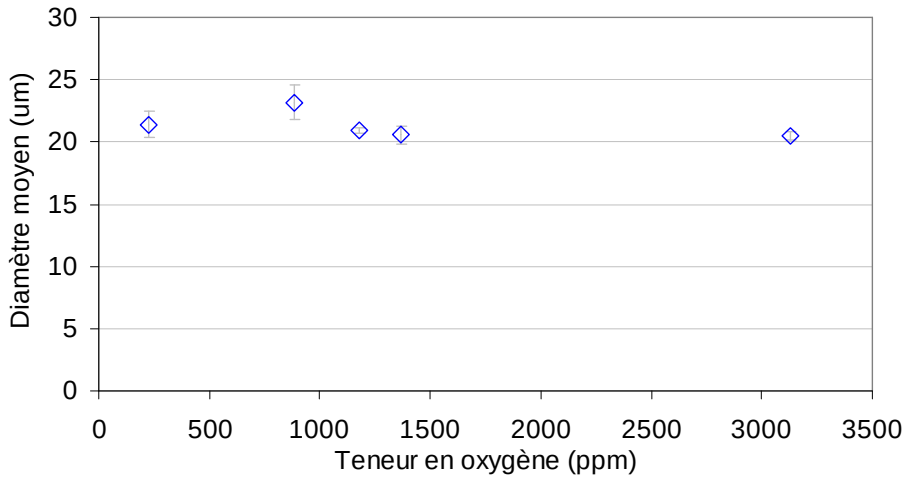


Figure IV- 11 : Diamètre moyen des splats ayant adhéré à la surface de substrat de tantale.

Afin d'étudier l'adhérence des splats, des essais de rayure modifié (chap.2 §3.4.1) ont été effectués sur des splats compris entre 40 et 45µm de diamètre (l'écart-type étant entre 4 et 18 µm). Entre 5 et 10 splats par échantillon ont été caractérisés. Les résultats de ces essais d'adhérence sont de trois types. Le type 1 est synonyme d'arrachement facile du splat, le type 3 de cisaillement sans décollement et le type 2 traduit un état intermédiaire. La moyenne des régimes obtenus pour chaque splat sur un échantillon renseigne donc sur la facilité d'arracher le splat du substrat et donc sur les forces d'adhésion en jeu.

Dans notre cas, les décohésions obtenues lors des essais sont majoritairement de type 3 (Figure IV- 12). Cependant, les essais mettent en évidence une baisse constante de la qualité de l'adhérence avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Ainsi, pour une poudre non traitée, les particules adhèrent toutes plutôt bien au substrat mais ne le sont plus que partiellement pour une poudre contenant près de 2500 ppm d'oxygène. Il faut noter que les incertitudes, déterminées par l'écart-type, augmente avec la teneur en oxygène : la qualité de l'adhérence varie de plus de plus avec l'oxydation des poudres.

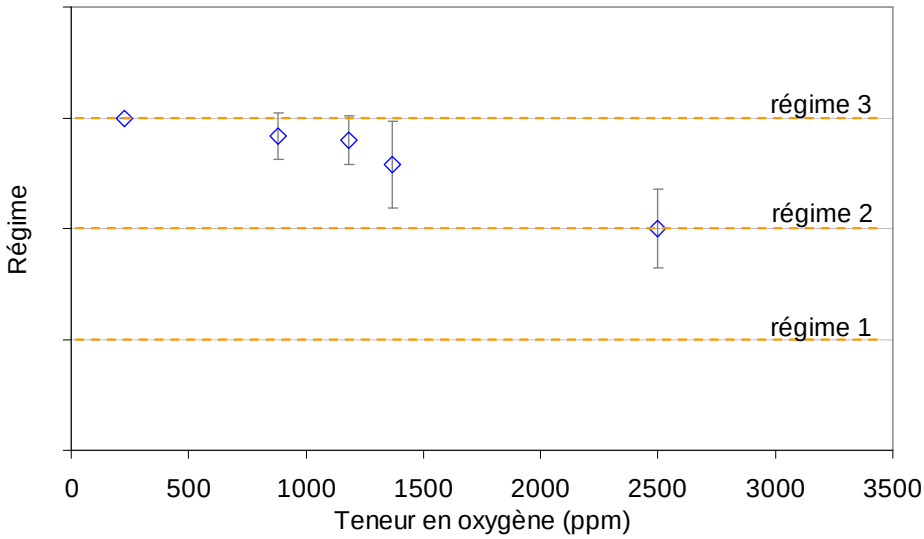


Figure IV- 12 : Régime d'adhésion des splats de tantale sur substrat de tantale.

Les forces d'adhésion des splats diminuent lorsque la teneur en oxygène augmente et cette diminution suit une loi exponentielle (y = 257,15e-0,0003x ; R^2 = 0,6301) (Figure IV-13). On passe ainsi d'une force comprise entre 200 et 240 MPa pour des taux d'oxygène inférieurs à 1200 ppm à 110 MPa lorsqu'il y a 2500 ppm d'oxygène.

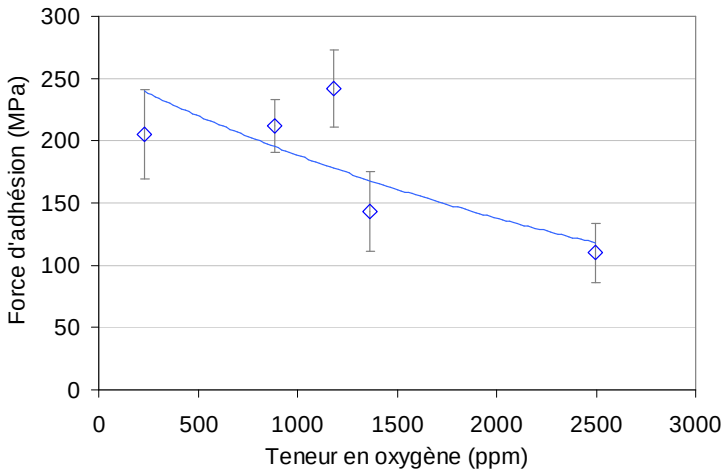


Figure IV- 13 : Force d'adhésion des splats de tantale sur substrat de tantale

Les observations des splats de tantale projetées sur des substrats de tantale apportent donc certaines réponses à nos questions. On sait ainsi que le nombre de rebonds augmente avec la teneur en oxygène des poudres. En outre, l'adhérence aux interfaces diminue en force et en qualité. L'augmentation de la teneur en oxygène serait donc préjudiciable pour les liaisons entre splats. Cependant, afin de mieux connaître les raisons exactes de cette mauvaise adhérence, il est nécessaire de s'intéresser aux interfaces à une échelle beaucoup plus fine. Pour cela, nous allons dans la partie suivante porter notre attention sur des lames minces de splats.

4.1.2.2.2 Phénoménologie de l'adhérence et du rebond à l'échelle microscopique

Sur deux des échantillons étudiés dans la partie précédente (c'est-à-dire les splats de tantale sur des subtrats de tantale poli), des lames minces ont été réalisées par FIB. La première lame a été prélevée sur un splat de 7 µm de diamètre et provenant de la poudre contenant 228 ppm d'oxygène (image a de la Figure IV- 14). La seconde provient d'un splat de 6 µm de diamètre et de la poudre avec un taux d'oxygène de 1182 ppm (image b de la Figure IV- 14). Le dépôt de tungstène indiqué sur certaines images a uniquement servi à la préparation de l'échantillon.

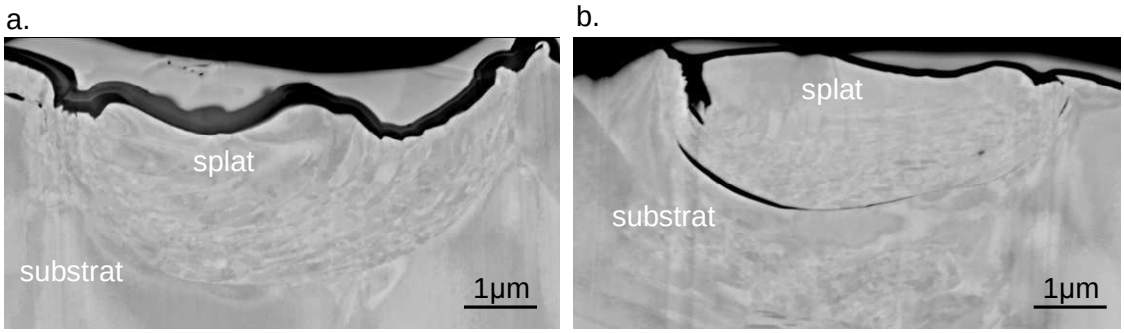


Figure IV- 14 : Lames minces effectuées par FIB à partir de splats de tantale sur substrat de tantale. La teneur en oxygène de la poudre est de a) 228 ppm et b) 1182 ppm.

- *Etude du splat non traité thermiquement*

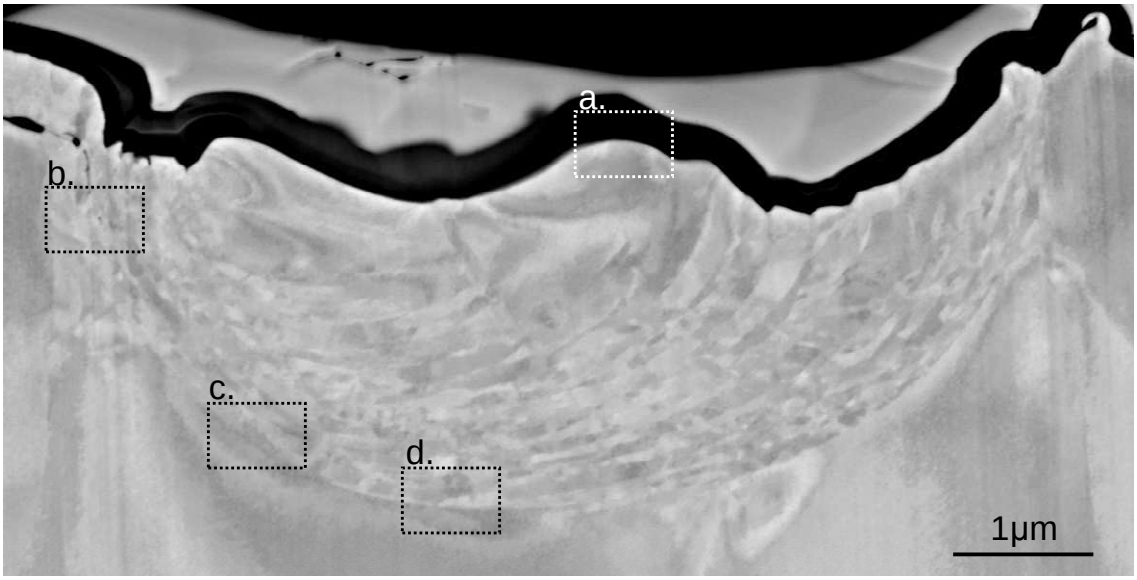


Figure IV- 15 : Lame mince du splat de tantale non traitée thermiquement. Les rectangles en pointillés représentent les zones d'analyses chimiques MET prises dans ce chapitre.

Etude microstructurale

L'impact sur le substrat a fortement déformé le splat : de forme irrégulière à l'origine, il est à présent lisse et arrondi à son interface avec le substrat (Figure IV- 15). De nombreux grains (et/ou cellules de dislocations) allongés et parallèles à l'interface se sont formés et seule l'extrême partie supérieure du splat, proche de la surface libre, est épargné par le phénomène. Ce splat présente ainsi une microstructure caractéristique des splats cold spray. Quant au substrat, il s'est seulement déformé plastiquement sans formation de nouveaux grains. Cela est dû aux très grandes dimensions du substrat (par rapport au splat) qui permettent de mieux accommoder les dislocations. Les images EBSD de la lame mince confirment ces observations (Figure IV- 16). Toutefois, devant la difficulté des électrons à traverser le tantale, la lame a dû être réamincie partiellement et il est difficile d'avoir une image de qualité sur l'ensemble de la lame. Nous allons nous intéresser uniquement à la zone la plus nette de la Figure IV- 16, c'est-à-dire le centre droit.

Même à un grossissement élevé, il est difficile de voir ce qui se passe aux interfaces entre le splat et le substrat (Figure IV- 17). En effet, l'indice de confiance indique que les signaux diffractés ne sont pas exploitables à ces endroits. La cause en revient à des zones fortement perturbées de tailles nanométriques. Ces endroits, où une amorphisation ou une recristallisation peuvent s'être produites, s'organisent en un arc de cercle le long de l'interface. Sa largeur est comprise entre 200 nm et 1µm.

Sur les analyses EBSD, le splat semble texturé, du moins dans la partie diffractant (image b de la Figure IV- 17). Les grains orientés vers <001> (en rouge-rose-jaune sur la Figure IV- 17) alternent avec des grains orientés vers <111> (en bleu-violet sur la Figure IV- 17). Entre chaque grain, une rotation comprise entre 52° et 60°, majoritairement à 57°, s'est effectuée (Figure IV- 18). Ces rotations se sont principalement produites autour de l'axe <221>. L'analyse fine des figures de pôles montre que cette succession de rotations suit un mouvement général et continu entre les grains du splat d'une même famille de plan (Figure

IV- 19 et Figure IV- 20). Ce mouvement, de type rotationnel, est également observable sur les mesures de désorientations (Figure IV- 18).

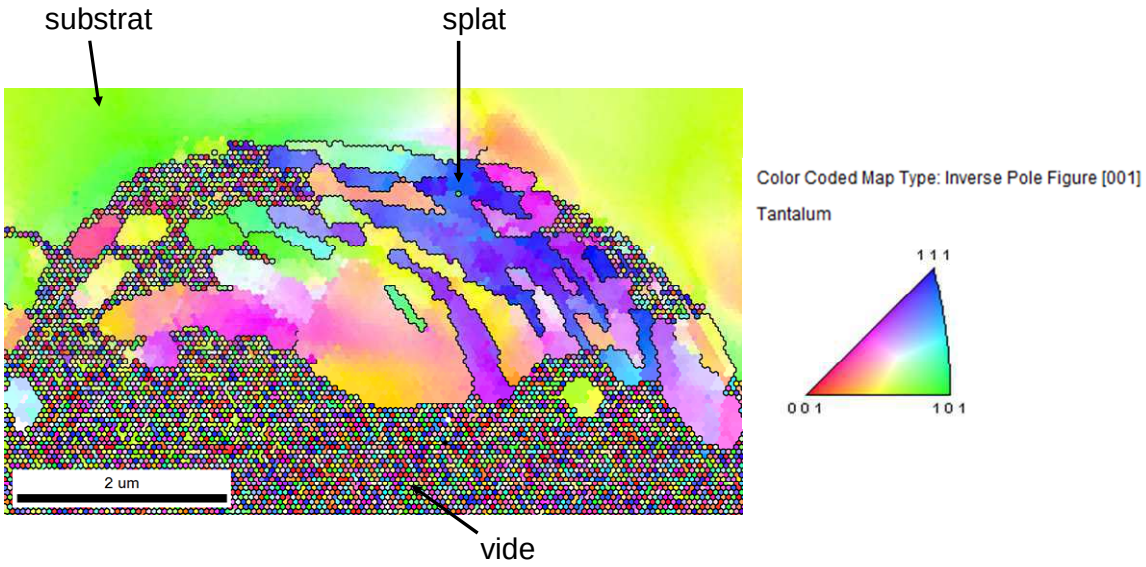


Figure IV- 16 : Vue obtenue par EBSD de la lame mince du splat non oxydé (colorisation selon la figure de pôles inversée). On note que l'orientation du splat est inversée par rapport à la Figure IV- 15.

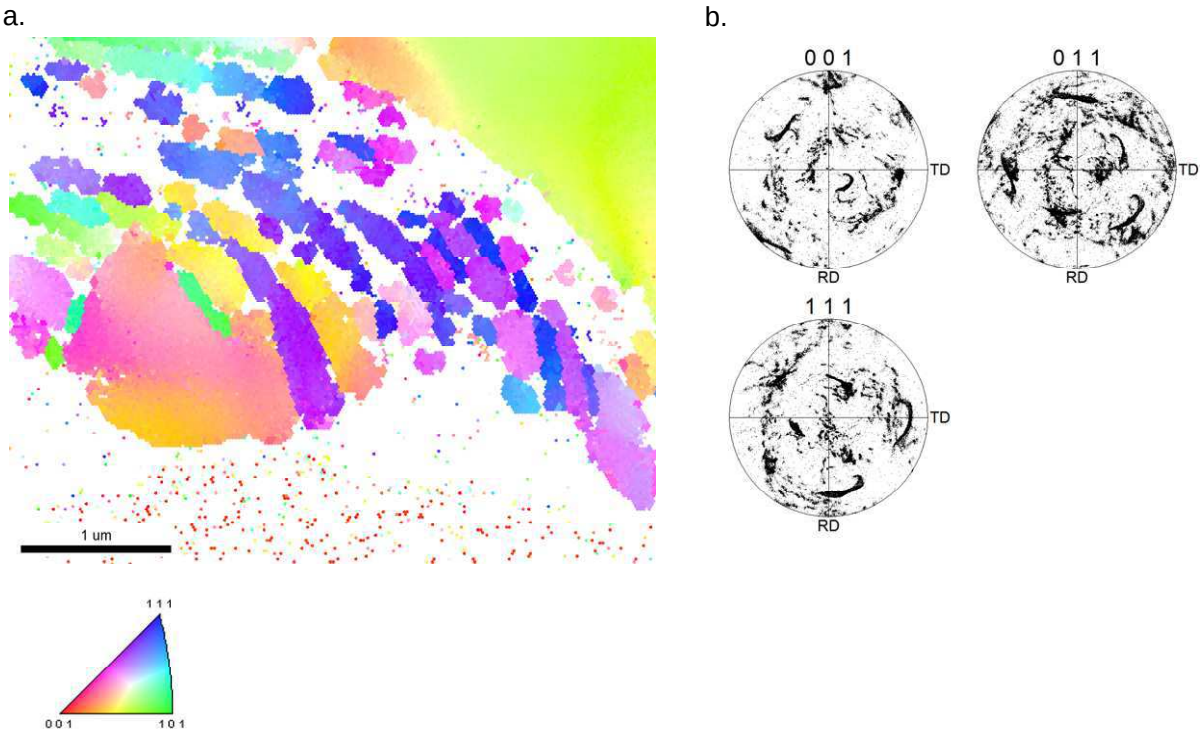


Figure IV- 17 : Détail de l'observation de la lame mince par EBSD en a (colorisation selon la figure de pôles inversée et l'indice de confiance), les figures de pôles correspondantes étant en b.

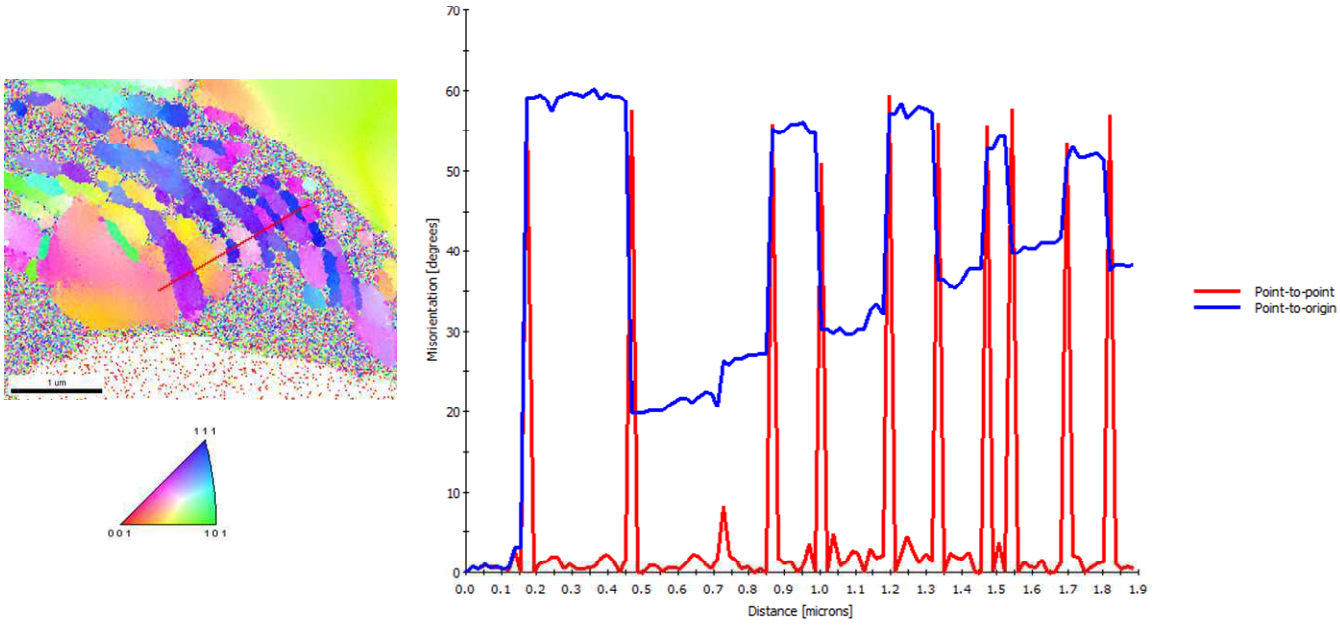


Figure IV- 18 : Désorientation des grains suivant le trait rouge sur le cliché EBSD (origine du profil en bas à gauche du trait).

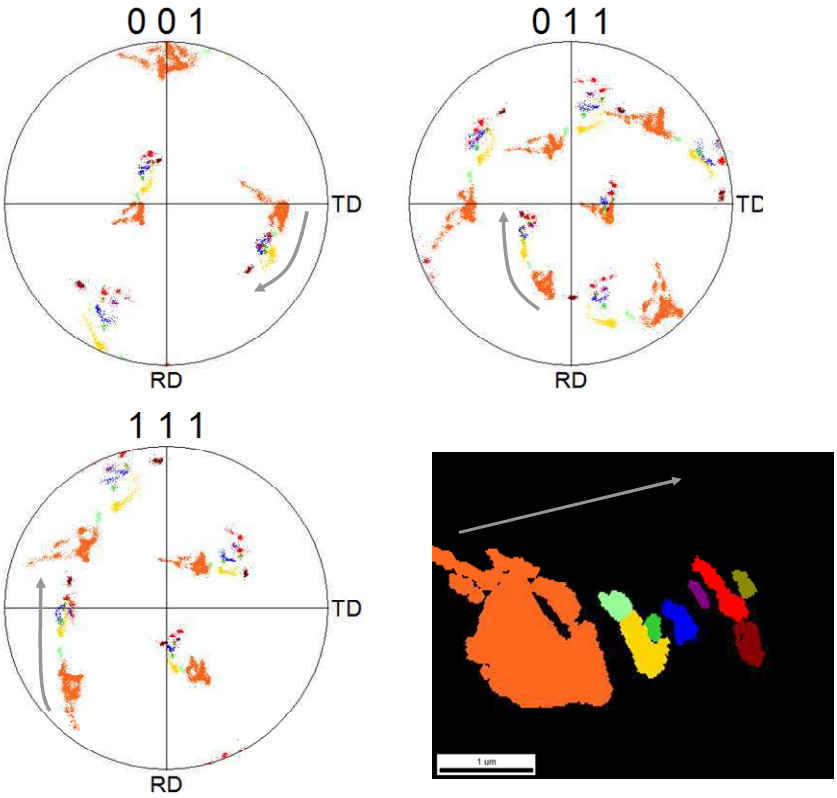


Figure IV- 19 : Figures de pôles d'une sélection de grains dont l'orientation est proche de {011}. Grains choisis sur le splat de la Figure IV- 17.

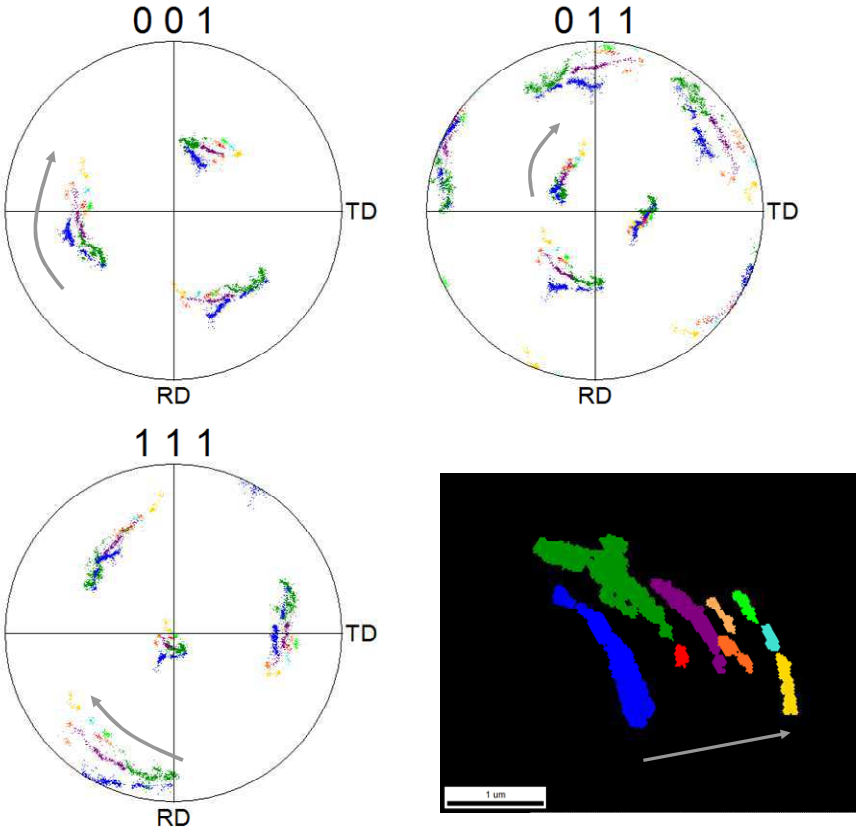


Figure IV- 20 : Figures de pôles d'une sélection de grains dont l'orientation est proche de {111}. Grains choisis sur le splat de la Figure IV- 17.

Pour les métaux cubiques centrés, on observe une double texture en [111] et [001] si les plans de glissements actifs sont {111} et soit {112}, soit {123} [SCH50]. Ce type de microstructure a déjà été observé dans le cas de chargement dynamique du tantale [HOU11]. Ici, nous sommes en présence de forces de cisaillement tridimensionnelles dont les directions évoluent en fonction de leur localisation de la déformation au sein de l'échantillon. Il est donc difficile de déterminer les directions de sollicitations pour notre échantillon dont nous observons qu'une coupe. Nous pouvons dire cependant que les plans de glissements activés sont bimodaux.

Outre ces désorientations inter-granulaires, les grains présentent aussi des microstructures perturbées en leur sein. Ainsi, les grains dont l'orientation est proche de <001> présentent une torsion intra-granulaire, constante avec la distance et est estimée à 17°.µm^{-1} (Figure IV- 18 et analyse de désorientation du plus gros grain sur la Figure IV- 21). Les autres grains, orientés selon le plan d'axe <111>, possèdent une microstructure stable et régulière puisque la désorientation varie alors d'une amplitude de 2° (Figure IV- 18). Notons que lors de la simulation d'un soudage de tantale par explosion, il a été démontré que les microstructures de tantale orientées suivant les plans {111} étaient plus stables que celles orientées suivant {001} [SCH98]. Les résultats de cette étude semblent donc confirmer la bibliographie.

Quant au substrat, aucune recristallisation n'est visible à l'interface et seules de légères rotations microstructurales localisées sont constatées (Figure IV- 16). Elles peuvent ainsi atteindre 7° sur quelques centaines de nm (Figure IV- 21).

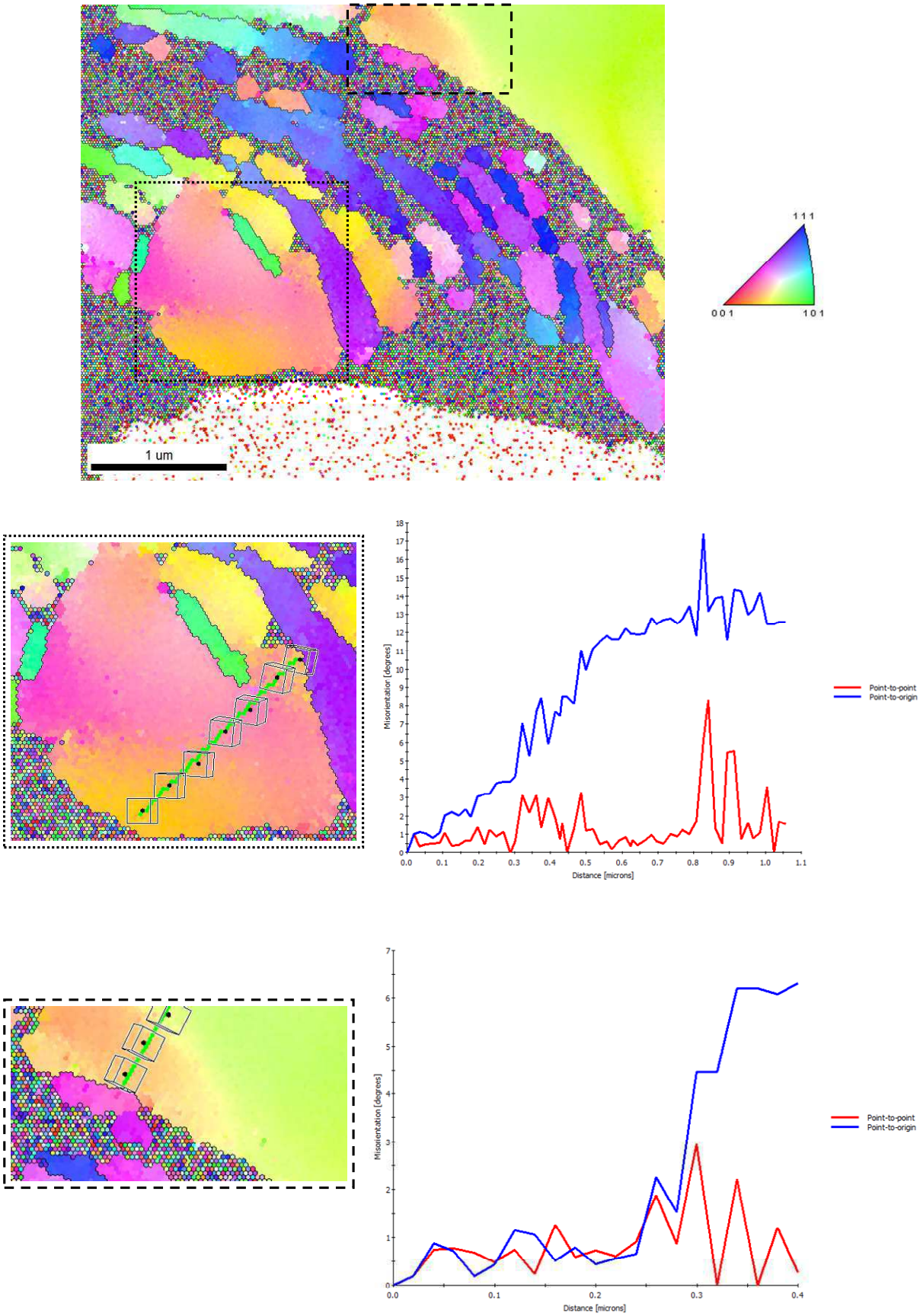


Figure IV- 21 : Désorientations dans un grain du splat et dans le substrat de tantale à proximité de l'interface.

Si les analyses EBSD nous ont permis d'appréhender la microstructure du splat dans sa globalité, les observations MET les complètent et conduisent à lever le voile sur les mécanismes présents aux interfaces. Ainsi, il est possible de voir qu'à proximité des interfaces, la microstructure du splat est constituée de nanograins cristallisés et/ou de cellules de dislocations (images a et b de la Figure IV- 22). Ils se répartissent en bande à peu près parallèle à l'interface et, contrairement aux larges nanograins observés par EBSD, ils sont de deux sortes. Dans un premier cas, ils se présentent sous la forme de grains allongés dont la largeur est d'au moins 100 nm et la longueur de plusieurs centaines de nm. Pour la seconde sorte, il s'agit de grains plus petits et réguliers (indiqués par les flèches en pointillés orange sur les images a et c de la Figure IV- 22). Leur largeur est comprise entre une vingtaine et une cinquantaine de nm et leur longueur entre 50 et 100 nm environ. La densité de dislocations au sein des deux sortes de grains est très importante. La répartition des bandes peut cependant être perturbée : la Figure IV- 23 montre par exemple une zone comportant des petits grains et qui parcourent le splat sans suivre l'interface (à partir du coude de l'interface jusqu'au bas de l'image). Les zones extrêmement perturbées, sièges d'intenses sollicitations, se situent donc soit parallèlement à l'interface, soit suivant des diagonales dans les « coins » du splat. Compte tenu de la littérature (chap.1 §1.3) et de ces observations, nous pouvons dire que ces sollicitations extrêmes sont comparables à du cisaillement adiabatique.

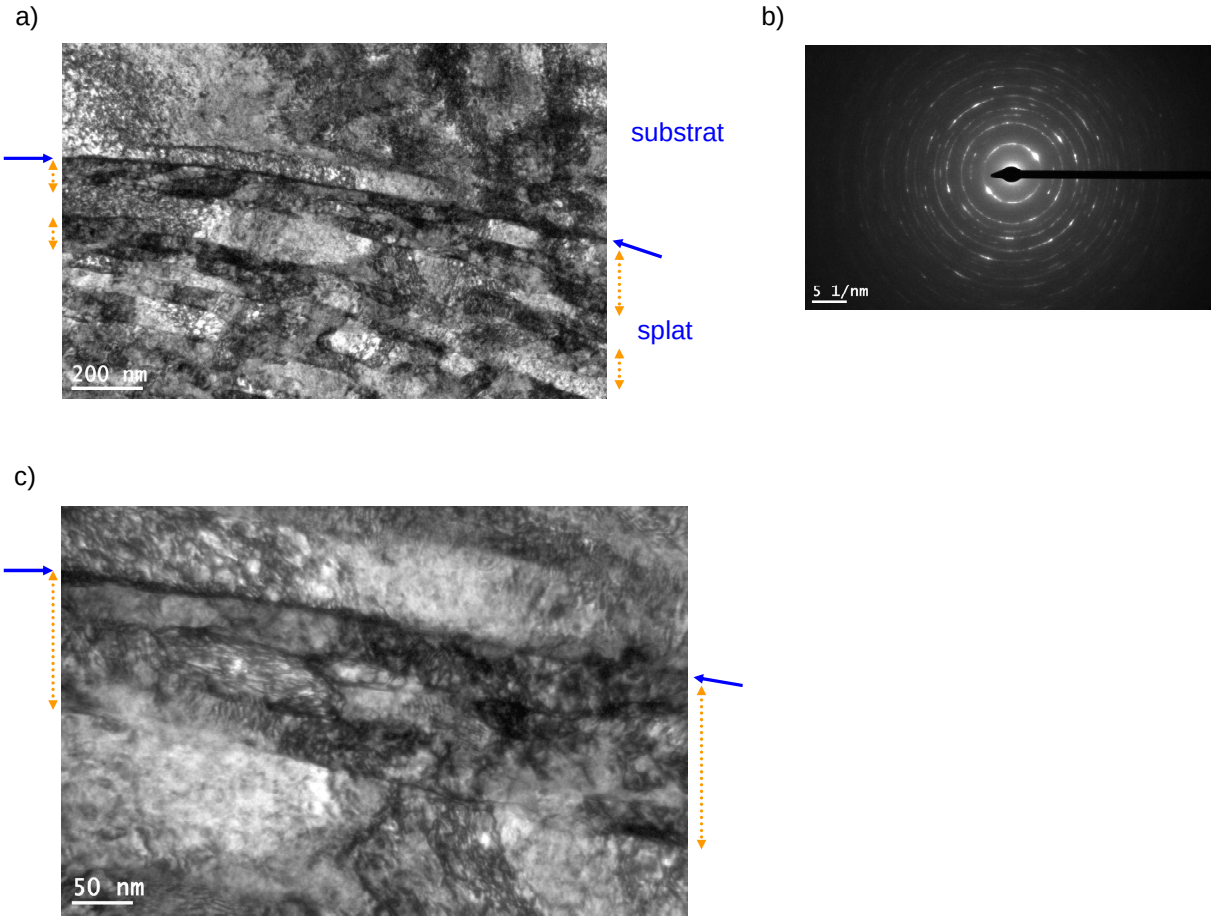


Figure IV- 22 : Interface entre un splat de tantale non oxydé et un substrat de tantale (clichés MET). L'image a) est un agrandissement de la zone d indiquée sur la Figure IV-15. L'image b) correspond au spectre de diffraction de l'image a). L'image c) est un agrandissement du centre de l'image a).

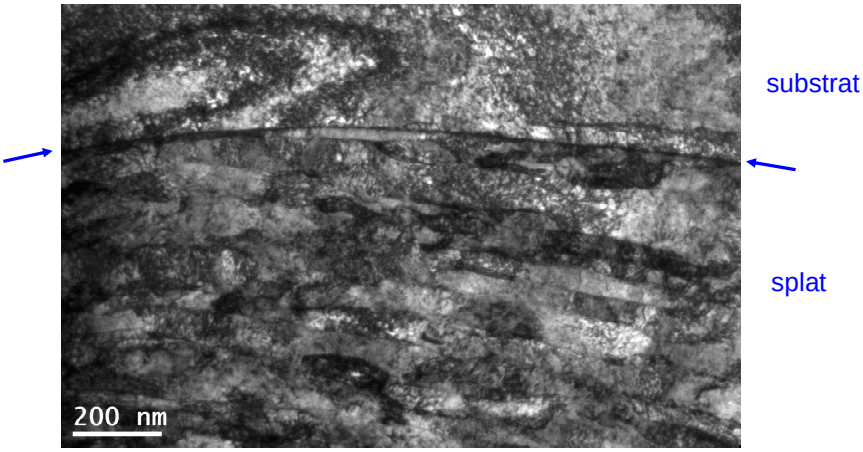


Figure IV- 23 : Interface entre un splat de tantale non oxydé et un substrat de tantale (cliché MET). Agrandissement entre les zones c et d indiquées sur la Figure IV- 15.

Nous allons, à présent, nous intéresser aux phénomènes de restauration et de recristallisation. En préambule, on note que lors de son impact, le splat est soumis dans son volume à un gradient de vitesse de déformation et à un gradient de température. Comme nous l'avons vu via les observations EBSD et MET, les déformations engendrées par l'impact ne sont pas homogènes au sein du splat. Il n'est donc pas possible de généraliser sur l'ensemble du splat les mécanismes mis en jeu. Les zones les plus sollicitées, donc les plus concernées par la potentielle recristallisation dynamique, sont situées à proximité de l'interface avec le substrat. Nous nous intéressons donc préférentiellement à cette zone.

Nous avons vu qu'entre la restauration et la recristallisation dynamique, la microstructure varie peu. Les principales différences portent sur la densité de dislocations et la désorientation qui sont respectivement faible et aléatoire dans le cas d'une recristallisation et importante et dépendante de la direction de cisaillement dans le cas d'une restauration (chap.1 §1.3).

Le fait que les grains observés au MET contiennent une importante quantité de dislocations n'invalide pas directement la thèse de la recristallisation dynamique. En effet, les conditions nécessaires au processus de recristallisation dynamique, à savoir une forte déformation et une température élevée associées à une vitesse de déformation importante, ne peuvent être atteintes durant toute la durée de la déformation plastique. Il est possible que l'impact de la particule à 600 $m.s^{-1}$ permette, dans un premier temps, de remplir ces conditions. Cependant, une fois ces conditions atteintes, les déformations plastiques peuvent continuer dans une moindre mesure, comme par exemple par effet d'amortissement. Cela peut également être dû à une vitesse de déformation moindre de l'avant de la particule qui a été simplement ralenti par l'obstacle que constitue le substrat. Cet effet peut être accru par le mouvement de l'arrière de la particule qui continue à une vitesse élevée alors que l'avant de la particule a été freiné : la face supérieure du splat va ainsi écraser le reste du splat. Les conditions nécessaires à la recristallisation dynamique ne sont alors plus atteintes mais la déformation continue. La densité des dislocations au sein des grains recristallisés augmente provoquant un écrouissage des grains.

Comme il n'a pas été possible de mesurer la désorientation entre les grains à cette échelle, les observations microstructurales ne permettent pas de mettre en évidence la prépondérance d'un mécanisme entre la restauration et la recristallisation dynamique. Nous allons donc nous intéresser aux critères théoriques caractérisant les mécanismes de déformation (chap.1 §1.3).

En première approximation, nous considérons que la recristallisation dynamique se produit à 0,4-0,5T_f, soit pour le tantale 1200-1500K [KOC89] [MEY95] [MEY01]. D'autres auteurs ont estimé que cette valeur vaut 1003K [BEC93]. Ces différences s'expliquent par le fait que la température de recristallisation dynamique n'est pas constante pour un même matériau : elle diminue lorsque les taux de déformation sont élevés [FRO82]. Nous décidons alors de prendre comme critère la valeur la plus critique, soit 1003K. Selon les simulations numériques, cette température n'est atteinte que pour des vitesses de projection de 1000 $m.s^{-1}$ [NIF12]. Il n'y aurait donc pas de recristallisation dynamique. Cependant, il existe un gradient de température et de taux de déformation dans le splat qui pourraient expliquer une hausse très locale de la température. D'autre part, les déformations plastiques ne sont pas identiques entre tous les grains [SCH98] et il est possible que localement, la déformation soit plus importante que la moyenne.

Il n'est ainsi pas possible de déduire avec certitude les mécanismes qui ont conduit à la recristallisation du splat. La restauration semble le mécanisme le plus probable et celui qui concerne la majorité du splat. Cependant, il n'est pas exclu qu'une recristallisation dynamique se soit produite très localement.

Etude chimique

Le splat est composé dans sa masse de plus de 99%at. de Ta et le substrat de 91%at. (analyses chimiques des lames minces). La composition chimique fluctue autour de sa valeur moyenne de 5%at. au sein du splat et 20%at. pour le substrat. Cela est sans doute dû à la préparation des lames minces et à la difficulté de doser l'oxygène.

La surface supérieure du splat présente une couche d'oxyde (Figure IV- 24). L'épaisseur de cette couche est la même que celle des particules de poudre non traitée, soit 5nm environ (chap.3 §2.2). Il n'a pas été possible de mesurer de manière fiable la quantité d'oxygène, le dépôt de tungstène perturbant les analyses.

Le substrat est, lui aussi, recouvert d'une couche d'oxyde (Figure IV- 25). Son épaisseur varie entre 2 et 7 nm et contient 65%at. d'O. Sa composition chimique se rapproche donc de TaO_2. Sous cette couche d'oxyde, de la diffusion d'oxygène est détectable sur 5 nm et le substrat contient alors 47%at. d'O.

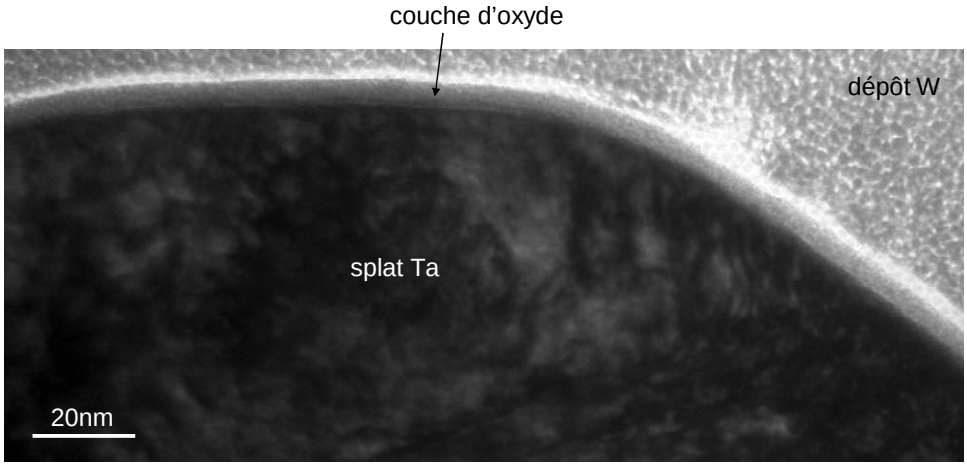


Figure IV- 24 : Surface libre d'un splat de tantale (haute résolution). L'image correspond à la zone a de la Figure IV- 15.

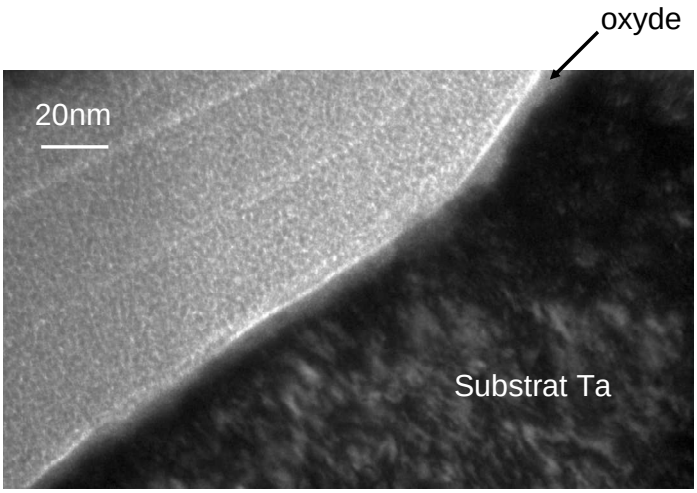
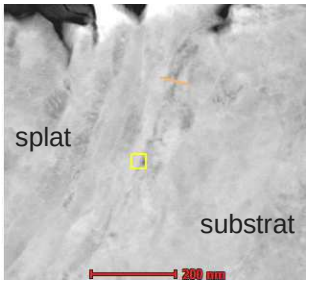
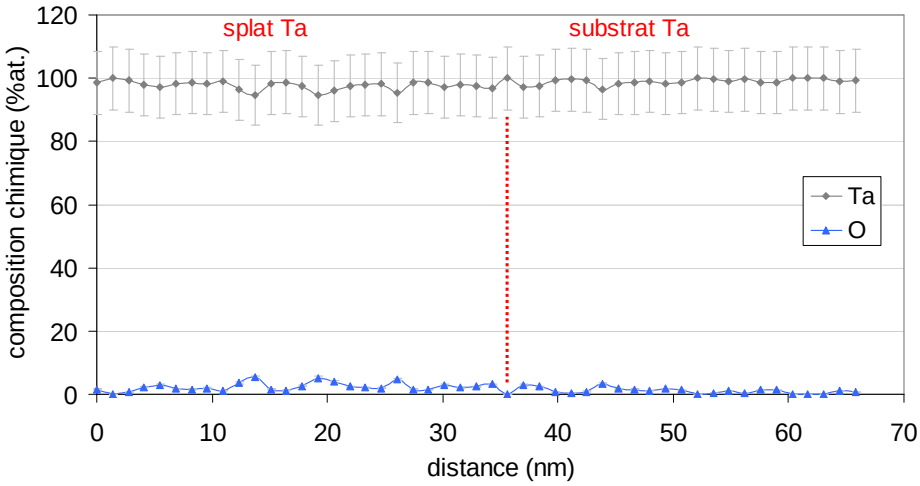


Figure IV- 25 : Surface du substrat de tantale (haute résolution).

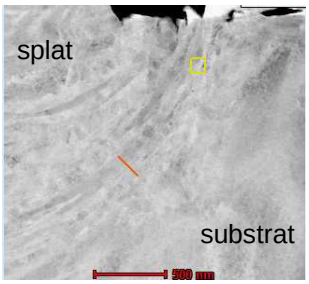
Les observations et les analyses chimiques tout le long de l'interface entre le splat et le substrat sont relativement identiques. L'interface est indétectable par analyse chimique. Aucune couche d'oxyde ou d'augmentation du taux d'oxygène n'ayant été détectée, cela signifie que la projection a provoqué une forte diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il a donc pu se créer des liaisons métalliques entre le splat et le substrat. Par ailleurs, ces liaisons sont suffisamment fortes pour empêcher le rebond du splat ou sa décohésion partielle, aussi bien en fond de splat que sur les bords.

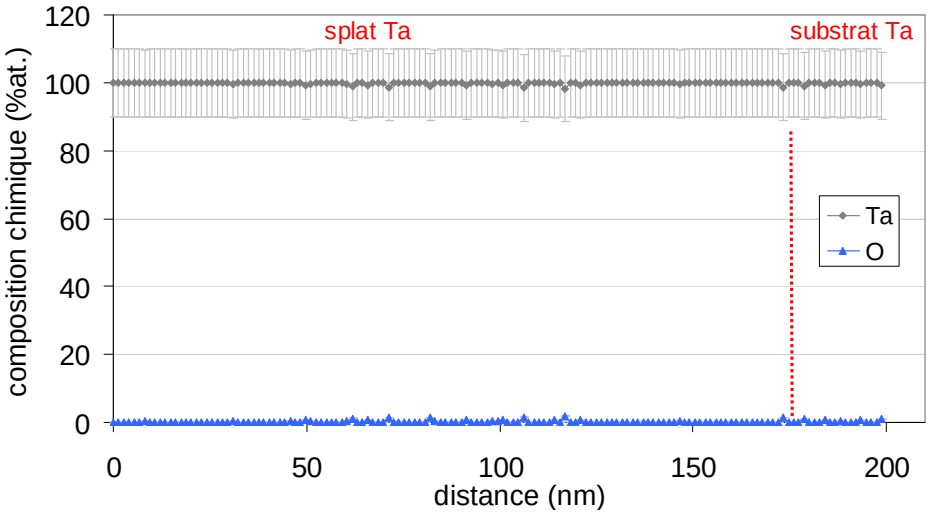
b.



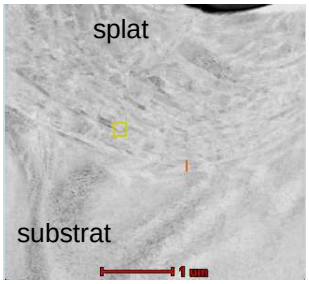


c.





d.



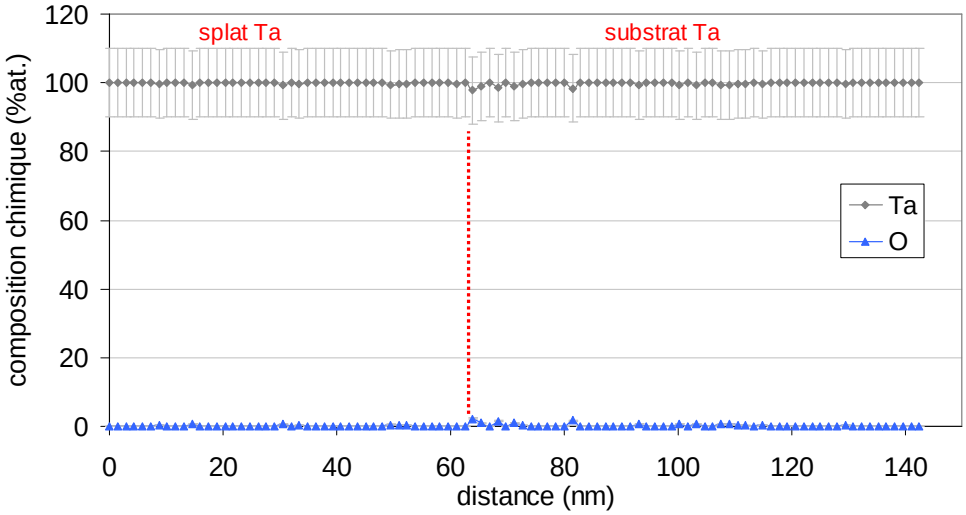


Figure IV- 26 : Interfaces entre le splat non traité et le substrat de tantale. Les images b, c et d correspondent aux zones indiquées par les mêmes lettres sur la Figure IV- 15.

- *Etude du splat oxydé*

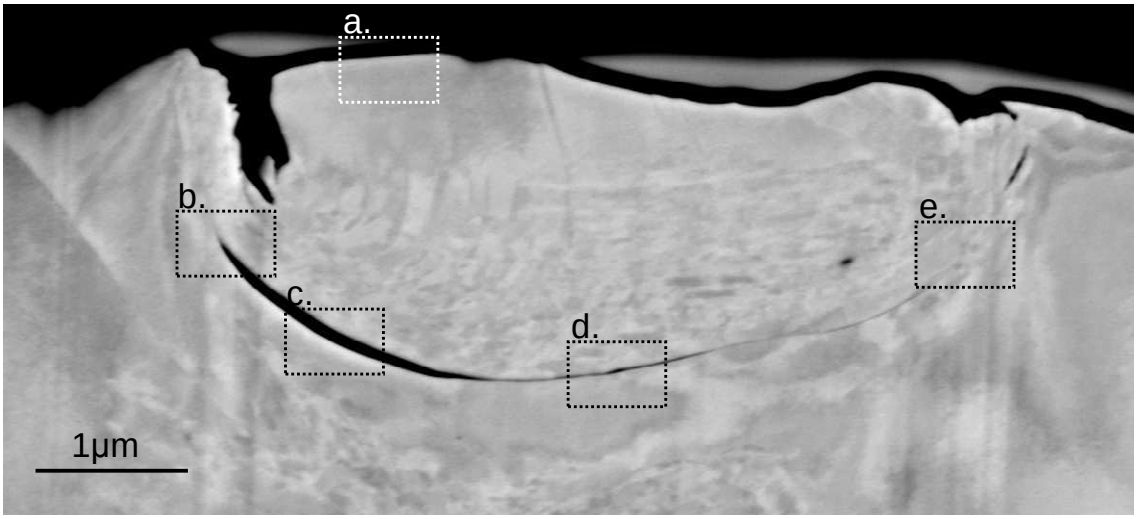


Figure IV- 27 : Lame mince du splat de tantale oxydé. Image avec zones d'observation MET.

Par rapport au splat non traité, le splat oxydé a été moins déformé par l'impact et sa partie supérieure indemne semble plus importante (Figure IV- 27). De la même façon que pour ce dernier, des grains allongés et parallèles à l'interface se sont créés dans la partie inférieure du splat. Malheureusement, la lame mince du splat oxydé ne diffracte pas et il ne nous a pas été possible d'étudier son orientation cristalline. Nous allons donc étudier ce splat par MET. Comme pour le splat non traité, la lame était tout d'abord trop épaisse et il a été nécessaire de la réamincir. Pour des raisons techniques, cela n'a été effectué que sur la moitié de la lame et plus précisément sur la moitié droite de la Figure IV- 27.

Etude microstructurale

La qualité de l'interface entre le splat et le substrat varie considérablement selon la localisation. Elle semble excellente sur les côtés du splat (zone e et au dessus de la zone b de la Figure IV- 27), moyenne en fond de splat (zone d de la Figure IV- 27) et sans adhérence sur le fond gauche du splat (zones b et c de la Figure IV- 27). A la surface du splat, les bourrelets visibles sur les côtés sont les témoins du déplacement de matière qui s'est effectué du fond du splat jusqu'à la surface.

A l'interface, entre les zones d et e de la Figure IV- 27, on observe dans le splat une bande d'une largeur comprise entre 100 et 200 nm (délimitée par les flèches pointillées orange sur la Figure IV- 28). Cette bande semble être continue et homogène le long de l'interface, tout du moins sur la moitié droite ré-amincie (la plus grande épaisseur de lame de la partie gauche limite la visibilité et empêche de statuer à ce propos). Contrairement à ce que pourraient laisser penser les images de la Figure IV- 28, cette bande comporte un très grand nombre de dislocations dont la densité est visuellement similaire à celle des grains recristallisés allongés. Ces derniers sont présents plus en profondeur du splat et se répartissent en bandes plus ou moins parallèles à l'interface (image a de la Figure IV- 28). La taille de ces grains est similaire à ceux observés sur le grain non traité. Entre la bande et les grains recristallisés, on observe une zone floue où il est difficile de distinguer des grains (image b de la Figure IV- 28). Quelques petits grains sont visibles entre les grains allongés et cette zone. On en déduit que les efforts de cisaillement à cet endroit ont dû être très

importants. Cela a également dû être le cas à l'interface, zone où se trouve la large bande homogène. On attribue cette absence de restauration et/ou recristallisation à la présence d'oxygène dissous. Cette inhibition peut être expliquée par la gêne dans le déplacement des dislocations due aux atomes d'oxygène. Cet effet influence tout particulièrement le phénomène de restauration.

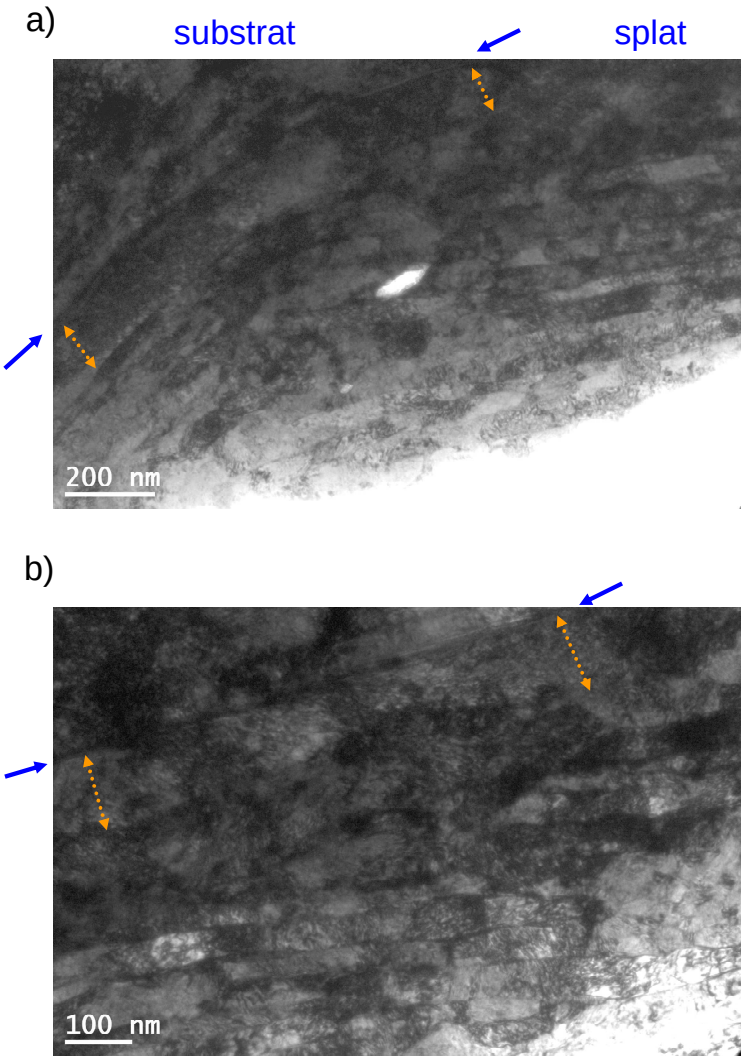


Figure IV- 28 : Interface entre le splat oxydé et le substrat. Les images ont été prises entre les zones d et e de la Figure IV- 27 (images MET).

Ces observations confirment donc indirectement les résultats de l'étude portant sur les poudres : une diffusion d'oxygène s'est bien effectuée sur les particules (chap.3 §2.3). Nous l'avions estimé au maximum à une centaine de nm pour ce traitement thermique. Sur cette lame mince, nous voyons que la profondeur de diffusion peut être plus importante (elle atteint par endroit 200 nm). Cette différence entre le calcul sur particule et ce splat peut provenir de l'approximation selon laquelle la particule initiale ne contient pas du tout d'oxygène dissous. Cela peut également venir du fait qu'on a estimé la diffusion de l'oxygène à partir d'un mécanisme de diffusion en volume, et non pas de diffusion aux joints de grains, mécanisme habituellement prépondérant à faibles températures.

Etude chimique

Le splat est composé dans sa masse de plus de 99%at. de Ta et le substrat d'environ 95%at. de Ta. De plus, notons que la surface supérieure du splat est recouverte d'une couche d'oxyde dense et épaisse de 6nm environ (Figure IV- 29). Elle est donc plus faible que celle trouvée sur la particule de poudre oxydée (chap.3 §2.2). Par ailleurs, la couche d'oxyde contient 35%at. d'O, ce qui correspond à la composition stœchiométrique de l'oxyde Ta_2O. Cela est en accord avec les analyses précédentes portant sur la poudre (chap.3 §2.1 et §2.2). Les différences d'épaisseur d'oxyde entre les deux lames minces proviennent du fait qu'on observe des particules singulières et différentes. Par exemple, les poudres étant irrégulières, rien ne garantit que la surface spécifique, paramètre important pour l'oxydation de poudre, ait été la même. Il est également possible que certaines particules de poudre aient été oxydées de manière hétérogène.

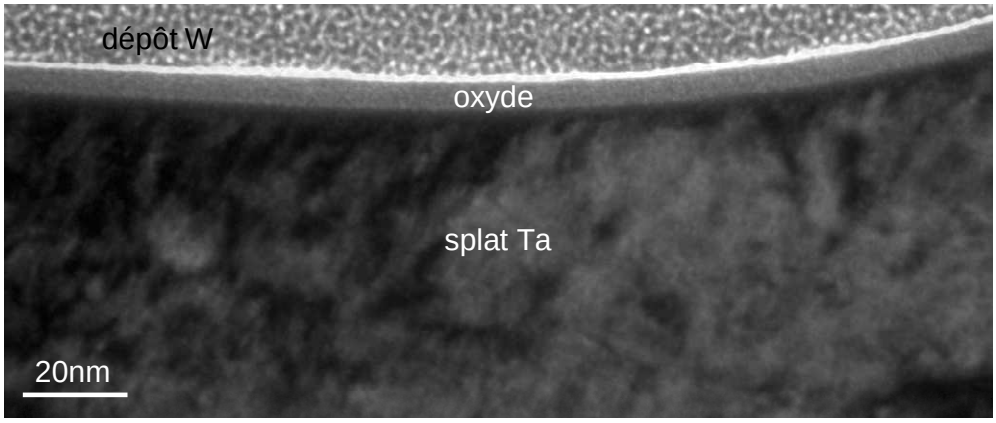


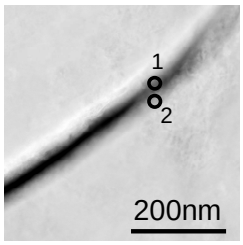
Figure IV- 29 : Surface libre d'un splat de tantale oxydé. L'image correspond à la zone a de la Figure IV- 27.

De la même manière que sur la lame de splat non oxydée, le substrat est recouvert d'une couche d'oxyde d'une épaisseur comprise entre 3 et 6nm. Il n'a pas été possible d'en déterminer la nature, le revêtement de tungstène perturbant les analyses. Une diffusion d'oxygène est également détectable sur quelques nm de profondeur.

En ce qui concerne les interfaces splat/substrat, les analyses chimiques montrent une variation de composition chimique avec la qualité de l'adhésion.

Aux endroits de décohésion, le substrat et le splat sont recouverts d'une couche d'oxyde. Cette couche est composée d'une dizaine de %at. d'O pour le splat et entre 20 et 30%at. d'O pour le substrat (images b et c de la Figure IV- 30). Les épaisseurs de ces couches sont estimées à 7-8nm. En outre, on observe de la diffusion d'oxygène dans le substrat sur une vingtaine de nm. En haut à droite de l'image b de la Figure IV- 30, on peut distinguer à l'interface un surplus de matière qui assure la liaison entre le splat et le substrat. Il s'agit de la matière remontée du fond du splat lors du « nettoyage » de surface à l'impact. Cependant, cette élimination de couche d'oxyde ne s'est pas effectué complètement (analyses b et c de la Figure IV- 30) et seule une partie de l'extrême surface, donc des oxydes, a été retirée.

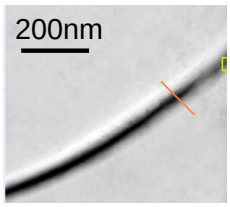
b.

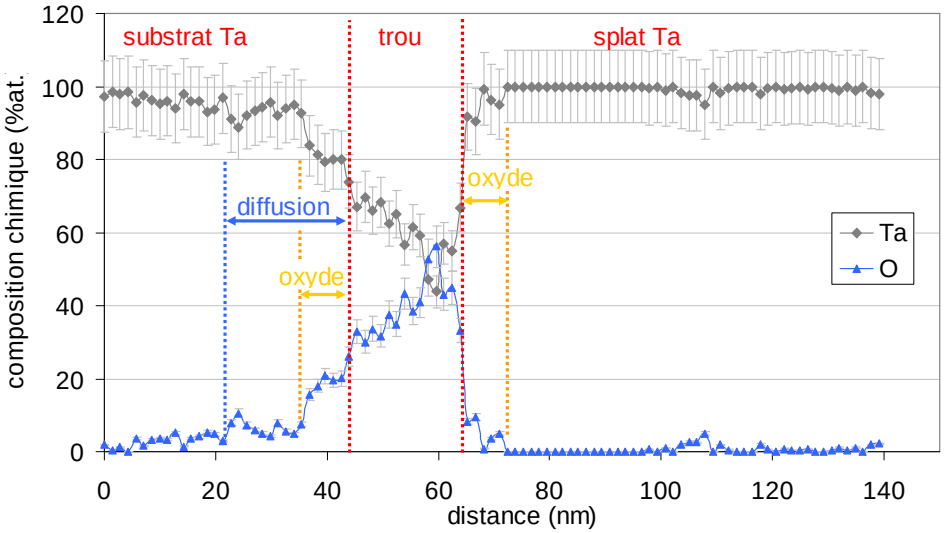


Point 1 : 80.27 ±8.03%at Ta
19.72 ±1.98%at O

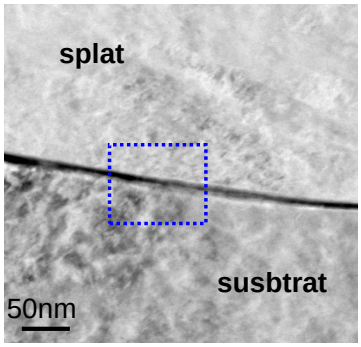
Point 2 : 72.71 ±7.27%at Ta
27.28 ±2.73%at O

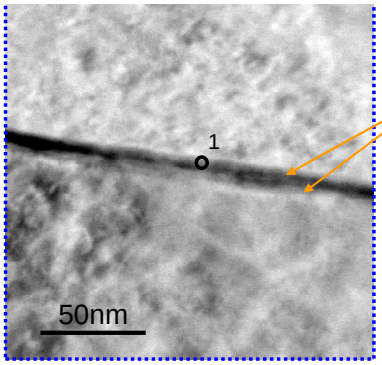
c.





