



**HAL**  
open science

# Étude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes “Aluminium/Polyamide6,6” et “Titane/TA6V”

Damien Giraud

► **To cite this version:**

Damien Giraud. Étude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes “Aluminium/Polyamide6,6” et “Titane/TA6V”. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0018 . pastel-01073679

**HAL Id: pastel-01073679**

**<https://pastel.hal.science/pastel-01073679>**

Submitted on 10 Oct 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

# THÈSE

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*

**Damien GIRAUD**

le 17 juin 2014

**Etude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes « Aluminium/Polyamide 6,6 » et « Titane/TA6V »**

**Study of the mechanical and metallurgical contributions to coating-substrate bonding in cold spray for « Aluminium/Polyamide 66 » and « Titanium/Ti-6Al-4V »**

Directeur de thèse : **Michel JEANDIN**

### Jury

**M. Bernard NORMAND**, Professeur, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon  
**Mme Sophie COSTIL**, Maître de Conférences HDR, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard  
**M. Bertrand JODOIN**, Professeur, University of Ottawa  
**M. Jean-Marie MALHAIRE**, Ingénieur, DIMat – Renault, Guyancourt  
**M. Igor MOVCHAN**, Ingénieur, DIPI - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint Etienne  
**M. Michel JEANDIN**, Directeur de Recherche, CdM – MINES ParisTech  
**M. Carlos CORREIA**, Ingénieur, Projection Plasma Système - 2PS, Montbazens

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Membre invité

**T  
H  
È  
S  
E**









---

**« Tout dépend de tout »**

**Outou**



## Remerciements

Le temps des remerciements est celui qui me fait me replonger dans le bon souvenir de ces presque quatre années.

Je ne pourrais que commencer ces remerciements par LA personne qui marque le début de cette aventure. Ce centre des matériaux c'est donc au premier abord Konaly. Un coup de téléphone, une première « déconnade », une bonne mise en confiance et la conquête des étoiles a pu démarrer. Ce sont aussi d'autres personnes qui nous font nous sentir comme un coq en pâte. Merci donc à Konaly, Véro, Catherine, Zak, Odile, Anne, Liliane... pour les facilités administratives et pour nous faciliter le quotidien.

C'est bon, je monte à Paris ! Après tout s'enchaîne, un bureau, des prédécesseurs qui ont marqué de leur empreinte les lieux. J'en ai connu un seul Nicolas Revuz. Les autres Gilles Rolland, Serge Guetta, Olivier Amsellem, etc... je les ai lus, j'ai repris leurs travaux, merci à eux d'avoir posé les briques sur lesquelles j'ai pu m'appuyer. Un bureau c'est une arrivée et au fil des années, c'est des gens, des personnalités qui ont pu faire virevolter à la fois, les débats scientifiques comme les bonnes rigolades. Greg, merci pour la lancée en matière, ça m'a filé un coup de choc... laser (promotion du LASAT oblige), j'avais un bel exemple d'un rythme de thèse à adopter. Georges le sage, merci pour le recul sur les dislocations, le calcul numérique ou les pronostics des tournois de tennis. Que ton fiston devienne un as du service ! Laure Line, merci, je n'oublierai pas de te tenir au courant des résultats des prochains Monte-Carlo, les moments difficiles (si peu mais quand même), les moments boulots (la recristallisation dynamique, quel kiff !!!) et les sorties. Merci Caro, de m'avoir montré le perçage des BT et pas mal de bonbons. Merci Quentin, la seule personne que je connaisse à posséder un portrait de cheval sur son bureau. Merci François, le prochain roi du composite (King George n'est pas encore détrôné).

Une thèse, une fois que l'on est lancé, devient une sorte d'enquête policière, une chasse au trésor (sans la carte et sans connaître le trésor). Il faut donc avant de commencer toute navigation, des personnes qui façonnent le navire et là, Nicole et François rentrent en jeu. Ils m'ont façonnés un navire, une sorte d'Hermione et m'ont mis à disposition toutes les commandes pour barrer mon vaisseau. Merci Nicole de m'avoir permis d'être en eau douce dès le début. Merci François de m'avoir aidé à construire, à créer ces pièces qui m'ont amené à projeter toutes ces idées dans cette thèse. On en a bricolé et adapté des montages !!!

L'embarcadère est donc déterminé. Le vaisseau est prêt pour l'aventure. Ensuite il faut s'armer d'une caméra thermique avec J.Do. Etre bien connecté, les 3 VirusBuster : Gérard, Greg et Olivier veillent au grain. Envoyer une attaque acide avec Brigitte. Créer les derniers instruments avec l'équipe de l'atelier, merci René, Jean-Pierre, Christophe, Georges. Couper mes dépôts en « slices » avec Thilo et Henry et toute l'équipe de l'ESRF, la 3D, ça impacte dur! Encore faut-il prendre place aux cotés de Frank pour que ça mouline du traitement. Quelques fois ça oscille, surtout en DMA, mais Yann m'a mis sur la bonne fréquence. Faire tout diffracter avec Pachou. Se retourner pour une tentative d'EBSD avec Anne ou Fabrice. Ahh, cet EBSD, c'est mon grand regret, merci pour votre patience. Dès que vous faite du Kikuchi de titane hyper écroui, envoyez moi une photo, je l'encadre !

Cette thèse, c'est aussi des partenariats, des ententes, merci au CLFA (Coopération Laser Franco-Allemande) et à l'institut Fraunhofer-ILT, notamment à Wolfgang Knapp et Sébastien Clément. Un couple : structuration laser et projection cold spray a été créé.

J'aurais pu m'égarer si je n'avais pas croisé quelques personnages qui m'ont guidé, orienté ou simplement avec qui j'ai déployé les cartes. Tout détective se doit de croiser des indics. Merci Mickael, c'était au début, au moment où cisaillement adiabatique et superplasticité étaient des gros mots. Faudrait reprendre un café, on aurait maintenant pas mal à parler sur ce sujet. Merci au Capitaine Francesco, c'est quand même bon de laisser divaguer les idées ! Au final ça n'a pas été qu'utopique. Merci à deux autres grands du centre. Marie-Hélène Berger (ou MHB en version plus funky). Guidé par les étoiles (de diffraction), j'ai pu plonger dans le tout petit. Merci de m'avoir permis de découvrir cette fine échelle ainsi que pour la transmission (électronique) de notions en science des matériaux. Merci aussi, Christophe Colin de m'avoir orienté sur les auteurs et les concepts intervenants en cold spray ou sur d'autres thématiques. Merci pour les croissants, les cafés et les nombreuses discussions associées.

Une enquête demande un peu de souffle et ces 4 années m'ont demandé de prendre de la respiration. Merci à Meriem pour tout, de nombreuses discussions, des BN (ou alors l'autre marque, je ne sais plus :-), . Merci à Damien pour tout. Aux cafés, à Ray et Robby, etc. A très bientôt. Bon, il est l'heure (parfois aux deux bras) de continuer. Ca va Olivier, je ne t'ai pas oublié, et puis tu m'as quand même apporté une fête de la Saucisse, ça m'a changé la vie (mais pas de bord, je te rassure!). Merci pour ces pauses détentes et si cérébrales, what else ? Ah oui, à mes potos de l'école Guitoux et Eds qui ont également débarqués sur cette île. Ça a été sympa de se retrouver ici. Aux collègues du sud qui sont venus s'imprégner de l'atmosphère de là-haut (Oh, c'est haut) ! J'ai été ravi de vous faire découvrir le coin !

On croise de nombreuses personnes : H.A., Judith, Vincent alias Mr X, Arthur, Mélanie, Adrien, Fifou, Melchior, Alice, Rim, Meriadeg, Guillaume, MingHao, Bogdan Christophe, Raphael, Rafounet, Manu, Emmanuelle, Hicham, Flora, Toinou, Pierre, Delphine, Yassine, Vincent, Charlotte, Daniel, Geoffrey et bien d'autres ! Avec les uns, j'ai pu apprécier les pauses terrasse, avec les autres, quelques longueurs de piscine ! De façon générale, c'est agréable d'avoir évolué dans ce cadre où tous les jeunes sont quand même cool !

La chronologie des événements me fait terminer par ceux qui normalement sont introduits en amont dans les remerciements. Comme toute cette aventure se termine par eux, je tiens à remercier les différents membres du jury, à commencer par Mr Normand qui présidé ce jury. Viennent ensuite deux personnes qui ont acceptés de lire la thèse pour en rapporter le contenu. Merci Mme Sophie Costil venant du LERMPS et Mr Bertrand Jodoïn venant du pays où les pommes peuvent être gelées lorsqu'elles sont récoltées. Je suis ravi que cette thèse vous ait plu.

Merci aux différents acteurs du projet REGAL, Mr Jean-Marie Malhaire, Mr Carlos Correia qui ont également été dans le jury de mes travaux. Merci à Mr Igor Smurov, qui aurait dû être dans mon jury mais le voyage sncf en a décidé autrement. La grève était trop loin. Merci à Mr Jean-Marc Dubeau, Mr Gérard Colonges, Mr Aleksey Sova, Mr Christophe Reynaud qui ont été les interlocuteurs industriels ou académiques de ce projet. Toutes ces personnes ont permis à ce projet de se dérouler et par ce fait m'ont

## Remerciements

---

projeté dans cet univers du cold spray. Il y a bien sûr d'autres personnes, celles des pôles de compétitivité MOVEO, OSEO et ViaMéca. Nous nous sommes moins croisés, seul l'aspect technique et scientifique m'étant alloué, mais sans ces personnes et ce type de structure, le projet n'aurait pas pu voir le jour.

Merci Michel de m'avoir donné la possibilité de mener la barque. Tu m'as permis de vérifier que les pièces du puzzle que je façonnais étaient censées ! Je repense aux nombreuses feuilles de papier griffonnées de schéma de splats ainsi que de différentes versions de plan pour le bouquet final.

Enfin, un merci à ma famille, mes parents, mes frangins pour leur support et encouragements. Merci à A2 pour les recreations lors de cette rédaction, pour les corrections et pour d'autres nombreuses choses, merci d'être à mes cotés.

Ces années à accumuler des pièces de puzzle pour finalement arriver au moment de les assembler. Quelque fois, le marteau était de mise avant de s'apercevoir qu'une légère rotation de la pièce suffisait à tout emboîter.

Je suis en train d'écrire les dernières lignes, cette aventure m'ayant appris le métier de « matériauote » prend alors fin, et pour vous, elle commence peut être. Je vous souhaite une bonne lecture.

Damien Giraud



PS : Une aventure se fait en musique, si vous lisez ce manuscrit, saurez vous reconnaître les passages où, entre autres, Pink Floyd, Tchaikovski, Vitalic, Nine Inch Nails, Giédré et Bob Marley étaient présent ?





# Table des matières

## Chapitre 1 – Etude Bibliographique

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>14</b>
<b>1 ADHESION.....</b>	<b>15</b>
1.1 THEORIES DE L'ADHESION.....	16
1.2 QUANTIFICATION DE L'ADHERENCE DES DEPOTS .....	18
<b>2 LE PROCEDE COLD SPRAY.....</b>	<b>20</b>
2.1 CONTEXTE.....	20
2.2 PRINCIPE .....	20
2.3 PRINCIPALES UTILISATIONS DE MATERIAUX.....	23
2.4 TYPE DE LIAISONS CREES EN COLD SPRAY .....	24
<b>3 REALISATION DE DEPOTS METALLIQUES SUR MATERIAUX POLYMERES .....</b>	<b>30</b>
3.1 CARACTERISTIQUES D'UN SUBSTRAT POLYMERE PA6,6.....	30
3.2 DEPOT SUR MATERIAUX POLYMERES .....	31
3.3 PROJECTION COLD SPRAY SUR MATERIAUX POLYMERES .....	32
<b>4 REALISATION DE DEPOTS DE TITANE .....</b>	<b>34</b>
4.1 PRESENTATION DU TITANE ET DE SES ALLIAGES.....	34
4.2 COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE .....	35
4.3 PROJECTION COLD SPRAY DE TITANE .....	37
<b>5 SIMULATION EN COLD SPRAY .....</b>	<b>38</b>
5.1 SIMULATION DU VOL DES PARTICULES.....	38
5.2 SIMULATION DE L'IMPACT D'UNE PARTICULE .....	42
5.3 SIMULATION DE LA CONSTRUCTION D'UN DEPOT .....	43

## Chapitre 2 – Matériaux et procédés

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>45</b>
<b>1 MATERIAUX.....</b>	<b>47</b>
1.1 POUDRES.....	47
1.1.1 Propriété des poudres d'aluminium .....	47
1.1.2 Propriétés des poudres titane .....	49
1.2 SUBSTRAT .....	52
1.2.1 Substrat en Polyamide 6,6.....	52
1.2.2 Propriétés du substrat en TA6V.....	59
<b>2 PROCEDE D'ELABORATION COLD SPRAY.....</b>	<b>60</b>
2.1 LE SYSTEME DE PROJECTION COLD SPRAY.....	60
2.2 LES BUSES DE PROJECTION .....	60
2.3 PROJECTION DE PARTICULES ELEMENTAIRES .....	61
2.4 CHAUFFAGE DE SUBSTRAT PAR CONDUCTION.....	61
2.5 MESURE DE TEMPERATURE DE SUBSTRAT PAR CAMERA THERMIQUE .....	62
2.6 MESURE DE VITESSE DE PARTICULE .....	64
<b>3 CARACTERISATION DES REVETEMENTS ET DES SPLATS .....</b>	<b>66</b>
3.1 RENDEMENT DE PROJECTION.....	66
3.2 ANALYSE MICROSTRUCTURALE.....	66
3.2.1 Analyse bidimensionnelle .....	66
3.2.2 Analyse tridimensionnelle.....	68
3.3 ESSAI D'ADHERENCE PAR PLOT COLLE .....	69

## Chapitre 3 – Elaboration des dépôts

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>73</b>
<b>1 DEPOT D'ALUMINIUM SUR POLYAMIDE 6,6</b> .....	<b>75</b>
<b>1.1 INFLUENCE DES PARAMETRES DE PROCEDE</b> .....	<b>75</b>
1.1.1 <i>Influence de la pression et de la température de gaz porteur</i> .....	75
1.1.2 <i>Influence de la distance de projection</i> .....	82
1.1.3 <i>Influence de la vitesse d'éclairement</i> .....	84
<b>1.2 VARIATION DES PROPRIETES MECANQUES DU SUBSTRAT</b> .....	<b>85</b>
1.2.1 <i>Influence de la température du substrat</i> .....	85
1.2.2 <i>Influence de l'humidité relative</i> .....	87
1.2.3 <i>Conclusion sur les variations des propriétés mécaniques du substrat</i> .....	88
<b>1.3 CONCLUSION SUR L'ELABORATION DES DEPOTS ALUMINIUM SUR PA6,6</b> .....	<b>89</b>
<b>2 REALISATION DE DEPOT DE TI SUR ALLIAGE TA6V</b> .....	<b>90</b>
<b>2.1 VARIATION DES PARAMETRES PROCEDE : INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE DE GAZ PORTEUR</b> .....	<b>90</b>
2.1.1 <i>Projection de poudre fine</i> .....	91
2.1.2 <i>Projection de poudre grossière</i> .....	91
2.1.3 <i>Comparaison des poudres employées</i> .....	92
2.1.4 <i>Microstructure des dépôts</i> .....	93
2.1.5 <i>Morphologie de surface des dépôts</i> .....	94
<b>2.2 VARIATION DE LA GRANULOMETRIE DES MATERIAUX</b> .....	<b>96</b>
2.2.1 <i>Réalisation des gammes granulométriques</i> .....	96
2.2.2 <i>Elaboration des dépôts</i> .....	98
<b>2.3 CONCLUSION SUR L'ELABORATION DES DEPOTS DE TITANE SUR TA6V</b> .....	<b>100</b>
<b>3 CONCLUSION</b> .....	<b>101</b>

## Chapitre 4 - Liaison mécanique entre un dépôt d'aluminium et un substrat en polyamide 6,6

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>105</b>
<b>1 DEFINITION DE L'INTERFACE</b> .....	<b>108</b>
<b>1.1 CONTACT PARTICULE-SUBSTRAT</b> .....	<b>108</b>
<b>1.2 CONTACT PARTICULE-PARTICULE</b> .....	<b>109</b>
<b>1.3 ETUDE MICROSTRUCTURALE TRIDIMENSIONNELLE DES DEPOTS</b> .....	<b>111</b>
<b>2 PARAMETRES PHYSIQUES DE L'IMPACT</b> .....	<b>113</b>
<b>2.1 VITESSE D'IMPACT</b> .....	<b>113</b>
2.1.1 <i>Répartition de particules dans le jet cold spray</i> .....	113
2.1.2 <i>Influence des paramètres de procédé sur la répartition de particules</i> .....	114
2.1.3 <i>Répartition des vitesses de particule dans le jet</i> .....	116
2.1.4 <i>Vitesse moyenne des particules au centre du jet cold spray</i> .....	117
2.1.5 <i>Influence de la taille des particules sur la vitesse de projection</i> .....	118
<b>2.2 TEMPERATURE DE LA PARTICULE A L'IMPACT</b> .....	<b>120</b>
2.2.1 <i>Simulation de la vitesse de particules</i> .....	120
2.2.2 <i>Simulation analytique de la vitesse de particules irrégulières</i> .....	121
2.2.3 <i>Simulation analytique de la température de particules irrégulières</i> .....	122
<b>2.3 TEMPERATURE DU SUBSTRAT A L'IMPACT</b> .....	<b>124</b>
2.3.1 <i>Méthode expérimentale</i> .....	124
2.3.2 <i>Influence du gaz porteur sur la thermique de surface</i> .....	124
2.3.3 <i>Influence de la distance de projection</i> .....	125
2.3.4 <i>Influence de la vitesse d'éclairement</i> .....	126
<b>2.4 SYNTHESE DES CONDITIONS INITIALES D'IMPACT</b> .....	<b>127</b>

<b>3</b>	<b>PENETRATION DES PARTICULES DANS LE SUBSTRAT.....</b>	<b>128</b>
<b>3.1</b>	<b>COMPORTEMENT A L'IMPACT DE PARTICULES ELEMENTAIRES.....</b>	<b>128</b>
3.1.1	<i>Projection de particules élémentaires avec montage de sélection en vitesse .....</i>	<i>129</i>
3.1.2	<i>Projection de particules élémentaires sans montage de sélection en vitesse .....</i>	<i>130</i>
<b>3.2</b>	<b>DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE POUR LE CALCUL DE LA RUGOSITE D'INTERFACE. ....</b>	<b>134</b>
3.2.1	<i>Méthode d'analyse de rugosité 2D.....</i>	<i>134</i>
3.2.2	<i>Méthode d'analyse de rugosité 3D.....</i>	<i>135</i>
3.2.3	<i>Validation du calcul de la rugosité par analyse d'image.....</i>	<i>137</i>
3.2.4	<i>Limites des méthodes d'analyse de la rugosité d'interface .....</i>	<i>137</i>
<b>3.3</b>	<b>ÉTUDE DE LA RUGOSITE D'INTERFACE .....</b>	<b>139</b>
3.3.1	<i>Analyse 2D de l'interface de dépôts .....</i>	<i>139</i>
3.3.2	<i>Analyse 3D.....</i>	<i>141</i>
3.3.3	<i>Comparaison des analyses 2D et 3D de la rugosité.....</i>	<i>141</i>
<b>3.4</b>	<b>DISCUSSION SUR LA PENETRATION DES PARTICULES.....</b>	<b>142</b>
<b>4</b>	<b>COHESION DES PARTICULES DU DEPOT .....</b>	<b>145</b>
<b>4.1</b>	<b>DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE POUR LE CALCUL DU GRADIENT DE POROSITE.....</b>	<b>145</b>
4.1.1	<i>Définition de la porosité.....</i>	<i>145</i>
4.1.2	<i>Procédure de l'analyse de gradient de porosité 2D.....</i>	<i>146</i>
4.1.3	<i>Méthode d'assemblage des profils pour obtenir une description propre du gradient de porosité .....</i>	<i>147</i>
<b>4.2</b>	<b>GRADIENT DE POROSITE .....</b>	<b>149</b>
4.2.1	<i>Effet de la pression et de la température de gaz porteur.....</i>	<i>149</i>
4.2.2	<i>Effet de la distance de projection .....</i>	<i>152</i>
4.2.3	<i>Effet de la température du substrat.....</i>	<i>154</i>
<b>4.3</b>	<b>ÉTAPES DE CONSTRUCTION DU DEPOT.....</b>	<b>156</b>
<b>4.4</b>	<b>DISCUSSION SUR LA COHESION DE PARTICULES.....</b>	<b>159</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>161</b>

## Chapitre 5 – Liaison métallurgique entre un dépôt de titane et un substrat en TA6V

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>165</b>
<b>1 DEFINITION MACROSCOPIQUE DE L'INTERFACE.....</b>	<b>168</b>
<b>1.1 A L'ECHELLE DU DEPOT.....</b>	<b>168</b>
<b>1.2 DESCRIPTION A L'ECHELLE DE LA PARTICULE .....</b>	<b>169</b>
<b>1.3 APPROCHE D'UNE DEFINITION MACROSCOPIQUE DE L'INTERFACE.....</b>	<b>171</b>
<b>2 PARAMETRES PHYSIQUES DE L'IMPACT.....</b>	<b>172</b>
<b>2.1 DETERMINATION DE LA VITESSE D'IMPACT .....</b>	<b>172</b>
2.1.1 <i>Répartition des particules en nombre .....</i>	<i>172</i>
2.1.2 <i>Répartition de la vitesse de particule.....</i>	<i>173</i>
2.1.3 <i>Relation entre vitesse et taille de particule .....</i>	<i>175</i>
2.1.4 <i>Dispersion granulométrique mesurée par DPV 2000.....</i>	<i>176</i>
<b>2.2 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE PARTICULE A L'IMPACT .....</b>	<b>178</b>
2.2.1 <i>Détermination de la vitesse de particule par voie numérique.....</i>	<i>178</i>
2.2.2 <i>Comparaison de la vitesse simulée avec la vitesse expérimentale.....</i>	<i>178</i>
2.2.3 <i>Détermination de la température de particule par voie numérique.....</i>	<i>180</i>
<b>2.3 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT A L'IMPACT.....</b>	<b>181</b>
<b>2.4 CONCLUSION INTERMEDIAIRE.....</b>	<b>182</b>

<b>3 DEFORMATION MACROSCOPIQUE A L'IMPACT DE PARTICULES ELEMENTAIRES ...</b>	<b>183</b>
<b>3.1 MORPHOLOGIE DES SPLATS .....</b>	<b>183</b>
3.1.1 <i>Particules grossières</i> .....	183
3.1.2 <i>Particules fines</i> .....	185
<b>3.2 ETUDE DES REBONDS .....</b>	<b>187</b>
3.2.1 <i>Morphologie des cratères de rebond</i> .....	187
3.2.2 <i>Rendement de projection de la 1<sup>ère</sup> couche rebond</i> .....	188
<b>3.3 TAUX D'ECRASUREMENT .....</b>	<b>191</b>
3.3.1 <i>Méthode</i> .....	191
3.3.2 <i>Taux d'écrasement en fonction de la position dans le jet</i> .....	193
3.3.3 <i>Taux d'écrasement en fonction de la granulométrie</i> .....	194
3.3.4 <i>Conclusion intermédiaire</i> .....	194
<b>4 SIMULATION DE L'IMPACT D'UNE PARTICULE .....</b>	<b>196</b>
<b>4.1 PRESENTATION DU MODELE.....</b>	<b>196</b>
4.1.1 <i>Méthode de calcul</i> .....	196
4.1.2 <i>Propriétés des matériaux et loi de comportement</i> .....	197
<b>4.2 VALIDATION DU MODELE D'IMPACT.....</b>	<b>199</b>
4.2.1 <i>Validation qualitative</i> .....	199
4.2.2 <i>Validation quantitative du modèle</i> .....	201
4.2.3 <i>Discussion</i> .....	203
<b>4.3 DEROULEMENT DE L'IMPACT .....</b>	<b>204</b>
4.3.1 <i>Evolution morphologique</i> .....	204
4.3.2 <i>Approche énergétique de l'impact</i> .....	205
4.3.3 <i>Température et déformation en fin d'impact</i> .....	206
4.3.4 <i>Evolution de la température et de la déformation au cours du temps</i> .....	208
4.3.5 <i>Effet du frottement</i> .....	214
4.3.6 <i>Discussion sur le déroulement de l'impact</i> .....	215
<b>4.4 INFLUENCE DES CONDITIONS D'IMPACT .....</b>	<b>217</b>
4.4.1 <i>Influence de la vitesse d'impact</i> .....	217
4.4.2 <i>Influence de la température initiale de la particule</i> .....	221
4.4.3 <i>Influence de la température du substrat</i> .....	224
4.4.4 <i>Conclusion sur l'impact des conditions initiales</i> .....	227
<b>4.5 DISCUSSION SUR LA SIMULATION A L'IMPACT DE PARTICULE.....</b>	<b>228</b>
4.5.1 <i>Limite de la loi de Johnson-Cook</i> .....	229
4.5.2 <i>Limite de la formulation de frottement</i> .....	230
4.5.3 <i>Importance d'un critère d'adhésion</i> .....	230
<b>5 APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'IMPACT .....</b>	<b>232</b>
<b>5.1 PRESENTATION DE LA LAME MINCE .....</b>	<b>232</b>
5.1.1 <i>Prélèvement de lame mince</i> .....	232
5.1.2 <i>Description générale</i> .....	232
<b>5.2 ETUDE MICROSTRUCTURALE .....</b>	<b>233</b>
5.2.1 <i>Etude microstructurale de la particule</i> .....	233
5.2.2 <i>Changement microstructuraux dans le substrat</i> .....	237
<b>5.3 ETUDE DE L'OXYDE D'ORIGINE.....</b>	<b>240</b>
5.3.1 <i>Oxydation de la particule</i> .....	240
5.3.2 <i>Oxydation du substrat</i> .....	241
<b>5.4 ETUDE DES ZONES D'INTERFACE .....</b>	<b>242</b>
5.4.1 <i>Zone centrale de l'interface</i> .....	243
5.4.2 <i>Zone latérale gauche de l'impact</i> .....	247
5.4.3 <i>Zone latérale droite de l'impact</i> .....	251
5.4.4 <i>Languette de matière latérale</i> .....	252
<b>5.5 DISCUSSION .....</b>	<b>254</b>
5.5.1 <i>Conséquences physico-chimiques de l'impact</i> .....	255
5.5.2 <i>Conséquences du rebond</i> .....	256

CONCLUSION.....	257
Chapitre 6 – Influence de la morphologie de surface sur l’adhérence	
INTRODUCTION.....	261
<b>1 ADHERENCE DES DEPOTS LORS DE LA PROJECTION SUR SUBSTRAT LISSE .....</b>	<b>263</b>
<b>1.1 ALUMINIUM SUR PA6,6.....</b>	<b>263</b>
1.1.1 Adhérence des dépôts Al sur PA6,6 par plot collé.....	263
1.1.2 Faciès de rupture.....	263
1.1.3 Discussion et perspectives sur l’adhérence du couple Al/PA6,6.....	265
<b>1.2 TITANE SUR TA6V.....</b>	<b>268</b>
1.2.1 Adhérence des dépôts Ti sur TA6V par plot collé.....	268
1.2.2 Faciès de rupture.....	269
1.2.3 Discussion et perspectives sur l’adhérence du couple Ti/TA6V.....	273
<b>1.3 DISCUSSION GENERALE SUR L’ADHERENCE .....</b>	<b>275</b>
<b>2 INFLUENCE DU PRETRAITEMENT DE SURFACE DU SUBSTRAT SUR L’ADHERENCE DES DEPOTS .....</b>	<b>276</b>
<b>2.1 INTRODUCTION AUX PROCEDES DE MODIFICATION MORPHOLOGIQUE DE SURFACE.....</b>	<b>276</b>
2.1.1 Le sablage.....	276
2.1.2 La structuration laser.....	277
<b>2.2 EFFET DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES DU SUBSTRAT PA6,6 .....</b>	<b>278</b>
2.2.1 Modification de surface de substrat par sablage.....	278
2.2.2 Modification de surface de substrat par structuration de surface sur PA6,6.....	281
2.2.3 Projection sur substrat modifié morphologiquement.....	283
<b>2.3 EFFET DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES DU SUBSTRAT TA6V .....</b>	<b>286</b>
2.3.1 Sablage .....	286
2.3.2 Structuration de surface par laser.....	289
<b>2.4 CONCLUSION ET DISCUSSION SUR LA VARIATION MORPHOLOGIQUE DES SUBSTRATS.....</b>	<b>295</b>
2.4.1 Rapport entre la taille des particules et la dimension des structures lasers.....	295
2.4.2 Pollution induites par les prétraitements de surface .....	297
CONCLUSION.....	298
CONCLUSION GENERALE.....	299
ANNEXES.....	307
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	321
PUBLICATIONS.....	333

### Nomenclature des grandeurs physiques

$A_p$	Surface de la particule
$A$	Aire de la section en sortie de la buse
$A^*$	Aire de la section à l'étranglement de la buse
$C_d$	Coefficient de traînée
$C_p$	Chaleur spécifique du matériau ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
$C_{pg}$	Capacité thermique massique du gaz ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
$\Delta$	Epaisseur de la zone d'onde de choc (mm)
$D_e$	Diamètre de la buse en sortie (mm)
$d_p$	Diamètre de la particule (mm)
$\gamma$	Chaleur spécifique du gaz ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
$\lambda_g$	Conductivité thermique du gaz ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
$\mu_g$	viscosité dynamique ( $Kg.m^{-1}.s^{-1}$ )
$M$	Nombre de Mach
$M_e$	Nombre de Mach à la sortie de la buse
$Nu$	Nombre de Nusselt
$Pr$	Nombre de Prandtl

Nomenclature liée à la loi de Johnson-Cook :

$A$	Module d'élasticité (MPa)
$B$	Coefficient d'érouissage linéaire (MPa)
$C$	Coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation
$n$	Coefficient d'érouissage non-linéaire
$m$	Coefficient d'adoucissement thermique
$\dot{\epsilon}_0$	Taux de déformation de référence
$T_0$	Température de référence
$T_f$	Température de fusion

Nomenclature liée à la loi de Mie-Grüneisen :

$\Gamma_0$	Coefficient de Grüneisen
$C_0$	Vitesse du son dans le matériau ( $m.s^{-1}$ )
$s$	Coefficient de pente de Hugoniot

# Introduction Générale



## Introduction générale

L'obtention de dépôts épais passe généralement par des procédés de projection thermique, famille dont la projection dynamique par gaz à froid ou « cold spray » fait partie. Les propriétés visées des dépôts peuvent être diverses : mécaniques, tribologiques, électriques, thermiques, photocatalytiques,... Ainsi, le domaine des dépôts sur pièces touche de larges secteurs industriels tels que l'aéronautique, l'automobile, le biomédical, l'énergie ou l'environnement.

La projection thermique permet de réaliser des dépôts fins ou épais selon la taille des poudres projetées, souvent d'un ordre de grandeur équivalent à la dizaine de microns. Leur épaisseur, pouvant atteindre le cm, est une singularité de la projection thermique. Pour la projection cold spray, les particules sont propulsées à des vitesses élevées (d'environ  $400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $1200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Cette propulsion, via un gaz sous pression, conserve la poudre à l'état solide pendant le vol. Les premières particules arrivent en collision avec la pièce engendrant une forte interaction entre les deux matériaux. Le choc entraîne la déformation d'un des deux corps, voire des deux, ainsi que son adhérence. S'ensuit la construction du dépôt par accumulation de particules se déformant les unes sur les autres.

Historiquement limité à des couples particule/substrat métalliques, le cold spray a évolué technologiquement et son intérêt industriel s'est étendu à une gamme de métaux plus large ainsi qu'à des matériaux non métalliques tels que les polymères voire les céramiques. Les mécanismes d'adhérence, conduits par la déformation à l'impact, sont étayés par de nombreuses études pour quelques systèmes particule/substrat. Il y figure deux mécanismes principaux intervenant dans la tenue du dépôt sur le substrat. Le premier est un ancrage mécanique de la particule. En effet, la déformation du substrat bloque le retrait du dépôt. La seconde est d'ordre physico-chimique et, plus particulièrement, métallurgique grâce à un contact intime entre les matériaux suite à l'impact.

La thèse porte sur la liaison entre le substrat et le dépôt en cold spray. Deux systèmes « matériaux » sont choisis, l'un favorisant l'ancrage mécanique, l'autre les liaisons métallurgiques. En effet :

- L'ancrage mécanique est favorisé quand le substrat est plus mou que la particule. De plus, pour se prévaloir de toutes liaisons physico-chimiques prépondérantes, la nature des matériaux employés est différente. La projection d'aluminium sur matériaux polymère de type polyamide 6,6 a donc été choisie. La métallisation de polymère par cold spray n'est encore qu'à ses prémices et peu d'études mentionnent la réalisation de tels revêtements ;

- La liaison métallurgique est, à l'opposé, favorisée par le choix d'un substrat plus rigide que la particule. Un couple de matériaux, métallurgiquement proche, est choisi afin de valoriser l'affinité chimique. La sélection se porte sur une poudre de titane projetée sur un substrat plus dur en alliage de titane TA6V.

Comprendre les mécanismes de liaison passe tout d'abord par une étape d'élaboration des dépôts. Ensuite, il s'agit d'observer les phénomènes entrant en jeu aux interfaces pour les deux types de mécanismes de liaison favorisés. L'ancrage mécanique est un phénomène à l'échelle de la particule alors que la liaison métallurgique est plus locale, allant jusqu'à l'échelle nanométrique. Microscopie multi-échelle ou imagerie X permet de voir les répercussions du procédé sur la

liaison revêtement/dépôt. Dans les deux cas, l'impact donc la déformation mécanique des matériaux, est à l'origine de ces liaisons. Comprendre son déroulement est accessible par la simulation numérique de l'impact de particule. Cette analyse nécessite, au préalable, l'acquisition des conditions initiales de l'impact par voie expérimentale ou simulée.

Cette étude est découpée en six chapitres :

Un premier chapitre, bibliographique, portera sur les mécanismes d'adhérence. Il y sera également présenté les principes du procédé cold spray, que ce soit pour la métallisation de polymères ou le dépôt sur métaux.

Le deuxième chapitre présentera les matériaux utilisés pour cette étude, c'est-à-dire de la poudre d'aluminium et de titane ainsi que, en guise de substrats, du polyamide 6,6 et du TA6V, sous forme de plaques. Les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de revêtements, qu'il a souvent été nécessaire d'aménager, seront également abordées.

Le troisième chapitre portera sur l'élaboration et l'optimisation des dépôts grâce à la variation de paramètres « procédé » tels que la pression et la température de gaz porteur, la distance de projection ou, encore, la vitesse d'éclairement. L'influence des propriétés intrinsèques au substrat (propriétés mécaniques du PA6,6) et à la poudre (granulométrie du titane), lors de la projection, seront également étudiées.

Le quatrième chapitre sera ciblé sur la liaison mécanique entre le dépôt d'aluminium et le substrat PA6,6. L'interface devra, dans un premier temps, être définie grâce à des méthodes d'observation bidimensionnelles et tridimensionnelles (laminographie). Après avoir caractérisé les paramètres physiques de l'impact, tels que la vitesse des particules ou la température de surface de façon expérimentale, la liaison mécanique sera étudiée en découplant les deux étapes de formation du dépôt. En effet, on distingue :

- Le contact particule/substrat qui va former la base du dépôt. Cet aspect sera abordé par l'étude de l'impact de particules élémentaires. L'analyse d'image sera employée pour décrire la morphologie de l'interface au travers de la rugosité ;
- Le contact particule/particule correspondant à la construction du dépôt. L'impact de particules successives peut engendrer des modifications de l'interface. Un regard sur la cohésion des particules sera porté par une description du gradient de porosité. Enfin, une confrontation avec un substrat plus commun, métallique, sera effectuée.

Le cinquième chapitre étudiera la liaison métallurgique du couple Ti/TA6V. Les liaisons métallurgiques, conférant la bonne tenue du dépôt, dépendent de la déformation à l'impact de la particule. Après avoir mesuré les différentes conditions de l'impact (vitesse, température de particule, etc.), une attention sera portée à la déformation des particules élémentaires. Cette description sera qualitative mais également quantitative avec l'emploi du critère de taux d'écrasement. Les mécanismes de déformation seront éclairés par la simulation de l'impact de particule élémentaire. Enfin, une approche plus locale de l'interface conduira, par la technique de la microscopie en transmission, à observer les conséquences de l'impact sur la microstructure des matériaux et à déterminer la nature des liaisons formées. La structure de cette partie est fondée sur la relation entre procédé, déformation mécanique et physico-chimie.

Enfin, le sixième chapitre portera sur la résistance des interfaces à l'arrachement au moyen de l'essai d'adhérence statique dit par plot collé. L'adhérence des revêtements sera quantifiée et une attention particulière sera portée à la description des faciès de rupture. L'effet de la morphologie de la surface sur la projection et sur l'adhérence sera entrevu au cours de ce chapitre. Cette morphologie à l'origine plane, sera modifiée de façon aléatoire par sablage ou de façon maîtrisée par la réalisation de motifs par structuration laser.

Ces travaux de recherche scientifique s'inscrivent également dans un cadre industriel. Cette thèse n'est qu'une pierre posée au sein d'un projet de construction plus massif pour lequel de nombreux artisans se sont mis à l'ouvrage. En effet, des industriels ainsi que des centres de recherche ont été réunis au sein d'un projet dénommé REGAL (Revêtements Epais à Gain environnementAL). Le domaine automobile (Renault, CBP) et celui du biomédical (2PS) sont réunis. Ces industriels sont accompagnés par deux organismes de recherche : l'ENISE et le Centre des Matériaux de MINES ParisTech. Ce projet porte sur deux technologies de projection thermique: le « cold spray » et le CCDS (« Computer Controlled Detonation Spraying »). Elles sont qualifiées de « propre » dans le domaine du traitement de surface en regard aux autres types de traitements tels que les procédés électrochimiques. Ce point explique en partie la connotation environnementale du projet. L'autre gain environnemental concerne les applications directes des revêtements. Par exemple, un allègement du poids de véhicules automobiles par un traitement de surface optimisé permettrait de diminuer le rejet de CO<sub>2</sub>.

# Chapitre 1

## Apports bibliographiques



## Introduction

Cette partie apporte des éléments bibliographiques permettant d'aborder cette étude. D'autres sont amenés de façon plus clairesemée au gré des chapitres.

La liaison et les mécanismes y menant sont au cœur du sujet. Une première partie apporte un éclairage sur la notion théorique de l'adhésion. Une présentation des principaux essais de caractérisation, servant à quantifier la tenue de la liaison, est également donnée.

Le procédé cold spray est ensuite présenté. Après une description succincte de son fonctionnement, cette partie expose la palette du possible c'est-à-dire, la variété de matériaux pouvant être déposés. Enfin, l'état de l'art sur les types de liaisons engendrés par le procédé cold spray est exposé.

Les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> parties se concentrent sur certains matériaux utilisés en cold spray : les matériaux polymères et le titane respectivement. Après une présentation de ces matériaux, leur cas particulier d'utilisation en projection cold spray est abordé. Leur nature implique des liaisons et des mécanismes d'adhésion différents.

Enfin, une dernière partie dresse un état de l'art de la simulation de l'impact en cold spray allant de la séquence de vol de particule à l'impact à proprement parler.

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
<b>1 ADHESION .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 THEORIES DE L'ADHESION .....</b>	<b>15</b>
1.1.1 <i>Les liaisons atomiques ou moléculaires.....</i>	15
1.1.2 <i>Ancrage mécanique.....</i>	15
1.1.3 <i>Théorie de la diffusion .....</i>	16
1.1.4 <i>Autres théories .....</i>	16
<b>1.2 QUANTIFICATION DE L'ADHERENCE DES DEPOTS .....</b>	<b>17</b>
1.2.1 <i>Essai plot collé.....</i>	17
1.2.2 <i>Essai de flexion .....</i>	17
1.2.3 <i>Essai de rayage.....</i>	17
1.2.4 <i>Indentation interfaciale.....</i>	18
1.2.5 <i>Essai par choc laser LASAT® (« LAser Shock Adhesion Testing »).....</i>	18
1.2.6 <i>Autres essais d'adhérence.....</i>	18
<b>2 LE PROCEDE COLD SPRAY .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 CONTEXTE .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 PRINCIPE.....</b>	<b>19</b>
2.2.1 <i>Cold spray et projection thermique.....</i>	19
2.2.2 <i>Présentation du système.....</i>	20
<b>2.3 PRINCIPALES UTILISATIONS DE MATERIAUX.....</b>	<b>22</b>
2.3.1 <i>Utilisation de matériaux métalliques .....</i>	22
2.3.2 <i>Utilisation de matériaux céramiques .....</i>	23
2.3.3 <i>Utilisation de matériaux polymères .....</i>	23
<b>2.4 TYPE DE LIAISONS CREES EN COLD SPRAY .....</b>	<b>23</b>
2.4.1 <i>Phénoménologie de l'impact.....</i>	23
2.4.2 <i>Ancrage mécanique en cold spray .....</i>	26
2.4.3 <i>Liaison métallurgique .....</i>	27
<b>3 REALISATION DE DEPOTS METALLIQUES SUR MATERIAUX POLYMERES.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1 CARACTERISTIQUES D'UN SUBSTRAT POLYMERE PA6,6 .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2 DEPOT SUR MATERIAUX POLYMERES .....</b>	<b>30</b>
3.2.1 <i>Procédés atomistiques.....</i>	30
3.2.2 <i>Les procédés granulaires .....</i>	31
<b>3.3 PROJECTION COLD SPRAY SUR MATERIAUX POLYMERES .....</b>	<b>31</b>
<b>4 REALISATION DE DEPOTS DE TITANE .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 PRESENTATION DU TITANE ET DE SES ALLIAGES.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2 COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE .....</b>	<b>34</b>
4.2.1 <i>Effet de la microstructure.....</i>	34
4.2.2 <i>Température et vitesse de sollicitation.....</i>	34
4.2.3 <i>Comportement à l'impact.....</i>	35
4.2.4 <i>Superplasticité.....</i>	35
<b>4.3 PROJECTION COLD SPRAY DE TITANE.....</b>	<b>36</b>
<b>5 SIMULATION EN COLD SPRAY .....</b>	<b>37</b>
<b>5.1 SIMULATION DU VOL DES PARTICULES.....</b>	<b>37</b>
5.1.1 <i>Ecoulement de gaz dans la buse de Laval.....</i>	38
5.1.2 <i>Interaction du flux gazeux avec le substrat .....</i>	38
5.1.3 <i>Interaction de la poudre dans le flux gazeux.....</i>	39
5.1.4 <i>Echauffement de la particule.....</i>	40
<b>5.2 SIMULATION DE L'IMPACT D'UNE PARTICULE .....</b>	<b>41</b>
<b>5.3 SIMULATION DE LA CONSTRUCTION D'UN DEPOT .....</b>	<b>42</b>

# 1 Adhésion

Le terme adhésion désigne les interactions qui se mettent en place lors d'un contact intime entre deux surfaces et qui leur permettent de se maintenir entre elles. Les phénomènes d'adhésion s'expliquent par la création de liaisons d'ordre chimique, physique et/ou mécanique.

L'adhérence désigne, quant à elle, la force nécessaire pour séparer les deux surfaces. Elle est obtenue par différents essais consistant à mesurer la résistance à la séparation.

La réalisation de liaisons dans le cadre de dépôts de projection fait intervenir plusieurs théories dites de l'adhésion. Une première partie présente succinctement ces différentes théories. Une seconde est portée sur les méthodes le plus couramment employées pour mesurer l'adhérence de dépôts.

## 1.1 Théories de l'adhésion

### 1.1.1 Les liaisons atomiques ou moléculaires

Lorsqu'un contact suffisamment intime entre deux surfaces ( $< 0,5\text{nm}$ ) est réalisé, une interaction entre les atomes ou les molécules se crée. Suivant leur affinité, une liaison chimique ou physique entre les surfaces peut alors se former.

Les liaisons de nature chimiques impliquent une liaison interatomique. Elles sont caractérisées comme fortes et peuvent être de 3 types : ionique, covalente ou métallurgique. Les forces covalentes ou ioniques sont d'énergie élevée (supérieure à  $1000\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [WEI95]. Les liaisons métallurgiques ont des niveaux d'énergie plus faibles, compris entre 110 et  $260\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les liaisons physiques sont des liaisons intermoléculaires. Elles sont caractérisées comme faible, leur énergie étant inférieure à  $50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On distingue les liaisons de Van Der Waals et les liaisons hydrogène [WEI95].

### 1.1.2 Ancrage mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique est la plus ancienne pour expliquer la tenue d'un assemblage. Développée par Mac Bain en 1926, l'ancrage mécanique s'explique par la pénétration de la matière dans des aspérités ou des porosités de la surface d'un substrat. Suivant la morphologie ou la dimension des aspérités, les forces transmises par l'ancrage mécanique peuvent être différentes [WEI95]. Une transition ou interface est plus ou moins épaisse suivant la dimension des aspérités et permet de donner l'appellation zone d'interface « composite » [KIN87].

La topologie de surface du substrat au travers, par exemple, de la rugosité est directement liée à la capacité d'ancrage des matériaux déposés. Une augmentation de la rugosité est souvent considérée comme favorable à l'adhérence d'un dépôt. Ces résultats sont à nuancer puisque l'augmentation de la surface de contact favorise également la capacité de création de liaisons physico-chimiques en multipliant les sites de liaisons possibles. L'ancrage mécanique n'est donc pas le seul paramètre affecté par la modification topographique du substrat [KIN87] [DAR03].



### 1.1.3 Théorie de la diffusion

La diffusion de matériaux induit la présence d'une zone de transition plus ou moins épaisse entre les deux matériaux à assembler. La théorie de la diffusion est fondée sur les règles de la diffusion atomique classique exprimées par la loi de Fick. La diffusion peut être à l'état solide ou à l'état liquide. Dans les deux cas, elle est régie par le temps et est thermodynamiquement activée.

La diffusion à l'état solide s'effectue principalement sous un mécanisme interstitiel ou lacunaire [MEH07]. Les défauts du cristal (joint de grains, dislocations...) peuvent servir de chemin à la diffusion, accélérant celle-ci dans ces zones particulières. La diffusion à l'état solide peut être dite forcée lorsque les zones en contact exercent une pression l'une sur l'autre. La diffusion à l'état liquide est, quant à elle, régie par l'équation de Stokes-Einstein et est beaucoup plus rapide.

La diffusion dans le cas particulier des polymères est à souligner. Dans ce cas, ce sont des macromolécules qui sont soumises à la diffusion et non plus des atomes. Il y a alors interpénétration des bouts de chaînes de polymères créant une interface épaisse ou interphase. La diffusion opère essentiellement en conditions de contact polymère/polymère. Quelques cas de diffusion aux interfaces polymère/métal sont relevés mais les techniques de mise en œuvre de l'assemblage sont particulières et font partie de la catégorie des dépôts atomistiques (chapitre 1§3.2.1) [KIN87].

### 1.1.4 Autres théories

D'autres théories sont moins développées dans le cas d'une liaison par projection cold spray. Néanmoins, en raison des couples de matériaux utilisés ici et notamment la métallisation de polymère, il est utile de les évoquer.

- Théorie acido-basique

L'approche acido-basique ou donneur-accepteur décrit la création de liaisons comme étant une réaction entre une surface à caractère acide et une autre, basique. Cette approche porte essentiellement sur les matériaux organiques mais aussi les oxydes. La surface des métaux possède une couche d'oxyde qui peut réagir avec les groupements fonctionnels d'un polymère, par exemple.

- Théorie thermodynamique

La théorie thermodynamique autrement appelée théorie du mouillage implique l'existence d'une phase liquide. La tension de surface respective des matériaux va permettre, plus ou moins aisément, d'assurer un bon contact de phase liquide mouillant le substrat. La théorie du mouillage implique la création d'interactions longue distance de type physique.

- Théorie électronique

La théorie électronique est applicable aux surfaces pouvant générer des charges électrostatiques notamment dans le cas de certains oxydes et d'un polymère. Il y a formation d'un condensateur entre les deux surfaces demandant une énergie pour les séparer.

## 1.2 Quantification de l'adhérence des dépôts

De nombreux essais permettent de quantifier l'adhérence de dépôts. Plus de 200 techniques sont répertoriées [MIT95].

Les essais d'adhérence sont difficilement comparables entre eux. Ils ne sollicitent pas l'interface de la même manière. Par exemple, l'accès à l'adhérence peut se faire de façon directe avec des sollicitations en traction ou cisaillement, de manière indirecte où la contrainte exercée est plus complexe ou encore par des essais de propagation de fissure [WEI95]. Les essais d'adhérence peuvent également être différenciés par la vitesse de sollicitation exercée: quasi statique ou dynamique. Enfin, l'aspect destructif ou non-destructif peut être abordé. Les essais les plus couramment utilisés pour caractériser des dépôts par projection thermique sont présentés ici.

### 1.2.1 Essai plot collé

L'essai par plot collé est un essai quasi statique uniaxial sollicitant l'interface en traction. Cet essai est répandu en industrie pour sa facilité de mise en œuvre et son accès rapide à l'adhérence. La norme ASTM C633 encadre cet essai [C633]. Il consiste en un assemblage de plots, l'un est de la même nature que le substrat et le revêtement y est projeté, l'autre est collé sur la face supérieure du revêtement. Une contrainte de traction est exercée jusqu'à la rupture du matériau. La rupture doit se faire à l'interface substrat/revêtement pour que l'essai soit validé. La principale limite de cet essai est la résistance mécanique de la colle employée. Si celle-ci est inférieure à la valeur d'adhérence du dépôt sur le substrat alors la rupture s'effectue dans la colle. Une autre limite apparaît lors de l'essai sur revêtements poreux, la colle peut pénétrer dans les pores et modifier les propriétés d'interface. Pour que l'essai soit considéré comme conforme, la colle ne doit pas atteindre l'interface. La valeur d'adhérence correspond à la contrainte exercée à la rupture sur la surface du plot d'un diamètre de 25mm (équation 1.1).

$$\text{Adh\u00e9rence (MPa)} = F \text{ (N)} / S \text{ (mm}^2\text{)} \quad \text{Eq (1.1)}$$

La non-reproductibilité des résultats est régulièrement désignée comme une faiblesse de cet essai. L'alignement des plots doit être parfait afin d'éviter un phénomène de cisaillement dans les contraintes exercées.

### 1.2.2 Essai de flexion

L'essai de flexion 3 ou 4 points permet de soumettre le dépôt à deux sollicitations différentes : une sollicitation en compression ou en traction [OGA08]. Il est également possible, en réalisant un assemblage symétrique, de contraindre l'interface substrat/dépôt en cisaillement pur [BEY00].

### 1.2.3 Essai de rayage

L'essai de rayage [BUL05] consiste à déplacer une pointe sur la surface d'un revêtement mince. Une force croissante normale au déplacement est appliquée sur la pointe. A partir d'un seuil, la contrainte mène à la décohésion de l'interface. Cet essai reste qualitatif, la donnée quantitative étant difficile à extraire. Un mode d'endommagement est identifiable par l'observation des sillons résultants de l'essai [DAR03].

Une variante de l'essai de rayage consiste à solliciter en cisaillement une particule individuelle projetée sur un dépôt (splat) [CHR10] [GOL11-B] [DES13]. Des informations quantitative (résistance au cisaillement) et qualitative sont extraites de ce type d'essai. Différents régimes d'adhérence peuvent également être identifiés [GOL11-B].

### *1.2.4 Indentation interfaciale*

L'essai d'indentation interfaciale consiste à poinçonner l'interface d'un échantillon avec une pointe de type Vickers sur une coupe métallographique. Une fissure semi circulaire est créée dans le plan de l'interface. La force nécessaire pour amorcer puis pour la propager est relevée permettant de remonter à la ténacité de l'interface [BIN10]. Cet essai donne une information locale sur l'adhérence.

### *1.2.5 Essai par choc laser LASAT<sup>®</sup> (« LAser Shock Adhesion Testing »)*

Cet essai est fondé sur le décollement induit par une onde de choc, créée par un laser, qui sollicite l'interface de manière dynamique. La vitesse de déformation est en effet supérieure à  $10^6 \text{s}^{-1}$ . Il se forme une décohésion de l'interface qui se traduit par une fissure en coupe ou par un bombé en surface du dépôt (dans ce dernier cas, le dépôt a subi une déformation plastique). L'utilisation de système comme l'interférométrie permet de détecter la décohésion de l'interface par analyse des ondes de chocs propagées dans le matériau. Cet essai peut être utilisé pour solliciter des particules individuelles en quantifiant, par exemple, le nombre de particules résiduelles après un choc à une densité de puissance laser définie.

### *1.2.6 Autres essais d'adhérence*

D'autres essais sont relevés ici :

- Les essais de pelage sont couramment décrits comme essais d'adhérence. Ils sont rarement utilisés en cold spray du moins dans le domaine de la R&D, l'essai n'étant que qualitatif et d'une sollicitation complexe ;
- Un essai original dénommé « Tubular coating tensile test » consiste à revêtir deux plots alignés et mis bout à bout [BIN10]. Le revêtement est projeté sur la périphérie de ces deux plots. Ces derniers sont ensuite contraints en traction qui provoque une rupture dans le dépôt. Cet essai permet de quantifier la cohésion d'un dépôt ;
- Un essai d'adhérence utilise un laser pour cyclothermiquement un dépôt [POI12]. Les vitesses de montée ( $55^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ou descente en température sont très élevées. La différence de coefficient de dilatation thermique, entre substrat et dépôt, provoque l'écaillage du dépôt.

## 2 Le procédé cold spray

Cette partie a pour but de présenter le procédé cold spray. Après avoir exposé le contexte de la découverte de ce procédé et son positionnement dans le milieu de la projection thermique, son principe physique est abordé. Une attention particulière est ensuite portée sur les principales variables de fonctionnement du procédé et sur les différents types de matériaux pouvant être employés. Enfin, les mécanismes d'adhésion des dépôts cold spray sont présentés.

### 2.1 Contexte

La projection thermique par gaz froid, autrement appelé « cold spray », a été découverte à l'Institut de Mécanique Théorique et Appliqué de l'Académie des Science Russe de Novosibirsk au début des années 80 par l'équipe de Anatolii Papyrin [PAP07]. Lors d'essais en soufflerie sur le comportement de pièces soumises à un flux gazeux comportant des particules, certaines de ces pièces ont vu un revêtement se construire. Le flux gazeux emportant les particules à des vitesses supersoniques est à l'origine de la réalisation de ces dépôts. Cette technologie permet d'obtenir des rendements de projection approchant les 100%.

Après une ouverture sur le marché mondial avec des brevets aux Etats-Unis en 1994 et en Europe en 1995, le cold spray s'est peu à peu démocratisé pour de nos jours se retrouver dans le milieu industriel. Irissou et al. [IRI08] résument l'évolution de cette technologie au travers, par exemple, du nombre de brevets ou d'articles concernant ce sujet. En France, les principaux acteurs sont décrits dans l'article de Ducos et al. [DUC11].

Les équipements cold spray peuvent se distinguer en deux catégories : le cold spray haute et basse pression. Le premier atteint des pressions jusqu'à 4MPa donc des hautes vitesses de flux gazeux. La température en service est également plus élevée pouvant atteindre 1000°C. Ces paramètres de projection permettent l'emploi d'une large gamme de matériaux au détriment de la mobilité du système (encombrement, poids de pistolet de projection...). Le système basse pression, plus récent, offre cette mobilité. C'est un système portatif dont les paramètres de projection sont plus bas en pression et en température. Plusieurs catégories d'équipement sont proposées suivant les besoins industriels. Quatre acteurs produisant des équipements cold spray se partagent dorénavant le marché :

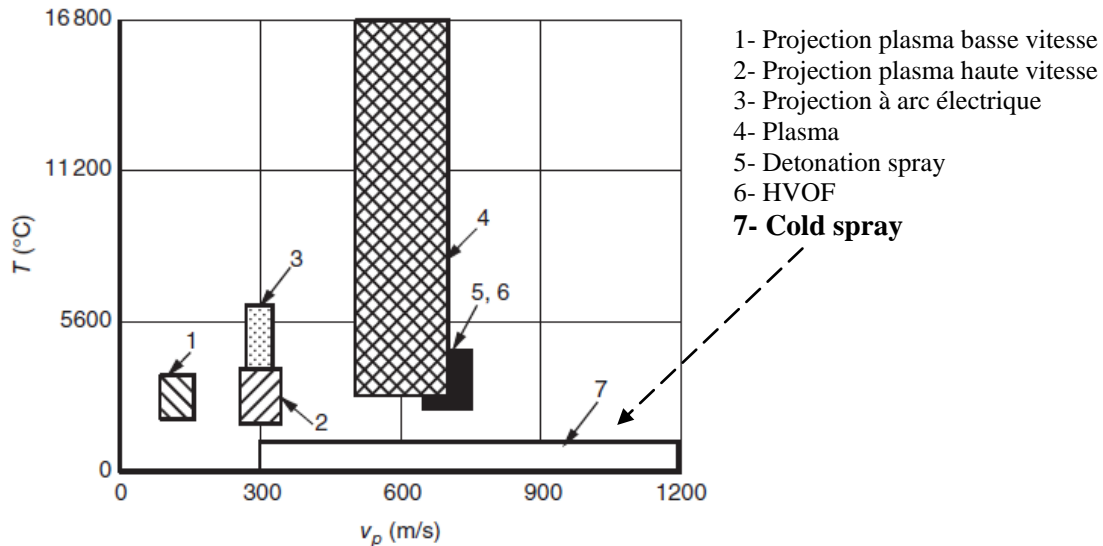
- Oerlikon après le rachat de l'activité à Sultzer Metco (Suisse) ;
- Impact (Allemagne);
- Centerline (Canada);
- Plasma Giken (Japon).

### 2.2 Principe

#### 2.2.1 Cold spray et projection thermique

Dans le domaine de la projection thermique, deux types d'énergies conduisent à l'adhérence d'une particule : l'énergie cinétique et l'énergie thermique. L'énergie cinétique est régie par la capacité du système à porter à haute vitesse les particules. L'énergie thermique est apportée par un échauffement de la poudre avant ou en cours de vol avant d'atteindre sa cible. Les différents procédés de projection thermique possèdent des zones de vitesse et de températures qui leur sont propres (figure 1.1).

La projection cold spray privilégie l'énergie cinétique par rapport à l'énergie thermique pour l'adhérence des particules. Cette haute vitesse en fait sa particularité et sa basse température son principal atout. En effet, la température atteinte par les particules reste en deçà de la température de fusion conférant un maintien de la microstructure d'origine et évitant des phénomènes d'oxydation ou de nitruration pouvant être néfaste à l'application finale.



### 2.2.2 Présentation du système

Des particules sous forme de poudre sont projetées à haute vitesse sur une cible. Cette haute vitesse est donnée par un flux gazeux sous haute pression passant dans un pistolet de projection (figure 1.2). L'emploi d'une buse dite de Laval (convergent-divergent) permet d'accélérer la vitesse des gaz en sortie de pistolet. La poudre qui y est injectée est accélérée et peut atteindre des vitesses comprises entre environ  $400\text{m.s}^{-1}$  et  $1200\text{m.s}^{-1}$ . Les particules sont essentiellement de nature métallique et leur taille granulométrique est généralement comprise entre  $10\mu\text{m}$  et  $50\mu\text{m}$ . Lors de l'impact avec le substrat, la particule et/ou le substrat se déforment plastiquement. Lorsque la particule se trouve dans une gamme de vitesse adéquate, elle peut adhérer au substrat. L'empilement successif de ces particules mène à la construction d'un dépôt.

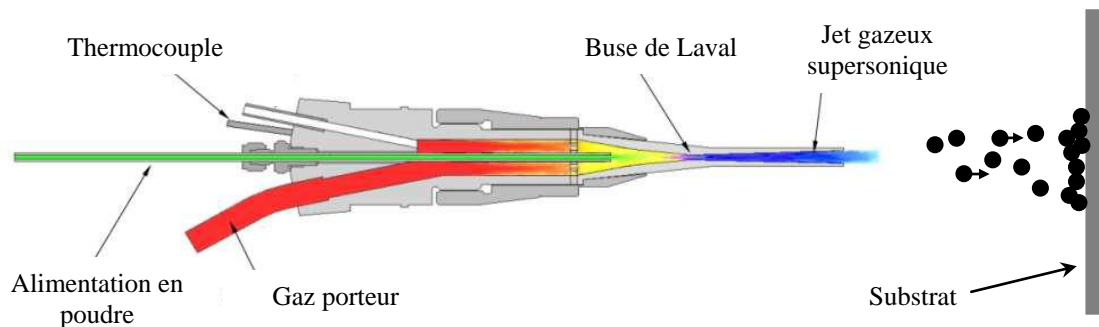


Figure 1.2 : Schéma du pistolet de projection cold spray [CGT].

### 2.2.2.1 Gamme de vitesse de projection

La vitesse de projection est délimitée par une borne basse appelée vitesse critique [ASS03] où la particule commence à adhérer et par une borne haute de vitesse où un phénomène d'érosion apparaît (figure 1.3) [SCH06]. A l'intérieur de cette zone, appelée fenêtre de projection, l'adhésion l'emporte sur le phénomène de rebond induit par le retour élastique des matériaux sollicités [WU05].

La séquence de projection cold spray mène tout d'abord à une interaction extrêmement dynamique particule/substrat puis à une interaction particule/particule. C'est dans cette seconde étape que se déroule la construction du dépôt. Ces deux interactions possèdent des vitesses critiques qui leur sont propres. Il existe donc 2 vitesses critiques [LEE07] puisque les couples de matériaux interagissant entre eux sont différents.

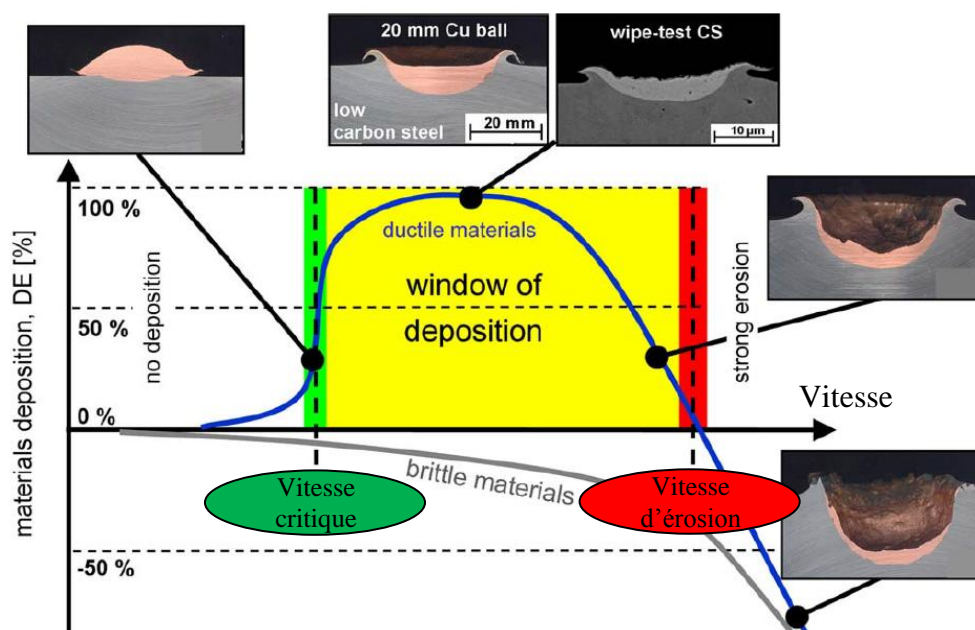


Figure 1.3 : Corrélation schématique entre la vitesse de projection et le rendement de projection [SCH09].

### 2.2.2.2 Principales variables

La vitesse des particules est le paramètre clef de la projection cold spray. Plusieurs facteurs affectant la vitesse des particules sont énumérés ci-dessous:

- La pression et température de gaz porteur. Ces deux paramètres régissent directement la vitesse des particules (chapitre 1§5.1) ;

- La morphologie des buses du pistolet de projection cold spray. Le flux n'est pas homogène dans la buse. Un gradient de vitesse est, par exemple, visible entre les particules situées au centre et en bordure de la buse de projection [GIL99] [WU05-B]. Le dimensionnement des buses modifie cet écoulement gazeux. Le dimensionnement va également dans le sens de la miniaturisation permettant un accès dans des zones étroites [SOV13-A] [SOV13-B] ;

- La nature du gaz porteur. L'azote est le plus couramment utilisé. L'hélium est également employé permettant d'atteindre des vitesses de gaz plus élevées qu'avec de l'azote. L'air pur, en revanche, conduit à des vitesses nettement inférieures et à une oxydation mais est attractif pour sa simplicité d'utilisation et son coût [GIL99]. Les procédés basse pression ouvrent la possibilité d'emploi de l'air comme gaz de projection à l'oxydation près ;



- La distance de projection. Cette distance entre la sortie de buse et le substrat joue sur la vitesse des particules, la largeur de marque du dépôt ou l'onde de choc sur le substrat (chapitre 1§5.1) [LI07-B] [PAT07] ;

- La morphologie des poudres. L'utilisation de poudres irrégulière permet d'atteindre des vitesses plus élevées que lors de l'emploi de poudres sphériques. L'utilisation d'une poudre irrégulière pourrait également augmenter la composante mécanique de la liaison [XIO09].

Essentiellement fondées sur la vitesse de la poudre à l'impact, les études cold spray s'ouvrent sur la température de particule et celle du substrat. Ces deux températures sont fonction de celle du gaz porteur. L'élévation de la température des particules est également possible via des systèmes de préchauffage de poudre. La température du substrat, quant à elle, peut varier grâce à des systèmes de préchauffages avant projection.

### 2.3 Principales utilisations de matériaux

La gamme de vitesse de projection cold spray est dépendante des propriétés thermomécaniques des matériaux employés. La projection étant fondée sur la déformation des matériaux, un comportement ductile favorise l'adhésion. Les matériaux métalliques sont donc les plus employés en cold spray. Néanmoins, les matériaux polymères et céramiques font l'objet d'une attention particulière mais restent encore au stade de développement.

#### 2.3.1 Utilisation de matériaux métalliques

La projection cold spray est essentiellement ciblée sur l'usage de matériaux métalliques, que ce soit pour les particules comme le substrat. Une gamme de vitesse critique pour les différents métaux est présentée en figure 1.4 [SCH06]. Elle n'est qu'indicative.

La structure cristallographique du matériau employé traduit la facilité de construction d'un dépôt par cold spray [VLC05]. De façon générale, les métaux de type cubique-face-centré sont facilement projetables due à une forte compacité et à la présence de nombreux plans de glissement. A taux de compacité égal, les microstructures de type hexagonal compact comme la phase alpha du titane possèdent moins de plans de glissement. Ces matériaux réclament des paramètres de projection cold spray plus sévères. Enfin les matériaux cubique-base-centré ont une compacité et un nombre de plan de glissement plus faible encore. Leur déformation limitée rend la projection plus ardue encore.

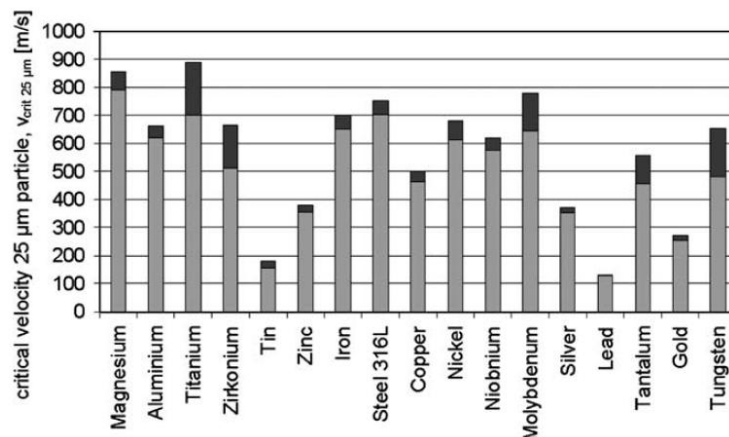


Figure 1.4 : Gamme de vitesse critique pour différentes natures de matériaux projetés pour un diamètre de particule de 25µm [SCH06].

### 2.3.2 Utilisation de matériaux céramiques

Les matériaux céramiques étant de nature fragile, ils ne conduisent pas à une construction efficace des dépôts (figure 1.3). Néanmoins, quelques cas notamment de dépôts de  $\text{TiO}_2$  sont notifiés [KLI10] mais les mécanismes de liaison restent encore méconnus. Leur ancrage mécanique dans un substrat ductile ou polymère [BUR06] permet d'obtenir quelques couches d'épaisseur de particules.

Le mélange d'une poudre céramique avec une poudre métallique est une solution pour la réalisation de dépôts avec des céramiques. La projection de mélange permet de piéger les particules céramiques dans le dépôt métallique et mène à un revêtement composite [LEE05] [SOV09] [WAN10]. Les particules céramiques sont alors utilisées, par exemple, comme renforts ou pour des applications tribologiques.

### 2.3.3 Utilisation de matériaux polymères

Les matériaux polymères sont projetables lorsqu'ils sont utilisés en tant que poudre [XU06]. Son utilisation en tant que substrat est plus difficile et fait l'objet de la partie 1.3.

## 2.4 Type de liaisons créés en cold spray

La liaison entre le dépôt et le substrat est induite par une déformation dynamique engendrée lors de l'impact. Le comportement des matériaux lors de cet impact est décrit dans une première partie. Ensuite les deux hypothèses de liaison sont développées : l'ancrage mécanique et la liaison métallurgique [HUS08].

### 2.4.1 Phénoménologie de l'impact

L'impact en cold spray engendre des déformations intenses dans des temps extrêmement courts, de l'ordre de  $10^5$  à  $10^8 \text{s}^{-1}$ . Deux phénomènes, qui vont être détaillés ensuite, sont présents pendant l'impact : le cisaillement adiabatique et d'adoucissement thermique. De façon plus générale, l'impact engendre deux mécanismes rentrant en compétition :

- l'écroutissage du matériau. Le nombre de dislocations croît augmentant la résistance mécanique des matériaux ;
- l'adoucissement thermique. La déformation engendre une élévation plus ou moins locale de la température favorisant le déplacement et l'annihilation des dislocations.

#### 2.4.1.1 Le cisaillement adiabatique

La vitesse critique est une retranscription du seuil à partir duquel le phénomène de cisaillement adiabatique apparaît [ASS03]. Ce phénomène est un pilier dans la compréhension de la tenue des dépôts cold spray. Lorsque la vitesse critique est dépassée, la vitesse de déformation est extrêmement rapide (de l'ordre de  $10^5$  à  $10^8 \text{s}^{-1}$ ). La diffusion n'arrive plus à évacuer la chaleur issue de la déformation. L'adoucissement thermique l'emporte alors sur l'écroutissage entraînant une chute locale de la contrainte. La déformation s'élève alors soudainement ainsi que la température (figure 1.5). Le ramollissement de la matière, induit par le cisaillement adiabatique à l'interface couplé à la pression de la particule pendant l'impact, conduit à un jet de matière (figure 1.6) [ASS03] [GRU04] [SCH09]. Ce jet de matière est proposé comme ayant un effet nettoyant,



chassant impuretés et oxydes vers l'extérieur. Un contact métal/métal « propre » peut alors se réaliser.

La zone assujettie au cisaillement adiabatique est cantonnée à une épaisseur très fine proche de l'interface. Différentes simulations de l'impact montrent une hétérogénéité dans la répartition de la déformation et de la température [ASS03]. Cette répartition dépend des propriétés mécaniques respectives de chaque matériau employé.

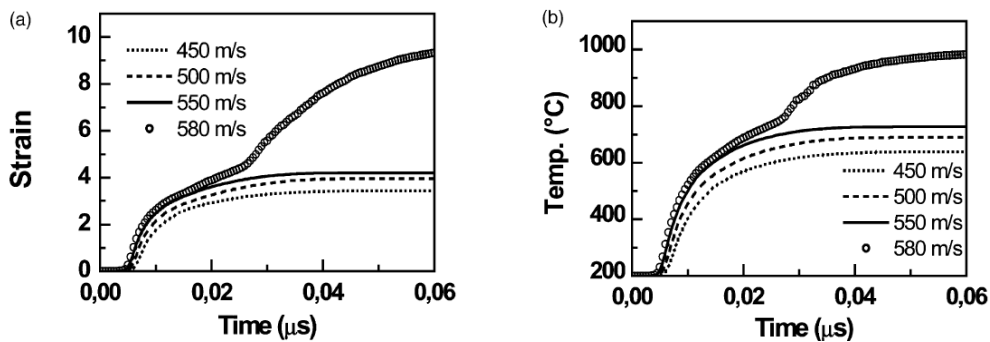


Figure 1.5: Evolution de la déformation et de la température à l'interface en cold spray [ASS03].

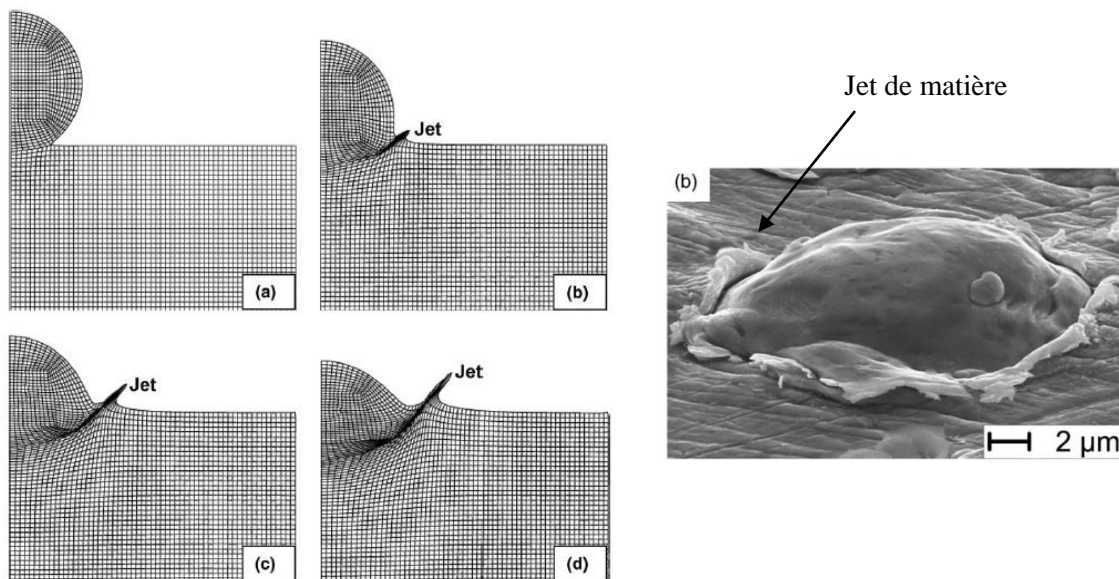


Figure 1.6 : Mise en évidence du jet de matière induit par le cisaillement adiabatique. Simulation pour différents temps d'impact [GRU04] et cas réel d'un splat de cuivre sur substrat cuivre [ASS03].

#### 2.4.1.2 Recristallisation dynamique

D'un point de vue microstructural, l'impact peut mener à un processus de recristallisation dynamique [KIM08-A]. Cette recristallisation liée aux conditions sévères de déformation engendre la formation de sous-grains. Ces grains sont très fins pouvant être inférieurs à la centaine de nanomètres [ZOU09]. La création de cette microstructure n'implique donc pas la fusion du matériau puisqu'une température comprise entre  $0,4$  et  $0,5T_f$  est nécessaire pour engendrer ce processus [MEY01].

Le processus de recristallisation dynamique peut être décomposé en plusieurs étapes (figure 1.7):

- La déformation des grains entraîne la création de dislocations dans chaque grain ;
- La mobilité de ces derniers va conduire à leur arrangement sous forme de cloisons de dislocations ;
- Ce sont ces cloisons qui, sous l'effet d'une déformation supplémentaire, vont former des sous grains allongés orientés de façon normale à la sollicitation. Il y a alors disparition des dislocations ;
- De nouvelles dislocations peuplent les sous-grains récemment formés qui se subdivisent encore sous l'effet de la contrainte.

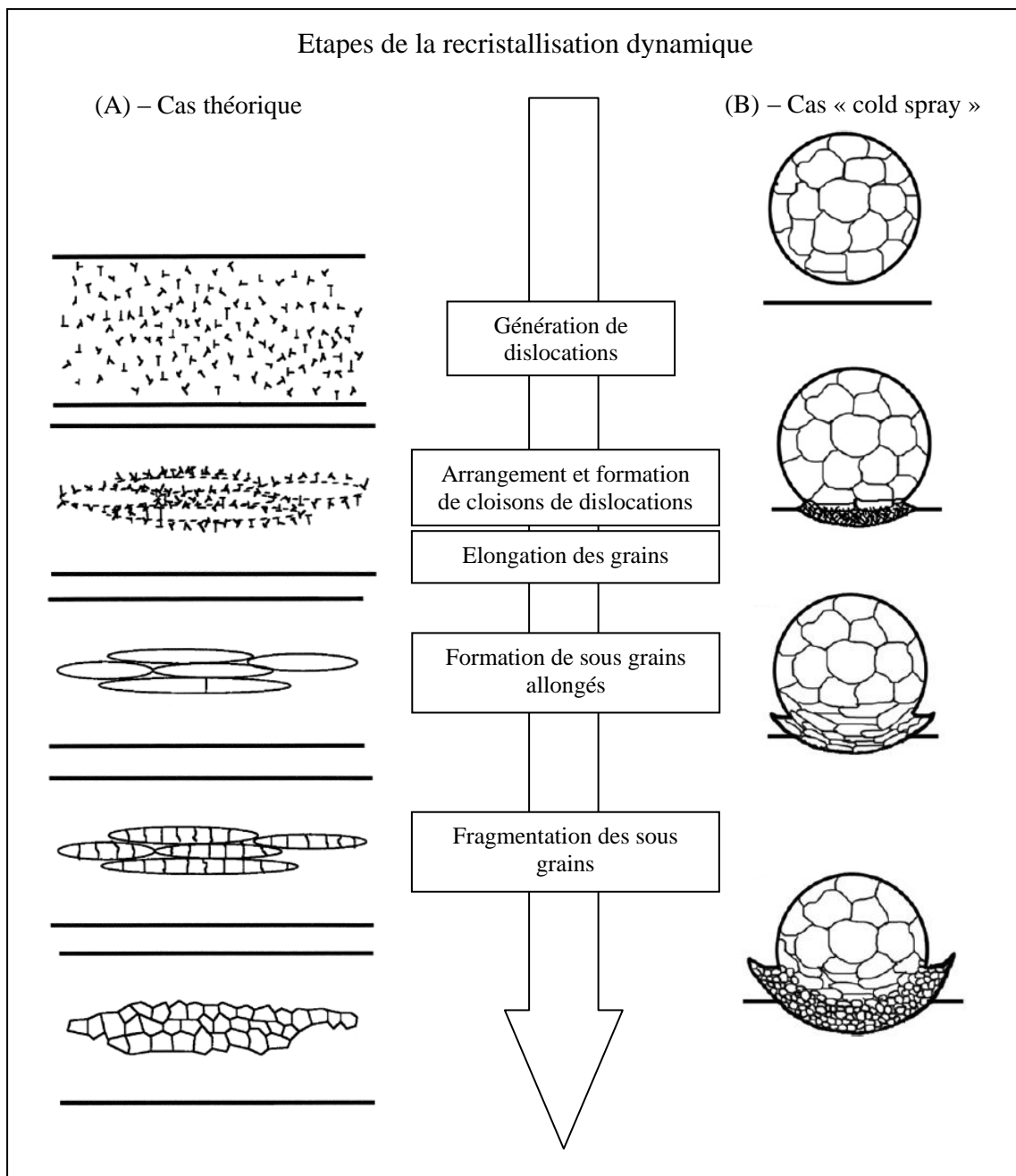


Figure 1.7 : Schématisation du processus de recristallisation dynamique dans le cas théorique (A) [NES97] ou appliqué au cold spray (B) [ZOU09].

L'utilisation de la méthode EBSD (« Electron BackScatter Diffraction ») pour étudier l'évolution des grains suite à l'impact n'a pas été souvent entreprise en cold spray. Néanmoins, les quelques études permettent d'émettre un mécanisme de recristallisation dynamique de type rotationnel [ZOU09] [WAN11] [WAT13] [DES13]. Chaque formation de sous grain (allongés puis équiaxe) s'accompagne d'une rotation de ces derniers.

### 2.4.1.3 Influence de l'oxyde de surface

L'oxydation de surface des métaux est un facteur affectant la qualité du dépôt. Il existe un seuil en épaisseur d'oxyde à partir duquel le rendement de projection diminue [DES13]. Pour contrebalancer cette chute de rendement et cette diminution du contact métal/métal, la vitesse de projection doit être plus élevée. L'épaisseur d'oxyde affecte donc la vitesse critique du matériau. Ce résultat est confirmé par la simulation numérique où cette épaisseur influe légèrement sur la déformation locale et limite la création du jet de métal [LI06] [YIN12]. Ces études montrent également une fragmentation de l'oxyde essentiellement dans les zones périphériques de l'impact.

### 2.4.2 Ancrage mécanique en cold spray

#### 2.4.2.1 Ancrage mécanique global

Lors de la projection cold spray et sous une configuration particule dure et substrat mou, la particule peut pénétrer dans le substrat. Pendant l'impact, un retour de matière induit par l'élasticité du matériau permet de sertir la particule. La matière du substrat englobe alors la particule assurant un ancrage mécanique (figure 1.8), dit global, puisqu'enrobant une surface élevée de la particule.

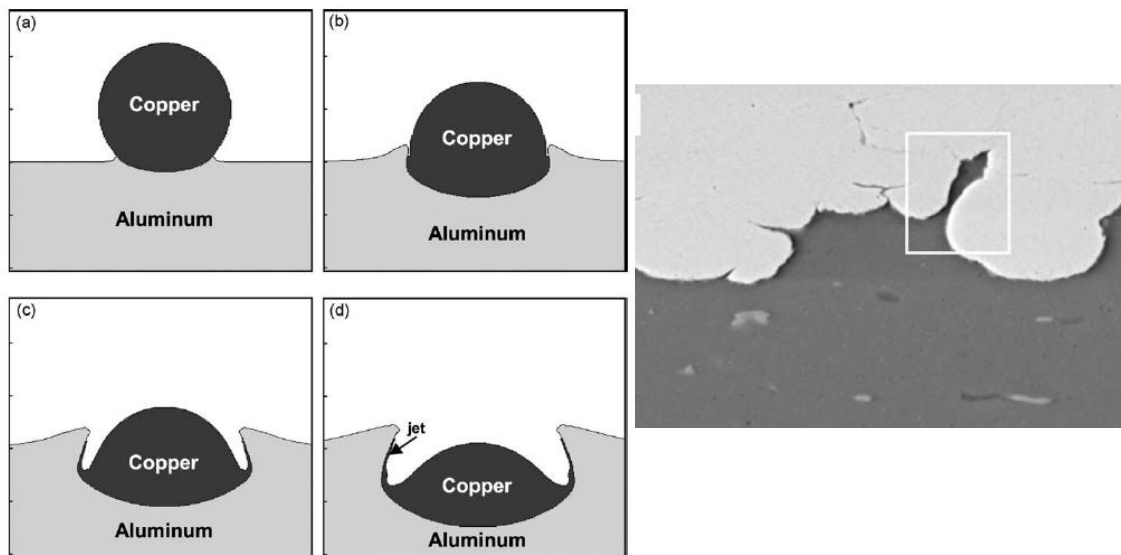


Figure 1.8 : Simulation de la déformation de particule de cuivre et du substrat aluminium poudre pour différents temps d'impact [GRU03-B] et détail de l'ancrage mécanique dans le cas d'un dépôt réel de cuivre sur aluminium [HUS08].

### 2.4.2.2 Ancrage mécanique local

L'impact de la particule peut provoquer une fusion locale à l'interface due au phénomène de cisaillement adiabatique. La fusion des matériaux à l'interface conduit à un contact entre deux fluides et mène à la création de structure vortex (figure 1.9) [GRU03-B] [CHA05]. Ce type de microstructure d'interface demande la fusion, lors de l'impact, des deux matériaux et ne concerne que quelques couples de matériaux : Al-Cu [BAR07] [ZHO11] [GRU03-B], Ni-Al [AJD04]...

Au-delà de la rétention globale ou locale de la particule par le substrat, l'accroche mécanique induite par la rugosité permet d'augmenter la proportion de surfaces en contact et, au final, multiplier la probabilité d'interactions physico-chimiques.

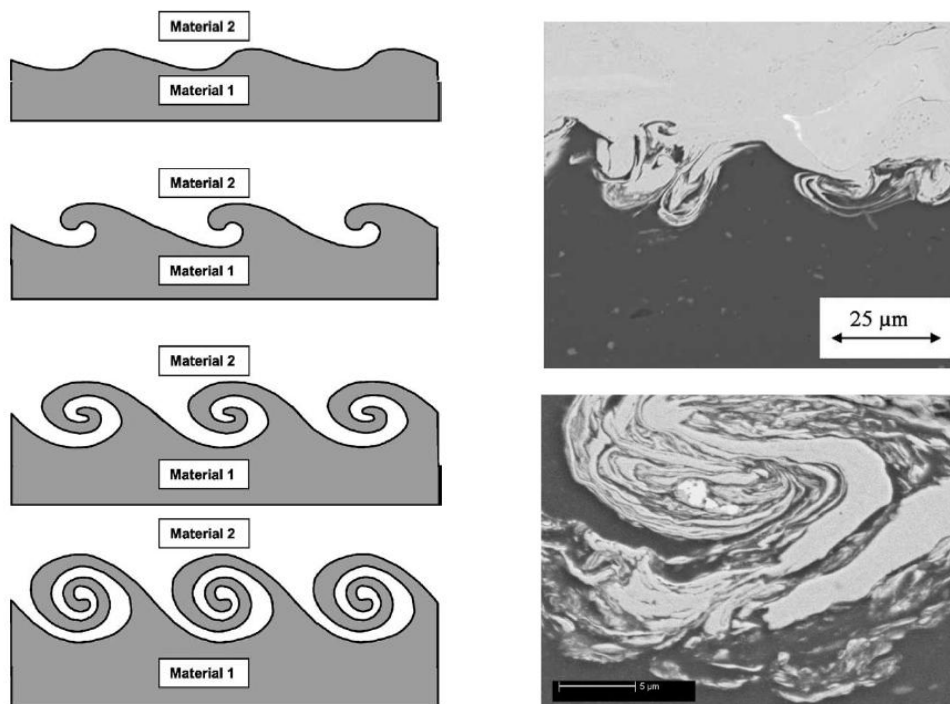


Figure 1.9 : Schéma théorique de la formation de vortex à l'interface (A) [GRU03-B], cas de vortex en projection cold spray pour un couple Cuivre sur aluminium (B) [CHA05] et nickel sur aluminium (C) [AJD04].

### 2.4.3 Liaison métallurgique

La création de liaisons métallurgiques est directement liée au phénomène de cisaillement adiabatique et à la création de jet de matière [GOL11-A]. La fragmentation de l'oxyde [GRU03] [DYK99] ou sa fusion induite par la température atteinte localement [BAR07] permet d'avoir un contact métal/métal. Dans le cas de la fusion de la surface, la diffusion se fait à l'état liquide [BAR07]. L'observation de jet de métal appuie l'hypothèse d'un passage à l'état liquide de l'interface (figure 1.10). Néanmoins, la fusion peut ne pas intervenir sur toute la longueur d'interface particule/substrat. Les sollicitations sont différentes au centre de l'impact ou en périphérie. C'est dans cette périphérie que les contraintes et les déformations sont les plus fortes, induites par une composante en cisaillement plus élevée.

L'impact peut engendrer différents phénomènes comme :

- une amorphisation des espèces métalliques [GUE10]. Les cinétiques étant extrêmement rapides tant à l'échauffement ( $10^9 \text{K.s}^{-1}$  [ASS03]) qu'au refroidissement, un phénomène d'hypertrempe peut avoir lieu ;
- la création de composés intermétalliques. Certains couples de matériaux tel que aluminium/cuivre forment ces intermétalliques à l'impact [BOL01] [KING09] [GUE09]. Ils servent de repères permettant d'appuyer la diffusion à l'état liquide [BAR07].

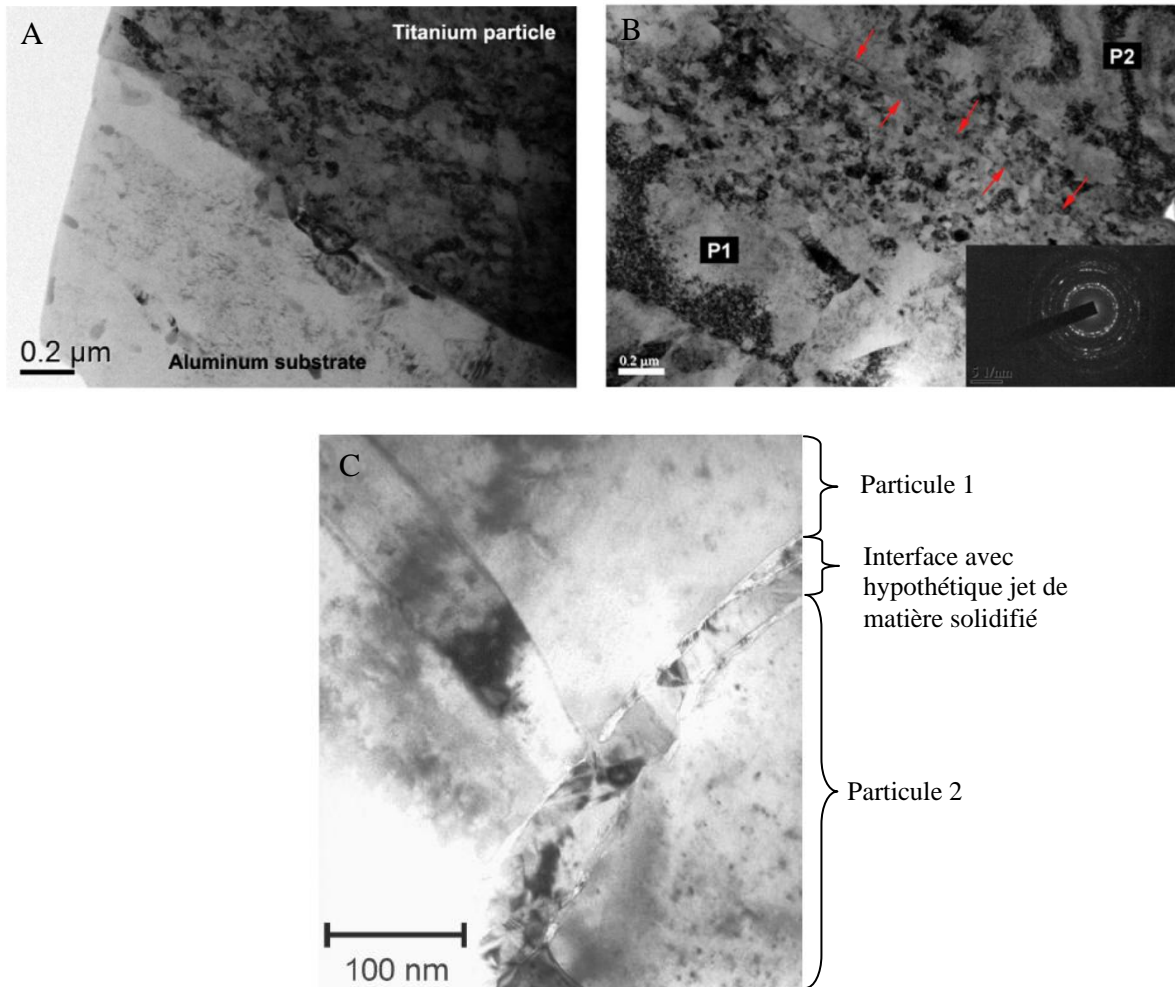


Figure 1.10 : Micrographies MET d'interface particule/substrat (A [CIN13]) et particule/particule (B [CIN13]- C [BOR03]) en cold spray.



### 3 Réalisation de dépôts métalliques sur matériaux polymères

L'utilisation de matériaux polymère ou composites polymère à fibre permet d'alléger les structures par rapport à l'utilisation d'une pièce métallique. Cependant, cela ôte certaines propriétés. La métallisation de pièces polymère permet de leur offrir des propriétés de conduction en surface pour le blindage électromagnétique ou l'évacuation des charges pour des applications anti-foudre, des propriétés de protection de l'environnement extérieur (corrosion, protection UV...) ou simplement pour des propriétés esthétiques. Le polyamide 6,6 (PA6,6) est l'un des polymères les plus employés dans le milieu industriel. Sa métallisation par cold spray est un enjeu industriel important.

Après une présentation du matériau PA6,6, différentes techniques de métallisation sont présentées avant de s'attarder sur les dépôts métalliques sur polymère réalisés via le cold spray.

#### 3.1 Caractéristiques d'un substrat polymère PA6,6

Le poly(hexaméthylène adipamide) ou polyamide 6,6 autrement appelé sous la dénomination commerciale nylon 6,6 (figure 1.11). Il est le résultat de la polycondensation d'un diamine et d'un diacide. Les deux groupements de 6 carbone constituant la structure élémentaire donnent cette appellation « 6,6 ».

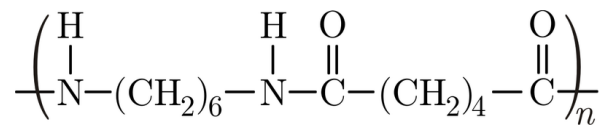


Figure 1.11 : Structure du polyamide 6,6 (PA6,6).

Ce polymère est un thermoplastique. Composé d'une phase cristalline et d'une phase amorphe, le comportement mécanique est dépendant de la température. Une transition forte de ce comportement mécanique survient à la température dite de transition vitreuse (figure 1.12). Celle-ci correspond à la température où le polymère acquiert suffisamment d'énergie interne pour entraîner une mobilité des chaînes amorphes tout en assurant une relative cohésion du système. Elle est de 66°C dans le cas du PA6,6 [BRA99]. En deçà de cette température, le polymère est considéré comme rigide et fragile. Au-delà de cette Tg, le polymère prend un état caoutchoutique. Le passage de l'état rigide à l'état caoutchoutique se traduit par une chute importante du module d'Young.

La fusion de la partie cristalline est de 262°C. La proportion des deux microstructures, amorphe et cristalline, dépendent des conditions d'élaborations du polymère et influent sur les propriétés mécaniques locales.

Le PA6,6 est également sensible à l'humidité. Celle-ci affecte des valeurs comme la température de transition vitreuse. Lorsque l'échantillon est sec, elle est de 66°C, puis chute à 35°C à 50% d'humidité relative (HR) et atteint -15°C à 100%HR [BRA99]. Le module est aussi affecté. Dans le domaine vitreux, il passe de 3,3GPa à 1,7GPa lorsque le polymère est humide 50%HR.

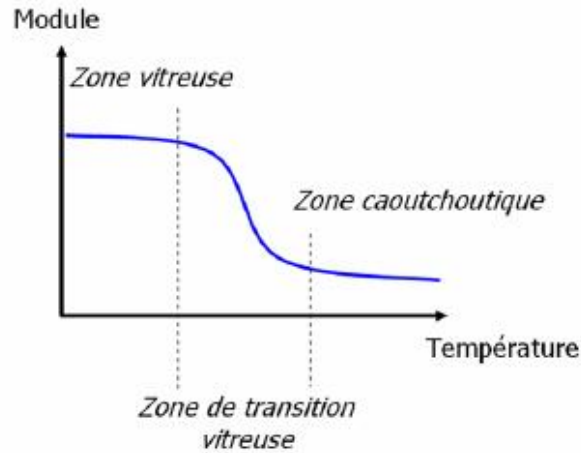


Figure 1.12 : Evolution du module avec la température.

## 3.2 Dépôt sur matériaux polymères

Deux familles de procédés peuvent être différenciées pour métalliser des polymères :

- Les procédés atomistiques ;
- Les procédés granulaires.

### 3.2.1 Procédés atomistiques

Les procédés atomistiques impliquent une interaction des atomes métalliques de façon individuelle avec la surface du polymère. La construction du dépôt atome par atome rend le temps d'élaboration de couches épaisses (supérieur à la dizaine de microns) long et onéreux. Ce type de procédé est utilisé, la plupart du temps, pour des dépôts minces d'épaisseur inférieure au micromètre. Il peut être conduit par voie chimique [DAL09] ou par voie physique [PET03].

Les procédés chimiques, pouvant être en phase liquide ou en phase vapeur, sont fondés sur un phénomène d'oxydo-réduction. Le dépôt en phase liquide, méthode la plus employée, consiste à déposer un métal par immersion de la pièce polymère dans une solution contenant l'espèce métallique. Des solvants, pouvant être polluant, sont employés pour parfaire ce type de dépôts.

Les procédés physiques tels que l'évaporation sous vide [AND08] ou la pulvérisation cathodique se déroulent en phase vapeur. Les espèces métalliques sont évaporées et se condensent sur le substrat polymère. Cette méthode demande la mise sous vide des pièces à revêtir augmentant le temps d'élaboration et posant une restriction dimensionnelle aux pièces.

Ces procédés font appel au phénomène de nucléation-croissance pour construire le dépôt. Les propriétés en extrême surface du polymère sont prépondérantes. C'est la nature des chaînes polymère en surface qui dicte la tenue en adhérence des dépôts obtenus [PET03]. Les groupements polaires peuvent créer des interactions chimiques, de type Van Der Waals ou de valence, avec les atomes métalliques. La diffusion des atomes dans les chaînes du polymère peut également conduire à la création d'une interphase servant de transition entre le substrat et le dépôt [KIN87]. L'ancrage mécanique sur les rugosités ou cavités du substrat entrent également en ligne de compte dans l'adhérence des dépôts atomistiques.

### 3.2.2 Les procédés granulaires

L'utilisation des procédés de projection thermique permet de passer d'un système d'élaboration atomistique à un procédé de dépôt granulaire en s'appuyant sur l'emploi de poudre. Les dépôts obtenus atteignent rapidement de forte épaisseur (au-delà du mm) par empilement des particules. Ce type de procédé permet de traiter des pièces de grandes dimensions.

Différentes techniques de projection thermique ont permis la réalisation de dépôts métalliques sur polymère. La projection à flamme [VOY08], la projection HVOF [ULI10] ou la projection plasma [AYR95] [HUB98] [BEY99] [BEY00] [GUA11] sont des exemples de ces techniques. Le passage à l'état liquide caractéristique de ces procédés permet la création de liaisons chimiques entre un dépôt d'aluminium et un substrat PET, par exemple [HUB98]. L'état liquide permet également d'épouser la morphologie du substrat et, ainsi, d'assurer un ancrage mécanique.

### 3.3 Projection cold spray sur matériaux polymères

Les principaux procédés de projection thermique induisent la fusion des particules métalliques pouvant endommager le substrat du fait du caractère thermosensible des matériaux polymères. La projection thermique cold spray s'offre comme une réponse possible à la réalisation de dépôts sur substrat thermosensibles.

Peu d'études mentionnent la réalisation d'un dépôt métallique sur substrat polymère en cold spray. Seul un dépôt d'aluminium sur PEEK renforcé avec des fibres de carbone [STU06] [ZHO11] et un dépôt de titane sur PEEK [GAR13] sont relevés (figure 1.13). Le PEEK est un polymère technique aux propriétés mécaniques et au point de fusion élevés. Des dépôts métalliques d'étain sont également possible sur une gamme large de polymères. Les faibles propriétés mécaniques, la faible densité et le bas point de fusion de l'étain permettant des conditions de projection à faible vitesse sont avancées comme la cause de réussites de ces dépôts [LUP10]. La construction d'étain étant possible, un dépôt de cette nature peut être utilisé comme sous-couche pour construire, par exemple, un dépôt de cuivre [GAN12].

Dans les autres cas, seule une couche fine de particules est déposée mais la construction du dépôt n'est pas réalisée [ZHA04] [LUP06]. Les particules érodent le polymère.

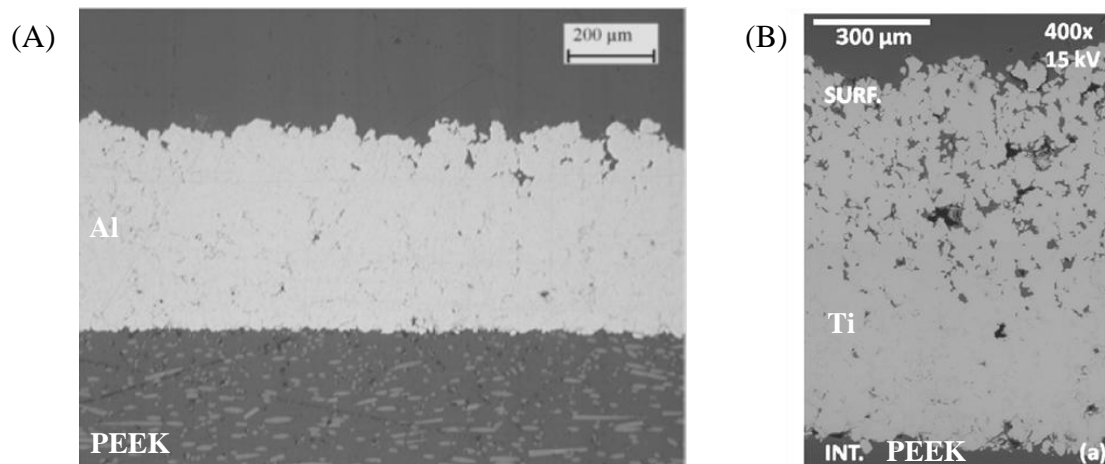


Figure 1.13 : Dépôt d'aluminium sur PEEK (A) [STU06] et de titane sur PEEK (B) [GAR13].



Concernant la métallisation de polymère par de l'aluminium, comme préalablement cité, seule une étude sur substrat PEEK a vu la construction du dépôt opérer. L'usage de substrat ABS [ZHA04], PC, PA6, PP et PS [LUP10] ne mène qu'à l'implantation d'une fine couche de particules. La construction de dépôt d'aluminium sur ces substrats n'est pas réalisée. Une étude sur l'implantation de particules [KING13], de par l'impossibilité de construire un dépôt de cuivre sur différents substrats, montre un ancrage mécanique des particules dans le substrat (figure 1.14). Cet ancrage mécanique dépend de la pénétration de la particule influencée par la nature du polymère et le ramollissement induit par la température du gaz porteur [KING13] [GAN12].

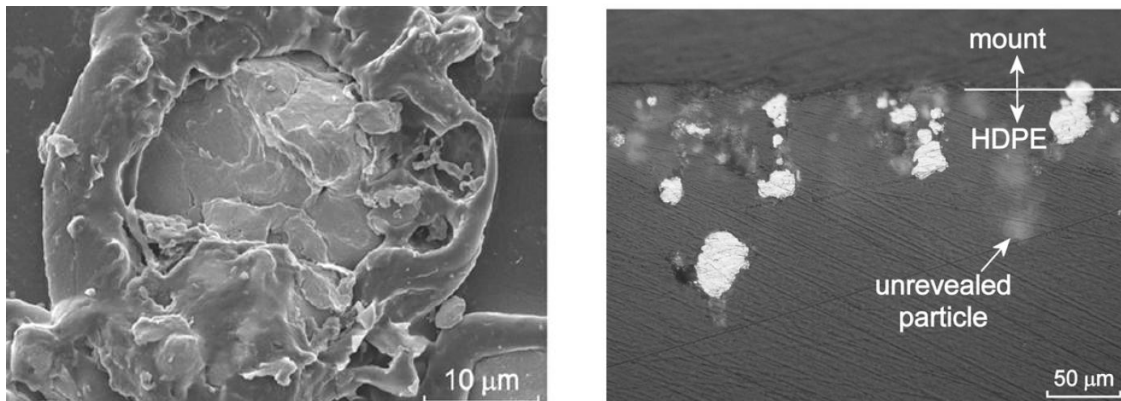


Figure 1.14 : Pénétration et enrobage par le polymère de poudres projetées par cold spray [KING13].

## 4 Réalisation de dépôts de titane

Le titane fait partie des matériaux les plus étudiés en projection cold spray. Il est présent dans des études dès l'origine du cold spray avec le cuivre et l'aluminium. La réalisation de dépôt dense dicte la tendance du développement du titane comme revêtement en cold spray. Néanmoins, le domaine biomédical recherche des dépôts poreux pour assurer une bonne ostéo-intégration.

L'un des intérêts du cold spray est de limiter l'oxydation ou la nitruration des dépôts en comparaison avec d'autres procédés. Cet intérêt est décuplé avec l'usage du titane comme poudre, ce dernier étant très sensible à l'oxygène.

### 4.1 Présentation du titane et de ses alliages

Le titane est utilisé dans différents secteurs industriels notamment pour sa bonne résistance à la corrosion en milieu marin ou aux fluides corporels [COL00]. La résistance mécanique spécifique est élevée (ratio entre les propriétés mécanique et la masse volumique du matériau). La limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) est de 290MPa pour une densité de 4,51g.cm<sup>3</sup>. Ses caractéristiques de biocompatibilité amènent à son usage fréquent en milieu biomédical [NII07].

La microstructure à basse température ( $\alpha$ ) est monophasique de type hexagonal compact. Au-delà du point de transus égal à 882°C, une transformation allotropique de type martensitique fait passer la microstructure en phase  $\beta$  de type cubique centré (figure 1.15). La température de fusion du titane pur est de 1668°C.

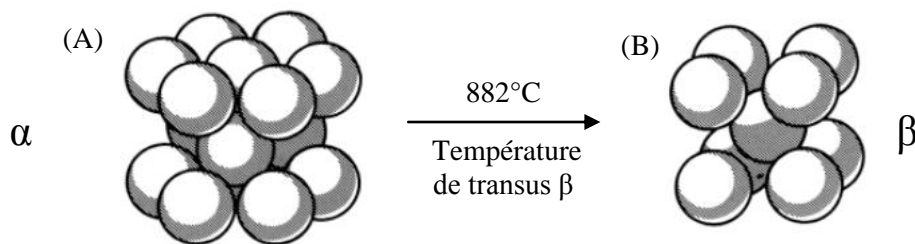


Figure 1.15 : Structure atomique du titane hexagonale pseudo-compacte (A) et cubique centré (B).

Le titane non allié est essentiellement utilisé pour sa résistance à la corrosion. Le titane pur possède de faibles propriétés mécaniques mais peut être renforcé par l'incorporation d'éléments en sites interstitiels comme l'oxygène ou l'azote.

Le titane est généralement utilisé allié. Cela lui confère, par exemple, une résistance mécanique plus élevée. L'alliage de titane le plus utilisé est le TA6V. Il est composé de 6% d'aluminium et de 4% de vanadium, en poids. Cet alliage élève les propriétés mécaniques d'un facteur 3 par rapport au titane pur. La limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) atteint alors 830MPa environ [COL00]. La température de fusion reste à 1660°C.

## 4.2 Comportement thermomécanique

### 4.2.1 Effet de la microstructure

Le comportement thermomécanique est dépendant de la microstructure (figure 1.16). Une microstructure de type équiaxe possède un seuil de plasticité plus faible qu'une structure aciculaire. Cette dernière microstructure voit un adoucissement de la contrainte alors que la structure équiaxe est plus assujettie à une stagnation de la contrainte [WEI99] lors de la déformation.

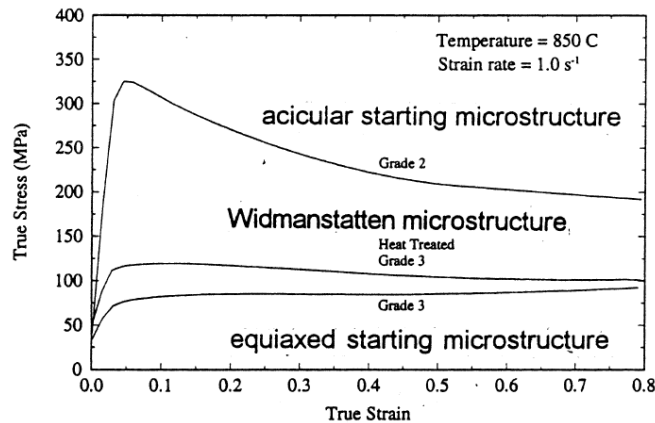


Figure 1.16 : Comportement en déformation du titane pour différentes microstructures [WEI99].

### 4.2.2 Température et vitesse de sollicitation

La réponse du titane à une sollicitation est dépendante également de la vitesse de sollicitation et la température. La contrainte atteinte est d'autant plus élevée que la vitesse de déformation est élevée ou la température basse (figure 1.17). Les gammes de vitesse de déformation présentées ici sont encore inférieures aux vitesses de particules à l'impact en cold spray où des régimes allant jusqu'à  $10^5$  à  $10^8$  s<sup>-1</sup> sont atteints.

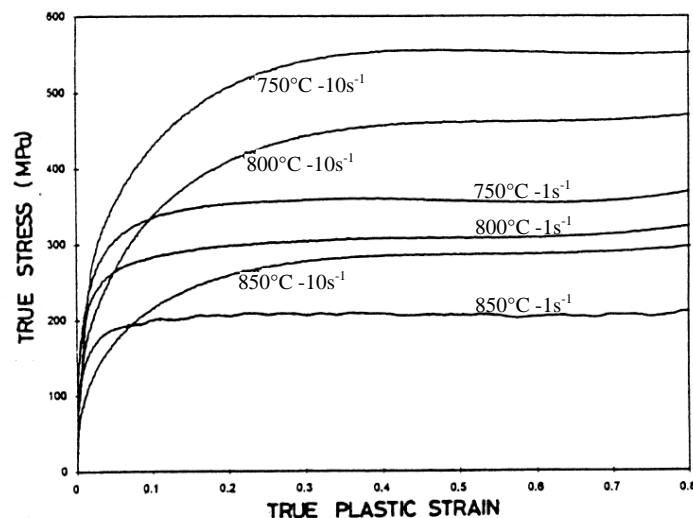


Figure 1.17 : Comportement en déformation du titane porté à différentes températures et vitesses de déformation [WEI99].

### 4.2.3 Comportement à l'impact

Des cartes présentant les mécanismes de déformation en fonction de la vitesse de sollicitation et de la température permettent de situer le comportement du titane (figure 1.18) lors du cold spray. Bien que dépendante de la taille de grain, elle donne un ordre de grandeur des différents domaines. Deux d'entre eux sont particulièrement intéressants en cold spray :

- Le domaine de cisaillement adiabatique qui intervient au-delà d'une vitesse de déformation (autour de  $10^3 \text{ s}^{-1}$ ) ;
- Le domaine de recristallisation dynamique qui intervient sous l'action d'une vitesse de déformation plus faible et à une température proche de la fusion dans le cas du titane. Ce phénomène est sensible au taux d'impureté contenu dans l'alliage. Le domaine de recristallisation dynamique tend vers des plus hautes vitesses de déformation avec la diminution de ce taux [PRA98].

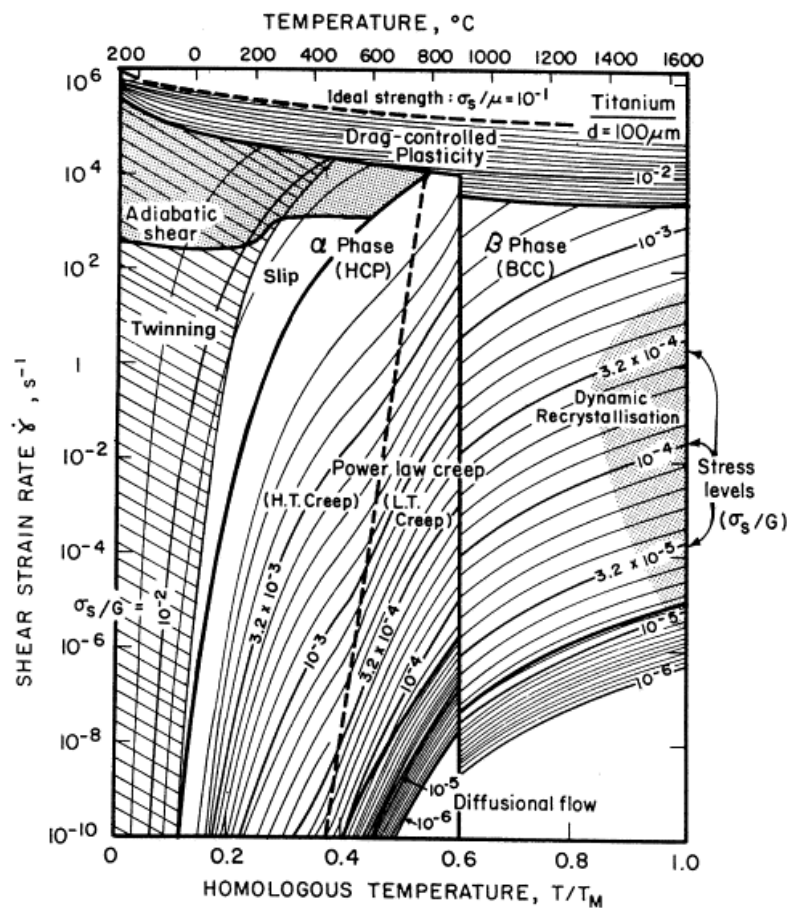


Figure 1.18 : Carte des mécanismes de déformation du titane d'une taille de grain de  $100\mu\text{m}$  [FRO82].

### 4.2.4 Superplasticité

Le titane et ses alliages sont connus pour avoir, dans certaines conditions, un comportement superplastique. Pour entrer dans ce régime, où l'allongement à la rupture va au-delà des 1000%, la microstructure du titane doit être à grains fins et la déformation doit se faire à chaud. Ce comportement demande, en revanche, des sollicitations lentes souvent inférieures à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### 4.3 Projection cold spray de titane

La projection de titane sur TA6V a fait l'objet de nombreuses études [MAR06] [GOL11-A] [GOL11-B] [CHRI10] [WON10] [WON11], faisant varier, par exemple, l'angle d'impact [BIN10], la distance de projection [ZAH09-B] ou la morphologie des poudres [WON11]...

Les études pour la projection de titane sur différents substrat ont généralement pour point commun une recherche de densification de dépôt. Des paramètres de projection plus sévères ou l'usage de l'hélium comme gaz porteur permettent d'atteindre une densification (figure 1.19). Des traitements thermiques sur un dépôt de titane sont mentionnés [ZAH08]. Il s'agit de recristalliser le dépôt pour favoriser la ductilité et également diminuer la porosité résiduelle dans le dépôt. Le comportement en fatigue est également étudié [CIZ12].

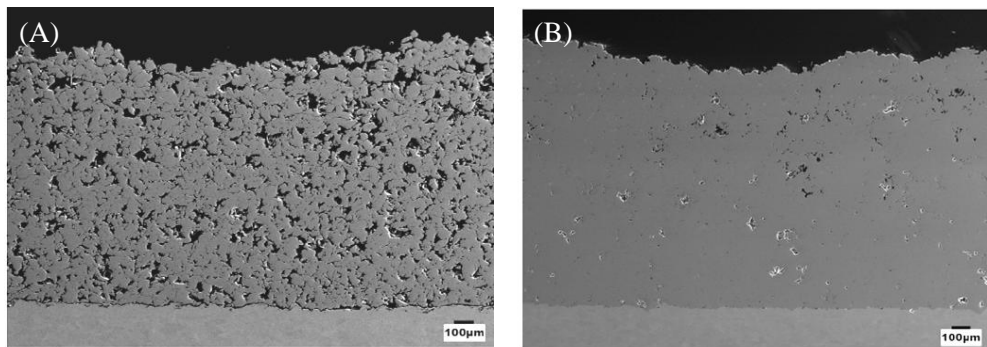


Figure 1.19 : Dépôt cold spray de titane pour des paramètres de gaz porteur 3MPa / 300°C (A) et 4MPa / 800°C (B) [WON10].

L'adhérence d'une particule de titane sur substrat titane n'implique pas la réalisation d'un contact intime sur l'ensemble de l'interface. Pour différentes taille de poudre, King et al. relèvent qu'entre 26% et 77% de l'interface sont passés à l'état fondu et ont induit une bonne liaison [KING14]. La zone centrale de l'impact est celle où le contact est mal réalisé. L'observation MET de splat de titane sur aluminium montrent également la bonne liaison dans la périphérie de l'impact [CIN13].

D'autres études MET, réalisés par Kim et al. [KIM08-B] [KIM10-A] [KIM10-B] et utilisant un système différent du cold spray, renseignent sur l'impact de titane. Ce procédé : le « warm spray », utilise l'énergie cinétique pour créer les liaisons tout en chauffant les particules à des températures supérieures qu'en cold spray. Cet apport d'énergie thermique est apporté pour la réalisation de dépôt récalcitrant en cold spray du fait d'un manque de ductilité des matériaux. Par ce procédé, la zone périphérique du splat présente un contact métal/métal (figure 1.20). L'oxyde est éliminé. Le contact est également moins bien réalisé dans la zone centrale de l'impact.

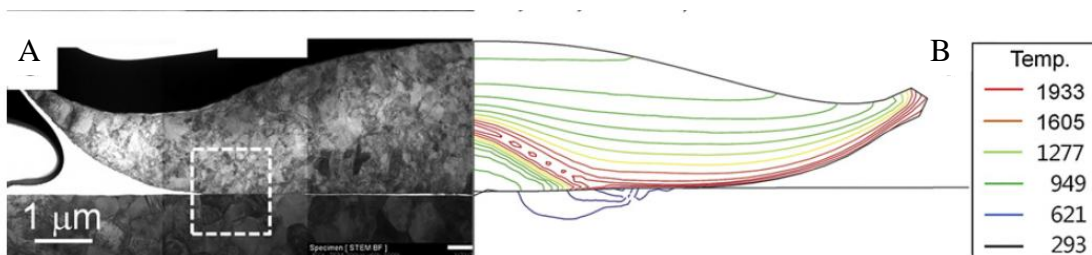


Figure 1.20 : Splat de titane sur un substrat de TA6V suite à la projection par procédé “warm spray”. Cliché MET (A) et simulation de la température engendré à l'impact (B) [KIM10-B].



## 5 Simulation en cold spray

Les étapes de projection cold spray sont ici détaillées. Elles peuvent être séparées en trois temps :

- L'arrivée des particules dans le flux gazeux cold spray et leur vol jusqu'au substrat ;
- L'arrivée d'une particule individuelle sur le substrat ;
- L'accumulation de particules et la construction du dépôt.

### 5.1 Simulation du vol des particules

Dès l'origine du cold spray, la compréhension du vol des particules a fait l'objet de nombreuses études [DYK98] [STO01] [GRU03] [HEL06] [KAI07]. La connaissance des écoulements gazeux dans une buse permet d'optimiser la morphologie de celle-ci afin d'amener une plus grande vitesse aux particules. Dans une buse de Laval, les particules sont accélérées dans la partie divergente et sont chauffées dans la partie convergente (figure 1.21) [KAI07]. L'onde de choc sur le substrat provoque une variation de ces deux paramètres.

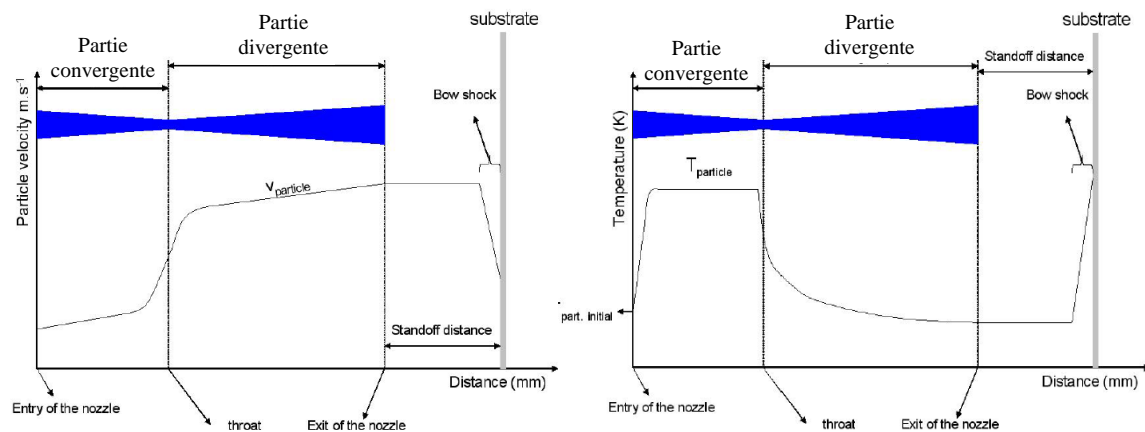


Figure 1.21 : Evolution de la vitesse (A) et de la température (B) pendant le vol d'une particule [KAI07].

La simulation employée ici est issue des travaux de [HEL06], elle est décomposée en 4 étapes :

- L'écoulement gazeux dans la buse ;
- L'interaction du flux gazeux avec le substrat ;
- L'interaction de la particule avec le flux gazeux ;
- L'échauffement de la particule.

Cette simulation 1D tient compte de diverses approximations :

- Les particules dans le jet n'influencent pas le flux gazeux ;
- Les effets de frottement gazeux en bordure de buse sont négligés ;
- les phénomènes de turbulence en sortie de buse sont ignorés. Ces turbulences, prises en compte dans un modèle de simulation 2D [JOD05], ralentissent la vitesse des particules de l'ordre de 20 %.

Compte tenu de ces hypothèses, le modèle utilisé dans cette étude conduit donc à une surestimation de la vitesse des particules. La température de particule dépendante du temps de vol est par voie de conséquence sous-estimée.

### 5.1.1 *Écoulement de gaz dans la buse de Laval*

L'écoulement gazeux isentropique dans la buse de Laval est régi par l'équation (1.2). Cette équation permet d'obtenir le nombre de Mach dans les diverses sections de la buse de Laval. Ce nombre est dépendant de la géométrie de la buse et plus particulièrement du ratio entre le diamètre de sortie et le diamètre à l'étranglement.

Cette équation montre également que le nombre de Mach est dépendant du rapport de chaleur spécifique du gaz ( $\gamma$ ). Il est égal à 1,66 pour l'hélium et 1,40 pour l'azote. Cela explique, en partie, les vitesses plus élevées amenées par l'emploi de l'hélium comme gaz porteur.

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left[ \frac{2}{\gamma + 1} \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right) \right]^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}} \quad \text{Eq (1.2)}$$

Grâce au nombre de Mach, il est possible de définir la vitesse du flux gazeux par la relation 1.3 en faisant l'hypothèse d'un gaz parfait pour définir  $v_{son}$  (équation 1.4). La température et la pression à chaque point de la buse peuvent être également calculées par l'équation 1.5 et 1.6.

$$M = \frac{v_{gaz}}{v_{son}} \quad \text{Eq (1.3)}$$

$$v_{son} = \sqrt{\gamma \cdot r \cdot T} \quad \text{Eq (1.4)}$$

$$\frac{T_o}{T} = 1 + \left( \frac{\gamma - 1}{2} \right) M^2 \quad \text{Eq (1.5)}$$

$$\frac{P_o}{P} = \left[ 1 + \left( \frac{\gamma - 1}{2} \right) M^2 \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad \text{Eq (1.6)}$$

### 5.1.2 *Interaction du flux gazeux avec le substrat*

A son arrivée sur le substrat, le flux gazeux est freiné par une onde de choc qui est créée. Le flux gazeux en sortie de buse et jusqu'au substrat est considéré comme constant. Seul l'effet du substrat et l'onde de choc créée (figure 1.22) est prise en compte. La position de cette onde de choc est donnée par l'approximation de Billing (équation 1.5) [HEL06]. Dans cette zone de choc, le nombre de Mach est celui donné par l'équation 1.8 et décroît de façon linéaire pour atteindre 0 sur le substrat.

$$\Delta = 0,143 D_e \left[ \exp \left( \frac{3,24}{M_e^2} \right) \right] \quad \text{Eq (1.7)}$$

$$M^2 = \frac{\left[ M_e^2 + \frac{2}{\gamma - 1} \right]}{\left[ \left( \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right) M_e^2 - 1 \right]} \quad \text{Eq (1.8)}$$

Cette zone de choc provoque un ralentissement des particules les plus fines. Le manque d'inertie pour traverser cette zone fait que les particules les plus fines ne sont pas les plus propres à atteindre un haut rendement. La compression du gaz provoque également une forte montée en température dans cette zone.

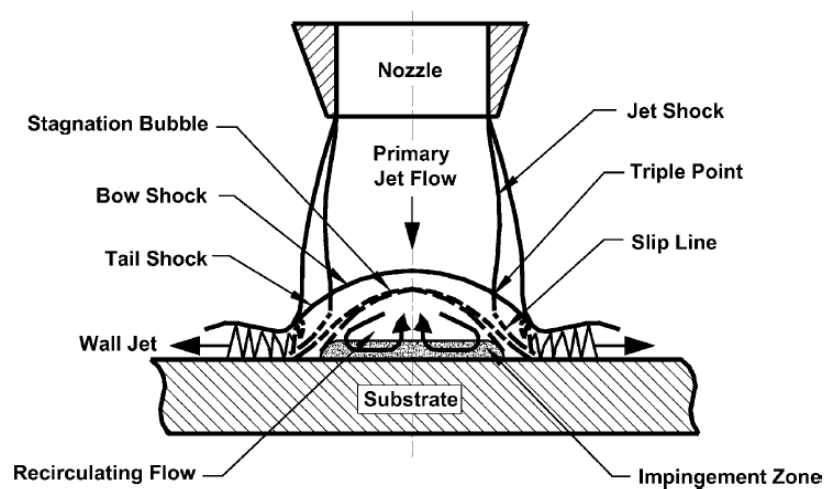


Figure 1.22 : Représentation schématique du flux gazeux en sortie de buse et de l'onde de choc créée à proximité du substrat [GRU03-A].

### 5.1.3 Interaction de la poudre dans le flux gazeux

La mise en vitesse des particules se fait par l'interaction du gaz animée d'une certaine vitesse et de la poudre injectée au centre de ce flux. Cette interaction gaz/particule est décrite par l'équation de mouvement (équation 1.9) qui permet d'obtenir la vitesse de la particule dans ce flux gazeux.

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = \frac{1}{2} C_d \rho_{gaz} \frac{\pi d_p^2}{4} |v_{gaz} - v_p| (v_{gaz} - v_p) \quad \text{Eq (1.9)}$$

Le coefficient de traînée est obtenu de façon empirique. Différents auteurs proposent leur formulation de  $C_d$ . Différentes formulations du coefficient de traînée peuvent être utilisées. Il s'agit de relations empiriques. L'une établie par Clift et al. est dépendante du nombre sans dimension de Reynolds ( $Re$ ) jusqu'à une valeur de  $Re$  atteignant  $3 \cdot 10^5$  (équation 1.10). D'autres auteurs [JOD05] utilisent une formulation semblable à celle de Clift et al. variant seulement dans les valeurs des coefficients employés. L'autre relation utilisée est celle de Carlson et Hoglund (équation 1.11). Cette dernière rend le coefficient de traînée dépendant du nombre de Reynolds et aussi du nombre de Mach.



$$Cd = \frac{24}{Re} (1 + 0,15 Re^{0,687}) + \frac{0,42}{1 + 4,25 \cdot 10^4 Re^{-1,16}} \quad \text{Eq (1.10)}$$

$$Cd = \frac{24}{Re} \left[ \frac{(1 + 0,15 Re^{0,687}) \left( 1 + e^{\frac{-0,427}{M^{4,63}} + \frac{3}{Re^{0,88}}} \right)}{1 + \left( \frac{M}{Re} \right) \left( 3,82 + 1,28 e^{-1,25 \frac{Re}{M}} \right)} \right] \quad \text{Eq (1.11)}$$

La vitesse des particules à morphologie irrégulière, plus élevée que celles sphériques, s'explique par l'intermédiaire du coefficient Cd. Ce dernier est d'autant plus grand que la morphologie est irrégulière. Les simulations de vol de particules en cold spray ne font pas varier ce coefficient, l'approximation d'une particule sphérique est toujours de mise.

#### 5.1.4 Echauffement de la particule

La température de la particule dans le flux gazeux est donnée par l'équation de transfert thermique en convection forcée (équation 1.12). L'échauffement de la particule est fonction de son temps de vol. Il survient essentiellement dans la partie convergente de la buse de Laval.

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{1}{Cp} \left( \frac{N_u \lambda_g}{d_p} \right) \left( \frac{A_p}{m} \right) (T_g - T_p) \quad \text{Eq (1.12)}$$

Ranz et Marshall [RAN52] (d'après [HEL06]) donnent le nombre de Nusselts égal à :

$$N_u = 2,0 + 0,6 Re^{0,5} Pr^{0,33} \quad \text{Eq (1.13)}$$

Le nombre de Prandtl étant égal à :

$$Pr = \frac{\mu_g \cdot C_{pg}}{\lambda_g} \quad \text{Eq (1.14)}$$

## 5.2 Simulation de l'impact d'une particule

Différentes loi de comportement afin de modéliser le comportement à l'impact existent. Ces lois prennent en compte l'érouissage, la dépendance à la vitesse de sollicitation ainsi que l'adoucissement thermique. Les études cold spray utilisent majoritairement la loi de comportement empirique de Johnson-Cook [JOH83] [ASS03] [LI09-B] (équation 1.13). Cette loi est implémentée dans le logiciel Abaqus/Explicit® et facilite son emploi. L'accessibilité des coefficients de la loi de comportement est également facilitée du fait de son emploi courant dans le domaine des sollicitations dynamiques.

Une autre loi, plus rarement utilisée, est celle de Zerilli-Armstrong [GRU03]. Elle possède l'avantage de reposer sur des fondements physiques du comportement des dislocations. En revanche, elle n'est pas implémentée dans les logiciels de simulations classiques type Abaqus®.

$$\sigma_{JC} = \underbrace{(A + B(\varepsilon)^n)}_{\text{Erouissage}} \underbrace{\left(1 + C \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right)}_{\text{Vitesse de déformation}} \underbrace{\left(1 - \left(\frac{T - T_0}{T_f - T_0}\right)^m\right)}_{\text{Adoucissement thermique}} \quad \text{Eq (1.13)}$$

L'équation d'état de Mie-Grüneisen est employée. Une relation linéaire dans la droite de Hugoniot permet de mettre l'équation d'état sous la forme de l'équation 1.14. C'est cette relation qui est employée dans la simulation numérique pour décrire le comportement élastique du matériau.

$$p = \frac{\rho_0 C_0^2 \eta}{(1 - s\eta)^2} \left(1 - \frac{\Gamma_0 \eta}{2}\right) + \Gamma_0 \rho_0 E_m \quad \text{Eq (1.14)}$$

Le caractère extrêmement dynamique de l'impact conduit à des instabilités dans les calculs avec notamment une distorsion excessive du maillage [Li09]. Cette distorsion peut mener à l'échec de la simulation lors de l'utilisation de vitesse élevée ou de taille de maille très fines. La taille des éléments employée prend une importance prépondérante puisque menant à des valeurs simulées (température, déformation...) différentes [ASS03]. L'emploi de plusieurs tailles de maille permet d'extrapoler les valeurs de vitesse critique [LI07-A] et de s'approcher d'une vitesse comme si la taille d'élément était nulle.

Des modèles numériques incluent la présence d'un oxyde dans la modélisation [LI07-A] [YIN12] (chapitre 1§2.4.1.3).

L'environnement extérieur avec la prise en compte de la convection de la buse sur une particule au cours de l'impact n'est que récemment utilisé dans les simulations cold spray [PHA12]. La prise en compte de cette convection accélère le refroidissement de la particule. Cela peut affecter les contraintes résiduelles.

### 5.3 Simulation de la construction d'un dépôt

La simulation de la construction d'un dépôt consiste en l'accumulation de particules. Les difficultés numériques préalablement citées peuvent se trouver amplifiées avec le nombre de particules. Néanmoins, quelques études ont porté sur l'empilement de plusieurs particules par éléments finis [PHA10] [SHU13].

Un autre type d'approche via la morphologie mathématique existe. Déjà développé pour la projection plasma [BEA03], cette méthode se développe pour la projection cold spray [ROL10] [DES13]. Elle est fondée sur un empilement de particules avec un déplacement de matière défini par l'utilisateur. Les dépôts simulés sont proches de ceux obtenus expérimentalement. L'utilisation de critères physiques pour la répartition de matière permettrait une optimisation de ce type de simulation.

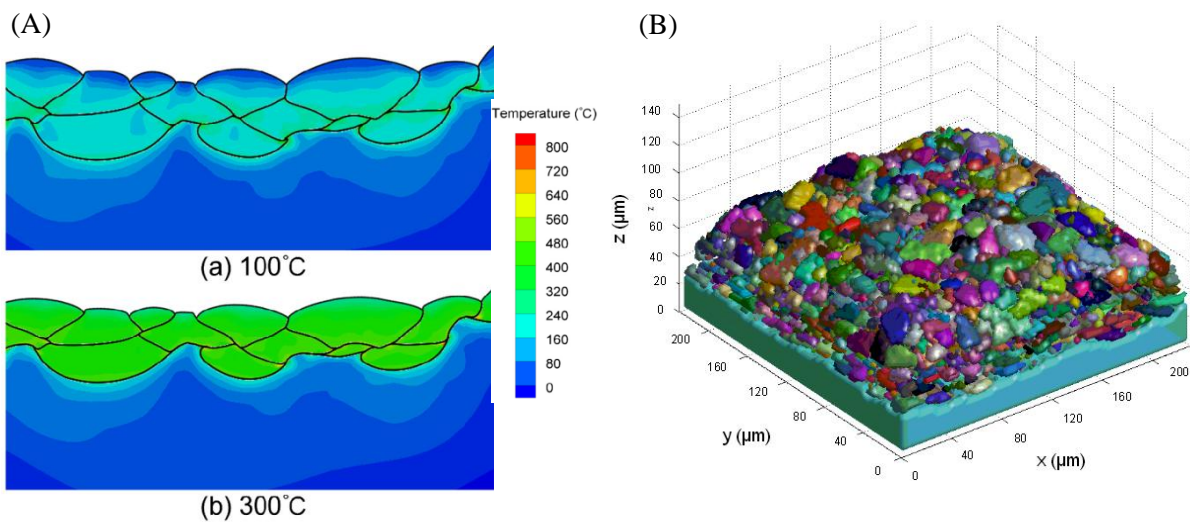


Figure 1.24 : Simulation de la construction de dépôt cold spray par élément finis (A) [SHU13] et par morphologie mathématique (B) [DES13].

## Chapitre 2

## Matériaux et procédés



## Introduction

L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes menant à la liaison entre un dépôt et son substrat par projection cold spray. Cette liaison assurant l'adhérence du revêtement est essentiellement partagée entre une composante « ancrage mécanique » et une « liaison métallurgique ». Deux systèmes sont sélectionnés favorisant l'un ou l'autre type de liaison :

- Le couple particule d'aluminium sur polyamide 6,6 (PA6,6) approche la liaison exclusivement mécanique ;
- Le couple particule de titane et substrat en TA6V est ciblé sur la liaison métallurgique.

Ce chapitre décrit, dans un premier temps, les propriétés des matériaux employées pour les poudres métalliques et les substrats. Sans délaissier pour autant les autres matériaux, l'étude du polyamide 6,6 est plus poussée. Ce type de substrat étant plus rarement employé en cold spray, une description plus détaillée notamment sur les propriétés thermomécaniques est effectuée.

Ensuite, une deuxième partie porte sur le procédé d'élaboration des dépôts cold spray. Il est abordé le procédé en lui-même mais aussi différentes adaptations comme un montage pour projection de particules élémentaires ou le préchauffage du substrat. Cette partie décrit également des outils de caractérisation du procédé comme la mesure de vitesse ou la thermographie.

Enfin, les techniques de caractérisation des dépôts sont détaillées dans une dernière partie. Elle regroupe les analyses microstructurales classiques bidimensionnelles ou, plus originales, en 3 dimensions. La caractérisation de l'adhérence par plot collé est également décrite.

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>45</b>
<b>1 MATERIAUX</b> .....	<b>47</b>
1.1 POUDRES.....	47
1.1.1 <i>Propriété des poudres d'aluminium</i> .....	47
1.1.2 <i>Propriétés des poudres titane</i> .....	49
1.2 SUBSTRAT .....	52
1.2.1 <i>Substrat en Polyamide 6,6</i> .....	52
1.2.1.1 Nature du PA6,6.....	52
1.2.1.2 Température de fusion du PA6,6 et proportion globale de cristallinité .....	53
1.2.1.3 Homogénéité cristalline du PA6,6.....	54
1.2.1.4 Proportion locale de cristallinité.....	54
1.2.1.5 Taille des cristallites.....	56
1.2.1.6 Propriétés mécaniques du polyamide 6,6.....	56
1.2.2 <i>Propriétés du substrat en TA6V</i> .....	59
1.2.2.1 Microstructure.....	59
1.2.2.2 Gradient de dureté .....	59
<b>2 PROCEDE D'ELABORATION COLD SPRAY</b> .....	<b>60</b>
2.1 LE SYSTEME DE PROJECTION COLD SPRAY .....	60
2.2 LES BUSES DE PROJECTION .....	60
2.3 PROJECTION DE PARTICULES ELEMENTAIRES .....	61
2.4 CHAUFFAGE DE SUBSTRAT PAR CONDUCTION .....	61
2.5 MESURE DE TEMPERATURE DE SUBSTRAT PAR CAMERA THERMIQUE .....	62
2.5.1 <i>Propriétés de la caméra thermique</i> .....	62
2.5.2 <i>Mesure de l'émissivité du matériau</i> .....	62
2.5.3 <i>Etalonnage de la caméra thermique</i> .....	63
2.5.4 <i>Homogénéité de température en différentes zones</i> .....	63
2.6 MESURE DE VITESSE DE PARTICULE .....	64
2.6.1 <i>Principe</i> .....	64
2.6.2 <i>Paramètres d'acquisition du DPV2000</i> .....	65
<b>3 CARACTERISATION DES REVETEMENTS ET DES SPLATS</b> .....	<b>66</b>
3.1 RENDEMENT DE PROJECTION.....	66
3.1.1 <i>Estimation du rendement par pesée</i> .....	66
3.1.2 <i>Estimation du rendement par comptage</i> .....	66
3.2 ANALYSE MICROSTRUCTURALE .....	66
3.2.1 <i>Analyse bidimensionnelle</i> .....	66
3.2.1.1 Observations micrographiques .....	66
3.2.1.2 Rugosité de surface.....	67
3.2.1.3 Hauteur de dépôt.....	67
3.2.1.4 Taux de porosité .....	68
3.2.2 <i>Analyse tridimensionnelle</i> .....	68
3.2.2.1 Principe de la tomographie X.....	68
3.2.2.2 Rayonnement synchrotron .....	69
3.3 ESSAI D'ADHERENCE PAR PLOT COLLE .....	69
3.3.1 <i>Cas des essais pour le couple aluminium/PA6,6</i> .....	70
3.3.2 <i>Cas des essais pour le couple Ti/TA6V</i> .....	70

# 1 Matériaux

La projection cold spray est fondée sur un choc entre deux matériaux : la particule et le substrat. Au-delà de concepts mécaniques tels que la vitesse critique, c'est avant tout la réponse de deux matériaux à un impact qui est conduite. Les matériaux et leur mise en œuvre vont engendrer des différences comportementales expliquant, en partie, les différences de vitesses critiques relevées pour un même métal ou alliage. La présence d'une couche d'oxyde plus ou moins épaisse, par exemple, influe notablement sur le comportement à l'impact [DES13]. Avant toute chose, il s'agit de définir les poudres et le substrat sur lesquels travailler afin d'avoir un référentiel de propriété les plus fidèles et de savoir réellement avec quels matériaux l'étude est réalisée.

## 1.1 Poudres

### 1.1.1 Propriété des poudres d'aluminium

La poudre d'aluminium utilisée lors de cette étude est une poudre commerciale d'aluminium 99,5% de pureté provenant de chez Ecka Granules sous la référence AS081. Cette poudre est de morphologie irrégulière et dense (figure 2.1). Son obtention semble provenir d'une atomisation sous gaz inerte d'azote. Sa dureté sous une charge de 2g est de  $32,3 \pm 4\text{HV}$ . Vingt essais d'indentation sont réalisés pour la caractérisation de la dureté.

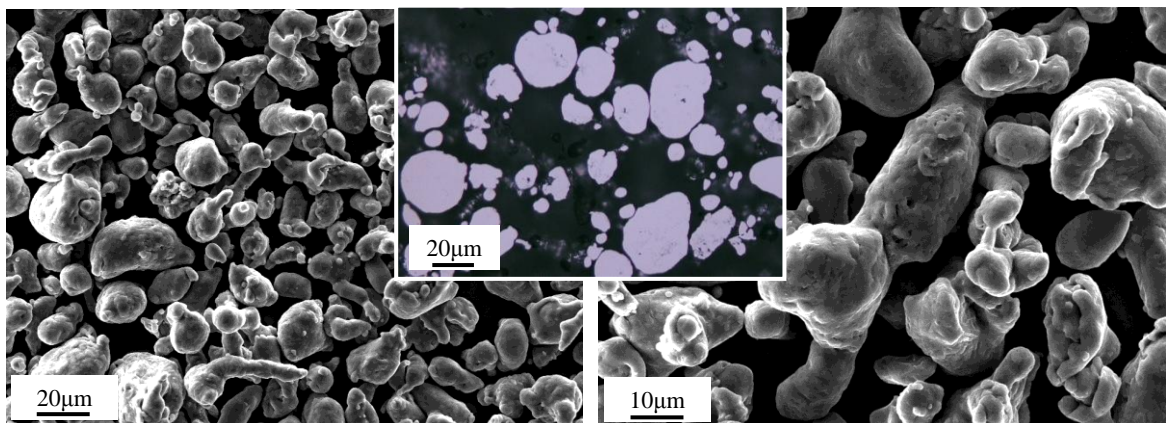


Figure 2.1: Micrographie MEB et optique (coupe des particules d'aluminium).

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) ne montre pas la présence d'oxydes (figure 2.2). Cet oxyde est trop fin pour être observé par cette méthode. En effet, la pénétration des rayons X dans l'aluminium est de plusieurs micromètres alors que la couche d'oxyde est évaluée en nanomètres. Le degré d'oxydation de la poudre aluminium n'est pas étudié plus en détail bien que des techniques d'analyses tel que la technologie XPS ou SIMS permettraient d'accéder à ces informations. Une pénétration dans le polymère PA6,6 de la particule d'aluminium, avec une déformation limitée de cette dernière, est attendue. L'oxyde, épais ou non, ne devrait pas influencer sur le comportement à l'impact en première approximation.



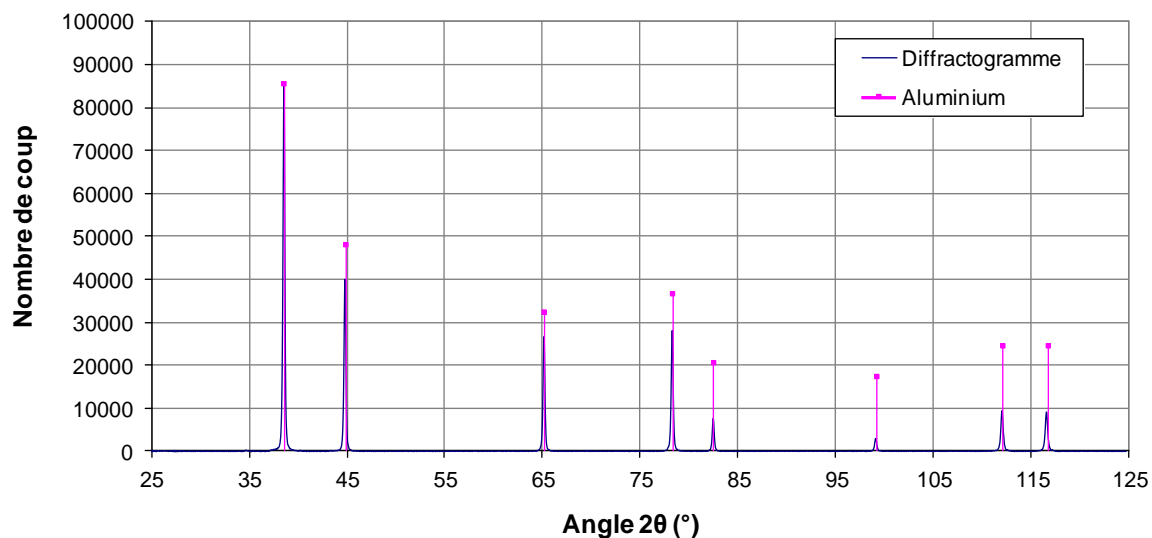


Figure 2.2: Diffractogramme de la poudre d'aluminium.

La granulométrie de la poudre est mesurée par granulomètre laser Malvern Mastersizer 3000. La taille moyenne des particules est de  $22,7\mu\text{m}$  (figure 2.3). Les paramètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  correspondent à la taille où 10%, 50% et 90% de la population de particules en volume est inférieur à cette valeur. Cette gamme granulométrique est habituellement employée en cold spray [SCH06].

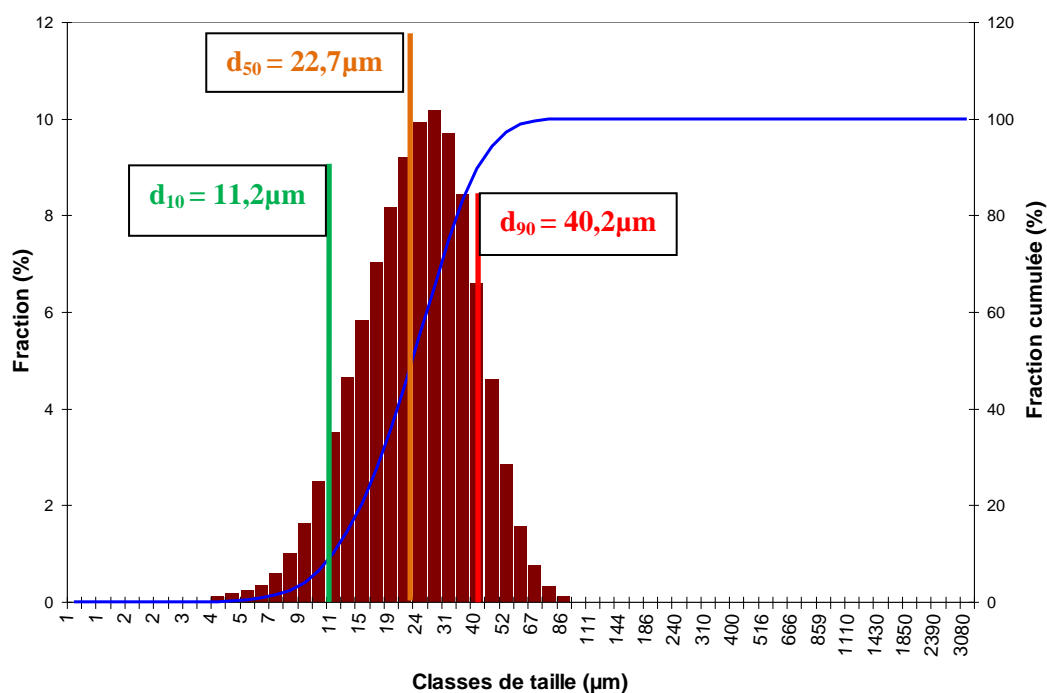


Figure 2.3 : Répartition granulométrique en nombre de la poudre d'aluminium.

### 1.1.2 Propriétés des poudres titane

Deux poudres de titane sont employées afin de comparer l'impact de leurs propriétés sur la tenue du dépôt après projection. Ces dernières sont choisies pour balayer un large spectre granulométrique voire travailler avec des granulométries atypiques en cold spray. En effet, la poudre grossière est dans une gamme supérieure à 100 $\mu\text{m}$ , ce qui est rarement utilisé en cold spray. La répartition granulométrique et les dimensions caractéristiques sont présentées en figure 2.4 et tableau 2.1, respectivement.

La poudre fine provient du fournisseur Raymor (Boisbriand, Canada). Cette poudre a déjà fait l'objet d'études cold spray [GOL10] [WON10]. Les résultats pourront être mis en comparaison avec ceux issus des articles bibliographiques préalablement cités. Elle correspond à une gamme granulométrique plus commune puisque située entre 14 et 46 $\mu\text{m}$ . Cette poudre est de type « grade 1 ».

La poudre grossière est approvisionnée par le partenaire industriel (2PS-Montbazens). Le fournisseur d'origine n'est pas communiqué dans cette étude. La granulométrie est plus élevée et prend l'appellation grossière. Cette poudre est de « grade 2 » bien que la composition chimique issu d'un certificat de conformité lui permet de respecter la norme de « grade 1 ».

Tableau 2.1 : Granulométrie des poudres de titanes.

	Diamètre de particule ( $\mu\text{m}$ )		
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
Raymor	13,7	25,8	45,7
2PS	99,4	135,7	184,1

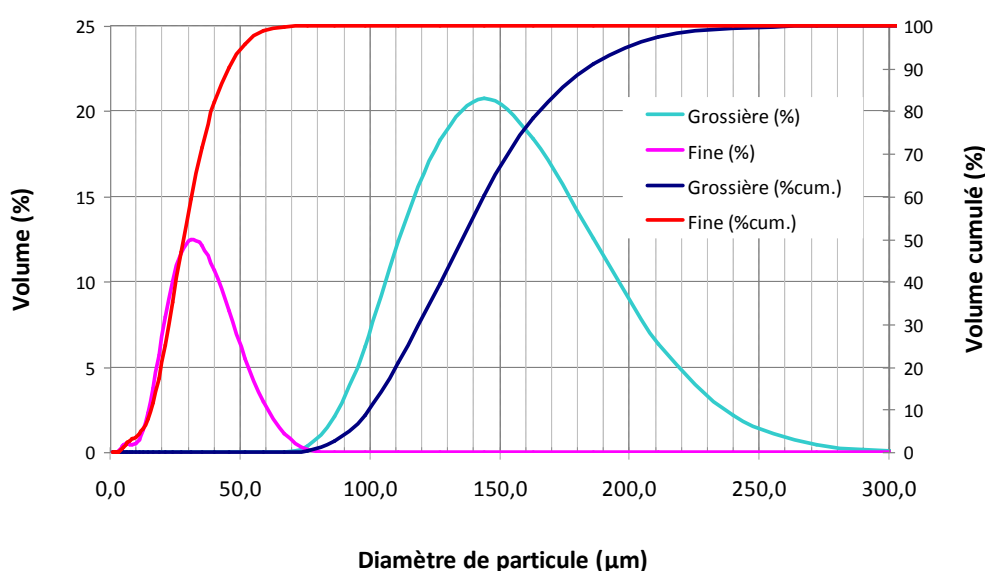


Figure 2.4 : Répartition granulométrique des poudres fine et grossières.

Les deux poudres sont de morphologie sphérique et dense (figure 2.5). Ce caractère sphérique et sa haute pureté provient d'un processus d'atomisation par plasma. La différence d'échelle entre les particules est à nouveau soulignée ici. De nombreux satellites sont présents sur les particules grossières.

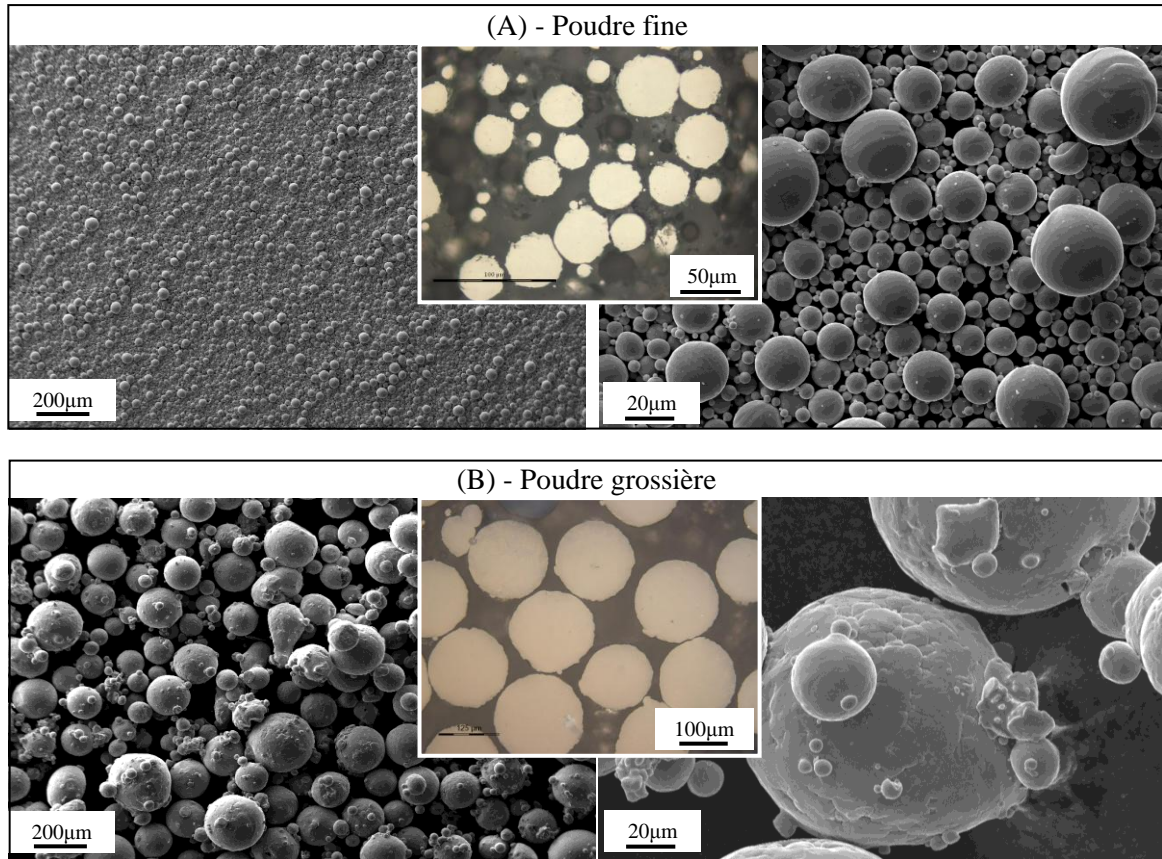


Figure 2.5 : Micrographie MEB de la poudre de titane fine (A) et grossière (B).

L'analyse DRX (figure 2.6) montre que les poudres de titane sont sous la forme hexagonale compacte: phase  $\alpha$ . La phase bêta n'est pas stable à température ambiante et est sujette à une transformation allotropique de type martensitique. A ce titre, la présence exclusive de la phase  $\alpha$  était attendue.

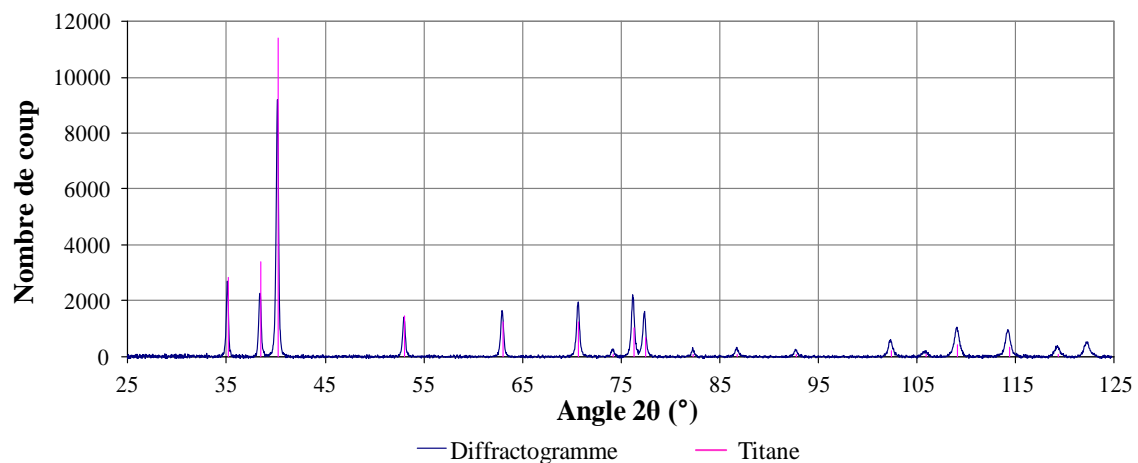


Figure 2.6 : Diffractogramme des poudres de titane.

Les poudres enrobées sont attaquées au réactif « Kroll » afin de révéler leur microstructure. Ce réactif contient 2mL d'HF et 5 mL de HNO<sub>3</sub> pour 100 mL d'eau et est adapté au titane. L'attaque chimique révèle une microstructure aciculaire (figure 2.7 et 2.8). Un refroidissement rapide de la phase bêta est à l'origine de cette microstructure. De hautes propriétés mécaniques sont attendues de par cette microstructure (chapitre 1 §4.2.1).

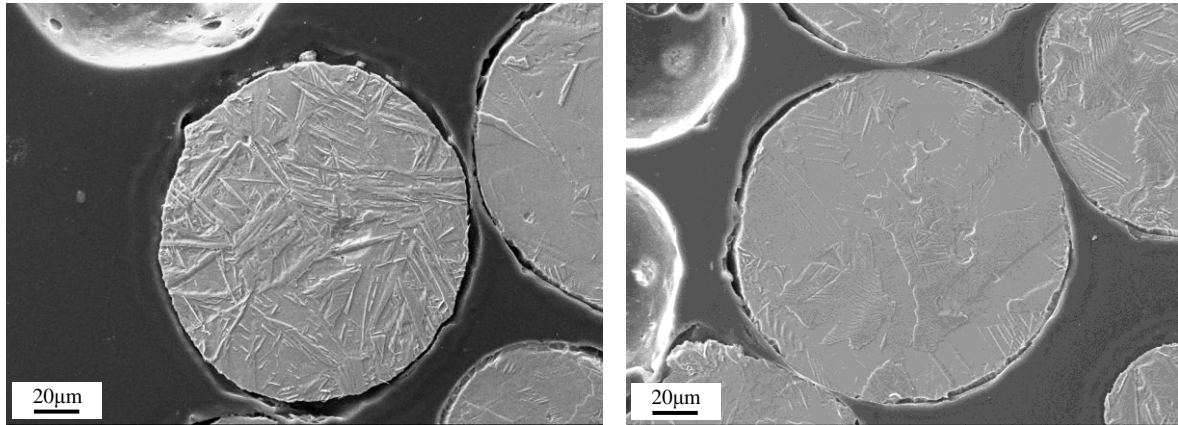


Figure 2.7 : Micrographie MEB d'une coupe de particule de titane grossière attaquée au réactif « kroll ».

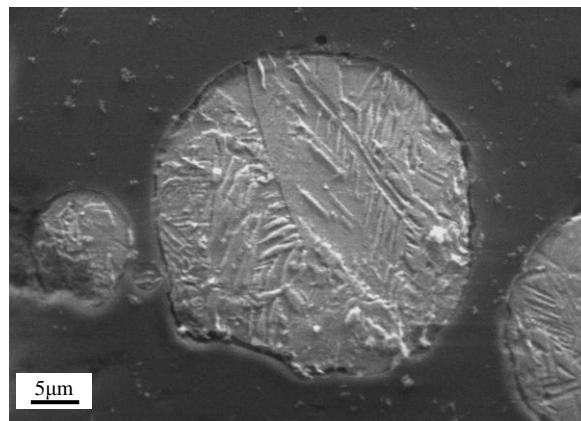


Figure 2.8 : Micrographie MEB d'une coupe de particule de titane fine attaquée au réactif « kroll ».

La dureté des deux poudres employées est voisine, autour de 200HV (tableau 2.2). Ces poudres se distinguent donc seulement par leur facteur dimensionnel. La microstructure et les propriétés mécaniques sont jugées équivalentes.

Tableau 2.2 : Dureté des poudres employées

	Dureté (HV)
Poudre fine	204 ±10
Poudre grossière	200 ±22

## 1.2 Substrat

### 1.2.1 Substrat en Polyamide 6,6

Les substrats PA6,6 sont sous forme de plaquettes de  $100\text{cm}^2$  et de  $1\text{mm}$  d'épaisseur obtenues par extrusion. Les matériaux polymères ne sont généralement pas homogènes en microstructure. Les procédés de mise en forme induisent, par exemple, une différence microstructurale entre la peau et le cœur du matériau. Cette notion est à prendre en compte dans les analyses du substrat ainsi que dans l'interprétation de la projection cold spray sur un tel matériau.

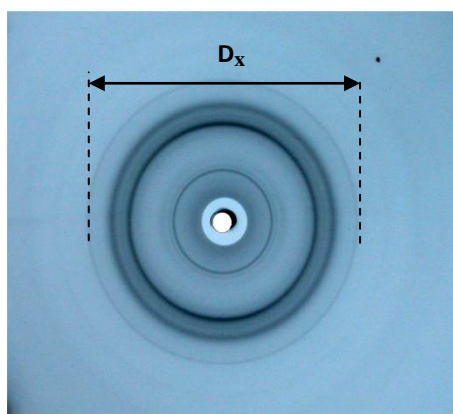
#### 1.2.1.1 Nature du PA6,6

Un cliché pris en chambre plane de Debye Scherrer sert d'étude préliminaire et permet d'avoir une représentation des plans diffractant (figure 2.9). Un faisceau de rayon X cylindrique de  $1\text{mm}$  de diamètre issu du rayonnement monochromatique  $K\alpha_1$  d'une anticathode de cobalt ( $\lambda_{Co}=1,7902\text{\AA}$ ) traverse le PA6,6. Ce faisceau diffracte donnant un cliché sur un film photographique.

Dans le cas présent, un ensemble de cercles concentriques de différents rayons est visible. Les cercles sont plus ou moins intenses et plus ou moins diffus traduisant une phase cristalline ainsi qu'une partie amorphe du matériau. Aucune orientation cristalline n'est visible.

En mesurant le diamètre des halos de diffractions et en corrélant celle-ci à la distance entre l'échantillon et la plaque photographique, on obtient l'angle  $\theta$ . Les distances interréticulaires sont ensuite obtenues par la relation de Bragg ( $2.d.\sin\theta = n.\lambda_{Co}$ ). Plus le rayon est faible, plus l'angle de diffraction est petit. L'angle «  $0^\circ$  » correspond au centre du cliché et au passage des rayons X sans diffraction.

Le PA6,6 peut prendre plusieurs conformations cristallographiques. Ce polymorphisme rend difficile l'interprétation de la phase majoritaire par DRX. La phase  $\alpha_1$  et  $\beta$  sont présentes. Cette dernière étant identifiée aux faibles angles. Des tables cristallographiques issues de la thèse de A. Marcellan ont été employées [MAR03] (annexe 1).



$D_x$ (mm)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d(hkl)$
29,50	10,71	8,26
32,50	11,77	7,52
37,50	13,52	6,55
52,00	18,43	4,81
57,50	20,23	4,39
62,50	21,83	4,07
68,00	23,55	3,78
82,50	27,87	3,20
103,00	33,44	2,70
118,00	37,10	2,42

Figure 2.9 : Cliché en chambre plane de Debye-Scherrer et table reliant les distances du cliché aux angles de diffraction ainsi qu'aux distances inter-réticulaires.

Une analyse DRX est réalisée pour confirmer les informations recueillies grâce au cliché en chambre plane. L'appareillage employé est un goniomètre D500 – Brücker couplé au logiciel « Diffract plus ». Les mesures sont réalisées en transmission (incidence normale à la surface du substrat). Cela permet d'avoir une analyse de composition cristalline sur toute l'épaisseur de l'échantillon. La plaquette de PA6,6 est placée dans trois directions différentes : 0°, 45° et 90°, toutes normales à l'échantillon. La variation de l'angle de l'échantillon permet de vérifier la présence d'une éventuelle orientation préférentielle.

L'identification des pics confirme la phase  $\alpha_1$  et  $\beta$  du PA6,6 (figure 2.10). Les pics correspondant à l'angle  $2\theta$  égal 20,3° et 23,1° sont les plus intenses.

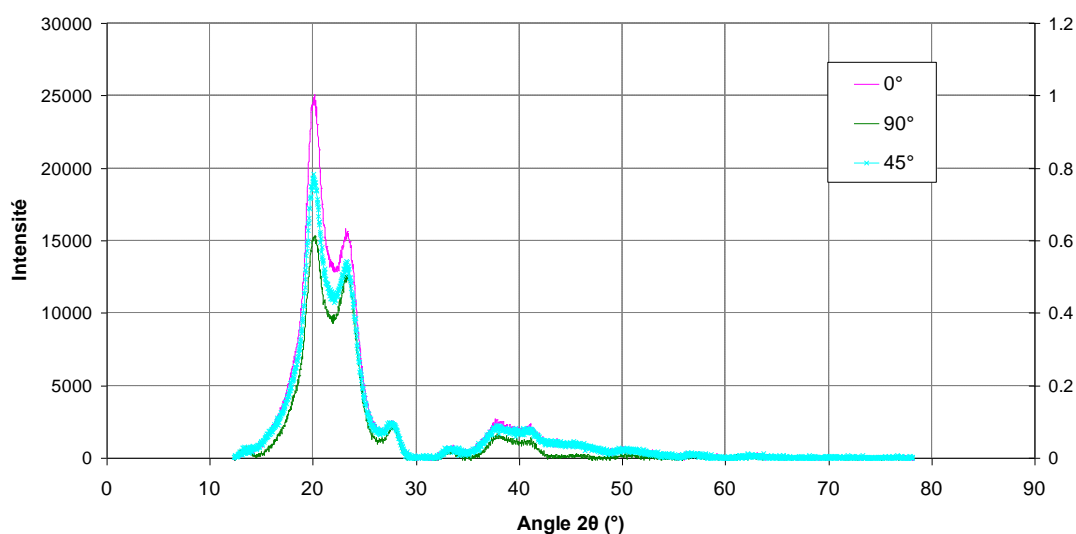


Figure 2.10 : Diffractogramme en transmission du substrat PA6,6.

### 1.2.1.2 Température de fusion du PA6,6 et proportion globale de cristallinité

La température de fusion ( $T_f$ ) du PA6,6 est déterminé par analyse calorimétrique différentielle (« Differential Scanning Calorimetry : DSC »). Les essais sont réalisés sur DSC 2920 de la société TA Instrument. Une rampe de montée en température de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , rampe généralement utilisée [MAR03], permet d'apprécier la température de fusion ( $T_f$ ) du polymère. La  $T_f$  est mesurée à  $248^\circ\text{C}$  (figure 2.11). La transition vitreuse ( $T_g$ ) n'est pas visible et ce malgré des rampes de température plus lentes donc plus adaptées à cette détection en particulier. La  $T_g$  du PA6,6 reste difficile à extraire par DSC [MAR03].

L'intégration du pic de fusion donne l'enthalpie de fusion du matériau  $\Delta H_f$  égale à  $62\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ . En effectuant le rapport avec l'enthalpie théorique du PA6,6 ( $\Delta H_f^0=196\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$  [BRA99]), la proportion globale de cristallinité est donnée égale à environ 31%.



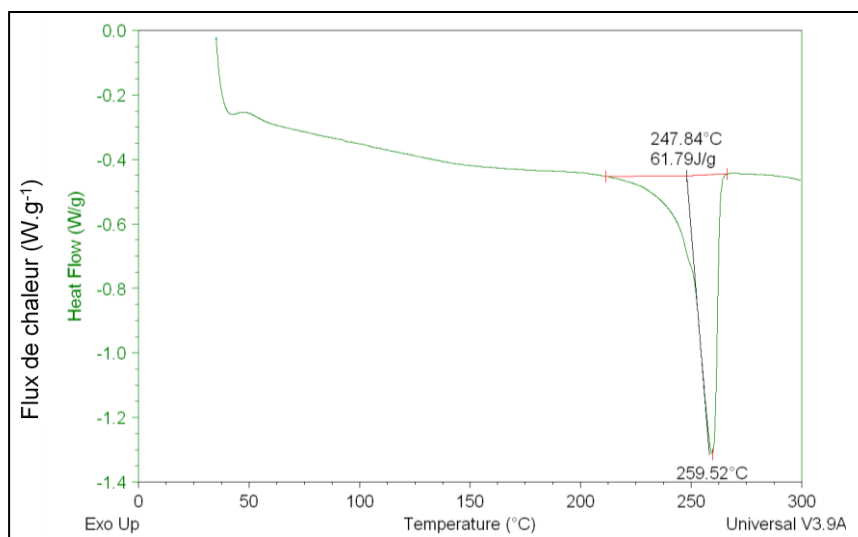


Figure 2.11 : Essai DSC avec rampe de température de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 1.2.1.3 Homogénéité cristalline du PA6,6

La DRX permet d’analyser les phases cristallines et amorphes d’un polymère ainsi que de vérifier la présence d’adjuvant. Deux types de manipulations peuvent être réalisés par DRX : une analyse en réflexion et une en transmission. Le montage en réflexion est le plus couramment utilisé et permet d’obtenir une analyse de surface. Les rayons X pénètrent d’une certaine quantité dans le substrat. La transmission précédemment utilisée donnait une composition globale.

A la différence de l’essai en transmission, le pic le plus intense du PA6,6 est pour  $2\theta=23,1^{\circ}$  (figure 2.12). Une texturation de l’échantillon est détectée trouvant son origine dans la mise en forme des plaques. Un pic très fort apparaît à  $27,9^{\circ}$ . Identifié comme correspondant au plan (-110) de la phase  $\beta$ , son intensité montre une orientation préférentielle en surface de ce plan. Il pourrait également s’agir d’adjuvant, qui par l’absence d’autres pics, n’est pas indentifiable.

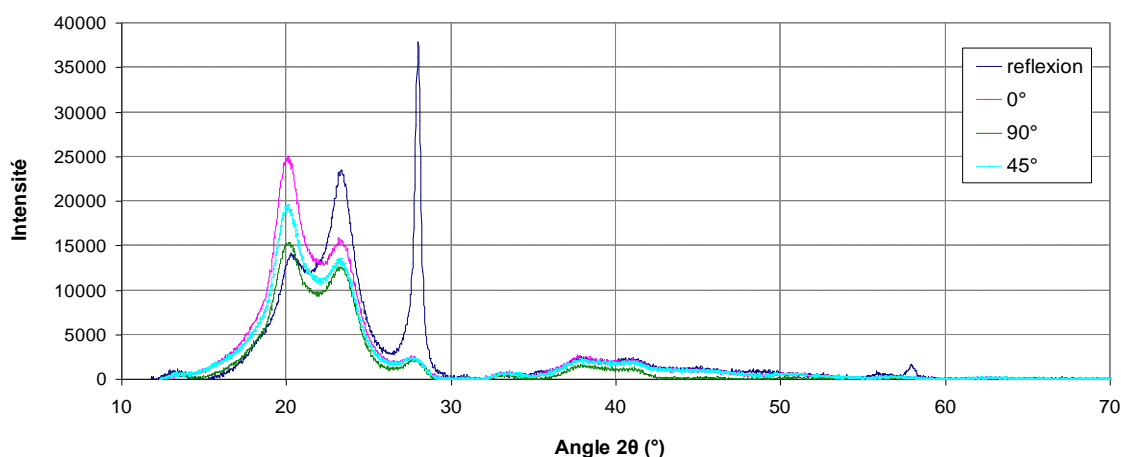


Figure 2.12 : Diffractogramme en réflexion et en transmission du substrat PA6,6.

### 1.2.1.4 Proportion locale de cristallinité

Les pics obtenus par DRX contiennent une part de cristallin et une part d’amorphe. Il est possible d’extraire leur proportion au moyen d’une opération de déconvolution, les pics cristallins et le halo amorphe se chevauchant. Le logiciel Topas-P (Brücker) permet d’effectuer ce traitement des pics de diffraction. La déconvolution est réalisée sur une partie angulaire restreinte et aux

faibles angles (jusqu'à environ  $30^\circ$ ). Une fonction de gauss est retenue pour la partie amorphe et une pseudo-fonction de Voigt pour les pics cristallins (figure 2.13).

L'aire sous la courbe du halo amorphe et des pics permet de remonter à la proportion de chaque phase et, de ce fait, au taux de cristallinité du matériau. Deux hypothèses sont néanmoins posées avant cette interprétation :

- Le pouvoir diffractant de chacune des phases est identique.
- Les erreurs induites par l'épaisseur de la plaquette sont négligées. En effet, selon l'angle  $\theta$ , le volume de matière traversé n'est pas identique.

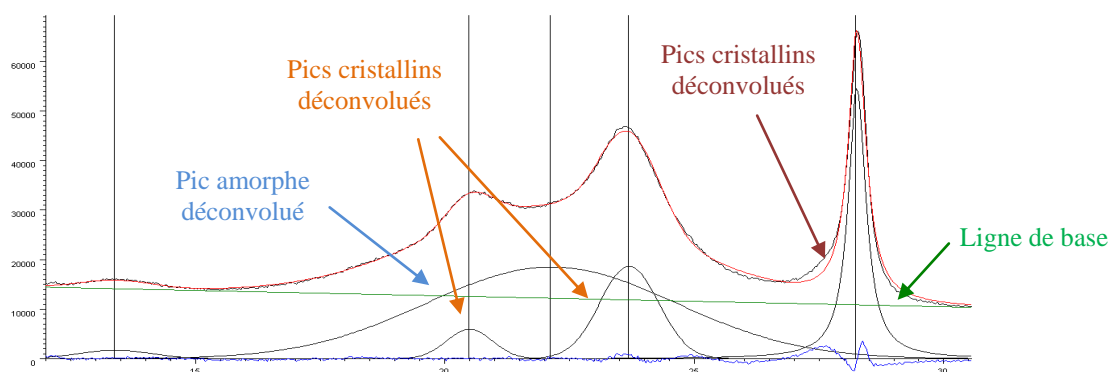


Figure 2.13 : Diffractogramme avant et après déconvolution.

Ne connaissant pas avec certitude la nature du pic à  $27,9^\circ$ . Deux interprétations peuvent être données :

- Si le pic correspond à un adjuvant indéterminé (Hyp 1) alors le taux de cristallinité en surface est de 30% ;
- Si le pic correspond à la phase cristalline du PA6,6 (Hyp 2) alors le taux de cristallinité en surface est de 43% ;

Dans les deux cas, le taux de cristallinité en transmission donc à cœur, est relativement constant, autour des 25%, et ceci pour les différents angles d'analyse. Pour la surface du PA6,6, analysé en réflexion, ce taux monte à 30 voire 43%. La surface est donc plus cristallisée que le cœur du matériau.

Tableau 2.3 : Intensité des pics de diffraction et proportion de cristallinité.

	Transmission			réflexion
	Phi 0	Phi 45	Phi 90	
Amorphe	112718	106777	98814	111750
Pic 1	24921	19132	14786	11942
Pic 2	13739	12845	15169	34392
Adjuvant ou phase $\beta$	4252	4437	4202	38610
<b>Hyp 1 : Taux de cristallinité (%)</b>	<b>26</b>	<b>23</b>	<b>23</b>	<b>30</b>
<b>Hyp 2 : Taux de cristallinité (%)</b>	<b>27</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>43</b>



### 1.2.1.5 Taille des cristallites

La cryofractographie est utilisée ici. Le PA6,6 est plongé dans de l'azote liquide avant de briser celui-ci par choc. La faible température permet d'obtenir une rupture fragile donnant accès à la microstructure interne du matériau. Cette rupture montre la présence de sphérolites, zones cristallisées du polymère (figure 2.14). Ces zones possèdent des propriétés différentes que la zone amorphe. En effet, elles ont des propriétés mécaniques plus élevées et ne sont pas soumises à la transition de comportement mécanique à la température de transition vitreuse.

Le diamètre de ces sphérolites est estimé entre  $6\mu\text{m}$  et  $10\mu\text{m}$ . Cette taille est comparable à la dimension des particules d'aluminium projetées. Avec l'hypothèse d'une taille de sphérolites identique en surface du matériau, le comportement à l'impact dépendra de la zone du substrat atteinte par la particule.

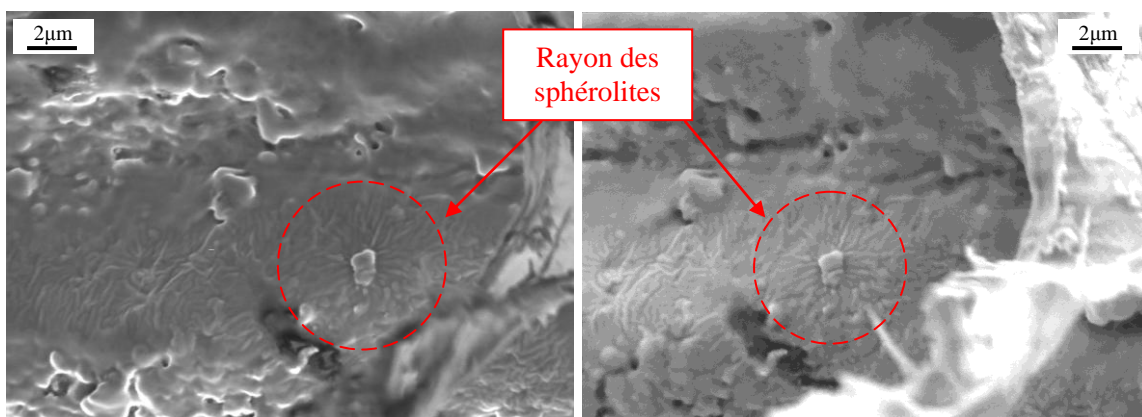


Figure 2.14: Faciès de rupture montrant les sphérolites du PA6,6.

### 1.2.1.6 Propriétés mécaniques du polyamide 6,6

Les propriétés mécaniques du PA6,6 sont caractérisées par DMA (Dynamical Mechanical Analysis) (figure 2.15). Cet essai consiste à mesurer la contrainte d'une éprouvette PA6,6 sous une sollicitation en traction périodique et sinusoïdale. La fréquence de sollicitation est variable, l'amplitude des oscillations est de  $50\mu\text{m}$ . La DMA donne donc accès à la réponse du matériau pour différentes vitesses de déformation. Un four permet également de solliciter les échantillons sous différentes températures.

Cet essai permet d'avoir une représentation du comportement thermomécanique du polymère. La sollicitation exercée par cet essai touche à la fois la partie amorphe et la partie cristalline du polymère. Seule la partie amorphe subit la transition vitreuse et voit ses propriétés mécaniques chuter. Plusieurs grandeurs sont extraites de cet essai :

- Le module d'Young dans la zone vitreuse ;
- Le module d'Young dans la zone caoutchoutique ;
- La température de transition vitreuse. Cette température s'extrait par l'intermédiaire du module de perte ( $E''$ ) qui forme un pic à cette température.

Lors de cette étude, l'éprouvette de PA6,6 est sollicitée d'une fréquence de 0,1Hz à 100Hz divisé logarithmiquement en 20 paliers avec une rampe en température partant de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$ .

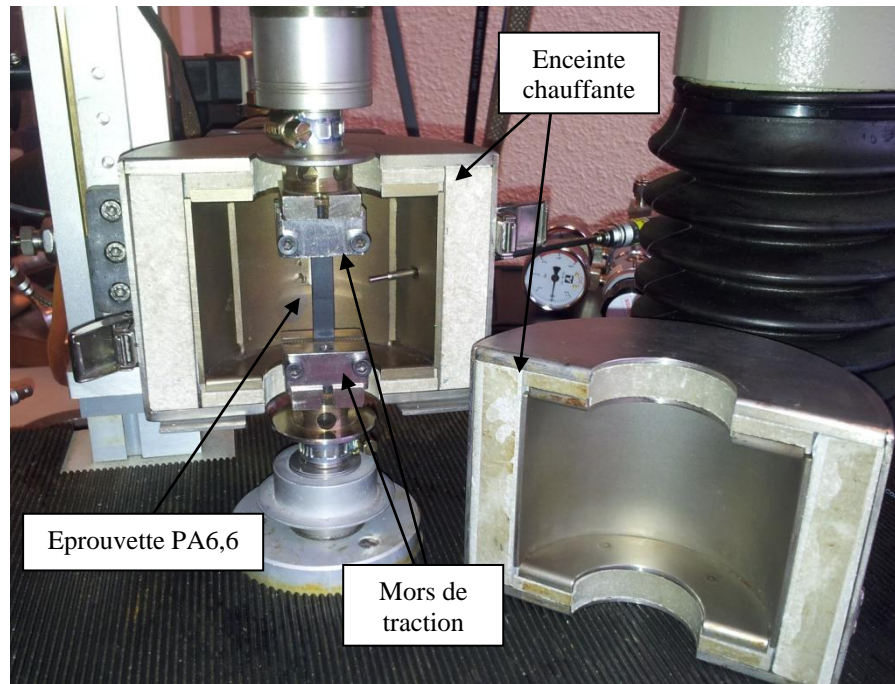


Figure 2.15 : Montage en traction l'appareillage DMA.

La chute des propriétés mécaniques avec la température est visible (figure 2.16). Le comportement est d'abord vitreux avec un module élevé autour de 3,6GPa puis le PA6,6 devient caoutchoutique avec un module autour de 0,68GPa. Cette transition de valeur de module est visible autour de la  $T_g$ . Cette dernière est évaluée par l'observation du module de perte (figure 2.17). Les valeurs de module en zone vitreuse et caoutchoutique ainsi que la température vitreuse pour différentes fréquences d'oscillation sont visibles au tableau 2.4.

Cet essai n'affecte que la partie amorphe du polymère, les phases cristallisées n'étant pas sujettes à une transition vitreuse ainsi qu'au comportement caoutchoutique. Le domaine cristallin ne voit, comme température caractéristique, que celle correspondant à la fusion de ses cristallites (248°C-chapitre 2§1.2.1.2).

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est également dépendante de la sollicitation. Plus la sollicitation est rapide, plus la  $T_g$  est décalée vers les hautes températures.

Tableau 2.4 : Evolution du module et de la transition vitreuse avec la fréquence de sollicitation par DMA.

f (Hz)	$E_{\text{vitreux}}$ (GPa)	$E_{\text{caoutchoutique}}$ (GPa)	$T_g$ (°C)
0,1	3,6	0,6	60
0,5	3,6	0,638	65
10	3,55	0,673	70
43	3,59	0,71	80
100	3,52	0,701	80

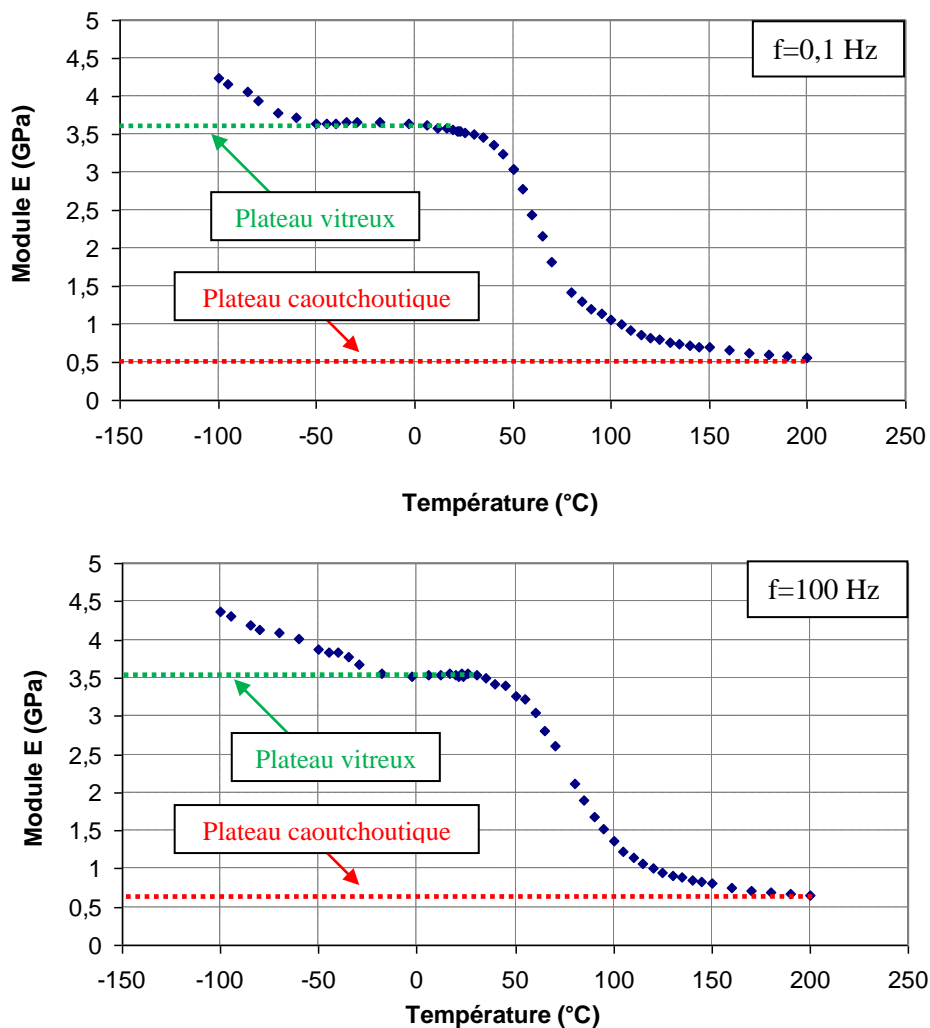


Figure 2.16 : Evolution du module avec la température pour différentes fréquences de sollicitations.

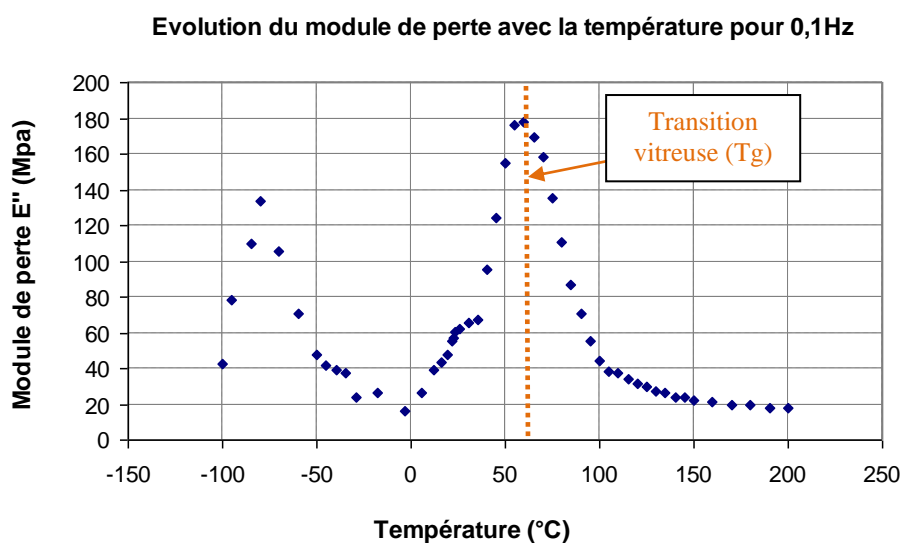


Figure 2.17 : Evolution du module de perte en fonction de la température.

## 1.2.2 Propriétés du substrat en TA6V

### 1.2.2.1 Microstructure

Les substrats en TA6V sont issus de plaques obtenues par laminage. Celles-ci sont découpées afin de les mettre au format 50x25mm<sup>2</sup>. Une attaque chimique au réactif « kroll » permet de révéler la microstructure des plaques (figure 2.18). Aucune différence n'est notable entre la microstructure de surface et celle à cœur. Les grains sont allongés et sont caractéristiques d'une plaque obtenue par laminage.

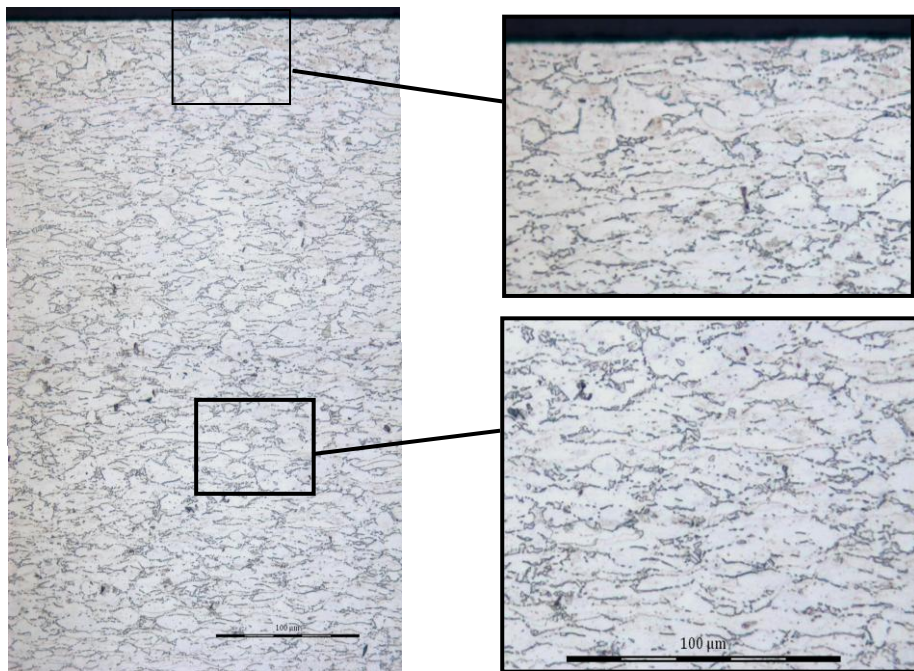


Figure 2.18 : Micrographie optique en coupe du substrat TA6V attaqué chimiquement.

### 1.2.2.2 Gradient de dureté

La dureté du substrat est réalisée dans la hauteur. Une décroissance de la dureté est observable en approchant la surface lors d'essai d'indentation. Des effets de bords peuvent être à l'origine de cette baisse de dureté. La dureté du substrat est considérée comme homogène à une valeur de 318HV<sub>0,01</sub> (figure 2.19).

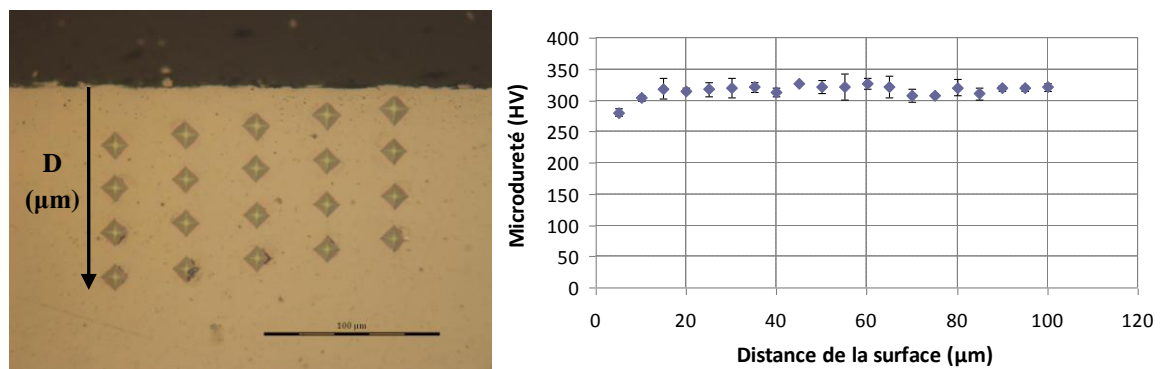


Figure 2.19 : Gradient de microdureté.

## 2 Procédé d'élaboration cold spray

### 2.1 Le système de projection cold spray

Le système de projection utilisé, au sein du Centre de Compétence en Procédé de Projection (C2P) du Centre des Matériaux de Mines ParisTech, est un cold spray « Kinetic 3000 » industrialisé par la société CGT depuis rachetée par le groupe Sultz Metco. Deux types de gaz peuvent être utilisés pour accélérer les poudres : l'azote et l'hélium. Ses principales propriétés sont une mise en pression maximale de 3MPa et une température maximale de 600°C en sortie de buse de projection lors de l'utilisation d'azote comme gaz porteur. L'alimentation en poudre se fait grâce à un distributeur dont le point d'injection arrive de façon axiale à la buse. Le débit de poudre est régulé grâce à la rotation contrôlée d'un plateau cranté.

Afin de fixer l'échantillon à revêtir pendant la projection, un masque est réalisé. Celui-ci permet un placage de l'échantillon contre la plaque support par une pression sur les 4 cotés de l'échantillon. Ce masque permet d'avoir une zone identique au fil des projections, avec une zone non masquée de 40x20mm<sup>2</sup>. En plus d'assurer une reproductivité dans la réalisation des dépôts, il permet d'estimer plus précisément le temps de passage de la buse sur l'échantillon donc de diminuer l'incertitude sur le calcul de rendement de projection (chapitre2 §3.1).

### 2.2 Les buses de projection

Plusieurs types de buses sont disponibles conférant différentes vitesses de projection de poudre. Deux type de buse dites de Laval sont utilisées lors de cette étude, référencées « 33PBI » et « 24TC » (figure 2.20). La buse « 24TC » en carbure de tungstène est couramment utilisée pour la projection de poudres métalliques. La poudre de titane sera projetée avec cette dernière. La poudre d'aluminium pose des problèmes de bouchage de buse lors de son utilisation avec la « 24TC ». L'emploi d'une buse en polymère « 33PBI » permet de pallier ces problèmes.



Dimensions (mm)	24TC	33PBI
Ø d'entrée	17,5	16
Ø d'étranglement	2,7	2,7
Ø de sortie	6,4	10,1
Longueur de la zone convergente	40	40
Longueur totale	172,4	222,4

Figure 2.20 : Buses de Laval employées et dimension respectives.



### 2.3 Projection de particules élémentaires

Les particules en cours de vol possèdent une vitesse différente suivant leur position dans le jet [GIL99]. L'utilisation d'un masque de projection est une méthode permettant d'isoler les particules projetées au centre du jet et celles en bordure (figure 2.21). Un comportement différent à l'impact est relevé grâce à son emploi [GUE09]. Ce montage consiste à positionner un masque à fente étroite (1mm) entre la buse et le substrat et de projeter au travers de celui-ci. Cette méthode est plus amplement décrite par Guetta et al. [GUE09].

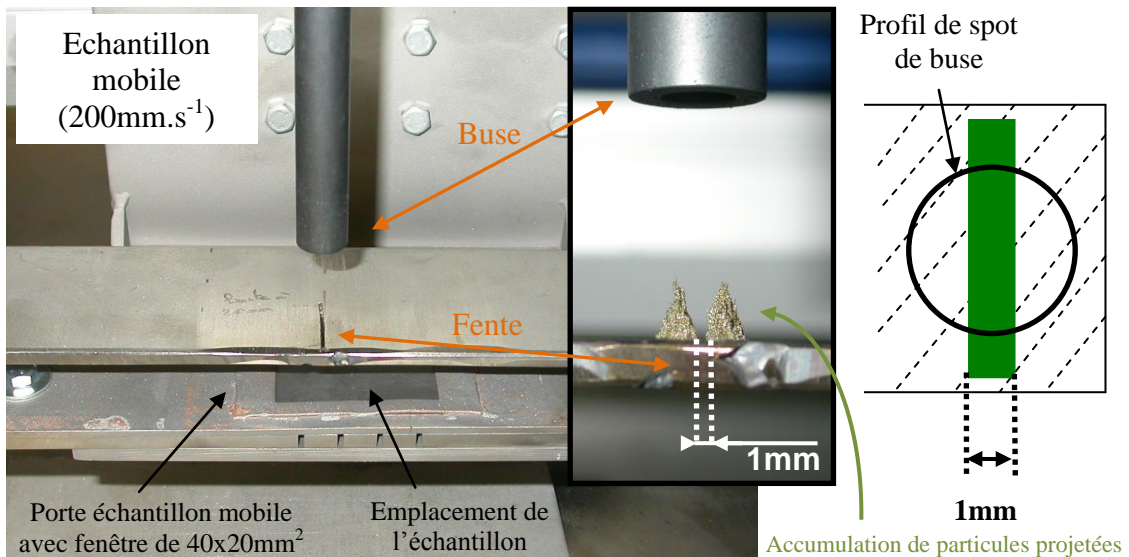


Figure 2.21 : Montage de séparation de vitesse de particules au travers d'une fente.

### 2.4 Chauffage de substrat par conduction

La dépendance mécanique d'un polymère à la température exige l'étude du paramètre de température du substrat. Le choix de la conduction thermique pour chauffer l'échantillon est le plus judicieux pour assurer une homogénéité de température. Un montage constitué d'une plaque chauffante avec régulation permet d'assurer cette conduction thermique (figure 2.22). Une plaque de cuivre est posée sur la plaque chauffante afin d'assurer une meilleure homogénéité en température que la plaque chauffante constituée de résistances enroulées. L'échantillon de PA6,6 est placé sur cette plaque et fixé grâce à un masque de projection. La régulation en température utilise un thermocouple placé entre le masque et la plaque de cuivre. Ce thermocouple n'indique pas la température de l'échantillon.

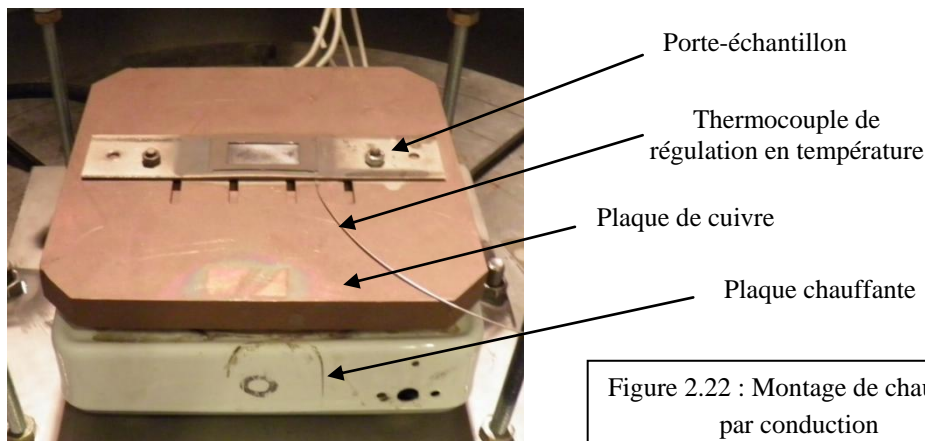


Figure 2.22 : Montage de chauffage par conduction

## 2.5 Mesure de température de substrat par caméra thermique

### 2.5.1 Propriétés de la caméra thermique

L'accès à la température de l'échantillon se fait au moyen d'une caméra thermique Flir SC700 ainsi que du logiciel Altair. La caméra est placée à un angle d'environ 70° (figure 2.23). Afin de protéger la caméra de la poudre projetée environnante, cette dernière est placée dans une enceinte métallique possédant une ouverture au niveau du capteur de la caméra. Un film de polyéthylène est placé devant cette ouverture pour assurer la protection du capteur. Ce film absorbe le rayonnement émis par l'échantillon. Une correction de la température est donc effectuée pour tenir compte de cette absorption. L'émissivité du matériau est également à considérer. Les conditions d'acquisition de la caméra thermique permettent d'obtenir une résolution d'environ 300 $\mu$ m. La caméra est réglée sur une fréquence d'acquisition de 50Hz.

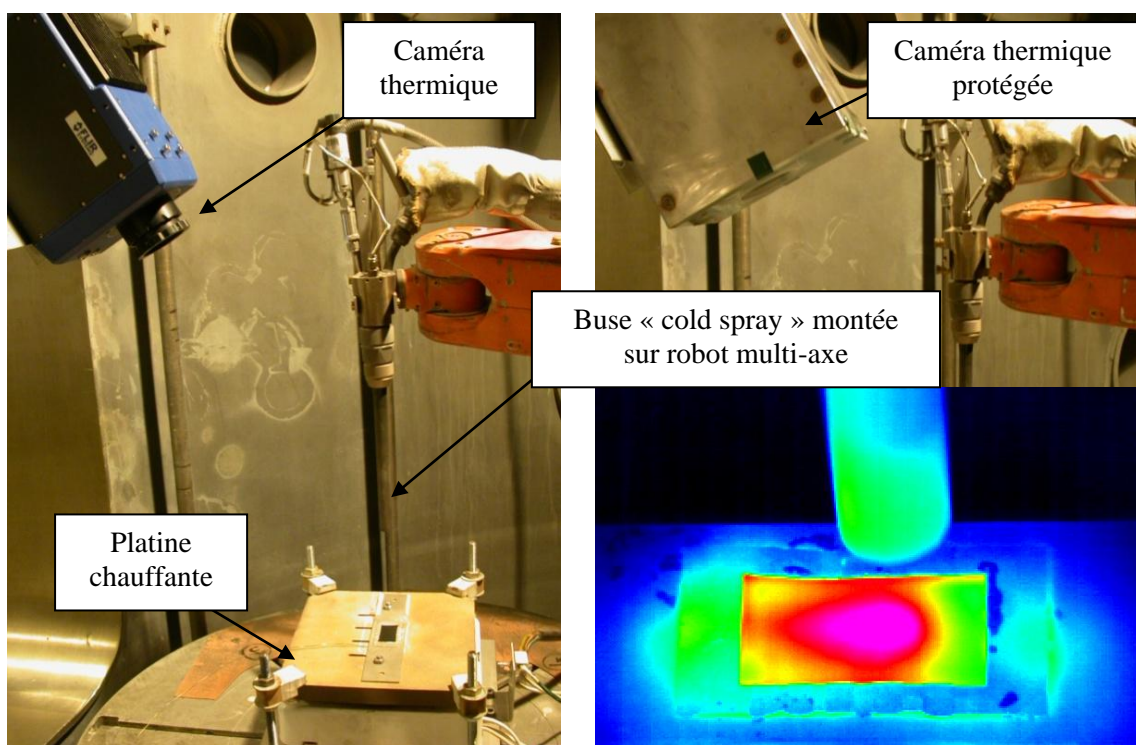


Figure 2.23 : Montage de la caméra thermique et vue de cette dernière sur l'échantillon.

### 2.5.2 Mesure de l'émissivité du matériau

Un échantillon de PA6,6 est placé dans une étuve à une température allant de 50 à 150°C. Un thermocouple est placé à proximité de l'échantillon. La caméra thermique est placée devant l'étuve. La mesure est effectuée lors de l'ouverture de la porte de l'étuve. On obtient donc la température mesurée par caméra thermique de l'échantillon pour différentes températures de thermocouple. La correspondance entre les deux est obtenue pour une valeur d'émissivité égale à 0,9. Le matériau est considéré comme ayant une émissivité constante égale à 0,9 pour l'ensemble de l'étude.

### 2.5.3 Etalonnage de la caméra thermique

Afin de protéger la caméra thermique de la poudre de projection, un film de polyéthylène (PE) est posé devant la lentille. Ce film absorbe le rayonnement infrarouge, il est donc nécessaire d'effectuer un étalonnage pour connaître son absorption.

Un thermocouple est placé en contact sous la plaque de chauffage en cuivre permettant de relier la température de la plaque et la température mesurée sur l'échantillon par caméra thermique lors d'une montée en température (figure 2.24-A). La même opération est répétée avec la présence du filtre en PE. La température de référence évaluée grâce au thermocouple permet de relier la température avec et sans filtre PE. L'absorption est linéaire en fonction de la longueur d'onde de rayonnement dans cette plage de température (figure 2.24-B).

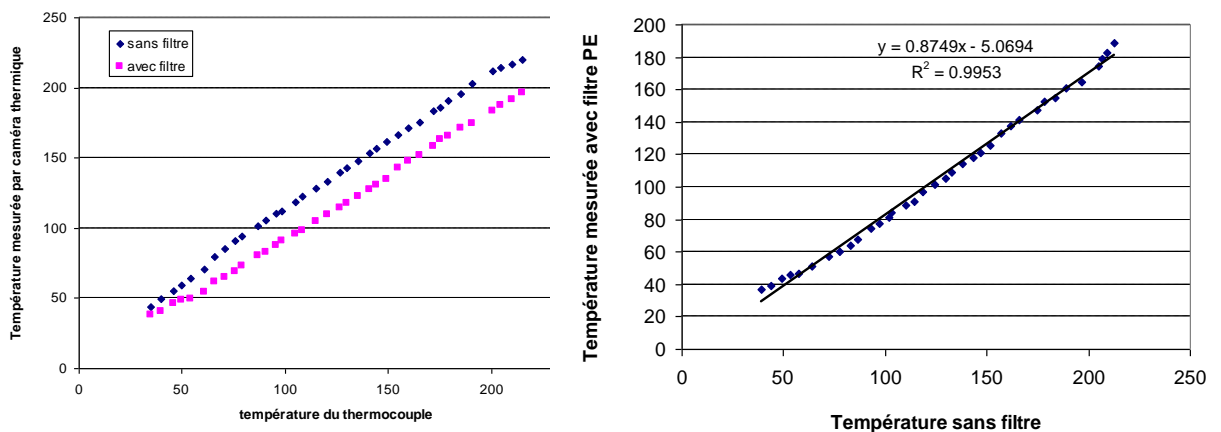


Figure 2.24 : Température mesurée avec et sans filtre de protection (A) et relation entre ces deux températures mesurées (B).

### 2.5.4 Homogénéité de température en différentes zones

Dans le cas d'un dépôt sur pièce de grande surface, le temps d'exposition aux gaz cold spray est différent au début et en fin de programme. Afin de vérifier si la température est homogène lors du dépôt, l'évolution de la température est mesurée pour 3 points. Le point 3 correspond au début du passage de buse et le point 5 correspond à la fin du programme (figure 2.25).

L'évolution thermique montre une stagnation initiale correspondant à la température de surface avant projection. Ensuite, le surfaçage cold spray débute. Il en résulte une oscillation de température dont les pics sont le passage de la buse au centre et les creux sont le passage de buse sur les extrémités (le masque de projection). Les trois points enregistrés montrent la même température maximale à environ 120-125°C. Cette homogénéité relative souligne qu'entre le début du surfaçage et la fin, la température reste constante. A noter que le rebord du masque de projection fait une accumulation de chaleur représenté par un liseré (figure 2.25-c). La température en extrême bordure est localement plus élevée.



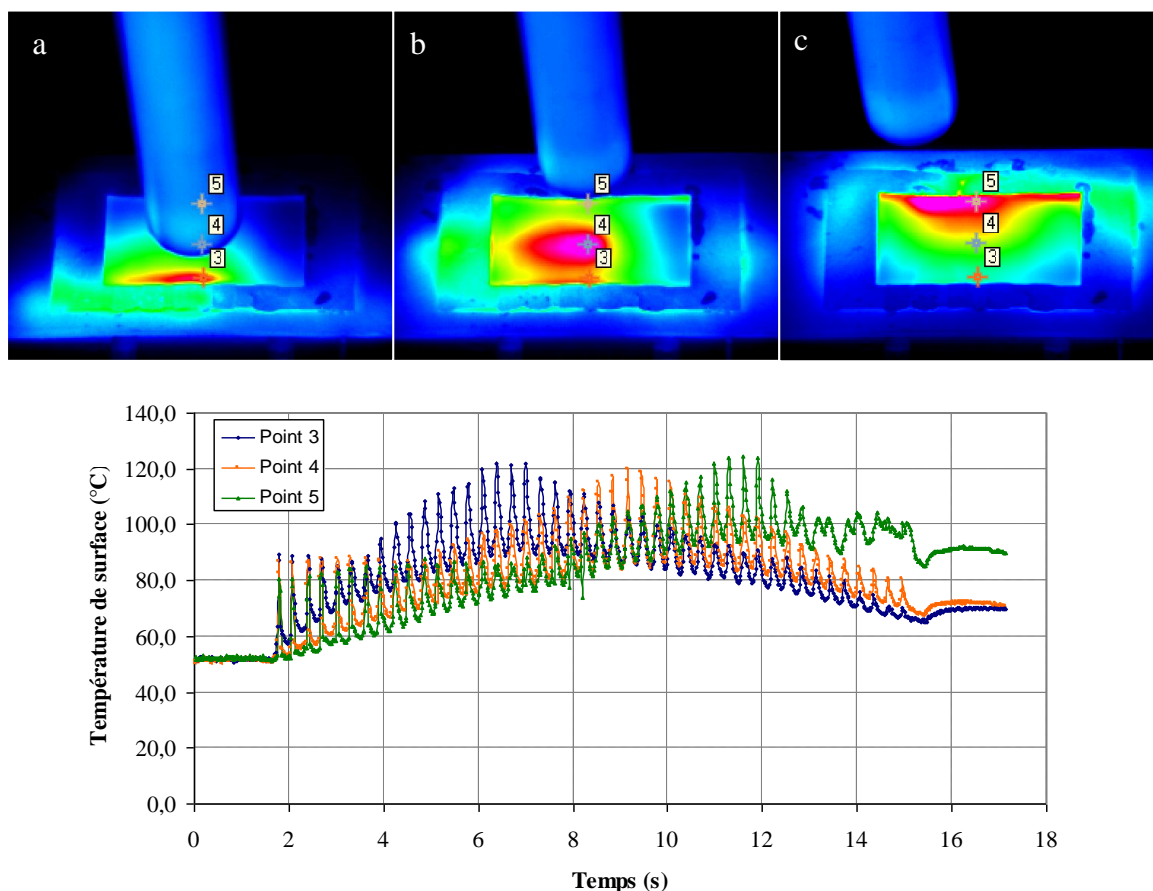


Figure 2.25 : Cliché caméra thermique en début (a), milieu (b) et fin (c) de programmation de surfaçage cold spray et température atteinte au cours du temps dans ces trois zones.

## 2.6 Mesure de vitesse de particule

Le comportement à l'impact est fonction principalement de la vitesse de la particule. L'utilisation du système de mesure par laser DPV 2000 permet d'accéder de façon expérimentale à la valeur de la vitesse et à la répartition de celle-ci dans le jet cold spray. Cet équipement est fourni par l'industriel Tecnar (Canada).

### 2.6.1 Principe

Initialement fondé sur les radiations thermiques émises par les particules, l'utilisation du DPV2000 pour le cold spray a demandé à Tecnar, l'ajout d'un système laser (figure 2.26). Celui-ci illumine les particules trop froides pour rayonner suffisamment et être détectées. Le rayonnement est capté par un système optique équipé de deux fentes. Ces deux fentes voient le passage des particules qui sont retranscrites par un photodétecteur sous forme d'un signal électrique. Connaître la distance inter-fente et le temps entre les deux signaux permet de déterminer la vitesse des particules de façon individuelles.

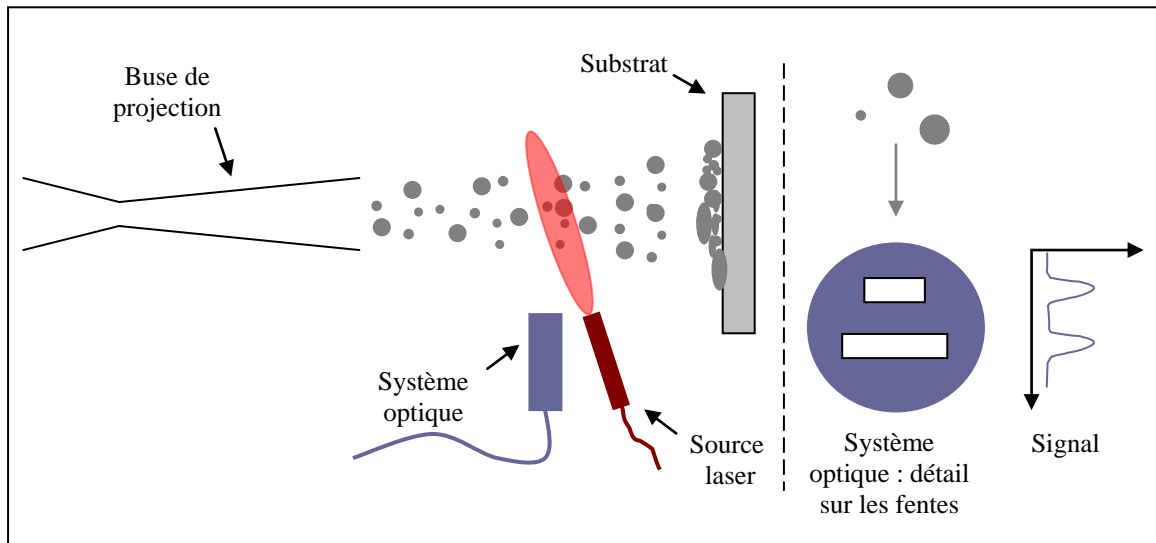


Figure 2.26 : Schéma de fonctionnement du DPV 2000

### 2.6.2 Paramètres d'acquisition du DPV2000

L'intensité du signal recueilli par le DPV est fonction de la taille de particule. Plus la particule est de fort diamètre, plus le signal est intense. A l'opposé, les particules fines montrent une intensité faible pouvant être noyée dans le bruit de fond. Une valeur de seuillage est fixée à 120mV pour couper le bruit de fond. Tout signal d'intensité inférieure à cette valeur est donc considéré comme du bruit tout en préservant une bonne acquisition des fines particules.

Pour déterminer la position correspondant au maximum de vitesse, le DPV 2000 effectue une recherche automatique du maximum de flux de particule. Le point central déterminé automatiquement peut être erroné par rapport au centre réel du jet. En effet, en répétant la détection automatique du centre, celui-ci diffère de plusieurs millimètres d'une opération à l'autre. L'irrégularité de débit de poudre induit par une mauvaise coulabilité est la cause de cette dispersion dans l'auto-centrage. En effet, le balayage du DPV2000 se faisant en continu avec des temps très courts par position, une arrivée brusque de poudre peut avoir lieu en bordure de jet et gêner la mesure. Le repérage du centre de jet se fait donc de façon manuelle par l'intermédiaire d'une cartographie rapide de jet.

Deux types d'acquisition sont réalisés :

- Une mesure de vitesse au centre du jet sur un nombre de particules statistiquement représentatif soit 30 000 particules ;
- Une mesure de cartographie de jet permettant d'obtenir la distribution du nombre, de la vitesse et du diamètre des particules dans l'espace (x,y). Les cartographies utilisées ici comportent 49 points pour une durée d'acquisition de 15 secondes par point.

Les cartographies présentées par la suite dans cette étude sont obtenues après procédure manuelle de recherche de centre de jet cold spray.

## 3 Caractérisation des revêtements et des splats

### 3.1 Rendement de projection

La séquence de projection cold spray peut être décomposée en deux étapes faisant intervenir deux notions de rendement. Celles-ci sont explicitées par la suite, on distingue :

- Le rendement de l'interaction particule/particule caractérisée par pesée ;
- Le rendement de l'interaction particule/substrat caractérisé par une méthode de comptage.

#### 3.1.1 Estimation du rendement par pesée

Ce calcul de rendement consiste à peser le substrat pour en posséder la masse avant ( $m_i$ ) et après ( $m_f$ ) projection. La différence est la prise de masse. Connaissant le débit de poudre ( $d$ ) ainsi que le temps de passage ( $t_d$ ), il est possible de remonter au rendement de projection avec l'équation 2.2. La majorité de la prise de masse est induite par la construction du dépôt faisant intervenir un rendement de contact particule/particule, le plus souvent de même espèce. La prise de masse est ici donnée surfacique, en  $\text{g.m}^2$ .

$$\text{rendement (\%)} = \frac{m_f - m_i}{d.t_d} \quad \text{Eq (2.2)}$$

#### 3.1.2 Estimation du rendement par comptage

Cette méthode consiste en un comptage, après un dépôt de particules élémentaires clairsemées, du nombre de particules adhérentes et du nombre de rebond. Le rendement est alors le rapport entre le nombre de particules adhérentes et le nombre total de particules ayant interagis avec le substrat. Cette mesure permet d'obtenir le rendement de l'interaction particule/substrat.

### 3.2 Analyse microstructurale

#### 3.2.1 Analyse bidimensionnelle

##### 3.2.1.1 Observations micrographiques

Cette étude emploie différentes techniques d'observation dépendant de l'échelle d'analyse voulue :

- Un microscope optique Zeiss Axiovert 450M ;
- Deux microscopes électroniques à balayage (Leo 1450VP –SEM 240 et Zeiss Gemini DSM982) ;
- Un microscope électronique en Transmission (FEI Tecnai F20) dont les lames minces sont préparées par FIB (« Focused Ion Beam ») par Serma Technologies (Grenoble).

### 3.2.1.2 Rugosité de surface

La rugosité de surface du dépôt peut être influencée par les conditions de projection utilisées. La morphologie de l'interface peut avoir des répercussions sur le dépôt entier donc peut jouer sur la surface de ce dernier. En conséquence, la rugosité peut être un paramètre en lien direct avec l'interface. La rugosité est caractérisée à l'aide d'un profilomètre optique 3D, AltiSurf 500, piloté par le logiciel Phoenix V2. Le dépouillement est réalisé via le logiciel AltiMap Topography XT.

Une surface de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  est analysée avec un pas de  $3 \mu\text{m}$ . Les valeurs de rugosité sont données sur une ligne, les 1333 profils acquis sont moyennés. Une différence est notée entre la rugosité dans le sens parallèle et le sens perpendiculaire de passage de buse. La rugosité est également donnée surfacique suivant la norme ISO 25178.

Les valeurs de  $R_a$  correspondant à l'écart moyen arithmétique et de  $R_t$  correspondant à la hauteur maximale du profil sont utilisées pour comparer les dépôts lors de cette étude.

### 3.2.1.3 Hauteur de dépôt

La hauteur de dépôt est couramment déterminée par coupe métallographique. Dans cette étude, la hauteur est obtenue via l'utilisation du profilomètre optique. Une aire d'analyse de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  est réalisé en prenant soin de déborder légèrement sur le substrat (partie bordure de l'échantillon non soumise à la projection en raison du masque) (figure 2.27). Il suffit ensuite d'effectuer une opération de mesure de hauteur de marche pour avoir l'épaisseur moyenne du dépôt. La surface balayée présente le plus souvent une forme bombée causée par les contraintes résiduelles. Ce bombé est retiré par une opération de redressement à partir du plan de référence (figure 2.27-C).

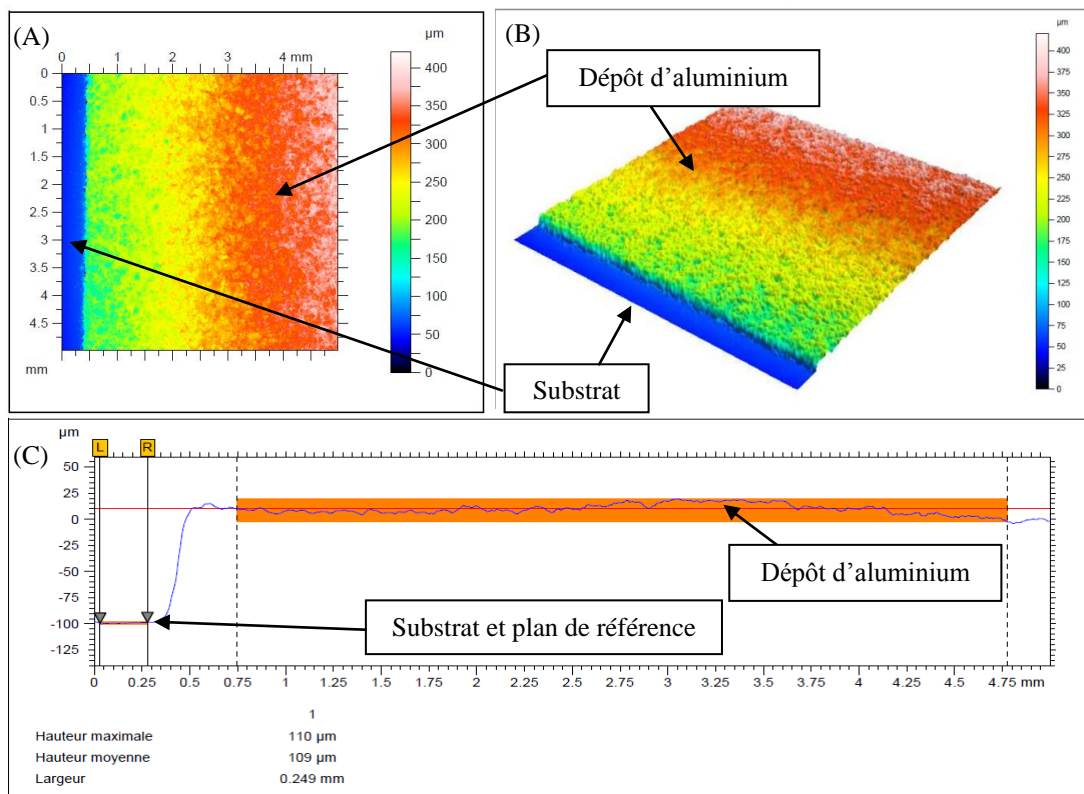


Figure 2.27 : Surface acquise par profilomètre optique vue 2D (A) et 3D (B). Exemple de profil (C).

### 3.2.1.4 Taux de porosité

Le taux de porosité d'un dépôt est régulièrement quantifié en projection thermique, généralement par analyse d'image sur coupes micrographiques. La préparation des échantillons est primordiale. Une pression trop sévère lors du polissage peut en effet mener à du beurrage ou à un arrachement de matière, tous deux altérant la représentativité du taux de porosité mesuré. La quantification du taux de porosité fait l'objet, dans cette étude, d'un développement particulier abordé au chapitre 4.

### 3.2.2 Analyse tridimensionnelle

La vision tridimensionnelle apporte un descriptif supplémentaire du dépôt et de l'interface. Elle apporte des informations supplémentaires, permettant, par exemple, de visualiser la morphologie des pores ainsi que leurs interconnexions.

#### 3.2.2.1 Principe de la tomographie X

Le principe de la tomographie X consiste en la prise d'image au travers d'un échantillon afin d'en réaliser une reconstruction tridimensionnelle par traitement informatique. Les différentes prises d'images ou « scans » sont acquises par rotation de l'échantillon donnant une projection 2D de l'échantillon (figure 2.28).

La laminographie est une technique plus récente que la tomographie X. Elle est adaptée à des échantillons sous forme de plaques. Seule l'épaisseur de ces dernières est restrictive puisqu'elle doit être suffisamment fine pour permettre la transmission des rayons X. Ce système, en laminographie classique, est fondé sur le mouvement de la source de rayon X et du détecteur. Les points recueillis vont bouger en fonction du mouvement de la source et du détecteur. Il existe un plan projeté particulier appelé plan focal de l'objet. Les points appartenant à ce plan vont garder leur position quelles que soient les positions de la source et du détecteur. Ce type d'acquisition demande une grande finesse dans les déplacements couplés de la source et du détecteur. Cette demande de mouvement mécanique synchrone est le majeur handicap de cette technique.

Une variante du principe de laminographie est utilisée dans cette étude consistant en une source, un détecteur fixe et un déplacement de l'objet. Cette méthode compense le principal handicap de la laminographie dite classique [ESRF].

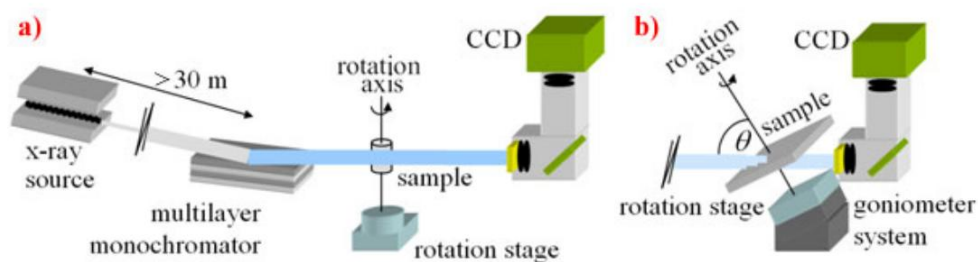


Figure 2.28 : Comparaison des montages expérimentaux pour la tomographie (a) et la laminographie (b) à l'ESRF [ESRF].

### 3.2.2.2 Rayonnement synchrotron

La source de rayon X employée ici provient du rayonnement synchrotron de l'ESRF de Grenoble. La ligne ID19, réservée à l'imagerie et plus particulièrement à la tomographie, est utilisée [BOL10]. Cette ligne permet d'obtenir la cohérence pour obtenir les interférences nécessaires à l'analyse par contraste de phase. La cohérence est en effet liée à la longueur entre la source et l'objet à analyser (équation 2.3). Dans le cas de la ligne ID19, la longueur  $\Delta$  est de 150m, ce qui est la plus grande longueur distance-objet des lignes synchrotron.

$$d = \frac{\lambda \Delta}{2 \sigma} \quad \text{Eq (2.3)}$$

Le rayonnement synchrotron est monochromatique. En raison du grand nombre de photons caractérisé par la brillance, il est possible de sélectionner une bande très étroite en énergie tout en conservant assez de signal pour obtenir une image. Ce rayonnement monochromatique est obtenu grâce à un monocristal de silicium jouant le rôle de monochromateur. La forte brillance du faisceau permet d'obtenir une bonne résolution spatiale en limitant le rapport signal sur bruit.

- **Contraste d'atténuation**

Le principe de l'imagerie X est fondé sur l'absorption du rayonnement X. Cette absorption est sélective c'est-à-dire fonction de la nature du matériau et plus précisément de son numéro atomique. En traversant un échantillon, le rayonnement issu d'une source de rayon X voit son intensité s'atténuer. Cette atténuation est fonction du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$ , de la masse volumique  $\rho$  et de l'épaisseur traversée (équation 2.4).

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx \quad \text{Eq (2.4)}$$

- **Contraste de phase**

L'éloignement entre le détecteur et l'objet provoque une défocalisation suivant la diffraction de Fresnel engendrant un renforcement des contours. Le contraste de phase obtenu se superpose au contraste d'atténuation.

## 3.3 Essai d'adhérence par plot collé

L'essai par plot collé est décrit au chapitre 1§1.2. Cette partie expose, plus en détail, la procédure adoptée dans le cadre de cette étude. L'étape de préparation peut être découpée en deux séquences (figure 2.29) :

- La séquence de projection. Un montage permet la projection de 9 plots au cours d'une même séquence ;

- La séquence de collage des plots. L'essai par plot collé étant critiquable de par sa grande dispersion dans les résultats, la séquence de collage est réalisée à l'aide un montage permettant d'assurer un bon alignement des plots.

La colle employée est de l'araldite époxyde bi-composant (AW4858/HW4858 – Huntsman – Suisse) réticulant à froid en 16h.



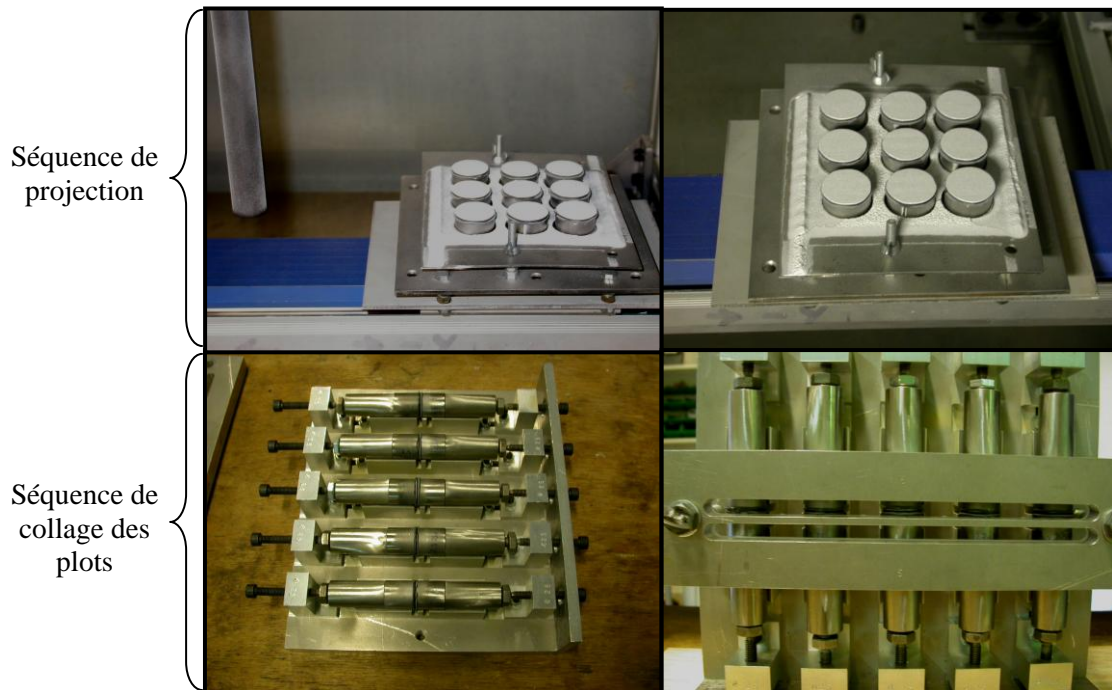


Figure 2.29 : Procédure de réalisation des plots collés pour l'essai d'adhérence.

### 3.3.1 Cas des essais pour le couple aluminium/PA6,6

Les plots disponibles n'étant pas de la même nature que le substrat, une modification de la procédure d'essai est nécessaire. Le substrat en PA6,6, sous forme de disque de diamètre 26mm, est collé sur les plots de diamètre 25mm. La projection cold spray est effectuée. L'assemblage par collage de l'autre plot est réalisé. Un polissage des bords permet d'éliminer la colle excédentaire et de descendre le diamètre à 25mm. Le plot est présenté figure 2.30.

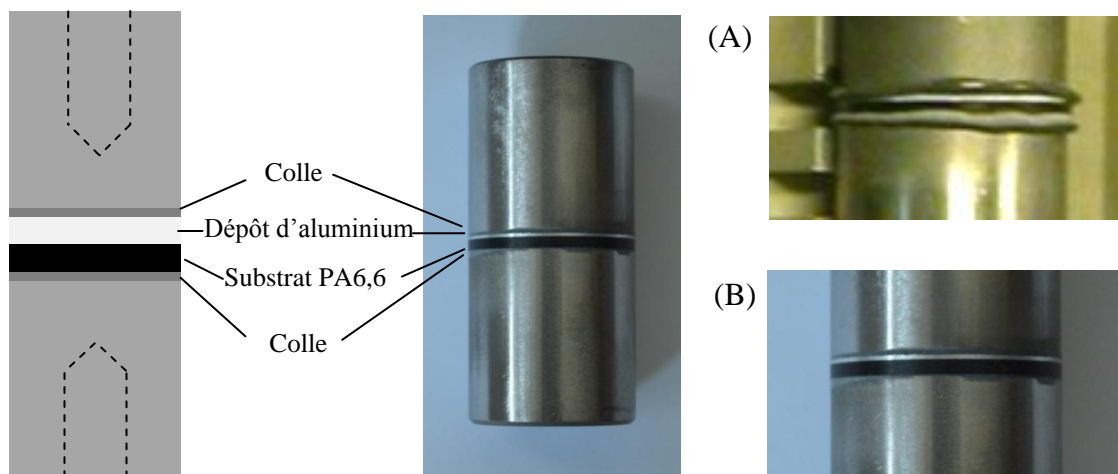


Figure 2.30 : Plot collé et détail de la zone collée avant (A) et après (B) ébavurage et polissage.

### 3.3.2 Cas des essais pour le couple Ti/TA6V

La projection de titane est réalisée directement sur des plots en TA6V donc de même nature que le substrat. L'utilisation directe de plot de même nature permet de simplifier la préparation et d'éviter des étapes pouvant être néfastes, par exemple, à l'alignement du collage.

## Chapitre 3

### Elaboration des dépôts





## Introduction

L'étude de la liaison entre le dépôt et son substrat ainsi que les mécanismes y menant conduisent, au préalable, à générer ces dépôts. Des variables propres au procédé ou aux matériaux peuvent modifier les propriétés des dépôts et engendrer des différences dans la liaison (nature, intensité...). Parmi les paramètres de procédé, la pression et la température de gaz porteur, la distance de projection sont usuellement étudiées. Une variation des propriétés des matériaux employés, que ce soit leurs propriétés mécaniques ou leur morphologie, peut également avoir une forte influence. Selon le système « Poudre/substrat » étudié : Aluminium/PA6,6 ou Ti/TA6V, différents paramètres procédés ou matériaux sont passés en revue.

Pour la projection d'aluminium sur polyamide 6,6 (PA6,6), l'influence de la pression et de la température de gaz porteur est étudiée. Le substrat étant thermosensible, la présence plus ou moins longue de la buse de projection ainsi que la distance entre la buse et le substrat pourraient avoir un effet sur la température du PA6,6 et en modifier le comportement à l'impact. La vitesse d'éclairement et la distance de projection font également partie des paramètres procédés observés. La température initiale du polymère ou son taux d'humidité va également faire varier les propriétés mécaniques de ce dernier, ces paramètres, intrinsèques au matériau, sont enfin étudiés.

Pour la projection de titane sur TA6V, l'influence des paramètres de projection est nettement mieux connue. De nombreuses études ont, en effet, étudié ce couple de matériau (chapitre 1.4). L'étude procédé porte exclusivement sur la pression et de la température de gaz porteur. Les autres paramètres n'influent qu'au 2<sup>ème</sup> ordre. En revanche, l'originalité tient en l'utilisation d'une granulométrie atypique en cold spray. Les particules sont de fort diamètre et très dispersées puisqu'étant comprise entre 90 $\mu$ m et 250 $\mu$ m. Une poudre de diamètre plus classique est également employée permettant d'appréhender l'impact de la granulométrie sur la formation d'un dépôt.

Cette partie étant orientée « procédé », le regard sur la microstructure reste à l'échelle du dépôt. Des données quantitatives telles que la prise de masse, la porosité et/ou la rugosité de surface alimentent l'étude. Il s'agit de la construction d'un socle servant de support aux parties portées sur l'ancrage mécanique (chapitre 4) et la liaison métallurgique (chapitre 5).

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>73</b>
<b>1 DEPOT D'ALUMINIUM SUR POLYAMIDE 6,6 .....</b>	<b>75</b>
1.1 INFLUENCE DES PARAMETRES DE PROCEDE .....	75
1.1.1 <i>Influence de la pression et de la température de gaz porteur</i> .....	75
1.1.1.1 Présentation générale des dépôts .....	75
1.1.1.2 Effet sur la prise de masse .....	78
1.1.1.3 Effet sur la hauteur des dépôts .....	78
1.1.1.4 Effet sur la microstructure .....	79
1.1.1.5 Effet sur la rugosité de surface .....	81
1.1.2 <i>Influence de la distance de projection</i> .....	82
1.1.3 <i>Influence de la vitesse d'éclairement</i> .....	84
1.2 VARIATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU SUBSTRAT .....	85
1.2.1 <i>Influence de la température du substrat</i> .....	85
1.2.1.1 Température du substrat avant projection .....	85
1.2.1.2 Influence sur la prise de masse .....	85
1.2.2 <i>Influence de l'humidité relative</i> .....	87
1.2.2.1 Cinétique de sorption du polyamide 6,6 .....	87
1.2.2.2 Projection sur échantillons humidifiés .....	88
1.2.3 <i>Conclusion sur les variations des propriétés mécaniques du substrat</i> .....	88
1.3 CONCLUSION SUR L'ELABORATION DES DEPOTS ALUMINIUM SUR PA6,6 .....	89
<b>2 REALISATION DE DEPOT DE TI SUR ALLIAGE TA6V .....</b>	<b>90</b>
2.1 VARIATION DES PARAMETRES PROCEDE : INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE DE GAZ PORTEUR .....	90
2.1.1 <i>Projection de poudre fine</i> .....	91
2.1.2 <i>Projection de poudre grossière</i> .....	91
2.1.3 <i>Comparaison des poudres employées</i> .....	92
2.1.4 <i>Microstructure des dépôts</i> .....	93
2.1.5 <i>Morphologie de surface des dépôts</i> .....	94
2.2 VARIATION DE LA GRANULOMETRIE DES MATERIAUX .....	96
2.2.1 <i>Réalisation des gammes granulométriques</i> .....	96
2.2.2 <i>Elaboration des dépôts</i> .....	98
2.3 CONCLUSION SUR L'ELABORATION DES DEPOTS DE TITANE SUR TA6V .....	100
<b>3 CONCLUSION .....</b>	<b>101</b>

# 1 Dépôt d'aluminium sur polyamide 6,6

L'utilisation de substrats polymère est rare en cold spray. Peu d'études mentionnent la réalisation de revêtements épais puisque ces dépôts sont souvent limités à des dépôts minces où seulement quelques épaisseurs de particules restent implantées. Du fait d'un manque de recul sur les facteurs influençant la bonne réalisation d'un dépôt sur polymère, une étude de procédé balayant un large champ de paramètres est réalisée. Afin d'enrichir la compréhension des effets induits par l'utilisation de ce type de substrat, un changement de ses propriétés mécaniques est réalisé via la variation de sa température et de son taux d'humidité relative.

## 1.1 Influence des paramètres de procédé

Les paramètres classiques de pression et de température de gaz porteur sont étudiés. Les autres paramètres : distance de projection et vitesse d'éclairement sont choisis pour leur influence potentielle sur la thermique du substrat.

### 1.1.1 Influence de la pression et de la température de gaz porteur

La pression et la température de gaz système jouent sur la vitesse des particules. Celle-ci joue sur les propriétés finales du dépôt. Une variation de la pression de 1,5MPa à 3,0MPa ainsi que de la température de 150°C à 300°C est réalisée. Il s'agit des seuls paramètres variables de ce paragraphe. Le gaz porteur employé est de l'azote. La vitesse d'éclairement est fixée à 100mm.s<sup>-1</sup> pour une distance de projection de 40mm. Le débit est de 9g.min<sup>-1</sup> de poudre d'aluminium correspondant à une rotation de 3tr.min<sup>-1</sup> de plateau du distributeur de poudre. Ces paramètres sont résumés ci-dessous (tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Récapitulatif des paramètres de projection pour l'étude de l'influence de la pression et de la température de gaz porteur.

Paramètres	
Nature du gaz porteur	N <sub>2</sub>
<b>Pression de gaz porteur (MPa)</b>	<b>1,5 - 2,0 - 2,5 - 3</b>
<b>Température de gaz porteur (°C)</b>	<b>150 - 200 - 250 -300</b>
Distance de projection (mm)	40
Vitesse d'éclairement (mm.s <sup>-1</sup> )	100
Débit de poudre (g.min <sup>-1</sup> )	9

#### 1.1.1.1 Présentation générale des dépôts

La variation des paramètres de projection conduit à différentes morphologies de dépôt. Pour une pression et une température de gaz porteur fixées à 2,5MPa et 250°C, la projection cold spray mène à des dépôts réguliers, homogènes et sans défauts apparents (figure 3.1).

Une température de gaz porteur de 150°C, quelle que soit la pression employée, conduit à un dépôt hétérogène (figure 3.2-A). Certaines zones ont vu l'étape de construction de dépôt débiter, une surépaisseur est visible. D'autres zones ne comptent que quelques particules éparses voire une érosion du substrat.

Une température de gaz porteur de 300°C, quelle que soit la pression, conduit à la présence de particules éparées, la montée du dépôt en épaisseur n'est pas assurée (figure 3.2-B). Le substrat présente des boursoufflures.

Enfin, l'emploi d'une pression de gaz porteur de 3,0MPa conduit à des revêtements présentant souvent des irrégularités (figure 3.2-C). En observant le déroulement en cours de projection, l'origine de ces défauts est avancée : le dépôt préalablement déposé est arraché par couche lors des passages ultérieurs de la buse de projection. Ces défauts sont identifiés comme étant de type délaminage. L'arrachement du dépôt prend, en effet, sa source à l'interface substrat/dépôt, dénotant une fragilité dans cette région du dépôt.

La projection cold spray entraîne une courbure des échantillons formés. Cette courbure est concave. Les contraintes résiduelles en compression sont amenées comme étant à l'origine de cette courbure. Elles sont abordées plus en détail au chapitre 6§1.1.3.2.

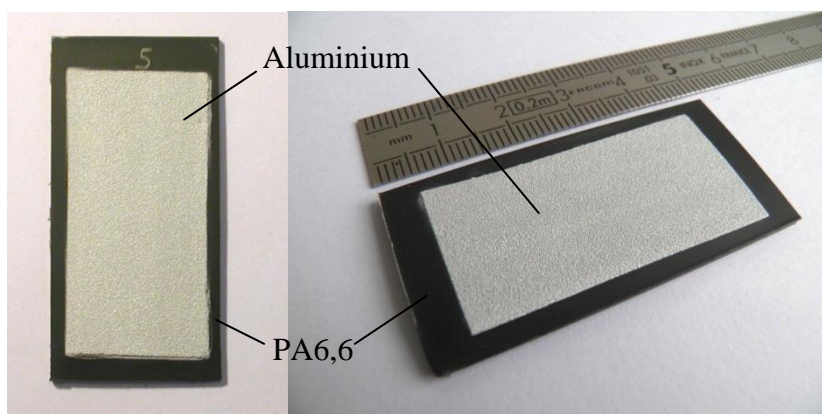


Figure 3.1: Plaque de polyamide 6,6 revêtu d'aluminium pour 2,5MPa/250°C.

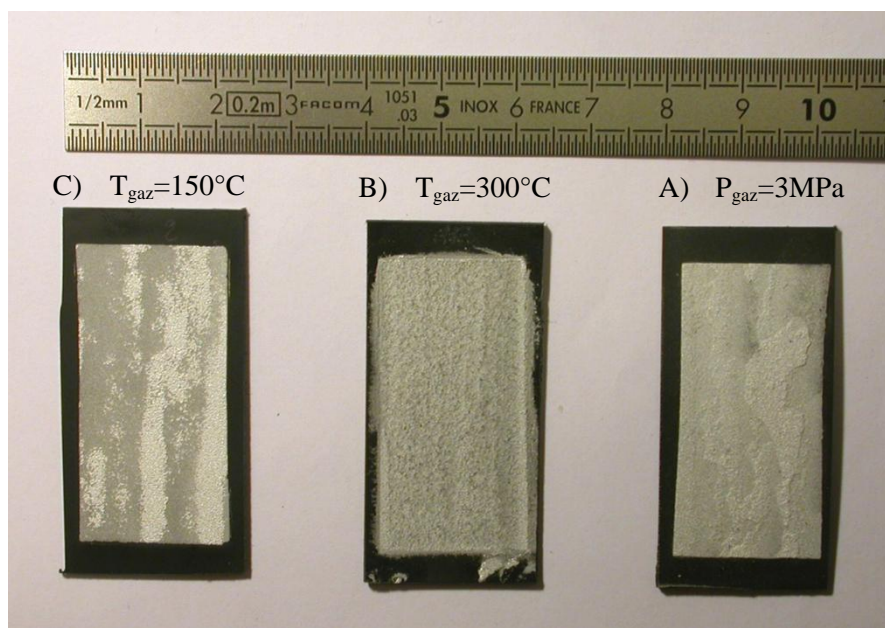


Figure 3.2: Dépôts Al/PA6,6 avec une température de projection faible (A), élevée (B) et un défaut de type délaminage (C).



Sur la surface des dépôts homogènes (figure 3.3), les particules sont faiblement déformées. L'absence de jet de matière peut montrer que la vitesse critique n'a pas été atteinte. Les signes de liaisons peuvent être sous-jacents à la surface du dépôt. Néanmoins, les liaisons métallurgiques semblent être limitées. L'imbrication des particules entre elles, du fait de leur morphologie irrégulière, amène également à la question de la participation de l'ancrage mécanique dans la cohésion du dépôt.

Pour une température de gaz faible (figure 3.4-A), les zones de dépôt présentent une transition abrupte avec une zone possédant seulement quelques particules résiduelles. Cette alternance de zones, avec et sans construction de dépôt, dénote une transition de comportement ou une fragilité à l'interface pour ce paramètre de projection. Dans la zone délaminatee, les particules sont déformées par d'autres ayant rebondi. Le rebond advient également sur le PA6,6 érodant ce dernier.

Pour une température de gaz trop élevée, c'est à dire 300°C (figure 3.4-B), les particules d'aluminium sont enrobées par le PA6,6 qui semble avoir fondu. Toutes les zones ne sont pas comblées par la poudre puisque le PA6,6 est parfois visible. La surface dessine un relief laissant penser à une rugosité élevée en regard des paramètres 2,5MPa/250°C.

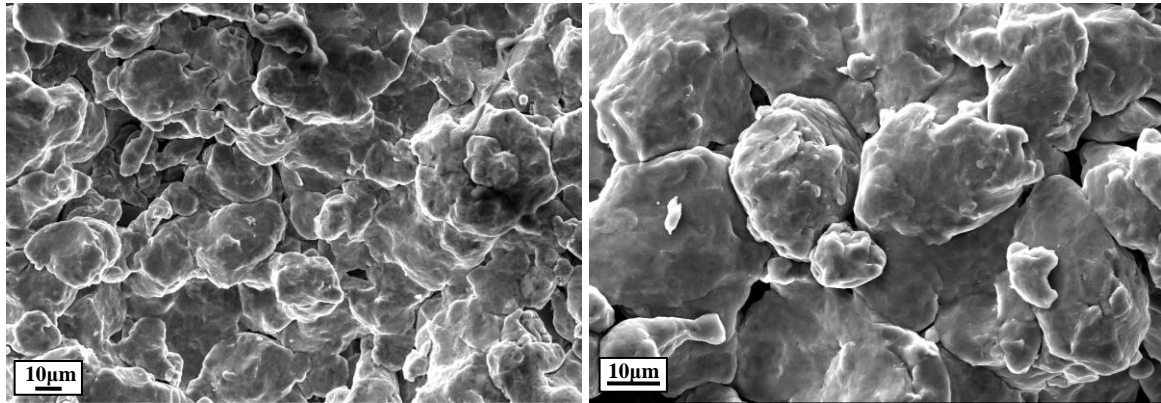
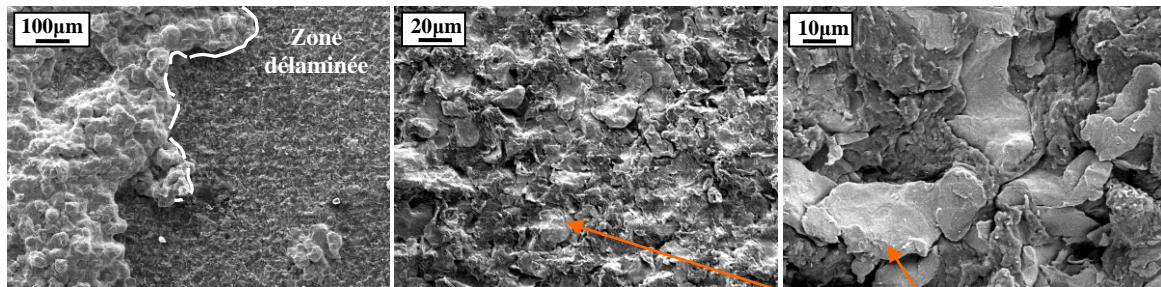
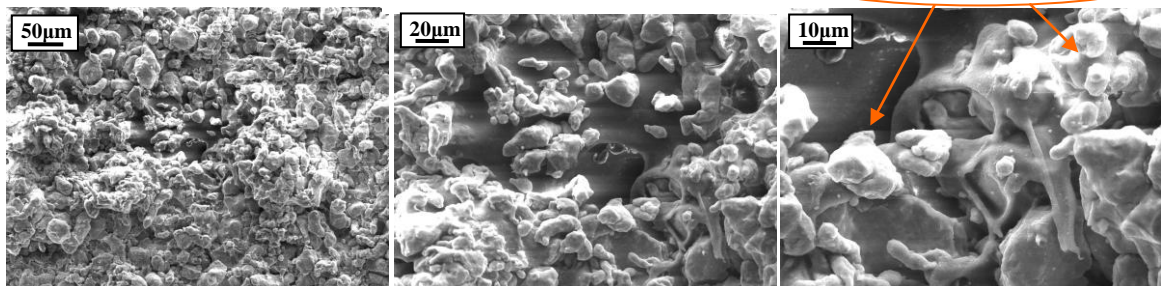


Figure 3.3: Dépôt Al/PA6,6 - 2,5MPa et 250°C.



(A)- 150°C et 2,5MPa



(B)- 300°C et 2,5MPa

Figure 3.4: Dépôt Al/PA6,6 pour une température de projection de 150°C (A) et 300°C (B).

### 1.1.1.2 Effet sur la prise de masse

La prise de masse est relevée pour chacun des paramètres de gaz porteur. L'élévation de la température a pour effet d'augmenter la prise de masse dans une certaine limite. En effet, une température de 300°C se traduit par une chute brutale de cette prise de masse. L'élévation de la pression de gaz porteur a également pour effet d'augmenter la prise de masse des échantillons (figure 3.5). Le paramétrage de gaz porteur à 3MPa présente la plus forte prise de masse. Néanmoins, celle-ci est calculée sur des dépôts ne présentant pas de délaminage. Cette pression, bien que plus efficace, produit trop souvent des défauts et est donc exclue des paramètres de procédé retenus.

La vérification de la reproductibilité des essais est réalisée pour quatre paramètres sur trois échantillons. La dispersion entre les différents dépôts est faible malgré des problèmes de coulabilité de poudre observés lors des mesures de débit. Des bouffées de poudres sont, en effet, régulièrement observées.

La prise de masse peut être traduite en rendement. Pour un débit de poudre de  $9\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ , la prise de masse théorique maximale est de  $1670\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Le rendement atteint pour le paramètre optimal (2,5MPa/250°C) est donc de 42%. Le paramètre 3MPa/250°C menant quelquefois à un délaminage, atteint 46% de rendement. Ce taux est proche de celui de la vitesse critique, vitesse correspondant aux paramètres conduisant à un rendement de 50% (chapitre 1§2).

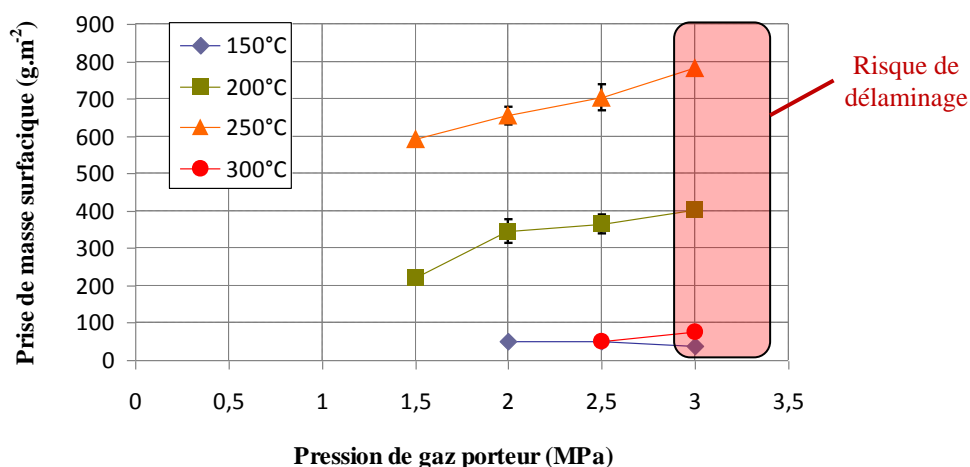


Figure 3.5 : Prise de masse pour différentes pressions et températures de gaz porteur.

### 1.1.1.3 Effet sur la hauteur des dépôts

Elever les paramètres de projection permet d'augmenter les rendements de projection. Le nombre de particules adhérentes entre-elles est favorisé, les rebonds diminuent et par voie de conséquence la hauteur de dépôt croît. Dans le cas présent, les dépôts vont de  $117\mu\text{m}$  en moyenne pour le plus faible rendement à  $357\mu\text{m}$  dans le cas du plus haut rendement (Tableau 3.2). Ces hauteurs sont obtenues par profilométrie optique via la méthode développée au chapitre 2§3.

Tableau 3.2 : Hauteur de dépôt en fonction des paramètres de projection.

Température de gaz porteur (°C)	200				250			
Pression de gaz porteur (MPa)	1,5	2	2,5	3	1,5	2	2,5	3
Hauteur de dépôt (µm)	117	155	164	178	242	301	323	357

Les paramètres de projections « pression » et « température » de gaz porteur jouent sur la vitesse à l'impact des particules et, de ce fait, sur leur déformation. Utiliser des paramètres élevés conduit à une densification du dépôt. Il est possible de vérifier si cet effet est présent dans le cas de cette gamme de paramètres utilisée, en portant attention sur la compacité du dépôt. Celle-ci est définie ici par le ratio entre la hauteur et la prise de masse du dépôt. La compacité est relevée comme étant constante pour les paramètres amenant à la construction d'un dépôt (figure 3.6). L'augmentation de la vitesse des particules ne conduit pas, dans la gamme de paramètres utilisés, à une microstructure plus dense en première approximation.

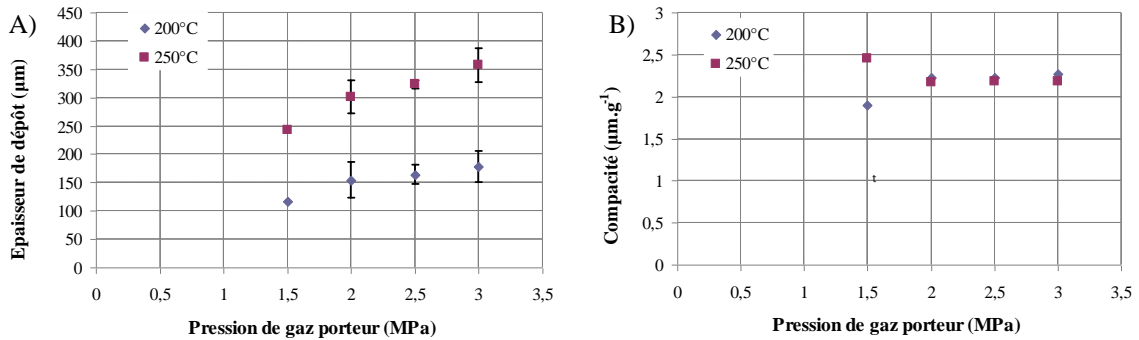


Figure 3.6 : Epaisseur (A) et compacité (B) des dépôts pour différents paramètres de projection.

#### 1.1.1.4 Effet sur la microstructure

L'observation de la microstructure en coupe montre l'effet de la température de gaz porteur (figure 3.7). Pour 150°C, des zones sans dépôt sont visibles. Quelques particules résiduelles sont présentes. Lorsque la température de gaz porteur croît, le rendement augmente et le dépôt est plus épais. Au-delà de 300°C de gaz porteur, la construction du dépôt n'advient pas. Des particules sont disséminées sur le substrat et ce dernier est fortement déformé. Cette déformation se traduit par un relief fortement ondulé du substrat et des particules s'y trouvant implantées. La microstructure de l'échantillon projeté à 250°C présente une forte porosité proche du substrat. Cette microstructure est atypique en cold spray, puisque d'ordinaire, elle est dense à proximité de l'interface. Cette porosité fait l'objet d'une analyse plus détaillée au chapitre 4§4.



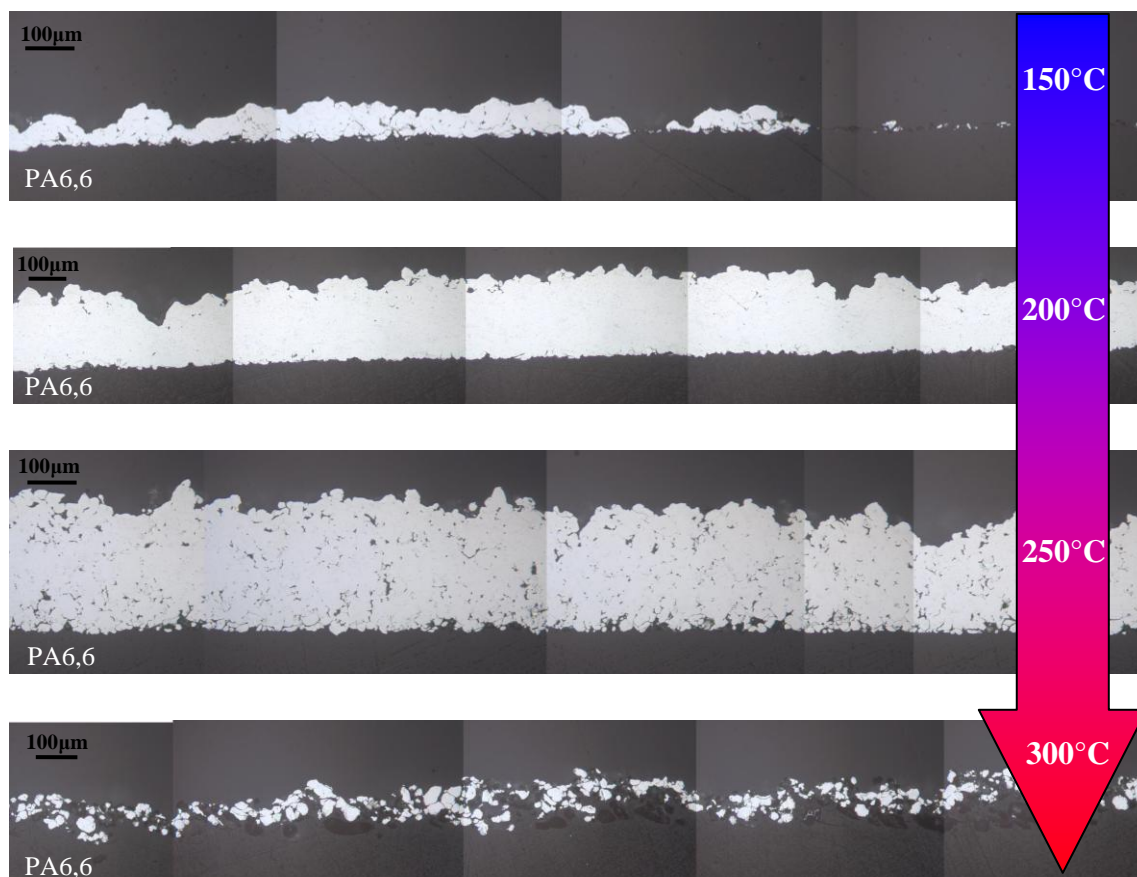


Figure 3.7 : Micrographies optiques de coupes de dépôts Al sur PA6,6 à pression fixée à 2,5MPa et 150°C, 200°C, 250°C et 300°C.

Une décohésion occasionnelle est présente à l'interface entre le dépôt et le substrat. Cette décohésion est localisée en bordure du dépôt. Les contraintes résiduelles provoquant une courbure des échantillons sont à l'origine de cette décohésion. Celle-ci ne peut être reliée à un paramètre de projection en particulier, elle n'est présente qu'aléatoirement sur quelques rares échantillons. La rupture est mixte, en effet, des particules résiduelles restent ancrées sur le substrat. Une discussion sur les contraintes résiduelles est réalisée ultérieurement (chapitre 6§1.1).

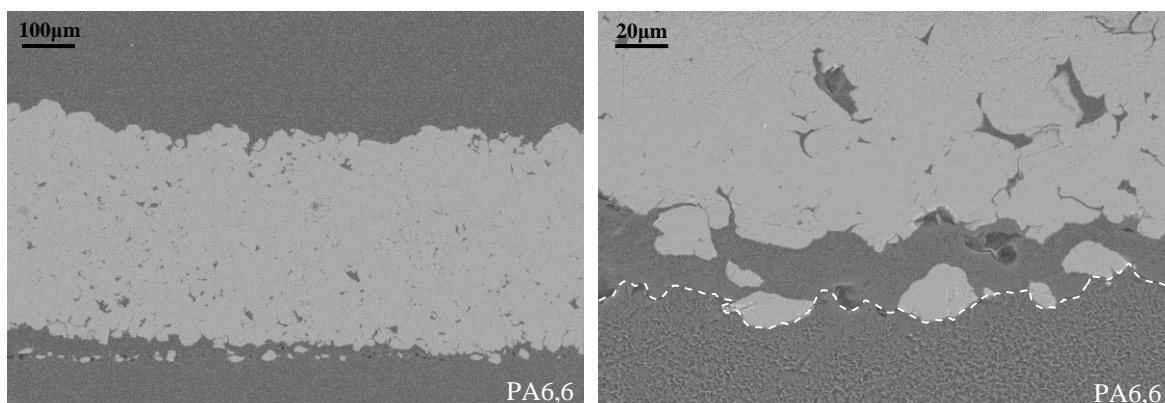


Figure 3.7 : Micrographies optiques de dépôts montrant une décohésion sous l'effet de contraintes résiduelles.

## 1.1.1.5 Effet sur la rugosité de surface

La rugosité des dépôts est caractérisée par profilométrie optique. Elle est étudiée par l'écart arithmétique par rapport à la moyenne ( $R_a$ ). Ces analyses de rugosité sont réalisées dans deux directions : parallèle et perpendiculaire au passage de la buse de projection. Il en résulte une rugosité relativement constante suivant les paramètres de projection (figure 3.8). La rugosité surfacique ( $S_a$ ) est légèrement plus élevée (figure 3.9).

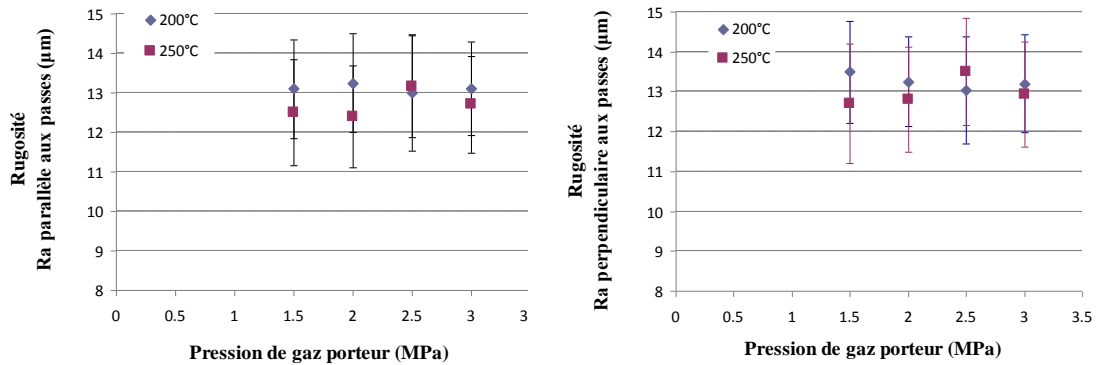


Figure 3.8 : Rugosité dans le sens parallèle et perpendiculaire aux passes de projection pour différents paramètres de projection.

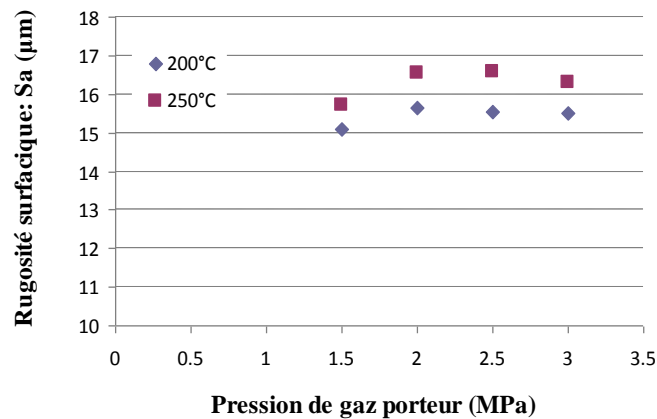


Figure 3.9 : Rugosité surfacique ( $S_a$ ) pour différents paramètres de projection.

### 1.1.2 Influence de la distance de projection

L'influence de la distance de projection, c'est-à-dire la distance entre la sortie de la buse et le substrat, varie de 10 à 100mm. La pression et la température de gaz porteur sont fixés à 2,5MPa/250°C, à savoir les paramètres de projection optimaux. Les autres paramètres sont conservés et présents en Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Récapitulatif des paramètres de projections utilisées pour l'étude de la distance de projection.

Paramètres	
Nature du gaz porteur	N <sub>2</sub>
Pression de gaz porteur (MPa)	2,5
Température de gaz porteur (°C)	250
<b>Distance de projection (mm)</b>	<b>10-20-40-60-80-100</b>
Vitesse d'éclairement (mm.s <sup>-1</sup> )	100
Débit de poudre (g.min <sup>-1</sup> )	9

L'accroissement de la prise de masse est linéaire en fonction de la distance de projection (figure 3.10). Pour une distance de 10mm, le gain de masse est le plus élevé. Il est admis que la vitesse de particule reste relativement constante pour une distance de projection inférieure à 50mm [STO01]. Pourtant, dans le cas présent, la prise de masse augmente d'environ 40% pour un simple changement de distance de projection de la buse de 40mm à 10mm. Ainsi, la prise de masse passe de 700g.m<sup>2</sup> à 1000g.m<sup>2</sup>. L'augmentation du rendement est conséquente. Ensuite, pour des distances plus grandes, la vitesse décroît progressivement se traduisant par une baisse de rendement.

Le rendement est donc dans ce cas, fortement dépendant de la distance de projection. Des mesures de vitesses pour différentes distances permettraient de savoir si celle-ci impose la vitesse des particules à l'impact ou si cela provient d'un autre phénomène. L'approche numérique réfute un écart de vitesse élevé entre ces différentes distances de projection [LI07]. L'effet de l'onde de choc, à proximité du substrat, est plus important pour des distances de projection faible. Les particules subissent donc un ralentissement d'autant plus fort que la distance est faible [PAT07]. L'onde de choc ne peut donc pas être à l'origine de cette tendance. L'effet pourrait être thermique, car en étant à de faibles distances, le flux gazeux chauffe les particules précédemment déposée et favorise ainsi les dépôts des particules ultérieures [LI07]. Enfin, une dernière hypothèse peut être avancée. A une faible distance, les particules rebondissant du substrat ont une plus grande probabilité de collision avec les particules arrivant après. Ainsi, elles pourraient être retenues par un flux plus contenu.

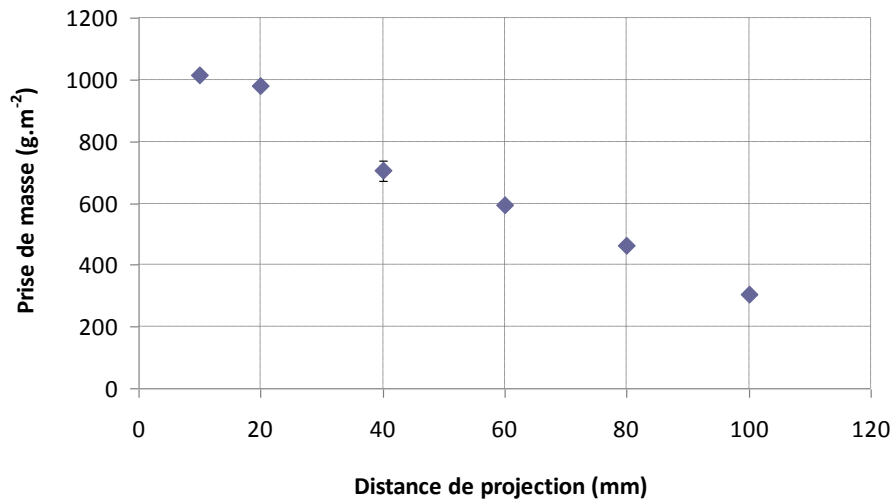


Figure 3.10 : Prise de masse pour différentes distances de projection.

La microstructure de ces dépôts reste poreuse même pour la distance de projection la plus faible. La proportion de porosité semble plus faible à 10mm de distance plutôt qu'à 40mm (figure 3.11). La zone à proximité de l'interface possède également une porosité plus élevée en comparaison à celle du reste du dépôt. Le pourtour des particules est souvent discernable dans cette zone proche du PA6,6.

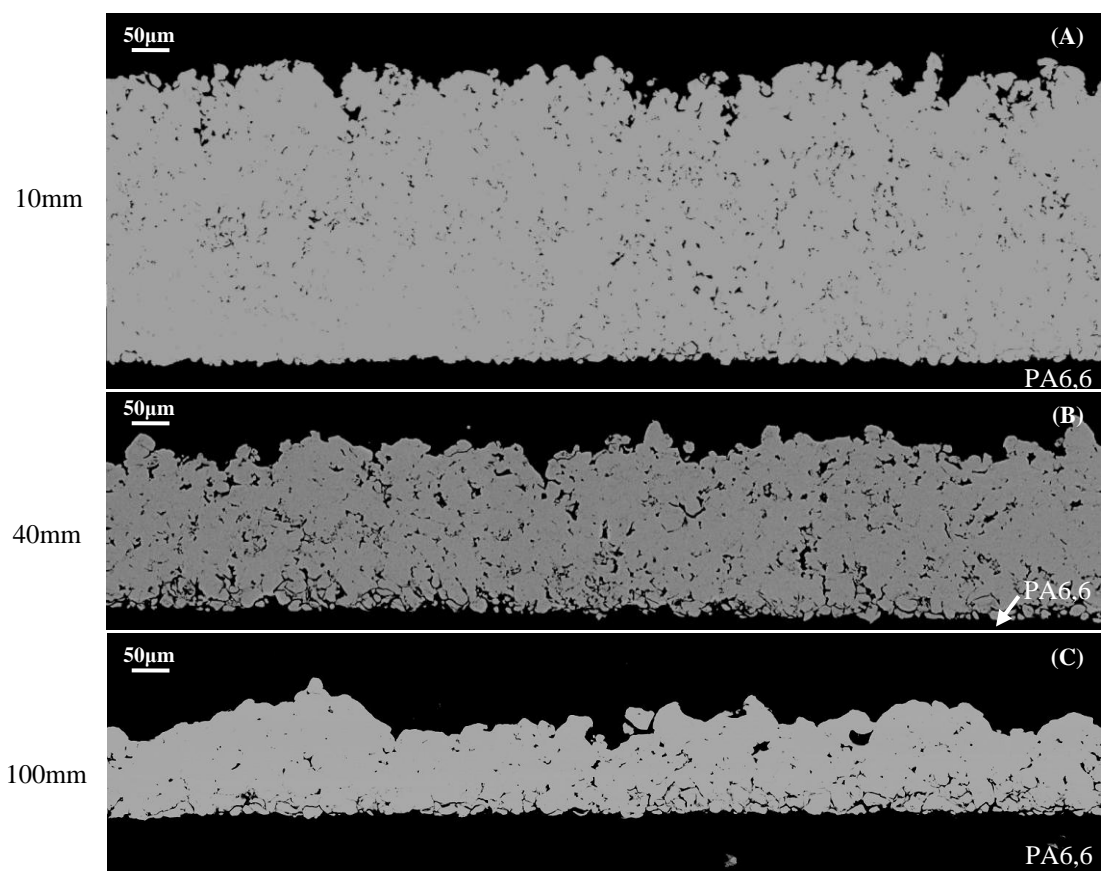


Figure 3.11 : Micrographie MEB pour 10mm (A), 40mm (B) et 100mm (C) de distance de projection.

### 1.1.3 Influence de la vitesse d'éclairement

Différentes valeurs de vitesse de passage de buse sur le substrat sont étudiées allant de 40 à 300mm.s<sup>-1</sup>. Les paramètres étudiés en partie 1.1.1 sont utilisés et présentés en tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Récapitulatif des paramètres de projections utilisés pour l'étude de la vitesse d'éclairement.

Paramètres	
Nature du gaz porteur	N <sub>2</sub>
Pression de gaz porteur (MPa)	2,5
Température de gaz porteur (°C)	250
Distance de projection (mm)	40
<b>Vitesse d'éclairement (mm.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>40-50-75-100-200-250-300</b>
Débit de poudre (g.min <sup>-1</sup> )	9

La variation de vitesse se traduit par une quantité de poudre déposée différente (figure 3.12-A). Afin de voir son influence, il est nécessaire de passer par la notion de prise de masse équivalente. En effet, une vitesse de 50mm.s<sup>-1</sup> correspond à une quantité de poudre arrivant sur le substrat deux fois moins élevée qu'à 100mm.s<sup>-1</sup>. La prise de masse équivalente revient à multiplier par deux la prise de masse à 50mm.s<sup>-1</sup> afin de la faire correspondre à 100mm.s<sup>-1</sup>. D'après la figure 3.12-B, la prise de masse, quelle que soit la vitesse de passage de la buse, est sensiblement identique.

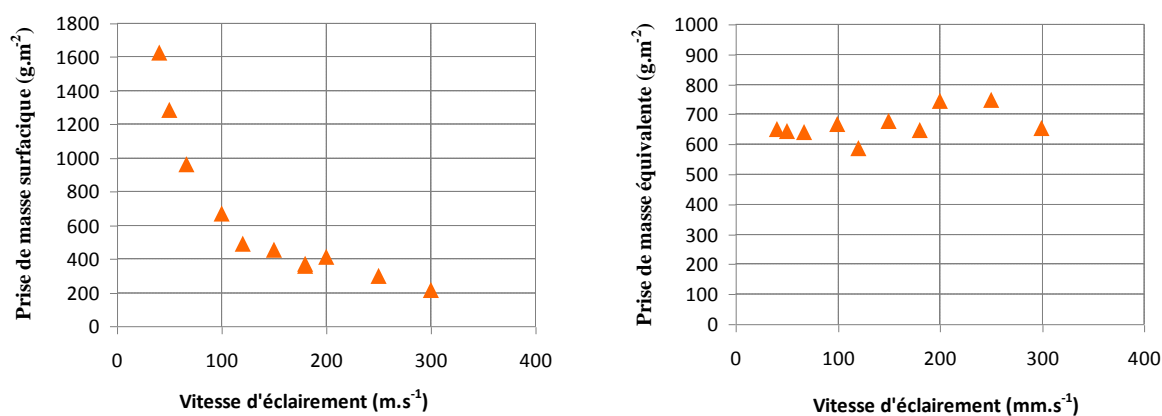


Figure 3.12 : Prise de masse pour différentes vitesses d'éclairement.

La variation de la vitesse d'éclairement induit une différence dans l'énergie thermique conférée au substrat polymère. Une vitesse lente de buse chauffe plus le substrat que dans le cas d'un passage rapide. Les variations thermiques ne conduisent pas à des différences dans les mécanismes de construction du dépôt.

## 1.2 Variation des propriétés mécaniques du substrat

Les matériaux polymères thermoplastiques tel que le PA6,6 sont sensibles à leur environnement. La température induit de fortes variations des propriétés mécaniques (chapitre 2 §1.2.1.6). Le taux d'humidité influe également sur celles-ci. Il convient d'observer l'influence de ces modifications de comportement mécanique du substrat sur la projection cold spray.

### 1.2.1 Influence de la température du substrat

#### 1.2.1.1 Température du substrat avant projection

Le montage chauffant présenté au chapitre 2 §2.1.4 permet de porter à température les substrats PA6,6 par la face inférieure de l'échantillon. Les températures de consigne de la plaque chauffante sont fixées à l'ambiante, 65, 100, 150 et 200°C. La température de surface du substrat n'étant pas confinée, elle est à une température inférieure à celle de consigne.

#### 1.2.1.2 Influence sur la prise de masse

Pour chaque valeur de consigne de préchauffage, quatre couples de paramètres de projection sont employés. Seul un échantillon est utilisé pour chaque paramètre. La dispersion de mesure est prise comme étant égale au maximum relevé dans la partie précédente. La prise de masse se révèle identique quelle que soit la température du substrat (figure 3.13). La projection sur un substrat rigide ( $T < T_g$ ) ou caoutchoutique ( $T > T_g$ ) sur toute son épaisseur ne conduit pas à des différences de prise de masse. La  $T_g$  a été évaluée égale à 78°C (chapitre 2 §1.2.1.5). Les microstructures (figure 3.14) sont également identiques par observation visuelle, une étude complémentaire microstructurale est réalisée au chapitre 4 §3.

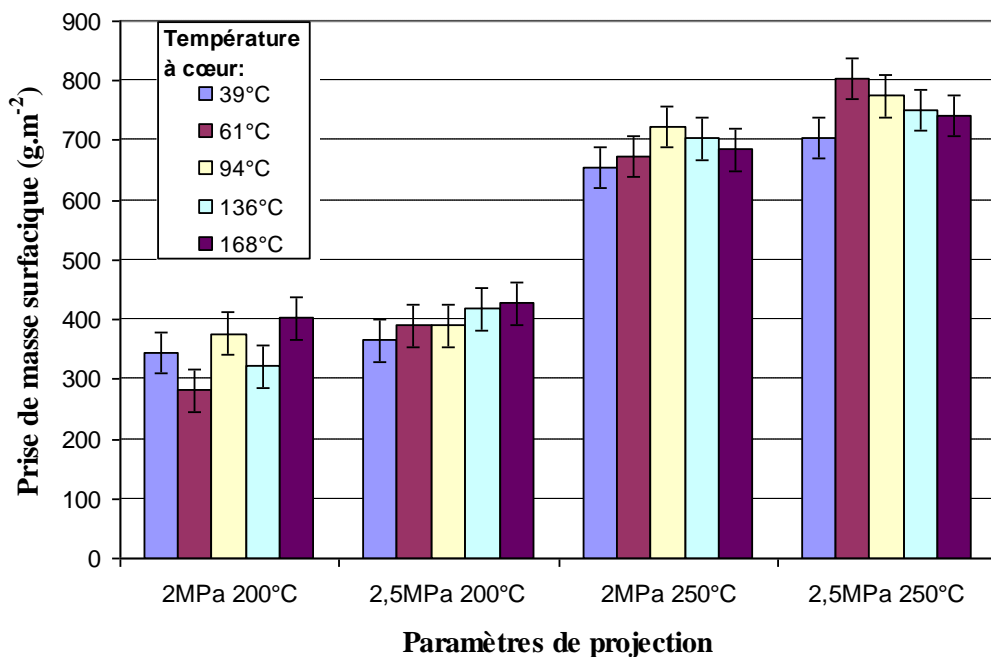


Figure 3.13: Prise de masse pour différents paramètres de projection (pression et température) et différentes valeurs de température de substrat.