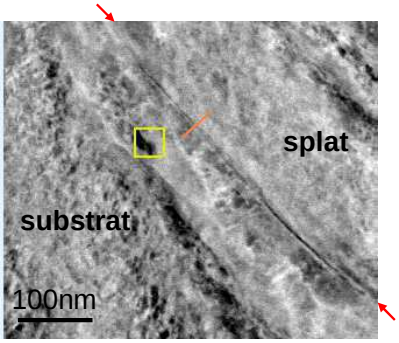
d.





Point 1 :
80.32 ±8.03%at Ta
19.67 ±1.97%at O

e.



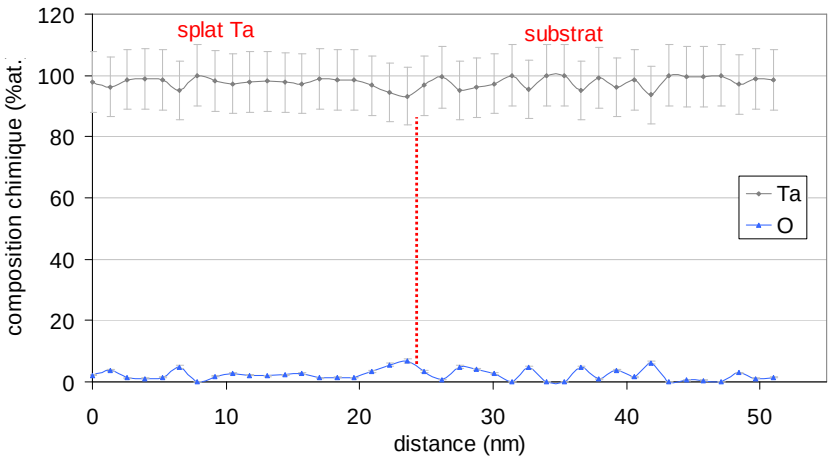


Figure IV- 30 : Interface entre un splat oxydé et un substrat de tantale. Les images b, c, d et e correspondent aux zones indiquées par les mêmes lettres sur la Figure IV- 27.Les flèches rouges sur l'image e indiquent l'interface.

En plus des zones de décohésion, une suppression partielle des couches d'oxyde est visible aux interfaces d'adhérence moyenne. On y voit des surfaces nettes, sans oxyde alternant avec des agglomérats d'oxydes (image d de la Figure IV- 30). La liaison d'interface est réalisée via le contact des oxydes du substrat et du splat entre eux. Ces oxydes ont une épaisseur qui varie entre 0 et 7nm chacun. Selon les mesures de composition chimique, la teneur en oxygène de ces oxydes est de 20%at., ce qui correspond à du Ta_4O. Cette modification de nature d'oxyde est étonnante mais comme cette donnée est le résultat d'un unique pointé, il est difficile de conclure significativement.

Quant aux interfaces de bonne qualité (image e de la Figure IV- 30), il n'est pas possible d'en déterminer la localisation avec les analyses chimiques seules : aucune augmentation de la teneur en oxygène étant visible. A ces endroits, un « nettoyage » complet des surfaces s'est donc effectué.

- *Influence de l'oxydation sur l'adhérence des splats*

Rappelons en préambule que l'oxydation des particules de poudre a conduit à épaissir la couche d'oxyde présente à la surface pouvant modifier la composition. Une diffusion d'atomes d'oxygène en solution solide s'est également produite ce qui a augmenté la dureté des particules.

Avant de comparer en détail les deux splats, on peut s'interroger sur l'influence de la vitesse de projection. En effet, il n'est pas possible de garantir une vitesse identique à deux particules. Les deux splats sont le résultat de deux particules singulières projetées à des vitesses probablement différentes. Il est alors impossible de comparer les taux de déformation des splats. Cependant, certains phénomènes observés, comme ceux concernant la recristallisation des splats et l'épaisseur de la couche d'oxyde, peuvent être comparés. Plus précisément, nous pensons que la vitesse ne peut expliquer à elle seule les différences de suppression d'oxydes superficiels pour le splat oxydé et encore moins la non-recristallisation observée à proximité de l'interface splat oxydé/substrat.

L'observation des lames minces de splats a mis en évidence leur forte proximité morphologique et microstructurale. Pour les deux splats, une importante déformation plastique a conduit à un arrondissement de la moitié inférieure du splat et à la suppression d'une partie de la couche d'oxydes aux interfaces. De la matière a ainsi été remontée du fond du splat jusqu'à la surface. De nombreux nanograins allongés et formant des bandes parallèles à l'interface sont visibles sur une grande partie des splats. La densité de dislocations au sein de ces nanograins est très importante. Ces splats semblent donc avoir été soumis au même genre de sollicitation, à savoir un cisaillement adiabatique. Dans leur ensemble, les deux particules projetées se sont donc comportées d'une manière très proche à l'impact.

Cependant, il existe des différences notables entre les deux splats. Le plus visible porte sur l'adhérence : alors que le splat non traité a une excellente liaison avec le substrat, l'adhérence du splat oxydé est variable, allant d'une liaison excellente à une décohésion sur au moins 1µm. Les différences de qualité d'adhérence peuvent être directement liées à la présence d'oxyde à la surface du splat. A une bonne adhérence correspond une absence d'oxyde, à une adhérence moyenne une présence d'oxyde intermittente et à une décohésion une présence continue d'oxyde. L'épaisseur de cet oxyde est toujours inférieure à celui initialement présent à la surface de la particule. Ainsi, à l'impact, un « nettoyage » de la particule s'effectue via les jets de matière sur les bords, et meilleur est le « nettoyage », meilleure est l'adhérence.

On peut se demander à présent à quoi sont dues ces variations de diminution de couche d'oxydes. La nature de l'oxyde ne variant que partiellement entre une particule de référence et une autre oxydée (chap.3 §2.1 et §2.2), on ne peut pas attribuer ce phénomène uniquement à des modifications de propriétés de l'oxyde. Nous savons également que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente mais il semble étonnant que la modification de quelques nm de matière influe à ce point sur l'adhérence et surtout face à l'ampleur des sollicitations et des déformations plastiques qui en résultent. En revanche, le phénomène de diffusion de l'oxygène porte sur une centaine de nm de profondeur (chap.3 §2.3) ce qui a pour conséquence de durcir le matériau (chap.3 §3.1, [PUH70]). La capacité de la particule à se déformer s'en trouve réduite ce qui a pour conséquence directe de diminuer l'efficacité du « nettoyage » de surface à l'impact. La couche d'oxyde parcellaire résultante limite voire empêche l'adhérence qui devient variable et localisée

4.1.3 Déformation plastique des splats (compléments)

Dans la partie précédente, nous venons de voir l'importance probable de la diffusion d'oxygène dans l'adhérence des particules. Ce résultat s'est fondé sur l'observation de lames minces et de la mise en évidence des mécanismes en jeu. Il serait intéressant d'effectuer d'autres essais afin de conforter ces analyses. Pour cela, nous avons tout d'abord projeté des particules de poudre dont la teneur en oxygène varie sur des substrats polis. Puis, de la poudre brute a été projetée sur des substrats dont la rugosité varie. Nous allons pouvoir ainsi mieux appréhender la capacité de déformation des particules de poudre.

4.1.3.1 Splats de tantale sur substrat poli

Une manière d'aborder la question de la déformation plastique des particules est de calculer l'étalement des splats. Il est obtenu en calculant le rapport entre la hauteur d'un splat sur son diamètre. Ainsi, plus cet indice est faible, plus l'étalement est important. Le ratio d'étalement n'est ainsi pas représentatif de l'adhérence des particules sur le substrat [GOL10], mais renseigne uniquement sur la capacité de déformation d'un splat sur un substrat donné.

Remarques préalables concernant la méthode de mesure d'étalement des splats:

1) Les échantillons étudiés consistaient en des splats de tantale sur des substrats de cuivre ou de tantale. Lors de l'obtention de ces échantillons, la vitesse de projection des particules était de 700 $m.s^{-1}$ lorsque le substrat était en cuivre et de 600 $m.s^{-1}$ lorsqu'il était en tantale. Cependant, la vitesse à l'impact n'a pas de conséquences sur l'étalement des splats [ROL10]. De plus, l'étalement n'étant pas influencé par la taille des particules [ROL10], nous allons pouvoir comparer l'ensemble des échantillons entre eux.

2) L'étalement des splats de tantale sur substrat de cuivre a été mesuré sur coupes métallographiques. Il n'a pas été possible d'utiliser la même méthode pour les substrats de tantale car il est impossible de distinguer le substrat du splat (et une attaque aurait trop faussé les mesures). L'étalement a alors été déterminé lors de l'essai d'adhérence par « scratch test » modifié (chap.4.1.2.2.1).

L'ensemble des résultats (Figure IV- 31) montre que l'étalement des splats reste constant quelles que soient la teneur en oxygène de la poudre et la nature du substrat. A l'échelle du splat, la déformation plastique ne semble donc pas affectée par l'augmentation de sa teneur en oxygène. Cependant, ces mesures ne tiennent pas compte des modifications locales, comme aux interfaces par exemple. En outre, pour qu'une différence soit visible, il faudrait qu'elle porte sur plusieurs µm, ce qui est très important.

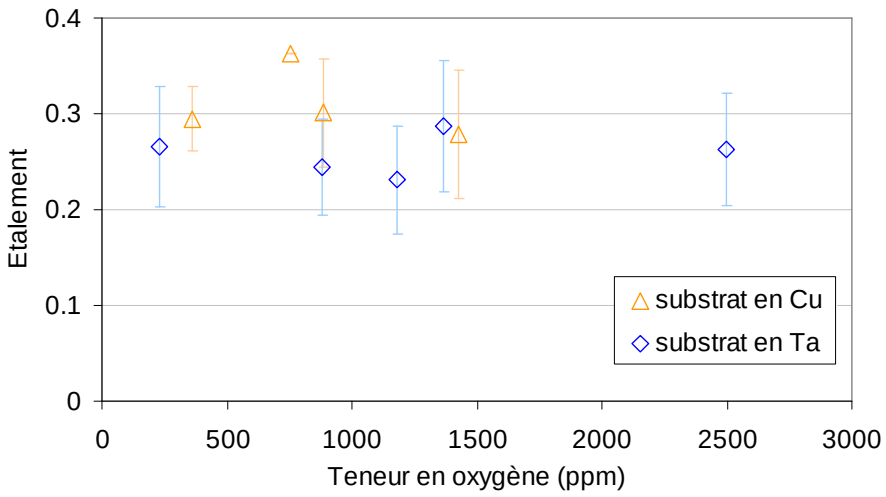


Figure IV- 31 : Etalement des splats de tantale sur substrat de cuivre et de tantale.

4.1.3.2 Splats de tantale sur substrat structuré par laser

Afin d'étudier la capacité des splats à se déformer sur des angles et des surfaces non planes, des particules de la poudre initiale ont été projetées sur des substrats structurés. Ces substrats en tantale ont ainsi vu leur géométrie de surface être modifiés en 4 sortes différentes : poli, structurés par laser de type S1, S2 et S3 (chap.2 §1.3.2.2). Les structures S1 et S2 consistent en des trous sphériques de diamètre, profondeur et densité différentes. La structure S3 est un simple décapage laser. Alors que les deux premières sortes de structuration laser servent à établir des liens entre la construction du dépôt et la rugosité de surface, le décapage permet d'avoir des échantillons témoins de l'influence du laser seul.

La structuration laser s'est accompagnée de la formation d'oxydes présents en très faible quantité (Tableau IV- 1). Une augmentation des contraintes au sein du matériau est également constatée (Figure IV- 32).

Substrats	Oxydes présents (dans l'ordre décroissant d'importance)	Epaisseur couche d'oxyde (nm)
Poli	Ta_2O, Ta_2O_5	Entre 3 et 7 *
Structuré S1	Ta_2O, Ta_2O_5	4,7 **
Structuré S2	Ta_2O_5	Non mesuré
Structuré S3 (décapé)	Ta_2O, Ta_2O_5	Non mesuré

*Tableau IV- 1 : Caractéristiques chimiques de la surface des différents substrats de tantale. Les oxydes ont été déterminés par DRX. L'épaisseur de la couche d'oxydes a été estimée par observation de lames minces (*) et par microsonde (**, méthode des couches minces).*

Lors d'une structuration laser, les effets du choc laser sur la surface sont habituellement considérés comme comparables à ceux d'un grenaillage [PEY95] [KAS01]. En effet, ils conduisent à un durcissement local provoqué par la génération et la migration de dislocations. Le glissement et la symétrie plane sont les modes de déformation actifs durant la structuration. Dans le cas du tantale, les déformations planes étant peu nombreuses, le durcissement est plutôt attribué à l'augmentation de la densité de dislocations [KAS01]. Ce résultat est cependant à nuancer selon l'intensité du choc laser. A faible pression, on observe des dislocations, et à plus fortes pressions, des macles et des transformations de phase [LU12]. Dans cette étude, compte tenu des paramètres expérimentaux, les contraintes sont de compression, concentrées à la surface et probablement dues à l'augmentation de la densité de dislocations.

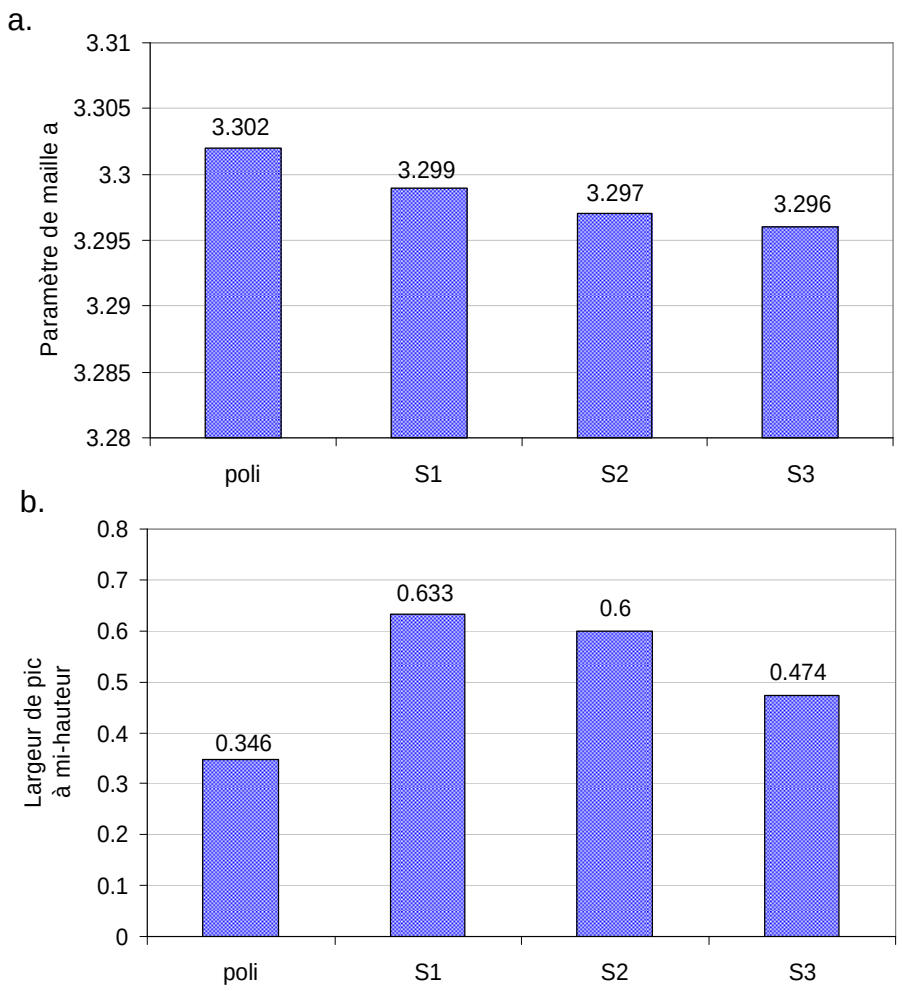


Figure IV- 32 : Analyses DRX de la surface des substrats de tantale poli, structurés de type S1, S2 et S3.

Les splats déposés à la surface de substrats S1 semblent relativement peu influencés par la structuration. Ainsi les splats, ayant adhéré ou rebondi, ont fortement déformé le substrat conduisant à la fermeture des trous créés lors de la structuration (images b et d de la Figure IV- 33). Notons cependant que les petites particules, c'est-à-dire dont la granulométrie est proche du diamètre des trous, et les bords des plus grosses particules peuvent suivre la rugosité de surface (images b et c de la Figure IV- 33). On peut se demander si ce type de rugosité ne permet pas ainsi un meilleur ancrage des particules. La comptabilisation du nombre de rebonds répond à cette question : il n'y a, de ce point de vue, aucune amélioration ou dégradation, des qualités d'adhérence au substrat (Figure IV- 36). Le calcul du diamètre moyen des splats adhérant confirme, sous un autre aspect, ce résultat : les particules semblent adhérer de la même manière entre un substrat poli et un structuré de type S1 (Figure IV- 37). Ce diamètre moyen est identique à la granulométrie moyenne des particules. Les différences de rugosité, de composition chimique à l'extrême surface et de contraintes résiduelles entre les deux substrats ne semblent donc pas suffisantes pour modifier l'adhérence des particules de poudre non oxydées.

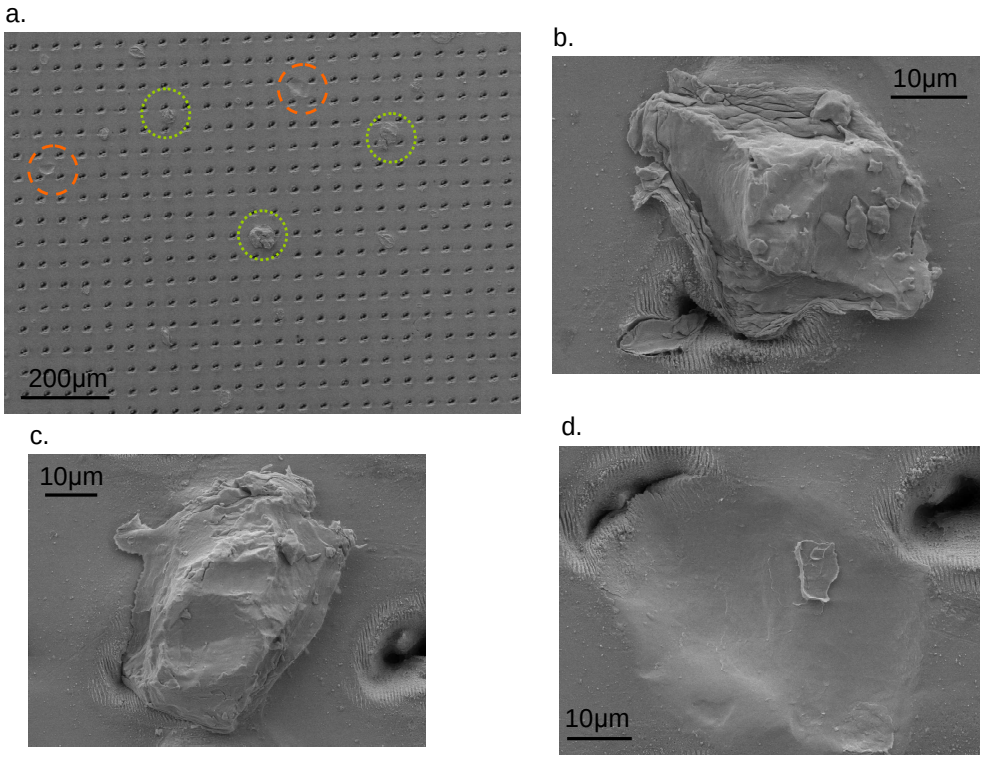


Figure IV- 33 :Splats de tantale sur un substrat de tantale de type S1. Quelques splats adhérant (cercles en pointillés vert) et rebonds (cercle en traits orange) sont indiqués à titre d'exemple. Images MEB.

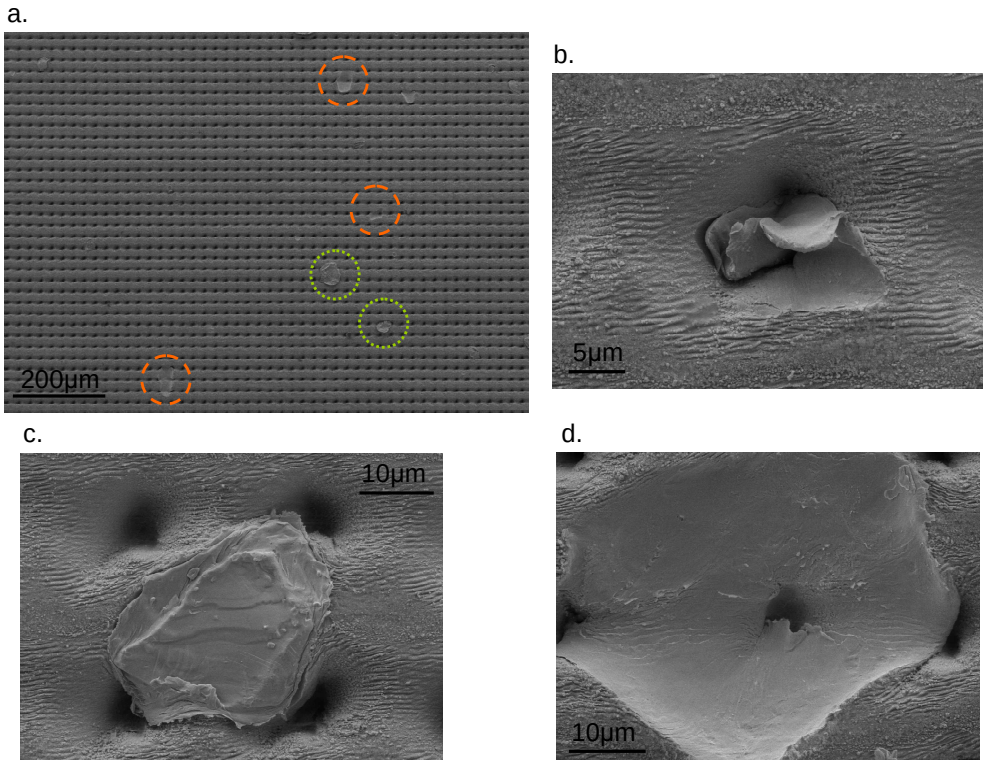


Figure IV- 34 : Splats de tantale sur un substrat de tantale de type S2. Quelques splats adhérant (cercles en pointillés vert) et rebonds (cercle en traits orange) sont indiqués à titre d'exemple. Images MEB.

Les clichés MEB des splats projetés sur des substrats S2 montrent des splats plus perturbés par la rugosité du substrat. Les petites particules ont tendance à basculer dans les trous (image b de la Figure IV- 34). A l'impact, les particules de granulométrie plus importante couvrent plusieurs trous (image c de la Figure IV- 34). La déformation plastique du substrat n'est alors plus suffisante pour combler l'ensemble des creux (image d de la Figure IV- 34). A travers ces observations, l'adhérence semble ainsi plus difficile à établir pour S2. Cette conclusion est confirmée par l'étude des rebonds : le nombre de rebond a triplé entre les substrats poli/S1 et S2 (Figure IV- 36). Quant au diamètre des splats adhérant, il demeure inchangé (Figure IV- 37).

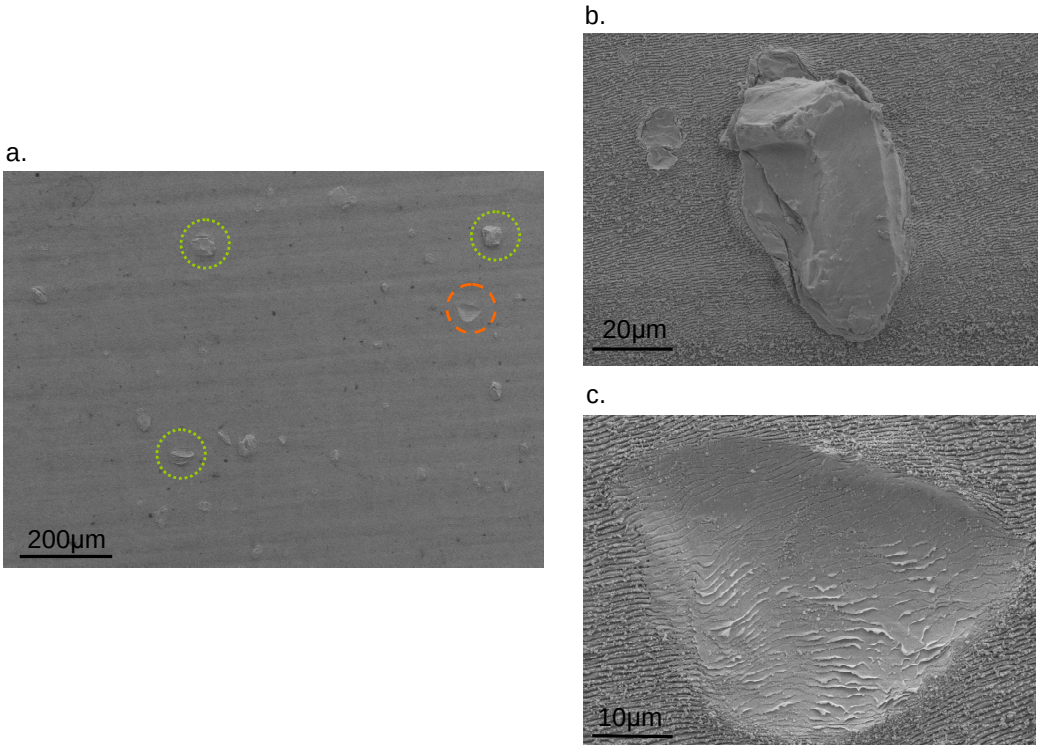


Figure IV- 35 : Splats de tantale sur un substrat de tantale de type S3. Quelques splats adhérant (cercles en pointillés vert) et rebonds (cercle en traits orange) sont indiqués à titre d'exemple. Images MEB.

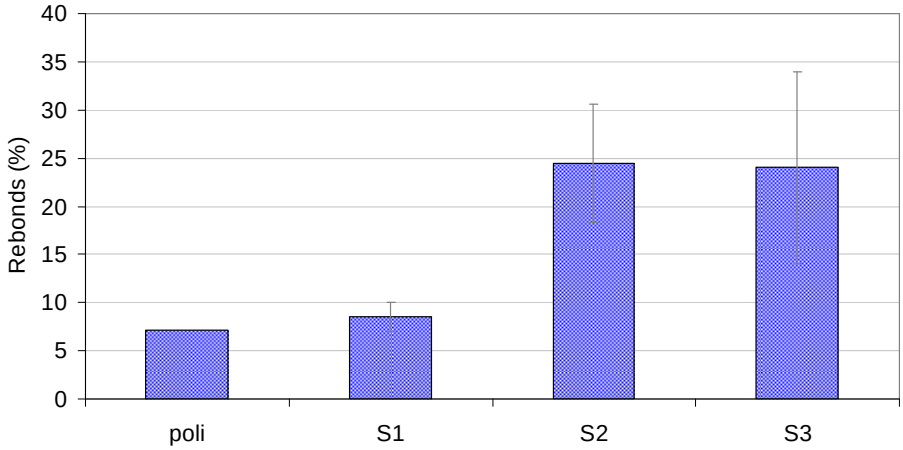


Figure IV- 36 : Nombre de rebonds à la surface des substrats de tantale polis, S1, S2 et S3.

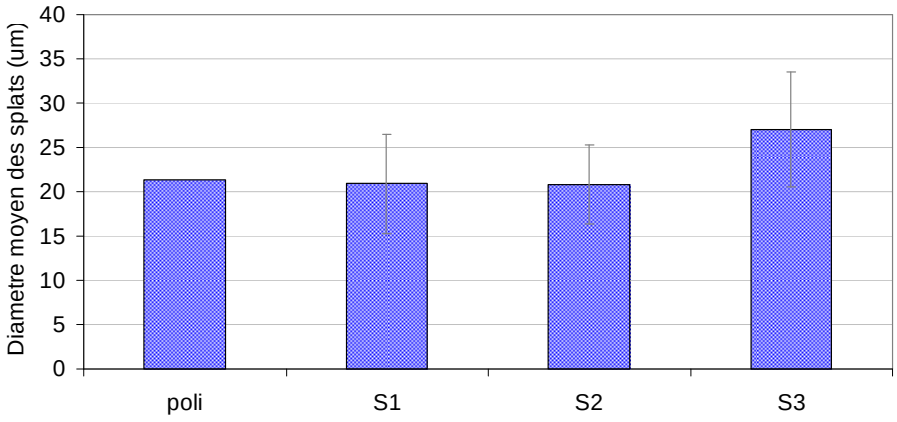


Figure IV- 37 : Diamètre moyen des splats ayant adhéré sur des substrats de tantale polis, S1, S2 et S3.

Les particules de poudres projetées sur un substrat S3 semblent bien adhérer (images a et b de la Figure IV- 35). Les particules adhérentes ont cependant un diamètre moyen légèrement plus élevé : il passe de 21 à 26µm (Figure IV- 37). Cela peut signifier que la vitesse critique pour adhérer à ce type de substrat a augmenté. Lorsqu'une particule a rebondi, les stries de matière provoquées par le décapage laser sont encore visibles dans le cratère (image c de la Figure IV- 35). Quant au nombre de rebonds, il est aussi élevé que lors de la structuration S2 (Figure IV- 36).

Lorsqu'on compare l'ensemble de ces résultats, on voit que la modification de géométrie peut certes influencer l'adhérence mais ce résultat est à prendre avec précaution. En effet, la profondeur des trous, qui est moindre pour S2 par rapport à S1, ne semble pas très importante pour l'adhérence. La grande surface de substrat poli entre les trous pour S1 et la relative faible densité de splats ont sans doute contribué à limiter l'influence de la rugosité. Ainsi, c'est plutôt la plus grande proximité des trous, et donc de leur densité, qui est la cause de sa dégradation. On peut alors se demander si c'est réellement la rugosité en tant que telle qui est la cause de la dégradation de l'adhérence. Il est, en effet, possible que les modifications chimiques et/ou les contraintes résiduelles créées par le traitement laser influent.

Pour lever le doute quant au rôle de la rugosité du substrat, il serait intéressant de réaliser une structuration identique à S2 mais avec des profondeurs de trous extrêmement faibles. Il serait ainsi possible de mieux appréhender l'importance de la rugosité sur l'état de surface. Il serait également possible de réaliser d'autres structurations laser pour étudier l'effet de la taille et de la répartition des formes créées (et dont les dimensions sont sans aucun doute liées à la granulométrie de la poudre) sur les taux de rebonds et autres paramètres traduisant l'adhérence. Enfin, nous avons projeté sur les substrats structurés uniquement de la poudre vierge de tout traitement. Afin de compléter cette étude, il serait nécessaire de réitérer ces projections avec de la poudre oxydée.

4.2 Conséquence des rebonds sur la qualité des dépôts

Un dépôt est constitué d'un empilement de splats les uns sur les autres, adhérant entre eux et au substrat. Nous avons vu dans la partie précédente que l'augmentation de la teneur en oxygène diminuait l'adhésion des splats. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux conséquences de la présence d'oxygène pour un ensemble de splat, c'est-à-dire un dépôt.

4.2.1 Caractéristiques microstructurales des dépôts de tantale

Les dépôts de tantale obtenus à partir de la poudre initiale et avec des vitesses de projection de 600 m.s^{-1} ou 700 m.s^{-1} sont denses au point de ne présenter aucune porosité visible au MEB (image a de la Figure IV- 39). De plus, l'interface semble excellente (image b de la Figure IV- 39). A leur surface, les rebonds sont rares (image c de la Figure IV- 39). L'épaisseur des dépôts est importante, d'autant plus que la vitesse de projection est élevée (Figure IV- 38). Pour un taux d'oxygène inférieur à 400 ppm, l'épaisseur du dépôt après deux passes est ainsi de 930 µm à 700 m.s^{-1} et de 320 µm à 600 m.s^{-1}, soit presqu'un facteur 3 entre les deux. Bien qu'une plus grande vitesse provoque une plus grande déformation plastique donc un plus grand aplatissement des splats, il semblerait qu'une augmentation de la vitesse conduise surtout l'adhérence d'un plus grand nombre de particules. Les particules rebondissant à 600 m.s^{-1} et adhérant à 700 m.s^{-1} sont certainement celles avec une granulométrie plus grande dont la vitesse critique est plus importante.

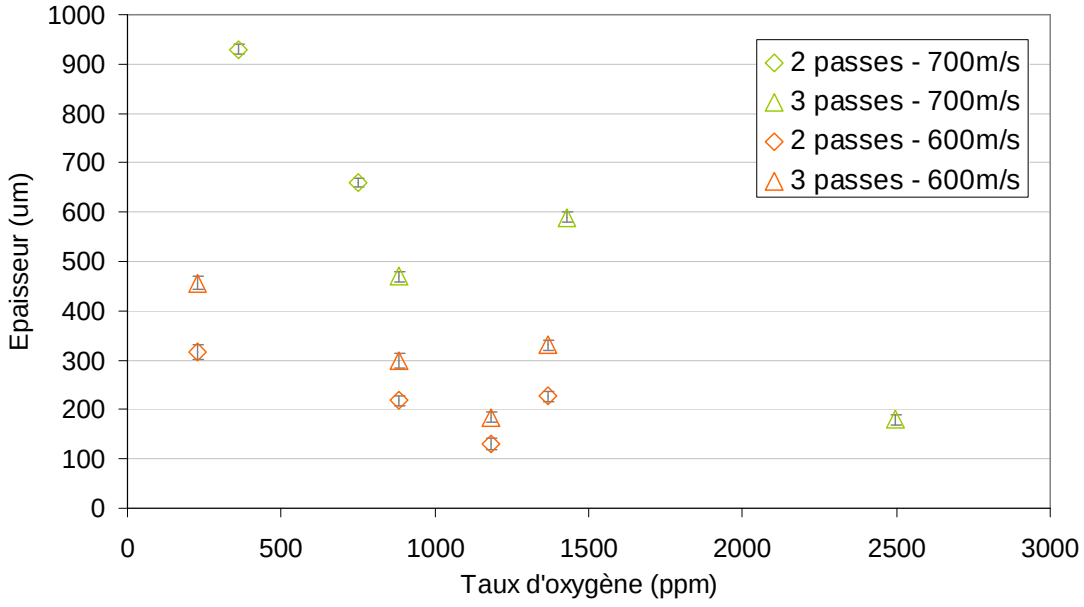


Figure IV- 38 : Epaisseur totale de la couche de tantale déposée. La vitesse de projection est soit de 700 m.s^{-1} (en vert), soit de 600 m.s^{-1} (en orange).Les passes sont aux nombre de 2 (losange) ou de 3 (triangle). Le substrat est du cuivre poli miroir.

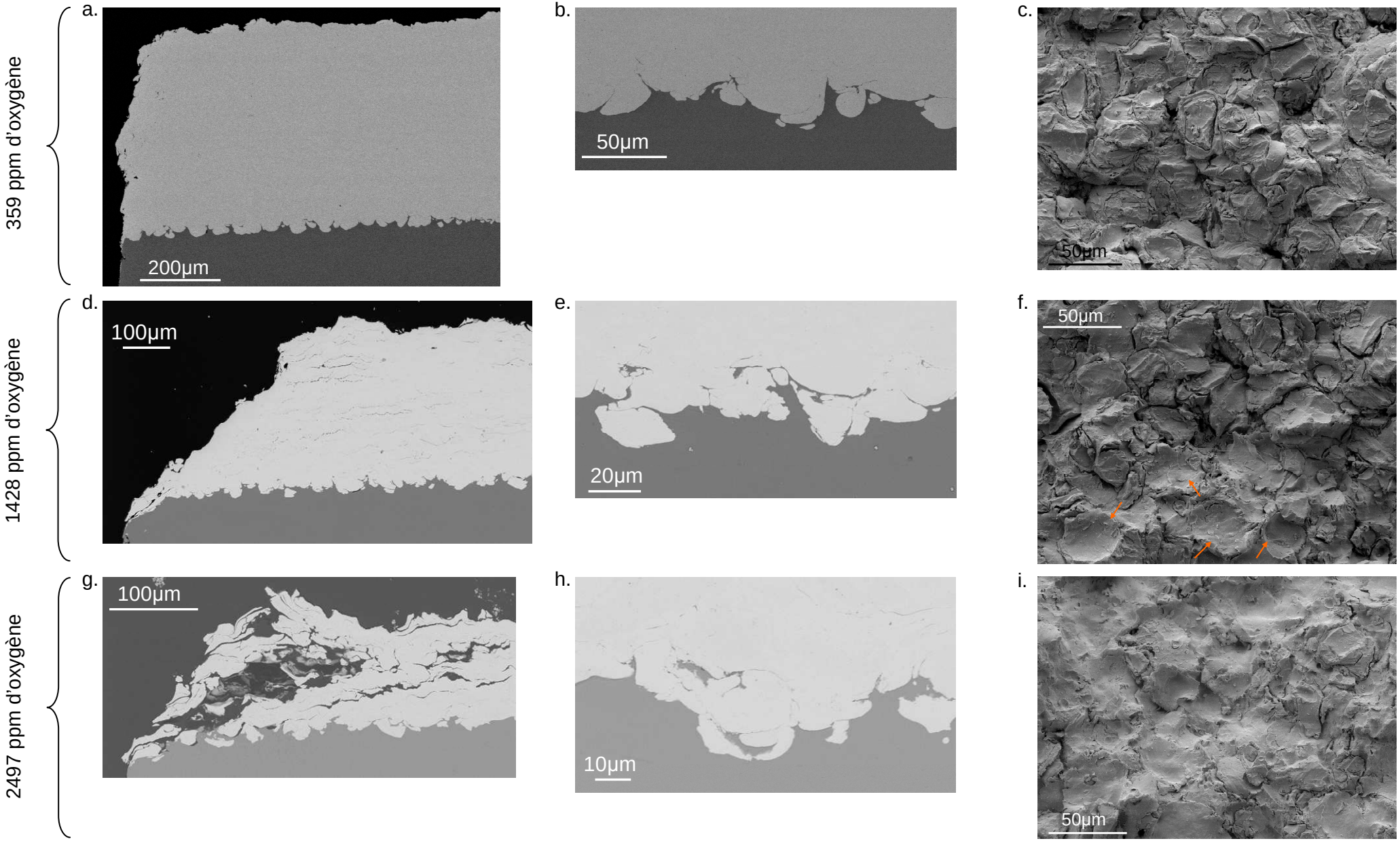


Figure IV- 39 : Dépôts de tantale sur substrat de cuivre. Les poudres utilisées contiennent 359ppm en a), b) et c), 1428ppm en d), e) et f) et 2497ppm en g), h) et i). Images MEB de coupes en a), b), d), e), g) et h) et de la surface supérieure des dépôts en c), f) et i). Les flèches orange en f) indiquent quelques traces de rebonds.

Lorsque la teneur en oxygène de la poudre augmente, l'épaisseur des dépôts diminue et l'augmentation du nombre de passes ne suffit pas à freiner ou limiter cette tendance (Figure IV- 38). Cette diminution de l'épaisseur est bien plus prononcée lorsque la vitesse est élevée. Une forte augmentation de la vitesse critique des particules est une cause probable pour expliquer ce phénomène. En effet, on a vu dans la partie précédente (chap.4.1.2.2.2) que l'adhérence était possible lorsque la couche d'oxyde à la surface des particules et du substrat était éliminée. Une plus grande vitesse permettant une plus grande déformation plastique, cette élimination est plus efficace. Cependant, l'adhésion des particules donc l'élimination de la couche d'oxyde semble de plus en plus difficile à mesure que le taux d'oxygène augmente. L'augmentation de la dureté des particules avec l'oxydation (chap.3 §3.1.4), mécanisme clé influant la déformation des particules et par conséquent le « nettoyage » des surfaces à l'impact a donc une influence notable sur à l'échelle du dépôt.

Avec l'augmentation de l'oxydation des poudres, les dépôts obtenus présentent de plus de plus de porosité. Les fissures sont particulièrement présentes (images d et g de la Figure IV- 39). Elles se situent entre les splats, à proximité d'une surface et sont parallèles à cette dernière. D'autre part, les bords des dépôts présentent une pente de plus en plus proche de l'horizontale. Quant aux interfaces avec le substrat, elles restent a priori excellentes (images e et f de la Figure IV- 39). Cela semble confirmer les observations et conclusions précédentes selon lesquelles la liaison critique lors de l'oxydation de poudres est la liaison splat-splat et non pas splat-substrat. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser à présent à la surface des dépôts.

Méthode de la comptabilisation du nombre de rebonds :

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente (chap.4.1), les rebonds sont un élément important dans la mise en évidence des modifications d'adhérence. Afin de les comptabiliser, 3 images MEB de 230x180µm² de la surface de chaque échantillon ont été prises. Puis, les surfaces comportant la marque de rebonds ont été supprimés (Figure IV- 40). Le nombre de rebonds est alors égal au rapport entre la surface de l'image supprimée et l'aire totale de l'image. C'est pourquoi nous exprimerons les rebonds dans les paragraphes suivants en pourcentage d'aire.

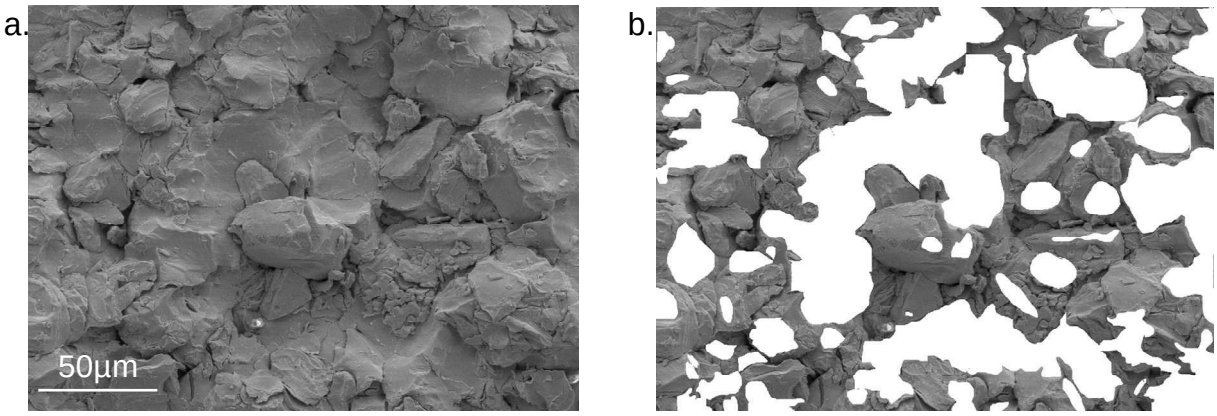


Figure IV- 40 : Surfaces d'un dépôt cold spray de tantale a) sans traitement d'image et b) avec les rebonds marquées (zones blanches). Images MEB.

Le nombre de rebonds à la surface des dépôts augmente avec la teneur en oxygène (images c, f et i de la Figure IV- 39). La part de surface ayant subi au moins un rebond passe de 10% environ quand le taux d'oxygène est inférieur à 800ppm à plus de 75% pour des taux supérieurs à 2500ppm (Figure IV- 41). Pour des taux d'oxygène inférieurs à 800 ppm, le

taux de rebond est relativement constant. Au-delà de 1200 ppm, l'augmentation du taux de rebond avec la teneur en oxygène est importante et continue. Ainsi, de la même façon que pour les splats, il existe une teneur critique en oxygène au-delà de laquelle l'adhérence diminue fortement. Elle est ici comprise entre 800 et 1200 ppm. Dans le cas des splats, cette rupture dans l'allure de la courbe est bien moins marquée et est situé légèrement plus haut (sa limite supérieure a été fixée à 1400ppm). Il semblerait donc qu'il y ait un effet d'échelle et que l'adhérence d'un splat oxydé soit plus difficile sur un dépôt que sur un substrat.

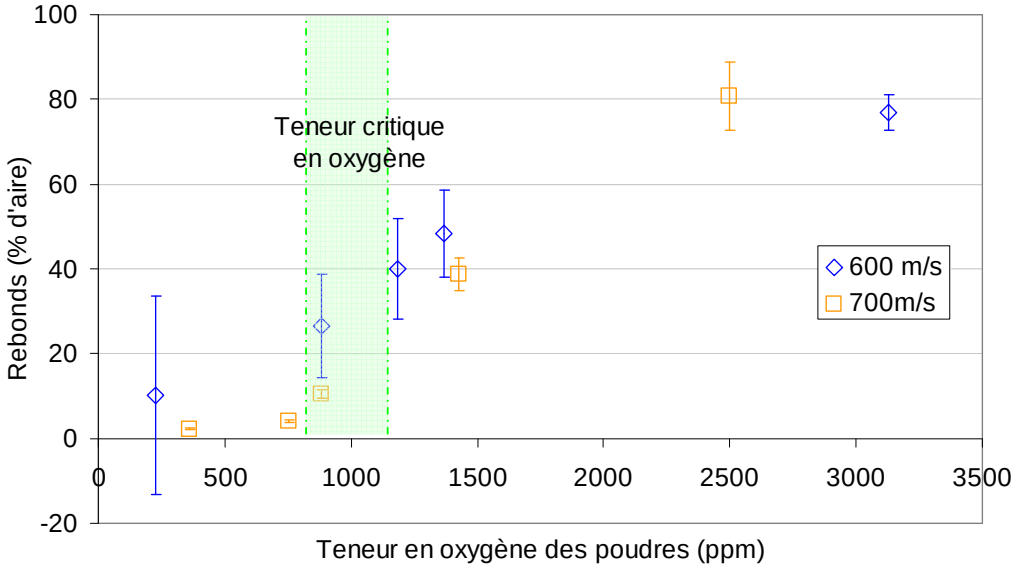


Figure IV- 41 : Taux de rebonds à la surface des dépôts en fonction de la teneur en oxygène des poudres.

4.2.2 Construction des dépôts

4.2.2.1 Phénoménologie

Lorsque des particules de poudres de tantale sont projetées sur un substrat de cuivre, les premières particules s'écrasent le substrat tandis que les suivantes entrent au contact d'autres splats déjà déposés. Les vitesses critiques, les taux de rebond et les déformations plastiques des particules diffèrent alors pour ces deux types d'impacts. Cependant, cette différence n'est pas visible lorsque l'on mesure l'épaisseur de dépôt à chaque couche (Figure IV- 42). Si son influence est visible, elle l'est alors sur de très faibles épaisseurs de dépôts, à l'échelle de quelques splats superposés.

Les première et troisième couches comportent légèrement plus de traces de rebonds que la deuxième (Figure IV- 42 et Figure IV- 43). On peut alors penser aux phénomènes de durcissement et de densification à la surface d'une couche déposée déjà observés dans d'autres études [RECH10]. Pour étudier ces phénomènes, des coupes métallographiques de dépôts ont été réalisées à partir de nos échantillons. Il n'existe cependant aucune différence visible entre les échantillons qui aurait mis en évidence de tels effets (Figure IV- 44). Lorsqu'on regarde plus finement la microstructure, on se rend vite compte de l'impossibilité de comparer les échantillons entre eux (Figure IV- 45). Outre le fait qu'il s'agisse de clichés 2D, les particules de poudre étant irrégulières, les modifications de taux de déformation ne peuvent être détectées par une analyse morphologique. Des mesures de dureté ont alors été effectuées sur ces coupes métallographiques. Aucun phénomène notable n'a été mis en évidence, les variations de dureté entre les particules elles-mêmes étant très importantes.

Cette variation de dureté entre particules peut être due aux différences de degré d'oxydation et de taux de déformation.

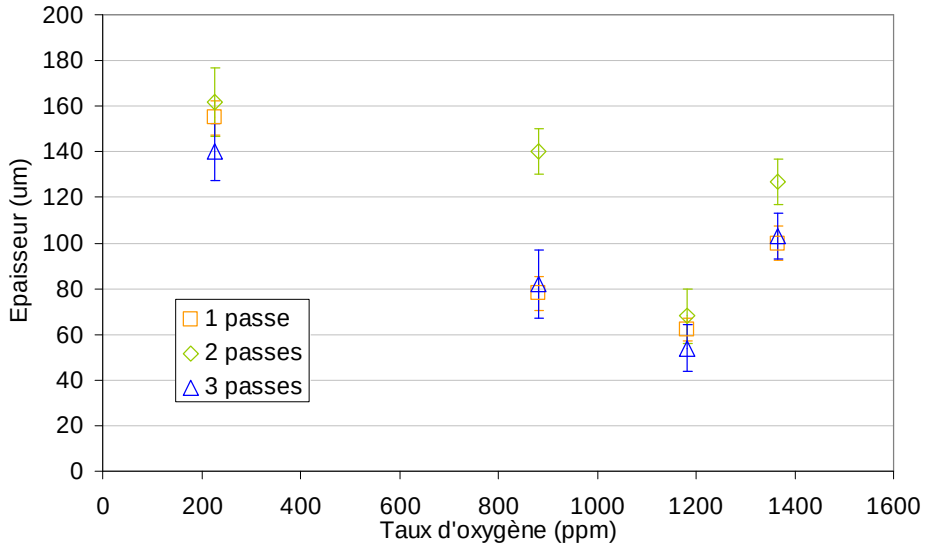


Figure IV- 42 : Epaisseur de la couche de tantale déposée par passe. La vitesse de projection des particules est de 600m/s. Le substrat est du cuivre poli miroir.

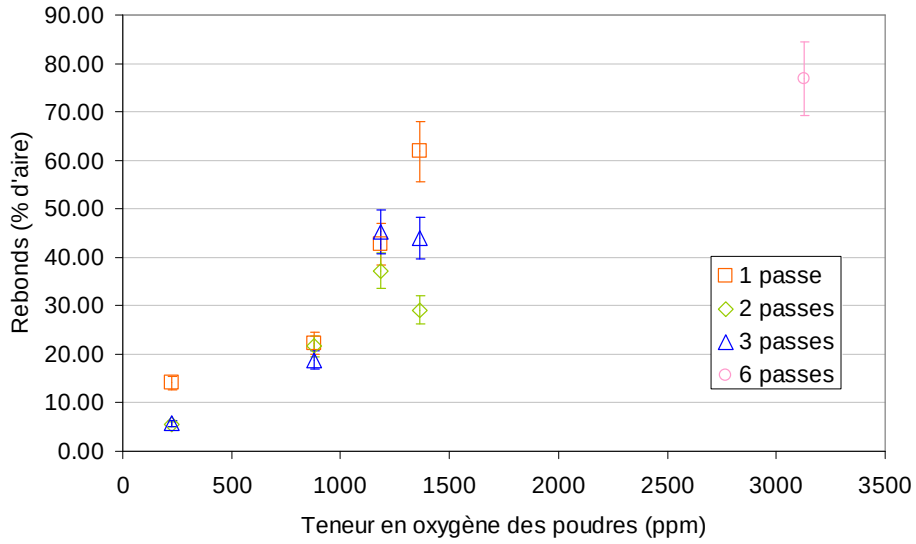


Figure IV- 43 : Taux de rebonds à la surface des dépôts par passe. La vitesse de projection des particules est de 600 m.s^{-1}. Le substrat est du cuivre poli miroir.

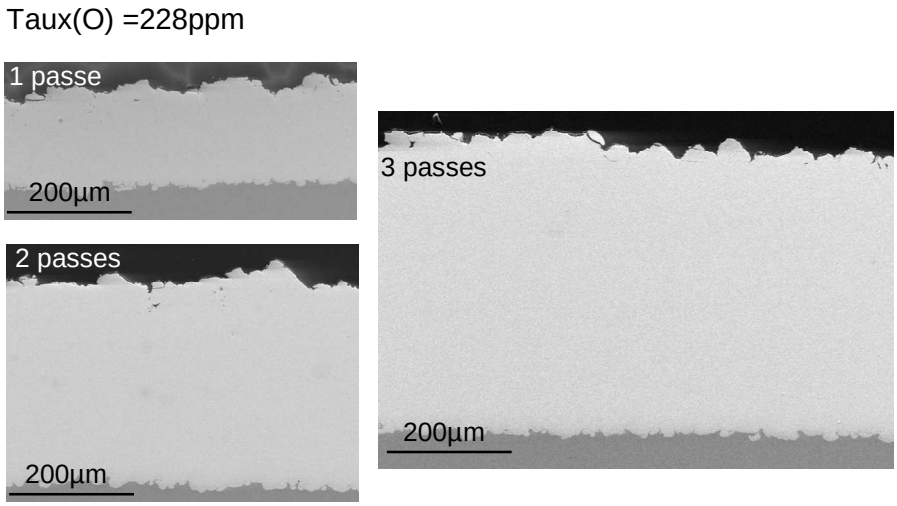


Figure IV- 44 : Coupes de dépôts obtenus avec de la poudre contenant 228ppm d'oxygène projetée à 600 m.s^{-1} sur des substrats de cuivre poli. Images MEB.

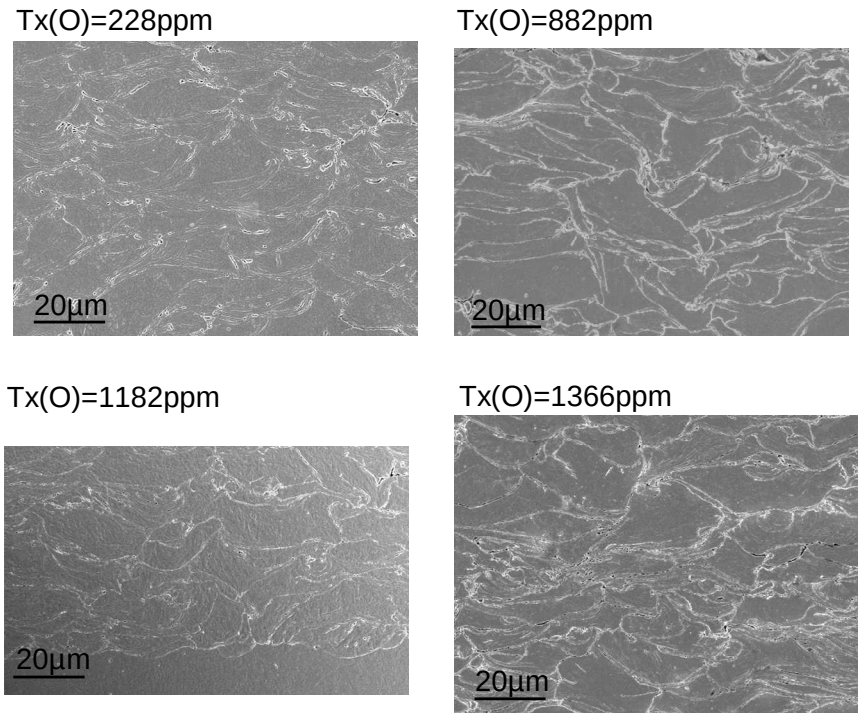


Figure IV- 45 : Coupes de dépôts attaqués chimiquement. Dépôts obtenus par projection de poudre de tantale sur un substrat de tantale à 600 m.s^{-1}. Images MEB.

Il est possible que les très légères différences d'épaisseur et de taux de rebond soient dues à l'installation et à la projection cold spray elle-même. Lors de la projection, tous les échantillons étaient présents lors de la réalisation de la première couche. Puis, on retirait les échantillons « 1 passe » et projetait la deuxième couche. Les mêmes actions étaient effectuées pour la troisième passe. Il est donc possible que le « vide » créé par les échantillons retirés ait modifié les flux d'air et donc le rendement de la projection. Une autre possibilité tient en l'élévation de la température de l'échantillon. Une pause un peu plus longue entre deux passes peut conduire à un refroidissement plus important et influencer le rendement.

Ainsi, aucune évolution significative du taux de rebond et de la dureté lors de la construction du dépôt n'a pu être mise en évidence. Cela nous conduit à dire que le taux de rendement est relativement constant lors de la construction d'un dépôt (mis à part pour les premières particules sur le substrat) et que la dureté, malgré ses fortes variations, est globalement homogène dans le dépôt.

4.2.2.2 Influence de l'oxydation dans la construction du dépôt

Comme nous venons de le voir, lorsque la teneur en oxygène des poudres augmente, le nombre de rebond croît et l'épaisseur déposée diminue. Ces observations, de type macroscopique, s'avèrent insuffisantes pour expliquer la construction du dépôt et l'influence de l'oxydation sur celle-ci. Dans cette partie, nous allons recourir à des techniques d'analyses plus fines (DRX, EBSD, MET) pour le faire.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux contraintes résiduelles à la surface des dépôts qui ont été déterminées par DRX. La profondeur de pénétration de rayon X dans le tantale étant au maximum de 1,5µm, les contraintes mesurées sont uniquement celles présentes à la surface du dépôt. Cela concerne ainsi les surfaces supérieures des splats ayant adhéré donc a priori peu contraintes. Cependant une partie de cette surface a déjà été impactée par des particules ayant rebondi, phénomène de plus en plus important à mesure que la teneur en oxygène augmente. C'est pourquoi on peut s'attendre à ce que les dépôts les plus oxydés soient les plus contraints.

Les résultats montrent que les contraintes mesurées sont très faibles et de compression pour l'ensemble des échantillons (Figure IV- 46). Pour une vitesse de projection de 600 m.s^{-1}, les contraintes restent stables quelle que soit la teneur en oxygène de poudre (l'équation de la courbe de tendance est y = -2,3021Ln(x) – 31,472). Pour une vitesse de 700 m.s^{-1}, on constate une diminution de ces contraintes de compression avec l'augmentation de l'oxygène (la courbe suit alors la tendance y = 21,372Ln(x) – 225,29). Cette tendance reste difficile à expliquer et la faible amplitude des contraintes mesurées constitue une limite supplémentaire à l'interprétation.

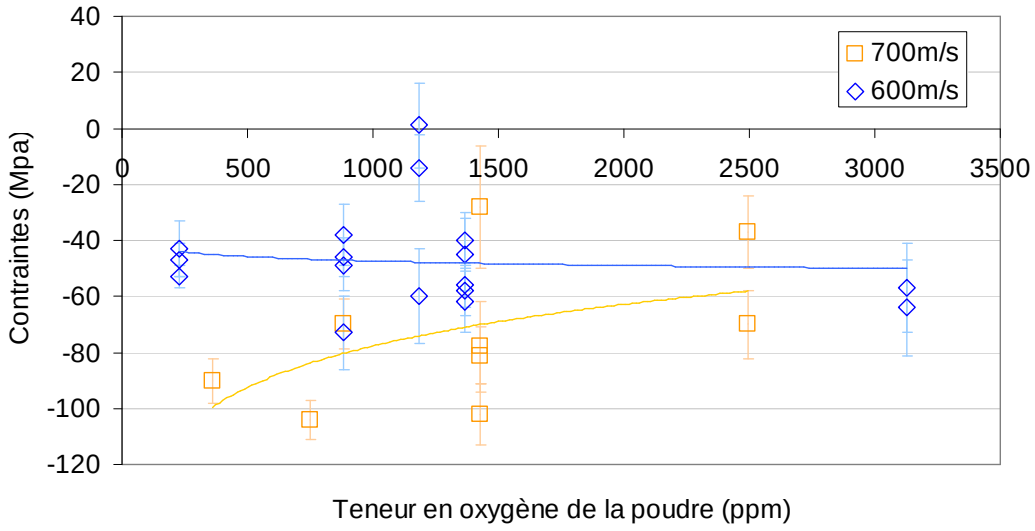


Figure IV- 46 : Contraintes résiduelles à la surface des dépôts de tantale.

Les contraintes résiduelles à la surface des splats ne semblent donc pas être la conséquence macroscopique de l'augmentation du nombre de rebonds. Notons toutefois

que les rayons X ne permettent qu'une analyse très superficielle des splats. Or, une particule est fortement influencée par le comportement mécanique du matériau qu'elle impacte et ce sur plusieurs µm voire dizaine de µm. Cette technique d'analyse ne prend donc pas en compte l'influence du splat dans son ensemble (voire du groupement de splats) sur la particule rebondissant.

Afin de mieux comprendre les raisons pouvant provoquer les rebonds, des lames minces ont été réalisées sur des dépôts provenant de poudres contenant 228 ppm et 1182 ppm d'oxygène (Figure IV- 47 et Figure IV- 48). Les splats constituant les dépôts comportent des microstructures similaires à celles observées sur les lames minces de splats seuls. Un splat est ainsi constitué d'un gros grain central et de nombreux nanograins à proximité des interfaces (Figure IV- 49 à Figure IV- 51). A proximité de l'interface, les nanograins de forme allongée laissent la place soit à des grains plus petits et de forme plus régulière (image a de la Figure IV- 49), soit à des grains plus importants mais fortement perturbés (image b de la Figure IV- 49).

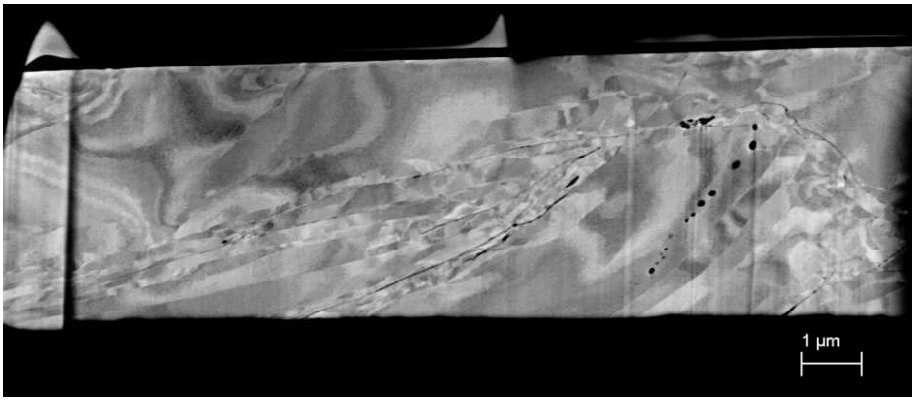


Figure IV- 47 : Lame mince d'un dépôt obtenu en projetant de la poudre de tantale contenant 228 ppm d'oxygène sur un substrat de tantale (image MET). La vitesse de projection était de 600 m.s^{-1}.

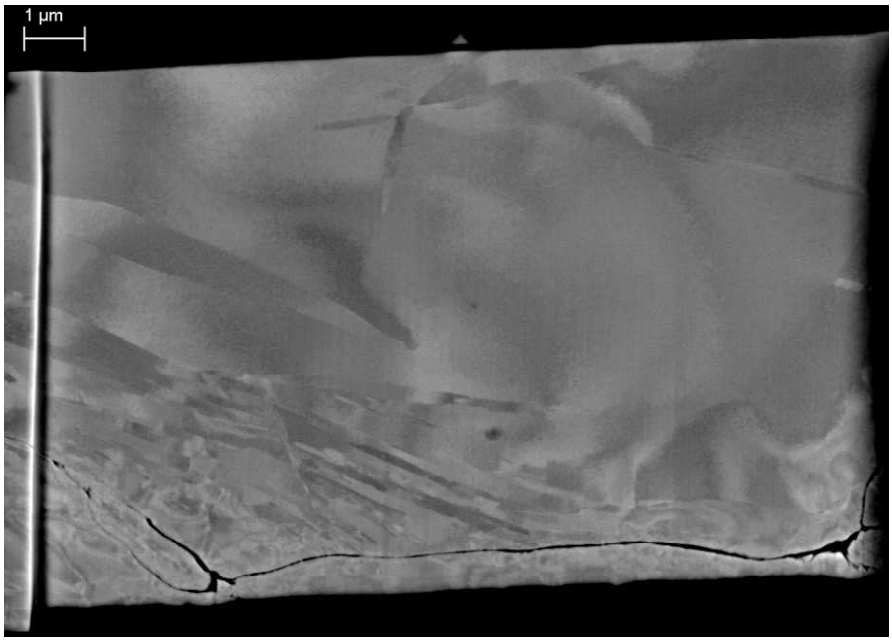


Figure IV- 48 : Lame mince d'un dépôt obtenu en projetant de la poudre de tantale contenant 1182 ppm d'oxygène sur un substrat de tantale (image MET). La vitesse de projection était de 600 m.s^{-1}.

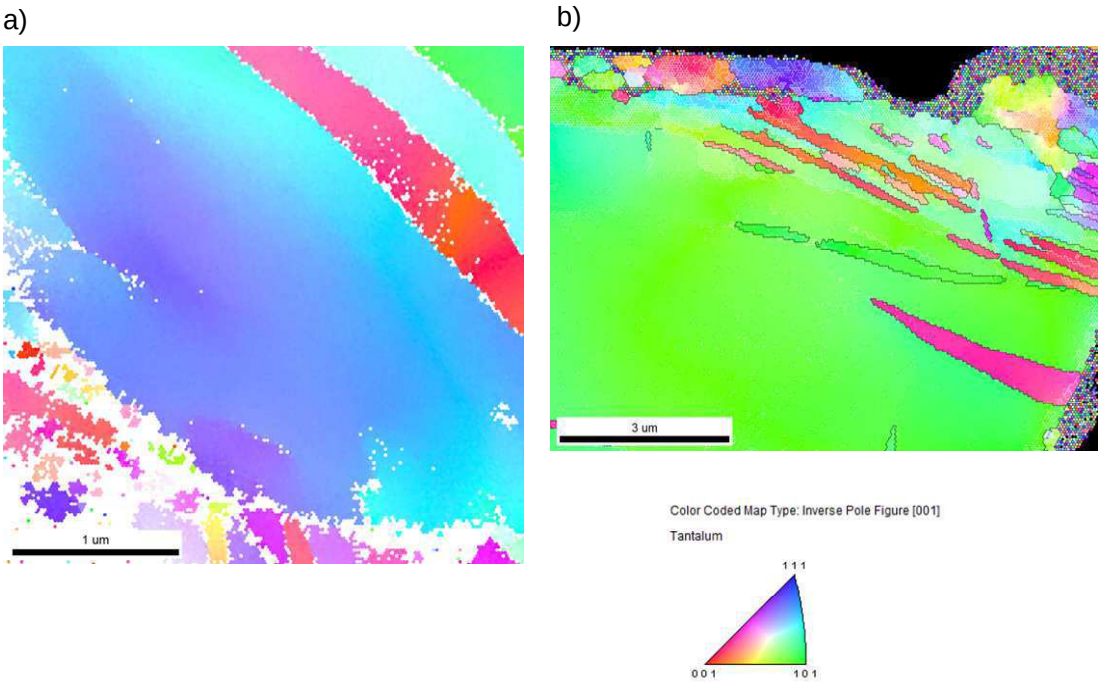


Figure IV- 49 : Zooms a) de la Figure IV- 47 et b) de la Figure IV- 48 sur un splat faisant parti d'un dépôt. L'interface se situe a) en bas à gauche de l'image, hors du cliché et b) le long du bord supérieur. Les désorientations comprises entre 0° et 15° sont indiquées par des lignes blanches et celles supérieures à 15° par des lignes noires. Images obtenues à partir de clichés EBSD.

La microstructure des grains allongés proches de l'interface est assez stable pour les deux types de dépôts. La désorientation intragranulaire moyenne est de 6-7°/µm pour le dépôt non oxydé (Figure IV- 50) et de 3-6°/µm pour le dépôt oxydé (Figure IV- 51), au lieu de 17°/µm pour le splat non oxydé. Les désorientations intergranulaires sont comprises entre 35° et 50° pour le dépôt non oxydé et entre 45° et 60° pour le dépôt oxydé. Il n'existe pas de rotation préférentielle. La désorientaion intergranulaire semble donc plus chaotique et aléatoire parmi les nanograins allongés d'un dépôt que dans le cas d'une déformation d'un unique splat. Quant à la désorientation intragranulaire, elle est beaucoup plus stable. Ces deux phénomènes sont liés : dans la construction d'un dépôt, une particule projetée va voir sa microstructure modifiée dans un premier temps par son propre impact sur le substrat et les autres particules précédemment projetées et, dans un second temps, par les impacts d'autres particules sur elle-même. Du fait de ces interactions multiples et complexes, il ne se produit donc pas une seule recristallisation ou restauration dynamique. D'autre part, lors de la construction d'un dépôt, des chocs vont se produire de manière répétée dans le temps conduisant à un long maintien de la température. Les microstructures peuvent ainsi mieux se réorganiser et diminuer leur désorientation interne.

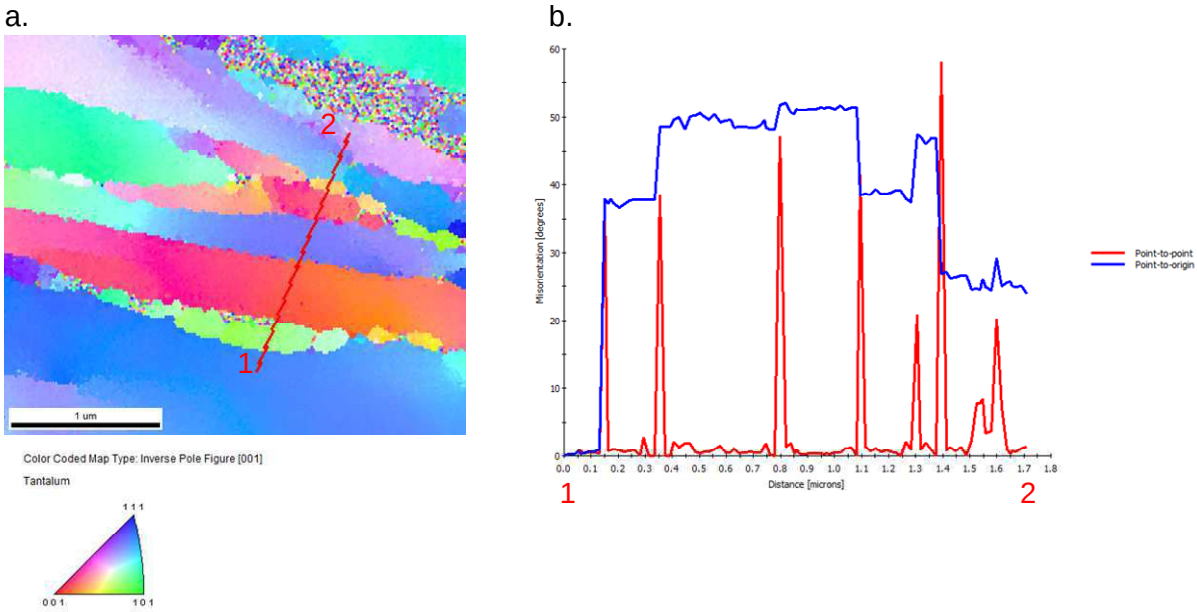


Figure IV- 50 : Profil de désorientation cristallographique mesurée sur un splat de la Figure IV- 47. L'interface se situe en haut à droite sur l'image, à l'endroit où les signaux EBSD sont brouillés (pointillés de couleur). La poudre utilisée pour la réalisation de ce dépôt contient 228ppm d'oxygène. Image obtenue à partir d'un cliché EBSD.

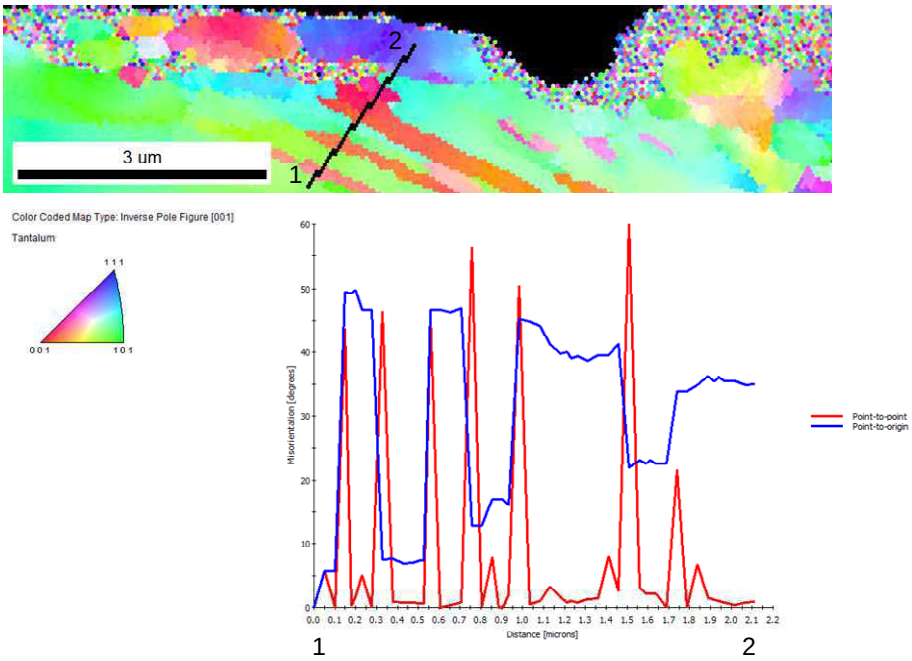


Figure IV- 51 : Profil de désorientation cristallographie mesurée sur un splat de la Figure IV- 48. L'interface se situe le long du bord supérieur. La poudre utilisée pour la réalisation de ce dépôt contient 1182ppm d'oxygène. Image obtenu à partir d'un cliché EBSD.

Les différences entre les dépôts sont provoquées par l'oxydation des poudres et se situent principalement aux interfaces entre les splats. La grande majorité des interfaces au sein du dépôt non oxydé sont excellentes, comme celles sur la gauche de la Figure IV- 52. La teneur d'oxygène, qui est de moins 2%at., est identique à celle mesurée sur l'ensemble du splat. Lorsque l'adhérence est mauvaise, une couche d'oxyde épars est visible (indiquée par les flèches oranges de la Figure IV- 52). Son épaisseur est variable et vaut au maximum

2nm. Une légère diffusion d'oxygène peut avoir eu lieu sur une dizaine de nm. La teneur d'oxygène atteint au maximum 8%at. Quant au dépôt oxydé, la plupart des interfaces sont de mauvaise qualité et on y observe une mince couche d'oxyde (Figure IV- 53). Son épaisseur est comprise entre 2 et 15 nm sur le splat, soit entre 4 et 30nm pour l'interface totale. Il est difficile d'identifier la nature de l'oxyde. Une diffusion d'oxygène existe également et peut se produire jusqu'à une dizaine de nm de profondeur. La teneur en oxygène sur l'ensemble des splats est assez élevée avec une moyenne entre 10 et 20%at.

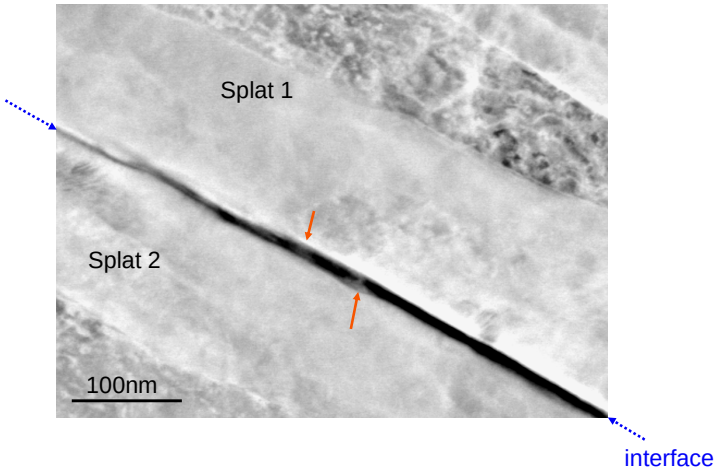


Figure IV- 52 : Interface entre deux splats au sein d'un dépôt obtenu à partir de la poudre contenant 228ppm. L'interface entre les deux splats est indiquée par les flèches en pointillés bleus. Les flèches continues orange pointent des oxydes de tantale.

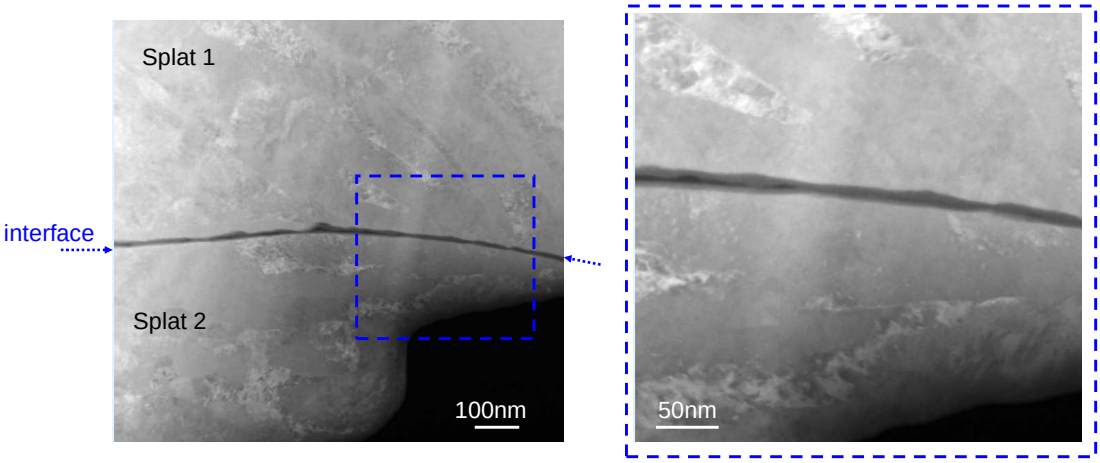


Figure IV- 53 : Interface entre deux splats au sein d'un dépôt obtenu à partir de la poudre contenant 1182ppm. L'interface entre les deux splats est indiquée par les flèches en pointillés bleus.

La Figure IV- 54 résume l'ensemble des épaisseurs de la couche d'oxyde et de la diffusion d'oxygène déterminées dans cette étude. Elle montre que la quasi-totalité de la couche d'oxyde à la surface des particules non traitées a été éliminée. Dans le cas des particules oxydées, il s'agit d'un peu moins de la moitié de la couche. L'extrême surface a ainsi été retirée sur quelques nm d'épaisseur pour l'ensemble des particules. Les particules de poudre oxydées impactant le substrat provoquent l'élimination complète de sa couche d'oxydes lorsque les particules ne sont pas traitées mais la laissent si elles sont oxydées. Dans le cas où la teneur en oxygène est élevée, les couches d'oxydes résiduelles n'ont pas empêché l'apparition de bonnes interfaces entre les splats en certains endroits. Cela remet

donc en cause l'hypothèse souvent mise en avant selon laquelle il serait nécessaire d'avoir des surfaces fraîches de métal pour qu'il y ait adhérence.

Quant à la diffusion d'oxygène, elle a tendance à augmenter pour les particules non traitées et être constante pour celles oxydées. L'augmentation constatée pourrait être due à la hausse des températures, qui facilite la diffusion. A contrario, pour les particules traitées, la stabilité de profondeur de diffusion est due à la présence continue de la couche d'oxydes qui constitue une barrière à la diffusion.

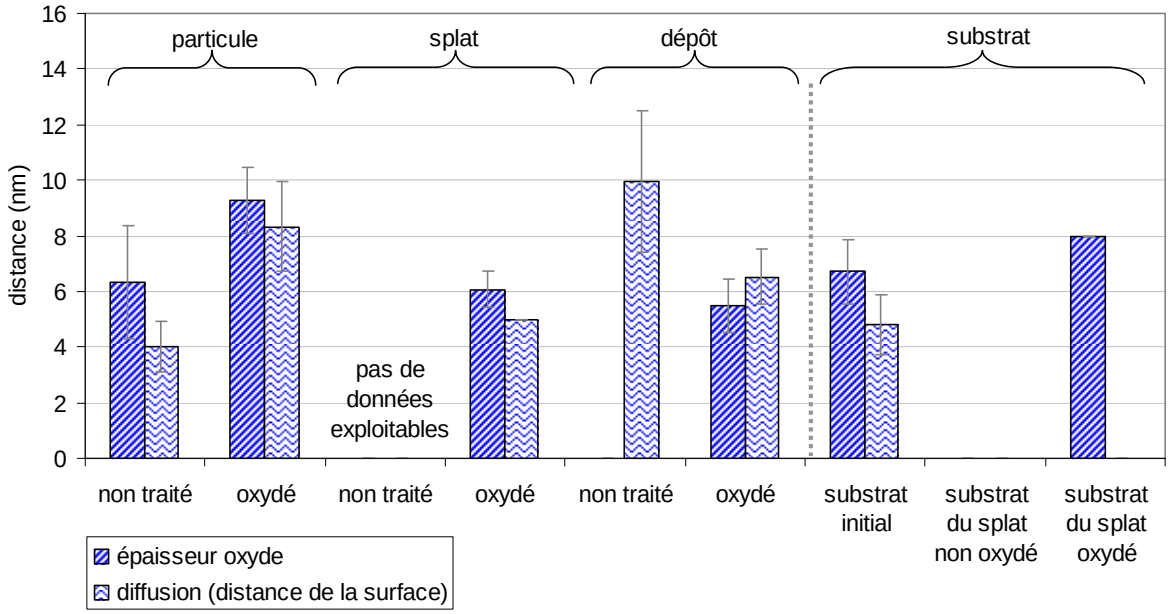


Figure IV- 54 : Résumé des épaisseurs de la couche d'oxyde et de la diffusion d'oxygène pour différentes surfaces. La distance de diffusion a pour origine la couche d'oxyde et non la surface ou l'interface.

Lorsqu'on mesure la teneur globale d'oxygène du dépôt par spectrométrie IR (chap.2 §3.2.2), on observe des teneurs en oxygène et tantale constantes sur toute l'épaisseur des échantillons. Il n'y a donc aucun effet visible dû aux passages de la buse cold spray lors de la construction du dépôt. C'est pourquoi, nous ne présenterons dans cette étude que les teneurs chimiques moyennes pour chaque échantillon (Figure IV- 55).

Ces analyses montrent une diminution de cette teneur entre les particules et le dépôt pour les particules contenant moins de 800 ppm (image a de la Figure IV- 55). Au contraire, une augmentation de la teneur en oxygène est visible pour les dépôts obtenus à partir de particules plus riches en oxygène. La diminution générale de la teneur en oxygène pour les poudres faiblement oxydées est probablement due à l'élimination partielle ou totale de la couche d'oxyde. Le même phénomène s'est sans doute produit pour les particules plus oxydées mais il a été suivi d'une ré-oxydation postérieure à la construction du dépôt. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les dépôts les plus oxydées sont également les plus poreux du fait de la présence de nombreuses fissures en leur sein.

Mis à part la valeur aberrante pour la poudre non traitée, les teneurs en oxygène mesurées par SDL sont environ le double de celles mesurées par IR. Cela illustre bien la difficulté à doser précisément la quantité d'oxygène. Le calcul proportionnel de la teneur en oxygène (image b de la Figure IV- 55) permet de mettre en évidence l'évolution relative de l'oxydation des échantillons. Cela confirme la validité de notre étude qui se fonde principalement sur des essais et des analyses comparatives.

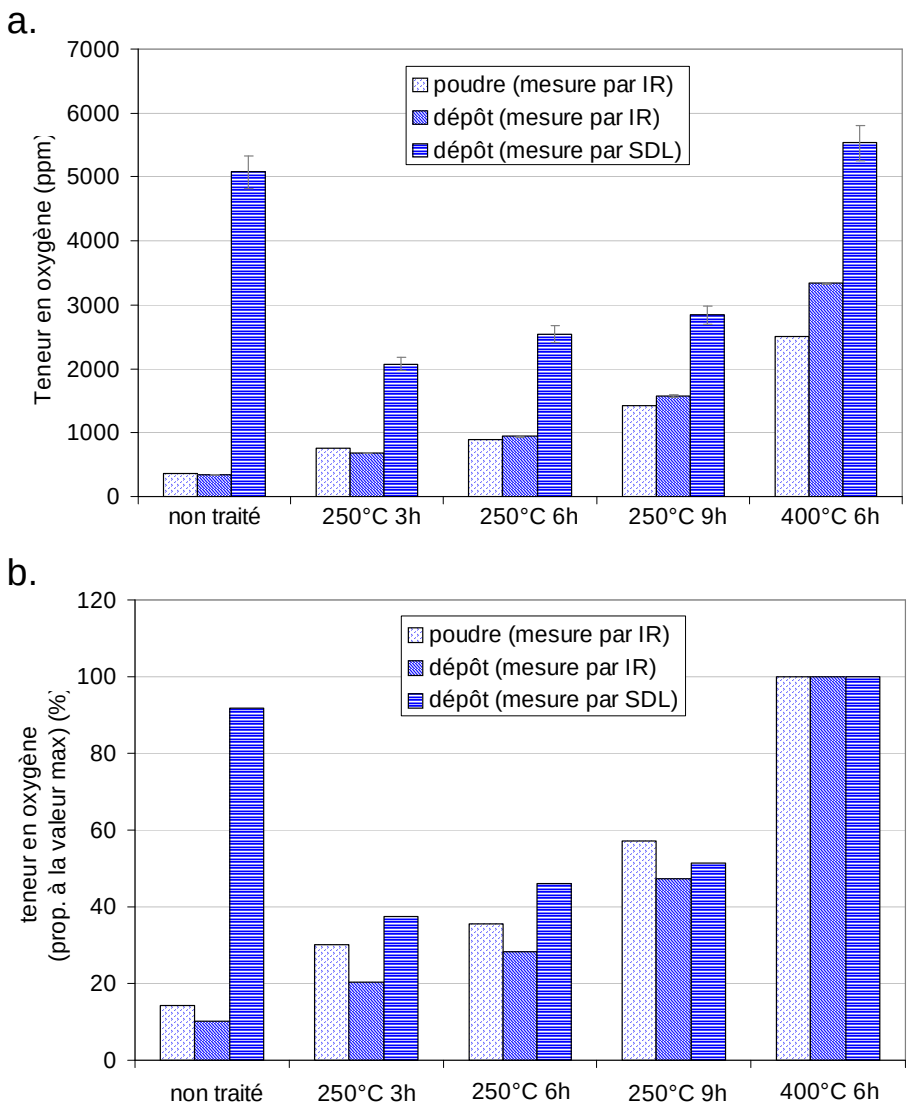


Figure IV- 55 : Taux d'oxygène mesurés par spectrométrie infra-rouge (IR) et SDL. Les résultats sont présentés a) en valeur absolue et b) en pourcentage par rapport à la valeur maximale.

4.2.3 Propriétés mécaniques des dépôts

Par l'étude des rebonds et l'analyse de lames minces, il a été démontré que la qualité des interfaces au sein des dépôts diminuait avec l'augmentation de la teneur en oxygène des poudres. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition de fissures dans le dépôt à partir de 800ppm d'oxygène environ. Ces fissures se situent parallèlement et à proximité des surfaces libres et leur densité augmente avec l'oxydation (Figure IV- 39). Leur apparition est sans doute causée par l'action combinée des contraintes résiduelles plus importantes et des liaisons entre splats moins fortes.

Bailly et al. ont montré que les contraintes résiduelles au sein de dépôts cold spray de tantale étaient compressives et augmentaient avec la teneur en oxygène des poudres [BAI12]. Une des raisons avancées pour expliquer ce phénomène est l'augmentation initiale des contraintes au sein des particules de poudres sous l'action de la diffusion de l'oxygène et de la croissance de la couche d'oxyde. Cependant, il est probable qu'à l'échelle d'un dépôt ces effets soient accentués par l'augmentation du nombre de rebonds des particules à

l'impact, véritable grenaillage lors de la construction du dépôt. Ainsi martelés, les splats vont voir leur étalement et leur déformation augmenter. Il est probable que ce grenaillage améliore, via ce phénomène, l'adhésion entre les splats, ce qui expliquerait en partie l'adhérence entre splats malgré la couche d'oxyde. L'augmentation des rebonds va conduire logiquement à une augmentation des contraintes résiduelles et de la dureté (Figure IV- 56). La formation des fissures va alors permettre une relaxation des contraintes. Cependant ce mécanisme demeure insuffisant pour diminuer les contraintes résiduelles dans l'ensemble du dépôt.

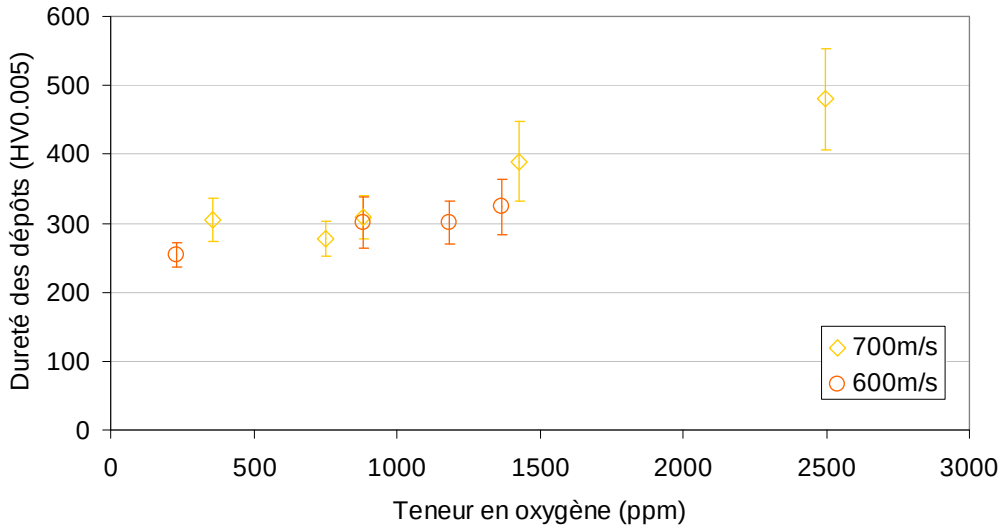


Figure IV- 56 : Dureté moyenne des dépôts de tantale sur substrat de cuivre.

Ces quelques remarques permettent d'annoncer une altération probable des propriétés mécaniques des dépôts provoquée par l'oxydation. Cependant, ces résultats ne permettent pas de connaître la nature et l'ampleur précises de ces modifications. C'est pourquoi des essais utilisant le choc laser et permettant d'étudier la décohésion et l'adhérence des dépôts ont été effectués. Les résultats sont présentés dans le chapitre 5.

4.3 Réalisation de dépôts sur substrats structurés

Les résultats présentés en première partie (chap.4 §1) ont montré la plus grande criticité des liaisons entre Ta/Ta par rapport aux liaisons Ta/Cu lors de l'oxydation des poudres. Afin de mieux comprendre les phénomènes influant l'adhérence, des splats et dépôts de tantale ont été réalisés sur des substrats de tantale avec des états de surface différents. Ces états de surface ont été choisis dans le but de découpler les effets de la rugosité et de la physico-chimie des interfaces lors de la construction d'un dépôt. Les splats de tantale sur tantale ayant déjà été traités précédemment, seuls les résultats portant sur les dépôts vont être présentés dans cette partie.

4.3.1 Résultats expérimentaux

Quatre sortes de rugosités ont été créées sur les substrats de tantale : poli, structuré par laser de type S1, S2 et S3 (chap2. §2.3.2.2). Les structures S1 et S2 consistent en des trous sphériques de diamètre, profondeur et densité différentes. La structure S3 est un simple décapage laser. Les deux premières sortes de structuration laser servent à établir des liens entre la construction du dépôt et la rugosité de surface, le décapage permettant d'avoir des échantillons témoins de l'influence du laser seul. Les surfaces des substrats

diffèrent ainsi par leur rugosité mais aussi par leur chimie et les contraintes résiduelles à leur surface (chap.4.1.3.2).

Chaque sorte de rugosité constitue un lot d'échantillon dont la moitié a été traité thermiquement de manière à augmenter la couche d'oxyde à la surface (chap.2 §1.3.2.3). Nous avons donc 8 sortes de surface de substrat différent. Sur ces substrats, des poudres contenant 228, 882, 1182 et 1366ppm ont été projetées à 600 $m.s^{-1}$.

4.3.1.1 Influence de la structuration laser du substrat

Un splat de tantale impactant un substrat de tantale poli va se déformer moins facilement par rapport à un substrat de cuivre (chap.4.1.2). Cependant, sa déformation est très importante et va être suffisante pour permettre l'adhérence dans la majorité des cas, que le substrat soit initialement plan ou rugueux (chap.4.1.3). L'étude des dépôts obtenus sur ces différents substrats va permettre de mieux appréhender l'effet d'échelle lors de la construction d'un dépôt. On pourra ainsi voir si les conclusions tirées à partir de l'étude de splats déposés sur des substrats structurés peuvent être généralisés à l'ensemble d'un dépôt. On y abordera aussi l'influence de l'oxydation du tantale, problème non traité dans le cas de splats sur substrat structuré.

Les dépôts fabriqués sur substrats de tantale ont majoritairement une épaisseur plus faible que pour des substrats de cuivre (image a de la Figure IV- 57). Les dépôts sur substrats S2 et S3 ont, grosso modo, une épaisseur équivalente à ceux sur du tantale poli (image b de la Figure IV- 57). La structuration S1 semble, quant à elle, limiter la montée des dépôts.

Les interfaces dépôts/substrat de l'ensemble des échantillons semblent être de très bonne qualité, quelles que soient la rugosité ou le niveau d'oxydation des poudres et des substrats (Figure IV- 58). Les dépôts présentent une très faible porosité qui semble semblable à celle des dépôts sur cuivre. Que le substrat soit en cuivre (avec une dureté de $111\pm13HV_{0.005}$) ou en tantale ($183\pm11HV_{0.005}$), les duretés moyennes des dépôts sont identiques (Figure IV- 59).

A l'échelle du dépôt, la différence de surface de substrat a une influence visible uniquement sur l'épaisseur déposée. C'est alors le substrat S1 qui est le moins bon, les autres structurations ayant des résultats semblables que le substrat poli. Les observations précédentes portant sur l'étude des splats concluaient que les substrats S2 et S3 étaient ceux pour lesquelles l'adhérence était la plus mauvaise. Ces résultats sont donc à relativiser lorsqu'on parle de dépôt.

La réalisation de dépôt d'aluminium sur substrats d'aluminium décapés par laser a montré que les épaisseurs des dépôts sont soit identiques, soit plus importantes selon les flux laser utilisés [CHR09]. Cette différence dans l'épaisseur du dépôt est attribuée à une diminution du taux de rebonds lors de la première couche, phénomène conduisant à une amélioration de l'interface substrat/dépôt. Dans notre cas, le décapage ayant été effectué plusieurs jours avant la projection, l'élimination superficielle des oxydes par le laser a été suivie d'une ré-oxydation des surfaces. De plus, nous avons vu que dans notre cas, l'utilisation de laser a pour conséquence la création de nouveaux oxydes. Ces derniers étant contenu en très faible quantité (l'analyse DRX des substrats et l'impossibilité de les observer au MEB le démontrent), on peut penser qu'ils sont éliminés par les impacts de particules, du moins en partie. Cela expliquerait en partie pourquoi la construction d'un dépôt est peu modifiée par la structuration.

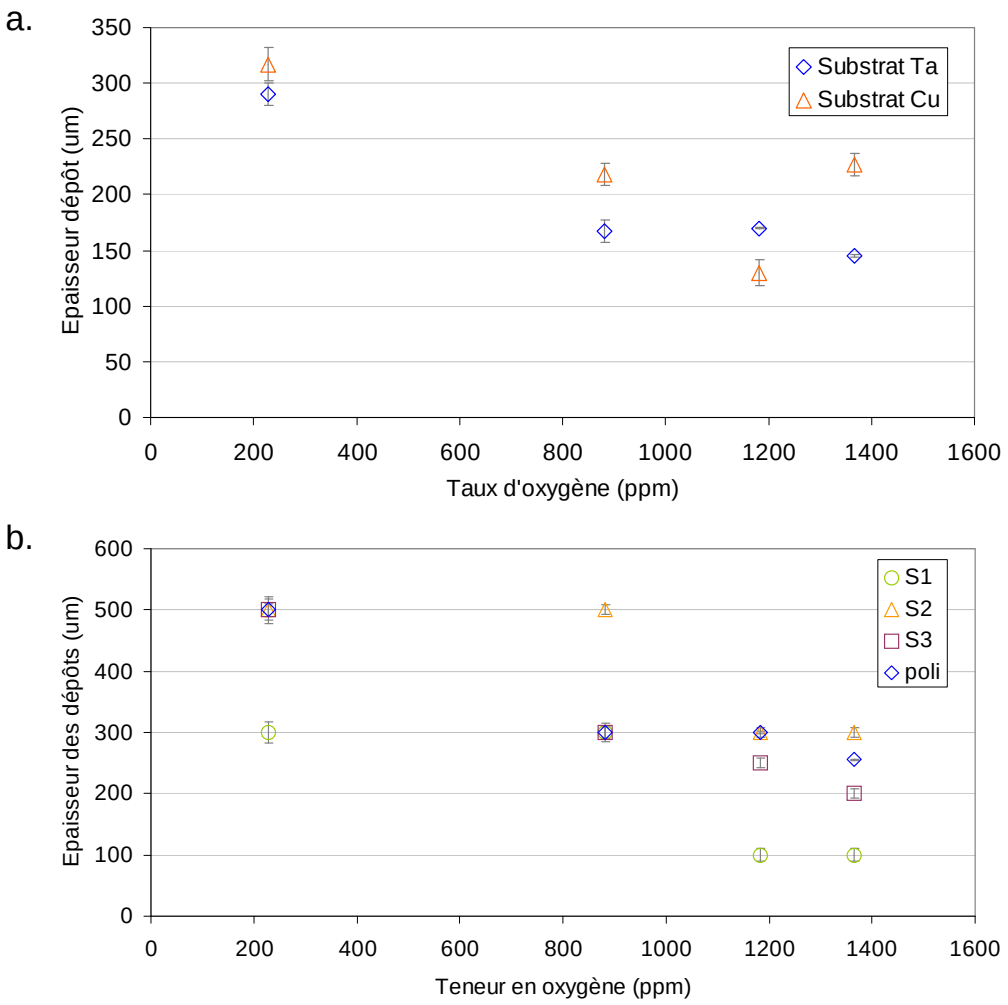


Figure IV- 57 : Epaisseurs des dépôts de tantale a) sur des substrats polis et b) sur des substrats de tantale poli et structurés par laser.

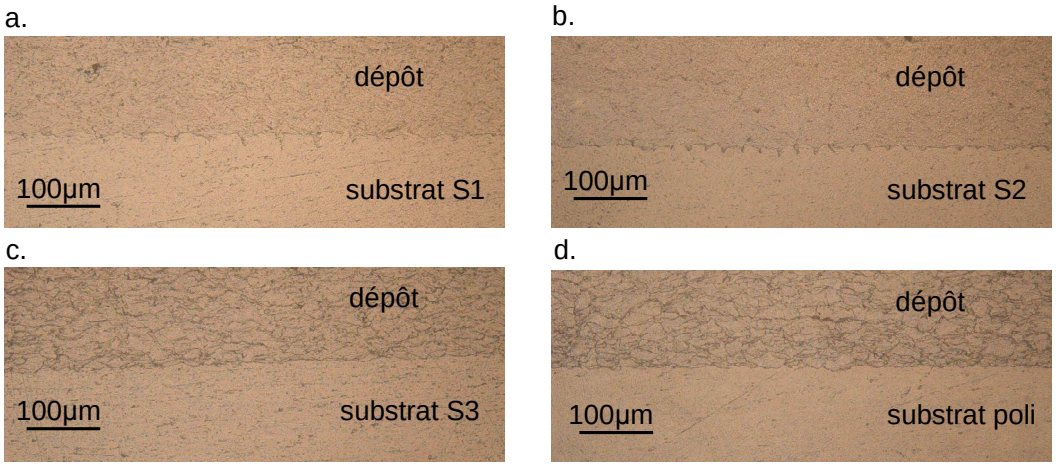


Figure IV- 58 : Coupes de dépôts de tantale sur substrats de tantale. Les substrats sont de type a) S1, b) S2, c) S3 et d) poli. Les poudres utilisées pour les dépôts contiennent b) 228ppm, d) 882ppm, a) et c) 1182ppm d'oxygène. Images obtenues par microscopie optique.

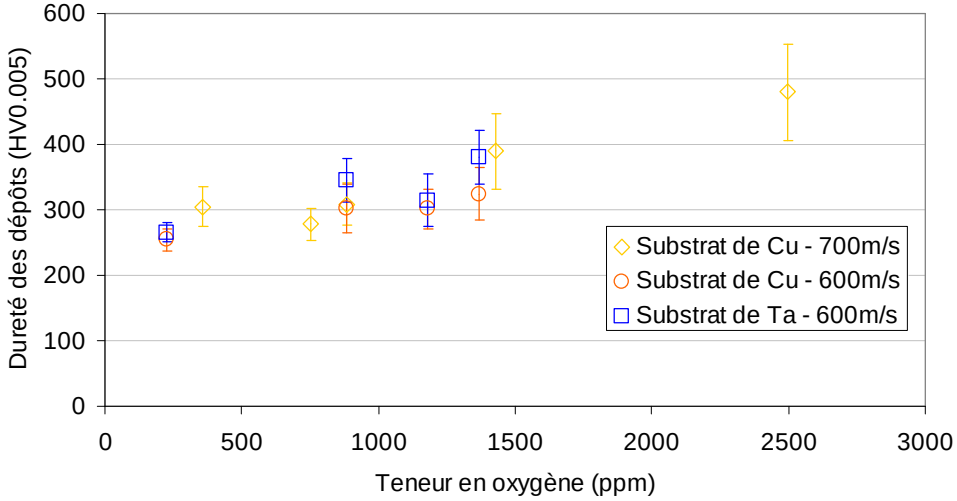


Figure IV- 59 : Dureté des dépôts de tantale sur substrat de cuivre et de tantale.

4.3.1.2 Influence de l'oxydation du substrat

Des dépôts ont été réalisés sur des substrats ayant été structurés par laser puis oxydés. Dans la majorité des cas, cette oxydation n'a pas conduit à la modification de la nature des oxydes (Tableau IV- 2). Les oxydes détectés par analyse DRX sont contenus en très faibles quantités dans les substrats. Il a également été remarqué que ce sont les substrats S3 oxydés qui comportent le plus d'oxydes.

Même si la nature des oxydes change peu avec le traitement thermique, il y a création d'oxydes. En effet, des analyses chimiques par microsonde puis l'application de la méthode des couches minces ont mis en évidence que l'épaisseur de la couche d'oxydes à la surface des substrats oxydés était plus importante. Son épaisseur moyenne passe de 4,70µm pour les substrats S1 à 15,60µm pr les substrats S1 oxydés. Cela n'est pas visible sur la dureté de surface : la dureté d'un substrat poli passe de 180±8 à 186±14 $HV_{0.005}$ lorsqu'on l'oxyde.

De plus, l'oxydation des substrats a conduit à l'augmentation des contraintes au sein du réseau cristallin (graphique a de la Figure IV- 60). Cependant, les contraintes résiduelles macroscopiques évoluent très peu, mis à part pour S1 où elles augmentent (graphique b de la Figure IV- 60).

Substrats	**Oxydes présents** (dans l'ordre décroissant d'importance)
Poli	Ta_2O, Ta_2O_5
Poli oxydé	pas de données
S1	Ta_2O, Ta_2O_5
S1 oxydé	Ta_2O, Ta_6O, $Ta_{0.703}O_{1.65}$
S2	Ta_2O_5
S2 oxydé	Ta_2O_5
S3	Ta_2O, Ta_2O_5
S3 oxydé	Ta_2O, Ta_2O_5

Tableau IV- 2 : Oxydes présents à la surface des différents substrats (analyses DRX).

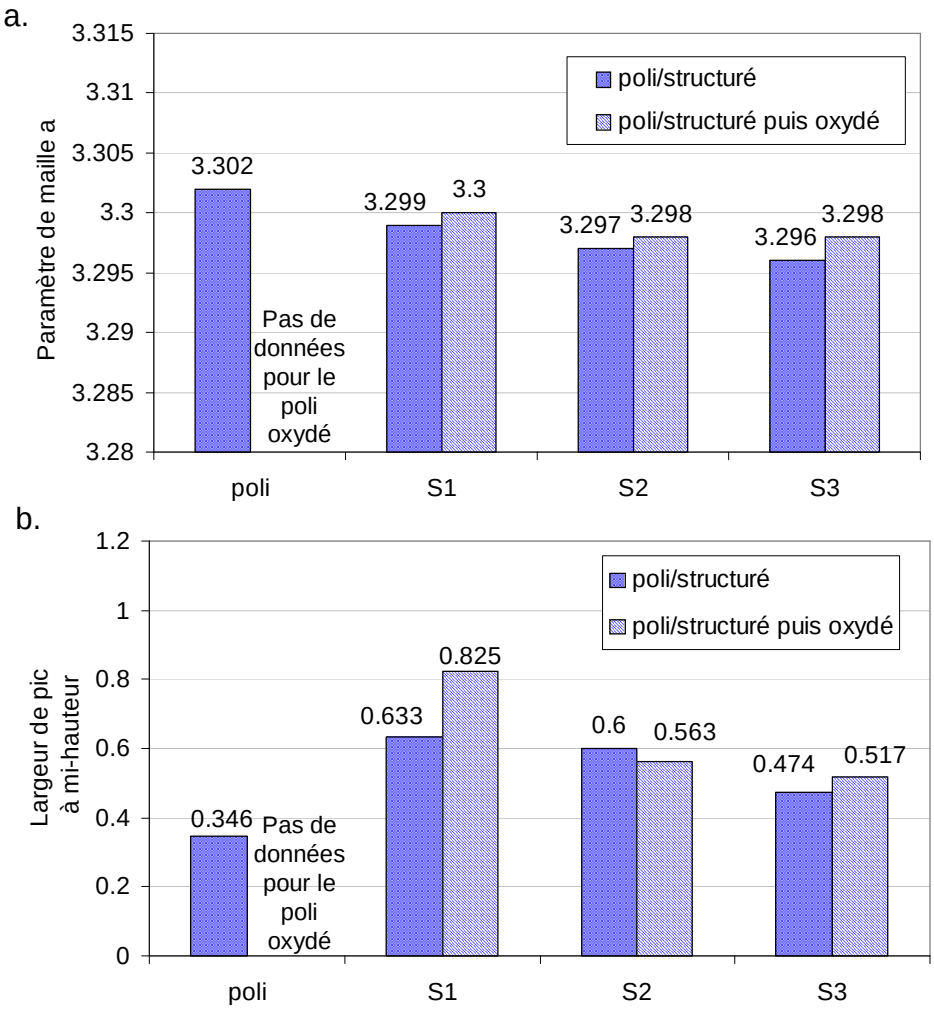


Figure IV- 60 : Résultats des analyses DRX de la surface des différents substrats avant projection.

L'épaisseur de dépôt sur substrat poli est plus importante lorsque le substrat n'est pas oxydé (Figure IV- 61). Ces diminutions provoquées par l'oxydation du substrat sont notables même si le facteur clé reste la teneur en oxygène des poudres. Cela s'explique par le fait que l'on observe des dépôts. Les liaisons splat/splat sont donc numériquement plus importantes que les liaisons splats/substrats. Ce premier résultat confirme ainsi, d'une autre manière, la forte sensibilité du tantale à l'oxygène et les conséquences notables que cela peut avoir dans la construction d'un dépôt.

Les échantillons ont été enrobés et polis de manière à les voir en coupe. Les observations MEB ne montrent aucune différence aux interfaces entre les substrats oxydés et les autres. Les mesures de microdureté effectuées sur ces coupes indiquent que les duretés des dépôts restent identiques entre un substrat non traité et un oxydé (Figure IV- 62).

Dans le cas des substrats structurés par laser, l'ordre des épaisseurs des dépôts selon la structuration reste le même que le substrat soit oxydé ou pas, à savoir, dans l'ordre croissant, S1, S3 et S2 (Figure IV- 63). L'épaisseur des substrats polis se situe au niveau de celle de S2. Pour les substrats S1, l'oxydation provoque soit l'augmentation, soit la diminution de l'épaisseur et ce indifféremment de la teneur en oxygène de la poudre. Pour les substrats S2, dans la majorité des cas, les épaisseurs des dépôts sur substrats non

traités et oxydés sont identiques. Dans le cas de substrat S3, l'oxydation du substrat conduit majoritairement à une diminution de l'épaisseur des dépôts. On voit ainsi que l'influence de l'oxydation des substrats n'est pas linéaire et ne suit pas de tendance forte commune à l'ensemble des échantillons. Les coupes métallographiques ne nous renseignent pas sur ce point car, de la même façon que pour les substrats polis, aucune différence notable de microstructure n'est visible.

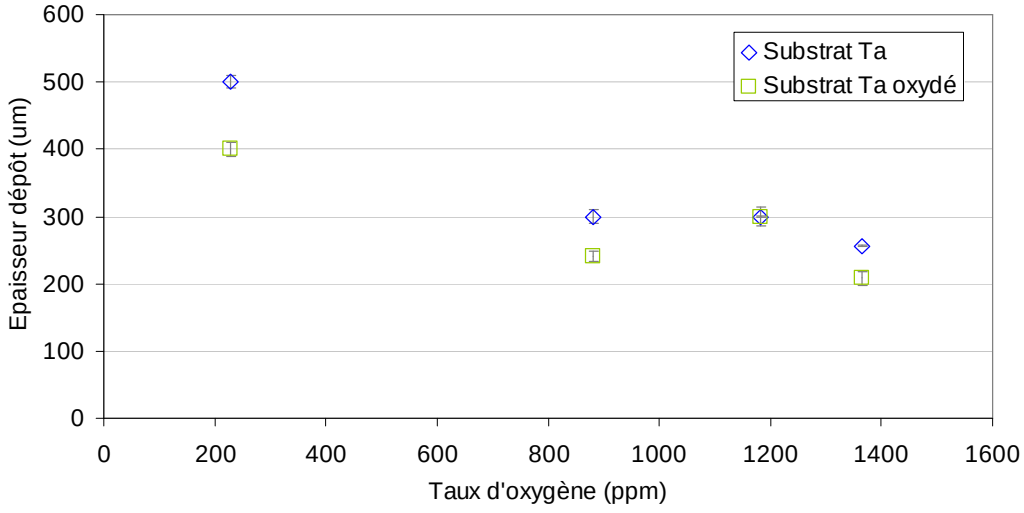


Figure IV- 61 : Epaisseur de splats déposés sur les substrats de tantale polis, oxydés ou pas.

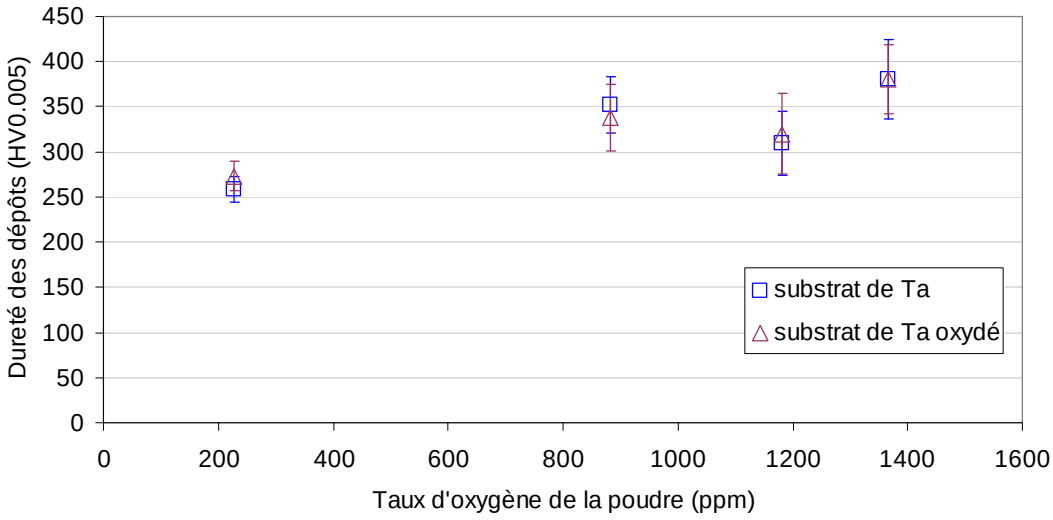


Figure IV- 62 : Duretés moyennes des dépôts de tantale sur substrat de tantale polis, oxydés ou pas.

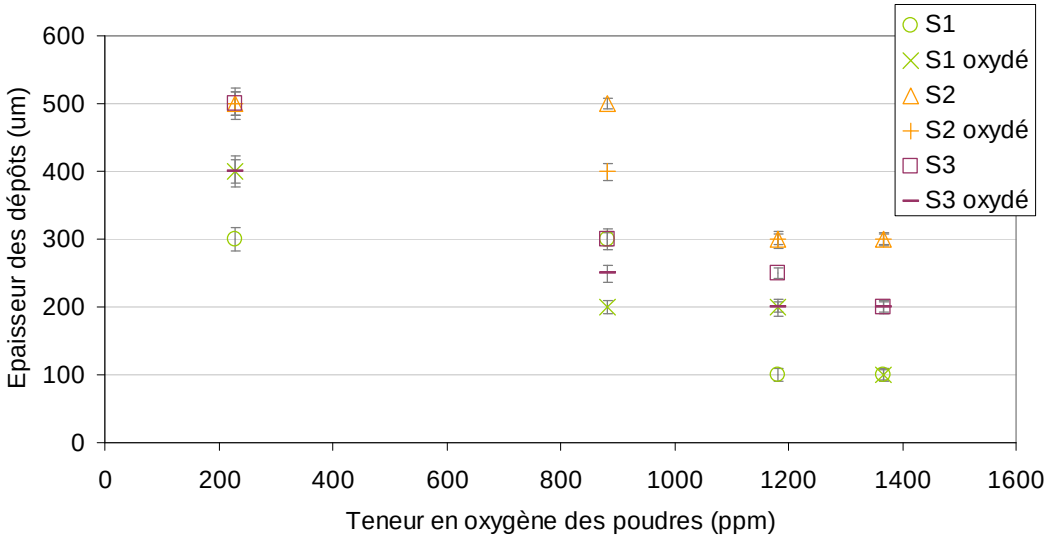


Figure IV- 63 : Epaisseur des dépôts sur les substrats de tantale structurés, oxydés ou pas.

4.3.2 Discussion

A travers cette étude, on a vu que dans le meilleur des cas la structuration ne modifiait pas la qualité, ni l'épaisseur des dépôts. Dans certaines configurations (S1), elle diminue la capacité des particules à adhérer. L'influence de la rugosité peut donc se faire sentir sur l'ensemble du dépôt mais, pour cela, une certaine géométrie est nécessaire. La structuration S1 est celle où les trous sont les plus larges, les plus profonds et les plus espacés. Plus particulièrement, les distances en question correspondent à la granulométrie de la poudre. Il semblerait donc que pour avoir un effet notable la rugosité dût être au moins de l'ordre de grandeur des particules. Afin de confirmer ce premier résultat, il serait nécessaire d'effectuer d'autres structurations de surface en augmentant la taille et la profondeur du relief de surface.

Dans la majorité des cas, l'oxydation de la surface des substrats ne provoque aucun changement ou alors diminue l'épaisseur de la couche d'oxyde (pour les substrats polis, S2 et S3). Dans le cas de S1, l'influence de l'oxydation du substrat est aléatoire. Aucune différence microstructurale n'a été mise en évidence. Ainsi, l'influence de l'oxydation du substrat est toute relative et la structuration en elle-même modifie bien plus la construction du dépôt. L'influence de la structuration est cependant à expliciter. En effet, la structuration n'apporte pas que des modifications géométriques. La structuration S3, qui est un simple décapage, peut apporter des changements notables à la construction du dépôt. Il serait ainsi intéressant de chercher, pour les structurations S1 et S2, à quantifier la proportion de surface modifiée chimiquement et les contraintes induites par le laser. Cela pourrait peut-être mettre en évidence quel effet entre la rugosité, la composition chimique et les contraintes influencent le plus la construction du dépôt.

L'ensemble des résultats et observations est fondé sur des observations microscopiques et des mesures de dureté. Il est donc difficile de conclure sur une modification de la qualité de l'adhérence du dépôt au substrat. C'est pourquoi, les dépôts de tantale présentés dans cette partie ont été étudiés par essai d'adhérence et de décohésion LASAT®. Les résultats sont présentés dans le chapitre 5.

Enfin, au cours de ce chapitre, il a été observé des écarts de résultats entre les splats et les dépôts réalisés sur substrats structurés. Par exemple, l'étude des rebonds des splats a

montré que les substrats polis et S1 étaient équivalents et meilleurs que les substrats S2 et S3. Or dans l'étude des dépôts, on observe des épaisseurs finales plus faibles pour S1 que pour les autres états de surface. Cela peut être dû à des facteurs expérimentaux comme à des altérations de l'efficacité du procédé en cours de dépôt. Cela met aussi en évidence les limites des observations de splats seuls et l'effet d'échelle dans la construction d'un dépôt.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la construction des dépôts cold spray. Dans un premier temps, nous avons étudié des splats isolés et projetés sur des substrats de cuivre et de tantale. Il a en été retiré des informations importantes quant à la phénoménologie de déformation des particules (orientations et taille des grains, composition chimique, …). Il a également été mis en évidence l'influence néfaste de l'oxydation des poudres sur la capacité de déformation et d'adhérence des splats. L'oxydation des poudres, via la diffusion en profondeur de l'oxygène, annihile le processus de recristallisation dynamique. Les particules vont moins se déformer et le « nettoyage » des surfaces va perdre en efficacité. La qualité et la force d'adhésion des splats s'en trouvent diminuées et le nombre de rebond va augmenter. On note que ces phénomènes se réalisent pour les liaisons Ta/Ta mais pas Ta/Cu.

Une manière d'approfondir ces résultats serait d'effectuer une cartographie de la nanodureté des splats. En effet, cela permettrait de mettre en évidence la répartition de la dureté et du module d'élasticité au sein d'un splat. On pourrait ainsi mieux connaître les zones de fortes déformations et la répartition des dislocations [GOL10].

Dans une deuxième partie, nous avons cherché à voir si les résultats sur les splats pouvaient être généralisés à l'échelle du dépôt. L'oxydation des poudres a une influence visible et notable pour le dépôt (augmentation du nombre de rebonds et de la dureté, formation de fissures, …). Les impacts successifs des splats les uns sur les autres et l'effet de grenaillage complexifient les microstructures. Ils semblent également favoriser l'adhérence entre les particules malgré une suppression d'oxydes superficiels incomplète. L'efficacité de ce martelage va être quantifié dans le chapitre 5 à travers des essais d'adhérence et de décohésion LASAT®.

Le découplage entre la composition chimique et la rugosité étudié grâce à la projection de splats sur des substrats structurés par laser a conduit à des résultats contrastés. Ainsi, il a été vu qu'à l'échelle du splat toute modification chimique est plus importante que la géométrie. A l'échelle d'un dépôt, les modifications morphologiques sont aussi importantes que les modifications chimiques. Cela met en lumière l'effet d'échelle lors de la construction d'un dépôt. Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous allons chercher à le formuler mathématiquement et morphologiquement via une simulation numérique de la construction du dépôt (chapitre 6).

4.5 Références bibliographiques

[BAI12] : Bailly, Ophélie. *Compréhension et quantification des contraintes résiduelles générées lors de dépôts cold spray*. Diplôme de Recherche Technologique. Université de Limoges, 2012.

[BEC93] : Beckenhauer, D., P. Niessen, et R. Pick. « Effect of heating rate on the recrystallization temperature of tantalum ». *Journal of Materials Science Letters* 12, n° 7 (1993): 449–450.

[CHR09] : Christoulis, D. K., S. Guetta, E. Irissou, V. Guipont, M. H. Berger, M. Jeandin, J.-G. Legoux, et al. « Cold-Spraying Coupled to Nano-Pulsed Nd-YaG Laser Surface Pre-treatment ». *Journal of Thermal Spray Technology* 19, n°. 5 (avril 14, 2010): 1062-1073.

[FRO82] : Frost, H. J., et M. F. Ashby. *Deformation-mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon Press, 1982.

[GOL10] : Goldbaum, Dina, Richard R. Chromik, Stephen Yue, Eric Irissou, et Jean-Gabriel Legoux. « Mechanical Property Mapping of Cold Sprayed Ti Splats and Coatings ». Journal of Thermal Spray Technology 20, no 3 (2 septembre 2010): 486-496.

[GRU03] : Grujicic, M., J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, et D. Helfritch. « Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process ». Applied Surface Science 219, no 3-4 (décembre 2003): 211-227.

[GUE10] : Guetta, S. « Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l'aluminium ». École nationale supérieure des mines de Paris, 2010.

[HOU11] : House, J., P. Flater, R. Harris, et R. De Angelis. *Texture Evolution During Dynamic Loading of ECAP Tantalum*. DTIC Document, 2011.

[ICH07] : Ichikawa, Y. « Elucidation of Deposition Mechanisms of Cold-Gas-Dynamic-Sprayed MCrAlY Coatings Focused on Nano-Structure ». Tohoku University, 2007.

[KAS01] : Kaspar, J., et A. Luft. « Microstructure formed in body centred cubic metals by laser shock processing ». *Surface Engineering* 17, n° 5 (2001): 379-383.

[KOC89] : W. Köck, et P. Paschen. « Tantalum—processing, Properties and Applications ». *JOM* 41, n° 10 (octobre 1, 1989): 33-39. doi:10.1007/BF03220360.

[LU12] : Lu, C. H., B. A. Remington, B. R. Maddox, B. Kad, H. S. Park, S. T. Prisbrey, et M. A. Meyers. « Laser compression of monocrystalline tantalum ». *Acta Materialia* n° 60 (2012): 6601-6620.

[MEY80] : Meyer, René. « Poudres métalliques ». *Techniques de l'ingénieur.*, n°. m862 (1980).

[MEY95] : Meyers, M. A., Y. J. Chen, F. D. S. Marquis, et D. S. Kim. « High-strain, high-strain-rate behaviour of tantalum ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 26, n° 10 (1995): 2493–2501.

[MEY01] : Meyers, M. A., V. F. Nesterenko, J. C. LaSalvia, et Q. Xue. « Shear localization in dynamic deformation of materials: microstructural evolution and self-organization ». *Materials Science and Engineering: A* 317, n° 1 (2001): 204–225.

[NIF12] : Nifa, A., L. Berthe, M. Boustie, L.L. Descurninges, M. Jeandin, J. Bénier, et P. Mercier. « On the interaction of the particles of tantalum with a substrate of copper in the cold spary bonding process ». Anaheim, California, USA: Laser Institute of America, 2012.

[PEY95] : Peyre, P., et R. Fabbro. « Laser shock processing: a review of the physics and applications ». *Optical and quantum electronics* 27, n°. 12 (1995): 1213–1229.

[PUH70] : Puhr-Westerheide, J., et G. Elssner. « On the solid solution hardening of tantalum by nitrogen and oxygen ». Journal of the Less Common Metals 20, no 4 (avril 1970): 371-374.

[REC10] : Rech, Silvano, Andrea Trentin, Simone Vezzù, Jean-Gabriel Legoux, Eric Irissou, et Mario Guagliano. « Influence of Pre-Heated Al 6061 Substrate Temperature on the Residual Stresses of Multipass Al Coatings Deposited by Cold Spray ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, n° 1-2 (novembre 2010): 243-251. doi:10.1007/s11666-010-9596-7.

[ROL10] : Rolland, Gilles. « Élaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid ("cold spray") : application aux contacts électriques. », thèse Mines ParisTech, 2010.

[SCH50] : Schmid, Erich, et W. Boas. « Plasticity of crystals » (1950).

[SCH98] : Schoenfeld, S. E. « Dynamic behaviour of polycrystalline tantalum ». *International Journal of Plasticity* 14, n° 9 (1998): 871–890.

[WU06] : Wu, Jingwei, Hongyuan Fang, Sanghoon Yoon, HyungJun Kim, et Changhee Lee. « The rebound phenomenon in kinetic spraying deposition ». *Scripta Materialia* 54, n° 4 (février 2006): 665-669. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.10.028.

CHAPITRE 5 :

INFLUENCE DE L'OXYDATION DES POUDRES SUR LA RESISTANCE D'UN DEPOT

SOMMAIRE

5.1 ECAILLAGE PAR CHOC LASER DE DEPOT COLD SPRAY 172

5.1.1 COMPORTEMENT SOUS CHOC DU TANTALE MASSIF ET EN DEPOT 172

5.1.2 ETUDE DE LA LIAISON TANTALE-CUIVRE 182

5.1.3 ETUDE DE LA LIAISON TANTALE-TANTALE 189

5.1.4 CONCLUSION 190

5.2 ESSAI D'ADHERENCE PAR CHOC LASER (LASAT®) 190

5.2.1 A PROPOS DE L'INTENSITE DES CHOCS 191

5.2.2 PARAMETRAGE DU LOGICIEL DE SIMULATION DE PROPAGATION D'ONDE DE CHOC 192

5.2.2.1 Choix du critère d'endommagement 193

5.2.2.2 Détermination expérimentale des paramètres du critère 194

5.2.3 RESULTATS DES ESSAIS LASAT® 198

5.2.3.1 Dépôts de tantale sur substrat de tantale poli miroir 198

5.2.3.2 Influence de la structuration du substrat 202

5.2.3.3 Influence de l'oxydation du substrat 205

5.2.4 DISCUSSION 210

5.2.4.1 Synthèse des résultats 210

5.2.4.2 Limites de l'essai LASAT® 211

5.3 CONCLUSION 212

5.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 213

L'effet de l'oxydation sur la microstructure des particules de poudres a été étudié dans le chapitre 3. On a ainsi vu que la couche d'oxyde et la diffusion de l'oxygène au sein des particules augmentaient leur dureté et les contraintes résiduelles à leur surface. Cela a pour conséquence d'augmenter le nombre de rebonds des splats lors de la projection cold spray (chapitre 4). La dureté des dépôts augmente alors avec la teneur en oxygène tandis que leur qualité diminue (présences de fissures, etc.).

Nous avons donc étudié l'influence de la présence d'oxygène sur la construction d'un dépôt et son caractère nocif. Mais qu'en est-il de la résistance de ce dernier à des sollicitations mécaniques ? Dans quelle mesure la présence accrue d'oxygène influence-t-elle ce comportement ?

Afin de répondre à ces questions, des dépôts cold spray ont été caractérisés dynamiquement via l'essai LASAT®. Tout d'abord, afin de comprendre le comportement mécanique des matériaux sous ce type de sollicitation, des essais d'écaillage de dépôts sans substrat ont été effectués. Puis, il s'agit d'étudier les liaisons métallurgiques impliquées lors d'une projection cold spray. Pour cela, des dépôts ont été écaillés sur des substrats de cuivre et de tantale. Enfin, des essais d'adhérence et de décohésion de dépôt sur substrat concluent ce chapitre.

5.1 Ecaillage par choc laser de dépôt cold spray

Lors d'une impulsion laser à la surface d'un solide, si l'intensité du laser est suffisante pour les conditions expérimentales (nature et dimensions de l'échantillon), il peut se produire un endommagement de l'échantillon suite à sa mise en traction (chap.2 §3.4.2). Si la contrainte de traction est supérieure à la limite à la rupture du matériau, le choc va provoquer une fissure voire un arrachement et un envol de matière. Ce phénomène s'appelle l'écaillage et les débris projetés des écailles. Le principal but des essais d'écaillage est de permettre l'étude de l'endommagement d'un matériau sous des conditions de haute sollicitation dynamique. Ainsi, un essai de choc laser en mode nanoseconde permet d'atteindre des vitesses de déformation de l'ordre de $10^7 s^{-1}$ [CUQ10].

Dans notre cas, l'essai d'écaillage permet d'étudier la propagation d'ondes de choc dans des dépôts cold spray et constituer des essais préparatoires aux essais d'adhérence et de décohésion de dépôts. En effet, pour pouvoir écailler un matériau, nous devons utiliser des intensités laser bien plus élevées que pour seulement l'endommager. En recherchant un écaillage du matériau, nous poussons donc les conditions de sollicitations bien au-delà de celles des essais LASAT® et pouvons ainsi mettre en évidence des tendances dans le comportement des dépôts. L'écaillage de tantale massif est bien connu même si sa phénoménologie comporte encore quelques incertitudes. Nous savons ainsi que pour l'écailler, nous devons utiliser des lasers de forte puissance en mode nano ou femto seconde.

Dans un second temps, après avoir réussi à écailler les dépôts cold spray de tantale, nous projetons les écailles à plusieurs centaines de $m.s^{-1}$ sur des substrats de cuivre. La mise en vitesse de projectiles via le choc laser présente des avantages certains pour l'étude de projection de matière solide. Elle permet de projeter à une vitesse prédictible et voulue de la matière qui n'a subi aucune transformation chimique ou thermique notable, mis à part au niveau de la fissure [SOU12]. En outre, elle s'affranchit de paramètres perturbateurs présents dans la projection cold spray comme le flux et la nature du gaz porteur, le flux circulant de gaz au contact du substrat, etc. Elle permet donc d'isoler le phénomène d'impact de matière solide pour mieux l'étudier. Dans cette étude, l'idéal serait donc d'arriver à projeter les débris à des vitesses comprises entre 500 et 1000 $m.s^{-1}$, vitesses caractéristiques du cold spray.

<u>Remarques préalables :</u>

- Dans les résultats qui suivent, lorsque la teneur en oxygène d'un dépôt n'est pas indiquée, il s'agit d'un dépôt obtenu à partir de la poudre de référence à 359 ppm d'oxygène.
- Les cibles de dépôts cold spray ont été rectifiées afin d'obtenir des épaisseurs constantes et adéquates. Cela a aussi permis de diminuer la rugosité de surface et donc de limiter son influence sur la propagation des ondes de choc [BOL04].

5.1.1 Comportement sous choc du tantale massif et en dépôt

Dans une enceinte sous vide, une impulsion laser est délivrée sur une cible (dans notre cas une feuille de tantale) afin de provoquer des ondes de compression dans le matériau (chap.2 §3.4.2). Des caméras placées sur les côtés permettent de prendre des clichés de la face arrière de la cible au cours de l'essai et de visualiser l'envol de possibles écailles par ombroscopie (Figure V-1). Un système d'interférométrie laser (VISAR) est pointé sur la face arrière de la cible afin de savoir s'il y a eu écaillage et de connaître la vitesse de projection des écailles [CUQ10]. Cette première configuration a pour but de déterminer le comportement des dépôts cold spray de tantale à un choc laser et les conditions expérimentales optimales. Pour cela, nous faisons varier des paramètres expérimentaux comme la source et le flux laser, le diamètre d'irradiation Ø, l'épaisseur et la nature de la cible. Nous utilisons uniquement des lasers permettant de délivrer des flux de forte intensité (chap.2 §3.4.2.4).