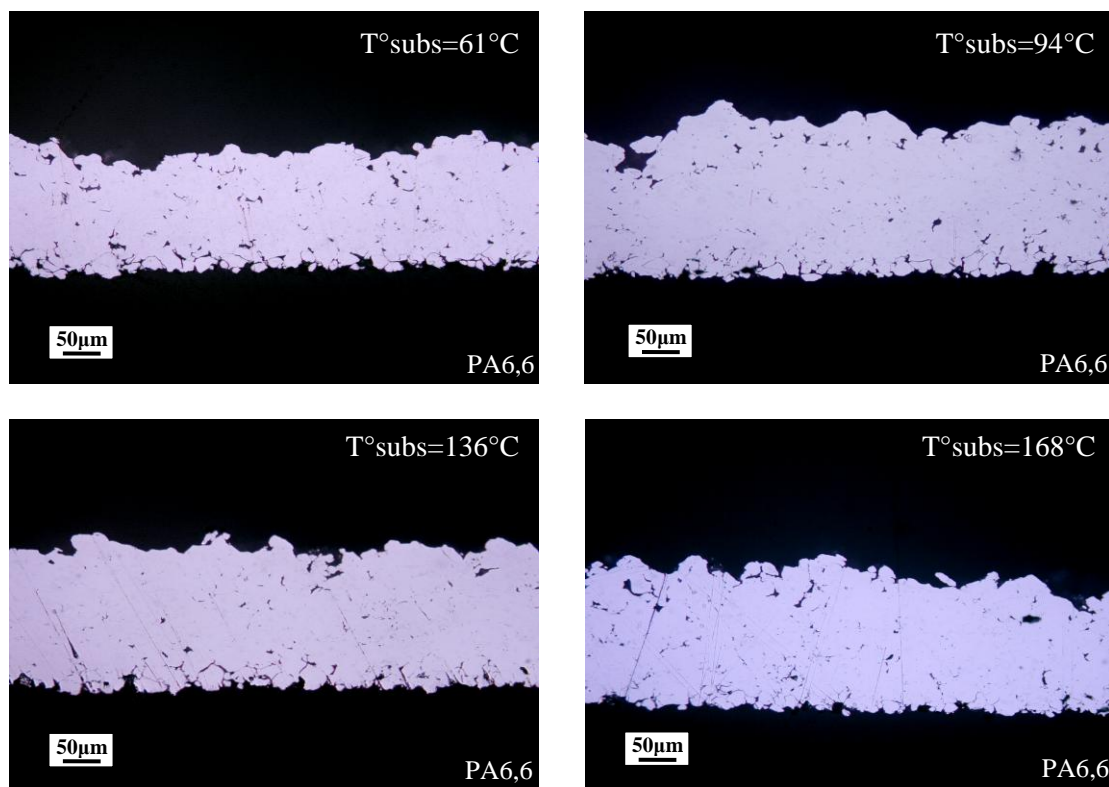


Figure 3.14 : Micrographies optiques de dépôts obtenus pour une pression de 2,5MPa et une température de 250°C de gaz porteur et différentes températures de substrat : 60-100-150-200°C.

L'utilisation d'une caméra thermique permet d'appréhender la température du substrat au moment précédent l'arrivée des particules d'aluminium. La mesure de température est effectuée dans la zone centrale du substrat. Quelle que soit la température du substrat avant projection, la température de surface se stabilise autour d'une même valeur au cours de la projection. En effet, la différence de température entre deux extrêmes d'essai de préchauffage est égale à 120°C et n'amène qu'à une différence de 30°C sur la surface au cours de la réalisation du dépôt (figure 3.15). La forte convection du gaz porteur homogénéise donc la température en surface. C'est cette dernière qui dicte la morphologie et la propriété du dépôt.

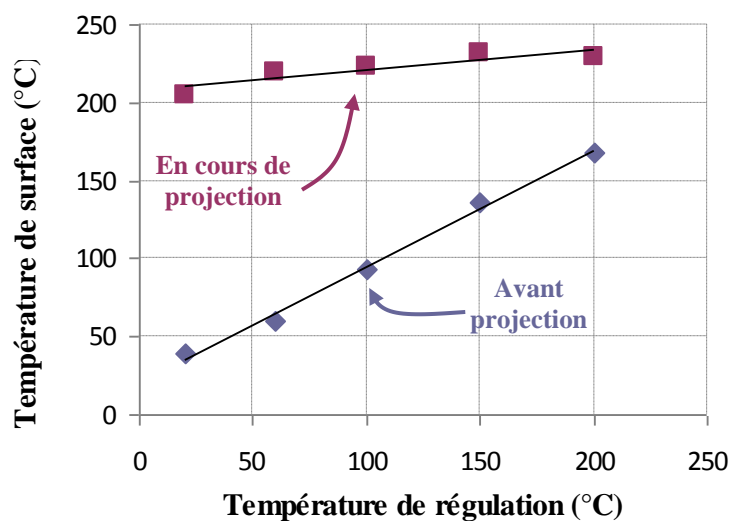


Figure 3.15 : Température de surface avant et en cours de projection pour une pression de 2,5MPa et une température de 250°C de gaz porteur.

### 1.2.2 Influence de l'humidité relative

Les matériaux polymères sont sensibles à l'humidité. Les molécules d'eau facilitent la dégradation du polymère. C'est le processus de vieillissement. Les chaînes se segmentent menant à terme à la ruine du matériau. Le PA6,6 est un polymère sensible à ce phénomène de vieillissement. L'eau facilite cette dégradation via l'oxygène qu'elle contient. Un autre effet touche les propriétés mécaniques du polymère par l'augmentation de la flexibilité de ses chaînes [GON07]. L'eau, en effet, s'insère entre les chaînes amorphes du polymère, réduisant les liaisons hydrogène responsables en partie de la cohésion du polymère (Figure 3.16).

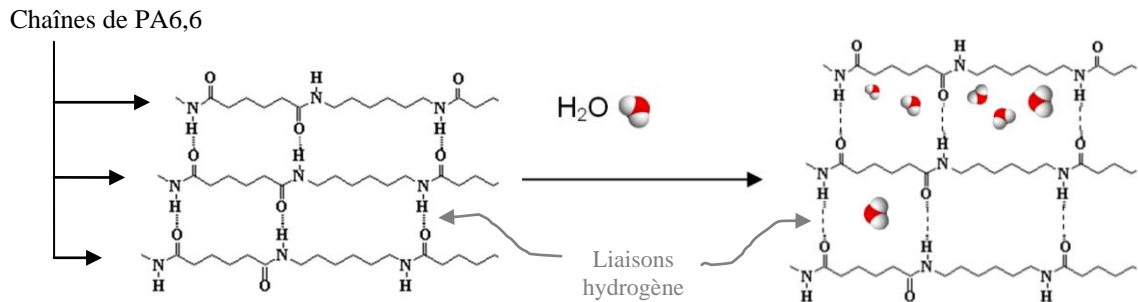


Figure 3.16: Adsorption de molécules d'eau entre les chaînes de PA6,6.

#### 1.2.2.1 Cinétique de sorption du polyamide 6,6

Deux jeux de cinq plaquettes  $50 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$  sont placés dans des étuves à  $40^\circ\text{C}$  et exposés à un taux d'humidité relatif de 40% et 70%. Les plaquettes sont posées sur la tranche de façon verticale afin de permettre une adsorption par les deux faces. La prise de masse des échantillons est mesurée à des temps courts en début d'adsorption et à intervalles plus long ensuite. Les échantillons ont été préalablement séchés en étuve.

L'équilibre est obtenu au bout de 35 jours (figure 3.17). La concentration massique en eau est respectivement de 1,37% et 3,11% pour 40% et 70% d'humidité relative.

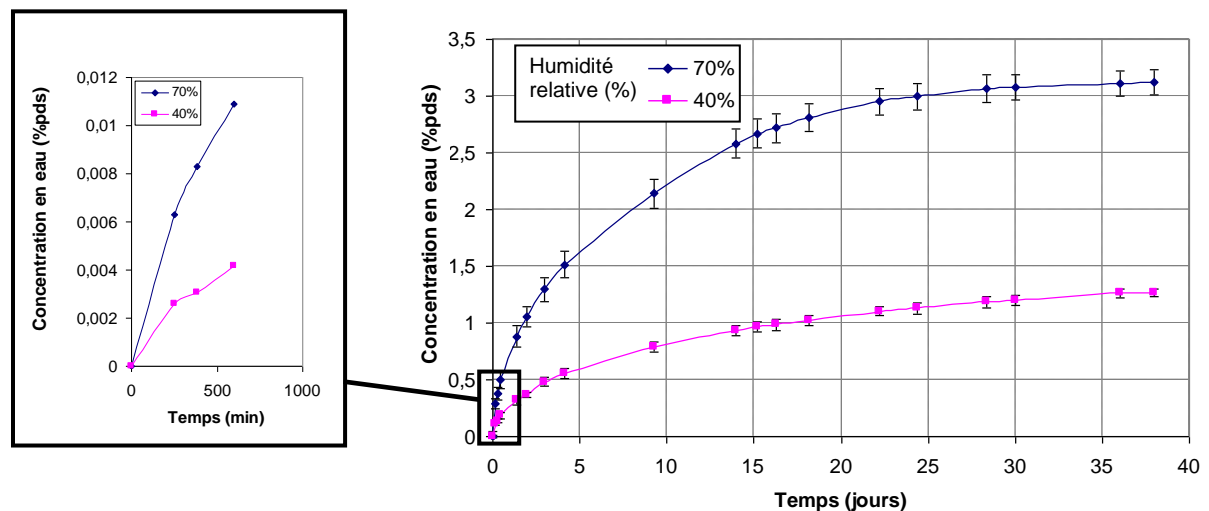


Figure 3.17: Cinétique de sorption pour un échantillon de PA6,6 sous humidité relative de 40% et 70% à  $40^\circ\text{C}$ .



### 1.2.2.2 Projection sur échantillons humidifiés

La projection d'aluminium sur PA6,6 chargés en eau est réalisée. Les prises de masse d'aluminium par projection cold spray pour une humidité relative de 40% et 70% sont semblables à celles des échantillons secs quels que soient les paramètres utilisés (2MPa/250°C et 2,5MPa/200°C) (figure 3.18).

L'hypothèse de la convection forcée est à nouveau mise en avant éliminant l'humidité en surface. Les cinétiques d'adsorption sont extrêmement rapides dans les premières minutes traduisant une forte réactivité de la surface du polymère (figure 3.17). La désorption l'est d'autant plus qu'elle est soumise au flux cold spray.

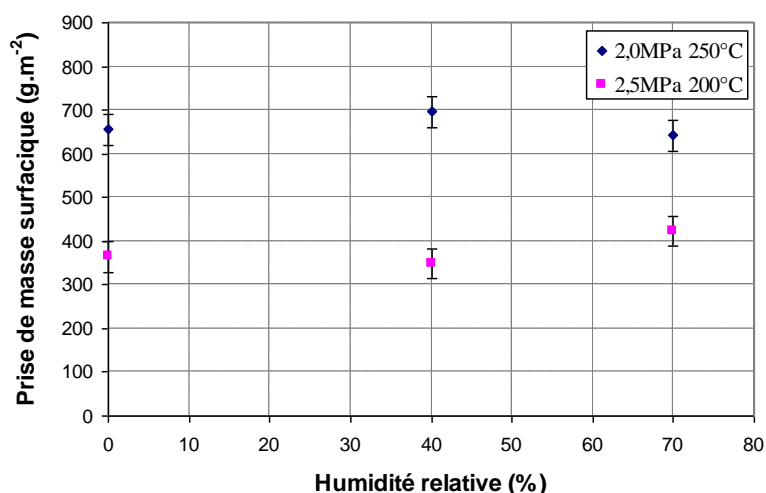


Figure 3.18: Prise de masse lors de la projection sur substrat PA6,6 saturé en humidité.

### 1.2.3 Conclusion sur les variations des propriétés mécaniques du substrat

La température et l'humidité du substrat n'ont pas révélé de différences notables sur la prise de masse. Ces paramètres agissent tous deux sur des propriétés intrinsèques au substrat, essentiellement les propriétés mécaniques. La variation du comportement mécanique global du substrat n'agit pas en première approximation sur les dépôts d'aluminium obtenus. Un approfondissement sur les microstructures obtenues est réalisé au chapitre 4, néanmoins, il est avancé que les propriétés de surface sont prépondérantes aux propriétés du matériau global. Par exemple, pour la température du substrat, la différence entre les diverses conditions est minimisée par le passage de la buse cold spray. Il en est de même, de façon plus hypothétique, pour la teneur en humidité de la surface. Pour synthétiser, la projection cold spray sur polymère est plus influencée par les propriétés de surface que par les propriétés à cœur du substrat. Il reste à définir à quelle épaisseur correspond le terme surface.

### 1.3 Conclusion sur l'élaboration des dépôts aluminium sur PA6,6

La principale conclusion de l'élaboration de dépôt d'aluminium sur polymère PA6,6 par cold spray est qu'elle est possible. Seules quelques études mentionnent la réalisation de ce type de dépôt [STU06] [ZHO11] [GAR13]. D'autres évoquent plutôt l'érosion marquée du substrat ou l'implantation de particules sans conduire à la formation de dépôt (chapitre 1§3.3). D'autres encore n'arrivent à construire un dépôt qu'avec l'utilisation de poudres métalliques très ductiles et à bas point de fusion comme l'étain.

Le bien fondé de l'élaboration étant démontrée, différents paramètres de procédé ont été explorés pour jouer à la fois sur la cinétique et la thermique lors de l'impact. De cette étude paramétrique ont pu être dégagés plusieurs points résumés ici :

- La réalisation d'un dépôt homogène est régie par l'utilisation d'une gamme étroite de paramètres de projection. Des limitations hautes sont mises en avant telles que la pression conduisant à un délaminage induit par une liaison dépôt/substrat trop faible mécaniquement pour résister à de telles pressions. Une température trop élevée (300°C) engendre une déformation forte du substrat et rend la construction du dépôt impossible. Le ramollissement excessif du substrat empêche la construction.

- La distance de projection est source d'amélioration conséquente du rendement. Le passage de 40mm à 10mm de distance de projection bien que n'induisant normalement pas de fortes différences du fait d'une vitesse de particule relativement constante dans cette région, entraîne une augmentation de 40% du rendement ;

- La vitesse de déplacement de la buse de projection ne mène pas à de différences sur la prise de masse. Pourtant cette vitesse de déplacement peut affecter la température atteinte en surface du substrat ;

- La variation des propriétés mécaniques initiales du PA6,6, par l'intermédiaire de la température ou du taux d'humidité, n'a pas conduit à des variations dans la prise de masse ou la morphologie des dépôts. La convection forcée du gaz cold spray est avancée comme homogénéisant les conditions de surface du substrat. Les propriétés de surface du substrat sont prépondérantes sur les propriétés à cœur.

Une étude plus en profondeur sur la microstructure de l'interface est réalisée au chapitre 4. L'aspect thermique est d'ores et déjà entrevu comme influençant l'ancrage mécanique du dépôt.

## 2 Réalisation de dépôt de Ti sur alliage TA6V

La réalisation de revêtement à base de poudre métallique sur substrat métallique est connue, notamment avec l'emploi de poudre de titane (Chapitre 1§4). La réalisation de ce type de dépôt nécessite une vitesse de particule élevée pour être optimale en termes de rendement. La vitesse critique est située entre  $700\text{m.s}^{-1}$  et  $900\text{m.s}^{-1}$  pour un diamètre de particule  $25\mu\text{m}$  [SCH06]. Cette gamme de vitesse la situe dans la fourchette haute des vitesses en cold spray. La structure métallographique du titane explique, en partie, cette difficulté [VLC05]. Pour cette raison, l'usage d'hélium comme gaz porteur est souvent utilisé pour obtenir des dépôts denses [ZAH06]. L'utilisation d'azote ne permettant pas, en effet, d'atteindre les vitesses nécessaires pour éliminer toute porosité. Néanmoins, le développement technologique des équipements permet de monter à plus haute pression et plus haute température, ce qui devrait aller dans le sens des dépôts denses avec azote.

Cette étude ne nécessite pas l'obtention de dépôts denses, la porosité étant même recherchée. L'azote est le seul type de gaz utilisé par la suite.

### 2.1 Variation des paramètres procédé : influence de la pression et de la température de gaz porteur

Un balayage en pression et température de gaz porteur et son effet sur la prise de masse est effectué. La vitesse d'éclairement est conservée à  $100\text{mm.s}^{-1}$  pour une distance de projection de 40mm. Cette distance de projection est dans l'ordre de grandeur de celles utilisées en cold spray. Une distance inférieure, autour de 10mm ne conduit pas au maximum de vitesse car, bien qu'ayant quitté la buse de projection, la particule est encore dans sa phase accélératrice. Une distance plus élevée conduit à un rendement plus mauvais puisque la particule est dans une phase de décélération [PAT08].

Quels que soient les paramètres utilisés pour les deux poudres c'est-à-dire fine et grossière (chapitre 2§1.1), un revêtement est formé. Les dépôts sont homogènes (figure 3.19). Seule la hauteur des dépôts, dus à un rendement de projection différent, varie selon la poudre employée. Le dépôt utilisant une forte granulométrie de poudre a un aspect fortement rugueux par rapport à la poudre fine. Des ondulations sont présentes en surface dans le cas de la poudre fine. Leur orientation dans le sens des passes provient d'un écart trop élevé dans le pas de la buse de projection (1mm). Le même effet pourrait avoir lieu avec l'emploi de la poudre grossière, la forte rugosité apparente masque cependant l'effet de ce pas de projection.

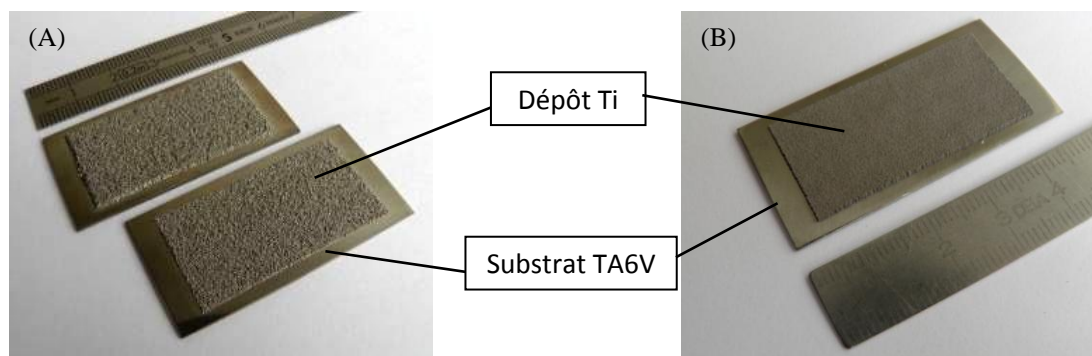


Figure 3.19 : Échantillons de TA6V revêtus par de la poudre titane fine (A) et grossière (B). Plaquettes de  $50 \times 25 \text{mm}^2$ .

### 2.1.1 Projection de poudre fine

Une poudre provenant de Raymor (Canada) est utilisée (chapitre 2§1.1.2). Cette poudre est de granulométrie commune en cold spray puisqu'étant comprise entre 16 et 45 $\mu\text{m}$ . De plus, cette référence de poudre a fait l'objet d'études [WON10] permettant de cerner son comportement et la morphologie des dépôts obtenus. Une gamme peu étendue de paramètres de projection est balayée. Cette gamme de paramètres va de 400°C à 600°C pour la température et de 2,5 à 3MPa pour la pression de gaz porteur. L'ensemble des paramètres est résumé dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Paramètres de projection utilisés pour la projection de poudre Raymor.

Paramètres	
Nature du gaz porteur	N <sub>2</sub>
<b>Pression de gaz porteur (MPa)</b>	<b>2,5 - 3</b>
<b>Température de gaz porteur (°C)</b>	<b>400-500-550-600</b>
Distance de projection (mm)	40
Vitesse d'éclairement (mm.s <sup>-1</sup> )	100
Débit de poudre (g.min <sup>-1</sup> )	21

La prise de masse croît de façon linéaire avec l'augmentation de la température de gaz porteur (figure 3.20). La pression élève également la prise de masse. Une hauteur de dépôt atteignant 1mm est obtenue pour un couple pression-température de 3MPa-600°C.

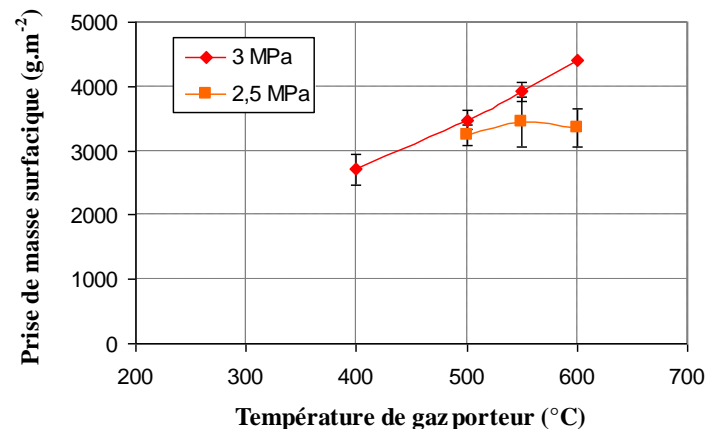


Figure 3.20: Prise de masse surfacique pour la projection de poudre fine.

### 2.1.2 Projection de poudre grossière

La seconde poudre est plus atypique en cold spray puisqu'étant dans une gamme granulométrique plus large (90 $\mu\text{m}$  à 210 $\mu\text{m}$ ). Cette granulométrie n'est pas employée en cold spray car elle mène à une forte porosité couplée à un rendement de dépôt faible.

Tableau 3.6 : Paramètres de projection utilisés pour la projection de poudre 2PS.

Paramètres	
Nature du gaz porteur	N <sub>2</sub>
<b>Pression de gaz porteur (MPa)</b>	<b>2,0 - 2,5 - 3</b>
<b>Température de gaz porteur (°C)</b>	<b>400-450-500-550-600</b>
Distance de projection (mm)	40
Vitesse d'éclairement (mm.s <sup>-1</sup> )	100
Débit de poudre (g.min <sup>-1</sup> )	20

L'augmentation de la pression et de la température de gaz porteur ont le même effet que lors de l'emploi de poudre fine, à savoir une augmentation linéaire de la prise de masse (figure 3.21).

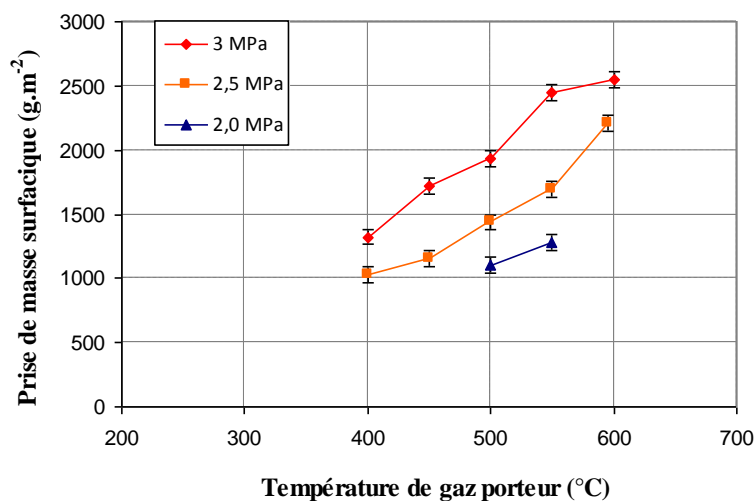


Figure 3.21: Prise de masse surfacique pour la projection de poudre grossière.

### 2.1.3 Comparaison des poudres employées

Les deux poudres utilisées sont comparées par l'intermédiaire du rendement de projection (figure 3.22). De façon générale, la poudre à forte granulométrie est d'un rendement inférieur de moitié par rapport à la poudre fine. Le rendement maximal des deux poudres est obtenu pour une pression et une température de gaz porteur de 3MPa et 600°C respectivement. La poudre fine est très proche des 100% de rendement. La barre d'erreur couvre, en effet, ce rendement idéal. La poudre de forte granulométrie est à 51% pour cette même pression et température. Le passage au rendement de projection permet également d'appréhender les paramètres de procédé menant à un rendement de 50%. Ce taux correspond à celui de la vitesse critique de la particule.

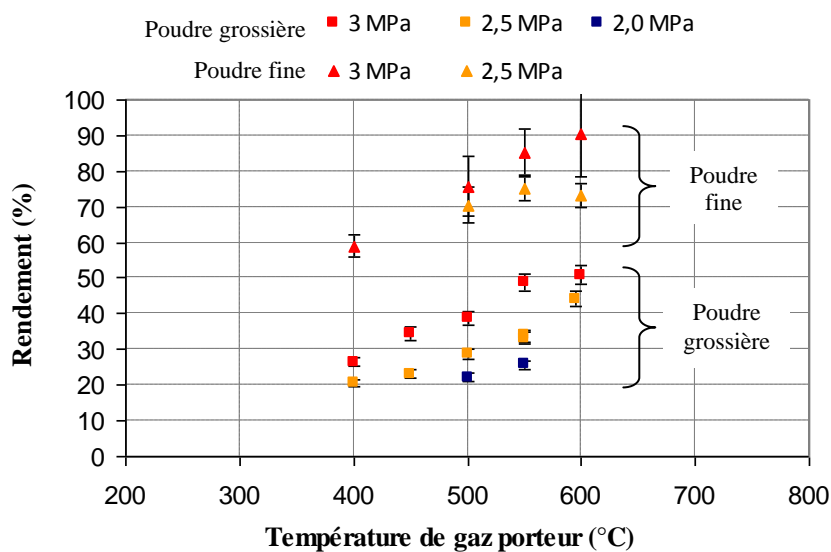


Figure 3.22: Rendement de projection pour les deux poudres de l'étude.

### 2.1.4 Microstructure des dépôts

La microstructure des dépôts de titane obtenue est poreuse, quelle que soit la gamme de poudre utilisée. Cette porosité est induite par la nature de la poudre projetée ainsi que par les paramètres de projection utilisés. Le titane est, en effet, un matériau pour lequel l'obtention de dépôt dense réclame des vitesses élevées.

Le substrat en TA6V reste plan. Les particules seules semblent déformées. Un regard sur l'interface est porté au chapitre 5.

La différence de hauteur est conforme aux rendements de projection obtenus puisque, dans le cas de la poudre grossière (figure 3.23), la hauteur de dépôt est environ deux fois moindre (650 $\mu$ m) que dans le cas de l'utilisation de poudre fine (figure 3.24).

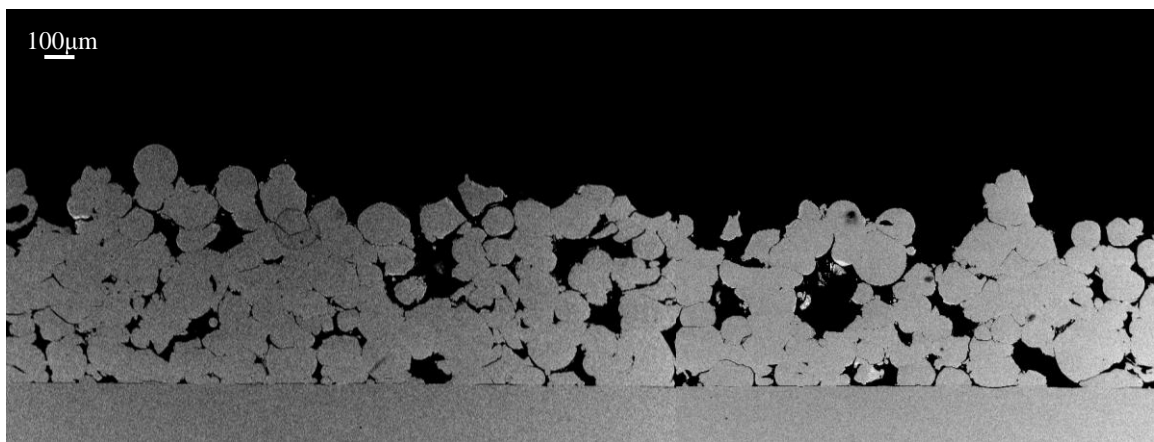


Figure 3.23 : Micrographie MEB d'un dépôt avec poudre grossière projeté à 3MPa de pression et 600°C de température de gaz porteur.

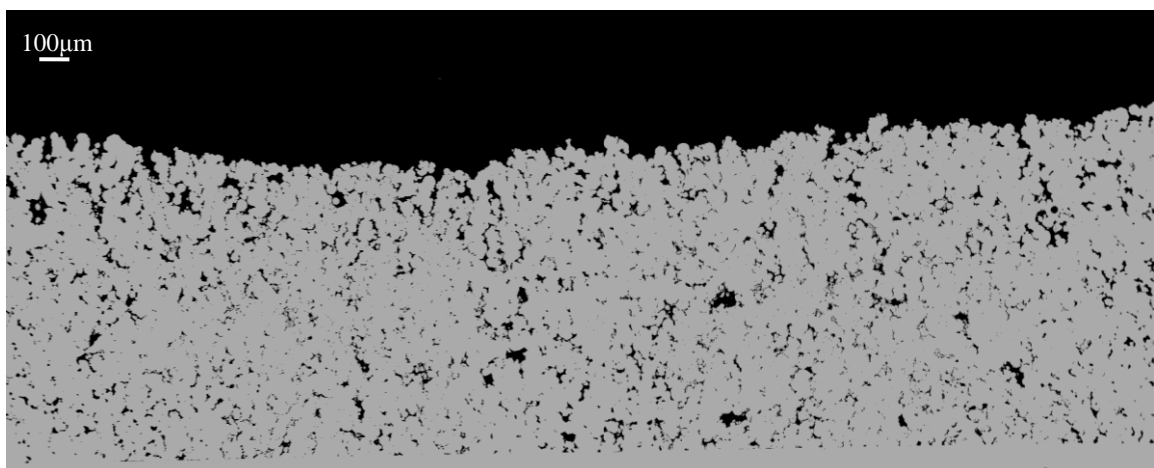


Figure 3.24 : Micrographie MEB d'un dépôt avec poudre fine projeté à 3MPa de pression et 600°C de température de gaz porteur.



### 2.1.5 Morphologie de surface des dépôts

La construction du dépôt se traduit par un empilement de particules. Des contacts métallurgiques se réalisent liants ces particules les unes aux autres. L'observation de la morphologie de surface montre une déformation dans la zone de contact. C'est par cette déformation rapide que se crée ce lien. L'emploi de particules grossières mène à une déformation moins marquée que dans le cas de poudres fines (figure 3.25). C'est la capacité à former ce lien qui régit la cohésion des particules entre elles. La déformation plus forte pour les poudres fines traduit directement le rendement supérieur obtenu lors de la réalisation des dépôts.

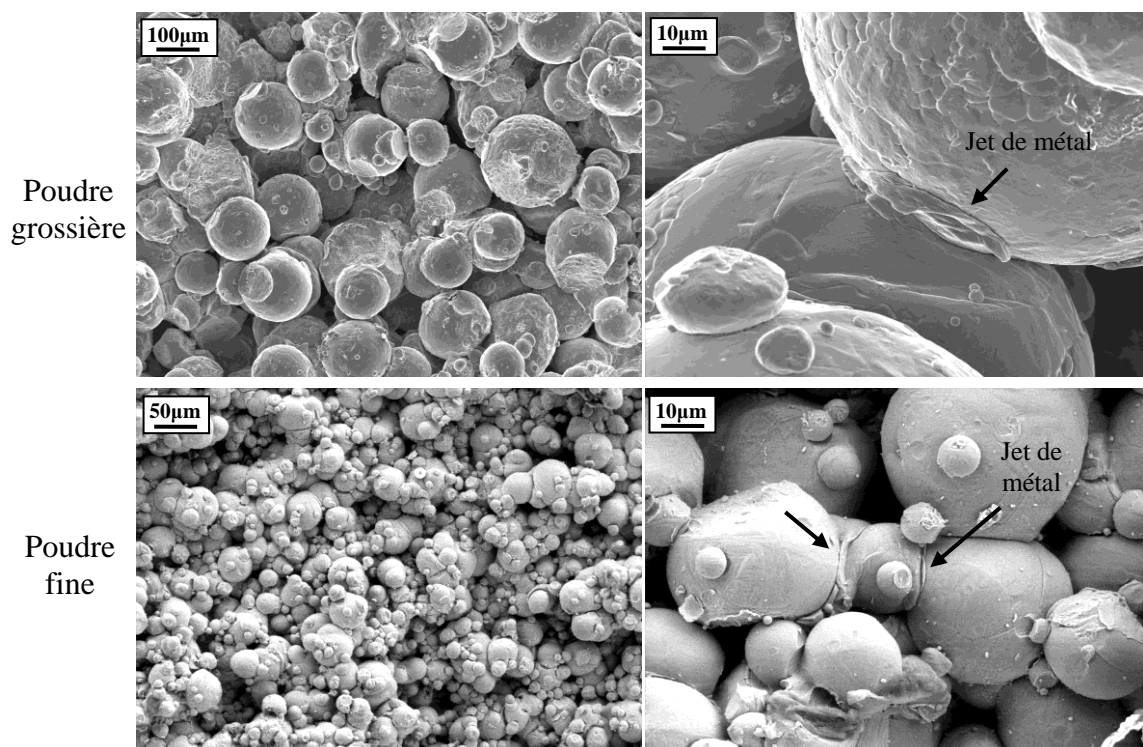


Figure 3.25 : Surface de dépôt obtenue avec granulométrie grossière (en haut) et fine (en bas).

La présence de rebonds est visible à la surface des dépôts. Leur nombre est plus élevé dans le cas de l'utilisation de poudre grossière dû à un rendement plus bas. La moitié des particules rebondissent lors de la construction du dépôt. Un rebond se caractérise par une déformation de la particule impactée (figure 3.26-A). Des signes de ductilité sont visibles. Dans ce cas, l'énergie de rebond est supérieure à celle d'adhésion [WU05]. Certaines particules n'ont pas totalement rebondis. Les deux particules avec une interface endommagée par un début de rupture ductile sont visibles (Figure 3.26-B).



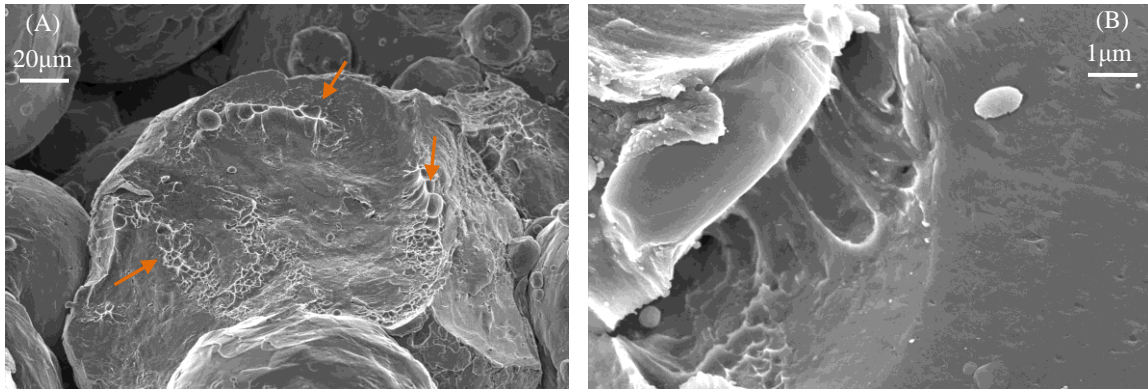


Figure 3.26 : Micrographie MEB d'un rebond (A) et d'une interface particule/particule présentant un rebond non achevé (B).

L'empilement des particules conduit à une rugosité de surface qui dépend de la taille des particules employée ainsi que des conditions de projection. La valeur moyenne du Ra est de 50 μm dans le sens des passes de buse lors de l'utilisation de poudre grossière et de 18 μm avec les poudres fines. La rugosité augmente avec l'élévation des paramètres de projection. Un meilleur rendement donne lieu à des dépôts plus épais, les erreurs d'empilement sont plus fréquentes et expliquent cette élévation de rugosité avec la hauteur de dépôt. Cet effet est surtout prépondérant avec l'usage de particules grossières (figure 3.27).

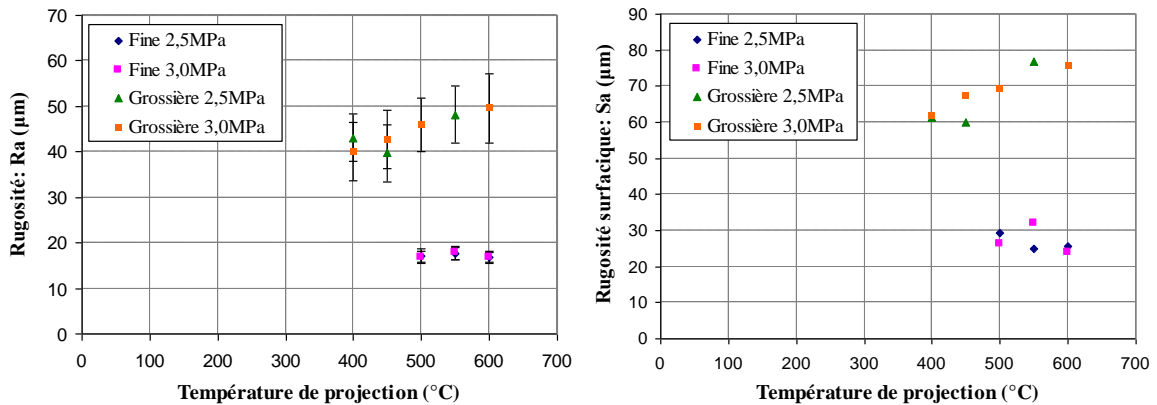


Figure 3.27 : Rugosité de surface des dépôts de titane sur TA6V pour différents paramètres de gaz porteur.

## 2.2 Variation de la granulométrie des matériaux

Disposer d'une poudre à répartition granulométrique aussi étendue ne permet pas de résister à l'envie de décomposer cette répartition en plusieurs classes afin d'observer l'effet de leur dimension.

Ces gammes permettent d'étudier l'influence de la granulométrie sur les dépôts réalisés en changeant notamment les conditions d'impact (énergie cinétique...). De plus, pour des diamètres de particules différents, les conditions d'atomisation ne vont pas donner la même microstructure. Les particules les plus grosses peuvent refroidir plus lentement que les particules les plus fines. Les cinétiques de trempe ne seront pas les mêmes suivant la taille de la particule concernant, du moins, la partie à cœur.

### 2.2.1 Réalisation des gammes granulométriques

Après une opération de tamisage à l'aide de tamis de maille 90, 106, 160 et 212 $\mu\text{m}$ , il a été possible de segmenter la poudre en cinq classes granulométriques (figure 3.29). L'opération de tamisage s'est soldée logiquement par une faible quantité de poudre pour les classes extrêmes, c'est-à-dire inférieure à 90 $\mu\text{m}$  et supérieure à 212 $\mu\text{m}$ . Compte tenu de ces faibles quantités, les dépôts correspondants n'utilisent pas ces granulométries.

Les différentes classes obtenues sont contrôlées par granulométrie laser (figure 3.28). L'utilisation de paramètres tels que le  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ , résumés dans le tableau 3.7, permet aussi d'apprécier l'étendue des classes. Ce tableau met en avant des bornes mesurées sortant des gammes des tamis. Cette différence de valeur de granulométrie entre le tamis et la mesure par laser est due à la présence de particules satellites jointes aux particules les plus grosses. Si les satellites sont de taille inférieure à la taille de la particule « mère » alors l'analyse granulométrique laser prendra le couple de particules comme une seule entité menant à une surestimation de sa taille réelle. Dans le cas de satellites de taille plus élevés, les particules en amas ne passeront pas le tamis malgré leur taille mesurée par granulométrie laser inférieures aux mailles.

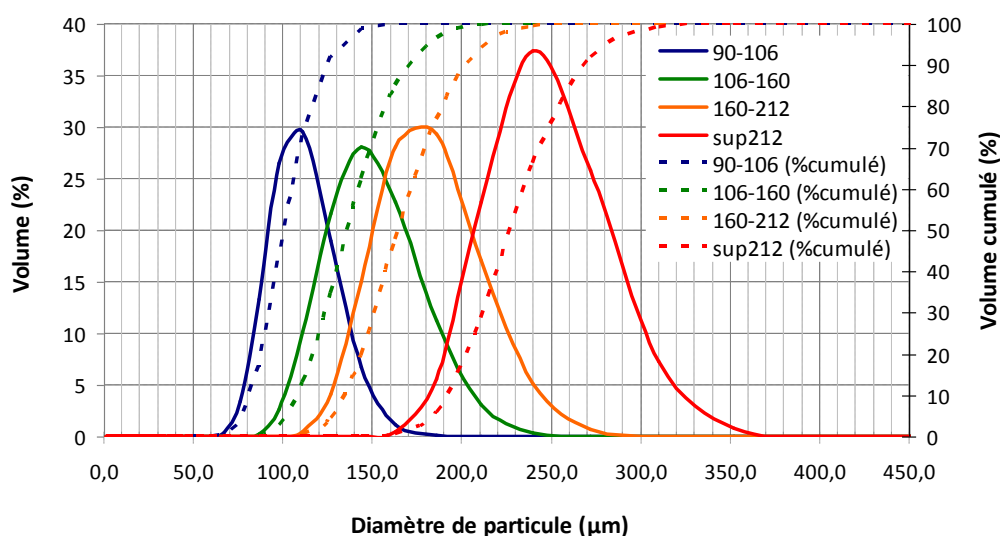


Figure 3.28 : Classes granulométriques obtenues par granulométrie laser.

Tableau 3.7: Granulométrie obtenue par granulomètre laser après segmentation de la poudre grossière en différentes classes.

	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
90-106	79	99	125
106-160	105	136	173
160-212	131	165	211
>212	190	233	286

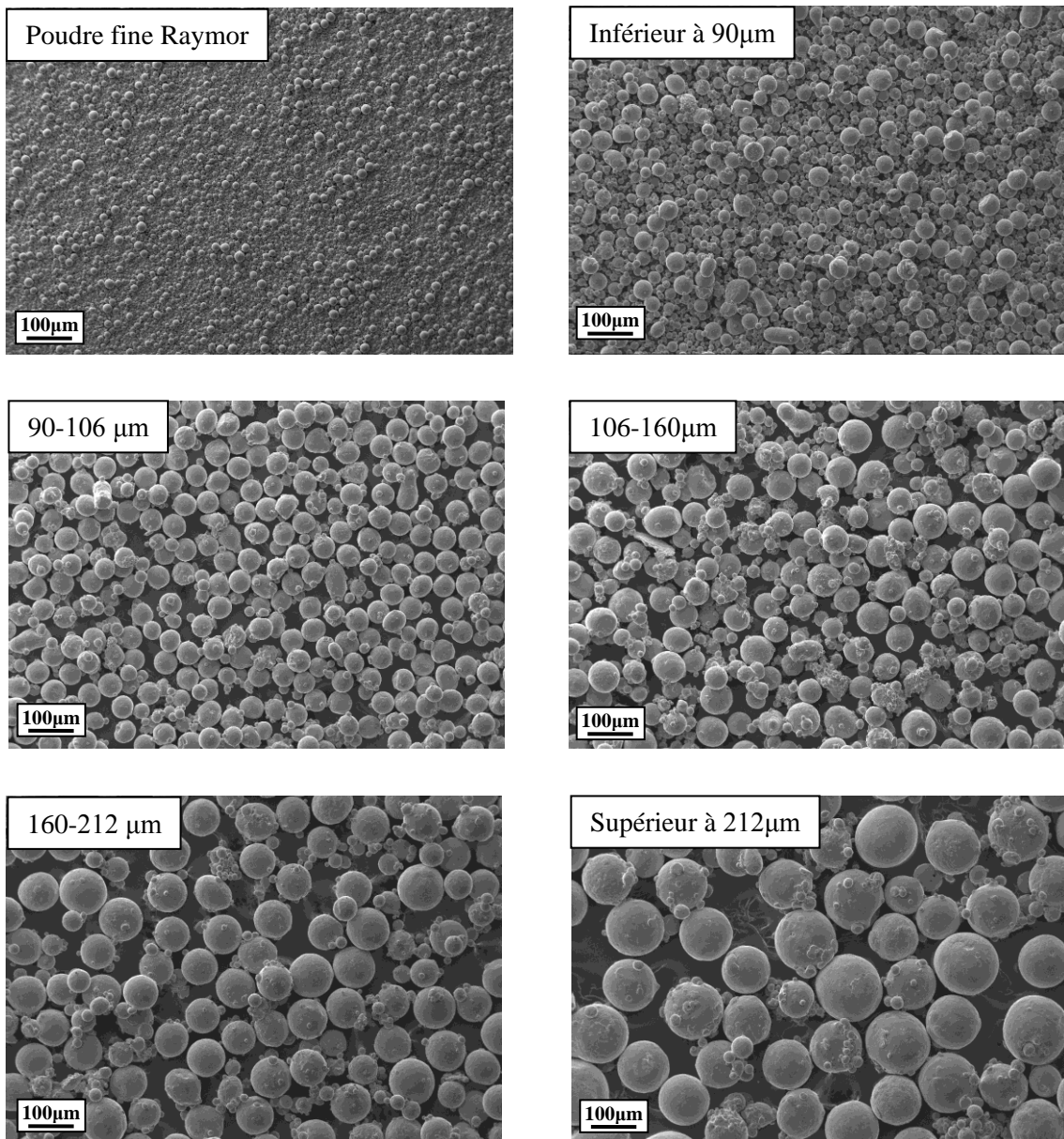


Figure 3.29 : Micrographies MEB de poudre de titane tamisée en 5 classes granulométriques ainsi que la poudre fine Raymor.

L'observation en coupe métallographique de la poudre enrobée montre que celles-ci sont denses. Des essais de microdureté montrent que la granulométrie de la poudre n'a pas d'influence particulière sur les propriétés de dureté. Les propriétés mécaniques sont supposées identiques et les variations microstructurales minimales.

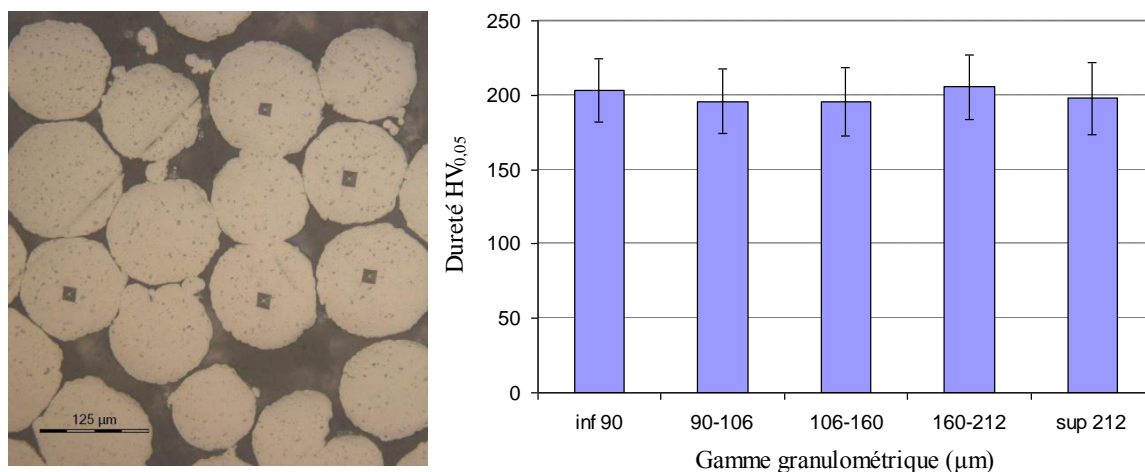


Figure 3.30 : Microdureté des particules pour différentes classes granulométriques.

### 2.2.2 Elaboration des dépôts

L'élaboration des dépôts utilise une vitesse d'éclairage de  $200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  avec 3 passes de buse pour augmenter l'épaisseur. La pression et la température de gaz porteur sont fixées à 3MPa et  $600^\circ\text{C}$  respectivement.

L'élaboration de dépôt utilisant la poudre segmentée en granulométrie conduit à des dépôts d'épaisseurs différentes (figure 3.31). Celle-ci diminue pour les 2 classes [106-160µm] et [160-212µm] en comparaison avec la référence utilisant la poudre d'origine. La classe [160-212] présente le minimum d'épaisseur. Au travers de cette épaisseur, c'est le taux de rebonds ou de particules adhérentes qui est révélé. La hauteur du dépôt est doublée avec l'utilisation de la poudre d'origine. Les poudres segmentées [106-160] et [160-212], balayent la quasi-totalité de la granulométrie de la poudre d'origine. Les poudres inférieures à 106µm, bien que faible en proportion (<15% en volume), ont donc un effet conséquent lors de la construction du dépôt.



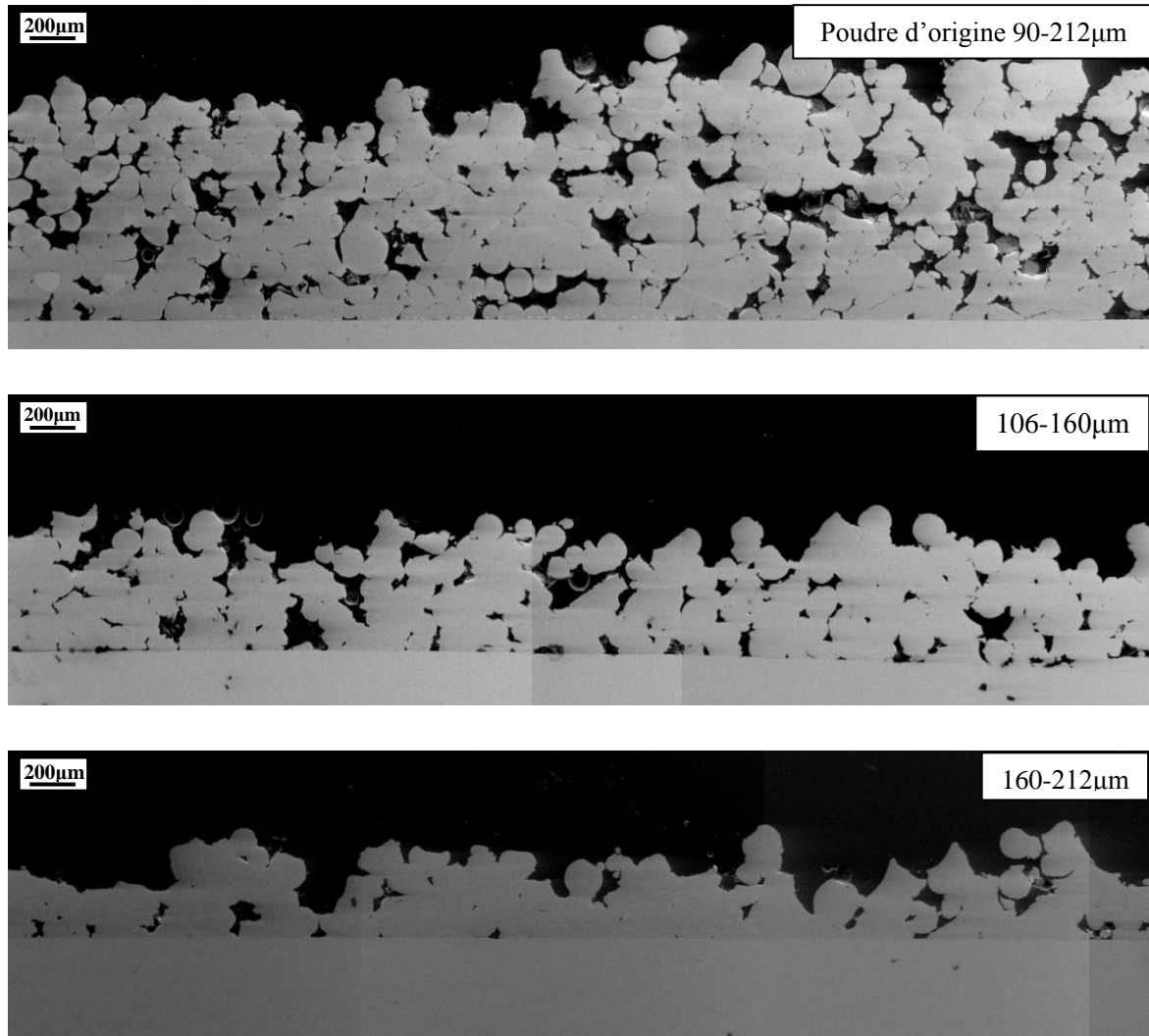


Figure 3.31 : Dépôt de titane avec différentes granulométries de poudre.

### 2.3 Conclusion sur l'élaboration des dépôts de titane sur TA6V

La projection de titane sur TA6V a permis de réaliser des dépôts adhérents et cohésifs, et cela pour deux poudres à granulométrie différentes : l'une fine et conventionnelle [45-14 $\mu$ m], l'autre plus atypique [-184+99 $\mu$ m]. L'utilisation de granulométries fortement différentes, puisque l'une est de dimension 5 fois supérieure à l'autre, se traduit par un rendement de projection différent allant du simple au double. Les poudres fines sont proches d'un rendement de 100% alors que la poudre grossière atteint tout juste la vitesse critique (50%) pour l'optimum de paramètre du système cold spray employé (3MPa/600°C).

La granulométrie permet de maîtriser plusieurs facteurs tels que la porosité et la rugosité des dépôts. La déformation limitée des particules engendre des dépôts poreux et ce pour les deux types de poudre, seul diffère la proportion et la taille de ces porosités. Ces dernières restent dans l'ordre de grandeur des poudres initiales. Malgré cette déformation limitée, un jet de matière métallique bien connu en cold spray (chapitre 1§2.4) est identifié dans les différents cas. Ce jet métallique participe à la cohésion des particules entre-elles.

Un travail de segmentation granulométrique sur la poudre grossière a permis de mettre en avant l'effet des particules les plus fines. Ce sont ces dernières, bien qu'en proportion faible, qui assurent une meilleure construction de dépôt.

### 3 Conclusion

L'élaboration des dépôts, lors de ce chapitre, a permis de mettre en avant des comportements et sensibilités différentes suivant les couples de matériaux employés. Que ce soit pour la métallisation de polymère ou pour la réalisation de dépôts poreux de titane, ces dépôts se sont avérés réalisables, pouvant atteindre le millimètre d'épaisseur.

Pour la métallisation de polymère avec l'utilisation de poudre aluminium sur PA6,6, deux enseignements sont tirés de l'élaboration des dépôts:

- La métallisation de polymère demande l'emploi d'une gamme étroite de paramètres de projection. La description des conditions paramétriques optimales ont déjà été abordés en conclusion intermédiaire (chapitre 3§1.3) ;
- Les propriétés de surface de polymère sont prépondérantes à celles à cœur. En effet, la buse de projection dicte ses conditions au détriment de l'environnement du substrat (température, humidité) avant la projection. Il manque, dans cette observation, la définition de ce qui est entendu par surface.

La projection de titane sur TA6V, quant à elle, demande de hauts paramètres de projection. La connaissance bibliographique de ce couple de matériau ainsi que leur caractère métallique n'a pas demandé une étude paramétrique aussi étendue que pour la métallisation du PA6,6. Néanmoins, l'étude s'est ouverte sur l'utilisation de poudres de forte dimension granulométrique. Des zones d'ombre entourent encore les effets liés à l'utilisation de cette gamme dimensionnelle atypique. Les différentes études, allant vers la densification des dépôts, ont souvent rejeté l'emploi de ces poudres. Or si la porosité est recherchée, elles prennent toute leur importance. Le rendement de ce type de poudre est nettement plus faible qu'avec des dimensions conventionnelles. Néanmoins, le développement des outils de projection vers des vitesses de gaz de plus en plus élevée mèneraient, à terme, à des rendements supérieurs tout en constituant un dépôt poreux.

Cette partie d'élaboration sert de socle aux parties suivantes où le travail sur les liaisons entre le dépôt et le substrat sont ciblés. Le regard macroscopique, au travers essentiellement de la prise de masse où de nombreux paramètres procédé et matériaux sont passés en revues, est nécessaire pour orienter les études portant sur les mécanismes de liaison.





## Chapitre 4

# Liaison mécanique entre un dépôt d'aluminium et un substrat en polyamide 6,6



## Introduction

Cette partie porte sur la liaison mécanique entre un dépôt d'aluminium et son substrat en polyamide 6,6 (PA6,6). L'adhérence par des liaisons physiques entre le métal et le polymère est considérée comme mineure en regard de l'ancrage mécanique.

L'élaboration des dépôts au chapitre 3 a permis de jauger l'influence de différents paramètres et d'observer leur microstructure. Le regard est resté macroscopique et a notamment évoqué la déformation du substrat ainsi qu'un taux de porosité du dépôt élevée à proximité de l'interface. La déformation du substrat intervient dans un premier temps. Ce premier contact a lieu entre la particule d'aluminium et le substrat PA6,6. Il forme la base de construction du dépôt et assure son ancrage mécanique. Le taux de porosité peut être traduit comme un manque de cohésion intervenant lors de la seconde phase : la construction du dépôt. Bien que n'étant pas directement associé à la liaison mécanique, elle pourrait être une conséquence de l'utilisation d'un substrat mou nécessaire à ce type de liaison. A ce titre, la cohésion des particules fait l'objet d'une attention particulière dans ce chapitre puisque pouvant être un facteur de défaillance de la liaison revêtement/dépôt.

Une première partie, introductive du chapitre, reprend ces observations de façon plus étayées et les complète avec une description plus microscopique. Elle dessine les grandes étapes de la métallisation de polymère, à savoir l'aspect pénétration et cohésion des particules. Une première définition de la liaison est apportée.

Ensuite, les conditions initiales à l'impact, d'un point de vue vitesse, températures de particule et de substrat sont étudiées. Ces informations permettent de mieux appréhender et de quantifier les phénomènes des parties suivantes.

La pénétration et la cohésion des particules, correspondant aux deux étapes de la réalisation du dépôt, sont étudiées dans les parties 3 et 4 respectivement. L'aspect pénétration de particule est étudié au travers de l'observation de splats ainsi que par l'intermédiaire d'une méthode originale d'analyse et d'interprétation de la rugosité d'interface. La cohésion des particules est abordée via l'étude innovante du gradient de porosité. La réalisation d'un dépôt d'aluminium sur substrat métallique de même nature permet, en fin d'étude, de confronter la morphologie des dépôts avec ceux réalisés sur substrat PA6,6.

Ces études sont bidimensionnelles et tridimensionnelles utilisant des coupes micrographiques de dépôts ainsi que des techniques plus récentes que sont l'imagerie X, grâce à la laminographie par rayonnement synchrotron.

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>105</b>
<b>1 DEFINITION DE L'INTERFACE.....</b>	<b>108</b>
1.1 CONTACT PARTICULE-SUBSTRAT .....	108
1.2 CONTACT PARTICULE-PARTICULE .....	109
1.3 ÉTUDE MICROSTRUCTURALE TRIDIMENSIONNELLE DES DEPOTS .....	111
<b>2 PARAMETRES PHYSIQUES DE L'IMPACT.....</b>	<b>113</b>
2.1 VITESSE D'IMPACT.....	113
2.1.1 Répartition de particules dans le jet cold spray.....	113
2.1.2 Influence des paramètres de procédé sur la répartition de particules.....	114
2.1.3 Répartition des vitesses de particule dans le jet .....	116
2.1.4 Vitesse moyenne des particules au centre du jet cold spray .....	117
2.1.5 Influence de la taille des particules sur la vitesse de projection .....	118
2.1.5.1 Influence de la taille sur l'acquisition des vitesses.....	118
2.1.5.2 Effet de la taille des particules sur leur vitesse de projection.....	119
2.2 TEMPERATURE DE LA PARTICULE A L'IMPACT .....	120
2.2.1 Simulation de la vitesse de particules.....	120
2.2.2 Simulation analytique de la vitesse de particules irrégulières .....	121
2.2.3 Simulation analytique de la température de particules irrégulières.....	122
2.3 TEMPERATURE DU SUBSTRAT A L'IMPACT .....	124
2.3.1 Méthode expérimentale.....	124
2.3.2 Influence du gaz porteur sur la thermique de surface .....	124
2.3.3 Influence de la distance de projection .....	125
2.3.4 Influence de la vitesse d'éclairement.....	126
2.4 SYNTHÈSE DES CONDITIONS INITIALES D'IMPACT .....	127
<b>3 PENÉTRATION DES PARTICULES DANS LE SUBSTRAT .....</b>	<b>128</b>
3.1 COMPORTEMENT A L'IMPACT DE PARTICULES ÉLÉMENTAIRES.....	128
3.1.1 Projection de particules élémentaires avec montage de sélection en vitesse .....	129
3.1.2 Projection de particules élémentaires sans montage de sélection en vitesse.....	130
3.1.2.1 Morphologie des splats et du substrat .....	131
3.1.2.2 Rebond de particules .....	133
3.2 DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE POUR LE CALCUL DE LA RUGOSITÉ D'INTERFACE.....	134
3.2.1 Méthode d'analyse de rugosité 2D.....	134
3.2.2 Méthode d'analyse de rugosité 3D.....	135
3.2.3 Validation du calcul de la rugosité par analyse d'image .....	137
3.2.4 Limites des méthodes d'analyse de la rugosité d'interface.....	137
3.3 ÉTUDE DE LA RUGOSITÉ D'INTERFACE .....	139
3.3.1 Analyse 2D de l'interface de dépôts .....	139
3.3.1.1 Effet de la pression et de la température de gaz porteur .....	139
3.3.1.2 Effet de la distance de projection .....	140
3.3.1.3 Effet de la température du substrat .....	140
3.3.2 Analyse 3D.....	141
3.3.3 Comparaison des analyses 2D et 3D de la rugosité .....	141
3.4 DISCUSSION SUR LA PÉNÉTRATION DES PARTICULES.....	142

---

<b>4</b>	<b>COHESION DES PARTICULES DU DEPOT .....</b>	<b>145</b>
4.1	DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE POUR LE CALCUL DU GRADIENT DE POROSITE.....	145
4.1.1	<i>Définition de la porosité .....</i>	145
4.1.2	<i>Procédure de l'analyse de gradient de porosité 2D .....</i>	146
4.1.3	<i>Méthode d'assemblage des profils pour obtenir une description propre du gradient de porosité</i>	147
4.2	GRADIENT DE POROSITE.....	149
4.2.1	<i>Effet de la pression et de la température de gaz porteur .....</i>	149
4.2.2	<i>Effet de la distance de projection .....</i>	152
4.2.3	<i>Effet de la température du substrat.....</i>	154
4.3	ÉTAPES DE CONSTRUCTION DU DEPOT .....	156
4.4	DISCUSSION SUR LA COHESION DE PARTICULES .....	159
<b>5</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>161</b>

## 1 Définition de l'interface

L'élaboration des dépôts réalisés au chapitre 3 a révélé une forte déformation du substrat à la suite de l'impact des particules d'aluminium ainsi que la présence de porosités sur la zone du dépôt limitrophe avec le PA6,6. Différentes révélations concernant l'adhérence ont également été faites. La projection sur polyamide 6,6 à trop forte pression de gaz porteur mène à un délaminage du revêtement. Les bordures de certains revêtements réalisés sont également séparées du substrat. Ces deux exemples traduisent une rupture mixte lors de la décohérence du revêtement. Des particules résiduelles restent alors présentes sur le substrat. Il y a donc à la fois rupture entre la particule et le substrat dictée par l'ancrage mécanique et rupture inter-particulaire dans les 1<sup>ères</sup> couches du dépôt d'aluminium. Cette partie introductive de chapitre porte sur ces deux phénomènes :

- la pénétration des particules assurant la continuité entre le substrat et le revêtement ;
- la cohésion des particules entre elles, deuxième étape de la construction du dépôt.

### 1.1 Contact particule-substrat

La première étape de la construction du dépôt passe par un contact particule-substrat. Etant dans le cas d'un substrat aux caractéristiques mécaniques plus faible que celles de la particule, cette dernière va déformer le substrat. Les particules d'aluminium se trouvent enchâssées dans le polymère (figure 4.1-A) qui les maintiens de façon mécanique. Certaines particules sont même totalement enrobées si bien que le contact avec les particules constituant le dépôt n'est pas réalisé (figure 4.1-B). Le PA6,6 peut également atteindre des zones restreintes, distantes et relativement étroites (figure 4.1-C), signe d'une viscosité fortement abaissée voire d'un état fondu du PA6,6. L'impact provoque donc un écoulement de polymère enrobant la particule. Un retour de déformation élastique du polymère peut également contribuer à cet enrobage.

Une fissure est visible, signalée par les flèches sur la figure 4.1-A. Cette fissure a pu être induite par différents phénomènes ou par une action combinée de ceux-ci :

- lors de la préparation des échantillons ;
- par l'action de contraintes résiduelles dans le dépôt ;
- par l'action des particules construisant le dépôt, générant ainsi des ondes de choc dans le matériau et pouvant désolidariser les particules précédemment déposées.



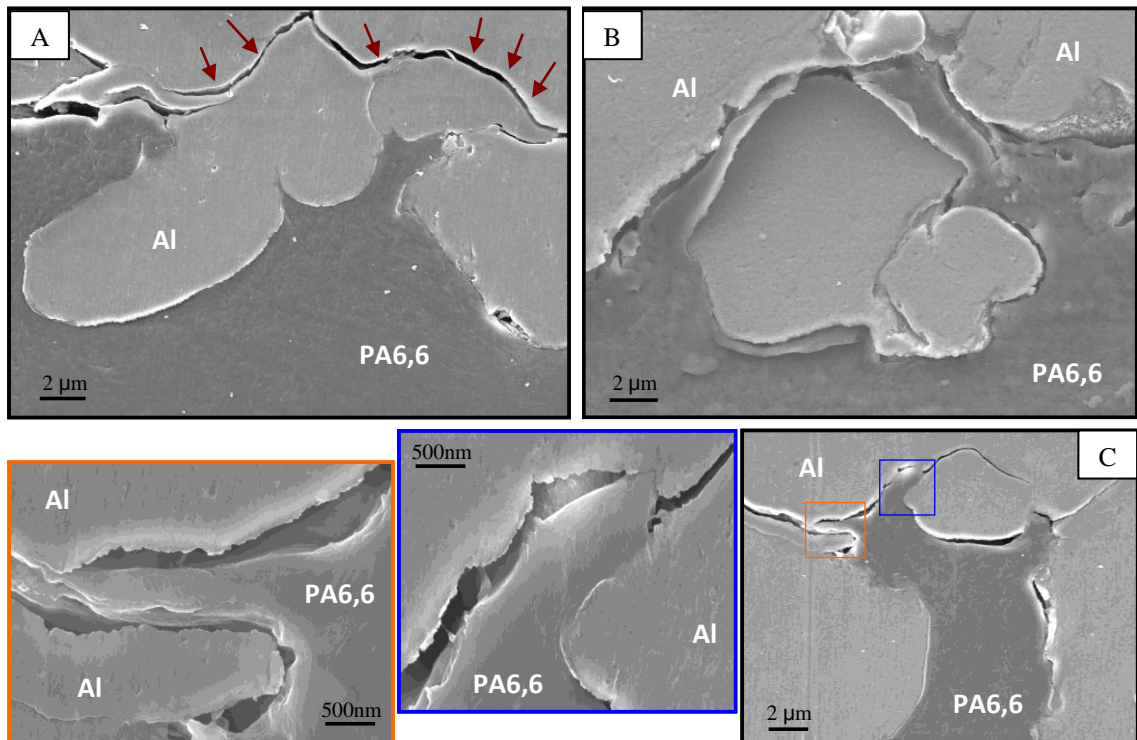


Figure 4.1 : Micrographie MEB d'un dépôt d'aluminium sur PA6,6 et détail sur l'interface.

## 1.2 Contact particule-particule

Les particules arrivant pour la construction du dépôt ne sont pas cohésives entre elles. Le contour des particules est facilement discernable. La figure 4.2 montre une microstructure type. Elle est plus poreuse au voisinage de l'interface. Une attaque chimique révélant la microstructure permet de voir que les particules sont moins déformées près du substrat PA6,6. Les particules, en effet, conservent leur morphologie d'origine.

La partie supérieure du dépôt présente également un taux de porosité supérieur par rapport à la zone centrale dense. Cette porosité est communément observée en cold spray. Les particules du dépôt subissent une densification par grenailage des particules nouvellement déposées.

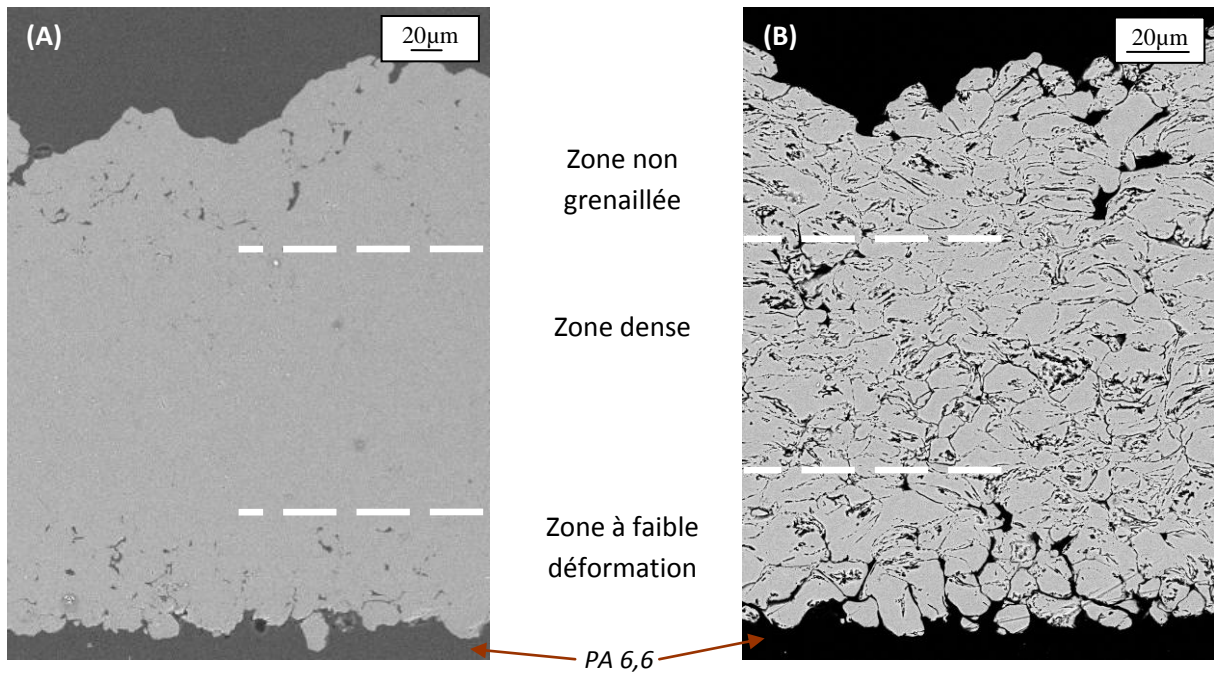


Figure 4.2 : Micrographie MEB d'un dépôt sans (A) et avec (B) attaque chimique au réactif de « kroll ».

Les particules proches de l'interface peuvent présenter plus rarement un aspect fortement déformé, allant même jusqu'à épouser les contours de la particule arrivant sur elle (figure 4.3). Néanmoins, bien qu'ayant fortement déformé la particule, la cohésion avec celle-ci ne s'est pas réalisée. Pourtant, cette cohésion est visible dans la zone centrale du dépôt, signe que les paramètres cold spray permettent normalement d'obtenir un dépôt dense. Un effet propre au substrat sous-jacent est avancé. L'absorption de l'énergie cinétique lors de l'impact par le substrat ôte une partie de l'énergie nécessaire à la cohésion des particules.

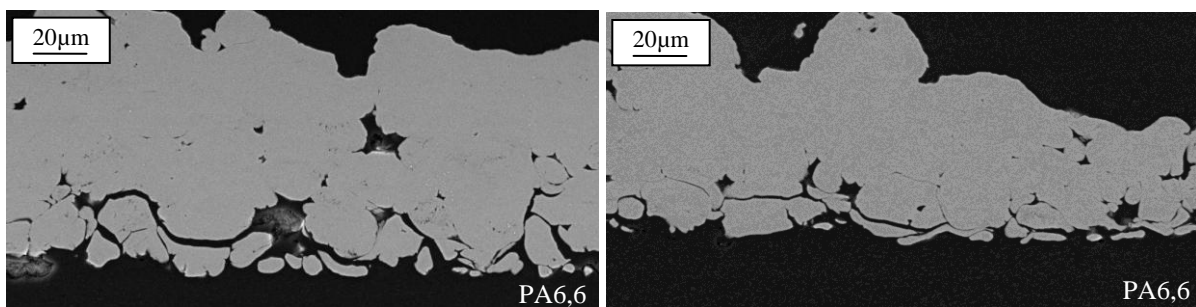


Figure 4.3 : Partie de dépôt présentant une déformation marquée des particules à la transition substrat/dépôt.  
Le manque de cohésion entre particules dans cette zone est relevé.

### 1.3 Etude microstructurale tridimensionnelle des dépôts

La reconstitution volumique du dépôt par laminographie permet d'appréhender la morphologie des interfaces ainsi que la porosité (figure 4.4). Une présentation succincte des images dans différentes directions obtenues par laminographie est présentée ici. Une étude plus poussée de ces données est effectuée dans les parties suivantes grâce notamment à une méthode d'analyse d'images.

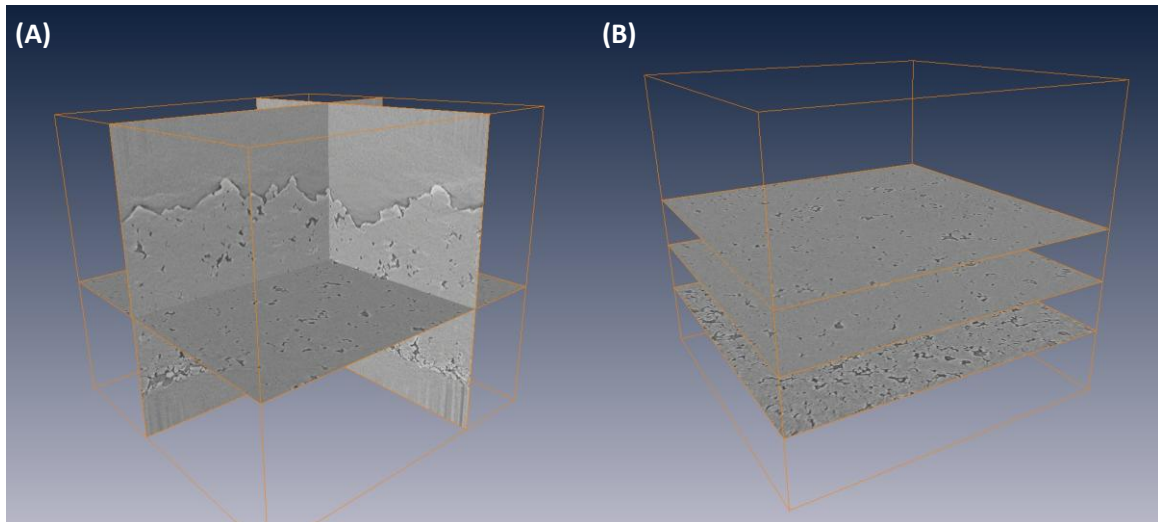


Figure 4.4 : Vue 3D d'images issues de laminographie X. Slice dans les 3 directions (A) et différentes coupes dans la hauteur du dépôt (B). Image de  $714 \times 714 \times 714 \mu\text{m}^3$ .

La figure 4.5 montre une coupe laminographique dans le plan x-y. Quatre autres dans le plan x-z sont représentées associées à différentes hauteurs du dépôt. Ces coupes offrent une vue complémentaire aux observations des micrographiques précédentes. Elles décrivent les zones préalablement citées en offrant un nouvel angle d'observation. Afin de faciliter la compréhension, les 4 coupes dans le plan (x,z) et notées de C1 à C4, sont repérées sur la coupe dans le plan (x,y).

La première coupe, C1, décrit le mélange entre le polymère et la première couche de particule constituant le dépôt. La seconde, C2, se situe  $10 \mu\text{m}$  plus haut. La majorité des particules se trouvent accolées néanmoins, leur pourtour est discernable. Le contact latéral entre elles est mal assuré. Il est difficile par manque de contraste de différencier dans cette zone si les espaces correspondent à du polymère ou à de la porosité. La 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> coupe, C3 et C4, se situent dans le dépôt. Le taux de porosité décroît en se dirigeant vers le haut du dépôt.



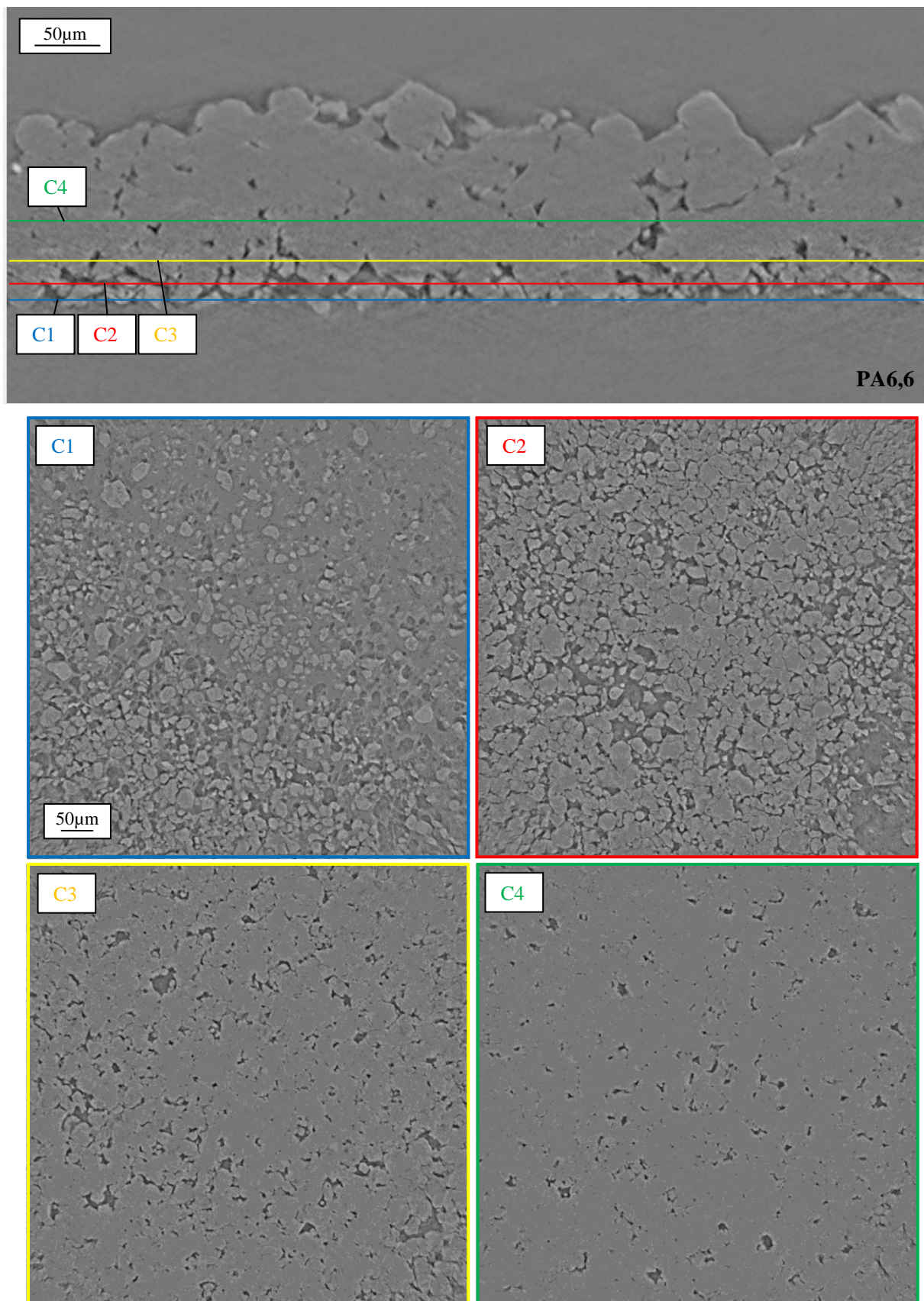


Figure 4.5 : Coupe du volume 3D par laminographie. Coupe dans le plan (x,y) et 4 coupes dans le plan (x,z). Image de 714x714x350µm<sup>3</sup>.

## 2 Paramètres physiques de l'impact

En cold spray, les paramètres de procédé influent sur trois grandes caractéristiques formant les conditions initiales de l'impact: la vitesse et la température de la particule ainsi que la température du substrat. Ces données physiques sont déterminées via des instruments tels que le DPV2000 et une caméra thermique présentés au chapitre 2 ou bien par des outils de simulation numérique.

Les dépôts sur matériaux polymères étant moins maîtrisés que sur matériau métallique, cette partie passe en revue une large gamme de paramètres. La vitesse des particules n'est pas seulement étudiée pour la pression et la température de gaz porteur optimale mais pour un ensemble de couples. Il en est de même pour la température de surface du substrat.

### 2.1 Vitesse d'impact

La vitesse des particules d'aluminium est caractérisée par DPV2000 dont le fonctionnement est décrit au chapitre 2§2.1.5. Le DPV2000 est utilisé ici pour quantifier la répartition en nombre des particules dans le jet cold spray suivant les différents paramètres de gaz porteur. La vitesse des particules est ensuite caractérisée suivant leur position dans le jet, ainsi que pour différents paramètres de projection.

#### 2.1.1 Répartition de particules dans le jet cold spray

La répartition de particules au sein du jet cold spray s'avère annulaire (figure 4.6). Une diminution du nombre de particules s'effectue graduellement en s'éloignant du centre du jet où le maximum de particules est mesuré. A 4mm du centre du jet, le nombre de particules passe en dessous du taux de 10% de particules par rapport au nombre en centre de buse. La taille du jet de particule à 40mm du substrat est considérée comme égale à un rayon de 8mm.

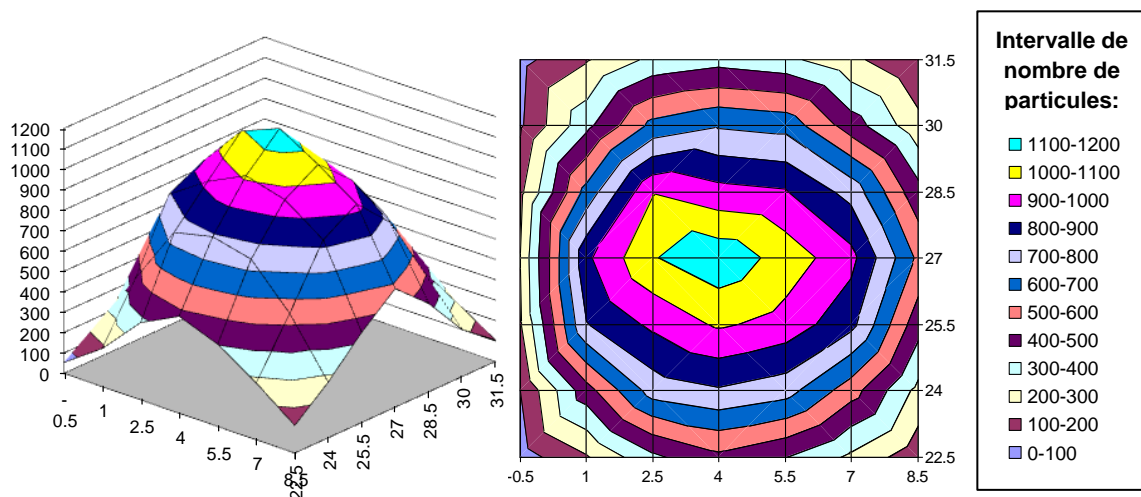


Figure 4.6 : Répartition de particules dans un flux gazeux « cold spray » pour une température de 200°C et une pression de 3MPa de gaz porteur.

2.1.2 Influence des paramètres de procédé sur la répartition de particules

Des cartographies de jet sont réalisées pour les différents paramètres pression-température de gaz porteur (figure 4.7). La répartition du nombre de particules détectées est variable. En effet, le nombre de particules augmente avec la pression et la température de gaz porteur. Une incidence de la vitesse du gaz sur la morphologie du flux ainsi que sur le nombre de particules est relevée.

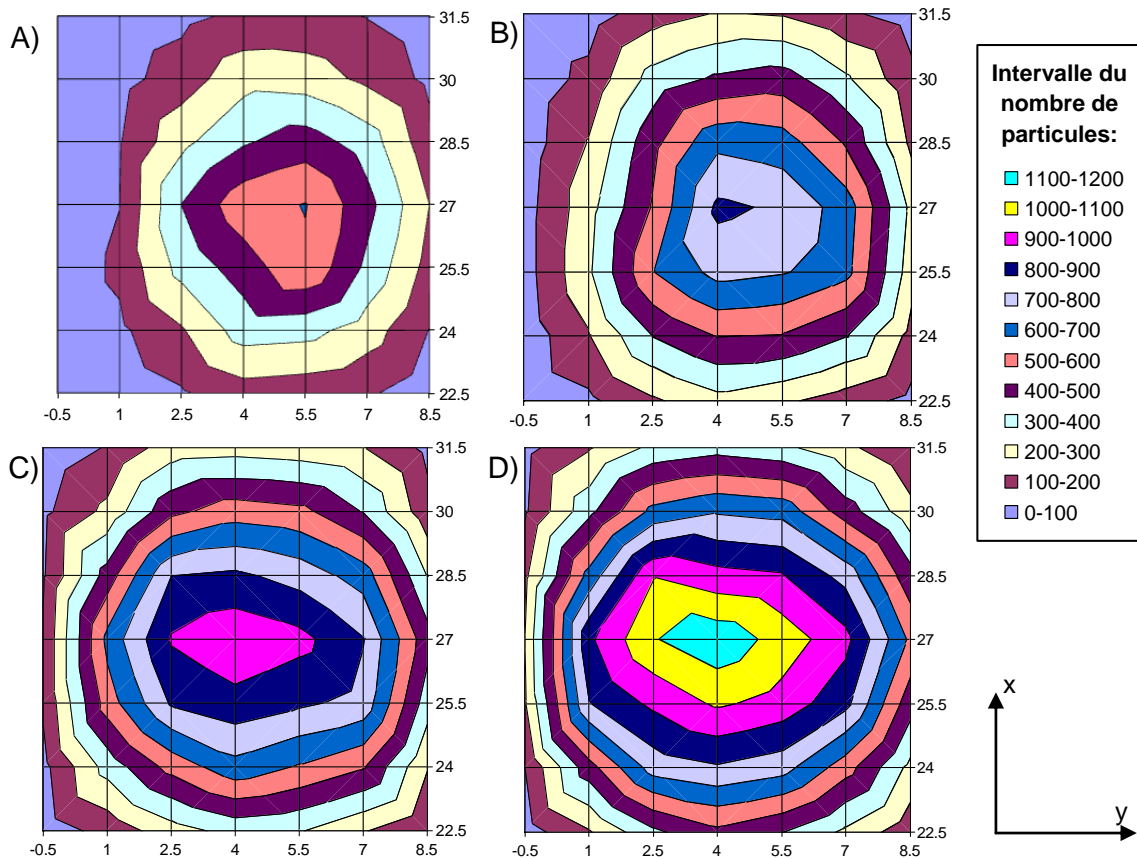


Figure 4.7 : Répartition de particules dans un flux gazeux « cold spray » pour une température de 200°C et une pression de 1,5 (A); 2 (B); 2,5 (C) et 3MPa (D) de gaz porteur.

Cette évolution est quantifiée par l'intermédiaire de traitement d'image. L'aire de la zone, où au minimum 400 particules sont présentes, est mesurée sur les cartographies précédentes, et ce, pour une large gamme de paramètres de procédé pression-température. Cette aire croît de façon linéaire avec la pression ainsi qu'avec la température (figure 4.8). A température équivalente, le fait de passer de 1,5MPa à 3MPa de pression de gaz porteur multiplie par 2 la zone affectée par l'impact de particules. L'élargissement de cette zone est conséquent.

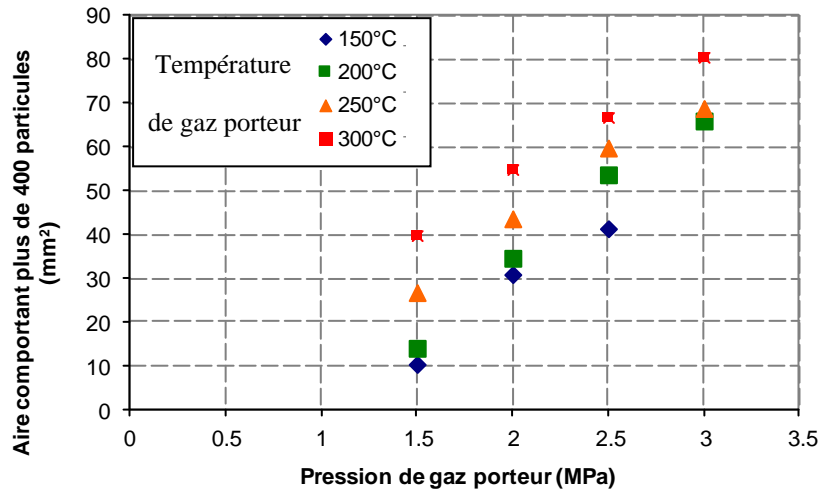


Figure 4.8 : Evolution de la zone de jet comportant au moins 400 particules mesurées en fonction des paramètres procédés.

Or, le nombre de particules détectées devrait être constant. En effet, le débit du distributeur de poudre est considéré comme constant puisque basé seulement sur une rotation de plateau cranté. Trois hypothèses sont envisagées pour expliquer ce phénomène :

- La vitesse du gaz porteur influe sur la trajectoire des particules. Une trajectoire plus rectiligne entraîne moins de rejet de particules du fait du système d'acquisition DPV2000. L'augmentation de la vitesse des particules entraîne donc un nombre supérieur d'entre-elles considérées comme valides ;

- La pression de gaz dans le distributeur aide le passage de la poudre à faible coulabilité en forçant son passage au travers des dents du plateau tournant. La pression dans le distributeur de poudre suit en effet l'évolution de celle du gaz porteur en étant légèrement supérieure (de 0,1 à 0,2MPa). D'autres poudres à coulabilité nulle lors de mesures de débit sont capables d'engendrer un dépôt lorsque la pression est conséquente dans le distributeur. Cette observation renforce cette hypothèse.

- Les particules sont plus diffuses dans le cas de hautes vitesses de gaz rendant leur détection possibles par le DPV2000.

Lors de la montée en température du gaz porteur, on assiste également à une augmentation du nombre de particules détectées. Or la température de gaz porteur n'aide pas le passage de poudre dans le distributeur, corroborant l'hypothèse de la trajectoire plus rectiligne de la poudre. Une contribution des deux hypothèses citées plus haut est envisagée dans cette augmentation du nombre de particules mesurées.

La notion de débit doit donc être prise avec précaution. Ce dernier peut être variable en fonction de la pression dans le distributeur. Une mesure de débit doit se faire sous pression de fonctionnement. Cela demande donc la conception d'un système permettant de récolter les particules dans des conditions de haute pression (jusqu'à 3MPa ou 4MPa pour les derniers systèmes cold spray).

Ces observations peuvent se révéler cruciales dans un cadre industriel. Un simple changement de paramètre de projection amène à une distribution de poudre différente. En conséquence, il conviendrait de modifier le programme robot de surfacage de pièce afin d'avoir une épaisseur homogène de dépôt.



### 2.1.3 Répartition des vitesses de particule dans le jet

Les profils de répartition en vitesse sont réalisés grâce aux cartographies et correspondent donc à une durée d'acquisition de 15s. La cartographie se faisant par pas de 1,5mm pour une surface de 9x9mm<sup>2</sup>, le temps d'acquisition du balayage est de 12min15s. Le temps d'acquisition par point et le pas du balayage (x,y) permettent un bon compromis entre temps d'acquisition total et nombre de particules enregistrées.

La figure 4.9 présente la cartographie de répartition en nombre de particules ainsi que la cartographie des vitesses associées. Un pic en nombre de particules est identifiable atteignant plus de 1000 particules mesurées. Ce pic correspond à une « bouffée » soudaine de poudre.

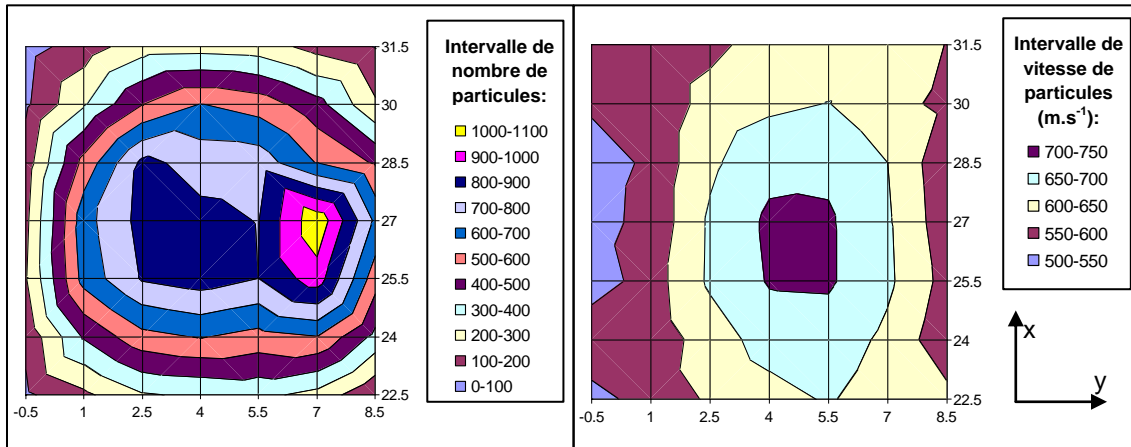


Figure 4.9 : Cartographies des particules en nombre et en vitesse pour une température de 250°C et une pression de 2,5MPa de gaz porteur.

Les profils de répartition de la vitesse sont réalisés sur la ligne passant par le centre du jet cold spray (y=27mm). Ces profils montrent une répartition radiale de la vitesse. Les bords de jet correspondant à une vitesse inférieure à celle en partie centrale de jet pour une température de consigne fixe à 250°C (figure 4.10). Pour une pression de 3MPa et de 1,5MPa, la vitesse mesurée est de 728m.s<sup>-1</sup> et 662m.s<sup>-1</sup> au centre du jet et elle est, en bord en jet de 586m.s<sup>-1</sup> et 548m.s<sup>-1</sup>. L'écart de vitesse mesuré entre la position 5,5mm et 1mm est donc respectivement de 142m.s<sup>-1</sup> et 114m.s<sup>-1</sup>. L'allure de la répartition de vitesse est identique pour une température de consigne de 200°C.

Les vitesses mesurées en extrême périphérie de jet soit y= -0,5mm, ne peuvent être prises en compte. Le nombre de particules enregistré est, en général, inférieur à la centaine de particules, donnant des résultats peu significatifs.

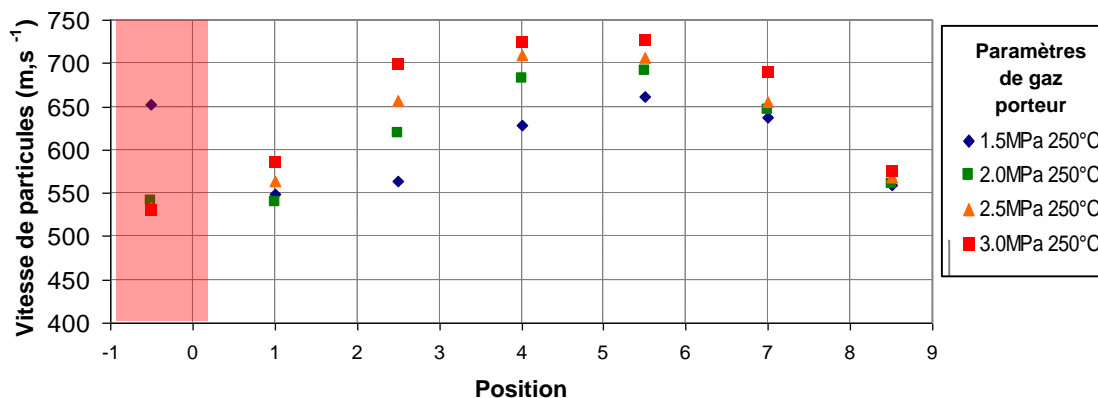


Figure 4.10 : Profil de distribution de vitesse pour différentes pressions de gaz porteur.

La répartition granulométrique de poudre pour différentes positions est comparée pour vérifier si une taille de particule est plus propice à se situer en bord ou au centre du jet (figure 4.11). Il en résulte une granulométrie mesurée identique. Les particules fines n'ont pas tendance à se retrouver en bord de jet.

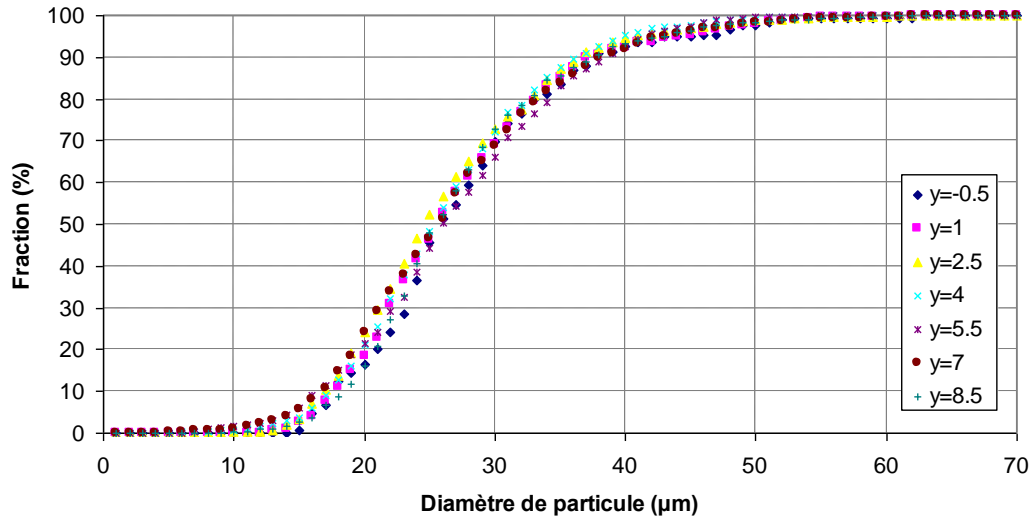


Figure 4.11 : Répartition granulométrique cumulée pour différentes positions dans le jet cold spray.

#### 2.1.4 Vitesse moyenne des particules au centre du jet cold spray

La vitesse moyenne est calculée après l'acquisition de 14000 à 17000 particules pour être statistiquement représentative. Le point  $x=27\text{mm}$  ;  $y=5,5\text{mm}$  est choisi, celui-ci donnant la vitesse maximale dans la partie utile du jet, c'est-à-dire pour une forte proportion de particules. La vitesse des particules augmente avec la pression et la température des gaz porteur de façon linéaire (figure 4.12). Elle atteint  $745\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $300^\circ\text{C}$  et  $3\text{MPa}$ . Les valeurs de vitesse avec les écarts-types correspondant sont résumées dans le tableau 4.1. Elles sont associées à un diamètre moyen de  $26\pm 8,5\mu\text{m}$ . La vitesse critique, correspondant au paramètre  $3\text{MPa}/250^\circ\text{C}$ , (chapitre 3§1.1.1.2) est de  $725\pm 125\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

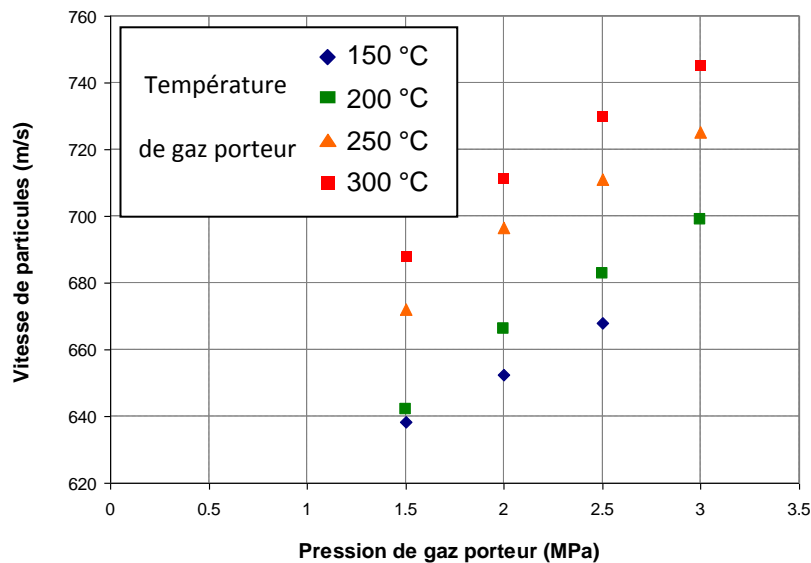


Figure 4.12 : Evolution de la vitesse des particules avec la pression et la température de gaz porteur.

Tableau 4.1 : Vitesses moyennes au point maximal de vitesse du jet cold spray. La vitesse critique est indiquée en fond « or ».

		Température (°C)							
		150°C		200°C		250°C		300°C	
		Vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	Ecart type	Vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	Ecart type	Vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	Ecart type	Vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	Ecart type
Pression (MPa)	1,5	<b>638</b>	±141	<b>642</b>	±114	<b>672</b>	±123	<b>688</b>	±113
	2	<b>652</b>	±115	<b>666</b>	±108	<b>696</b>	±117	<b>711</b>	±110
	2,5	<b>668</b>	±110	<b>683</b>	±104	<b>711</b>	±114	<b>730</b>	±109
	3			<b>699</b>	±104	<b>725</b>	±109	<b>745</b>	±107

Plus la pression de gaz porteur augmente, plus la répartition de vitesse est centrée. Au contraire, pour des pressions plus faibles, la proportion de particules rapides est plus étendue. On a donc une dissymétrie qui apparaît dans la répartition des vitesses (figure 4.13).

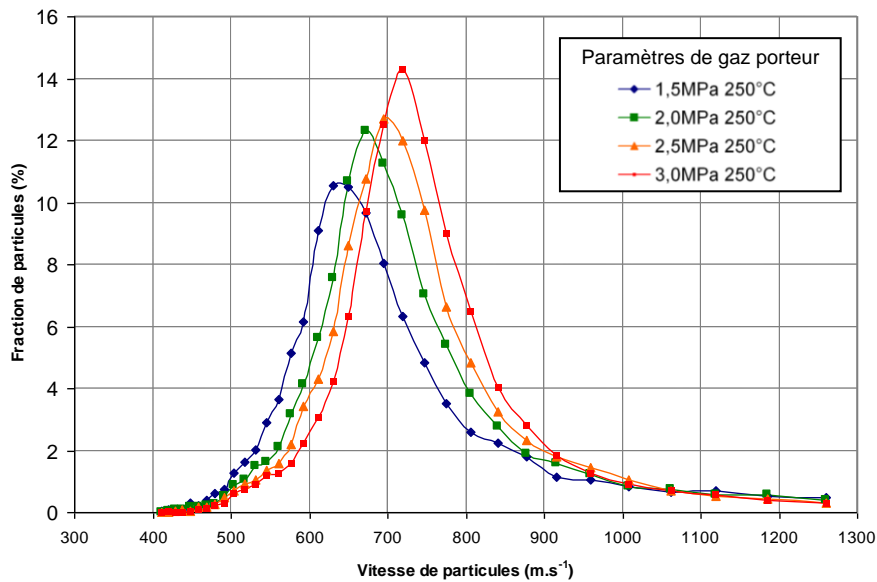


Figure 4.13 : Répartition des vitesses de particules pour le point central du jet cold spray.

### 2.1.5 Influence de la taille des particules sur la vitesse de projection

#### 2.1.5.1 Influence de la taille sur l'acquisition des vitesses

La dissymétrie mesurée pourrait être due à une sensibilité de l'appareillage pour certaines tailles de particules en fonction de leur vitesse. Une vérification de la répartition granulométrique pour différents paramètres de projection est réalisée. Pour une température fixée à 250°C, les courbes granulométriques se superposent correctement pour différentes pressions (figure 4.14-a). Il en est de même pour une pression fixe et une température variable (figure 4.14-b). La sensibilité du DPV2000, pour les tailles de particule, est donc identique quels que soient les paramètres de gaz porteur. Le changement des paramètres de projection n'a pas d'influence sur la granulométrie au centre du jet.

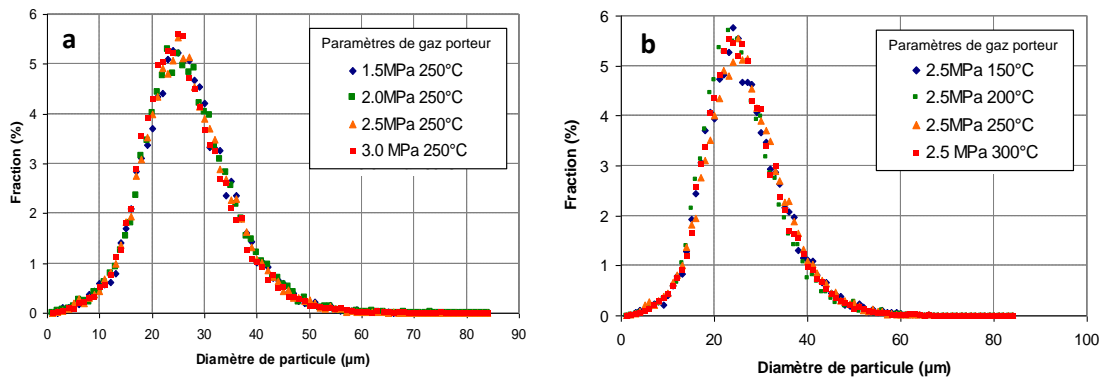


Figure 4.14 : Courbes granulométriques pour différents paramètres de gaz porteur.

De plus, la granulométrie donnée par le DPV2000 est assez proche de celle obtenue par granulométrie laser (figure 4.15). Les particules mesurées par le système sont donc représentatives de la poudre utilisée.

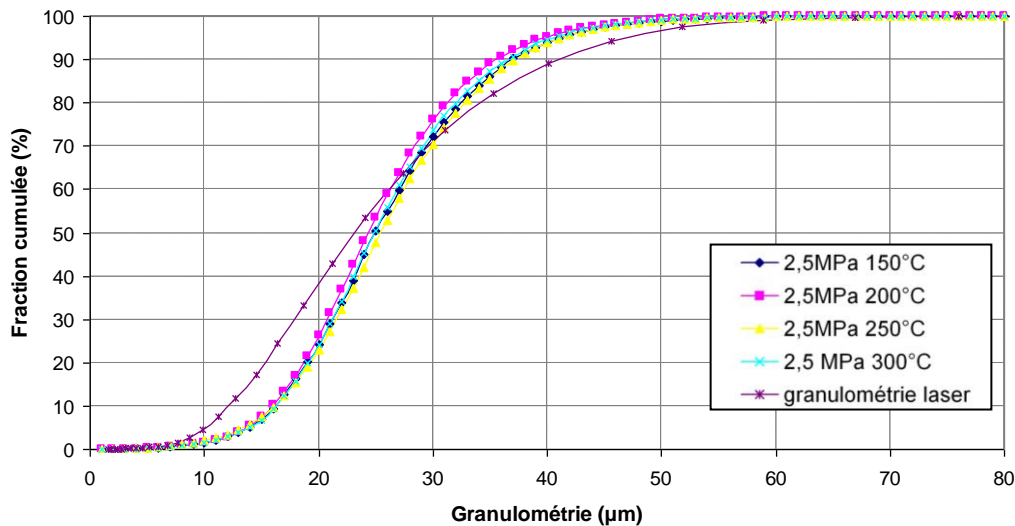


Figure 4.15 : Comparaison de la granulométrie cumulée obtenue par DPV2000 et par granulométrie laser.

### 2.1.5.2 Effet de la taille des particules sur leur vitesse de projection

La répartition de la vitesse moyenne en fonction de la taille de particule est relativement constante. L'exemple du couple 2,5MPa/250°C est donné en figure 4.16. La vitesse moyenne est ici de  $711 \pm 114 \text{ m.s}^{-1}$ . Les particules les plus fines ( $< 10 \mu\text{m}$ ) et les plus grosses ( $> 40 \mu\text{m}$ ) sont les plus lentes mais l'écart de vitesse reste faible (inférieur à  $15 \text{ m.s}^{-1}$ ). Seul existe une dispersion différente suivant le diamètre. En effet, celle-ci tend à diminuer avec l'augmentation de la taille et ceci de manière plus marquée à partir d'un diamètre de  $40 \mu\text{m}$ .

Cette mesure n'est pas en accord avec les calculs analytiques montrant une diminution flagrante de la vitesse en fonction de la taille de particule [DYK97] [STO01] [GRU03] [HEL06].

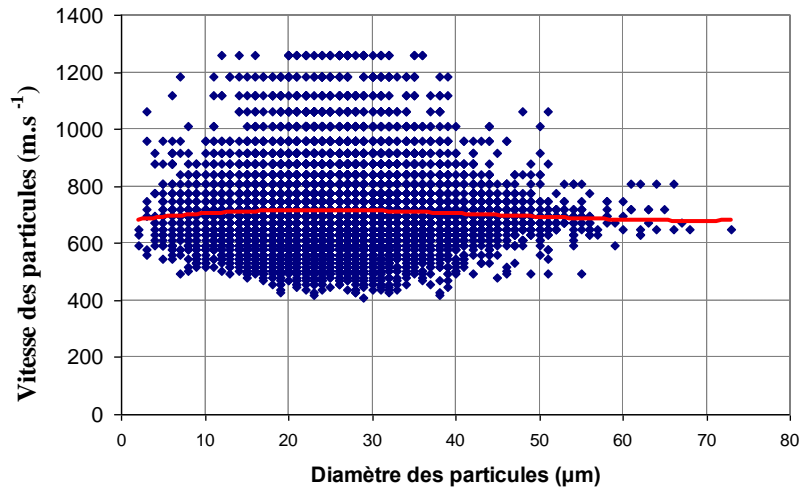


Figure 4.16 : Relation entre diamètre et vitesse sur l'ensemble des particules mesurées par le DPV2000.

## 2.2 Température de la particule à l'impact

La question de la température de la particule à l'impact se pose du fait de la projection sur un substrat thermosensible. L'estimation de la température de la particule est fonction du temps de vol. La vitesse des particules est donc d'abord estimée avec, comme hypothèse, une morphologie sphérique de particule. La morphologie irrégulière est ensuite intégrée avec une correction des coefficients de traîné ( $C_{d_{cor}}$ ) permettant de tenir compte de la morphologie irrégulière.

Ce passage par la vitesse de la particule pour obtenir la température de celle-ci, permet une confrontation avec les valeurs de vitesse obtenues expérimentalement et par voie analytique.

### 2.2.1 Simulation de la vitesse de particules

La simulation du vol de particule utilisant les équations présentées au chapitre 1§5 est codée sous Python®. La vitesse de la particule est fonction de son diamètre. La vitesse en sortie de buse est d'autant plus élevée que la particule est fine (figure 4.17). L'arrivée dans la région proche du substrat voit la vitesse des particules les plus fines fortement diminuer, phénomène induit par l'onde de choc des gaz sur le substrat. La faible inertie des particules fines explique ce ralentissement de vitesse sur quelques micromètres.

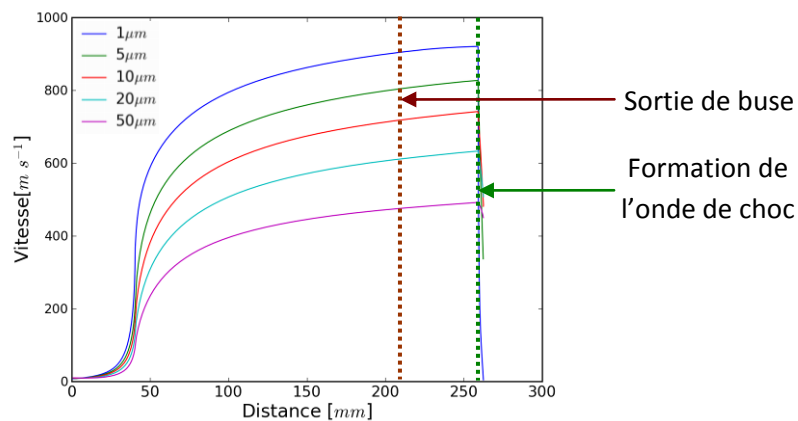


Figure 4.17: Vitesse simulée de particule d'aluminium de différente granulométrie dans une buse 33PBI.

### 2.2.2 Simulation de la vitesse de particules irrégulières

L'irrégularité morphologique d'une poudre entraîne, dans la majorité des cas, une vitesse de vol de particule plus rapide [FUK06]. Une portance plus élevée dans le cas de particules irrégulières est à l'origine de ce phénomène. L'hypothèse d'une forme de particule sphérique dans les simulations conduit à une sous-estimation des vitesses. L'irrégularité de la particule peut être prise en compte en introduisant un terme correctif au coefficient de trainée (équation 4.1). Ces termes traduisent la circularité de la particule ( $c$ ), ainsi que le nombre adimensionnel ( $d_A/d_n$ ) utilisé dans les études du coefficient de trainée [TRA04]. La morphologie de la poudre aluminium est prise comme équivalente à une forme en croix et les coefficients associés sont intégrés dans la formulation de  $C_d$  (figure 4.18).

$$Cd_{cor} = \frac{24}{Re} \frac{d_A}{d_n} \left( 1 + \frac{0,15}{\sqrt{c}} \left( \frac{d_A}{d_n} Re \right)^{0,6887} \right) + \frac{0,42 \left( \frac{d_A}{d_n} \right)^2}{\sqrt{c} \left( 1 + 4,25 \cdot 10^4 \left( \frac{d_A}{d_n} Re \right)^{-1,16} \right)} \quad (\text{eq. 4.1})$$

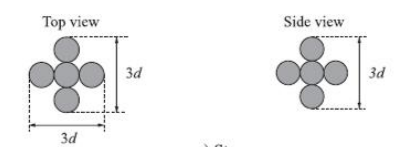
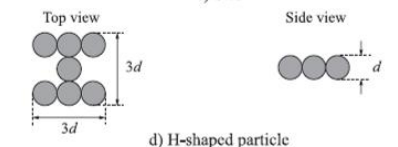
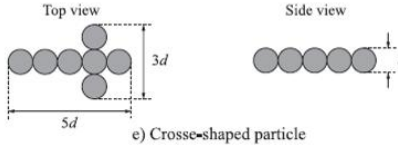
Particle shape	Surface-equivalent-sphere to nominal diameter ratio, $d_A/d_n$	Particle circularity, $c$
 <p>c) Star</p>	$\frac{\sqrt{5}}{7^{1/3}}$	$\frac{1}{\sqrt{5}}$
 <p>d) H-shaped particle</p>	$7^{1/6}$	$\frac{1}{\sqrt{7}}$
 <p>e) Cross-shaped particle</p>	$7^{1/6}$	$\frac{1}{\sqrt{7}}$

Figure 4.18 : Coefficients correctifs prenant en compte le facteur de forme d'une particule [TRA04].

La simulation est utilisée avec deux formulations différentes de  $C_d$  : celle de Carlson et Hoglund (CH) et celle de Clift, Grace et de Weber (CGW). Une correction de la formule de CGW intégrant le facteur de forme est également employée ( $CGW_{\text{modif}}$ ).

La prise en compte d'un coefficient correctif, traduisant le caractère irrégulier de la particule, entraîne une vitesse plus élevée de la particule (figure 4.19). Cet effet est d'autant plus marqué que la taille de la particule tend à être élevée. Pour une particule de quelques micromètres, les vitesses évaluées sont les mêmes. La présence de l'onde de choc proche du substrat modifie cette tendance. Il existe un diamètre seuil à partir duquel la morphologie irrégulière permet d'avoir une plus grande vitesse à l'impact. En effet, le terme correctif permet d'entraîner la particule plus rapidement mais l'effet de l'onde de choc est lui-même accentué par l'irrégularité de la particule.

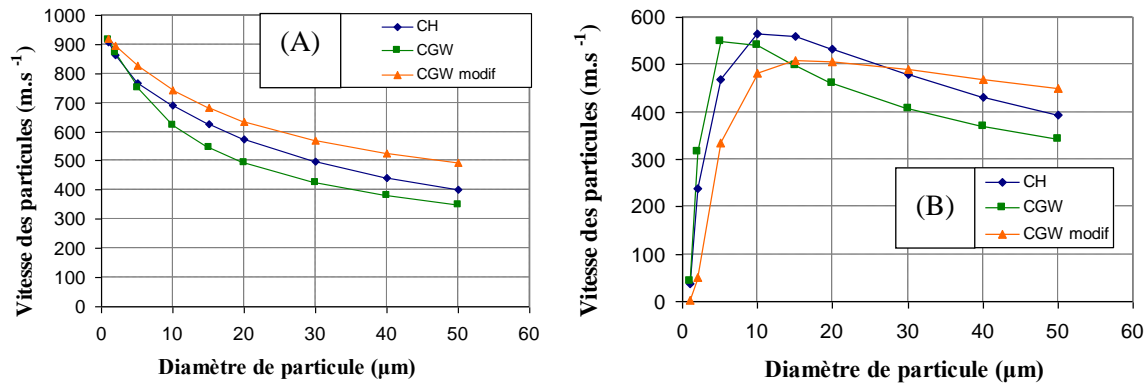


Figure 4.19 : Vitesse estimée avant impact par simulation 1D sans présence (A) et avec présence (B) de l'onde de choc à proximité du substrat.

La confrontation des données simulées avec les mesures expérimentales montrent un fort écart de vitesse (figure 4.20). La mesure expérimentale étant effectuée loin du substrat, la comparaison avec le calcul est à faire sans tenir compte de l'onde de choc. La vitesse théorique est surestimée pour les faibles diamètres (diamètre inférieur à 12μm) et sous-estimée pour les forts diamètres.

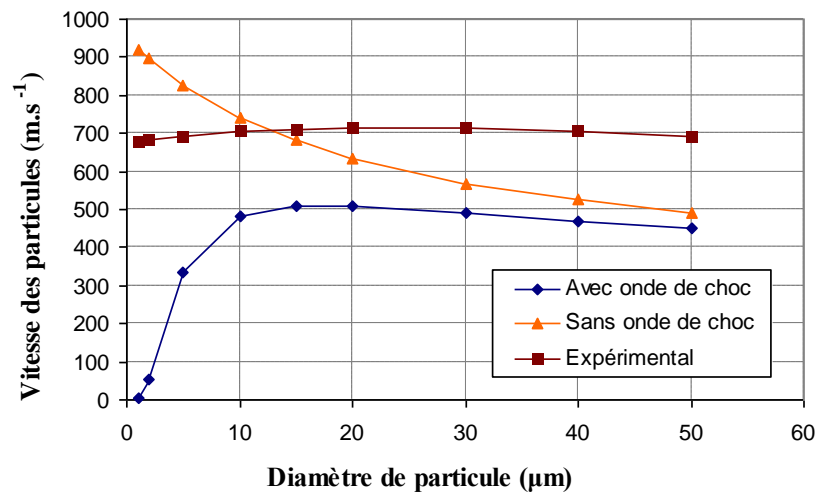


Figure 4.20 : Comparaison de la vitesse simulé et expérimentale en utilisant la formule de CGW.

### 2.2.3 Simulation de la température de particules irrégulières

La température au sein de la particule est considérée comme homogène. La capacité calorifique de la particule d'aluminium, c'est-à-dire sa capacité à absorber l'énergie du flux gazeux l'environnant, est déterminée par l'équation empirique (équation 4.2) proposé par Chass [CHA98].

$$C_p = 28,08920 - 5,144849.t + 8,560423.t^2 + 3,427370.t^3 - 0,277375.t^2 \quad (\text{eq. 4.2})$$



La température de la particule est dépendante du temps de séjour dans la buse et donc directement régi par la vitesse simulée préalablement étudiée. Elle est donc fonction de la taille de particule (figure 4.21). Les différentes lois utilisées pour le coefficient de trainée n'affectent pas de manière significative la différence de température (figure 4.22). Un maximum de 40° est observé pour des tailles de particules de 10 $\mu\text{m}$ . Cet écart tend à se resserrer avec l'augmentation de la granulométrie de la poudre. La diminution de la température de la particule avec l'augmentation de la taille vient du fait que la chaleur absorbée en cours de vol dans la buse est homogénéisée dans un plus grand volume de matière. La température est maximale pour une taille de 3 $\mu\text{m}$  et atteint 455K. La taille maximale est de 50 $\mu\text{m}$ , pour ce diamètre la température atteint 361K.

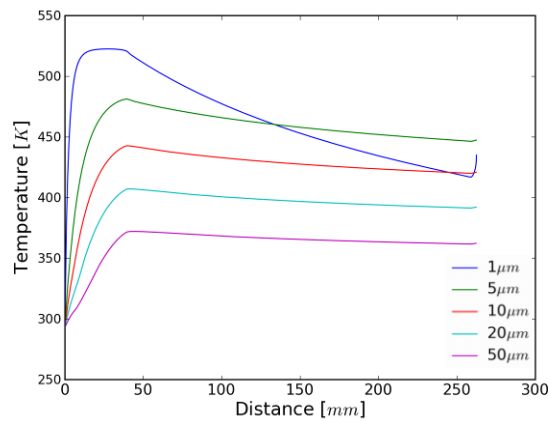


Figure 4.21: Température simulée de la particule au cours de son temps de vol.

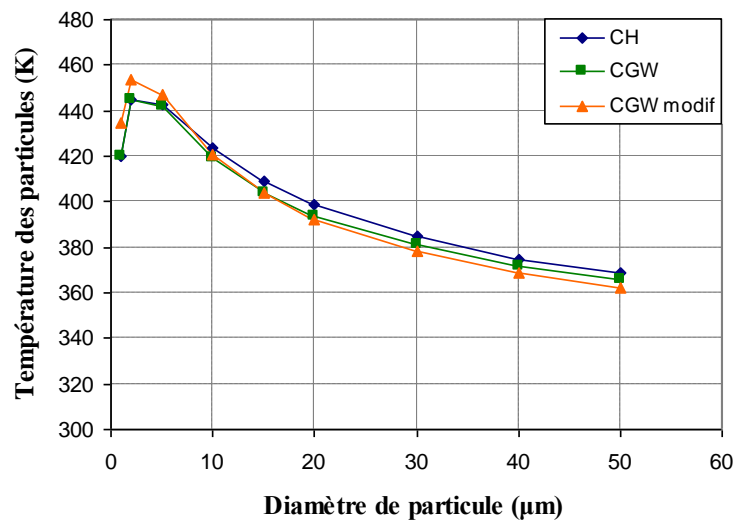


Figure 4.22 : Température de particule déterminée par voie analytique.

A défaut de donner une valeur précise de température de particule, cette partie fournit un ordre de grandeur de cette température. Les particules suivant leur diamètre sont plus ou moins chaudes dans une gamme de température allant de 80°C à 170°C soit en deçà du point de fusion du PA6,6. Les écarts entre expérience et modèle de la vitesse montrent la portée limitée de cette simulation. Les perturbations du flux gazeux, effets de bord, chocs inter-particulaires,... sont à l'origine de ces différences.

## 2.3 Température du substrat à l'impact

### 2.3.1 Méthode expérimentale

Le traitement des données infrarouge permet de tracer un profil de température. Celui-ci correspond au temps où la buse passe au centre de l'échantillon PA6,6. Les points du profil partent du haut de la pièce vers le bas (figure 4.23). Le profil de température est symétrique. La température atteinte de par et d'autre du jet est homogène, confirmant l'observation du chapitre 2§2.5.1.3.

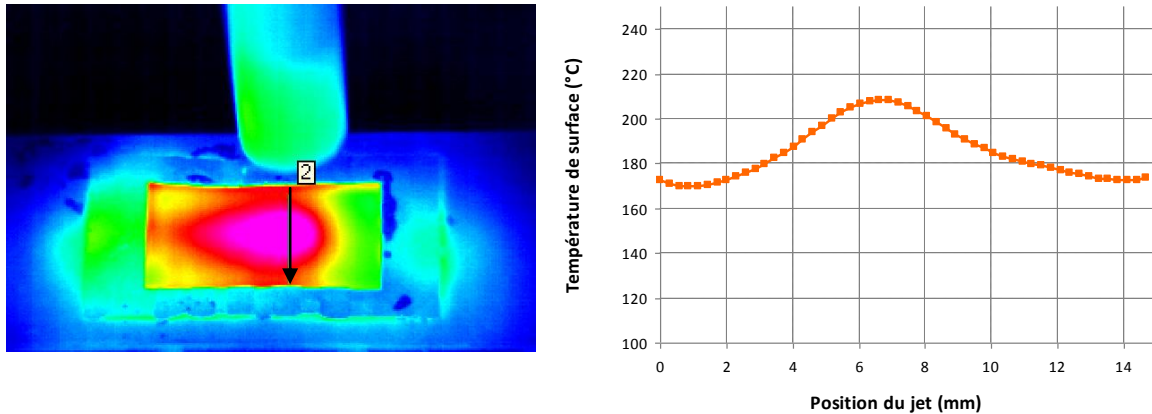


Figure 4.23 : Cliché par caméra thermique avec profil de température pour la ligne indiquée 2.

### 2.3.2 Influence du gaz porteur sur la thermique de surface

Du fait, d'une sensibilité apparente à la température, des mesures par thermographie infrarouge sont acquises pour différents couples pression/température de gaz porteur allant d'une pression de 1,5MPa à 3MPa et une température de gaz porteur de 150°C à 250°C (figure 4.24).

Il résulte de ces acquisitions, une faible dépendance de la température du substrat à la pression de gaz porteur. Au-delà de 1,5MPa de pression, les températures augmentent dans une plus faible proportion. Cela induit une superposition des courbes de température pour les pressions de 2; 2,5 et 3MPa (figure 4.24-a).

L'effet de la température est plus marqué (figure 4.24-b). Une température de 210°C est atteinte, par exemple, pour l'utilisation du couple 2,5MPa et 250°C. L'augmentation de température en surface est d'environ 40°C par 50° d'élévation de gaz porteur. L'utilisation de 300°C comme température de gaz mènera donc à une température autour de 250°C, égale donc à la température de fusion du PA6,6 mesurée à 248°C (chapitre2 §1.2.1.2). La surface du PA6,6 est à la limite de la fusion, ses propriétés mécaniques sont très dégradées.

La répartition de température entre le point central de jet et les bords évolue de la même manière avec les changements de paramètres de projection. La répartition reste sous forme de gaussienne.

L'évolution des températures maximales pour chaque couple pression/température est présenté en figure 4.25. Le plafonnement de la température avec la pression au-delà de 2MPa est visible.

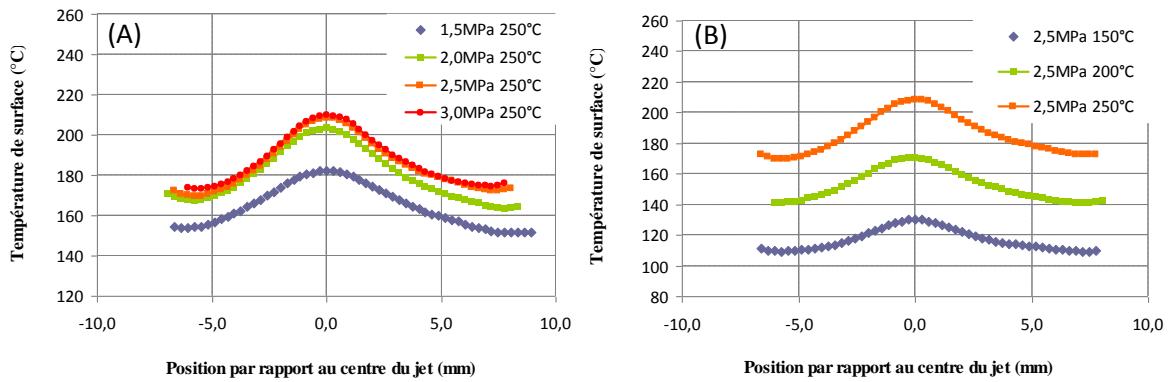


Figure 4.24 : Température de surface pour différentes pressions et températures de gaz porteur. Pression variable et température fixe (A). Pression variable et température fixe (B).

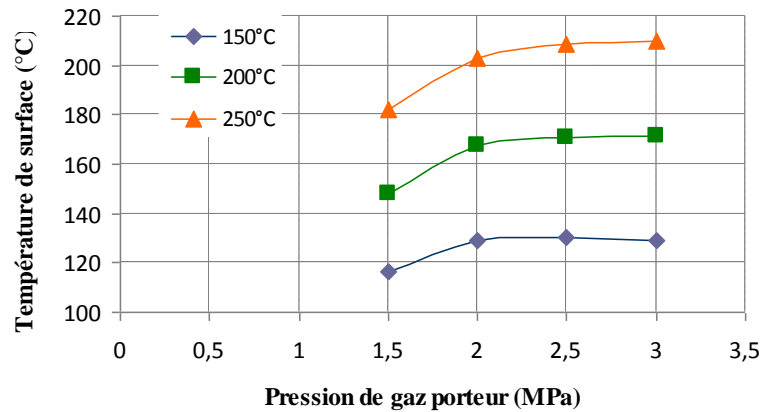


Figure 4.25 : Température maximale de surface pour différents paramètres pression et température de gaz porteur.

### 2.3.3 Influence de la distance de projection

L'augmentation de la distance de projection provoque une baisse de la température en surface à partir d'une distance de projection de 50mm. Seuls les travaux pour un couple pression/température de 2,5MPa/250°C sont présentés (figure 4.26). En effet, la température de surface est constante en fonction de la distance de projection puis décroît linéairement à partir de 50mm de distance. Le plateau initial équivaut à une température d'environ 207°C pour atteindre 140°C à 100mm.

La répartition de la température en surface, c'est-à-dire entre le centre et le bord du jet, varie aussi en fonction de la distance de projection (figure 4.26-A). La différence de température tend à s'estomper avec l'augmentation de la distance de projection.

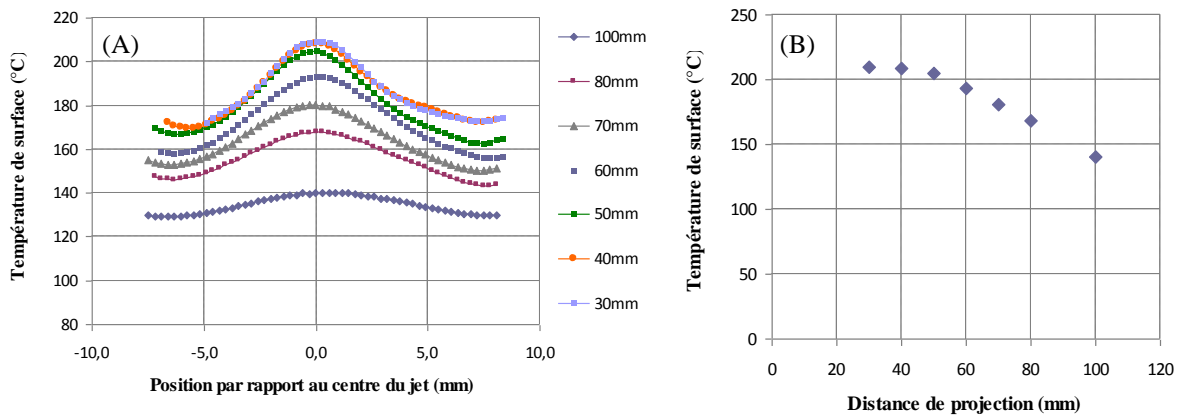


Figure 4.26: Profil de température (A) et température maximale du substrat (B) pour différentes distances de projection.

### 2.3.4 Influence de la vitesse d'éclairement

Les températures mesurées en surface diminuent lorsque la vitesse d'éclairement augmente (Couple pression/température de 2,5MPa/250°C en figure 4.27 et 4.28). La morphologie des courbes sous forme de gaussienne reste identique pour toutes les vitesses d'éclairement. Les vitesses allant de 40mm.s<sup>-1</sup> à 200mm.s<sup>-1</sup> montrent comme températures respectives 225°C et 200°C. Dans cette gamme de température, aucun écarts dans la prise de masse n'est à notifier (chapitre 3§1.1.3). Dans la large gamme de vitesse d'éclairement et, au travers de celle-ci, de température de surface n'induit donc pas de différences quant à la capacité du dépôt à se construire.

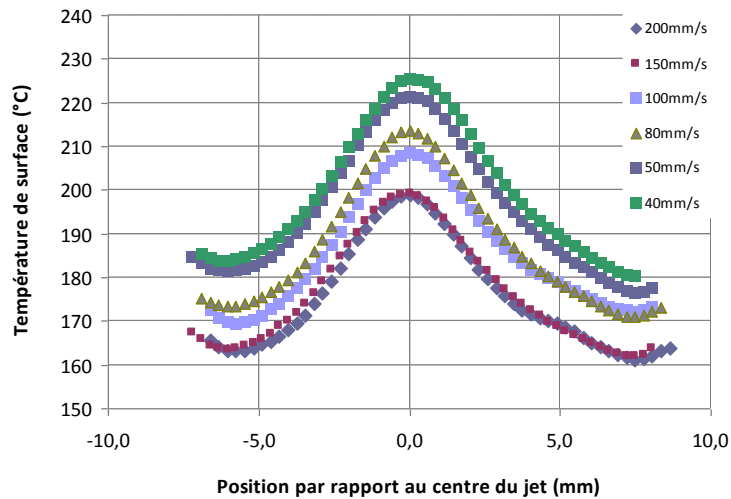


Figure 4.27 : Profil de température pour différentes vitesses d'éclairement de la buse cold spray.

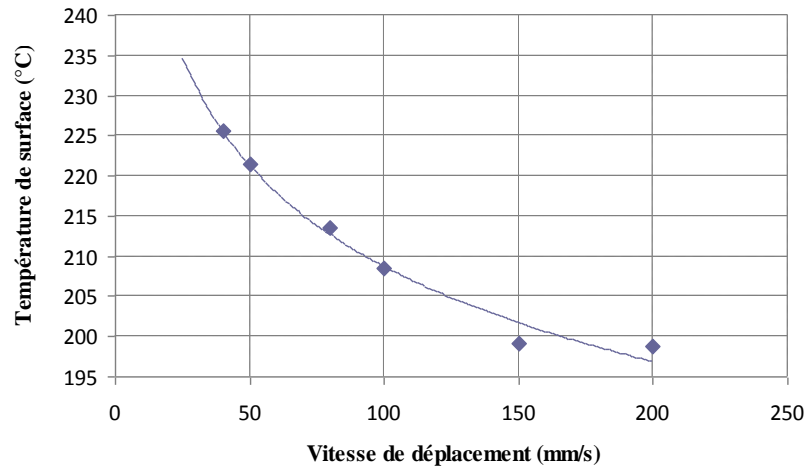


Figure 4.28 : Température maximale atteinte par le substrat pour différentes vitesses d'éclairement.

## 2.4 Synthèse des conditions initiales d'impact

La vitesse de sollicitation à l'impact est mesurée pour différents paramètres de gaz porteur. L'écart varie de  $638$  à  $735\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un couple pression/température de gaz porteur de  $1,5\text{MPa}/150^\circ\text{C}$  et  $3\text{MPa}/300^\circ\text{C}$ . Pour un même paramètre de projection, un fort écart de vitesse est à noter allant d'environ  $400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à environ  $1200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cet écart est maximal pour des particules fines et tend à diminuer avec l'augmentation du diamètre des particules. La température de la particule est également estimée entre  $162^\circ\text{C}$  et  $102^\circ\text{C}$  suivant le diamètre pour une condition de  $2,5$  et  $250^\circ\text{C}$ .

Le gaz porteur induit une élévation de température du substrat. Cette température varie en fonction, bien sûr, de la température de gaz porteur mais aussi en fonction de la distance de projection et de la vitesse d'éclairement. L'effet de la pression de gaz porteur possède un seuil à partir duquel son influence sur la température du substrat devient négligeable. Cette élévation de température est fonction de la position centrale ou latérale dans le jet. L'échauffement induit une élévation de la température sur l'épaisseur du substrat. Cette élévation est fonction de la conduction thermique dans le matériau.

Connaître les conditions d'impact permet de quantifier les phénomènes avec plus d'aisance.

### 3 Pénétration des particules dans le substrat

La capacité de la particule à s'ancrer dans le substrat va dicter son adhésion. A travers cela, c'est celle du dépôt qui est donnée par ce premier contact.

La pénétration d'une particule à l'impact est dictée par les propriétés mécaniques du substrat. Cette caractéristique mécanique est dépendante de la vitesse de sollicitation ainsi que de la température du substrat au moment de cette sollicitation. La caractérisation mécanique (chapitre 2 §1.2.1.5) montre une chute de module à partir de la température de transition vitreuse mesurée autour de 70°C. Cette chute est de l'ordre d'une décade, passant d'un module de 3,5GPa à 0,5GPa.

Le comportement à l'impact est d'abord abordé grâce à la projection de particules clairsemées. Leur implantation dans le PA6,6 est étudiée pour différentes conditions de projection. Une deuxième étape est la description de la morphologie d'interface, c'est-à-dire de la zone de transition entre la particule et le dépôt. Cette morphologie est décrite via la rugosité d'interface.

#### 3.1 Comportement à l'impact de particules élémentaires

Le substrat PA6,6 a un comportement thermomécanique dépendant de la température et de la vitesse de déformation. Sa nature viscoplastique en est la cause. Pour des paramètres de projection différents, la vitesse d'impact donc de sollicitation varie ainsi que la température à l'impact (chapitre 4.2). Pour un paramètre de projection fixé, les particules d'aluminium arrivent sur le polymère à des vitesses et des températures variables, essentiellement à cause de la dispersion granulométrique et de leur localisation dans le jet. Des particules sont déposées sur le substrat grâce à un passage rapide de buse ( $300\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) couplé à un débit de poudre faible afin d'étudier leur morphologie et leur degré d'implantation dans le PA6,6 (figure 4.29).

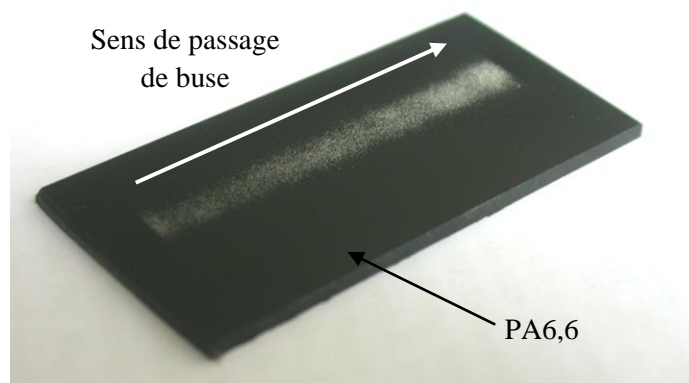


Figure 4.29: Cliché macroscopique de splats d'aluminium déposés sur substrat PA6,6 de  $50\times 25\text{mm}^2$ .