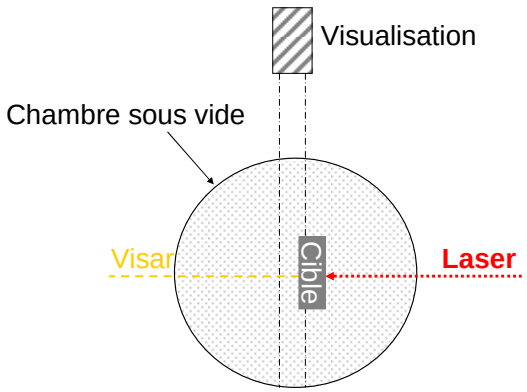


Figure V- 1 : Schéma de l'installation expérimentale pour la réalisation des essais de choc laser avec diagnostic VISAR et ombroscopie. Le VISAR peut être remplacé par une sonde VH (voir chap.2 §3.4.2.2).

Les clichés d'ombroscopie mettent en évidence la différence de comportement sous choc entre le matériau massif et son homologue en dépôt cold spray. Dans le premier cas, lorsque l'énergie du laser est suffisante pour provoquer l'écaillage du matériau, on observe la formation d'une écaille importante et d'un grand nombre de petits débris (Figure V- 2). La rupture est alors ductile et majoritairement intragranulaire (Figure V- 3) comme cela a déjà été observé dans plusieurs autres études dans le cas du tantale monocristallin et polycristallin [CUQ10] [ROY03] [LES10]. L'endommagement d'un matériau ductile est un phénomène progressif dans le temps : il se forme des cavités qui vont croitre et coalescer jusqu'à provoquer la rupture du matériau si la sollicitation est suffisante [SOU12]. Le caractère mixte de la rupture (à la fois inter et intra granulaire) est dû à la durée de choc laser [CUQ10]. Plus l'impulsion laser est brève, plus la zone de traction est située à proximité de la surface libre. Or la rupture se produit selon le chemin de plus faible résistance mécanique. Si la zone de traction excédant la limite à rupture est de taille caractéristique supérieure à la taille des grains, une rupture intergranulaire peut donc se produire.

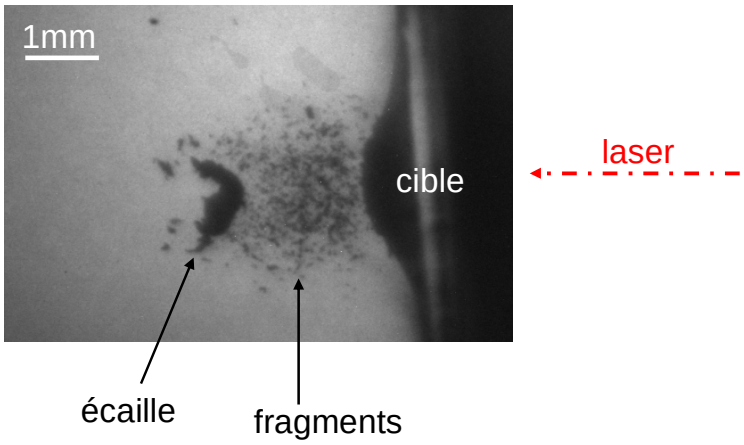


Figure V- 2 : Ecaillage d'une cible de tantale d'une épaisseur de 75 µm soumise à une impulsion laser de 1,85 GW.cm^{-2} durant un temps τ de 3 ns et avec un diamètre Ø de 2 mm (longueur d'onde du laser λ de 1,053 µm). L'ombroscopie a été prise à 4 µs. La vitesse de l'écaille principale est estimée à 450 m.s^{-1}.

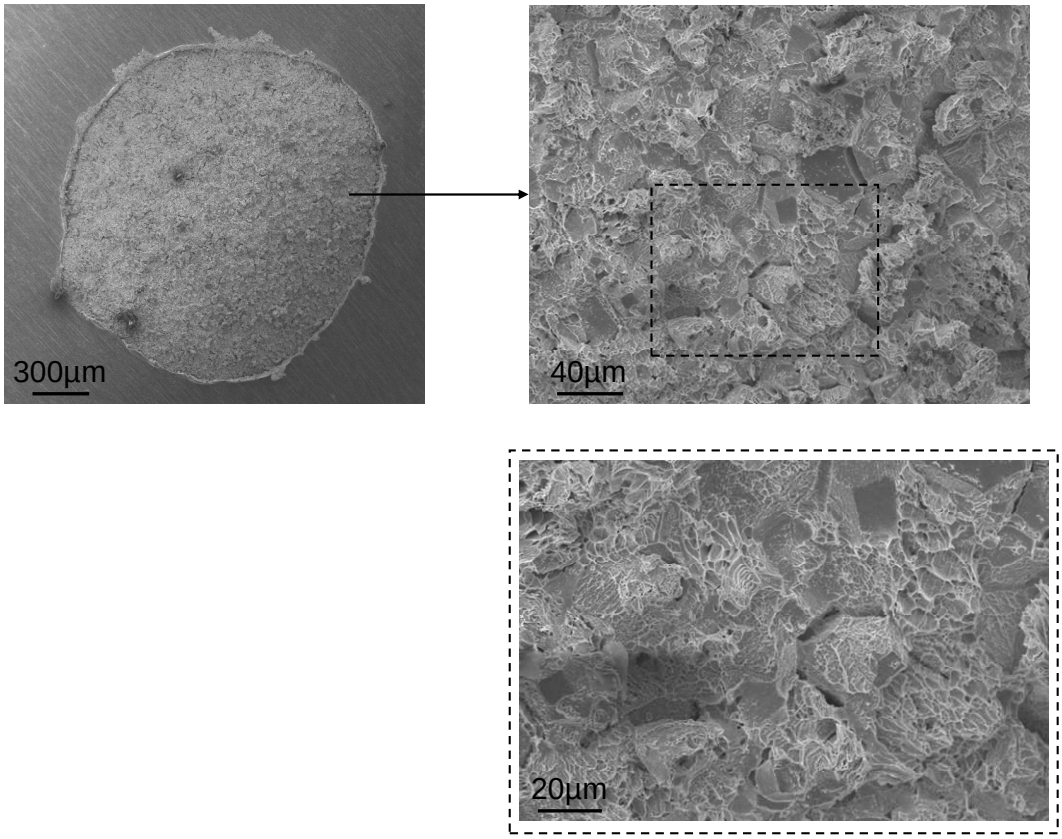


Figure V- 3 : Facies de rupture d'une cible de tantale massif d'une épaisseur de 150 µm après écaillage (intensité du flux de 3,3 TW.cm^{-2}, τ = 2 ns, Ø = 2 mm, λ = 1,053 µm). La vitesse de projection de l'écaille est inconnue. Images MEB.

L'augmentation du flux laser à la surface de la cible va conduire à une augmentation de la vitesse de projection de l'écaille (Figure V- 4). C'est en ajustant le flux que l'on va pouvoir projeter des écailles à une vitesse voulue pour un type d'échantillon donné (nature du matériau et épaisseur de la cible).

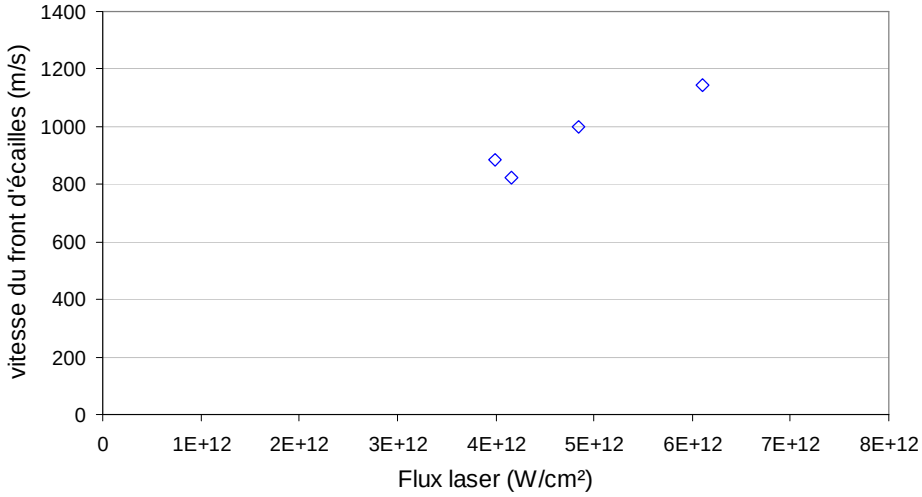


Figure V- 4 : Vitesse du front de débris après écaillage d'une cible de tantale massif (150 µm d'épaisseur) par choc laser (τ = 2 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm).Vitesses estimées à partir des clichés d'ombroscopie.

L'intensité élevée des flux laser appliqués sur les cibles provoque leur destruction. En effet, le processus conduit, outre à l'évaporation et l'écaillage du matériau inhérents à l'expérience, à la liquéfaction d'une partie de la cible et à sa rupture en de nombreux morceaux en fin d'écaillage. Il est donc difficile de récupérer une cible après un essai.

L'écaillage est ainsi un essai reproductible et prédictible dont les paramètres d'influence et les conséquences sont assez bien connus pour le tantale massif. La propagation des ondes de compression et le comportement du matériau sous ce type de sollicitation peuvent dépendre en théorie de la microstructure et de la pureté du matériau. Cependant, dans le cas du tantale, il n'existe pas de différences significatives lorsque la taille des grains varie [ROY03], ou a fortiori entre le tantale mono et polycristallin [SOU12]. Quant aux impuretés, elles sont des sites privilégiés de nucléation des vides [SOU12]. Le comportement d'un dépôt cold spray sous choc laser est donc difficilement prédictible a priori.

Nos expérimentations montrent que lorsque la cible est un dépôt cold spray, l'écaillage est réalisable (Figure V- 7). Il est alors encore plus difficile que pour le tantale massif de pouvoir étudier la cible après le choc laser, du fait de l'émiettement des cibles. Cependant, sur quelques échantillons, on voit que la rupture dans le matériau s'est effectuée entre les splats (Figure V- 5, Figure V- 6). Les splats éjectés de la cible, loin de former une unique écaille, constituent une pluie de fragments (Figure V- 7). La taille de ces fragments, constitués d'un nombre plus ou moins grand de splats, est dépendante des conditions d'essais (paramètres laser et caractéristiques matériaux) et donc de la propagation et de l'intensité de l'onde de choc. Cependant, pour une épaisseur de cible et un diamètre d'impact laser fixes, le volume de splats écaillés semble relativement peu influencé par l'intensité du flux laser (Figure V- 8). Ces volumes ont été estimés par profilométrie sur les cibles après le choc laser.

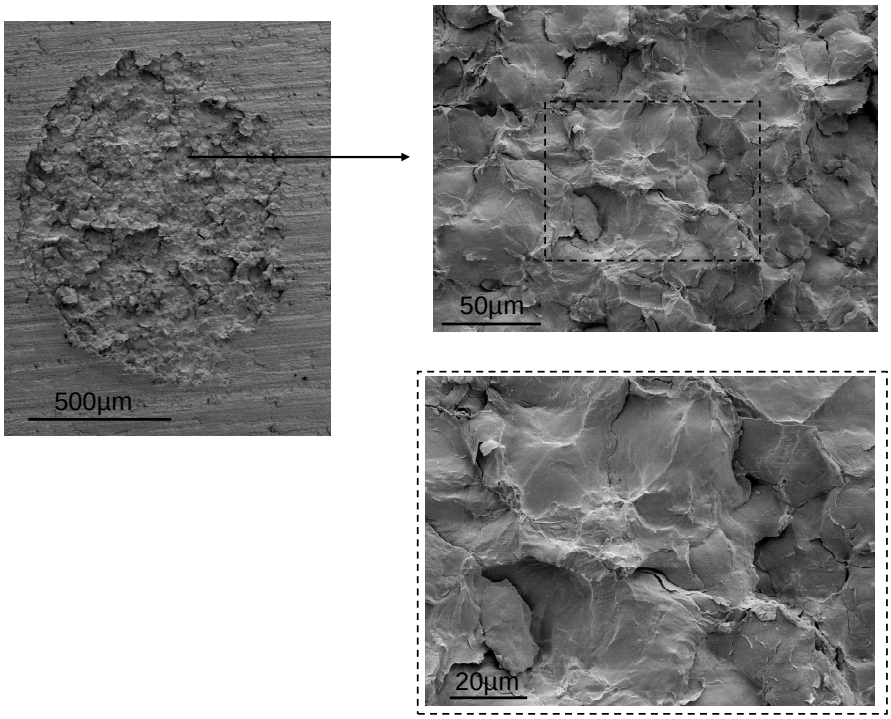


Figure V- 5 : Facies de rupture d'une cible d'un dépôt cold spray de tantale après écaillage (intensité du flux de 2,5 PW.cm^{-2}, τ = 300 fs, Ø = 1 mm, λ = 1,057 µm). Dépôt de tantale d'une épaisseur de 150 µm et obtenu à partir d'une poudre contenant 1428 ppm d'oxygène. Ecaille projetée autour de 800 m.s^{-1}. Images MEB.

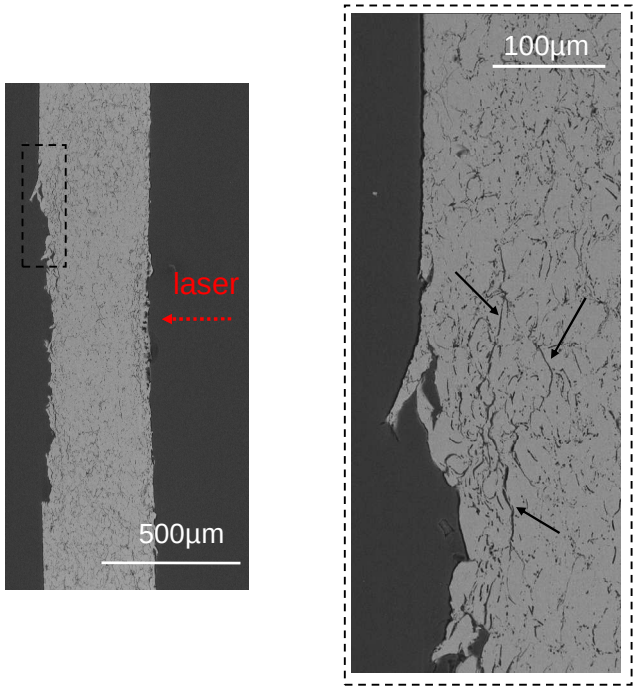


Figure V- 6 : Vue en coupe d'une cible de dépôt cold spray de tantale après un choc laser (intensité du flux de 7,1 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm). Les flèches noires indiquent des fissures entre splats. Dépôt de tantale d'une épaisseur de 387µm, front des splats projeté à environ 850 m.s^{-1}.

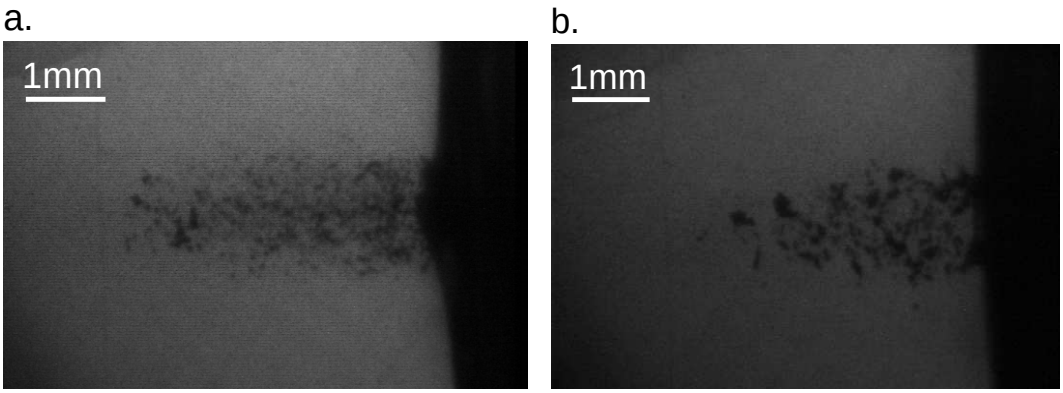


Figure V- 7 : Ecaillage d'une cible de tantale cold spray d'une épaisseur de a) 103 µm (3,99E12 W.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm) et b) 387 µm (7,09E12 W.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm). La vitesse du front d'écailles est estimée à a) 1500 m.s^{-1} (ombroscopie à 3 µs) et b) 650 m.s^{-1} (ombroscopie à 6 µs).

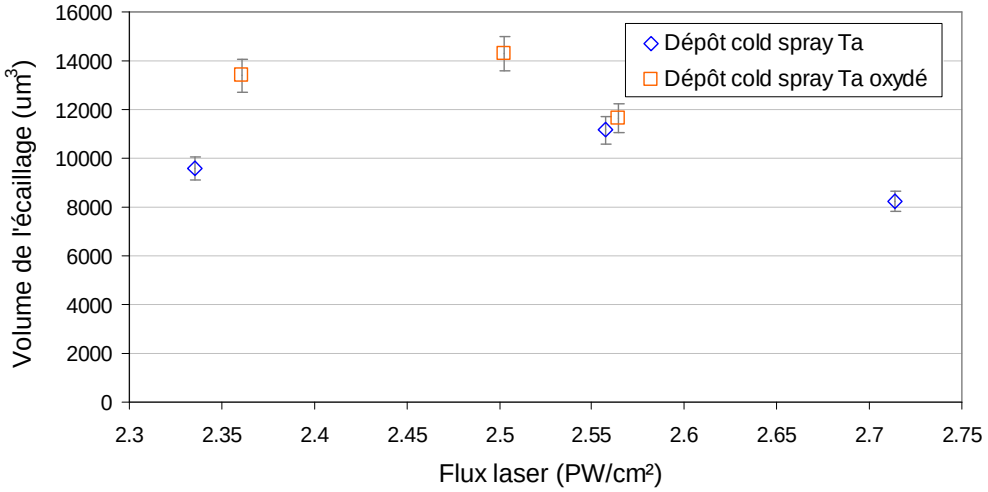


Figure V- 8 : Volume de matière écaillée sur des cibles de dépôt cold spray de tantale (150 µm d'épaisseur, τ = 300 fs, Ø = 1 mm, λ = 1,057 µm). Le dépôt oxydé a été obtenu à partir de poudre contenant 1234 ppm d'oxygène.

Le faible nombre d'essais réalisé et la forte disparité des mesures rendent l'influence du flux sur la vitesse de projection des débris plus difficile à étudier que pour le matériau massif. Cette disparité des résultats est sans doute due au caractère hétérogène des dépôts qui perturbent la propagation des ondes de chocs. L'augmentation du flux semble cependant toutefois conduire à l'accroissement de la vitesse (Figure V- 9). La répartition en vitesse de projection des débris est la même : la majorité des débris est projetée à une vitesse moyenne, la vitesse des autres projectiles étant supérieure ou inférieure de quelques dizaines de m.s^{-1} (graphiques a et b de Figure V- 10). Dans le cas du tantale massif, la « majorité des débris » est en fait une unique et grande écaille.

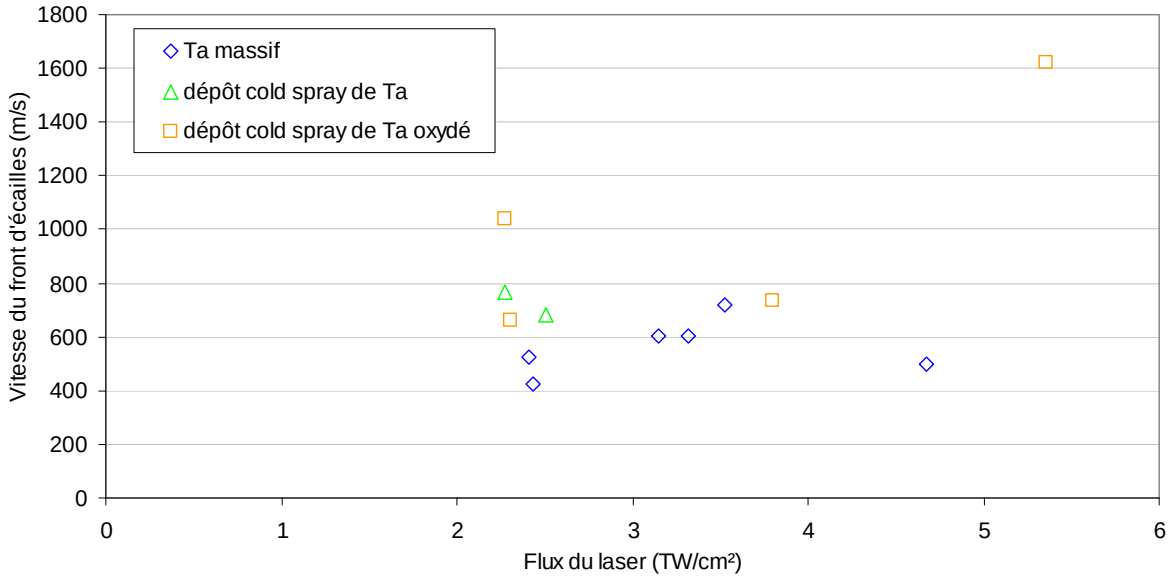
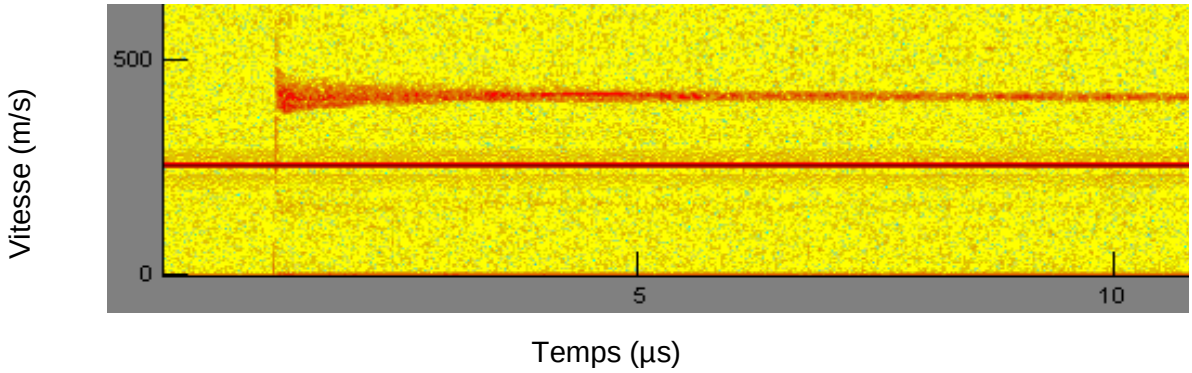
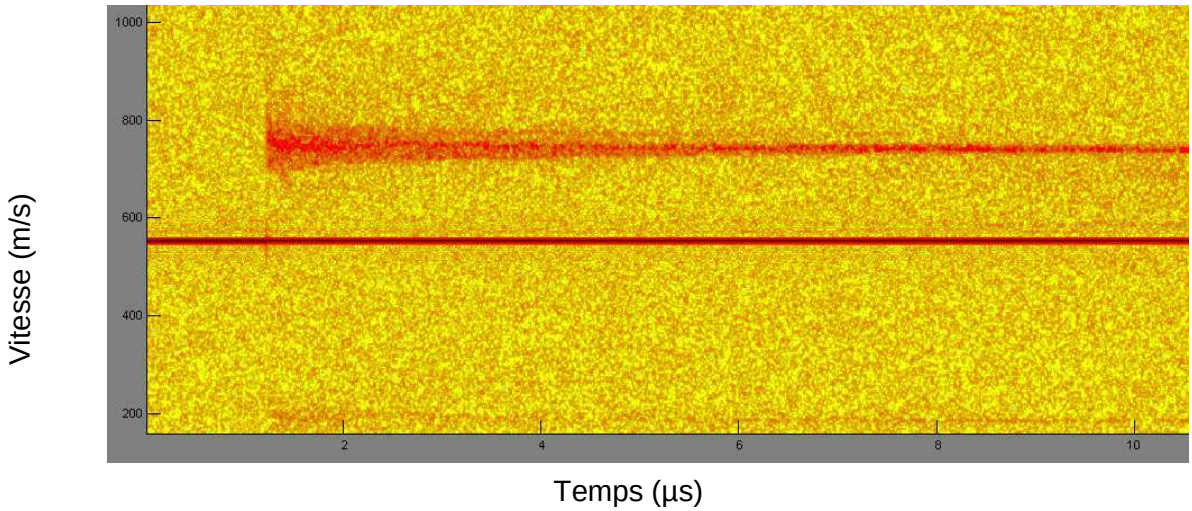


Figure V- 9 : Vitesse du front de débris après écaillage de cible de tantale massif, de dépôt cold spray avec et sans traitement thermique (150 µm d'épaisseur, τ = 3 ns, Ø = 3 mm, λ = 1,053 µm). Le dépôt oxydé a été obtenu à partir de poudre contenant 1428 ppm d'oxygène.

a.



b.



c.

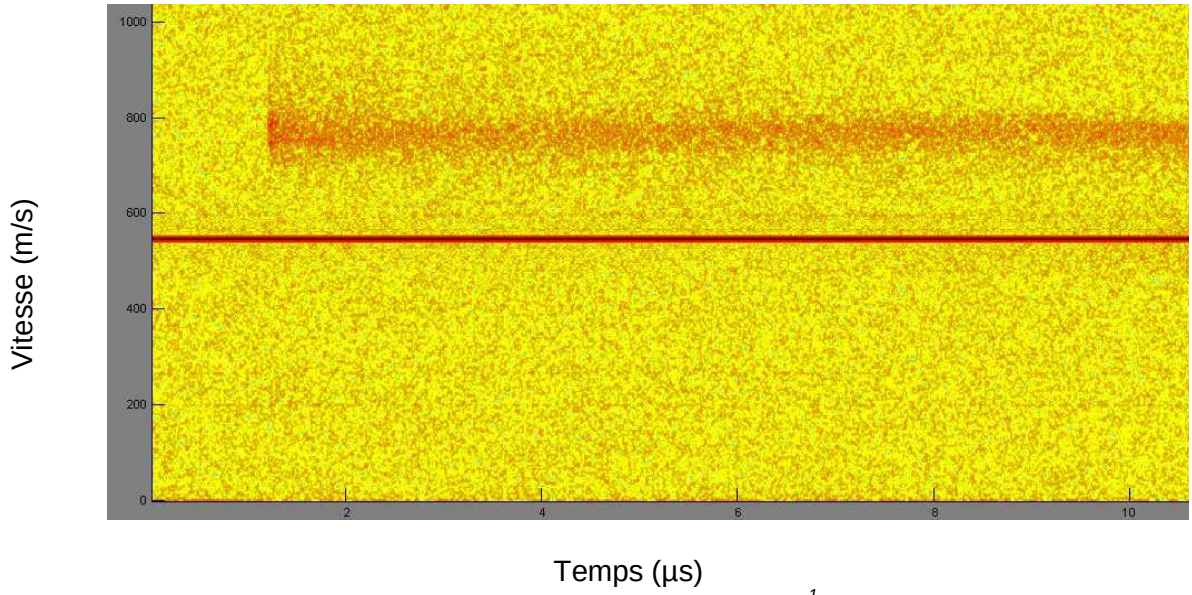


Figure V- 10 : Vitesse de projection des écailles ($m.s^{-1}$) en fonction du temps (ns) pour a) du tantale massif (2,41 TW/cm², τ = 2,6 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm), b) un dépôt de tantale (2,64 TW/cm², τ = 2,5 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm) et c) un dépôt de tantale oxydé (teneur en oxygène de 1428ppm, 2,71 $TW.cm^{-2}$, τ = 2,6 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm). Signaux obtenus par sonde VH.

Via la mesure des vitesses de la surface libre des cibles, il est possible de déterminer par calcul les contraintes à rupture du matériau et les taux de déformations [NOV82] :

$$\sigma_{cr} = \frac{1}{2}\rho_0 c_0 \left(u_p^{(b)} - u_p^{(c)}\right) \qquad \text{(V.1)}$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{2c_0}\frac{u_p^{(b)} - u_p^{(c)}}{t_b - t_c} \qquad \text{(V.2)}$$

où ρ_0 est la densité, c_0 la vitesse de propagation des ondes longitudinales soniques dans le tantale (4150m.s^{-1} [ROY03]), $u_p^{(b)}$ et $u_p^{(c)}$ les vitesses maximales et minimales du pic de vitesse, et t_b et t_c les temps correspondants (Figure V- 11). La contrainte à la rupture a une limite théorique qui correspond à la décohésion interatomique. Elle est de 32GPa pour le tantale [CUQ10].

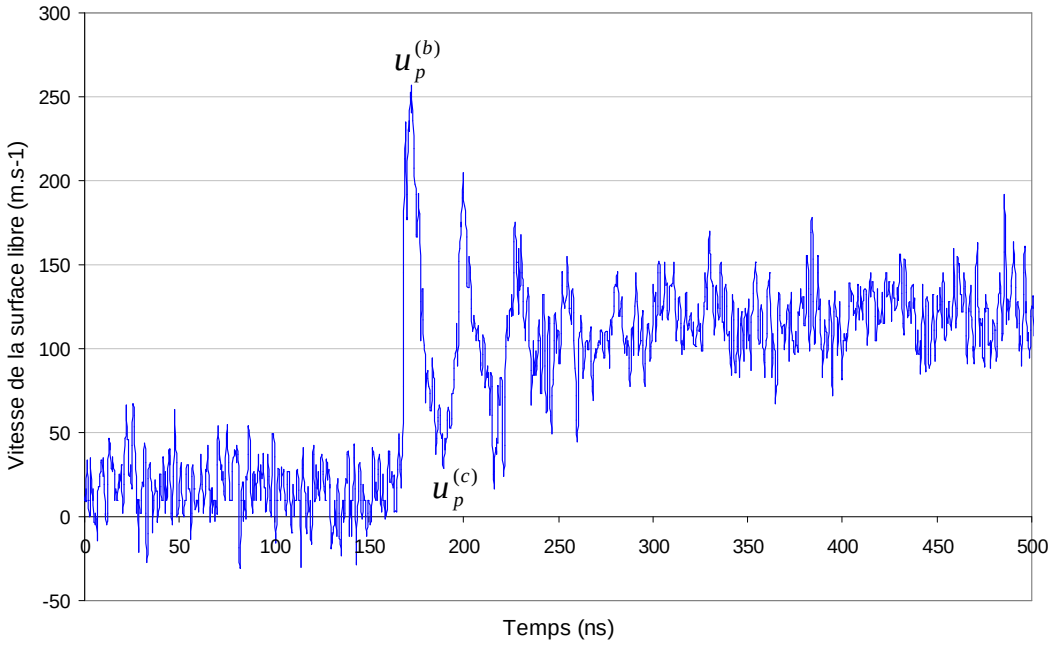


Figure V- 11 : Vitesse de la surface libre d'une cible de tantale massif pendant un choc laser (cible épaisse de 20 µm, intensité du flux de 0,38 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 4 mm, λ = 1,053 µm).

Les contraintes à la rupture estimées par cette méthode ne diffèrent pas entre les cibles de tantale massif et celles cold spray (Figure V- 12). De plus, elles se situent dans les mêmes gammes de valeur que celles trouvées dans la bibliographie, c'est-à-dire entre 2 et 11 GPa, bien que les taux de déformation soient plus faibles. A des vitesses de déformation comprises entre 10^4 et 10^7 s^{-1}, les contraintes à la rupture semblent donc être relativement stables. Ce résultat peut paraître étonnant car les contraintes à la rupture sont fortement dépendantes des taux de déformation. Ici, ce sont les incertitudes et les variations expérimentales trop importantes qui empêchent qu'une évolution liant les contraintes aux taux de déformation soit notable.

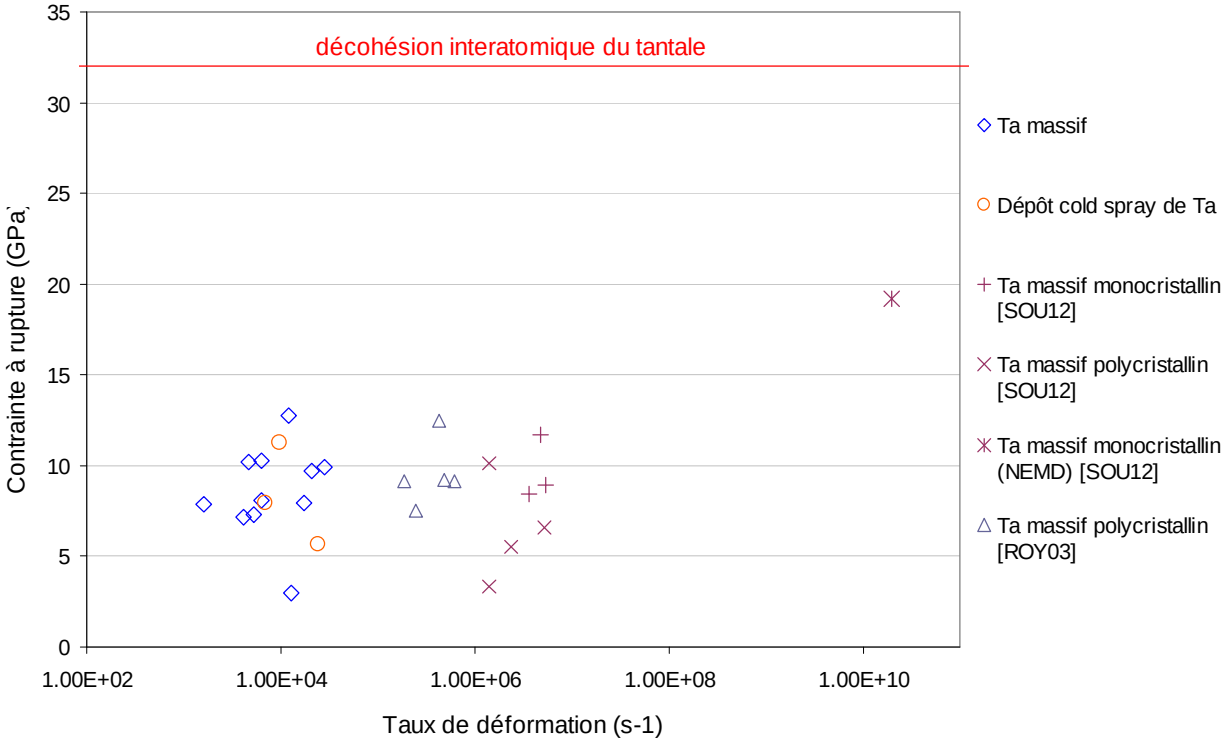


Figure V- 12 : Contrainte à la rupture estimée pour des cibles de tantale massif et de dépôt cold spray. L'abréviation NEMD signifie que les valeurs ont été obtenues par simulation moléculaire (non-equilibrium molecular dynamics).

Malgré les résultats encourageants, il reste difficile de comparer les cibles en tantale massif et en dépôt cold spray. En effet, nous savons que pour un même flux imposé à la surface d'un échantillon, l'intensité de la force dans la poche de traction peut varier considérablement selon la microstructure. Ainsi, le fait que la vitesse d'éjection des débris soit différente pour des flux identiques confirme que les microstructures diffèrent. D'autres conclusions peuvent en être tirées mais elles sont à énoncer avec des réserves et appelent des observations complémentaires. Ici, le faible nombre de cibles récupérées après les essais ne permet pas de comparer les diamètres, profondeurs et volumes de matière écaillée de manière représentative. D'autre part, pour mieux appréhender les différences de comportement entre les matériaux, il est nécessaire de simuler numériquement la propagation des ondes de choc et de les comparer avec des résultats VISAR obtenus expérimentalement. Il faut pour cela avoir un plus grand nombre d'essais et avec des intensités laser plus faibles (pour limiter les endommagements inutiles et néfastes aux analyses « post mortem » telle la fusion de matière et l'émiettement des dépôts).

Du fait de leur plus grande proximité microstructurale, il est plus facile de comparer les cibles cold spray obtenues à partir de poudres à teneur en oxygène différente et d'en tirer des conclusions. Pour un même flux laser, la vitesse des projections va être plus importante lorsque le dépôt est oxydé et ce dans la plupart des cas (Figure V- 9 et Figure V- 16). La répartition en vitesse des débris projetés à partir des dépôts oxydés n'est plus centrée autour de la valeur moyenne (graphiques b et c de la Figure V- 10). Le volume des splats écaillés et projetés est plus important pour les dépôts oxydés (Figure V- 8). Cette augmentation est due à un diamètre et une profondeur de matière projetée plus importants (Figure V- 14 et Figure V- 15). Il semblerait aussi que les agglomérats de splats soient plus petits (Figure V- 13). Cependant, ce dernier résultat est à prendre avec précaution car, comme nous l'avons vu précédemment (Figure V- 7), le volume des agglomérats est fortement lié aux conditions expérimentales.

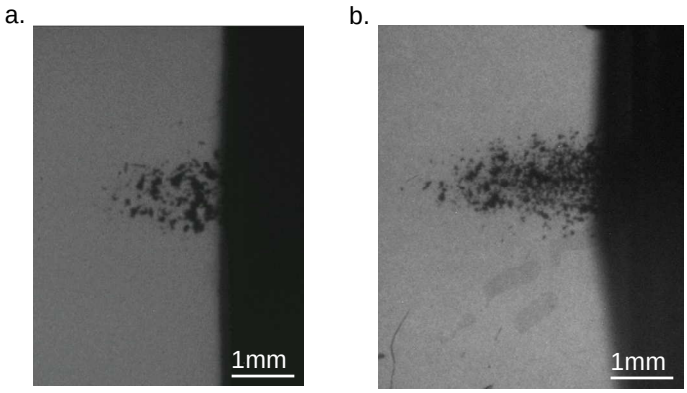


Figure V- 13 : Ecaillage d'une cible de tantale cold spray d'une épaisseur de 150 µm et contenant a) 359 ppm d'oxygène et b) 1428 ppm d'oxygène (intensité du flux de 2,3 PW.cm^{-2}, τ = 300 fs, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm, ombroscopies à 4 µs).

La différence de composition chimique de la poudre et toutes les conséquences qui en découlent dans le dépôt sont donc visibles lors d'un essai d'écaillage. Cela n'est pas étonnant car nous avons vu que les dépôts oxydés pouvaient comporter des fissures importantes (chap.4 §2) modifiant considérablement la propagation des ondes. Pour les mêmes raisons énoncées lors de la comparaison d'un tantale massif à un dépôt cold spray de tantale, mais dans une moindre mesure, on ne peut pas conclure directement sur la nature de cette modification de comportement. Néanmoins, on fait l'hypothèse que le dépôt oxydé est plus fragile que le dépôt obtenu à partir de poudre non traitée. Cette hypothèse est justifiée par le fait de l'on a constaté lors de l'étude des microstructures une diminution de la qualité des liaisons entre splats avec l'augmentation d'oxygène, et en particulier la présence d'une couche d'oxyde et de vide entre splats dans un dépôt oxydé (chap4 §2.2.2). Lors de leur propagation dans un dépôt oxydé, les ondes de choc sont donc plus atténuées, d'une part, et réfléchies d'autre part. Bien qu'une concentration de contraintes puisse exister de manière très localisée, la formation d'une poche de traction suffisante pour l'endommagement et l'écaillage semble donc a priori plus difficile. Or, pour un même flux, de plus grands volumes d'écailles sont projetés à des vitesses plus importantes lorsque le dépôt est oxydé (Figure V- 16). L'énergie nécessaire pour écailler un dépôt semble donc diminuer avec l'augmentation de l'oxygène, ce qui est synonyme d'une fragilisation du dépôt. Nous verrons lors du dépouillement d'essais LASAT® si ces premières tendances sont confirmées (chap.5 §2).

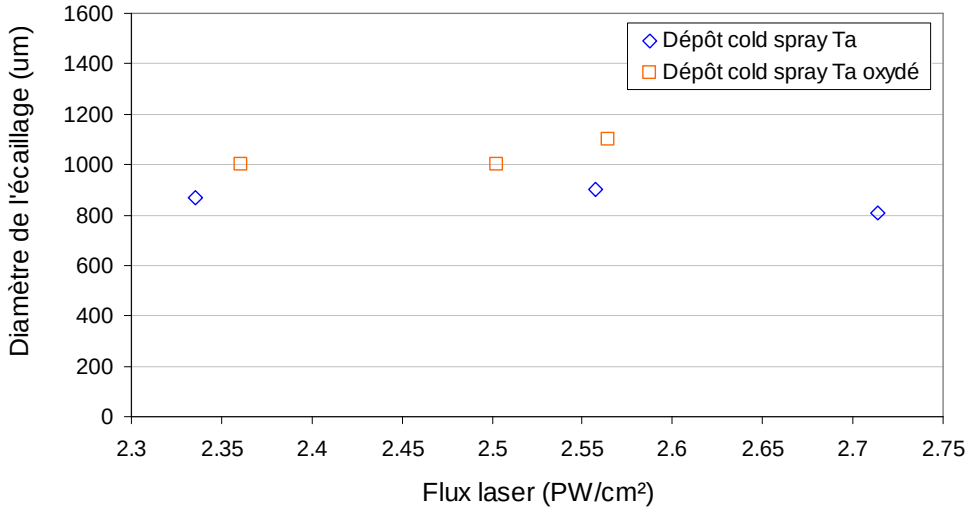


Figure V- 14 : Diamètre de la zone écaillée sur les cibles de dépôt cold spray de tantale (150 µm d'épaisseur) après choc laser (τ = 300 fs, Ø = 1 mm, λ = 1,057 µm).

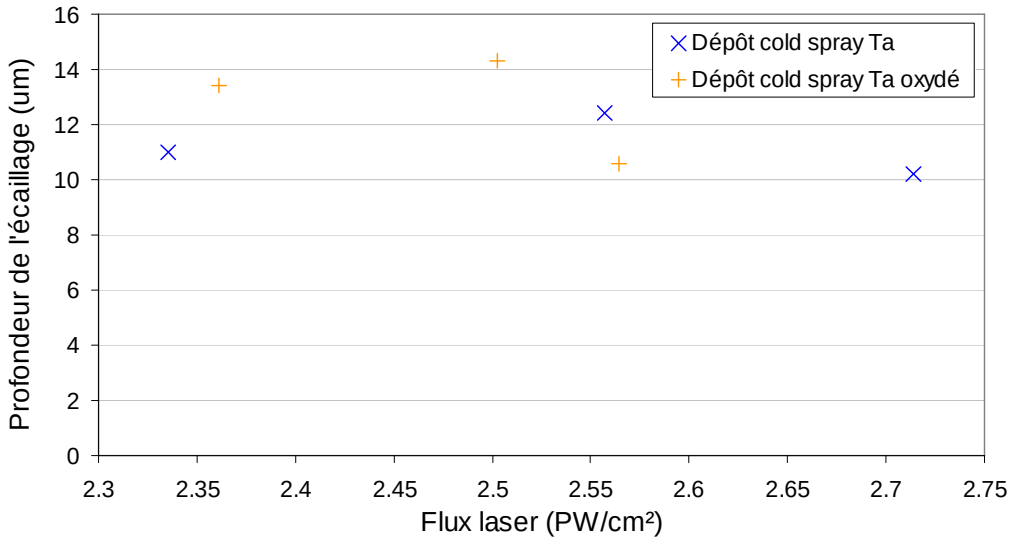


Figure V- 15 : Profondeur de la zone écaillée sur les cibles de dépôt cold spray de tantale (150 µm d'épaisseur) après choc laser (τ = 300 fs, Ø = 1 mm, λ = 1,057 µm).

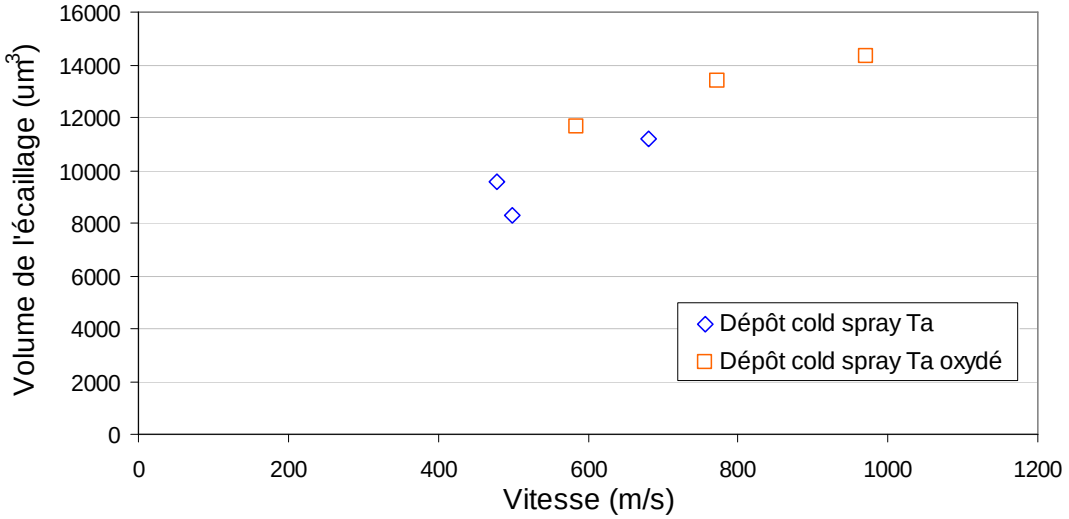


Figure V- 16 : Volume de matière écaillée sur des cibles de dépôt cold spray de tantale (150 µm d'épaisseur, τ = 300 fs, Ø = 1 mm, λ = 1,057 µm).

5.1.2 Etude de la liaison tantale-cuivre

Maintenant que la phénoménologie et la réponse des dépôts cold spray à un choc laser ont été appréhendées, nous nous intéressons à l'interaction tantale-cuivre. Plus particulièrement, nous cherchons à étudier les liaisons créées à l'interface entre les deux matériaux lors d'un choc. Nous avons pour cela écaillé des cibles de dépôts cold spray afin de créer un nuage de splats et de les déposer à vitesse élevée sur un substrat. Des substrats de cuivre ont été placés derrière la cible de tantale afin que les écailles formées lors de l'impact laser soient projetées sur la surface du cuivre (Figure V- 17). Des cibles de tantale massif et dépôt cold spray ont été étudiées.

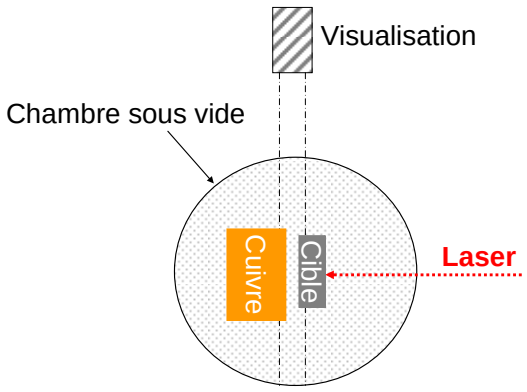


Figure V- 17 : Schéma de l'installation expérimentale pour la mise au point des essais de choc laser avec substrat de cuivre.

Afin de simuler expérimentalement la projection cold spray, on peut penser qu'il aurait été plus pertinent de projeter de la poudre via la mise en mouvement par choc laser d'un support où aurait été déposé les particules non déformées (comme par exemple sur du ruban adhésif). Ici, nous projetons des écailles, et plus particulièrement des splats isolés ou agglomérés en petite quantité. Il s'agit donc de particules de poudres modifiées, durcies par des chocs antérieurs. En particulier, leur forme a évoluée, leur microstructure monocristalline s'est transformée en des polycristaux allongés et de tailles variables sous l'action du cisaillement adiabatique (chap.4 §2.2.2). La matière projetée par choc laser est donc constituée de particules de poudres mécaniquement contraintes qui se déforment moins facilement. Toutefois, les conséquences principales de l'oxydation des poudres sont conservées : la présence d'une couche d'oxyde (non rompue lors de la projection, du moins pour les particules les plus oxydées) et la diffusion d'oxygène (chap.4 §2.2.2). Les conditions d'expérimentation sont donc plus critiques dans le cas de la re-projection de splat et nous comptons sur ce fait pour mettre d'autant plus en évidence l'influence de l'oxydation dans la liaison Ta-Cu puis Ta-Ta.

Après écaillage de tantale massif, les débris projetés sont retrouvés intacts sur le substrat de cuivre (Figure V- 18). On peut observer à la surface de l'écaille le même type de rupture majoritairement ductile présente sur les cibles (Figure V- 3). L'interface écaille-substrat peut présenter différents degré d'adhésion et est proche de celles obtenues lors de soudage par explosion [GRE12]. L'adhésion peut être moyenne (c'est-à-dire partielle) avec une interface relativement lisse (zone 1 de la Figure V- 20) : la déformation plastique du cuivre permet un bon ancrage mécanique mais l'inertie chimique entre les deux matériaux et une vitesse de projection sans doute insuffisante pour y remédier limitent l'adhérence. Dans d'autres zones, l'adhésion peut être excellente (zone 2 de la Figure V- 20) du fait de la présence de vagues, de débuts de vortex et de mélange de matière (sans pour autant création d'intermétallique) : la forte pression délivrée lors du choc et l'angle entre l'écaille et le substrat à l'impact change le comportement des deux matériaux d'élasto-plastique à visqueux. Cela crée un verrouillage mécanique entre les deux matériaux et améliore la liaison par augmentation de l'aire de contact. Enfin, l'adhérence à l'interface entre les deux matériaux n'est, parfois, pas assez forte pour résister à une sollicitation (contrainte interne, force de rebond, …) et il se produit une décohésion (zone 3 de la Figure V- 20). La rupture suit alors l'interface sans toutefois y correspondre complètement. Cela confirme l'adhérence toute relative entre le tantale et le cuivre. Aucun intermétallique n'a été détecté par les analyses par microsonde de Castaing, même dans les cas où les interfaces semblent très bonnes (Figure V- 19). La résolution de cette méthode d'analyse étant de 1µm, les interactions en jeu doivent être submicroniques.

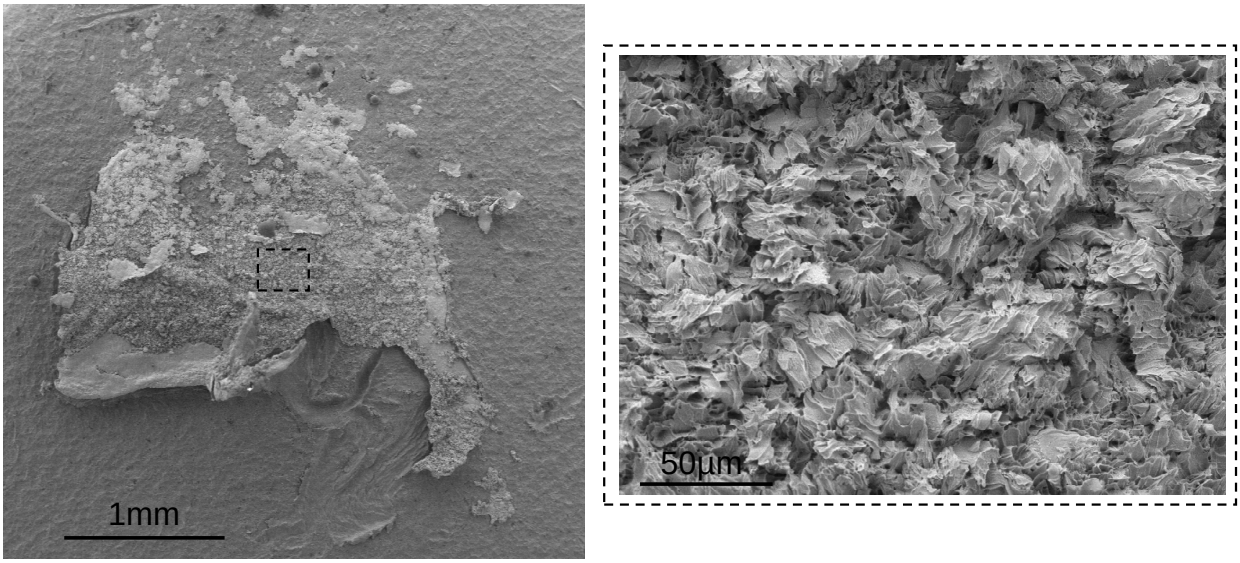


Figure V- 18 : Projections de tantale déposées sur un substrat de cuivre par choc laser (vue de dessus, MEB). Cible de tantale d'une épaisseur de 150 µm, laser d'intensité de 3,32 TW.cm^{-2}, τ = 2,6 ns, Ø = 3 mm, λ = 1,053 µm. Ecaille projetée à 600 m.s^{-1}.

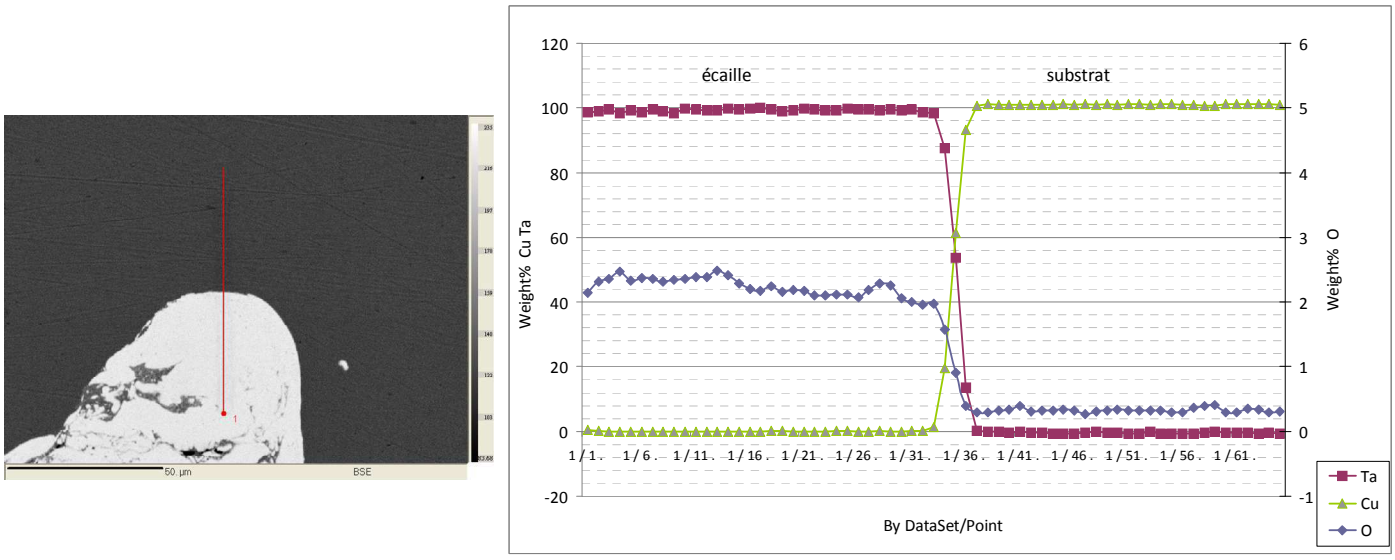
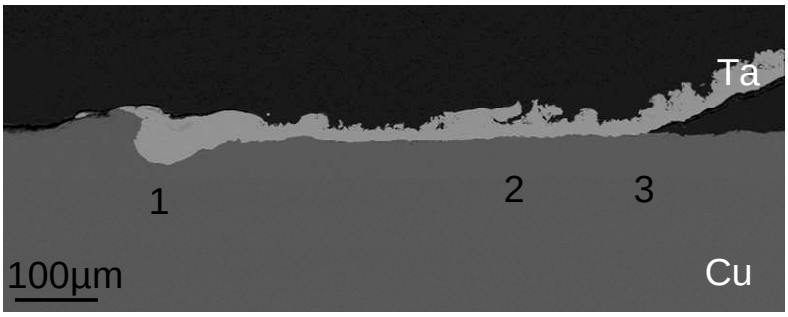
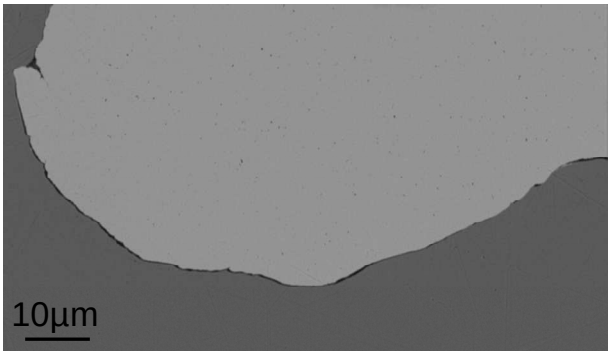


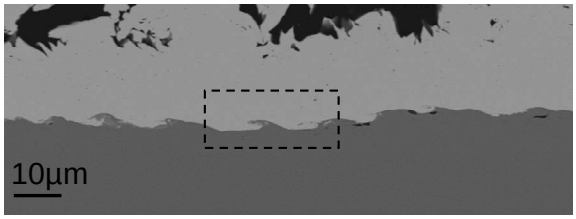
Figure V- 19 : Composition chimique (profils à la microsonde de Castaing) à l'interface d'une écaille de tantale projetée sur un substrat de cuivre (cible d'une épaisseur de 75 µm, intensité laser de 3,01 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm). Ecaille projetée à 1100 m.s^{-1}.

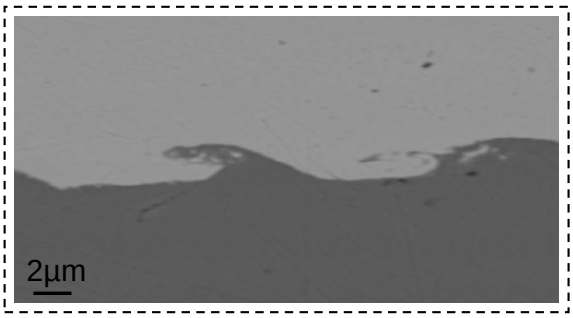


1.



2.





3.

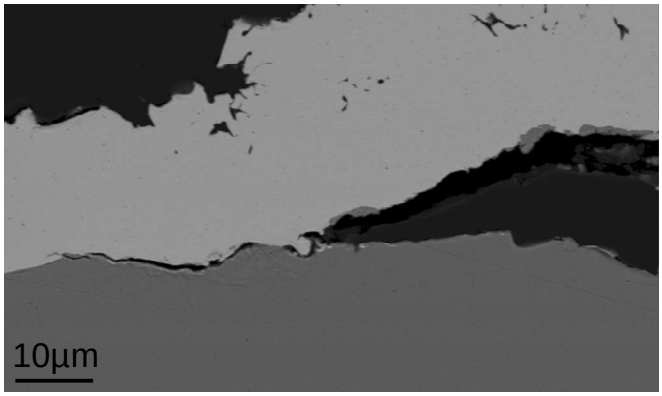


Figure V- 20 : Ecaille de tantale déposée sur un substrat de cuivre par choc laser (vues en coupe, MEB). Cible de tantale d'une épaisseur de 150 µm, laser d'intensité de 3,32 TW.cm$^{-2,}$ τ = 2,6 ns, Ø = 3 mm, λ = 1,053 µm. Ecaille projetée à 600 m.s^{-1}.

Lors de l'écaillage de dépôt cold spray de tantale sur des substrats de cuivre, l'adhésion des splats est fortement tributaire de la vitesse de projection. Plus cette dernière est importante, plus la proportion de particules ayant rebondi diminue (Figure V- 21). Ce résultat est bien connu dans le cas du procédé cold spray pour lequel on a défini le principe de vitesse critique (chap.1 §1.1).

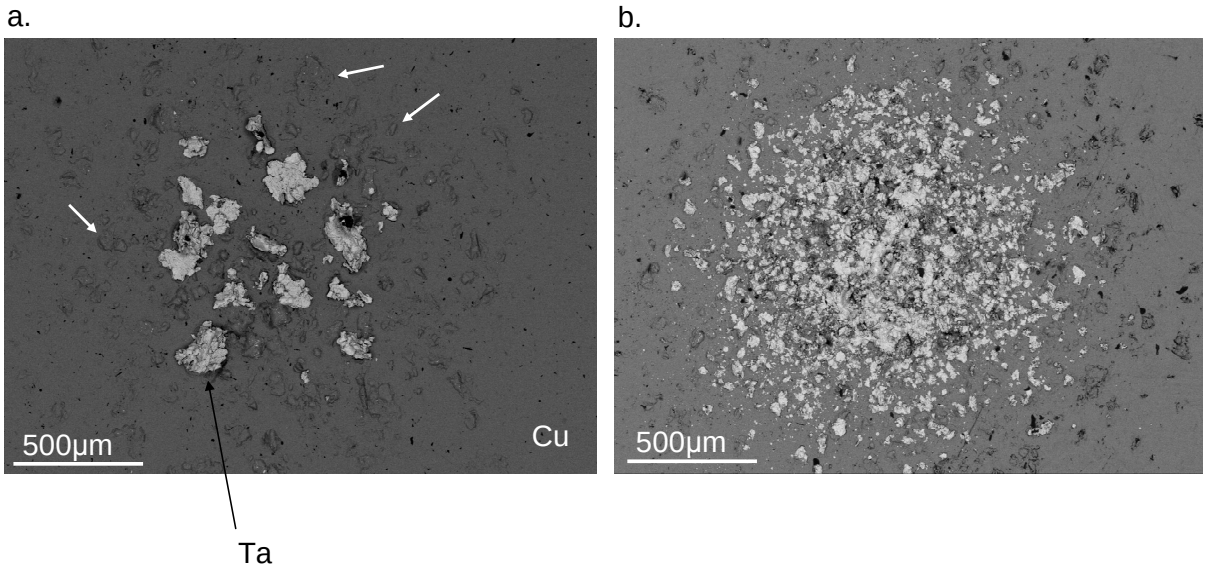


Figure V- 21 : Splats de tantale déposés sur un substrat de cuivre par choc laser (vue de dessus, MEB). Les flèches blanches pointent des rebonds. a) Dépôt cold spray de tantale d'une épaisseur de 387 µm, intensité laser de 7 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm, front de splats projetés estimé à 850 m.s^{-1}. b) Dépôt d'une épaisseur de 103 µm, intensité laser de 4,2 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm, front de splats projetés estimé à 1500 m.s^{-1}.

Dans l'exemple d'écaillage présenté en Figure V- 22, seuls quelques splats ont adhéré. Beaucoup ont rebondi à cause d'une vitesse de projection probablement trop faible. Dans certains cratères laissés par les rebonds sur le cuivre, on peut voir des fragments de tantale ayant adhéré et s'étant détaché du splat. L'adhésion d'un splat provient de son ancrage mécanique dans le cuivre et/ou d'une bonne adhérence à l'interface entre les deux matériaux. L'ancrage mécanique est facilité ici par la bonne capacité du cuivre à se déformer plastiquement (Figure V- 23). La qualité des interfaces est assez variable et moyenne sur l'ensemble des échantillons. Aucune vague ou vortex n'a été observé aux interfaces splat-substrat. Cela est dû à la nature de la projection, qui n'est plus comparable à du soudage par explosion mais également à la forme arrondie des débris projetés. Aucun intermétallique n'a été détecté lors d'analyse par microsonde de Castaing (Figure V- 24). De la même manière que pour l'écaillage de tantale massif sur cuivre, les phénomènes permettant et influençant l'adhésion le sont à l'échelle nanométrique. Ce résultat confirme les observations du chapitre précédent (chap.4 §1.2.2 et §2.2.2).

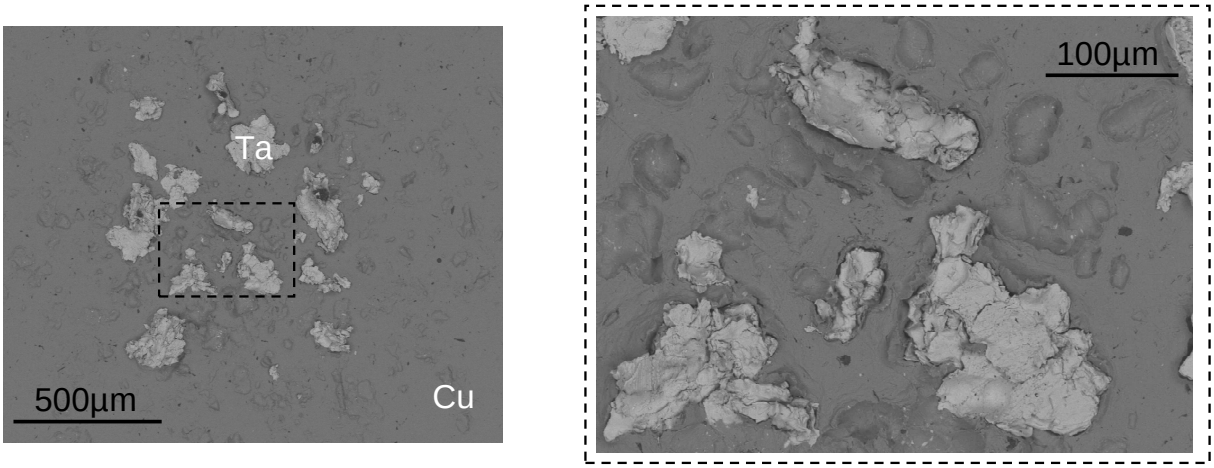


Figure V- 22 : Splats de tantale déposés sur un substrat de cuivre par choc laser (vue de dessus, MEB). Dépôt cold spray de tantale d'une épaisseur de 387 µm, intensité laser de 7 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm, front de splats projetés à 850 m.s^{-1}.