### 3.1.1 Projection de particules élémentaires avec montage de sélection en vitesse

Le montage, présenté au chapitre 2, pour différencier les particules du centre de jet et celles du bord de buse est utilisé. La projection de particules à l'aide de ce montage se solde par la présence exclusive de rebonds (figure 4.30). Aucune particule ne s'implante dans le substrat. Le montage ne laisse passer le flux cold spray chargé de particules qu'au travers d'une fente de 1mm de large. Le flux gazeux chauffant le substrat est donc très restreint. Les températures mesurées au chapitre 4§2.3 ne sont pas atteintes. Le substrat n'est pas à une température favorable pour la pénétration des premières particules, c'est-à-dire que ses propriétés mécaniques ne sont pas suffisamment abaissées pour permettre une déformation suffisante à l'accroche mécanique. La température du substrat trouve donc un rôle primordial dès les premières séquences de projection.

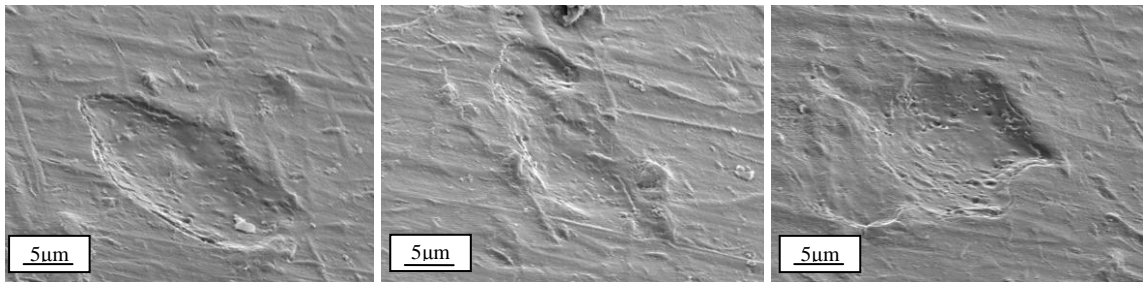


Figure 4.30 : Micrographie MEB des rebonds présents lors de la projection de particules élémentaires avec montage de sélection en vitesse.



### 3.1.2 Projection de particules élémentaires sans montage de sélection en vitesse

La projection de particules élémentaires est réalisée sans montage de discrimination en vitesse en particule pour permettre un échauffement suffisant du substrat par le flux gazeux cold spray. Il n'est alors pas possible de différencier les particules provenant du bord de celles du centre du jet cold spray. Les particules d'aluminium se déposent essentiellement dans la zone centrale correspondant au centre de jet (figure 4.31). Une transition rapide vers une zone exclusive de rebond est visible. Cette transition existe pour différents paramètres de température de gaz porteur. L'angle induit en bordure de jet à l'impact pourrait être à l'origine de cette transition de rebond. Les conditions de vitesse et de température convenables au centre deviennent brutalement inopérantes. La longueur de la zone totale fait 8,7mm, correspondant à la zone de passage de particules déterminée par le DPV2000.

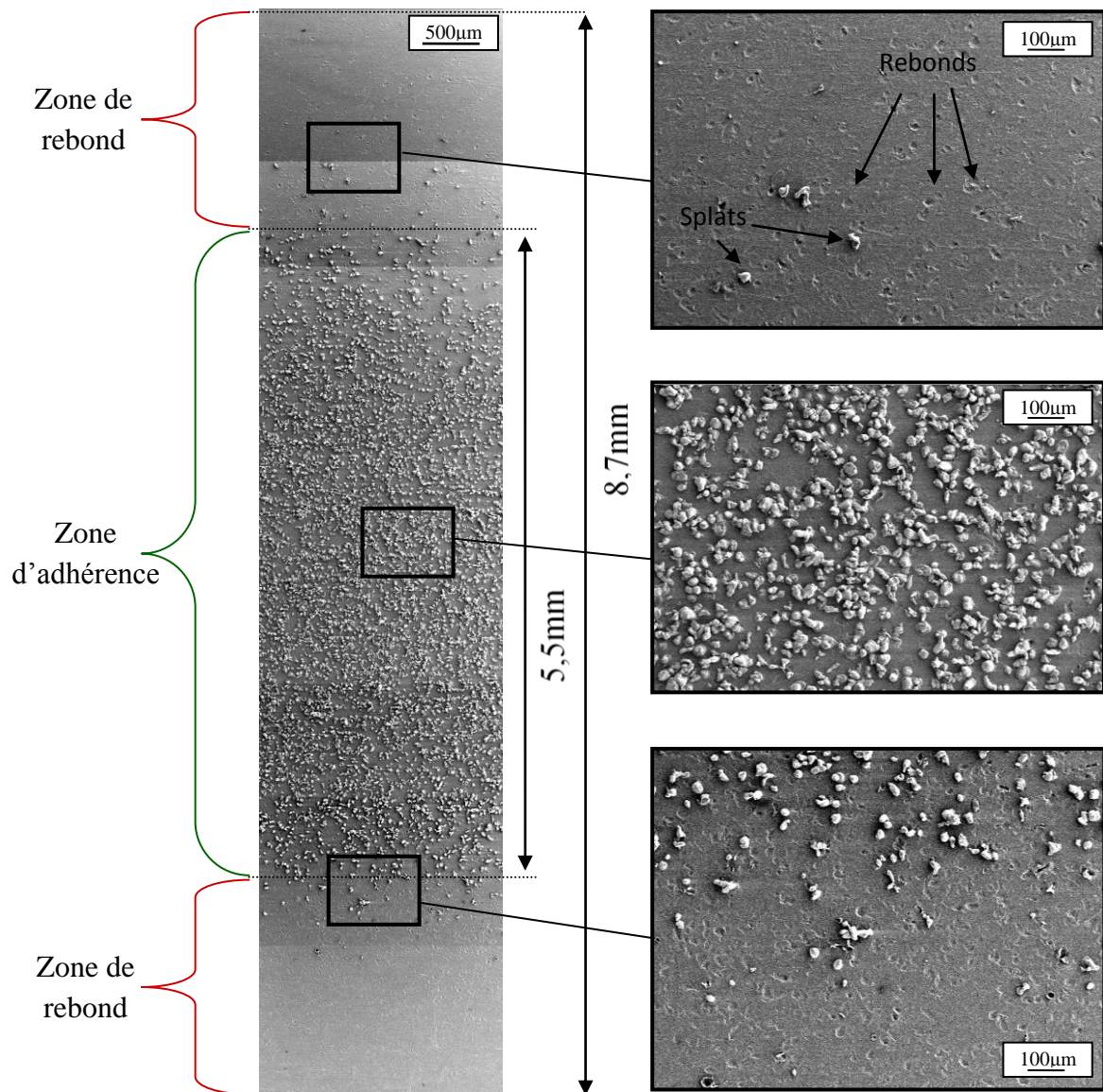


Figure 4.31 : Micrographie MEB de la surface PA6,6 après projection de particules élémentaires.

## 3.1.2.1 Morphologie des splats et du substrat

La pénétration de particules dans le PA6,6 est croissante avec la température de gaz porteur (figure 4.32). A une température de 200°C, la particule pénètre très peu. Des traces de PA6,6 sont discernables, la particule induit une fusion locale du polymère qui s'écoule autour d'elle. Les zones plus éloignées ne subissent pas de déformation. Le passage à des températures plus élevées entraîne une déformation plus marquée du polymère. Une remontée de matière sous la forme d'un halo est visible autour de la particule, induit par une déformation plus prononcée du substrat.

L'élévation de la température de gaz porteur se traduit par une élévation de température de surface du PA6,6, favorisant le ramollissement du polymère et facilitant ainsi la pénétration de la particule.

Une seconde hypothèse porte sur la température de la particule. Lorsque celle-ci est à une température plus élevée, l'échauffement en périphérie du polymère est favorisé et facilite ainsi la pénétration. Dans ce dernier cas, le ramollissement touche une zone plus locale : la zone directement en contact avec la particule. Cette observation touche, à nouveau, l'importance de la thermique en ce qui concerne la métallisation du PA6,6. Cette dernière hypothèse n'est pas la plus privilégiée. En effet, du fait du caractère très dynamique de l'impact, la diffusion de chaleur de la particule n'a lieu que sur des distances très faibles.

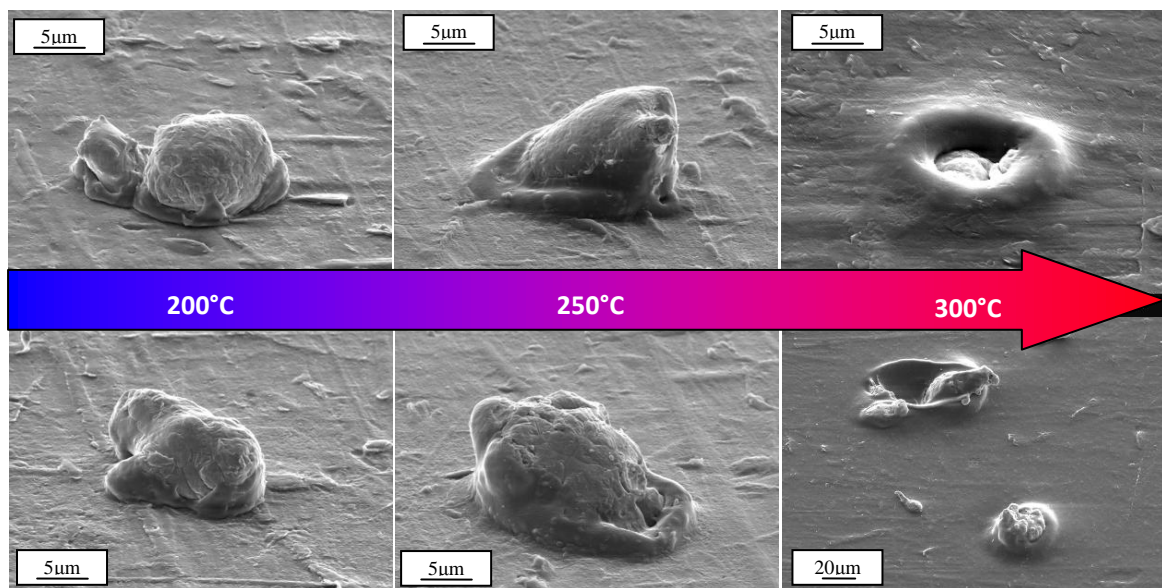


Figure 4.32 : Micrographie MEB de splats pour 2,5MPa de pression et 200°C (A), 250°C (B) et 300°C (C) de température de gaz porteur.

Une autre catégorie de splats est observée (figure 4.33). Dans ce cas, l'enfoncement de la particule est limité et une remontée de PA6,6 le long de la paroi est observée. Cet écoulement de matière est très fin puisqu'environ 200 à 400nm de matière entoure la particule. Le PA6,6 a proximité de l'impact n'est pas déformé. Bien qu'initialement, la température soit en deçà du point de fusion du polymère (chapitre 4§2.3), la déformation engendrée lors de l'impact est dissipée sous forme de chaleur provoquant une élévation extrêmement locale de température du PA6,6. L'hypothèse de la fusion ou d'une forte diminution de la viscosité du PA6,6 est avancée. Sous l'effet de la pression d'impact, le PA6,6 est chassé en épousant la particule d'aluminium.

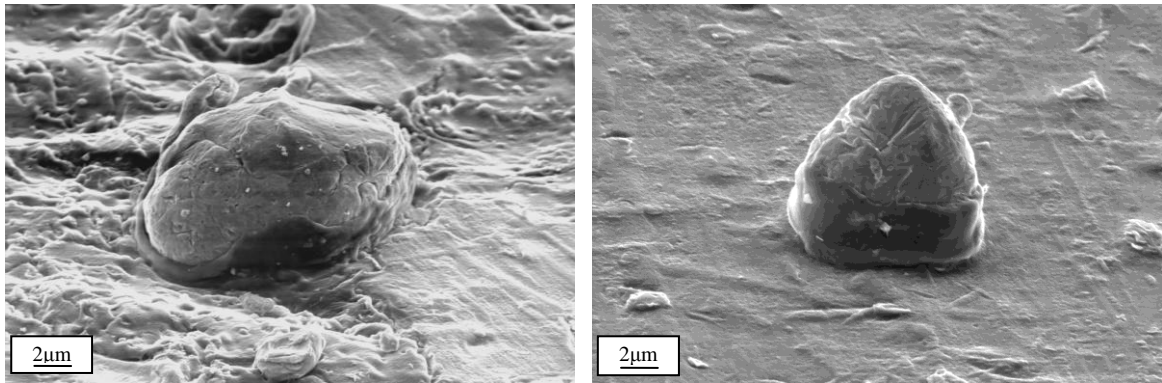


Figure 4.33 : Splat avec remontée de polymère le long de la particule sans déformation du substrat (2,5MPa/250°C).

L'observation de splats correspondant aux mêmes paramètres de projection, montre un comportement à la pénétration du substrat différent (figure 4.34). Les particules les plus fines ne pénètrent que très peu dans le substrat tandis que les plus grosses pénètrent jusqu'à être totalement enfoncées. La vitesse constante relevée expérimentalement (chapitre 4§2.1.5.2) explique cet enfoncement qui est fonction du diamètre. L'énergie cinétique est plus élevée pour les particules plus grosses.

L'observation micrographique de splats est complexe puisque la préparation de l'échantillon mène régulièrement à un arrachement de la particule. Cette dégradation a déjà été observée au chapitre 3 lors de l'étude sur les dépôts.

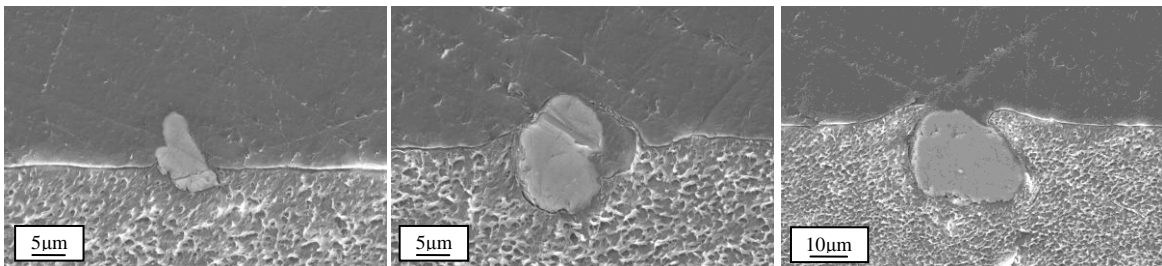


Figure 4.34 : Splat d'aluminium pour un même paramètre de projection.

La dispersion relevée des conditions d'impact, notamment en termes de vitesse ainsi que la morphologie irrégulière des particules ne permettent pas une approche quantitative de la profondeur de pénétration.



### 3.1.2.2 Rebond de particules

Les traces de rebonds montrent une dégradation du polymère. Deux types de morphologies de cratères sont discernables suivant les paramètres de projection employés :

- L'une présente une rupture sur le pourtour de la particule (figure 4.35). La pénétration n'a pas été profonde. Le fond de cratère semble avoir fondu. La déformation est limitée à la zone en contact avec la particule. Aucun enfoncement en dehors de cette zone n'est visible ;
- La seconde montre un écoulement vertical de polymère (figure 4.36). Celui-ci semble avoir enveloppé la particule. Sous l'effet du rebond et d'une température locale trop élevée, le polymère n'a pu retenir la particule ancrée.

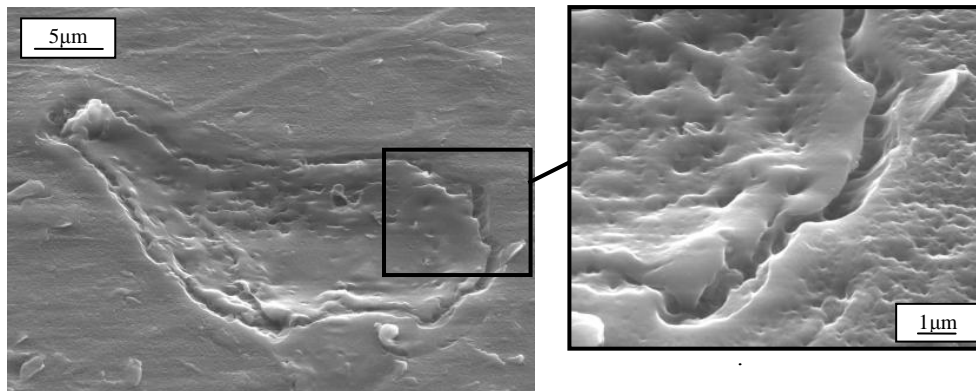


Figure 4.35 : Micrographie MEB d'un cratère.

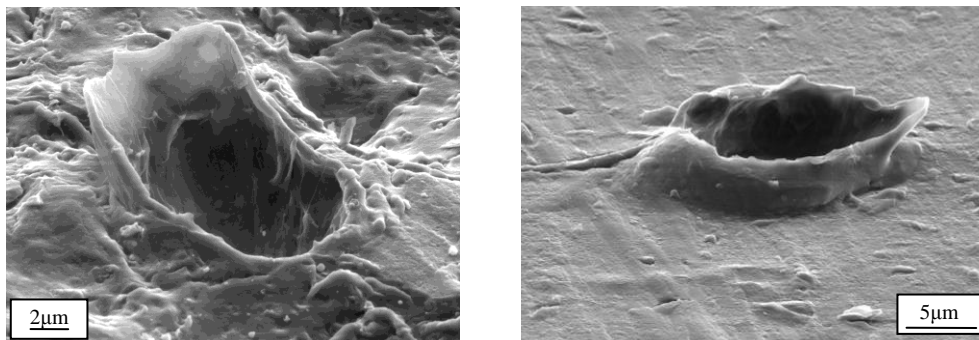


Figure 4.36 : Micrographie MEB d'un cratère avec écoulement de polymère.

### 3.2 Développement d'une méthode pour le calcul de la rugosité d'interface.

Suivant les conditions de projection, les particules s'enfoncent plus ou moins dans le substrat. Cet effet est fortement apparent lors de la projection de particules élémentaires. Dans le cas de la réalisation de dépôt, les particules ne sont plus individuelles mais entourées par d'autres particules suivant deux cas :

- L'arrivée d'une particule sur le substrat accolé à une autre peut favoriser l'ancrage mécanique ou bien le défavoriser en déchaussant celle préalablement déposée ;
- Les particules arrivant les unes sur les autres peuvent accentuer la pénétration de la particule précédemment déposée.

L'étude de la morphologie de l'interface au travers de la rugosité est mise en œuvre afin de dégager des tendances quantitatives à l'enfoncement des particules dans le substrat dans le cadre d'un dépôt. Parmi les différents moyens pour caractériser la rugosité, seul deux, classiques sont utilisés dans cette étude : le Ra et le Rt (chapitre 2 §3.2.1.2). La rugosité d'interface est un moyen détourné permettant de traduire l'ancrage mécanique du dépôt.

L'observation de l'interface est accessible grâce à des micrographies en coupe ou par laminographie par rayonnement synchrotron. La rugosité est calculée grâce à l'utilisation de techniques d'analyse d'images.

#### 3.2.1 Méthode d'analyse de rugosité 2D

Le calcul de la rugosité d'interface 2D passe par l'analyse d'image de coupes micrographiques. Ces coupes sont réalisées perpendiculairement au sens de passage de la buse. L'analyse d'image est effectuée sur des clichés optiques à un grossissement de 200 (figure 4.37) donnant une résolution d'environ 550nm. La longueur de l'image est d'environ 700 $\mu$ m. Le grossissement de l'image doit être fixe pour tous les clichés MEB réalisés. En effet, l'écart à la moyenne dans le calcul du Ra prend en compte par définition une ligne moyenne. Plus la longueur est élevée, plus une composante d'ondulation est prise en compte. Entre 5 et 8 clichés optiques sont réalisés pour 1 à 2 échantillons par conditions de projection.

Un traitement d'image permet d'effectuer un seuillage et d'isoler l'interface (figure 4.37). Le calcul du plan moyen et l'écart moyen, par rapport à celui-ci, permet de remonter aux valeurs de rugosité.

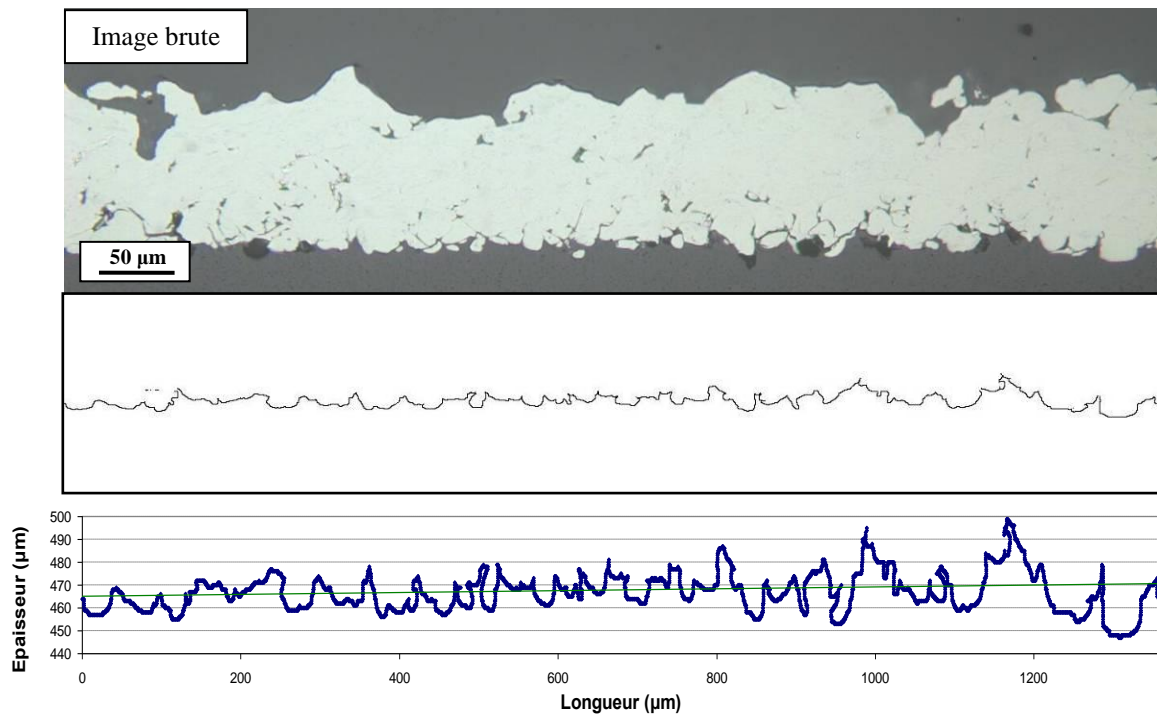


Figure 4.37 : Procédure de détermination de la rugosité d'interface.

### 3.2.2 Méthode d'analyse de rugosité 3D

L'approche par seuillage développée pour l'analyse des dépôts en coupe connaît des limites pour l'analyse des dépôts par laminographie. Les nuances de gris entre le dépôt, le substrat en PA66 et la résine d'enrobage sont proches en termes de niveau de gris. Un seuillage classique ne permet pas de différencier les zones de l'image. Un autre type d'analyse d'image fondé sur de la morphologie mathématique permet de passer outre ces problèmes. La description de cette méthode s'appuie sur la figure 4.38. Cette figure représente la partie supérieure du dépôt, la partie inférieure suit la même procédure.

La méthode développée ici passe par une délimitation des contours par détection des gradients. Les frontières des différentes zones marquent une différence de contraste. C'est cette dernière qui est détectée (figure 4.38-B en rouge). Ce gradient n'est pas discernable pour toutes les frontières (cerclé sur la figure 4.38-A). Dans ce dernier cas, une fermeture à partir des gradients ayant pu être détectés, permet de combler le profil de rugosité. Celui-ci est visible sur la figure 4.38-C, elle suit assez fidèlement le profil de surface.

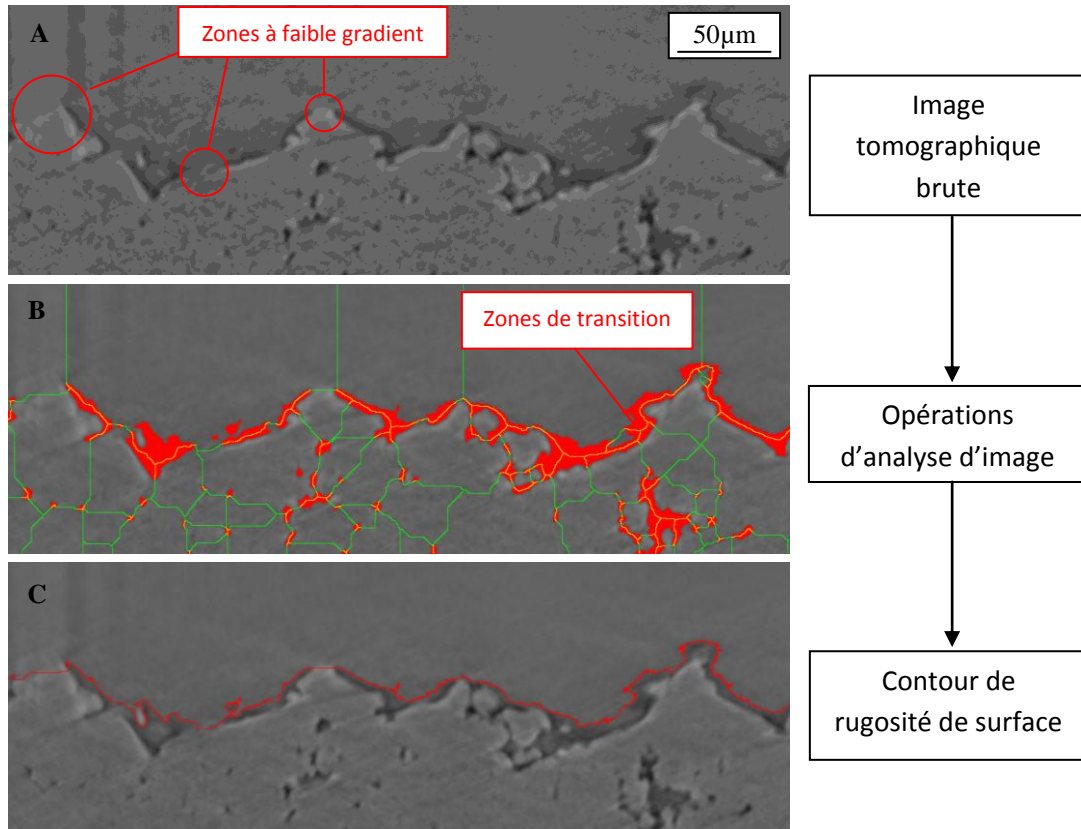


Figure 4.38 : Opérations de traitement d'image par analyse de gradient.

La procédure décrite pour un plan de coupe est réalisée sur l'ensemble de l'image soit, 2040 plans de coupes en profondeur. La morphologie de surface et d'interface est isolée par cette méthode (figure 4.39). Le plan moyen dit de référence est déterminé. L'écart à la moyenne est, dans ce cas, surfacique ( $S_a$ ).

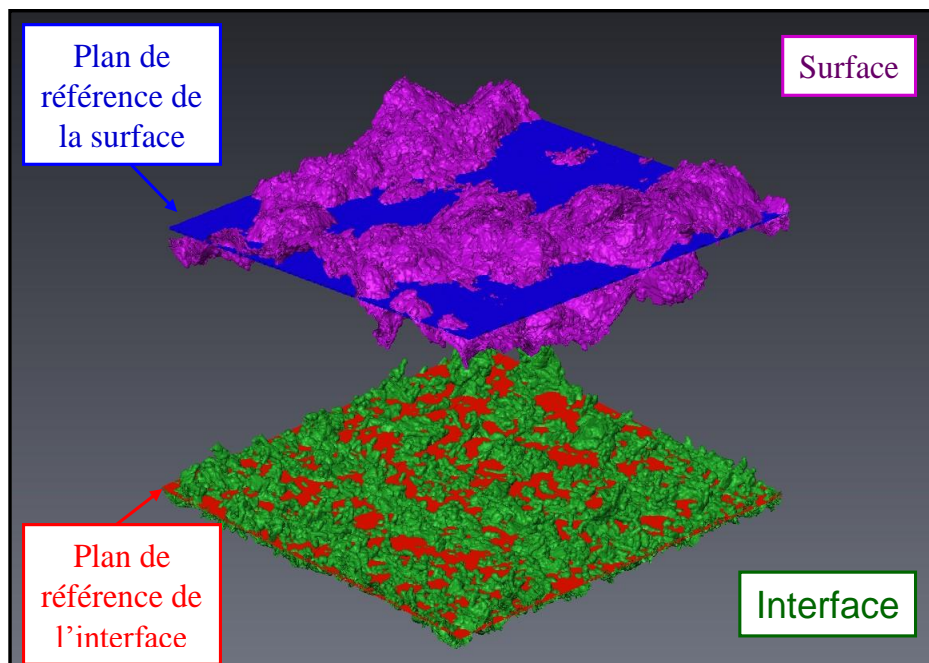


Figure 4.39 : Représentation de la morphologie de surface et d'interface d'un dépôt aluminium sur PA6,6 ( $175 \times 183 \mu\text{m}^2$ ).



### 3.2.3 Validation du calcul de la rugosité par analyse d'image

Dans le chapitre 3§1.1.1.5, la rugosité de surface est déterminée grâce à la profilométrie optique. La comparaison avec la rugosité déterminée ici permet de valider la procédure d'analyse d'image. Les rugosités obtenues sont du même ordre de grandeur (figure 4.40). Seul l'écart-type diffère. Les données issues de l'analyse d'image sont nettement plus dispersées atteignant  $3\mu\text{m}$  tandis que celles par profilométrie optique sont au maximum de  $1,5\mu\text{m}$ .

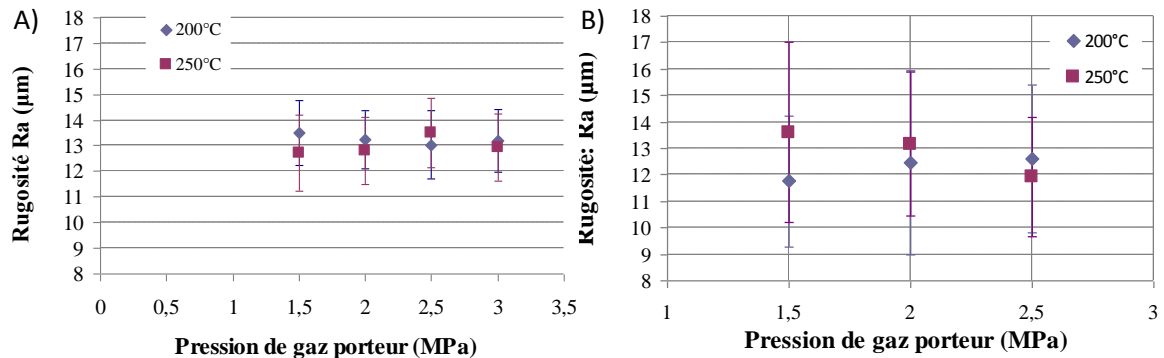


Figure 4.40 : Comparaison entre la rugosité de surface par profilomètre optique (A) et par traitement d'image (B).

### 3.2.4 Limites des méthodes d'analyse de la rugosité d'interface

Les limites mises en avant sont plus liées à la préparation des échantillons qu'à la méthode d'analyse d'image en elle-même, en ce qui concerne l'analyse 2D. En effet, certaines précautions sont à prendre pour le travail d'analyse de rugosité. Des études antérieures ont montré l'influence de la préparation sur les valeurs telles que la porosité des matériaux, par effet de beurrage par exemple. Dans le cas de l'étude de dépôt aluminium sur polymère, le polissage induit diverses modifications voire un endommagement du dépôt. Parmi ces endommagements, l'arrachement de particules est à noter (figure 4.41-A). Cet arrachement a le plus souvent lieu dans la zone poreuse proche de l'interface laissant penser à une fragilité du dépôt dans cette zone induit par une mauvaise cohésion inter-particulaire.

L'analyse d'image intègre ces trous comme faisant partie du substrat. Cet arrachement induit des modifications du Ra mesuré, perturbant la mesure 2D. Des fissures sont également présentes (figure 4.41-B). Il est difficile de savoir si ces dernières sont apparues lors du polissage ou si elles étaient présentes avant la préparation micrographique.

Les mesures de rugosité d'interface 2D sont donc facilement réalisables, sous réserve de précautions lors de la préparation des échantillons. L'utilisation de la laminographie permet de s'épargner des modifications morphologiques induites par la préparation des échantillons pour l'observation en coupe.

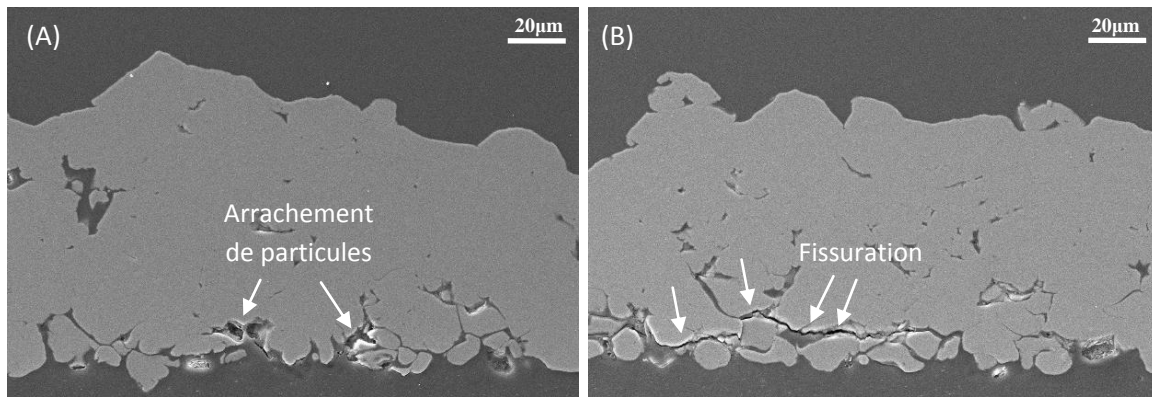


Figure 4.41 : Micrographie MEB des défauts engendrés par la préparation métallographique.

L'analyse 3D permet d'éviter la dégradation de l'interface mais cependant pose d'autres problèmes. D'un point de vue technique, le traitement d'analyse d'image est plutôt onéreux en capacité de mémoire, les informations 3D faisant, sans aucun traitement, déjà 4 gigaoctets. Ensuite, le problème de l'échantillonnage se pose. L'analyse se fait sur une zone restreinte de l'échantillon puisque égale à  $714 \times 714 \mu\text{m}^2$ . Plusieurs scans à différents endroits de l'échantillon permettraient de régler ce problème de représentativité. Cependant, il serait plus coûteux en temps d'acquisition pour une disponibilité du faisceau ESRF limité.

### 3.3 Etude de la rugosité d'interface

La rugosité d'interface est utilisée comme révélateur de la morphologie de l'interface. C'est une méthode originale et indirecte pouvant transcrire la capacité de la pénétration d'une particule dans le cas de la formation d'un revêtement. Au travers de cette pénétration de particule, c'est la longueur de contact dépôt/substrat qui est augmentée. Des paramètres de projection menant à une pénétration de particule élevée devraient augmenter la valeur de la rugosité d'interface. Ce paramètre est employé pour mettre en avant, de façon quantifiée, l'influence des paramètres de projection et de la température initiale du substrat.

#### 3.3.1 Analyse 2D de l'interface de dépôts

##### 3.3.1.1 Effet de la pression et de la température de gaz porteur

La rugosité d'interface est calculée pour les paramètres menant à un dépôt sans défaut. Les paramètres de haute (300°C) et basse température (150°C) ne sont pas étudiés. Un balayage de 1,5MPa à 3MPa de pression pour une température de gaz porteur de 200 et 250°C est effectué (figure 4.42).

Une pression de 1,5MPa conduit à une rugosité de 3,8 $\mu\text{m}$  tandis qu'une pression de 2,5MPa conduit à une rugosité de 3,6 $\mu\text{m}$ , pour une température de gaz porteur de 200°C. La dispersion des résultats allant jusqu'à 1 $\mu\text{m}$ , ainsi qu'une absence de tendance permettent de dire que la variation de la pression de gaz porteur n'a pas d'influence apparente sur la rugosité d'interface. En revanche, les mesures de rugosité pour une température de gaz porteur de 250°C sont, dans tous les cas, au dessus de celles pour un gaz à 200°C. Cette tendance est marquée malgré le recouvrement des dispersions. La température de gaz porteur a un effet sur la rugosité donc sur la capacité d'ancrage des particules.

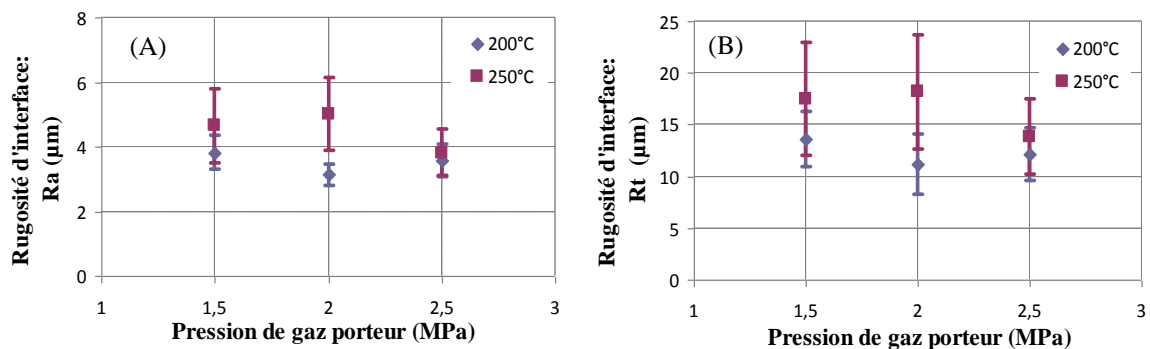


Figure 4.42 : Effet de la pression et de la température sur la rugosité Ra (A) et Rt (B) à l'interface.

### 3.3.1.2 Effet de la distance de projection

La distance de projection engendre des températures en surfaces de PA6,6 différentes (chapitre 4§ 2.3). Un écart de température en surface atteint 50°C entre une distance de projection de 40mm et de 100mm. La distance de projection n'induit pas de différences sur la rugosité d'interface (figure 4.43). Le Ra et Rt est relativement constant compte tenu des écarts types enregistrés lors de ces mesures.

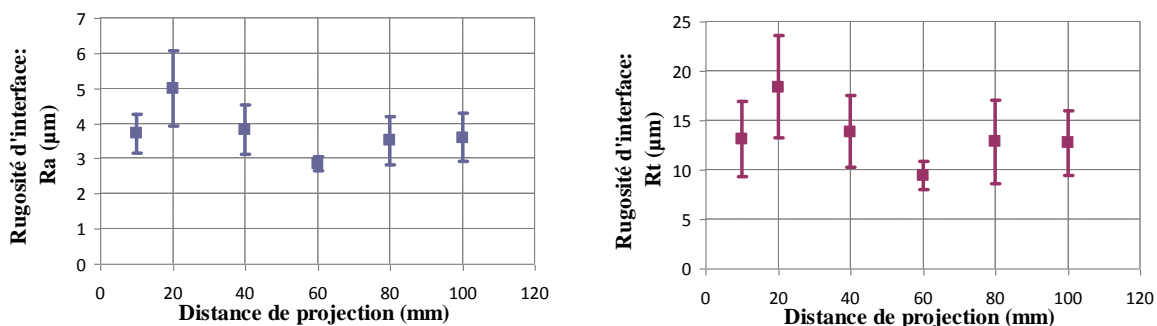


Figure 4.43 : Effet de la distance de projection sur la rugosité d'interface.

### 3.3.1.3 Effet de la température initiale du substrat

La température du PA6,6 influe sur ses propriétés mécaniques (chapitre 2§1.2.1). La rugosité d'interface est maintenant quantifiée pour des substrats préchauffés avant projection à différentes températures. La rugosité de l'interface n'est pas modifiée par la température initiale du substrat (figure 4.44). Une température en deçà ou en delà de la Tg du matériau n'engendre pas de différences de rugosité. Or les propriétés mécaniques du PA6,6 sont fortement affectées. Cette observation appuie le fait que la température à cœur n'est pas prépondérante à la température de surface imposée majoritairement par la buse de projection cold spray. Autrement dit, la pénétration des particules est dictée par la température locale induite par la buse de projection.

Cette analyse permet aussi de confirmer l'influence de la température de projection. Quelque soit la température de préchauffage, la rugosité d'interface est supérieure lorsque le gaz porteur est à 250°C.

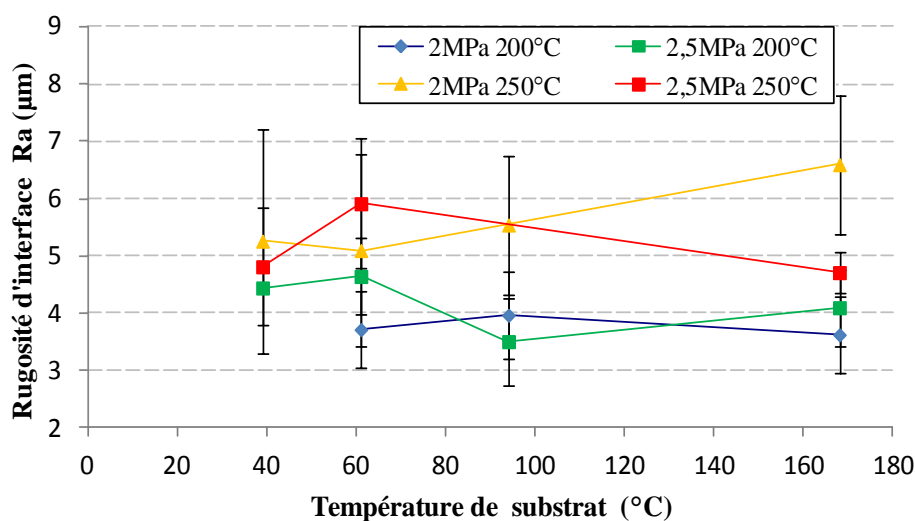


Figure 4.44 : Rugosité d'interface Ra pour différentes températures de substrat.

### 3.3.2 Analyse 3D

La caractérisation microstructurale des dépôts d'aluminium sur PA6,6 est réalisée par laminographie (chapitre 2§3.2.2). Trois échantillons sont analysés ainsi. L'un est issu de la projection avec les paramètres optimaux : 2,5MPa et 250°C de pression et température de gaz porteur. Deux autres voient leurs conditions de pression ou de température baisser donnant respectivement un échantillon à 2,5MPa-200°C et à 2,0MPa-250°C. Les images obtenues par laminographie sont d'une taille de 2040x2040pixels<sup>2</sup> soit, compte tenu de la résolution de 0,35µm, une taille d'image de 0,714x0,714mm<sup>2</sup>.

L'analyse de la rugosité d'interface donne une rugosité surfacique dépendante de la température et peu sensible à la pression de gaz porteur.

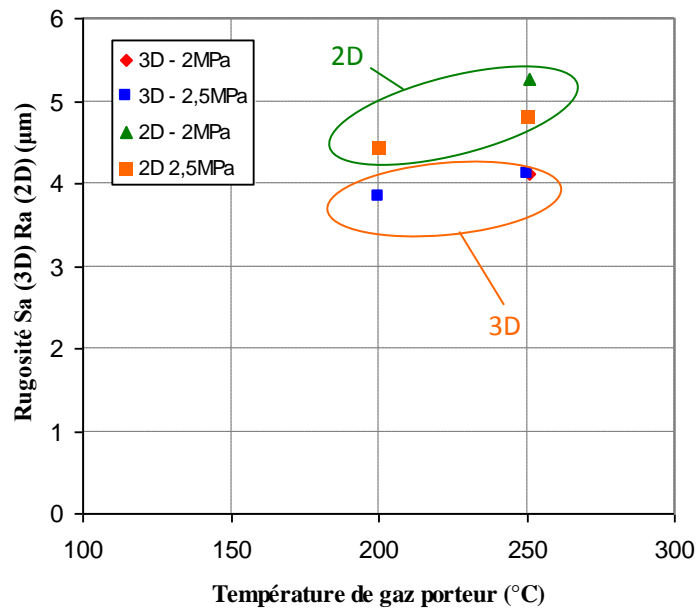


Figure 4.45 : Comparaison de l'évolution de Ra en fonction des paramètres de gaz porteur issus de l'analyse de rugosité surfacique ou volumique.

### 3.3.3 Comparaison des analyses 2D et 3D de la rugosité

Les analyses 2D et 3D donnent la même tendance: une augmentation de la rugosité d'interface avec l'élévation de la température de gaz porteur (figure 4.45). Pour la pression de gaz porteur, l'analyse 2D fait apparaître une influence alors que, l'analyse surfacique, n'en relève aucune.

Les informations issues de l'analyse 3D se révèlent inférieures à la méthode 2D. Cette observation est à l'opposé de la tendance attendue. Le calcul du Ra est par définition fondé sur l'écart par rapport à la moyenne. Dans le cas de l'analyse 2D, la moyenne est une ligne, dans le cas de l'analyse 3D, il s'agit d'un plan. L'écart est logiquement plus élevé dans l'analyse 3D puisque le plan accommode moins la surface que dans le cas d'un simple profil. Il s'agit du contraire observé ici. La dégradation de l'interface par la préparation en coupe est supposée être à l'origine de ces valeurs de rugosité plus élevées.

### 3.4 Discussion sur la pénétration des particules

La base d'un dépôt est induite par un contact particule/substrat. L'impact amené par le cold spray engendre la déformation du PA6,6. La particule d'aluminium plus rigide ne se déforme pas. L'ancrage mécanique s'effectue par l'écoulement et/ou le retour élastique du PA6,6 autour de la particule. Cet ancrage est tributaire de la température de gaz porteur qui chauffe la surface du polymère diminuant d'autant ses propriétés mécaniques (figure 4.46). En limitant le flux chauffant le substrat, seul des rebonds sont visibles. Lorsque la température progresse, l'implantation devient plus profonde. Sur la gamme de température de surface allant de 130°C à 250°C, cette tendance est vérifiée. La transition rebond/ancrage pourrait être située autour de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Au-delà de  $T_g$ , les propriétés mécaniques chutent et le PA6,6 se déforme suffisamment. En deçà de  $T_g$ , le matériau est rigide et la particule rebondie en érodant le PA6,6.

La vitesse des particules régit la vitesse de sollicitation du substrat PA6,6 à l'impact. La réponse mécanique du PA6,6 est dépendante de cette vitesse de sollicitation. Néanmoins, les gammes de vitesses balayées dans cette étude n'amènent pas de différences notables dans la pénétration des particules.

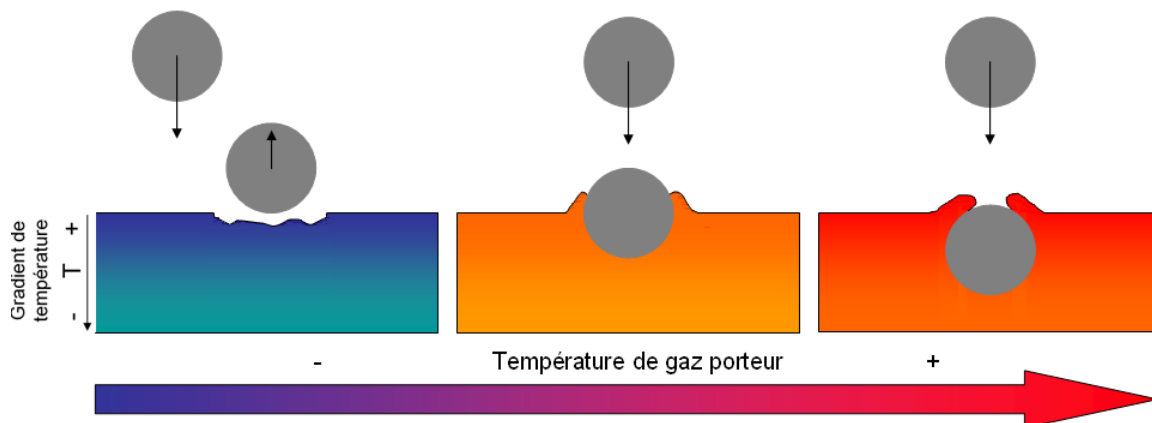


Figure 4.46 : Schéma illustrant la pénétration de particule élémentaire en fonction de la température de gaz porteur.

Le précédent développement s'adopte pour des particules sphériques parfaites. Les particules réelles présentent des irrégularités qu'il faut prendre en compte dans l'approche de l'ancrage mécanique. La morphologie des particules d'aluminium multiplie la probabilité d'ancrage par le PA6,6. Deux types d'ancrages mécaniques, différenciés par un facteur d'échelle, sont mis en avant (figure 4.47):

- L'un est d'une dimension de l'ordre de grandeur de la particule. La particule peut présenter des irrégularités morphologiques (chapitre 2§1.1). Le PA6,6 épouse cette morphologie et gêne le rebond de la particule ;
- L'autre est plus localisé. Les parois de particules ne sont pas lisses et présentent une rugosité contribuant à l'ancrage par le polymère. Ce qui explique la tenue de particules même dans un cas de faible pénétration.

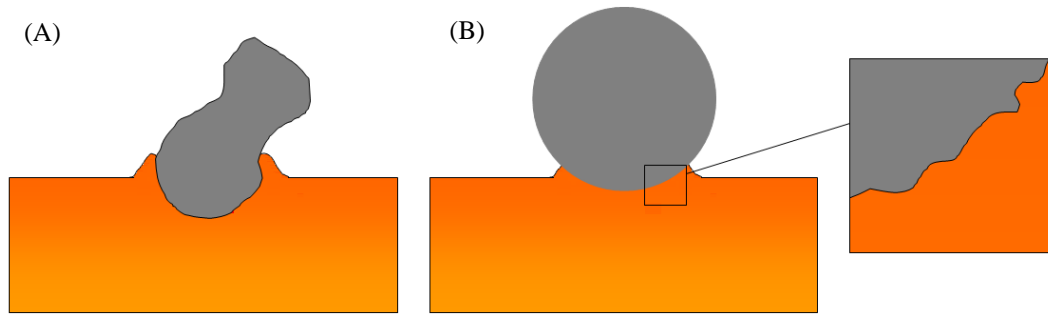


Figure 4.47 : Schéma illustrant les notions d'ancrage global (A) et d'ancrage local (B).

La dispersion des conditions initiales de l'impact (chapitre 2§2) engendre une dispersion de pénétration ne pouvant apporter qu'une interprétation qualitative des essais de projection de particules individuelles. Cette dispersion est induite essentiellement par la vitesse des particules, la morphologie irrégulière des poudres et la microstructure du polymère.

La microstructure du polymère peut être l'une des causes de la dispersion dans la pénétration des particules. Localement, la particule est d'une taille comparable à celle des cristallites du polymère (chapitre 2§1.2.1.4). Une particule arrivant sur une partie cristallisée ne verra pas l'effet de ramollissement alors que si elle arrive sur une partie amorphe, le substrat est sensiblement ramolli (chute de plusieurs décade du module d'élasticité).

La pénétration des particules dans le PA6,6 forme une couche de transition pour la construction du dépôt. Cette couche est qualifiée de « composite » puisqu'étant constituée de particules d'aluminium et de PA6,6 mélangées. Ne pouvant pas mesurer l'épaisseur de cette couche, celle-ci est donnée proportionnelle à la rugosité d'interface. Cette rugosité est calculée par analyse d'image 2D et 3D, et utilisée comme un artifice permettant de traduire quantitativement la pénétration des particules. Plus le Ra est élevé, plus la pénétration de la particule est considérée profonde donc l'ancrage mécanique est favorable.

Cette approche confirme l'effet de la température de gaz porteur. L'augmentation de celle-ci mène à une élévation de la rugosité d'interface. L'épaisseur composite est fonction de la température de surface induite par la buse. Une température élevée augmente l'épaisseur de couche de transition (figure 4.48-A et B).

Cette épaisseur est indépendante de la température à cœur. Elle est seulement dictée par la température de surface donnée par le gaz porteur (figure 4.48-B et C). En effet, préchauffer le substrat n'amène pas de différences dans l'épaisseur de la couche de transition.



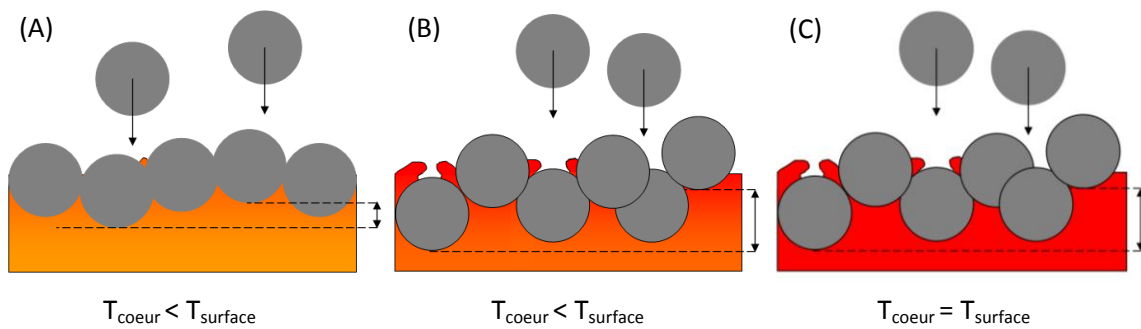


Figure 4.48 : Schéma illustrant la formation de la première couche de particule.

Enfin, comme perspective, l'angle d'impact serait à étudier. La pénétration des particules pourrait s'en trouver favorisé. Des études portant sur le sablage de surfaces polymères mettent en avant un domaine angulaire de sablage pour lequel un taux plus élevée de particules restent enchâssées dans le polymère [GET12]. Ce domaine est autour des  $35^\circ$  par rapport à la normale de projection. Cet effet néfaste en sablage pourrait se trouver favorable en cold spray. Bien que le domaine de vitesse de particule soit d'un ordre de grandeur inférieur ( $<100\text{m.s}^{-1}$ ), les études de sablage donnent la perspective d'une optimisation de l'ancrage mécanique par un léger angle à l'impact.

## 4 Cohésion des particules du dépôt

La projection cold spray d'aluminium sur PA6,6 a mis en avant un manque de cohésion des particules à l'interface se traduisant par de la porosité. Cette partie développe une méthode quantitative pour traduire la cohésion inter-particulaire. Pour cela, le gradient de porosité dans l'épaisseur du dépôt est étudié pour différents paramètres de projection.

Une étude faisant varier le débit de poudre permet également d'appréhender les étapes de construction du dépôt. Cette zone poreuse atypique est comparée avec la projection des mêmes particules d'aluminium sur un substrat métallique afin d'observer les variations de microstructure du dépôt induite par l'utilisation d'un substrat polymère.

### 4.1 Développement d'une méthode pour le calcul du gradient de porosité

Le développement de la méthode de calcul du gradient de porosité s'appuie sur la base préalablement développée pour l'étude de la rugosité d'interface (chapitre 4§3.2).

#### 4.1.1 Définition de la porosité

Les dépôts présentent de la porosité fermée mais aussi de la porosité ouverte. Il est nécessaire pour cette partie de définir à partir de quel point la porosité ouverte commence. Pour cela, la ligne de rugosité de surface et d'interface calculées au chapitre 4§3 sont utilisées. La porosité est définie comme étant à l'intérieur de ces deux lignes de rugosité (figure 4.49).

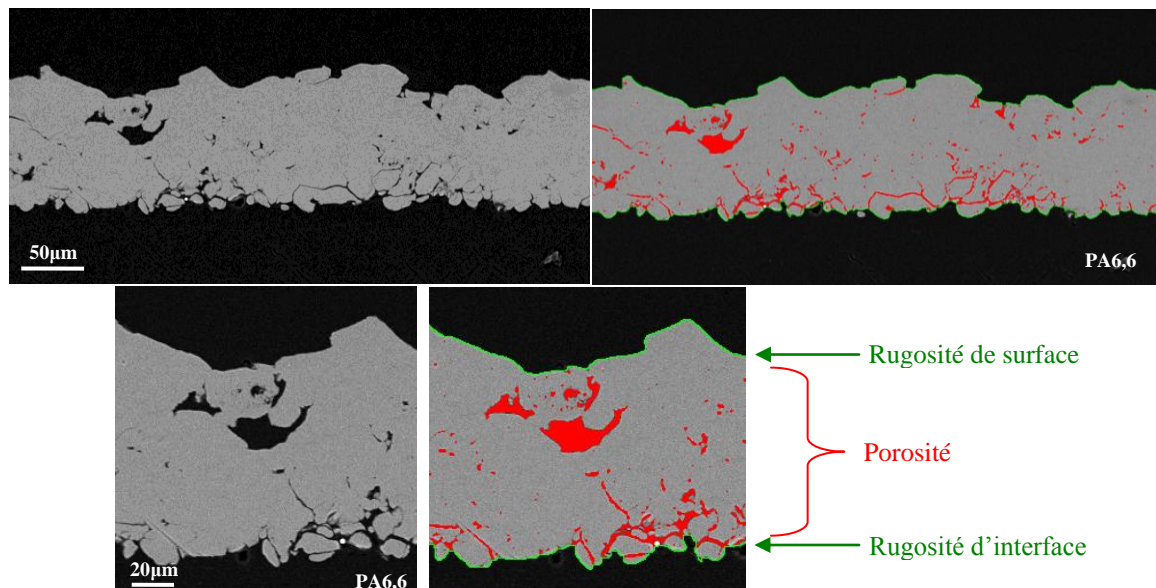


Figure 4.49 : Présentation du cliché MEB avant et après traitement d'image.

#### 4.1.2 Procédure de l'analyse de gradient de porosité 2D

L'étude du gradient de porosité consiste à déterminer le taux de porosité contenu dans une épaisseur de dépôt déterminée. Autrement dit, cela consiste à segmenter l'image du dépôt en plusieurs parties de dimension donnée (figure 4.50). Un balayage de la hauteur de l'échantillon par une bande de hauteur de 5 pixels équivalant à  $2,77\mu\text{m}$  dans le cas des images utilisées ici. Toute la portion de porosité comprise dans la bande est comptabilisée.

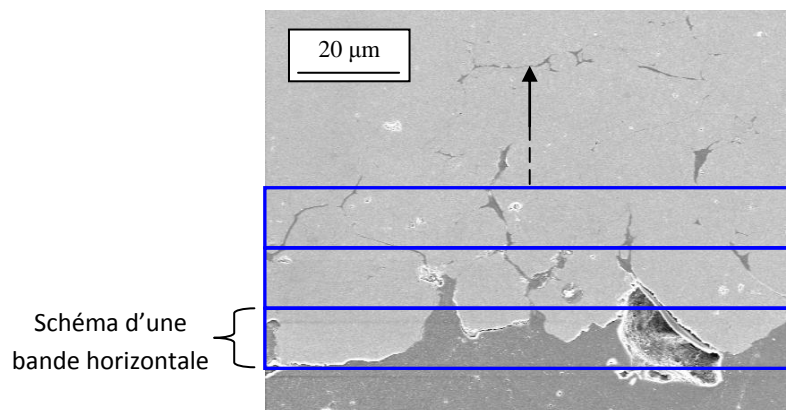


Figure 4.50 : Représentation schématique de la propagation d'une bande horizontale pour la détermination du gradient de porosité.

Une erreur est induite par cette méthode dans les premières séquences de déplacement de la bande, c'est-à-dire proche de l'interface. La première bande est créée à partir du point le plus bas de l'interface. Il suffit qu'une seule particule exceptionnellement enfoncée dans le substrat soit présente pour que la bande commence à se propager et à comptabiliser la proportion de porosité. La zone analysée peut, dans ce cas, être infime puisqu'étant majoritairement hors dépôt.

Pour pallier ce défaut, une seconde méthode consiste à utiliser le profil de l'interface présenté pour le calcul de la rugosité. La bande à propager suit le profil de l'interface et est de largeur constante (figure 4.51-B). Le volume analysé par cette méthode est, lui aussi, constant. Dans ce cas, le suivi de l'interface est amélioré et ainsi, le gradient de porosité est considéré comme plus réaliste, du moins dans la partie proche de l'interface. En effet, une erreur est apportée dans la partie finale du calcul, lors de l'accostage de la bande avec la surface opposée. La bande formée à partir de la morphologie de l'interface n'est plus représentative de la partie supérieure du dépôt (figure 4.51-A).

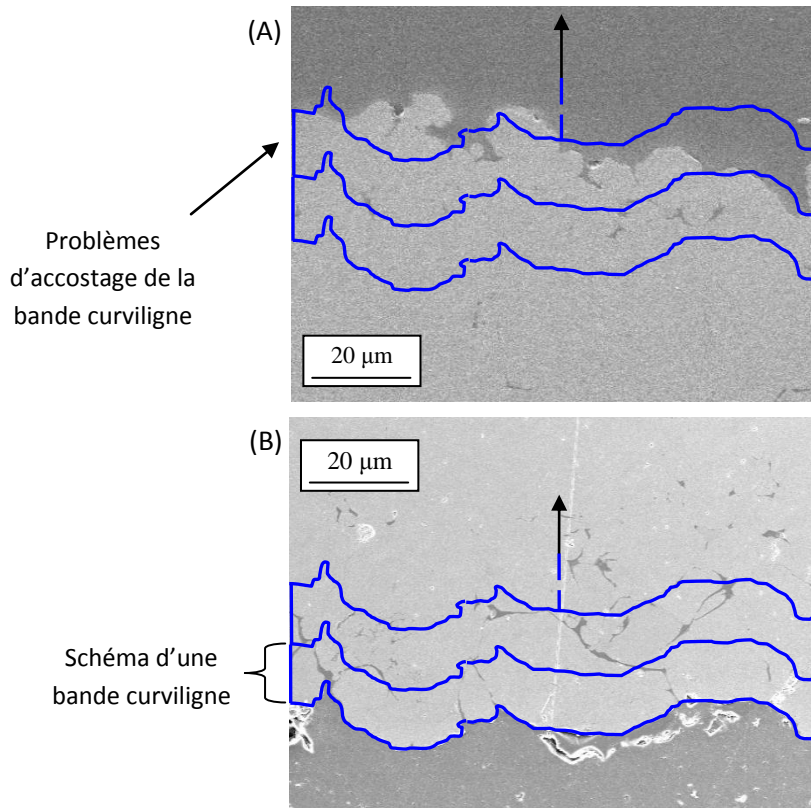


Figure 4.51 : Représentation schématique de la propagation d'une bande curviligne pour la détermination du gradient de porosité. Vue du départ de l'interface (A), vue de l'arrivée de la bande (B).

Une solution pour pallier ce problème est la propagation d'une bande à partir de la morphologie de l'interface ainsi que de la morphologie de surface. Cela permet de s'adapter aux différences de rugosité afin de mieux épouser le profil. La propagation de ces deux bandes pose un problème dans le point central où les zones analysées sont fortement différentes les unes des autres. L'accostage des deux bandes est un point critique de cette méthode qui donne pourtant le meilleur des résultats concernant le taux de porosité des deux zones périphériques du dépôt.

### 4.1.3 Méthode d'assemblage des profils pour obtenir une description propre du gradient de porosité

Les trois gradients obtenus par propagation de bande à morphologie différente sont représentées en figure 4.52. Chaque gradient de porosité est une moyenne de 10 clichés pris sur la longueur de coupe. En plus de donner des valeurs plus réalistes, la moyenne permet de lisser les courbes.

La courbe (A) en rouge montre la propagation de la bande calquée sur la morphologie de la rugosité d'interface. La porosité s'élève, dès les premiers microns, à un taux de 10%.

La bande horizontale (B) en bleu suit le même profil que la courbe (A) mais décalée d'une vingtaine de microns. Ce décalage est induit par l'arrivée de la bande sur d'infimes zones de dépôt comme préalablement décrit.

Enfin la dernière bande (C) en vert est calquée sur la rugosité de surface et se propage du haut vers le bas du dépôt.

La combinaison des 3 courbes est choisie pour donner une représentation la plus réaliste du gradient de porosité. La porosité proche de l'interface est donnée par le premier tiers de la courbe (A), la partie centrale par le 2<sup>ème</sup> tiers de la courbe (B) et enfin la partie supérieure de la porosité du dépôt est donnée par le dernier tiers de la courbe (C). Une telle combinaison donne le profil de gradient présenté en figure 4.53.

Cette combinaison donne l'avantage d'une meilleure description du taux de porosité dans les zones extrêmes du dépôt.

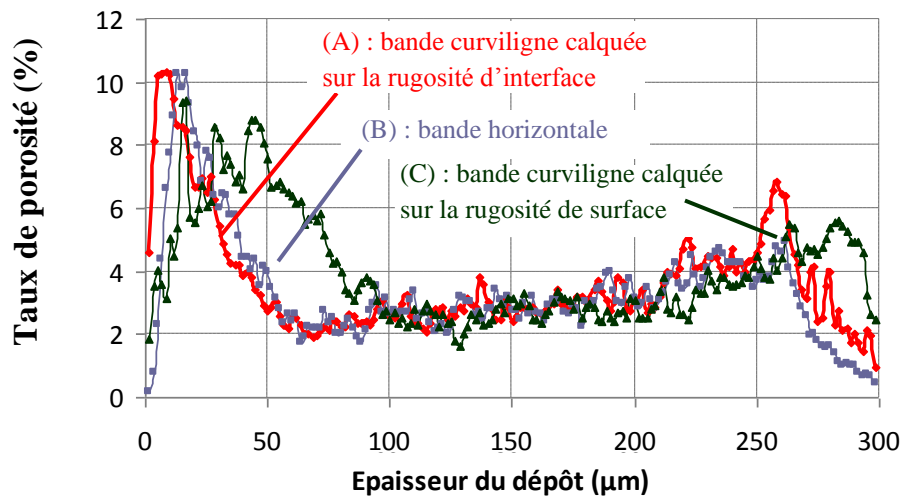


Figure 4.52 : Gradient de porosité calculé par propagation d'une bande suivant l'interface (A), horizontale (B) et suivant la rugosité du dépôt (C).

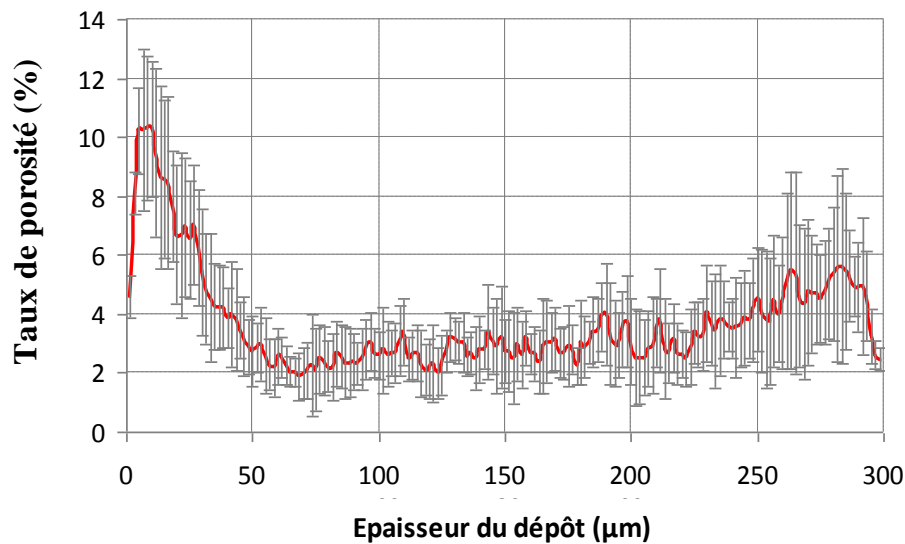


Figure 4.53 : Gradient de porosité dans un dépôt obtenu avec 2,5MPa et 250°C de pression et température de gaz porteur suite à la combinaison des 3 bandes.

## 4.2 Gradient de porosité

Dix images acquises par MEB à un grossissement de 200 sont utilisées pour l'analyse de chaque paramètre de projection. Une image couvre une largeur de dépôt de 600 $\mu\text{m}$ . Seuls quelques dépôts plus épais sont pris à un grossissement inférieur. La largeur de dépôt analysée est donc plus élevée pour ces derniers.

### 4.2.1 Effet de la pression et de la température de gaz porteur

La pression et la température de gaz jouent sur la vitesse des particules à l'impact. La vitesse de la particule conduit celle-ci à se déformer à l'impact et favorise la cohésion avec les autres particules menant à la construction du dépôt.

La quantification du gradient de porosité est effectuée pour les paramètres de projection menant à un dépôt régulier et sans défaut soit à une pression de 1,5MPa à 2,5MPa couplée à une température de gaz de 200°C à 250°C. Un exemple d'images brutes et d'images traitées pour chacun des paramètres est montré en figure 4.54. Un réseau de pores fin et allongé est mis en évidence qualitativement à proximité du substrat PA6,6. Des pores de dimension plus élevée peuvent être présents proche de la surface du dépôt par manque de grenailage.

Quelques cas plus rares de dépôts présentent une succession de porosités sur l'épaisseur du dépôt (figure 4.54-cerclé). Cette porosité pourrait conduire à une fragilisation du dépôt ou à une ouverture de fissure sous sollicitation mécanique.

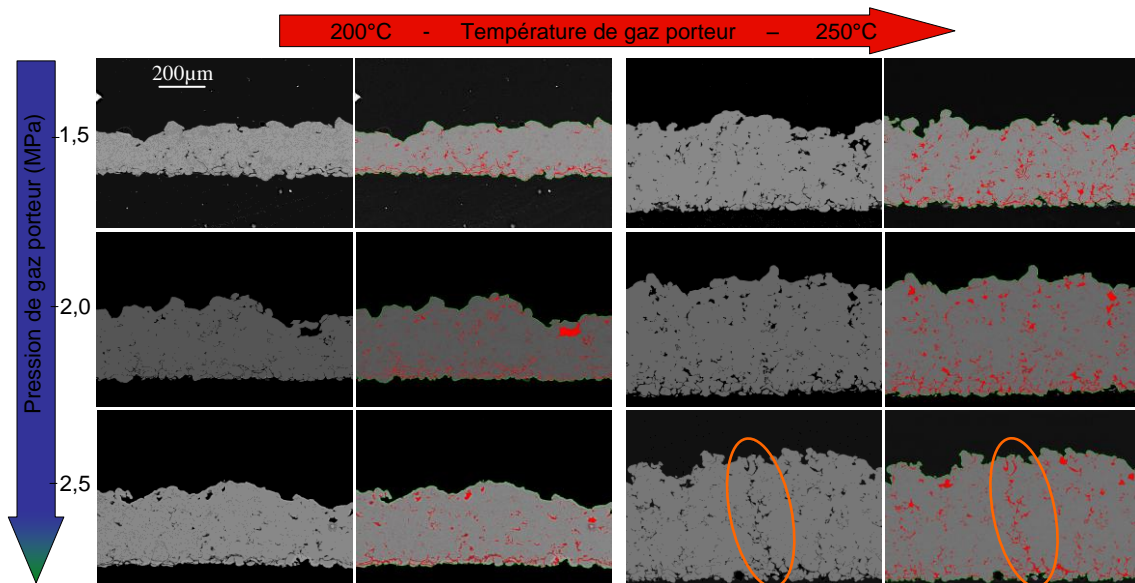


Figure 4.54 : Exemples de micrographies avant et après traitement d'image pour différentes pressions et températures de gaz porteur.

Une analyse quantitative des données confirme cette zone à faible cohésion (figure 4.55). Celle-ci montre un taux de porosité supérieur à la moyenne dans les autres zones. Ce taux est compris entre 10% et 20% suivant les échantillons analysés. Il diminue graduellement pour atteindre un régime constant situé entre 2% et 4% de porosité. Enfin, la partie supérieure du substrat connaît un accroissement de ce taux. Ce phénomène est bien connu en cold spray et est induit par une absence d'effet de grenailage des particules arrivant ultérieurement sur le substrat.



Les hauteurs de dépôts déterminées par la méthode des gradients sont comparables à celles obtenues par profilométrie optique, au chapitre 3.

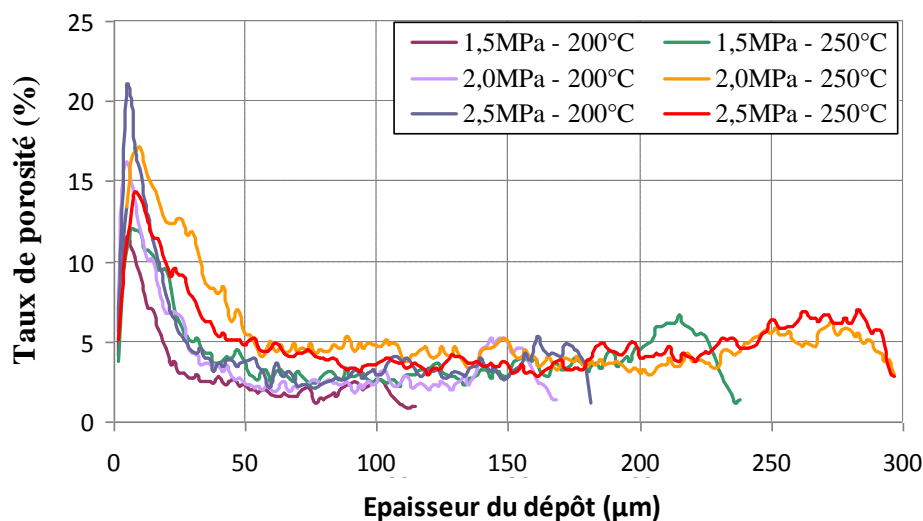


Figure 4.55 : Gradient de porosité pour différentes conditions de pression et de température de gaz porteur

Une attention particulière est portée sur l'épaisseur de la zone à forte porosité proche de l'interface. Les courbes, pour une température de gaz porteur de 200°C et 250°C sont séparées pour alléger les graphes (figure 4.56). L'épaisseur de cette zone varie selon la température de gaz porteur utilisée. Pour une température de 250°C, l'épaisseur de cette zone est de 90-100μm avant le palier à porosité stable. Pour une température plus faible à 200°C, cette zone est de 50μm. Cette différence est également observable sur les coupes. La figure 4.57 est une vision de cette couche après traitement d'image. Les porosités discernables sont plus nombreuses en nombre et en taille. L'emploi d'une température plus élevée mène à rendre la couche poreuse proche de l'interface plus épaisse.

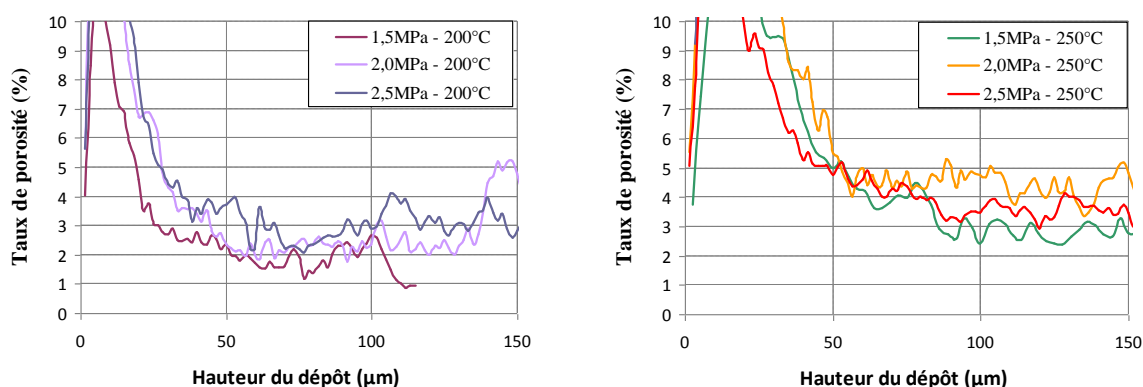


Figure 4.56 : Détail sur la zone à forte porosité.



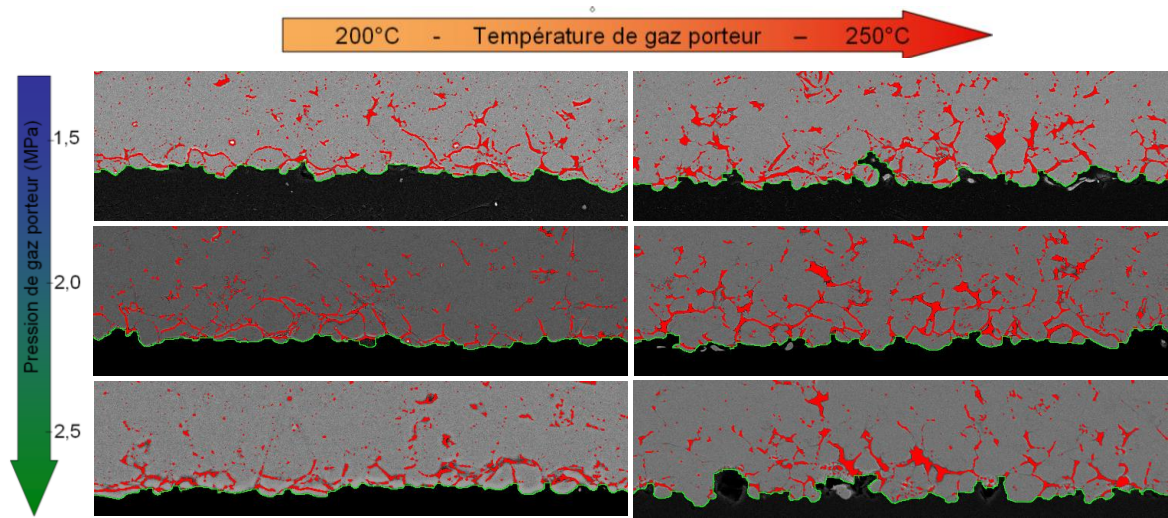


Figure 4.57 : Détail de la zone à forte porosité, sur micrographies MEB en coupe après traitement d'image.

#### 4.2.2 Effet de la distance de projection

L'analyse de la porosité des revêtements pour différentes distances de projection (figure 4.58) montre une allure de profil relativement semblable à ceux déjà observés dans la partie précédente (figure 4.59). La porosité est forte à proximité de l'interface. Ce taux de porosité est indépendant de la distance de projection. Elle atteint sa valeur maximale à une hauteur de  $12\mu\text{m}$  de la surface pour ensuite décroître et atteindre un palier pour une hauteur de  $90\mu\text{m}$  (sauf le dépôt à  $10\text{mm}$  qui atteint le palier pour  $60\mu\text{m}$ ). Ensuite, le taux de porosité atteint un régime stable autour de 2% pour les grandes distances de projection, et de 4% pour les distances les plus proches du substrat. La partie supérieure du revêtement, quant à elle, est de moins en moins poreuse avec l'éloignement de la buse de projection. En effet, elle atteint 8% à 10% lorsque la buse est proche du substrat et autour de 4% pour une distance de 80 à  $100\text{mm}$ . Ce taux de porosité est à mettre en parallèle avec les épaisseurs de dépôt obtenues suivant les différents paramètres.

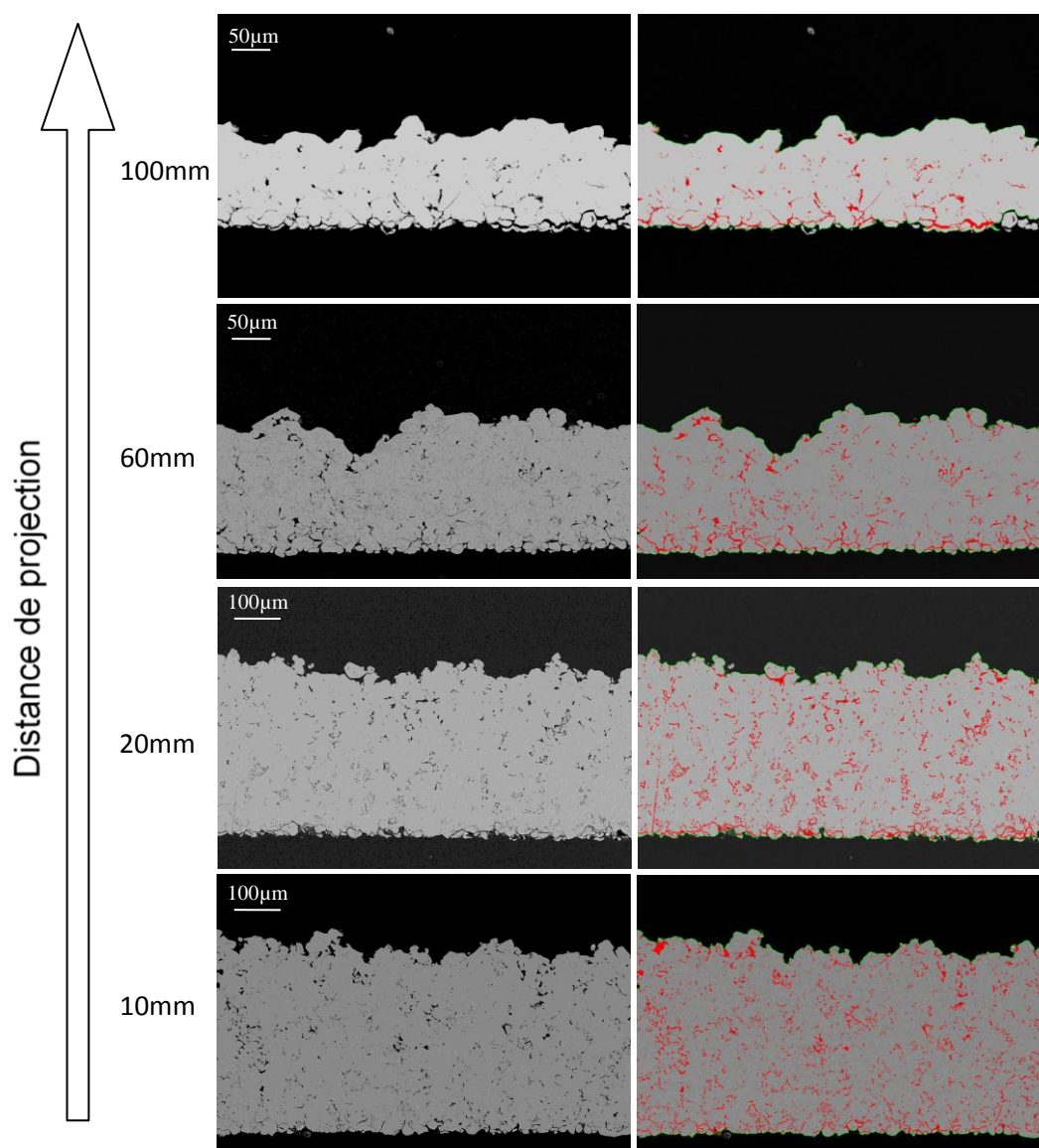


Figure 4.58 : Exemple de micrographie avant et après traitement d'image pour différentes distances de projection.

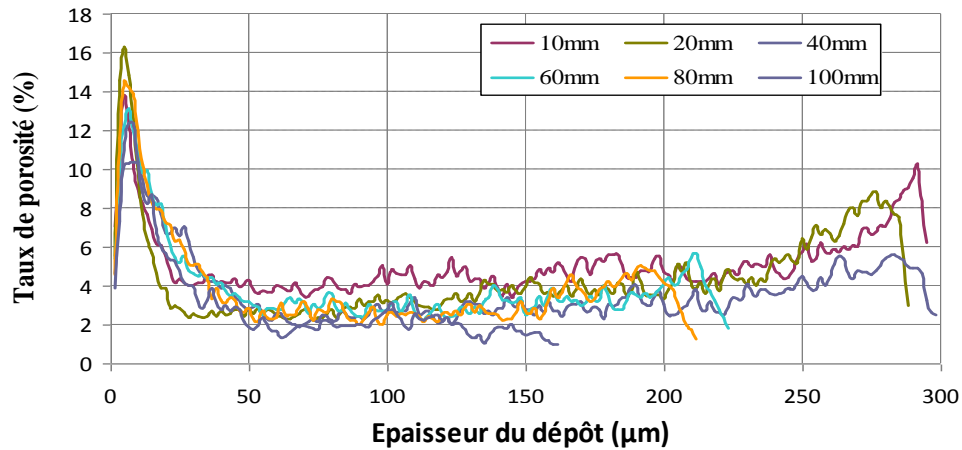


Figure 4.59 : Gradient de porosité pour différentes distances de projection. Pression et température de gaz porteur fixe à 2,5MPa et 250°C.

De la même manière que dans la partie précédente, un regard est porté sur l'allure des courbes dans la zone poreuse (figure 4.60). L'épaisseur de cette zone atteint 50 à 60 $\mu\text{m}$  pour les distances de projection supérieures ou égale à 40mm. Les distances plus proches voient l'épaisseur de cette zone diminuer pour atteindre 30 $\mu\text{m}$ . La distance de projection a un effet sur la dimension de la couche poreuse à l'interface. Une distance de projection inférieure ou égale à 20 $\mu\text{m}$  mène à une densification du dépôt à proximité de l'interface. A faible distance, la température de surface est plus élevée allant dans le sens d'un ramollissement. Le flux de particules est également plus contenu.

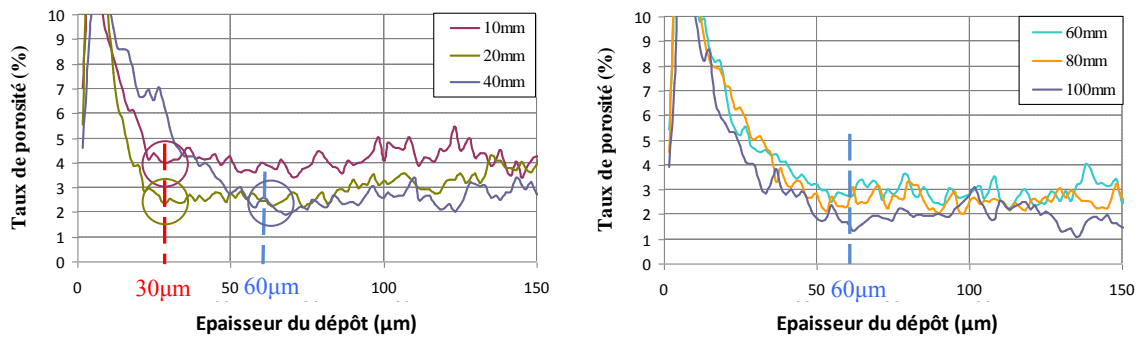


Figure 4.60 : Détail du gradient de porosité proche de l'interface en fonction de la distance de projection.

### 4.2.3 Effet de la température du substrat

La température du substrat est à nouveau étudiée dans le but de montrer un comportement à longue distance du substrat. Lorsque la température dépasse la transition vitreuse  $T_g$ , l'ensemble du matériau adopte un comportement caoutchoutique. En deçà, le matériau est vitreux. Une différence de plusieurs décades dans les valeurs de module est à noter (Chapitre 2§1.2.1.6). La principale variation de propriété du substrat, induit par le préchauffage, est une homogénéisation de la température sur toute son épaisseur. Le passage de la buse va changer la température de surface du PA6,6 (chapitre 3§1.2.1.2). Lorsque le matériau n'est pas préchauffé, il va exister un fort gradient thermique. Ce gradient diminue lorsque le substrat est porté à plus haute température. Le matériau est donc caoutchoutique en surface, dû au passage de la buse et, soit vitreux, soit caoutchoutique à cœur, en fonction de la température de préchauffage sélectionnée.

Avant toute analyse, il est nécessaire de préciser que les échantillons réalisés avec préchauffage du substrat ont des conditions de vitesse d'éclairement plus rapides que pour les parties précédentes. La hauteur de dépôt est modifiée d'un facteur 2 par rapport aux parties précédentes sur l'étude de la cohésion des particules.

Pour 4 couples pression/température de gaz porteur, différentes températures de préchauffage de substrat font varier les propriétés mécaniques du PA6,6. Les températures vont de 39°C à 168°C (exceptionnellement 206°C pour 2,5MPa/250°C).

La répartition de la porosité dans le dépôt n'est pas fonction de la température de préchauffage (figure 4.61). La répartition est quasi-identique compte tenu de la dispersion de porosité (chapitre 4§4.1.3). La dimension en épaisseur de la zone poreuse ne varie pas. L'influence de la convection du gaz sur la surface du PA6,6 est prépondérante devant la température initiale. Au-delà de l'absence d'effet sur la prise de masse relevé (chapitre 3§1.2), l'étude du gradient de porosité démontre que l'effet amortissant du substrat, sur la construction du dépôt, est un effet longue distance induit par la surface du substrat.

En revanche, l'effet de la température de gaz porteur est à nouveau mis en avant. Le passage de 200°C à 250°C mène aussi à une élévation de la couche poreuse d'interface. Cette partie sur l'influence du préchauffage a permis d'ajouter des échantillons aux paramètres de gaz porteur différents.

On peut noter que la différence de hauteur de dépôt entre le paramètre 2 et 2,5MPa de pression et 250°C de température de gaz porteur n'est pas marquée malgré les différences de prise de masse relevées au chapitre 3. Cette absence de différence dans la hauteur des dépôts pourrait trouver son origine de part le caractère localisé de l'observation de coupes métallographiques. Les analyses de gradient devraient être réalisées sur plusieurs coupes de dépôt.

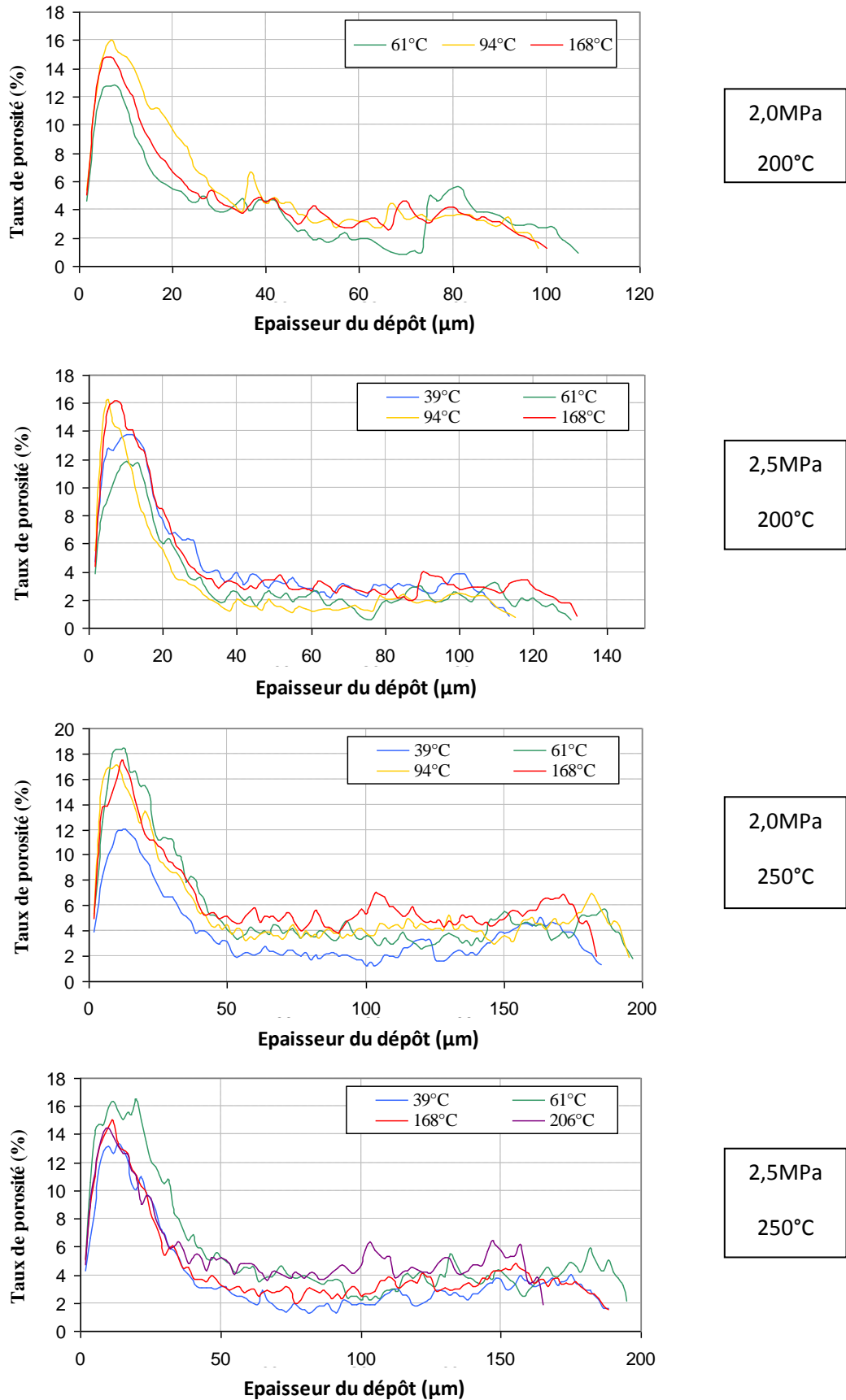


Figure 4.61 : Gradient de porosité pour différentes températures initiales du substrat et 4 paramètres pression/température de gaz porteur différent.



### 4.3 Etapes de construction du dépôt

La réalisation de dépôt sur polymère est caractérisée par une faible cohésion de particule à proximité de l'interface. Il existe une hauteur de dépôt, variable suivant la température de gaz porteur, pour laquelle le dépôt devient dense (chapitre 4§4.2). Plusieurs projections, avec augmentation graduelle de débit, permettent de décomposer les étapes de la construction du dépôt. La même démarche est appliquée avec un substrat plus familier en cold spray, puisque métallique en aluminium.

Un balayage de débit allant de  $0,5 \text{tr.min}^{-1}$  à  $8 \text{tr.min}^{-1}$  est effectué. L'optimum de paramètre soit  $2,5 \text{MPa}/250^\circ\text{C}$  est choisi pour une distance de projection de 40mm. Il n'a pas été possible de descendre à des débits plus faibles en raison d'une mauvaise coulabilité de la poudre.

Les micrographies montrent la construction du dépôt (figure 4.63). Il est difficile de déterminer, par simple observation microstructurale, la hauteur pour laquelle survient la transition entre la zone poreuse et la zone dense. En effet, les valeurs inférieures à  $1 \text{tr.min}^{-1}$  sont régulièrement sujettes à des bouffées brusques de poudres rendant les interprétations difficiles. La comparaison avec le substrat aluminium montre que le dépôt sur ce dernier est dense. La hauteur des dépôts semble plus faible.

Un regard localisé sur la zone d'interface montre une déformation conséquente des particules d'aluminium quand le substrat est en aluminium (figure 4.62). Le dépôt est alors dense. Lorsque le substrat est en PA6,6, les particules restent relativement intactes et le dépôt est plus poreux. La confrontation des deux microstructures de dépôt confirme que la microstructure poreuse proche de l'interface est bien induite par l'emploi d'un substrat de nature polymère.

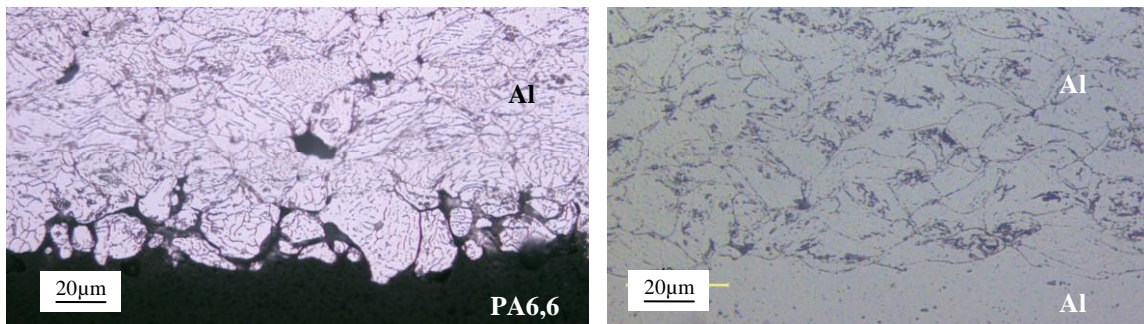


Figure 4.62 : Comparaison de la base d'un dépôt d'aluminium attaqué chimiquement sur un substrat PA6,6 et sur un substrat aluminium.

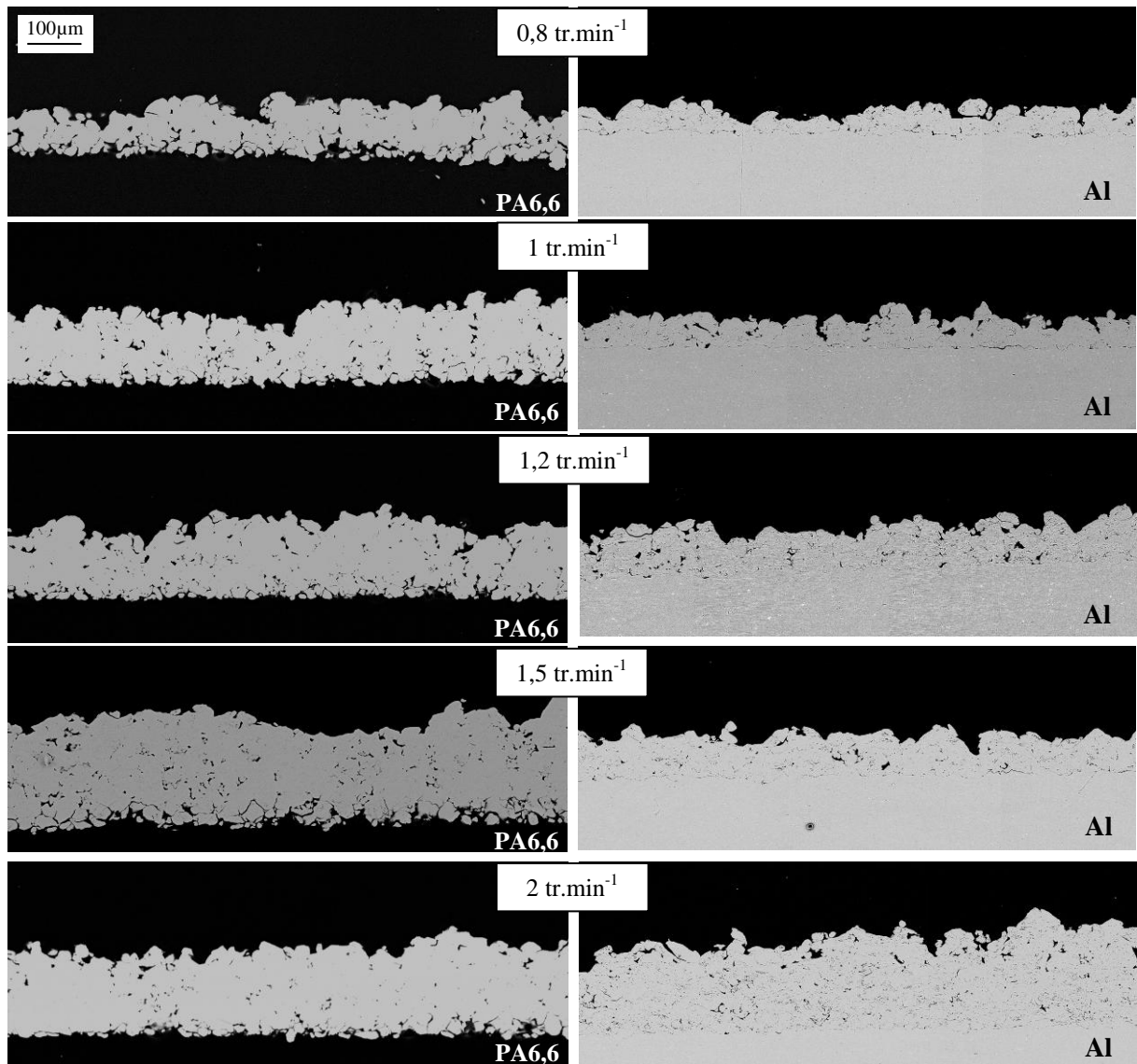


Figure 4.63 : Evolution de la morphologie du dépôt pour différents débits de poudre 0,8 - 1 - 1,2 - 1,5 - 2 tr.min<sup>-1</sup>.

La prise de masse des échantillons suite à la variation du débit de projection est relevée. Dans le cas d'un substrat en PA6,6, la progression de celle-ci n'est pas linéaire (figure 4.64). Dans un premier temps, l'augmentation du débit mène vers une augmentation forte de la prise de masse. Ensuite cette évolution diminue, la prise de masse devient de moins en moins élevée. Cela vient en contradiction avec les observations microstructurales puisque la zone à faible cohésion laisse penser à un taux de rebond plus élevé donc une prise de masse moins élevée lorsque l'influence à longue distance du substrat est présente.

Une comparaison avec l'utilisation d'un substrat métallique en aluminium est effectuée. La prise de masse sur ce dernier est linéaire. Elle est inférieure à celle sur PA6,6. Pour un faible débit de poudre donnant une faible épaisseur de dépôt, la prise de masse est plus forte sur un substrat polymère que sur l'aluminium. A partir d'un seuil de débit, la pente devient identique à celle avec le substrat métallique. Autrement dit, la construction du dépôt passe par une épaisseur où la prise de masse relative devient identique entre les deux substrats. Cette constatation



souligne, à nouveau, un effet à longue distance du substrat sur la construction du dépôt. Ce seuil est estimé autour de  $1 \text{ tr.min}^{-1}$  de débit.

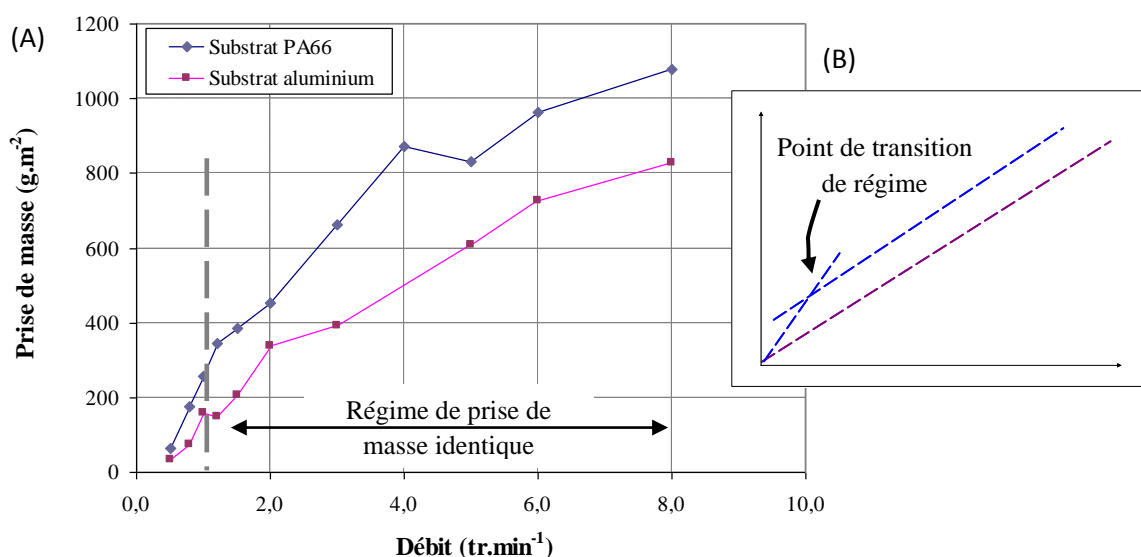


Figure 4.64 : Prise de masse d'un dépôt d'aluminium sur substrat en PA6,6 et en aluminium pour différents débits de poudre (A), Schéma d'évolution de la prise de masse (B).

Deux hypothèses sont avancées pour expliquer la prise de masse différente suivant le substrat employé :

- Sur PA6,6, la faible cohésion des particules laisse penser que le taux de rebond est élevé donc la prise de masse est faible dans ces premières étapes. Cependant, il faut prendre en compte l'effet amortissant du substrat. Ce dernier va diminuer l'énergie de rebond. Le rebond d'une particule est la différence entre l'énergie d'adhérence d'une particule et l'énergie de retour élastique. Même si les particules ne sont pas ou peu cohésives entre elles, l'énergie de rebond diminuant, elles vont moins rebondir ;

- La morphologie irrégulière des particules. Sur un substrat plus rigide en aluminium, la particule s'écrase et perd de son caractère irrégulier. La couche créée tend à être plane. Les particules arrivant ultérieurement adhèrent ou rebondissent. Si, comme c'est le cas pour le substrat PA6,6, les particules conservent leur morphologie irrégulière, le relief de la première couche est très irrégulier et peut empêcher l'évacuation des particules rebondissant.

#### 4.4 Discussion sur la cohésion de particules

Une fois qu'une couche de particules est ancrée dans le substrat, l'étape de construction du dépôt débute. Un contact particule/particule permet cette construction par accumulation. La cohésion des particules est approximative dans un premier temps. Le taux de porosité proche de l'interface est, en effet, relativement élevé (entre 10% et 20%). A partir d'une distance qui a été définie et qui est propre à la température du gaz porteur (30 $\mu$ m pour 200°C et 60 $\mu$ m pour 250°C), une microstructure plus dense réapparaît (<5%). Le manque de cohésion dans cette zone est avancé comme le point de fragilité du dépôt. A ce titre, et comme cette zone est atypique en cold spray, la suite de la discussion est orientée sur la zone poreuse d'interface.

Deux hypothèses peuvent expliquer l'existence d'une zone poreuse :

- La zone poreuse est induite par un effet à longue distance du substrat jouant un rôle amortissant. L'énergie cinétique de l'impact d'une particule est transférée à la particule sous-jacente mais aussi au substrat situé sous cette dernière. Le cas extrême d'une température trop forte (300°C de consigne de gaz porteur/250°C en surface de PA6,6) élimine l'étape de construction (chapitre 3§1.1.1). Le substrat est trop ramolli et ainsi ne constitue pas un support assez rigide pour permettre à deux particules de se lier l'une à l'autre lors de l'impact (figure 4.64). Une partie de l'énergie de cohésion est absorbée à l'impact ;
- La morphologie de surface de la première couche de particule est plus rugueuse lorsque la température de gaz porteur est élevée. La construction du dépôt ne se fait plus sur la même surface de référence. L'empilement des particules peut se trouver changé. A partir d'un seuil, la morphologie de surface devient uniforme et propice à un taux de porosité plus bas.

L'hypothèse d'une contribution des deux phénomènes est avancée. De plus, l'hypothèse d'une épaisseur limite à partir de laquelle l'effet amortissant du substrat devient négligeable est posée. Au-delà, le dépôt retrouve une structure dense. Les propriétés thermomécaniques du substrat conditionnent l'épaisseur de cette zone. Lorsque la température de buse est plus élevée, l'épaisseur de la zone poreuse est augmentée (figure 4.65).

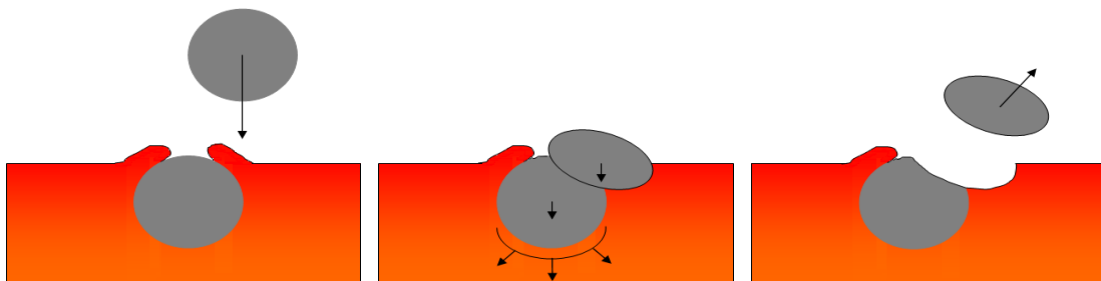


Figure 4.64 : Schéma illustrant l'absorption de l'énergie d'impact par le substrat sous-jacent.

La particule de morphologie irrégulière joue un rôle dans l'ancrage mécanique de la couche poreuse. Cette hypothèse pourrait expliquer, en partie, le rendement supérieur induit par l'utilisation d'un substrat polymère par rapport à un métallique. Bien qu'elles subissent un effet amortissant du substrat défavorable à leur cohésion, elles restent imbriquées de part leur morphologie très irrégulière

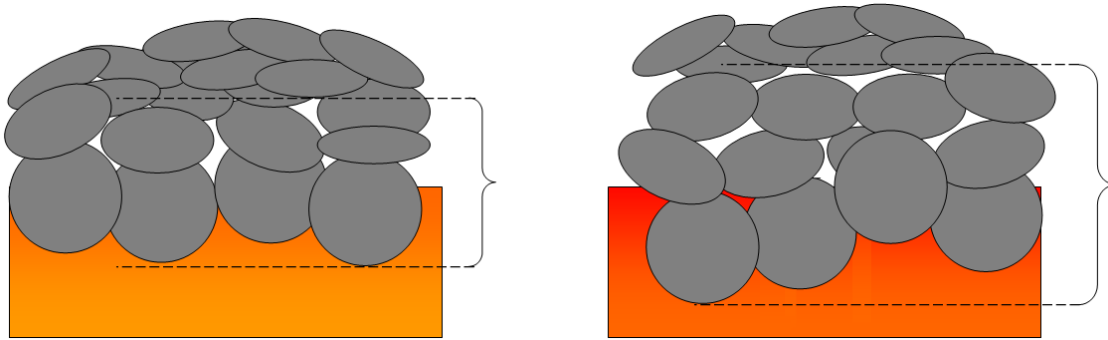


Figure 4.65 : Schéma illustrant la variation de l'épaisseur de la zone poreuse d'interface avec la température de substrat.

## 5 Conclusion

Cette étude a permis de mettre en avant certaines particularités d'un dépôt d'aluminium sur polymère. Le déroulement de la projection se déroule en deux temps : la pénétration des particules puis la cohésion interparticulaire. Ces deux phénomènes sont discutés plus amplement en partie 3.4 et 4.4 de ce chapitre. De manière générale, une microstructure atypique est mise en avant (figure 4.66). Trois points en particulier sont à relever :

- La liaison mécanique d'un dépôt d'aluminium sur PA6,6 est régie par la pénétration de la particule. Un retour de matière polymère, par écoulement ou élasticité, englobe et sertit la particule ;
- La zone de liaison entre le dépôt et le substrat est une interface épaisse mêlant aluminium et polymère ;
- L'utilisation d'un substrat polymère conduit à un dépôt peu cohésif à proximité de l'interface. La conséquence est la présence de porosité allant au-delà de la dizaine de pour cent dans cette zone. L'épaisseur de cette zone est dépendante de la température de gaz porteur. Plus elle est élevée, plus la zone poreuse est épaisse (dans la limite de la température de fusion du PA6,6). Un effet amortissant du polymère est avancé comme responsable de ce manque de cohésion.

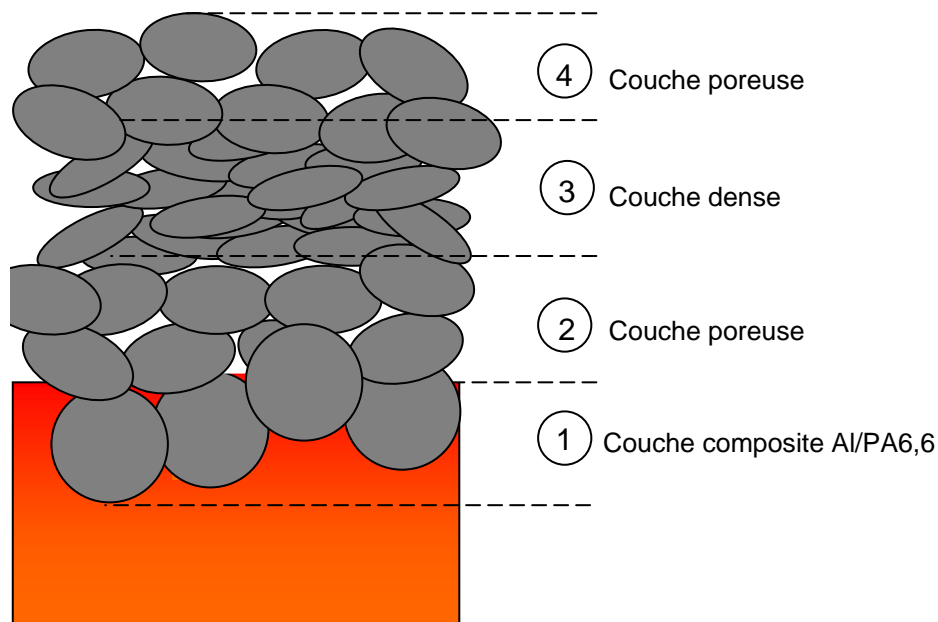


Figure 4.66 : Schéma illustrant la morphologie d'un dépôt cold spray de particules métalliques sur substrat polymère.

L'obtention d'une bonne liaison entre le dépôt et le substrat est assurée lorsqu'il y a un ancrage mécanique suffisant des particules formant la base pour l'étape de construction du dépôt ainsi qu'une bonne cohésion des premières particules. Pénétration et cohésion sont régies par des mécanismes antagonistes. La pénétration est favorisée par le ramollissement du polymère alors que la capacité aux particules d'assurer leur cohésion entre elles demande un substrat rigide. Un juste milieu doit être trouvé entre ces deux phénomènes pour assurer la constitution d'une première couche assez ancrée et d'autre part d'assurer une bonne étape de construction de dépôt sur une première couche stabilisée.

Dans l'état actuel, La zone définie à forte porosité est avancée comme étant le point faible du dépôt. La forte porosité sur le pourtour de la particule proche du substrat peut contribuer à la défaillance en adhérence du dépôt. La caractérisation de l'adhérence au chapitre 6 permettra de statuer quant au comportement à la rupture des dépôts.

De plus, il se pose la question de l'optimisation de la microstructure afin d'assurer un meilleur ancrage et/ou éliminer cette porosité. La voie procédée ayant été balayée, d'autres voies sont à explorer. Parmi, celles-ci, il est relevé :

- l'utilisation d'une morphologie de surface de substrat adaptée. Différents traitement de surface post-projection et leur impact sur l'adhérence des dépôts est étudiée au cours du chapitre 6 ;

- l'utilisation de cold spray assisté d'un laser [BRA09] pourrait permettre d'avoir un échauffement très localisé et rapide permettant de ne pas entraîner une détérioration du polymère. La pénétration de la particule pourrait également s'en trouver augmentée. La solidification rapide du polymère englobant la particule permettrait d'éviter le phénomène d'amortissement. La zone d'interface serait plus cohésive. ;

- l'utilisation de laser comme post-traitement de densification de dépôts. Ce dernier peut être utilisé pour la densification de revêtements polymères [DEM12]. La microstructure des dépôts devient plus dense mais il se pose la question de la cohésion réelle des particules entre elles. S'agit-il d'une densification mécanique ou des liaisons plus intimes entre particules sont créées par ce moyen ?

Ces principales observations ont été mises en avant grâce à différentes démarches utilisant des méthodes classiques ou d'autres plus originales :

- La pénétration des particules est abordée avec l'étude de splat. Devant l'impossibilité d'obtenir une quantification de la hauteur de pénétration, l'artifice de la rugosité d'interface est amené. Cette rugosité montre une légère influence des paramètres de projection sur la microstructure de l'interface ;

- L'étude de la cohésion de l'interface est appréhendée par celle du gradient de porosité dans l'épaisseur du dépôt. Une comparaison avec un substrat aluminium met en évidence une transition de régime de croissance du dépôt dans le cas du substrat PA6,6.

## Chapitre 5

### Liaison métallurgique entre un dépôt de titane et un substrat en TA6V





## Introduction

Cette partie est ciblée sur la liaison entre un dépôt métallique et un substrat de même nature obtenue par projection cold spray. L'écart de dureté entre les matériaux limite la déformation du substrat, ce dernier étant 60% plus dur que la particule. La composante mécanique de la liaison est ainsi volontairement minimisée. La zone de contact entre le dépôt de titane pur et un substrat plus dur en TA6V est étudiée. Des liaisons de type métallurgique sont attendues puisque les matériaux sont, tous deux, à base de titane.

L'impact haute vitesse induit par le procédé cold spray engendre une déformation de la particule et, dans une moindre mesure, du substrat. La conséquence de cet impact est donc, en premier lieu, d'ordre mécanique. Cette déformation sévère provoque des phénomènes d'ordre physico-chimique et plus exactement métallurgique, à l'interface des deux corps. Ces interactions sont une composante essentielle de l'adhérence des dépôts en cold spray. Ces relations de cause à effet dessinent la trame de ce chapitre, décomposant les différentes étapes menant vers la liaison métallurgique. Ces étapes sont présentées pour le cas de particules élémentaires.

Généralement cantonnée aux poudres allant jusqu'à 50 $\mu\text{m}$  de diamètre, cette étude cold spray emploie des particules atypiques en cold spray puisqu'allant jusqu'à 210 $\mu\text{m}$  de diamètre. Elle permettra de clarifier l'influence d'une poudre de fort diamètre sur la capacité à créer la liaison métallique. De nombreuses comparaisons entre une taille arbitraire de 15 $\mu\text{m}$  et 150 $\mu\text{m}$  parsèment cette partie.

Une première partie porte un regard macroscopique sur les dépôts précédemment élaborés. Il s'agit de replacer la liaison entre la particule et le substrat dans son contexte d'ensemble, de la localiser à l'échelle du dépôt. Cette partie mène le lecteur vers une dimension plus locale de la liaison. Il s'agit d'une transition d'échelle permettant de s'approcher de la définition de la liaison entre un dépôt et un substrat obtenu par cold spray.

Une deuxième partie détermine les conditions initiales à l'impact de la poudre de titane. Ce sont ces facteurs, tels que la vitesse et la température de la particule et la température du substrat, qui définissent la liaison. Ces paramètres sont obtenus via l'utilisation de moyens expérimentaux par DPV2000, ainsi que par une approche analytique. Le parallèle entre conditions d'impact et granulométrie est souvent abordé, la taille des particules imposant l'énergie apporté à l'impact.

Ayant acquis les valeurs physiques initiales de l'impact, la partie déformation, donc mécanique, est abordée dans un troisième temps au travers de l'observation de particules élémentaires projetées.

Un modèle numérique est ensuite développé dans une quatrième partie pour accéder à la phénoménologie de l'impact ainsi qu'aux valeurs de déformation et de température atteintes à l'interface.

C'est lors de la cinquième partie que la physico-chimie d'ordre métallurgique de la liaison est analysée. Les observations deviennent nanométriques avec l'utilisation de la microscopie en transmission.

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>165</b>
<b>1 DEFINITION MACROSCOPIQUE DE L'INTERFACE.....</b>	<b>168</b>
1.1 A L'ECHELLE DU DEPOT .....	168
1.2 DESCRIPTION A L'ECHELLE DE LA PARTICULE.....	169
1.3 APPROCHE D'UNE DEFINITION MACROSCOPIQUE DE L'INTERFACE .....	171
<b>2 PARAMETRES PHYSIQUES DE L'IMPACT .....</b>	<b>172</b>
2.1 DETERMINATION DE LA VITESSE D'IMPACT.....	172
2.1.1 Répartition des particules en nombre .....	172
2.1.2 Répartition de la vitesse de particule.....	173
2.1.3 Relation entre vitesse et taille de particule .....	175
2.1.4 Dispersion granulométrique mesurée par DPV 2000.....	176
2.2 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE PARTICULE A L'IMPACT .....	178
2.2.1 Détermination de la vitesse de particule par voie numérique.....	178
2.2.2 Comparaison de la vitesse simulée avec la vitesse expérimentale.....	178
2.2.3 Détermination de la température de particule par voie numérique .....	180
2.3 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT A L'IMPACT .....	181
2.4 CONCLUSION INTERMEDIAIRE.....	182
<b>3 DEFORMATION MACROSCOPIQUE A L'IMPACT DE PARTICULES ELEMENTAIRES... 183</b>	<b>183</b>
3.1 MORPHOLOGIE DES SPLATS.....	183
3.1.1 Particules grossières.....	183
3.1.2 Particules fines.....	185
3.2 ETUDE DES REBONDS .....	187
3.2.1 Morphologie des cratères de rebond.....	187
3.2.2 Rendement de projection de la 1 <sup>ère</sup> couche rebond .....	188
3.2.2.1 Méthode .....	188
3.2.2.2 Rendement de 1 <sup>ère</sup> couche.....	189
3.3 TAUX D'ECRASUREMENT.....	191
3.3.1 Méthode.....	191
3.3.1.1 Préparation par coupe .....	191
3.3.1.2 Méthode pour l'étude du taux d'écrasement par profilométrie optique .....	192
3.3.1.3 Méthode pour l'étude du taux d'écrasement par micrographie MEB .....	192
3.3.2 Taux d'écrasement en fonction de la position dans le jet.....	193
3.3.3 Taux d'écrasement en fonction de la granulométrie.....	194
3.3.4 Conclusion intermédiaire.....	194
<b>4 SIMULATION DE L'IMPACT D'UNE PARTICULE.....</b>	<b>196</b>
4.1 PRESENTATION DU MODELE .....	196
4.1.1 Méthode de calcul .....	196
4.1.2 Propriétés des matériaux et loi de comportement.....	197
4.2 VALIDATION DU MODELE D'IMPACT .....	199
4.2.1 Validation qualitative.....	199
4.2.2 Validation quantitative du modèle .....	201
4.2.2.1 Définition de la fin d'impact.....	201
4.2.2.2 Comparaison des taux d'écrasement.....	202
4.2.3 Discussion .....	203
4.3 DEROULEMENT DE L'IMPACT .....	204
4.3.1 Evolution morphologique.....	204
4.3.2 Approche énergétique de l'impact .....	205

4.3.3	<i>Température et déformation en fin d'impact</i> .....	206
4.3.4	<i>Evolution de la température et de la déformation au cours du temps</i> .....	208
4.3.4.1	Méthode et limites.....	208
4.3.4.2	Evolution de la température locale en fonction du temps .....	210
4.3.4.3	Evolution de la température et déformation locale maximale.....	211
4.3.4.4	Evolution de la vitesse de déformation .....	212
4.3.5	<i>Effet du frottement</i> .....	214
4.3.6	<i>Discussion sur le déroulement de l'impact</i> .....	215
4.4	INFLUENCE DES CONDITIONS D'IMPACT .....	217
4.4.1	<i>Influence de la vitesse d'impact</i> .....	217
4.4.1.1	Influence de la vitesse sur la morphologie du splat .....	217
4.4.1.2	Influence des conditions d'impact sur la répartition énergétique de l'impact .....	218
4.4.1.3	Evolution des températures et déformations locales en fonction des conditions d'impact.....	219
4.4.2	<i>Influence de la température initiale de la particule</i> .....	221
4.4.2.1	Influence de la vitesse sur la morphologie du splat .....	221
4.4.2.2	Influence des conditions d'impact sur la répartition énergétique de l'impact .....	222
4.4.2.3	Evolution des températures et déformations locales en fonction des conditions d'impact.....	223
4.4.3	<i>Influence de la température du substrat</i> .....	224
4.4.3.1	Influence de la température initiale du substrat sur la morphologie du splat.....	224
4.4.3.2	Influence des conditions d'impact sur la répartition énergétique de l'impact .....	225
4.4.3.3	Evolution des températures et déformations locales en fonction des conditions d'impact.....	226
4.4.4	<i>Conclusion sur l'impact des conditions initiales</i> .....	227
4.5	DISCUSSION SUR LA SIMULATION A L'IMPACT DE PARTICULE .....	228
4.5.1	<i>Limite de la loi de Johnson-Cook</i> .....	229
4.5.2	<i>Limite de la formulation de frottement</i> .....	230
4.5.3	<i>Importance d'un critère d'adhésion</i> .....	230
<b>5</b>	<b>APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'IMPACT .....</b>	<b>232</b>
5.1	PRESENTATION DE LA LAME MINCE .....	232
5.1.1	<i>Prélèvement de lame mince</i> .....	232
5.1.2	<i>Description générale</i> .....	232
5.2	ÉTUDE MICROSTRUCTURALE .....	233
5.2.1	<i>Etude microstructurale de la particule</i> .....	233
5.2.2	<i>Changement microstructuraux dans le substrat</i> .....	237
5.3	ÉTUDE DE L'OXYDE D'ORIGINE.....	240
5.3.1	<i>Oxydation de la particule</i> .....	240
5.3.2	<i>Oxydation du substrat</i> .....	241
5.4	ÉTUDE DES ZONES D'INTERFACE.....	242
5.4.1	<i>Zone centrale de l'interface</i> .....	243
5.4.2	<i>Zone latérale gauche de l'impact</i> .....	247
5.4.3	<i>Zone latérale droite de l'impact</i> .....	251
5.4.4	<i>Langnette de matière latérale</i> .....	252
5.5	DISCUSSION .....	254
5.5.1	<i>Conséquences physico-chimiques de l'impact</i> .....	255
5.5.2	<i>Conséquences du rebond</i> .....	256
	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>257</b>

## 1 Définition macroscopique de l'interface

Différentes échelles d'observation sont adoptées pour la description générale de la liaison. La première est macroscopique correspondant à l'échelle du dépôt dans son ensemble. La seconde est une observation plus locale à l'échelle de la particule.

### 1.1 A l'échelle du dépôt

La projection de titane sur substrat TA6V conduit à un dépôt poreux (Chapitre 3§2). Dans le cas de la poudre grossière (Figure 5.1) comme de la poudre fine (Figure 5.2), les particules en contact avec le substrat sont espacées par de la porosité. La liaison dépôt/substrat est ainsi discontinue. Ce mauvais remplissage est différent suivant la granulométrie employée. Les particules inhabituellement grosses conduisent à davantage de porosité à l'interface. La longueur et la fréquence de contact sont donc fonction de la granulométrie utilisée. Le contact réel entre les particules et le substrat ne correspond pas à la surface totale de la zone projetée.

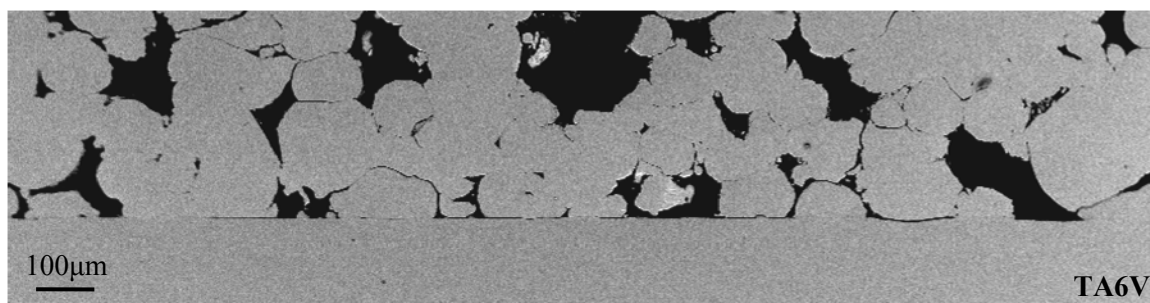


Figure 5.1 : Micrographie MEB de la zone proche de la transition substrat /dépôt dans le cas de l'utilisation de poudre grossière.

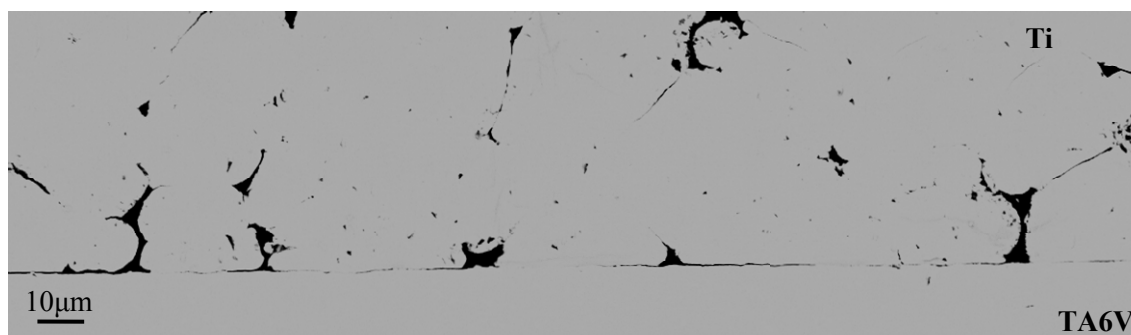


Figure 5.2 : Micrographie MEB de la zone proche de la transition substrat/dépôt dans le cas de l'utilisation de poudre fine.

Dans d'autres cas, les particules peuvent présenter un bon contact avec le substrat mais une mauvaise cohésion avec le reste du revêtement (figure 5.3). L'empilement au-dessus de ces particules est tel qu'il y a formation d'un pont. La particule est donc majoritairement voire totalement isolée du dépôt. Si la description de l'interface s'effectue en suivant le substrat et en comptabilisant la longueur de contact, cette particule est à inclure. Cette démarche surestime la longueur de contact. Ajouter une notion de continuité avec le dépôt enrichit la définition de l'interface.

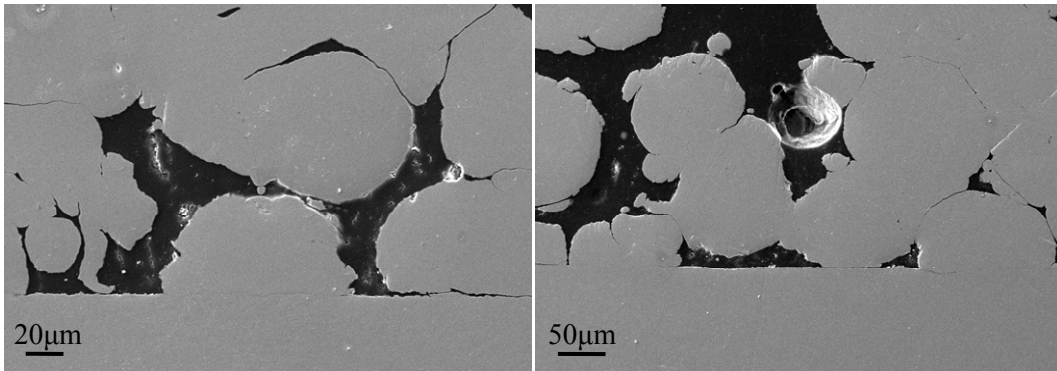


Figure 5.3 : Cas particulier où une particule n'assure pas la continuité avec le dépôt.

## 1.2 Description à l'échelle de la particule

Une description plus microscopique montre que la projection sur TA6V de particules de titane induit une déformation de la particule. La présence fréquente d'une discontinuité avec le substrat est à noter pour les deux poudres employées (figure 5.4). La liaison n'est pas réalisée donc ne participe pas à l'adhérence du dépôt. L'écart relevé peut donc provenir d'un défaut de vitesse ne conduisant pas à une bonne liaison et au phénomène de rebond qui s'ensuit. Cette partie étant purement descriptive, une partie sur le rebond est donnée ultérieurement (Chapitre 5§3.2).

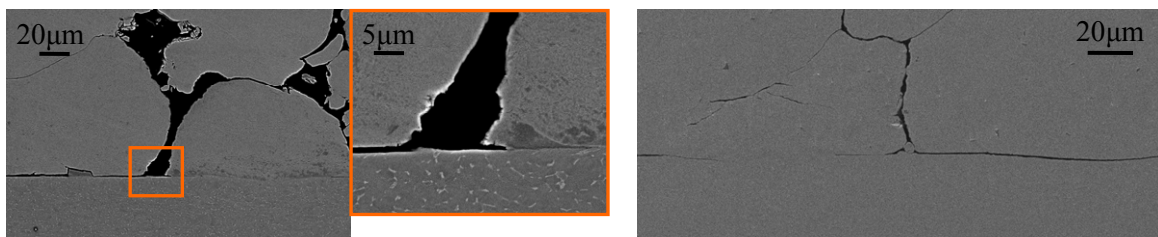


Figure 5.4 : Détail de particules présentant un bon contact avec le substrat ou présentant une discontinuité.

La construction du dépôt donc l'arrivée de particules sur celles préalablement déposées, peut provoquer une déformation de la particule précédente (figure 5.5). Dans un cas, la particule est fortement déformée par les particules arrivant ultérieurement. Dans l'autre, la particule garde une partie de sa sphéricité. Les particules arrivant dans un deuxième temps ne déforment pas la particule précédemment déposée.

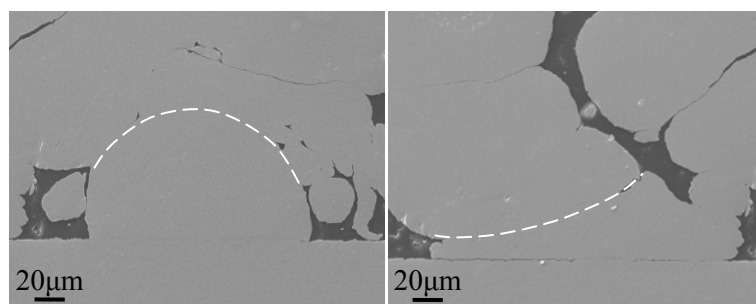


Figure 5.5 : Détail d'un contour de particule n'ayant pas (A) ou ayant (B) été déformé par une particule arrivant ultérieurement.



Une attaque chimique au réactif de « Kroll » révèle la microstructure après impact (figure 5.6). Une orientation et un allongement des grains dans la particule de titane est visible proche de l'interface, sur une dizaine de microns. Cette microstructure est induite par une déformation intense. Elle est caractéristique du cisaillement adiabatique. Au dessus de cette zone, la microstructure redevient équiaxe et en aiguilles, similaire à celle de la poudre initiale.

Les impacts successifs de particules induisent également des changements microstructuraux. Lorsque la particule déjà déformée subi à nouveau, lors de la construction du dépôt, une forte déformation (figure 5.6-A), la microstructure présente des marques de cisaillement adiabatique sur l'ensemble de son épaisseur. Les deux particules ayant subi une intense déformation fait que la cohésion entre elles est favorable. Un autre cas, plus minoritaire, est celui où la particule est déformée seulement par l'impact avec le substrat (figure 5.6-B). Les particules ultérieures ne possèdent pas assez d'énergie pour déformer celle déjà sur le substrat. Néanmoins, elles se déforment et entourent la particule avec une continuité apparente en coupe (Figure 5.5-A).

L'attaque chimique révèle également la présence, ce qui est supposé être, de l'oxyde. Un liseré blanc est visible entre la particule et le substrat. Bien qu'extrêmement fin, en général un oxyde en surface de poudre est inférieur à 10nm, différents phénomènes favorisent son observation. Par exemple, l'attaque chimique creuse le pourtour métallique donnant une observation en profondeur.

Cet oxyde montre que le contact entre les deux matériaux n'est pas réalisé. Sa présence est inhérente à la projection de matériaux métalliques. Suivant les conditions de projection donc l'énergie de l'impact, l'oxyde peut se fragmenter ou non [GOL11]. Si celui-ci se fragmente, le contact entre les deux matériaux est permis et conduit à des interactions métallurgiques. L'éjection de matière lors de l'impact peut avoir également un effet d'évacuation de l'oxyde.

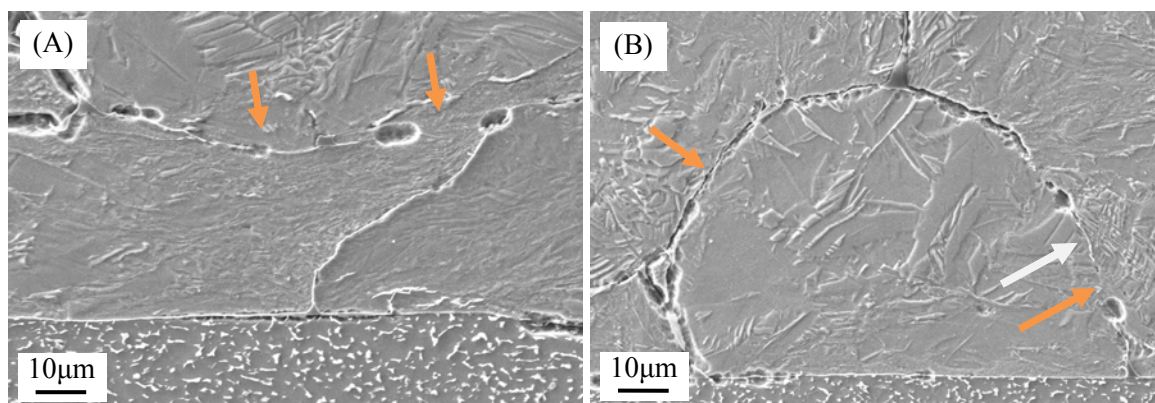


Figure 5.6: Micrographie MEB en coupe après attaque chimique du dépôt.

Le liseré d'oxyde est également présent aux interfaces particule/particule mais de façon discontinue (indiqué par des flèches blanches sur la figure 5.6). Une continuité de matière est visible dans certaines zones indiquées en orange. L'oxyde s'est fragmenté lors du choc et a conduit à une supposée bonne interaction métallurgique. La figure A présente une ligne d'oxyde entre deux particules latérales, l'impact ultérieur ayant rabattu de la matière sur celle adjacente. L'énergie à l'impact est suffisante pour déformer la particule et ainsi éliminer la porosité. Néanmoins, l'énergie résiduelle ne permet pas de fragmenter la ligne d'oxyde. La cohésion latérale est inférieure à celle dans le sens de la hauteur du dépôt [OGA08].

### 1.3 Approche d'une définition macroscopique de l'interface

Deux échelles peuvent être adoptées afin de définir l'interface de particule de titane sur TA6V projeté par cold spray. L'échelle macroscopique, c'est-à-dire celle du dépôt dans son ensemble, mène à définir l'interface comme étant discontinue. Cette discontinuité peut provenir soit :

- d'un mauvais remplissage de particule, la discontinuité étant induite alors par des macro-porosités ;
- de ponts conduisant à une mauvaise continuité dans la hauteur du dépôt. Le contact particule/particule dans la hauteur du dépôt n'est alors pas assuré.

Lorsqu'un regard plus local est adopté, à l'échelle de la particule individuelle, la définition de l'interface évolue à nouveau. Des particules peuvent présenter un espacement avec le substrat, autrement dit présenter une mauvaise liaison. Différents comportements peuvent exister au sein de la même particule. Des zones semblent adhérentes, d'autres non.

Les parties développées par la suite dans ce chapitre sont ciblées sur ce dernier point. Quels sont les cas où la continuité avec le substrat est assurée ? En effet, un éclairage est à apporter concernant les phénomènes amenant à cette continuité entre une particule et le substrat. Et si la continuité est réalisée, quelle est la nature de ce contact ?



## 2 Paramètres physiques de l'impact

La projection thermique s'appuie sur l'apport de poudre, possédant de l'énergie soit sous forme cinétique soit sous forme de chaleur, sur un substrat. La projection cold spray privilégie l'apport d'énergie cinétique à celui de chaleur. La connaissance de la vitesse de particule est donc primordiale et a fait l'objet de nombreuses études liées au développement d'outils de mesure [FUK08] [JOD05]. La température, que ce soit de la particule ou du substrat, bien que relayée au deuxième plan, n'en garde pas moins une forte influence sur la capacité de déformation des matériaux lors de l'impact [YIN13]. Les paramètres vitesse et température sont donc nécessaires pour évaluer les conditions initiales d'impact.

- La vitesse est accessible de façon expérimentale grâce à l'utilisation du DPV2000, système présenté dans le chapitre 2 ;
- La température des poudres n'est pas accessible expérimentalement. Un modèle analytique présenté au chapitre 1 est employé ;
- La température du substrat est issue de sources bibliographiques [YIN11].