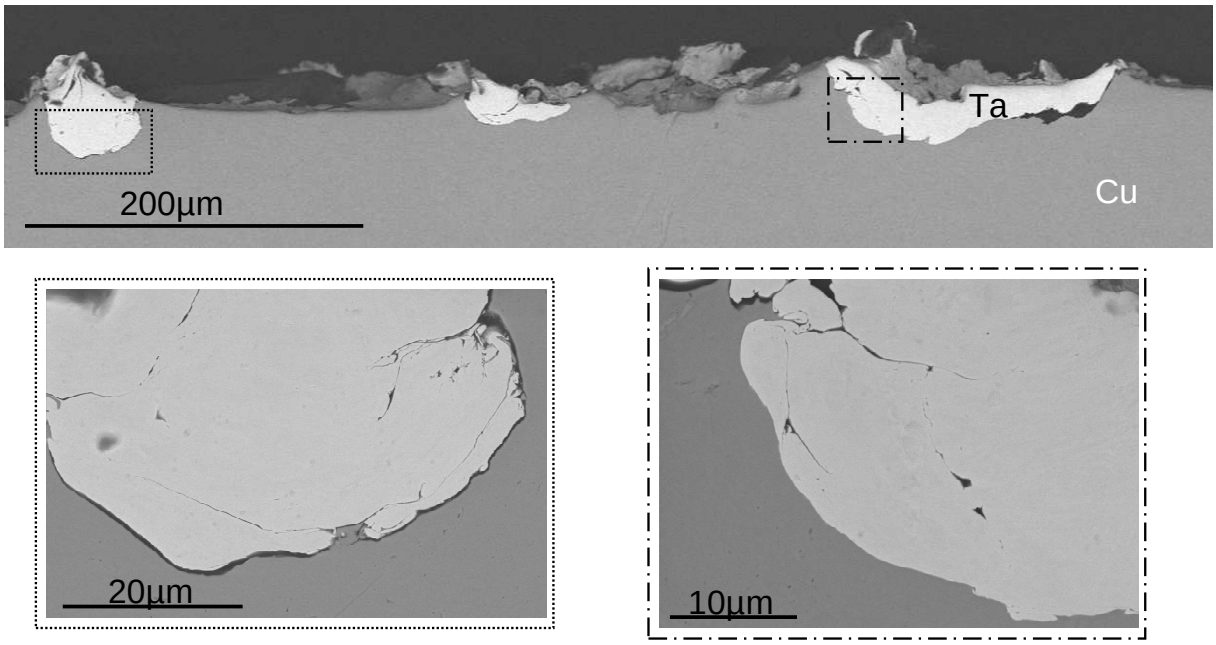


Figure V- 23 : Splats de tantale déposés sur un substrat de cuivre par choc laser (vue en coupe, MEB). Dépôt de tantale d'une épaisseur de 387 µm, intensité laser de 7,05 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm, front des splats projetés à 850 m.s^{-1}.

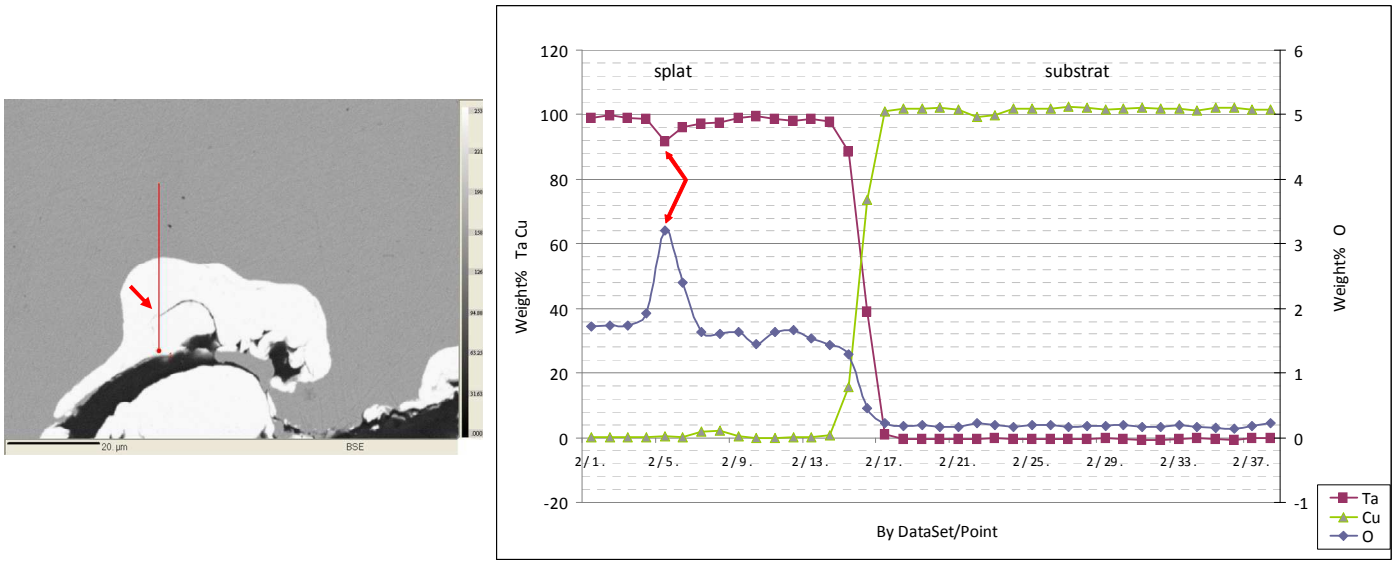


Figure V- 24 : Composition chimique de splats de tantale projetés sur un substrat de cuivre (cible d'une épaisseur de 103 µm, intensité laser de 4,24 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm, front des splats projetés à 1500 m.s^{-1}). Les flèches rouges indiquent la limite entre deux splats.

La comparaison entre les projections d'écailles de dépôts oxydés et non oxydés ne met pas en évidence de franche différence à l'interface Cu-Ta. Cependant, sur l'ensemble des échantillons, la qualité des interfaces splat-substrat semble légèrement moins bonne pour les dépôts oxydés (Figure V- 25).

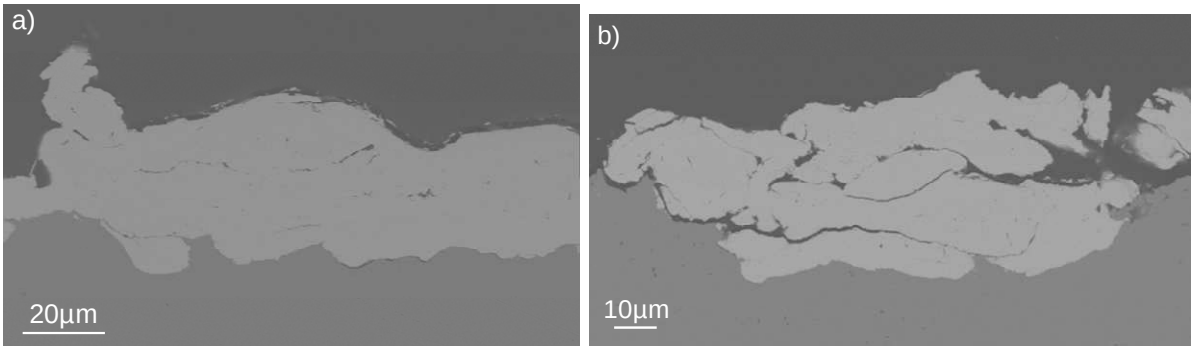


Figure V- 25 : Splats après avoir été projetés lors de l'écaillage d'un dépôt. Ce dernier contenant a) 359 ppm d'oxygène (2,5 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 3 mm, λ = 1,053 µm, vitesse des splats de 680 m.s^{-1}) et b) 1428ppm d'oxygène (3,8 TW.cm^{-2}, τ = 3 ns, Ø = 3 mm, λ = 1,053 µm, 730 m.s^{-1}).

Au vu de l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, nous pouvons dire que l'ancrage mécanique est le mécanisme prépondérant qui permet le dépôt du tantale sur le cuivre. La forte ductilité du cuivre facilite ainsi l'adhérence entre ces deux éléments très peu miscibles et qui ne comportent pas d'intermétalliques (chap.1 §2.3.1). Cette même capacité à la déformation plastique va limiter l'influence de l'oxydation sur la qualité des interfaces. Le cuivre se déformant d'autant plus que la vitesse de projection du tantale est importante (Figure V- 26), l'augmentation de la vitesse serait en outre suffisante pour pallier le problème d'oxydation des poudres.

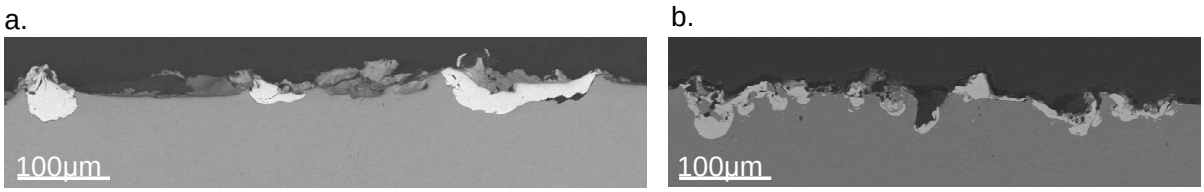


Figure V- 26 : Ecaillages de dépôts cold spray de tantale sur des substrats de cuivre (images MEB). La vitesse du front de débris projetés est de a) 850 m.s^{-1} (dépôt épais de 103 µm, flux laser de 4,24 TW/cm², τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm) et b) 1500 m.s^{-1} (dépôt épais de 387 µm, flux laser de 7,05 TW/cm², τ = 3 ns, Ø = 1 mm, λ = 1,053 µm).

L'étude de la liaison Ta-Cu ne permet donc pas d'expliquer la diminution de la qualité des dépôts exposés dans le chapitre 4. Cette constatation confirme les conclusions tirées de l'étude des splats et de leur rebond (chap.4 §1.2.1). Nous allons donc nous intéresser dans la partie suivante au paramètre critique dans la construction du dépôt, c'est-à-dire à la liaison Ta-Ta.

5.1.3 Etude de la liaison tantale-tantale

Les écaillages de dépôts cold spray permettent de projeter aussi bien un nombre réduit qu'élevé de splats. Il est ainsi possible d'obtenir de fins dépôts d'une épaisseur inférieure à 50 µm. Grâce à de l'écaillage de dépôt de tantale sur substrat de cuivre, l'influence de l'oxydation des particules sur leur adhérence à la projection a pu être abordée aussi bien pour l'interface Ta-Cu que pour l'interface Ta-Ta. Les coupes métallographiques révèlent, entre autres, les difficultés d'établir une bonne adhérence entre les splats dans le cas de poudre oxydée (Figure V- 25). Ce premier résultat concluant mérite d'être confirmé par une étude approfondie de la liaison Ta-Ta. Pour cela, des écaillages de dépôts de tantale sur des substrats de tantale ont été menés.

De la même façon que dans le cas de substrats de cuivre, lors d'écaillage de dépôt cold spray sur des substrats de tantale, l'adhésion des splats est fortement tributaire de la vitesse de projection. Plus la vitesse de projection est élevée, plus le nombre de rebonds diminue (Figure V-27). Cependant, pour des vitesses de projection comparables, il n'existe pas de différence notable lorsqu'on compare le nombre de rebonds entre les splats oxydés et les non traités. Ce résultat mériterait, tout de même, d'être confirmé par un plus grand nombre d'essai.

Le nombre de splats, ou groupement de splats, ayant adhéré au substrat lors d'écaillage est particulièrement faible. Cela s'explique par la dureté plus importante du substrat de tantale (183 ± 11 $HV_{0.005}$ contre 111 ± 11 $HV_{0.005}$ pour le cuivre) qui reflète une capacité de déformation plus faible. Il aurait fallu projeter à des vitesses plus élevées pour contrecarrer cet effet. Cette faible quantité de matière adhérante a rendu difficile l'étude de la qualité des interfaces. En particulier, il n'a pas été possible d'observer suffisamment de splats en coupe métallographique pour tirer des conclusions.

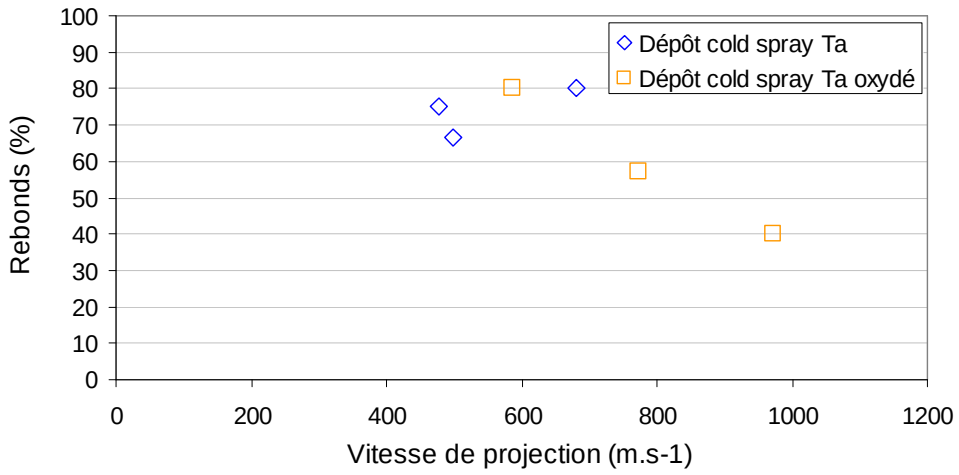


Figure V- 27 : Nombre de rebonds de splats projetés sur des substrats de tantale en fonction de leur vitesse de projection (τ = 300 fs, Ø = 1 mm, λ = 1,057 µm). Les dépôts ont été obtenus à partir de poudres contenant 228 ppm d'une part et 1182 ppm d'autre part.

5.1.4 Conclusion

L'écaillage des cibles de cold spray a permis de mettre en évidence un comportement sous choc différent de celui du matériau massif. A la place d'une rupture ductile, les dépôts se rompent aux endroits de faible adhérence et de plus grande fragilité, c'est-à-dire entre les splats. Le comportement sous choc ne semble pas être identique, compte tenu de la vitesse d'écaillage plus importante pour les dépôts que pour le massif pour des flux équivalents. L'influence de la teneur en oxygène dans les dépôts est visible que ce soit via la vitesse de projection ou bien la taille totale des débris projetée. De ces premiers résultats incomplets, on peut conclure que les massifs sont plus ductiles que les dépôts. En outre, une fragilisation des dépôts semble se produire lorsque la teneur en oxygène augmente.

L'étude de l'adhérence des splats écaillés confirme les résultats de celle des rebonds du chapitre 4. La déformation plastique du cuivre permet l'ancrage et l'adhésion des splats et ce quelque soit leur teneur en oxygène. Aucun intermétallique n'a été mis en évidence. La ductilité moindre du tantale, a fortiori lorsqu'on projette des splats qui sont des particules de poudres contraintes, rend l'adhérence plus sensible à la hausse d'oxygène. La présence d'une couche d'oxyde à la surface et la plus grande dureté des projectiles vont ainsi rendre l'adhésion plus difficile. La liaison Ta-Ta est donc bien la plus critique lors de la construction d'un dépôt et celle sur laquelle il faut porter l'attention en priorité.

5.2 Essai d'adhérence par choc laser (LASAT®)

La qualité d'un dépôt se mesure, entre autres, par ses forces d'adhérence au substrat et de cohésion en son sein. L'essai d'adhérence par choc laser, ou LASAT®, permet de caractériser ces deux facteurs via la création d'une poche de traction à un endroit donné. Cela va permettre de mettre en évidence l'influence de la teneur en oxygène de la poudre sur la force des liaisons entre les splats et entre le dépôt et le substrat.

Dans un premier temps, des dépôts sans substrat ont été éprouvés afin d'étudier finement l'influence de leur microstructure sur la propagation des ondes de choc. Nous avons utilisé le logiciel Shylac pour simuler la propagation des ondes de choc dans les matériaux. Par

comparaison avec les signaux de vitesse expérimentaux et simulés, des caractéristiques mécaniques ont été définies pour chaque type de dépôt.

Dans une seconde partie, les essais d'adhérence ont été menés. L'étude des rebonds des splats (chap.4 §1.2) et les écaillages de dépôts sur substrat (chap.5 §1.2 et §1.3) ont permis de conclure que la liaison Ta-Ta était particulièrement sensible à la présence d'oxygène. Les essais d'adhérence ont donc été effectués sur des dépôts de tantale sur substrats de tantale. Le but de l'élaboration de ces types d'échantillon est de simuler la construction d'un dépôt et de mettre en évidence les paramètres l'influents (chap.4 §3). Les poudres ont donc été projetées sur des substrats avec des états de surface différents. Il y a des substrats polis et structurés par laser de trois manières différentes (chap.2 §1.3.2.2). Certains ont, en plus de ces modifications géométriques, été traités thermiquement afin d'augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde à leur surface.

5.2.1 A propos de l'intensité des chocs

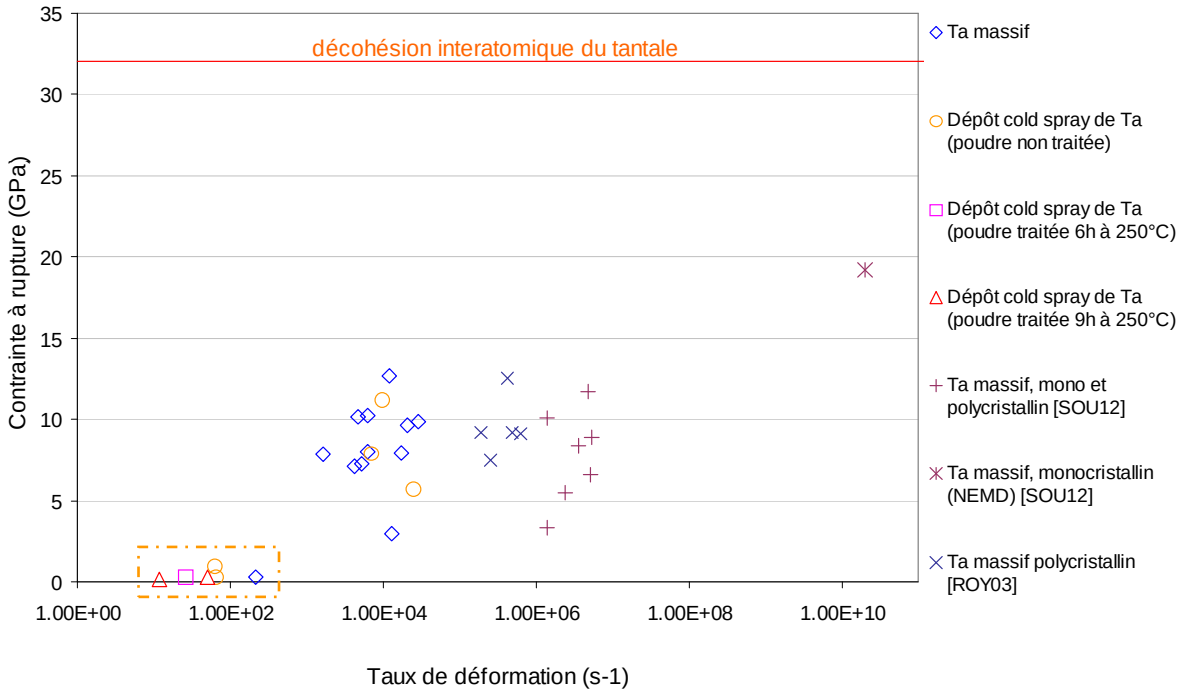
La pression appliquée par le choc laser p peut être approchée via les signaux VISAR et la relation suivante [SOU12] :

$$p = \frac{1}{2}\rho_0\left(a + s\frac{u_p^{(b)}}{2}\right)u_p^{(b)} \qquad \text{(V.3)}$$

où $a = 3293 m.s^{-1}$ et $s = 1{,}307$ [MIT81].

Selon la relation V.3, les pressions appliquées par le choc sont comprises entre 0,1 et 1,2 GPa, soit largement inférieures à 10 GPa. On peut donc appliquer ici l'hypothèse acoustique qui revient à considérer que l'ensemble des ondes (choc et détente) se propagent à la vitesse du son, soit 3410 m.s^{-1}.

Par comparaison avec les essais d'écaillages présentées en 5.1.1, les taux de déformation sont bien plus faibles et aux alentours de 100 s^{-1}. En conséquence, les contraintes à l'écaillage sont bien moins importantes (Figure V- 28).



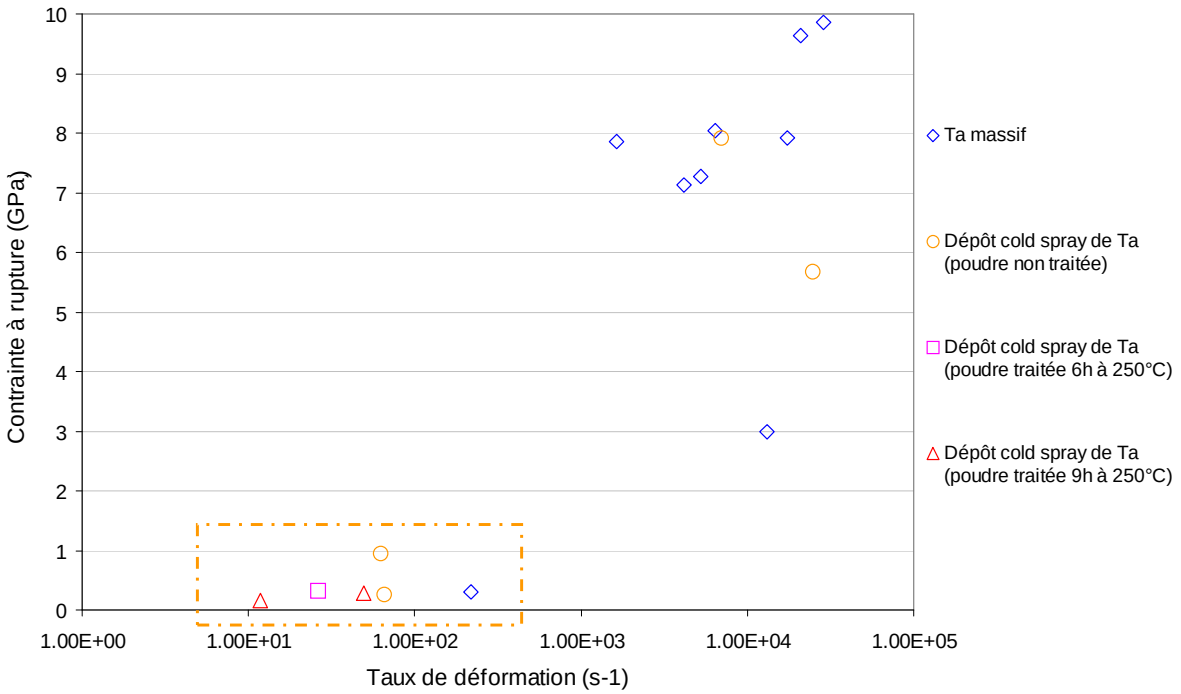


Figure V- 28 : Contraintes à la rupture de cibles de tantale après un choc laser.

5.2.2 Paramétrage du logiciel de simulation de propagation d'onde de choc

Dans cette étude, le dépouillement des essais d'adhérence par choc laser a été effectué avec l'aide du logiciel Shylac V2.6 (développé par l'Institut Pprime (ENSMA – Futuroscope) et le PIMM (Arts et Métiers ParisTech)). Ce logiciel permet de simuler la propagation 1D d'onde de choc dans un matériau et de connaître les états de la matière (pression, contrainte, énergie, endommagement, vitesse, vide et fissure créés) à différents temps et endroits dans les matériaux.

5.2.2.1 Choix du critère d'endommagement

L'état du matériau et son endommagement pouvant être décris par de nombreux modèles, le logiciel Shylac laisse le choix parmi trois critères : le critère du « Cut Off », celui de Tuler-Butcher et celui de Kanel. La suite des explications à propos de leurs caractéristiques est tirée des thèses de C.Bolis [BOL04] et de J.P. Cuq-Lelandais [CUQ10].

Le critère du « Cut Off », le plus simple, est un critère dit passif. Il est fondé sur le niveau de contrainte au sein du matériau et plus particulièrement sur une valeur seuil de contrainte dont dépend la rupture :

$$\begin{cases} \text{Si } \sigma < \sigma_{seuil} \rightarrow \text{pas de rupture} \\ \text{Si } \sigma > \sigma_{seuil} \rightarrow \text{rupture} \end{cases} \quad \text{(V.4)}$$

Ce critère ne prend donc pas en compte l'aspect dynamique de la création d'endommagement. De plus, la valeur seuil dépend de la source de la sollicitation.

Pour pallier ce problème, le critère de Tuler-Butcher a été créé. Il utilise pour cela une intégration temporelle pour déterminer le seuil d'endommagement.

$$I = \int (\sigma - \sigma_{seuil})^A dt \text{ tant que } \sigma \geq \sigma_{seuil} \quad \text{(V.5)}$$

Une rupture se produit uniquement lorsque l'intégrale I dépasse un seuil K. Notons que les paramètres A, K et σ_{seuil} dépendent du matériau. Il s'agit donc d'un modèle empirique qui repose sur une approche énergétique de la rupture. Ainsi l'endommagement cumulatif est pris en compte et ce critère est plus réaliste que celui du « Cut Off ».

Le troisième et dernier critère proposé par Shylac, le critère de Kanel, est un critère empirique dit actif. Il permet de tenir compte de l'influence de l'endommagement du matériau sur la propagation des ondes de choc. Il se fonde, comme d'autres critères d'endommagement actifs, sur les modèles de Jonhson [JOH81] et Seaman et al. [SEA76] [BAR72]. Plus particulièrement, le critère de Kanel porte sur une loi d'évolution du volume du vide dans le matériau au cours du temps. Il permet à la fois de gérer l'ouverture des pores (jusqu'à la fracture complète) et leur fermeture s'ils subissent une compression. L'évolution du volume de vide est régi par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{dV_t}{dt} = -k.signe(P)(|\sigma| - \sigma_{seuil})(V_t + V_{tl}) \quad \text{lorsque } |\sigma| > \sigma_{seuil} \\ \dfrac{dV_t}{dt} = 0 \quad \text{lorsque } |\sigma| < \sigma_{seuil} \end{cases} \quad \text{(V.6)}$$

$$\sigma_{seuil} = \sigma^0_{seuil} \frac{V_{tl}}{V_t + V_{tl}} \quad \text{(V.7)}$$

avec V_t et V_{tl} le volume du vide et le volume de vide limite respectivement, P la pression, k un paramètre permettant de tenir compte de la viscosité du matériau. Les paramètres k, V_{tl} et σ^0_{seuil} ne dépendent que du matériau.

Dans ce modèle, la contrainte σ_{seuil} diminue lorsque l'endommagement et donc le volume des pores augmente (eq. V.7).

Si la valeur de V_t devient importante et largement supérieure à V_{tl}, alors la solution de l'équation V.6 est une exponentielle croissante conduisant à l'augmentation rapide du volume des pores. L'ouverture et la fermeture des pores sont prises en compte via la fonction « $signe(P)$ » associée au signe « - » et à la valeur absolue de la contrainte «$|\sigma|$». Quand il y a traction, la pression est négative, l'équation V.6 est alors de signe positif et il y a création de pores. De la même façon, il y a réduction de pores s'il y a compression.

Pour que la modélisation de la coalescence des pores et de la rupture complète soit plus réaliste, le volume des pores V_t est limité par le critère $V_{id\,\max}$. Ainsi lorsque $V_t > V_{id\,\max}$, il est considéré que la rupture a eu lieu et le critère de Kanel n'est plus calculé. Le volume du vide (et donc l'ouverture et la fermeture de la fracture) est alors régi par des équations purement mécaniques.

Lorsqu'on utilise le critère de Kanel, la propagation des ondes dans un milieu varie selon l'état d'endommagement du matériau. En effet, d'une part le volume dans l'équation d'état va tenir compte du volume de vide créé. D'autre part la limite d'élasticité et le module d'élasticité diminuent lorsque le volume de vide augmente :

$$\begin{cases} Y_0 = Y_0^0 \dfrac{V_{tl}}{V_{tl} + V_t} \\ G = G_0 \dfrac{V_{tl}}{V_{tl} + V_t} \end{cases} \qquad \text{(V.8)}$$

C'est pourquoi le critère de Kanel est dit actif.

Ce critère permet de modéliser assez finement le comportement d'un grand nombre de matériau. Il a d'ailleurs été validé par de nombreux résultats expérimentaux [KAN87]. De plus, ce critère comporte peu de paramètres et est assez simple à utiliser. Nous avons donc choisi ce critère pour le dépouillement des signaux expérimentaux.

5.2.2.2 Détermination expérimentale des paramètres du critère

Afin de déterminer les paramètres du critère Kanel pour chaque matériau, des dépôts seuls (sans substrat) de 150µm ont été « choqués » par laser. La vitesse de la surface libre du dépôt a été mesurée par VISAR. Les chocs laser ont été effectués de manière à encadrer le seuil d'endommagement dans les matériaux pour déterminer les paramètres du critère de Kanel.

Il a été défini que les paramètres Kanel étaient considérés comme bons vis-à-vis des signaux expérimentaux quand :

- l'onde de choc débouche sur la surface libre à un temps t équivalent,
- les intensités (maximales et minimales) et la période des pics concordent. Une attention particulière est portée sur les premiers pics [CUQ10] [BER11].

La méthode précise, la valeur exacte des paramètres déterminés et des graphiques illustratifs se trouvent dans l'annexe A. Le Tableau V- 1 récapitule les principaux paramètres Kanel déterminés avec cette méthode.

Matériau			Paramètres simulation (Kanel)				
Type d'échantillon	Taux d'oxygène (ppm)	Vitesse projection ($m.s^{-1}$)	Limite élasticité (Pa)	Module cisaillement (Pa)	Limite rupture (Pa)	coef k (Pa^{-1} s^{-1})	Vt1
Ta massif	-	-	1.80E+09	6.9E+10	1.80E+09	1.8	0.005
Ta cold spray	228	600	4.50E+08	5.0E+09	4.5E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	1366	600	5.00E+07	5.0E+10	5.00E+07	0.8	0.005
Ta cold spray	359	700	2.00E+08	2.0E+09	2.00E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	884	700	2.00E+08	1.0E+10	2.00E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	884	700	2.50E+08	9.0E+10	2.50E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	1428	700	8.00E+07	7.0E+10	8.00E+07	0.8	0.005

Tableau V- 1 : Synthèse des paramètres Kanel retenus pour le tantale massif et les dépôts Cold Spray de tantale.

Les signaux VISAR des cibles de tantale massif après choc confirment la pertinence des paramètres matériaux Shylac utilisés habituellement pour le tantale massif (Figure V- 29). Les simulations de propagation d'onde dans les dépôts sont plutôt bonnes pour les dépôts obtenus à partir de poudres initiales (Figure V- 30). En revanche, plus le dépôt est oxydé, plus la simulation comporte des écarts avec les signaux expérimentaux (Figure V- 31). On constate, plus particulièrement, un élargissement du profil temporel et une diminution de l'amplitude des pics de vitesse. Cela est dû à la porosité créée par les fissures et la mauvaise adhérence entre splats qui croît avec le taux d'oxygène. Comme déjà expliqué précédemment dans ce chapitre, la propagation des ondes est fortement liée à la nature de la microstructure. Plus cette dernière sera poreuse, plus la propagation d'ondes sera altérée. Ces phénomènes n'est pas pris en compte lors des calculs effectués avec Shylac, ce qui explique les écarts avec l'expérimental.

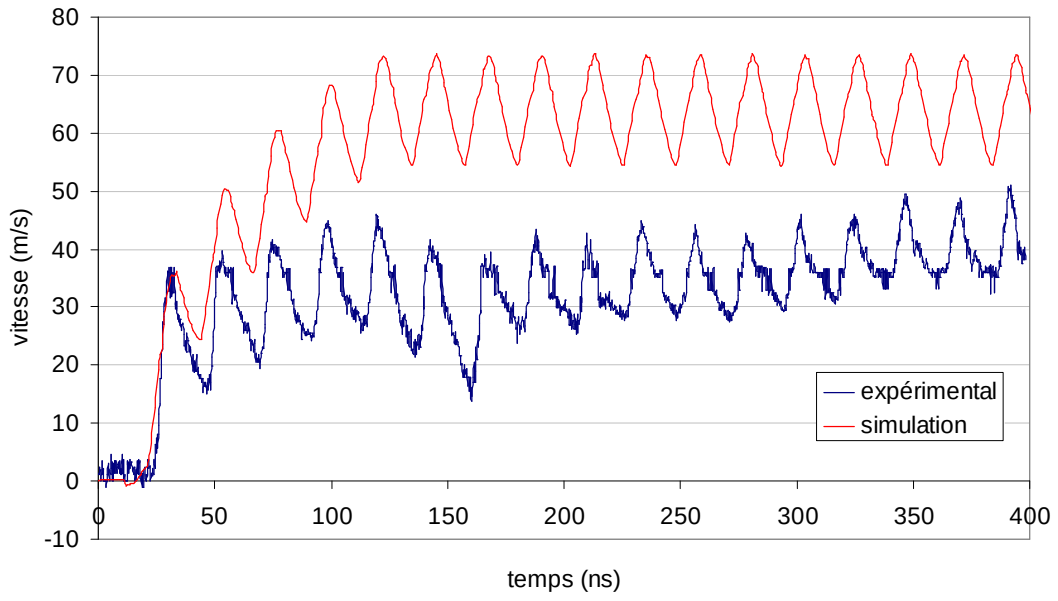


Figure V- 29 : Vitesse de la surface libre d'une feuille de tantale massif de 50µm d'épaisseur (flux laser de 0,77GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

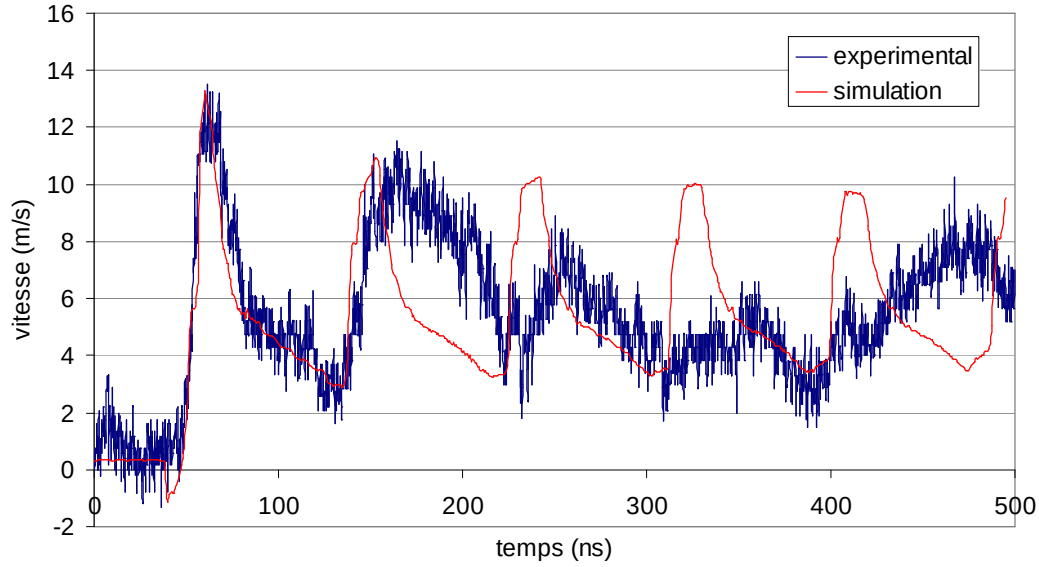


Figure V- 30 : Vitesse de la surface libre d'un dépôt cold spray de tantale de 150 µm d'épaisseur (359 ppm d'oxygène dans la poudre projetée, flux laser de 0,63 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

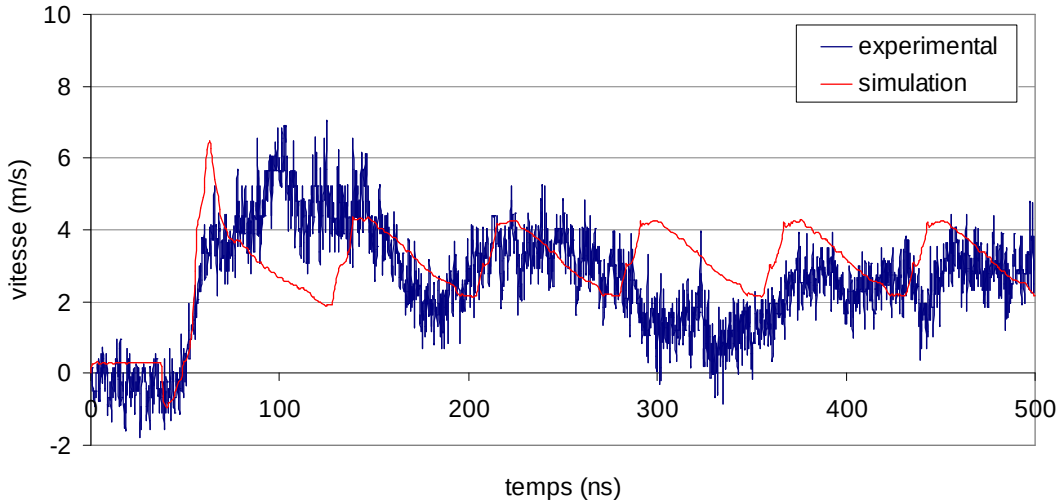


Figure V- 31 : Vitesse de la surface libre d'un dépôt cold spray de tantale de 150µm d'épaisseur (1366 ppm d'oxygène dans la poudre projetée, flux laser de 0,69 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

La plupart des paramètres matériaux utilisés dans les calculs pour le tantale massif reste inchangé pour l'ensemble des dépôts. Les différences de paramètres concernent la limite d'élasticité, le taux de cisaillement et le facteur k (Tableau V- 1 et Annexe A). Ces différences sont explicitées et commentées dans les paragraphes qui suivent.

La limite d'élasticité est plus faible pour les dépôts que pour le massif (entre 0,8 et $4{,}5.10^8$ Pa pour les dépôts et $1{,}8.10^9$ Pa pour le massif). On constate également sa diminution lorsque la teneur en oxygène dans les dépôts augmente (Figure V- 32). Cette diminution signifie, en théorie, que le matériau plastifierait plus vite et/ou plus facilement. Or du fait du nombre croissant de rebonds lorsque le taux d'oxygène augmente, les dépôts sont de plus en plus écrouis et durcis (chap.4 §2.3) et leurs contraintes résiduelles augmentent [BAI12]. La limite d'élasticité devrait donc

augmenter. En conséquence, la diminution constatée provient de l'endommagement et en particulier de l'ouverture des fissures observées. En outre, l'adhérence est de plus en plus mauvaise entre les splats lors de l'augmentation de la teneur d'oxygène (chap.4 §2.2.2), ce qui provoque une forte augmentation du nombre de fissures entre splats. La combinaison de ces phénomènes amplifie la part d'endommagement sur celle de déformation plastique. De plus, à la vitesse de déformation en cours lors des essais LASAT®, le matériau n'a sans doute pas le temps de plastifier.

La valeur du module de cisaillement augmente avec celle de la teneur en oxygène jusqu'à atteindre celui du tantale massif (Figure V- 33). Cette augmentation signifie que les dépôts sont plus fragiles, plus rigides. Ce résultat est cohérent compte tenu de l'augmentation des contraintes résiduelles dans les dépôts et de l'étude des microstructures précédente (chap.4 §2).

Enfin, le taux d'accroissement de l'endommagement k est de 1,8Pa.s^{-1} pour le massif et de 0,8Pa.s^{-1} pour les dépôts. Ce paramètre correspondant à la résistance du matériau à la croissance de la porosité, cela signifie que le volume de vide créé augmente moins vite pour les dépôts à une sollicitation donnée. On peut également voir cette diminution comme une hausse de la viscosité dynamique. Ayant constaté auparavant la plus grande fragilité des dépôts, ce résultat est a priori étonnant. Cependant, lors de nos calculs, la densification du matériau et l'amortissement des ondes de choc dans le cas de matériaux poreux n'ont pas été pris en compte. Ce manque n'est pas dû à une limite de logiciel mais à des contraintes expérimentales. En effet, pour déterminer une loi de compactage, il aurait fallu disposer d'une base expérimentale étendue ce qui ne répondait pas au but de cette étude. Pour pallier à ce problème, nous avons donc choisi d'augmenter virtuellement la viscosité des matériaux.

Un dépôt de tantale obtenu à partir de poudre initiale est donc bien plus fragile et s'endommage plus facilement que le tantale massif polycristallin. Ces dégradations des propriétés mécaniques s'amplifient avec la teneur en oxygène des dépôts.

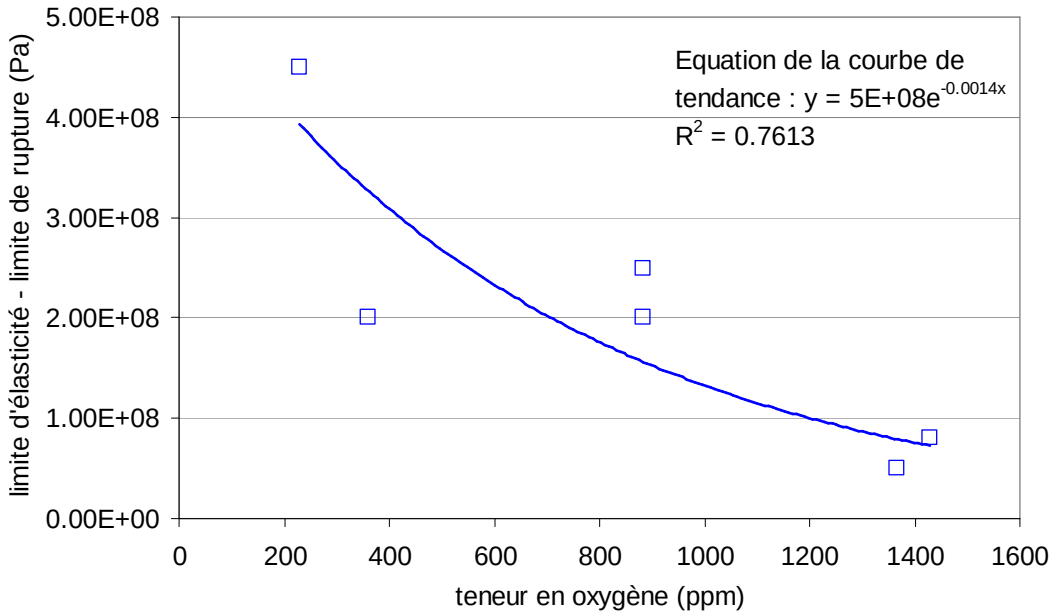


Figure V- 32 : Limite d'élasticité des dépôts de tantale estimée par simulation numérique Shylac.

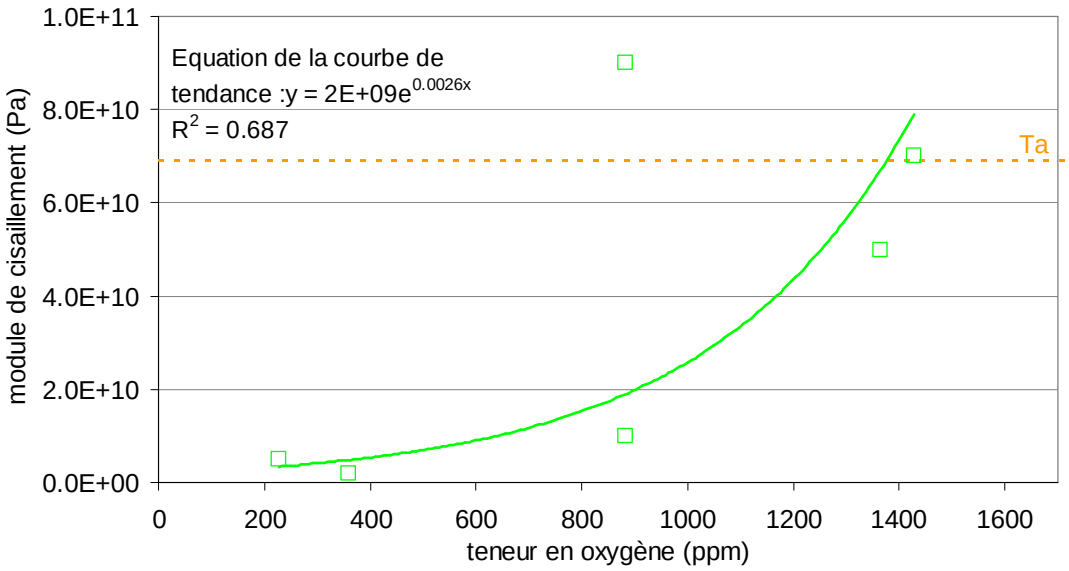


Figure V- 33 : Module de cisaillement des dépôts de tantale estimé par simulation numérique Shylac.

Les essais ce choc laser effectués sur des dépôts sans substrat ont permis de dégager les grandes tendances des modifications de comportement mécanique. Cependant, il faudrait pouvoir différencier les modifications de comportement qui proviennent de la fragilisation du matériau d'une part et de la fissuration d'autre part. Pour cela, des essais laser et de caractérisation mécanique sur du tantale massif oxydé des taux équivalents sont nécessaires. L'oxydation devra être homogène et ne se trouver que sous la forme d'atome d'oxygène en solution solide.

De plus, les dépôts sont des matériaux hétérogènes, ce qui n'est pas pris en compte dans les calculs. Pour pallier ce problème et avoir une description des phénomènes plus fine, il faudrait étudier les dépôts selon plusieurs directions.

5.2.3 Résultats des essais LASAT®

Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, les comportements des différents dépôts sous choc laser ont été appréhendés. Des paramètres matériaux permettant de restituer par simulation numérique un comportement approché de celui observé dans une gamme de choc laser ont été déterminés. Ils peuvent être utilisés pour les essais LASAT® tant qu'on ne s'écarte pas de ces conditions expérimentales. Sous cette condition, les essais d'adhérence LASAT® de dépôt cold spray de tantale sur des substrats de tantale, et leur simulation numérique via Shylac sont ainsi maintenant possibles.

5.2.3.1 Dépôts de tantale sur substrat de tantale poli miroir

Avant de détailler les résultats obtenus, il est important de souligner que les échantillons ont tous été rectifiés de manière à ce que les épaisseurs de dépôt et de substrat soient identiques. En outre, par cette rectification, les états de surface sont similaires ce qui empêche la rugosité de surface d'influencer les résultats [BOL04]. Enfin, la comparaison des microstructures à l'interface des échantillons n'a pas mis en évidence de différence (Figure V- 34). L'influence qu'a la rugosité d'interface sur la propagation des ondes [BOL04] doit donc être globalement la même pour tous les échantillons. Le seul élément pouvant modifier la propagation des ondes selon les échantillons est la microstructure des dépôts. L'adhérence entre splats, d'une part, et entre le dépôt et le substrat, d'autre part, va donc pouvoir être étudiée.

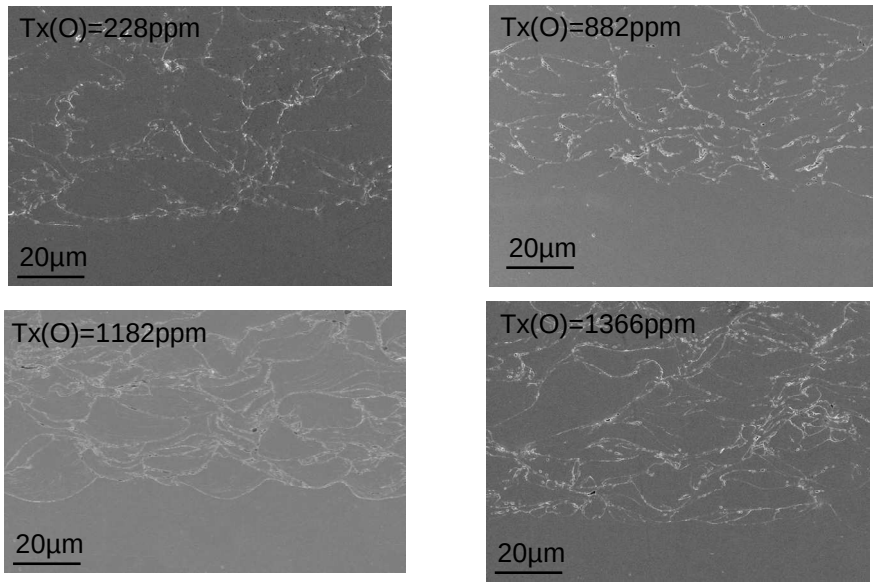


Figure V- 34 : Interface de dépôts de tantale sur des substrats de tantale polis.

Après le choc des cibles, afin de voir s'il y a eu un endommagement du matériau ainsi que la localisation des fissures, des coupes métallographiques sont nécessaires. Cependant, cette technique comporte plusieurs inconvénients. Elle est destructrice et les endommagements produits doivent être suffisamment importants pour être visibles au microscope. D'autre part, il est difficile de polir jusqu'au milieu des taches et le nombre de tirs observables sur un même échantillon est limité.

Néanmoins, les résultats des essais d'adhérence demeurent assez simples à dépouiller grâce à des signaux VISAR clairs. De plus, leur reproductibilité est bonne (Figure V- 35). Cependant, plus la teneur en oxygène dans les dépôts augmente, plus l'analyse des signaux devient difficile et moins bonne est leur reproductibilité. Ce résultat rejoint tout ce qui a été dit précédemment sur l'influence de la porosité sur la propagation des ondes de choc, à savoir que la présence de pores est une source de perturbation par absorption et réflexion des ondes. De plus, lors du passage de l'onde, le matériau se compacte et se transforme, phénomène pas complètement pris en compte dans les calculs (chap.5.2.2.2).

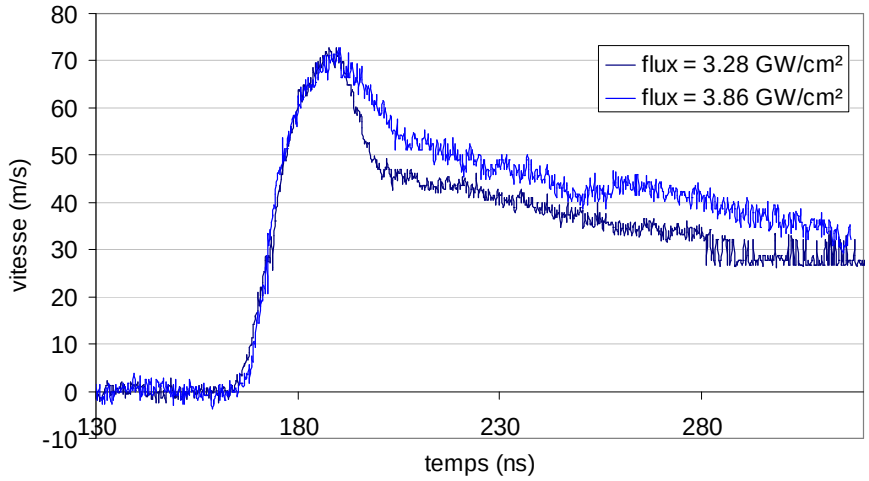


Figure V- 35 : Vitesse de la surface libre d'un échantillon après choc laser (flux laser de 3,28 et de 3,86 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 1,5 mm, λ = 0,532 µm). L'échantillon est constitué d'un dépôt cold spray de tantale sur un substrat de tantale poli (228ppm d'oxygène dans la poudre projetée).

A partir des signaux VISAR, il a été possible de déterminer les seuils d'adhérence des dépôts selon les flux laser appliqués (Figure V- 36). Les flux nécessaires pour détériorer l'interface ou le dépôt sont plus faibles pour des dépôts oxydés. Ils passent d'un seuil compris entre 2,3 à 3,2GW/cm² pour des dépôts contenant 228ppm d'oxygène à un seuil inférieur à 1,9GW/cm² pour des dépôts contenant 882ppm d'oxygène. Ce résultat conforte ce qu'on avait préalablement remarqué lors de l'écaillage de dépôt.

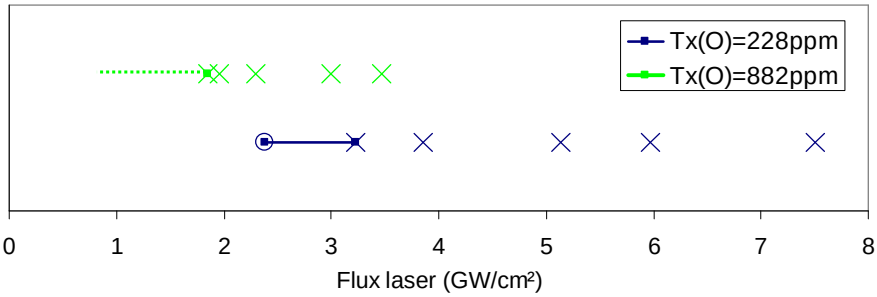


Figure V- 36 : Seuils d'adhérence des dépôts sur un substrat poli déterminés en fonction des flux laser. Les essais LASAT® ont abouti soit à des ruptures au sein du dépôt et/ou à l'interface (croix), soit à aucun endommagement notable (rond).Les lignes symbolisent le seuil de flux critique : pour des flux supérieurs à ce seuil, une rupture se produit et pour des flux inférieurs, il n'y a pas d'endommagement.

Les simulations Shylac des essais effectués sont assez proches des signaux expérimentaux bien que le précurseur élastique soit moins visible sur ces derniers (Figure V- 37 et Figure V- 38). Les tractions à l'interface calculées par Shylac ont permis de déterminer les contraintes au seuil d'adhérence (Figure V- 39). Ainsi, un dépôt oxydé présente des tractions au seuil d'adhérence bien plus faibles. Elles sont comprises entre 0,5 et 0,6GPa pour des poudres non traitées et inférieures à 0,18GPa pour des poudres contenant 882ppm d'oxygène. Les estimations de seuils obtenus à partir de la simulation Shylac seule donne les résultats suivants : seuils compris entre 0,47 et 0,49 GPa pour 228ppm, entre 0,173 et 0,175 GPa pour 882ppm, entre 0,11 et 0,12 pour 1182ppm et entre 0,08 et 0,09 pour 1366ppm.

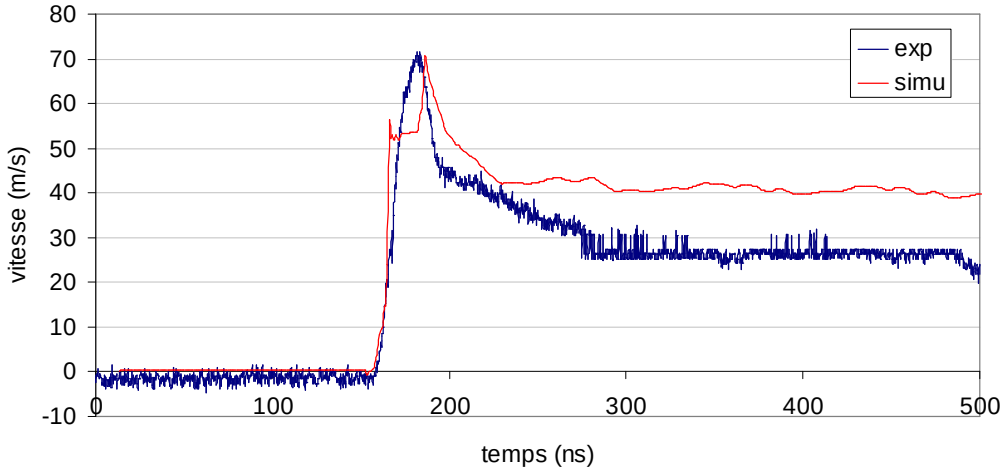


Figure V- 37 : Vitesse de la surface libre d'un échantillon après choc laser (flux laser de 3,86 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 1,5 mm, λ = 0,532 µm). L'échantillon est constitué d'un dépôt cold spray de tantale sur un substrat de tantale poli (228 ppm d'oxygène dans la poudre projetée). Une rupture s'est produite dans l'échantillon.

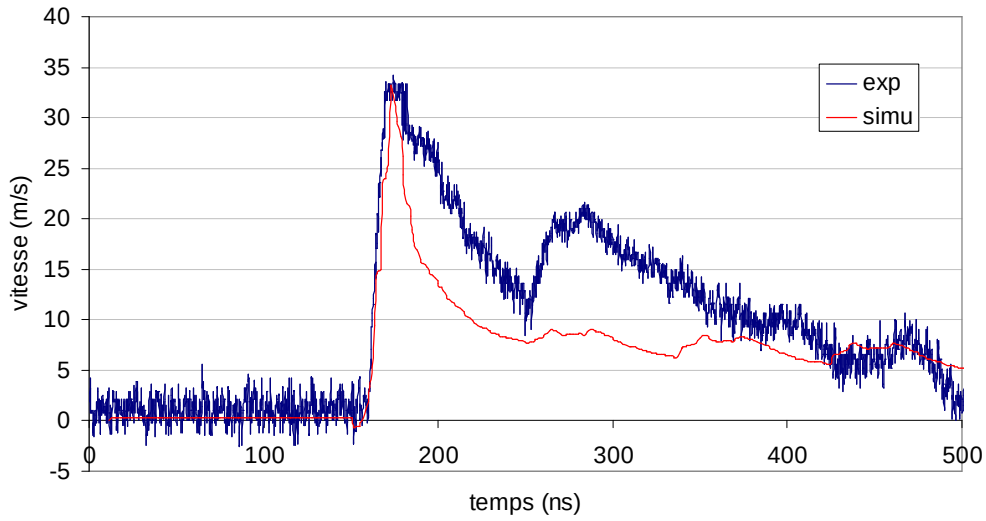


Figure V- 38 : Vitesse de la surface libre d'un échantillon après choc laser (flux laser de 2,38 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 1,5 mm, λ = 0,532 µm). L'échantillon est constitué d'un dépôt cold spray de tantale sur un substrat de tantale poli (228ppm d'oxygène dans la poudre projetée). Il n'a pas été endommagé.

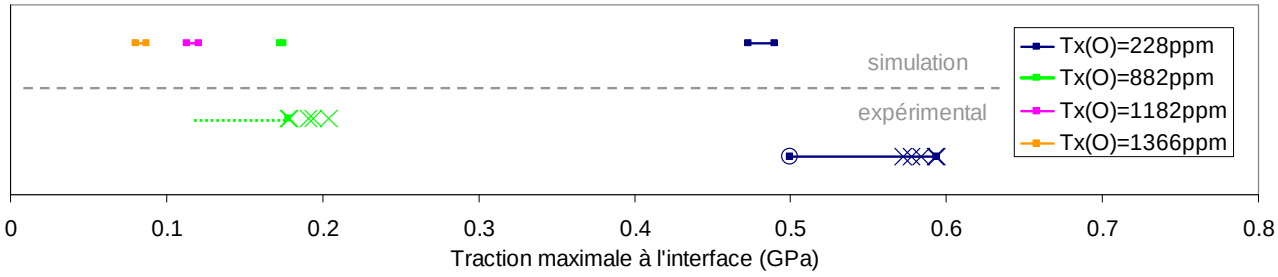


Figure V- 39 : Tractions à l'interface des dépôts sur un substrat poli lors des essais LASAT®. Valeurs calculées par Shylac.

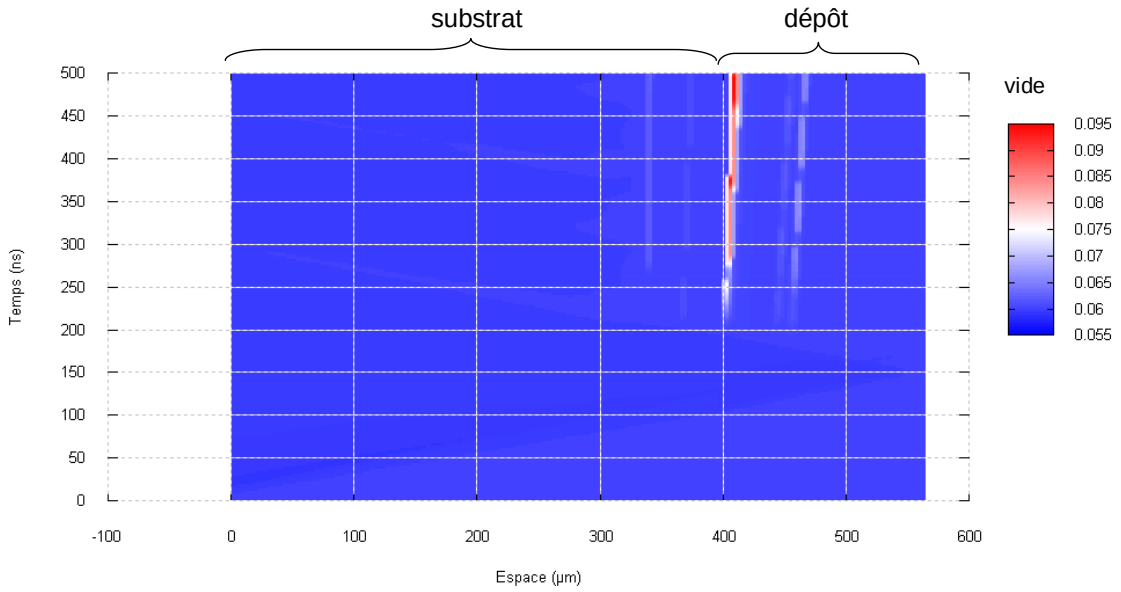


Figure V- 40 : Volume de vide créé dans un échantillon au cours d'un essai LASAT® (flux laser de 3,23 GW/cm², τ = 10 ns). Simulation obtenue par Shylac.

Si l'on compare les seuils exprimés en terme de flux (Figure V- 36) et en contrainte (Figure V- 39) pour le dépôt contenant 228ppm d'oxygène, on constate que plus le flux augmente, plus la traction à l'interface diminue. En effet, lorsque la pression appliquée est tout juste suffisante pour endommager l'échantillon, la rupture se produit à l'interface (Figure V- 40). Pour une pression plus importante, d'autres ruptures se produisent en parallèle dans le dépôt et dans le substrat. Les ondes de choc sont alors atténuées et piégées entre deux fissures et la contrainte maximale à l'interface diminue.

5.2.3.2 Influence de la structuration du substrat

Certains substrats ont été structurés par laser avant la projection cold spray (chap.2 §1.3.2.2). Les substrats structurés diffèrent par leur morphologie de surface (chap.4 §1.3.2) mais aussi par les contraintes et les composés chimiques présents. Les interfaces substrat-dépôt qui en résultent présentent une variation de la géométrie d'interface mais pas de l'adhérence qui demeure excellente quelle que soit la structuration (Figure V- 41).

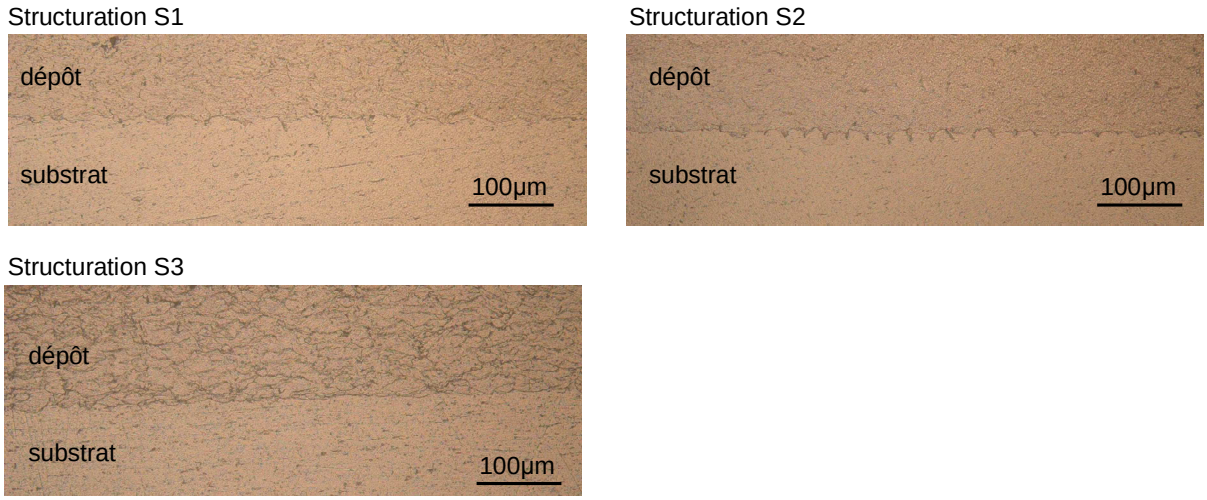


Figure V- 41 : Interfaces entre un dépôt et un substrat structuré de type S1, S2 et S3 (décapage laser). Le dépôt a été obtenu à partir de poudre contenant 1182ppm d'oxygène.

Lors d'un choc laser, la propagation des ondes de compression va se faire de la même manière dans les dépôts et les substrats structurés que ce qui a été vu dans la partie précédente. Cependant, cette propagation va être influencée par la modification géométrique de l'interface et aboutir éventuellement à des concentrations de contraintes très localisées et ainsi qu'à des points de départ de fissuration à l'interface [BOL04]. Nous supposons que, compte tenu de la proximité d'allure des géométries et de rugosité aux interfaces, ces concentrations de contraintes sont les mêmes pour tous les échantillons. En effet, la rugosité des interfaces pour les substrats polis et structurés sont dans les mêmes ordres de grandeurs (chap.2 §1.3.2.2).