Ces mesures sont réalisées pour une pression et une température de 3MPa et 600°C, la distance de projection étant de 40mm. La buse employée est la 24TC préalablement décrite en partie 2. Ces paramètres résultent de la détermination de l'optimum de rendement (Chapitre 3). Ils correspondent au maximum de pression et de température possible pour le cold spray Kinetic 3000 utilisé.

### 2.1 Détermination de la vitesse d'impact

La vitesse de particule est dépendante de la position dans le jet cold spray [GIL99]. Un profil de vitesse en fonction de la position est réalisé pour jauger cette différence pouvant influencer sur les conditions à l'impact. Il est nécessaire de préciser qu'à contrario de la projection sur pièce, la mesure de vitesse est effectuée ici sans substrat. L'onde de choc du gaz (chapitre 1§5.1.2) ralentissant la vitesse des particules n'est pas intégrée à la mesure. Cette mesure de vitesse est donc une surestimation de la vitesse réelle avant impact. Cette surestimation est dépendante de la taille de la particule, les particules les plus grosses étant moins freinées par l'onde de choc sur le substrat.

L'obtention de la vitesse d'impact exploite les données acquise via le DPV2000. L'acquisition est réalisée soit au centre du jet, soit par cartographie de jet. Dans ce dernier cas, un balayage de jet de 9x9mm<sup>2</sup> est programmé pour la poudre fine et la poudre grossière. Le pas de mesure est de 1,5mm pour un temps d'acquisition de 15s par point.

#### 2.1.1 Répartition des particules en nombre

Les cartographies issues du balayage permettent d'avoir une vision de la répartition en nombre de particule dans le flux cold spray (figure 5.7). Le nombre de particules hors champ de mesure est faible (<200). Il est inférieur à 10% du nombre de particules mesuré dans la zone maximale. Ce critère des 10% est considéré comme séparant la zone utile de la zone négligeable. La quasi-totalité du flux est ainsi mesuré et est évalué à un diamètre d'environ 9mm pour les particules grossières et d'environ 10mm pour les particules fines.

Le flux de particule est différent suivant la granulométrie de poudre utilisée. Les particules fines présentent un plateau homogène en nombre. Les particules grossières sont mieux réparties selon une gaussienne. Une explication vient de la position du point d'injection de poudre. Celui-ci est situé au centre de la buse cold spray. Du fait d'une inertie plus faible, les particules fines sont plus assujetties à être déviées vers l'extérieur que les particules possédant une inertie supérieure. Cette répartition de particule induit la formation d'un cône dans le cas d'un dépôt stationnaire [Li03].

La répartition en nombre permet également de déterminer le centre du jet. Il correspond au point central de la zone hachurée sur la figure 5.1. Ses coordonnées sont utiles pour l'exploitation ultérieure des vitesses de particules.

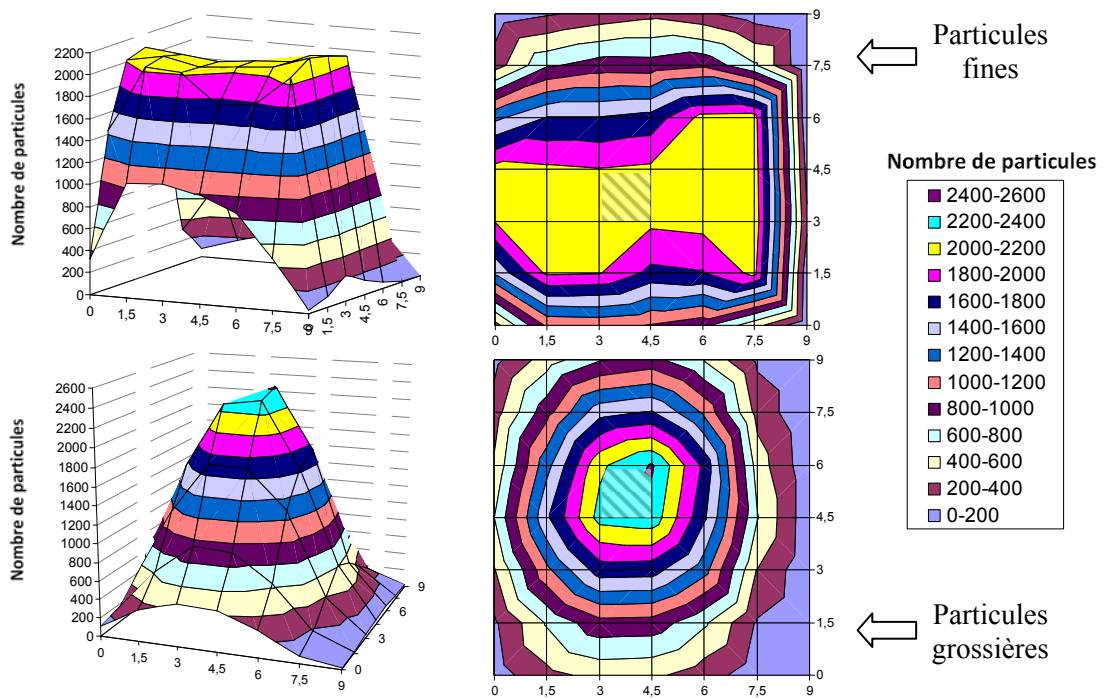


Figure 5.7 : Vue 3D et vue plane de la cartographie des particules de titane fine (en haut) et grossière (en bas) dans un jet cold spray.

### 2.1.2 Répartition de la vitesse de particule

De la même manière que pour la répartition en nombre, la cartographie des vitesses dans le flux cold spray est réalisée (figure 5.8). Les particules fines atteignent, dans la zone centrale, des vitesses nettement plus rapides ( $720\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) que les particules grossières ( $560\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

La répartition dans le flux est relativement identique suivant les deux granulométries. Dans le cas de la poudre fine, les vitesses sont les plus élevées au centre du jet et diminuent en se rapprochant vers le bord. Dans le cas de la poudre grossière, certaines zones de bordure montrent la même tendance, c'est-à-dire une diminution de la vitesse avec l'éloignement par rapport au centre. Par contre, les zones les plus extrêmes présentent une vitesse nettement supérieure à celle du centre. Cette zone n'est pas prise en compte, elle n'est que faiblement représentative du fait d'un nombre très faible de particules.

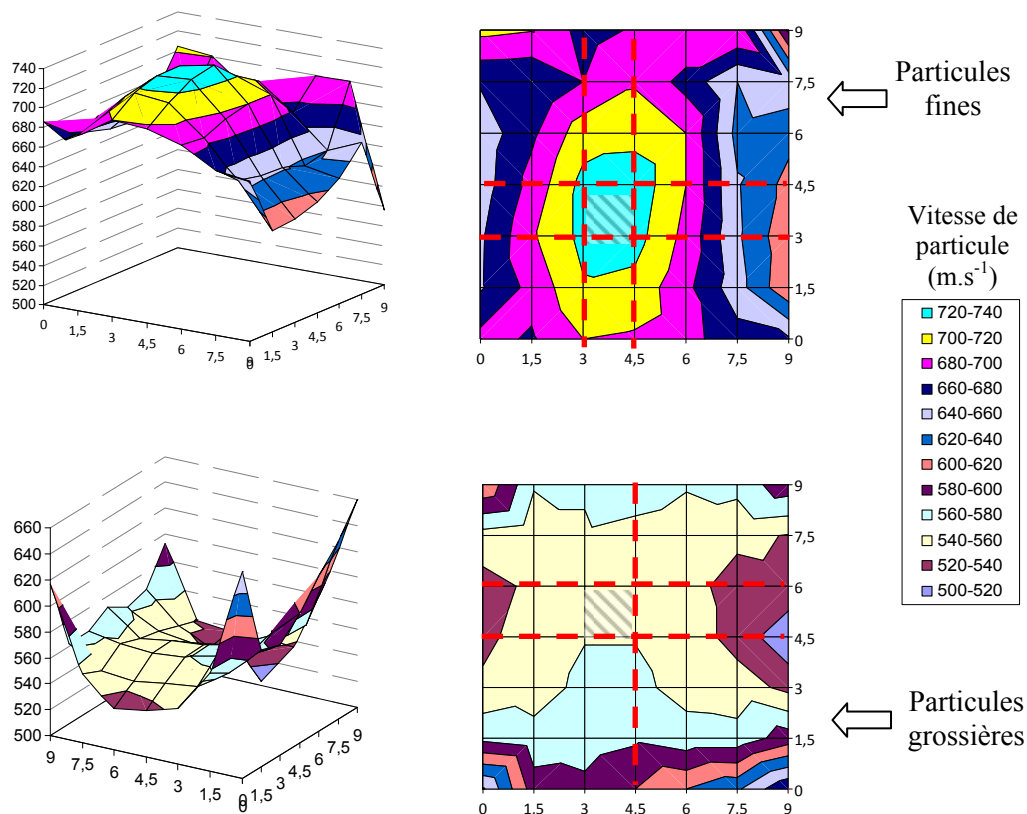


Figure 5.8 : Cartographie de la vitesse de poudre de titane fine (A) et grossière (B).

La zone centrale du jet est préalablement déterminée (repérée sur la figure 5.9). Le profil de vitesse est effectué par l'intermédiaire de la moyenne des 4 lignes limitrophes à cette zone centrale. Il en résulte un profil de vitesse en fonction de la position dans le jet, décrivant la vitesse du bord au centre du jet. La zone en extrême bordure, ne possédant que peu de particules, est ôtée du profil de vitesse (en rouge sur la figure 5.9).

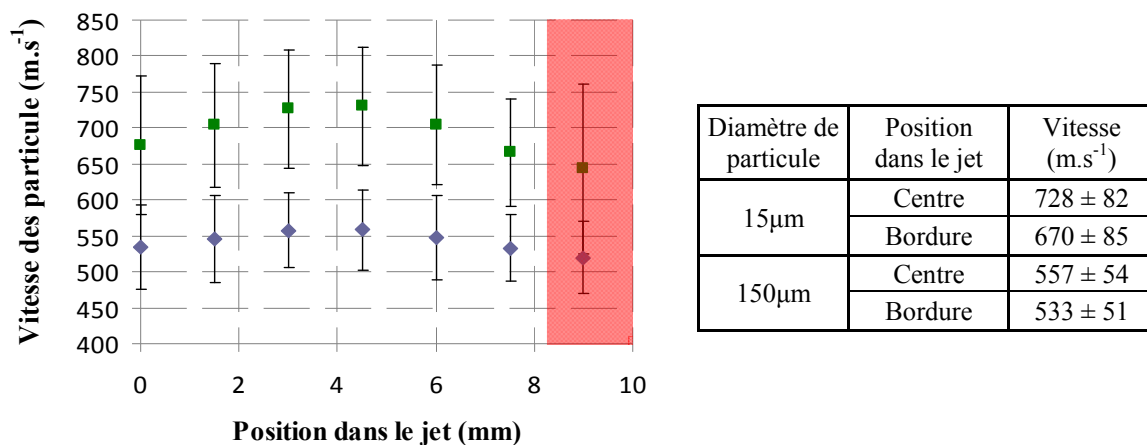


Figure 5.9 : Profil de vitesse de particules fines et grossières.

Les particules grossières atteignent  $560\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  au centre du jet pour atteindre  $530\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  en périphérie. Les particules fines possèdent une vitesse plus élevée, égale à  $730\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  au centre et  $660\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  en périphérie. Cette variation de vitesse est bien connue en cold spray [GIL99] [GUE09] et est provoquée par un ralentissement, par frottement, du flux gazeux sur les parois de la buse. La décroissance de la vitesse est plus marquée pour la poudre fine.

### 2.1.3 Relation entre vitesse et taille de particule

Sur la figure 5.10 est présent l'ensemble des particules détectées par le DPV2000 sur le point central de coordonnées (4,4) pour la poudre fine et (4,5) pour la poudre grossière.

Pour la poudre grossière, la répartition de vitesse en fonction de la taille de particule montre une baisse de la vitesse puis une vitesse constante en fonction de la taille de particule. Entre  $5$  et  $70\mu\text{m}$ , la vitesse décroît de façon progressive puis devient constante entre  $70$  et  $200\mu\text{m}$ . Pour la poudre fine, la décroissance de vitesse est continue passant progressivement de  $800$  à  $600\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La dispersion est plus étendue pour les particules de petit diamètre que pour des particules grossières. Une proportion faible, voire nulle dans le cas de la poudre Raymor, de particule supérieure à  $60\mu\text{m}$  de diamètre ne dépasse pas les  $1000\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

On peut noter que de la même manière que dans le cas des mesures de vitesses acquises pour les particules d'aluminium (chapitre 4§2.1), la valeur de sortie de la vitesse n'est pas analogique. Plus la vitesse est élevée, plus l'écart entre deux valeurs de sortie de vitesse mesurée est augmenté. Autrement dit, plus la vitesse est élevée, plus l'incertitude de mesure est grande. Par exemple, l'incertitude est de  $74\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des vitesses de plus de  $1000\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  alors qu'elle n'est que de  $9\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

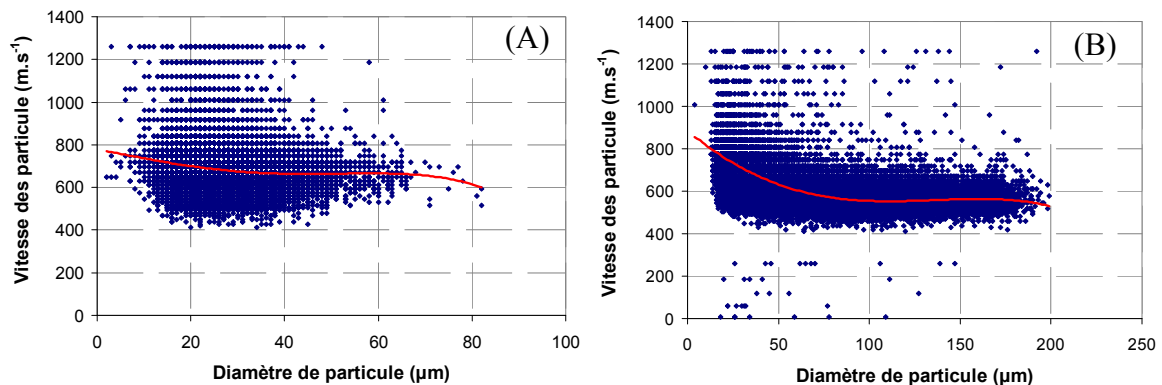


Figure 5.10 : Relation diamètre-vitesse sur l'ensemble des particules mesurées par DPV2000 pour la poudre fine (A) et la poudre grossière (B).

Une comparaison de la dispersion en vitesse est réalisée pour une particule de 15 $\mu\text{m}$  provenant des deux lots de poudre ainsi que pour une particule de 150 $\mu\text{m}$  (figure 5.11). Ces diamètres de particule ainsi que les valeurs de vitesse associées, sont utilisés comme condition initiales dans la modélisation de l'impact (chapitre 5§4). La taille de particule sélectionnée est à  $\pm 2\mu\text{m}$  pour augmenter leur nombre et être statistiquement plus représentatif. Entre 500 et 1000 particules sont étudiées.

Pour une particule de 15 $\mu\text{m}$ , la vitesse moyenne est de  $690\pm 90\text{m.s}^{-1}$  dans le cas d'une poudre fine et de  $747\pm 100\text{m.s}^{-1}$  dans le cas d'une poudre provenant du lot de poudre grossière. La particule de 150 $\mu\text{m}$  voit sa vitesse diminuer pour être située autour de  $540\pm 40\text{m.s}^{-1}$ . La forte dispersion granulométrique de la poudre grossière et donc la vitesse plus faible des particules à fort diamètre, ne gêne pas le vol des particules plus fines. La vitesse mesurée est, en effet, plus élevée que lorsque les fines sont projetées seules.

La dispersion de vitesse déjà préalablement citée est aussi mise en évidence par cette voie. La largeur à mi-hauteur est nettement plus conséquente pour les particules de 15 $\mu\text{m}$  que pour celles de 150 $\mu\text{m}$ .

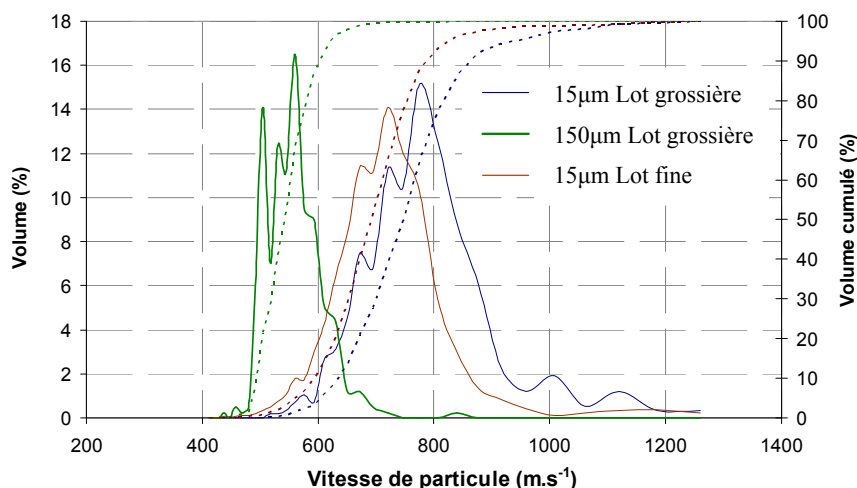


Figure 5.11 : Répartition de vitesse pour une particule de 15 $\mu\text{m}$  et de 150 $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.4 Dispersion granulométrique mesurée par DPV 2000

Afin de vérifier si la démarche d'acquisition de vitesse de particule ne privilégie pas une certaine taille de particule, la granulométrie est observée sur les mesures du point central. La comparaison avec les mesures par granulométrie laser ne montre plus la même répartition puisqu'un pic autour de 160 $\mu\text{m}$  est observable (figure 5.12). Ce pic pourrait trouver son origine dans la présence de satellites sur la poudre. Ces satellites influencent les signaux récoltés par le DPV2000 en provoquant une différence de marche dans l'allure trapézoïdale du signal. Si cette différence de marche est faible et n'entraîne pas le rejet de la mesure alors le diamètre de la particule est surestimé. Ces satellites expliquent ce pic sur la courbe. Il n'est pas visible en granulométrie laser. En effet, cette méthode est fondée sur la théorie de Mie et de Fraunhofer [CHA96], le volume diffracté est associé à un diamètre sphérique équivalent. Deux particules collées peuvent donc être associées à la même particule possédant un diamètre supérieur aux deux

les constituants. Une représentation schématique de l'interprétation de la taille de particule est donnée pour les deux méthodes en figure 5.13.

Le pic en nombre via la granulométrie laser se situe entre les deux pics donnés par le DPV2000. Ce résultat est cohérent avec les méthodes employées par le DPV2000 et par la granulométrie laser. L'absence de satellite (cas de la poudre fine) donne une bonne correspondance entre les deux techniques d'analyse. Les mesures de vitesse réalisées sont considérées comme valides.

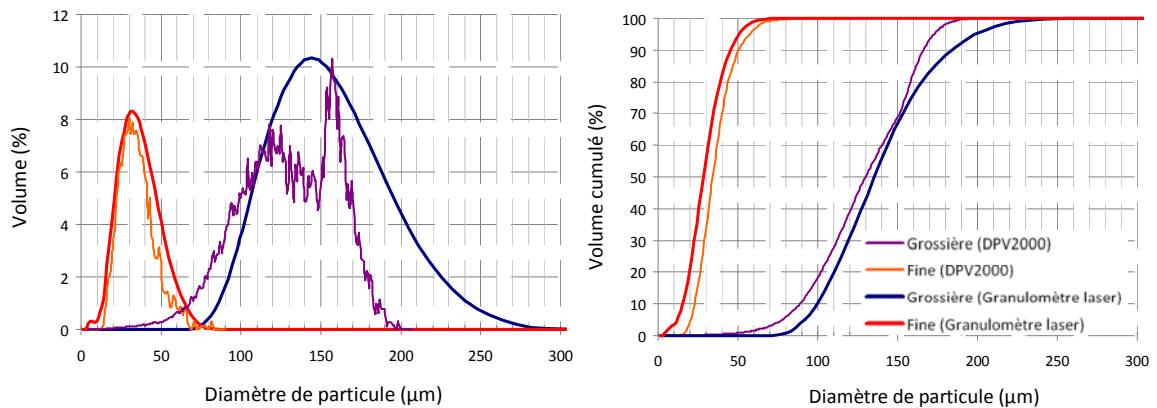


Figure 5.12 : Comparaison de la granulométrie mesurée par DPV 2000 et granulométrie laser.

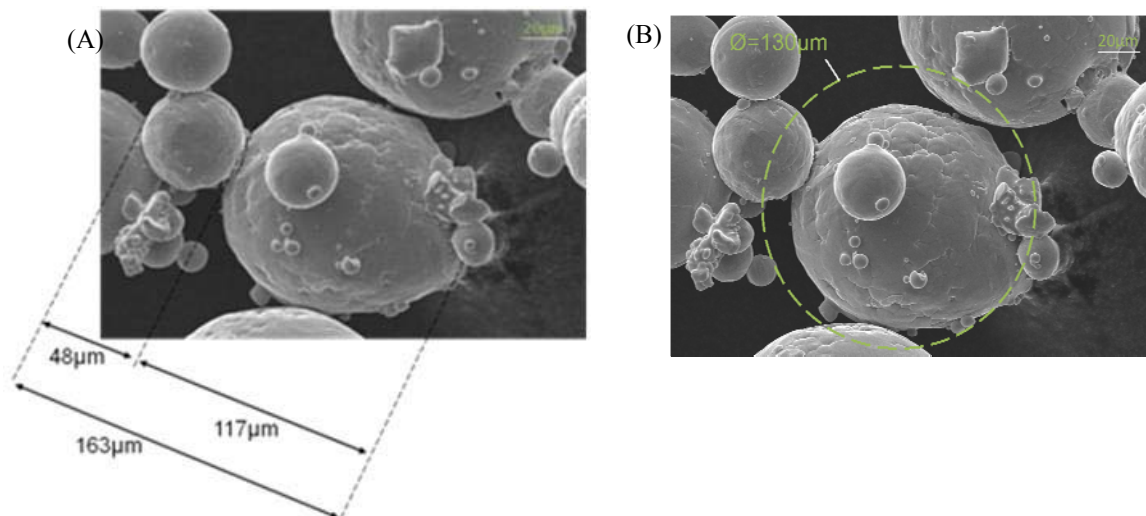


Figure 5.13 : Illustration de la méthode de calcul de taille de particule issue par le DPV2000 (A) et par la granulométrie laser (B) dans le cas de particules avec satellites.

## 2.2 Détermination de la température de particule à l'impact

L'influence de la température de particule avant impact est un sujet peu étudié en cold spray. Pourtant, la variation des propriétés mécaniques avec la température a un effet prépondérant sur la capacité de déformation des métaux et de ce fait sur les dépôts résultants de la projection cold spray. Il est possible de trouver, depuis peu sur le marché, des dispositifs de préchauffage de poudre avant projection. Le peu d'études pourrait provenir du fait qu'aucun dispositif expérimental courant ne permet d'obtenir cette donnée. Par exemple, la température est trop basse pour que le rayonnement thermique soit détecté par le DPV2000. La température d'une particule avant impact ne peut être obtenue que par la voie de la simulation.

L'utilisation du modèle 1D isentropique présenté au chapitre 1 permet d'estimer cette température. Elle est tributaire du temps de vol et donc de la vitesse de particule également déterminée par le modèle. Une comparaison entre vitesse expérimentale et numérique est effectuée.

### 2.2.1 Détermination de la vitesse de particule par voie numérique

La simulation montre que lorsque la taille d'une particule diminue, celle-ci est animée d'une vitesse de plus en plus élevée en sortie de buse (figure 5.14). Le phénomène d'inertie est moins prononcé dans le cas d'une poudre fine que dans le cas d'une poudre grossière. L'inertie joue sur la vitesse à la fois dans la phase accélératrice du jet mais aussi dans la zone proche du substrat. En effet, la zone d'onde de choc induite par le substrat a pour effet une décélération de la vitesse des particules. Les plus fines étant les plus affectées. De nombreuses études décrivent le comportement de particules en vol [HEL06] [DYK 98] [KAI07].

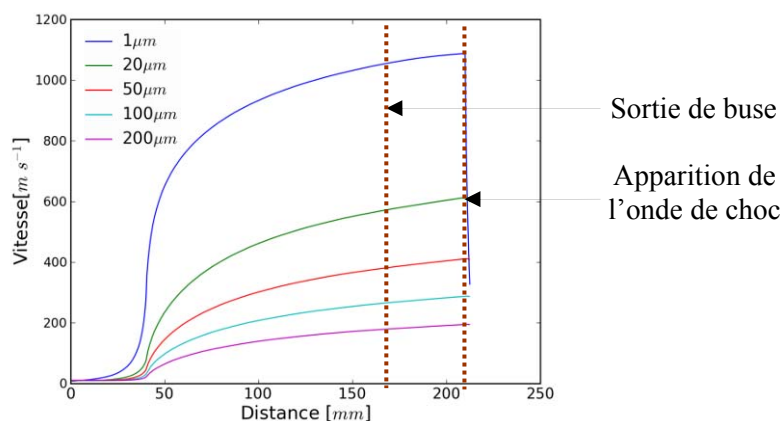


Figure 5.14 : Vitesse simulée de particule de titane de différentes granulométries dans une buse 24TC.

### 2.2.2 Comparaison de la vitesse simulée avec la vitesse expérimentale

Afin d'être comparées aux données expérimentales, les données de vitesse par simulation sont acquises sans l'expression de décélération induit par l'onde de choc du flux gazeux sur le substrat. En effet, la mesure de vitesse de projection par le DPV2000 ne peut se dérouler que sans substrat afin de se situer à la distance de projection utilisée pour l'élaboration des dépôts.



La vitesse calculée numériquement ne correspond pas aux mesures expérimentales. L'écart entre la vitesse numérique et celle expérimentale augmente avec la taille des particules (figure 5.15). Cet écart atteint  $350\text{m.s}^{-1}$  pour un diamètre de particule de  $200\mu\text{m}$ . Cet écart reste du même ordre de grandeur avec l'utilisation de deux formulations différentes régissant le coefficient de traînée ( $C_d$ ). Ces deux formulations : celle de Carlson et Hoglund (CH) et celle de Clift et al. (CGW) sont présentées chapitre 1§5. Les deux formulations du coefficient de traînée donnent un résultat semblable pour la vitesse des particules. Seul un écart relativement faible est visible pour des particules entre  $20\mu\text{m}$  et  $100\mu\text{m}$ . L'écart maximal, dans cette zone, est alors de  $100\text{m.s}^{-1}$ . Pour un diamètre inférieur ou supérieur, l'écart des vitesses calculées est plus minime.

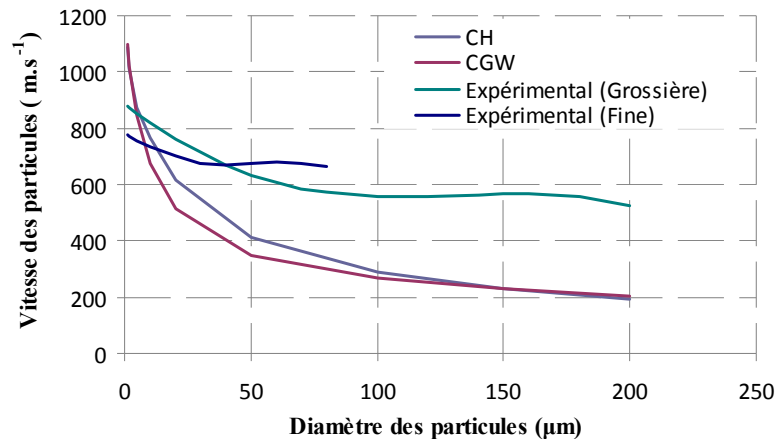


Figure 5.15 : Comparaison entre vitesse simulée et expérimentale de la vitesse de particule en fonction de leur taille.

L'écart de vitesse mesuré est surprenant puisque c'est, en partie, sur la base de ce ralentissement théorique élevé que les particules de fort diamètre granulométrique ( $>100\mu\text{m}$ ) sont exclues pour l'utilisation de dépôts en cold spray. L'emploi de particules fines se justifie également par une recherche de dépôts denses. Diverses hypothèses ou composantes peuvent expliquer un écart entre simulation et expérimentation :

- Le modèle utilisé n'intègre pas certaines perturbations dans le flux gazeux cold spray notamment en sortie de buse. En effet, le modèle 2D axisymétrique utilisé par Jodoin et al. [JOD05] intègre ces perturbations qui ralentissent la vitesse des particules de l'ordre de 20%. Basé sur leurs résultats, la simulation utilisée ici est surestimée. Cette tendance conduit vers un écart plus important entre simulation et expérimental ;

- Les effets de bord tendent à diminuer la vitesse simulée. Cet effet éloigne encore la simulation de l'expérimentation ;

- Une attention particulière est portée sur l'expression du coefficient de traînée, seul terme dans l'équation de mouvement, issu d'une formulation empirique. Certaines expressions de  $C_d$  dépendent du régime dans lequel le flux se trouve donc du nombre de Reynolds. Ce dernier est fonction de la taille de la particule. La particule induit une perturbation du flux gazeux d'autant plus élevée que son diamètre est grand. Le nombre de Reynolds atteint des valeurs importantes (23000) dans le cas de particules de  $200\mu\text{m}$ . Ce nombre élevé est obtenu pour des temps très courts. Malgré un nombre de Reynolds très élevé et le passage d'un régime laminaire à un régime turbulent, celui-ci reste dans le domaine de validité des formulations des deux coefficients de traînée utilisés.

### 2.2.3 Détermination de la température de particule par voie numérique

La température de la particule est considérée comme homogène. Elle est donnée grâce à la relation de transfert thermique en régime de convection forcée (chapitre 1§5.1). La température de la particule dépend de sa vitesse puisque le transfert thermique s'effectue pendant son temps de vol. Elle est aussi dépendante du régime dans lequel se trouve le flux puisque dépendante du nombre de Nusselt.

La partie convergente de la buse engendre un réchauffement plus prononcé des particules fines que celles de forte taille (figure 5.16). A vitesse quasiment égale dans cette zone, la chaleur est dispersée dans un volume de matière plus important dans le cas de poudre à fort diamètre, expliquant cette différence de température. La partie divergente du jet est soumise à une forte détente des gaz entraînant une chute de la température de particule pendant cette séquence de vol. Les vitesses étant supérieures dans cette zone, cet effet est plus marqué pour les particules fines puisqu'elles ont un ratio surface/volume plus élevé.

Deux effets physiques, liés à la dimension des particules, sont relevés antagonistes dans l'évolution de la chaleur d'une particule en vol :

- La diminution de la vitesse avec la taille conduit à une exposition au flux plus longue donc une augmentation de la température ;
- L'augmentation du diamètre de la particule conduit à une diminution de la température moyenne du fait d'un volume de matière plus important.

Le deuxième effet est prépondérant puisqu'il y a décroissance de la température moyenne de la particule avec l'augmentation de sa taille. La température passe en effet de 725K à 508K pour une particule de 5 $\mu$ m et de 200 $\mu$ m respectivement. L'utilisation des deux lois régissant le coefficient de trainée ne mène pas à des différences de vitesses suffisantes pour avoir un effet sur la température de la particule.

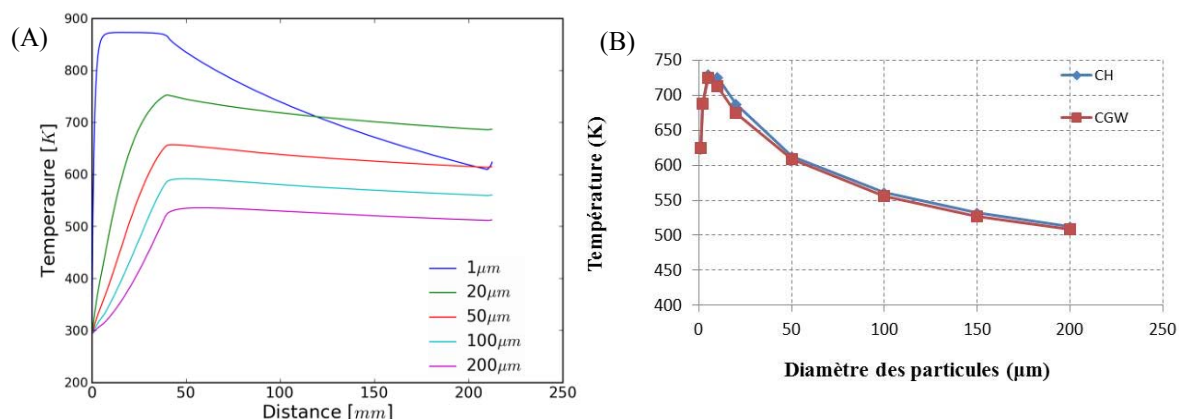


Figure 5.16 : Effet de la granulométrie sur la température de la particule dans la buse (A) et à l'impact (B).

### 2.3 Détermination de la température du substrat à l'impact

Le substrat est l'antagoniste de la particule à l'impact. Ses propriétés mécaniques, donc sa déformation, sont liées à la température atteinte par ce dernier lors de la projection cold spray. L'effet de la température du substrat n'est pas encore clair. Celle-ci peut mener à une augmentation ou à une diminution du rendement suivant les matériaux employés [LEG07].

La répartition de chaleur en cours de projection d'un substrat titane a été étudiée par Yin et al. [YIN11] par voie expérimentale avec l'utilisation de thermocouples et numérique. Les conditions de projection sont différentes de celles retenues pour cette étude avec une pression de 2,7MPa et une température de gaz porteur de 678K. La température est maximale au centre du jet (625K) pour décroître graduellement de façon radiale et axiale (figure 5.17). La bordure de jet, c'est-à-dire à 5mm du centre, atteint 475K.

Une évaluation de la température simple de substrat est réalisée, fondée sur les résultats précédents. L'évolution de la température de substrat est considérée proportionnelle à la température de gaz porteur. Une température de 600°C de gaz porteur (878K) conduit à une température de 800K au centre et de 600K en bordure de jet. Cette approximation, à défaut de donner une température précise, permet de déterminer un ordre de grandeur à la température radiale du substrat.

La température du substrat induite par le flux gazeux cold spray provoque également un gradient de température dans la direction axiale, c'est-à-dire dans l'épaisseur du substrat.

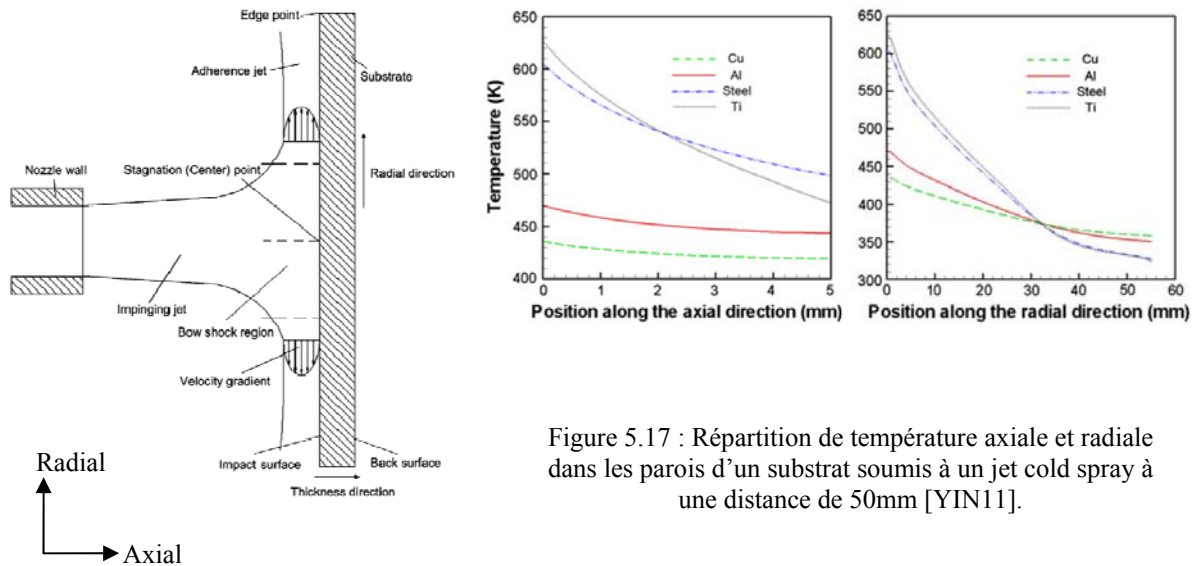


Figure 5.17 : Répartition de température axiale et radiale dans les parois d'un substrat soumis à un jet cold spray à une distance de 50mm [YIN11].

## 2.4 Conclusion intermédiaire

Cette partie a dressé un état des lieux des conditions d'impact en les quantifiant de manière expérimentale, numérique ou via la bibliographie. Ces informations servent de socle pour l'interprétation des résultats des différentes parties suivantes.

Parmi les principaux résultats dégagés, il est relevé une forte incohérence entre les vitesses expérimentales et simulées. Cela dénote un phénomène qui n'est pas pris en compte dans la simulation isentropique 1D. Les particules de taille élevée sont animées d'une vitesse d'impact beaucoup plus élevée que ce que les études bibliographiques. Un plateau à vitesse constante est visible entre 100 $\mu\text{m}$  et 150 $\mu\text{m}$ . A vitesse identique, la particule de 150 $\mu\text{m}$  sera dotée d'une énergie cinétique plus élevée et pourrait engendrer des liaisons de façon privilégiée.

La vitesse critique est déterminée pour le lot de poudre grossières, celle-ci est égale à 560 $\text{m.s}^{-1}$ . Elle est nettement inférieure aux valeurs issues de la littérature qui situe la gamme de vitesse critique entre 700 et 900 $\text{m.s}^{-1}$ . Cette fourchette de vitesse a, néanmoins, été fixée pour une taille de particule de 25 $\mu\text{m}$ . Compte-tenu de la forte dispersion de la taille de ce lot de poudre et des vitesses plus élevées pour les particules les plus fines, cette vitesse critique est différente suivant la taille.

Enfin, il a été isolé les conditions initiales à l'impact pour deux tailles de particules : 15 $\mu\text{m}$  et 150 $\mu\text{m}$  (Tableau 5.1). Ces conditions d'impact sont utilisées comme paramètres d'entrée dans la simulation de l'impact partie 4.

Tableau 5.1: Conditions d'impact pour deux tailles de particules.

Conditions initiales d'impact	$\text{Ø}15\mu\text{m}$	$\text{Ø}150\mu\text{m}$
Vitesse d'impact	690 $\text{m.s}^{-1}$	540 $\text{m.s}^{-1}$
Température de la particule	700K	600K
Température de surface du substrat		
- au centre du jet	800K	800K
- en bordure de jet	600K	600K

## 3 Déformation macroscopique à l'impact de particules élémentaires

La réalisation d'un dépôt se déroule en deux temps et passe par une première étape où la particule entre en collision avec le substrat. Ce premier contact régit une propriété de premier plan en projection thermique : la tenue mécanique de l'assemblage. La projection de particules élémentaires, pour aboutir à des « splats », permet d'étudier le comportement individuel à l'impact. Les différentes grandeurs physiques déterminées auparavant de façon expérimentale ou analytique (chapitre 5§2) sont intégrées dans la description des splats. Ces derniers font l'objet d'une étude, tout d'abord qualitative, via une description morphologique. S'ensuit l'introduction de critères quantitatifs : le taux d'écrasement et le taux de rebond.

Un passage à très faible débit de poudre ( $0,3 \text{ tr. min}^{-1}$ ) couplé à une vitesse d'éclairage rapide ( $300 \text{ mm. s}^{-1}$ ) permet de récolter des splats sur le substrat (figure 5.18). La projection est effectuée pour les paramètres menant au plus haut rendement : 3MPa de pression et  $600^\circ\text{C}$  de température de gaz porteur. La distance de projection est de 40mm.

La largeur de bande de splats mesurée fait environ 10mm pour les deux types de poudres utilisés. Cette largeur correspond à la valeur de 9mm retenue par le DPV2000 pour la poudre grossière et de 10mm pour la poudre fine.

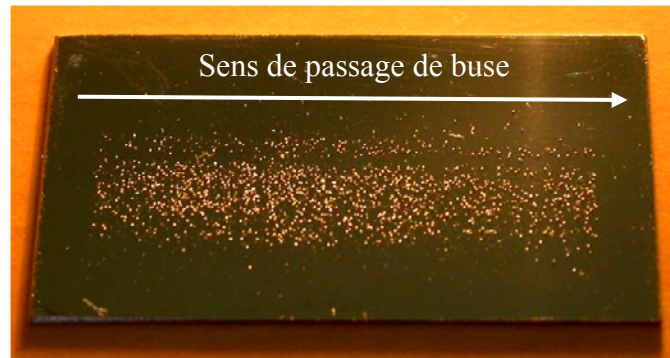


Figure 5.18: Cliché macroscopique de splats de titane déposés sur substrat TA6V de  $50 \times 25 \text{ mm}^2$ .

### 3.1 Morphologie des splats

#### 3.1.1 Particules grossières

Les particules grossières projetées subissent différents niveaux de déformation suivant leur position sur la plaque. Les particules en bordure de jet étant animées d'une vitesse, donc d'une énergie à l'impact plus faible, sont moins déformées. Pour une localisation spatiale identique, différents degrés de déformation de particule sont présents. Les dispersions de la vitesse mesurées à l'impact en sont l'origine. La figure 5.19 présente trois particules de diamètre initial supérieur à la centaine de microns. Leur déformation peut se cantonner à une faible zone de la sphère ou provoquer un élargissement au niveau de la base. Un écart de vitesse de  $150 \text{ m. s}^{-1}$  à l'impact (chapitre 5 §2.2.1) peut être à l'origine de cet écart.

Au plus près de l'interface, un bourrelet de matière est discernable. Un écoulement de matière a eu lieu lors de l'impact (figure 5.19-A' et B') et a été chassée de façon latérale.

Des ponts de matière métallique sont également visibles entre les particules et le substrat lorsque ces dernières ont légèrement rebondi (figure 5.19-C'). L'énergie de rebond a provoqué un décollement de la particule. Ce rebond s'est traduit par une rupture de liaisons métalliques visibles au travers de l'apparition de zone de ductile. L'énergie de rebond n'a pas été suffisante pour provoquer son rebond complet. La particule est présente mais son adhérence est fragilisée.

Des ponts peuvent également se situer en extrême périphérie de particule (figure 5.19-D). Des jets de matière à l'impact ont trouvé écloison en surface libre et lient la particule au substrat. La présence de ce jet de matière est associée au phénomène de cisaillement adiabatique [SCH06]. Il semble provenir de la particule plutôt que du substrat.

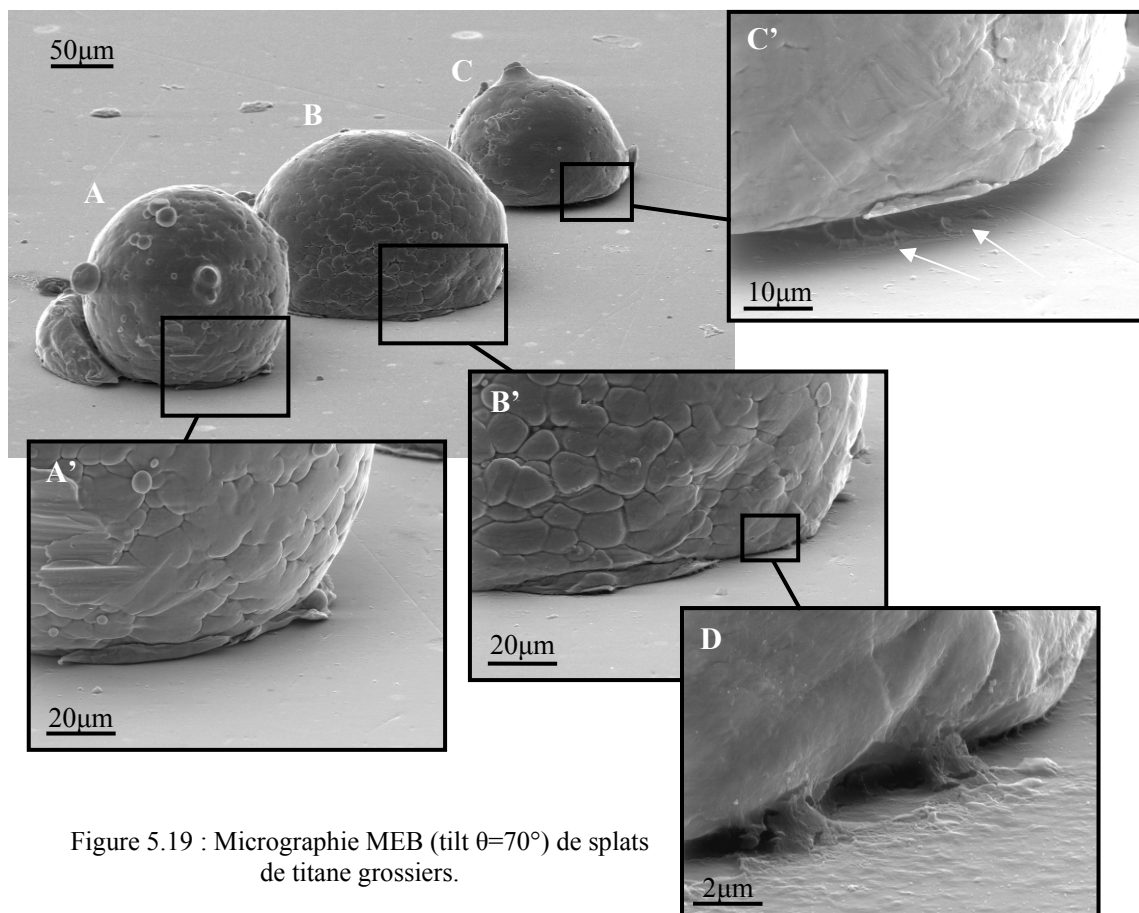


Figure 5.19 : Micrographie MEB (tilt  $\theta=70^\circ$ ) de splats de titane grossiers.

L'observation en coupe permet un autre regard. Il n'y a pas de déformation apparente du substrat, le substrat reste plan (figure 5.20). La contrainte exercée par la particule ne dépasse donc pas la limite élastique du TA6V. L'énergie cinétique est absorbée par la déformation plastique de la particule exclusivement. Cette déformation provoque une élévation de température du fait du caractère dynamique de l'impact. Il y a variation des propriétés mécaniques locales au sein de la particule. Deux phénomènes s'opposent : l'écrouissage et l'adoucissement induit par la température. Ce dernier est prépondérant proche du substrat puisqu'un écoulement de matière est visible sur la périphérie des particules. La contrainte exercée lors de l'impact a chassé la matière vers la périphérie du splat (figure 5.20 A-C).



En détail de la figure 5.20-C, une ligne assimilée à l'oxyde de la particule de titane est visible. L'histoire de l'écoulement est complétée par cette observation, puisque cette ligne d'oxyde localisée sur le pourtour de la poudre initiale se retrouve entourée par le métal. L'écoulement de matière s'est donc fait de manière latérale et a remonté sur la bordure de la particule. Cet écoulement est schématisé par une flèche verte sur la micrographie MEB.

La particule peut présenter une discontinuité de contact avec le substrat. Un écart correspondant à de l'absence de matière. La particule n'a pas adhéré sur toute la surface du substrat. Des ponts métalliques sont également observables (figure 5.20-b). L'opposition entre l'adhérence assurée par la liaison métallique et l'énergie de rebond tendant à vouloir la décoller est bien illustrée dans ce cas. La partie centrale de la particule est celle subissant la compression pure. C'est dans cette zone que l'enfoncement est maximal donc que la déformation perpendiculaire au substrat est la plus forte. Par voie de conséquence, c'est dans cette zone que le retour de déformation élastique du substrat est le plus fort [KIM09].

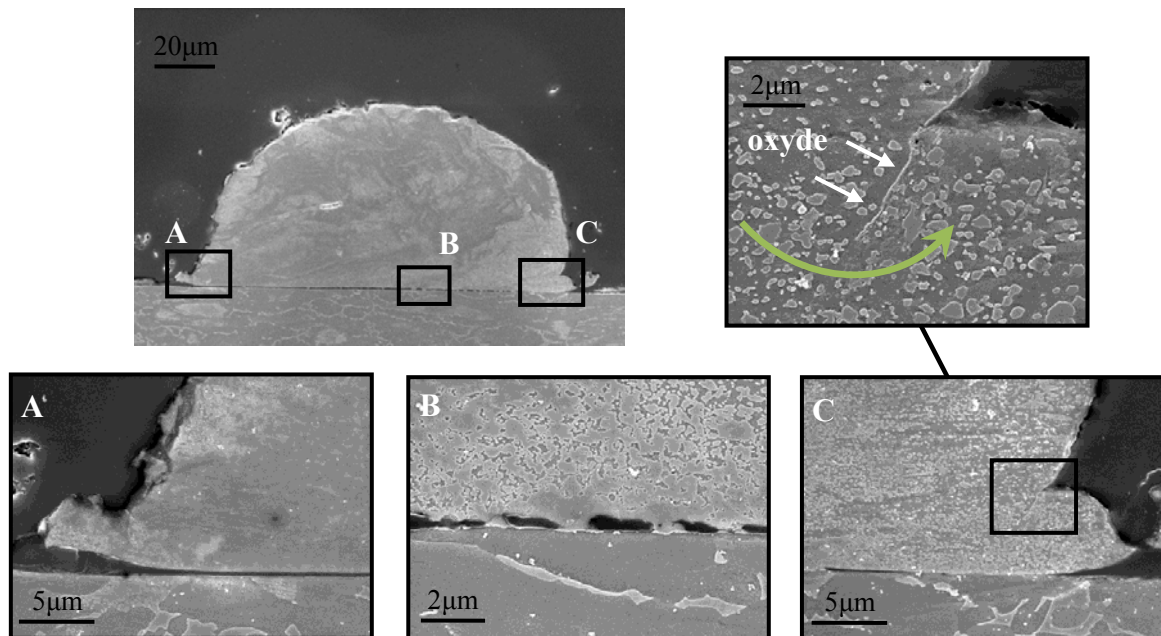


Figure 5.20 : Micrographie MEB d'une coupe de splat attaqué chimiquement.

### 3.1.2 Particules fines

Les particules fines se déforment de façon plus prononcée (figure 5.21). Leur vitesse supérieure à l'impact explique en partie ce phénomène. L'énergie cinétique plus élevée, en rapport avec le volume de la particule, engendre une déformation plus forte donc un échauffement d'autant plus conséquent. L'adoucissement thermique provoqué dans les zones les plus déformées, c'est-à-dire proche de l'interface, favorise l'écoulement latéral de matière et l'écrasement de la particule. La matière a même eu tendance à s'éjecter de façon plus forte que pour la poudre de fort diamètre puisque le jet latéral de matière est plus aisément visible. Ce jet de matière provient préférentiellement de la particule. En observant sous ce jet de matière, des ponts de matière sont visibles.



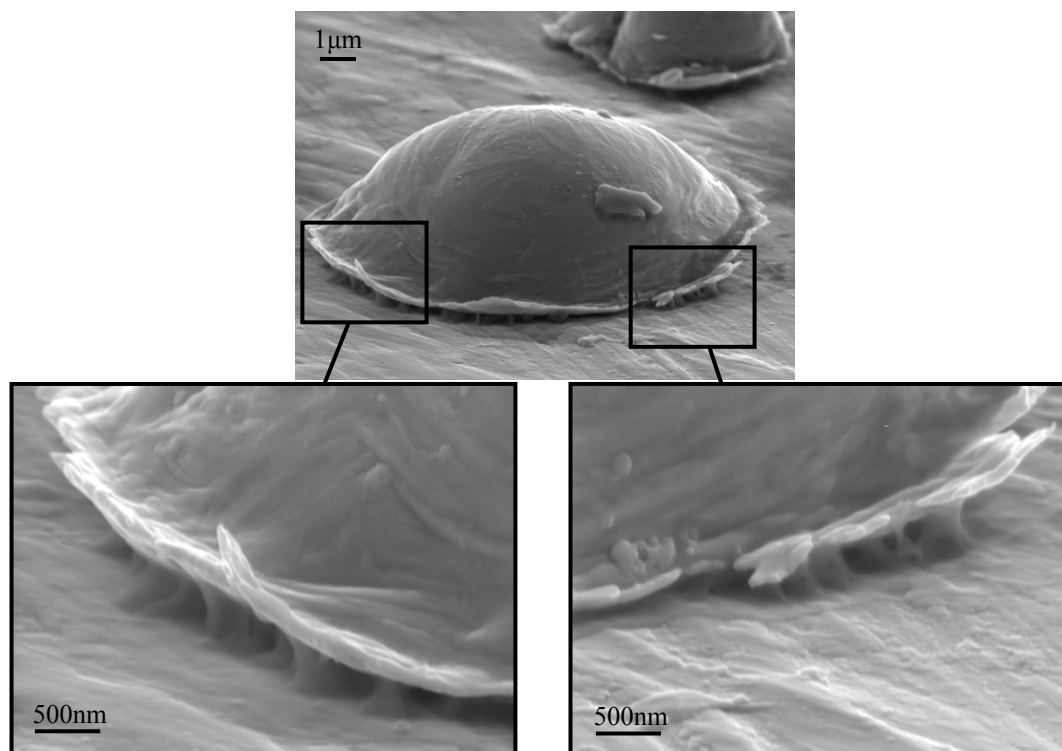


Figure 5.21 : Micrographie MEB ( $\theta=70^\circ$ ) d'une particule Raymor®

L'observation en coupe apporte son lot d'informations puisqu'elle révèle une déformation du substrat (figure 5.22), déformation faible mais présente dans la partie centrale de la coupe micrographique. Toutes les particules ne sont pas déformées. Le polissage pourrait avoir dépassé le centre du splat lors de la préparation et ainsi ne montrer qu'une zone périphérique. Les splats, où le substrat présente une déformation, pourraient également provenir de la dispersion dans la vitesse. Auquel cas, les particules dans la tranche de vitesse basse laisseraient le substrat en deçà de la limite d'élasticité. Les particules dans la tranche haute de vitesse dépasseraient cette même limite.

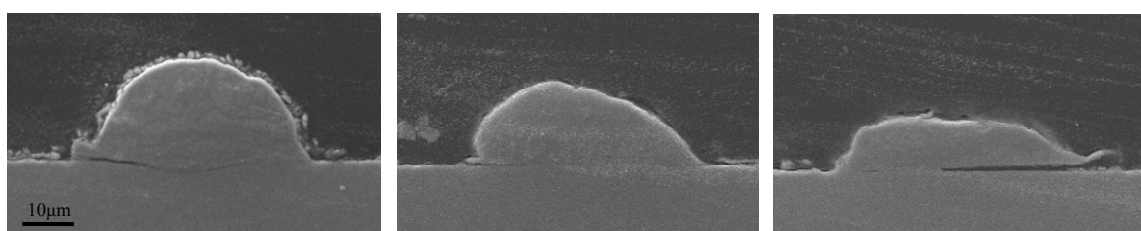


Figure 5.22 : Micrographie MEB en coupe de splats de petit diamètre de titane.

Nombre de particules présentent également des bandes orientées dans de multiples directions sur le haut de la particule. Pour quelques cas, ces bandes sont parallèles entre elles, dans certaines régions du haut de la particule (figure 5.23). La déformation de la particule génère donc des glissements de plans cristallographiques atteignant la surface libre. La déformation plastique s'est opérée sur l'ensemble de la particule, ce qui est moins probable dans le cas des particules de grand diamètre.

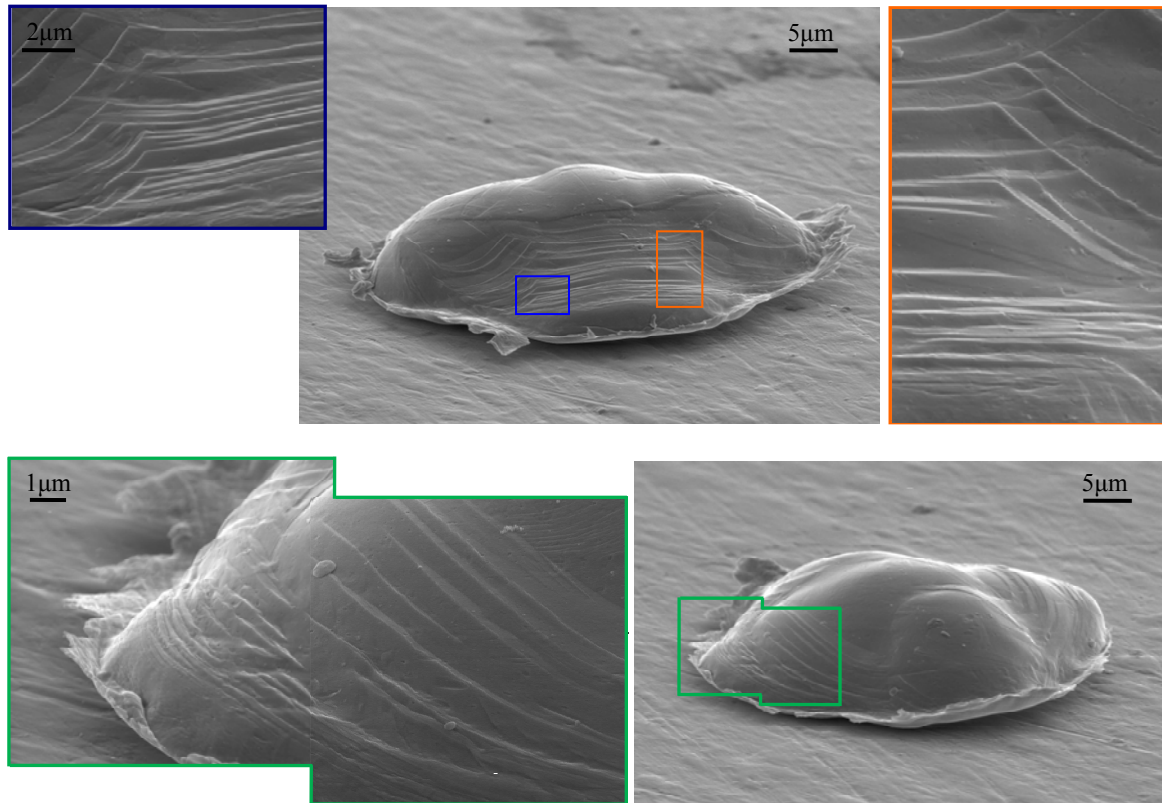


Figure 5.23 : Micrographie MEB de splats présentant des lignes de glissement cristallographique.

### 3.2 Etude des rebonds

Dans le cas où l'impact de la particule ne permet pas d'assurer une bonne liaison avec le substrat, il y a rebond de la particule. Ce rebond est dû à la restitution de l'énergie élastique emmagasiné lors de la déformation à l'impact. Il y a compétition entre l'énergie d'adhésion et l'énergie de rebond [WU05]. L'étude des rebonds est d'abord qualitative puis quantitative au travers du taux de rebond.

#### 3.2.1 Morphologie des cratères de rebond

Le cratère laissé par un rebond présente une morphologie circulaire (figure 5.24). Deux zones sont visibles, la première, centrale s'est affaissée. La seconde, sur la partie externe, présente des marques orientées de façon radiale ainsi que des cupules.

Les cupules montrent qu'un contact de type métallurgique s'est déroulé en périphérie de la zone d'impact, zone assujettie à un fort cisaillement [SCH06]. L'énergie de rebond a été, dans ce cas, supérieure aux liaisons précédemment créées et a conduit à un faciès de rupture de type ductile. Les marques ou traînées orientées sont assimilées à des jets de matière. Ces jets proviennent d'un état liquide local qui, sous la pression de l'impact, a tendance à l'éjection sur les bords libres de la particule. La partie centrale, zone où la contrainte tend vers la compression pure, ne possède aucune de ces marques. Cette région n'est pas la plus propice pour créer des interactions métallurgique entre le substrat et la particule.

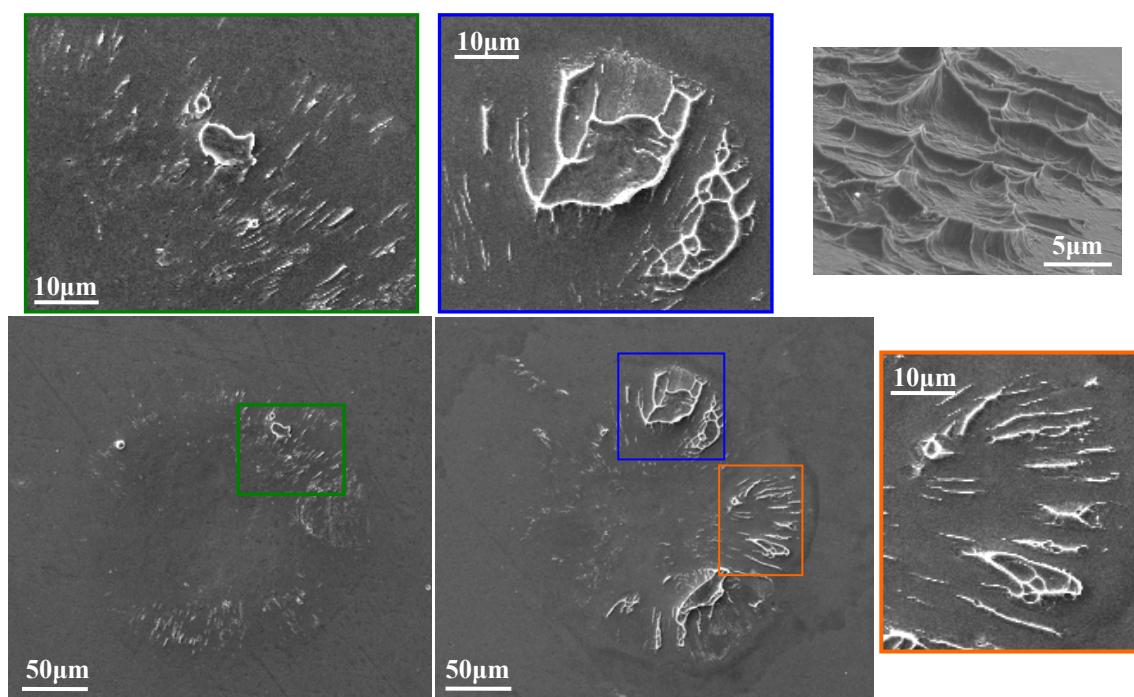


Figure 5.24 : Empreinte laissée par une particule ayant rebondi sur un substrat de TA6V.

La présence de faciès de rupture ductile dans le cas de rebond n'est pas le seul critère expliquant une bonne adhérence. Par exemple, la projection d'aluminium sur un substrat mou en étain possède une mauvaise adhérence. Des cupules sont présentes sur l'ensemble de la zone de rebond [ZHA04]. Dans ce cas, la fusion ne s'est opérée que sur le substrat en étain du fait d'une température de fusion très inférieure à celle de l'aluminium. La rupture ductile se fait au sein du substrat : l'étain. La présence de cupule n'est donc pas signe d'adhérence. Le rebond peut entraîner l'arrachement de matière de la particule seule.

### 3.2.2 Rendement de projection de la 1<sup>ère</sup> couche rebond

L'adhérence, englobant ancrage mécanique, liaisons métallurgiques et autres phénomènes physico-chimiques, peut être optimisée via divers paramètres. Ces derniers sont d'ordre procédé en jouant sur les paramètres d'impact ou d'ordre matériau. La seule variable utilisée pour l'étude du taux de rebond est d'ordre granulométrique avec l'utilisation de la poudre segmentée ainsi que de la poudre fine (chapitre 3§2.2).

#### 3.2.2.1 Méthode

Les différentes classes granulométriques sont projetées sur un substrat poli miroir par un passage de buse où le débit de poudre est faible, afin d'obtenir des splats (figure 5.25). Un masque est placé afin de discriminer la vitesse des particules (Chapitre 2§2.3). Grâce à des clichés optiques, il est possible de différencier les particules déposées et les rebonds (figure 5.25). Cette différenciation permet d'effectuer un comptage et de remonter au rendement de dépôt défini par le nombre de rebonds par rapport au nombre total de particules ayant été en interaction avec le substrat (équation 5.2).

Les paramètres de procédé sont fixes pour cette partie à 3MPa et 600°C de pression et de température de gaz porteur. La distance de projection est de 40mm pour une vitesse de passage de 300mm.s<sup>-1</sup>.

$$\text{Rendement} = \frac{\text{nombre de cratères}}{\text{nombre de cratères} + \text{nombre de splats}} \quad \text{Eq (5.2)}$$

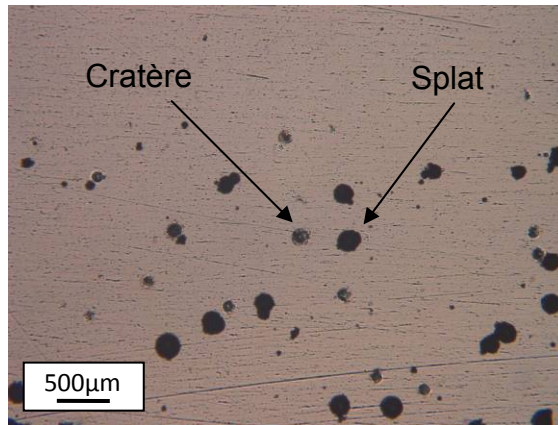


Figure 5.25: Micrographie optique de particules et de cratères de titane sur substrat TA6V.

Le comptage du nombre de cratères et du nombre de splats est réalisé sur une zone de  $40 \times 20 \text{ mm}^2$ . Après observation, la zone utile dans la largeur (perpendiculaire au passage de la buse) est de 10mm. Au delà de cette zone, aucun splat, ni cratère est observé. La zone utile est séparée en 5 bandes de 2mm de largeur: 1 centrale, 2 périphériques et 2 intermédiaires (figure 5.26). Le seuillage par analyse d'image n'étant pas possible du fait de nuances de gris trop proches entre un cratère et un splat, le comptage s'est fait de façon manuelle.

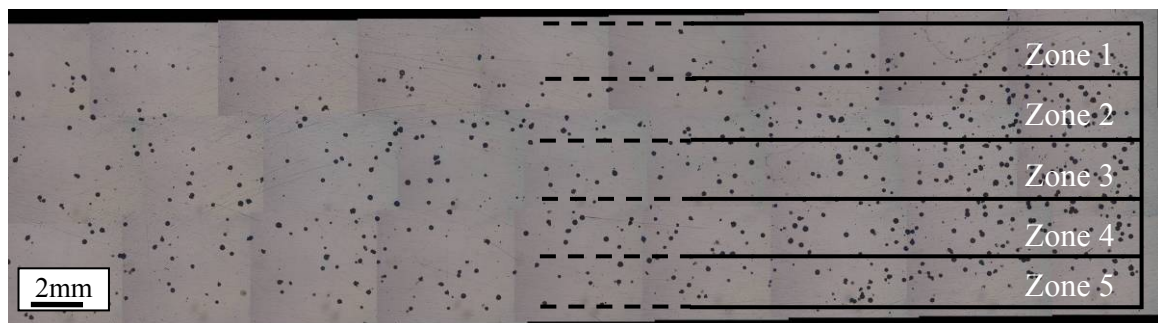


Figure 5.26: Cartographie optique d'une plaque de TA6V revêtu de splats de titane.

### 3.2.2.2 Rendement de 1<sup>ère</sup> couche

Le rendement est différent suivant la granulométrie de la poudre initialement projetée. Plus la taille de la particule est élevée, plus le rendement est faible (Figure 5.27). Les particules à fort diamètre sont plus sujettes au rebond. Cette tendance est franche lorsque l'on observe le rendement de la classe de particules supérieures à  $212 \mu\text{m}$  puisqu'il chute quasiment de moitié. Cette tendance est moins franche pour les autres classes granulométriques, ces dernières se situant dans des domaines de rendement élevés puisque autour de 85-90%.

Le rendement est également fonction de la position. Les zones de bordure présentent un rendement plus faible que le centre, pour l'ensemble des classes granulométriques utilisées. Cette tendance est directement imputée à la vitesse croissante en allant vers la périphérie du spot de

particule. La vitesse des particules inférieures à 106 $\mu\text{m}$  est peu sensible à cette position. Cette sensibilité augmente avec la taille des poudres.

Les particules fines et classiques Raymor<sup>®</sup> ne présentent aucun rebond. Le rendement de cette poudre est considéré comme égal à 100%. La vitesse de projection est donc optimale de ce point de vue. Pour cette poudre, l'augmentation de la vitesse de particule pourrait entraîner un phénomène de rebond [WU05] [KIM09]. Néanmoins, Wong et al. ont projeté à des vitesses supérieures en jouant sur les paramètres de projection (jusqu'à 4MPa et 800°C) sans relever l'apparition de rebonds. Leurs paramètres se traduisent par un écrasement plus conséquent de la particule et potentiellement un contact plus adhérent.

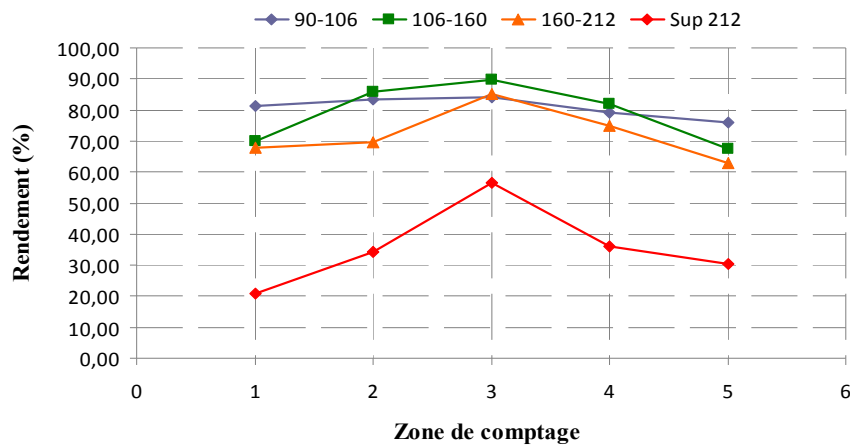


Figure 5.27: Rendement de projection pour différentes granulométries en fonction de la position sur le substrat TA6V.



### 3.3 Taux d'écrasement

La déformation globale d'une particule peut être approchée par son taux d'écrasement défini par l'équation 5.3 :

$$\text{Taux d'écrasement} = \frac{\text{Largeur de splat} - \text{Hauteur de splat}}{\text{Largeur de splat}} \quad \text{Eq (5.3)}$$

La méthode la plus commune, c'est-à-dire la préparation en coupe est utilisée dans un premier temps. Cette méthode se heurte à des imprécisions inhérentes à la préparation métallographique : il est difficile d'estimer quand le centre du splat est atteint en polissage. De plus, la préparation est coûteuse en temps.

Le cas particulier du couple Ti/ TA6V, c'est-à-dire la déformation limitée du substrat, permet de passer outre la préparation métallographique pour déterminer le taux d'écrasement. Deux nouvelles méthodes sont mises en œuvre pour apprécier ce taux: la micrographie avec un certain angle d'observation et la profilométrie optique.

#### 3.3.1 Méthode

##### 3.3.1.1 Préparation par coupe

Le polissage d'une coupe de splat, en vue de l'étude du taux d'écrasement, induit une forte incertitude (figure 5.28). La coupe doit passer par le maximum de hauteur du splat pour être valide. Or, il n'est pas possible de savoir le moment où ce maximum est atteint par polissage. Enfin, la détermination de la position de la particule passe par la mise en œuvre d'un repère tel qu'une rainure [GUE09].

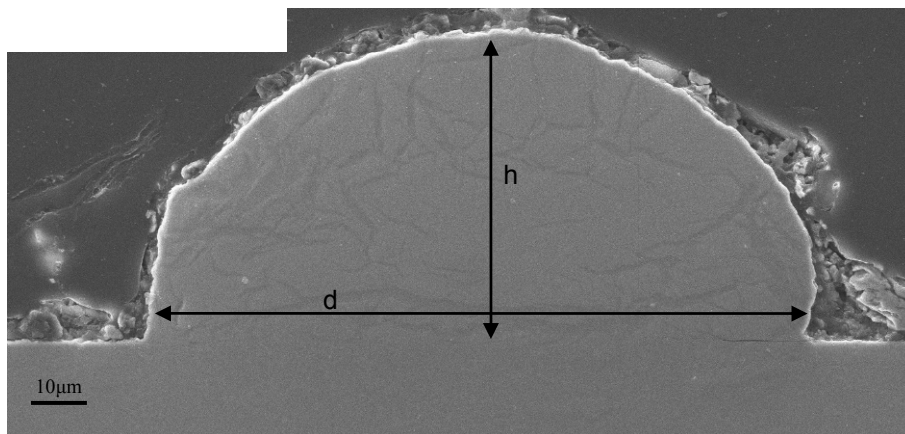


Figure 5.28 : Préparation en coupe pour définir le taux d'écrasement.

### 3.3.1.2 Méthode pour l'étude du taux d'écrasement par profilométrie optique

La mesure du taux d'écrasement par profilomètre optique consiste en une cartographie de splats sur la totalité de la largeur du passage de buse (figure 5.29). La position de chaque particule est relevée. Ensuite, un grossissement est effectué. La mesure du diamètre se fait directement en effectuant la moyenne du diamètre vertical ( $d_v$ ) et horizontal ( $d_h$ ). Cette technique de mesure demande une taille de particule minimale fixée à  $100\mu\text{m}$ . Une taille trop faible induit des erreurs de mesure devenant trop élevées au regard de la taille de particule. Dans le cas présent, cette méthode ne permet donc d'analyser que des particules grossières.

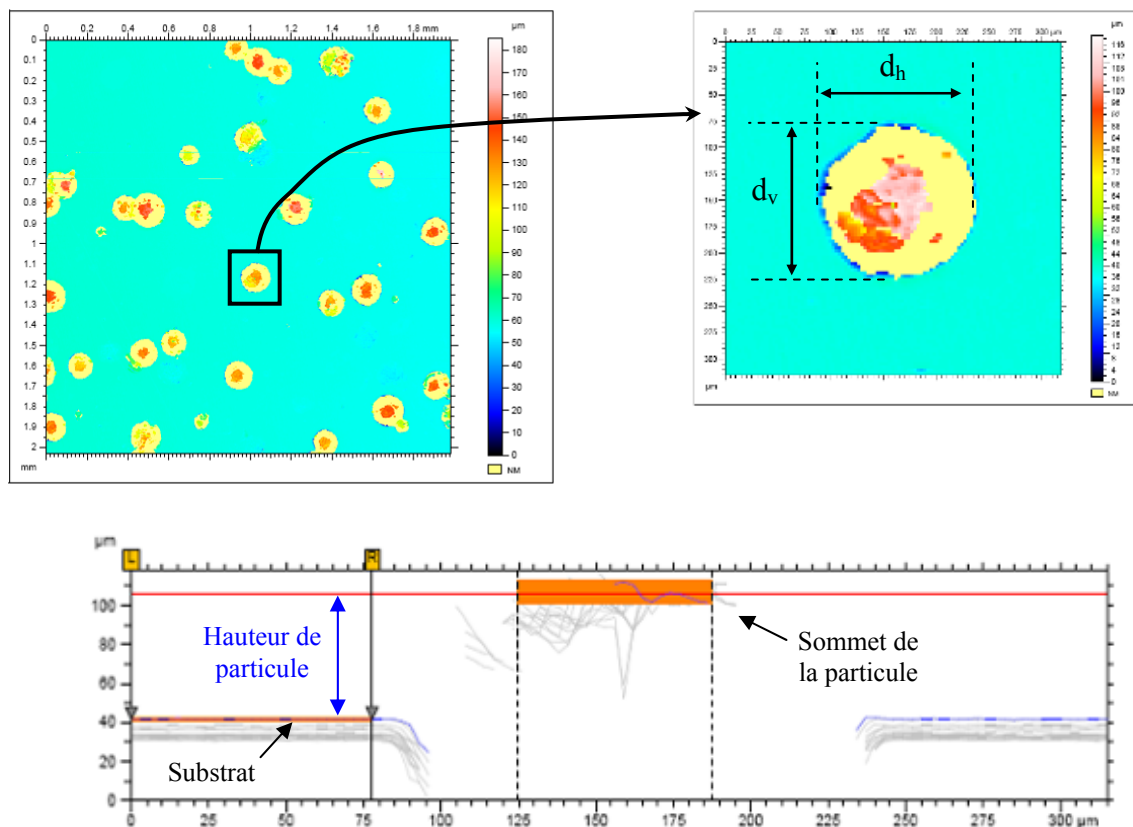


Figure 5.29 : Détail de la cartographie par profilomètre optique, détail d'un splat et opération de calcul de hauteur de marche.

### 3.3.1.3 Méthode pour l'étude du taux d'écrasement par micrographie MEB

Cette méthode de mesure résulte également de la particularité du couple Ti/ TA6V où il y a une absence ou une faible déformation du substrat. Une méthode utilisant l'imagerie MEB est développée. En effet, l'inclinaison de la platine d'un angle  $\theta=70^\circ$  permet d'avoir une vue rasante de la particule (figure 5.30). La largeur de la particule n'est pas modifiée lorsque l'axe d'inclinaison est concourant avec l'axe du faisceau. La largeur est donc directement mesurable. La hauteur  $h$  correspond à une correction de la hauteur mesurée  $h^*$  par l'angle de tilt  $\theta$  (équation 5.4). La hauteur  $h^*$  part du bord, passe par le centre de la largeur précédemment déterminée, pour rejoindre un point correspondant au maximum de la hauteur de la particule. Ce sommet est identifié par une nuance de contraste visible. En effet, l'orientation vers le détecteur d'électron



secondaire change le contraste de l'image. La quantité d'électron recueilli est nettement plus élevée pour le versant arrière de la particule.

$$h = h^* \cdot \cos(\theta) \tag{Eq (5.4)}$$

Enfin, il est facile de repérer les coordonnées de la particule et ainsi de savoir si celle-ci se trouve en bordure ou au centre du jet.

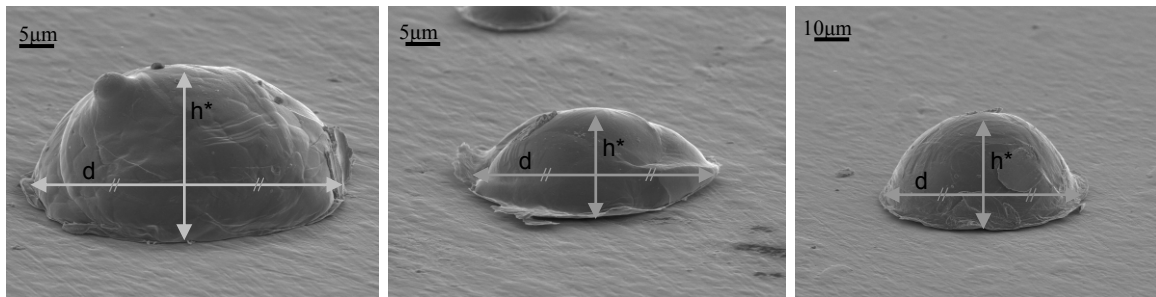


Figure 5.30 : Micrographie MEB de splats avec angle de tilt de 70° - Méthode de mesure de d et h\*.

### 3.3.2 Taux d'écrasement en fonction de la position dans le jet

Les splats provenant de la poudre fine présentent un taux d'écrasement de 0,72 au centre du jet pour atteindre 0,70 en bordure (figure 5.31-A). L'effet est plus marqué pour les particules grossières avec un taux de 0,44 au centre et de 0,38 en bordure de jet (figure 5.31-B). Le taux de compression lié à la vitesse de projection est donc fonction de la position dans le jet de la buse.

Tableau 5.2 : Taux d'écrasement suivant la poudre employée dans différente zone de projection

Poudre	Fine		Grossière	
Position	Centre	Bordure	Centre	Bordure
Taux d'écrasement	0,72 ±0,026	0,70 ±0,046	0,44 ±0,09	0,38 ±0,08

Le taux d'écrasement est supérieur à celui trouvé par [LEG07] pour la même poudre Raymor et à vitesse équivalente. Néanmoins, dans leur cas, les splats de titane étaient projetés sur un substrat plus mou en titane. Leur taux d'écrasement est équivalent à 0,61. Le durcissement du substrat induit donc un taux d'écrasement de la particule plus conséquent.

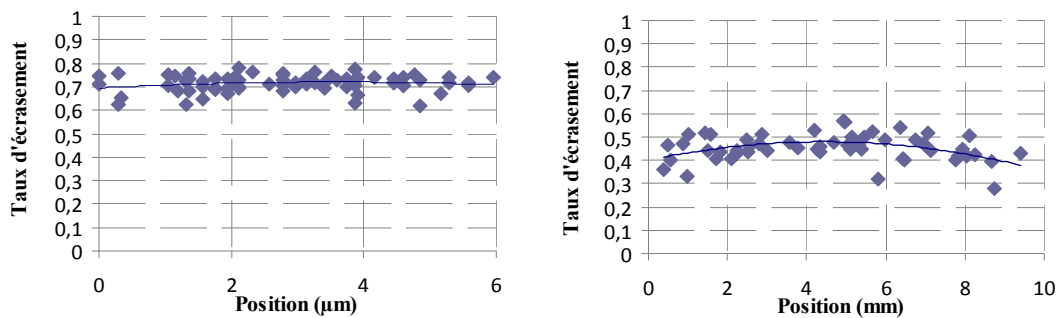


Figure 5.31 : Taux d'écrasement des particules en fonction de leur position latérale sur le substrat pour la poudre fine (A) et grossière (B).

### 3.3.3 Taux d'écrasement en fonction de la granulométrie

Ne connaissant pas la taille initiale de la particule, le taux d'écrasement est donné fonction de la largeur de la particule. Il serait possible de travailler avec la taille initiale de particule mais ce travail demanderait un travail conséquent d'analyse d'image. Celle-ci consisterait à remonter à un diamètre équivalent puisqu'il y a conservation de volume entre la particule déformée et celle initiale.

Le taux d'écrasement se révèle relativement constant pour les poudres fines avec un taux égal à 0,72. Les poudres grossières voient leur taux d'écrasement augmenter avec la taille de la particule passant de 0,4 pour 120 $\mu\text{m}$  à un taux proche de 0,5 pour 170 $\mu\text{m}$  (figure 5.32). La vitesse est identique entre ces granulométries (chapitre 5.2.) cependant, l'énergie cinétique ne l'est pas, la déformation est donc plus prononcée, expliquant cette différence de taux d'écrasement. Les mesures du taux d'écrasement en coupe sont effectuées sur 20 splats de la poudre grossière. Le taux d'écrasement pour la poudre 2PS toute position confondue est de  $0,55 \pm 0,12$ . La dispersion est importante avec des ratios allant jusqu'à 0,9. L'incertitude induite par la préparation par polissage est ainsi mise en avant.

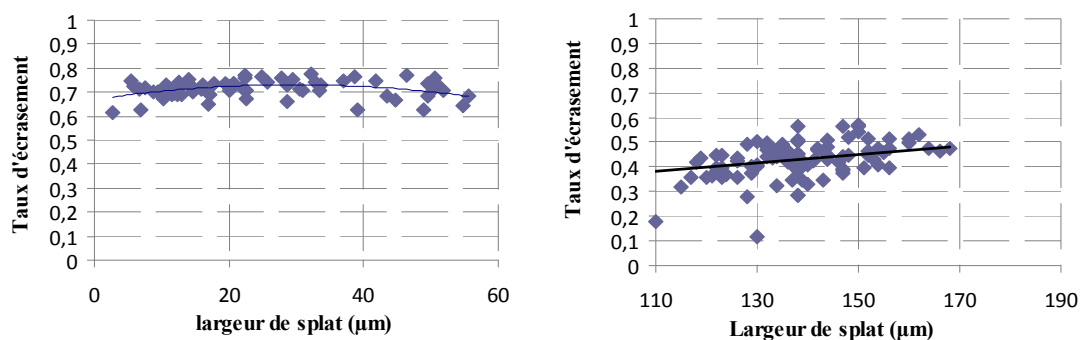


Figure 5.32 : Taux d'écrasement en fonction de la granulométrie des particules.

### 3.3.4 Conclusion intermédiaire

Les splats, que ce soit pour les particules grossières ou fines, présentent une déformation localisée à proximité du substrat. Les particules fines ont été soumises à une déformation atteignant la partie supérieure traduisant un effet global de l'impact sur la particule à contrario de celles de taille plus élevée. Deux phénomènes sont visibles lors de l'observation de splats ou de rebonds:

- l'écoulement latéral de matière ;
- la présence de jets de matière métallique dont certains seraient à l'origine de la création de ponts métalliques entre les particules et le substrat.

Les traces de jet de matière sont remarquées pour les deux types de poudres. Ces zones indiquant un phénomène de cisaillement adiabatique, sont plus marquées pour les particules fines. Ces dernières, animées d'une vitesse plus élevées, engendrent une déformation plus conséquente. Elles se retrouvent donc dans des conditions plus propices à l'apparition de ce phénomène. Pour les particules les plus grosses, supérieures à 100 $\mu\text{m}$ , le phénomène est présent, bien que les vitesses atteintes par ces particules soient nettement inférieures à la vitesse critique [SCH06].

Le taux de déformation d'une particule de titane est fonction de la vitesse. Un lien entre la position dans le jet et le taux de compression est mis en avant. Ce taux est également fonction de la granulométrie de la poudre. Il est nettement supérieur pour les particules fines (tableau 5.3) que pour les plus grosses.

Les particules de fort diamètre (>100µm) sont animées d'une vitesse constante. L'énergie supplémentaire à l'impact, croissante avec le diamètre, se traduit par un taux d'écrasement plus élevé. Cela est propice à la création de liaisons. Néanmoins, le taux de rebond des plus grosses (>200µm) est doublé. L'énergie de rebond pourrait en être à l'origine. En effet, les liaisons créées à l'impact doivent compenser cette énergie de rebond induit par le retour élastique à la fois de la particule et du substrat. Au-delà d'une certaine taille de particule, le phénomène de rebond l'emporterait sur les phénomènes d'adhésion.

Tableau 5.3 : Récapitulatif des taux d'écrasement déterminés par différentes techniques.

	15µm	150µm
Coupe	-	0,55 ± 0,12
Microscopie	0,71 ±	-
MEB	0,03	
Profilomètre optique	-	0,47 ± 0,07

De nombreuses études [TOK96] mentionnent une phase d'activation de surface avant que les particules ne se déposent à un rythme constant. Cette phase prépare la surface en provoquant un grenailage augmentant la rugosité. Cette étude de splats montre que ce temps d'activation est nul dans le cas de titane sur TA6V puisque les splats se déposent directement sur le substrat.

## 4 Simulation de l'impact d'une particule

L'utilisation de la simulation numérique permet d'accéder à différentes informations locales notamment à l'interface particule/substrat. Ces informations sont nécessaires afin d'appréhender les mécanismes menant à la liaison avec le substrat. Parmi les propriétés accessibles uniquement par la simulation, la température atteinte à l'interface et la vitesse de déformation en sont deux majeures. Elles conditionnent le phénomène de cisaillement adiabatique pouvant être à l'origine de l'adhérence des dépôts cold spray.

Les paramètres d'entrée de la simulation numérique, à savoir la vitesse et la température de la particule ainsi que la température du substrat, ont été fixés précédemment (Chapitre 5§2). Il a également été déterminé par voie expérimentale un taux d'écrasement de la particule lié aux conditions d'impact (chapitre 5§3.3). Ce taux d'écrasement est le critère quantitatif utilisé pour confronter expérience et simulation numérique et ainsi valider les résultats numériques.

Diverses hypothèses sont posées :

- La température de la particule et celle du substrat sont homogène avant impact ;
- Les échanges thermiques entre la particule et le substrat ne sont pas autorisés ;
- La diffusion thermique au sein de la particule ou du substrat est autorisée ;
- La convection avec le milieu extérieur n'est pas prise en compte. La convection forcée de la buse cold spray engendre des modifications de vitesse de refroidissement du splot [PHA12].

### 4.1 Présentation du modèle

#### 4.1.1 Méthode de calcul

Le modèle employé pour décrire le comportement à l'impact de la particule est un modèle 2D axisymétrique par éléments finis utilisant le logiciel Abaqus/Explicit. Une méthode Lagrangienne est utilisée. La procédure « Dynamic-Temp-Disp-Explicit » est choisie pour intégrer un couplage thermomécanique en dynamique dans le calcul. L'interaction, qui régit le contact particule/substrat, est de type « surface to surface contact ». Les éléments de maillage sont de type « coupled temperature displacement ».

Le maillage utilise des éléments quadratiques de type « CAX4RT » et se trouve présenté en figure 5.33. Le rapport entre la taille de la particule et celui de la maille est fixé dans cette étude à 50 ( $1/50d_p$ ). Ce rapport confère une taille de maille de  $0,3\mu\text{m}$  et de  $3\mu\text{m}$  pour une particule de  $15\mu\text{m}$  et de  $150\mu\text{m}$  respectivement.

La taille de maille est un paramètre essentiel dans la simulation en méthode Lagrangienne. En cold spray, suivant la taille des éléments utilisés, les diverses valeurs de sortie telles que la température [ASS03] ou la vitesse critique [Li06] varient. Le ratio de  $1/50d_p$  induit, par exemple, une surestimation de la vitesse critique de l'ordre de 20% [Li06]. Pour  $1/50d_p$ , la vitesse critique de leur système (particule cuivre, substrat cuivre) est égale à  $380\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est abaissée à  $310\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  par une méthode d'extrapolation de la taille d'élément (« zero sum method ») permettant de jauger la vitesse critique si l'élément est de taille nulle.

Le choix d'un maillage fin conduit à une meilleure appréciation des données quantitatives [LI06, LI09] Cependant, la simulation se heurte à des problématiques de distorsion de mailles. Les vitesses supersoniques du cold spray conduisent à de fortes déformations pendant des temps d'impact extrêmement courts. Cet aspect ultra-dynamique induit ces distorsions de mailles menant à l'échec de la simulation numérique. Un traitement de remaillage en cours de calcul est nécessaire afin de limiter les distorsions de maille et d'obtenir un résultat convenable. Cette opération de remaillage utilise la fonction «Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE) Adaptive Meshing» du logiciel Abaqus®. Malgré cette procédure de remaillage, cette problématique reste présente essentiellement pour la gamme haute des vitesses d'impact.

De même qu'avec différentes tailles d'éléments, les approches utilisées pour la modélisation de l'impact conduisent à des résultats différents. Par exemple, les morphologies finales de splats diffèrent. Yin et al. relèvent de fortes nuances morphologiques suivant la méthode par élément fini employée, c'est-à-dire la méthode Lagrangienne, Eulerienne ou SPH « Smoothed Particle Hydrodynamics » [YIN10]. Cette dernière étant adaptée à la simulation de flux de fluides, l'éjection de matière à l'impact est visible.

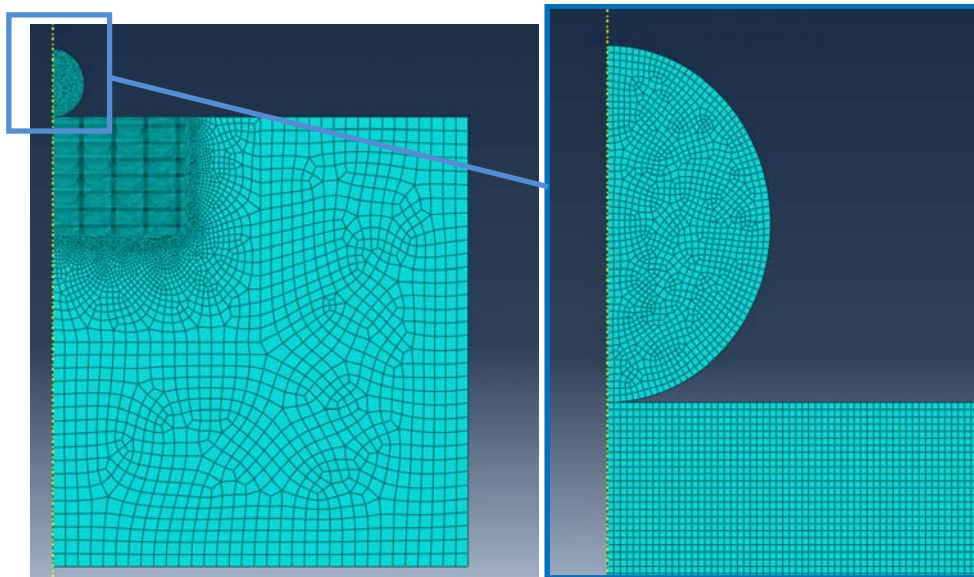


Figure 5.33 : Présentation du maillage utilisé pour la simulation de l'impact.

#### 4.1.2 Propriétés des matériaux et loi de comportement

La loi de comportement utilisée est celle visco-plastique de Johnson-Cook définie au chapitre 1§5 et formulée à nouveau ici (équation 5.5). La modélisation et la loi de comportement associée amène à utiliser des coefficients reflétant les propriétés des matériaux. Les coefficients de Johnson Cook, pour le TA6V, proviennent de [MEY01] et, ceux du titane pur, de [BAE08] [GUE09] (tableau 5.4).

$$\sigma_{JC} = \left( A + B(\varepsilon)^n \right) \left( 1 + C \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \left( 1 - \left( \frac{T - T_0}{T_f - T_0} \right)^m \right) \quad \text{Eq (5.5)}$$

Une grande variation dans les valeurs des coefficients du TA6V est à noter en fonction de la qualité des matériaux [MEY01]. La composition, le degré d'impuretés (O, N...), la mise en

œuvre font varier les propriétés mécaniques influant de ce fait sur les divers coefficients. Les coefficients du titane ont fait l'objet de moins d'études mais devraient être, tout autant, influencés par ces impuretés.

Il est également relevé la proximité des coefficients employé entre le titane et le TA6V. En effet, la limite d'élasticité (A) et le coefficient d'érouissage (B) sont proches, alors que mécaniquement, le titane pur a des propriétés nettement inférieures [DON00]. Cette étude emploie les coefficients bibliographiques dans un premier temps avant d'émettre des modifications sur ces derniers.

Tableau 5.4 : Paramètres de Johnson Cook.

	Ti [BAE08]	TA6V [MEY01]
A, limite d'élasticité	806	862
B, coefficient d'érouissage linéaire	481	331
C, coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation	0,0194	0,012
m, coefficient d'adoucissement thermique	0,655	0,8
n, coefficient d'érouissage non-linéaire	0,319	0,34
T <sub>f</sub> , température de fusion	1923	1923
T <sub>0</sub> , température de référence	298	298
$\dot{\epsilon}_0$ , taux de déformation de référence	1s <sup>-1</sup>	1s <sup>-1</sup>

L'équation d'état linéaire de Mie-Grüneisen est utilisée pour définir le comportement élastique de la particule et du substrat (Chapitre 1§5). Les coefficients de Mie-Grüneisen et autres propriétés physiques utilisées sont indiquées en tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Propriétés générales du titane et coefficient de Mie-Grüneisen

	Ti	TA6V
Densité (Kg.m <sup>-3</sup> )	4510	4500
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	11,4	6,8
Chaleur spécifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	752	986
Module de cisaillement (GPa)	30	45
Mie-Grüneisen :		
- Co, vitesse du son (m.s <sup>-1</sup> )	4950	4950
- s	7	7
- Γ <sub>0</sub> , coefficient de Grüneisen	1,184	1,25

Le frottement entre la particule et le substrat est également intégrée au modèle de simulation. Le frottement est régi par la loi de Coulomb liant la force de frottement (T) à la pression de contact (N) par un coefficient appelé coefficient de frottement μ (équation 5.6). Le coefficient de frottement est fixé à 0,5 pour correspondre à l'ordre de grandeur de celui entre deux métaux. Seul [LI09] utilise et discute du frottement (de 0,2 à 0,4). Il pourrait gêner la formation du jet de matière.

$$T = \mu \cdot N \quad \text{Eq (5.6)}$$



## 4.2 Validation du modèle d'impact

La validation du modèle se réalise, dans un premier temps, de façon qualitative avec la comparaison avec les morphologies de splats observés en coupes micrographiques. Ensuite, le critère quantitatif du taux d'écrasement est employé comme critère de validation.

L'acquisition des paramètres de projection (chapitre 5§2) a permis de fixer les conditions initiales à l'impact et plus spécifiquement celles de deux diamètres de particule : 15 $\mu\text{m}$  et 150 $\mu\text{m}$ . Ces conditions sont résumées dans le tableau 5.6. Seule la valeur de la température de la particule utilise une plus grande liberté par rapport aux résultats. Ces derniers proviennent du modèle isentropique 1D ayant été invalidé. De ce fait, une approximation de la température de particule est posée.

Tableau 5.6 : Conditions initiales retenues dans le modèle d'impact.

Conditions initiales	$\text{Ø}15\mu\text{m}$	$\text{Ø}150\mu\text{m}$
Vitesse d'impact	$690\text{m.s}^{-1}$	$540\text{m.s}^{-1}$
Température de la particule	700K	600K
Température de surface du substrat moyenne	700K	700K

### 4.2.1 Validation qualitative

La simulation numérique montre une déformation de la particule de titane ainsi que du substrat en TA6V (figure 5.34). La déformation est plus marquée pour la particule que pour le substrat. La déformation est supérieure dans le cas d'une poudre de 15 $\mu\text{m}$  du fait d'une vitesse et d'une température initialement plus élevées. Dans les deux cas, la déformation du substrat est nettement plus prononcée que celle relevée dans l'étude expérimentale. Cette déformation du substrat rejette la validité du modèle employé. Un balayage des données d'entrée en vitesse, température de particule et de substrat donne la même déformation disproportionnée du substrat. Les coefficients bibliographiques employés peuvent être à l'origine de cette mauvaise correspondance entre expérimental et simulation.

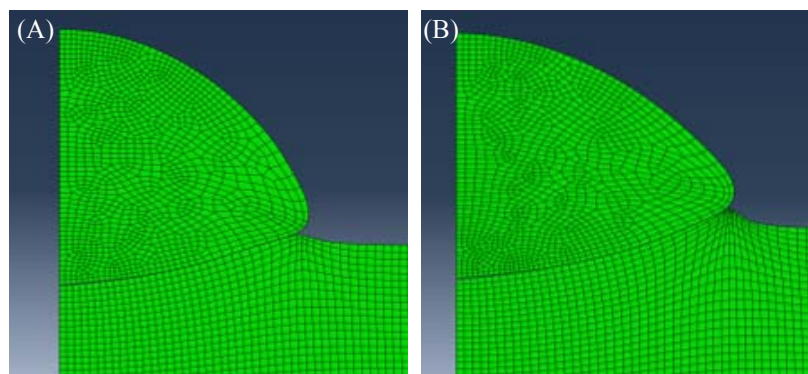


Figure 5.34 : Morphologie simulée d'un splot pour une particule de 150 $\mu\text{m}$  (A) et une particule de 15 $\mu\text{m}$  (B).

Les coefficients de Johnson-Cook de la particule sont d'abord abaissés de façon à diminuer ses propriétés mécaniques. Les coefficients A et B sont changés et de ce fait correspondent à des valeurs plus communément vues dans la littérature [DON00]. La limite d'élasticité A est fixée à 240MPa et B à 150MPa. Malgré cet abaissement des propriétés mécaniques de la particule, la déformation du substrat est encore présente (figure 5.35-A). Les propriétés mécaniques sont encore plus abaissées avec A=150MPa, B=80MPa ainsi que le module de cisaillement  $\tau=20000$ MPa. Ces modifications plus extrêmes engendrent toujours une déformation trop importante du substrat (figure 5.35-B). L'adoucissement des propriétés de la particule n'amène donc pas à la morphologie de l'impact expérimentale.

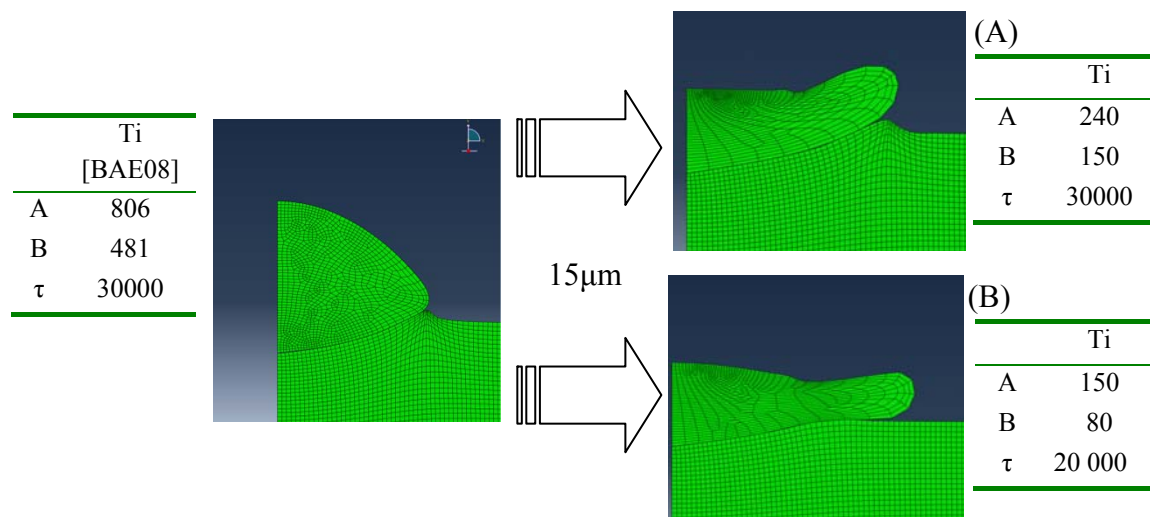


Figure 5.35 : Evolution de la morphologie de particule avec les coefficients de Johnson-Cook.

L'évolution des coefficients de Johnson-Cook prend donc le contre-pied. Il est maintenant favorisé le durcissement du substrat et ainsi en limiter sa déformation. Les différents coefficients affectant les propriétés mécaniques sont rehaussés et s'éloignent des valeurs physiques réelles. Le module de cisaillement est fixé à 60MPa, la valeur de A à 1500, le paramètre de durcissement linéaire (B) à 1000 et le non linéaire (n) à 0,5. Ils sont bien au-delà des valeurs de résistance

La valeur de ces coefficients donne une déformation peu marquée du substrat dans le cas de la projection de particules fines comme dans le cas de projection de particules à plus fort diamètre (figure 5.35). Cette morphologie obtenue se rapproche de celles observées expérimentalement et ce malgré des coefficients physiquement non justifiés.

L'utilisation de la loi de Johnson-Cook pour la simulation de l'impact est mis en cause et fait l'objet d'une critique dans la discussion de cette partie (chapitre 5§4.5).

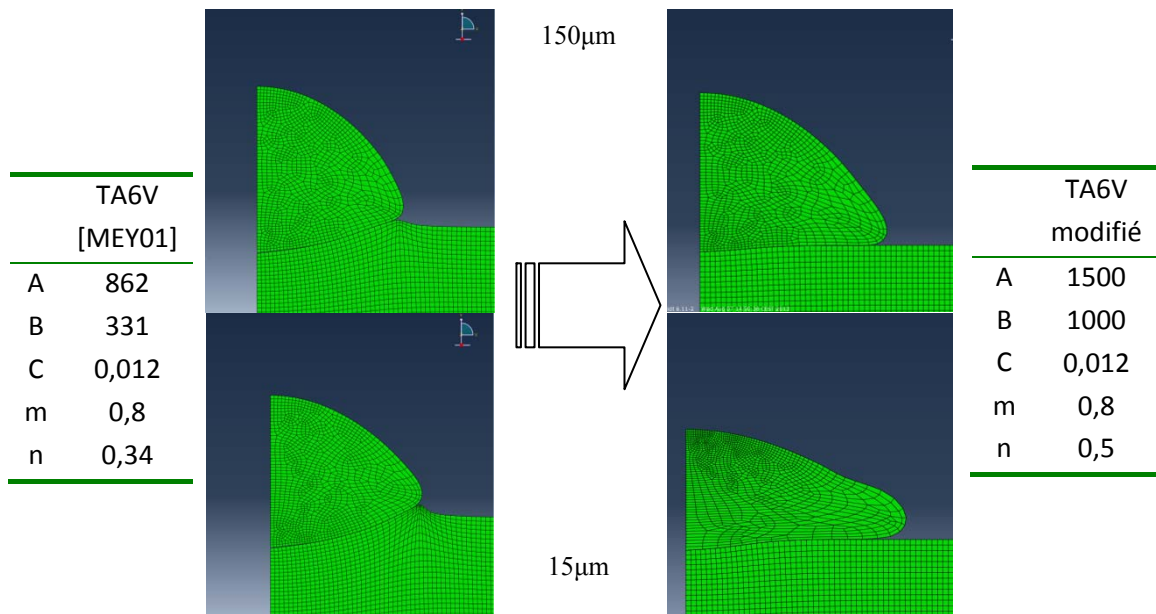


Figure 5.35 : Evolution de la morphologie de particule avec les coefficients de Johnson-Cook.

## 4.2.2 Validation quantitative du modèle

### 4.2.2.1 Définition de la fin d'impact

Le splat continue d'évoluer morphologiquement après son rebond puisqu'aucun critère d'adhésion n'est intégré au modèle. Il va s'en suivre une déformation et un changement de morphologie après impact dû à ce retour élastique. Cette morphologie après décollement de la particule n'est pas représentative d'un splat adhérent. Pour comparer la morphologie du splat à l'expérimental, il faut fixer un critère définissant la fin de l'impact. S'il y a adhérence, le retour élastique ne se fera pas du fait des liaisons créées à l'interface. Dans ce cas, une partie de l'énergie est conservée et engendre des contraintes résiduelles.

Le minimum d'énergie cinétique est le critère utilisé pour définir la fin de l'impact. La vitesse en ce point est nulle. Un suivi de l'énergie cinétique permet d'observer que celle-ci passe par un minimum avant de remonter mais plus faiblement, c'est alors le rebond de la particule. Le temps d'impact correspondant aux conditions de vitesse et température de particule, ainsi que de température de substrat est de :

- 182ns pour une particule de 150µm (figure 5.36)
- 22ns pour une particule de 15µm (figure 5.37)

La différence de diamètre d'un facteur 10 donne donc un temps d'impact variant également d'un facteur 10.

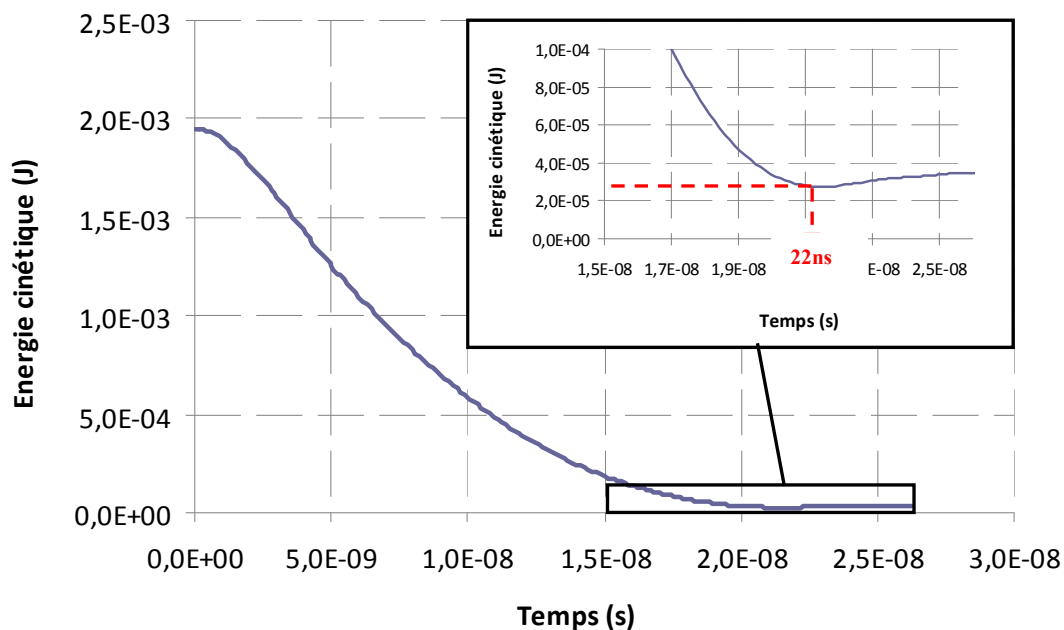


Figure 5.36: Evolution de l'énergie cinétique lors de l'impact d'une particule de 15µm à 700m.s<sup>-1</sup>.

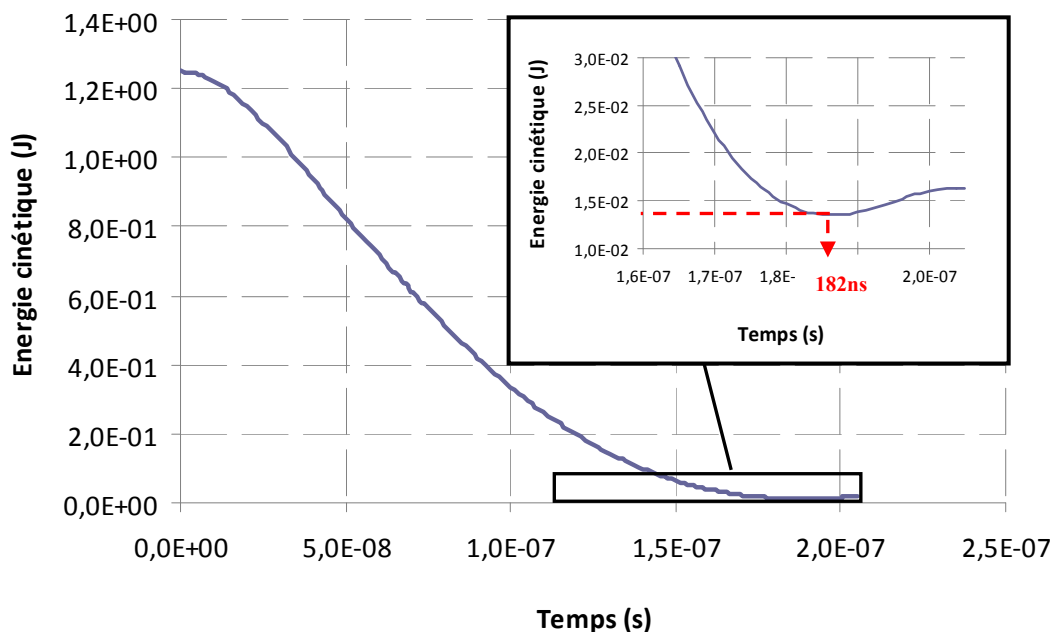


Figure 5.37 : Evolution de l'énergie cinétique lors de l'impact d'une particule de 150µm à 540m.s<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2.2 Comparaison des taux d'écrasement

Les morphologies correspondant aux temps d'impact déterminés précédemment donnent un taux d'écrasement de particule de 0,71 pour une particule de 15µm et de 0,53 pour une particule de 150µm. Ce taux d'écrasement est à comparer avec ceux obtenus expérimentalement (tableau 5.7). Il est considéré dans la suite de ce chapitre que les coefficients modifiés de Johnson-Cook sont représentatifs et retranscrivent le phénomène de l'impact. Ces coefficients permettent

d'obtenir la morphologie à l'impact du substrat observée expérimentalement (figure 5.38). Néanmoins, la morphologie, bien que respectant le critère du taux d'écrasement, est plus étirée dans les simulations.

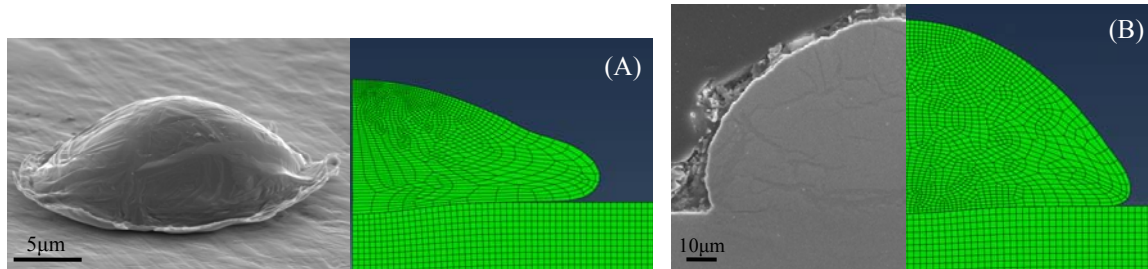


Figure 5.38 : Comparaison de la morphologie entre des splats simulés de 15µm (A) et de 150µm (B) et des splats expérimentaux.

Tableau 5.7 : Taux d'écrasement obtenu par simulation et par voie expérimentale.

	15µm	150µm
Numérique	0,71	0,53
Profilomètre optique	-	0,47 ± 0,07
Microscopie MEB	0,71 ± 0,03	-
Coupe	-	0,55 ± 0,12

#### 4.2.3 Discussion

La simulation a permis d'obtenir des morphologies quasiment identiques à l'expérimental. La déformation du substrat est en effet limitée et le critère quantitatif de taux d'écrasement est respecté. Néanmoins un écoulement de matière proche de l'interface, moins marqué, est relevé dans le cas de l'expérimental. Plusieurs hypothèses ou une contribution de chacune peuvent expliquer ce phénomène :

- La création de liaisons métallurgiques en cours d'impact pourrait avoir tendance à freiner l'écoulement latéral de la particule. Ces liaisons doivent être rompues pour permettre à l'écoulement de continuer, ôtant de l'énergie et limitant donc la déformation. La formation de ces liaisons peut être modélisée en incorporant au modèle un critère d'adhésion. Il reste à savoir sur quelles bases établir ce critère ;

- Le coefficient de frottement à l'interface est erroné. En effet, ce paramètre fixe la capacité de glissement de la particule sur le substrat. Il n'est pas possible de connaître le phénomène de frottement de façon expérimentale. Ce coefficient est fixé de façon arbitraire ;

- Les paramètres expérimentaux sont erronés, hypothèse la moins probable ;

- Les coefficients ou la formulation de Johnson-Cook ne sont pas adaptés à ce type de sollicitation ;

L'analyse des données issues de la simulation figurant dans les parties suivantes est menée pour permettre de confirmer ou infirmer ces hypothèses.



### 4.3 Déroulement de l'impact

La formation de liaisons métalliques est avancée comme provenant d'une forte vitesse de déformation locale de l'ordre de  $10^6 \text{s}^{-1}$  [ASS03, SCH06] couplée à des températures élevées. Lorsque la vitesse de déformation est supérieure à la diffusion thermique, le système ne parvient plus à évacuer la chaleur générée par la déformation. Il s'échauffe localement favorisant la déformation ce qui augmente la température et ainsi de suite. C'est le phénomène de cisaillement adiabatique, considéré comme étant un critère majeur pour expliquer l'adhérence des particules en cold spray. Le suivi de ces deux critères, vitesse de déformation et température, fait l'objet des parties suivantes.

#### 4.3.1 Evolution morphologique

L'impact en cold spray peut être décomposé en plusieurs étapes (figure 5.39). La contrainte exercée par la particule conduit d'abord à la déformation élastique des deux matériaux. Une fois la limite d'élasticité atteinte, le matériau va se déformer plastiquement. L'énergie cinétique est transmise via la déformation amenant un écoulement latéral de la matière en bordure du substrat. Lorsque la vitesse de la particule est nulle, la déformation de la particule est maximale. Le système est sous tension et de l'énergie élastique s'accumule. Lorsqu'elle se relâche, c'est le retour élastique du système. Il entraîne soit un rebond de particule, soit la présence de contraintes résiduelles. Dans ce dernier cas, l'adhérence créée à l'impact doit être supérieure à l'énergie de rebond. L'hypothèse d'un ancrage mécanique est exclue. En effet, aucun retour de matière du substrat ne bloque le rebond comme, par exemple, il est avancé dans le cas de la projection sur substrat mou. Les liaisons métalliques sont supposées comme étant seules responsables de l'adhérence.

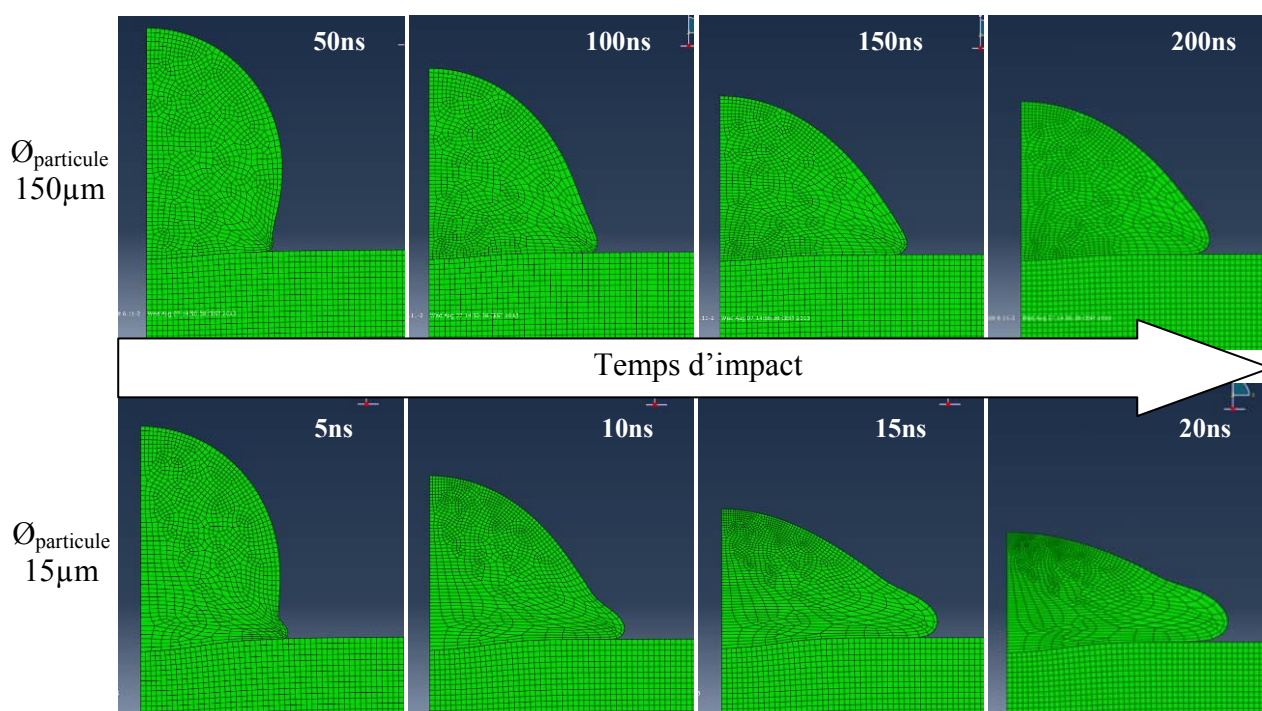


Figure 5.39 : Evolution morphologique pendant l'impact d'une particule de 150µm (en haut) et de 15µm (en bas).



### 4.3.2 Approche énergétique de l'impact

L'approche de l'impact par étude énergétique n'est que peu décrite dans le cas de la projection cold spray. L'énergie cinétique ( $E_c$ ) de la particule se décompose en énergie responsable de l'adhérence ( $E_{ad}$ ) et en énergie de rebond ( $E_r$ ) [BAE08] [WU05]. L'énergie d'adhérence est elle-même composée de l'énergie de dissipation plastique ( $E_p$ ), de l'énergie de frottement ( $E_f$ ) et de l'énergie de dissipation visqueuse ( $E_v$ ). L'énergie responsable du rebond correspond à celle accumulée élastiquement ( $E_e$ ). Une composante de dissipation négligée dans cette étude est également induite par la dissipation des ondes de choc élastique dans le matériau [Hutchings et al. via BAE08]. Le bilan énergétique est donc:

$$E_c = E_p + E_f + E_v + E_e \quad \text{Eq (5.7)}$$

La projection cold spray voit l'énergie cinétique se transformer majoritairement au cours de l'impact sous la forme de dissipation plastique (figure 5.40). Une proportion d'environ 85% de l'énergie cinétique pour une particule de 150 $\mu\text{m}$  et 15 $\mu\text{m}$  se dissipe plastiquement. La deuxième source de dissipation est induite par le frottement avec un taux de 6,36% et 7,21% pour une particule de 150 $\mu\text{m}$  et de 15 $\mu\text{m}$  respectivement. La dissipation visqueuse est négligeable puisqu'inférieure à 0,7% pour les deux tailles de particules.

Deux types de dissipation prennent donc part dans le phénomène d'adhérence de la particule : la dissipation plastique et le frottement. Il est nécessaire de relativiser la proportion de ces deux sources de dissipation, la dissipation plastique est volumique et le frottement intervient exclusivement à l'interface donc contribue directement à l'adhérence.

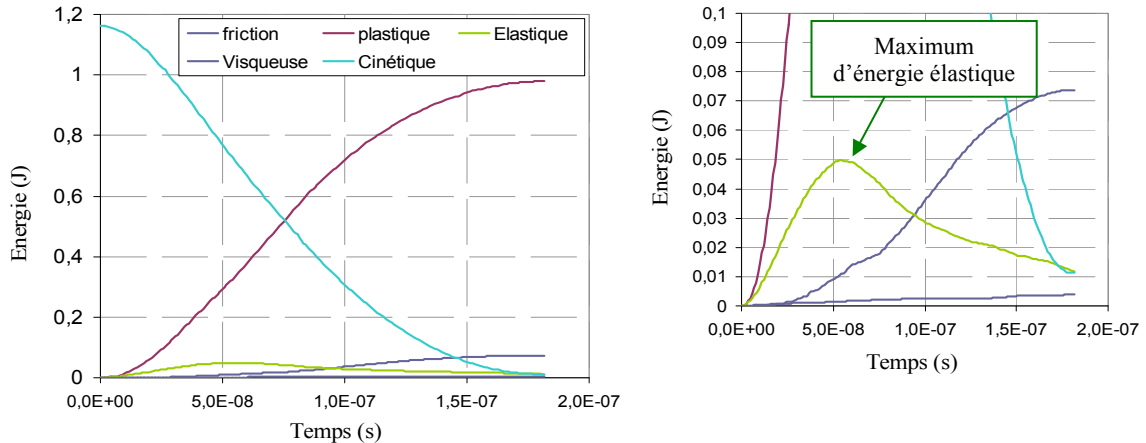


Figure 5.40 : Bilan énergétique en cours d'impact pour une particule de 150 $\mu\text{m}$

L'énergie responsable du rebond est assimilable à l'énergie élastique accumulée lors de l'impact [BAE08] [YIN13]. L'énergie élastique varie d'une manière inattendue puisqu'elle passe par un maximum pendant l'impact avant de chuter toujours pendant l'impact (figure 5.40 – flèche). En fait, au cours de la seconde moitié de l'impact, la particule atteint son point quasi-maximal en déformation latérale pendant que la déformation en partie centrale continue d'opérer (figure 5.41). Le retour élastique commence en partie périphérique pendant le déroulement de l'impact, un décollement de matière en bordure est visible. En fin d'impact, une partie résiduelle de cette énergie subsiste. La déformation élastique continue après le rebond de la particule.

L'énergie responsable du rebond est considérée comme étant l'énergie maximale accumulée dans le matériau arrivant autour de  $5^{-8}$ s dans le cas de la particule de  $150\mu\text{m}$  (figure 5.40). L'énergie élastique d'une particule de  $150\mu\text{m}$  est égale à 4,3% et 4,7% pour celle de  $15\mu\text{m}$ .

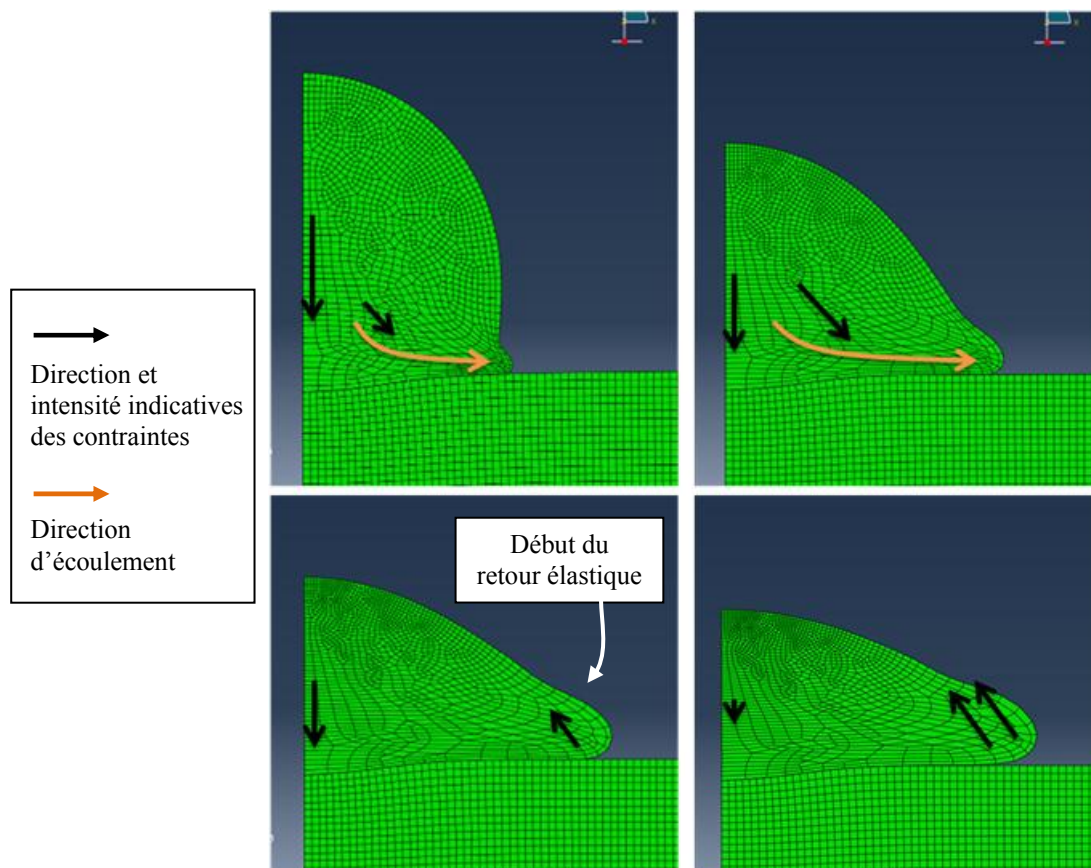


Figure 5.41: Dérroulement de l'impact et mise en avant schématique du retour élastique pendant l'impact

Le bilan énergétique est non nul, la somme des énergies est, en effet, égale à 95,2% et 97,3% pour une particule de  $150\mu\text{m}$  et de  $15\mu\text{m}$  respectivement. Cette somme atteint 99,5% dans des cas de calculs présentés en partie 5§4.4. La taille de maille, les opérations de remaillage et les distorsions intenses de mailles sont supposées être les éléments introduisant une erreur dans les calculs de la simulation numérique.

#### 4.3.3 Température et déformation en fin d'impact

La déformation et la température sont intimement liées. En effet, 90% de l'énergie de déformation est restitué sous forme de chaleur. La déformation à l'impact induit une montée en température. La diffusion de chaleur entre le substrat et la particule n'est pas autorisée. La conduction au travers de l'interface induirait l'utilisation d'une loi aux paramètres indéterminés. Une autre contribution possible à la température du système est induite par le phénomène de frottement où la chaleur ainsi générée est répartie de manière identique entre la particule et le substrat.

La simulation numérique montre que l'impact induit une zone à forte température sur la périphérie de particule (figure 5.42 et 5.43 notée TEMP). Cette zone correspond à celle subissant le maximum de déformation (PEEQ). L'évolution de l'écoulement de la particule explique cette localisation. Initialement, la contrainte exercée est de la compression pure, sous hypothèse d'un impact normal au substrat. Avec l'écrasement, une contrainte tangentielle au substrat déforme la particule de façon latérale. Un cisaillement fort de la particule est alors présent entraînant une forte déformation associée à la montée en température de la périphérie.

Le cisaillement de la matière entraîne un autre effet : un phénomène de frottement favorisant l'échauffement des matériaux. Elle est révélée par la montée en température locale du substrat (TEMP) sans déformation de ce dernier (PEEQ). Un grossissement de cette zone est montré. L'énergie de frottement dégagée se répartit sur le substrat et la particule. La montée en température de la zone périphérique de la particule est ainsi induite par deux phénomènes : déformation plastique et frottement.

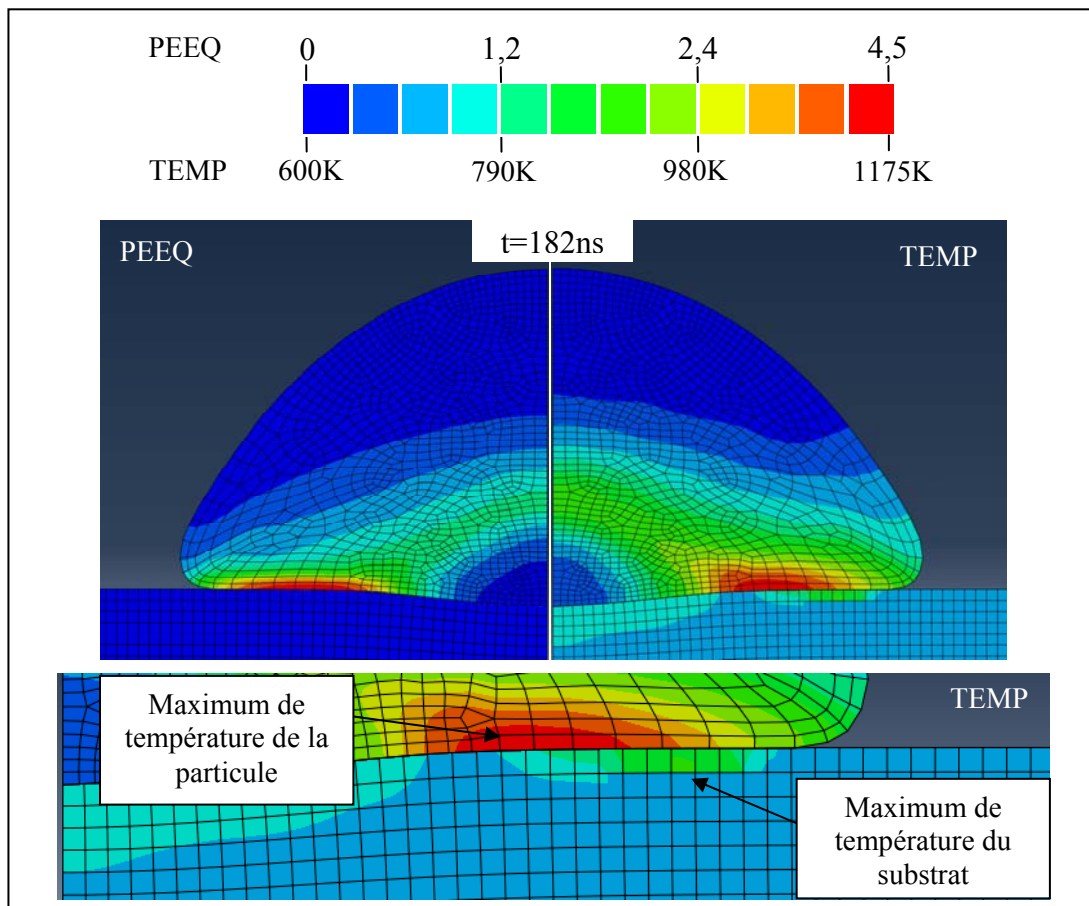


Figure 5.42 : Morphologie de splat de 150µm en fin d'impact.

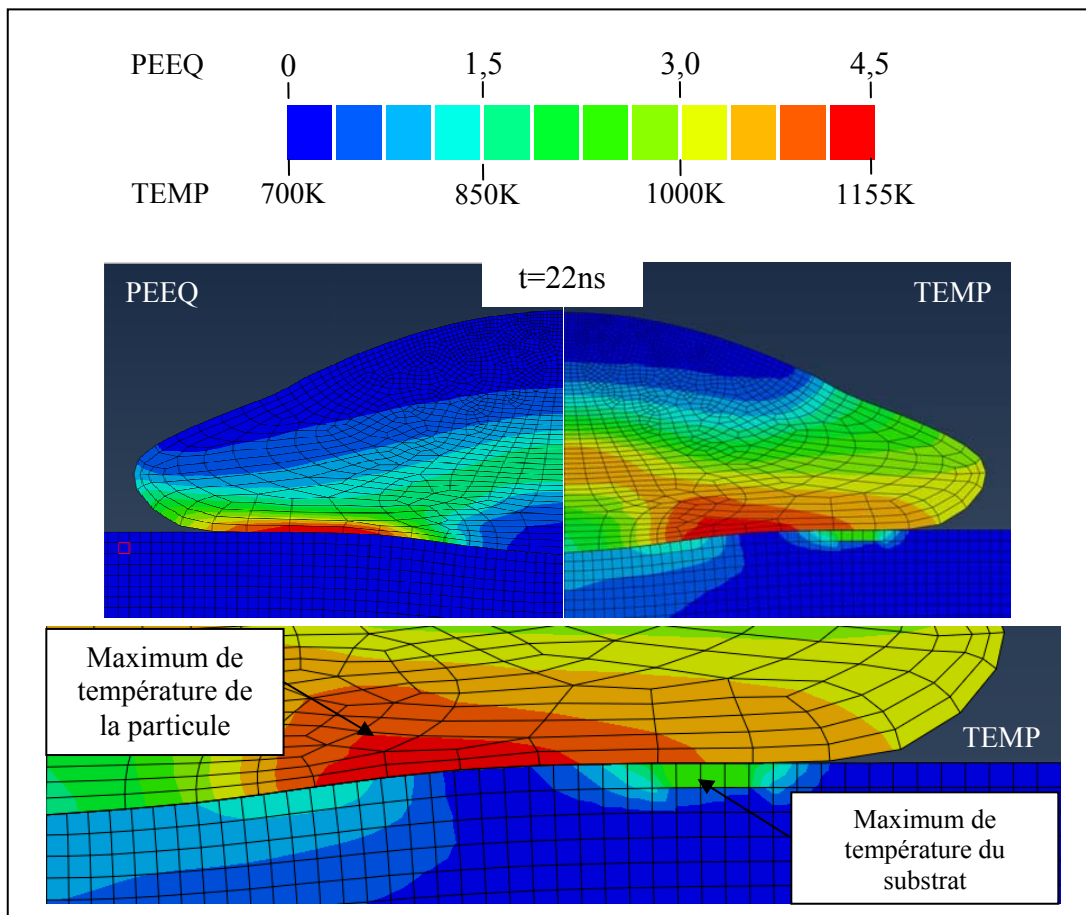


Figure 5.43 : Morphologie de splot de 15µm en fin d'impact.

#### 4.3.4 Evolution de la température et de la déformation au cours du temps

##### 4.3.4.1 Méthode et limites

Le suivi dans le temps de la déformation et de la température s'effectue en surface de la particule et du substrat. Ce suivi se réalise sur chaque nœud de surface de la particule et du substrat (figure 5.44) conférant une résolution comparable à la taille de maille, soit 3 µm pour la particule de 150 µm et 0,3 µm pour la particule de 15 µm.

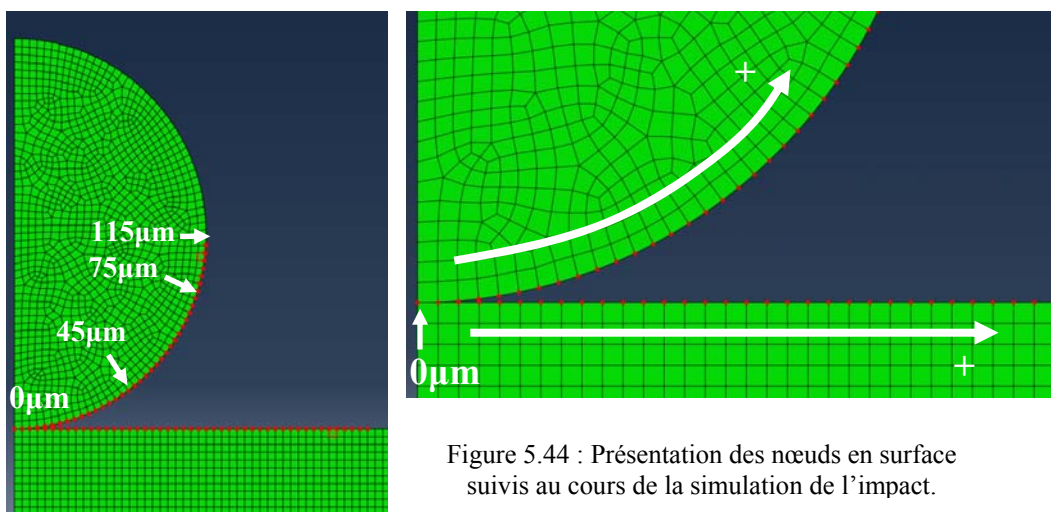


Figure 5.44 : Présentation des nœuds en surface suivis au cours de la simulation de l'impact.



Lors du déroulement de la simulation numérique, les opérations de remaillage produisent un changement brutal de position des éléments (figure 5.45). Les nœuds associés font des écarts brusques de position brisant le suivi temporel voire le faussant. Pour y pallier, des points matière sont suivis de manière indépendante au maillage grâce à un post-traitement interne à Abaqus® (fonction TRACER PARTICLE). Le point suivi peut changer d'élément suivant la déformation et les opérations de remaillage en résultant mais conservera sa position indépendante initiale distante de  $3\mu\text{m}$  ou  $0,3\mu\text{m}$ . Malgré ce suivi de matière, des sauts restent présents.

Une deuxième contribution bruite les signaux de sortie : la distorsion intense des mailles. La distorsion d'éléments entraîne une réduction dimensionnelle de ces derniers dans les zones les plus sévères de déformation. En figure 5.45-cerclé, la déformation a entraîné une distorsion sévère entre  $t$  et  $t+1$ . Les valeurs de température associées sont localement très élevées. L'étape de remaillage conduit à un retour à une taille et à une morphologie d'éléments moins déformés. Ce passage est visible sur les courbes de suivi temporel où un pic de forte intensité de température est détecté. Il s'ensuit (cerclé en vert) la présence de bruit plus faible en intensité dû aux déformations et remaillages associés.

Le caractère dynamique de cette simulation explique ces erreurs ou bruits dans les calculs. Les données sont post-traitées. Les points correspondant aux fortes déformations ne sont pas pris en compte car ils sont extrêmement localisés en position et en temps. Le bruit, se déroulant ensuite, est conservé puisqu'il est étendu sur une période temporelle plus longue.