La rugosité d'interface a très peu d'influence sur les signaux de vitesse de la surface libre [BOL04]. De plus, nous avons utilisé Shylac pour des dépôts projetés sur un substrat à l'origine poli mais dont la rugosité d'interface avait augmenté avec la projection. Nous pensons donc qu'il est possible d'utiliser le code Shylac pour estimer les contraintes maximales à l'interface sur l'ensemble des échantillons. Ainsi, les incertitudes concernant les évaluations de traction à l'interface sont, pour une première approche, équivalentes quel que soit le type de substrat. Cependant il est probable que les contraintes soient sous estimées dans le cas de substrats structurés.

Lorsqu'un flux équivalent est appliqué à des dépôts provenant de la même poudre mais projetés sur des substrats différents, les allures des courbes de vitesses de la surface libre sont les

mêmes pour des substrats polis et structurés de type S2 et S3 (Figure V- 42). Les différences d'intensité constatées sont dues à des légères différences d'épaisseur entre les échantillons. En ce qui concerne la structuration de type S1, le profil de vitesse est parfois différent. Cela laisse présager que le comportement de l'échantillon sous choc n'est pas tout à fait le même et/ou que les seuils d'adhérence ne sont pas les mêmes (Figure V- 42 et Figure V- 43).

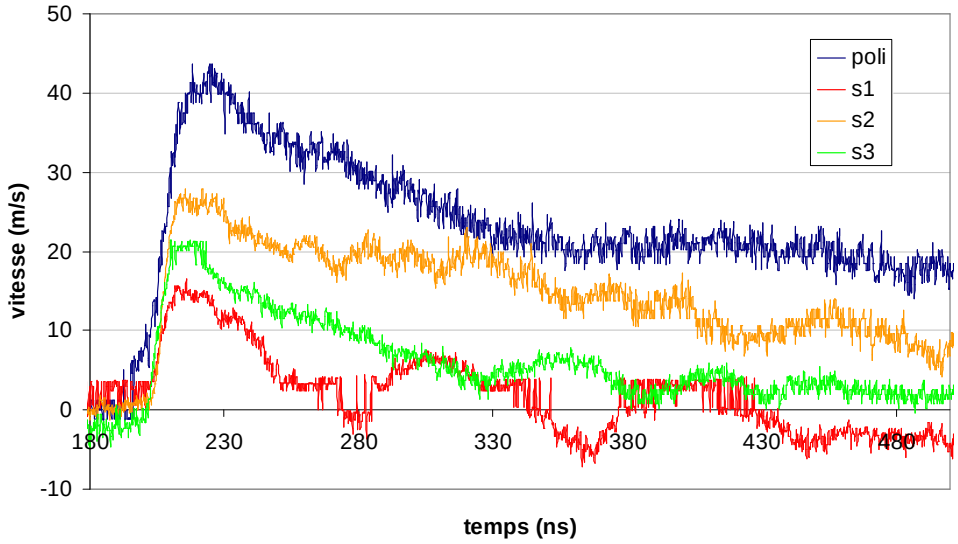


Figure V- 42 : Signaux VISAR après un choc laser sur des cibles { dépôt + substrat }. Intensité du flux laser de 1 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm. Dépôts obtenus à partir de la poudre contenant 882 ppm d'oxygène.

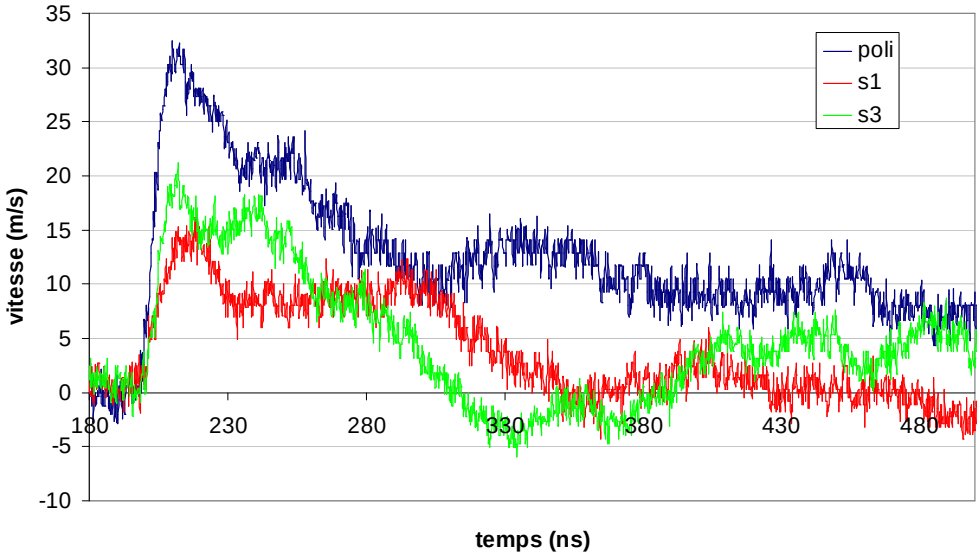


Figure V- 43 : Signaux VISAR après un choc laser sur des cibles { dépôt + substrat }. Le flux laser était de 0,8 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm. Dépôts obtenus à partir de la poudre contenant 882 ppm d'oxygène.

De la même manière que pour les substrats polis, nous avons estimé les tractions maximales à l'interface pour les échantillons dont le substrat a été structuré. Les flux laser délimitant les seuils d'adhérence des dépôts sur substrats structurés sont bien plus faibles que lorsque le substrat est poli (Figure V- 44). La structuration S2 semble être celle la plus critique pour les seuils

d'adhérence. Ces derniers sont compris entre 0,55 et 0,85GW/cm² pour la poudre contenant 228ppm contre un seuil entre 2,4 et 3,2GW/cm² sur un substrat poli. Quant aux seuils obtenus pour S1, ils sont très légèrement plus élevés que pour S3. Les seuils des premiers sont entre 0,86 et 1,11GW/cm² et ceux des seconds entre 0,77 et 1,04GW/cm². Les modifications chimiques entrainées par la structuration laser modifient donc les seuils d'adhérence. Quant aux modifications géométriques, elles sont dans l'ensemble nocives pour l'adhérence. Cependant certaines semblent moins néfastes que d'autres, comme l'illustrent bien S1 et S2.

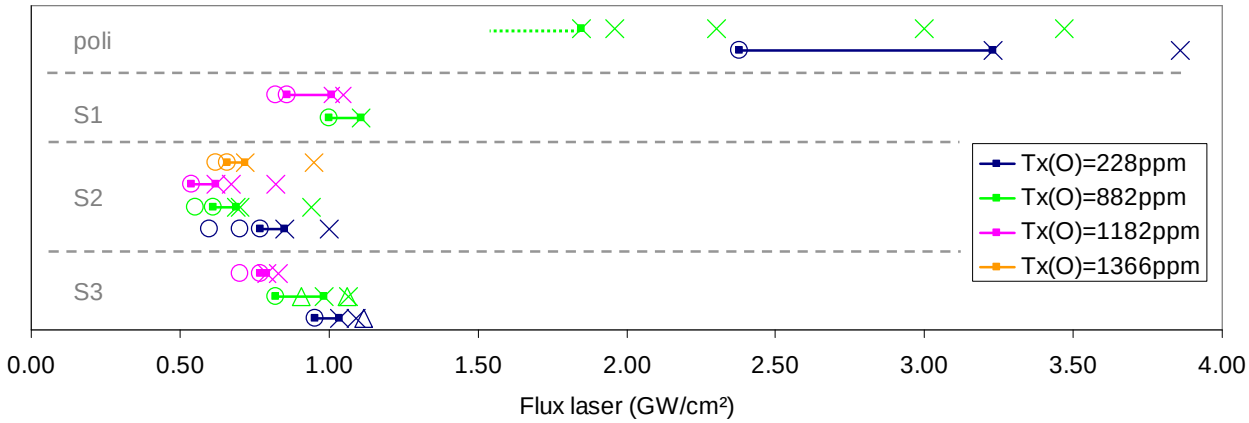


Figure V- 44 : Seuils d'adhérence représentés selon les flux laser appliqués. Les échantillons sont des dépôts cold spray sur des substrats polis ou structurés. Les essais LASAT® ont abouti soit à des ruptures au sein du dépôt et/ou à l'interface (croix), soit à aucun endommagement notable (rond).

Contrairement aux flux laser, les valeurs de traction à l'interface correspondant aux seuils ne diffèrent pas lorsque le traitement de surface du substrat varie (Figure V- 45). Non seulement les différences constatées entre les structurations ne sont plus visibles, mais celles entre les substrats polis et les structurés n'apparaissent que pour les poudres contenant 228ppm d'oxygène. Dans ce dernier cas, les systèmes {dépôts - substrats polis} présentent une très légère amélioration de leur adhérence. Les propagations d'onde sont tellement différentes entre les dépôts plus ou moins oxydés que les fluctuations de flux sont gommées.

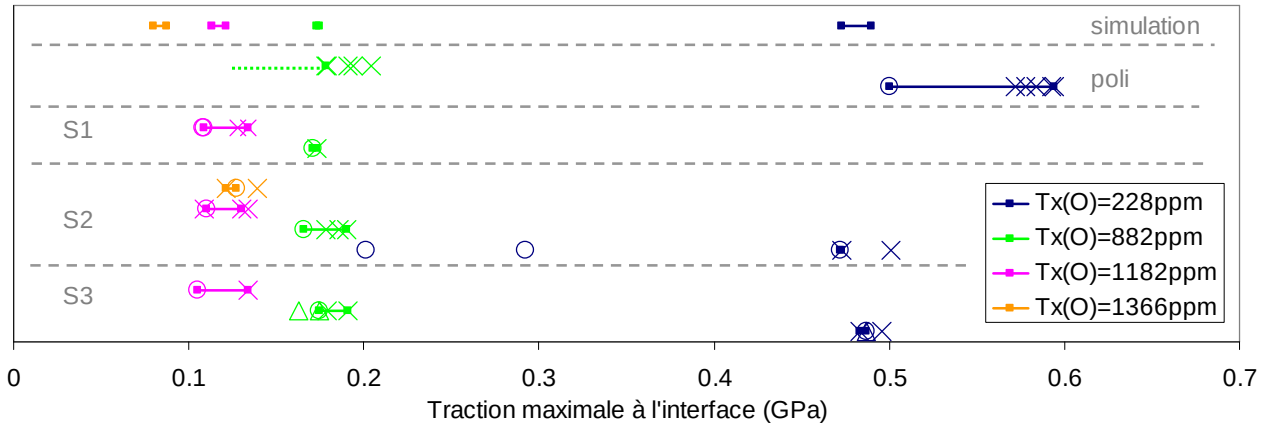


Figure V- 45 : Traction à l'interface des dépôts sur substrats polis et structurés par laser. Valeurs calculées par Shylac à partir de signaux VISAR.

Les modifications chimiques (création d'oxydes à la surface) et/ou l'augmentation des contraintes inhérentes à la structuration laser semblent l'emporter sur les modifications géométriques de la surface. Cependant, ce résultat est tributaire de l'hypothèse selon laquelle la propagation des ondes entre les différentes géométries à l'interface est équivalente.

5.2.3.3 Influence de l'oxydation du substrat

Parmi l'ensemble des substrats de tantale, la moitié a été traitée thermiquement avant projection cold spray (chap.2 §1.3.2.3). Cette modification de surface a conduit à l'augmentation de la couche d'oxyde estimée à une dizaine de nm d'épaisseur. Aucun durcissement de la surface n'a pu être mis en évidence du fait des effets de polissages préalables sur l'ensemble des substrats. Cependant, au vu de la littérature et des résultats de l'étude des poudres, il est fortement probable que le substrat se soit durci et fragilisé en son extrême surface. En ce qui concerne les poudres projetées sur ces dépôts traités, il n'existe pas de différences visibles aux interfaces substrat-dépôt à l'échelle micronique (Figure V- 46).

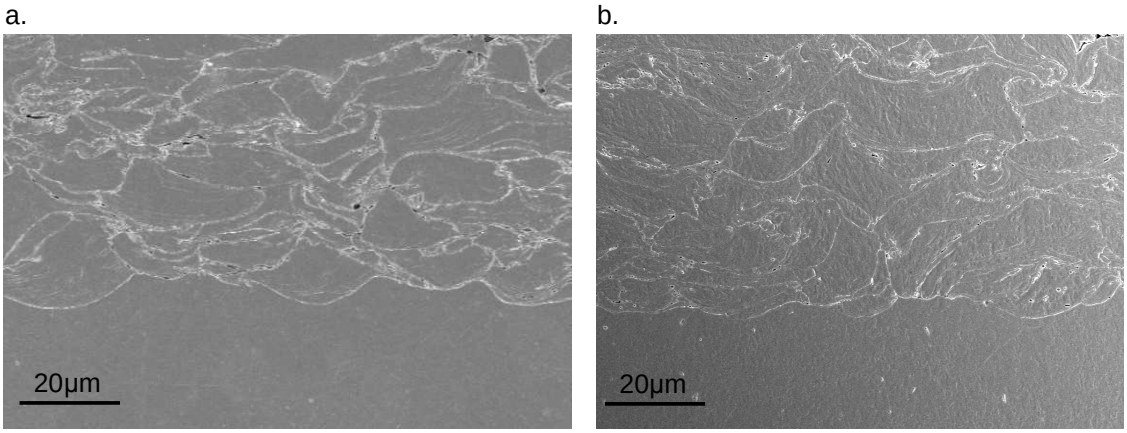


Figure V- 46 : Dépôts obtenus à partir de la poudre contenant 1182 ppm d'oxygène et effectués sur un substrat a) poli et b) poli et oxydé. Images MEB.

Lors des essais LASAT®, les signaux VISAR des échantillons ne présentent pas de différences significatives avec ceux des substrats initiaux, tant pour leur intensité que pour leur allure. Les exemples présentés ici montrent que les signaux ne diffèrent pas que le dépôt soit oxydé (graphique c de la Figure V- 47) ou obtenu à partir de la poudre d'origine (graphiques a, b et d de la Figure V- 47). Cela est observé pour tous les états de surface du substrat. Les traitements thermiques à la surface du substrat ne modifient donc pas la vitesse de surface libre lors d'essais LASAT®.

Ce résultat est, en partie, confirmé par l'étude fine des graphiques de vitesse qui conduit à la détermination des seuils d'adhérence en fonction des flux. La présence d'une couche d'oxyde ne modifie pas les seuils d'adhérence exprimés en flux des substrats polis (graphique a de la Figure V- 48). Les poudres contenant 882ppm d'oxygène sur des substrats structurés de type S1 ne voient pas leur seuil varier, contrairement aux poudres plus oxydés dont le seuil diminue (graphique b de la Figure V- 48). Ce dernier est alors compris entre 0,6 et 0,8GW/cm² alors qu'il est entre 0,8 et 1,2 GW/cm² pour les premiers. L'ensemble des seuils pour les dépôts sur substrats structurés S2 est assez resserré et compris entre 0,55 et 0,85GW/cm² (graphique c de la Figure V- 48). Lorsque ce type de substrat n'est pas oxydé, les dépôts obtenus à partir de poudre contenant 228ppm d'oxygène se démarquent des autres par un seuil plus élevé (0,75-0,85GW/cm² contre 0,5-0,7GW/cm²). Cette caractéristique n'est plus observée lorsque le substrat est oxydé. Enfin, les dépôts sur substrats décapés (S3) voient leur seuil diminuer de 0,2GW/cm² pour l'ensemble de leurs dépôts lorsque le substrat est oxydé (graphique d de la Figure V- 48).

Ainsi, la présence d'une couche d'oxyde n'influence pas les seuils d'adhérence aux substrats polis. Ce résultat est cependant à considérer avec réserve car les essais furent peu nombreux. En revanche, l'oxydation du substrat diminue les seuils d'adhérence des dépôts structurés, en particulier S3. Cela signifie que l'augmentation de la rugosité de surface du substrat limite la

détérioration de l'adhérence du dépôt lorsque le substrat est oxydé. D'autre part, lorsque les substrats sont oxydés, la majorité des seuils sont compris entre 0,6 et 0,8GW/cm². Ces seuils sont les mêmes que ceux des dépôts les plus oxydés sur des substrats non oxydés. Ce résultat ne signifie pas pour autant que les contraintes à rupture soient constantes dès un niveau d'oxydation critique atteint. En effet, la propagation des ondes de choc est, avant tout, influencée par la nature et les propriétés des matériaux qu'elles traversent. Or ici, on ne parle que des flux imposés à la surface des matériaux. Afin de remédier à ce problème, il est nécessaire de comparer les échantillons selon leur niveau de traction maximale à l'interface. Les rugosités d'interface étant les mêmes pour des substrats initiaux et oxydés et, pour les mêmes raisons, énoncées dans le paragraphe précédent, nous estimons pouvoir utiliser le logiciel Shylac pour le faire.

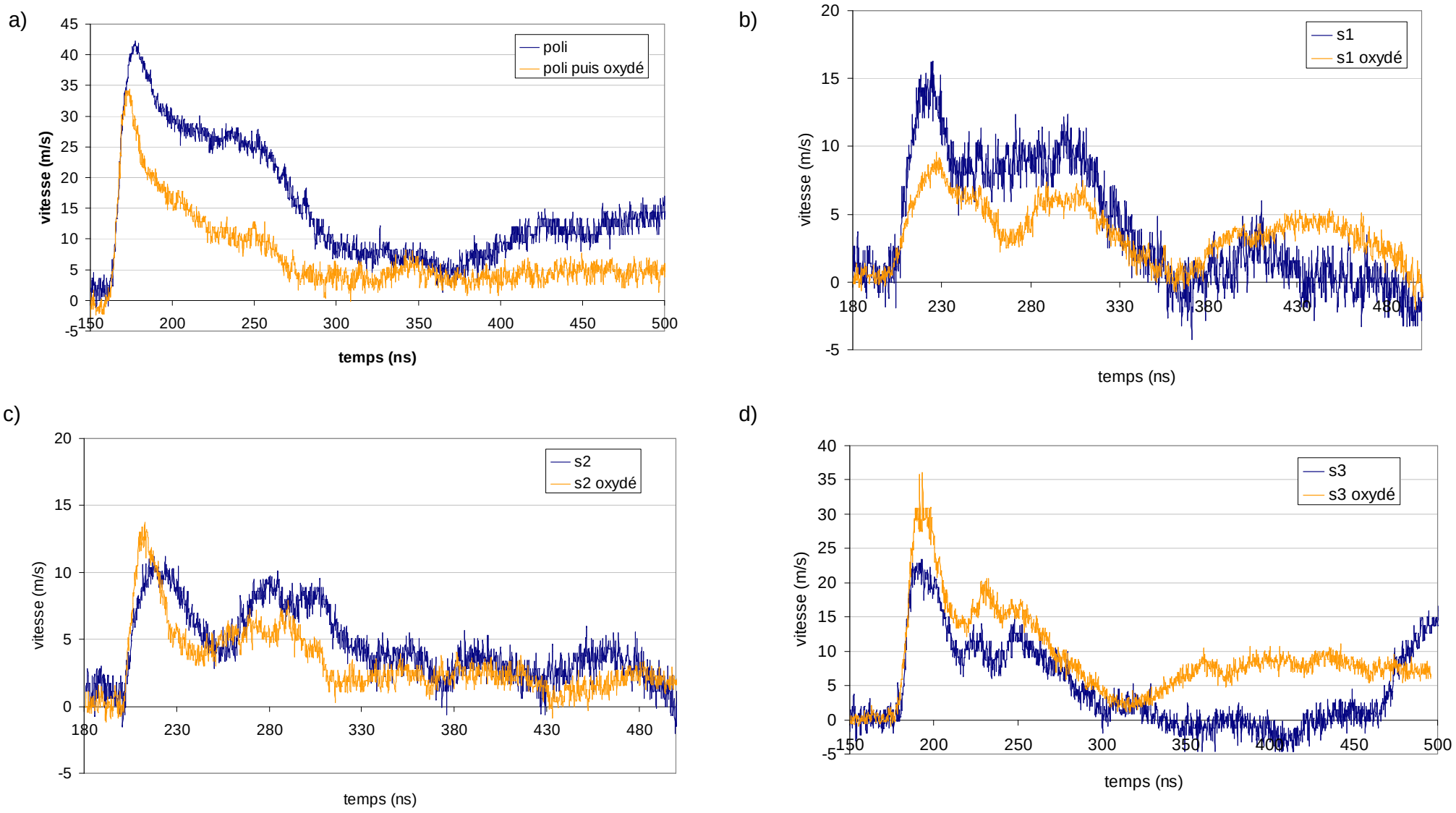


Figure V- 47 : Signaux VISAR après un choc laser (τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm) sur des cibles { dépôt + substrat }. Les flux laser et les teneurs en oxygène de la poudre étaient respectivement de a) 0,9 GW/cm² et 228 ppm, b) 0,85 GW/cm² et 882 ppm, c) 0,7 GW/cm² et 228 ppm et d) 0,9 GW/cm² et 228 ppm. Les états de surface des substrats avant dépôt varient également : le substrat est a) poli, b) structuré par laser de façon S1, c) S2 et d) S3.

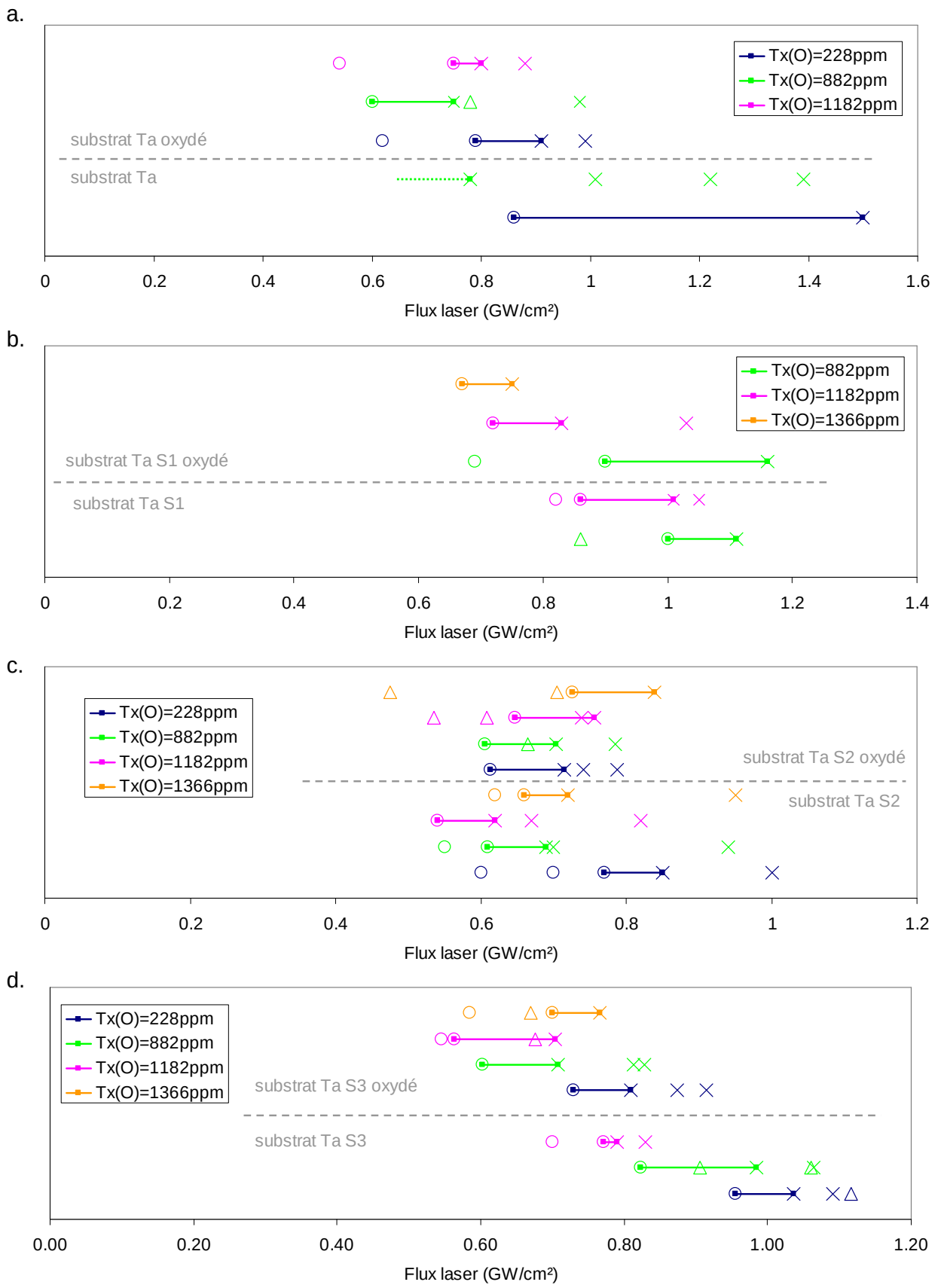


Figure V- 48 : Seuils d'adhérence représentés selon les flux laser appliqués. Les échantillons sont des dépôts cold spray sur des substrats a) polis, b) structurés de type S1, c) structurés de type S2 et d) décapés au laser. Les essais LASAT® ont abouti soit à des ruptures au sein du dépôt et/ou à l'interface (croix), soit à aucun endommagement notable (rond). Les résultats dont le dépouillement n'a pas été possible du fait d'un signal peu clair sont représentés par un triangle.

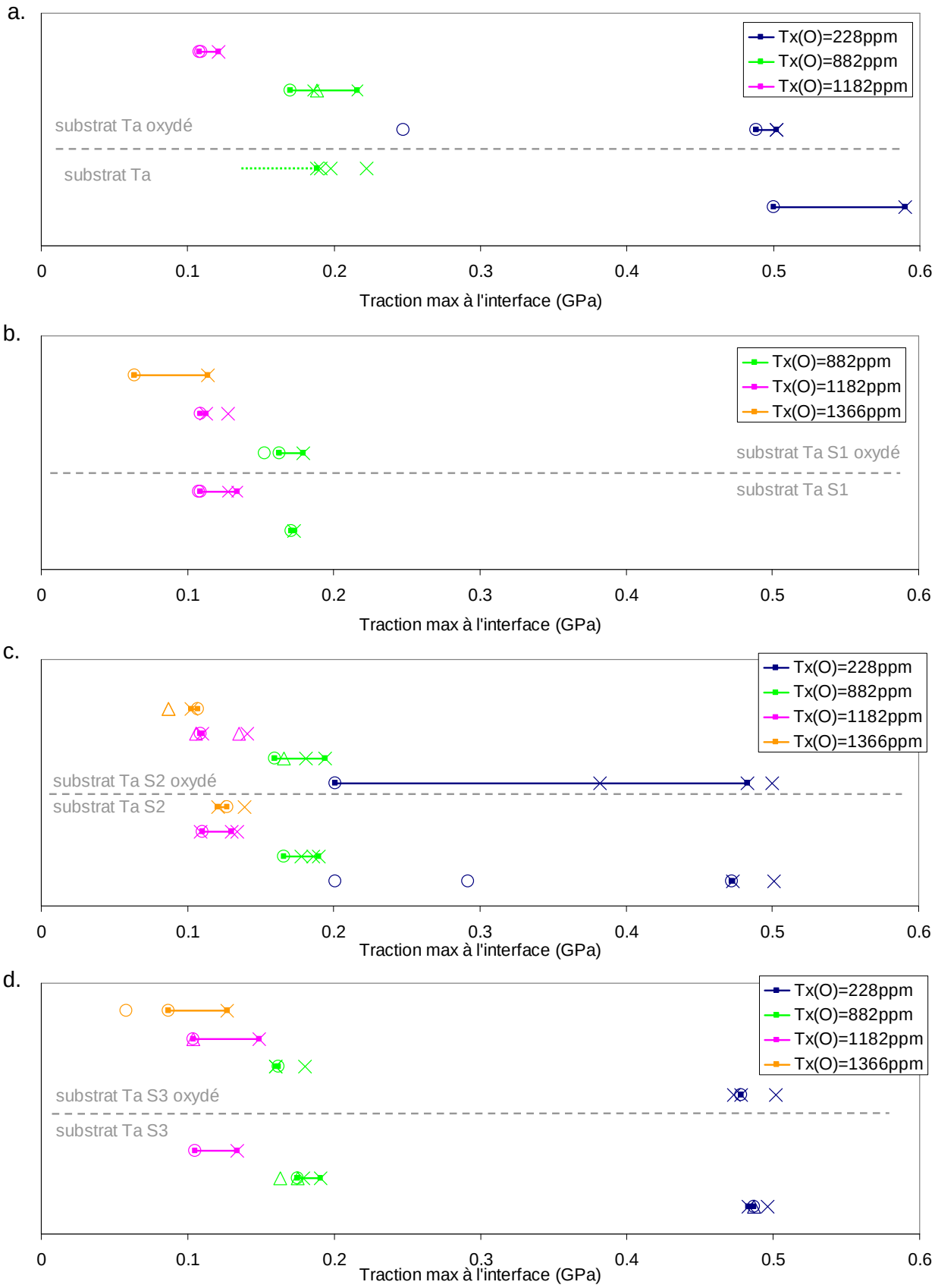


Figure V- 49 : Traction à l'interface de dépôts cold spray sur des substrats a) polis, b) structurés de type S1, c) structurés de type S2 et d) décapés par laser. Les essais LASAT® ont abouti soit à des ruptures au sein du dépôt et/ou à l'interface (croix), soit à aucun endommagement notable (rond). Les résultats dont le dépouillement n'a pas été possible du fait d'un signal peu clair sont représentés par un triangle. Les niveaux de traction ont été estimés via le logiciel Shylac.

La présence d'une couche d'oxyde plus importante à la surface du substrat modifie dans une bien moindre mesure la traction maximale à l'interface des échantillons par rapport à la modification des flux (Figure V- 49). Les tractions diminuent légèrement pour les dépôts les moins oxydés sur des substrats polis. Ces derniers voient leur seuil passer de 0,5-0,6 à 0,48-0,5 GPa pour la poudre contenant 229ppm d'oxygène (graphique a de la Figure V- 49). Les autres dépôts et substrats ne subissent pas de variations significatives. Comme dans le cas de la structuration simple, la modification de la surface du substrat n'influence pas les seuils d'adhérence autant que l'oxydation des dépôts.

5.2.4 Discussion

5.2.4.1 Synthèse des résultats

Les essais LASAT® ont permis de mettre en évidence les différences d'adhérence selon la teneur en oxygène de la poudre et l'état de surface du substrat. Il s'agit avant tout d'essais comparatifs afin de déterminer les tendances à l'amélioration ou la détérioration des interfaces et des dépôts selon les modifications. La bonne reproductibilité des essais pour les dépôts non oxydés diminue avec la teneur en oxygène. Cependant, il est possible de dégager de grandes tendances.

La principale conclusion à tirer de ces essais porte donc sur l'influence de la teneur en oxygène du dépôt. Les modifications des propriétés mécaniques des dépôts dues à une oxydation s'avèrent être plus importantes que les modifications de surface du substrat. Selon les simulations Shylac, les essais éprouvent l'adhérence entre splats et substrat pour des flux faibles mais deviennent très vite des essais d'adhérence entre splats. Les quelques coupes effectuées sur des échantillons après tirs montrent des ruptures dans le dépôt et non pas aux interfaces substrat-dépôt (Figure V- 50). Les observations « post-mortem » semblent donc confirmer les résultats des simulations mais le faible nombre de coupes empêche de conclure.

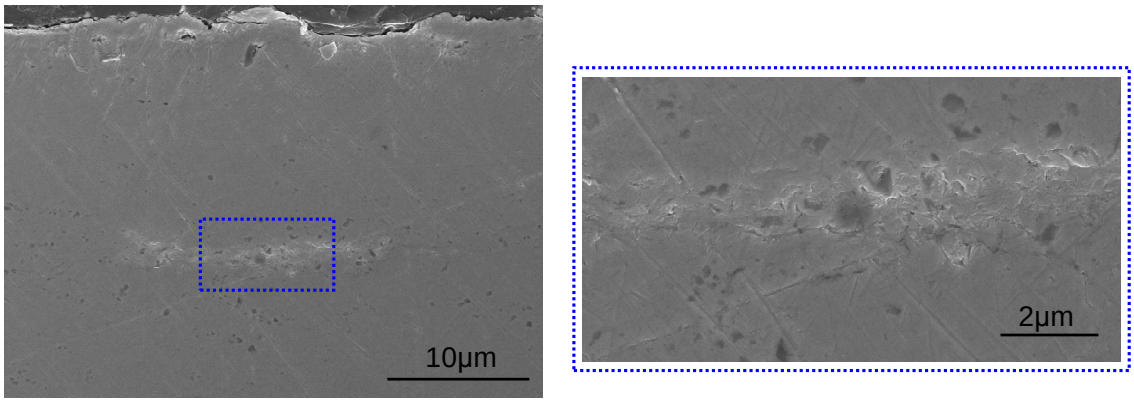


Figure V- 50 : Dépôt endommagé par choc laser (vue en coupe, MEB). La zone endommagée se trouve à une quinzaine de µm de la surface, c'est à dire dans le dépôt. Elle comporte des fissures entre les splats. Le substrat est structuré de type S2 et le dépôt a été obtenu à partir de la poudre contenant 228 ppm d'oxygène.

La fragilisation des dépôts par l'oxygène l'a donc emporté sur les états de surface du substrat. De plus, l'influence de la structuration sur l'adhérence entre le dépôt et le substrat semble minime. Ce résultat relativise ceux trouvés dans la littérature qui prédisent une meilleure adhérence pour les substrats traités par laser [CHR09]. Cependant, la géométrie de la structuration peut avoir une influence notable. Ainsi, l'adhérence est améliorée par l'augmentation de la profondeur ou du diamètre des trous [LAM10], c'est-à-dire de la rugosité [ARR06] [BOL04]. Cela est dû aux nombreuses aspérités et irrégularités qui conduisent à un

phénomène de verrouillage entre le dépôt et le substrat et à l'augmentation de la surface de matériaux en contact.

Or, dans notre étude, les diamètres, profondeur et répartitions de trous à la surface des substrats sont très proches ce qui rend la comparaison difficile. En outre, nous n'avons essayé qu'une seule géométrie du fait de notre volonté de simuler une surface composée de splats. Il serait donc judicieux d'essayer d'autres géométries.

Un des objectifs de ces essais était de recréer les caractéristiques d'une couche de splat pour déterminer ensuite les paramètres les plus influents sur l'adhérence. C'est pourquoi des substrats de tantale ont été structurés par laser et certains traités thermiquement. Les essais LASAT® n'ont pas permis de mettre en évidence de différence entre les structurations et donc d'effets de géométrie ou de chimie. De plus, ils ont bien permis de créer des ruptures mais pas forcément aux interfaces dépôt-substrat. Il est possible que cela soit plus dû aux épaisseurs des échantillons et à la propagation des ondes de choc qu'aux qualités des interfaces à proprement parler. Il est donc difficile de conclure sur la réussite de cette « simulation expérimentale ».

5.2.4.2 Limites de l'essai LASAT®

Une des limites de ces essais a pour origine des raisons matérielles. Nous rappelons qu'une rectification des échantillons a été effectuée pour avoir des épaisseurs semblables et limiter l'influence de la rugosité des surfaces libres. Or les échantillons étaient courbés avant rectification sous l'action des contraintes résiduelles. La rectification a donc conduit à des variations de proportion dépôt/substrat sur un même échantillon. Plusieurs tirs ayant été effectués sur chaque cible, il est possible que les différences d'épaisseur aient légèrement influencé les résultats. De plus, l'utilisation des échantillons pour plusieurs tirs a rendu impossible le contrôle systématique par observation de coupe. Pour ces raisons, une incertitude existe à propos de la localisation des endommagements. Une solution à ce problème serait d'effectuer de la tomographie d'échantillons « choqués ».

Une autre limite résulte de la création d'une couche d'oxyde à la surface du substrat suite au traitement thermique. Nous n'avons alors changé en rien nos paramètres matériaux, ni nos conditions de rupture. Or il aurait été possible d'ajouter lors des simulations Shylac un cut off à l'interface. Cela aurait pu, en première approche, bien représenter l'influence de la présence d'une couche d'oxyde à la surface des splats. Cependant, les signaux VISAR sont très proches pour les substrats non traités thermiquement et pour ceux oxydés. Cela signifie que la propagation des ondes est globalement la même et que la seule différence possible est la concentration de contraintes à l'interface. Il semble étonnant que, pour des substrats et dépôts similaires, à des flux semblables, des signaux VISAR identiques traduisent des contraintes à rupture différentes. De plus, mettre un « cut off » introduit une limite à la rupture arbitraire impossible à vérifier, à caler expérimentalement. Enfin, on aurait pu créer un troisième matériau à l'interface. Cependant, nous ne connaissons pas les paramètres « matériau » de cette couche d'oxyde et son épaisseur aurait été largement surestimée (la résolution de la simulation est de l'ordre du µm alors que la couche d'oxyde est de quelques nm). C'est pour toutes ces raisons que nous avons préféré ne rien modifier, ni ajouter lors des calculs Shylac.

Toutefois, la principale limite des essais d'adhérence est la rugosité d'interface. Nous avons vu que même dans le cas de substrats polis initialement, la rugosité n'est pas négligeable. De plus, alors qu'on tient compte de la rugosité dans notre étude en comparant les échantillons à travers ce critère, les effets d'onde provoqués par des caractéristiques géométriques particulières ont été ignorés. Or certaines configurations peuvent conduire à des concentrations de contraintes très localisés [ARR06] [BOL04]. La principale incertitude sur ces essais porte donc sur la localisation des poches de traction, mais aussi sur

l'estimation des tractions à rupture. Il conviendrait alors de faire les analyses avec des codes 2D type Radioss ou Dyna. L'ajout, à l'interface, d'un critère « cut-off » ou d'un troisième matériau ne peuvent en aucun cas traduire l'effet de la géométrie sur la propagation des ondes. La meilleure manière de savoir ce qui se passe lors d'un essai d'adhérence sur ce type d'échantillon est de le simuler numériquement en 2D voire en 3D. Une simulation 2D par éléments finis permettrait de tenir compte de tous les effets géométriques, c'est-à-dire de la rugosité d'interface mais aussi des pores et vides. Les effets de densification seraient donc ainsi pris en compte dans le calcul et non plus dans les paramètres « matériaux ». Cela nous permettrait alors d'étudier plus avant les conséquences de l'oxydation des poudres sur les caractéristiques mécaniques des dépôts, d'une part, et les influences de la géométrie d'interface, d'autre part.

5.3 Conclusion

Le choc laser, via des essais d'écaillage, a permis de mettre en évidence des différences de comportements mécaniques entre les dépôts de tantale et le massif. Les dépôts, bien que très denses, sont bien plus fragiles que le matériau massif. De plus, la fragilisation des dépôts provoquée par l'oxydation des poudres est visible lors de ces essais. Les essais de décohésion utilisant le choc laser ont conforté ces résultats.

Avec les essais d'adhérence, il a été possible de démontrer la prépondérance des propriétés mécaniques des dépôts sur les caractéristiques des interfaces substrat/dépôt. Cela est d'autant plus vrai que ces dépôts sont hétérogènes donc modifient fortement la propagation des ondes de choc. L'influence de la teneur en oxygène des dépôts se fait ainsi bien plus sentir sur les résultats que les structurations laser et les traitements thermiques des substrats.

Le dépouillement des essais LASAT® avec le logiciel Shylac a ainsi permis de mettre en évidence des différences de comportement, que ce soit dans les dépôts ou aux interfaces dépôt/substrat. Cependant, son caractère monodimensionnel limite la prise en charge dans les calculs de la géométrie d'interface. Les caractéristiques des matériaux s'en trouvent faussés et l'estimation des tractions à rupture est entachée d'approximations. Il serait donc nécessaire, dans le prolongement de cette étude, de réaliser les simulations 2D de ces essais.

5.4 Références bibliographiques

[ARR06] : Arrigoni, M., S. Barradas, M. Braccini, M. Dupeux, M. Jeandin, M. Boustie, C. Bolis, et L. Berthe. « A comparative study of three adhesion tests (EN 582, similar to ASTM C633, LASAT (LASer Adhesion Test), and bulge and blister test) performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates ». *Journal of Adhesion Science and Technology* 20, n°. 5 (janvier 2006): 471-487.

[BAI12] : Bailly, O. Compréhension et quantification des contraintes résiduelles générées lors de dépôts cold spray, Diplôme de Recherche Technologique. Université de Limoges, 2012.

[BAR72] : Barbee TW, Seaman L, Crewdson R, Curran D (1972) Dynamic fracture criteria for ductile and brittle metals. *J Mater* 7(3):393–401

[BAR05] : Barradas, S., R. Molins, M. Jeandin, M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, et M. Ducos. « Application of laser shock adhesion testing to the study of the interlamellar strength and coating-substrate adhesion in cold-sprayed copper coating of aluminum ». *Surface and Coatings Technology* 197, n°. 1 (2005): 18–27.

[BER11] : Berthe, L., M. Arrigoni, M. Boustie, J. P. Cuq-Lelandais, C. Broussillou, G. Fabre, M. Jeandin, V. Guipont, et M. Nivard. « State-of-the-art laser adhesion test (LASAT) ». *Nondestructive Testing and Evaluation* 26, n°. 3-4 (septembre 2011): 303-317.

[BOL04] : Bolis, C. « Étude numérique et expérimentale de la séparation par chocs brefs d'interface de revêtements multi-couches. Application au test d'adhérence par chocs laser ». Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2004.

[CHR09] : Christoulis, D. K., S. Guetta, E. Irissou, V. Guipont, M. H. Berger, M. Jeandin, J.-G. Legoux, et al. « Cold-Spraying Coupled to Nano-Pulsed Nd-YaG Laser Surface Pre-treatment ». *Journal of Thermal Spray Technology* 19, n°. 5 (avril 14, 2010): 1062-1073.

[CUQ10] : Cuq-Lelandais, J.P. . « Etude du comportement dynamique de matériaux sous choc laser subpicoseconde ». Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique de Poitiers (ENSMA), 2010.

[GRE12] : Greenberg, B. A., M. A. Ivanov, V. V. Rybin, A. V. Inozemtsev, O. V. Antonova, O. A. Elkina, A. M. Patselov, S. V. Kuz'min, V. I. Lysak, et V. E. Kozhevnikov. « Inhomogeneities of the interface produced by explosive welding ». *The Physics of Metals and Metallography* 113, n° 2 (2012): 176–189.

[JOH81] : Johnson, JN. « Dynamic fracture and spallation in ductile solids ». Journal of Applied Physics 52, no 4 (1981): 2812-2825. doi:10.1063/1.329011.

[KAN87] : Kanel G.I., Fortov V.E., *Adv. Mech*, (1987), 10, (3).

[LAM10] : Lamraoui, A., S. Costil, C. Langlade, et C. Coddet. « Laser surface texturing (LST) treatment before thermal spraying: A new process to improve the substrate-coating adherence ». *Surface and Coatings Technology* 205 (décembre 2010): S164-S167.

[LES10] : Lescoute, E. « Étude de la fragmentation dynamique de métaux sous choc laser ». Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2010.

[MIT81] : Mitchell, A. C., et W. J. Nellis. « Shock compression of aluminum, copper, and tantalum ». *Journal of Applied Physics* 52, n° 5 (mai 1, 1981): 3363-3374. doi:10.1063/1.329160.

[NOV82] : Novikov, S. A., et A. V. Chernov. « Determination of the spall strength from measured values of the specimen free-surface velocity ». *Zhurnal Prikladnoi Mekhaniki i Teknicheskoi Fiziki* n° 5 (1982): 126-129.

[ROY03] : Roy, G. « Vers une modélisation approfondie de l'endommagement ductile dynamique. Investigation expérimentale d'une nuance de tantale et développements théoriques. » Université de Poitiers, 2003.

[SEA76] : Seaman, L., DR Curran, et DA Shockey. « Computational models for ductile and brittle-fracture ». *Journal of Applied Physics* 47, no 11 (1976): 4814-4826. doi:10.1063/1.322523.

[SOU12] : Soulard, L., J. Bontaz-Carion, et J. P. Cuq-Lelandais. « Experimental and numerical study of the tantalum single crystal spallation ». *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* 85, n° 10 (2012): 1–15.

CHAPITRE 6 :

SIMULATION NUMERIQUE DE LA CONSTRUCTION DE DEPOT

SOMMAIRE

6.1 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES 220

6.1.1 PREAMBULE 220

6.1.2 PRECEDENTES ETUDES 220

6.1.3 APPLICATION AUX DEPOTS COLD SPRAY DE TANTALE 222

6.2 HYPOTHESES ET PARAMETRAGE DE LA SIMULATION 223

6.2.1 CONSTRUCTION DES PARTICULES DE POUDRES 223

6.2.2 REGLES DE DEFORMATION DES PARTICULES A L'IMPACT 226

6.2.2.1 Impact de splat sur substrat 226

6.2.2.2 Impact de splat sur d'autres splats 228

6.2.2.3 Impact de splat à cheval sur le substrat et d'autres splats 229

6.2.3 CONSTRUCTION DU DEPOT : LOIS DE REPARTITION ET D'ENFONCEMENT DES SPLATS 230

6.2.4 SIMULATION DE L'INFLUENCE DE L'OXYDATION DES POUDRES 232

6.3 ETUDE DES DEPOTS OBTENUS PAR SIMULATION 232

6.3.1 MICROSTRUCTURE 233

6.3.2 RUGOSITE 238

6.3.2.1 Critères de rugosité 238

6.3.2.2 Construction des dépôts et rugosité 239

6.3.2.3 Comparaison de la rugosité des dépôts expérimentaux et simulés 242

6.3.3 PERSPECTIVES D'EVOLUTION DU MODELE 243

6.4 CONCLUSION 244

6.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 245

Dans les chapitres précédents, l'influence de l'oxydation des particules de tantale sur la construction et les propriétés des dépôts a été démontrée. Ces résultats se sont fondés sur l'observation et les analyses de particules de poudres ainsi que de splats isolés et de dépôts cold spray. La simulation numérique va permettre d'affiner notre compréhension de l'influence de l'oxydation des particules sur la construction des dépôts cold spray. Il sera alors possible de vérifier s'il existe des liens entre le taux de rebond, indicateur de la teneur en oxygène des particules, et la rugosité des dépôts.

Notre simulation a donc pour objectif de recréer un dépôt dont la microstructure se rapproche le plus possible de l'expérimental et dont le volume total est suffisamment important pour être représentatif. On va simuler la géométrie des particules, leur répartition et leur déformation à l'impact. Le processus d'impact de particule et de construction du dépôt reprend les lois ensemblistes établies par la morphologie mathématique. L'influence de l'oxydation des poudres est représentée dans le modèle via l'introduction de rebonds des particules.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord le modèle de simulation choisi et les hypothèses retenues pour la simulation de particules et l'empilement des splats. Puis nous comparerons les dépôts obtenus par simulation aux dépôts expérimentaux sur la base de leur microstructure et leur rugosité.

6.1 Eléments bibliographiques

6.1.1 Préambule

La construction expérimentale d'un dépôt plasma ou cold spray peut être assimilée à un empilement de splats aléatoirement répartis sur une surface. Une façon simple de décrire numériquement un splat est de l'assimiler à une forme géométrique connue. La répartition de ces formes dans un ensemble fini a été décrit par Matheron et Serra [MAT74] [SER88]. Ils ont défini, entre autres, les cadres de toute modélisation ensembliste par la morphologie mathématique. Notre microstructure peut s'apparenter à cette mathématique dans la mesure où on peut la considérer comme une composition tridimensionnelle de formes.

Plus précisément, ce type de simulation s'apparente à la construction d'un ensemble par répartition aléatoire d'objets, appelée aussi schéma booléen. Le processus suit principalement trois étapes :

- on implante des points suivant un processus de Poisson de densité constante ;
- en chaque point du processus de Poisson, on implante un grain primaire dont on connait la forme (sphère, polyèdre, etc.) ;
- on effectue des calculs de vérification afin de confirmer nos hypothèses de départ.

6.1.2 Précédentes études

Des simulations de microstructure utilisant ce type d'approche ont déjà été réalisées pour des dépôts plasma [DEC99] [BEA03] [HEN04]. Elles suivent le principe d'empilement de formes par convolution [JEU08], principe justifié par le fait que les splats s'additionnent en épousant complètement la géométrie de la surface impactée. Cette hypothèse repose sur les observations microstructurales de dépôt plasma : pour ce procédé, les particules de poudre sont projetées fondues. Pour ces simulations, les particules allant être déposées ont été assimilées à des particules déjà déformées (Figure VI- 1).

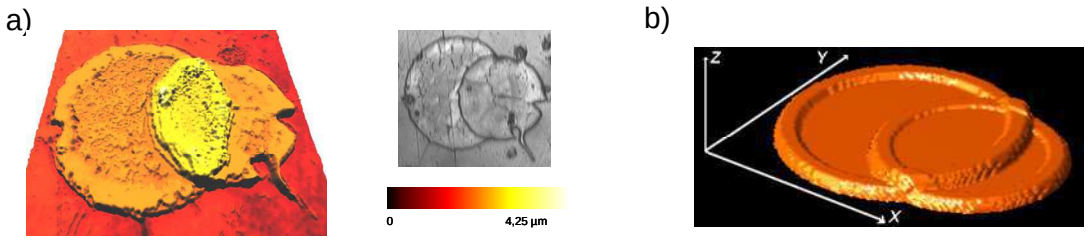


Figure VI- 1 : a) Observations expérimentales utilisées pour la simulation de l'empilement de particules. Il s'agit ici de poudre d'Al_2O_3 projetée par plasma. b) Simulation d'empilements de particules. [BEA03]

Dans la ligne de ces simulations, G. Rolland a simulé la construction d'un dépôt cold spray [ROL10]. Pour ce procédé, les particules, projetées à froid, n'épousent plus la surface du substrat et des autres splats sans en influencer la géométrie. A l'impact, la morphologie de la particule et de son voisinage est modifiée (Figure VI- 2). Contrairement à la projection plasma où seul le splat voit sa forme changer, on ne considère plus le substrat comme statique mais sa forme évolue avec les impacts de splats. Il n'est alors plus possible de parler uniquement d'empilement par superposition simple de splats. La modification de forme de l'ensemble splats et substrat est pris en compte lors des simulations par un processus de report de volume.

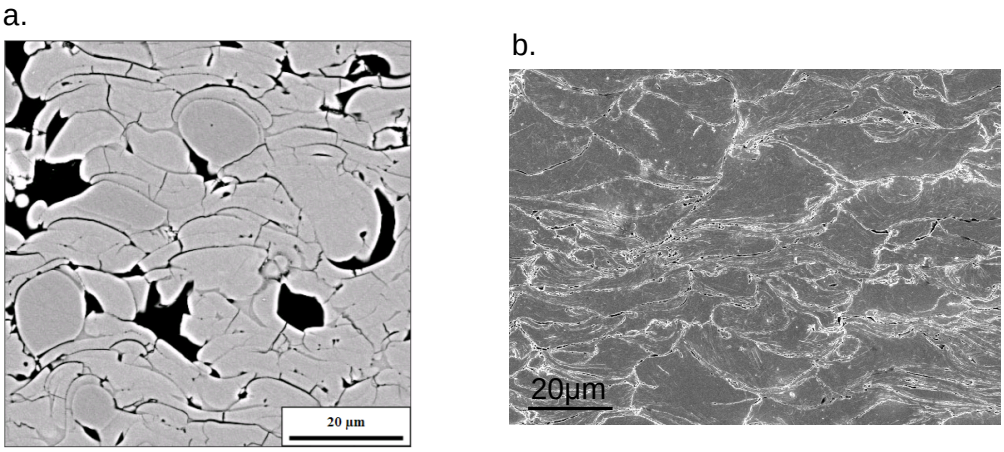


Figure VI- 2 : Vues en coupe de microstructure de a) poudre Al_2O_3 déposée par plasma [BEA03] et b) de tantale déposé par cold spray. Images MEB.

On fait l'hypothèse que le déplacement de matière peut être régi par une intersection entre deux ensembles que sont le splat et son substrat (Figure VI- 3). Dans ce type d'étude, les questions qui se posent portent sur le volume d'interaction :

- Comment définir l'interaction de volume ?
- Que faire du volume de matière commun?

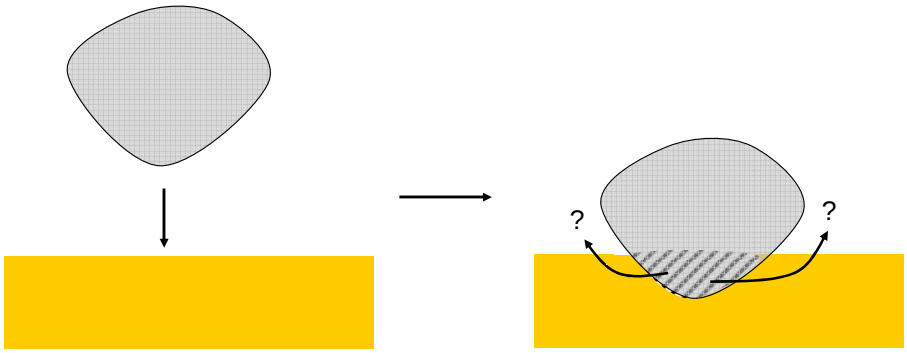


Figure VI- 3 : Schéma d'interaction de volume entre une particule et un substrat.

La morphologie mathématique par ses opérateurs ensemblistes permet de répondre à ces questions. Dans les simulations, on considère que le volume d'interaction est un volume d'intersection. Une hypothèse forte de la simulation repose sur la conservation de volume qui implique que le volume généré par l'intersection doive être intégralement réparti sur l'ensemble du dépôt.

G. Rolland avait posé l'hypothèse simplificatrice d'empiler un splat déjà déformé, hypothèse précédemment utilisée dans la simulation plasma. Les particules projetées sont ainsi pré-déformées et apparentées à des splats. C'est pourquoi elles sont définies par la combinaison de calottes sphériques parfaites (images a et b de la Figure VI- 4). Lors de l'impact d'un splat sur une surface, des choix de répartition de volume ont été définis (image c de la Figure VI- 4). Dans cette simulation, on déforme le splat, ou les voisins, ou les deux. Puisque l'élément d'indentation est un splat, c'est-à-dire une particule déjà déformée, cela autorise le report de matière sur la surface supérieure et lisse du splat. Les reports de volume sont propres aux matériaux utilisés, dans ce cas le cuivre et l'argent.

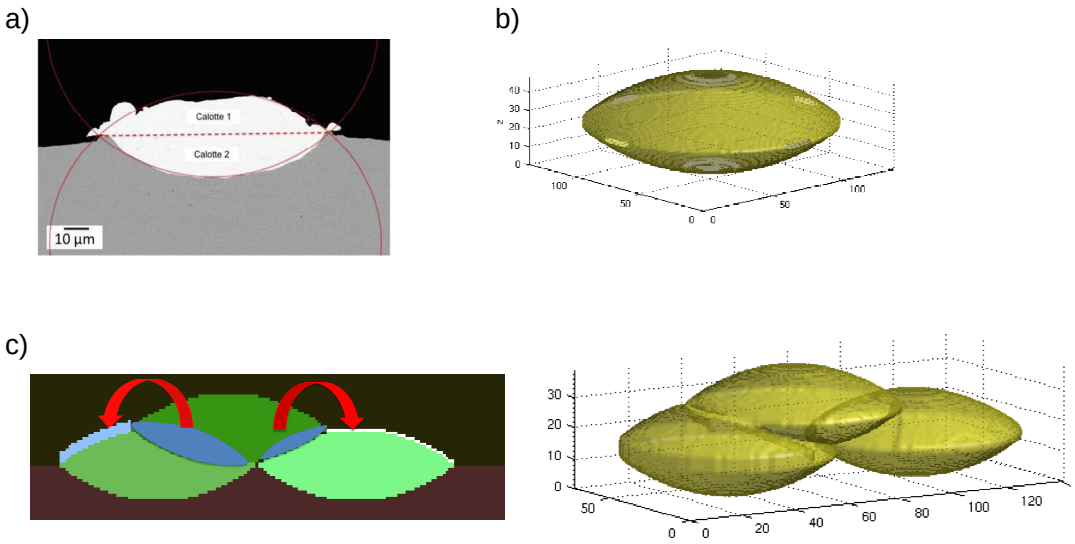


Figure VI- 4 : a) Décomposition géométrique d'un splat réel b) afin de le simuler numériquement. c) Exemple de loi de répartition de volume à l'impact de splats. [ROL10]

6.1.3 Application aux dépôts cold spray de tantale

Dans notre étude, nous cherchons à reproduire au mieux la phénoménologie de la construction de dépôt cold spray. C'est pourquoi, nous avons choisi d'implanter des particules non pré-déformées. Les déformations de particules ne se produisent qu'à l'impact et par des lois qu'on aura définies préalablement. Ainsi, par rapport à la thèse de G. Rolland, les lois régissant la répartition du volume de matière ont été modifiées : l'élément s'indentant étant une particule et non plus le splat, il n'est plus possible que le report de matière s'effectue sur le dessus de l'élément s'indentant. De plus, les lois de répartition, par le biais d'un défaut d'empilement, conduisent à la formation d'une porosité importante dans le dépôt (Figure VI- 5). Les matériaux sont différents entre les deux études et nécessitent donc une modification des lois de report.

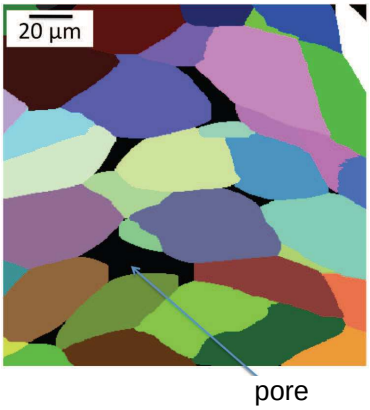


Figure VI- 5 : Microstructure du dépôt cold spray simulé [ROL10].

Dans cette étude portant sur l'oxydation, un critère fiable pour définir la qualité du dépôt est le nombre de rebonds. Au lieu de compter les rebonds, une manière rapide d'accéder expérimentalement à cette information pourrait être la mesure de rugosité. Nous allons donc comparer les dépôts simulés et expérimentaux à travers la microstructure, le nombre de rebond, la porosité et la rugosité de surface.

6.2 Hypothèses et paramétrage de la simulation

6.2.1 Construction des particules de poudres

Les particules de poudres étant irrégulières avec des bords nets, elles sont géométriquement assimilables à des polyèdres (Figure VI- 6). De nombreuses méthodes géométriques sont possibles pour générer ce type de forme. Dans cette étude, une des contraintes dans la création des objets est la taille : les particules simulées doivent respecter la granulométrie des poudres réelles (Figure VI- 7). C'est pourquoi nous avons choisi la méthode qui consiste à créer un polyèdre convexe inscrit dans un ellipsoïde de taille équivalente (Figure VI- 8).

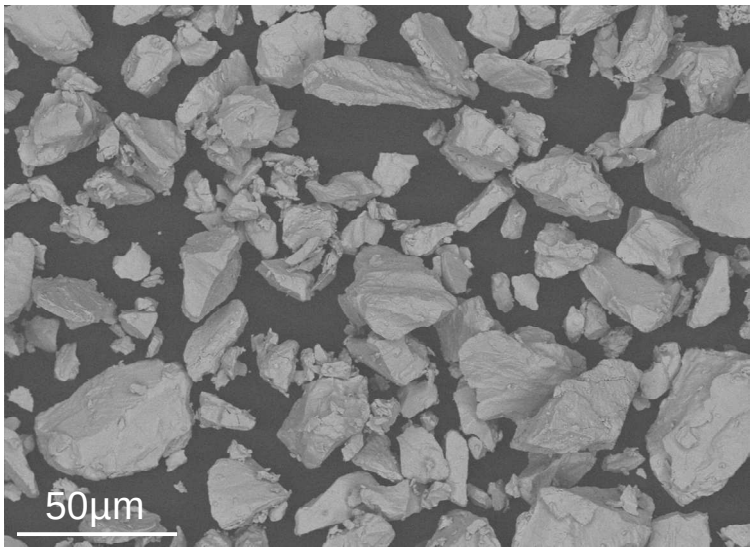


Figure VI- 6 : Particules de poudre de tantale. Image MEB.

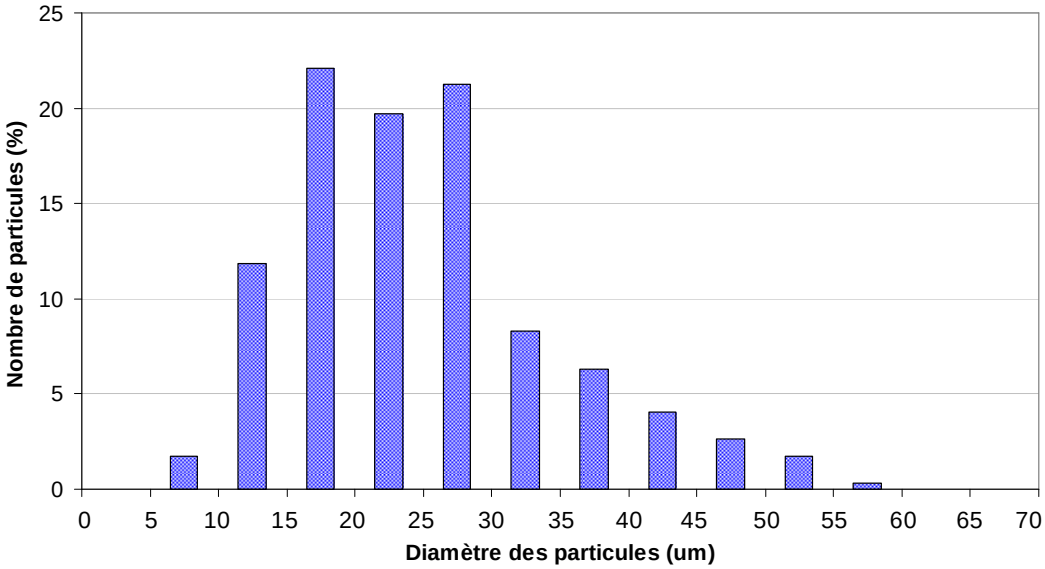


Figure VI- 7 : Granulométrie de la poudre de tantale.

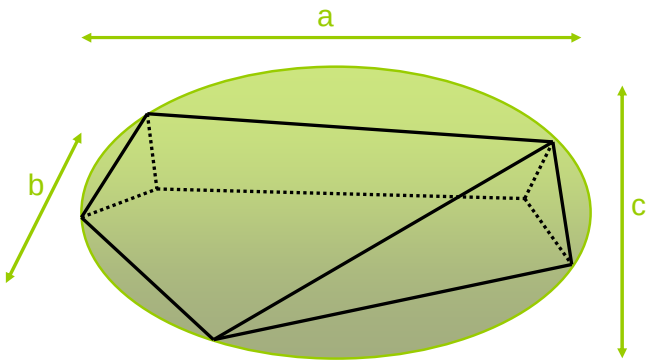


Figure VI- 8: Schéma d'un polyèdre convexe inscrit dans un ellipsoïde.

Un ellipsoïde est défini par ses trois axes d'inertie. Expérimentalement, la mesure de la granulométrie nous donne une dimension que l'on va attribuer au plus grand axe de l'ellipsoïde. Nous avons fixé les rapports de proportion à $a = b = 3c = d$ avec d un diamètre pris dans le diagramme de granulométrie. En effet, les observations microscopiques montrent que les particules ont tendance à être aplaties (Figure VI- 9).

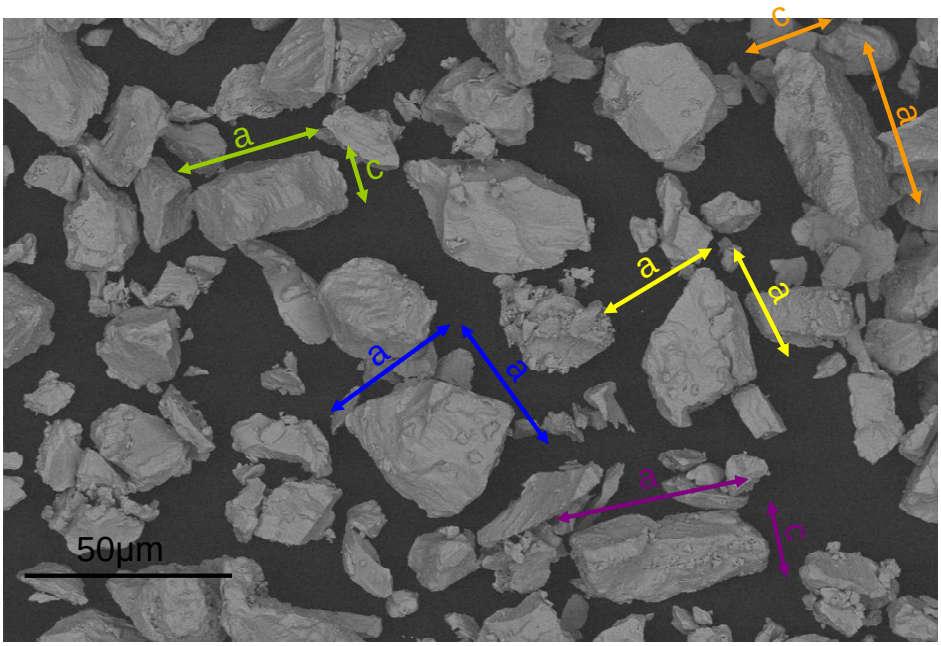


Figure VI- 9 : Exemples de rapport de proportion. Image MEB.

Tout polyèdre est défini par son nombre de faces, d'arêtes et de sommets. Des observations expérimentales, nous avons choisi d'assimiler nos particules à un polyèdre convexe à 10 sommets (image a de la Figure VI- 10) et les faces à des triangles (image b de la Figure VI- 10). Sur un ellipsoïde défini (image a de la Figure VI- 11), nous fixons alors 10 points (image b de la Figure VI- 11) et nous réalisons une triangulation de Delaunay 3D (image c de la Figure VI- 11). Afin de respecter la granulométrie, 4 points sont fixés sur les coordonnées cardinales de l'ellipse, les autres points étant situés aléatoirement sur le reste de la surface. Quelques exemples de polyèdres sont présentés en image d de la Figure VI- 11 et en Figure VI- 12.

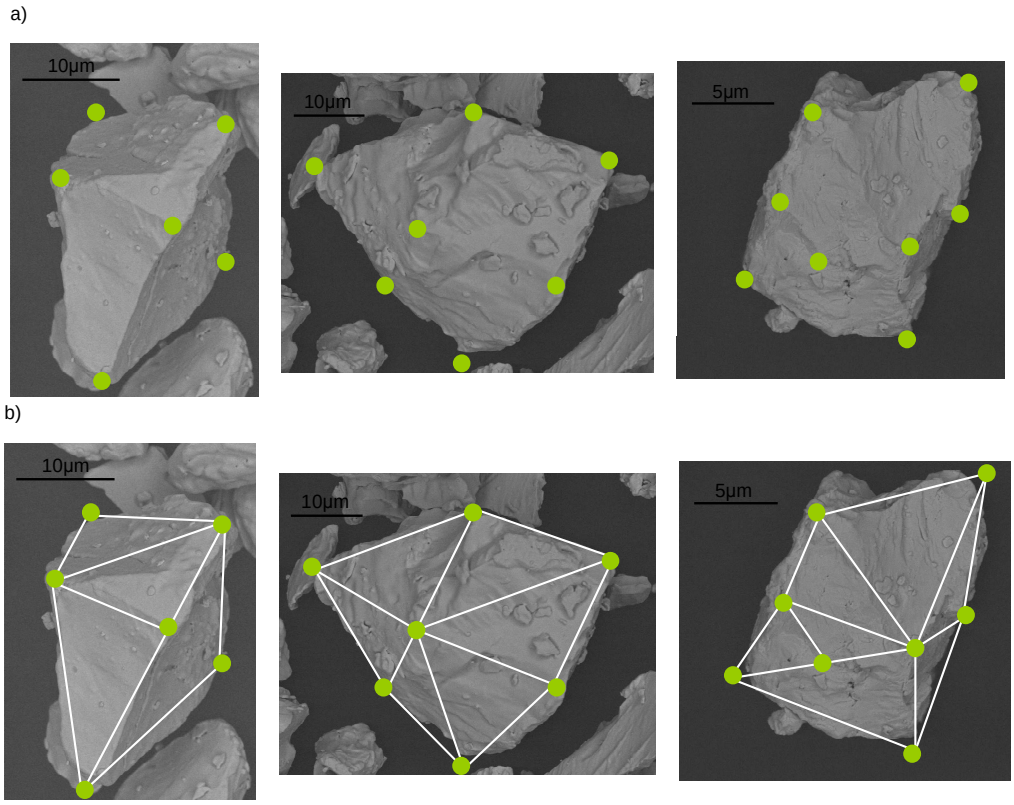


Figure VI- 10 : Exemples de particules dont les sommets sont indiqués par des points verts. b) Une triangulation permet de relier les sommets tout en conservant la granulométrie de la particule. Images MEB.

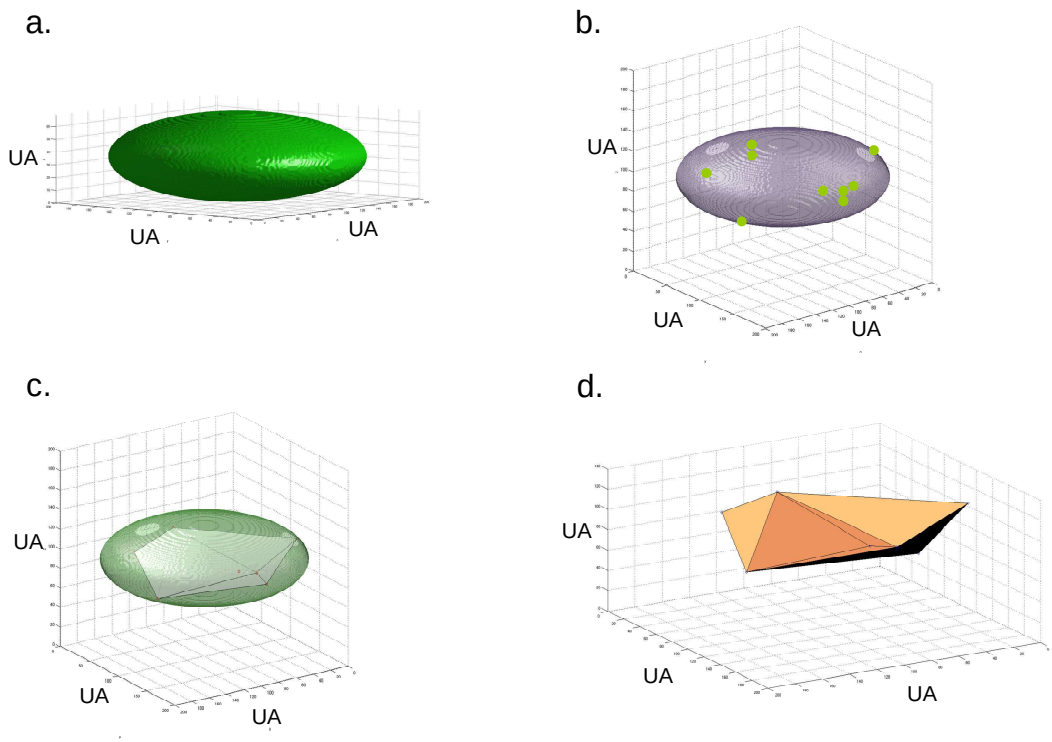


Figure VI- 11 : Etapes de construction d'un polyèdre. a) A la surface d'une ellipse de taille donnée, b) des points sont fixés. c) Une triangulation de Delaunay est utilisé pour relier ces points entre eux et d) obtenir un polyèdre.

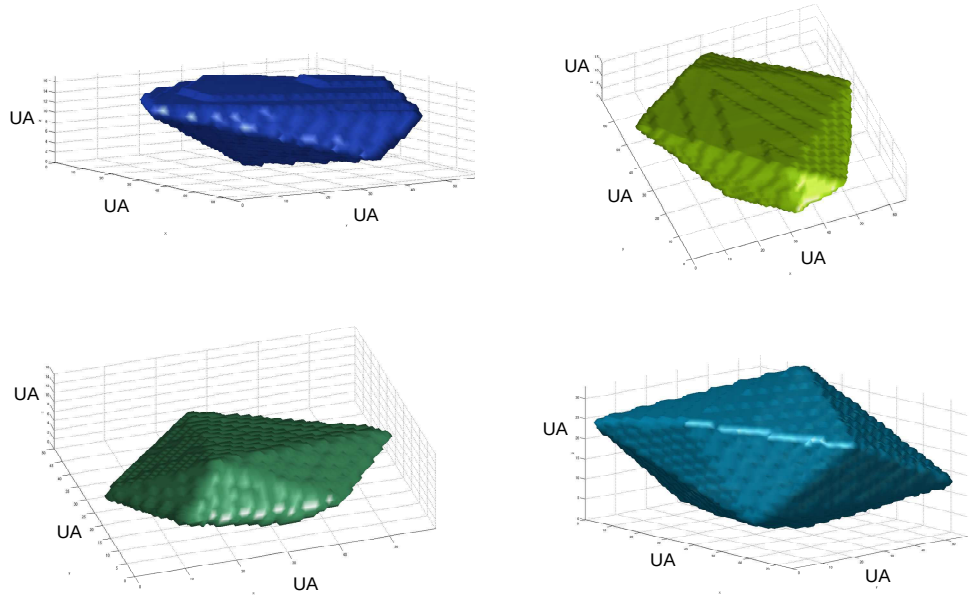


Figure VI- 12 : Exemples de polyèdres simulés.

6.2.2 Règles de déformation des particules à l'impact

Les observations microstructurales de splats montrent que l'impact des particules sur le substrat induit une modification structurale marquée du splat. La surface inférieure du splat perd son aspect polyédrique au profit d'une structure plus arrondie, conséquence de sa déformation. Ce résultat est particulièrement vrai pour les splats de tantale sur substrat de cuivre du fait de leur différence de dureté importante (Figure VI- 13). On note également une augmentation de la rugosité de surface par repli de la particule sur elle-même lors de son enfoncement dans le substrat. Ces phénomènes sont particulièrement présents lors de l'impact de la particule sur le substrat de cuivre et beaucoup plus limités lors de l'impact de particule sur les splats de tantale. C'est pourquoi, on décompose la simulation en deux étapes, la première étant l'impact d'une particule sur le substrat de cuivre et la deuxième l'impact de la particule sur des splats.

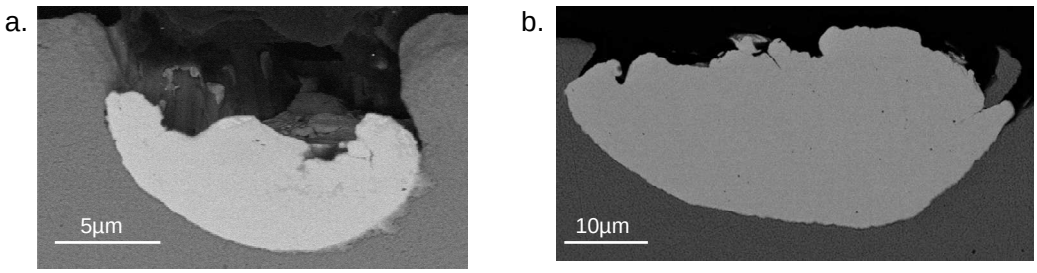


Figure VI- 13 : Vues en coupe de splats de tantale projetés sur un substrat de cuivre. Images MEB.

6.2.2.1 <u>Impact de splat sur substrat</u>

Pour décrire le repli de matière sur les bords du splat provoquant le plissement de sa surface (Figure VI- 13), on ajoute une rugosité de surface aux polyèdres simulés. En effet, comme on s'intéresse à la rugosité du dépôt, cette modification de surface est importante. A

partir de la face supérieure du polyèdre, une nouvelle surface est définie entre deux surfaces limites (Figure VI- 14). L'écart entre ces surfaces maximale et minimale a été mesuré expérimentalement sur des coupes 2D de splats et il est de 4 µm en moyenne. Les lambda, paramètres qui représentent l'espacement entre les creux et les pics, sont définis à partir de points aléatoirement répartis sur les surfaces min et max. Cela permet de s'éloigner de la sinusoïde parfaite et mieux rendre compte du caractère aléatoire de l'ondulation (replis).

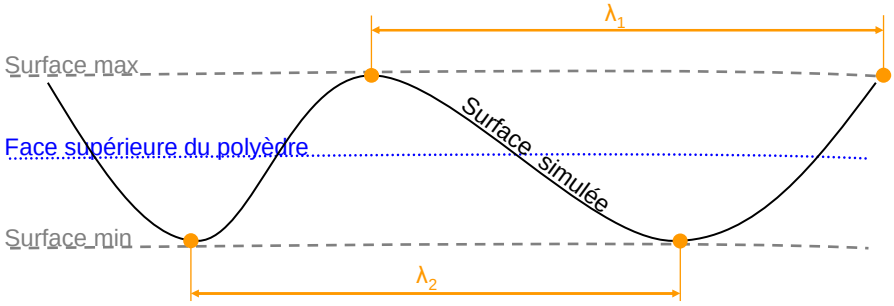


Figure VI- 14 : Schéma de la construction d'une rugosité de surface contrôlée.

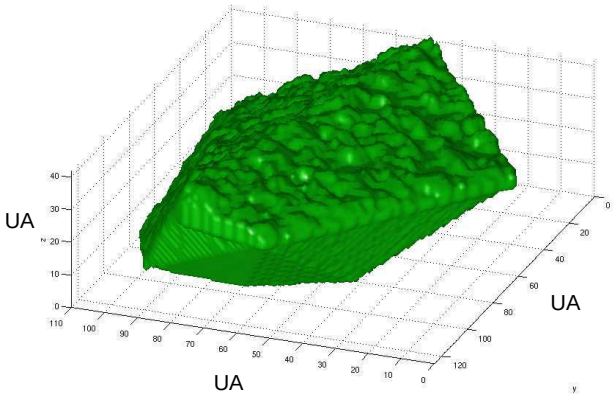


Figure VI- 15 : Ajout de rugosité sur les faces supérieures d'une particule simulée.

A l'impact du splat sur le substrat, le lissage de l'interface est simulé par un lissage morphologique classique (convolution par une sphère). Le diamètre utilisé pour le lissage a été déterminé de manière à respecter l'allure des microstructures observées (Figure VI- 16).

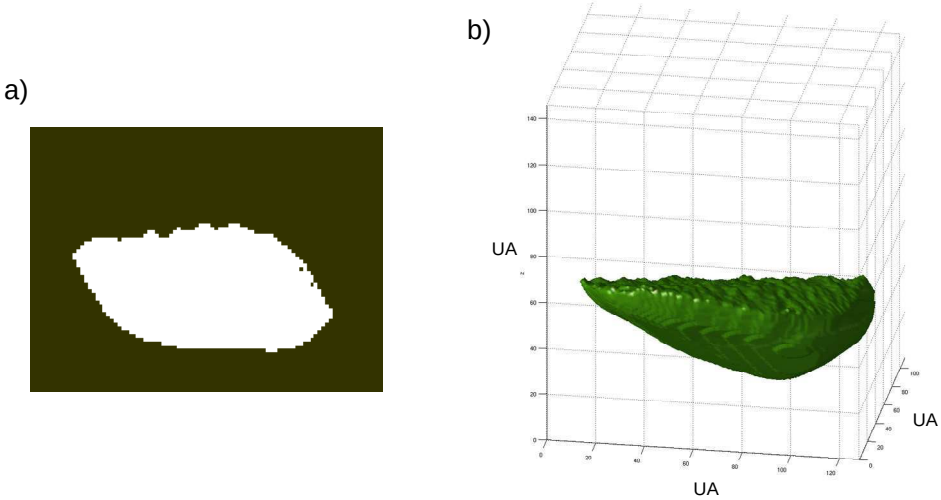


Figure VI- 16 : Exemple de particule dont la rugosité de la face supérieure a été modifiée et dont la face inférieure a été lissée.

Quant au substrat de cuivre, il est fortement déformé par le splat à l'impact (Figure VI-13). Il devient difficile dans ce cas-là, en particulier pour le substrat, de suivre le principe de conservation de volume. En effet, le volume de matière manquante au dessus du splat est largement supérieur au volume des bourrelets de substrat créés par l'impact (image c de la Figure VI- 17). Il est difficile de mettre en évidence une modification de volume plus générale sur l'ensemble du substrat. De plus, nous savons qu'un « nettoyage » des surfaces s'effectue via de l'éjection de matière sur les bords du splat. Nous faisons donc l'hypothèse que ces jets de matière contribuent à la diminution de volume du substrat. Dans notre simulation, nous supprimons donc une grande partie du volume du substrat concerné par l'impact pour ne considérer qu'un volume équivalent à la moitié de la particule. Ce volume est ajouté à la surface du substrat autour du trou sous forme de bourrelets (Figure VI- 17). Le volume de ces bourrelets suit une loi normale anisotrope dans leur largueur (image a de la Figure VI- 17). La disparition d'un si grand volume de substrat est sans doute exagérée mais morphologiquement proche à notre échelle d'observation.

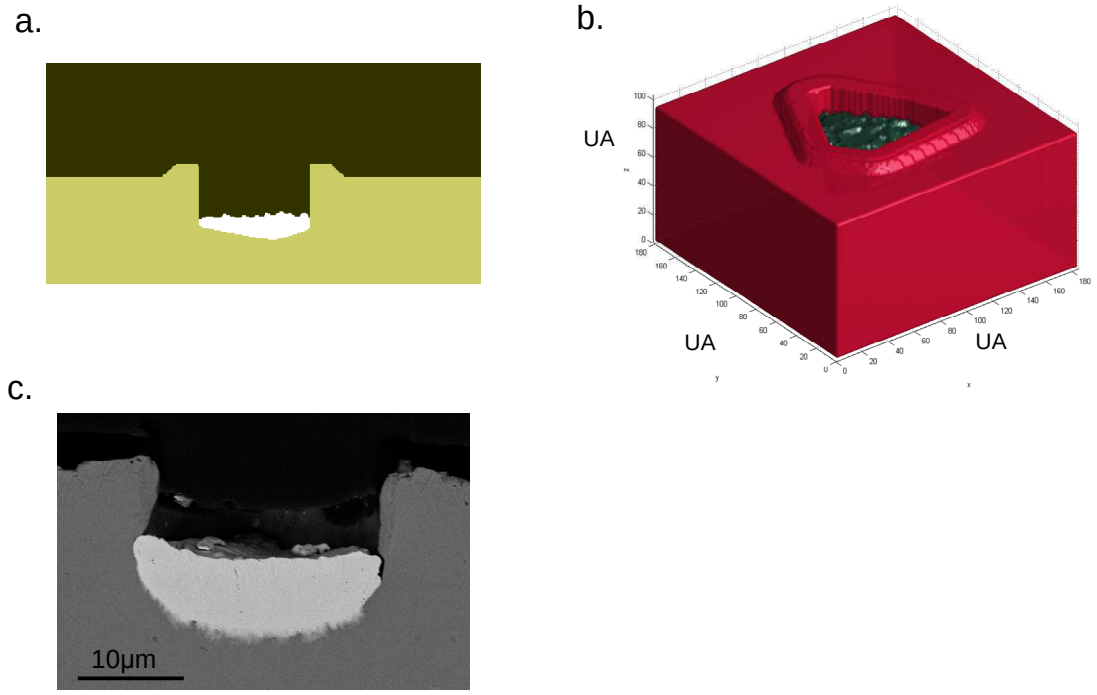


Figure VI- 17 : a) Coupe et b) vue 3D d'un splat après impact sur le substrat (simulation numérique). c) Vue en coupe (image MEB) d'un splat de tantale sur un substrat de cuivre (vitesse de projection de 700 m.s^{-1}).

6.2.2.2 Impact de splat sur d'autres splats

Lorsqu'une particule entre en collision avec un splat déjà déposé, trois possibilités existent pour traiter le volume d'interaction entre les deux ensembles. Elles retranscrivent les différences de dureté et de capacité à se déformer des deux splats. Contrairement au contact splat-substrat, elles respectent toutes la conservation de volume. La probabilité des différents cas à se produire est supposée être la même.

Dans le premier cas, on suppose la dureté du premier splat supérieure à celle de la particule projetée. Le volume d'interaction est alors entièrement attribué au premier splat et un bourrelet est créé à la surface supérieure du deuxième splat (cas 1 de la Figure VI- 18). Le volume du bourrelet est identique au volume d'interaction.

Dans le deuxième cas, c'est la dureté de la particule projetée qui est supérieure. Le volume d'interaction est alors attribué à la particule et un bourrelet de même volume est créé à la surface du splat (cas 2 de la Figure VI- 18).

Dans le troisième et dernier cas, on suppose les duretés équivalentes : le volume d'interaction est alors attribué aux deux splats et deux bourrelets sont créés (cas 3 de la Figure VI- 18). On note que les bourrelets sont toujours créés sur la face supérieure des splats et à proximité de l'interface avec l'autre splat.

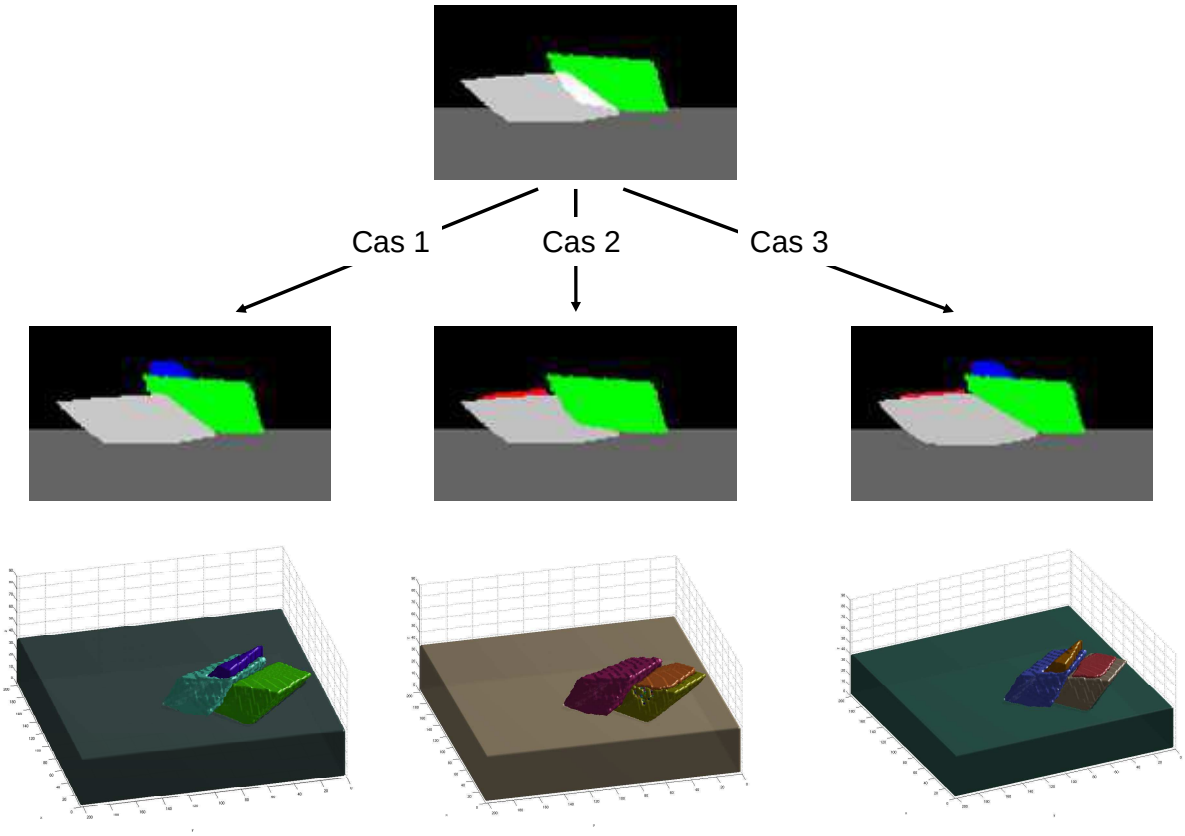


Figure VI- 18 : Illustrations des répartitions de volume possibles.

6.2.2.3 Impact de splat à cheval sur le substrat et d'autres splats

Dans le cas où la projection d'une particule se fait à la fois sur le substrat et d'autres splats, il est délicat d'attribuer le comportement et la répartition de volume à un mode de répartition de volume unique. Comme le comportement à la déformation de la particule dépend avant tout de la dureté du matériau sur lequel elle est projetée, les lois de répartition et de déformation vont être décidées en fonction de la matière sous la particule.

Par exemple, lors de la construction d'un dépôt, une première particule impacte le substrat. Les lois de répartition de volume suivent alors le cas détaillé en chap.6.2.2.1. Puis, la particule suivante impacte à la fois le substrat et le splat précédemment déposé. Alors, le volume de la partie de la particule ayant impacté le substrat suit les principes suivants : suppression de la majorité du volume du substrat, création de bourrelets à la surface, arrondissement de la particule au contact du substrat. On ne modifie cependant pas de la rugosité de la face supérieure du polyèdre. La partie de la particule au contact du premier splat suit quant à elle les principes définis en chap.6.2.2.2.

6.2.3 Construction du dépôt : lois de répartition et d'enfoncement des splats

Un dépôt cold spray simulé est constitué d'un empilement de particules déformées selon les lois précédemment énoncées. Le dépôt simulé va se construire couche par couche, une couche simulé étant ici un nombre donné de particule entrant en contact à un instant t le substrat. La densité et la microstructure d'un dépôt va ainsi dépendre de la répartition des particules dans une couche et de leur enfoncement à l'impact.

Nous considérons que, dans une buse, les particules de poudres se répartissent de façon homogène sans toutefois être regroupées. Cela se traduit dans la simulation et au sein d'une couche par une répartition des particules aléatoire de type Poisson (comme c'est le cas pour les simulations booléennes, chap.6.1.1). Une zone d'exclusion autour des particules est ajoutée afin d'empêcher les agglomérats et surtout les superpositions de particules, phénomène traduit expérimentalement par des inclusions de particules les unes dans les autres et donc physiquement impossible (Figure VI- 19).

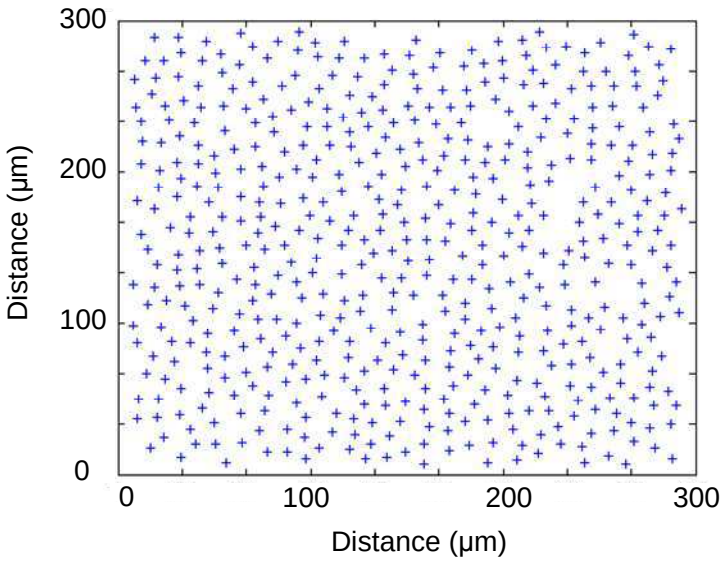


Figure VI- 19 : Exemple de répartition de particules pour une couche de dépôt.

A l'impact, une particule de poudre qui s'écrase suit dans la plupart des cas l'orientation de la surface. Ainsi, si la surface est pentue, la particule va tourner et/ou se déformer de manière à suivre aux mieux la surface (image a de la Figure VI- 20). Dans la simulation, on traduit ce phénomène par une rotation des particules suivant l'angle de la surface. Pour cela, on considère la surface sous le splat, on mesure son angle puis on incline la particule de manière à ce qu'elle soit parallèle à la surface [ROL10] (image b de la Figure VI- 20).

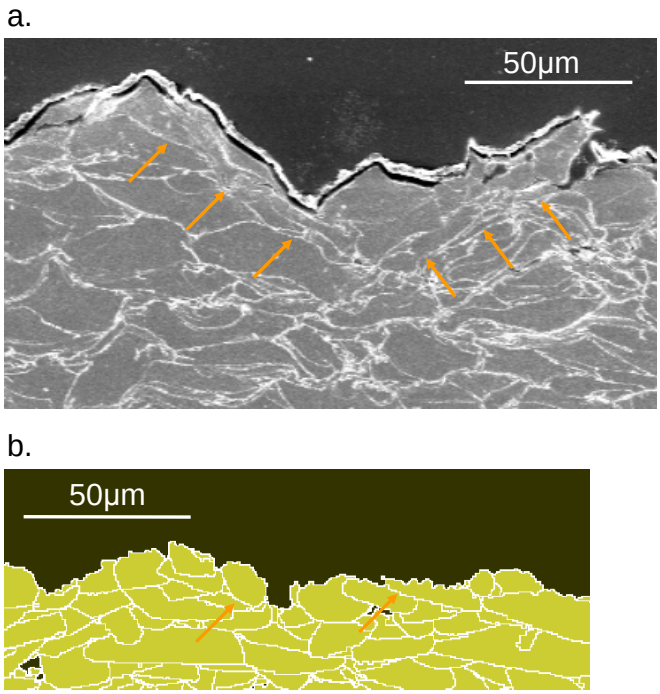


Figure VI- 20 : a) Dépôt expérimental et b) dépôt simulé dans lesquels des particules se sont orientées ou déformées de manière à épouser au mieux la surface à l'impact (flèches orange).

L'enfoncement des particules de poudre à l'impact est influencé par la dureté du substrat. On a ainsi constaté que les splats sur substrat de cuivre pénétraient plus profondément que ceux sur substrat de tantale (Figure VI- 21). On suppose que cet enfoncement est indépendant de tout autre paramètre et en particulier de la répartition du volume d'interaction décrit précédemment. L'enfoncement moyen est estimé à deux fois la hauteur de la particule pour un splat sur substrat et à la moitié de la hauteur pour une particule s'écrasant sur d'autres splats. Quant à la particule déposée à cheval sur le substrat et d'autres splats, on considère qu'elle est arrêtée par les splats. Elle va donc s'enfoncer de la moitié de la hauteur par rapport à partir de son contact avec les splats.

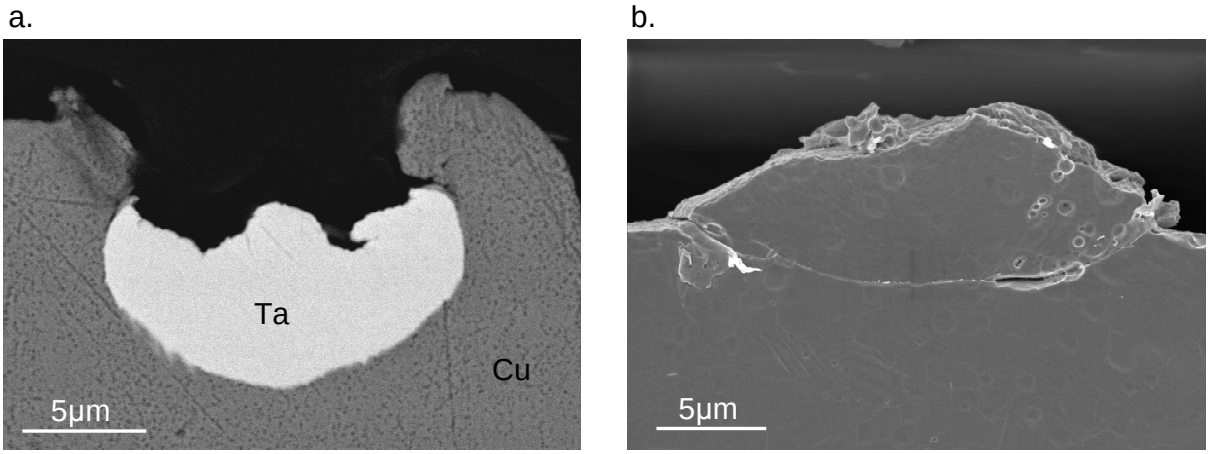
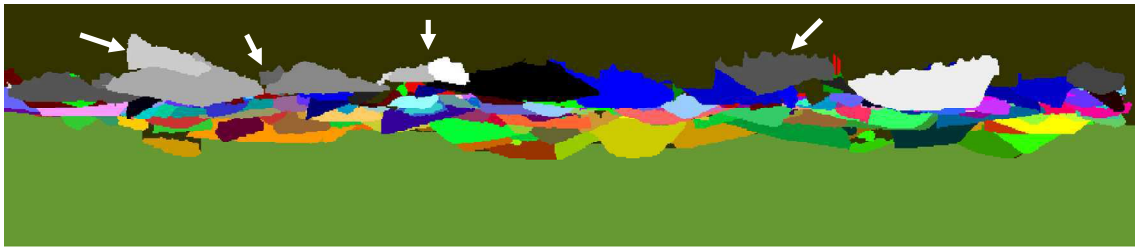


Figure VI- 21 : Splat de tantale sur un substrat a) de cuivre et b) de tantale. Images MEB.

6.2.4 Simulation de l'influence de l'oxydation des poudres

La principale conséquence macroscopique de l'augmentation de la teneur en oxygène est la hausse du nombre de rebonds (chap.4 §1.2.2 et §2.1). On ajoute donc dans la simulation un phénomène de rebond aléatoire : régulièrement, une particule va être déposée selon les lois détaillées précédemment puis va être supprimée (Figure VI- 22). On suppose donc que le taux de rebond est indépendant du diamètre de la particule et de son taux de déformation.

a.



b.

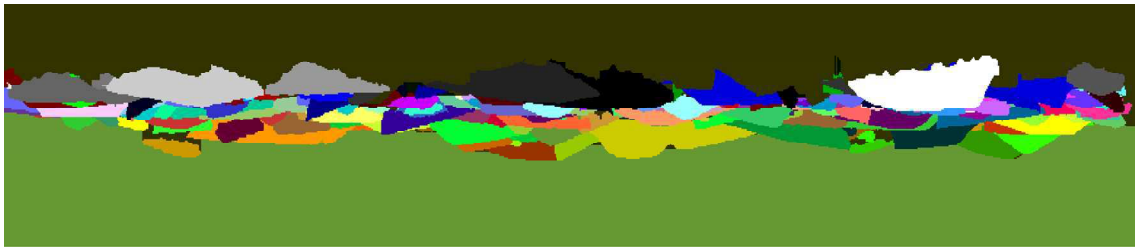


Figure VI- 22 : Coupe d'un dépôt a) avant et b) après avoir simulé le rebond. Les splats supprimés sont indiqués par les flèches.

Il a été observé expérimentalement qu'à une vitesse de projection de 700m.s^{-1}, aucun splat de tantale ne rebondissait sur un substrat de cuivre et ce quel que soit le degré d'oxydation (chap.4 §1.2.1). Cela est principalement dû à la plus grande ductilité du cuivre par rapport à celle de tantale. Pour tenir compte de cet effet, le phénomène de rebond ne sera appliqué dans la simulation qu'à partir de la troisième couche, soit quand une couche de splat recouvrira toute la surface du substrat.

6.3 Etude des dépôts obtenus par simulation

Dans cette partie, nous allons comparer des données obtenus par simulation numérique avec des résultats expérimentaux. Dans les descriptions, les notions de « couche » et de « passe » vont être fréquemment utilisées. La première renvoie à la simulation numérique : une « couche » représente un nombre fixe de particules s'écrasant sur le substrat simultanément et à un moment t (chap.6.2.3). Une « passe » est une notion expérimentale : on parle alors du passage de la buse cold spray au dessus du substrat.

Dans les chapitres précédents, pour un dépôt obtenu expérimentalement, le nombre de rebonds a été quantifié selon un rapport d'aire à la surface du dépôt (chap.4 §2.1). Pour les simulations numériques, une autre méthode de comptage a été utilisée. La quantité de rebonds est alors le nombre de particules ayant rebondi à la surface du dépôt simulé. Ainsi, dans cette partie, quand on parle d'un dépôt avec 1% de rebond, il s'agit d'un dépôt construit

par empilement de couche comprenant 1% de particules ayant rebondi. La comparaison entre les deux méthodes de comptage est effectuée dans cette partie.

Les données chiffrées portant sur la simulation (épaisseur, porosité, rugosité) ne sont indiquées qu'à partir de la quatrième couche de dépôt. En effet, le phénomène de rebond n'est appliqué qu'à partir de cette couche dans la simulation (chap.6.2.4).

6.3.1 Microstructure

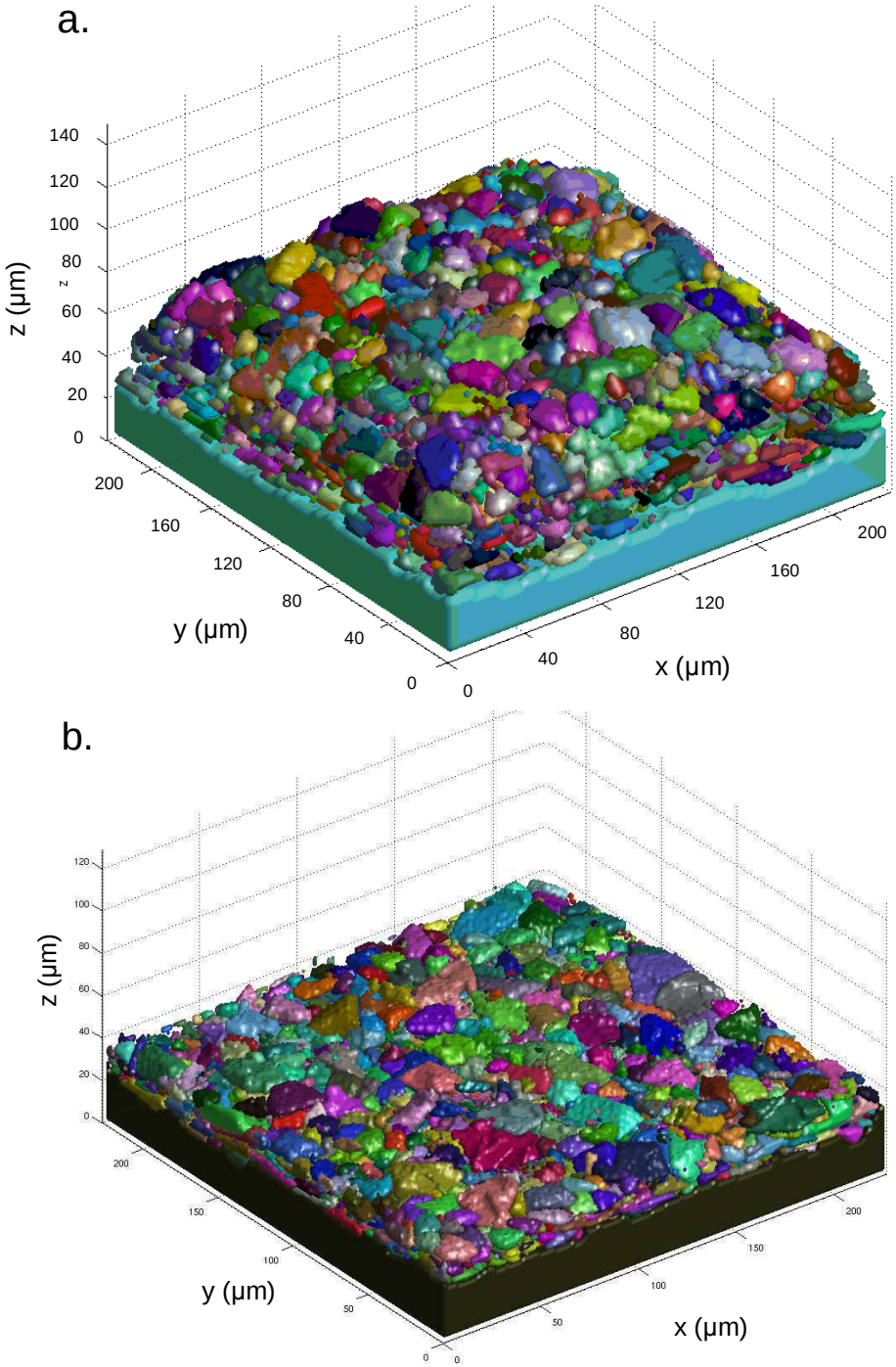
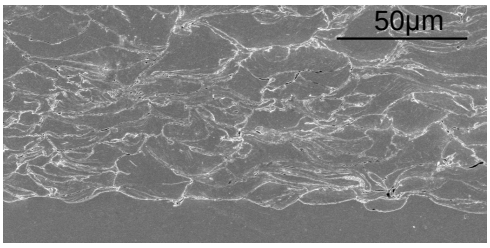


Figure VI- 23 : Dépôts de 24 couches, obtenus par simulation numérique et avec un taux de rebonds de a) 2,6% et b) 33%.

Les dépôts obtenus par simulation numérique ont un aspect très proche de celui des dépôts expérimentaux (Figure VI- 23). On observe, dans les deux cas, des splats fortement déformés et de géométrie comparable (Figure VI- 24). Les dépôts obtenus avec peu de rebonds sont denses avec une porosité extrêmement faible (images a et b de la Figure VI-25). Pour les dépôts à fort taux de rebonds, les épaisseurs des dépôts sont plus faibles pour un même nombre de couches ou de passes (Figure VI- 23, images c et d de la Figure VI-25). Par la présence de nombres fissures et trous, la densité des dépôts expérimentaux semble alors plus faible (image c de la Figure VI- 25). Cependant, la faible épaisseur du dépôt simulé ne permet pas de conclure par simple observation visuelle.

a.



b.

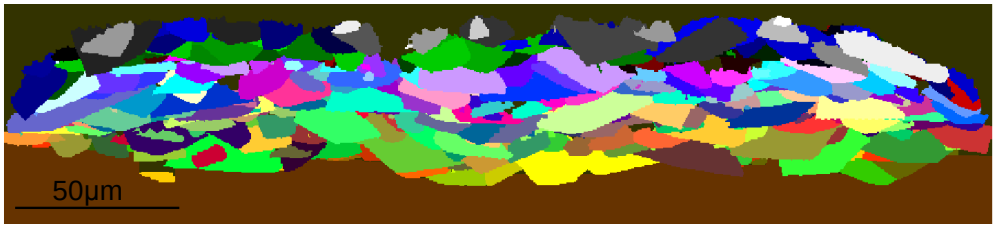


Figure VI- 24 : Coupes de dépôt obtenu a) expérimentalement et b) par simulation numérique.

L'évolution de l'épaisseur des dépôts obtenus par simulation numérique (Figure VI- 26) suit la même tendance que celle observée sur les échantillons expérimentaux (chap.4 §2.2.1). On constate, dans les deux cas, que plus le taux de rebond est élevé, plus l'épaisseur de la couche de dépôt est faible pour un même nombre de particules projetées. Pour des taux de rebond nuls ou presque (0% et 1%), l'augmentation de l'épaisseur avec le nombre de passes suit une pente linéaire croissante. A 15% de rebond, il devient difficile de monter un dépôt et l'épaisseur augmente très faiblement. A partir de 20% de rebond, le nombre de particules qui rebondissent l'emporte sur l'augmentation de l'épaisseur. Il devient alors impossible de monter un dépôt. A 90% de rebonds, le substrat présente des trous par endroit (Figure VI- 27). Cette situation (aucune possibilité de monter un dépôt) n'a pas été observée expérimentalement alors que nous avons atteint des taux de rebond (en pourcentage d'aire) atteignant 80%. Plusieurs raisons peuvent ce phénomène :

1. Si l'on calcule la surface supérieure impactée par les rebonds pour chaque simulation, on voit que la méthode de comptabilisation de rebonds par surface surestime dans la plupart des cas le nombre de rebond (Tableau VI- 1). Cependant, à partir de 60% de rebond, le taux de rebond exprimé en surface impactée ne croît plus que faiblement. Cette saturation et les écarts constatés entre les deux méthodes de calculs peuvent être expliqués par l'influence de la taille des particules de la poudre. En effet, le taux de rebond exprimé en nombre de particule n'est pas influencé par la granulométrie, contrairement à celui exprimé en aire.

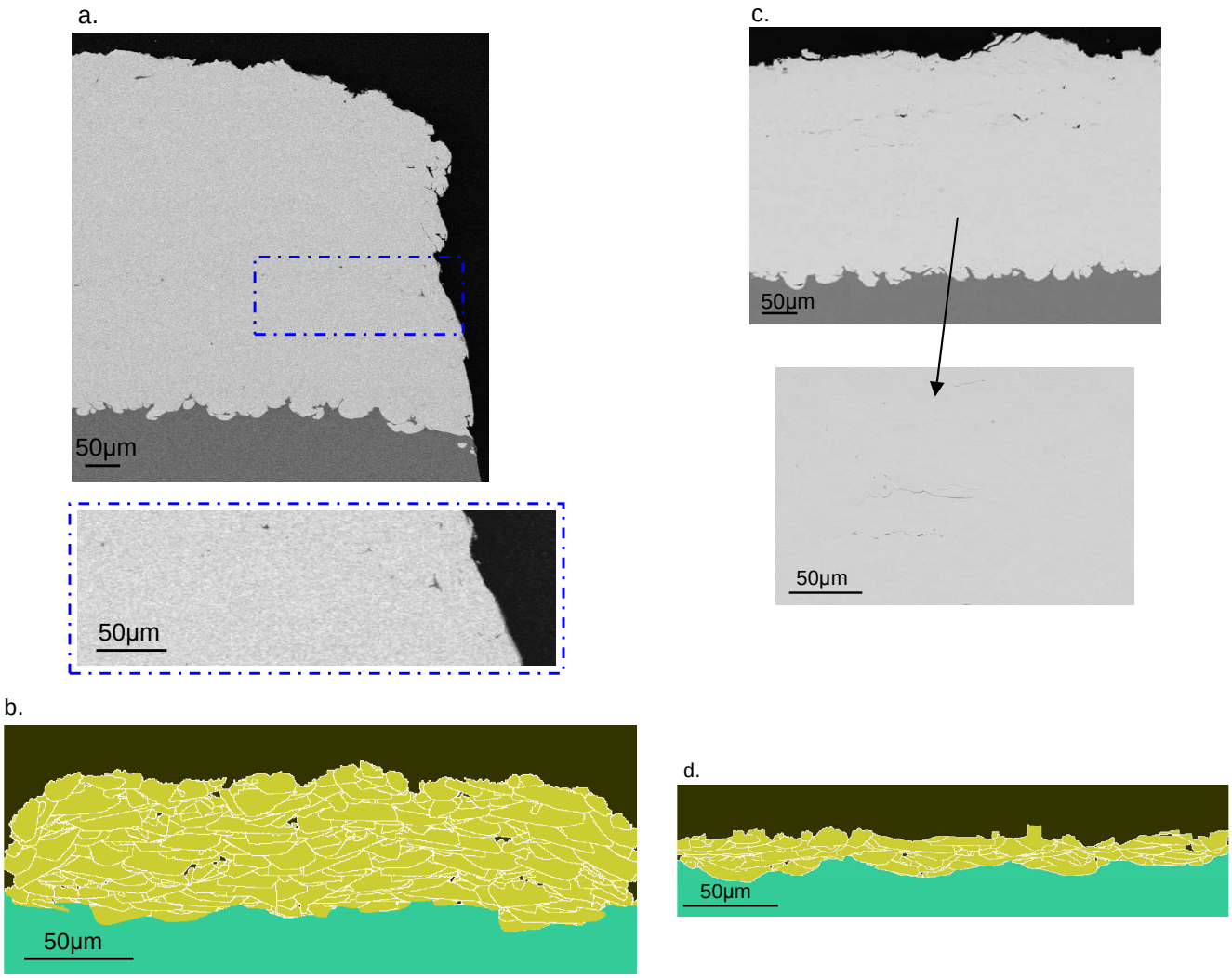


Figure VI- 25 : Dépôts obtenus expérimentalement (a et c) et par simulation numérique (b et d). Le taux de rebond (à la surface du dépôt, en pourcentage d'aire) est de a) 2,2% (2 passes), b) 2,6% (24 couches), c) 36,7% (2 passes) et d) 33% (24 couches).

Nombre de particules rebondissant (%)	Nombre de rebonds observés (% d'aire)
0	0,3 ± 0,3
1	2,6 ± 1,6
15	33,0 ± 2,3
20	41,4 ± 2,5
30	48,6 ± 4,6
60	61,3 ± 13,5
90	65,5 ± 27,9

Tableau VI- 1 : Comparaison entre les deux méthodes de comptabilisation du nombre de rebonds (nombre de particules rebondissant vs surface d'impact).

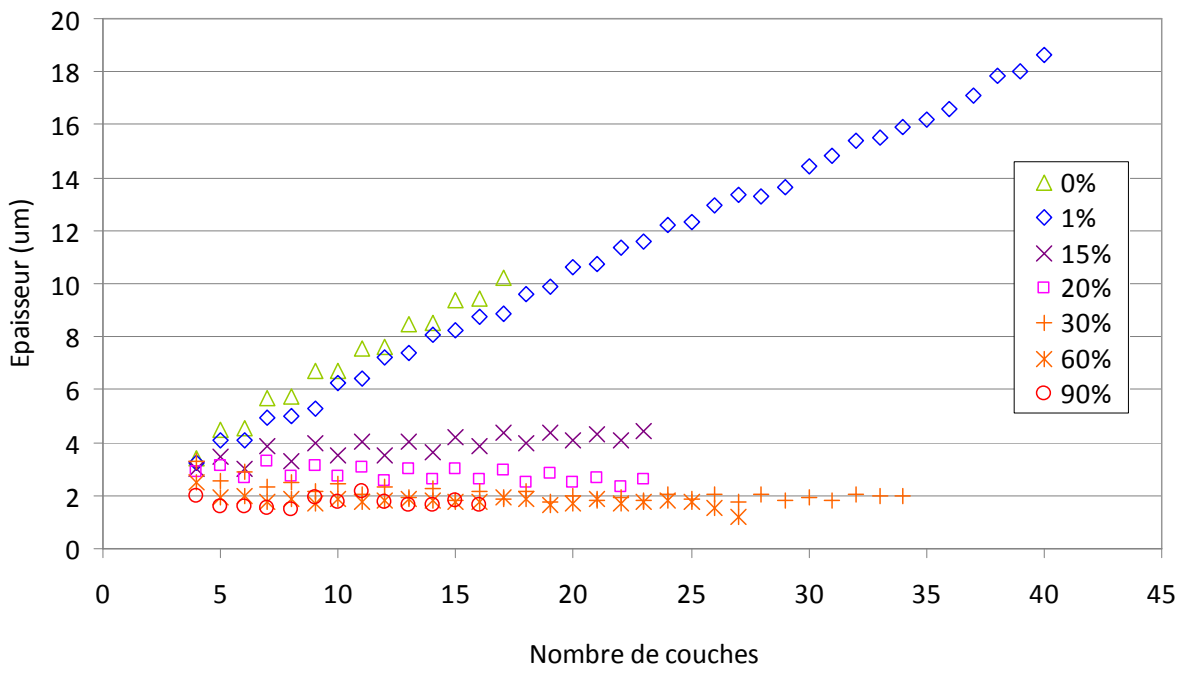


Figure VI- 26 : Evolution de l'épaisseur des dépôts en fonction du nombre de rebonds.

2. Le taux de rebond pour les dépôts simulés est appliqué sur toute la surface des dépôts. Or il est possible qu'une couche de splats ne recouvre pas la surface du dépôt obtenu lors des précédentes couches. Si, dans ce cas-là, on applique un très fort taux de rebond (comme 90%), on risque d'enlever plus de particules que celles contenues dans une couche et donc de provoquer une érosion du dépôt, phénomène observé dans la Figure VI-27.

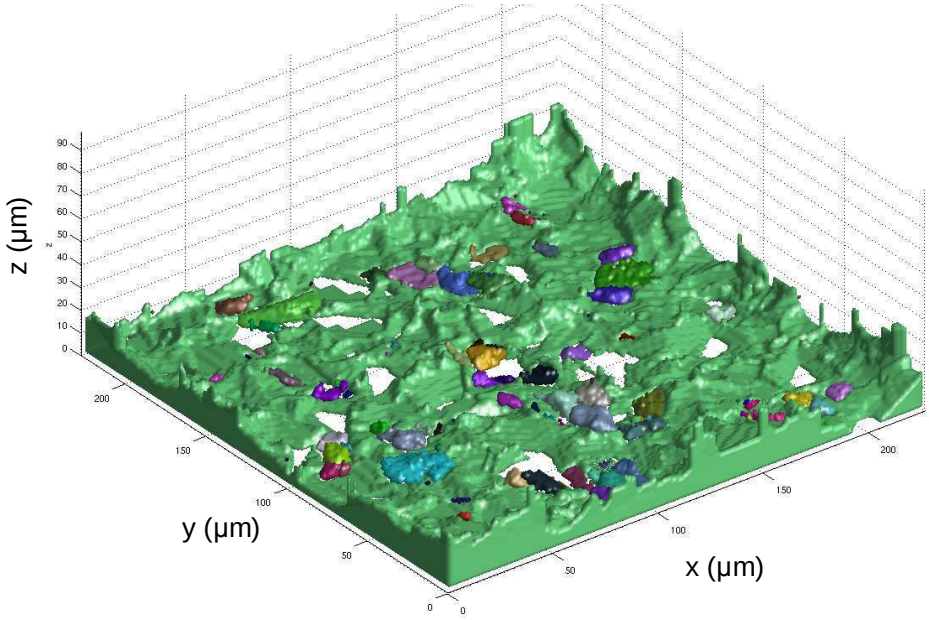


Figure VI- 27 : Dépôt obtenu par simulation numérique avec un taux de rebonds de 90% (12 couches).

3. Le principe de rebond n'a été appliqué qu'à partir de la troisième couche. Or il est possible que, dans certains cas, le substrat n'ait pas été recouvert complètement, ou, comme nous l'avons expliqué au point 2, que le dépôt ait été érodé jusqu'à mettre à nu le substrat. Comme le nombre de rebonds n'a pas été lié à la nature du matériau impacté, des particules peuvent rebondir alors qu'elles entrent en contact avec le substrat. Cette situation peut expliquer l'érosion du substrat lors de la simulation puisque c'est uniquement lors de l'impact d'une particule sur le substrat que le principe de conservation de volume n'est pas complètement appliqué.

Pour suivre l'évolution de la porosité plus finement que par simple observation visuelle, la porosité est déterminée en calculant le rapport du volume de vide dans le dépôt sur le volume total du dépôt. Pour des taux de rebonds compris entre 0% et 20%, le taux de porosité n'est jamais nul et augmente avec le nombre de couches (Figure VI- 28). Jusqu'à 15% de rebond, il est similaire pour les différents taux de rebond et ce durant les quinze premières couches. A partir de 20% de rebond, le taux de porosité diminue quand le nombre de rebonds augmente. Ce phénomène peut être la conséquence de la densification du dépôt sous l'effet du grenaillage et du phénomène d'érosion créé par la simulation sous certaines conditions.

La détermination des taux de porosité des dépôts simulés est contestable : les calculs portant sur des volumes, la porosité débouchant n'a pas été prise en compte. Si l'on veut comparer les résultats des simulations avec les observations expérimentales, comme ces dernières ont été réalisées en 2D (clichés MEB et MET de dépôt), il faudrait calculer la porosité en effectuant des coupes successives dans le dépôt simulé. La porosité serait alors déterminée par traitement d'images. Une autre manière de comparer les données numériques avec l'expérimental serait de réaliser des clichés de tomographie sur les dépôts. On accéderait ainsi à une visualisation en volume des dépôts.

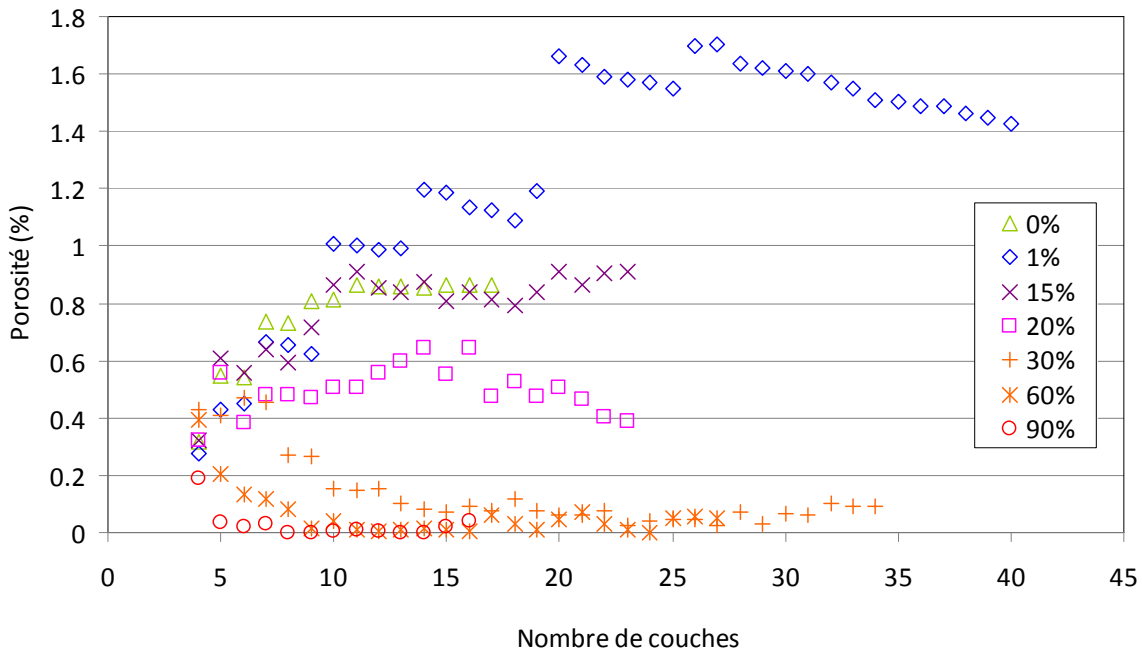


Figure VI- 28 : Porosité des dépôts en fonction du nombre de couches déposé et du taux de rebond (en nombre de particules).

6.3.2 Rugosité

Lorsqu'une particule rebondit, elle modifie la surface des splats ou du substrat sur lesquels elle est projetée. Nous faisons l'hypothèse que cette modification de surface est suffisante pour changer la rugosité de surface des dépôts. Nous allons donc, dans un premier temps, vérifier cette hypothèse et voir quel critère caractérisant la rugosité est le plus adapté. Puis, dans un deuxième temps, nous utiliserons cette mesure de rugosité comme moyen de comparaison des dépôts simulés avec ceux expérimentaux.

6.3.2.1 Critères de rugosité

De nombreux critères existent pour caractériser la rugosité de surface des dépôts. Nous retiendrons dans cette étude des critères caractérisant la texture de la surface, et plus précisément le Rq, le Rku et le Rsk définis comme [RAP05]:

- Rq : l'écart quadratique de rugosité. C'est la moyenne quadratique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base :

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l}\int_0^l Z(x)dx} \qquad \text{(VI.1)}$$

- Rsk : le facteur d'asymétrie. Il s'agit du quotient de la moyenne des cubes des valeurs des ordonnées Z(x) par le cube du paramètre Rq à l'intérieur d'une longueur de base :

$$Rsk = \frac{1}{Rq^3}\left[\frac{1}{l}\int_0^l Z^3(x)dx\right] \qquad \text{(VI.2)}$$

Cela représente une mesure de l'asymétrie de la courbe de distribution des amplitudes. La portance de la surface mesurée est d'autant plus grande que sa valeur Rsk est négative (Figure VI- 29).

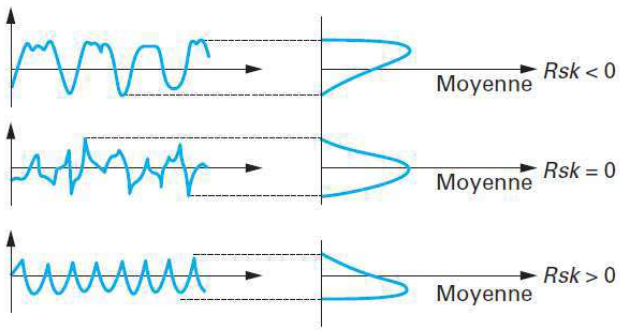


Figure VI- 29 : Exemples de profil de rugosité et du Rsk associé.

- Rku : le facteur d'aplatissement. C'est le quotient de la moyenne des valeurs à la puissance 4 des ordonnées Z(x) par la valeur à la puissance 4 du paramètre Rq, à l'intérieur d'une longueur de base :

$$Rku = \frac{1}{Rq^4}\left[\frac{1}{l}\int_0^l Z^4(x)dx\right] \qquad \text{(VI.3)}$$

Ce paramètre représente l'aplatissement de la courbe d'amplitude. Dans le cas d'une distribution gaussienne, Rku est égal à 3 (Figure VI- 30).

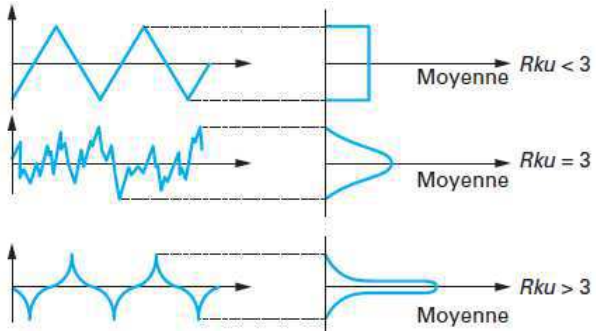


Figure VI- 30 : Exemples de profil de rugosité et du Rku associé.

Ces critères, fruits du calcul des moments des profils, permettent de caractériser l'amplitude du relief de surface. En les combinant, il est possible de connaître plus finement la rugosité (Figure VI- 31).

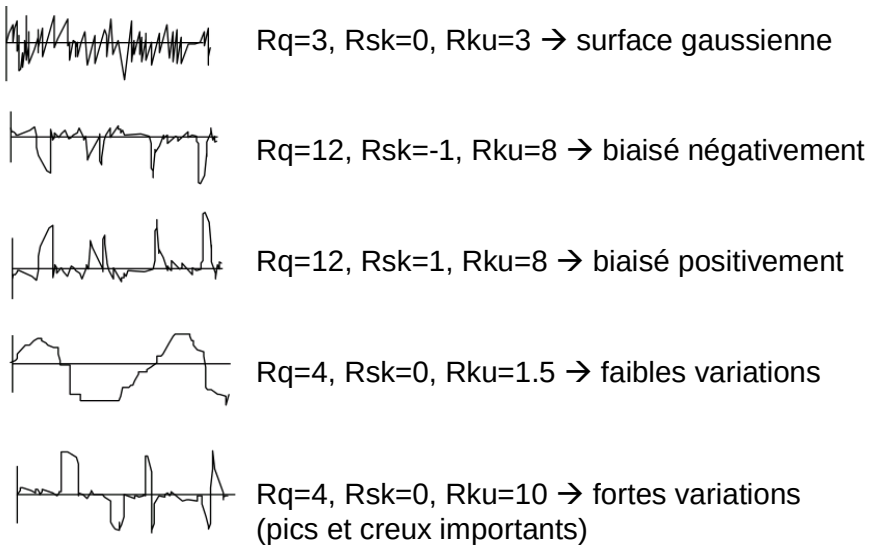


Figure VI- 31 : Exemples de profils de rugosité et des critères Rq, Rsk et Rku correspondants [COH06].

6.3.2.2 Construction des dépôts et rugosité

Lors de la construction d'un dépôt, le critère Rq, c'est-à-dire la moyenne quadratique des ordonnées, est croissante avec le nombre de couches pour 0 et 1% de rebond (Figure VI- 32). Pour des taux de rebond plus élevés, elle est quasiment identique pour tous les dépôts et reste constante quelque soit le nombre de couche.

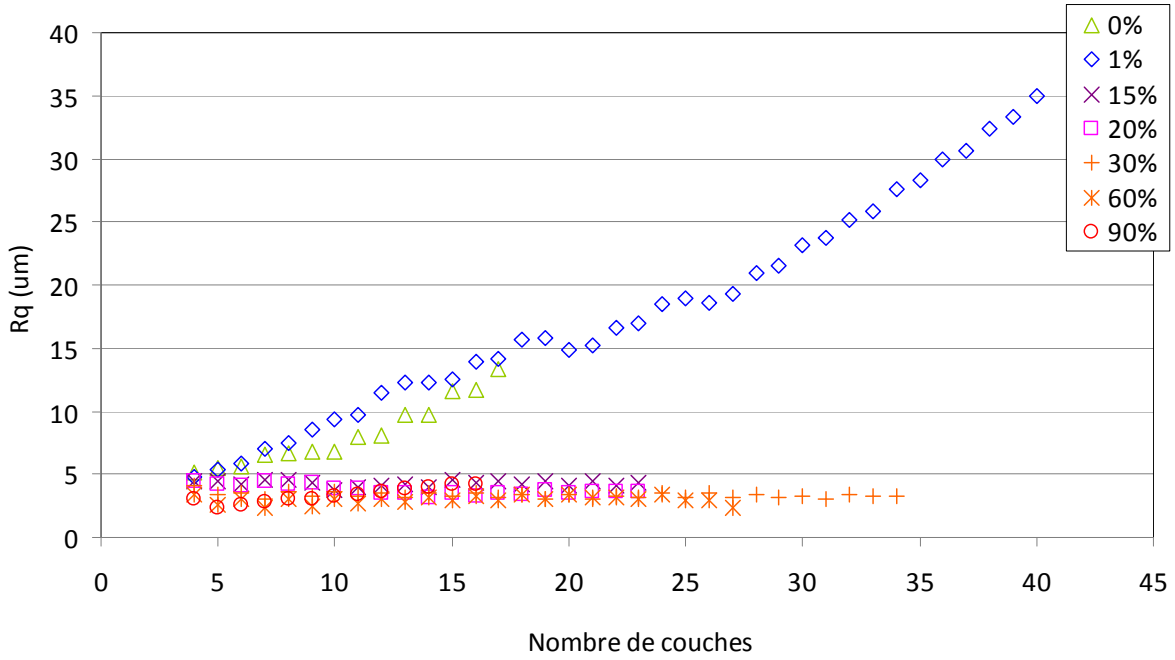


Figure VI- 32 : Evolution du critère Rq à la surface d'un dépôt simulé en fonction du nombre de couches et du taux de rebond.

Quant au facteur d'asymétrie Rsk, il est fortement dépendant du nombre de rebonds (Figure VI- 33). Pour un même nombre de couches, ce facteur augmente avec le taux de rebond. De plus, pour 0 et 1% de rebond, il a tendance à décroître lorsque le nombre de couche augmente. On note cependant que pour 1% de rebond, après avoir atteint une valeur minimale et un palier entre 20 et 25 couches, les valeurs augmentent dans la suite de la construction du dépôt. A partir de 15% de rebond, le critère Rsk est négatif pour les premières couches et augmente au fur et à mesure de la construction du dépôt. On peut donc dire que la portance des dépôts diminue lorsque le nombre de rebonds augmente. Une portance moyenne est observée pour 30% de rebond (elle est alors constante à partir de la quinzième couche).