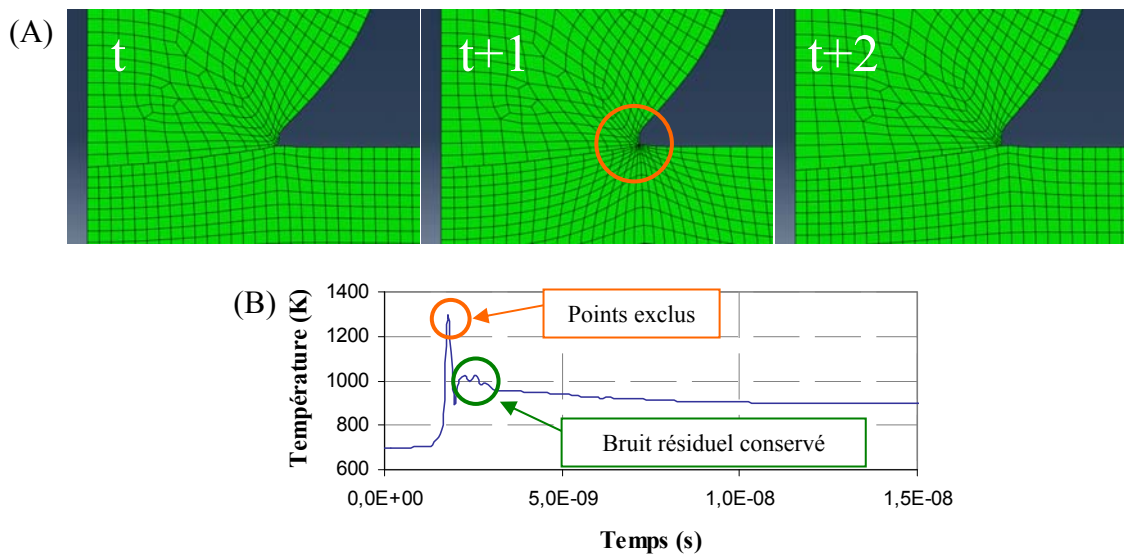


Figure 5.45 : Opération de remaillage suite à une distorsion extrême (A) et suivi temporel de la température de surface (B).

Une autre limite réside dans le fait que la distance entre les mailles évolue au cours de l'impact en fonction de la déformation de la matière. Un espacement initial de  $3\mu\text{m}$  dans le cas d'une particule de  $150\mu\text{m}$  se verra évoluer avec la déformation. Suivant l'élément, celui-ci peut subir des déformations allant jusqu'à 400%. La distance de  $3\mu\text{m}$  initiale s'est grandement étirée rendant les coordonnées indiquées ici non représentatives de la fin de l'impact. La particule et le substrat ne subissant pas le même degré de déformation, la correspondance entre les phénomènes d'élévation de température, par exemple, ne peut pas être réalisée.

#### 4.3.4.2 Evolution de la température locale en fonction du temps

L'évolution locale de la température est représentée en figure 5.46 pour différents points du pourtour de particule (le point au centre de l'impact est à une distance de  $0\mu\text{m}$ ). Les trois graphiques représentent l'évolution de la température en fonction du temps d'impact. Le premier, correspondant aux 30 premiers microns, montre une montée en température atteignant rapidement un plateau. Plus la position est proche de la position « 0 », plus cette montée en température est faible. Le second, de  $45\mu\text{m}$  à  $75\mu\text{m}$  montre que la hausse de température est plus forte, atteignant un maximum pour décroître progressivement. Le maximum est pour la position de  $45\mu\text{m}$  où une température de  $1123\text{K}$  est atteinte pour  $180\text{ns}$ . Cette température est obtenue à la fin de l'impact. Un sursaut dans l'allure de la courbe est visible autour de  $40\text{ns}$ . Dans le dernier graphique, la position en bordure montre une température relativement plus faible. Cette zone en extrême bordure est supposée sans contact avec le substrat et se localise sur le pourtour latéral de la particule. La température en fin d'impact continue de monter. Ces positions sont adjacentes avec des parties plus chaudes et la diffusion thermique opère.

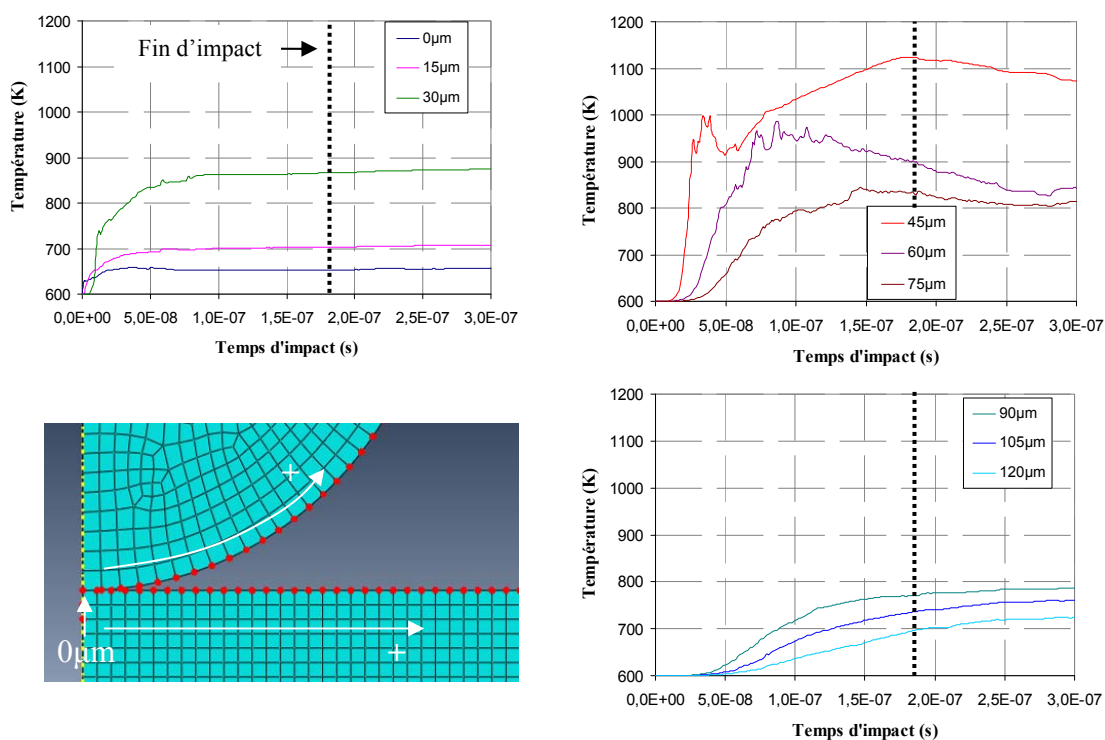


Figure 5.46 : Evolution de la température sur le pourtour de la particule pour l'impact d'une particule de  $150\mu\text{m}$ .

L'évolution de la température du substrat est moindre en comparaison avec celle de la particule (figure 5.47). L'impact d'un objet mou sur un substrat dur fait que ce dernier ne subit que peu de déformation et par conséquent s'échauffe moins [BAE08]. La température est de  $767\text{K}$  au centre de l'impact pour atteindre progressivement  $878\text{K}$  à  $75\mu\text{m}$  de distance.



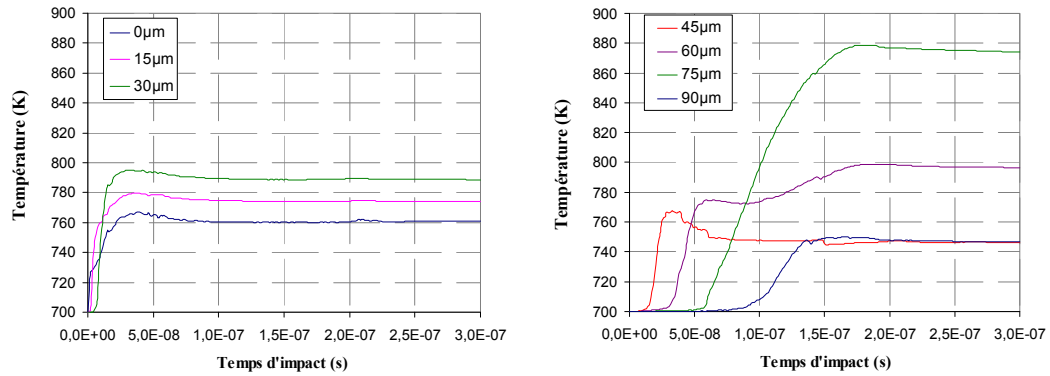


Figure 5.47 : Evolution de la température du substrat pour différentes distances du centre de l'impact avec une particule de 150µm.

#### 4.3.4.3 Evolution de la température et déformation locale maximale

Pour enrichir les informations de la partie précédente, une autre représentation de ces courbes est amenée. Elle consiste à indiquer le maximum de température atteint à l'impact pour chaque position sur l'interface. Les données maximales, présentées ici, sont donc décorréliées du temps. La déformation et la température maximale sont présentées en figure 5.48. Il existe une forte corrélation entre la déformation et la température. La température d'interface est, en effet, essentiellement induite par la restitution de l'énergie cinétique en chaleur, via la déformation plastique.

Cette représentation permet de segmenter plus facilement les différentes zones comportementales. L'impact d'une particule de 150µm est décrit. De 0 à 20µm, la déformation est faible et stable. Cette zone est régie par de la compression pure. C'est dans cette zone que la température est la plus faible. A partir de 20µm de distance, la déformation augmente progressivement pour atteindre un pic à 51µm de distance. La température maximale atteint 1180K pour 48µm. Dans cette zone, la contrainte engendre un écoulement latéral, cisailant fortement la matière.

La température atteinte par le substrat présente deux pics. Le premier situé vers 25µm de distance latérale atteint 798K et se trouve en adéquation avec la déformation. L'échauffement provient donc de cette dernière. Un deuxième pic est visible, beaucoup plus intense, avec une température atteinte de 886K. Il ne correspond pas à un échauffement induit par la déformation. Le frottement se trouve être à l'origine de cette génération de chaleur puisqu'elle est la seule autre source d'élévation de température possible.

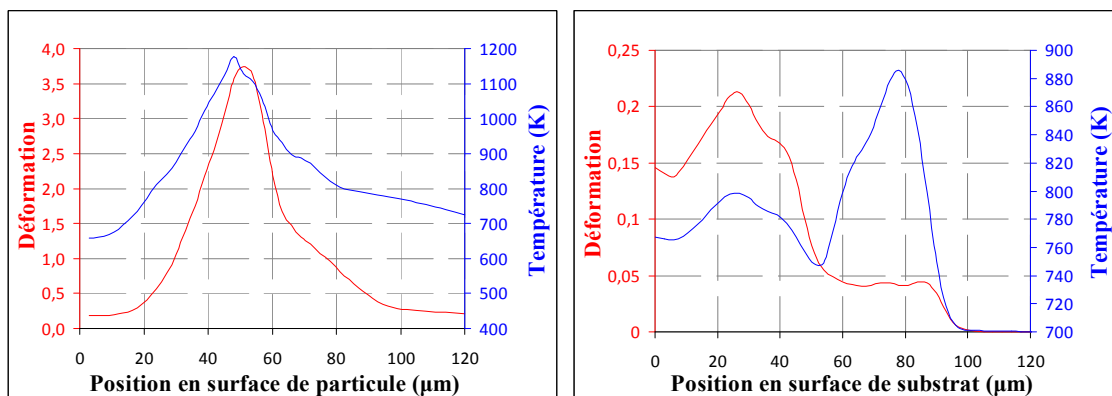


Figure 5.48 : Evolution de la déformation et de la température maximale pour différentes zones de la particule (A) et du substrat (B) de 150µm.

Une particule de 15 $\mu\text{m}$  possède des conditions initiales plus sévères en termes de vitesse d'impact et une température de particule initiale supérieure de 100K. Le maximum de température relevé se trouve à 4,8 $\mu\text{m}$  de distance et atteint 1387K (figure 5.49). De la même manière que pour une particule de fort diamètre, deux pics correspondant à des positions différentes de l'impact sont présents. Le 1<sup>er</sup> correspond à la chaleur dégagée par la déformation plastique et le second, au frottement atteignant respectivement 951K et 986K.

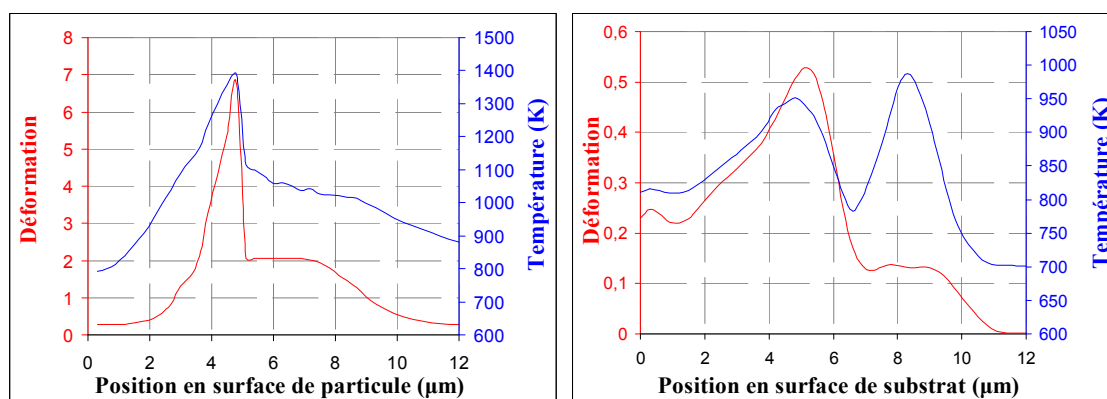


Figure 5.49 : Evolution de la déformation et de la température maximale pour différentes zones de la particule (A) et du substrat (B) de 15 $\mu\text{m}$ .

La zone de frottement est contenue dans la zone de maximum de température de la particule. Elle est considérée comme la zone propice à un contact métallurgique. Il est difficile de jauger le seuil à partir duquel un contact est possible. La largeur du pic est considérée comme une estimation de la zone favorable. Dans le cas d'une particule de 150 $\mu\text{m}$ , cette zone est égale à environ 40 $\mu\text{m}$ . Pour la particule de 15 $\mu\text{m}$ , elle est de 3 $\mu\text{m}$ .

#### 4.3.4.4 Evolution de la vitesse de déformation

Le cisaillement adiabatique dépend essentiellement de la vitesse de déformation. Du fait du bruit dans les courbes de déformation, les pics dérivés de ces dernières sont intenses et pas toujours corrélés avec la vitesse de déformation réelle (figure 5.50) L'exploitation des informations ne peut qu'être qualitative. Néanmoins, l'observation de la vitesse de déformation montre différents ordres de grandeur associés aux différentes zones. Cette vitesse est de l'ordre de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  dans la zone intermédiaire et de  $10^7 \text{ s}^{-1}$  dans la zone centrale et périphérique pour une particule de 150 $\mu\text{m}$  (figure 5.51). Ces résultats sont conformes à ceux provenant d'autres études [SCH06][HUS11].

Ces valeurs, associées aux températures locales, permettent de situer ces conditions dans le domaine de cisaillement adiabatique [FRO82]. Toutes les zones de l'interface sont sujettes à ce cisaillement adiabatique. Cette condition, établie comme nécessaire à l'adhérence en dépôt cold spray est remplie, en toutes parts de la zone d'interface que ce soit pour la particule ou le substrat.

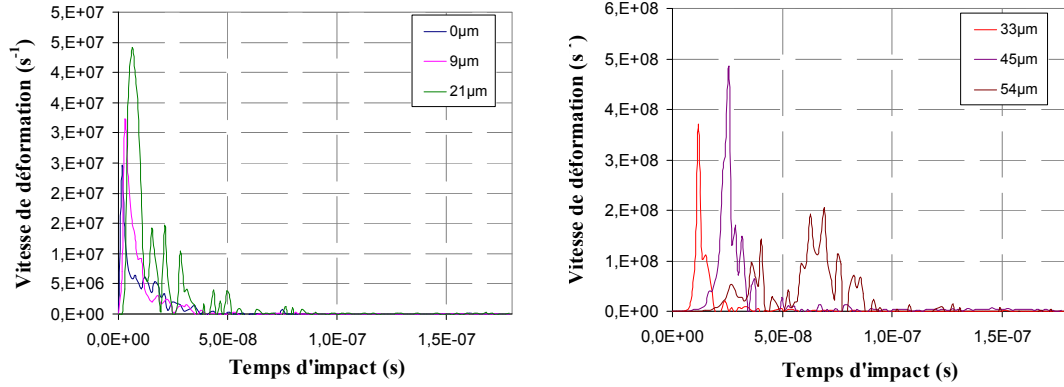


Figure 5.50 : Evolution de la vitesse de déformation pour différents points de surface d'une particule.

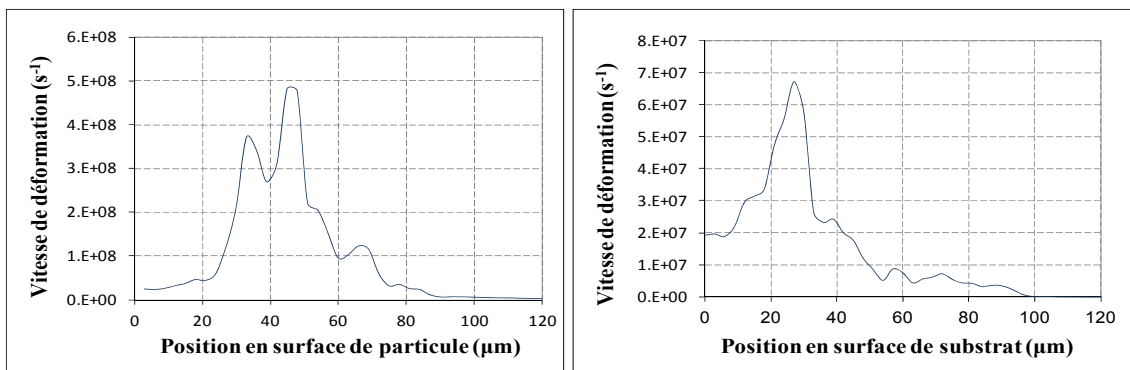


Figure 5.51 : Vitesse de déformation maximale de la particule (A) et du substrat (B) dans le cas de projection de particule de 150µm.

La vitesse de déformation de la particule et du substrat pour l'impact d'une particule de 15µm présente les mêmes singularités que pour l'impact d'une particule de 150µm (figure 5.52). Le maximum de vitesse de déformation est en périphérie de particule dans la zone où la contrainte de cisaillement est la plus forte. La déformation de la particule et du substrat est d'un ordre de grandeur supérieur au cas du système avec la particule de 150µm. Cette vitesse de déformation supérieure provient d'un temps d'impact inférieur d'un facteur d'environ 10.

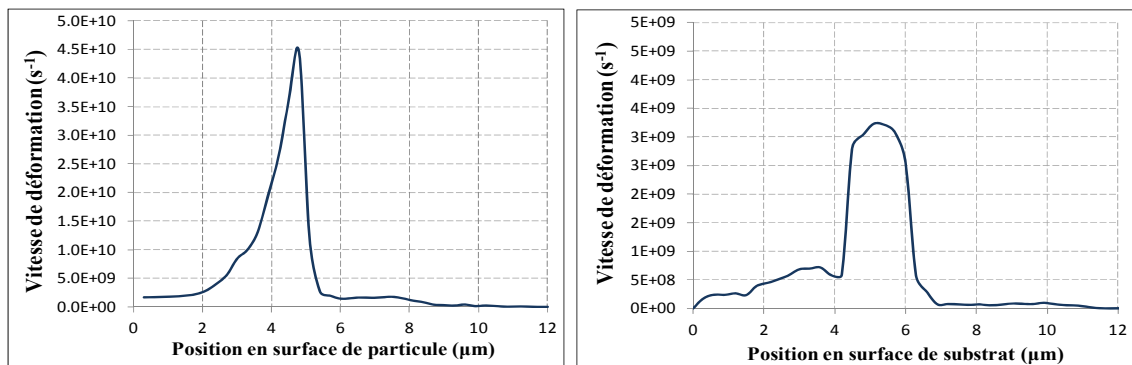


Figure 5.52 : Vitesse de déformation maximale de la particule (A) et du substrat (B) dans le cas de projection de particule de 15µm.

#### 4.3.5 Effet du frottement

Le coefficient de frottement suit une loi de Coulomb dont le coefficient de frottement est fixé de façon arbitraire à 0,5. Il convient de vérifier la sensibilité du phénomène de frottement sur la morphologie du splat. Un regard purement qualitatif sur les températures atteintes dans les différentes zones est également porté pour présager d'une influence plus locale du frottement.

Pour cela, le coefficient de frottement varie de 0 à 1. La morphologie de la particule est dépendante de ce coefficient (figure 5.53). Avec l'augmentation de ce dernier vers 1, la particule est de moins en moins déformée, son taux d'écrasement diminue.

Lorsque le coefficient de frottement est nul, l'échauffement du substrat dans la zone périphérique est absent. Lorsque le coefficient augmente, cette zone propice à l'adhésion se déplace vers l'extérieur du splat. Par contre, la valeur de température atteinte reste plus ou moins constante.

Dans le cas d'une utilisation d'un substrat relativement plus mou que pour le cas de cette étude, la déformation et la température atteinte à l'interface est inférieure lors de l'intégration d'un terme de frottement dans le calcul numérique [Li09]. De même, un coefficient de frottement de 0,4 d'une même loi de type Coulomb, limite la possibilité de création d'un jet de matière à l'impact.

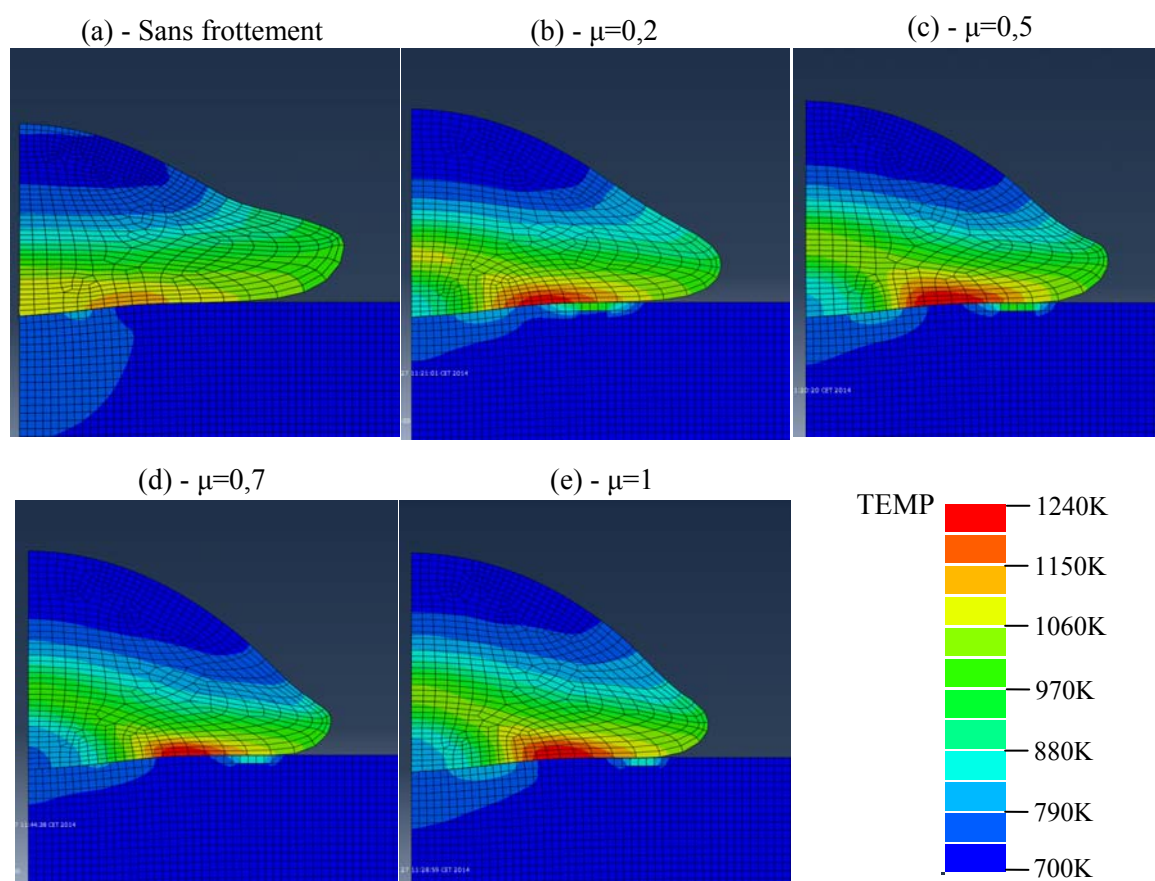


Figure 5.53 : Morphologie de particule pour différents coefficients de frottement ( $\mu$ ). Visualisation des températures.

#### 4.3.6 Discussion sur le déroulement de l'impact

Cette approche, à l'aide de la simulation de l'impact, a pour but, en premier lieu, d'apporter des informations sur la localisation probable des liaisons entre la particule et le substrat.

L'impact induit majoritairement un transfert de l'énergie cinétique en chaleur via la dissipation plastique et le frottement. La température atteinte n'est pas homogène et se trouve être maximale en périphérie de splat. Le substrat, quant à lui, s'échauffe d'une façon moindre. Deux zones à forte hausse de température apparaissent, la première est centrale en lien avec la déformation, la seconde plus périphérique est induite par le phénomène de frottement. C'est dans les zones communes d'échauffement entre la particule et le substrat que les liaisons métalliques ont le plus de chances de se former.

- Cisaillement adiabatique

Le phénomène de cisaillement adiabatique est avancé comme la principale condition pour l'adhérence en cold spray. Dans le cas présent, l'ensemble de la zone d'interface est soumise à un cisaillement adiabatique. En effet, le phénomène de cisaillement apparaît pour des vitesses supérieures à  $10^3 \text{s}^{-1}$ . Or, dans le cas présent, la vitesse de déformation, que ce soit pour la particule ou pour le substrat se situe au delà de  $10^6 \text{s}^{-1}$ . Ce phénomène n'est pas apparent par le suivi de la contrainte, ni de la température, comme le mentionnent quelques études antérieures [ASS03] [LI06] (chapitre 1 §2.4.1). D'ailleurs, la déformation excessive des mailles induites par l'utilisation de la méthode de calcul Lagrangienne pourrait être à l'origine de cette confusion avec le phénomène de cisaillement adiabatique [LI09]. Néanmoins, les vitesses de déformation et les températures localement atteintes parlent d'elles-mêmes et le phénomène de cisaillement adiabatique a lieu.

Si les conditions de cisaillement adiabatiques sont remplies en toute part de l'impact, alors l'adhérence devrait être réalisée également dans la zone centrale de la particule. Or d'après l'observation des rebonds, ces derniers présentent des marques de rupture ductile en zone périphérique, et non sur l'ensemble du rebond. L'oxyde présent en surface pourrait expliquer ce phénomène [GOL11]. Le centre du splat subit une sollicitation de compression pure et un échauffement faible. La zone périphérique subit un phénomène de frottement prépondérant et une température plus élevée. Le frottement induit par la contrainte en cisaillement ainsi que la température atteinte pourrait se trouver utile pour éliminer la couche d'oxyde et assurer un bon contact métallurgique. Le cisaillement adiabatique serait un élément expliquant l'adhérence mais pas seulement. L'oxydation est à prendre en compte. Couplé à cet oxyde, le phénomène permettant d'outrepasser sa présence pour permettre la liaison est à comprendre. Le type de sollicitation ou bien la température pourrait agir. Une observation microstructurale des liaisons est nécessaire pour parfaire cette étude (chapitre 5§5).

- Le rebond

La simulation numérique, employée ici, met également en avant un mécanisme pouvant nuire aux liaisons métallurgiques : le rebond. Ce dernier intervient en cours d'impact et ne doit pas être vu comme une deuxième séquence de l'impact. En effet, les zones latérales de la particule commencent à subir le retour élastique alors que la déformation continue de s'opérer dans la partie centrale du splat. L'extrême périphérie du splat se retrouve comme contractée. Les liaisons dans cette zone extrême, déjà vu comme peu propices à se créer au vue des températures locales atteintes, sont contraintes par le retour élastique en cours d'impact.

- Taille des particules

La différence de taille de particule est étudiée pour émettre un effet concernant le côté dimensionnel de la particule sur la liaison. Hormis des paramètres initiaux à l'impact légèrement défavorables aux particules de forte dimension ; d'ailleurs beaucoup plus minimes que cela pouvait le laisser présager (chapitre 5§2), la taille de particule influence le temps d'impact. Le temps d'interaction est proportionnel à la taille des particules. Le temps disponible pour que des interactions atomiques puissent se créer et/ou diffuser va dans le sens de particules à fort diamètre.

Au point de vue microstructural, quels seraient les changements induits à l'impact entre particule fine et grosse ? La déformation et la vitesse de déformation vont en s'atténuant dans la hauteur du splat. La différence d'une décade de vitesse de déformation, entre le système de  $15\mu\text{m}$  et celui de  $150\mu\text{m}$ , peut laisser penser qu'une particule fine possède une zone assujetti au cisaillement adiabatique plus importante que celle de  $150\mu\text{m}$ . Autrement dit, des transformations thermomécaniques dans la totalité d'une particule fine sont plus probables que dans le cas d'une plus grosse.

Enfin, la fin de l'impact est caractérisée par une diminution de la vitesse de déformation et une stabilisation de la température. Ce domaine est favorable à une réorganisation de la structure cristalline telle que la restauration ou la recristallisation.



## 4.4 Influence des conditions d'impact

Lors de la projection cold spray, il y a une multitude de conditions initiales d'impact selon la particule individuelle en jeu. La dispersion de vitesse dans le jet est de l'ordre de 50 à 80m.s<sup>-1</sup> et la température de la particule dépend de cette vitesse. Lors de la réalisation d'un dépôt, c'est donc un ensemble de particules animées de vitesses et de températures différentes qui entrent en collision avec le substrat. De plus, une vitesse de déplacement de buse peut échauffer le substrat dans des proportions différentes, la température du substrat est également un paramètre pouvant varier. Il convient d'observer l'évolution du comportement thermomécanique pour différentes conditions initiales. Après observation de la variation morphologique de la particule, l'effet des différentes conditions initiales peut être réalisé suivant deux angles :

- Le point de vue énergétique global afin de comprendre dans quelle proportion se distribue l'énergie cinétique initiale. Cette énergie cinétique peut être décomposée en énergie d'adhésion (Energie dissipé par déformation, par frottement et visqueuse) et en énergie de rebond (énergie élastique).
- Un suivi des zones le plus probablement propices à la création de liaisons métallurgiques à la lumière des températures locales.

Explorer des paramètres initiaux plus larges permet également d'anticiper le comportement dans le cas d'utilisation de nouveaux dispositifs industriels tels qu'un préchauffeur de poudre, un cold spray haute ou basse pression ou bien encore le préchauffage du substrat.

### 4.4.1 Influence de la vitesse d'impact

La simulation développée ici fait varier la vitesse de particule initiale de 400 à 700m.s<sup>-1</sup> pour une particule de 150µm et de 400m.s<sup>-1</sup> à 690m.s<sup>-1</sup> pour une particule de 15µm. La gamme de vitesse simulée est au-delà de l'écart-type de vitesse mesurée, du moins pour la fourchette basse de vitesse simulée. L'entrée d'une condition haute vitesse (au-delà de 700m.s<sup>-1</sup>) entraîne une distorsion de maille critique ne permettant pas d'achever le calcul. La fourchette basse, c'est-à-dire 400m.s<sup>-1</sup> correspond aux vitesses minimales enregistrées par DPV2000. Des vitesses encore plus basses pourraient être induites par des interactions inter-particules pendant la projection. Ces chocs particule/particule, pendant le temps de vol, réduisent la vitesse d'impact.

La vitesse d'impact constitue le seul paramètre variable de cette partie. A ce titre, la température de particule est conservée égale à 600K et 700K pour une particule de 150µm et de 15µm respectivement. La température du substrat est fixée à 700K pour les deux diamètres de particule.

#### 4.4.1.1 Influence de la vitesse sur la morphologie du splat

L'augmentation de la vitesse d'impact allonge la durée de l'impact. Le passage de 400m.s<sup>-1</sup> à 700m.s<sup>-1</sup> augmente la durée d'interaction d'environ 25% en moyenne, passant de 18ns à 22ns pour une particule de 15µm et de 170ns à 220ns pour une particule de 150µm.

La variation de la vitesse d'impact provoque une déformation plus conséquente de la particule. Le taux d'écrasement passe d'environ 0,4 à 0,7 pour un changement de vitesse allant de 400m.s<sup>-1</sup> à 700m.s<sup>-1</sup> respectivement (figure 5.54). Les deux tailles de particules suivent la même tendance. La dimension de ces dernières n'influe dans la simulation que sur la durée d'impact.

La vitesse des particules a une dispersion dépendante de la granulométrie, de la position dans le jet ou simplement de son histoire pendant le temps de vol (collision...). Suivant la dispersion de vitesse mesurée expérimentalement au chapitre 5§2.1, un taux d'écrasement simulé est comparé au taux d'écrasement mesuré au chapitre 5§3.3. Pour une particule de  $15\mu\text{m}$ , la vitesse initiale est de  $690\pm 100\text{m.s}^{-1}$ . Ces valeurs donnent un taux d'écrasement allant de 0,65 à 0,80 (figure 5.54). Mesuré expérimentalement, le taux d'écrasement est compris entre 0,68 et 0,74. Les mesures simulées sont cohérentes avec le comportement expérimental.

La même procédure est réalisée pour la particule de  $150\mu\text{m}$ . La vitesse étant de  $540\pm 40\text{m.s}^{-1}$ , le taux d'écrasement théorique est compris entre 0,53 et 0,65. Expérimentalement, ce taux est compris entre 0,40 et 0,54. Lors de l'emploi de particules de fort diamètre, le modèle mène à une surestimation du taux d'écrasement.

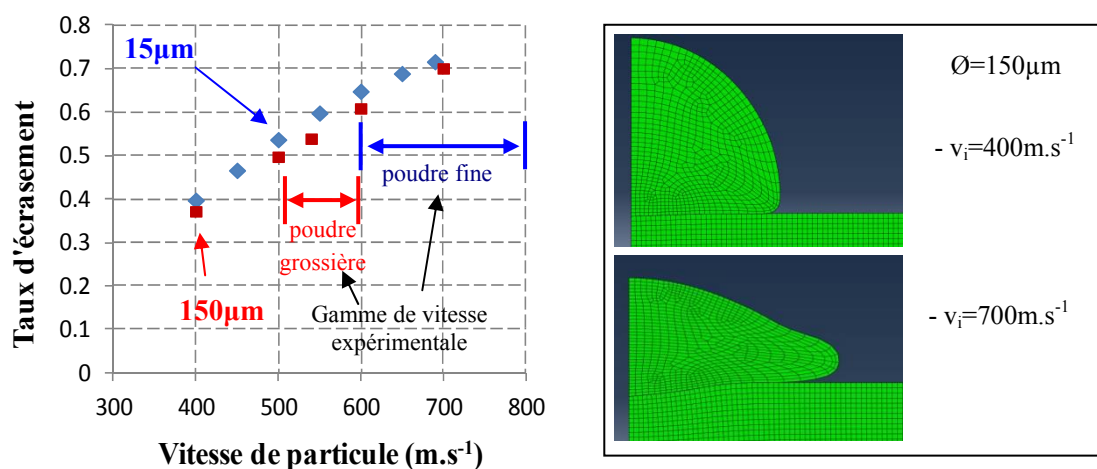


Figure 5.54 : Evolution du taux d'écrasement avec différentes vitesses d'impact.

#### 4.4.1.2 Influence des conditions d'impact sur la répartition énergétique de l'impact

On peut tout d'abord remarquer que la somme des énergies est en deçà de 100% pour le cas d'une particule de  $150\mu\text{m}$  (figure 5.55) ou bien de  $15\mu\text{m}$  (figure 5.56). Néanmoins, quelques points, notamment pour  $700\text{m.s}^{-1}$ , sont très proches et atteignent 99,3%. La prise en compte des phénomènes physique est bien intégrée mais le caractère dynamique rapide de ce modèle de contact induit des problèmes de calculs. Comme préalablement cité, les mailles et leurs fortes distorsions sont probablement la cause de ces écarts d'énergie calculés.

L'énergie cinétique supplémentaire résultant d'une vitesse plus élevée provoque une croissance de toutes les énergies. En revanche, la proportion de chacune d'elles comme présenté sur les deux figures n'évolue pas de façon identique. L'énergie d'adhérence est favorisée par la vitesse. Le phénomène de frottement qui est localisé à l'interface croît, avec la vitesse, jusqu'à un seuil.

Bien qu'étant toutes deux croissantes, les énergies provoquant l'adhérence et le rebond évoluent de manière différente. La proportion d'énergie élastique gagne en proportion à celle responsable de l'adhérence. Cette évolution mène au phénomène d'érosion apparaissant aux très hautes vitesses. Dans ce dernier cas, les énergies de rebond passent le niveau des énergies responsables de l'adhérence. Ce phénomène d'énergie élastique l'emportant sur l'énergie de liaison est également développé par [WU05].

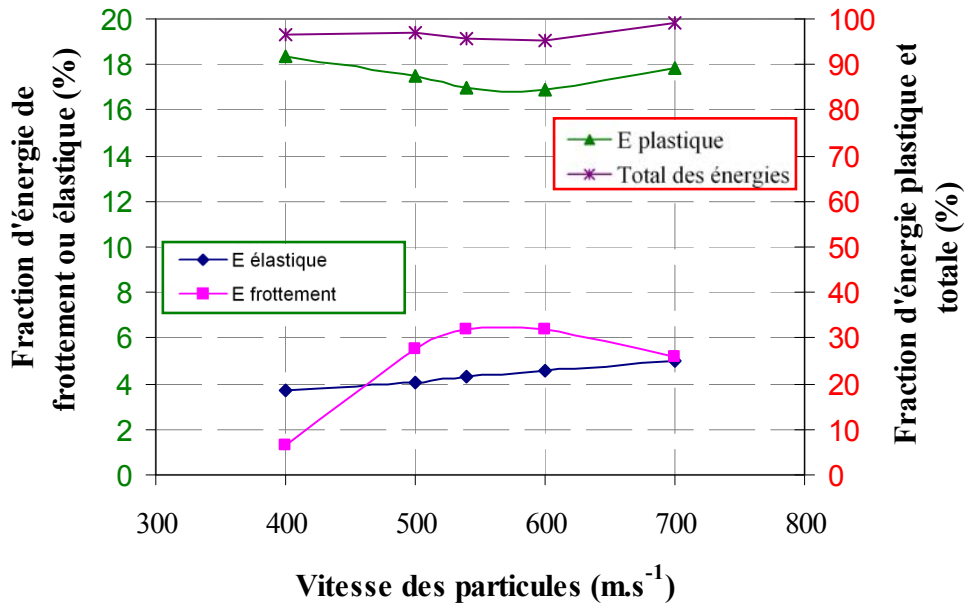


Figure 5.55 : Evolution des énergies en fonction de la vitesse d'impact pour une particule de 150µm.

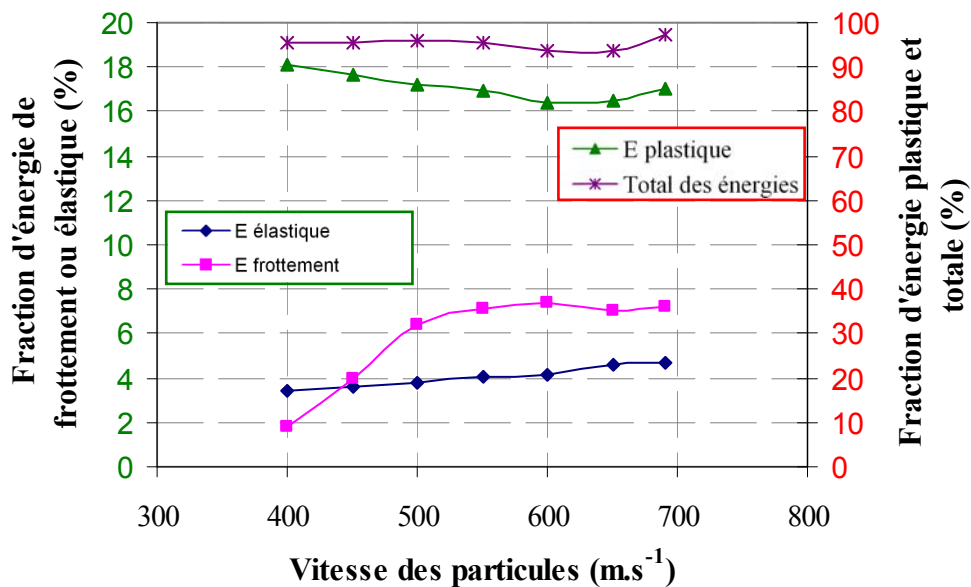


Figure 5.56 : Evolution des énergies en fonction de la vitesse d'impact pour une particule de 15µm.

#### 4.4.1.3 Evolution des températures et déformations locales en fonction des conditions d'impact

L'augmentation de la vitesse d'impact provoque une déformation plus élevée de la particule. L'élévation de température induite est moindre au centre qu'en périphérie de l'impact (figure 5.57). Pour l'ensemble de la gamme de vitesse simulée, les températures atteintes au centre sont comprises entre 650K et 680K (particule de 150µm) et entre 774K et 813K (particule de 15µm).

La vitesse d'impact provoque une évolution de la température maximale atteinte en zone périphérique, passant de 1000K pour un impact de 400m.s<sup>-1</sup> à 1450K pour un impact à 700m.s<sup>-1</sup>. La vitesse devrait favoriser, au travers d'une déformation plus poussée donc d'une température

plus élevée, la création de liaisons métalliques. La tenue en adhérence de la particule est améliorée pour cette zone périphérique. La zone centrale de l'impact ne subit pas de déformation beaucoup plus forte lorsque la vitesse est plus élevée. La température dans cette région reste à peu près identique suivant la vitesse d'impact, allant de 650K à 680K.

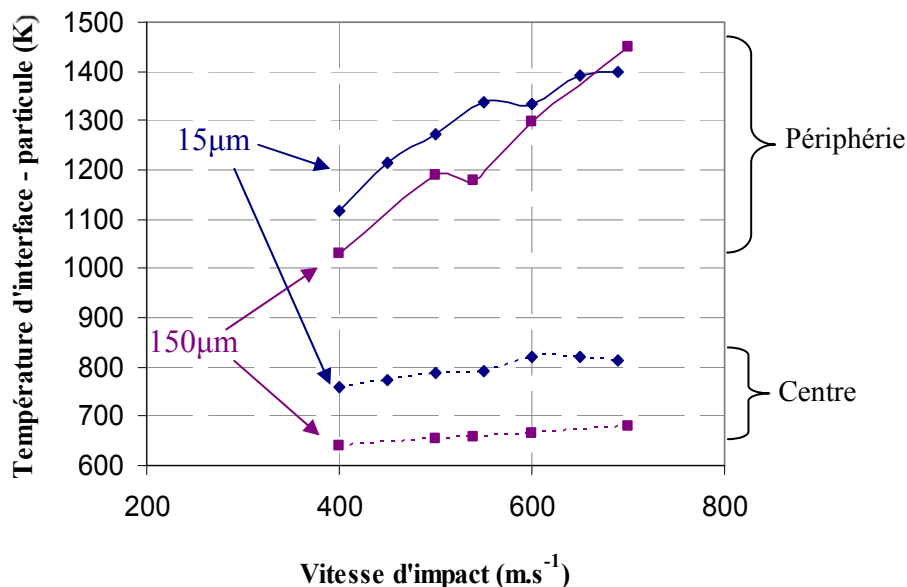


Figure 5.57 : Evolution de la température maximale de la particule avec la vitesse d'impact.

La température du substrat évolue également avec la vitesse de la poudre. Elle monte, en proportion, plus rapidement en périphérie qu'au centre de la particule (figure 5.58). Pour des vitesses de projection égales à 400m.s<sup>-1</sup>, l'échauffement par frottement n'est pas visible. Les conditions propices à l'adhérence du substrat ne sont pas remplies, la particule, dans ce cas, rebondit.

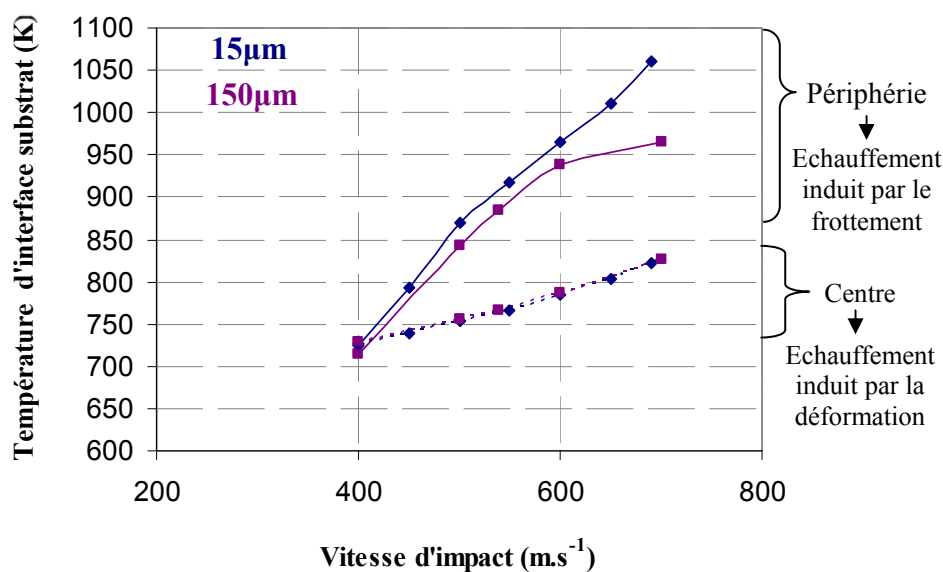


Figure 5.58 : Evolution de la température maximale du substrat avec la vitesse d'impact.

L'augmentation de la vitesse d'impact mène donc à une augmentation de la température maximale atteinte par la poudre puisque l'énergie cinétique supplémentaire déforme davantage la particule. La vitesse d'impact augmente également la température du substrat essentiellement par le frottement. L'augmentation de la vitesse place donc la particule et le substrat dans des conditions plus propices à l'adhérence.

#### 4.4.2 Influence de la température initiale de la particule

La température de la particule est dépendante de la vitesse des particules. Néanmoins, il est choisi de découpler ces deux paramètres pour observer la dépendance de la température seule. De plus, avec la disponibilité sur le marché de dispositifs de préchauffage de poudre, la température de particule peut être décorrélée de la vitesse. Peu d'études portent sur l'influence du préchauffage de la poudre en projection cold spray [SHI06]. Cependant des parallèles en matière de comportement à l'impact peuvent être faits avec le procédé « warm spray ». Avec ce procédé, la température des poudres y est préchauffée à une température au-delà de  $0,5.T_f$  [KIM09].

##### 4.4.2.1 Influence de la vitesse sur la morphologie du splat

Le temps d'interaction est également augmenté avec l'élévation de la température de la particule. Pour le passage d'une température de 450K à 1000K de la particule, une augmentation de 35% du temps d'interaction est relevée pour un diamètre de 150 $\mu\text{m}$  passant de 186ns à 251ns. Le temps d'interaction, pour une particule de 15 $\mu\text{m}$ , augmente de 43% passant de 18,6 à 26,7ns.

La température de la particule apporte une énergie supplémentaire aidant au déplacement des dislocations. La déformation de la particule est moins consommatrice d'énergie cinétique et de ce fait la particule se déforme plus pour absorber toute l'énergie initiale. Son taux d'écrasement (figure 5.59) traduit une déformation macroscopique accrue.

La prise en compte d'une température initiale de 500K pour la particule de diamètre 150 $\mu\text{m}$  rétablit le taux d'écrasement simulé dans les gammes expérimentales. Cet écart de 100K rentre dans les approximations faites en amont pour déterminer les conditions initiales. Le modèle est représentatif de l'expérimental, du moins sur l'aspect quantitatif du taux d'écrasement.

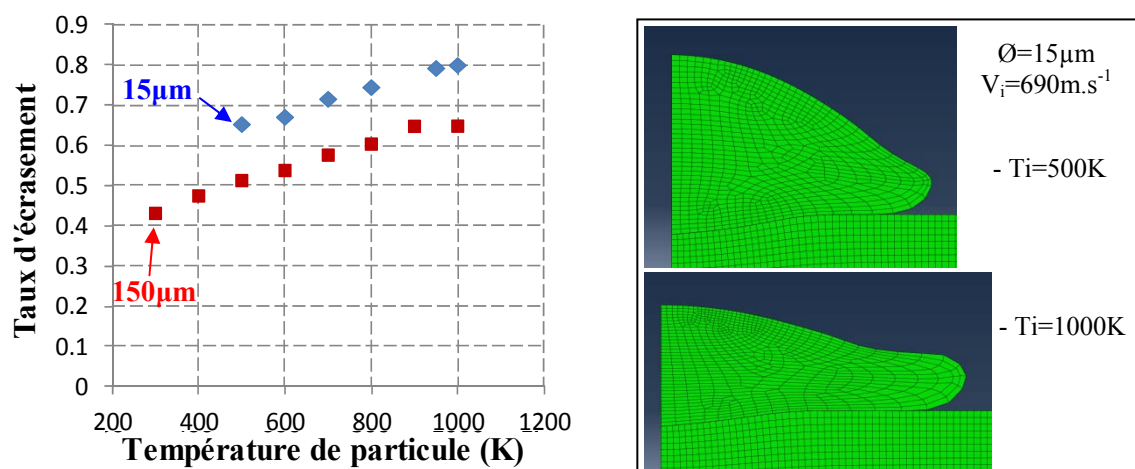


Figure 5.59 : Evolution du taux d'écrasement en fonction de la température initiale de particule.

## 4.4.2.2 Influence des conditions d'impact sur la répartition énergétique de l'impact

La simulation de l'impact se déroule ici à énergie cinétique constante. Les proportions des différentes énergies de dissipation sont données pour une particule de  $150\mu\text{m}$  (figure 5.60) et de  $15\mu\text{m}$  (figure 5.61).

Il est difficile de statuer sur l'effet de la dissipation plastique puisque celle-ci suit la tendance de l'erreur de calcul (total des énergies  $<100\%$ ). En revanche, l'énergie de dissipation par frottement suit la tendance opposée. L'élévation de la température de particule, en favorisant l'écoulement, va provoquer une élévation du frottement à l'interface. Cet effet va dans le sens d'un contact amélioré. A l'opposé, l'énergie élastique diminue. La composante d'adoucissement thermique, plus élevée dans la formulation de Johnson-Cook, entraîne une chute de module avec la température. En conséquence l'énergie élastique accumulée est moins élevée entraînant un phénomène de rebond plus faible.

L'augmentation de la température de la particule favorise la liaison d'une particule par cold spray en augmentant l'énergie responsable de l'adhésion tout en diminuant l'énergie de rebond.

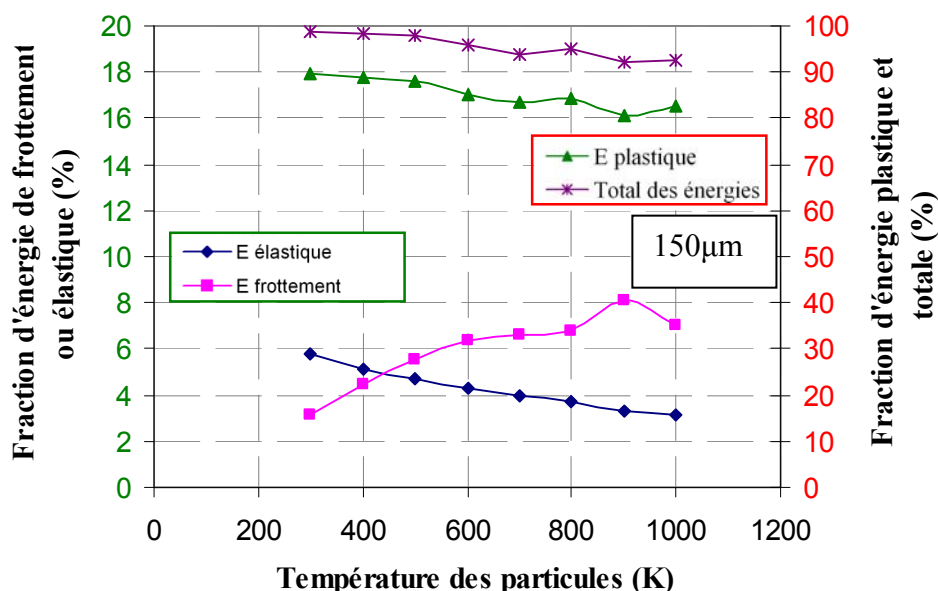


Figure 5.60 : Evolution des énergies en fonction de la température de la particule d'un diamètre de  $150\mu\text{m}$ .



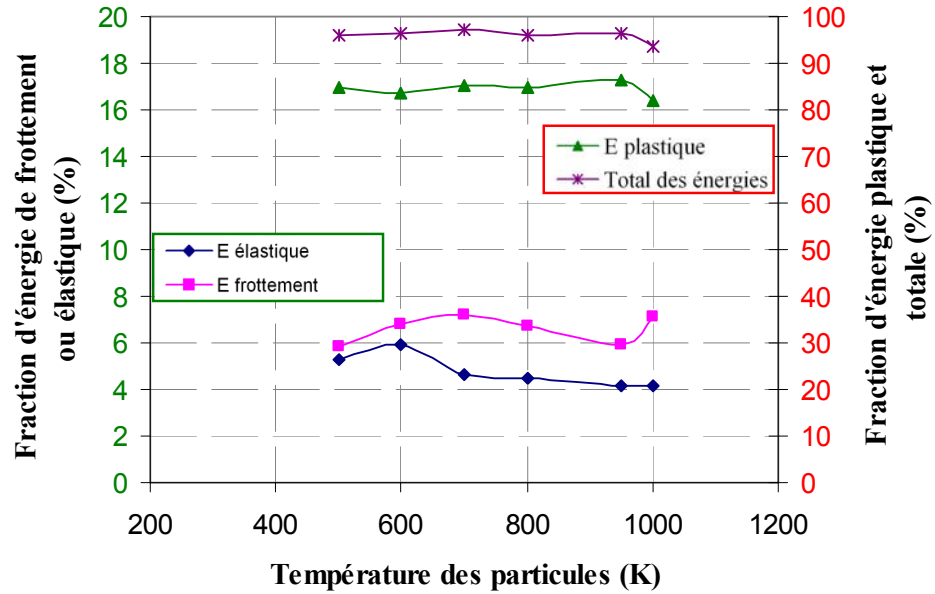


Figure 5.61 : Evolution des énergies en fonction de la température de la particule d'un diamètre de 15µm.

#### 4.4.2.3 Evolution des températures et déformations locales en fonction des conditions d'impact

L'augmentation de la température initiale de la poudre mène à une augmentation en température sur l'ensemble de son pourtour suite à l'impact. La partie centrale conserve la température initiale de la poudre montrant qu'une élévation de température initiale ne mène pas à une déformation plus forte en son centre. Pour la zone périphérie, la température s'élève de moins en moins à l'impact. A  $T_p=400K$ , il est atteint environ 1050K soit un gain de 650K. A  $T_p=1000K$ , la température atteinte est de 1440 soit une augmentation de 440K. Néanmoins, les températures atteintes restent croissantes et favorisent la réalisation des liaisons.

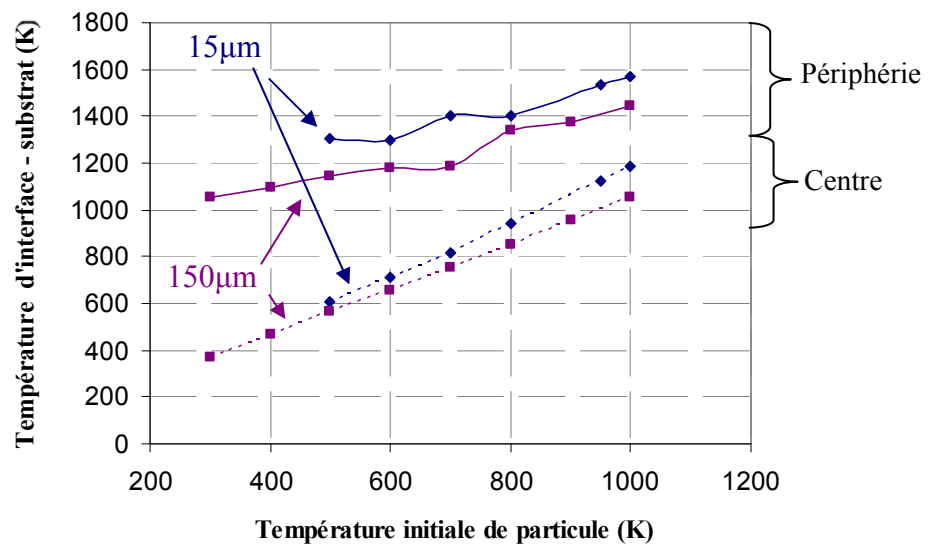


Figure 5.62 : Evolution de la température maximale de la particule avec la température initiale de particule.

Concernant la température atteinte par le substrat, celle-ci reste relativement constante avec la température de la particule (figure 5.63). Le substrat se déformant peu, la conséquence de l'adoucissement de la particule reste cantonnée à celle-ci.

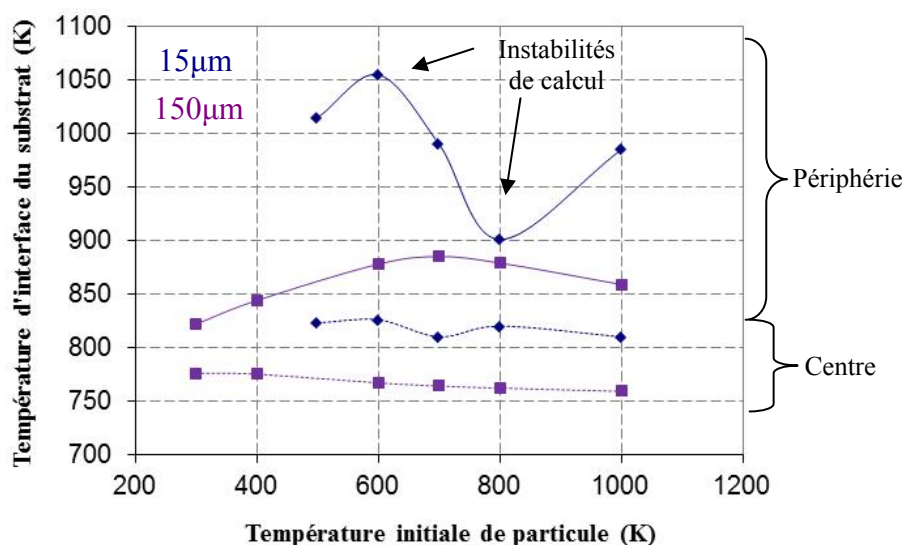


Figure 5.63 : Evolution de la température maximale du substrat avec la température initiale de particule.

#### 4.4.3 Influence de la température du substrat

La température du substrat en TA6V varie de 300K à 1000K. Cette gamme de température peut être atteinte avant la projection en s'équipant d'un dispositif préchauffant. La vitesse d'éclairement de la buse ou la programmation de surfaçage de pièce peut également porter le substrat à une température plus élevée.

##### 4.4.3.1 Influence de la température initiale du substrat sur la morphologie du splat

L'augmentation de la température du substrat se traduit par une diminution des propriétés mécaniques de ce dernier. L'enfoncement de la particule dans le substrat augmente. L'écoulement latéral en est défavorisé. Néanmoins, l'écart traduit par un taux d'écrasement plus faible est peu important. Cet effet est plus marqué pour la particule de 15µm plutôt que pour celle de 150µm. Le temps d'impact est constant à 21ns et 182ns pour une particule de 15 et de 150µm respectivement.

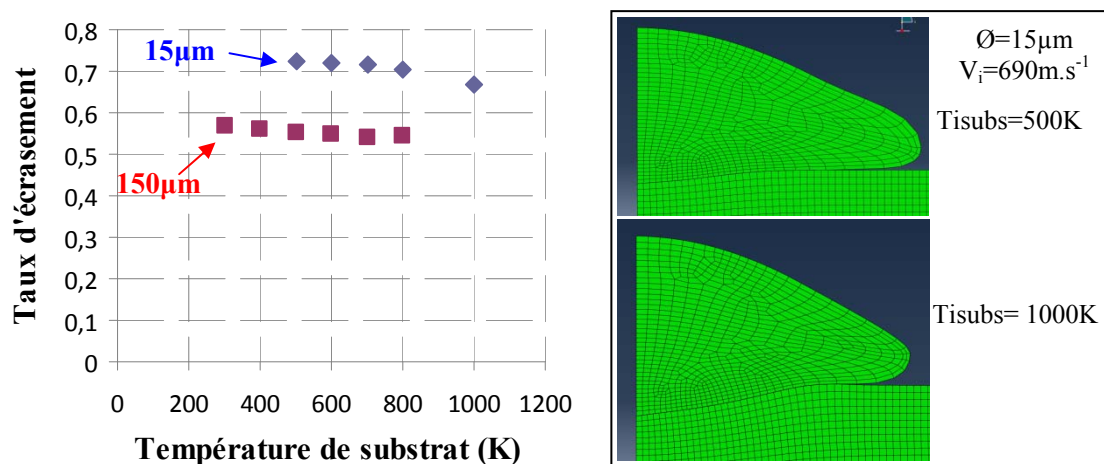


Figure 5.64 : Evolution du taux d'écrasement avec différentes températures initiales du substrat.

## 4.4.3.2 Influence des conditions d'impact sur la répartition énergétique de l'impact

L'élévation de la température du substrat ne provoque pas une grande variation dans la répartition énergétique pour une particule de  $150\mu\text{m}$  (figure 5.65). Energie d'adhésion et de rebond restent sensiblement équivalentes. Pour la particule de  $15\mu\text{m}$  animée d'une vitesse plus élevée, la déformation du substrat est plus marquée. La proportion d'énergie cinétique transmise sous forme de dissipation plastique augmente (figure 5.66). En contrepartie, le frottement à l'interface diminue.

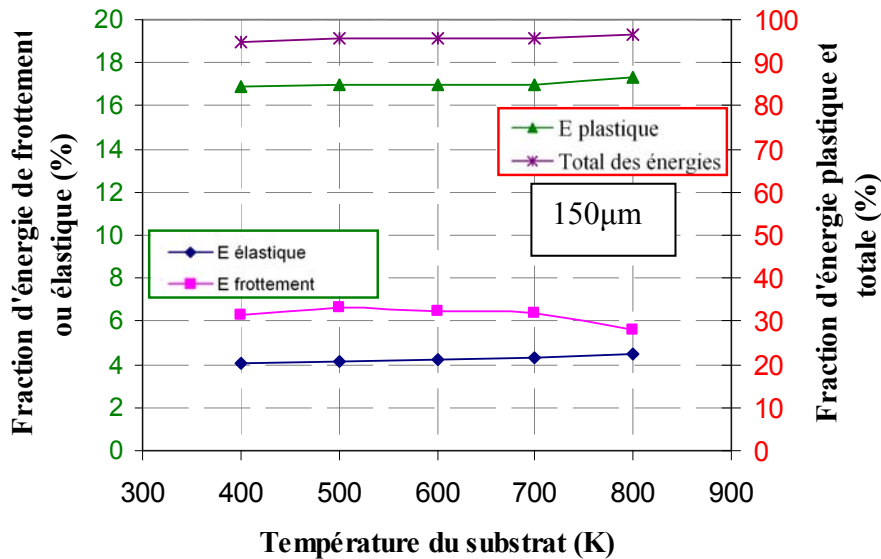


Figure 5.65 : Evolution des énergies en fonction de la température du substrat pour un diamètre de particule de  $150\mu\text{m}$ .

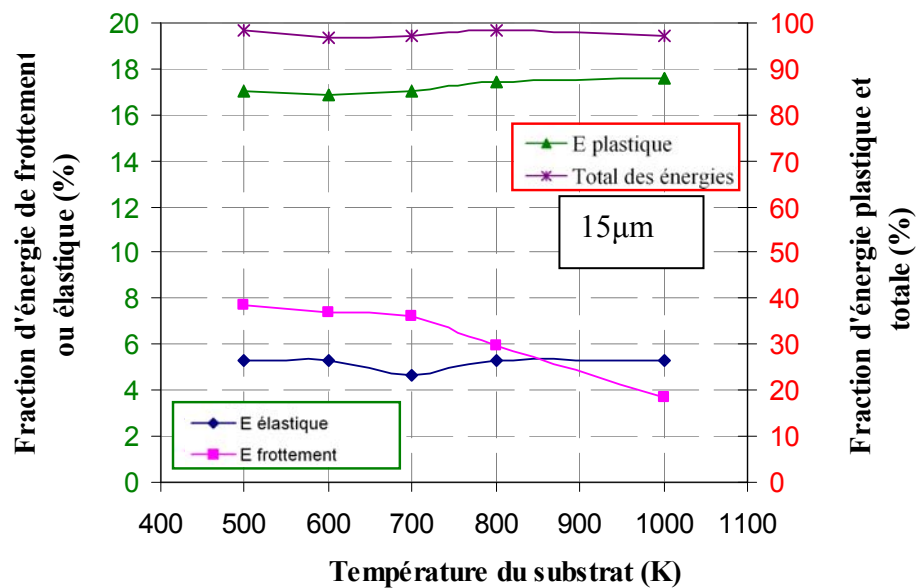


Figure 5.66 : Evolution des énergies en fonction de la température du substrat pour un diamètre de particule de  $15\mu\text{m}$ .

#### 4.4.3.3 Evolution des températures et déformations locales en fonction des conditions d'impact

La température de la particule ne subit pas de fortes variations, que ce soit au point central ou dans la partie périphérique (figure 5.67). La chaleur provenant de la déformation et du phénomène de frottement et ces derniers étant constant, la température reste constante sur le pourtour de la particule. Seule la température de la particule de 15 $\mu$ m projeté sur un substrat à haute température diminue. L'énergie de l'impact est plus facilement transmise au substrat. Ce dernier se déforme au privilège de la particule qui, subissant moins de déformation, chauffera moins.

L'évolution des températures coté substrat suit globalement sa température initiale (figure 5.68).

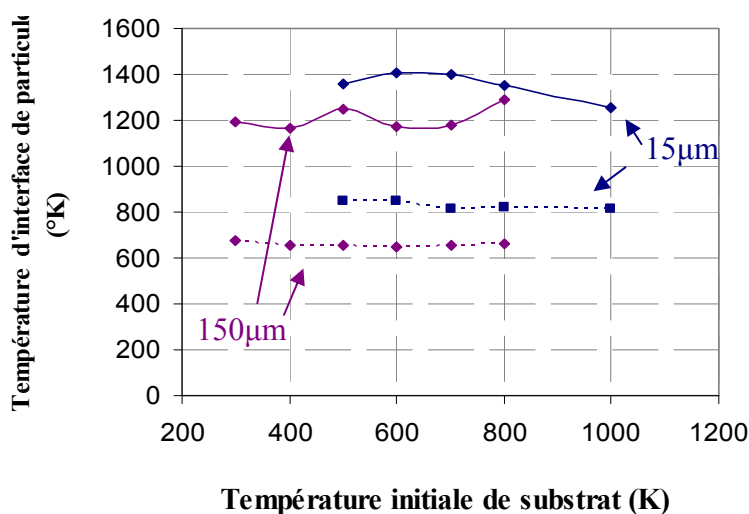


Figure 5.67 : Evolution de la température maximale du substrat avec la température initiale de particule.

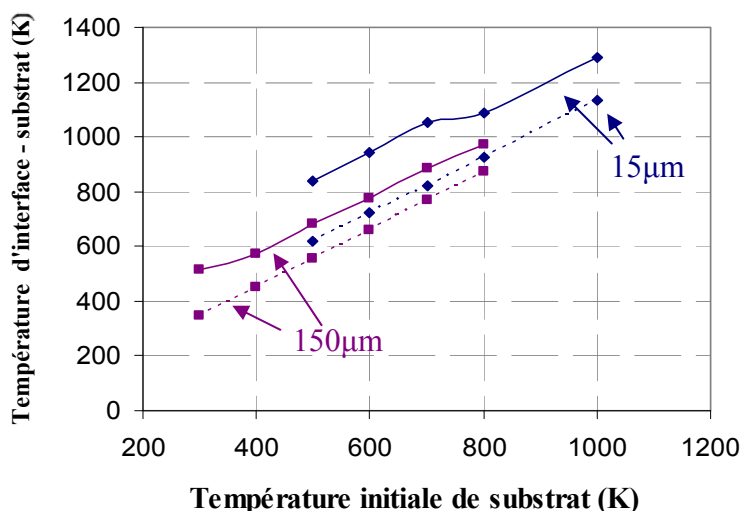


Figure 5.68 : Evolution de la température maximale du substrat avec la température initiale de substrat.

#### 4.4.4 Conclusion sur l'impact des conditions initiales

- Influence de la vitesse de la particule

La vitesse de la particule influence sur l'énergie cinétique apportée lors de l'impact. Cette énergie supplémentaire se distribue en énergie d'adhésion et en énergie de rebond. L'effet de cette vitesse est minimal au centre de l'impact mais provoque une forte élévation de température dans la zone périphérique.

- Influence de la température de la particule

Le changement de la température de la particule provoque un abaissement des propriétés mécaniques. Cela se traduit par une expression de l'adoucissement thermique accru dans la formulation de Johnson-Cook. Cette variable amène un temps d'impact augmenté d'environ 40%. Morphologiquement, le taux d'écrasement de la particule augmente. La composante élastique est diminuée, le rebond est moins fort. La dissipation sous forme de frottement s'élève pouvant favoriser l'établissement de liaisons métallurgiques dans la zone périphérique propice à la liaison. Malgré ce constat, les températures locales atteintes ne sont pas plus élevées. Cela est induit par la surface de contact multipliée en raison d'un meilleur étalement du splat. La proportion de dissipation par frottement augmente sans élévation locale de la température. La surface propice aux liaisons métallurgiques est augmentée.

- Influence de la température du substrat

L'influence de la température du substrat est minime d'un point de vue macroscopique. La cause est la grande rigidité par rapport à la poudre employée. Le temps d'impact et le taux d'écrasement restent constants. La sensibilité de la température de la particule, au travers du coefficient « m », est infime. L'impact n'engendre pas une pénétration de la particule très élevée. C'est à une échelle plus locale que la température du substrat pourrait avoir un fort effet. En effet, la température atteinte en surface du substrat est proportionnelle à la température initiale de celui-ci. Cette température pourrait favoriser la réalisation de liaisons entre le splat et le substrat. D'ailleurs pour de la projection de titane, il a été remarqué une augmentation de l'adhérence de 20% lorsque le préchauffage du substrat a eu lieu avant la projection [GOL11]. Sur d'autres matériaux, cet effet est également relevé portant l'amélioration de l'adhérence à 60% [SUO12].

## 4.5 Discussion sur la simulation à l'impact de particule

L'utilisation de la simulation numérique permet de retracer le comportement à l'impact d'une particule élémentaire. Cette étape, dans cette étude, est nécessaire pour identifier des composantes favorables à l'adhésion. Les principales avancées dans la compréhension sont résumées ici avant d'aborder une critique des résultats obtenus.

L'adhésion et la création de liaisons métallurgiques en cold spray sont assimilées au phénomène de cisaillement adiabatique. A la vue de cette simulation, ces conditions de cisaillement adiabatique sont remplies pour l'ensemble de l'interface entre le splat et la particule. La totalité de l'interface devrait être sujette à la création de liaisons. Or, la localisation des marques de ruptures ductiles issues de l'observation des rebonds indique plutôt une zone périphérique. Cette zone est confirmée, au chapitre suivant, par l'observation des faciès de ruptures après essai mécanique (chapitre 6§1.2.2). Des critères supplémentaires doivent intervenir, autres que les conditions de cisaillement adiabatique, pour parfaire l'adhésion.

Le frottement de la particule sur le substrat est avancé comme étant une composante essentielle de l'adhésion. Le frottement chauffe le substrat dans la zone étant reconnu comme celle où des signes de ductilité, lors du rebond, sont apparents. Dans cette zone, aucune déformation du substrat n'est visible alors qu'il s'agit de la température maximale atteinte par le substrat. Cet échauffement du substrat couplé avec une zone étant le maximum de température de la particule serait à l'origine de la création de liaisons métallurgiques.

Les deux matériaux doivent se trouver dans des conditions propices. Un phénomène de cisaillement adiabatique d'une particule seule, par exemple, ne peut mener à la création de liaisons avec le substrat que si ce dernier se trouve dans des conditions adéquates. Ces conditions, les plus propices, sont liées à une localisation périphérique de l'impact.

Pour que le splat reste adhérent sur le substrat, il faut que les liaisons métallurgiques combattent l'énergie de rebond. La simulation développée ici donne une représentation du rebond advenant lors de l'impact. Le retour élastique de la particule n'advient pas en fin d'impact c'est à dire quand l'énergie cinétique est nulle. Le retour élastique commence en extrême périphérie latérale alors que la partie centrale du splat continue à se déformer. Le phénomène de rebond intervient dès le 1<sup>er</sup> tiers du temps d'impact. Le bord du splat subi cette contraction et tend à séparer le splat du substrat. Une fragilité, en cold spray, est induite par cette contraction de la particule en bordure.

La formation de liaisons est supposée améliorée si :

- La température à l'interface est plus élevée ;
- Le phénomène de friction entre la particule et le substrat est accentué ;
- Le taux d'écrasement donc la longueur de contact est augmentée ;
- Le temps de contact est augmenté ;
- L'énergie de rebond diminue.



Des voies permettant d'améliorer la liaison sont posées par l'exploration de différentes conditions initiales à l'impact. Leur effets sont développés dans la partie §4.4.4 de ce chapitre. Ces conditions favorables sont :

- l'augmentation de la vitesse de la particule provoque une augmentation à la fois de l'énergie de liaison, de l'énergie de rebond et des températures atteintes à l'interface ;
- l'augmentation de la température de la particule favorise la déformation de la particule. La longueur de contact est améliorée ainsi que la dimension de la zone propice à la liaison ;
- l'augmentation de la température du substrat favorise la déformation du substrat d'une manière limitée. Néanmoins, les températures atteintes à l'interface sont proportionnelles à cette température initiale.

La simulation numérique est une méthode de compréhension basée sur de nombreuses hypothèses, les parties suivantes de cette discussion apportent des éléments d'amélioration du modèle. Elle concernera dans un premier temps, la loi de comportement viscoplastique adoptée ainsi que ses coefficients. Ensuite, une discussion sur le critère de frottement est abordée. Enfin une ouverture sur la mise en place d'un critère d'adhérence est posée.

#### 4.5.1 Limite de la loi de Johnson-Cook

Dans le cas de vitesses supérieures à  $1000\text{s}^{-1}$ , la formulation de Johnson-Cook se révèle limitée. De nombreuses extensions de cette loi existent [JEU08] qui la modifie pour répondre à cette gamme de vitesse de sollicitation. Par exemple, le terme de sensibilité à la vitesse de déformation devient une loi puissance dans la loi de Holmquist et Johnson [HOL91] (équation 5.8).

$$\sigma_{JC} = \left( A + B(\varepsilon)^n \right) \left( \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^c \left( 1 - \left( \frac{T - T_0}{T_f - T_0} \right)^m \right) \quad \text{Eq (5.8)}$$

La simulation ne prend pas en compte les différents phénomènes physico chimiques tels que la recristallisation dynamique qui entraîne une chute de la contrainte par annihilations des dislocations présentes. Les équations de Johnson Cook ne permettent pas de modéliser la chute de contrainte induite par la recristallisation dynamique lors de l'usinage [COU13]. Un modèle plus « métallurgique » est proposé pour les fortes déformations à haute température.

Les changements de phase ne sont également pas pris en compte. Or, les températures atteintes sont dans la gamme du transus  $\beta$ . La transformation de phase s'accompagne d'une annihilation des dislocations, qui tout comme la recristallisation dynamique, change brutalement les propriétés mécaniques des matériaux. De plus, les deux phases ne possèdent pas le même comportement mécanique [WEI99], différents coefficients de Johnson-Cook devraient être implémentés, encore faut il disposer de ces derniers pour la phase  $\beta$  du titane.

Une vitesse de référence,  $\dot{\varepsilon}_0$ , de  $1\text{s}^{-1}$  est souvent utilisée pour obtenir les coefficients matériaux. Les vitesses de déformations sont supérieures à  $10^6\text{s}^{-1}$ . L'utilisation d'une référence en

vitesse de déformation plus élevée pour l'obtention des coefficients permettrait une meilleure approche dans la description du comportement aux hautes vitesses de déformation.

Il est possible d'adapter les différents coefficients de JC à la poudre projetée. Du moins, sur les coefficients pouvant être obtenus en statique comme A, B et n. Il est possible de considérer le terme A comme étant la limite d'élasticité en quasi-statique, notamment pour le cas du TA6V [MEY01]. Des essais de nano-indentation sur poudre permettraient d'ajuster au moins la valeur de ce terme à celle de la poudre ou du substrat réel. Des méthodes plus évoluées dans l'interprétation des essais de nanoindentation peuvent extraire également le coefficient d'écroutissage linéaire et non linéaire.

La prise de coefficients par la nanoindentation permettrait également de prendre en compte la physico-chimie des poudres. Les phénomènes décrits ici sont indépendants du taux d'impuretés alors que le comportement mécanique et les domaines de comportement tels que le cisaillement adiabatique ou la recristallisation dynamique sont sensibles à ce taux [PRA98]. Le taux d'oxygène dans la poudre peut influencer sur le comportement à la déformation à chaud des particules et ainsi sur les domaines favorables à l'adhérence de la particule.

### *4.5.2 Limite de la formulation de frottement*

Il a été choisi d'adopter un coefficient de frottement régi par la loi de Coulomb dans cette étude. Or, différents phénomènes ne sont pas pris en compte par cette loi dans ce cas particulier.

L'adoucissement thermique n'a pas été mis en avant par la simulation numérique. Le phénomène de frottement est grandement impacté par l'adoucissement des matériaux. En diminuant la contrainte, l'écoulement est favorisé. La viscosité de la matière chutant fortement, la transmission de l'effort vers le substrat n'est plus apparente puisque la contrainte ayant chuté. Le frottement devrait dans ce cas réapparaître lors d'un ralentissement de la déformation.

Il en est de même lorsque le phénomène de jet de métal est présent, la fusion du matériau facilite le glissement. Le coefficient de frottement chute fortement. Il faudrait intégrer au modèle un coefficient de frottement variable selon la température. Un seuil à partir duquel le coefficient de frottement devient extrêmement faible serait à envisager.

Le coefficient de frottement est également dépendant de la vitesse de glissement [ZEM09] alors que dans cette étude, il est considéré comme fixe.

### *4.5.3 Importance d'un critère d'adhésion*

Dans un premier temps, l'énergie cinétique est élevée. Après formation d'une liaison, le contact est, tout de suite, rompu pour former une zone ductile. L'élévation de température continue remplissant de plus en plus les conditions d'adhérence. L'énergie cinétique est consommée par déformation plastique et frottement. A un moment la liaison physico chimique est plus forte que l'énergie cinétique résiduelle, la matière reste fixée sur un point du substrat.

Le substrat ayant des caractéristiques mécaniques supérieures, le reste de l'énergie cinétique va se concentrer légèrement au dessus du point d'adhérence.

La zone de déformation maximale suit le mouvement à l'impact de la particule. Au fur et à mesure de son déplacement, la valeur de la déformation augmente et donc la température associée. De ce fait, à un instant t, les conditions de cisaillement adiabatique ou de frottement conduisant à un contact physico-chimique seront remplies. Ces conditions d'adhésion atteintes conduisent à un contact freinant l'écoulement latéral de la matière. En forçant l'arrêt de cet écoulement, des contraintes sont générées correspondants à l'énergie élastique conservée mais

non libérée. L'écoulement va soit continuer car possédant assez d'énergie pour remplir les conditions d'adhésions ; soit s'arrêter en concentrant des contraintes internes dans le matériau.

A vitesse constante, la taille de particule influe sur l'énergie cinétique. Cette dernière est transformée en énergie d'adhésion, elle-même décomposée en dissipation plastique et par frottement. L'énergie cinétique évolue avec un rapport au cube de la taille de particule, tout comme la dissipation plastique, mais la dissipation par frottement est surfacique donc évolue au carré de la taille de particule. Autrement dit, la taille de particule.

## 5 Approche physico-chimique de l'impact

Les phénomènes, extrêmement locaux, mis en évidence par la simulation ainsi que par l'étude macroscopique de splats, amènent à une l'échelle d'analyse nanométrique. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission s'avère nécessaire pour l'observation des liaisons et la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'impact.

Cette technique est utilisée dans cette partie sur des splats. L'histoire de l'impact se trouve inscrit dans la microstructure des matériaux. La particule ainsi que le substrat sont d'abord observés au travers de leur microstructure générale. Ensuite, une attention particulière est portée aux interfaces allant jusqu'à l'utilisation d'imagerie haute résolution. Cette analyse d'interface ne peut être rigoureuse que si l'état initial de l'oxydation de la particule et du substrat sont analysés. Une partie sur l'étude de l'oxyde de la poudre précède donc l'étude sur les interfaces.

### 5.1 Présentation de la lame mince

#### 5.1.1 Prélèvement de lame mince

La préparation d'une lame mince est sous-traitée à SERMA Technologie, basée à Grenoble. Les dimensions pour le prélèvement de la lame mince par FIB étant restrictives, le splot prélevé est ici de largeur égale à  $7,6\mu\text{m}$  (figure 5.69). Ce splot est prélevé dans la partie centrale du jet et est obtenu sans montage de discrimination de vitesse, à la différence des splats du chapitre 5§3.2 (« étude des rebonds »). La vitesse des particules fines (de  $3\mu\text{m}$  à  $10\mu\text{m}$ ) est estimée à  $807\pm 188\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La dispersion est notable pour les particules de cette dimension.

Une couche de protection de silice ( $\text{SiO}_2$ ) ainsi qu'un fin dépôt d'or-palladium sont préalablement déposés sur la particule pour protéger la zone sélectionnée lors de la découpe FIB par ions  $\text{Ga}^+$ .

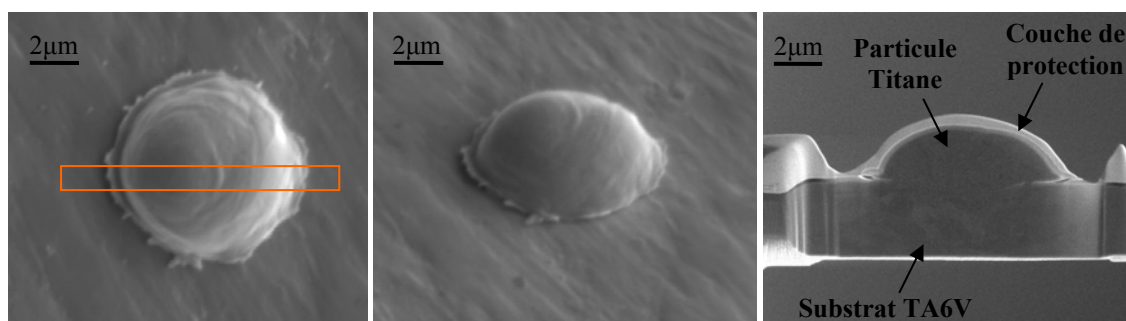


Figure 5.69 : Splot dont la partie centrale est prélevée pour lame mince

#### 5.1.2 Description générale

Le splot étudié présente différentes zones d'intérêts. Une présentation générale de la lame mince en s'appuyant sur les clichés MET de la figure 5.70 est, au préalable, donnée.

Le substrat sous le splot est déformé. Cette déformation est traduite sous la forme d'un enfoncement de la particule plus profond que celui qui avait été observé par MEB sur des splats ou bien sur des dépôts. La vitesse plus élevée de cette particule de très faible granulométrie, est confirmée par cette déformation plus intense du substrat.

La morphologie du splat présente un écoulement latéral de matière plus prononcé sur une bordure du splat (à gauche de la figure 5.70). Un léger angle à l'impact pourrait être à l'origine de cet écoulement orienté. Plusieurs auteurs discutent également de l'orientation du jet de matière en fonction de l'angle d'impact [SCH09] [KING13] [BLO14]. La partie gauche de l'interface est en contact alors que celle à droite présente une liaison moins prononcée. Enfin sur le bord droit est présent une languette de matière assurant la continuité entre particule et substrat.

D'un point de vue microstructural, la particule présente un gradient de taille de grain dont les plus fins se présentent proches de la zone d'impact. Ces grains sont de plus en plus gros en allant vers les bords libres de la particule. Le substrat, quant à lui, a subi une déformation de grain plus localisée vers la surface.

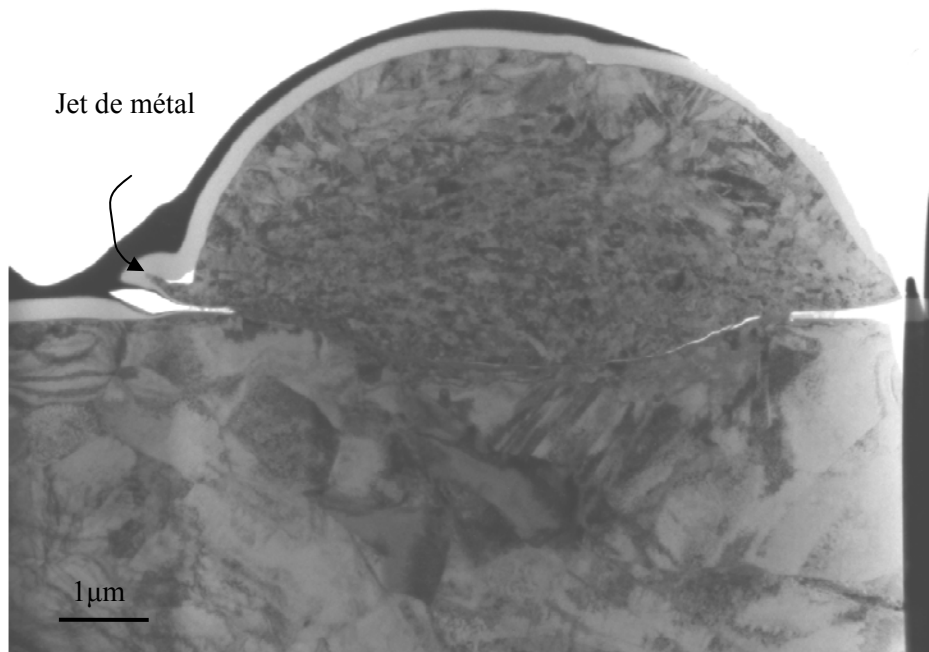


Figure 5.70: Cliché MET en fond clair de la lame mince.

## 5.2 Etude microstructurale

### 5.2.1 Etude microstructurale de la particule

L'observation microstructurale de la particule permet de traduire les sollicitations mécaniques subies lors de l'impact. Le splat observé présente deux zones aux microstructures différentes (délimité par des pointillés sur la figure 5.71) montrant l'hétérogénéité dans la répartition des sollicitations mécaniques à l'impact :

- La première zone est celle située au centre du splat et proche de l'interface avec le substrat. Cette microstructure est composée de grains fins orientés en arc autour du point central de l'impact.

- la seconde, couronnant la précédente et débouchant à la surface du splat, possède des grains plus gros sans orientation notable.

L'orientation microstructurale est donc courbée et orientée vers le point d'impact initial (figure 5.72). Des pointillées oranges sur cette micrographie donnent une indication de cette courbure. La microstructure n'est pas symétrique confirmant l'observation d'un angle à l'impact. La couronne de grains fins est légèrement décalée sur la gauche. Les grains sont plus fins dans cette zone. L'impact est plus sévère dans cette zone du fait de cet angle.

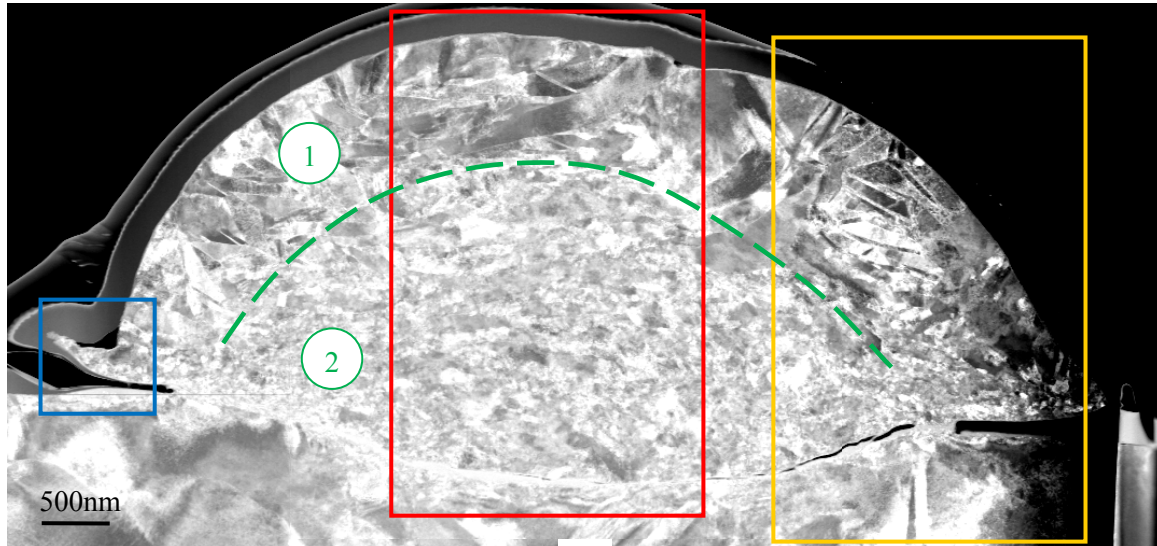


Figure 5.71: Cliché STEM en fond noir du splat.

Aucune transformation cristallographique résiduelle n'est induite par l'impact. Un cliché de diffraction dans une zone proche du centre de l'impact montre que le titane est sous forme alpha, c'est-à-dire hexagonale compact. Pendant l'impact, la température augmente localement au-delà du transus  $\beta$ . Cette transformation étant de type martensitique, elle est indépendante du temps. La transformation inverse au refroidissement provoque un passage en 100% alpha, comme observé dans notre cas.

Le dépouillement du cliché de diffraction MET montre une multitude de plans cristallins, tous provenant du titane  $\alpha$ , hexagonal compact. Les 11 plans cristallographiques, traduits par des pics sur le diffractogramme (figure 5.72), dénotent autant d'orientations de grains contenus dans un diamètre d'analyse de rayon 200nm. Dans cette zone restreinte, il existe donc de nombreux grains, ils sont donc extrêmement fins.

La procédure est explicitée en figure 5.72. Par la suite, d'autres analyses de ce type sont mentionnées sans faire apparaître les clichés obtenus. Cette procédure est notamment appliquée pour les clichés pris en haute résolution (HRTEM) de l'interface, en travaillant sur la transformée de Fourier de l'image.



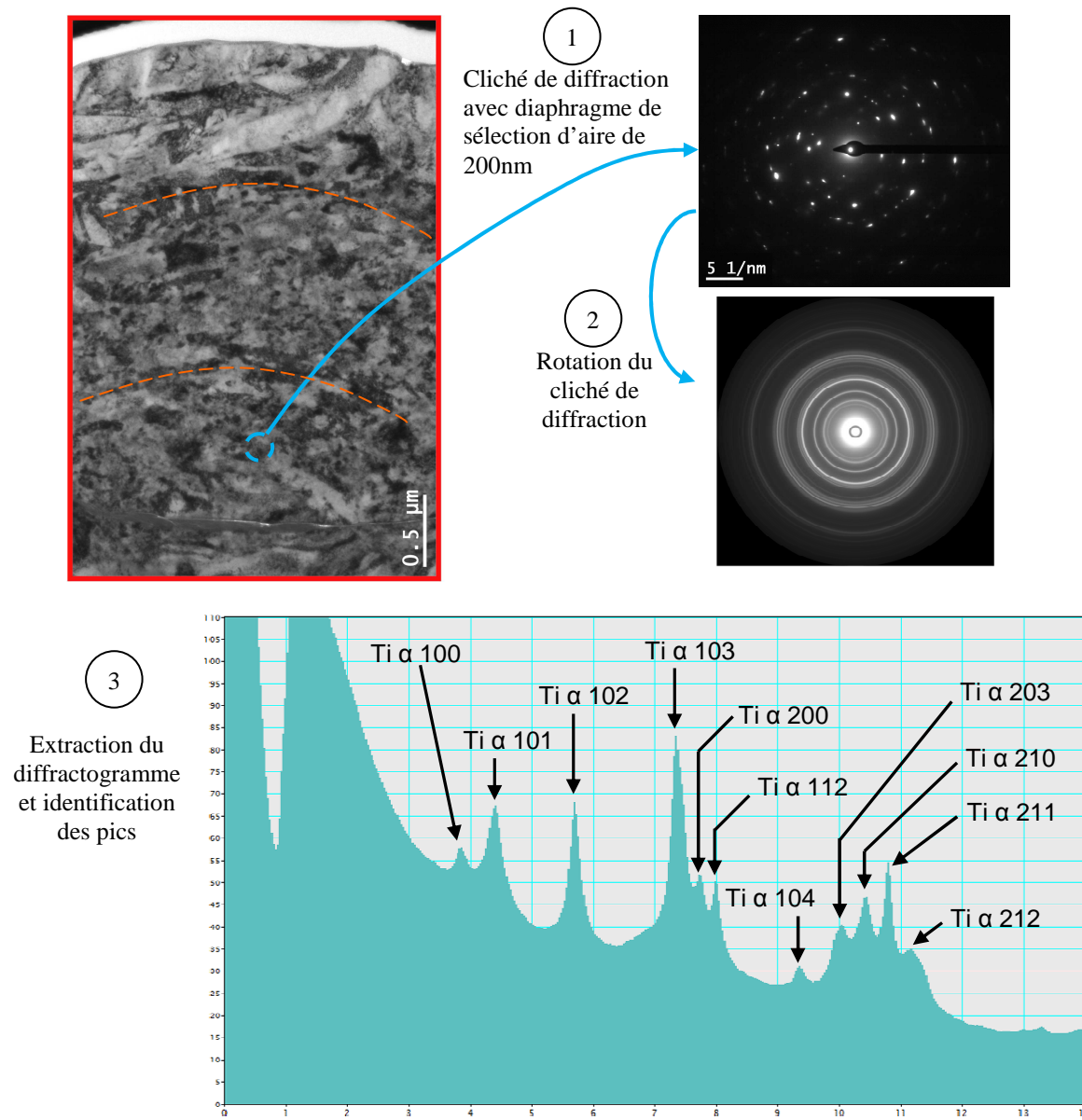


Figure 5.72: Cliché MET en fond clair (A) de la partie centrale du splat. Cliché de diffraction (B).

La déformation de la particule a des répercussions sur l'orientation des grains jusqu'à sa surface. Une zone sur la droite de la particule présente l'orientation la plus marquée de grains (figure 5.73-A). Une vue détaillée en fond clair et fond noir, indiquées, respectivement, B et C, montre que cette orientation se maintient jusqu'à la surface de la particule. La microstructure de la poudre de titane est initialement issue d'un refroidissement rapide de la phase  $\beta$  pouvant donner ce type de microstructure aciculaire (chapitre 2§1.1.2). L'orientation laisse penser que l'impact a conduit cette orientation microstructurale.

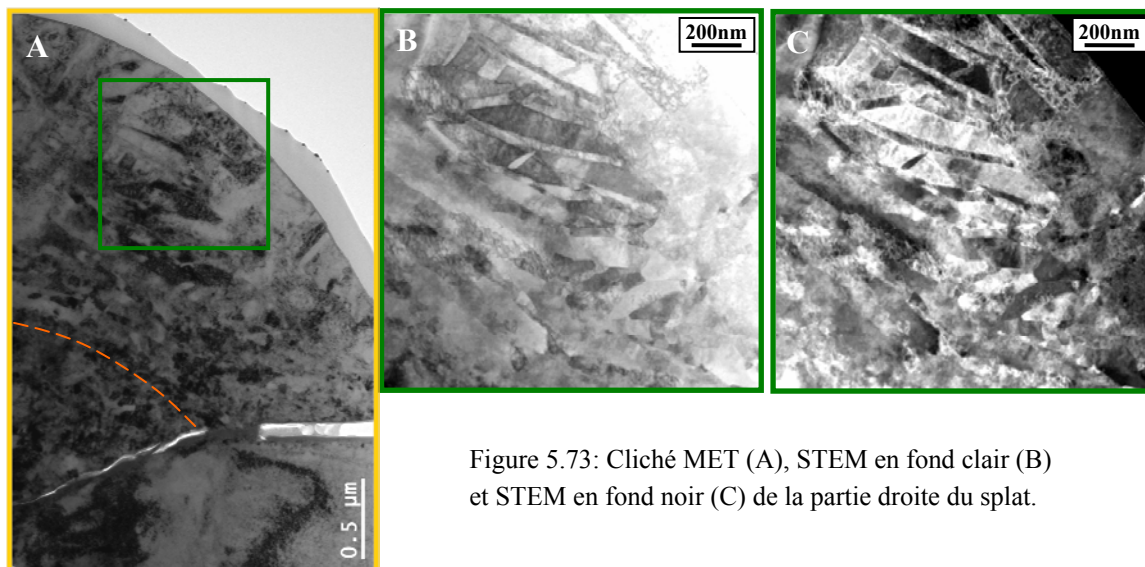


Figure 5.73: Cliché MET (A), STEM en fond clair (B) et STEM en fond noir (C) de la partie droite du splat.

La description du jet de matière (figure 5.74) est réalisée sous deux angles : une description de la morphologie générale et une description de la microstructure.

La morphologie de la particule présente un écoulement de matière latéral ou jet de matière. La morphologie de ce jet semble recourbée vers le haut. L'histoire de l'impact a entraîné un écoulement de la matière sur le substrat. Un retour élastique dans les zones de bordure de particule pendant le déroulement de l'impact avait été mis en avant par la simulation numérique (chapitre 5 §4.3.2). La forme allongée et incurvée de ce jet corrobore l'avancée d'une contraction de la particule.

La microstructure de cet écoulement de matière présente des grains fins nanométriques (figure 5.74 B-C). La zone à proximité de l'interface présente également cette microstructure fine. Ces zones sont délimitées sur le cliché MET et des indices de taille de grain sont apposés. En se rapprochant de l'intérieur de la particule, les grains sont un peu plus gros tout en restant nanométriques. La partie supérieure à la ligne d'écoulement du jet de matière possède une microstructure à grains allongés et équiaxes d'une taille encore supérieure. Cette dernière zone possède une taille de grain comparable à celle du pourtour supérieur de la particule. Cette zone n'a pas subi de déformation forte alors que, quelques micromètres en dessous, les grains deviennent extrêmement fins. L'interprétation de cette microstructure peut être faite de la manière suivante. Sur une épaisseur équivalente à la hauteur de l'écoulement de matière, il y a eu une chute des propriétés mécaniques favorisant l'écoulement. Dans cette zone, la vitesse de déformation est de plus en plus élevée proche de l'interface. A une certaine distance de celle-ci, le couple gradient de vitesse induit par l'impact et la température ne remplit plus les conditions permettant l'écoulement latéral de la matière. Cette épaisseur de matière est probablement celle de la particule soumise au cisaillement adiabatique.

Des ponts ou filets allongés de matière joignant la particule au substrat sont observés en fond clair (figure 5.74-A). La contraction de matière par le retour élastique de la périphérie de la particule, avancée lors de la simulation numérique (chapitre 5§4.3.2) explique cette microstructure. La deuxième observation est la présence d'une poche amorphe signalée sur la figure 5.74.B. Appartenant au substrat, sa description est donnée dans la partie suivante.

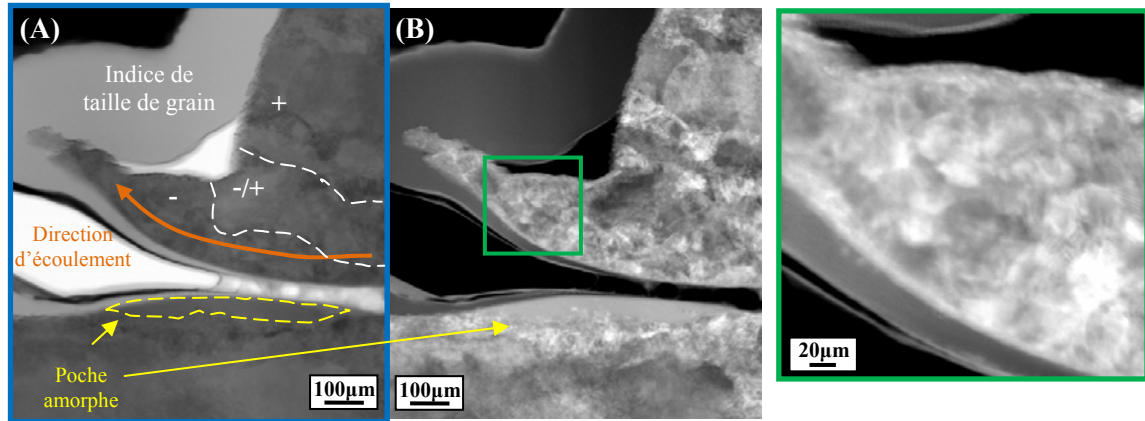


Figure 5.74: Cliché STEM en fond clair (A) et en fond noir (B).

### 5.2.2 Changement microstructuraux dans le substrat

Les changements microstructuraux sont peu visibles au premier abord. La déformation du substrat est relativement faible en regard de celle de la particule. La zone affectée est plus localisée. Seule une bande très fine du TA6V subit une modification microstructurale (figure 5.75). Celle-ci n'est pas d'épaisseur constante sur l'ensemble du pourtour de l'impact. Les parties périphériques sont moins modifiées dans leur épaisseur que dans la partie centrale. Dans la partie centrale de la bande, la microstructure est plus fine sur la partie gauche de l'impact. Ceci est lié à l'angle présumé d'impact.

La différence d'épaisseur de la bande est fonction de la déformation. Le substrat se déforme essentiellement dans la zone centrale de l'impact. L'effet de cette déformation est un changement microstructural sur une épaisseur plus conséquente. La zone périphérique est, quant à elle, moins déformée mécaniquement. Ce changement de microstructure traduit une recristallisation dynamique. Les conditions de cisaillement adiabatique et de recristallisation dynamique sont remplies pour une épaisseur de substrat moindre en périphérie que dans la partie centrale.

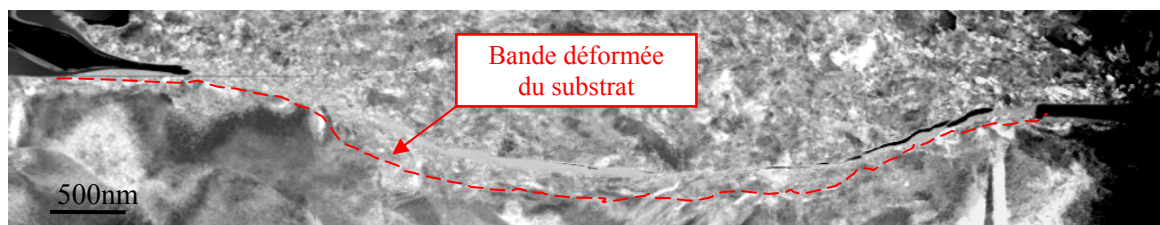


Figure 5.75 : Délimitation de la zone affectée thermo-mécaniquement par l'impact.

La figure 5.76 représente la zone centrale de l'impact. Le substrat est constitué majoritairement de grains microniques. Des grains avec des lattes  $\beta$  sont également discernables. Des pointillés délimitent quelques exemples de joints de grain. Au sein de ces derniers, différents contrastes sont discernables qui traduisent une forte désorientation au sein du même grain. L'impact, s'il n'a pas mené les grains jusqu'à une recristallisation dynamique, a induit une désorientation marquée. Ces désorientations génèrent des contraintes internes dans les grains.

Dans la zone plus proche de l'interface, les grains sont plus petit voire nanocristallins. L'analyse d'un cliché de diffraction proche de l'interface avec un diaphragme de sélection d'aire de 200nm est effectuée. Il comporte plusieurs orientations cristallographiques indiquant une microstructure de petits grains de titane dans sa forme alpha.

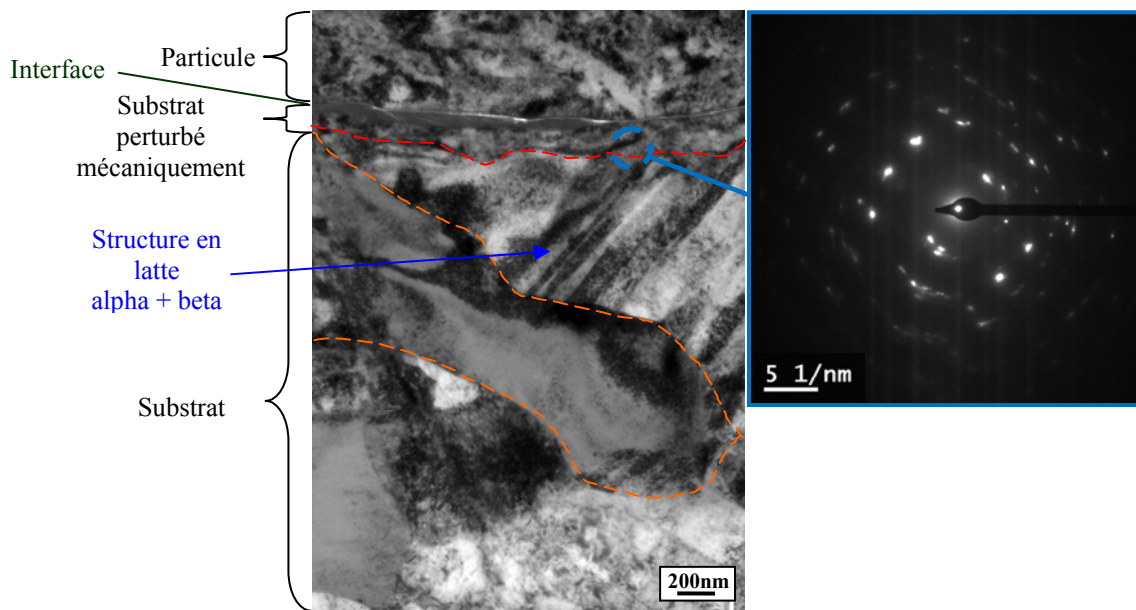


Figure 5.76 : Micrographie en fond clair de la zone centrale de l'impact et cliché de diffraction.

La désorientation des grains est visible par cliché en fond noir pour différents angles d'inclinaison (figure 5.77). L'histoire de l'impact et la recristallisation dynamique est visible ici. Les différentes étapes de ce processus sont présentes dans l'épaisseur du substrat :

- Loin de l'interface, donc de l'impact, aucune déformation des grains n'est visible ;
- En se rapprochant de l'interface, les grains se trouvent avec plus de défauts en leur sein. Le matériau possède une densité de dislocation de plus en plus élevée. La déformation engendre également une désorientation progressive dans le grain. Cette déformation est visible (figure 5.77-A) par le gradient de contraste provenant de la microstructure en condition de diffraction ;
- En remontant encore vers l'interface, la densité de dislocation atteint une limite qui engendre une rotation de toute la partie supérieure du grain. Il y a formation d'un sous-grain perpendiculairement au sens de sollicitation (figure 5.77-B-C). Ces grains sont nanométriques allongés ;
- A quelques nanomètres de l'interface, la recristallisation dynamique est complète. L'énergie de déformation est suffisante pour segmenter à nouveau les grains. Une structure nanocristalline equiaxe est visible ;
- Au plus proche de l'interface, une bande amorphe est visible sur la partie gauche de la micrographie. Sur la partie droite cette bande n'est pas visible. Cette zone fait l'objet d'une analyse plus poussée dans la partie suivante.

Historiquement, les grains en axe de tilt (zones blanches sur les clichés en fond noir) étaient donc communs. C'est sous l'action de la recristallisation dynamique qu'ils se sont désorientés.

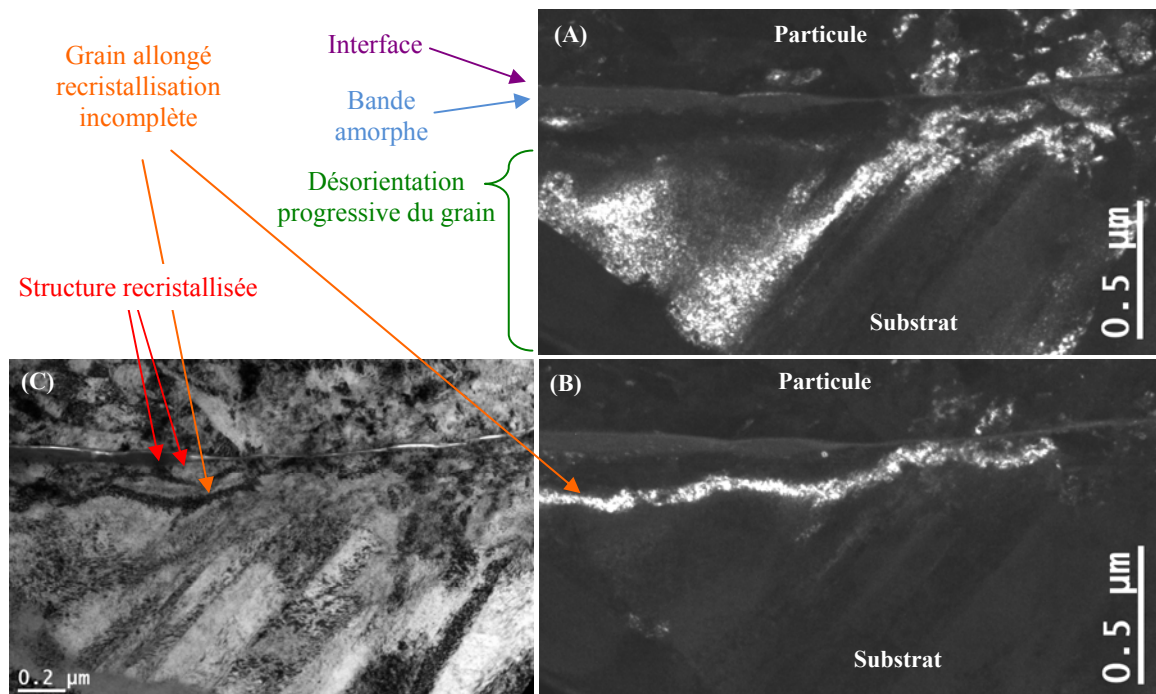


Figure 5.77 : Micrographies MET en fond noir (A-B) prises avec 2 inclinaisons différentes et en fond clair (C).



### 5.3 Etude de l'oxyde d'origine

La particule ainsi que le substrat possèdent une couche d'oxyde natif. Ces couches sont des éléments pouvant engendrer des comportements différents lors de l'impact. A partir d'un certain seuil en épaisseur d'oxyde, le taux de rebond augmente considérablement [DES14]. La capacité à engendrer un contact métallique, est altérée. Connaître l'état de cet oxyde avant l'étude des interfaces est donc primordial.

Les mesures d'épaisseurs d'oxyde sont réalisées loin de l'impact pour l'oxyde du substrat et sur le haut du splats pour celui de la particule. Ces épaisseurs sont considérées comme étant celles des matériaux d'origine. C'est donc sous l'hypothèse que la projection cold spray n'engendre pas de modification de l'oxyde, hors zone d'impact, que les mesures d'épaisseur sont faites. Différentes études vont dans le sens d'une modification limitée mais ces dernières restent à une échelle plus élevée souvent par DRX [SHI06].

Ces analyses d'oxyde sont réalisées par profil d'analyse chimique. L'objectif est d'estimer l'épaisseur de cet oxyde ainsi que d'en proposer une composition chimique. Toutes les proportions des profils d'analyse sont données en pourcentage atomique.

#### 5.3.1 Oxydation de la particule

Un profil en spectrométrie EDX avec une taille de sonde de 2nm a été réalisé en surface de la particule (figure 5.78).

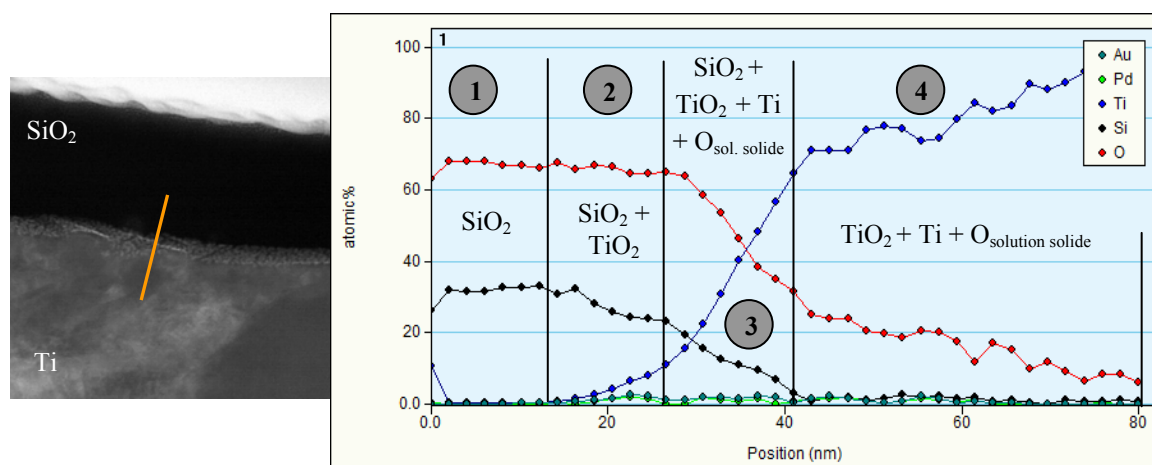


Figure 5.78 : Profil d'analyse de composition chimique de la couche d'oxyde de la poudre

La morphologie du profil d'analyse chimique et l'interprétation des proportions amène à considérer une lame décrivant une inclinaison dans son épaisseur. Une représentation schématique en figure 5.79, de la lame inclinée appuie les interprétations développées ci-après.

Le profil de composition de la bordure supérieure de la particule peut être segmenté en plusieurs zones (figure 5.79) :

- La partie supérieure de la lame est du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), utilisé comme protection lors de la préparation de lame mince par FIB ;
- Lors du passage en zone 2, le silicium est remplacé progressivement par le titane sous forme d'oxyde. Il y a conservation de la teneur d'oxygène, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est identifié comme l'oxyde présent. Sa teneur atomique en oxygène est identique ;



- Le passage en zone 3 voit un changement de pente dans la teneur en titane. Les teneurs en Si et Ti sont au-delà de la teneur que peut capter l'oxygène. Suivant l'idée de la lame inclinée, le profil rentre dans une zone où le titane est sous forme métallique. La largeur de la zone 2 se traduit comme l'épaisseur de la couche d'oxyde. Elle égale à 12nm.

L'épaisseur mesurée doit être corrigée de l'angle d'inclinaison de la bordure de particule. La transition entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  devrait dans le meilleur des cas, être franche. Cette transition est ici inclinée d'un angle de  $30^\circ$ . La valeur corrigée de l'épaisseur d'oxyde est alors 10nm.

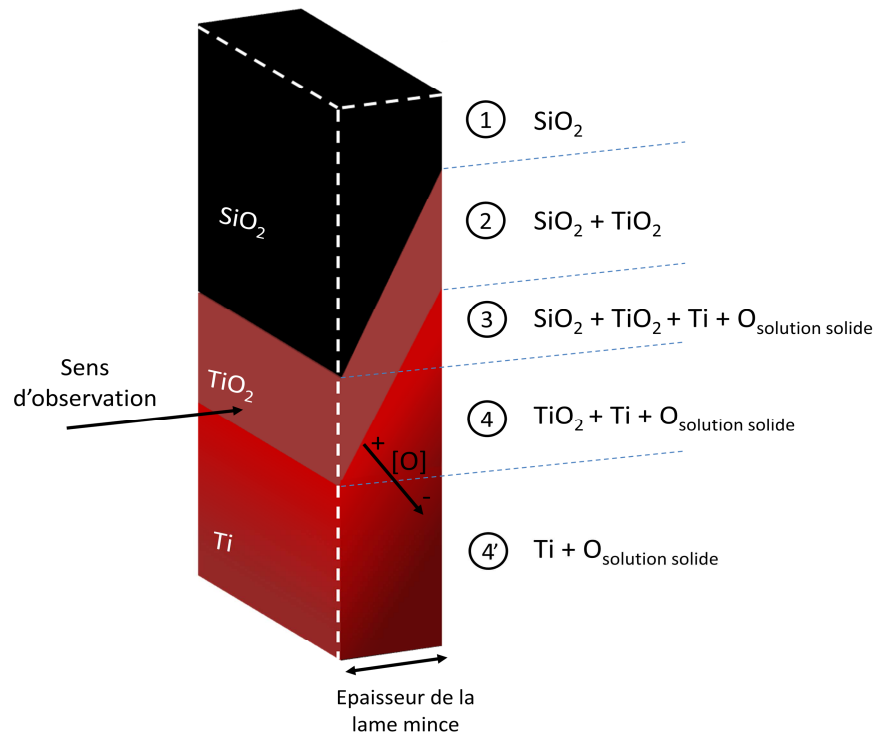


Figure 5.79 : Représentation schématique de la lame mince inclinée

### 5.3.2 Oxydation du substrat

De la même manière que pour la poudre, la région de surface du substrat peut être décomposée suivant les mêmes zones. La couche d'oxyde dans ce cas est également déterminée par la région 2 et est égale à 15nm. L'oxygène présent en solution solide est considérée comme négligeable (zone 4 de la figure 5.80). L'angle d'inclinaison de la surface est à nouveau égal à  $30^\circ$  donnant une épaisseur d'oxyde corrigée de 13nm.

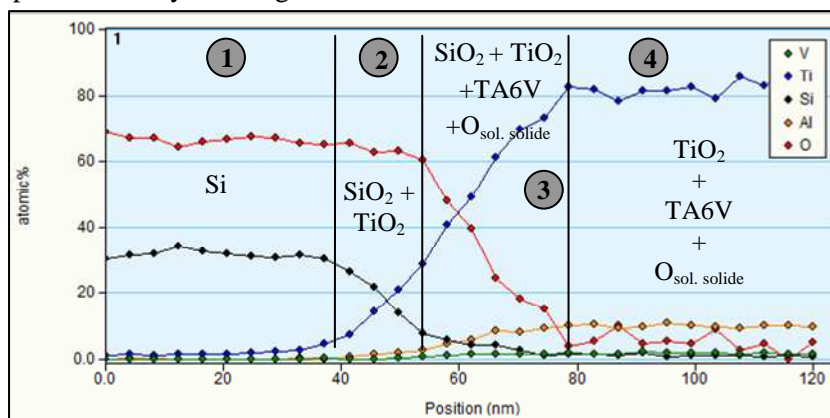


Figure 5.80 : Profil d'analyse de composition chimique de la couche d'oxyde du substrat.

## 5.4 Etude des zones d'interface

Après avoir porté une attention aux transformations microstructurales du splat et du substrat, cette partie s'intéresse à l'interface créée à l'impact. Un découpage par zones dicte la trame de cette partie (figure 5.81).

La partie centrale de l'impact est la moins favorable à la création de liaisons métallurgiques au vu de la morphologie des rebonds (chapitre 5§3) et des données issues de la simulation numérique (chapitre 5§4).

La zone périphérique est la plus propice à la formation de liaisons. Des rebonds avec des marques de ductilité avaient été signalés. La simulation numérique montre la périphérie comme zone subissant une forte élévation de température induite par la déformation ainsi que par frottement. Une distinction entre la partie gauche et droite est effectuée puisqu'un angle à l'impact est supposé. Un transfert de la répartition des contraintes s'effectue. Dans le cas présent, la partie gauche encaisse une déformation plus marquée que la partie droite du splat. Dans cette dernière zone, une décohésion à l'interface est visible. Celle-ci prend de l'importance en allant vers la périphérie de l'impact. La présence d'un angle initial à l'impact se trouve ainsi confirmée.

Le cas particulier de la languette de matière est également abordé. Situé à l'extrême droite du splat, la décohésion s'achève avec ce bout de matière faisant liaison entre le splat et la particule.

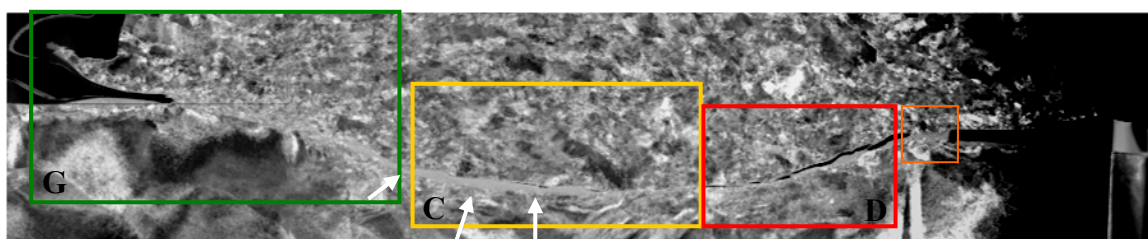


Figure 5.81: Micrographie STEM en fond noir de la zone d'interface.

Dans la partie centrale-gauche de la figure 5.81, agrandi en figure 5.82, un liseré est visible. Lors de la variation de l'angle d'inclinaison de la lame par rapport au faisceau électronique pour « éclairer » les différents grains, aucun changement de contraste n'est détecté. Il n'y a donc pas d'orientation préférentielle de grain. Ce liseré est donc considéré comme amorphe dans l'échelle d'analyse employée.

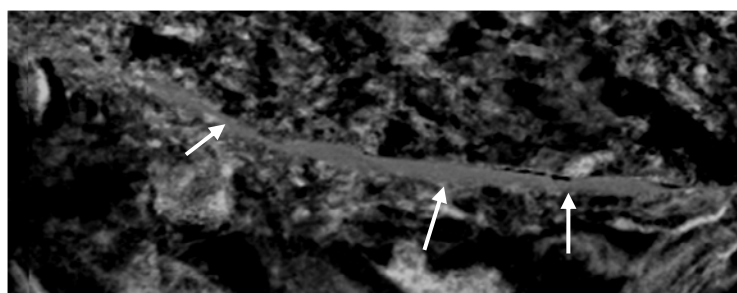


Figure 5.82: Micrographie STEM en fond noir de la zone d'interface. Détail de la bande amorphe (contraste et luminosité accentués).

Dans cette étude des interfaces, chaque zone suit le même schéma d'étude :

- une vue plus locale par imagerie de la zone étudiée et des différentes zones d'intérêts ;
- des profils et pointés d'analyses de composition chimique ;
- des clichés à haute résolution (HRTEM) des interfaces.

Pour plus de commodité dans la lecture de cette partie, une notation est instaurée (figure 5.83). La première lettre indique la zone étudiée (gauche, centre, droit ou le cas particulier de la languette de matière en extrême périphérie). La lettre suivante indique le type d'analyse effectué (imagerie, profil d'analyse ou haute résolution). Enfin, le nombre indique le numéro de l'analyse.

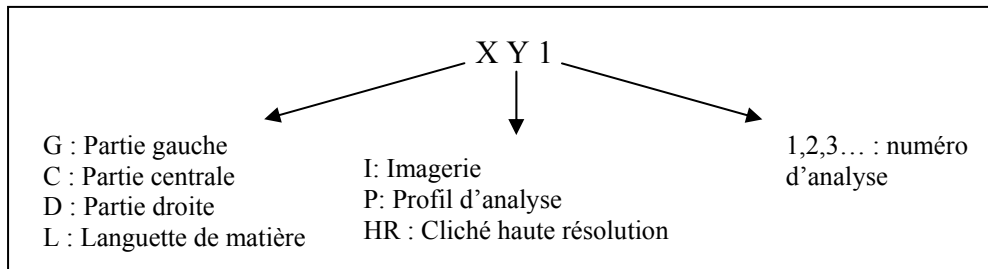


Figure 5.83: Notation utilisé pour l'analyse des interfaces.

De la même manière que pour l'étude de l'oxyde, une éventuelle inclinaison de la lame est à prendre en compte. L'interprétation de l'épaisseur de l'interface est dépendante de cette orientation. Les profils d'analyse ainsi que les clichés à haute résolution peuvent être affectés. Une inclinaison, même faible amène à surestimer l'épaisseur.

#### 5.4.1 Zone centrale de l'interface

L'interface entre le splat et le substrat est clairement identifiable (figure 5.84). La frontière est délimitée par un liseré clair. Ce liseré ne signifie pas forcément une absence totale de matière. Une épaisseur plus fine de matière pourrait amener à ce contraste induit par une meilleure transmission des électrons. Il pourrait s'agir d'un contraste d'épaisseur.

L'interface dans la zone centrale de l'impact peut être séparée en deux catégories (figure 5.85) :

- Une zone d'apparence amorphe visible par le contraste donné en champ sombre ;
- Une zone de contact « direct » entre la particule et le substrat.



Figure 5.84: Micrographie MET en fond clair de la partie centrale à l'impact.

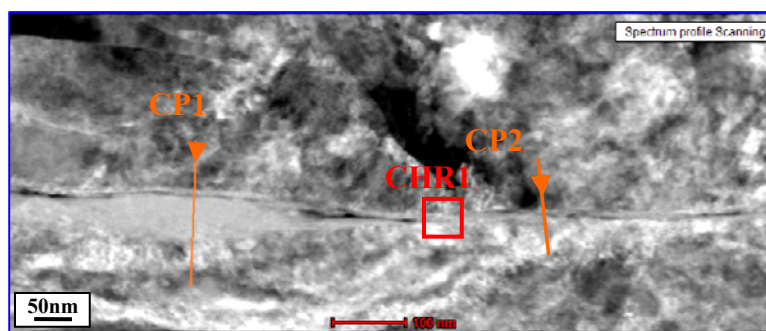


Figure 5.85: Micrographie MET en fond noir de la partie centrale à l'impact.

Dans la zone où une poche amorphe est observée, trois transitions sont discernables (figure 5.86) :

- Une transition entre la particule et un liseré plus clair. Ce liseré est considéré comme de l'oxyde. Le profil d'analyse montre d'ailleurs que la teneur est d'environ 50%at. d'oxygène pour 50% de titane. Cet oxyde vient de la particule. Il n'est pas fragmenté lors du choc. En revanche, sa teneur en oxygène a baissé de 20% par rapport à l'oxyde hors zone d'impact. Il semblerait que de l'aluminium ait diffusé dans cette couche, l'inclinaison possible de la lame limite cette interprétation ;

- Une transition entre la couche d'oxyde et la poche amorphe. Cette transition est marquée par un contraste laissant penser à un contact plus faible. La teneur en oxygène diminue brusquement autour des 20%at.. L'aluminium et le vanadium passent à leur valeur nominale de compositions du TA6V. S'ensuit une diminution progressive de l'oxygène sur 65nm dans une microstructure amorphe ;

- Une transition entre la poche amorphe et le substrat nanocristallisé. Cette frontière où des grains sont à nouveau identifiables correspond à l'arrivée au point minimal d'oxygène présent dans le substrat.

L'impact s'est déroulé sans briser la couche d'oxyde de la particule. L'impact a provoqué le ramollissement voire la fusion du substrat dans cette zone. Cela a induit une diffusion d'oxygène dans le substrat. L'amorphisation de cette poche peut être induite par deux composantes :

- le refroidissement très rapide dans cette zone ;
- un enrichissement en oxygène ralentissant la recristallisation du titane.

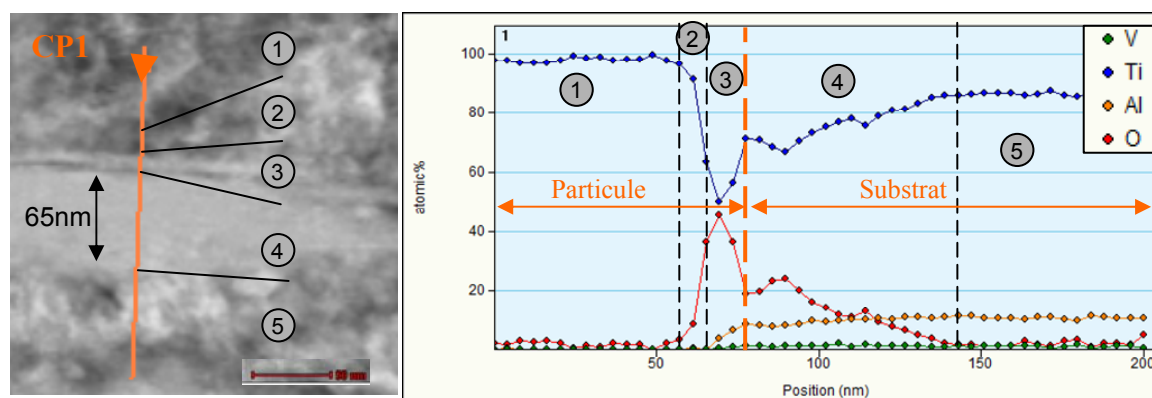


Figure 5.86: Profil de composition à l'interface sur la partie centrale de l'impact (CP1).

La bande de TA6V amorphe se prolonge vers la périphérie de l'impact sur la partie gauche. L'orientation de la matière provenant du substrat et dirigée vers l'extérieur de l'impact est aisément identifiable (figure 5.87-B). Un passage à l'état liquide est envisagé au vu de cette microstructure. La bande amorphe s'affine par la suite (figure 5.87-A)

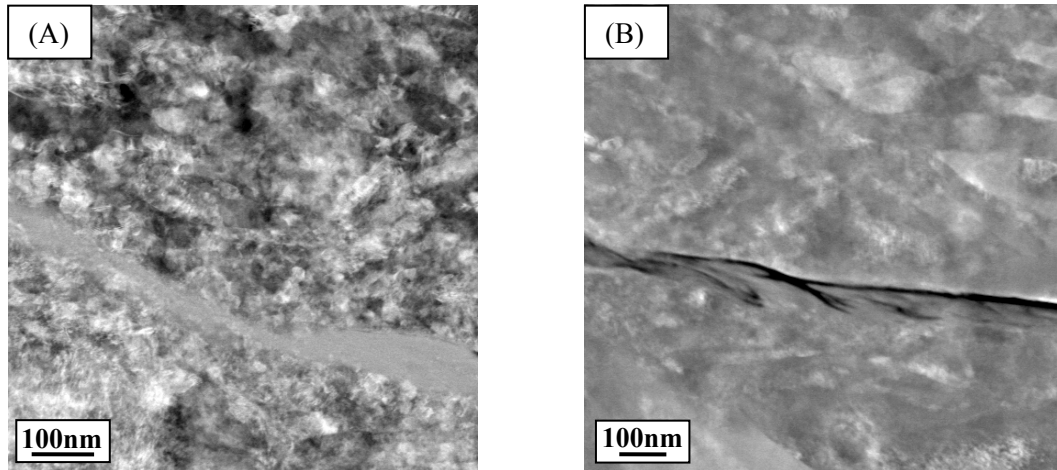


Figure 5.87: Détail de la zone amorphe en fond clair (A) et HAADF (B).

Dans la deuxième zone, le contact est plus direct (figure 5.88). La poche amorphe n'est plus visible, néanmoins, le liseré d'oxyde semble encore présent. L'enrichissement d'oxygène est progressif sur 12nm jusqu'à atteindre 32%at. au point de transition avec le substrat. C'est à cet endroit que l'on retrouve un enrichissement d'aluminium et de vanadium, signe du TA6V. A partir de cette interface, l'oxygène diminue à nouveau sur une épaisseur identique de 12nm. Ces deux épaisseurs sont dans l'ordre de grandeur de l'épaisseur d'oxyde de particule et de substrat d'origine (évalué à 11nm et 15nm respectivement). En revanche, les 32%at. écartent la présence d'un oxyde cristallisé. Le TiO est la configuration d'oxyde la plus pauvre en oxygène. Il est non stœchiométrique pouvant aller jusqu'à la composition  $TiO_{0,7}$ , soit environ 40% d'oxygène, au-delà donc de la mesure acquise ici.

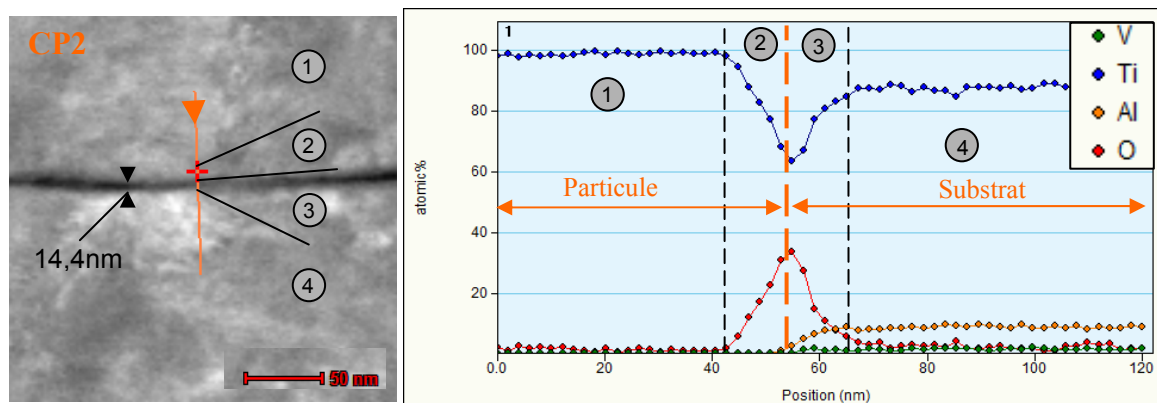


Figure 5.88: Profil de composition à l'interface sur la partie centrale de l'impact (CP2).



Une observation plus locale de l'interface est réalisée en mode HRTEM (figure 5.89). La zone de transition particule/substrat est visible. La transformée de Fourier (FFT) et le diffractogramme associé montrent des distances interatomiques correspondant à différents plans de titane  $\alpha$  hexagonal. Il est également détecté des plans correspondant à de l'oxyde sous forme  $\text{TiO}_2$  anatase et de  $\text{TiO}$ . Ces pics ne sont pas visibles par la FFT, seulement sur le diffractogramme, il s'agit de traces d'oxyde.

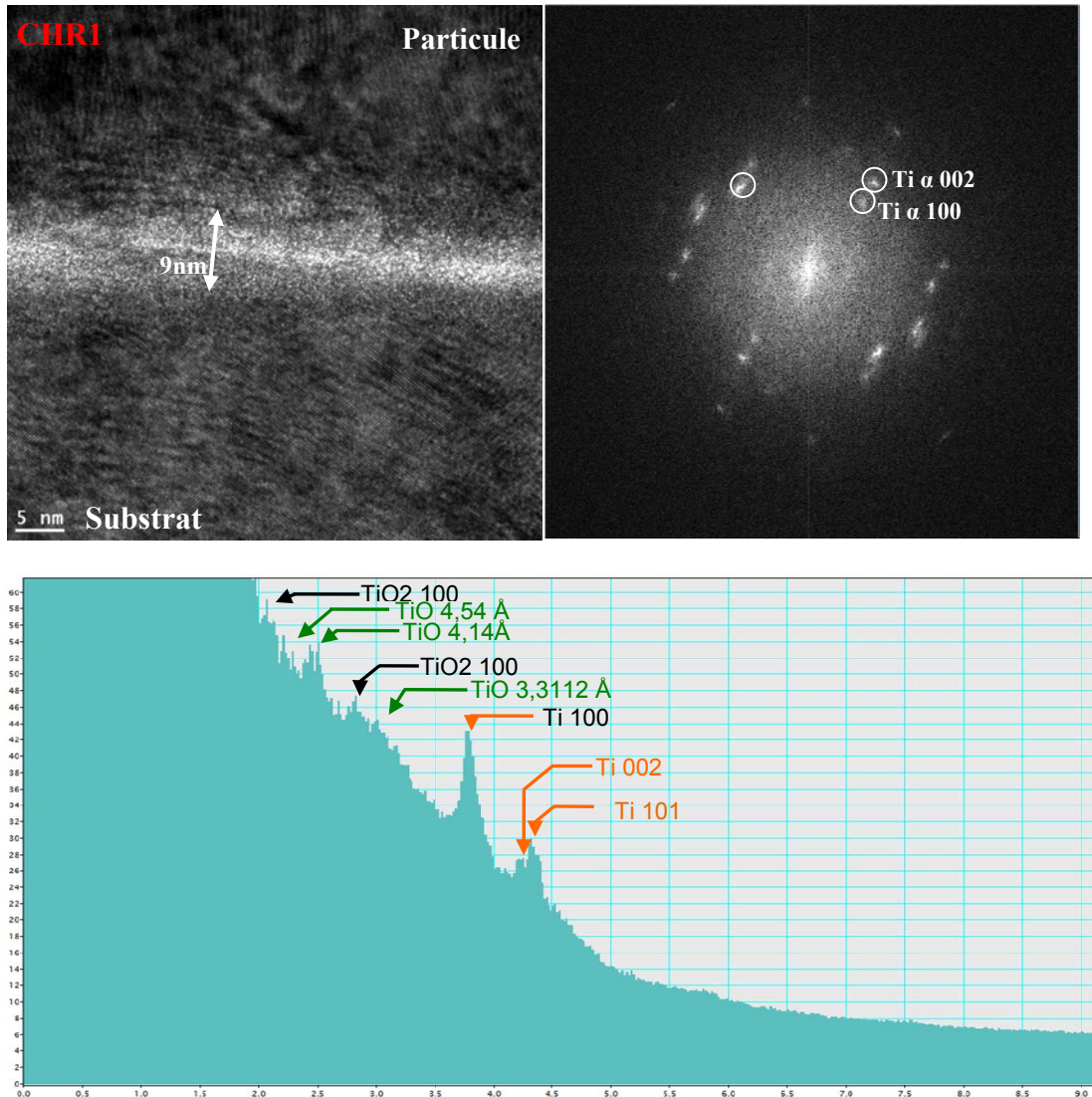


Figure 5.89: Interface dans la zone centrale de l'impact, FFT et diffractogramme associé à l'interface au centre de l'impact.



### 5.4.2 Zone latérale gauche de l'impact

Le comportement à la déformation n'est pas symétrique dans le cas du splat observé. La microstructure est plus fine dans la partie gauche du splat et un jet de matière est discernable sur la particule. Cette région périphérique est celle portée à la plus haute température et la plus haute vitesse de déformation de la matière par la simulation numérique développée au chapitre 5§4. De plus, l'angle hypothétique à l'impact augmente le niveau de contraintes, de déformations et la température dans cette zone.

La bande de matière amorphe parcourant l'interface sur une partie de la zone centrale est présente. Cette microstructure amorphe signalée par un contour orange s'achève. Elle est suivie par une structure nanocristallisée jusqu'à la face libre de l'interface. Une autre zone amorphe est visible sur le substrat dans la partie (flèche verte). Elle provient du jet de matière issu de l'impact. Elle contient de l'aluminium et du vanadium, et est donc issue du substrat TA6V. Sa teneur en oxygène est de 22%at.

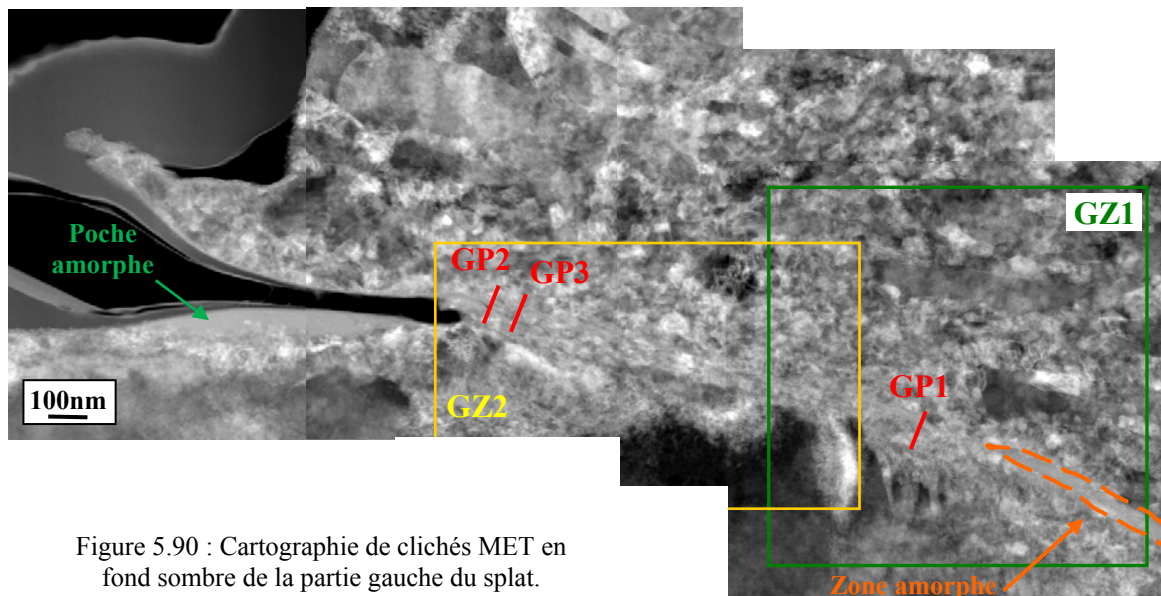


Figure 5.90 : Cartographie de clichés MET en fond sombre de la partie gauche du splat.

Un profil d'analyse est réalisé dans la zone d'interface latérale gauche du splat. Une teneur de quelques pourcents atomiques d'oxygène est détectée dans la particule. Un enrichissement d'oxygène suit le profil (délimité comme étant la zone 2). Cette zone épaisse de 6nm s'achève au début du liseré noir et est considéré comme une zone où l'oxygène est en solution solide. La zone 3 est caractérisée par un enrichissement d'aluminium sur une distance de 10,5nm. L'oxygène diminue ensuite en solution solide sur une épaisseur de 6nm.

L'impact, dans ce cas provoque, une diffusion de l'oxygène dans la particule ainsi que dans le substrat. La couche d'oxyde est nettoyée, portant les teneurs en oxygène en dessous du 20%at.

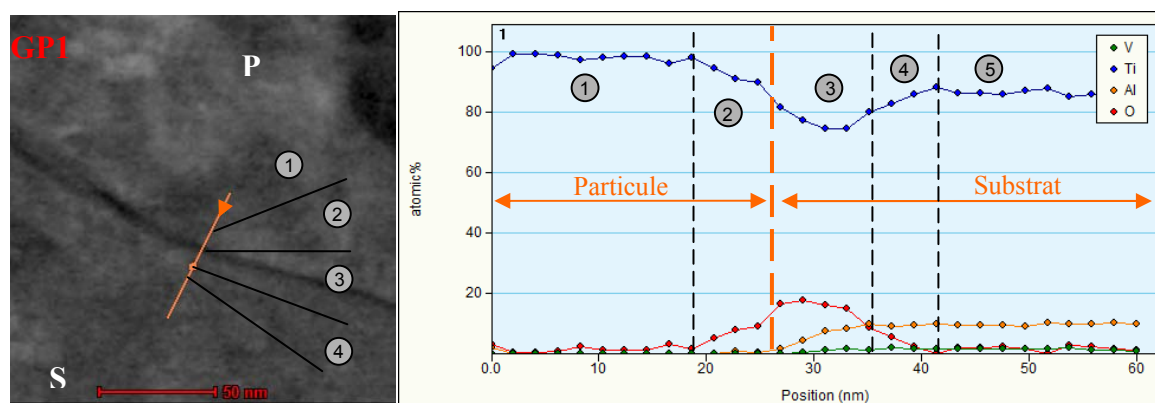


Figure 5.91: Profil de composition à l'interface sur la partie gauche de l'impact.

La zone d'interface la plus proche du centre est observée. Le cliché HRTEM (figure 5.92-b) montre une microstructure désordonnée au centre de l'interface. La FFT associée souligne le caractère amorphe de cette zone bien que des germes de recristallisation soient présents (signalés par une flèche jaune). Ces germes sont d'une taille de quelques rangées atomiques seulement. La particule au dessus de l'interface est polycristalline. La présence de moirés dans plusieurs directions montre cette polycristallinité et souligne l'aspect nanométrique des grains. En effet, la formation de ces moirés ne peut se faire que si au moins deux grains se trouvent dans l'épaisseur de la lame estimée à 75nm (ordre de grandeur d'épaisseur de lame mince). Le cliché FFT présente de multiples points de diffraction. Les grains sont très fins dans cette zone. Le substrat quant à lui est très peu recristallisé. Aucune trace d'oxyde n'est visible.

L'épaisseur de la bande est d'environ 18nm donc du même ordre d'épaisseur d'interface définie par le profil d'analyse chimique et égale à 22nm.

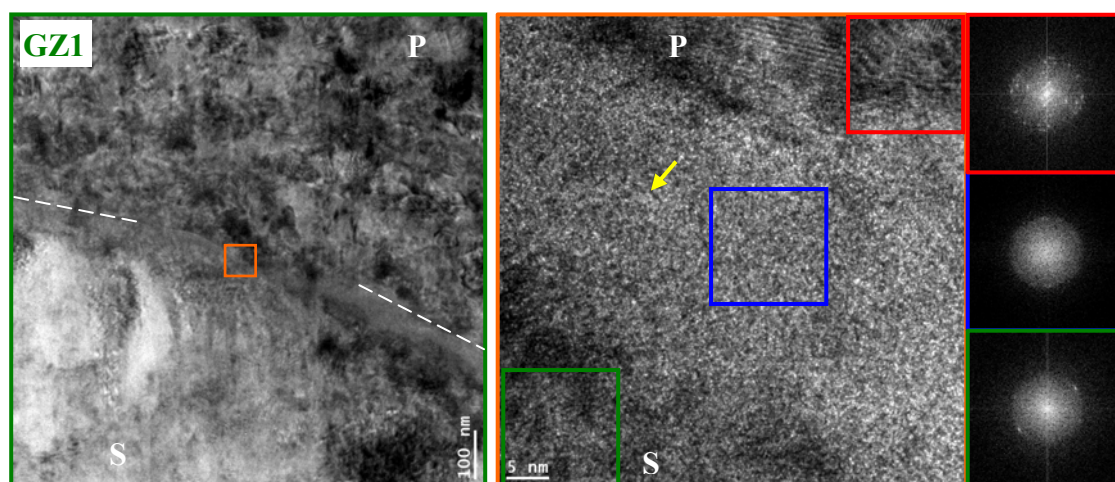


Figure 5.92: Cliché XX et HRTEM de la zone d'interface sur la périphérie gauche de la particule. FFT correspondantes à différentes zones de l'interface.

Un jet de matière est visible à l'interface (figure 5.93). Il est originaire du substrat. En effet, le contact laisse échapper un léger vide avec la particule et l'orientation, sous forme de vague, permet d'associer ce jet à la déformation du substrat. Il se pourrait que la bande amorphe induite par un passage à l'état liquide débouche en bout d'interface sous forme de vague. Elle

n'est plus sous forme amorphe car les conditions de refroidissement, supposées plus longues, ont permis une recristallisation.

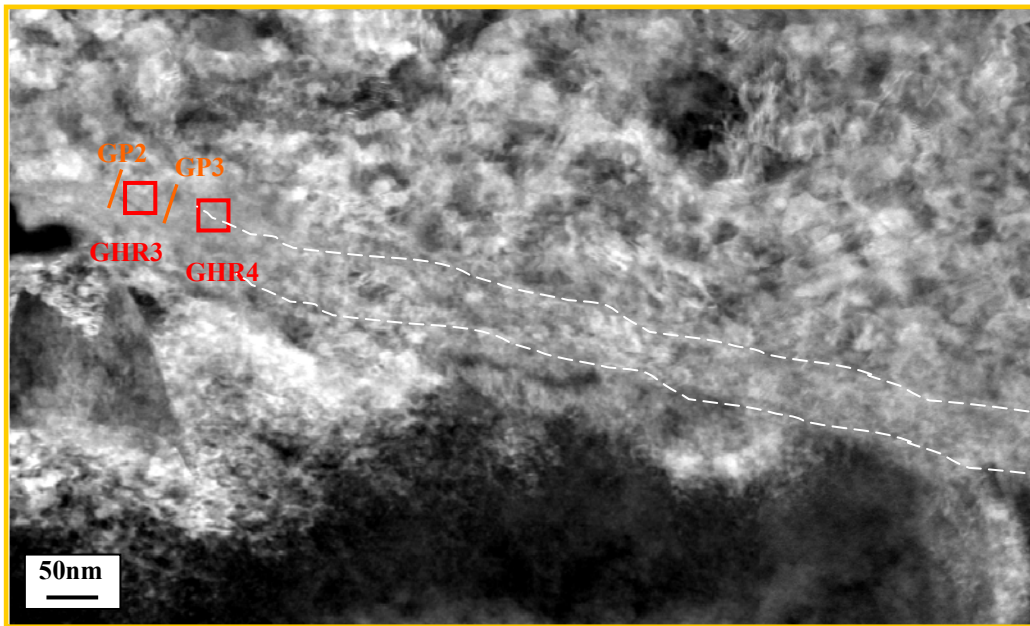


Figure 5.93: Détail MET en champ sombre du jet de matière à l'interface particule/substrat.

Le contact en extrême périphérie du splat est métal contre métal. L'oxygène qui marquait la transition dans la partie centrale entre le splat et le substrat est dans une teneur très basse voire inexistante (figure 5.94). Effectué à quelques dizaines de nanomètres d'intervalle, l'un des profils (GP2) montre une élimination totale de l'oxygène à l'interface ainsi que dans les matériaux. L'autre (GP3) montre, un taux inférieur à 20% et diffusant dans les matériaux.

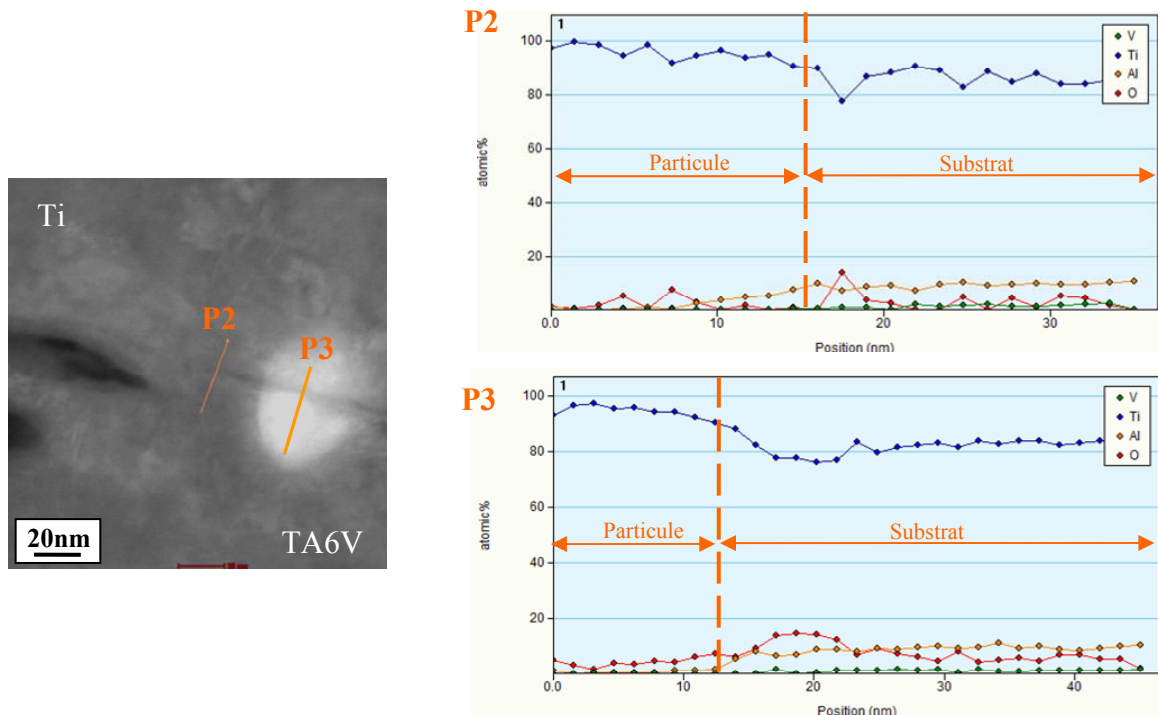


Figure 5.94: Profils d'analyse chimique sur la partie gauche de l'impact.



L'observation locale par HRTEM (figure 5.95) sur deux zones repérées sur la figure 5.93 montre une cohérence du réseau cristallin sauf dans une zone fine correspondant à l'interface. Cette zone est d'une épaisseur inférieure à 5nm dans les deux cas. Un contraste d'épaisseur est visible sur l'un des clichés (CHR3) alors que sur l'autre (CHR4), ce contraste est absent. Celui-ci pourrait provenir d'une fragilisation de l'interface. Une FFT accompagné d'un diffractogramme (non représenté) met en avant des traces d'oxyde dans le premier cas. Dans l'autre cas, aucun oxyde n'est détectable. Leur présence, si infime soit-elle, pourrait influencer sur l'adhérence de la particule.

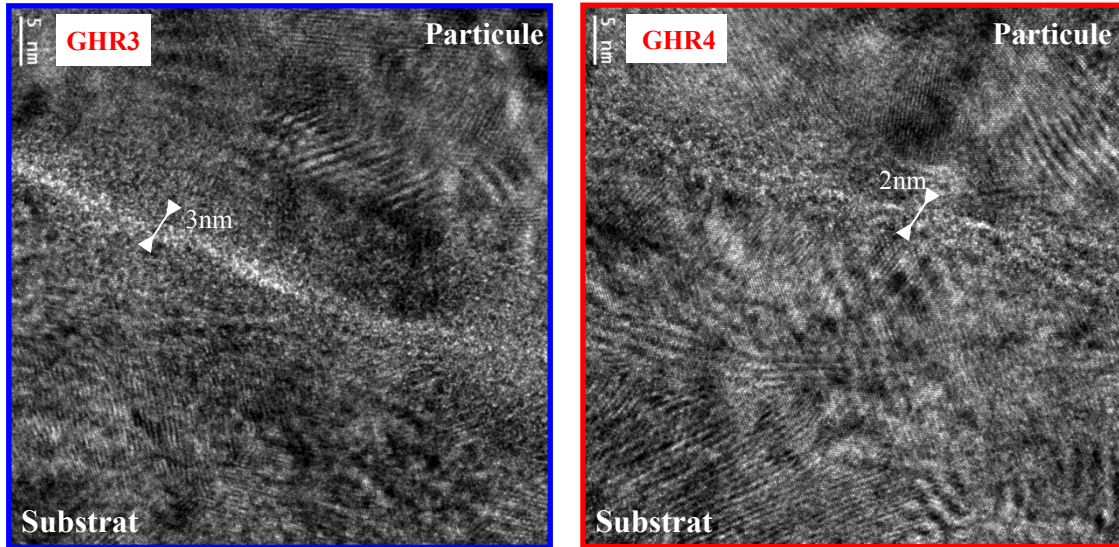


Figure 5.95: Cliché HRTEM de l'interface dans la partie gauche de l'impact.

### 5.4.3 Zone latérale droite de l'impact

La partie droite du splat étudiée présente un espacement plus élevé considéré comme une conséquence d'un léger angle à l'impact (figure 5.96). Le rebond de la particule s'est dirigé vers la partie gauche mettant en traction cette zone de l'interface. Celle-ci est fragilisée d'où un espace visible.

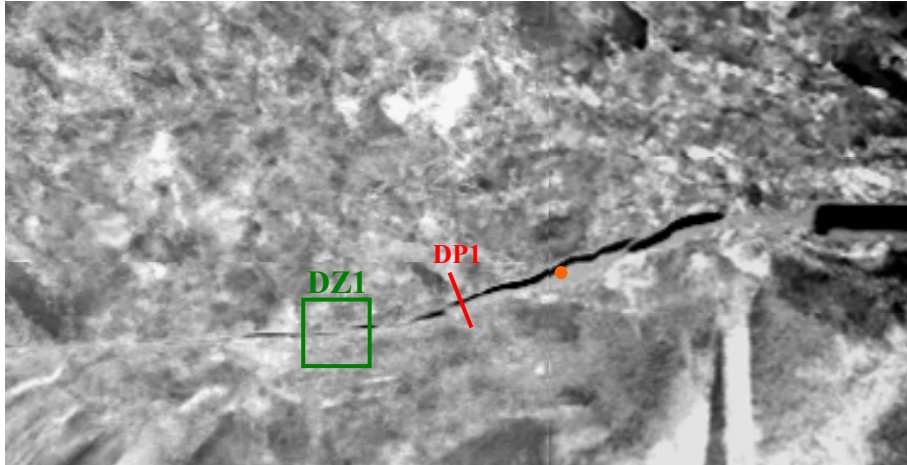


Figure 5.96: Micrographie MET en fond noir de la zone latérale droite de l'impact.

Le profil de l'analyse de composition de l'interface (figure 5.97) montre une zone où il y a d'abord enrichissement progressif en oxygène puis une augmentation de la teneur en aluminium sur une distance de 10nm. Enfin, l'aluminium passe d'une teneur de 5,1%at. à une teneur de 7,4%at. en bout de profil. Dans ce régime de croissance peu marqué du taux d'aluminium, l'oxygène est fortement atténué. Un phénomène de diffusion d'oxygène dans le substrat est apparu.

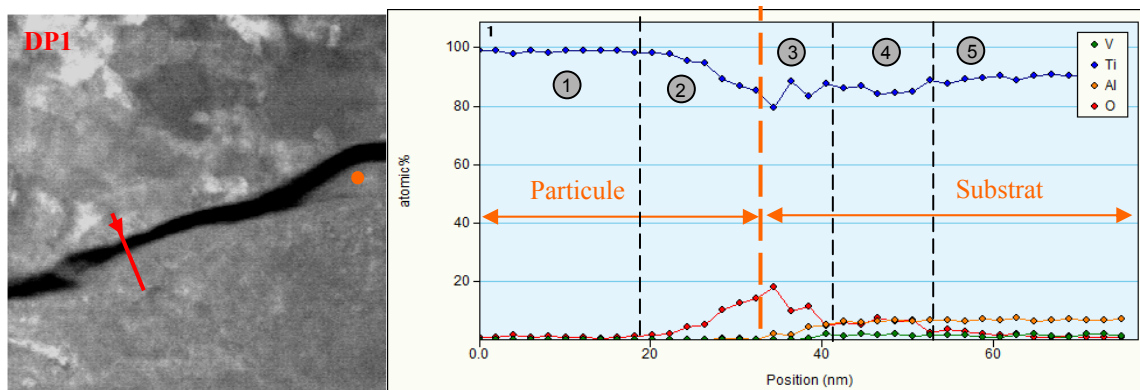


Figure 5.97: Profil de composition à l'interface sur la partie gauche de l'impact.

Le pointé réalisé sur la poche de matière initialement fondue et amorphe repérée en figure 5.97 provient du TA6V. Le taux d'oxygène est très faible puisque contenant seulement 1,9%at..

Le maintien d'une microstructure amorphe était assimilé à la présence d'oxygène or, dans le cas présent, le taux est très faible. L'oxygène aide la microstructure à ne pas recristalliser cependant même sans oxygène, les vitesses de refroidissement peuvent être suffisantes pour limiter la croissance des grains comme observé ici.

La zone repérée en vert est agrandie en figure 5.98, un espace entre la particule et le substrat est visible. Un cliché HRTEM permet d'observer l'interface dans cette zone. Des traces d'oxyde sont détectées. Cet oxyde est présumé être du Ti-O.

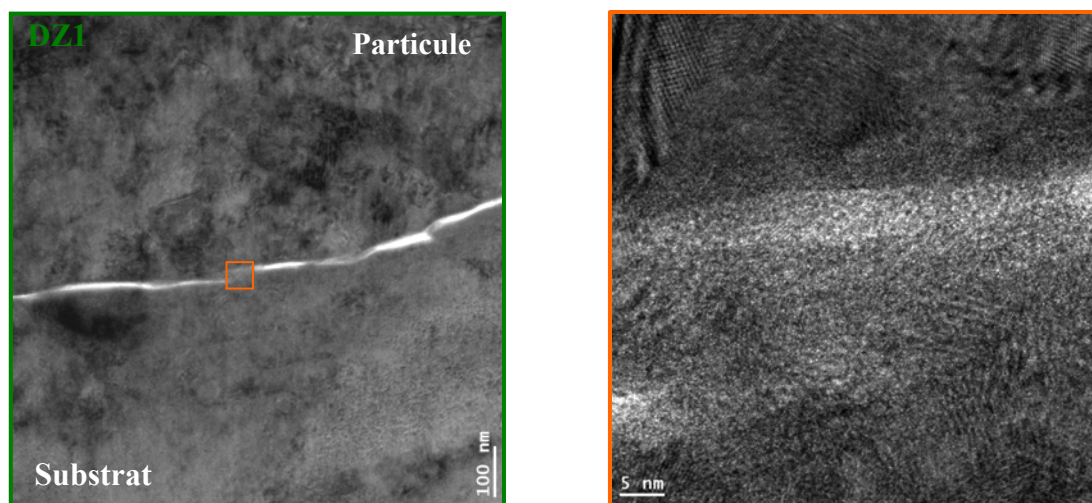


Figure 5.98: Cliché en fond noir et HRTEM de l'interface dans la partie gauche de l'impact.

#### 5.4.4 Languette de matière latérale

L'épaisseur de la seconde zone est de 18nm. Elle est caractérisée par une progression du taux d'aluminium en même temps que celui de l'oxygène. Ce dernier fait un pic autour des 25%at. Après cette zone et une fois l'aluminium stabilisé à son taux nominal du TA6V, l'oxygène décroît alors progressivement sur une distance de 55nm.

L'histoire de ce contact est issue de la fusion ou ramollissement du substrat TA6V, celui-ci a été porté à forte température puisque l'oxygène a diffusé sur une longue distance en son sein. La particule quant à elle ne voit aucune diffusion de l'oxygène. On remarque également, que la zone d'apparition de l'aluminium marquant le début de l'interface est située sous l'étirement de la languette de matière. Le rebond a déformé cette zone d'interface dû à une bonne liaison créée à cet endroit.

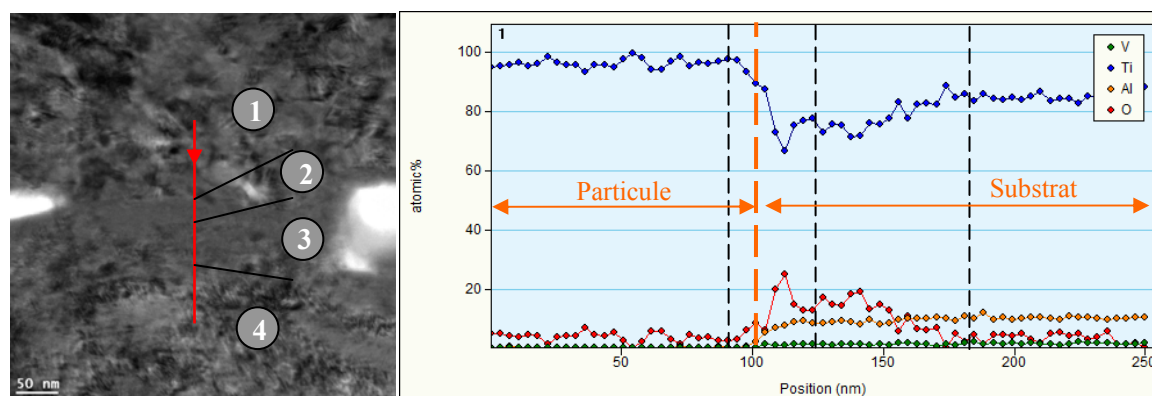


Figure 5.97: Profil de composition à l'interface de la languette de matière sur la partie droite de l'impact.



L'interface particule/substrat dans la languette de matière est constituée d'une zone qui semble amorphe. Cette zone atteint une largeur maximale de 18nm.

Cette microstructure pourrait correspondre à un état intermédiaire entre les deux types d'interfaces décrites sur les autres zones du dépôt. Il s'agit d'une étape où les germes de cristallites se sont formés mais n'ont pas commencé leur étape de croissance (figure 5.98). Aucune trace d'oxyde cristallisé n'est visible par FFT du cliché HRTEM. L'oxygène présent est totalement contenu dans une phase fortement désorganisée.

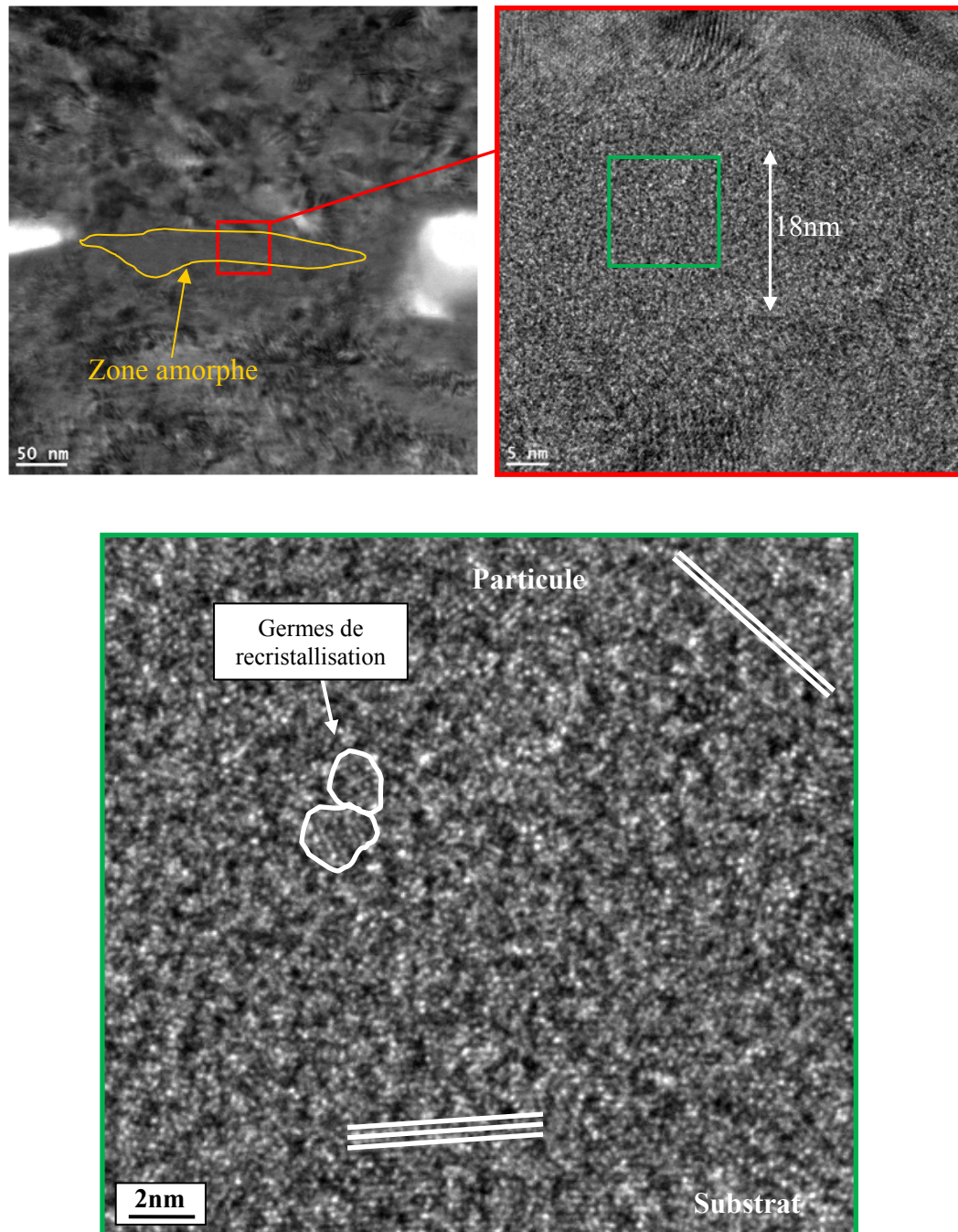


Figure 5.98 : Détail HRTEM de la zone d'interface présentant des germes de recristallisation.

## 5.5 Discussion

La formation d'une liaison métallique est fondée sur la déformation de la particule et du substrat. L'impact de la particule de titane sur le TA6V engendre la déformation des deux matériaux. La particule absorbe la majorité de l'énergie d'impact tandis que le substrat, relativement plus dur, absorbe une énergie moindre. A l'impact, deux phénomènes se produisent et sont mis en évidence dans cette partie : la recristallisation dynamique et le cisaillement adiabatique.

- Recristallisation dynamique

Une modification microstructurale se traduisant par une orientation des grains et par une diminution de leur taille est observée. On parle de recristallisation dynamique. Sous l'effet de la vitesse de déformation et de la température, la microstructure change et s'affine jusqu'à former des nano-cristaux. Ces transformations thermomécaniques ont lieu sur la majeure partie de la particule et dans une proportion bien inférieure dans le substrat. C'est pourtant dans ce dernier que les étapes de recristallisation dynamique sont les plus mises en avant (chapitre 5§5.2.2) avec l'observation d'un gradient de microstructure reprenant les différentes étapes phénoménologiques de cette transformation. La présence d'un angle à l'impact conduit à une orientation des zones recristallisées dirigées vers la zone la plus intensément contrainte.

- Cisaillement adiabatique

Ce phénomène est plus localisé à l'interface. L'énergie contenue dans la particule provoque une contrainte intense à l'interface, le phénomène de cisaillement adiabatique apparaît provoquant un adoucissement thermique si intense qu'il engendre ce qui est souvent dénommé un jet de métal. Une distinction est à poser car ce jet peut être à l'état solide ou à l'état liquide. Dans le premier cas, le terme écoulement de métal serait plus approprié. Le cisaillement adiabatique provoque donc :

- Un écoulement métallique. Pour la particule, ce jet de matière est considéré comme étant à l'état solide. L'épaisseur affectée par le cisaillement adiabatique est d'ailleurs estimée par l'épaisseur de cet écoulement dans le cas de la particule.

- Un jet de métal. C'est ce qu'il apparaît dans le cas du substrat qui est également soumis à ce phénomène de cisaillement adiabatique. Néanmoins l'épaisseur affectée est moindre. La présence d'un liseré amorphe montre un passage à l'état liquide du matériau. Cette fusion a engendré un jet de matière évacué sur l'extérieur de l'impact. Ce résultat est en contradiction avec la simulation numérique montrant un échauffement privilégié de la particule. C'est au sein de cette dernière que le jet de métal aurait dû se produire. La simulation est un cas idéal. Une aspérité dans le relief du substrat, la sphéricité non parfaite de la particule et autant d'autres paramètres aurait pu engendrer une concentration de contraintes favorisant ce jet métallique. Comme dit précédemment, l'observation MET est très locale. La découpe FIB réalisée quelques centaines de nanomètres plus en profondeur aurait pu ne pas faire apparaître ce jet. Cette zone amorphe, passée à l'état liquide, est avancée comme locale et pourrait correspondre aux lignes radiales observées dans le cas du rebond (chapitre 5§3.2).

### 5.5.1 Conséquences physico-chimiques de l'impact

La tenue du splat sur le substrat s'explique par les phénomènes locaux proches à l'interface qui sont advenus lors de l'impact. Le résultat de l'impact est ici résumé d'un point de vue physico-chimique (figure 5.99). La partie centrale présente une continuité approximative. L'oxyde natif de la particule est soit encore présent, soit diminué dans sa teneur en oxygène qui reste, cependant, supérieure à 35%. Ce taux est à comparer avec celui situé sur la périphérie. Qu'importe l'angle d'impact de la particule cité plus haut, il engendre une chute du taux d'oxygène en dessous des 20% voire totalement inexistant. Un contact métal-métal est présent dans la zone périphérique.

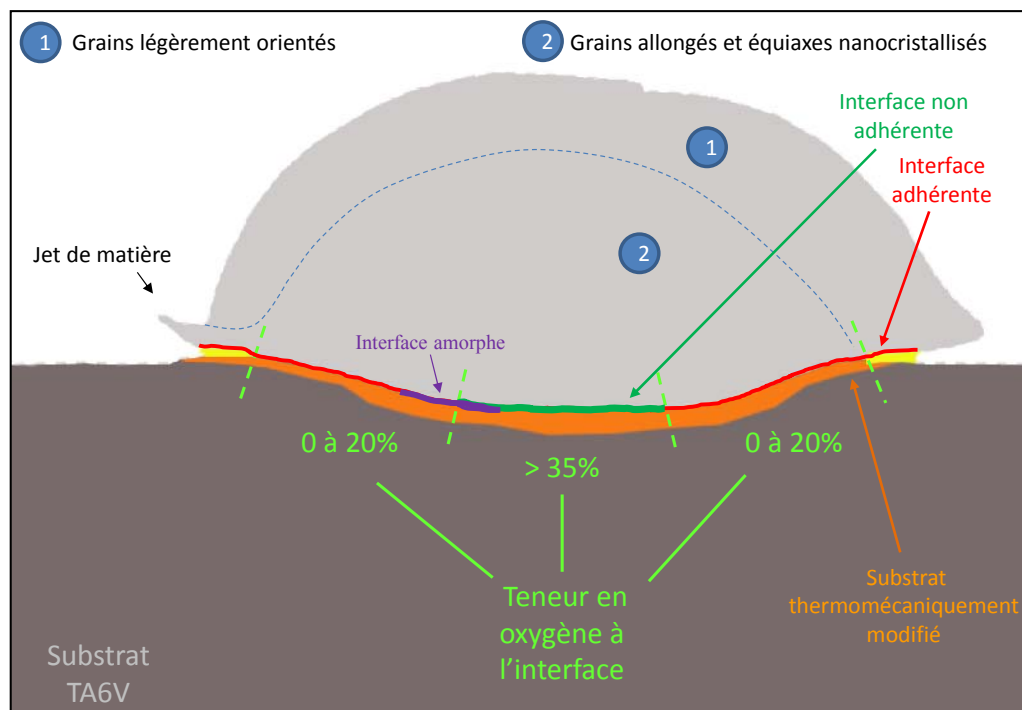


Figure 5.99 : Schéma de l'état de la microstructure et de l'interface avant le retour élastique de la particule.

Le devenir de l'oxyde après impact se pose. La bibliographie évoque régulièrement l'hypothèse d'une fragmentation de celui-ci accompagné d'une évacuation latérale. Il est également mentionné un effet de nettoyage de l'oxyde. La question d'un couplage de cette fragmentation avec une dissolution de cette dernière est posée ici. En effet, à l'échelle atomique, l'oxyde natif sous forme  $TiO_2$  s'est partiellement transformé en  $TiO$ . Cette opération demande une température de  $1500^\circ C$ . Une température plus élevée encore permet de passer au delà de la température de fusion de l'oxyde de titane ( $1855^\circ C$ ). Cet ordre de grandeur de température est cohérent avec les résultats données par la simulation numérique (chapitre 5§4). Ensuite l'oxygène contenu dans l'oxyde, peut

- soit diffuser dans le métal si ce dernier est porté au-delà de la température de fusion. La diffusion est alors à l'état liquide, on retrouve alors cet éléments sur de grandes épaisseurs ( $>50nm$ ). La diffusion à l'état solide est exclue puisqu'à aucun moment de l'oxygène est trouvé dans les zones supposées restées à l'état solide ;

- soit être évacué vers l'extérieur. Une poche amorphe contenant une forte teneur en oxygène est retrouvée à la périphérie de l'impact. De plus, l'absence totale d'oxygène dans la

région aux contacts le plus intime tendrait à valider l'hypothèse de l'évacuation latérale de l'oxyde.

Le phénomène de frottement pourrait également favoriser la disparition du film d'oxyde. Le cisaillement de la matière, en périphérie de l'impact, a pour conséquence une élévation forte de la température et pourrait également fragmenter l'oxyde. Ces deux phénomènes, thermique et mécanique, vont dans le sens d'un contact métal/métal.

### 5.5.2 Conséquences du rebond

Les précédents mécanismes sont ceux menant à la liaison. Le phénomène de rebond est à prendre en compte. Induit par le retour élastique des matériaux, le rebond influe sur les propriétés des liaisons. Ce retour élastique peut être scindé en deux séquences:

- Une partie de ce retour a lieu pendant l'impact. L'énergie cinétique de la particule ne s'est pas encore dissipée et la déformation dans la partie centrale du splat continue d'avoir lieu. Or, les bords de splats sont de moins en moins contraints et la périphérie subit le début du retour élastique. Le splat se rétracte et tend à arracher la périphérie du substrat (figure 5.100 en jaune) ;

- Le retour élastique global où l'énergie cinétique est dissipée et ne peut s'opposer au retour élastique. Dans ce cas particulier, l'asymétrie à l'impact induit un rebond orienté tendant à séparer la liaison précédemment formée. L'interface est fragilisée dans la partie droite du splat.

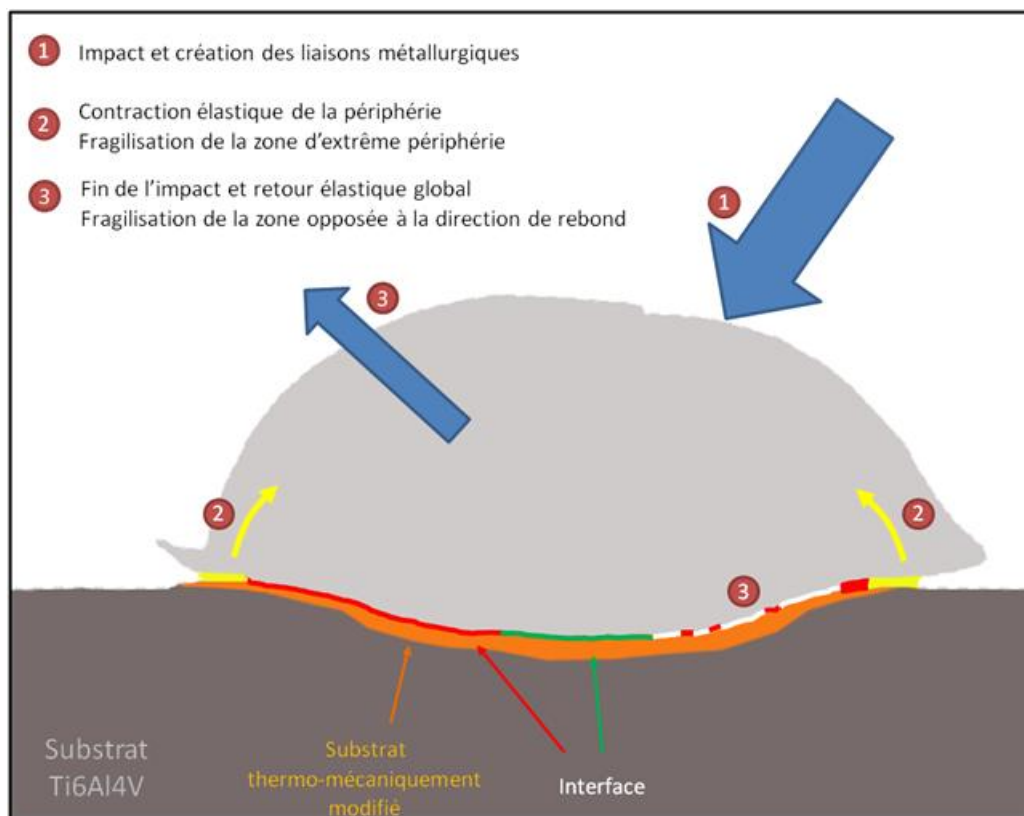


Figure 5.100 : Schéma de l'état de la microstructure et de l'interface après le retour élastique de la particule.

## Conclusion

Ce chapitre étudie les liaisons de nature métallurgiques en cold spray. Il est essentiellement une confrontation directe entre expérimental et modélisation. Il s'est appuyé sur de nombreux critères quantitatifs, à la fois sur les conditions d'impact et sur les conséquences de cet impact. Parti d'une description macroscopique de la liaison entre un dépôt titane et un substrat TA6V, il s'est dirigé vers une analyse plus locale par MET. Une large plage granulométrique de poudre est employée.

Une analyse poussée des conditions d'impact couvrant la vitesse des particules ainsi que la température de la particule et du substrat a été menée. Ces informations ont servi de données d'entrée pour la simulation numérique. La validité de celle-ci est assurée par l'étude quantitative du taux d'écrasement.

Cette étude permet de retracer la phénoménologie de l'impact. La zone périphérique est celle subissant le maximum de déformation et, par voie de conséquence, c'est celle-ci qui s'élève le plus en température. Cet échauffement gagne l'intérieur de la particule et, dans une moindre mesure, l'intérieur du substrat. Un processus de recristallisation dynamique s'effectue. A l'interface, le phénomène de cisaillement adiabatique va engendrer soit un jet de matière, soit un écoulement de matière, tous deux orientés vers l'extérieur de l'impact.

- Dans le cas d'une phase liquide (substrat), la cinétique de solidification conduit à une microstructure soit amorphe, soit présentant des germes de recristallisation, ou encore constituée de grains nano-cristallisés. Ces différentes microstructures sont dépendantes de la localisation à l'interface. La température de la particule est, par exemple, moins importante dans la partie centrale de l'impact, la solidification rapide de la matière conduit à un état fortement désordonné voire amorphe. La zone périphérique est à haute température, la trempe suite à l'impact est moins rapide, les grains ont le temps de se constituer. A l'extrême, si un jet de matière gagne l'extérieur de l'impact, la trempe est extrêmement rapide et mène à l'état amorphe. L'état amorphe est également souvent associé à la présence d'oxygène, celui-ci bloquant ou ralentissant la cinétique de recristallisation.

- Dans le cas d'un écoulement de matière (particule), la recristallisation dynamique provoque une microstructure nano-cristallisée. L'absence d'oxygène résiduel à l'interface réfute le passage à l'état liquide.

Ce sont ces conditions en phase liquide ou solide, couplées à une intense pression de contact, qui permettent la réalisation de liaisons métallurgiques.

Une bonne liaison en cold spray est donc assurée, essentiellement, lorsque une température et une déformation adéquate sont atteinte. D'autres facteurs sont des éléments favorables à la liaison (chapitre 5§4.5). Ces conditions sont données lorsque l'énergie donnée par la vitesse de particule est suffisante, mais pas uniquement. Cette étude montre, en effet, que l'élévation de la température de la particule ou du substrat touche de nombreux facteurs propices à la liaison.



En résumé, cette partie de thèse a permis de mettre en avant plusieurs points :

- Le phénomène de cisaillement adiabatique est insuffisant comme critère menant à une bonne liaison. Localement, toute la zone en contact est soumise à ce phénomène. Or, dans la zone centrale, aucune liaison n'est visible. L'oxyde présent en surface s'oppose au contact métal/métal favorable à la liaison.

- Les conditions favorables à la liaison sont atteintes, de façon privilégiée, dans une zone périphérique à l'impact. Cette zone est soumise à un cisaillement fort induit par l'écoulement de matière. Cette région est confirmée par une analyse locale des liaisons montrant une élimination de l'oxyde et donc un contact direct entre les deux métaux.

- Le frottement de la particule sur le substrat est un critère primordial expliquant la création des liaisons métallurgiques. Dans le cas d'un substrat rigide, seul le phénomène de frottement permet de mettre ce dernier dans des conditions favorables.

- Une nuance est posée dans l'appellation « jet de métal ». Le cisaillement adiabatique peut conduire à un écoulement en phase solide ou un jet métallique à l'état liquide. Communément, le terme « jet métallique » regroupait ces deux phénomènes.

- Le rebond intervient en deux temps. Premièrement, une contraction de la périphérie de la particule se déroule. Cela peut endommager les liaisons précédemment formées. Ce phénomène intervient pendant la 2<sup>ème</sup> partie de l'impact. Ensuite, le rebond a proprement parlé apparaît, fragilisant également les liaisons. Cette double séquence a été étudiée par une approche énergétique de l'impact et a été confirmée par MET.

D'autres résultats plus éloignés de la liaison, à proprement parler, ont été mis en avant :

- L'impact provoque de fortes modifications structurales dans la particule par la recristallisation dynamique. Un gradient microstructural dans le substrat met en évidence les différentes étapes de cette recristallisation. L'impact provoque également des glissements de plans cristallographiques pouvant atteindre la surface libre de la particule, du moins, dans le cas des poudres les plus fines.

- Le taux de rebond des particules diminue fortement pour les particules de diamètre supérieur à 200 $\mu$ m. Lorsque la particule est de taille inférieure, ce taux reste constant. La gamme dimensionnelle de poudre est élargie par rapport à celle habituellement utilisée. La conséquence de cette taille n'est donc pas dans la qualité de la liaison formée avec le substrat. Le rejet de cette taille de particule serait plutôt sur la recherche d'une densité de dépôt élevée.

Quelques critiques ont été faites :

- La simulation de vitesse de particule dans le flux gazeux ne correspond pas aux mesures expérimentales, du moins pour les particules les plus grosses. La prise en compte de particules individuelles, au lieu d'une multiplicité d'entre elles, pourrait être la raison de cet écart ;

- La loi de Johnson-Cook ne semble pas adaptée. En effet, conditions d'impact et morphologie finale de particule ne coïncident pas. Seul l'utilisation de coefficients peu réalistes puisque éloignées des valeurs réelles d'un point de vue physique, permet de s'approcher de l'expérimental. La bibliographie va également dans le sens de cette critique. Néanmoins, d'un strict sens phénoménologique, le modèle développé est correct.



## Chapitre 6

# Influence de la morphologie de surface sur l'adhérence



## Introduction

Comprendre et interpréter les mécanismes menant à la formation de liaisons en cold spray conduisent à éprouver ces liaisons. Cette mise à l'épreuve passe par l'évaluation de son adhérence. Cette quantification fixe des limites et des points de comparaison avec les différents procédés de projection. L'essai d'adhérence par plot collé est ici utilisé. L'observation de ces liaisons une fois rompues est également inévitable. Les différents types de liaisons abordés: mécanique (chapitre 4) et métallurgique (chapitre 5), ne vont pas induire les mêmes mécanismes de rupture. Les faciès de rupture sont décrits pour être confrontés aux hypothèses de formation de la liaison en cold spray précédemment développé.

Les effets de la projection cold spray sur l'ancrage mécanique (chapitre 4) et sur la création de liaisons métallurgiques (chapitre 5) ont été posés dans le cas d'un substrat plan. L'effet de la morphologie de surface sur l'adhérence, dans le cas d'un substrat rugueux, est posé. En quoi l'état de surface influe-t'il sur la qualité des différents types de liaisons donc sur l'adhérence des dépôts ?

Cette partie propose une quantification de l'adhérence des dépôts réalisés. Cette quantification s'effectue par l'intermédiaire de l'essai par plot collé décrit dans le chapitre 2§3.3. Une ouverture sur des traitements de surface des substrats est proposée afin d'augmenter la composante mécanique et, au travers de cela, favoriser l'adhérence des dépôts. Cette variation de morphologie est effectuée grâce au procédé de sablage largement employé en projection thermique notamment en projection plasma. Un autre procédé est utilisé pour faire varier la morphologie de surface : la structuration laser. La morphologie dans ce cas est maîtrisée.

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>261</b>
<b>1 ADHERENCE DES DEPOTS LORS DE LA PROJECTION SUR SUBSTRAT LISSE.....</b>	<b>263</b>
1.1 ALUMINIUM SUR PA6,6 .....	263
1.1.1 Adhérence des dépôts Al sur PA6,6 par plot collé.....	263
1.1.2 Faciès de rupture.....	263
1.1.3 Discussion et perspectives sur l’adhérence du couple Al/PA6,6 .....	265
1.1.3.1 Mode de rupture.....	265
1.1.3.2 Contraintes résiduelles .....	266
1.2 TITANE SUR TA6V .....	268
1.2.1 Adhérence des dépôts Ti sur TA6V par plot collé.....	268
1.2.2 Faciès de rupture.....	269
1.2.2.1 Description globale du faciès de rupture .....	269
1.2.2.2 Description locale de la rupture cohésive.....	270
1.2.2.3 Description locale de la rupture adhésive.....	271
1.2.3 Discussion et perspectives sur l’adhérence du couple Ti/TA6V .....	273
1.3 DISCUSSION GENERALE SUR L’ADHERENCE.....	275
<b>2 INFLUENCE DU PRETRAITEMENT DE SURFACE DU SUBSTRAT SUR L’ADHERENCE DES DEPOTS.....</b>	<b>276</b>
2.1 INTRODUCTION AUX PROCEDES DE MODIFICATION MORPHOLOGIQUE DE SURFACE .....	276
2.1.1 Le sablage.....	276
2.1.2 La structuration laser .....	277
2.2 EFFET DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES DU SUBSTRAT PA6,6.....	278
2.2.1 Modification de surface de substrat par sablage.....	278
2.2.1.1 Effet du sablage sur la morphologie du substrat .....	278
2.2.1.2 Influence du sablage sur l’adhérence des dépôts Al/PA6,6 .....	279
2.2.2 Modification de surface de substrat par structuration de surface sur PA6,6 .....	281
2.2.3 Projection sur substrat modifié morphologiquement.....	283
2.2.3.1 Réalisation de dépôts sur motif large .....	283
2.2.3.2 Projection de particules sur motif fin.....	283
2.3 EFFET DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES DU SUBSTRAT TA6V.....	286
2.3.1 Sablage .....	286
2.3.1.1 Morphologie du substrat .....	286
2.3.1.2 Influence du sablage sur l’adhérence d’un dépôt.....	286
2.3.1.3 Projection de splats sur substrat TA6V sablés .....	287
2.3.2 Structuration de surface par laser .....	289
2.3.2.1 Variation de la morphologie de surface par structuration laser .....	289
2.3.2.2 Projection de particules grossières sur substrat structuré en ligne .....	291
2.3.2.3 Projection de particules grossières sur substrat structuré en points.....	291
2.3.2.4 Projection de particules fines sur substrat structuré en ligne .....	292
2.3.2.1 Projection de particules larges sur substrat structuré en point.....	293
2.4 CONCLUSION ET DISCUSSION SUR LA VARIATION MORPHOLOGIQUE DES SUBSTRATS .....	295
2.4.1 Rapport entre la taille des particules et la dimension des structures lasers.....	295
2.4.2 Pollution induites par les prétraitements de surface .....	297
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>298</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>299</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>307</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>321</b>
<b>PUBLICATIONS.....</b>	<b>333</b>

## 1 Adhérence des dépôts lors de la projection sur substrat lisse

La tenue mécanique est déterminée par plot collé. La procédure d'essai est décrite au chapitre 2§3.3. Neuf plots par paramètres sont sollicités en traction, seules les 5 valeurs de contrainte à la rupture les plus élevées sont conservées pour quantifier l'adhérence. Outre les données quantitatives de l'essai plot collé, une attention particulière est portée sur la description des faciès de rupture pouvant traduire l'histoire de l'impact.

### 1.1 Aluminium sur PA6,6

#### 1.1.1 Adhérence des dépôts Al sur PA6,6 par plot collé

L'essai d'adhérence par plot collé montre une relation entre la valeur de contrainte nécessaire à la décohésion et les paramètres pression/température de gaz porteur. Le passage du couple 2MPa/200°C à 2,5MPa/250°C double la valeur d'adhérence passant de 0,65MPa à 1,8MPa respectivement (figure 6.1). Malgré une forte dispersion de mesure, cette augmentation d'adhérence est notable. Hormis pour le paramètre 3MPa/250°C, l'élévation de la pression et de la température mène à une augmentation de l'adhérence des dépôts.

La chute de l'adhérence pour une pression de 3MPa est avancée comme provenant des contraintes résiduelles trop importantes dans le dépôt. Les contraintes résiduelles sont évoquées plus en détail dans la discussion de cette partie (chapitre 6 §1.1.3).

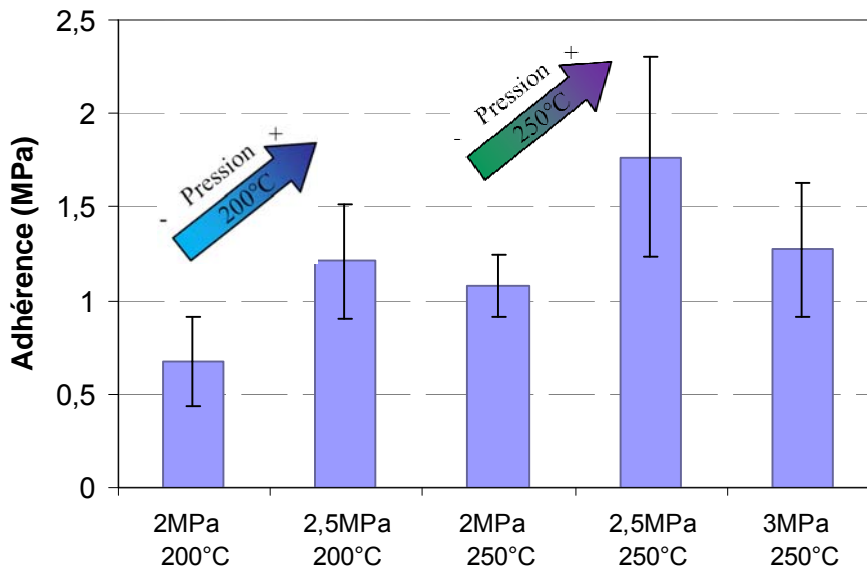


Figure 6.1 : Evolution de l'adhérence pour différents paramètres de gaz porteur par essai de plot collé.

#### 1.1.2 Faciès de rupture

Lors de l'essai de plot collé, la rupture s'effectue à l'interface entre le dépôt et le substrat PA6,6. L'un des plots présente donc une face avec le dépôt et l'autre avec le substrat.

L'observation de la morphologie côté substrat (figure 6.2) montre une surface aux multiples cratères. En bordure de ces derniers, le PA6,6 est étiré. Les particules constituant la 1ere couche du dépôt se sont déchaussées sous la contrainte de l'essai mécanique en déformant le PA6,6 qui les retenait. De nombreuses particules résiduelles sont présentes sur le PA6,6. Pour ces

dernières, l'ancrage mécanique dans le PA6,6 est plus résistant que la cohésion inter-particules du dépôt.

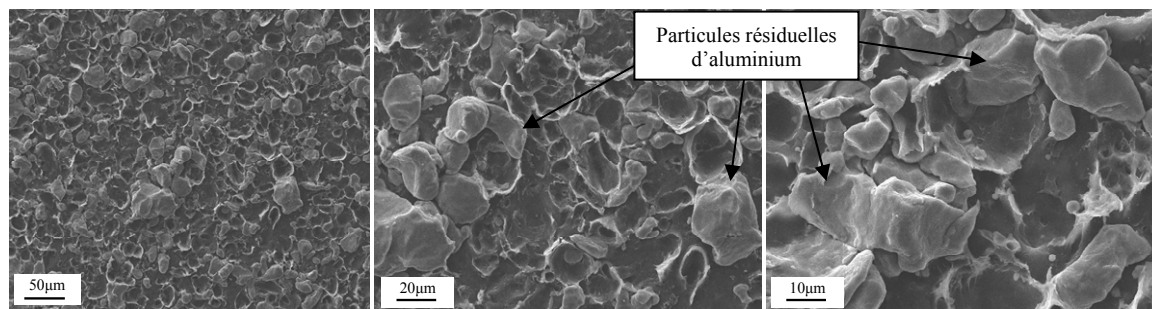


Figure 6.2 : Faciès de rupture coté substrat après essai par plot collé.

La rupture côté dépôt montre des particules très peu déformées. Elles sont très proches de la morphologie de la poudre d'origine (figure 6.3). Ces particules se trouvaient ancrées dans le PA6,6, d'où cette absence de déformation de l'aluminium à l'impact. C'est le substrat en PA6,6 qui emmagasine, par déformation, la totalité de l'énergie de l'impact. Il est possible de noter qu'aucune trace de PA6,6 n'est visible, ce dernier n'a pas accompagné les particules lors de la rupture.

Une plus faible proportion de particules montre des traces d'impact (figure 6.3-A, D). Ces particules sont antagonistes à celles restées implantées sur l'autre plot. Elles ont pris la morphologie d'autres déjà présentes sur le substrat. L'impact n'a pas été suffisamment élevé pour provoquer une liaison assez conséquente, en effet, aucune trace de liaison métallurgique (cupules...) n'est visible sur les parties déformées.

Des marques de déformation plus sévères apparaissent en second plan entre certaines particules. Elles sont responsables de la cohésion du dépôt. Ces fortes déformations lient les particules de façon latérale (B) ou bien dans l'épaisseur du dépôt (C).

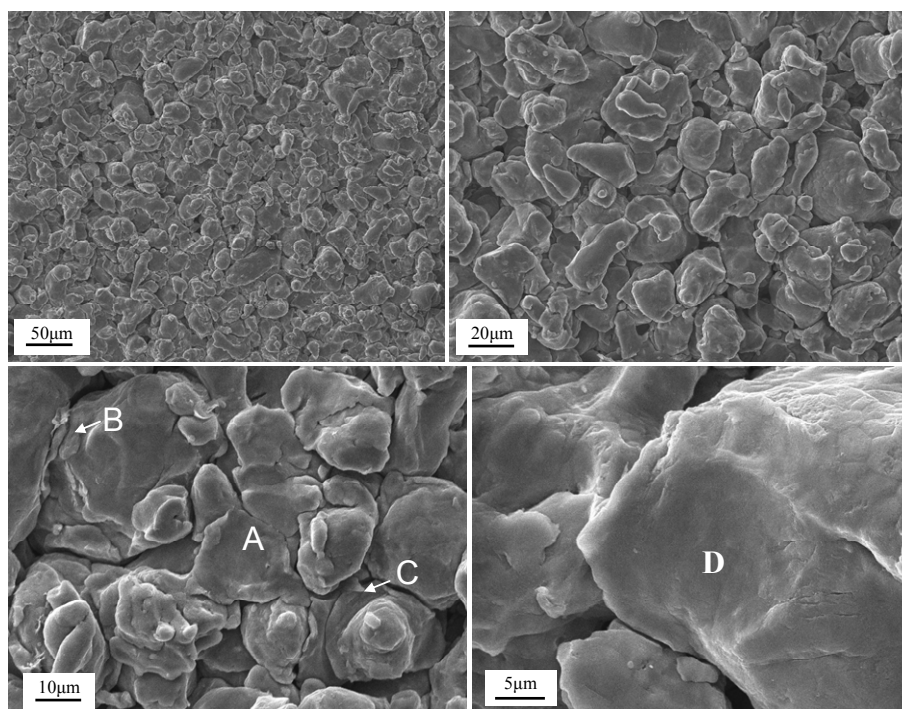


Figure 6.3 : Faciès de rupture côté dépôt après essai par plot collé.



La morphologie du faciès de rupture confirme que la zone à faible cohésion décrite au chapitre 4 est la partie critique du dépôt. La faible déformation des particules montre que la cohésion du dépôt est réduite. Cet effet est induit par l'effet amortissant du substrat (chapitre 4§4). L'absence de liaisons métalliques apparentes oriente vers un ancrage mécanique des particules entre elles dans la couche poreuse du substrat. La morphologie des poudres est donc amenée comme un élément essentiel dans la métallisation des polymères. Des particules sphériques pourraient, par exemple, plus facilement rebondir par rapport à la morphologie utilisée ici.

### *1.1.3 Discussion et perspectives sur l'adhérence du couple Al/PA6,6*

Les essais par plot collé montrent une rupture mixte. La rupture se situe à l'interface particule/polymère ainsi que dans la couche poreuse proche de l'interface. La tenue du dépôt est donc à la fois induite par la pénétration des particules dans le PA6,6 et, dans une proportion moindre, par la cohésion du dépôt. Ce résultat s'inscrit dans les conclusions données au chapitre 4.

Une évaluation du taux de particules résiduelles serait un moyen d'évaluer la contribution de la pénétration des particules et la cohésion du dépôt, ces phénomènes étant vus comme antagonistes. En effet, la pénétration demande un ramollissement du substrat et la cohésion demande un substrat rigide (chapitre 4).

Un effet des paramètres de projection sur l'adhérence des dépôts est mis en avant suite à l'essai par plot collé. La température de projection conditionne l'adhérence en jouant sur l'ancrage mécanique des particules dans le PA6,6. La pression a également un résultat significatif sur l'adhérence. Elle n'avait pas amené à une différence remarquable en termes de rugosité d'interface (chapitre 4§3.3). La pression pourrait ne pas favoriser l'implantation des particules mais favoriser la cohésion de la couche poreuse. Une augmentation de la vitesse jouerait sur l'imbrication mécanique des particules entre elles. L'imbrication mécanique est ainsi avancée comme étant une composante de la tenue de la couche poreuse intermédiaire.

La valeur quantitative de l'adhérence en traction reste en deca des 2MPa. La valeur de ces contraintes est dans l'ordre de grandeur de l'adhérence des dépôts sur polymère par cold spray (1,93MPa) [GAN12] ou, de façon plus générale, réalisés par projection thermique tel que par plasma [HUB98]. La valeur de la contrainte en adhérence peut être influencée par différents phénomènes qui font l'objet d'une discussion plus détaillée :

- le mode de rupture des dépôts Al sur PA6,6 ;
- les contraintes résiduelles, composantes affectant les valeurs d'adhérences dans le cadre des dépôts.

#### *1.1.3.1 Mode de rupture*

La manipulation des échantillons lors de la projection ou lors de préparation métallographique, apporte son lot d'informations pour identifier les zones de fragilité du dépôt. Parmi les divers cas expérimentés, le délaminage sous forte pression de gaz porteur décrit au chapitre 3§1.1.1.4 apporte des éléments à la compréhension des mécanismes de la rupture. En cours de dépôt, l'azote sous pression s'engouffre dans des défauts, angles et arêtes du dépôt et provoque l'arrachement de pans entier de revêtement. La sollicitation est de type ouverture de fissure qui une fois une amorce créée est facile à propager.

Une rupture par ouverture de fissure pourrait avoir lieu lors des essais d'adhérence par plot collé. Malgré les efforts d'alignement fait par la mise en place d'une procédure de collage des plots et par un assemblage monté sur cardan (chapitre 2§3.3), la contrainte exercée sur le plot pourrait engendrer une sollicitation plus complexe que de la traction pure.

La conception même du plot amène des concentrations de contraintes en périphérie (figure 6.4) favorisant un mode différent de rupture que celui de la traction. Peut-on à ce titre parler d'essai de traction ? La présence d'un congé en périphérie (entre 30 et 45°) permet d'homogénéiser ces contraintes [COG05]. L'utilisation de systèmes plus complexes comme ARCAN pourrait diriger également le terme traction vers sa définition la plus absolue. Il élimine tout problème d'alignement de plot. De plus, cet essai permettrait de solliciter également les dépôts en cisaillement pur ou maîtriser la proportion des composantes de traction et de cisaillement [COG08].

Les résultats obtenus dans cette étude donnent néanmoins des éléments quantifiés et comparatifs quand aux effets procédés puisque étant réalisés selon le même protocole et normé.

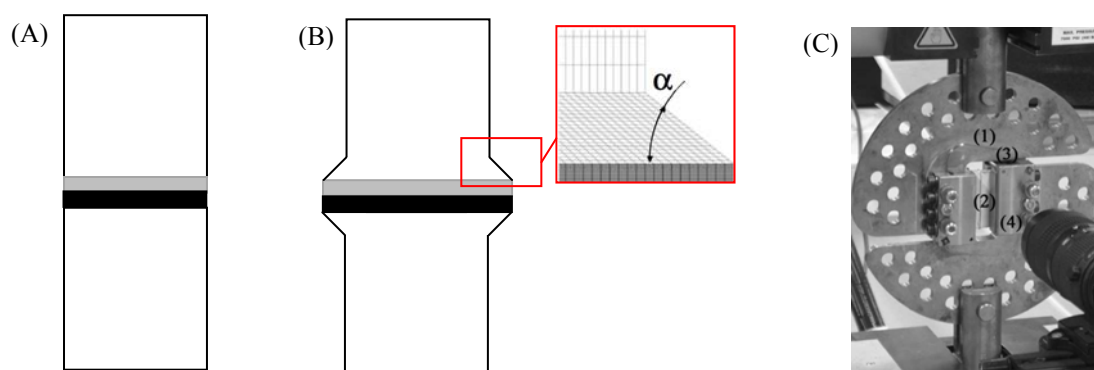


Figure 6.4 : Schéma d'un essai plot collé (A), modifié par un angle en bordure [COG05] (B) et un essai Arcan [COG08] (C).

En résumé, la concentration de contraintes en bordure de plot induit une forte composante en cisaillement. Ce phénomène couplé à une sensibilité à l'ouverture de fissure des liaisons dépôts/substrat mène à une sous-estimation de la résistance en contrainte de traction pure.

### 1.1.3.2 Contraintes résiduelles

Une courbure des échantillons après projection avait été relevée lors de l'élaboration des dépôts (chapitre 3) sur plaquettes de  $50 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ . L'élaboration de plaque de plus grande dimensions (figure 6.5) allant jusqu'au format A4 ( $21 \times 29,7 \text{ cm}^2$ ) et pour une épaisseur de 1mm a vu la flèche du substrat revêtu augmenter. Un délai de quelques heures a fait revenir le substrat sous sa forme plane. Les liaisons entre le dépôt et le substrat n'ont pas été suffisantes pour résister aux contraintes résiduelles. La projection cold spray induit, en effet, des contraintes globales (ordre 1) de compression [SPE12]. Le bi-couche prend alors une forme convexe entraîné par le dépôt. Le PA6,6 est alors sous tension.

Le faciès de rupture présente les mêmes caractéristiques qu'après un essai plot-collé : de nombreux cratères ainsi que de nombreuses particules résiduelles restent implantées dans le substrat.

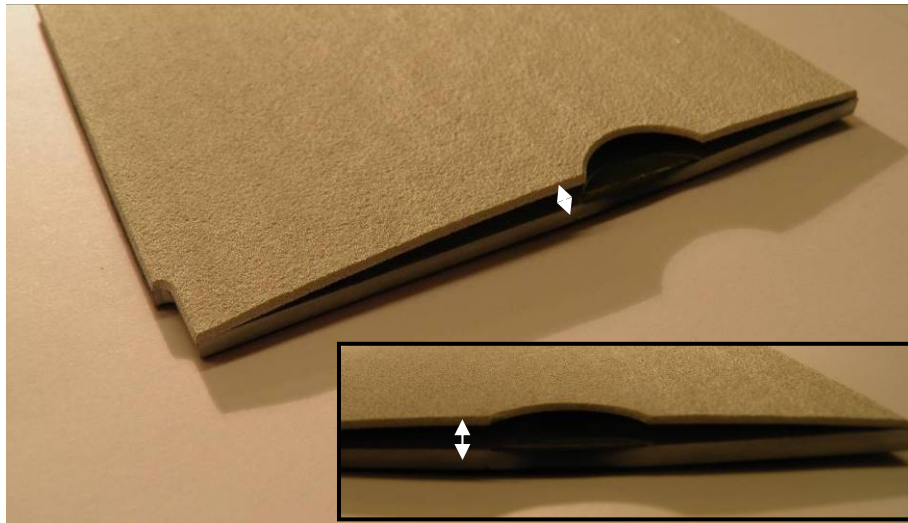


Figure 6.5 : Décollement du dépôt aluminium sur plaque de PA6,6 (110x110mm<sup>2</sup>) sous l'action des contraintes résiduelles.

La dimension des dépôts et la surface projetée engendre un comportement différent vis à vis des contraintes résiduelles. Ces facteurs dimensionnels sont :

- La hauteur des dépôts. Des plaques 110x110x3mm<sup>3</sup> se décollant pour 1mm d'épaisseur de dépôt, restent sans endommagement pour une épaisseur de 500µm. La hauteur des dépôts est un facteur jouant sur les contraintes résiduelles et fragilisant la tenue des dépôts. Cet effet a déjà été observé en cold spray [KLI05].

- La surface déposée. Des dépôts de plus fortes épaisseurs 1,5 à 2mm sont réalisés sur des dimensions plus petites de plaque sans engendrer de décollage de dépôt. La surface déposée joue donc sur l'adhérence.

Les valeurs données par les essais d'adhérence vont d'autant être plus faibles que les contraintes résiduelles vont être élevées. Cette observation implique des changements dans l'interprétation des valeurs d'adhérence par plot collé. En effet, l'épaisseur des dépôts est variable suivant les paramètres de projection.

## 1.2 Titane sur TA6V

Au-delà d'une quantification de l'adhérence et l'observation des faciès de rupture, c'est également la comparaison entre deux tailles de poudres qui est mise en avant dans cette partie. Les mécanismes d'adhérences de splat sont fonction de la taille de particule. La différence de taille de particule mène à des dépôts à microstructure différente, par exemple le taux et la taille de pores (chapitre 5§1) pouvant affecter la sollicitation exercée par plot collée.

### 1.2.1 Adhérence des dépôts Ti sur TA6V par plot collé

L'essai d'adhérence par plot collé est réalisé avec les deux types de poudres ainsi qu'avec la poudre à granulométrie segmentée. La poudre grossière possède une adhérence inférieure aux dépôts obtenus avec la poudre fine passant de 17MPa à 23MPa (figure 6.6). La poudre fine animée par une vitesse plus élevée engendre une meilleure liaison que celle grossière. Ce résultat est présagé par les phénomènes métallurgiques décrits au cours de la partie 5. L'ordre de grandeur est également cohérent avec l'étude réalisée par Wong et al. [WON11] avec la même poudre fine. Leur condition de projection (3MPa/600°C) mène à une contrainte d'adhérence d'environ 30MPa. Seul le substrat diffère car, étant en titane pur, il est plus déformable que le TA6V employé ici.

Les essais d'adhérence sur poudre grossière dont la granulométrie a été segmentée sont réalisés. Ces résultats montrent une adhérence supérieure à celle obtenue avec la poudre initiale. La gamme granulométrique 90-106 $\mu$ m et 106-160 $\mu$ m atteignent des valeurs d'adhérence de 22MPa et 28MPa respectivement. La vitesse mesurée, au chapitre 5§2.1, pour ces deux granulométries est équivalente. C'est au-delà de 180 $\mu$ m qu'elle commence à diminuer. La gamme 106-160 $\mu$ m dégage plus d'énergie cinétique lors de l'impact, conduisant à une meilleure liaison. L'essai avec une granulométrie supérieure (160-212 $\mu$ m) aurait pu apporter un éclaircissement sur les raisons d'une adhérence plus faible pour la poudre d'origine grossière. Au vue du taux de rebond (chapitre 5 §3.2.2), les particules extrêmement larges (>212 $\mu$ m) de la poudre initiale seraient à l'origine de cette chute à 17MPa.

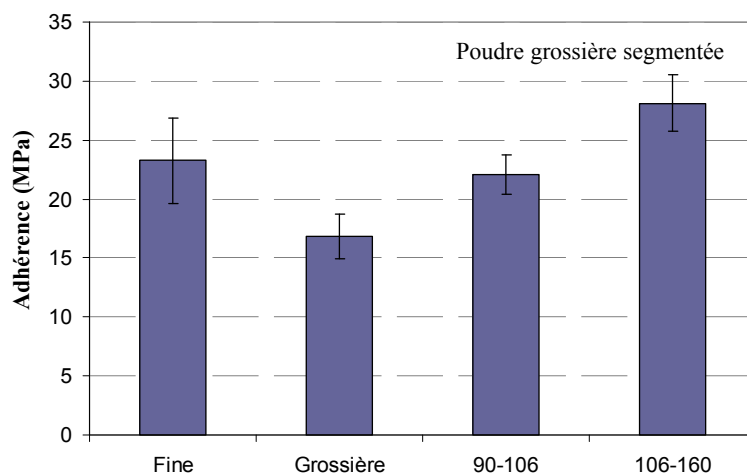


Figure 6.6 : Adhérence de dépôts titane par plot collé en fonction de la granulométrie de poudre utilisée.

### 1.2.2 Faciès de rupture

Les deux faces du plot après rupture, c'est à dire coté revêtement et coté substrat, sont observées à l'échelle du revêtement avant de décrire la rupture d'une particule et d'un impact de façon individuel. Aucune trace de colle n'est visible dans la zone de rupture. Cette absence, même sur le dépôt à forte porosité, valide les mesures d'adhérence précédemment présentées [C633].

#### 1.2.2.1 Description globale du faciès de rupture

Lors de l'essai plot collé, la rupture est majoritairement adhésive. La rupture se situe essentiellement à la transition substrat-particule. Il s'agit d'une rupture adhésive, néanmoins, des particules restent présentes sur le substrat (figure 6.7 A-C) formant des trous sur la partie antagoniste: le revêtement (figure 6.7 B-D). La proportion de particules résiduelles est différente suivant la poudre utilisée. La proportion est plus élevée pour la poudre grossière. De plus, ces dernières sont sous forme de gros agglomérats. Les fines, quant à elles, se présentent plus sous forme individuelle.

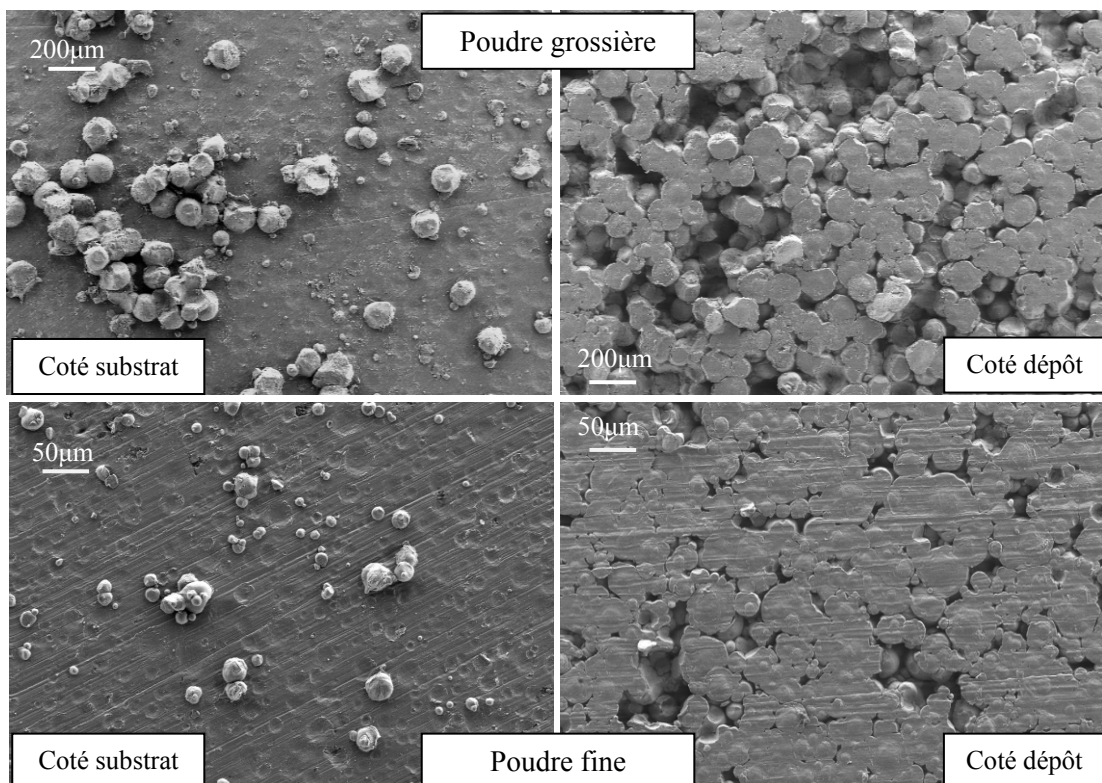


Figure 6.7 : Faciès de rupture après essai par plots collé pour différentes tailles de poudre.



### 1.2.2.2 Description locale de la rupture cohésive

Différents cas se présentent quant aux morphologies des particules résiduelles. Ces cas sont dépendants de la poudre utilisée dont la granulométrie est le point de différenciation.

Les particules fines présentent une déformation limitée (figure 6.8). La forme sphérique est conservée. Peu de particules présentent des marques d'impact pouvant être induites lors de la construction du dépôt. Ces particules pouvaient être en contact avec des porosités, un empilement particulier de particules les a protégé d'un impact à vitesse élevée. Des impacts de particules sur les bords de celles précédemment déposées, peut aussi amener cette mauvaise cohésion.

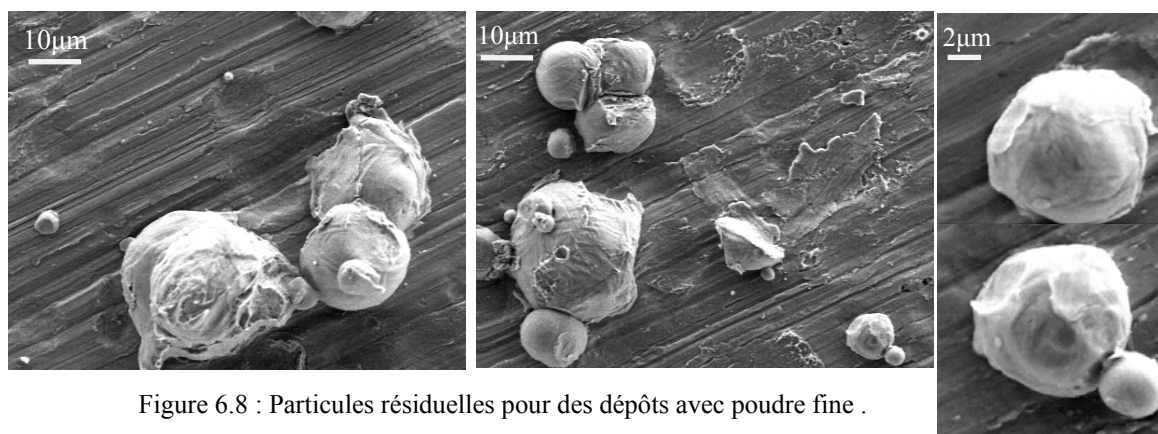


Figure 6.8 : Particules résiduelles pour des dépôts avec poudre fine .

Les particules sont fortement déformées dans le cas des particules grossières (figure 6.9). Ces dernières présentent des facettes et un aspect plus anguleux par rapport à leur forme sphérique d'origine. Le contact particule/particule s'est mal déroulé également par un mauvais empilement ou par un contact sur les bordures des particules précédemment déposées. D'autres particules présentent la contre forme de particule l'ayant impactée. Malgré la forte déformation engendrée, le contact n'est pas assez « solide » pour résister à la contrainte exercée, la liaison avec le substrat étant plus forte.

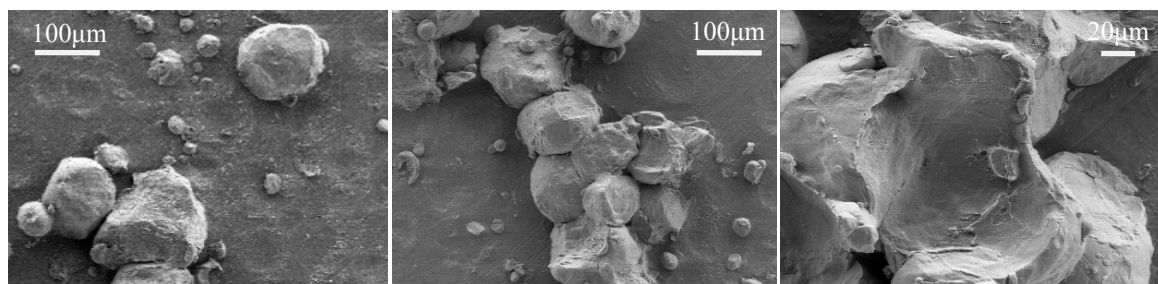


Figure 6.9 : Particules résiduelles pour des dépôts avec poudre grossière.



### 1.2.2.3 Description locale de la rupture adhésive

Le faciès de rupture entre la particule et le dépôt donne des indications quant à l'histoire de l'impact. Les informations à recueillir sont comparées avec la simulation réalisée au chapitre 5 §4, ainsi qu'avec les observations locales de l'interface par MET au chapitre 5 §5.4. La microstructure du faciès est utilisée comme un traceur de la métallurgie à l'impact.

- *Faciès de rupture coté dépôt*

L'observation de la déformation des particules du coté du revêtement montre différentes zones (figure 6.10) :

- une zone centrale est caractérisée par un relief. Une déformation permanente est visible. Cette zone correspond à la zone où la sollicitation mécanique à l'impact est de la compression.
- Une zone intermédiaire en allant sur la périphérie de la particule où des marques orientées de façon radiales sont présentes. Des cupules, signes de rupture ductile, sont également visibles. Cette zone correspond au maximum de cisaillement décrit au chapitre 5.
- Une zone en bordure où il y a absence de marques. Cette zone est plane, la déformation induit un contact avec le substrat sans toutefois conduire à des liaisons métalliques.

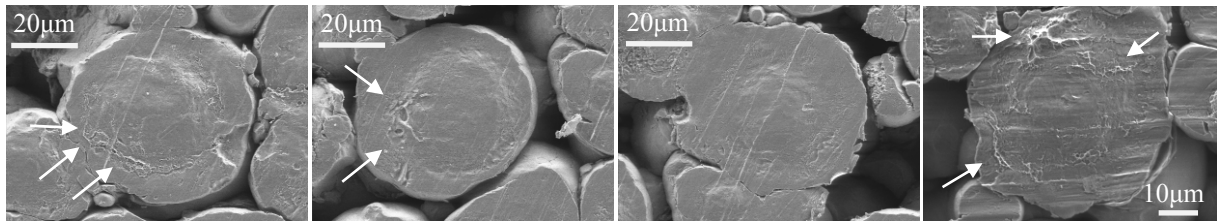


Figure 6.10 : Microscopie MEB du faciès de rupture après plot collé coté dépôt (particule grossières).

La zone intermédiaire est celle mise en avant pour la création de liaisons métalliques (chapitre 5). Cette zone est assujettie aux plus hautes vitesses de déformation et température. L'impact a engendré une possible fusion à l'interface. La matière est propulsée vers l'extérieur, l'orientation de cette éjection est radiale à l'impact (figure 6.11).

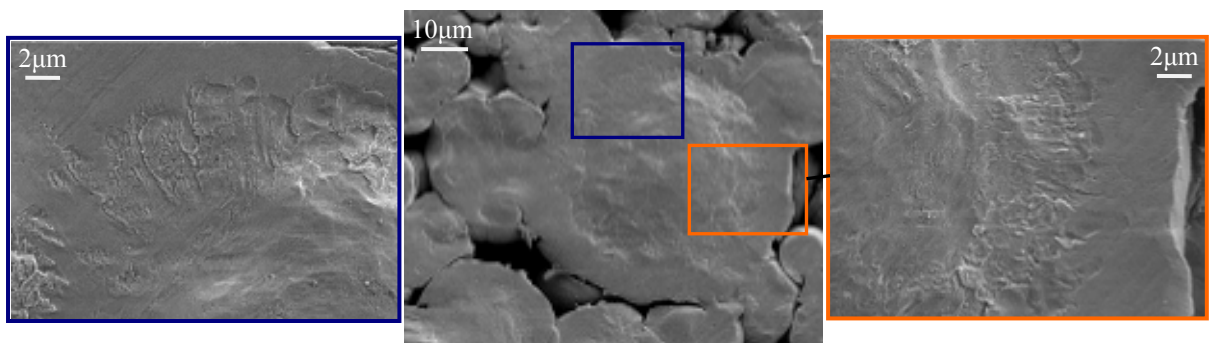


Figure 6.11 : Microscopie MEB du faciès de rupture après plot collé coté dépôt (particule fines).

- *Faciès de rupture coté substrat*

L'observation de la partie substrat et plus précisément des cratères résiduels d'impact montre la même morphologie, mais en contre-forme, que la partie dépôt (figure 6.12). Une zone centrale présente une déformation permanente et une zone périphérique présente des cupules et autres marques radiales. La zone la plus extérieure visible sur la particule n'est pas discernable, ni par une déformation résiduelle ni par des signes d'interaction ou de frottement. Les deux granulométries présentent la même morphologie d'impact.

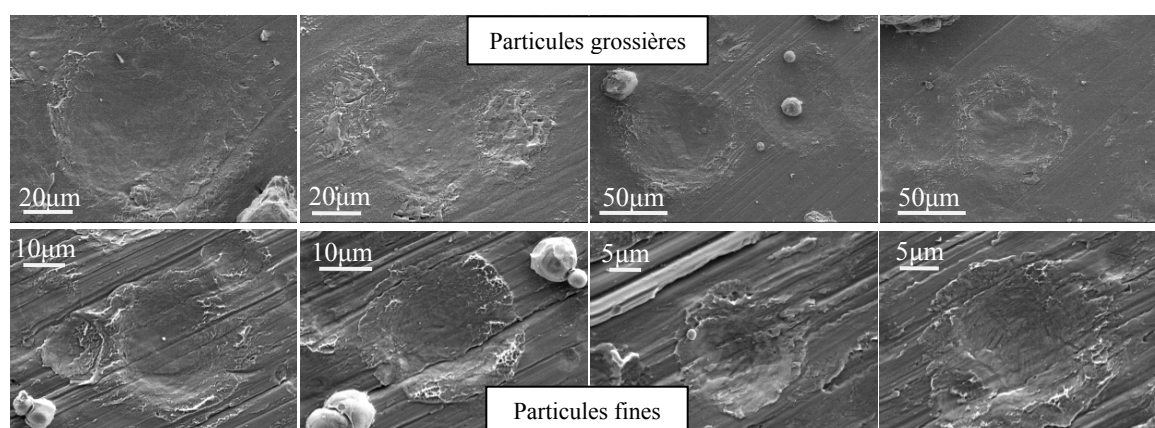


Figure 6.12 : Microscopie MEB du faciès de rupture après plot collé coté substrat - ligne du haut poudre grossière et ligne du bas poudre fine.

C'est dans la zone périphérique que les sollicitations et températures sont les plus intenses, c'est également dans cette zone que les liens métallurgiques sont les plus forts (chapitre 5). L'observation du faciès de la zone périphérique permet de distinguer deux types de morphologie : des cupules et des stries.

La première est illustrée figure 6.13. Des cupules sont discernables que ce soit pour l'impact de particule de fort ou faible diamètre. Le contact intime lors du choc a engendré une rupture cohésive lors de l'arrachement. Cette morphologie est visible sur la partie légèrement déformée du substrat. Le pourtour est celui qui présente les signes de déformation ductile les plus prononcés. Aucune trace de ductilité donc de liaisons métallurgique n'est visible sur le fond de la particule.

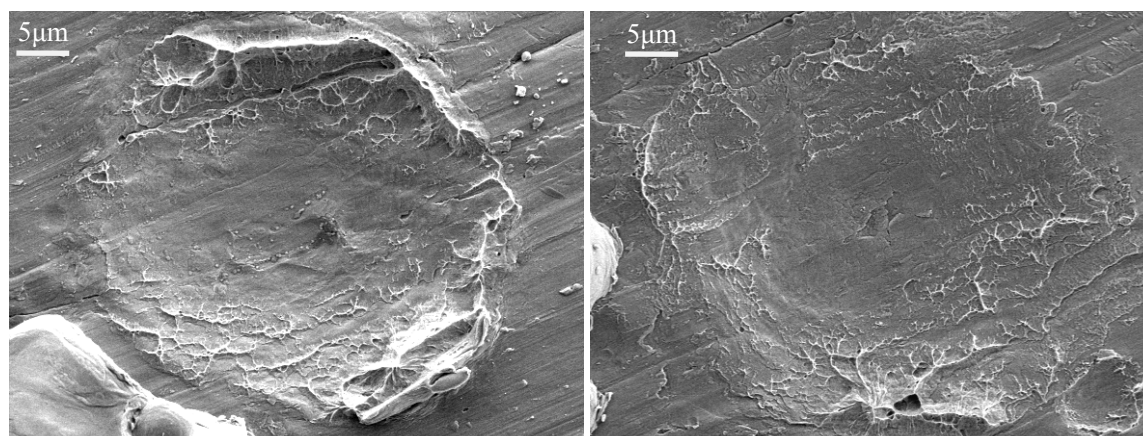


Figure 6.13 : Morphologie du faciès de rupture coté substrat avec présence de zones ductiles.

Un autre type de morphologie est visible en périphérie sur quelques empreintes de l'impact. Cette morphologie est caractérisée par des stries orientées de façon radiales à l'impact (figure 6.14). Ces stries sont assimilées au jet de matière supposé comme étant fondu lors de l'impact (chapitre 5§5.4). Elles n'apparaissent que lors de l'utilisation de poudre fine. La vitesse plus élevée entraîne la fusion d'un des matériaux. La chute importante de viscosité entraîne son échappement sur les bords extérieurs de l'impact expliquant cette microstructure radiale. Ce jet pourrait provenir de la particule ou du substrat. Il est difficile de statuer sur sa provenance. Cette couche est trop fine pour être étudiée en DRX. La rupture de ces stries ne présente pas de signes de ductilité. Au contraire, la rupture est plutôt de type fragile. La présence d'un jet de métal ne conduirait donc pas à une bonne liaison.

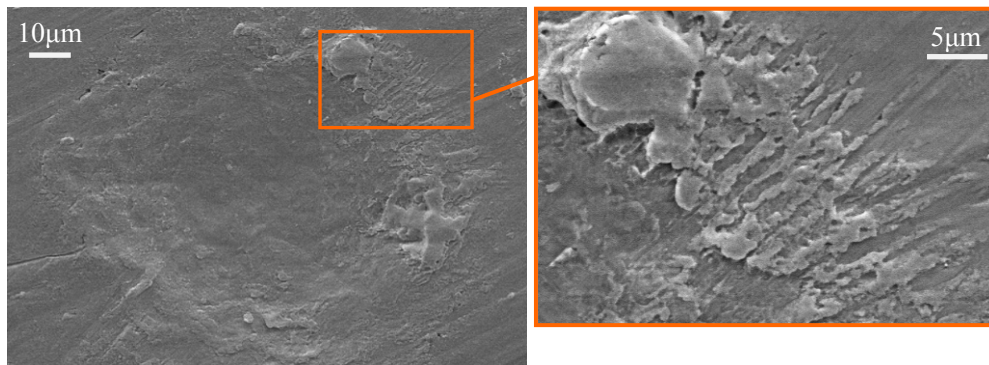


Figure 6.14 : Morphologie du faciès de rupture coté substrat avec présence de jet de matière.

### 1.2.3 Discussion et perspectives sur l'adhérence du couple Ti/TA6V

Les essais par plot collé ont permis de quantifier l'adhérence et d'observer la morphologie de la rupture. Cette dernière majoritairement localisée à l'interface.

L'adhérence relevée est de 23MPa pour la poudre fine avec la paramétrie optimale du Kinetic 3000. Elle est inférieure pour la poudre grossière à 15MPa. Les particules extrêmement grosses sont responsables de cette chute.

L'utilisation de pression et température plus élevée permettrait d'augmenter cette adhérence. Par exemple, de la doubler avec l'utilisation d'un couple 4MPa/800°C [GOL11-B].

L'observation des faciès de rupture ont mis en évidence la localisation des liaisons figure 6.15. Trois régions ont été isolées. Deux phénomènes décrits dans le chapitre 5 sont confirmés. La liaison est périphérique. C'est à cet endroit que des cupules sont observées. Ce sont les signes d'une rupture ductile et donc d'un lien métallurgique. La zone à rupture ductile correspond expérimentalement aux zones pressenties par la simulation et par l'analyse MET comme étant les plus probables à la création de liaisons métallurgiques. Des stries et une rupture fragile sont assimilées au jet de matière provenant de la fusion du matériau.



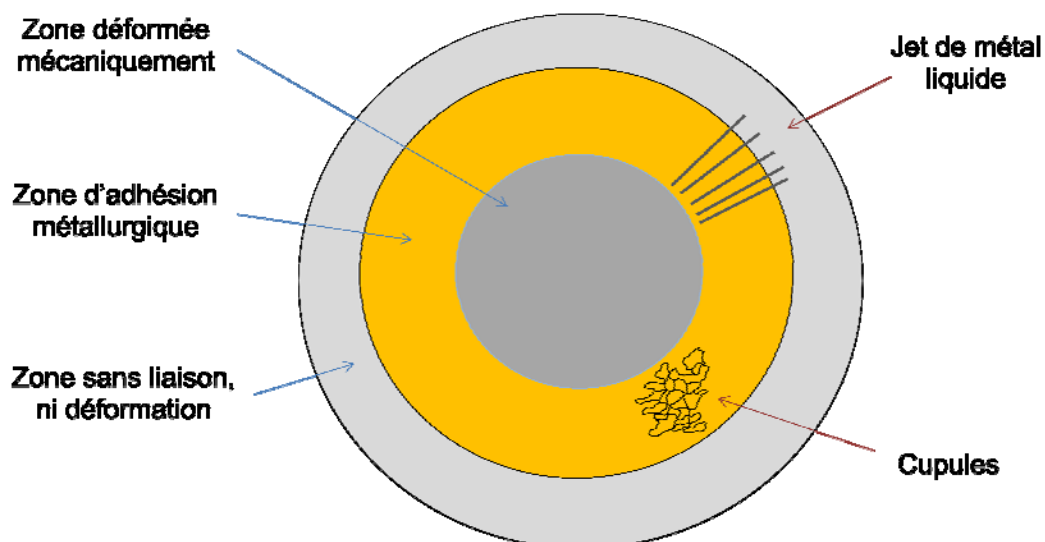


Figure 6.15 : Représentation schématique d'un cratère.

L'observation des faciès de rupture montre que l'impact ne conduit pas nécessairement à des phénomènes d'adhérence. Les marques de ductilité ne sont pas présentes sur l'ensemble de l'impact. Les coupes métallographiques montrent une continuité à l'interface alors que si l'on observe les impacts sur faciès de rupture, leurs espacements sont plus importants (figure 6.16). Même si une observation en coupe montre un bon contact avec le substrat, les liaisons métallurgiques peuvent ne pas être réalisées. L'interface réelle est alors inférieure à ce que laisse présager la vue en coupe puisque contact ne veut pas forcément dire liaison.

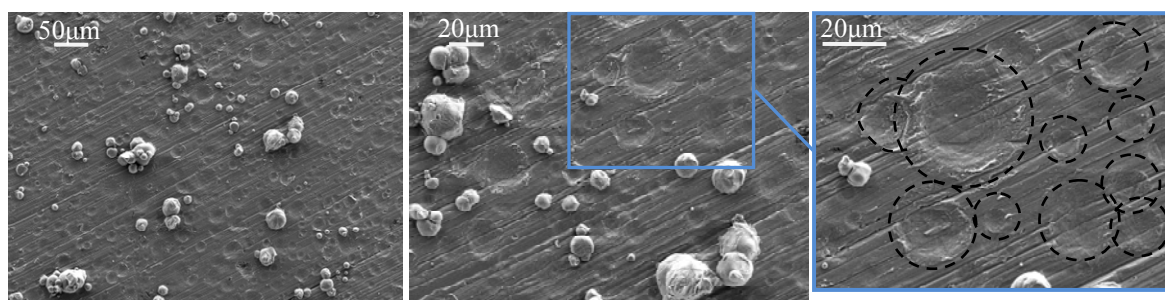


Figure 6.16 : Microscopie MEB d'une vue générale du faciès de rupture coté substrat avec l'emploi de poudre fine.

Une particularité des dépôts réalisés est une porosité à l'image de la granulométrie utilisée. L'empilement de larges particules conduit à des porosités de dimension élevée pouvant affecter la répartition des charges lors de l'essai de traction (figure 6.17). L'utilisation de particule de fort diamètre mène vers une porosité à l'interface plus élevée en taille et en proportion. La surface équivalente en contact va être moins grande et donc la concentration de contrainte plus élevée. La liaison métallurgique créée peut être équivalente entre grosses et petites particules, cependant, une concentration de contraintes plus importante amènerait à une rupture précoce pour les forts diamètres.

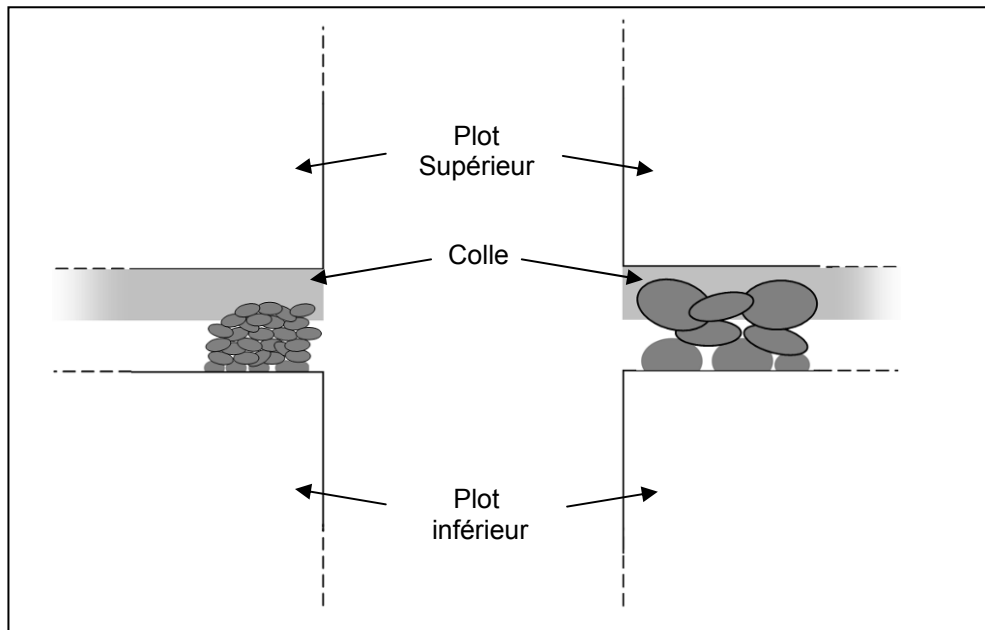


Figure 6.17 : Schéma de l'essai de plot collé pour un dépôt avec des particules de différentes granulométries.

Les limites de cet essai sont les mêmes que préalablement décrit pour le cas de l'aluminium sur polymère (chapitre 6§1.1.3) à savoir une morphologie de plot favorisant la concentration de contrainte et la non prise en compte des contraintes résiduelles dans cette étude.

### 1.3 Discussion générale sur l'adhérence

Les mesures d'adhérence sont réalisées sans prendre en compte de la hauteur des dépôts. Au travers de la hauteur est amené le phénomène de contraintes résiduelles. Ces contraintes, qui s'accumulent avec une montée en épaisseur d'un dépôt, agissent sur l'interface entre le substrat et le dépôt. Elles modifient donc la valeur d'adhérence mesurée en la faisant chuter avec l'augmentation de la hauteur des dépôts [WON11]. Elles sont critiques pour des dépôts de faible niveau d'adhérence comme Al/PA6,6.

Mises à part ces précautions dans l'interprétation des résultats et de la valeur d'adhérence en traction réelle, les faciès de rupture sont riches d'enseignement. Les deux échelles adoptées : macroscopique à l'échelle du dépôt ou microscopique à l'échelle de la particule apportent leur lot d'informations.

## 2 Influence du prétraitement de surface du substrat sur l'adhérence des dépôts

Cette partie se veut comme une ouverture et une recherche de voie d'amélioration de l'adhérence. Faire varier la morphologie de la surface du substrat est la voie retenue ici. Cette morphologie, n'étant plus plane comme initialement, pourrait engendrer des différences comportementales à l'impact lors du procédé de dépôt cold spray. Les liaisons mécaniques ou métalliques peuvent s'en trouver modifiées.

Deux voies sont retenues pour varier cette rugosité : le sablage et la structuration laser. La première est commune dans le milieu de la projection thermique, bien que son efficacité soit controversée en cold spray. La seconde, plus novatrice, découle d'une utilisation progressive des systèmes laser pour la projection notamment en cold spray. Une nuance entre ces deux méthodes est à poser puisque dans un cas, la rugosité a un caractère multidirectionnel alors que dans le cas de la structuration laser, la rugosité est morphologiquement contrôlée.

Cette partie jette des bases et à ce titre, les modifications induites par ces deux types de procédés ne sont caractérisées que strictement d'un point de vue morphologique.

### 2.1 Introduction aux procédés de modification morphologique de surface

#### 2.1.1 Le sablage

Le sablage est un processus connu et utilisé en projection thermique comme prétraitement de surface. Des particules dures, le plus souvent du corindon ( $Al_2O_3$ ), sont projetées pour modifier l'état de surface du substrat. Le sablage entraîne des modifications de plusieurs ordres :

- une modification de la rugosité par érosion ;
- un nettoyage de surface par l'élimination d'oxyde ou autres contaminants par l'arrachement de matière précédemment cité ;
- une contamination de surface induite par la présence de particules de sablage résiduelles dans le substrat ;
- un durcissement de la surface et la création de contraintes résiduelles dû à un effet de grenailage de la surface.

En projection plasma, de nombreuses études ont essayé de statuer sur l'effet des différents paramètres : pression, distance de projection, durée, angle de sablage et granulométrie de particule de sablage... sur l'adhérence des dépôts. Le consensus n'est pas encore fait concernant l'influence de ces paramètres mais il est admis que le sablage a un effet bénéfique sur l'adhérence en projection plasma [DAY05]. Bien que ces travaux sur le sablage soient utiles vis-à-vis de la compréhension des paramètres sur la modification du substrat, la tendance en matière de tenue en adhérence ne peut être comparée aux dépôts cold spray. Pour les dépôts en cold spray, les particules restent à l'état solide. Cette différence majeure sur l'état de la particule induit des changements comportementaux à l'impact. Bien que quelques études portent attention sur ce prétraitement [ZIE14], le sablage semble défavoriser l'adhérence du titane sur TA6V [MAR06] ou bien d'autres couples de matériaux, par exemple, le cuivre/aluminium [HUS08]. D'autres études, par contre, montrent un comportement favorable pour le couple titane sur titane [WON11].



Concernant la procédure de sablage adoptée dans cette étude, elle est effectuée avec un angle approximatif de 45° par rapport à la surface de l'échantillon et à une distance de 20cm. Cette opération est d'une durée de 30s et une rotation totale de la pièce est effectuée pendant l'opération. Les particules utilisées pour sabler la pièce sont du corindon de 300µm. Un passage dans un bac ultrasons pendant 5minutes permet d'éliminer les particules de corindon pouvant polluer la surface. Le solvant utilisé est de l'alcool pour le substrat TA6V et de l'eau pour le PA6,6. Une période de séchage en étuve achève cette procédure dans le cas particulier du PA6,6.

### 2.1.2 La structuration laser

La structuration par laser de la surface de substrat peut être qualifiée comme la dernière application liant le domaine des lasers au domaine de la projection thermique. Leur histoire est depuis longtemps entrecroisée. Cette partie énumère différentes techniques et applications faisant intervenir la projection thermique et les lasers.

Le laser peut intervenir comme apport de chaleur et/ou comme source de choc. Ces deux effets expliquent majoritairement leur emploi comme traitement de surface. Ils dépendent de divers facteurs notamment la longueur d'onde du laser, la puissance et le temps d'impulsion du laser. Le laser peut intervenir à différents moments du processus, comme prétraitement, pendant la phase de projection ou comme post-traitement.

L'utilisation du laser comme prétraitement consiste essentiellement à conférer des propriétés aux surfaces propices à l'adhérence des dépôts. La modification peut être morphologique ou physico-chimique. Par exemple, le système Protal<sup>®</sup> consiste à ablater, par onde de choc, la surface du substrat [VER01]. L'élimination des contaminants ou d'oxyde néfastes à l'adhérence des dépôts permet un contact direct entre les surfaces lors de la réalisation du dépôt. D'autres techniques induisent, en plus du nettoyage, des variations morphologiques traduites par une rugosité accrue. L'adhésion est également favorisée mais dans le cas d'un dépôt plasma [COS10].

Le laser peut être également utilisé comme source d'apport thermique en provoquant une élévation locale de la température du substrat ou des particules précédemment déposées. Le laser intervient dans la phase de projection. Ce procédé est couplé au cold spray [BRA09] et permet d'augmenter les rendements de projection et de diminuer la porosité. L'échauffement local reste en deçà de la température de fusion du matériau pour ne pas supprimer un des principaux avantages du cold spray : la conservation des propriétés initiales des poudres.

Un post-traitement par choc laser permet par exemple une densification de surface de dépôts poreux. Utilisé sur des dépôts plasma [ZAG91], la porosité de surface jusqu'à plusieurs centaines de microns, est fortement réduite par l'application du choc laser. Ce choc induit par laser peut être utilisé comme méthode de quantification de l'adhérence (chapitre 1§1.2).

La structuration de surface par laser peut être vue comme le dernier né des applications de prétraitement par laser pour la projection thermique. Il consiste à conférer à la surface du substrat, une morphologie prédéterminée. L'utilisation de laser destiné à l'ablation fait partie de la thèse de Danlos [DAN09]. La structuration de surface volontaire pour l'optimisation de l'adhérence de dépôts est étudiée en dépôt plasma [LAM10] mais son influence reste obscure dans le cas des dépôts cold spray.

## 2.2 Effet des modifications morphologiques du substrat PA6,6

Les précédentes projections d'aluminium sur PA6,6 étaient réalisées sur un substrat qualifié comme plan. La réalisation des dépôts est régie par la pénétration des particules ainsi que la cohésion de ces dernières entre elles. La rupture en adhérence a été qualifiée comme mixte au vue des particules résiduelles dans le substrat. La variation de la morphologie du substrat a pour but d'augmenter sa rugosité de façon aléatoire par sablage ou de façon contrôlée par structuration laser.

### 2.2.1 Modification de surface de substrat par sablage

#### 2.2.1.1 Effet du sablage sur la morphologie du substrat

La surface du PA6,6 après ce traitement de surface provoque une élévation de la rugosité qui passe d'un Ra de  $0,48\mu\text{m}$  à un Ra de  $1,86\mu\text{m}$ . La valeur du Rt est plus élevée puisqu'elle retranscrit la différence de hauteur maximale sur toute la surface analysée. Ce Rt est d'une taille comparable à la dimension des particules. Après sablage, la surface du substrat est dégradée (figure 6.18), des lambeaux de matières orientées de façon aléatoire comme malaxés, sont visible.

Tableau 6.1 : Rugosité de surface après sablage

Rugosité	
Ra	$1,86\mu\text{m}$
Sa	$1,99\mu\text{m}$
Rt	$25,2\mu\text{m}$

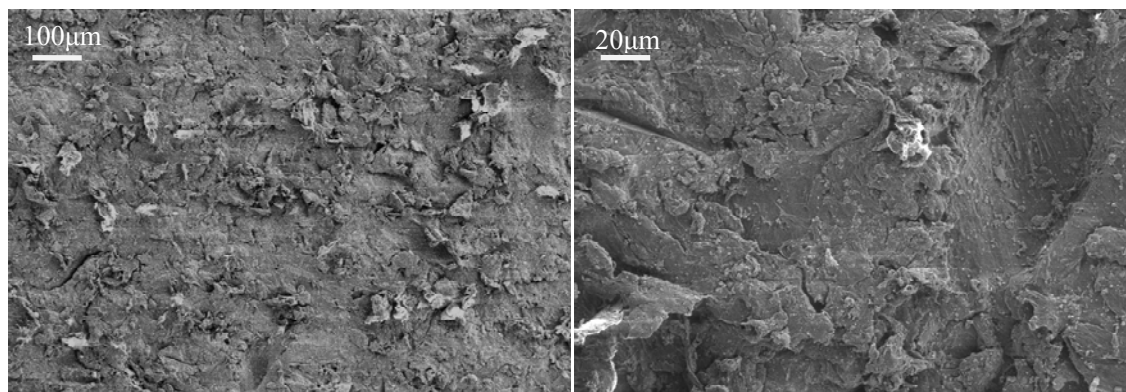


Figure 6.18 : Image MEB de la surface d'un substrat PA6,6 sablé au corindon.

### 2.2.1.2 Influence du sablage sur l'adhérence des dépôts Al/PA6,6

Le sablage provoque une chute de l'adhérence pour l'ensemble des paramètres de projection employés (figure 6.19). La chute engendrée est située entre 30 et 50% de la valeur d'adhérence sur un substrat plan. Le sablage est donc néfaste au dépôt sur polymère. Seul le cas de la projection à 2MPa et 250°C échappe à cette tendance où le sablage n'a pas d'influence. Cela reste un cas particulier.

L'influence des paramètres de projection est identique à celle observée sur une surface plane. La pression et la température améliorent l'adhérence du dépôt (hormis pour le paramètre 2,5MPa/200°C qui n'est pas pris en compte). Une pression élevée (3MPa) fait également chuter la valeur d'adhérence.

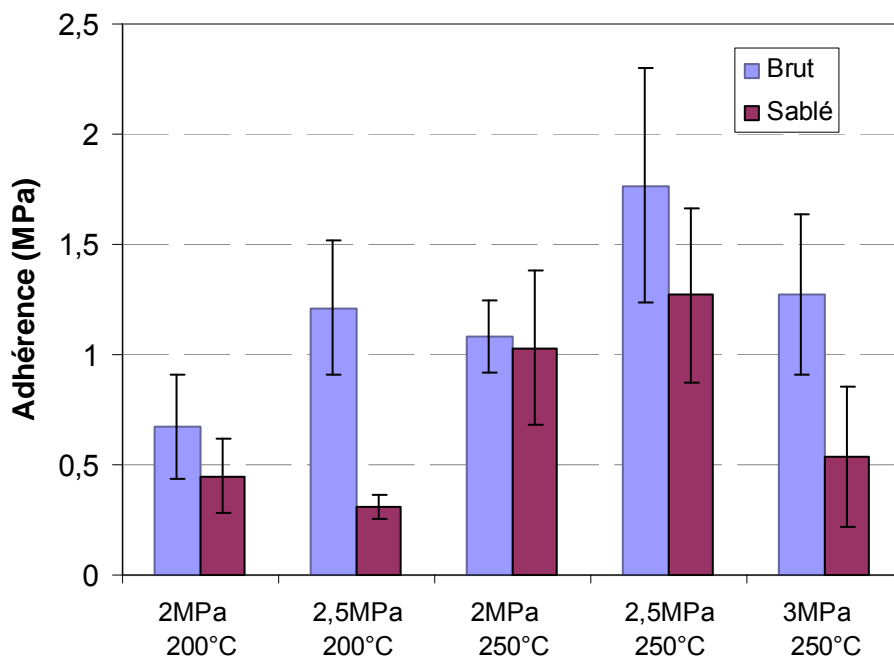


Figure 6.19 : Comparaison de l'adhérence de dépôts sablés avec un dépôt obtenu sur surface PA6,6 lisse.

L'observation microstructurale montre la présence de porosité donc un manque de cohésion inter-particules à l'interface (figure 6.20). La rugosité plus élevée, induite par le sablage, engendre une microstructure de dépôt moins cohésive que sur un substrat plan.

L'utilisation de la procédure d'analyse d'image développée au chapitre 4 est employée pour quantifier l'effet du sablage. La rugosité d'interface est relevée et le Ra mesuré est égal à 6,85µm. Cette valeur est à comparer aux différents Ra mesurés sans préparation de surface et compris entre 4 et 5µm. La rugosité d'interface est donc augmentée mais seulement du facteur de rugosité initial induit par le sablage (Ra surface sablé 1,86µm). Autrement dit, la longueur de contact particule/substrat est bien augmentée mais il n'y a pas d'amplification induite par la projection des particules d'aluminium.

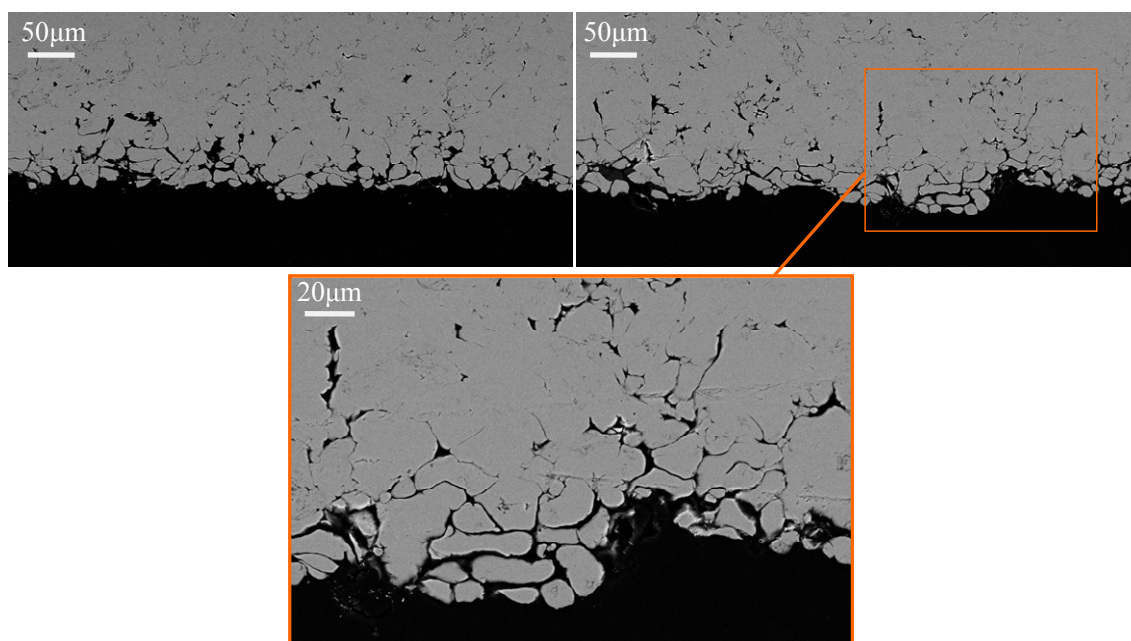


Figure 6.20 : Image MEB de la zone d'interface d'un dépôt d'aluminium projeté sur substrat sablé.

L'analyse du profil confirme les images en coupe : le sablage amène à une augmentation du taux de porosité à proximité de l'interface (figure 6.21). Le dépôt est moins cohésif lorsque les substrats sont sablés au préalable. Ce manque de cohésion supplémentaire diminue la tenue en adhérence du dépôt. La méthode de calcul du gradient de porosité étant fondée sur une bande suivant la rugosité d'interface (chapitre 4§4.1), le calcul du taux de porosité n'est pas influencé par le relief sablé.

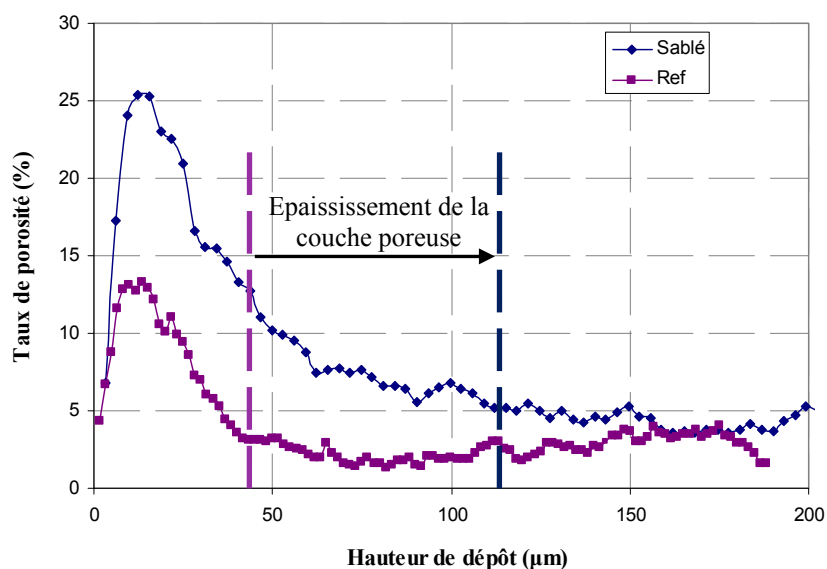


Figure 6.21 : Comparaison du taux de porosité d'un dépôt ayant subi un prétraitement de sablage ou sur substrat poli.

### 2.2.2 Modification de surface de substrat par structuration de surface sur PA6,6

Deux types de motifs sont générés sur une même plaque de polyamide 6,6 (figure 6.22). L'un des motifs est fin, c'est-à-dire de dimension comparable à la granulométrie de la poudre. L'autre est large, de dimension nettement supérieure à la taille de particule. Les paramètres laser utilisés pour la réalisation de ces motifs étant confidentiels, seule une description morphologique des structures est réalisée. Les paramètres menant à la réalisation de tels motifs ne sont pas décrits.

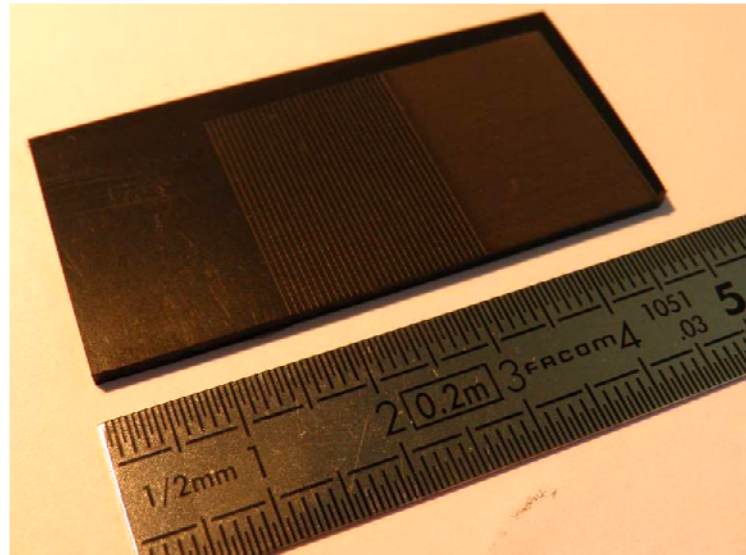


Figure 6.22 : Plaquette de PA6,6 comportant des zones structurées par laser.

Il s'agit d'un quadrillage espacé de  $500\mu\text{m}$  pour le motif dénommé large (figure 6.23) dont la profondeur des structures est de  $30\mu\text{m}$ . Le second motif plus fin est constitué de lignes séparées de  $50\mu\text{m}$  et dont leur profondeur est d'environ  $28\mu\text{m}$ .

Le procédé de structuration laser entraîne la fusion du PA6,6. Un échauffement local, accompagné d'une pression, provoque l'éjection de matière suivi d'un refroidissement rapide dans les deux cas. Cette opération pourrait provoquer un changement microstructural laissant le polymère dans un état amorphe. Le point de fusion des sphérolites est dépassé. La microstructure dans ces zones ne devrait pas être identique à celle décrite au chapitre 2§1.2.1. Les zones cristallines sont supposées absentes. Des gouttelettes de PA6,6 sont visibles sur le bord des structures.



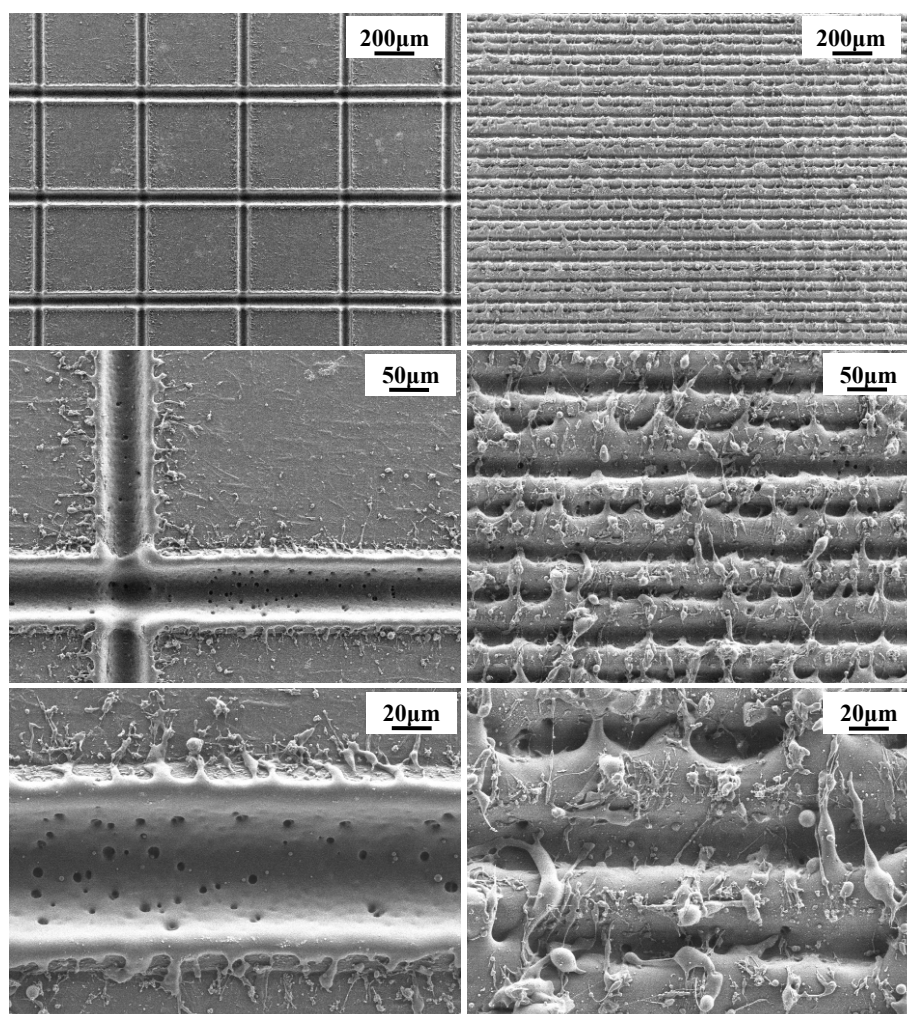


Figure 6.23 : Détails à différents grossissements des structures larges (à gauche) et fines (à droite).



### 2.2.3 Projection sur substrat modifié morphologiquement

#### 2.2.3.1 Réalisation de dépôts sur motif large

Des splats sont premièrement projetés sur ces structures (figure 6.24). Certaines particules s'enfoncent profondément et même sur les bords des structures laser. L'angle existant à l'impact n'est donc pas néfaste (flèche orange). D'autres particules sont moins enfoncées dans le substrat. Les différents cas de comportement des splats décrits au chapitre 4§3.1.2 se trouvent présents. L'enfoncement des particules est dépendant de la température de projection.

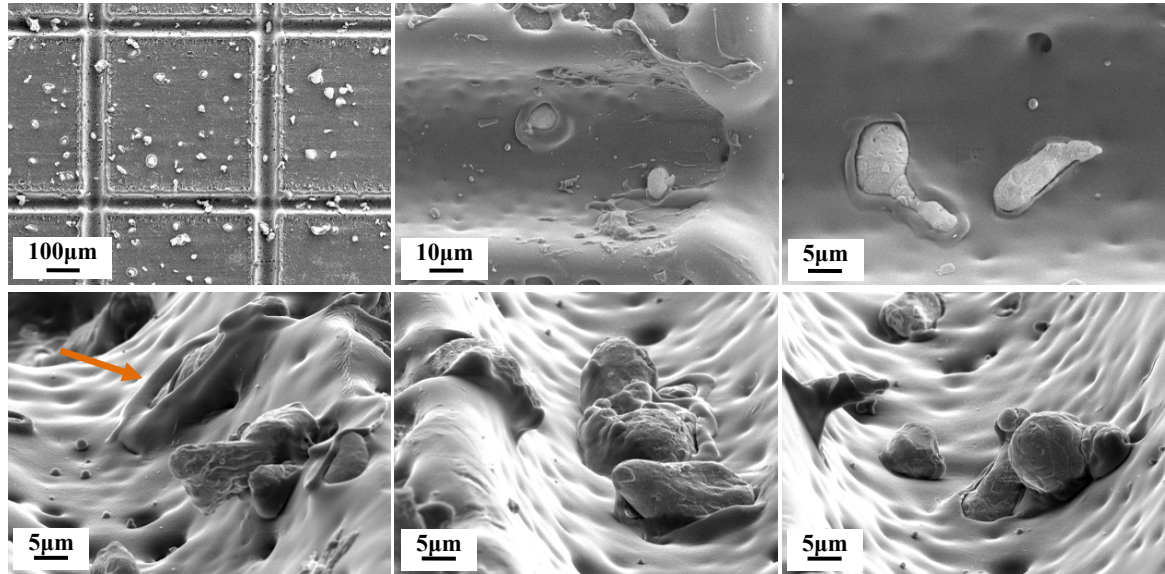


Figure 6.24 : Splats sur structure laser large observé par MEB avec un angle nul (haut) et avec un angle de 70° (bas).

L'observation en coupe de dépôts dénote un remplissage des structures par les particules (figure 6.25). Ces structures sont discernables par un enfoncement par rapport à la ligne de base du dépôt. La zone à faible cohésion est encore présente sur ces dépôts. Un manque de cohésion supplémentaire est relevé aux différents points des structures. En effet, au polissage, davantage de particules se trouvent détachées juste au dessus de ces structures.

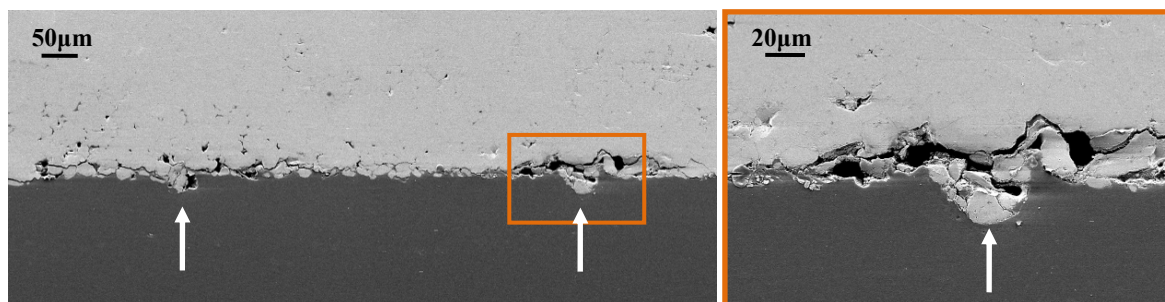


Figure 6.25 : Coupe de dépôts sur substrat structuré large.

#### 2.2.3.2 Projection de particules sur motif fin

Les particules projetées sont de taille légèrement inférieure à la dimension des structures laser. Les particules peuvent donc se trouver en surface ou dans les anfractuosités créées par laser. La pénétration des particules présente à nouveau une diversité de taux de pénétration (figure 6.26).

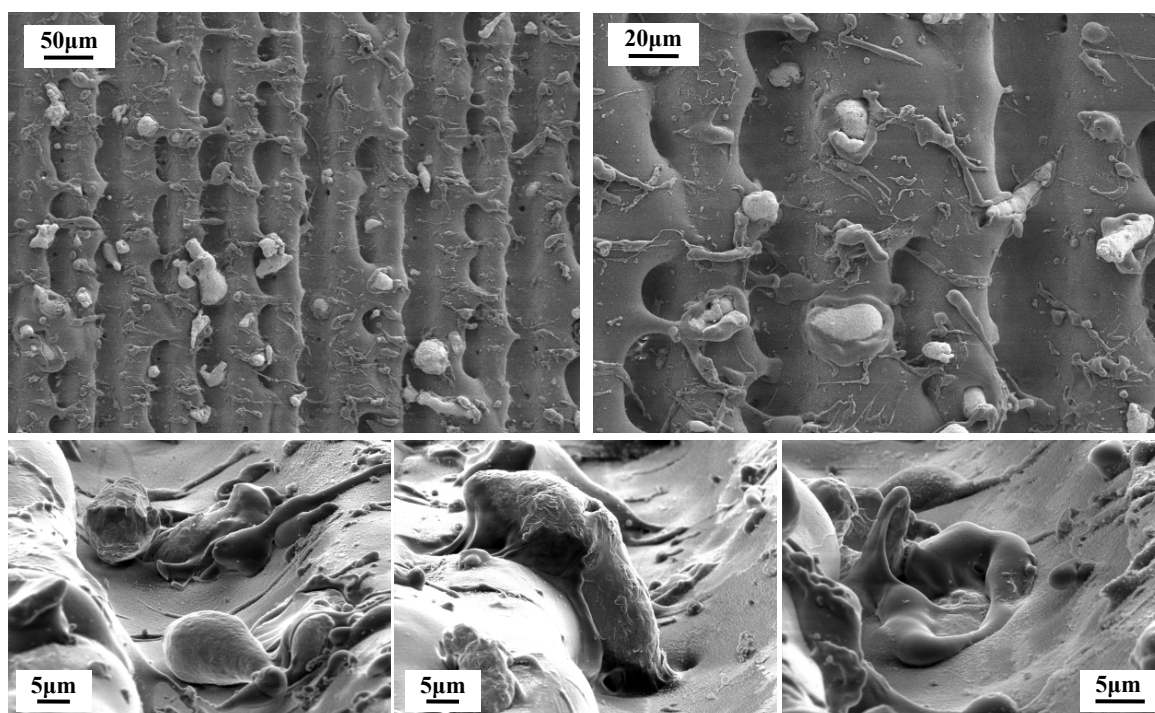


Figure 6.26 : Projection de splats sur structure laser fine observée par MEB avec un angle d'inclinaison nul (haut) et de 70° (bas).

La projection sur un motif de taille comparable à la taille des particules provoque une augmentation de la couche dite intermédiaire. La projection se fait sur une couche composite de PA6,6 et d'aluminium de plus forte épaisseur passant de la pénétration d'une particule à la pénétration d'une particule plus la profondeur du trou.

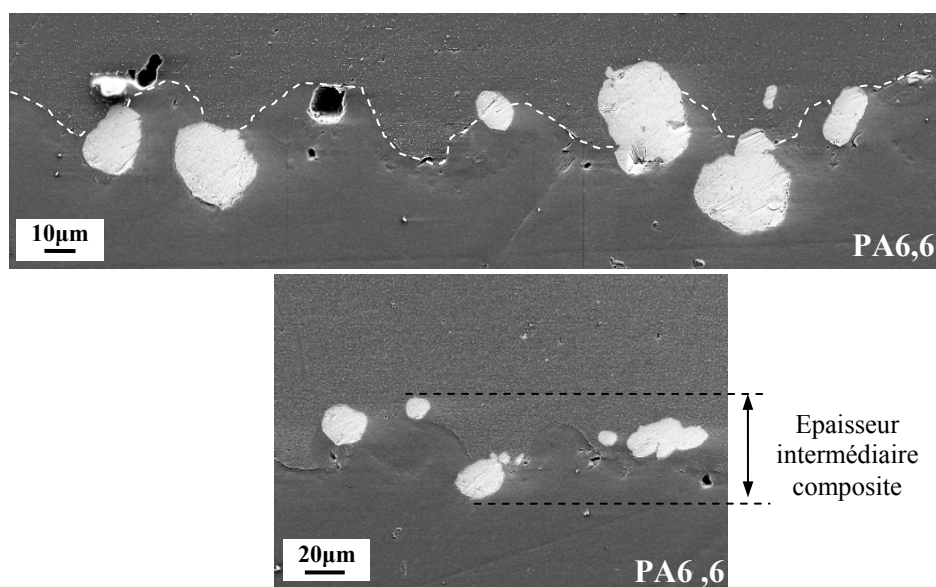


Figure 6.27 : Micrographies MEB de coupe de splats sur substrat structuré fin.

Il est difficile de repérer les structures sur des coupes dans le cas de la construction d'un dépôt. La figure 6.28 montre néanmoins une fréquence dans l'enfoncement maximal des particules.



La réalisation de structure dans le cas d'un dépôt mène à une porosité élevée. L'hypothèse de l'augmentation de la rigidité du substrat par une augmentation de l'épaisseur de l'interface « composite » aluminium PA6,6 ne mène pas à une densification des particules proche de l'interface.

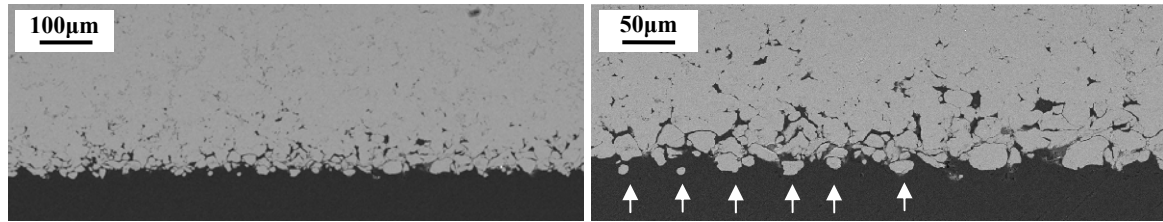


Figure 6.28 : Coupe de dépôts sur substrat structuré fin.

L'utilisation de motif fin induit une variation de microstructure atteignant la surface des dépôts (figure 6.29). La construction du dépôt est donc liée à la constitution de la première couche. Les mesures de rugosité données par profilomètre optique (tableau 6.2) dénotent également cette morphologie de surface différente.

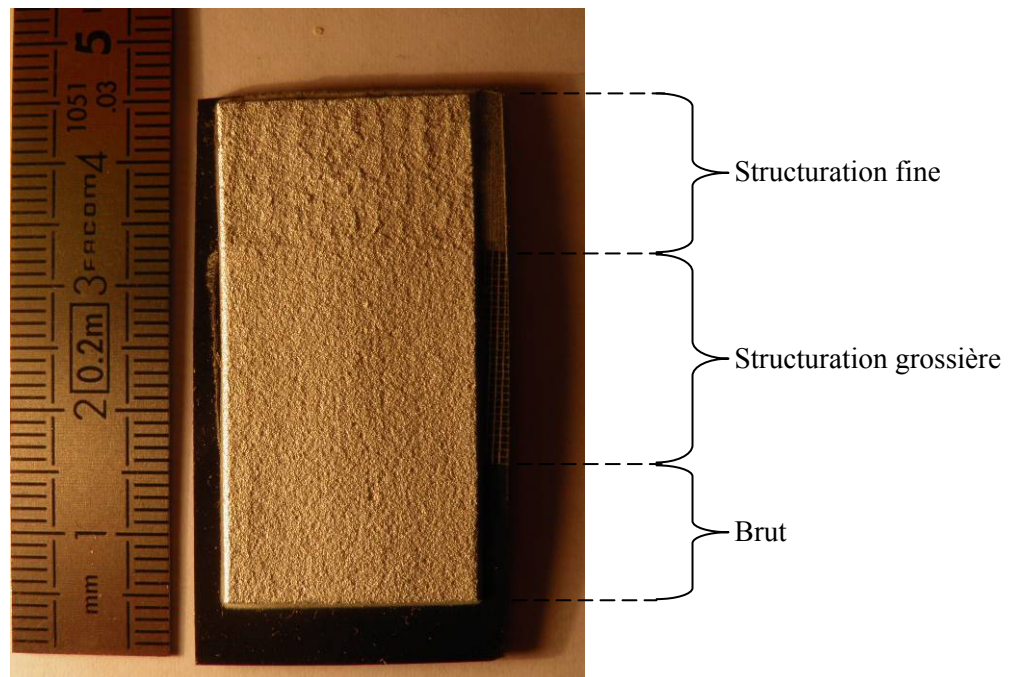


Figure 6.29 : Micrographie optique de la morphologie de surface de dépôts suivant celle du substrat sous lumière rasante.

Tableau 6.2 : Comparaison des rugosités de surface de dépôt pour différents traitement de surface du substrat.

	Ref	Structuration large	Structuration fine
Sa ( $\mu\text{m}$ )	21,7	20,8	35,3
Ra dans le sens des passes ( $\mu\text{m}$ )	14,5	14,0	15,4
Ra dans le sens perpendiculaire aux passes ( $\mu\text{m}$ )	14,4	14,3	15,2

## 2.3 Effet des modifications morphologiques du substrat TA6V

La projection de particule de titane sur TA6V préalablement étudié concerne le cas d'un substrat plan. Cet état de surface limité en rugosité orientait vers une dominante de la composante métallurgique. Cette partie décrit l'impact d'une particule dans le cas d'un substrat dont la morphologie est plus rugueuse. Quel pourrait être l'effet de la morphologie de surface sur la capacité à créer des liaisons métalliques ? Une composante d'ancrage mécanique pourrait être induite par les aspérités de surface.

### 2.3.1 Sablage

#### 2.3.1.1 Morphologie du substrat

Le sablage du substrat TA6V induit une variation morphologique faisant passer la rugosité d'un Ra et d'un Rt égal à  $0,6\mu\text{m}$  et  $6\mu\text{m}$ , respectivement  $4,4 \pm 0,37\mu\text{m}$  et  $62 \pm 16,2\mu\text{m}$  respectivement.

#### 2.3.1.2 Influence du sablage sur l'adhérence d'un dépôt

La projection de titane sur substrat TA6V est réalisée sur 9 plots pour un paramètre de projection de 3MPa et  $600^\circ\text{C}$  de pression et de température de gaz porteur.

L'effet du sablage est nuancé, ce dernier n'a pas d'influence dans le cas de poudre fine et un fort effet dans le cas de l'utilisation de poudre grossière. Dans ce dernier cas, la chute d'adhérence atteint 50% de la valeur obtenue sur échantillon poli. Cette chute d'adhérence est aussi relevée par [HUS08] où il apparaît une diminution de 37% l'adhérence passant de 56MPa à 35MPa lors qu'un traitement de sablage est effectué. D'autres études voient l'adhérence favorisée par ce traitement de surface, Wong et al. mesure une augmentation conséquente de l'adhérence avec le sablage pour une poudre identique mais un substrat en titane [WON11]. Dans leur cas, un sablage avec des particules de  $122\mu\text{m}$  mène à un passage de la contrainte de 30MPa à 50MPa. Le grossissement des particules de sablage encourage encore l'adhérence, l'utilisation d'une granulométrie de  $680\mu\text{m}$  montant la contrainte autour de 80MPa.

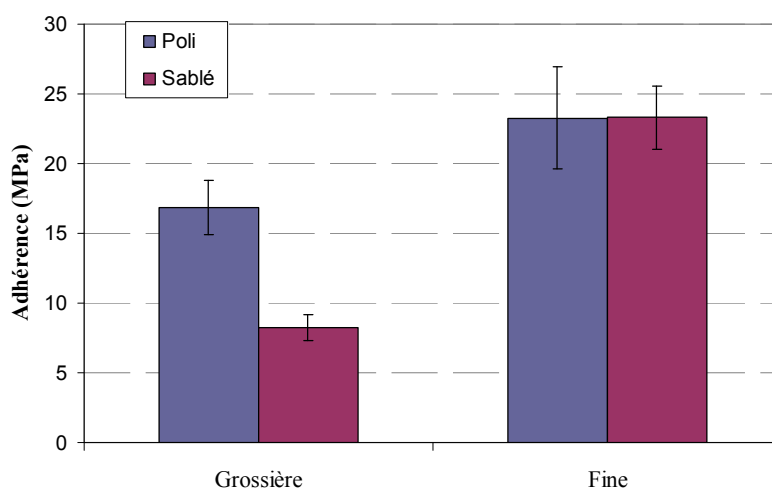


Figure 6.30 : Influence du sablage sur l'adhérence des dépôts Ti sur TA6V.

### 2.3.1.3 Projection de splats sur substrat TA6V sablés

La projection des particules présente deux configurations dans cette étude. Dans un cas, la granulométrie de poudre est de la même échelle que la rugosité. Dans le second cas, la granulométrie de poudre est supérieure à la rugosité.

Dans le cas de poudre fine, la localisation de l'impact est critique (figure 6.31). La rugosité est du même ordre de grandeur que les particules. Ces dernières peuvent entrer en contact avec le substrat avec un angle différent de l'angle normal. La variation de cet angle engendre des différences à l'impact [SCH09] [KING13] [BLO14].

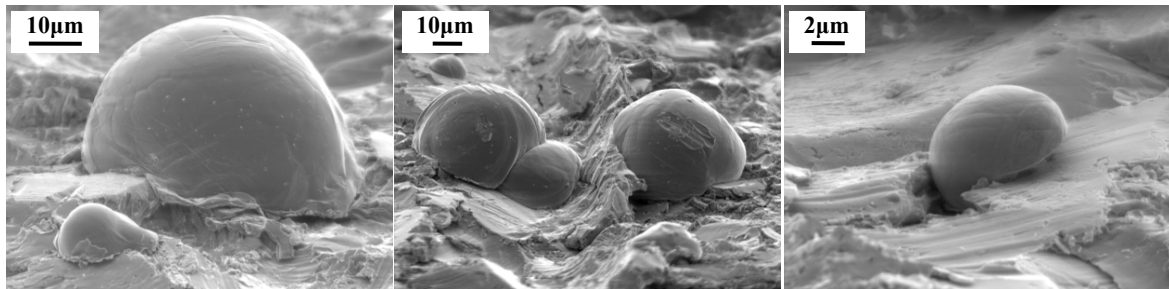


Figure 6.31 : Particule de poudre fine sur substrat sablé.

Les particules grossières sont plus larges que la rugosité de surface (figure 6.32). Une proportion plus minime de la particule subit l'influence du substrat. La particule suit le contour de la morphologie de surface. A l'impact les contraintes exercées ne sont plus les mêmes que dans le cas d'un substrat plan.

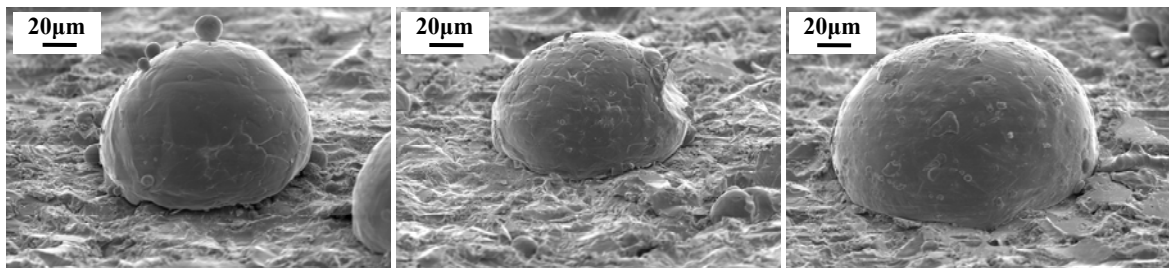


Figure 6.32 : Particule de poudre grossière sur substrat sablé.

La projection sur substrat sablé conduit à des supposées liaisons métallurgiques. Des jets et écoulement de métal de particule sont visibles sur les splats (figure 6.33). La composante mécanique s'exerce par l'exemple de particules qui s'insèrent entre les anfractuosités du substrat (figure 6.33, flèche blanche). Si une bonne liaison est créée avec cette particule lors de la construction du dépôt, alors une contribution à la tenue mécanique est exercée à la fois en traction et en cisaillement. Dans d'autres cas, les particules se trouvent dans un sillon plus large, la composante de tenue au cisaillement est améliorée.

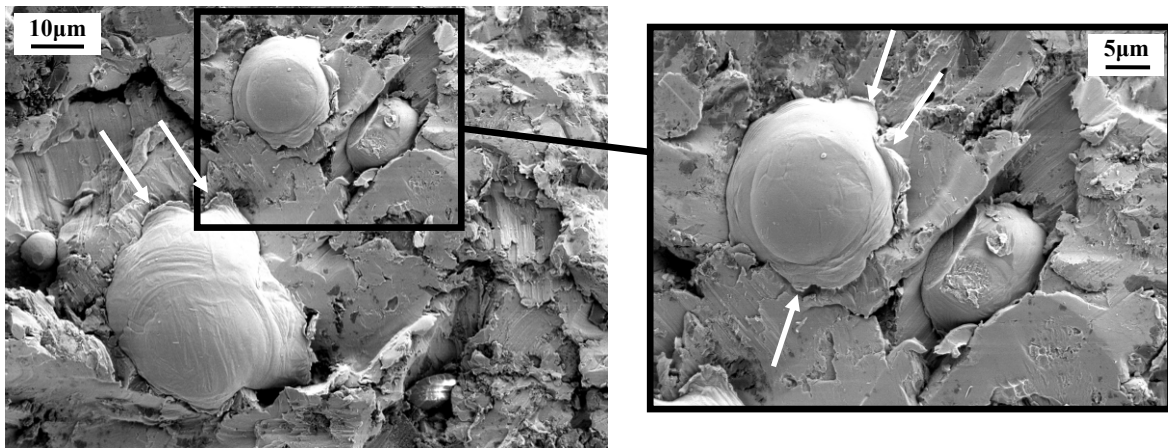


Figure 6.33 : Particule fines sur substrat TA6V sablé.

L'écroûissage de la surface en limitant la capacité de déformation induit une diminution du phénomène de jet métallique. Cette observation faite par [HUS08] sur un couple cuivre/aluminium entrainerait une diminution de l'effet d'enlèvement de couche d'oxyde par le jet métallique donc limiterait le libre contact métallurgique entre particule et substrat.



### 2.3.2 Structuration de surface par laser

Une description des surfaces structurées débutera cette partie. Ensuite, des splats sont étudiés pour représenter les premières étapes menant à la liaison dépôt-substrat. Enfin, l'observation des dépôts sur structure en ciblant l'interface est réalisée. La surface des échantillons étant faible, l'essai d'adhérence par plot collé n'a pas pu être réalisé.

#### 2.3.2.1 Variation de la morphologie de surface par structuration laser

Le type de laser utilisé ainsi que les paramètres tels que la puissance pour la structuration des pièces sont confidentiels et comme précédemment pour les structures sur PA6,6 ont été sous-traité à l'ILT. La description des motifs n'est réalisée que de façon morphologique par MEB ou par profilométrie optique pour la quantification de la profondeur des structures.

La structuration de surface permet d'obtenir des motifs maîtrisés. Deux types de structures sont réalisés afin de faire varier la morphologie de surface: un motif en lignes et un motif en points.

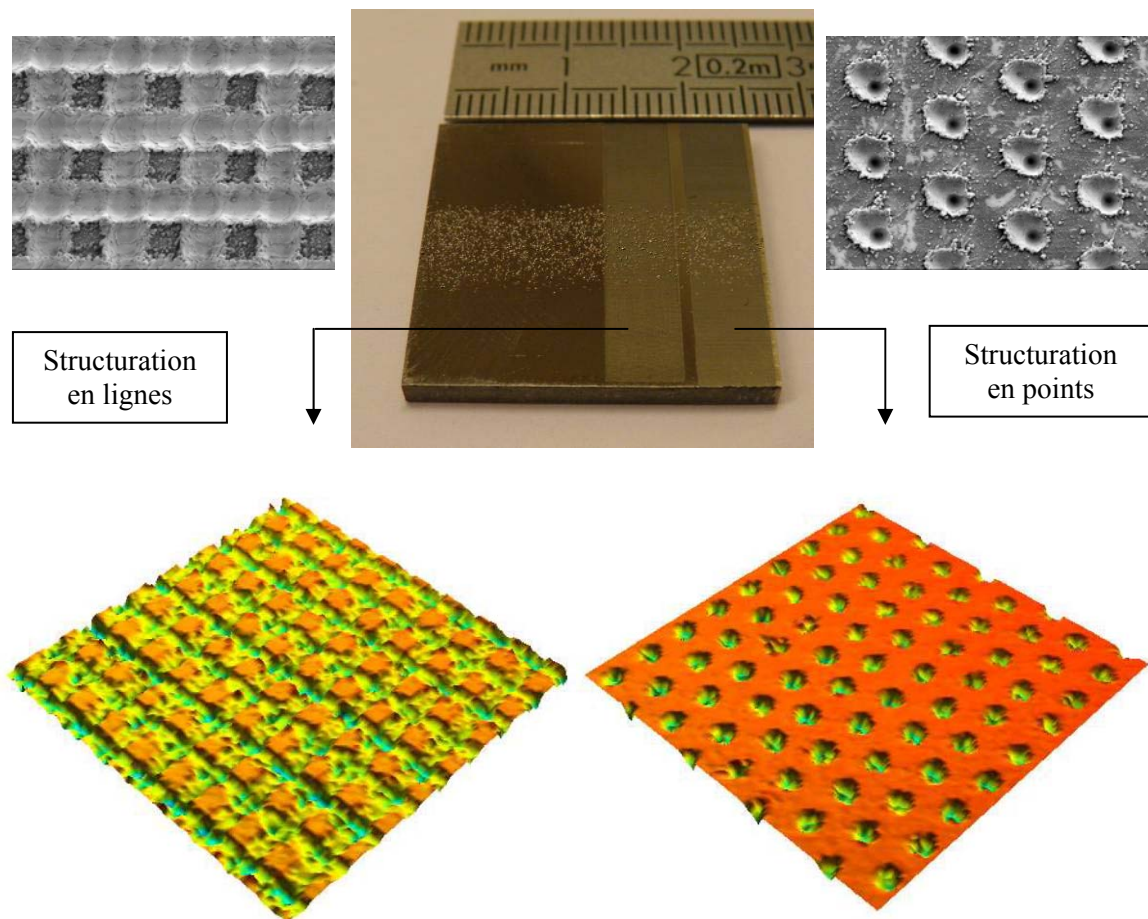


Figure 6.34 : Présentation des structurations sur substrat TA6V.

Le motif en ligne est réalisé par un balayage du laser dans un sens vertical et horizontal (figure 6.35). En conséquence, aux croisements, le matériau subit 2 passes de laser amenant à une profondeur de structure plus importante. Ce balayage est espacé dans les deux directions de  $30\mu\text{m}$ . La largeur des structures laser est de  $20\mu\text{m}$ . La profondeur des bandes mesurée par profilomètre optique fait  $30\mu\text{m}$ .

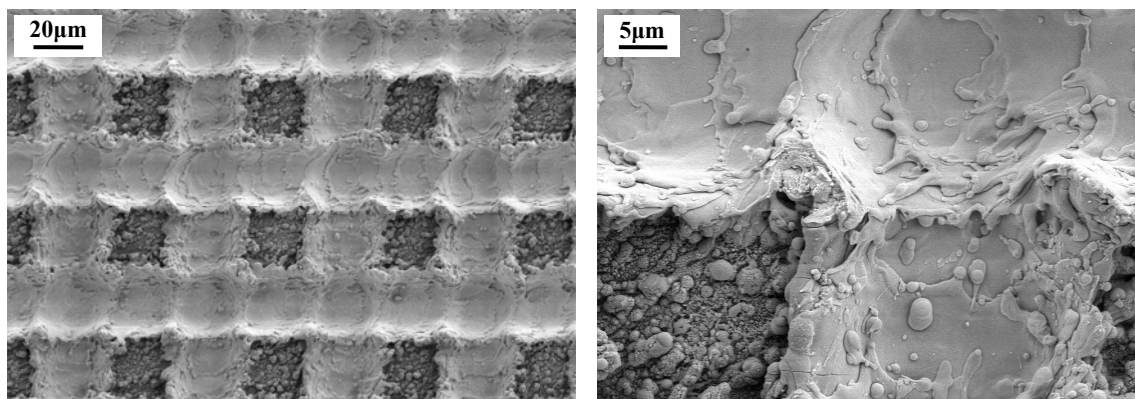


Figure 6.35 : Structure laser en ligne.

La réalisation des motifs en point (figure 6.36) s'est déroulée sous plusieurs impulsions laser, chaque impulsion enlevant de la matière. Chaque trou est amené au moins par deux impulsions qui ont un positionnement légèrement décalé. Un trou est en fait composé de deux vallées. La plus profonde mesurée par profilomètre optique fait  $35\mu\text{m}$ .

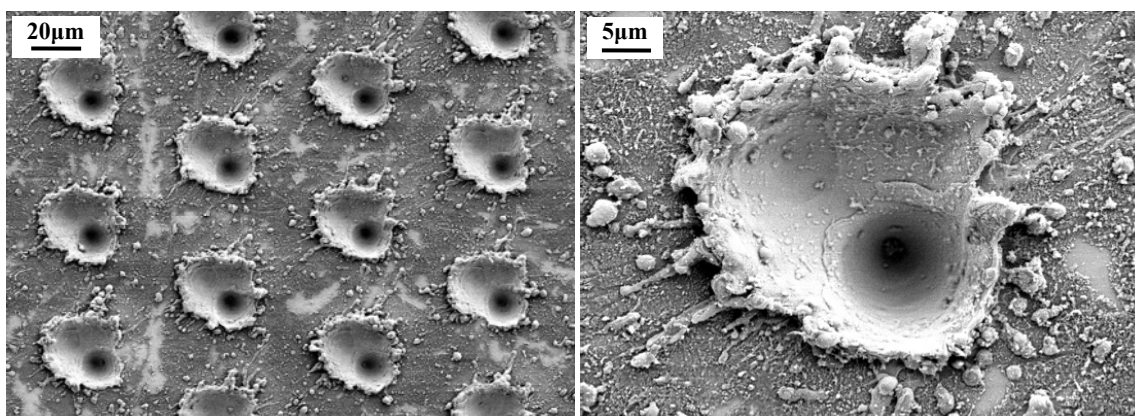


Figure 6.36 : Structure laser en point.

Dans les deux systèmes de structures, les bords présentent des bourrelets de matière ainsi que des résidus de matière fondue. Ces résidus sont présents en dehors du motif et pourraient être néfastes à l'adhérence des particules.

Le traitement laser induit également une modification par oxydation de surface, de propriétés mécaniques de surface et de contraintes résiduelles. Ces aspects ne sont pas pris en compte, la description de la projection sur de telles surfaces est abordée dans un sens strictement morphologique.

### 2.3.2.2 Projection de particules grossières sur substrat structuré en ligne

La poudre grossière est utilisée dans un premier temps sur le substrat structuré en ligne. Les particules sont de dimension supérieure au motif. Des splats sont premièrement projetés pour étudier le comportement à l'impact sur ces motifs (figure 6.37). La présence de rebonds est reconnaissable par la différence de contrastes. Les particules rebondissent en enlevant de la matière : les gouttelettes de TA6V issus du processus de structuration laser. Un écrasement des bourrelets est aussi à noter. Les clichés MEB montrent une déformation des particules dans les rugosités induites par la structure laser. Le substrat est peu déformé même sur les arêtes des motifs. La particule, quant à elle, épouse la structure.

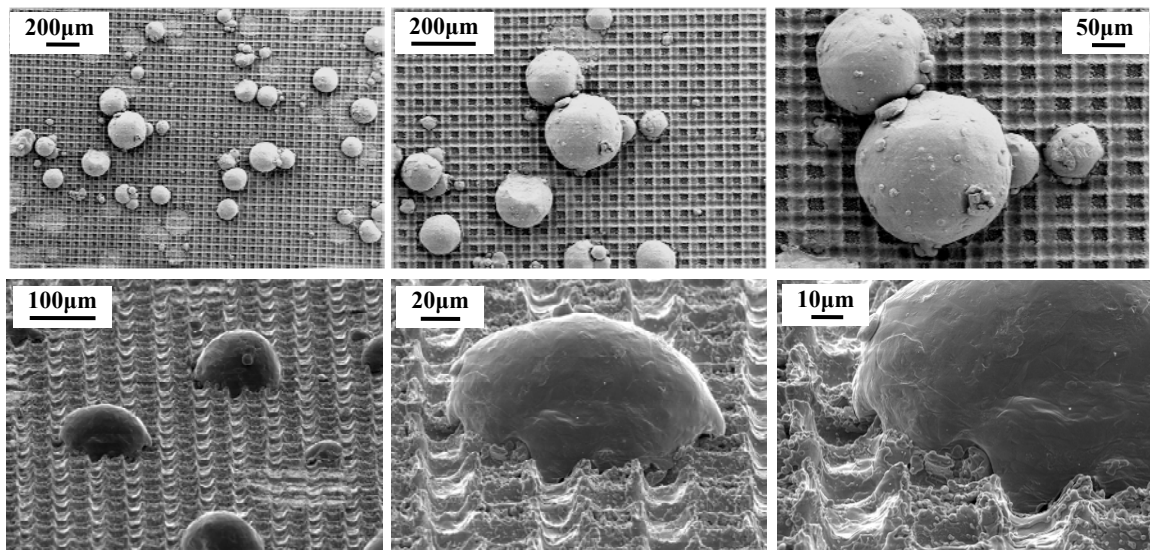


Figure 6.37 : Micrographie MEB de la surface de substrat structuré.

### 2.3.2.3 Projection de particules grossières sur substrat structuré en points

Un jet de matière est repérable sur les particules indiquant la réalisation des conditions de cisaillement adiabatique. Le rebond des particules est facilement distinguable. Leur morphologie se traduit par une élimination des zones de la matière éjectée polluant le substrat ainsi que par l'écrasement du bourrelet de matière autour des structures.

La structure n'étant pas ouverte, l'observation de la déformation dans les motifs n'est réalisable qu'en coupe. La particule se déforme dans les aspérités créées par la structuration (figure 6.38). Un espace est relevé entre la particule et le substrat. Le contact ainsi que les liaisons métalliques ne sont pas réalisés. Bien que majoritairement la particule se déforme sans déformer le substrat, quelques cas sont relevés où la bordure de la structure s'est déformée sous l'impact, rebouchant la structure créée (figure 6.39).



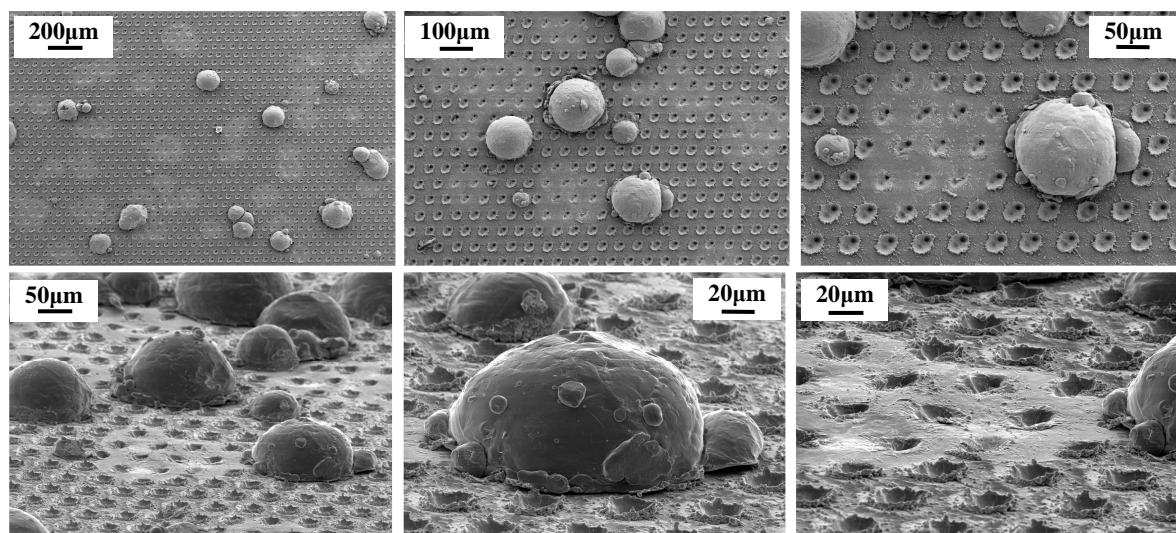


Figure 6.38 : Projection de particules grossières sur substrat structuré en points.

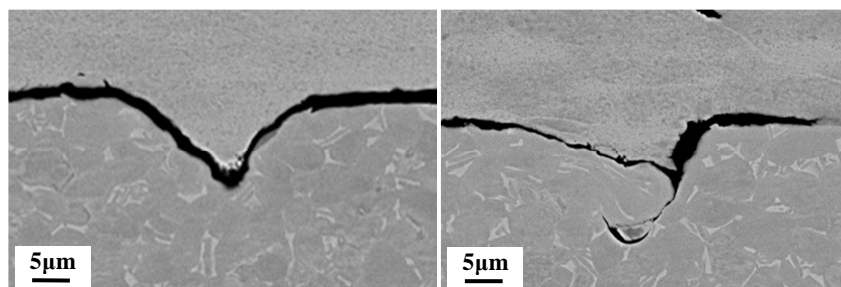


Figure 6.39 : Détail de l'impact d'une particule de taille plus grosse qu'une structure.

#### 2.3.2.4 Projection de particules fines sur substrat structuré en ligne

La projection de particules de taille comparable à celle des structures laser montre que certaines se trouvent enchâssées dans la structure laser (figure 6.40). La particule de titane s'est insérée dans le motif en force déformant quelques fois légèrement la structure TA6V. Les déformations des particules laissent penser qu'un contact métallurgique s'est réalisé.

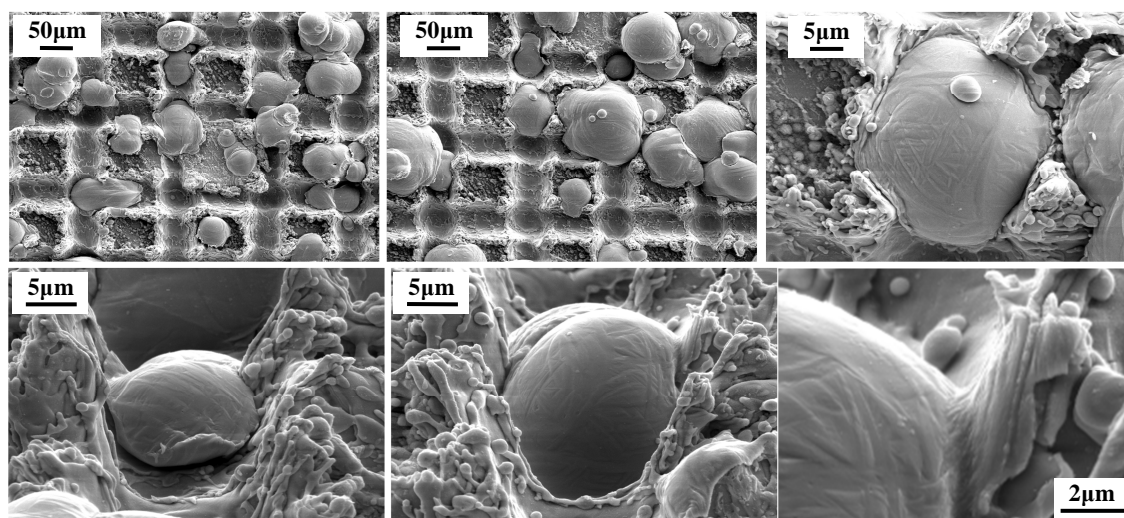


Figure 6.40 : Projection de particules fines sur substrat structuré en ligne.

Lors de l'observation en coupe et dans le cadre d'un dépôt, différents cas se présentent. Dans le premier (figure 6.41-A) la particule est d'une taille supérieure à la structure. La déformation de celle-ci dans la structure est complète. Le second cas (figure 6.41-B) présente le cas où la particule est arrivée en bordure de structure. Enfin, le dernier cas (figure 6.41-C) montre des particules de même dimension que la structure laser. Les contraintes d'impact vont se trouver changées, les zones favorables à la réalisation d'une liaison métallique également. Néanmoins, il est généralement admis qu'un angle trop élevé est néfaste à la liaison

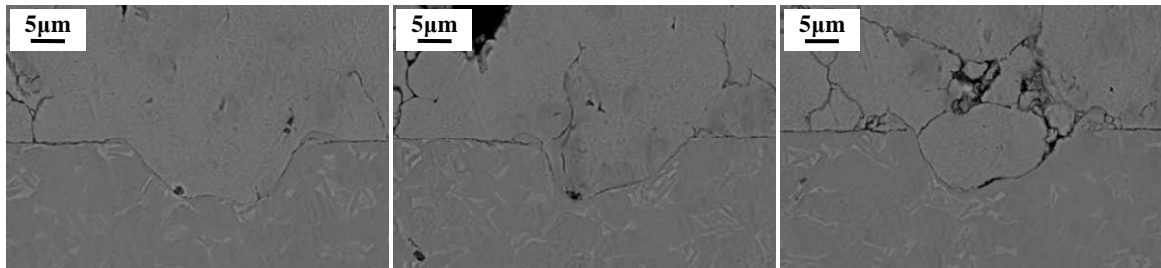


Figure 6.41 : Vue en coupe de dépôt de particules fines sur substrat structuré en ligne.

### 2.3.2.1 Projection de particules larges sur substrat structuré en point

Les particules sont de l'ordre de grandeur des trous créés par le laser (figure 6.42). Le trou créé influe sur le comportement à l'impact de la particule dans sa globalité. Par exemple, le cliché 6.42 montre que lorsque la particule est à cheval sur le trou, cette dernière est entraînée au fond. Autrement dit, le contact s'effectue d'abord sur la surface de référence avant que la seconde moitié soit entraînée au fond du trou, décollant ou exerçant des contraintes.

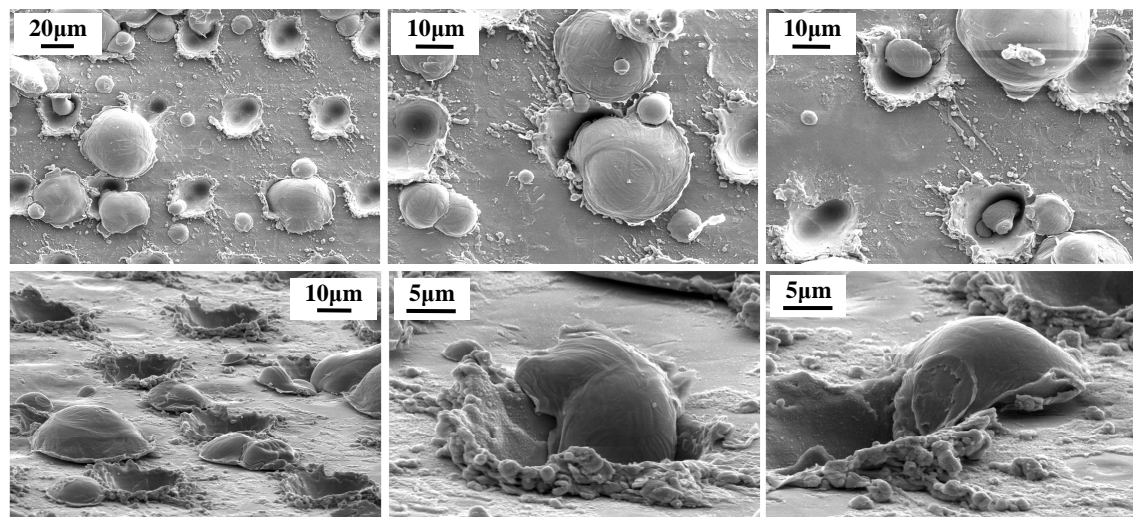


Figure 6.42 : Projection de particules fines sur substrat structuré en point.



De la même manière que précédemment, la vue en coupe permet de jauger différents comportements lors de la construction du dépôt dans les structures laser (figure 6.43). Le cas le plus propice est celui où la particule arrive centrée sur la structure. Ainsi, la particule se déforme et épouse les contours de la structure. Le cas le moins propice apparaît comme celui où la particule arrive proche de la structure (figure 6.43-C), le premier contact se fait sur la partie plane et un bord est entraîné dans la structure. La particule n'a plus d'énergie pour se déformer et un espace est visible en fond de cavité.

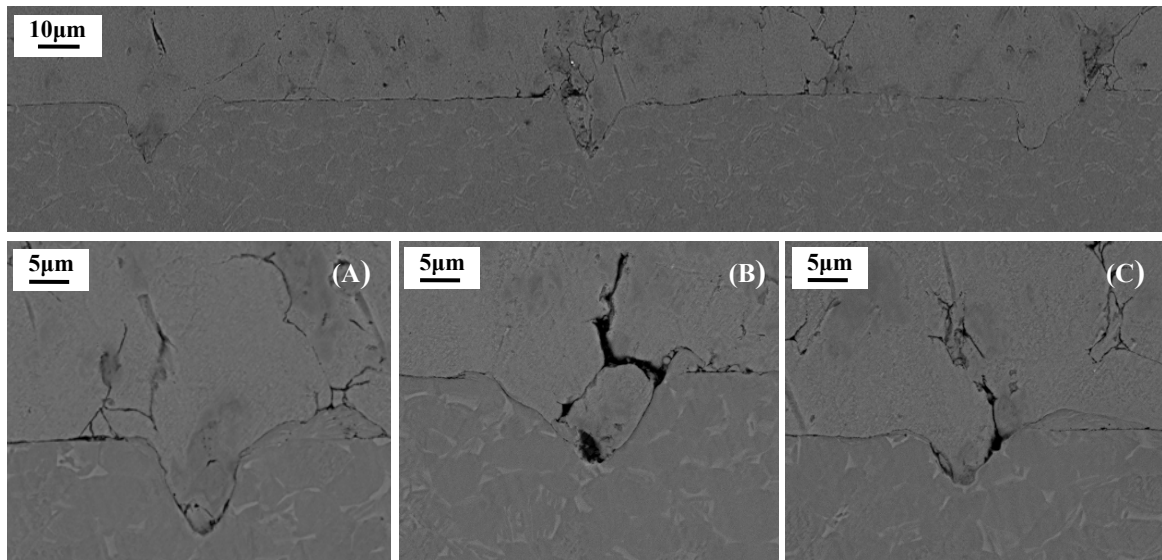


Figure 6.43 : Différents cas d'arrangements des particules dans les structures.



## 2.4 Conclusion et discussion sur la variation morphologique des substrats

Les prétraitements employés ont permis d'obtenir des morphologies de surface différentes. Le sablage des substrats leur a donné une structure aléatoire et « hachée ». A l'opposé, la structuration de surface confère un relief maîtrisé. Dans ce dernier cas, deux motifs différents par type de substrat ont été générés.

Lors de la métallisation de polymère le sablage, comme la structuration laser, conduit à une couche composite intermédiaire plus épaisse. Cette couche mêlant aluminium et PA6,6 sert de base à la construction du dépôt. L'épaissir conduit à rigidifier cette zone et à enlever une part de la composante « amortissement » du polymère, jugée néfaste à la bonne cohésion des particules à proximité de l'interface (chapitre 4§3). Malgré cela, une chute de l'adhérence a été mesurée, du moins dans le cas du sablage. Le relief, créé par ces prétraitements, accroît la porosité à proximité de l'interface. Des défauts d'empilement de particules sont supposés en être à l'origine.

Pour la projection de titane sur TA6V, le sablage a une influence néfaste dans le cas de projection de poudre grossière. Ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation de poudre fine. L'observation des splats de titane sur surface sablée montre un ancrage mécanique global lorsque la rugosité créée est du même ordre que la taille de particule. L'utilisation de particule au diamètre bien supérieur à la morphologie de surface mène à un ancrage mécanique plus local. Dans ce dernier cas, les aspérités ont un comportement néfaste à la création de liaisons métallique qui ne sont pas compensées par l'ancrage mécanique local potentiellement créée. Un effet d'échelle est à l'origine de ce comportement. L'effet de la structuration laser est plus ambigu puisque des mesures d'adhérence n'ont pas pu être réalisées.

Quelques présomptions comportementales, touchant à nouveau le ratio entre dimension de particules et morphologie de surface, peuvent être faites. Adopté sous un angle plus généraliste, cet aspect fait l'objet d'une partie spécifique. Un second point, concernant la pollution du substrat pouvant être engendrée par les prétraitements de surface, est traité ensuite.

### 2.4.1 Rapport entre la taille des particules et la dimension des structures lasers

Un facteur d'échelle est à considérer lors de la réalisation d'une préparation de surface induisant un changement dans la morphologie du substrat. Que ce soit lors d'un prétraitement par sablage via, par exemple, la taille de particule de sable ou par la structuration laser de surface, le traitement doit tenir compte de la poudre à appliquer. Cela est d'autant plus important que le procédé est à froid. La projection plasma, par exemple, pourrait être moins sujette à ce genre de considération puisque la fusion des particules permet de combler plus facilement les aspérités de surface.

A morphologie de surface identique, la granulométrie de particule n'induit pas le même comportement en projection cold spray (figure 6.44). Une particule de taille comparable à la rugosité verra cette dernière influencer sur l'ensemble du comportement de la particule. La déformation globale sera influencée par la morphologie de surface. Un angle trop incliné aura tendance à entraîner un rebond ou, au moins, à diminuer la capacité de liaison. A l'opposé, une

particule d'une taille dix fois supérieure ou plus, par rapport à la rugosité ne verra une aspérité de surface influencer que de façon locale par rapport à la taille de la poudre.

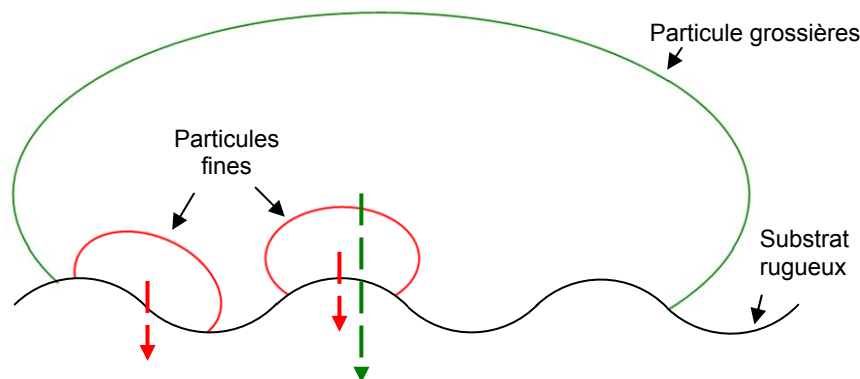


Figure 6.44 : Schéma illustrant le facteur d'échelle entre la rugosité du substrat et la granulométrie des particules.

La structuration laser de surface tient également compte de ce facteur d'échelle entre la particule et la structure réalisée par laser. Cependant, différentes recommandations peuvent être données. Celles-ci portent exclusivement le cas d'un substrat plus rigide que la particule. Dans le cas de la métallisation de polymère, les structures laser sont considérées comme néfastes puisque elles conduisent à une augmentation de la proportion de porosité à proximité de l'interface. On peut dénombrer trois principaux critères, une représentation schématique (figure 6.45) accompagnant les différents points cités :

- Un angle d'inclinaison des structures doit être présent. S'il est trop faible par rapport à la normale de l'impact, alors cette zone n'aura pas de contact métallique. De plus, cela risque de fragiliser les liaisons déjà formées par « effet bascule ».
- La hauteur des structures ne doit pas être trop profonde. Le contact doit être fait avec le fond de la structure et ne pas fragiliser les interfaces déjà formées.
- L'espacement suit les mêmes raisons que la hauteur des structures et doit permettre le remplissage de la structure par la déformation.

Ces recommandations s'appliquent autant pour des particules de dimensions comparables aux structures qu'aux particules beaucoup plus grosses.

La simulation numérique permettrait de faire varier ces différents critères afin de visualiser l'évolution des zones favorables à la liaison.

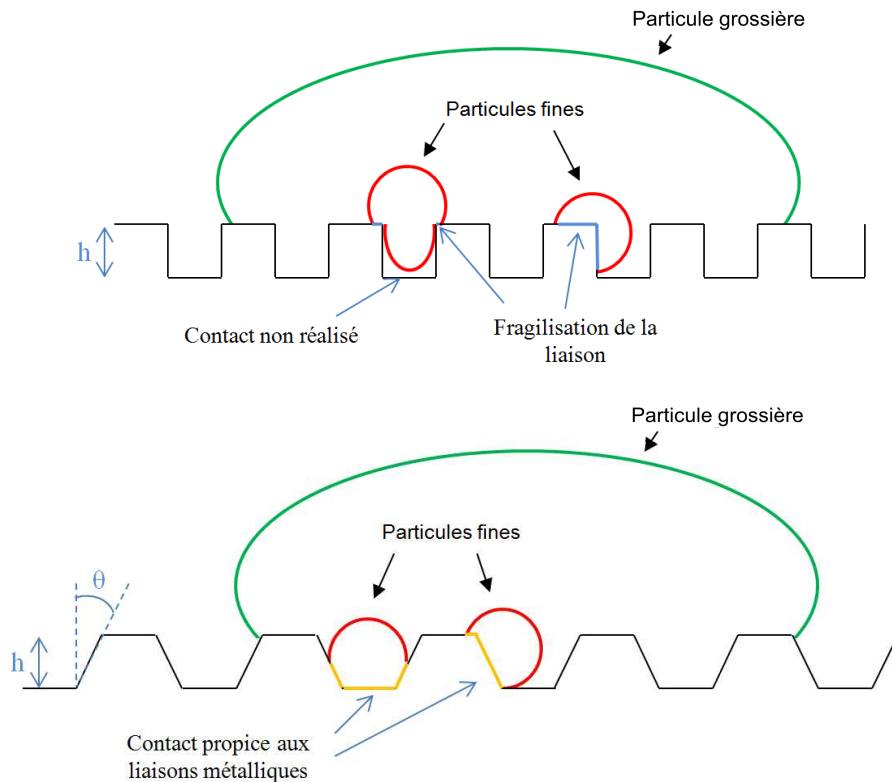


Figure 6.45 : Schéma illustrant la projection, sur différentes structures laser.

#### 2.4.2 Pollution induites par les prétraitements de surface

L'élimination des salissures lors de la préparation de surface est à recommander. Dans le cas du traitement par sablage, le corindon qui aurait pu être implanté est éliminé par un passage dans un bac à ultrasons avant la projection. Seule la morphologie de la surface joue donc sur l'adhérence dans cette étude.

Pour le cas de la structuration de surface, des jets de métal ou de PA6,6 fondus sont présents. Ces résidus de préparation sont avancés comme néfaste à la création de liaisons, qu'elles soient mécanique ou métallurgiques. Lors de l'impact, ces imperfections ou irrégularités vont absorber de l'énergie de l'impact qui n'est pas traduite en énergie nécessaire soit pour une pénétration de particule soit pour se trouver dans des conditions de création de liaison métallique.

Dans le cas d'un substrat métallique, un autre effet est simplement la présence de pollution puisque la matière éjectée, donc passée à l'état fondu, est plus riche en oxygène. Plusieurs stratégies peuvent permettre d'éviter ce type d'éjection de matière par laser. La thèse de Lamraoui [LAM11] discute de ces points. Il est seulement relevé qu'un effet thermique trop intense pourrait en être la cause, l'utilisation d'un laser avec des temps d'impulsion plus court ou un cycle avec moins d'impulsions laser mais répétées permettrait de dissiper la chaleur et éviter ces éjections de matière.

## Conclusion

Les essais d'adhérence par plot collé ont permis de quantifier la tenue mécanique des différents dépôts. L'autre apport de cet essai a résidé dans l'observation des faciès de rupture. Les comportements mis en avant au chapitre 4 et 5 se sont retrouvés dans l'observation des faciès de rupture à savoir :

- une rupture mixte dans le cas du couple Al/PA66. L'aspect pénétration et le manque de cohésion inter-particulaire à proximité de l'interface ;
- Une localisation radiale des comportements métallurgiques dans le cas du couple Ti/TA6V.

Dans le cas de la métallisation de polymère, la tenue de la couche à faible cohésion à proximité de l'interface est assurée par un ancrage mécanique des particules entre elles. Leur morphologie irrégulière prend alors de l'importance. L'utilisation d'une poudre sphérique pourrait ne pas conduire à cet ancrage mécanique et rendre la croissance d'un dépôt impossible.

Les essais d'optimisation de l'adhérence par différents traitements de surface ont mis en avant un facteur d'échelle à prendre en compte entre les particules et les morphologies des surfaces modifiées.

Ils ont également permis de statuer sur l'effet du sablage qui est considéré comme néfaste pour les deux couples de matériaux utilisés. Dans le cas du substrat polymère, le manque de cohésion des particules est accentué par une morphologie de l'interface plus irrégulière. Dans le cas du substrat TA6V, les arêtes ou angles créés n'amènent pas à un contact propice aux liaisons métallurgiques. Seul le cas d'une poudre aux dimensions comparables à la morphologie de surface donne des résultats quantitatifs semblables.

La variation morphologique par structuration laser conduit à des résultats plus nuancés. Des essais quantitatifs de mesure d'adhérence n'ont pas pu être réalisés. Néanmoins, pour la projection sur polymère, l'augmentation de rugosité de substrat conduit à une zone d'influence, c'est-à-dire amortissant, du substrat plus élevée. Cet effet est néfaste à l'adhérence accentuant l'effet de non cohésion inter-particulaire. Pour la projection de titane sur TA6V, une optimisation dimensionnelle couplée à des mesures quantitatives est à réaliser. Un effet d'ancrage est à noter pour les particules fines. Pour les particules de plus fort diamètre que la morphologie d'interface, des études numériques sur l'influence de telles aspérités pourraient éclairer sur le déplacement des zones propices à un contact métallurgique.

## Conclusion générale

### Conclusion générale

L'étude, présentée dans ce mémoire, a permis d'appréhender les mécanismes de liaison entre un dépôt et son substrat lors de la projection thermique « cold spray ». Deux d'entre eux, l'ancrage mécanique et la liaison métallurgique, sont couramment mis en avant pour expliquer la tenue de revêtements projetés ainsi. Cette étude statue sur ces deux composantes. Elles ont été isolées grâce à une sélection appropriée de matériaux. Il a été choisi le couple aluminium sur PA6,6 pour l'ancrage mécanique et le couple titane sur TA6V pour la liaison métallurgique.

### Synthèse des résultats

Une étape préliminaire de caractérisation des matériaux a été réalisée. Celle-ci se trouve être essentiellement morphologique et microstructurale pour la plupart des matériaux employés (aluminium, titane et TA6V). La caractérisation du PA6,6 a été plus conséquente. Elle est complétée par une étude sur les propriétés mécaniques relatives à sa température par essai « DMA » ainsi que sur la notion de propriété à cœur ou de surface par « DRX ». De nombreux montages et protocoles d'essai (masque de projection de particules élémentaire, montage chauffant, montages liés à l'essai de plot collé, etc.) ont dû être développés.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de générer les dépôts. C'est au cours de cette étape que la possibilité de métalliser le PA6,6 par de l'aluminium a été démontrée. En raison d'un nombre très faible de dépôt sur polymère mentionné en cold spray, le champ exploratoire était très large. Ainsi, un grand nombre de paramètres de projection ont été passés en revue pour le couple Al/PA6,6 (pression et température de gaz porteur, distance de projection, vitesse d'éclairement). Des variables propres au substrat ont également été étudiées avec la température du substrat et le taux d'humidité. Pour le système Ti/TA6V, beaucoup plus étudié, c'est l'utilisation d'une gamme granulométrique étendue qui constitue la particularité du travail de ce mémoire. Cette gamme inclut des particules de taille atypique en cold spray puisque supérieures à 100 $\mu\text{m}$ . La projection de particules fines [-46+14 $\mu\text{m}$ ] ou grosses [-210+90 $\mu\text{m}$ ] a donné des dépôts au rendement allant du simple au double. Les particules fines atteignent quasiment 100% de rendement. La morphologie des dépôts diffère en taille et taux de porosité ainsi qu'en rugosité de surface.

Ensuite, cette étude a réclamé la maîtrise de moyens expérimentaux (vitesse des particules par DPV2000 et température de surface par thermographie infrarouge) et numériques pour la vitesse et la température des particules. Un écart de vitesse de particule élevé a été relevé entre l'expérimental et la simulation. Sous couvert de ce travail sur les conditions d'impact, la thèse s'est ensuite ouverte sur les deux grands thèmes : l'ancrage mécanique et la liaison métallurgique.

### L'ancrage mécanique

L'ancrage mécanique est le mécanisme de liaison intervenant dans le cas de pièces polymères de PA6,6 métallisées par de l'aluminium. La microstructure de ce type de dépôt est nouvelle et caractéristique de l'emploi d'un substrat polymère. Les particules pénètrent, tout d'abord, dans le substrat. Ensuite, la construction du dépôt engendre une porosité inhabituellement élevée en cold spray, à proximité de l'interface. La projection de particules élémentaires ainsi qu'une analyse quantitative de la rugosité d'interface 2D (coupes



métallographiques) et 3D (laminographie) ont permis de décrire l'ancrage mécanique du dépôt aluminium (chapitre 4§3.4). Parmi les points saillants :

- Il existe une température seuil à partir de laquelle la pénétration de la particule et son ancrage peut être réalisé. La profondeur de pénétration est d'ailleurs fonction de cette température.
- Les propriétés de surface, et seulement de surface, du PA6,6 font que le substrat est plus ou moins sensible à la pénétration de la particule. Peu importe les propriétés à cœur du substrat, c'est la température de gaz porteur et la vitesse de la particule qui dictent le comportement à l'impact de la particule.

L'étude du gradient de porosité par des techniques d'analyse d'image spécialement développées a permis de quantifier celui-ci. De cette démarche, il est ressorti que la température du gaz porteur en échauffant la surface du polymère lui conférerait un effet amortissant. L'élévation de la température de gaz engendre une zone poreuse donc, une zone à cohésion limitée plus épaisse. La comparaison avec l'emploi d'un substrat métallique a été réalisée et montre un régime de croissance du dépôt différent induit par la nature du substrat.

En conclusion, la transition entre le substrat et le dépôt n'est pas franche, on peut parler d'une interphase premièrement composée d'un mélange de particules et de polymère, puis de particules dont la cohésion n'est pas totalement assurée. Les voies d'obtention d'un dépôt adhérent se heurtent à un conflit entre phénomènes car la pénétration nécessite un substrat mou quand la cohésion réclame une certaine rigidité du substrat.

### **Liaison métallurgique**

Une autre partie de cette thèse porte sur la liaison métallique. Possédant les conditions d'impacts quantifiés par les outils précédemment cités, une simulation par éléments finis de l'impact d'une particule élémentaire a été développée. La validité a été assurée par le critère d'écrasement de la particule mesuré de manière usuelle (coupe) et de façon plus originale (profilomètre optique et MEB). Les conditions d'entrée et de sortie ont donc été rigoureusement verrouillées. Fort de cette démarche, une morphologie de particule, après impact, relativement identique entre expérience et simulation a été obtenue. Ce résultat a demandé une modification des coefficients de la loi de comportement de Johnson-Cook. Des critiques vis-à-vis de son emploi ont été émises. Néanmoins, la simulation a mis en évidence les phénomènes conduisant à la liaison. Elle a permis :

- d'introduire le frottement comme élément indispensable à la liaison. En effet, dans le cas d'un impact sur un substrat dur relativement à la particule, cette source de chaleur est la seule possible ;
- de localiser les zones favorables à la réalisation de liaisons. Ces zones dites périphériques correspondent à celles observées sur les faciès de rupture après essai « plot collé » ;
- une approche énergétique de l'impact. La dissipation de l'énergie par déformation est prépondérante, le frottement est la deuxième source de dissipation. Cependant, cette dernière est concentrée exclusivement à l'interface. Cette approche a également montré que le retour élastique de la particule débute en périphérie de particule alors que la déformation, en partie centrale, se déroule encore. La conséquence est la fragilisation des liaisons en périphérie d'impact qui a été observée par MET ;

- d'appréhender les effets d'une large palette de conditions d'entrée. Cela a permis de présager des effets de chacun des paramètres sur la réalisation d'une bonne liaison.

La déformation intense des particules conduit à un contact intime entre la particule et le substrat. Des bandes de glissement atteignant la surface de la particule, dans le cas des particules les plus fines, ont d'ailleurs été observées. Pour visualiser la liaison consécutive à l'intense déformation mécanique, une analyse micrographique par MET a été réalisée. Plusieurs points ont été entrevus par cette méthode locale d'observation (chapitre 5§5.5), tels que :

- La partie centrale de l'impact n'est pas la plus propre à créer une continuité métallurgique. La zone périphérique possède une bonne liaison avec disparition de l'oxyde et contact direct métal/métal.

- L'hypothèse d'une fusion et d'une diffusion de l'oxyde dans certains cas particuliers. Ce phénomène permet d'explicitier un peu plus le terme « évacuation » de l'oxyde ;

- Le phénomène de recristallisation dynamique a été mis en avant avec l'observation des différentes étapes dans le gradient d'épaisseur du substrat ;

- Une distinction entre jet de matière et écoulement plastique est posée. Le premier survient à l'état liquide, l'autre, à l'état solide.

### Morphologie de surface sur l'adhérence des dépôts

Enfin une quantification de l'adhérence par plot collé a été réalisée. De plus, l'observation des faciès de rupture a donné une vision qualitative de la liaison suite à la rupture. Cela a permis de confirmer les résultats avancés sur les liaisons des deux types de dépôt précédents. Ces observations ont également apportés leur lot d'informations puisque la cohésion de la zone poreuse est posée comme étant assurée par ancrage mécanique des particules entre elles.

Cette partie a permis de statuer sur l'influence de prétraitements de surface comme le sablage et la structuration laser. Les configurations utilisées conduisent, généralement, à une dégradation de l'adhérence (chapitre 6§2.4). En effet, les modifications de surfaces de substrat engendrent des défauts de contact à l'interface particule/substrat ou bien des défauts d'empilement de particules lors de la construction de dépôt.

### Confrontation des deux mécanismes de liaison

D'une façon générale, cette étude a permis d'apporter une définition de la liaison dans deux cas extrêmes de la tenue de dépôts en cold spray : l'ancrage 100% mécanique et la liaison 100% métallurgique.

- La projection d'Al sur PA6,6 est, relativement à la dureté, une configuration « dur sur mou ». La liaison est continue, tout point du substrat est en contact. L'enfoncement de la particule et l'éjection de matière du substrat assure l'ancrage mécanique et comble en grande partie les porosités qui auraient pu être présentes entre le PA6,6 et l'aluminium. Bien qu'étant une interface qualifiée de continue, cet écart de dureté conduit également à une mauvaise cohésion des particules entre elles par un effet amortissant du substrat. Ce manque de cohésion participe à la faiblesse d'adhérence du dépôt ;

- La projection de particules de titane, relativement plus molle que le substrat TA6V conduit à une liaison discontinue. Cette discontinuité intervient à plusieurs échelles. Tout d'abord à l'échelle du dépôt. Elle est fonction des conditions d'empilement des particules qui va permettre

une continuité substrat/particule et particule/particule. Elle est également discontinue localement puisqu'à l'interface d'un splat, toute la zone en contact n'est pas assujettie à cette création de liaison. La proportion de liaison métallique est fonction des conditions de projection et, dans le cas présent, était d'environ 30%.

Cette description de la liaison, dans des cas qui sont particuliers, permet de mettre en confrontation plusieurs phénomènes en regard de la dureté relative des matériaux entre eux (tableau C.1). Il reste quand même difficile de généraliser que les conditions de rigidité des matériaux orientent vers le 100% mécanique ou le 100% métallurgique. Dans le cas :

- De « mou sur dur », si l'affinité métallurgique est existante, l'impact créé également des liaisons métalliques. Un cas intermédiaire, avec imagerie MET, qui se trouve être du cuivre sur un substrat aluminium, est présent dans la thèse de S. Guetta [GUE09]. On notera que dans ce cas, il y a création d'intermétalliques.

- De « dur sur mou », des processus de diffusion, le passage à l'état liquide des deux couples de matériaux, la création de vortex etc., conduira à élever la proportion de l'ancrage mécanique dans la définition de la liaison.

Tableau C.1 : Différence sur la liaison ainsi que sur l'effet amortissant du substrat, induit par l'utilisation des différents couples de matériaux de l'étude.

Poudre/substrat	Aluminium/PA6,6	Titane/TA6V
Configuration relative à la dureté	mou sur dur	dur sur mou
Type de liaison	Continu	Discontinue
Epaisseur de liaison	Interphase	Interface
Effet amortissant du substrat	Fort	Faible

## Perspectives

### Perspectives liées à la métallisation de polymère

Pour la métallisation de polymère, un travail sur les poudres employées pourrait être réalisé. La morphologie irrégulière est posée comme un élément permettant d'améliorer l'ancrage mécanique dans la partie du dépôt à proximité de l'interface. Une comparaison de cette poudre avec une autre, de morphologie sphérique, permettrait de confirmer cet effet. Un autre type de morphologie, par exemple, plus allongé ou l'utilisation de poudre de type dendritique ou nanométrique pourrait également donner des résultats probants. Il s'agira dans tous les cas, de prendre en compte l'aspect pénétration et l'aspect cohésion interparticulaire.

A l'opposé, des perspectives de travail peuvent se faire sur le substrat. Deux points peuvent être énumérés :

- La nature du polymère. L'utilisation lors de cette étude d'un seul type de particule métallique et de substrat polymère a dressé les principales caractéristiques de ce type de dépôts. L'utilisation de cette même poudre, dont on connaît la capacité, pourrait être étendue à d'autres substrats. Principalement, il s'agirait d'agir sur leurs propriétés mécaniques ainsi que sur les

températures caractéristiques : celle de fusion et celle de transition vitreuse. Ces paramètres pourraient influencer sur la pénétration et la cohésion interparticulaire proche de l'interface. Parmi ces autres polymères, ceux dits techniques (PEEK...) sont recommandés notamment en raison de hautes propriétés mécaniques. Une baisse des propriétés mécaniques permettrait à l'opposé d'amplifier l'effet amortissant du polymère.

- La microstructure du polymère. Dans cette étude, une proportion de phase cristalline et amorphe a été quantifiée. Ces dernières ne possèdent pas les mêmes propriétés mécaniques. Les phases cristallines : les sphérolites, sont du même ordre de grandeur que les particules. Le comportement à l'impact devrait être affecté suivant l'endroit où la particule entre en collision avec le substrat. Une analyse des propriétés locale de surface du polymère avant la projection devrait être réalisée. L'AFM, microscope à force atomique, permettrait d'obtenir une cartographie de dureté et indirectement différencier les zones cristallines et amorphes. Par cette analyse, l'effet de traitement de surface comme le flammage sur la microstructure de surface deviendrait apparent.

### Perspectives liées à la projection de titane sur TA6V

Un travail sur la microstructure des poudres peut être effectué. Une microstructure aciculaire ou équiaxe présente un comportement mécanique différent. Une réflexion sur le mode d'élaboration des poudres ou l'existence d'un post-traitement permettant de faire évoluer la microstructure dans un domaine plus favorable.

Les autres perspectives sont en lien avec des observations MET. La première concerne les mécanismes d'évacuation de l'oxyde qui ne sont pas encore totalement établis (chapitre 5§5.5). Une oxydation volontaire des poudres permettrait d'épaissir l'oxyde et d'observer de façon plus probante la fusion, la diffusion, la fragmentation et/ou évacuation latérale. La seconde vise le jet de matière. Le cas observé pourrait être un cas particulier localisé sur la lame mince utilisée. Pour parfaire cette étude, d'autres splats devraient être observés par MET.

Peu employée jusqu'alors [ZOU09] [WAT13] [DES13], l'utilisation d'une autre technique d'analyse microstructurale, l'EBSD, compléterait les travaux. Elle serait d'une échelle d'analyse intermédiaire, située entre celle globale, d'une dimension de l'ordre de la particule, et celle locale par MET. Les grains constituant le splat seraient mieux discernés et leur désorientation, signe d'une intense déformation, pourrait être interprétée en relation avec la recristallisation dynamique.

### Perspectives liées à la simulation numérique

Des limites des modèles de simulation ont été mentionnées au cours de cette thèse. Outrepasser celles-ci serait une perspective. Trois points ont été évoqués et peuvent être améliorés :

- La simulation du flux de particules. Un écart entre expérience et numérique, s'il est faible pour les particules  $< 50\mu\text{m}$ , il prend de l'importance avec l'augmentation de la taille de particule (chapitre 4§2.2.2 et 5§2.2.2). Ce résultat numérique avait tendance à exclure les particules de taille élevée. Malgré des travaux sur le coefficient de traînée ( $C_d$ ) avec l'introduction d'un facteur de forme de particules ou l'emploi de lois différentes, l'écart n'a pas pu être corrigé. L'optimisation demandant de fortes compétences et une orientation poussée sur ce

sujet n'a pas été poursuivie. Un modèle incluant des turbulences [JOD05], les collisions interparticulaires et la morphologie de particule permettrait de s'approcher d'un cas réel ;

- La loi de comportement employé lors de la simulation de l'impact. Trois points ont été critiqués (chapitre 5§4.5). La formulation de Johnson-Cook est le premier. Cette loi éprouve des difficultés au-delà d'une certaine vitesse de déformation. Des lois de comportement plus adaptées existent. Un certain nombre sont référencées dans la thèse de Jeunechamps [JEU08]. En revanche, il est nécessaire de les implémenter dans les codes de calcul. Les changements microstructuraux sont le deuxième point et sont plus difficiles à prendre en compte. La recristallisation dynamique, le changement de phase, etc., affectent le comportement mécanique en cours d'impact. Enfin, le troisième point est plus pratique, la nanoindentation permettrait d'adapter 1 à 3 coefficients de la loi de Johnson-Cook aux matériaux utilisés. La bibliographie utilise, par exemple, des échantillons massifs aux microstructures différentes de celles de poudres atomisées.

- La formulation du frottement avec l'introduction d'un coefficient de frottement variable en fonction de la température, de la pression de contact et de la vitesse de glissement (chapitre 5§4.5).

### Perspectives liées à la morphologie de surface

La morphologie de surface du substrat affecte les propriétés d'adhérence du dépôt. Un facteur d'échelle entre la morphologie de surface et la poudre utilisée doit être plus amplement étudié. L'utilisation de taille de particules de sablage ou de structures laser adaptées aux dimensions de la poudre permettrait de mieux statuer quant aux effets de ces différents prétraitements de surface (Chapitre 6§2.4).

### Perspectives industrielles

La métallisation de PA6,6 donne un dépôt dont l'adhérence est limitée. La tenue est, entre autre, fonction des contraintes résiduelles qui sont exercées sur l'interphase. A défaut de pouvoir améliorer l'ancrage et la cohésion des particules à l'interface, un choix adéquat des dimensions du dépôt peut limiter l'effet des contraintes résiduelles. En effet, épaisseur ou surface élevée est néfaste à l'adhérence. La réalisation de bandes entrecroisées pourrait, par exemple, assurer une conduction de charges électriques suffisantes sans engendrer autant de contraintes résiduelles que dans le cas d'un surfaçage total de la pièce.

Dans le cas du dépôt de titane, l'utilisation de particules grossières a permis un regard peut être trop longtemps abandonné puisque la densification des dépôts était recherchée. Les particules au diamètre supérieur à 50µm conduisent à une porosité trop élevée pour la plupart des applications. Cependant, dans le domaine du biomédical, celle-ci pourrait être la caractéristique recherchée des prothèses de demain. Un essai avec des technologies plus récentes de cold spray (pression et température plus élevées) améliorera l'adhérence et la cohésion tout en conservant une porosité grossière. Toujours dans le secteur du biomédical, la maîtrise de la rugosité de surface de dépôt ou de sa porosité peut être approchée par l'emploi de mélange de poudre fine et grossière. Cette démarche a d'ailleurs fait l'objet de recherches préliminaires (annexe 4). Cette thèse encourage donc à réhabiliter l'utilisation de poudres grossières.





## Annexes

## Annexe 1: Distances réticulaires pour différentes structures cristallines du PA6,6 : $\alpha_1$ , $\alpha_2$ , $\beta$ et $\gamma$ [MAR03]

Pattern : 90-3		Radiation = 1.788970					Quality : User data			
		$d$ (Å)	$l$	$h$	$k$	$l$				
PA66 Pse-alpha I		4.36075	80	1	0	0				
		3.70344	100	0	1	0				
		3.70344	100	1	1	0				
		2.31543	60	-1	1	0				
		2.37725	60	2	1	0				
		1.85172	40	0	2	0				
		1.85256	40	2	2	0				
		12.84013	10	0	0	1				
<b>Lattice</b> : Anorthic (triclinic)		4.39485	20	0	1	1				
<b>S.G.</b> : (0)		4.29801	20	-1	0	1				
<b>a</b> = 4.97000		4.23578	40	1	1	1				
<b>Alpha</b> = 48.35		6.42006	20	0	0	2				
<b>b</b> = 5.47000		3.35738	20	0	1	5				
<b>Beta</b> = 76.60		2.35673	60	0	1	7				
<b>c</b> = 17.29000		2.32860	60	1	2	7				
<b>a/b</b> = 0.90859		2.19155	60	1	1	7				
<b>Gamma</b> = 62.50		2.19037	60	0	2	7				
<b>c/b</b> = 3.16088		1.97588	40	-1	1	7				
		1.94400	40	2	2	7				
		1.76400	20	-1	0	7				
		1.72318	20	-1	2	7				
		1.71381	20	2	1	7				
		1.72900	20	2	3	7				
		1.23485	15	1	3	14				
		1.19174	15	0	3	14				

Pattern : 90-2		Radiation = 1.788970					Quality : User data			
		$d$ (Å)	$l$	$h$	$k$	$l$				
PA66 Pse-alpha II		4.37607	80	1	0	0				
		3.84601	100	0	1	0				
		3.84962	100	1	1	0				
		2.40941	60	-1	1	0				
		2.41225	60	2	1	0				
		1.92210	40	0	2	0				
		1.92481	40	2	2	0				
		13.29870	10	0	0	1				
<b>Lattice</b> : Anorthic (triclinic)		4.50110	20	0	1	1				
<b>S.G.</b> : (0)		4.34820	20	-1	0	1				
<b>a</b> = 4.95000		4.29350	40	1	1	1				
<b>Alpha</b> = 51.80		6.66016	20	0	0	2				
<b>b</b> = 5.46000		3.35463	20	0	1	5				
<b>Beta</b> = 79.90		2.36140	60	0	1	7				
<b>c</b> = 17.12000		2.27051	60	1	2	7				
<b>a/b</b> = 0.90826		2.17410	60	1	1	7				
<b>Gamma</b> = 63.30		2.17410	60	0	2	7				
<b>c/b</b> = 3.14128		2.01674	40	-1	1	7				
		1.88682	40	2	2	7				
		1.84505	20	-1	0	7				
		1.73192	20	-1	2	7				
		1.68838	20	2	1	7				
		1.69818	20	2	3	7				
		1.21868	15	1	3	14				
		1.18828	15	0	3	14				

Pattern : 90-10		Radiation = 1.788970					Quality : User data				
		<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>					
PA66 Pse-beta		4.37140	80	1	0	0					
		7.32737	100	0	1	0					
		4.67047	100	1	1	0					
		3.22774	60	-1	1	0					
		2.37174	60	2	1	0					
		3.66369	40	0	2	0					
		2.33390	40	2	2	0					
		16.58300	10	0	0	1					
		6.47077	20	0	1	1					
		3.99610	20	-1	0	1					
		4.74623	40	1	1	1					
		8.30832	20	0	0	2					
		2.91946	20	0	1	5					
		2.19389	60	0	1	7					
		2.08554	60	1	2	7					
		2.30761	60	1	1	7					
		1.90778	60	0	2	7					
		1.73486	40	-1	1	7					
		1.85844	40	2	2	7					
		1.89981	20	-1	0	7					
		1.53523	20	-1	2	7					
		1.91581	20	2	1	7					
		1.70525	20	2	3	7					
		1.09812	15	1	3	14					
		1.02785	15	0	3	14					
<b>Lattice</b> : Anorthic (triclinic)											
<b>S.G.</b> : (0)											
<b>a</b> = 4.90000	<b>Alpha</b> = 90.00										
<b>b</b> = 8.00000	<b>Beta</b> = 77.00										
<b>c</b> = 17.12000	<b>Gamma</b> = 67.00										
<b>a/b</b> = 0.61250											
<b>c/b</b> = 2.14000											

Pattern : 90-4		Radiation = 1.788970					Quality : User data				
		<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>					
PA66 Pse-gamma		4.01569	80	1	0	0					
		3.97284	100	0	1	0					
		4.44252	100	1	1	0					
		2.23459	60	-1	1	0					
		2.48393	60	2	1	0					
		1.98642	40	0	2	0					
		2.22126	40	2	2	0					
		12.60308	10	0	0	1					
		4.74074	20	0	1	1					
		4.32067	20	-1	0	1					
		4.62825	40	1	1	1					
		6.30154	20	0	0	2					
		3.24051	20	0	1	5					
		2.25551	60	0	1	7					
		2.10051	60	1	2	7					
		1.86521	60	1	1	7					
		2.17968	60	0	2	7					
		2.08873	40	-1	1	7					
		1.65028	40	2	2	7					
		1.93481	20	-1	0	7					
		1.77316	20	-1	2	7					
		1.41047	20	2	1	7					
		1.66979	20	2	3	7					
		1.15478	15	0	3	14					
		1.12127	15	1	3	14					
<b>Lattice</b> : Anorthic (triclinic)											
<b>S.G.</b> : (0)											
<b>a</b> = 5.00000	<b>Alpha</b> = 57.00										
<b>b</b> = 5.90000	<b>Beta</b> = 90.00										
<b>c</b> = 16.20000	<b>Gamma</b> = 60.00										
<b>a/b</b> = 0.84746											
<b>c/b</b> = 2.74576											

## Annexe 2 - Analyse du gradient de porosité issue d'images tridimensionnelles par laminographie

Lors de cette thèse, une analyse du gradient de porosité a été réalisée par analyse d'images de coupes micrographiques. Cette annexe présente les travaux engagés pour extraire le gradient de porosité de façon tridimensionnelle, suite aux essais de laminographie X.

Les porosités sont difficiles à quantifier par seuillage de nuance de gris (chapitre 4§3.3.2). Bien que fondé sur l'absorption et donnant une image par contraste de numéro atomique, le contraste obtenu par laminographie entre un pore et l'aluminium n'est pas si marqué. Une énergie de rayonnement synchrotron plus faible aurait pu permettre une meilleure séparation. Mis à part la question du gênant contraste, la procédure de traitement d'image pour l'interprétation de la laminographie est fondée sur le même principe que pour le calcul du gradient de porosité 2D. Ce gradient se calcule en propageant une bande d'épaisseur définie d'une part à l'autre du dépôt. Toute porosité incluse dans cette bande est comptabilisée puis le taux est déterminé. La bande qui se propage peut être « plane ». Dans ce cas, le taux de porosité est correctement déterminé au centre du dépôt (figure A-1). Pour les parties proches de l'interface, il a été choisi de propager une bande fondée sur la rugosité d'interface (figure A-2). Cette méthode donne une meilleure quantification du taux de porosité dans les zones extrêmes du dépôt.

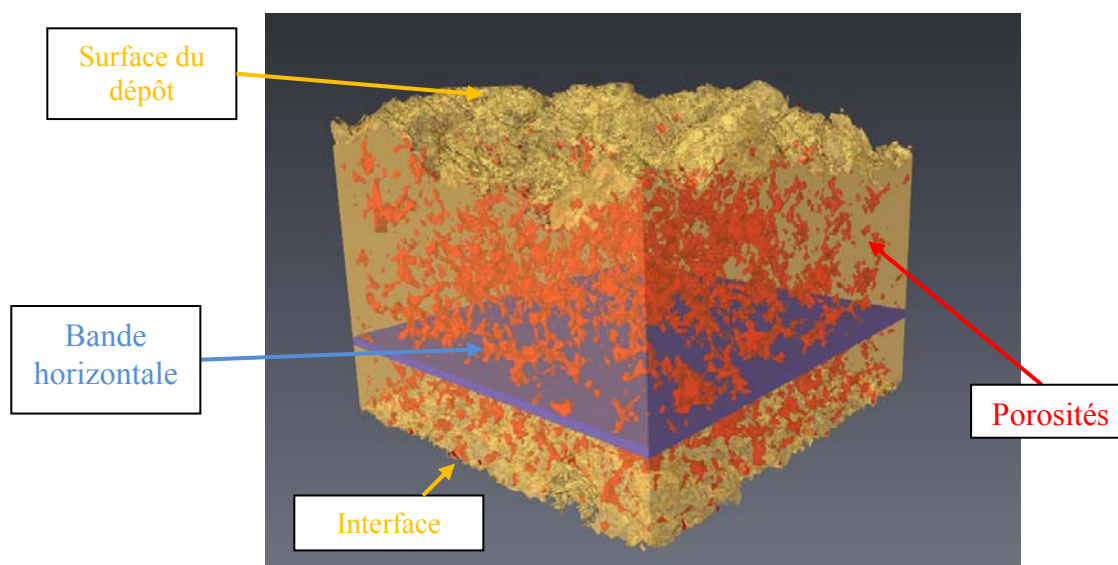


Figure A.1 : Visualisation de la propagation d'une bande horizontale dans la reconstitution 3D d'un dépôt obtenu par laminographie X.

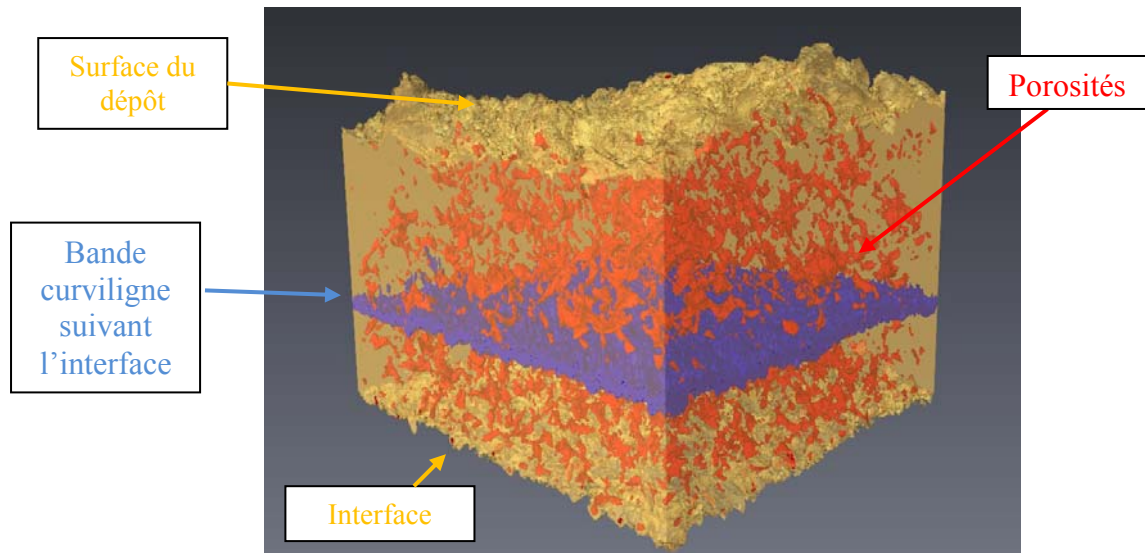


Figure A.2 : Visualisation de la propagation d'une bande issue de la rugosité d'interface dans la reconstitution 3D d'un dépôt obtenu par laminographie X.

## Annexe 3 – Influence des paramètres initiaux sur la température de l'interface par simulation de l'impact

Au cours de la simulation de l'impact présentée au chapitre 5§4.4, l'effet de la vitesse et la température de particule ainsi que celui de la température du substrat ont été passés en revue. Seules les températures maximales atteintes dans la zone centrale et périphérique ont été reportées. Dans le cadre de cette annexe, il est explicité la provenance de ces données. Elles sont issues du même protocole présenté au chapitre 5§4.3.4. La température maximale à chaque nœud situé sur le rayon de la particule ou sur le plan du substrat est relevée (figure A-3). Bien qu'indiquant les températures d'interface, ces graphes dissocient celles correspondant à la particule et au substrat. En effet, le transfert thermique entre eux n'était pas autorisé dans cette simulation, des températures différentes sont donc relevées. Certaines courbes sont anormalement plus intenses dû aux distorsions de mailles discutées au cours du chapitre 5.

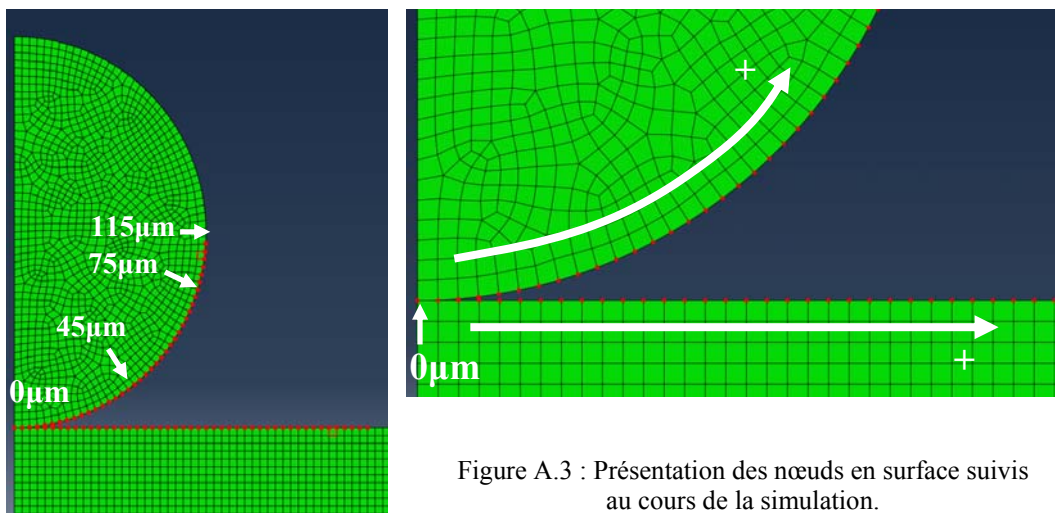


Figure A.3 : Présentation des nœuds en surface suivis au cours de la simulation.

Evolution de la température locale de la particule pour différentes vitesses d'impact

### - Impact d'une particule de 150µm

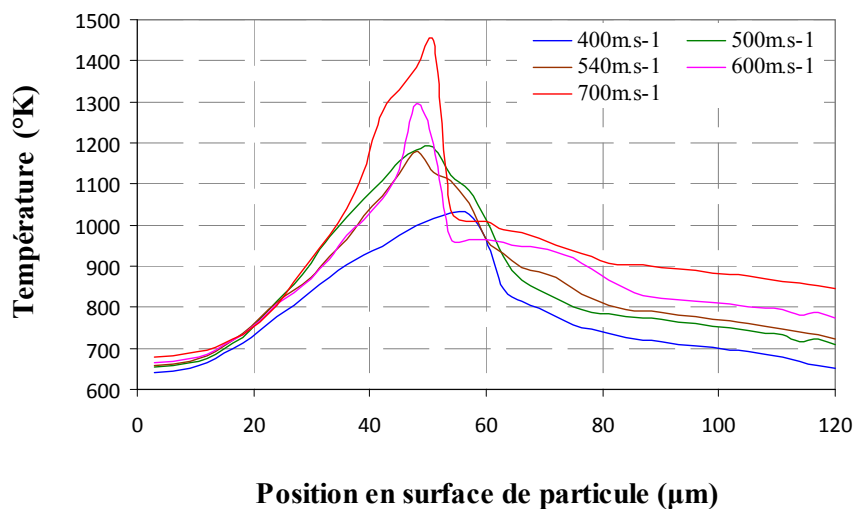


Figure A-4 : Evolution de la température d'interface pour différentes vitesses d'impact : particule de 150µm.



### - Impact d'une particule de 15 $\mu$ m

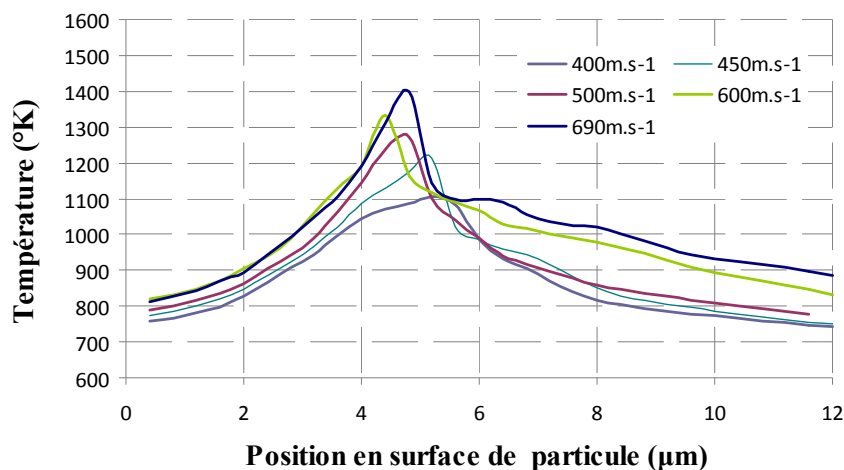


Figure A-5 : Evolution de la température d'interface pour différentes vitesses d'impact : particule de 15 $\mu$ m.

Evolution de la température locale du substrat pour différentes vitesses d'impact

### - Impact d'une particule de 150 $\mu$ m

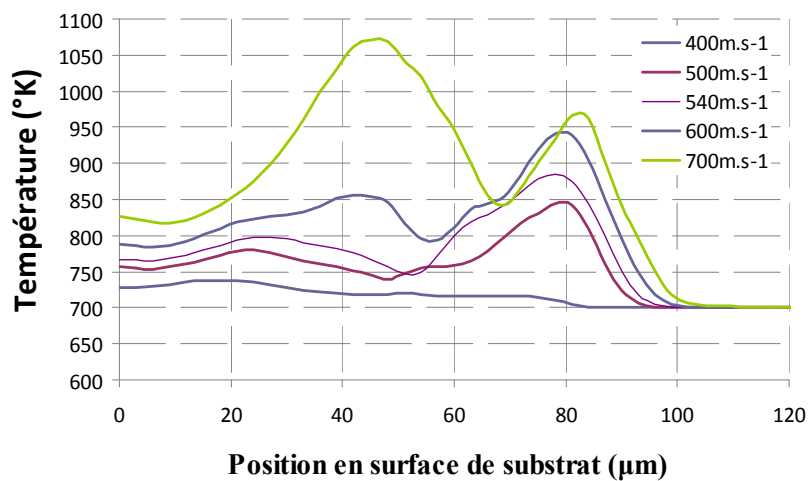


Figure A-6 : Evolution de la température d'interface pour différentes vitesses d'impact : particule de 150 $\mu$ m.

### - Impact d'une particule de 15 $\mu\text{m}$

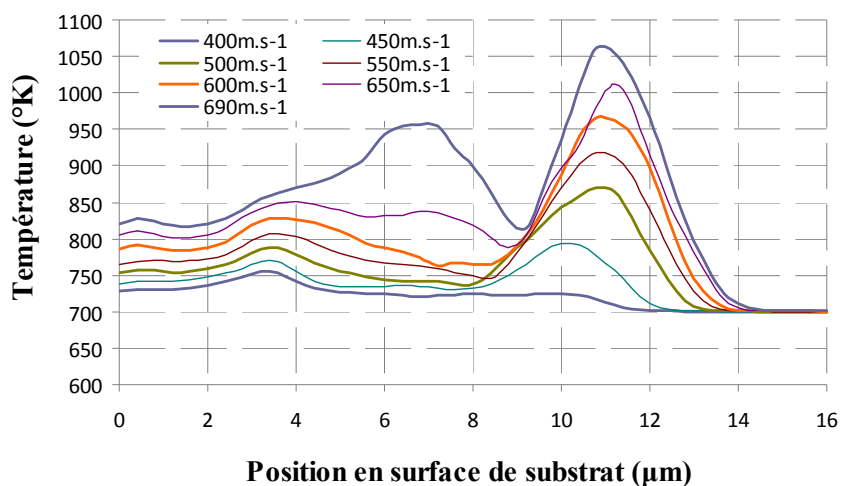


Figure A-7 : Evolution de la température d'interface pour différentes vitesses d'impact : particule de 15 $\mu\text{m}$ .

### Evolution de la température locale de la particule pour différentes températures initiales de particule

#### - Impact d'une particule de 150 $\mu\text{m}$

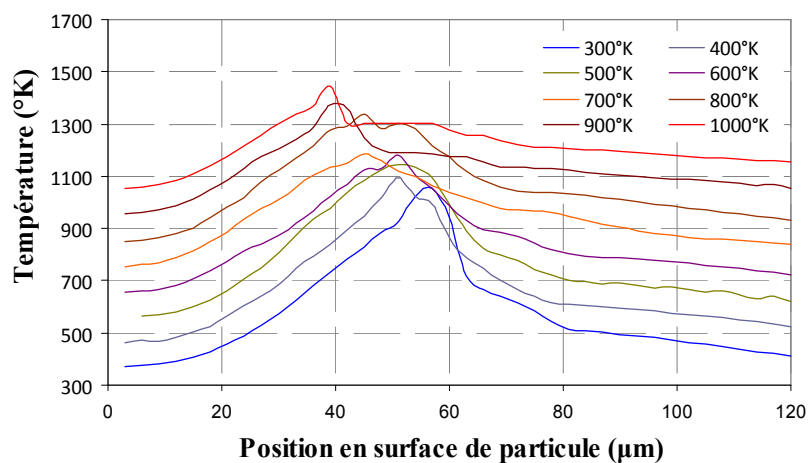


Figure A-8 : Evolution de la température d'interface pour différentes températures initiales de particule : particule de 150 $\mu\text{m}$ .

### - Impact d'une particule de 15 $\mu\text{m}$

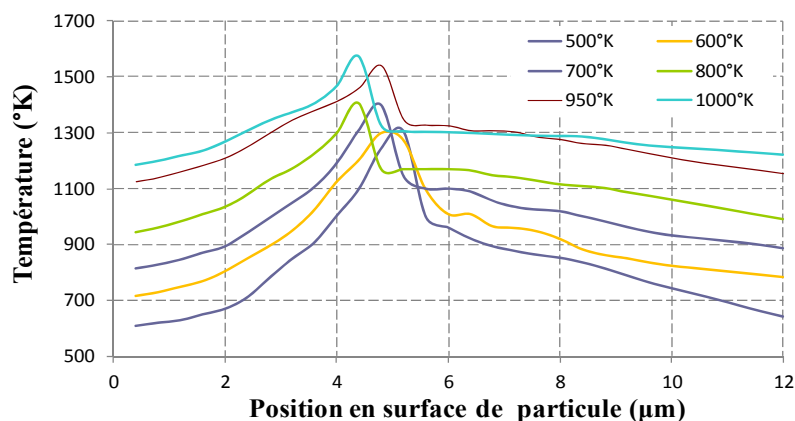


Figure A-9 : Evolution de la température d'interface pour différentes températures initiales de particule : particule de 15 $\mu\text{m}$ .

### Evolution de la température locale du substrat pour différentes températures initiales de particule

#### - Impact d'une particule de 150 $\mu\text{m}$

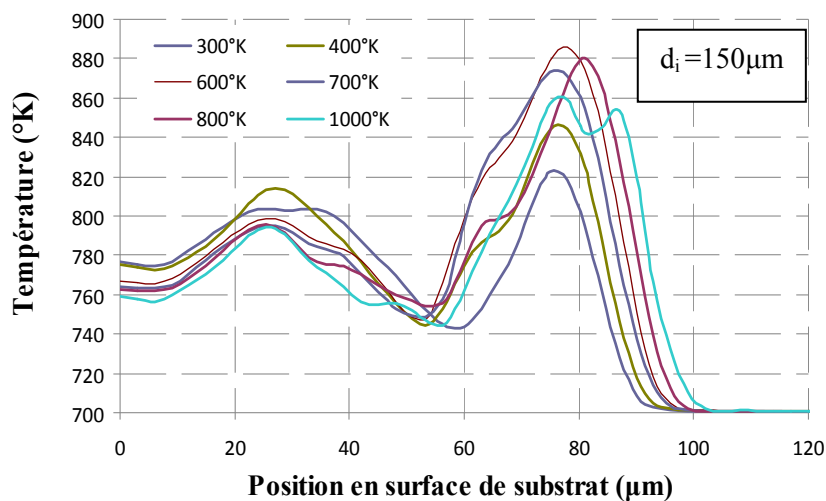


Figure A-10 : Evolution de la température d'interface pour différentes températures initiales de particule : particule de 150 $\mu\text{m}$ .

### - Impact d'une particule de 15 $\mu\text{m}$

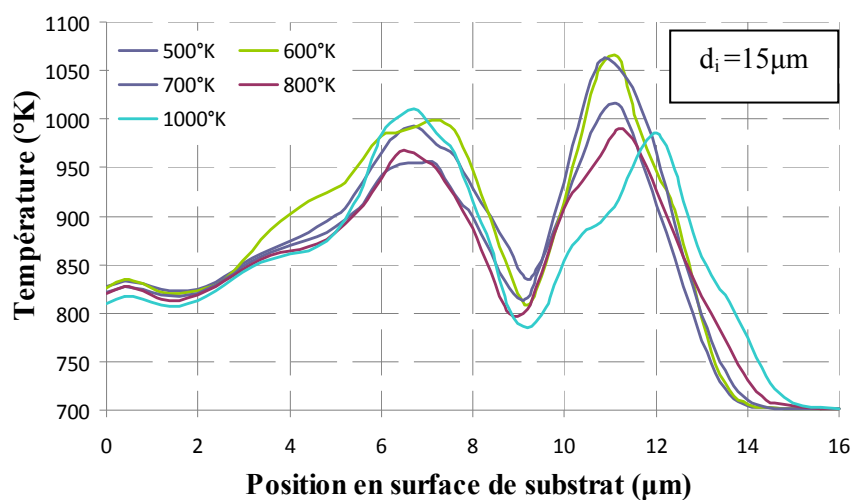


Figure A-11 : Evolution de la température d'interface pour différentes températures initiales de particule : particule de 15 $\mu\text{m}$ .

### Evolution de la température locale de la particule pour différentes températures initiales du substrat

#### - Impact d'une particule de 150 $\mu\text{m}$

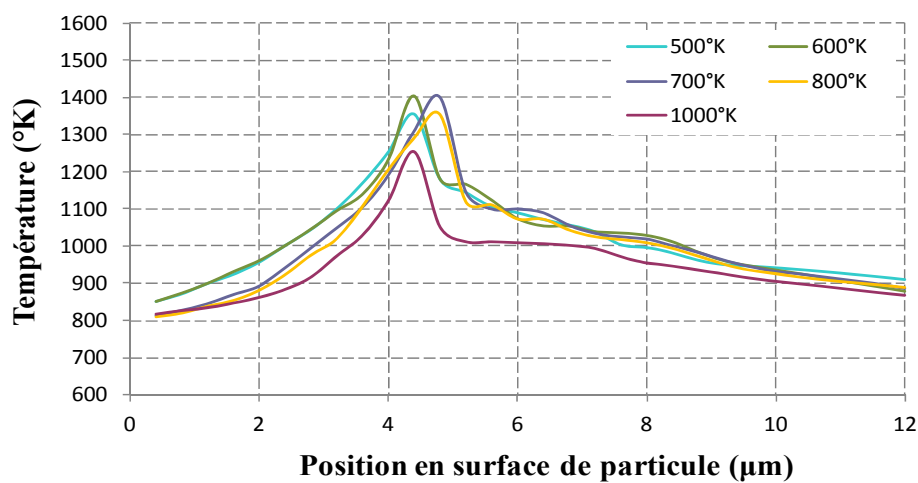


Figure A-12 : Evolution de la température d'interface pour différentes températures initiales du substrat : particule de 150 $\mu\text{m}$ .

### - Impact d'une particule de 15 $\mu$ m

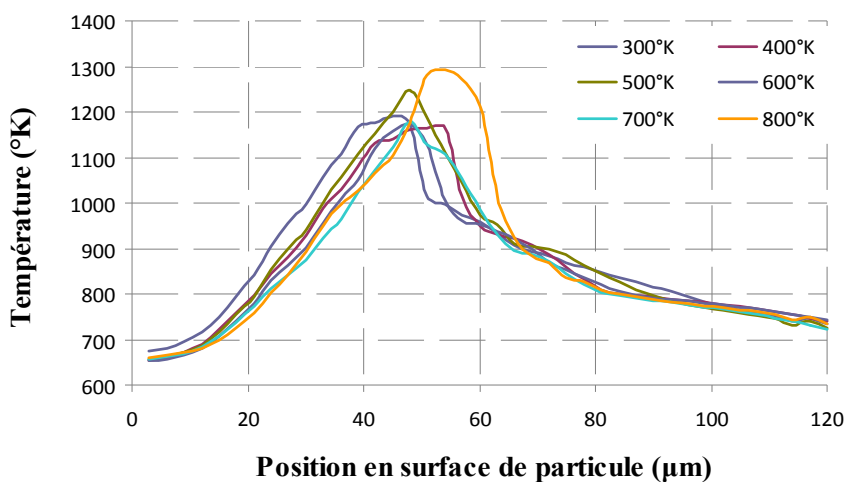


Figure A-13 : Evolution de la température d'interface pour différentes températures initiales du substrat : particule de 15 $\mu$ m.

### Evolution de la température locale du substrat pour différentes températures initiales de substrat

#### - Impact d'une particule de 150 $\mu$ m

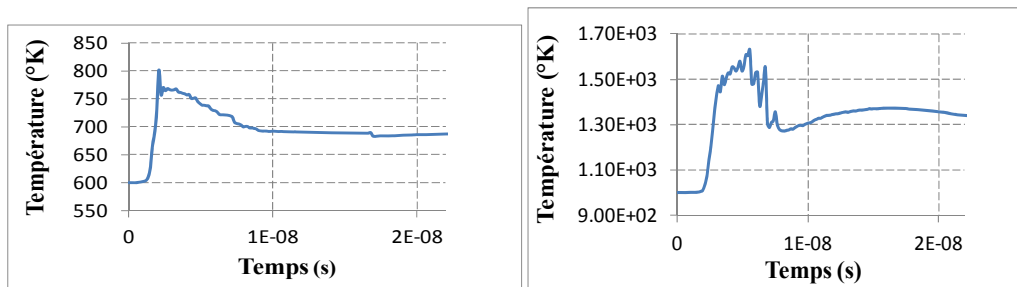
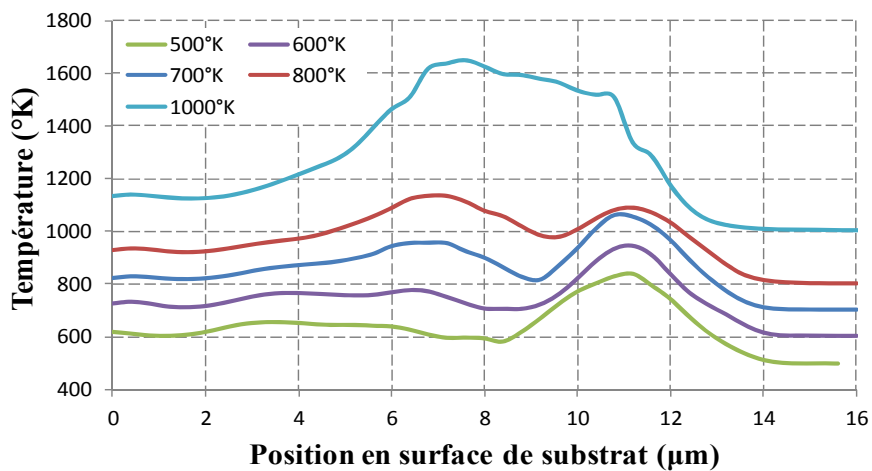


Figure A.14 : Température maximale de surface du substrat pour différentes températures initiales de substrat (A), suivi temporel du point situé à 7,2 $\mu$ m pour une température de substrat initiale de 600K (B) et de 1000K (C).

- Impact d'une particule de 15 $\mu\text{m}$

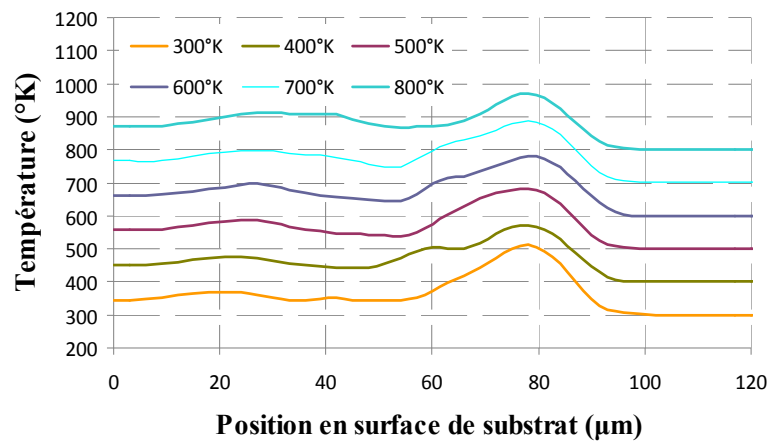


Figure A.15 : Température maximale de surface du substrat pour différentes températures initiales du substrat pour une particule de 15 $\mu\text{m}$ .

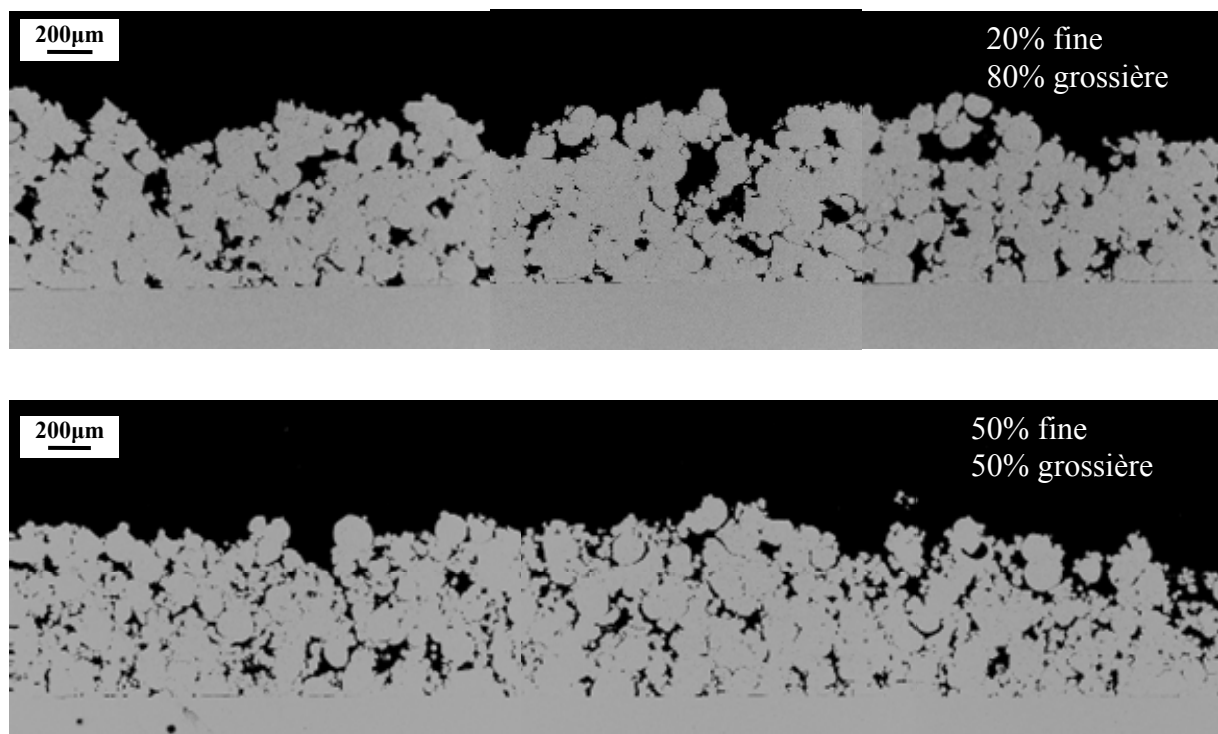


## Annexe 4 – Projection cold spray de mélange de poudre

Le domaine du biomédical demande une rugosité contrôlée des dépôts. Les nouvelles technologies de prothèses incluront également une porosité contrôlée. Par contrôlée, on entend satisfaire la dimension des dépôts avec les requis dimensionnels biomédicaux. La technologie des revêtements actuels est seulement fondée sur le critère de rugosité. La croissance osseuse sur une surface possédant un relief suffisant permet l'ancrage mécanique. La nouvelle génération de revêtements pour prothèses demandera la présence de pores. La croissance osseuse se fait alors à l'intérieur de ces pores et l'ancrage mécanique est assuré par une interphase et non simplement par une interface.

La difficulté avec l'emploi de particules grossières par projection thermique est de satisfaire la non percolation jusqu'à la surface du substrat. En effet, le TA6V contient des éléments nocifs pour le corps humain et le titane pur sert de couche de protection. L'idée d'un mélange de poudres fines et de poudres grossières est amenée pour satisfaire la présence de pores de fortes dimensions tout en évitant le contact direct du substrat avec son environnement.

La poudre fine et celle grossière sont mélangées grâce à l'emploi d'un turbulatur. Trois proportions différentes de poudres sont projetées à 3MPa/600°C (figure A.17).



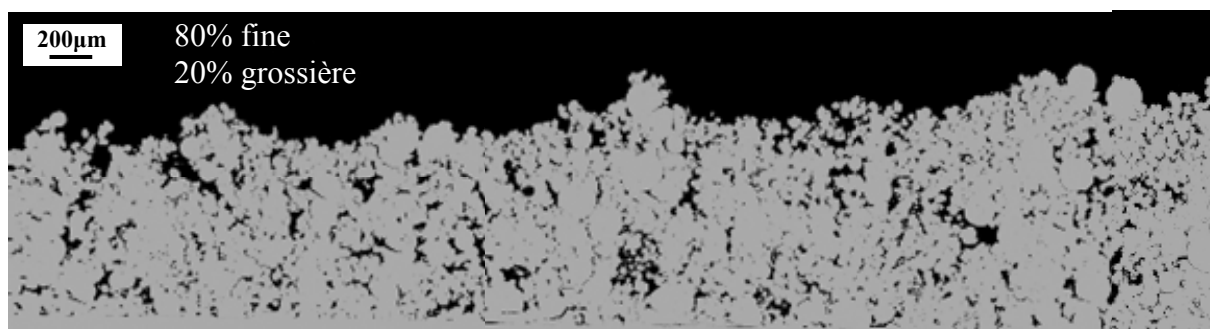


Figure A.16 : Micrographie MEB de dépôts issus de la projection de mélange de poudre fine et grossière. Proportion massique de 20% de fine et 80% de grossière (A), 50% de fine et 50% de grossière (B), 80% de fine et 20% de grossière (C).

Des essais d'adhérence ont été réalisés sur ces dépôts. Les différents mélanges donnent une adhérence relativement constante. Avec le mélange 20% de fine et 80% de grossière, celle-ci semble même supérieure, l'écart type élevé ne permettant pas de trancher. La présence de poudre fine même en proportion faible (20%) permettrait de conserver les propriétés d'adhérence de référence de celle-ci.

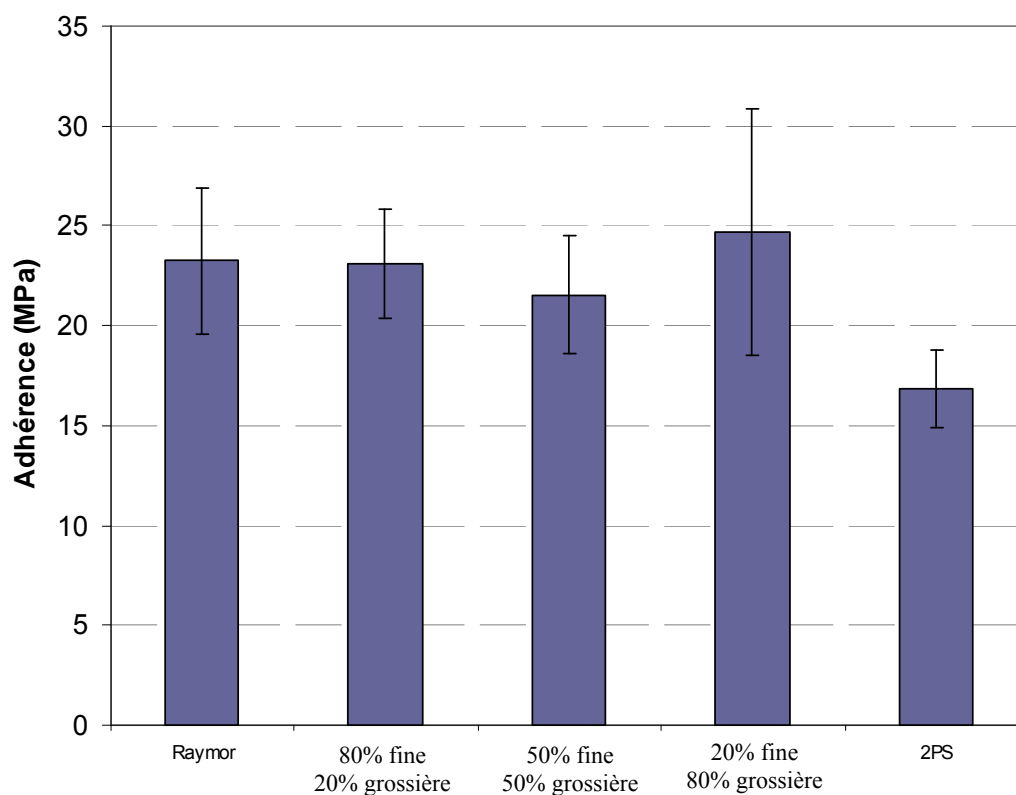


Figure A.17 : Adhérence par essai « plot-collé » des différents dépôts de titane.

## Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [AJD04] L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, G. Kim, J.M. Schoenung « Cold Spray Deposition of Nanocrystalline Aluminum Alloys ». Metallurgical and Materials Transactions A 36, issue 3, pp 657-666, 2005.
- [AND08] M. Andritschky, K. Pischow « Mass production of thick copper vacuum metalization on plastic parts ». Vacuum 82, issue 11, pp 1269-1273, 2008.
- [ASS03] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye « Bonding mechanism in cold gas spraying ». Acta Materialia 15, issue 15, pp 4379-4394, 2003.
- [BAR07] S. Barradas, V. Guipont, R. Molins, M. Jeandin, M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, M. Ducos « Laser Shock Flier Impact Simulation of Particle-Substrate Interactions in Cold Spray ». Journal of Thermal Spray Technology 16, issue 4, pp 548-556, 2007.
- [BAE08] G. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, K. Kang, C. Lee « General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings ». Acta Materialia 56, issue 17, p 4858-4868, 2008.
- [BEA03] S. Beauvais - Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris « Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma », 2003.
- [BEY99] R. Beydon - Thèse de Doctorat de l'université Paul Sabatier de Toulouse « Measurement of metallic coatings adhesion to fibre reinforced plastic materials » 1999.
- [BEY00] R. Beydon, G. Bernhart, Y. Segui « Measurement of metallic coatings adhesion to fibre reinforced plastic materials ». Surface and Coatings Technology 126, issue 1, pp 39-47, 2000.
- [BIN10] K. Binder, J. Gottschalk, M. Kollenda, F. Gärtner, T. Klassen « Influence of impact angle and gas temperature on mechanical properties of titanium cold spray deposits ». Journal of Thermal Spray Technology 20, issue 1-2, pp 234-242, 2011.
- [BOL01] A.V. Bolesta, V.M. Fomin, M.R. Sharafutdinov, B.P. Tolochko « Investigation of interface boundary occurring during cold gas-dynamic spraying of metallic particles ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 470, issues 1-2, pp 249-252, 2001.
- [BOL10] E. Boller, P. Tafforeau, W. Ludwig, L. Helfen, T. Weitkamp, L. Salvo, P. Cloetens, J. Baruche « Techniques d'imagerie pour la caractérisation 3D des matériaux à l'ESRF ». Matériaux 2010 -18-22 octobre 2010- Nantes.
- [BOR03] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, H. Kreye « Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings ». Journal of Applied Physics 93(12), 2003.
- [BRA99] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer handbook, 4ème ed., J. Wiley, 1999.
- [BRA09] M. Bray, A. Cockburn, W. O'Neill « The laser-assisted Cold Spray process and deposit characterization ». Surface and Coatings Technology 203, issue 19, pp 2851-2857, 2009.
- [BUL05] S.J. Bull, E.G. Berasetegui « An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing ». Tribology International 39, issue 2, pp 99-114, 2006.

- [BUR06] I. Burlacov, J. Jirkovsky, L. Kavan, R. Ballhorn, R.B. Heimann « Cold gas dynamic spraying (CGDS) of TiO<sub>2</sub> (anatase) powders onto poly(sulfone) substrates: microstructural characterisation and photocatalytic efficiency ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187, issue 2-3, pp 285-292, 2007.
- [C633] Standart ASTM C633 « Test Method for Adhesion or Coating Strength of Thermal Spray Coatings». ASTM International, 2008.
- [CGT] Site internet CGT – Site dorénavant non accessible.
- [CHA05] V. K. Champagne, D. Helfritch, P. Leyman, S. Grendahl, B. Klotz « Interface Material Mixing Formed by the Deposition of Copper on Aluminum by Means of the Cold Spray Process ». *Journal of Thermal Spray Technology* 14(3), pp 330-334, 2005.
- [CHA96] Jacques CHATELET - Systèmes optroniques semi-actifs - Application du laser à la granulométrie - Techniques de l'Ingénieur – e4410, 1996.
- [CHA98] Chase, M.W., Jr., *NIST-JANAF "Thermochemical Tables"*, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1-1951, 1998.
- [CHA07] V.K. Champagne « The cold spray materials deposition process Fundamentals and applications » Edited by Victor K. Champagne, published 2007, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.
- [CHR10] R.R. Chromik, D. Goldbaum, J.M. Shockley, S. Yue, E. Irissou, J.G. Legoux, N.X. Randall « Modified ball bond shear test for determination of adhesion strength of cold spray splats ». *Surface and Coatings Technology* 205, issue 5, pp 1409-1414, 2010.
- [CHR110] D.K. Christoulis, S. Guetta, V. Guipont, M. Jeandin « The Influence of the Substrate on the Deposition of Cold-Sprayed Titanium: An Experimental and Numerical Study ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, issue 3, pp 523-533, 2011.
- [CIN13] N. Cinca, J.M. Rebled, S. Estradé, F. Peire, J. Fernandez, J.M. Guilemany « Influence of the particle morphology on the Cold Gas Spray deposition behaviour of titanium on aluminium light alloys ». *Journal of Alloys and Compound* 554, pp 89-96, 2013.
- [CIZ12] J. Cizek, O. Kovarik, J. Siegl, K.A.Khor, I. Dlouhy « Influence of plasma and cold spray deposited Ti Layers on high-cycle fatigue properties of Ti6Al4V substrates ». *Surface and Coatings Technology* 217, pp 23-33, 2013.
- [COG05] J.Y. Cognard, P. Davies, B. Gineste, L. Sohier « Development of an improved adhesive test method for composite assembly design ». *Composite Science and technology*, 65: 359-68, 2005.
- [COG08] J.Y. Cognard, R. Créac'hades, L. Sohier, P. Davies « Analysis of the nonlinear behavior of adhesives in bonded assemblies—Comparison of TAST and Arcan tests ». *Int. J. Adhes.*, 28, 393-404, 2008.
- [COL00] M.Colombié et coll. – Matériaux industriels, Matériaux métalliques – Dunod – 2000.
- [COS10] S. Costil, S. Lukat, C. Verdy, C. Coddet « Influence of the surface state on the adherence of the coating: case of an alumina coating plasma sprayed on SiC composites ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, issue 1-2, pp 68-75, 2011.

- [COU13] S.I. Kim, Y. Lee, S.M. Byon « Study on constitutive relation of AISI 4140 steel subject to large strain at elevated temperatures ». *Journal of Materials Processing Technology* 140, issues 1-3, pp 84-89, 2003.
- [DAL09] S. Dalbin et N. Pommier « Métallisation des plastiques - Préparation par voie chimique » *Technique de l'ingénieur m1550*, 2009.
- [DAN09] Y. Danlos - Thèse de Doctorat de l'université de Belfort-Montbéliard « Etude de l'association laser-projection thermique pour l'optimisation de revêtements », 2009.
- [DAR03] E. Darque-Ceretti, E. Felder, « Adhésion et adhérence », *Science et technique de l'ingénieur – CNRS Editions*, Paris, 2003.
- [DAY05] J. Day, X. Huang, N.L. Richards « Examination of a grit-blasting process for thermal spraying using statistical methods ». *Journal of Thermal Spray Technology* 14, issue 4, pp 471-479, 2005.
- [DEM12] C. Demian, S. Costil, P. Sallamand, A. Soveja, H. Liao, S. Mattei « Laser densification of organic coating: Effect of laser wavelength, operating parameters and substrate properties ». *Surface and Coatings Technology* 206, pp 3526-3533, 2012.
- [DES13] L.L. Descurninges. Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris « Influence de l'oxydation des particules de poudres de tantale sur les propriétés des dépôts cold spray », 2013.
- [DON00] M.J. Donachie Jr. *Titanium – A technical Guide- Second Edition – ASM International*, 2000.
- [DUC11] M. Ducos, M. Jeandin, A. Guise, G. Ezo'o, G. Montavon, I. Smurov, L. Bianchi « Les possibilités du cold spray en France ». *Traitement et Matériaux*, n°0411, 2011.
- [DYK98] R.C. Dykhuizen, M.F. Smith « Gas Dynamic principles of cold spray ». *Journal of Thermal Spray Technology* 7, issue 2, pp 205-212, 1998.
- [ESRF] Site internet de l'ESRF, section « Synchrotron-radiation Computed Laminography ». [http://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight37laminography/index\\_html](http://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight37laminography/index_html)
- [FUK06] H. Fukanuma, N. Ohno, B. Sun, R. Huang « In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray ». *Surface and Coatings Technology* 201, issue 5, pp 1935-1941, 2006.
- [FRO82] H.J. Frost, M.F. Ashby « Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics ». Pergamon Press, 1982.
- [GAN12] A. Ganesan, J. Affi, M. Yamada, M. Fukumoto « Bonding behavior studies of cold sprayed copper coating on the PVC polymer substrate ». *Surface and Coatings Technology* 207, pp 262-269, 2012.
- [GAR13] M. Gardon, A. Latorre, M. Torrell, S. Dosta, J. Fernandez, J.M. Guilemany « Cold gas spray titanium coatings onto a biocompatible polymer ». *Materials Letters* 106, pp 97-99, 2013.
- [GET12] H. Getu, J.K. Spelt, M. Papini « Conditions leading to the embedding of angular and spherical particules during the solid particules erosion of polymers ». *Wear* 292-293 pp.159-168, 2012.



- [GIL99] D.L. Gilmore, R.C. Dykhuizen, R.A. Neiser, M.F. Smith, T.J. Roemer « Particle Velocity and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process ». *Journal of Thermal Spray Technology* 8, issue 4, pp 576-582, 1999.
- [GOL11-A] D. Goldbaum, R.R. Chromik, S. Ye, E.Irissou, J.G. Legoux « Mechanical property mapping of cold sprayed Ti splats and coatings ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, issue 3, pp 486-496, 2011.
- [GOL11-B] D. Goldbaum, J.M., Shockley, R.R. Chromik, A. Rezaeian, S. Yue, J.G. Legoux, E. Irissou « The Effect of Deposition Conditions on Adhesion Strength of Ti and Ti6Al4V Cold Spray Splats ». *Journal of Thermal Spray Technology* 21, issue 2, pp 288-303, 2012.
- [GON07] E.S. Gonçalves, L. Poulsen, P.R. Ogilby « Mechanism of the temperature-dependant degradation of polyamide 66 films exposed to water ». *Polymer Degradation and Stability* 11, issue 11, pp 1977-1985, 2007.
- [GRU03-A] M. Grujicic, C.L. Zhao, C. Tong, W.S. DeRosset, D. Helfritch « Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process ». *Materials Science and Engineering* 368, pp 222-230, 2003.
- [GRU03-B] M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, 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, issue 3, pp 211-227, 2003.
- [GRU04] M. Grujicic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfritch « Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process ». *Materials & Design* 25, issue 8, pp 681-688, 2004.
- [GUA11] S. Guanhong, H. Xiaodong, J. Jiuxing, S. Yue « Parametric study of Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coatings deposited by air plasma spray onto polymer substrate ». *Applied Surface Science* 257, issue 17, pp 7864-7870, 2011.
- [GUE09] S.Guetta, M.H. Berger, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, M. Boustie, Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, K. Ogawa « Influence of particle velocity on adhesion of cold sprayed splats ». *Journal of Thermal Spray Technology* 18, issue 3, pp 331-342, 2009.
- [GUE10] D.K. Christoulis, S. Guetta, V. Guipont, M. Jeandin « The Influence of the Substrate on the Deposition of Cold-Sprayed Titanium: An Experimental and Numerical Study ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, issue 3, pp 523-533, 2011.
- [HEL06] D. Helfritch, V. Champagne « Optimal Particle Size for the Cold Spray Process ». *Proceedings of the 2006 ITSC, Seattle, Washington, USA.*
- [HOL91] T.J. Holmquist and G.R. Johnson. Determination of constants and comparison of results for various constitutive models». *Journal de Physique IV*, 1(3) :C3.853–C3.860, 1991
- [HUB98] H. Hubert. Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris « Métallisation d'un polymère thermoplastique par projection thermique: étude des interactions entre le plasma, les particules projetées et le substrat dans le cas de dépôt d'aluminium sur polyéthylène téréphtalate (PET) », 1998.
- [HUS08] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway, D. Zhang « Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components ». *Journal of Thermal Spray Technology* 18, issue 3, pp 364-379, 2009.

- [HUS11] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway « Impact phenomena in cold spraying of titanium onto various ferrous alloys» *Surface and Coatings Technology* 205, issue 21-22, pp 5021 – 5027, 2011.
- [ICH07] Y. Ichikawa – Thesis Tohoku University, Department of Mechanical Systems and Design « Elucidation of deposition mechanisms of cold-gas-Dynamic-Sprayed MCrAlY Coatings focused on nano-structure», 2007.
- [IRI08] E. Irissou, J.G. Legoux, A.N. Ryabinin, B. Jodoin, C. Moreau « Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property ». *Journal of Thermal Spray Technology* 17, issue 4, pp 495-516, 2008.
- [JEU08] P.P. Jeunechamps – Thèse de Doctorat de l'Université de Liège « Simulation numérique, à l'aide d'algorithmes thermomécaniques implicites, de matériaux endommageables pouvant subir de grandes vitesses de déformation », 2008.
- [JOD05] B. Jodoin, F. Raletz, M. Vardelle « Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method ». *Surface and Coatings Technology* 200, issue 14-15, pp 4424-4432, 2006.
- [JOH83] G.R. Johnson, W.H. Cook « A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures ». *Proceedings of the seventh International Symposium on Ballistics*, pp. 541-547, The Hague, Netherlands, 1983.
- [KAI07] T. Kairet - Thèse de Doctorat de l'université libre de Bruxelles « A contribution to the study of cold gas dynamic spraying of copper : influence of the powder characteristics on the mechanical properties of the coating », 2007.
- [KIM08-A] K.H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda « Thermal softening effect on the deposition efficiency and microstructure of warm sprayed metallic powder », *Scripta Materialia* 60, issue 8, pp 710-713, 2008.
- [KIM08-B] K.H. Kim, M. Watanabe, J. Kawakita, S. Kuroda « Grain refinement in a single titanium powder particle impacted at high velocity ». *Scripta Materialia* 59, issue 7, pp 768-771, 2008.
- [KIM09] K. Kim, M. Watanabe, K. Mitsuishi, K. Iakoubovskii, and S.Kuroda « Impact Bonding and Rebounding Between Kinetically Sprayed Titanium Particle and Steel Substrate Revealed by High-Resolution Electron Microscopy », *J. Phys. D Appl. Phys.* 42(6), pp 65304-65308, 2009.
- [KIM09-B] H.K. Kim, M. Watanabe, J. Kawakita, S. Kuroda « Effects of temperature of in-flight particles on bonding and microstructure in warm-sprayed titanium deposits », *Journal of Thermal Spray Technology* 18, issue 3, pp 392-400, 2009.
- [KIM10-A] K.H. Kim, M. Watanabe, S. Kuroda « Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity ». *Surface and Coating Technology* 204 (14), pp 2175-2180, 2010.
- [KIM10-B] K.H. Kim, S. Kuroda, M. Watanabe « Microstructural development and deposition behaviour of titanium powder particules in warm spraying process: from single splat to coating » *Journal of Thermal Spray Technology* 19, issue 6, pp 1244-1254, 2010.
- [KIN87] A.J. Kinloch « Adhesion and adhesive ». *Science and technology* – Chapman and Hall, 1987.

- [KING09] P.C. King, G. Bae, S.H. Zahiri, M. Jahedi, C. Lee « An Experimental and Finite Element Study of Cold Spray Copper Impact onto Two Aluminum Substrates ». *Journal of Thermal Spray Technology* 19, issue 3, pp 620-634, 2010.
- [KING12] P.C. King, A.J. Poole, S. Horne, R. Nys, S. Gulizia, M.Z. Jahedi « Embedment of copper particles into polymers by cold spray ». *Surface and Coatings Technology* 216, pp 60-67, 2013.
- [KING14] P.C. King, C. Busch, T. Kittel-Sherri, M. Jahedi, S. Gulizia « Interface melding in cold spray titanium particle impact ». *Surface and Coatings Technology* 239, pp 191-199, 2014.
- [KLI05] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, M. Rein « Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena ». *Aerospace Science and Technology* 9, issue 7, pp 582-591, 2005.
- [KLI10] J.O. Kliemann, H. Gutzmann, F. Gärtner, H. Hübner, C. Borchers, T. Klassen « Formation of cold sprayed ceramic titanium dioxide layers on metal surfaces ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, issue 1-2, pp 292-298, 2011.
- [KUM09] S. Kumar, G. Bae, C. Lee « Deposition characteristics of copper particles on roughened substrates through kinetic spraying ». *Applied Surface Science* 255, issue 6, pp 3472-3479, 2009.
- [LAM10] A. Lamraoui, S. Costil, C. Langlade, C. Coddet « Laser surface texturing (LST) treatment before thermal spraying: a new process to improve the substrate-coating adherence ». *Surface and Coatings Technology* 205, supplement 1, pp S164-S167, 2010.
- [LAM11] A. Lamraoui - Thèse de Doctorat de l'université de Belfort-Montbéliard « Traitement de surface par texturation laser : une alternative "propre" de préparation de surface pour la projection thermique ? », 2011.
- [LEE05] H.Y. Lee, S.H. Jung, S.Y. Lee, Y.H. You, K.H. Ko « Correlation between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and interface of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by cold spray ». *Applied Surface Science* 252, issue 5, pp 1891-1898, 2005.
- [LEE07] J. Lee, S. Shin, H.J. Kim, C. Lee « Effect of gas temperature on critical velocity and deposition characteristics ». *Applied Surface Science* 253, issue 7, pp3512-3520, 2007.
- [LEG07] J.G. Legoux, E. Irissou, C. Moreau « Effect of substrate temperature on the formation mechanism of cold sprayed aluminium, zinc and tin coating », *Journal of Thermal Spray Technology* 16, issue 5-6, pp 619-626, 2007.
- [Li03] C.J Li, W.Y. Li « Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying », *Surface and Coatings Technology* 167, issue 2-3, pp 278-283, 2003.
- [LI06] W.-Y. Li, H. Liao, C.-J. Li, G. Li, C. Coddet, X. Wang « On high velocity impact of micro-sized metallic particles in cold spraying ». *Applied Surface Science* 253, issue 5, pp 2852-2862, 2006.
- [LI07-A] W.-Y. Li, H. Liao, C.-J. Li, H.-S. Bang, C. Coddet « Numerical simulation of deformation behaviour of Al particles impacting on Al substrate and effect of surface oxide films on interfacial bonding in cold spraying ». *Applied Surface Science* 253, issue 11, pp 5084-5091, 2007.

- [LI07-B] W.-Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, G. Zhang, H.L. Liao, C.-J. Li, C. Coddet « Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying ». *Materials & Design* 29, issue 2, pp 297-304, 2008.
- [Li09] W.Y. Li, C.Z. Zhang, C.J. Li, H. Liao « Modeling aspects of high velocity impact of particles in cold spraying by explicit finite element analysis », *Journal of Thermal Spray Technology* 18, issue 5-6, pp 921-933, 2009.
- [LUP10] R. Lupoi, W. O'Neill « Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray ». *Surface and Coatings Technology* 205, issue 7, pp 2167-2173, 2010.
- [MAR03] A. Marcellan. Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des Mines de Paris « Microstructure, micromécanismes et comportement à la rupture de fibres PA6,6 ». 2003.
- [MAR06] T. Marrocco, D.G. McCartney, P.H. Shipway, A.J. Sturgeon « Production of titanium deposits by cold gas dynamic spray: numerical modeling and experimental characterization », *Journal of Thermal Spray Technology* 15, issue 2, pp 263-272, 2006.
- [MEH07] H. Mehrer – Diffusion in solids, Fundamental, Methods, Materials, Diffusion-controlled processes – Springer series in Solid-State Science, 2007.
- [MEY01] H.W. Meyer Jr, D.S. Kleponis « Modeling the high strain rate behaviour of titanium undergoing ballistic impact », *International Journal of Impact Engineering* 26, issues 1-10, pp 509-521, 2001.
- [MEY02] M.A Meyers, D.J. Benson, O. Vöhringer, B.K. Kad, Q. Xue, H.-H Fu « Constitutive description of dynamic deformation: physically-based mechanisms », *Materials Science and Engineering* 332, issues 1-2, pp 194-216, 2002.
- [MIT95] K.L. Mittal – « Adhesion Measurement of films and coatings », ed. K.L. Mittal, 1995.
- [NES97] V.F. Nesterenko, M.A. Meyers, J.C. LaSalvia, M.P. Bondar, Y.J. Chen, Y.L. Lukyanov « Shear localization and recrystallization in high-strain, high-strain-rate deformation of tantalum ». *Materials Science and Engineering: A* 229, issues 1-2, pp 23-41, 1997.
- [NII07] M. Niinomi « Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications ». *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 1 (1), pp 30-42, 2008.
- [NOV04] K. Binder, J. Gottschalk, M. Kollenda, F. Gärtner, T. Klassen « Influence of Impact Angle and Gas Temperature on Mechanical Properties of Titanium Cold Spray Deposits ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, issue 1-2, pp 234-242, 2011.
- [OGA08] K. Ogawa, K. Ito, K. Ichikawa, S. Ohno, N. Onda « Characterization of low-pressure cold-sprayed aluminium coatings ». *Journal of Thermal Spray Technology* 17, issue 5-6, pp 728-735, 2008.
- [PAP07] A. Papyrin et al. « Cold Spray Technology ». Ed. Elsevier, Kidlington, 328p, 2007.
- [PAT07] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, W. O'Neill « Standoff distance and bow shock phenomena in the cold spray process ». *Surface and Coatings Technology* 202, issue 8, pp 1443-1454, 2008.
- [PET03] S. PETIT-BOILEAU. Thèse de Doctorat de l'université Paris 6 « Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre », 2003.

- [PHA12] T.-D. Phan, S.H. Zahiri, S.H. Masood, M. Jahedi « Finite Element Analysis of Cooling Time and Residual Strains in Cold Spray Deposited Titanium Particles ». *Engineering and Technology* 68, pp 1764-1768, August 2012.
- [PHA10] T.D. Phan, S. H. Masood, M.Z. Jahedi, S. Zahiri « Residual Stresses in cold spray process using finite element analysis ». *Materials Science Forum* 654-656, pp 1642-1645, 2010.
- [POI12] D. Poirier, E. Irissou, J.G. Legoux « A laser thermal cycling rig as a new method to characterize the evolution of coating adhesion under thermal cycle ». *Proceedings of the ITSC* pp 137-142, 2012.
- [PRA98] Y.V.R.K. Prasad, T. Seshachayulu « Processing maps for hot working of titanium alloys ». *Materials Science and Engineering: A* 243, issue 1-2, pp 82-88, 1998.
- [ROL10] G. Rolland – Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris « Elaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid (cold spray) : application aux contacts électriques », 2010.
- [SCH06] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye « Development of a generalized parameter window for cold spray deposition ». *Acta Materialia* 54, issue 3, pp 729-742, 2006.
- [SCH09] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen « From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying ». *Journal of Thermal Spray Technology* 18, issue 5-6, pp 794-808, 2009.
- [SHI06] S. Shin, S. Yoon, Y. Kim, C. Lee « Effect of particle parameters on the deposition characteristics of a hard/soft-particles composite in kinetic spraying ». *Surface and Coatings Technology* 201, issue 6, pp 3457-3461, 2006.
- [SHU13] Y. Shuo, X. Wang, X. Suo, H. Liao, Z. Guo, W. Li, C. Coddet « Deposition behavior of thermally softened copper particles in cold spraying ». *Acta Materialia* 6, issue 14, pp 5105-5118, 2013.
- [SOV09] A. Sova, A. Papyrin, I. Smurov « Influence of Ceramic Powder Size on Process of Cermet Coating Formation by Cold Spray ». *Journal of Thermal Spray Technology* 18, issue 4, pp 633-641, 2009.
- [SOV13-A] A. Sova, A. Okunkova, S. Grigoriev, I. Smurov « Velocity of the particles accelerated by a cold spray micronozzle: experimental measurements and numerical simulation ». *Journal of Thermal Spray Technology* 22, issue 1, pp 75-80, 2013.
- [SOV13-B] A. Sova, S. Klinkov, V. Kosarev, N. Ryashin, I. Smurov « Preliminary study on deposition of aluminium and copper powders by cold spray micronozzle using helium ». *Surface and Coatings Technology* 220, pp-98-101, 2013.
- [SPE11] K. Spencer, M.-X. Zhang « Optimisation of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions ». *Surface and Coatings Technology* 205, issues 21-22, pp 5135-5140, 2011.
- [SPE12] K. Spencer, V. Luzin, N. Matthews, M.-X. Zhang « Residual stresses in cold spray Al coatings: The effect of alloying and of process parameters ». *Surface and Coatings Technology* 206, issues 19-20, pp 4249-4255, 2012.

- [STO01] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H.J. Richter « An Analysis of the Cold Spray Process and its Coatings ». *Journal of Thermal Spray Technology* 11, issue 4, pp 542-550, 2002.
- [STU06] A. Sturgeon, B. Dunn, S. Celotto, B. O'Neill « Cold sprayed coatings for polymer composite substrates ». *Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE*, Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, September 2006).
- [SUO12] X.-K. Suo, M. Yu, M.P. Planche, H. Liao « Effect of substrate preheating on bonding strength of cold-sprayed Mg coatings ». *Proceedings from ITSC*, May 21-24, Houston, Texas, USA, 2012.
- [TRA04] S. Tran-Cong, M. Gay, E. E. Michaelides « Drag coefficient of irregularly shaped particles ». *Powder Tech.* 139, pp 21-32, 2004.
- [TOK96] A.O. Tokarev « Structure of aluminium powder coatings prepared by cold gas dynamic spraying ». *Metal Science and Heat Treatment* 38, issue 3, pp 136-139, 1996.
- [ULI10] V. Ulianitsky, A. Shtertser, S. Zlobin, I. Smurov « Metallization of Plastics by Detonation Spraying, *Proc. of the 10th EPNM*, Bechichi, Montenegro, 2010.
- [VER01] M. Verdier – Thèse de doctorat de l'Université de Franche-comté « Caractérisation et développement du procédé Protal (le couplage d'un laser impulsif et d'une torche de projection thermique pour un procédé de traitement de surface efficace et respectueux de l'environnement) », 2001.
- [VOY08] J. Voyer, P. Schulz, M. Schreiber « Electrically Conductive Flame Sprayed Aluminum Coatings on Textile Substrates ». *Journal of Thermal Spray Technology* 17, issue 5-6, pp 818-823, 2008.
- [VLC05] J. Vlcek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider « A Systematic Approach to Material Eligibility for the Cold-Spray Process ». *Journal of Thermal Spray Technology* 14, issue 1, pp 125-133, 2005.
- [WAN10] Q. Wang, K. Spencer, N. Birbilis, M-X Zhang « The influence of ceramic particles on bond strength of cold spray composite coatings on AZ91 alloy substrate ». *Surface and Coatings Technology* 205, issue 1, pp 50-56, 2010.
- [WAN11] Q. Wang, N. Birbilis, M-X Zhang « Interfacial structure between particles in an aluminum deposit produced by cold spray ». *Materials Letters* 65, issue 11, pp 1576-1578, 2011.
- [WAT13] Y. Watanabe, Y. Ichikawa, I. Nonaka, H. Miura « Characterization of Cold-Sprayed Copper Coatings with New Evaluation Parameter of EBSD Method ». *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, May 13-15, Busan, Republic of Korea, 2013.
- [WEI95] H. Weiss « Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment ». *Surface and Coating Technology* 71, issue 2, pp 201-207, 1995.
- [XIO09] Y. Xiong, G. Bae, X. Xiong, C. Lee « The Effects of Successive Impacts and Cold Welds on the Deposition Onset of Cold Spray Coatings ». *Journal of Thermal Spray Technology* 19, issue 3, pp 575-585, 2010.
- [WEI99] I. Weiss, S.L. Semiatin « Thermomechanical processing of alpha titanium alloys – an overview ». *Materials Science and Engineering: A* 263, issue 2, pp 243-256, 1999.



- [WON10] W. Wong, A. Rezaeian, E. Irissou, J.G. Legoux, S. Yue « Cold Spray Characteristics of Commercially Pure Ti and Ti-6Al-4V ». *Advanced Materials Research* 639, pp89-91, 2010.
- [WON11] W. Wong, E. Irissou, A. Ryabinin, J.-G. Legoux, and S. Yue « Influence of Helium and Nitrogen Gases on the Properties of Cold Gas Dynamic Sprayed Pure Titanium Coatings », *J. Therm. Spray Technol.*, 20(1), p 213-226, 2011.
- [WON13] W. Wong, P. Vo, E. Irissou, A.N. Ryabinin, J.-G. Legoux, S. Yue « Effect of Particle Morphology and Size Distribution on Cold-Sprayed Pure Titanium Coatings ». *Journal of Thermal Spray Technology* 22, issue 7, pp 1140-1153, 2013.
- [WU05] J. Wu, H. Fang, S. Yoon, H.J. Kim, C. Lee « The rebound phenomenon in kinetic spraying deposition ». *Scripta Materialia* 54, issue 4, pp 665-669, 2006.
- [WU05-b] J. Wu, H. Fang, S. Yoon, H. Kim, C. Lee « Measurement of particle velocity and characterization of deposition in aluminum alloy kinetic spraying process ». *Applied Surface Science* 252, issue 5, pp 1368-1377, 2005.
- [XU06] Y. Xu, I.M. Hutchings « Cold spray deposition of thermoplastic powder ». *Surface and Coatings Technology* 201, issue 6, pp 3044-3050, 2006.
- [YIN11] S. Yin, X. Wang, W. Li, X. Guo « Examination on Substrate Preheating Process in Cold Gas Dynamic Spraying ». *Journal of Thermal Spray Technology* 20, issue 4, pp 852-859, 2011.
- [YIN12] S. Yin, X. Wang, W. Li, H. Liao, H. Jie « Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle ». *Applied Surface Science* 259, pp 294-300, 2012.
- [YIN13] S. Yin, X. Wang, X. Suo, H. Liao, Z. Guo, W. Li, C. Coddet « Deposition behaviour of thermally softened copper particles in cold spraying ». *Acta Materialia* 61, issue 14, pp 5105-5118, 2013.
- [ZAH06] S.H. Zahiri, C.I. Antonio, M. Jahedi « Elimination of porosity in directly fabricated titanium via cold gas dynamic spraying ». *Journal of Materials Processing Technology* 209, issue 2, pp 922-929, 2009.
- [ZAH08] S.H. Zahiri, D. Fraser, M. Jahedi « Recrystallization of Cold Spray-Fabricated CP Titanium Structures ». *Journal of Thermal Spray Technology* 18, issue 1, pp 16-22, 2009.
- [ZAH09] D. Zhang, P.H. Shipway, D.G. McCartney « Cold Gas Dynamic Spraying of aluminium: The role of substrate characteristics in deposit formation ». *Journal of Thermal Spray Technology* 14, issue 1, pp 109-116, 2005.
- [ZAH09-B] S. H. Zahiri, C.I. Antonio, M. Jahedi « Elimination of porosity in directly fabricated titanium via cold gas dynamic spraying ». *Journal of Materials Processing Technology* 209, issue 2, pp 922-929, 2009.
- [ZHA04] D. Zhang, P.H. Shipway, D.G. McCartney « Cold Gas dynamic spraying of aluminium : the role of substrate characteristics in deposit formation ». *Journal of Thermal Spray Technology* 14, issue 1, pp 109-116, 2005.
- [ZHO11] X.L. Zhou, A.F. Chen, J.C. Liu, X.K. Wu, J.S. Zhang « Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray ». *Surface and Coatings Technology* 206, issue 1, pp 132-136, 2011.

[ZIE13] C.W. Ziemian, M.M. Sharma, B.D. Bouffard, T. Nissley, T.J. Eden « Effect of substrate surface roughening and cold spray coating on the fatigue life of AA2024 specimens ». *Materials & Design* 54, pp 212-221, 2014.

[ZOU09] Y. Zou, W.Q. Irissou, J.G Legoux, S. Yue, J.A. Szpunar « Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial region of cold sprayed nickel coating: Electron backscatter diffraction characterization ». *Scripta Materialia* 61, issue 9, pp 899-902, 2009.

## Publications

### Publications avec comité de relecture

D.Giraud, F. Delloro, F. Borit, M. Jeandin, C. Correia, "Experimental and numerical analysis of titanium particle impact onto a Ti-6Al-4V substrate in cold spray". Pour être soumis à publication dans **Journal of Thermal Spray Technology**, en préparation, (2014).

D.Giraud, M.H. Berger, M. Jeandin, G. Colonges "TEM study of cold sprayed titanium particle bonding onto Ti-6Al-4V". Pour être soumis à publication dans **Surface and Coatings Technology**, en préparation, (2014).

D.Giraud, F. N'Guyen, M. Jeandin, J.M. Malhaire "Study of mechanical anchoring and low cohesion zone induced by polymer metallization. Application to aluminum coating onto PA6,6". Pour être soumis à publication dans **Journal of Thermal Spray Technology**, en préparation, (2014).

### Actes de congrès avec comité de relecture

D. Giraud, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, J.M. Malhaire « Metallization of a polymer using cold spray: Application to aluminum coating of Polyamide 66 ». Proceedings of ITSC (International Thermal Spray Conference), Houston, USA, May 21-24, 2012.

### Brevet

Brevet FR2995323 : Process of formation of a metal coating on a surface of a thermoplastic substrate, and composite material corresponding. MALHAIRE/JEANDIN/GIRAUD











## **Etude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes « Aluminium/Polyamide 6,6 » et « Titane/TA6V »**

**RESUME :** La projection thermique cold spray consiste en l'envol de poudres à haute vitesse sur une cible : le substrat. Leur adhérence et leur accumulation mène à des revêtements plus ou moins denses, utilisés dans le domaine automobile, biomédical, etc. La première étape de construction du dépôt passe par un contact entre la poudre et le substrat. Il est admis que la liaison créée est mécanique et, si la nature des matériaux le permet, métallurgique. Cette étude permet de statuer sur ces deux composantes. Pour cela, deux systèmes privilégiant l'une ou l'autre, sont choisis. L'ancrage mécanique est vu au travers de la métallisation de polymère avec l'emploi d'aluminium projeté sur polyamide 6,6. La liaison métallurgique est abordée avec l'emploi de titane sur un substrat plus rigide en TA6V. Avant d'étudier les mécanismes de liaison, une étape d'élaboration des dépôts est réalisée balayant de nombreux paramètres « procédé » et différentes propriétés des matériaux (température, granulométrie). Des outils sont déployés pour connaître les conditions d'impact : la vitesse de particule par DPV2000, la température du substrat par thermographie infra-rouge et la température des particules par voie numérique. L'ancrage mécanique dans le polymère est décrit grâce à l'étude de l'impact de particules élémentaires ainsi que de la rugosité d'interface 2D (coupes micrographiques) et 3D (laminographie X). Le gradient de porosité est également quantifié. La liaison métallurgique est étudiée par MET. Au préalable, la simulation numérique par éléments finis est employée pour retracer la phénoménologie de l'impact ainsi que quantifier les déformations et les températures locales atteintes à l'interface. La morphologie simulée des particules à l'impact est comparée à celles observées dans des conditions réelles de projection. Enfin, l'adhérence des différents dépôts est évaluée par essai « plot collé » et les faciès de rupture observés. L'influence de la morphologie de surface est étudiée avec des prétraitements de sablage et de structuration laser.

**Mots clés :** Cold Spray, MET, liaison, simulation par éléments finis, métallisation de polymères, titane.

### **Study of the mechanical and metallurgical contributions to coating-substrate bonding in cold spray for « Aluminium/Polyamide 66 » and « titanium/Ti-6Al-4V »**

**ABSTRACT :** Cold Spray consists in the high-speed spray of powder particles onto a target; namely the substrate. Their adhesion and accumulation leads to a more or less dense coating to be used in the automotive, the biomedical... areas. The first stage of coating results from a powder to substrate contact. Bonding is due to mechanical anchoring and, depending on the involved materials, to metallurgical interaction. This study helps to rule on these two components. For this, two systems, which promote either mechanical or metallurgical mechanism separately, are selected. Mechanical anchoring is studied through polymer metallization using of aluminum for spraying onto polyamide 6,6. Metallurgical bonding is studied using titanium onto Ti-6Al-4V. Before studying the bonding mechanisms, the spraying process is investigated using many process parameters and materials properties (temperature, particle size...). Advanced tools are employed to determine impact conditions; i.e. particle velocity by DPV2000, substrate temperature by infrared thermography and particle temperature by numerical calculation. Mechanical anchoring onto the polymer is described through the analysis of elementary particle impacts and through 2D (micrograph sections) and 3D (laminography) study of interface roughness. The porosity gradient is also quantified. Metallurgical bonding is studied by TEM. Before that, a finite element simulation is used to go into the phenomenology of the impact and to quantify the local deformation and temperature at the interface. The simulated particle morphology is compared to those observed in real spraying conditions. Lastly, deposit adhesion is assessed by pull-off testing and the fractured surface is observed. The influence of the substrate surface morphology is exhibited using sand-blasting and laser structuring pretreatments.

**Keywords :** Cold Spray, TEM, bonding, finite element simulation, polymer metallization, titanium.