Quant au facteur d'aplatissement Rku, il est largement inférieur à 3 pour l'ensemble des dépôts (Figure VI- 34). Les surfaces des dépôts sont donc très peu aplaties. Pour des taux de rebond inférieurs ou égaux à 30%, les valeurs de Rku sont très proches. A partir de 60%, l'aplatissement augmente avec le nombre de rebonds et le nombre de couches.

Pour les dépôts simulés, on observe donc une variation concernant l'allure de la surface des dépôts. Pour des taux de rebond allant de 0 à 30%, les surfaces ont tendance à être biaisées négativement, ce biais diminuant au fur et à mesure que le taux de rebond augmente. A partir de 60% de rebond, les surfaces deviennent biaisées positivement, le biais augmentant alors avec le taux de rebond. Quant aux variations de surface (Rku), on peut dire qu'elles sont, de manière générale, assez faibles.

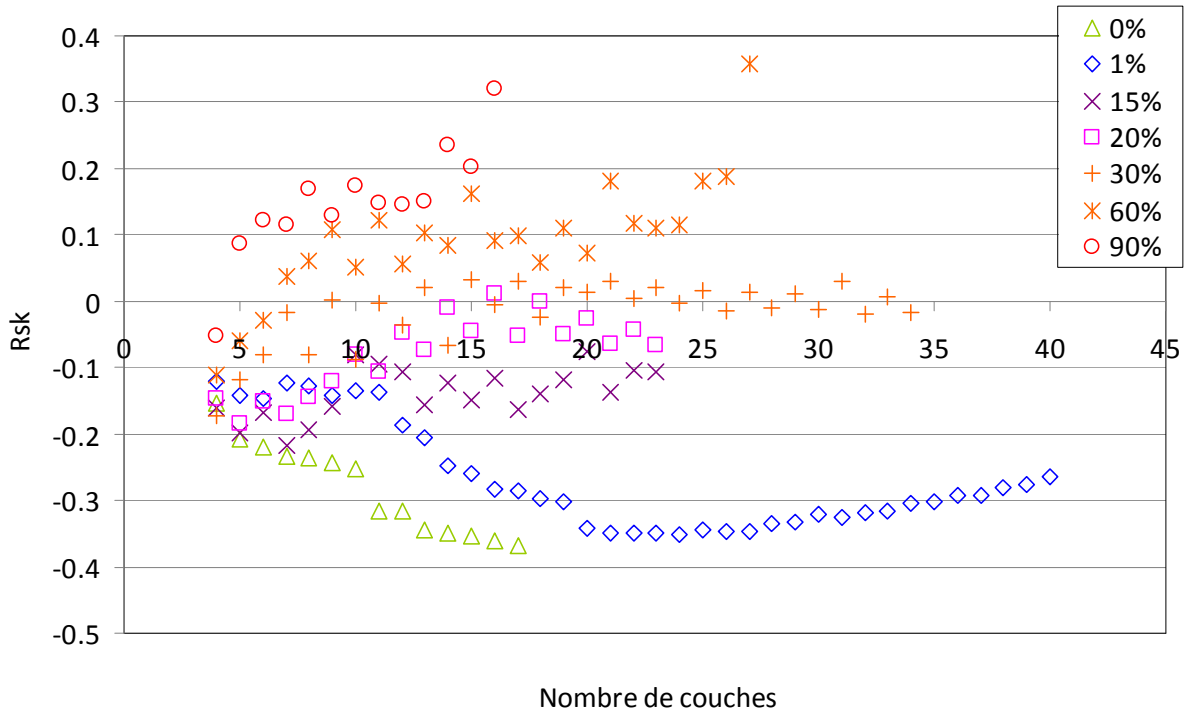


Figure VI- 33 : Evolution du critère Rsk à la surface d'un dépôt simulé en fonction du nombre de couches et du taux de rebond.

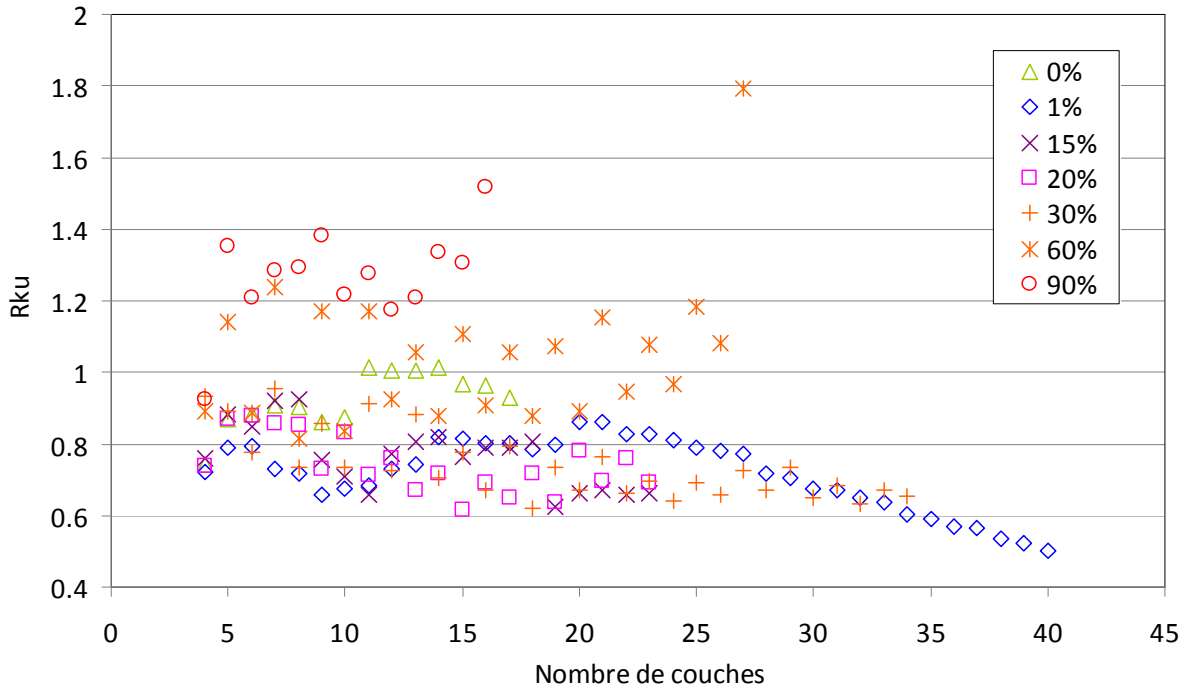


Figure VI- 34 : Evolution du critère Rku à la surface d'un dépôt simulé en fonction du nombre de couches et du taux de rebond.

6.3.2.3 Comparaison de la rugosité des dépôts expérimentaux et simulés

Dans cette partie, afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec ceux simulés, le taux de rebond est exprimé uniquement en pourcentage d'aire. De plus, on s'intéresse aux dépôts simulés les plus épais possibles, soit ceux obtenus après 18 couches.

Pour les dépôts expérimentaux, la moyenne quadratique Rq a tendance à diminuer avec le taux de rebond avant d'atteindre un pallier (Figure VI- 35). Cette tendance est identique pour les dépôts simulés, mais les valeurs de Rq et l'amplitude de ces variations sont bien plus grandes.

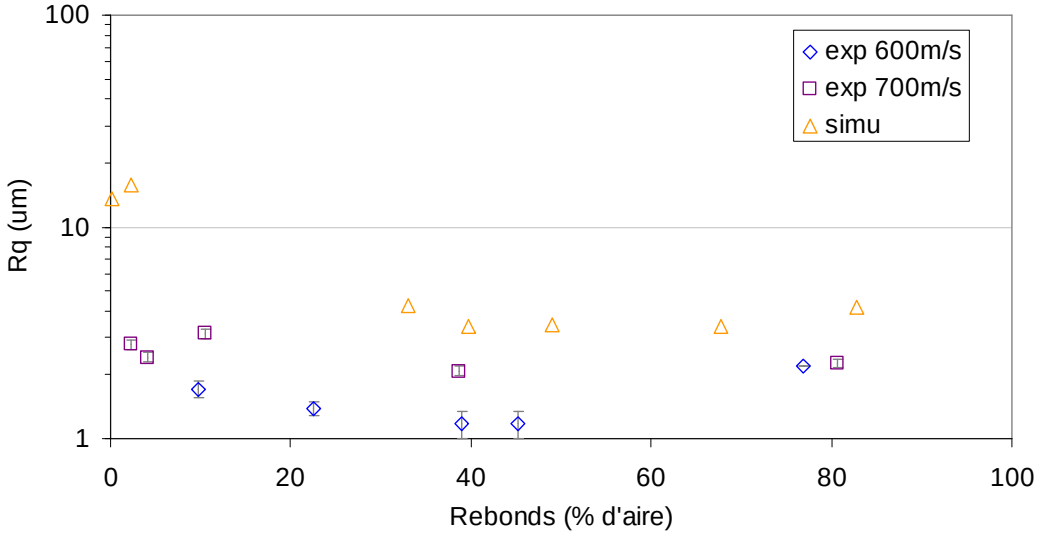


Figure VI- 35 : Evolution du critère Rq selon le taux de rebond pour des dépôts simulés (18 couches) et des dépôts expérimentaux (3 passes, projections réalisées à 600 et 700 m.s^{-1}).

En ce qui concerne le facteur d'asymétrie des dépôts expérimentaux, il diffère selon la vitesse de projection. Pour 600 m.s^{-1}, il est relativement constant mais pour 700 m.s^{-1}, il a tendance à augmenter avec le taux de rebond (Figure VI- 36). Pour les dépôts simulés, on observe une augmentation du Rsk avec le taux de rebond.

Quant au facteur d'aplatissement Rku, il augmente avec le taux de rebond lorsqu'il s'agit de dépôts expérimentaux (Figure VI- 37). Pour les dépôts simulés en revanche, il demeure relativement constant.

Lorsque le nombre de rebonds augmente, l'évolution de la rugosité des dépôts simulés se rapprochent donc de celle des dépôts obtenus par projection cold spray à 700 m.s^{-1}. En effet, leur rugosité moyenne (Rq) diminue avec le taux de rebond et leur asymétrie (Rsk) passe de biaisé négativement à biaisé positivement lorsque le taux de rebond augmente. En revanche, ils diffèrent quant à leur aplatissement (Rku). Ce dernier est constant pour les dépôts simulés et augmente pour les dépôts expérimentaux. Quant à la surface des dépôts obtenus à 600 m.s^{-1}, elle diffère du fait d'une rugosité moyenne moindre et plus homogène, une asymétrie positive et constante et un aplatissement croissant et plus important. Cela met bien en évidence l'importance de la vitesse de projection des particules sur leur déformation et donc l'allure du dépôt. Du fait de l'écart parfois important entre les valeurs expérimentales et celles des simulations, on peut faire l'hypothèse que la simulation est le reflet d'une projection cold spray à une vitesse supérieure à 700 m.s^{-1}.

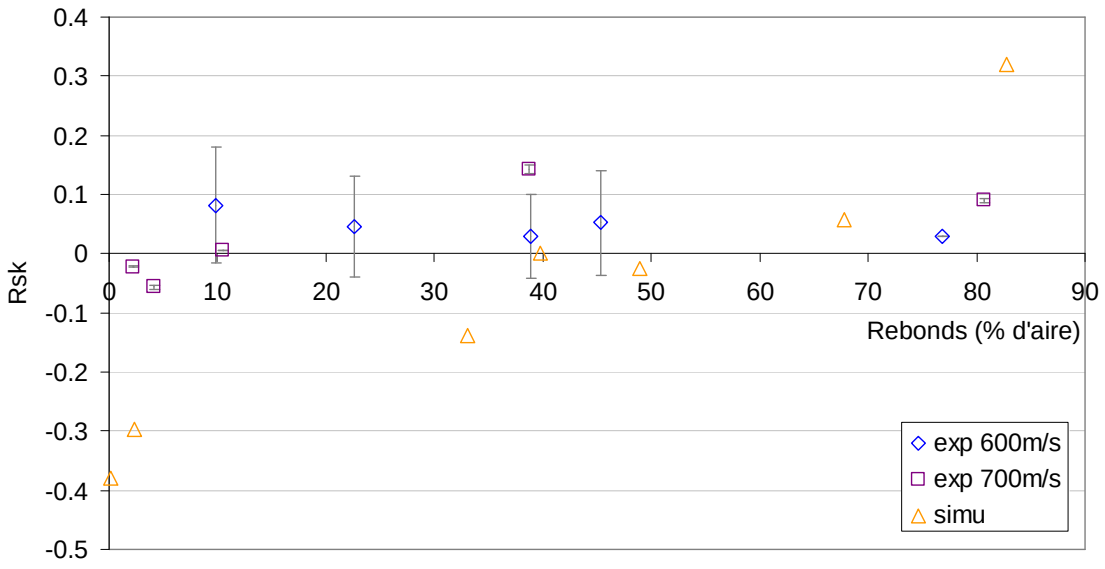


Figure VI- 36 : Evolution du critère Rsk selon le taux de rebond pour des dépôts simulés (18 couches) et des dépôts expérimentaux (3 passes, projections réalisées à 600 et 700 m.s^{-1}).

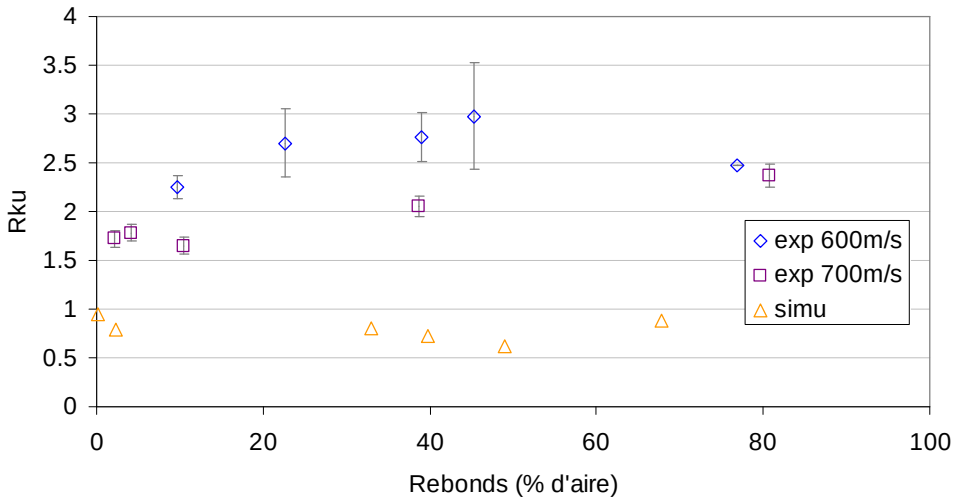


Figure VI- 37 : Evolution du critère Rku selon le taux de rebond pour des dépôts simulés (18 couches) et des dépôts expérimentaux (3 passes, projections réalisées à 600 et 700 m.s^{-1}).

6.3.3 Perspectives d'évolution du modèle

Des écarts ont été précédemment constatés entre les dépôts simulés et expérimentaux. Il s'agit principalement de la présence d'une érosion du dépôt et du substrat lors d'un fort taux de rebond d'une part, et des critères de rugosité dont les valeurs peuvent être relativement éloignées entre la simulation et l'expérimental d'autre part. Les différences de rugosité peuvent être expliquées en partie par la présence d'un phénomène d'ondulation présent sur les dépôts expérimentaux et absents des dépôts simulés (annexe B). Cependant, le phénomène de rebond et la façon dont il a été défini dans le modèle numérique sont des paramètres importants qui apportent d'autres éléments de réponse.

Dans la simulation, lors d'un rebond, la particule s'enfonce selon la loi d'implantation, c'est-à-dire assez profondément, avant d'être supprimée. Or, en réalité, une particule qui rebondit peut déformer le substrat et les autres particules beaucoup plus légèrement. La simulation, en se plaçant dans le cas le plus sévère, amplifie donc le phénomène d'érosion et la nocivité des rebonds. De plus, lors du rebond d'une particule sur un splat, ce dernier se déforme et donc se durçit. Ce durcissement, qui peut influencer la suite de la construction du dépôt via, par exemple, une meilleure résistance à la déformation plastique, n'est pas pris en compte dans la simulation.

Une autre limite du modèle concerne la construction des dépôts. Il a été considéré que, lors de l'impact d'une particule sur des splats, seuls les voisins immédiats, c'est-à-dire les splats directement en contact avec la particule, sont déformés. Or cela ne prend pas en compte les phénomènes de densification et de durcissement qui se produisent au cours d'un dépôt. Cependant, l'influence exacte de ses phénomènes sur la construction d'un dépôt et ses caractéristiques microstructurales est difficilement prévisible a priori.

6.4 Conclusion

La simulation numérique de la construction d'un dépôt cold spray de tantale sur cuivre a été réalisée via un modèle ensembliste de morphomathématique. Les dépôts obtenus se comparent bien aux dépôts expérimentaux par leur microstructure, c'est-à-dire la morphologie des splats eux-mêmes et celle du dépôt. Quant à la rugosité des dépôts simulés, malgré de légères différences, elle se rapproche de celle de dépôts cold spray obtenus à 700 $m.s^{-1}$. L'hypothèse selon laquelle le taux de rebond influe suffisamment la rugosité pour que cela soit notable a donc été vérifiée. A travers les différents critères définissant la rugosité (rugosité moyenne, asymétrie, aplatissement), nous avons pu caractériser assez finement les surfaces et ainsi mieux vérifier la pertinence des hypothèses faites pour la simulation.

6.5 Références bibliographiques

[BEA03] : Beauvais, S. « Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma ». Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2003.

[COH06] : Cohen, D. « Surface Texture Parameters ». présenté à ASME B46 Committee on Surface Texture, 2006.

[DEC99] : Decker, L. « Modèles de structures aléatoires de type réaction-diffusion ». Thèse, ENSM Paris, 1999.

[JEU08] : D. Jeulin, «Modèle d'impacts obtenus par projection de particules solides», Note interne du CMM, Décembre 2008, 8p.

[HEN04] : Henry, B. « Relation contraintes-adhérence dans des dépôts d'inconel 625 élaborés par plasmaformage sur un substrat organique ». Thèse, Mines ParisTech, 2004.

[MAT74] : Matheron, G. *Random Sets and Integral Geometry*. Wiley, 1974.

[RAP05] : Raphet, B. « États de surface: Caractérisation ». *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle* n° R1230 (2005).

[SER88] : Serra, Jean. *Image Analysis and Mathematical Morphology: Theoretical Advances*. Academic Press, 1988.

[ROL10] : Rolland, G. « Élaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid ("cold spray"): application aux contacts électriques. » Thèse, ENSMP, 2010.

CONCLUSION GENERALE

L'étude présentée ici avait pour but de déterminer les conséquences de l'oxydation de poudres de tantale sur la qualité des dépôts cold spray réalisés à partir de ces poudres sur des substrats de tantale.

Synthèse des résultats

Dans un premier temps, la phénoménologie de l'oxydation et ses conséquences sur la mécanique des poudres a été étudiée. Différentes techniques d'analyse (DRX, MET, XPS, microsonde de Castaing, nano-indentation) ont été utilisées sur des particules de poudre ayant subi des traitements thermiques. Il a ainsi été montré qu'un traitement thermique augmentait la teneur en oxygène des poudres à travers la croissance de la couche d'oxyde (de quelques nm) et la diffusion d'atomes d'oxygène dans la particule (sur une centaine de nm à partir de la surface). Il existe également une diffusion à cœur d'éléments interstitiels dont la nature reste inconnue. L'hypothèse avancée est qu'il s'agit d'oxygène et d'azote. Ces mécanismes ont pour conséquence d'augmenter la dureté de la particule à cœur et ont créé des contraintes résiduelles à la surface.

Puis, la construction des dépôts cold spray et les conséquences de l'oxydation des poudres utilisées ont été étudiées. Tout d'abord, le splat en lui-même a été considéré. L'observation de splats sur des substrats de cuivre et de tantale a montré que l'oxydation des particules diminuait la capacité à se déformer des particules. Cela est lié à la diffusion de l'oxygène à proximité de la surface de la particule qui annihile le processus de recristallisation dynamique à cet endroit. Le « nettoyage » de la surface des particules à l'impact va ainsi moins bien s'effectuer, ce qui a pour conséquence de ne pas retirer complètement la couche d'oxyde. La force d'adhérence à l'interface va s'en trouver diminuée et le nombre de rebonds augmenté. Ces phénomènes sont particulièrement visibles lorsque le substrat est en tantale.

A l'échelle du dépôt, l'oxydation des particules a des effets néfastes notables. L'augmentation du nombre de rebonds provoquée par l'oxydation provoque un grenaillage lors de la construction du dépôt, ce qui le durcit. Les multiples impacts, que les particules adhèrent ou pas, semblent forcer l'adhérence des splats entre eux car une adhérence partielle est visible et ce malgré la présence d'une couche d'oxyde continue et d'une dureté des particules accrue. On observe, cependant, des fissures dans les dépôts ce qui indique qu'une relaxation des contraintes résiduelles s'effectue aux endroits les plus fragiles, c'est-à-dire entre les splats.

La cohésion des dépôts et leur adhérence aux substrats ont ensuite été étudiées par des essais utilisant le choc laser. Tout d'abord, des dépôts sans substrat ont été caractérisés. Une différence de comportement au choc laser a été observée entre du tantale massif, des dépôts sans traitement thermique et des dépôts oxydés. D'une manière générale, les dépôts, même denses, sont toujours plus fragiles que le matériau massif. De plus, l'oxydation des poudres fragilise les dépôts. Ces résultats ont été confortés par des essais d'adhérence par choc laser (LASAT®). Ces derniers ont également permis de mettre en évidence la prépondérance des propriétés microstructurales et mécaniques des dépôts (dureté, porosité,…) sur celles de l'interface entre le dépôt et le substrat (rugosité, présence d'une couche d'oxyde, etc.).

Au cours de cette étude, et plus particulièrement lorsqu'on s'est intéressé aux particules déposées sur des dépôts structurés par laser, il a été montré qu'un splat était plus sensible aux modifications chimiques qu'aux géométriques. En revanche, lorsqu'on considère le dépôt dans son ensemble, les deux sortes de modifications sont d'importance égale. Ce résultat, en plus d'autres observés tout au long de l'étude, met en évidence l'effet d'échelle lors de la construction du dépôt. Pour mieux comprendre ce phénomène, une

simulation numérique réalisant la construction d'un dépôt via un modèle ensembliste de morpho-mathématique a été effectuée. Dans cette simulation, les particules de poudre sont tout d'abord créées en tant que polyèdres convexes. Les particules sont alors implantées sur le substrat selon des règles de répartition et d'enfoncement, pour être ensuite déformées selon des règles de répartition de volume. L'influence de l'oxydation des particules a été simulée à travers une loi de rebond. Les microstructures des dépôts obtenues par cette méthode sont très proches de celles observées expérimentalement, que ce soit pour les splats eux-mêmes qu'à l'échelle du dépôt. L'étude de la rugosité à la surface des dépôts a montré que les dépôts simulés se rapprochaient de ceux réalisés expérimentalement à 700m.s^{-1} et qu'ils seraient probablement encore plus proches de ceux fabriqués à des vitesses légèrement supérieures.

Perspectives

Au cours de cette étude, de nombreux points auraient eu besoin d'être éclaircis par des mesures et des essais complémentaires. Pour la plupart, ils ont été mentionnés dans le corps du mémoire. Nous allons présenter ici d'autres aspects qui entrent dans une approche plus générale.

L'étude de la déformation des splats et celle de la construction des dépôts ont montré que la liaison tantale-cuivre était moins sensible à l'augmentation du taux d'oxygène que la liaison tantale-tantale. Cela est principalement dû à la dureté du cuivre, plus faible que celle du tantale. Ainsi, le cuivre va facilement se déformer aidant l'adhérence grâce à un ancrage mécanique efficace. C'est pourquoi, nous avons choisi, dans cette étude, de nous concenter sur la liaison tantale-tantale. Cependant, nous avons vu dans l'étude bibliographique que la diffusion entre le tantale et le cuivre était extrêmement limitée et qu'il n'existait pas d'intermétallique connu. De plus, selon certains travaux, l'ajout d'oxygène bloque la diffusion entre le tantale et le cuivre. L'influence de l'oxydation sur la liaison tantale-cuivre n'ayant pas été étudiée à l'échelle nanométrique, il serait intéressant de réaliser et d'observer des lames minces sur des splats et des dépôts de tantale sur cuivre.

La simulation numérique de construction des dépôts, tout en ayant besoin d'améliorations, reflète assez fidèlement la microstructure des dépôts cold spray. Il serait intéressant, à présent, de mailler les splats individuellement, pour ensuite leur attribuer des comportements mécaniques. On pourrait alors solliciter le dépôt selon plusieurs modes (traction, compression, etc.) et les comparer avec des essais expérimentaux afin d'étudier plus finement les propriétés mécaniques d'un dépôt. Le dépouillement des essais LASAT® pourrait ainsi être facilité.

Perspective industrielle

Cette étude a montré, au travers de différents exemples, l'influence néfaste de l'oxygène sur les dépôts cold spray. La principale perspective industrielle est donc de maintenir le taux d'oxygène en dessous d'un seuil critique. Pour cela, il existe plusieurs possibilités.

La première solution consiste à limiter au maximum l'exposition de la poudre à l'air, de sa fabrication à son utilisation. Pour cela, des installations sous vide ou gaz neutre peuvent se révéler nécessaires à certaines étapes, plus particulièrement lors de la conservation et de la projection de la poudre.

Une diminution de la teneur en oxygène au sein des particules, a posteriori, peut s'avérer être une autre solution. On peut alors penser à un traitement thermique sous vide

[KO12]. Cependant, cela se révèle être une fausse bonne idée car l'augmentation de la température peut faire diffuser l'oxygène de la surface jusqu'au cœur de la particule [GAV66].

La limitation du processus de diffusion d'oxygène dans le tantale peut être une solution. Dans ce cas-là, il s'agit d'ajouter un autre élément chimique qui possède une forte affinité avec l'oxygène, comme le zirconium [KIR79] [DIS01], le molybdène et le tungstène si ajout de chrome [LEE86] et le silicone [AWA01], pour qu'ils précipitent ensemble. Il est alors nécessaire de vérifier si les propriétés mécaniques et chimiques recherchées sont toujours respectées pour cet alliage.

Références bibliographiques

[AWA01] : Awasthi, A., Y. J. Bhatt, N. Krishnamurthy, Y. Ueda, et S. P. Garg. « The reduction of niobium and tantalum pentoxides by silicon in vacuum ». *Journal of alloys and compounds* 315, n°. 1 (2001): 187–192.

[DIS01] : DiStefano, J. R., et L. D. Chitwood. « Oxidation and its effects on the mechanical properties of Nb–1Zr ». *Journal of nuclear materials* 295, n°. 1 (2001): 42–48.

[GAV66] : Gavrilyuk, M. I., V .T. Ershova, et V. A. Konstantinov. « INTERACTION OF TANTALUM WITH NITROGEN AND AIR ». *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, n°. 12 (1966): 37-40.

[KIR79] : Kirchheim, R. « Metals as sinks and barriers for interstitial diffusion with examples for oxygen diffusion in copper, niobium and tantalum ». *Acta Metallurgica* 27, n°. 5 (mai 1979): 869-878.

[KO12] : Ko, K.H., J.O. Choi, H. Lee, et B.J. Lee. « Influence of oxide chemistry of feedstock on cold sprayed Cu coatings ». Powder Technology 218 (mars 2012): 119-123. doi:10.1016/j.powtec.2011.11.046.

[LEE86] : Lee, J.S., et C.J. Altstetter. « Diffusion of oxygen in tantalum-based alloys ». *Acta Metallurgica* 34, n°. 1 (janvier 1986): 131-138.

ANNEXES

ANNEXE A :

DETERMINATION DES PARAMETRES DU CRITERE DE KANEL

Dans cette étude, des essais d'adhérence LASAT d'échantillons constitués de dépôt sur substrat sont effectués. Pour dépouiller numériquement ces essais, il est nécessaire de connaître le comportement et les propriétés des matériaux seuls, c'est-à-dire des dépôts d'une part et des substrats d'autre part. Dans ce but, on réalise des essais LASAT sur du tantale massif et des dépôts de tantale sans substrat. La méthodologie employée pour réaliser ces essais puis en tirer les paramètres numériques Shylac est décrite dans cette annexe.

SOMMAIRE

A.1 MATERIAUX ET METHODE 258

A.2 DEPOUILLEMENT DES SIGNAUX DE VITESSE EXPERIMENTAUX ET SIMULES ... 259

A.2.1 DETERMINATION DES PARAMETRES KANEL POUR LES MATERIAUX TESTES..... 259

A.2.2 DETERMINATION DES PARAMETRES KANEL POUR DES MATERIAUX NON TESTES 264

A.3 PARAMETRES KANEL RETENUS POUR LES MATERIAUX DE CETTE ETUDE..... 265

A.1 Matériaux et méthode

Les matériaux testés sont constitués de tantale (massif et dépôt) d'épaisseur 150µm. Du fait d'un nombre réduit d'échantillons, toutes les nuances dépôts (teneurs en oxygène et vitesse de projection différentes) n'ont pas pu être soumises à l'essai : nous avons ainsi testé 5 nuances sur 10 (Tableau A- 1). Une extrapolation à partir des résultats expérimentaux est donc effectuée pour les matériaux manquants.

Echantillons testés		Echantillons manquants	
Taux d'oxygène de la poudre (ppm)	Vitesse de projection ($m.s^{-1}$)	Taux d'oxygène de la poudre (ppm)	Vitesse de projection ($m.s^{-1}$)
228	600	882	600
1366	600	1182	600
359	700	3129	600
884	700	752	700
1428	700	2497	700

Tableau A- 1 : Dépôts sans substrat testés et non testés par choc laser.

Les échantillons sont choqués par laser et la vitesse de la surface libre est mesurée par VISAR. Ces signaux expérimentaux sont comparés avec la vitesse déterminée par calcul via le logiciel Shylac. Le critère retenu pour ces simulations est celui de Kanel. La résolution choisie pour le maillage est de 1 maille pour 0,1µm, soit un nombre de cellules de 1500 pour les dépôts seuls et de 5500 pour les échantillons « dépôts+ substrats ». Ainsi on obtient un bon compromis entre précision des simulations et temps de calcul raisonnable.

La plupart des paramètres matériaux utilisés dans le code Shylac sont identiques pour tous les échantillons (Tableau A- 2). Seuls la limite d'élasticité, le taux de cisaillement et le facteur k (traduisant la viscosité) varient avec les dépôts.

Densité initiale ($kg.m^3$)	16650
Coefficient de Mie Gruneisen	1.8
Coefficient de compressibilité (Pa)	800E+08
Chaleur spécifique ($Pa.m^3.kg^{-1}.K^{-1}$)	850
Chaleur spécifique électrique ($Pa.m^3.kg^{-1}.K^{-2}$)	5.04E-02
Coefficient de Mie Gruneisen électrique	0.5
Vitesse du son en volume ($m.s^{-1}$)	3410

Tableau A- 2 : Propriétés physiques du tantale.

A.2 Dépouillement des signaux de vitesse expérimentaux et simulés

A.2.1 Détermination des paramètres Kanel pour les matériaux testés

Lors de la comparaison des signaux VISAR avec les vitesses issues des simulations, il a été défini que les paramètres Kanel sont considérés comme bons si :

- l'onde de choc débouche sur la surface libre à un temps t équivalent,
- les intensités (maximales et minimales) et la période des pics concordent. Une intention particulière est portée sur les premiers pics.

Un résultat de simulations est présenté à titre d'exemple pour chaque échantillon testé (courbe rouge sur la Figure A- 1 à Figure A- 6). Les résultats numériques sont indiqués dans le Tableau A- 4.

Une autre méthode consiste à utiliser des équations définissant les paramètres Kanel en fonction de sa vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$. Ces équations ont été déterminées par interpolation de résultats expérimentaux [CUQ10] et valent pour le tantale :

$$\sigma_s^0(\dot{\varepsilon}) = 56{,}67\dot{\varepsilon}^{0{,}2643} \quad \text{(A.1)}$$

$$k(\dot{\varepsilon}) = 2{,}25e^{-2}\dot{\varepsilon}^{1{,}402} \quad \text{(A.2)}$$

$$V_{t1}(\dot{\varepsilon}) = 6{,}7e^{-3} \times \dot{\varepsilon}^{0{,}5652} \quad \text{(A.3)}$$

avec $\dot{\varepsilon}$ en µs^{-1}, σ_s^0 en kbar, k en Pa^{-1}s^{-1} et V_{t1} un coefficient sans unité. Les simulations se utilisant ces équations sont représentées en vert sur les figures (Figure A- 1 à Figure A- 6).

Si les équations définies par Cuq-Lelandais décrivent mieux le premier pic, on obtient en revanche avec la première méthode des résultats plus pertinents en ce qui concerne l'atténuation de l'onde. C'est pourquoi, on a choisi d'utiliser la première méthode. Ces différences de résultats s'expliquent par le fait que les essais de Cuq-Lelandais ont porté sur des échantillons massifs et non pas des dépôts Cold Spray. Cela montre bien la différence de propriétés mécaniques ainsi que la difficulté pour décrire le comportement sous choc de tels matériaux.

Matériau				Paramètres simulation (Kanel)						
Type d'échantillon	Taux d'oxygène (ppm)	Vitesse projection (m/s)	Epaisseur (µm)	Méthode	Epaisseur (µm)	Limite élasticité (Pa)	Module cisaillement (Pa)	Limite rupture (Pa)	coef k (Pa^{-1} s^{-1})	Vt1
Ta massif	-	-	50	« manuelle » [CUQ10]	47 47	1,80E+09 5,55E+08	6,9E+10 6,9E+10	1,80E+09 5,55E+08	1,8 1,36E+06	0,005 1,11E-06
Ta cold spray	228	600	150	« manuelle » [CUQ10]	150 150	4,50E+08 4,09E+08	5,0E+09 6,9E+10	4,5E+08 4,09E+08	0,8 2,68E-07	0,005 2,52E-07
Ta cold spray	1366	600	150	« manuelle » [CUQ10]	150 150	5,00E+07 2,63E+08	5,0E+10 6,9E+10	5,00E+07 2,63E+08	0,8 2,57E-08	0,005 2,94E-08
Ta cold spray	359	700	150	« manuelle » [CUQ10]	150 150	2,00E+08 6,67E+08	2,0E+09 6,9E+10	2,00E+08 6,67E+08	0,8 3,58E-06	0,005 2,71E-06
Ta cold spray	884	700	150	« manuelle » [CUQ10]	150 150	2,50E+08 3,32E+08	9,0E+10 6,9E+10	2,50E+08 3,32E+08	0,8 8,08E-08	0,005 9,06E-08
Ta cold spray	1428	700	150	« manuelle » [CUQ10]	150 150	8,00E+07 3,92E+08	7,0E+10 6,9E+10	8,00E+07 3,92E+08	0,8 2,14E-07	0.005 2,05E-07

Tableau A- 3 : Paramètres Kanel déterminés selon les deux méthodes décrites dans l'annexe et pour les échantillons de cette étude.

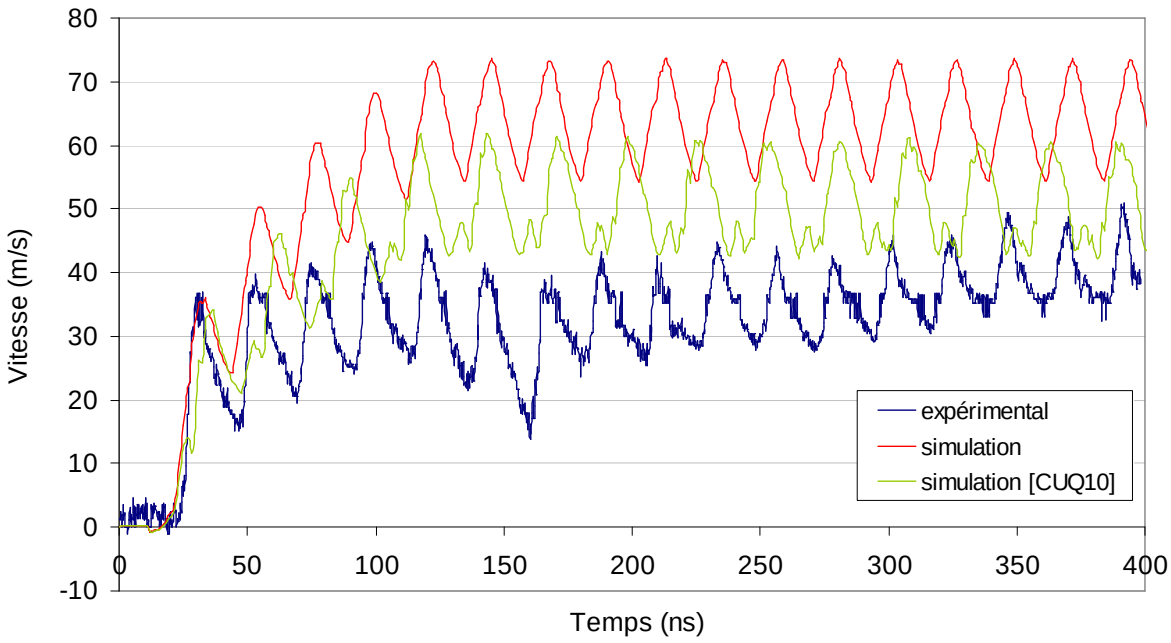


Figure A- 1: Vitesse de la surface libre d'une feuille de tantale massif de 50 µm d'épaisseur (flux laser de 0,77GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

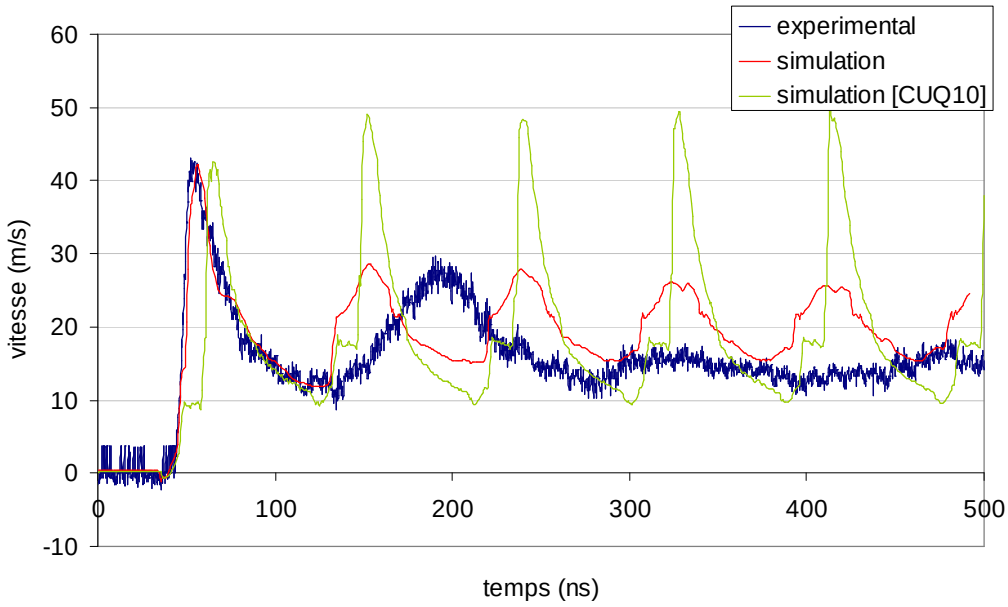


Figure A- 2 : Vitesse de la surface libre d'un dépôt cold spray de tantale de 150 µm d'épaisseur (228 ppm d'oxygène dans la poudre utilisée, dépôt réalisé à 600 m.s^{-1}, flux laser de 0,95GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

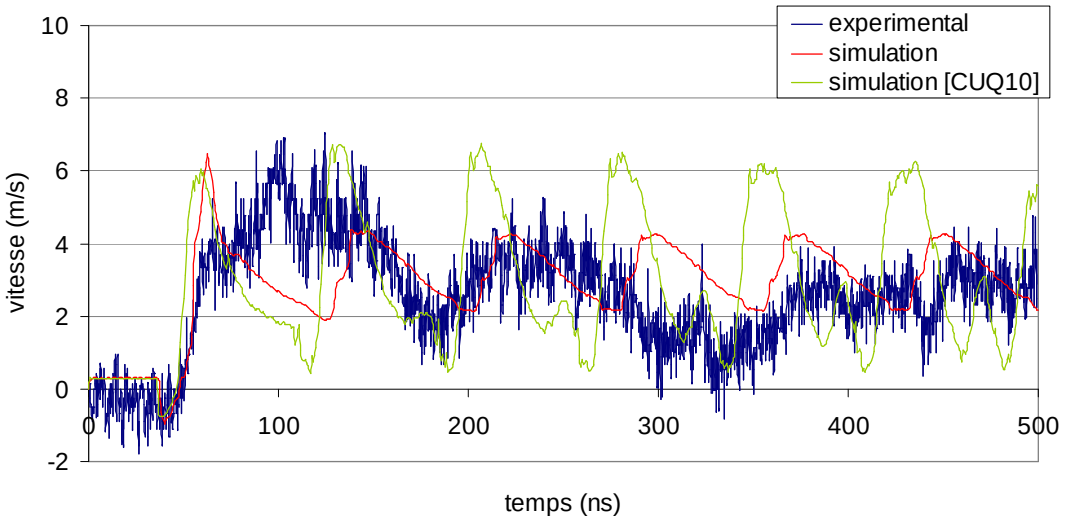


Figure A- 3 : Vitesse de la surface libre d'un dépôt cold spray de tantale de 150 µm d'épaisseur (1366 ppm d'oxygène dans la poudre projetée, flux laser de 0,69 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

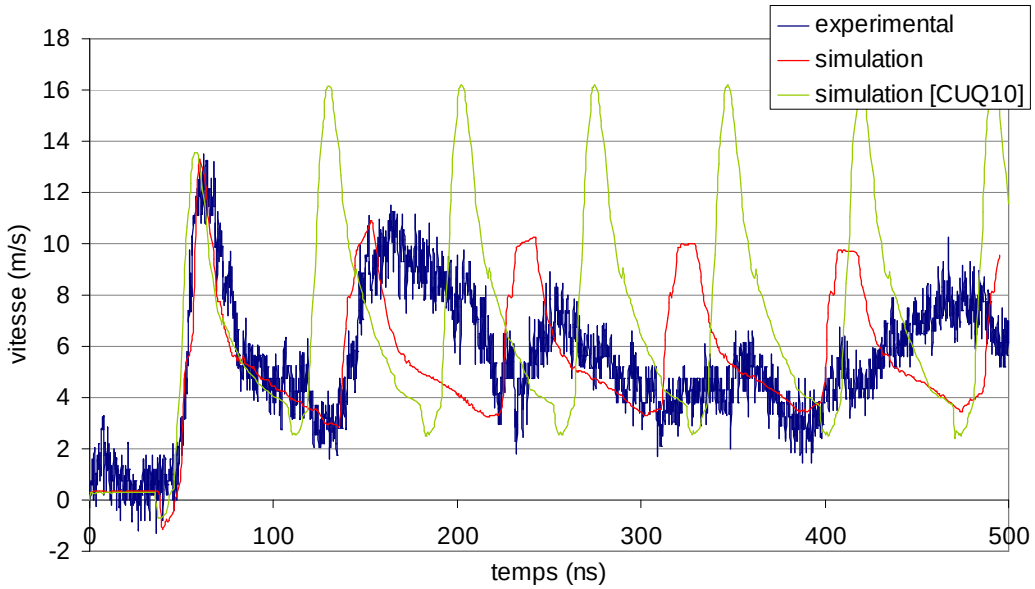


Figure A- 4 : Vitesse de la surface libre d'un dépôt cold spray de tantale de 150 µm d'épaisseur (359 ppm d'oxygène dans la poudre projetée, flux laser de 0,63 GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

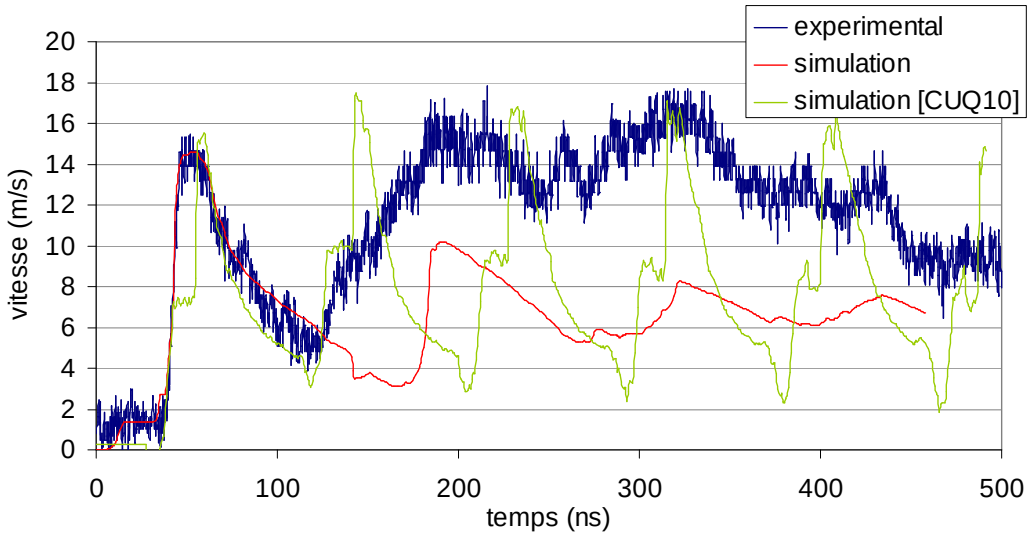


Figure A- 5 : Vitesse de la surface libre d'un dépôt cold spray de tantale de 150 µm d'épaisseur (884 ppm d'oxygène dans la poudre utilisée, dépôt réalisé à 700 m.s^{-1}, flux laser de 0,55GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

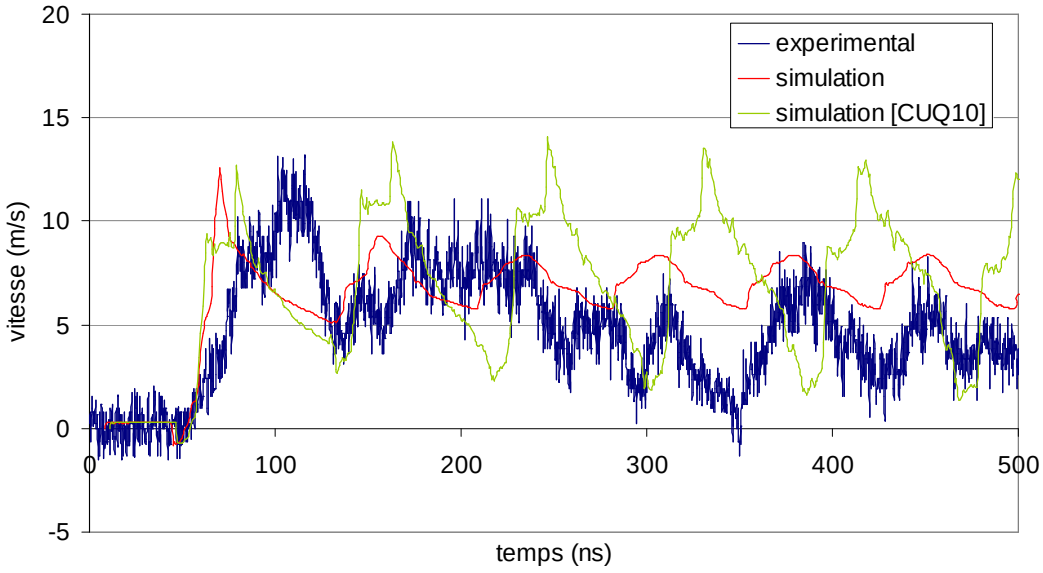


Figure A- 6 : Vitesse de la surface libre d'un dépôt cold spray de tantale de 150 µm d'épaisseur (1428 ppm d'oxygène dans la poudre utilisée, dépôt réalisé à 700 m.s^{-1}, flux laser de 0,63GW/cm², τ = 10 ns, Ø = 3 mm, λ = 0,532 µm).

A.2.2 Détermination des paramètres Kanel pour des matériaux non testés

Une fois l'ensemble des échantillons disponibles testés, les limites d'élasticités et les modules de cisaillement sont indiqués sur des graphiques en fonction de la teneur en oxygène des poudres (Figure A- 7 et Figure A- 8). Des courbes de tendance en exponentielle sont alors tracées. Cela nous permet d'accéder à des estimations de limites d'élasticité et de modules de cisaillement pour n'importe quelle teneur en oxygène. Les valeurs numériques déduites de ces courbes pour les échantillons manquant sont indiquées dans le Tableau A- 4.

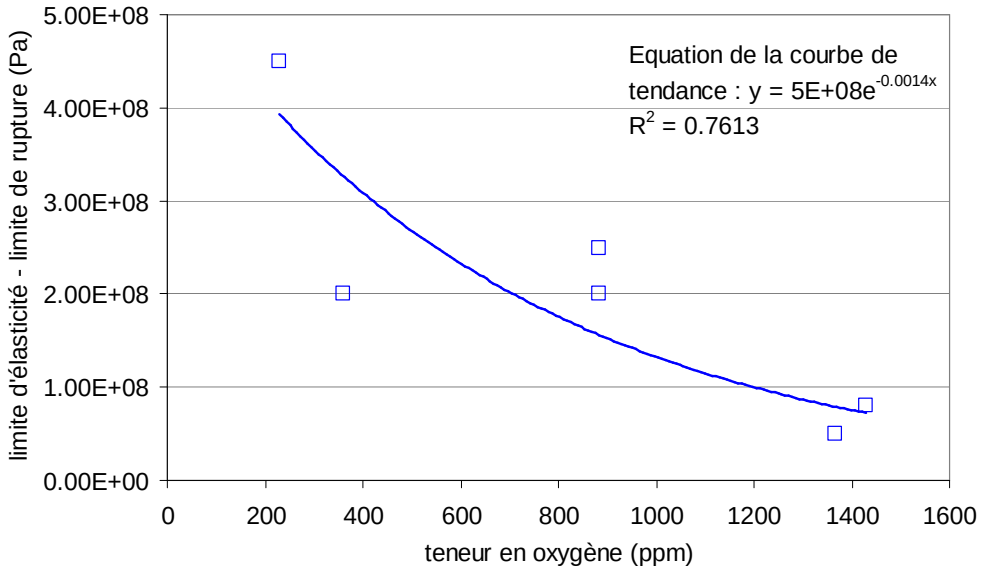


Figure A- 7 : Limite d'élasticité et limite de rupture des dépôts en fonction de la teneur en oxygène des poudres initiales.

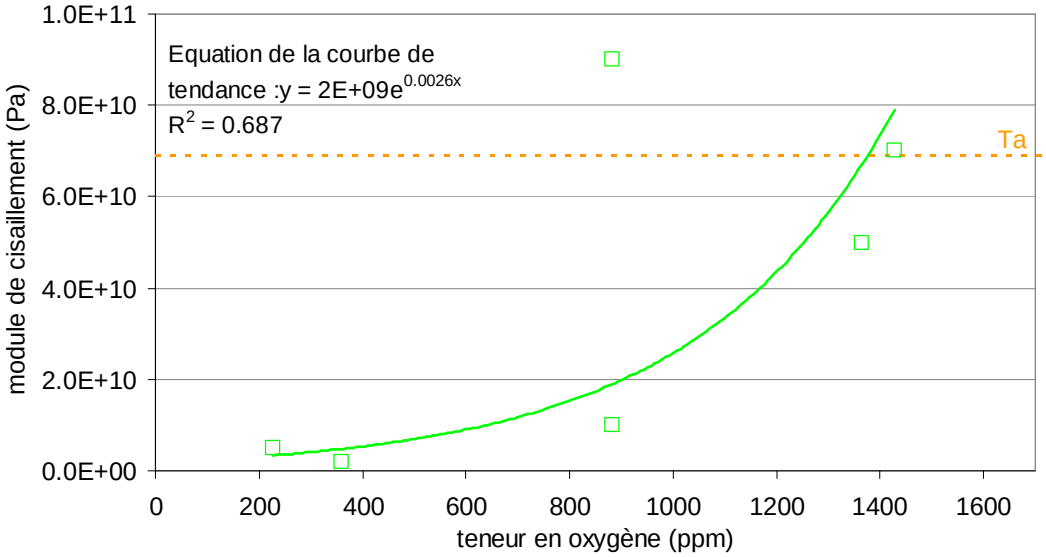


Figure A- 8 : Module de cisaillement des dépôts en fonction de la teneur en oxygène des poudres initiales. La ligne jaune symbolise le module de cisaillement du tantale massif.

A.3 Paramètres Kanel retenus pour les matériaux de cette étude

Matériau				Paramètres simulation (Kanel)					
Type d'échantillon	**Taux d'oxygène (ppm)**	**Vitesse projection (m/s)**	**Epaisseur (µm)**	**Epaisseur (µm)**	**Limite élasticité (Pa)**	**Module cisaillement (Pa)**	**Limite rupture (Pa)**	**coef k (Pa^{-1} s^{-1})**	**Vt1**
Ta massif	-	-	50	47	1.80E+09	6.9E+10	1.80E+09	1.8	0.005
Ta cold spray	228	600	150	150	4.50E+08	5.0E+09	4.5E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	1366	600	150	150	5.00E+07	5.0E+10	5.00E+07	0.8	0.005
Ta cold spray	359	700	150	150	2.00E+08	2.0E+09	2.00E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	884	700	150	150	2.00E+08	1.0E+10	2.00E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	884	700	150	150	2.50E+08	9.0E+10	2.50E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	1428	700	150	150	8.00E+07	7.0E+10	8.00E+07	0.8	0.005
Déterminé graphiquement :									
Ta cold spray	882	CS	-	150	1.50E+08	2.00E+10	1.50E+08	0.8	0.005
Ta cold spray	1182	CS	-	150	9.60E+07	4.3E+10	9.60E+07	0.8	0.005

Tableau A- 4 : Paramètres du critère de Kanel du tantale massif et pour tous les dépôts cold spray de tantale.

A.4 Référence bibliographique

[CUQ10] : J.P. Cuq-Lelandais. « Etude du comportement dynamique de matériaux sous choc laser subpicoseconde ». Thèse, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique de Poitiers (ENSMA), 2010.

ANNEXE B :

ONDULATION ET RUGOSITE DES DEPOTS COLD SPRAY

Les dépôts étant obtenus par cold spray, un biais important est visible dans la mesure de la rugosité. Il s'agit de l'ondulation à la surface des dépôts due à l'écart spatiale entre les différents passages de la buse (Figure B- 1). Pour nos échantillons, le pas, c'est-à-dire l'écart spatial entre deux passages de buses, est de 1mm. Ce biais existe pour tous les dépôts même s'il est plus accentué pour les poudres les moins oxydées (Figure B- 2). Afin de diminuer son influence, il a été choisi de définir la surface non pas dans sa globalité mais comme une succession de profils perpendiculaire au passage de la buse. C'est pourquoi la rugosité est étudié dans cette étude à travers des critères relatifs à des profils et non pas des surfaces.

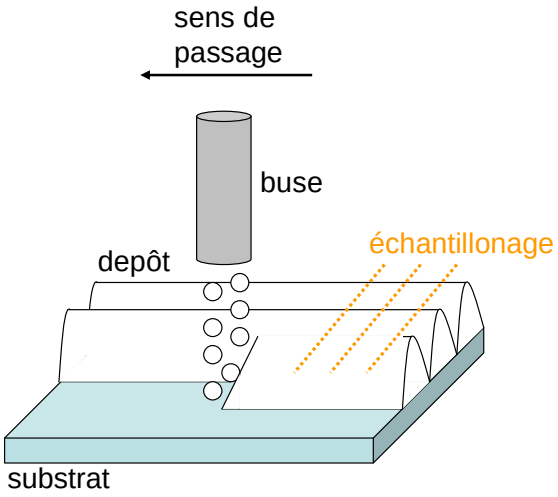
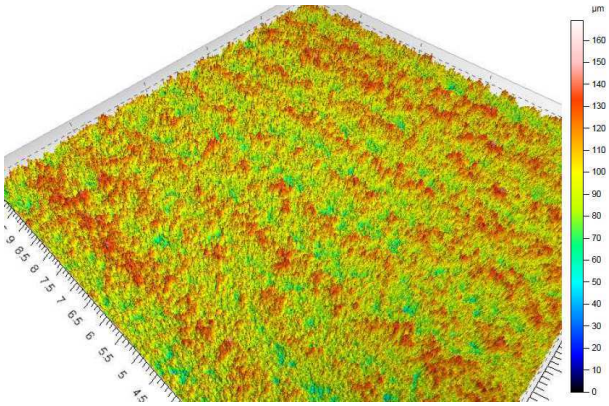


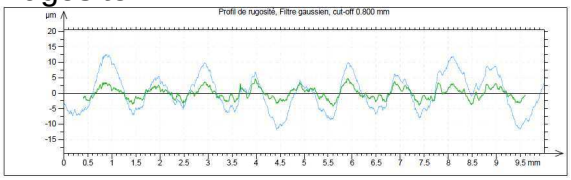
Figure B- 1 : Schéma représentant le passage de la buse cold spray lors d'un dépôt.

Par ailleurs, il est possible de décomposer les profils de rugosité en une courbe de rugosité et une courbe d'ondulation (Figure B- 2). On observe alors sur la courbe de rugosité une hausse des valeurs tous les 1 mm. Sur la courbe d'ondulation, on voit nettement que l'amplitude de l'ondulation n'est pas constante. Les profils de rugosité et d'ondulation sont ainsi liés entre eux et il n'est pas possible de les découpler aisément. Pour pallier à ce problème, il serait en théorie possible d'effectuer un traitement du signal plus fin sur les courbes initiales. On pourrait ainsi réaliser une transformée de fourrier pour ensuite ne garder que les fréquences «intéressantes ». Cependant, comme il s'agit de signaux expérimentaux, la fréquence des « perturbations » n'est pas réellement constante, ce qui peut rendre le traitement des signaux hasardeux et fausser les résultats. Mais surtout, ce traitement du signal nous aurait perdre une information importante à savoir la diminution en amplitude de l'ondulation avec la hausse de la teneur en oxygène. Nous avons donc choisi de garder les profils complets, sans traitement, et de garder en mémoire l'existence de ce biais, plutôt que de perdre des informations liées à l'influence de l'oxydation.

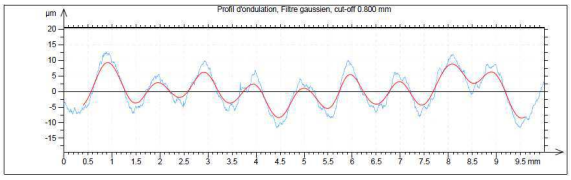
Taux d'oxygène : 228ppm



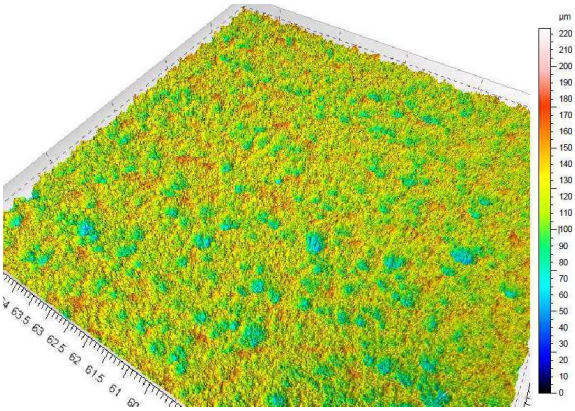
Rugosité



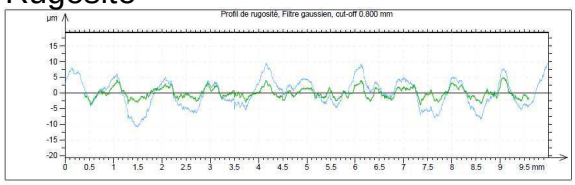
Ondulation



Taux d'oxygène : 1366ppm



Rugosité



Ondulation

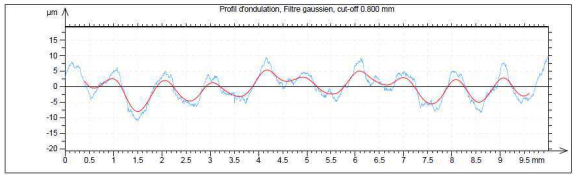


Figure B- 2 : Surfaces de dépôts de tantale cold spray obtenus à partir de poudres contenant 228 et 1366ppm d'oxygène (profilomètre 3D). Le signal brut est représenté par les courbes bleues. Il a été décomposé en rugosité (courbes vertes) et ondulation (courbes rouges).

PUBLICATIONS

PUBLICATIONS AVEC COMITE DE RELECTURE

M. Jeandin, G. Rolland, L.L. Descurninges, et M. H. Berger. « Quelles poudres pour la projection thermique par gaz froid? » *Traitements & Matériaux* n° 422 (juin 2013): 31-40.

M. Jeandin, G. Rolland, L.L. Descurninges, M.H. Berger. « Which powders for cold spray ? », *Surface Engineering*, Accepted for publication, (2013)

ACTES DE CONGRES AVEC COMITE DE LECTURE

Descurninges, L.L., L.T. Mingault, M. Jeandin, A. Nifa, L. Berthe, M. Boustie, T. Laguionie, L. Bianchi, et K. Ogawa. « Influence of powder particle oxidation on properties of cold-sprayed tantalum ». 60-65. Hamburg: ASM International, 2011.

Nifa, A., L. Berthe, M. Boustie, L.L. Descurninges, M. Jeandin, J. Bénier, et P. Mercier. « On the interaction of the particles of tantalum with a substrate of copper in the cold spray bonding process ». Anaheim, California, USA: Laser Institute of America, 2012.

Koivuluoto H. J. Ketola, A. Milanti, P. Vuoristo, L.L. Descurninges, N. De Dave-Fabregue, M. Jeandin, “Coating Performance and Durability of Zn-Based Composite Materials Prepared by Using Low-Pressure cold Spraying”, ITSC 2013 (International Thermal Spray Conference), 13-15 May 2013, Busan, Republic of Korea, S.Y. Hwang et al. eds.., ASM-Int., Materials Park, OH, U.S.A., (2012), in press.

Influence de l'oxydation des particules de poudres de tantale sur les propriétés des dépôts cold spray

RESUME : Le cold spray, procédé qui consiste en la projection de particules de poudre à haute vitesse sur un substrat solide, permet de réaliser des dépôts denses de tantale sur substrat de cuivre. Tout au long de la projection, les particules restent à l'état solide ce qui prévient toute pollution ou modification chimique indésirable comme l'oxydation. Le risque d'altération de la composition chimique est ainsi reporté sur d'autres étapes telles l'obtention des matériaux ou la conservation des poudres. Le tantale est particulièrement sensible à la présence d'oxygène et peut ainsi voir sa dureté augmenter même pour des très faibles taux. Cette étude s'intéresse donc aux conséquences d'une augmentation du taux d'oxygène dans les particules avant projection sur la qualité (adhérence, cohésion) du dépôt. Pour cela, des particules de poudres ont été enrichies en oxygène puis ont été analysés suivant différentes méthodes (DRX, microsonde de Castaing, MET, XPS, nanoindentation, …) afin de déterminer le type d'oxydation et le comportement mécanique des particules oxydés. Ensuite, la phénoménologie des particules à l'impact a été étudiée via l'observation de particules isolées adhérant au substrat après impact (splats), d'une part, et des dépôts, d'autre part. Les techniques d'analyses et les procédés utilisés pour caractériser leur déformation et leur adhérence sont le MEB, le MET, l'EBSD, un essai de rayure modifié, la structuration laser et un essai d'adhérence et de cohésion par choc laser (LASAT®). Enfin, une simulation numérique de la construction de dépôt a été réalisée selon les lois ensemblistes établies par la morphologie mathématique. L'influence de l'oxydation des poudres est représentée dans ce modèle via l'introduction du rebond des particules.

Mots clés : cold spray, tantale, oxydation, adhérence, microstructure, choc laser.

Influence of tantalum powder particle oxidation on cold spray coating properties

ABSTRACT : Cold gas dynamic process, namely Cold Spray, can be used to achieve fully-dense tantalum coatings onto a copper substrate due to spraying of powder particles at a high velocity. During spraying, the particles stay at the solid state, which prevents pollution and detrimental chemical modification such as oxidation. The risk for chemical damage therefore moves to other processing stages, primarily raw material production and powder storage. Tantalum is very sensitive to oxygen (for example, hardness increases even for low oxygen contents). In the present work, the consequences of the particle oxygen degree on coating quality are studied. Oxidized powder particles were analyzed using different methods (XRD, EPMA, TEM, XPS, nanoindentation, …) to characterize oxidation and particle mechanical properties. Particle impact phenomenology is studied from observation of splats, i.e. single deposited particles, and coatings. Analysis techniques and processes to describe splat deformation and adhesion are SEM, TEM, EBSD, modified scratch testing, laser structuring and LAser Shock Adhesion Test (LASAT®). In a final part, numerical simulation of coating build-up was developed using a mathematical morphology approach. Particle oxidation is involved in this simulation through the particle rebound phenomenon.

Keywords : cold spray, tantalum, oxidation, adhesion, microstructure, laser shock.

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY