Etude, à l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre/aluminium et cuivre/cuivre obtenues par projection thermique

Sophie Barradas

▶ **To cite this version:**

Sophie Barradas. Etude, à l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre/aluminium et cuivre/cuivre obtenues par projection thermique. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004. Français. NNT : . tel-00273506

HAL Id: tel-00273506

https://pastel.hal.science/tel-00273506

Submitted on 15 Apr 2008

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.

ECOLE DES MINES DE PARIS
Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

présentée et soutenue publiquement
par

Sophie BARRADAS

le 7 décembre 2004

ETUDE, A L'AIDE DU CHOC LASER, DES MECANISMES D'ADHERENCE AUX INTERFACES CUIVRE / ALUMINIUM ET CUIVRE / CUIVRE OBTENUES PAR PROJECTION THERMIQUE

Directeur de thèse : Michel JEANDIN

Jury

M.	C. CODDET, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Sévenans	Rapporteur
M.	B. VANNES, Ecole Centrale de Lyon, Ecully	Rapporteur
M.	G. BARBEZAT, SULZER METCO, Wohlen (Suisse)	Examinateur
M.	M. BOUSTIE, ENSMA, Poitiers	Examinateur
M.	R. GRAS, Supméca, Saint-Ouen	Examinateur
M.	M. JEANDIN, Ecole des Mines de Paris, Evry	Examinateur
M.	L. BERTHE, Laboratoire pour l'Application des Lasers de Puissance, Arcueil	Membre invité

Centre des Matériaux P.M Fourt de l'Ecole des Mines de Paris
B.P. 87, 91003 Evry Cedex

A Myr,
A mon Cadeau du Ciel,
Au Veilleur de Lune,

REMERCIEMENTS

Ce mémoire se veut être le résultat du travail de thèse qu j'ai réalisé en trois ans et huit mois au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris (Evry), dans le groupe C2P (Centre de Compétence en Projection Plasma). Toutefois, ce travail de recherche a avant tout été le fruit de multiples partenariats avec différents laboratoires et d'un travail d'équipe avec tous les membres de projet LASAT ("LASer Adhérence Test") dans lequel s'inscrit cette étude.
Il convient donc de consacrer les premières pages de ce mémoire à de très sincères remerciements que je me permets d'adresser à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer et avec qui j'ai eu la chance de travailler.

Merci à Monsieur J.P. Trottier pour m'avoir accueilli au Centre des Matériaux et pour mettre à disposition des doctorants du CDM de nombreux moyens expérimentaux et numériques, mais aussi (et surtout) tout le personnel nécessaire à l'assistance technique.
Merci aussi à Messieurs C. Coddet (LERMPS, Belfort) et B. Vannes (STMS, Ecully) pour avoir accepté d'être rapporteur de ce (volumineux) mémoire de thèse.
Toute ma reconnaissance à M. Jeandin, un directeur de thèse exceptionnel. Merci pour sa disponibilité inconditionnelle envers ses doctorants, son optimisme contagieux, son dynamisme dans la recherche d'expériences originales. Merci pour avoir devancé de bien loin le cours de cette thèse et de m'y avoir guidé, à bout de bras. Merci pour sa diplomatie et ses talents de persuasion, pour sa gentillesse et sa franchise. Merci pour avoir été toujours prévenant et conciliant. Merci pour ses encouragements intarissables. Sa présence a été plus qu'indispensable pendant ces quelques années (et elle continue de l'être).
Merci aussi à F. Borit (CDM, Evry) pour ses compétences techniques en projection plasma et bien d'autres sujets, pour sa disponibilité permanente, pour sa curiosité scientifique, pour son perfectionnisme dans le travail et pour la qualité des résultats qui en résultent, pour toutes ses relectures et corrections de ce mémoire, pour tout le soutien qu'il m'a offert sans cesse, très spontanément.
Merci beaucoup à M. Boustie (LCD, Poitiers) pour son imagination débordante dans le développement de nouvelles expériences, pour son goût du partage de bons moments de LASAT et de Cressensac. Merci pour sa passion pour la recherche si communicative et merci encore pour son amitié.
L. Berthe, pour son accueil chaleureux au CLFA (Arcueil) et pour m'avoir toujours laissé carte blanche pour les expériences les plus farfelues. Merci pour m'avoir éclairé sur de nombreuses questions autour du laser. Merci pour ses talents indéniables de coordinateur, pour sa rapidité de réaction, pour son énergie et pour sa grande franchise.
C. Bolis (CLFA, Arcueil) qui détient le record du nombre et de la fréquence des emails échangés avec ma boite électronique. Merci pour toute l'aide apportée, notamment sur les expériences de choc laser. Merci pour les simulations (en particulier sphère sur plan).
M. Arrigoni (LCD, Poitiers) pour sa gentillesse et son humilité, pour les expériences de placage dynamique et les simulations des interfaces rugueuses en fin de parcours.
H.L. He (LCD, Poitiers) qui a participé activement à LASAT, en réalisant les premiers essais de placage dynamique par laser
T. Malot (CLFA, Arcueil) pour les expériences de diffusion par laser, dans une bonne humeur musicale et littéraire.
R. Molins (CDM, Evry) pour sa patience, sa gentillesse et pour la préparation des nombreuses lames minces et les délicates observations et analyses au microscope électronique en transmission.

S. Costil (LERMPS, Belfort) et R. Oltra (LRS, Dijon) pour les fructueuses discussions et mise en commun de résultats relatifs aux interfaces PROTAL et aux surfaces traitées par laser.
G. Barbezat pour m'avoir accueilli à Sulzer Metco (Suisse) à deux reprises pour les projections PROTAL et pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail de recherche.
J.P. Rozenbaum et E. Serruys pour les projections HVOF au sein d'APS Pletech (Marne la Vallée).
M. Ducos (Consultant, Mornas) pour de nombreux et précieux conseils et pour avoir permis l'élaboration des dépôts cold spray.
F. Raletz et le CRITT Metal 2T (Nancy) pour la réalisation des particules élémentaires de cuivre cold spray.
B. Dumont (KME Tréfimétaux, Sérifontaine) pour de fructueuses discussions relatives au procédé cold spray et à l'électrodéposition.
M. Dupeux et M. Braccini (LTPCM, St Martin d'Hères) pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire pour y réaliser les essais de gonflement-décollement
F. Le Strat et A. Pasgrimaud (Renault, Guyancourt) pour les expériences de spectrométrie de décharge luminescente.
B. Hannoyer (LASTSM, Rouen) pour diverses tentatives d'analyse d'interface.
T. Le Mogne et J.M. Martin (LTDS, Ecully) pour les analyses d'électrons Auger.
D. Boivin et J.L. Pouchou (ONERA, Châtillon) pour les expériences d'érosion ionique.
M. Schneider (CLFA, Arcueil) pour les calculs relatifs à l'interaction laser-matière.
E. Bartnicki, M. Nivard pour leur aide conjointe dans diverses expériences de choc.
L. Landais, P. Peyre, F. Coste pour contribuer encore à l'ambiance conviviale du CLFA.

Toute ma gratitude à mes collègues du CDM :
A. Thionnet pour avoir toujours été présent et m'avoir soutenu, à coup de petits messages électroniques.
A. Grosjean pour ses cours magistraux sur les radicaux libres et son amitié ludique.
G. Frot pour les expériences de microsonde électronique.
O. Adam pour son aide sur la bibliographie.
F. Azzouz, F. Di Rienzo, V. Mounoury, G. Cailletaud, A. Bonhomme et S. Blassiau qui m'ont été d'un grand secours pour l'utilisation de ZéBuLon.
F. Grillon pour les observations de microscopie électronique.
J. Gibier, J.P. Etourneau et C. Meurin pour leur disponibilité et la qualité de leur travail.
D. Blondeau, N. De Dave-Fabrègue, V. Guipont, L. Millereau, L. Locicero, mais aussi B. Henry, D. Christoulis, S. Boileau, M. Delque, J.P. Fauvarque, J. Bourgeois, S. Beauvais, B. Bonnet, M. Espanol-Pons, L. Massard, O. Amsellem, A. Marie-louise, N. Marchal, N. Haddar, M. Challier pour les inestimables moments partagés autour de bureaux, au détour d'un couloir ou devant une polisseuse.

Merci aussi aux amis que j'ai beaucoup de chance de connaître, en particulier ML, Liline, Sandre, Sophie, Takashi, Elisabeth.

Un grand merci aussi à mes parents, à Nounou, Jeap, Karine et la petite Camille (en compagnie de qui il n'existe plus qu'elle). Merci pour tout…

Merci enfin à Frédéric, sans quoi rien de tout cela n'aurait été possible. Merci pour le réconfort qu'il représente, pour la compréhension et la patience infinie qu'il a sues garder pendant toutes ces années de thèse.

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE 7

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES 15

I. ADHERENCE : DEFINITION ET CARACTERISATION 18

I.1. Adhésion et adhérence 18
I.1.1. Définition 18
I.1.2. Phénomènes à l'origine de l'adhérence 18

I.2. Méthodes de mesure de l'adhérence 21
I.2.1. Essai de plot-collé 22
I.2.2. Gonflement-décollement 23
I.2.3. Essai de choc laser : Principe général 24

I.3. Conclusion 25

II. L'ESSAI D'ADHERENCE PAR CHOC LASER 25

II.1. Interaction laser-matière 25

II.2. Génération de l'onde de choc 26

II.3. Modes d'interaction 27
II.3.1. Irradiation directe 27
II.3.2. Irradiation confinée 27

II.4. Mécanique des ondes de choc 28
II.4.1. Equations de base 28
II.4.2. Propagation des ondes de compression et de détente 29
II.4.3. Transmission d'un choc entre deux milieux solides 29
II.4.4. Cas d'une surface libre 30

II.5. Génération d'une contrainte de traction : mécanisme monodimensionnel 31
II.5.1. Choc laser dans un matériau massif 31
II.5.2. Mise en traction d'une interface dépôt/substrat 32

II.6. Génération de traction par effets bidimensionnels 33

II.7. Conclusion : Détermination de seuils d'adhérence 33

III. COMPORTEMENT METALLURGIQUE DU COUPLE (AL, CU) 34

III.1. Diffusion 34
III.1.1. Théorie de la diffusion 34
III.1.2. Diffusion à l'état solide 35
III.1.3. Diffusion à l'état liquide 36

III.2. Intermétalliques (Al, Cu) 39
III.2.1. Formation à l'équilibre 39
III.2.2. Propriétés des intermétalliques 40

III.3. Diffusion et oxydation 40

III.4. Conclusion 40

IV. PROJECTION THERMIQUE 41

IV.1. Projection plasma 43
IV.1.1. Principe 43
IV.1.2. Propriétés des particules projetées 43
IV.1.3. Particules élémentaires et adhérence 43
IV.1.4. Modes de projection plasma 44

IV.2. Projection à basse température 44
IV.2.1. Principe 44
IV.2.2. Mécanismes d'adhérence des particules projetées par cold spray 45
IV.2.3. Propriétés des particules projetées 48

IV.3. La projection à la "flamme rapide" 49
IV.3.1. Principe 49
IV.3.2. Propriétés des particules projetées 49
IV.3.3. Adhérence des dépôts HVOF 50

IV.4. Procédé PROTAL® 50
IV.4.1. Principe 50
IV.4.2. Rôle du traitement laser 51
IV.4.3. Adhérence des dépôts PROTAL APS 51

IV.5. Conclusion 51

CHAPITRE II : MATERIAUX, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET SIMULATIONS NUMERIQUES 53

I. MATERIAUX 56

I.1. Poudres de cuivre 56

I.2. Plaques de cuivre 56

I.3. Substrats à base aluminium 56

II. ELABORATION DES DEPOTS 57

II.1. Préparation des substrats 57

II.2. Techniques de projection 58
II.2.1. Projections plasma 58
II.2.2. Projection Cold Spray 65
II.2.3. Projection HVOF 66

II.3. Traitement thermique post-projection 67

II.4. Systèmes réalisés 68

III. ETUDE DES INTERFACES 70

III.1. Méthodes d'analyse de la microstructure et des interfaces 70
III.1.1. Préparation des échantillons en coupe 70
III.1.2. Microscopie 70
III.1.3. Microanalyse X 71
III.1.4. Microdureté 71
III.1.5. Analyses en microscopie électronique en transmission 71
III.1.6. Microscopie à force atomique et nanodureté 73
III.1.7. Spectroscopie à décharge luminescente 75
III.1.8. Spectroscopie Auger 75

III.2. Outils pour l'étude de la microstructure 76
III.2.1. Etat de surface 76
III.2.2. Analyse d'image 77

III.3. Caractérisation mécanique : Essais d'adhérence 78
III.3.1. Essai d'adhérence par plot-collé 78
III.3.2. Essai de gonflement-décollement 78
III.3.3. Essai d'adhérence par choc laser 79

IV. SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS 83

IV.1. Formulation du problème de thermique 83

IV.2. Formulation du problème de diffusion 84

CHAPITRE III : INTERACTIONS CUIVRE / ALUMINIUM DE LONGUE DUREE 85

I. INTERFACES DE DEPOTS DE CUIVRE PROJETE PAR PLASMA SUR ALUMINIUM 88

I.1. Microstructure des dépôts de cuivre APS 88
I.1.1. Porosité 88
I.1.2. Rugosité des interfaces Cu/Al 88
I.1.3. Rugosité de surface des revêtements 89
I.1.4. Interfaces entre particules 90

I.2. Etude microstructurale des interfaces Cu/Al après projection 90
I.2.1. Interfaces planes et résistantes 90
I.2.2. Interfaces non planes et intermétalliques 94
I.2.3. Pré-fissuration et porosité interfaciale 100
I.2.4. Discussion 100

I.3. Analyse quantitative des interfaces en fonction de la température du substrat 101
I.3.1. Pré-fissuration 102
I.3.2. Porosité interfaciale 103
I.3.3. Intermétalliques 103

I.4. Traitements thermiques et intermétalliques 104

II. INFLUENCE DES PHENOMENES THERMIQUES SUR L'ADHERENCE DES DEPOTS 105

II.1. Seuil de décohésion 105
II.1.1. Définition 105
II.1.2. Détermination 105
II.1.3. Précision de la mesure de seuil 108
II.1.4. Influence de l'épaisseur des matériaux 108
II.1.5. Influence de la porosité 109
II.1.6. Influence de la rugosité de surface des dépôts 109
II.1.7. Influence de la rugosité d'interface 109
II.1.8. Influence des oxydes 110
II.1.9. Conclusion 110

II.2. Influence de la pré-fissuration sur l'adhérence 110

II.3. Influence des phases intermétalliques 110

II.4. Profil de vitesse et contrainte seuil 111

II.5. Discussion 111

III. ETUDE DE LA FORMATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES 112

III.1. Etude métallurgique d'interfaces modèles 112

III.2. Modélisation de la diffusion lors de la projection : Etude de diffusion par laser 115
III.2.1. Principe de l'expérience de chauffage par laser 115
III.2.2. Analyse de la diffusion 116
III.2.3. Etude à l'échelle nanométrique des phases intermétalliques 119
III.2.4. Discussion 121

III.3. Simulation numérique de thermique et diffusion 121
III.3.1. Modélisation du problème par éléments finis 121
III.3.2. Champ thermique 123
III.3.3. Diffusion 126
III.3.4. Discussion 127

IV. CONCLUSION 127

IV.1. Sensibilité de l'essai d'adhérence par choc laser 127

IV.2. Mécanisme d'adhérence aux interfaces Cu projeté par plasma sur Al 127

IV.3. Rôle de la température du substrat en première passe de projection 128

CHAPITRE IV : INTERACTIONS DE COURTE DUREE 131

I. INTERFACES DE DEPOTS DE CUIVRE PROJETES PAR COLD SPRAY SUR DE L'ALUMINIUM 134

I.1. Microstructure des substrats et de la poudre avant projection 134
I.1.1. Substrats 134
I.1.2. Microstructure de la poudre de cuivre 135

I.2. Analyse microstructurale des revêtements de cuivre par cold spray 135
I.2.1. Rugosité des interfaces 135
I.2.2. Porosité des revêtements 136
I.2.3. Dureté du substrat et du dépôt après projection 136

I.3. Etude de l'impact de particules de cuivre isolées 138
I.3.1. Projection de particules élémentaires 138
I.3.2. Déformation du Cu et de l'Al à l'interface 139

I.4. Etude des interfaces obtenues par projection cold spray 139
I.4.1. Interfaces Cu/Al 140
I.4.2. Interfaces Cu/Cu 146

I.5. Conclusion 149

II. MODELISATION DYNAMIQUE DES ASPECTS MECANIQUES DE LA PROJECTION 150

II.1. Simulation de l'impact à haute vitesse 150
II.1.1. Formulation utilisée 150
II.1.2. Déformation des matériaux 152
II.1.3. Temps d'interaction 152
II.1.4. Température à l'interface 153
II.1.5. Discussion 153

II.2. Expérience de placage dynamique par laser 155
II.2.1. Principe de l'expérience 155
II.2.2. Métallurgie du placage dynamique 157
II.2.3. Simulation numérique du placage dynamique 158
II.2.4. Discussion 158

III. SEUIL D'ADHERENCE DES PARTICULES COLD SPRAY AU SUBSTRAT ET DES PARTICULES ENTRE ELLES 162

III.1. Résistance des interfaces Cu/Al et Cu/Cu 162

III.2. Seuils d'adhérence en contrainte 164

III.3. Comparaison avec un revêtement projeté par plasma 165

III.4. Discussion 166

IV. CONCLUSION 166

IV.1. Adhérence métallurgique 166

IV.2. Interfaces Cu/Al 167
IV.2.1. Rôle des intermétalliques 167
IV.2.2. Rôle de l'oxydation 167
IV.2.3. Liquéfaction et solidification aux interfaces Cu/Al 167

IV.3. Interfaces Cu/Cu 168

IV.4. Autres mécanismes d'adhérence 168

IV.5. Conclusion 168

CHAPITRE V : PROPRETE DES INTERFACES 169

I. ATMOSPHERE DE PROJECTION 172

I.1. Etude microstructurale des dépôts obtenus par projection sous atmosphère inerte 172
I.1.1. Rugosité des interfaces 172
I.1.2. Interfaces interlamellaires 172
I.1.3. Porosité 172
I.1.4. Analyse quantitative des interfaces dépôt/substrat 173
I.1.5. Etude métallurgique d'interfaces modèles 175

I.2. Influence de l'atmosphère de projection sur l'adhérence des dépôts 176
I.2.1. Seuils de décohésion et de densification du revêtement 176
I.2.2. Discussion 177

I.3. Conclusion 178

II. PROPRETE DU SUBSTRAT AVANT PROJECTION 178

II.1. Projection par cold spray 178

II.2. Projection par plasma et préchauffage du substrat 179

II.3. Préparation du substrat par traitement laser 179
II.3.1. Etude du traitement laser par PROTAL 179
II.3.2. Etude des interfaces PROTAL 183
II.3.3. Influence du traitement laser du substrat sur l'adhérence du dépôt 186
II.3.4. Discussion 187

II.4. Conclusion 187

III. PROPRETE DES PARTICULES PROJETEES 188

III.1. Interactions de longue durée 188
III.1.1. Propreté du Cu et adhérence des revêtements de Cu/Al 188
III.1.2. Etude des interfaces Cu/Cu entre les particules projetées 188

III.2. Interactions de courte durée 188
III.2.1. Propreté du Cu et adhérence des revêtements de Cu/Al 188
III.2.2. Etude des interfaces Cu/Cu 189

III.3. Discussion 189

IV. CONCLUSION 190

CHAPITRE VI : MORPHOLOGIE DES INTERFACES 191

I. MORPHOLOGIE DUE A LA PREPARATION DU SUBSTRAT 194

I.1. Interfaces obtenues par préparations chimiques et mécaniques du substrat 194
I.1.1. Analyse des interfaces 194
I.1.2. Résistance des interfaces rugueuses 197
I.1.3. Discussion 199

I.2. Préparation du substrat par sablage 200
I.2.1. Etats de surface 200
I.2.2. Quantification des débris de sablage 201
I.2.3. Pré-fissures et intermétalliques aux interfaces rugueuses 202
I.2.4. Adhérence des dépôts sur substrats sablés 202
I.2.5. Discussion 203

I.3. Interfaces obtenues par décapage laser du substrat 204
I.3.1. Analyse microstructurale des interfaces 205
I.3.2. Adhérence des interfaces PROTAL 207
I.3.3. Discussion 208

II. MORPHOLOGIE DES INTERFACES DUE A LA PROJECTION 208

III. CONCLUSION 209

CHAPITRE VII : DISCUSSION 211

I. MECANISMES D'ADHERENCE AUX INTERFACES CUIVRE/ ALUMINIUM ET CUIVRE/ CUIVRE 214

I.1. Interactions de longue durée 214
I.1.1. Interface Cu/Al 214
I.1.2. Interface Cu/Cu 216
I.1.3. Effet de l'oxydation du substrat sur l'adhérence des dépôts 216
I.1.4. Effet de l'oxydation des particules 216
I.1.5. Effet de la température du substrat 216
I.1.6. Effet du traitement par laser du substrat 217
I.1.7. Effet de la rugosité du substrat 217
I.1.8. Conclusion 217

I.2. Interactions de courte durée 217
I.2.1. Interface Cu/Al 217
I.2.2. Interface Cu/Cu 218
I.2.3. Effet de l'oxydation sur l'adhérence des dépôts 218
I.2.4. Conclusion 218

I.3. Interactions de durée intermédiaire : Projection à la flamme rapide 219
I.3.1. Etude microstructurale 219
I.3.2. Adhérence des interfaces avec l'essai LASAT 221
I.3.3. Discussion 224

II. COMPARAISON DE L'ESSAI LASAT AVEC D'AUTRES ESSAIS D'ADHERENCE 225

II.1. Essai de traction par plot-collé 226

II.2. Essai de gonflement-décollement 226

II.3. Essai de choc laser 228

II.4. Discussion 228
II.4.1. Essai statique et essai dynamique 228
II.4.2. Essai macroscopique et essai local 229
II.4.3. Essai d'adhérence aux interfaces rugueuses 229
II.4.4. Energie et contrainte d'adhérence 229

III. CONCLUSION 230

CONCLUSION GENERALE 231

ANNEXES 235

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 241

PUBLICATIONS 257

NOMENCLATURE DES GRANDEURS PHYSIQUES

Dans ce mémoire, les tenseurs seront soulignés autant de fois que leur ordre.
Certaines grandeurs apparaîtront en gras pour ne pas être confondues avec d'autres grandeurs notées conventionnellement de la même façon.
Sauf mention contraire, les unités données dans cette nomenclature sont celles utilisées dans ce mémoire.

A	aire de contact projetée de l'empreinte de dureté (m^2)
C	concentration (proportion de Cu, entre 0 et 1, sans unité)
C_0	célérité d'une onde sonore à pression nulle dans le matériau ($m.s^{-1}$)
c_P	capacité calorifique massique à pression constante ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)
C_P	capacité calorifique molaire à pression constante ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
D	célérité de l'onde ($m.s^{-1}$)
D_0	coefficient de diffusion à température infinie ($m^2.s^{-1}$)
D_{Diff}	coefficient de diffusion, sans préciser le type de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
d_{Diff}	distance de diffusion (m)
D_L	coefficient de diffusion à l'état liquide ($m^2.s^{-1}$)
D_S	coefficient d'interdiffusion du couple considéré ($m^2.s^{-1}$)
D_{Th}	coefficient de diffusion thermique ($m^2.s^{-1}$)
E	module d'Young (MPa)
e	énergie interne volumique ($J.m^{-3}$)
E	energie interne (J)
G_C	énergie d'adhérence interfaciale ($J.m^{-2}$)
H	nanodureté (GPa)
h_C	profondeur de contact (m)
k	conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
k	constante de boltzmann (= $1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$)
L_F	chaleur latente de fusion ($J.mol^{-1}$)
m	masse (kg)
M	masse molaire ($g.mol^{-1}$)
ø	diamètre (m)
P	pression (MPa)
P_{Av}	pression appliquée en face avant, à la surface du matériau irradié, lors de simulations (MPa)
Q	énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
R	réflectivité (%)
R	constante des gaz parfaits (= 8,3145 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
r	rayon des particules diffusantes (m)

Ra	Paramètre de rugosité (Chapitre II § III.2.2.2)
Rt	Paramètre de rugosité (Chapitre II § III.2.2.2)
Rz	Paramètre de rugosité (Chapitre II § III.2.2.2)
S	surface (m^2)
T	température (K)
T_0	température ambiante (K)
t_{Diff}	temps de diffusion des matériaux en contact (s)
T_{Fus}	température de fusion (K)
T_{Init}	température initiale (K)
$\dot{T}_{Sol}$	vitesse de solidification ($K.s^{-1}$)
u	vitesse matérielle ($m.s^{-1}$)
U_{Plas}	énergie consommée par déformation plastique par unité de surface ($J.m^{-2}$)
v	vitesse ($m.s^{-1}$)
V	volume (m^3)
v_F	vitesse de la feuille ($m.s^{-1}$)
v_N	vitesse normale de la feuille ($m.s^{-1}$)
v_{PC}	vitesse du point de collision ($m.s^{-1}$)
W_{Adh}	énergie d'adhésion ($J.m^{-2}$)
α	dilatation thermique linéaire (K^{-1})
β	angle de collision (°)
γ	énergies de surface ($J.m^{-2}$)
γ_G	coefficient de Grüneisen
ε_P	déformation plastique équivalente (sans unité)
$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}$	tenseur taux de déformation (s^{-1})
$\dot{\varepsilon}_P$	taux de déformation équivalent (s^{-1})
$\dot{\varepsilon}_{P0}$	taux de déformation équivalent de référence (s^{-1})
η	viscosité (Pa.s)
θ	angle de mouillage (°)
λ_1	distance entre deux bras primaires de la structure de solidification (µm)
ν	coefficient de poisson (sans unité)
ξ	coefficient de convection avec l'air ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
ρ	masse volumique ($kg.m^{-3}$)
σ_{Eq}	contrainte de von mises (MPa)
σ_{Res}	contraintes résiduelles (MPa)
$\underline{\underline{\sigma}}$	tenseur des contraintes de Cauchy (MPa)
τ	durée du chargement laser (s)
Ψ	angle de mixité modale (°)

INTRODUCTION GENERALE

La projection thermique permet d'élaborer des dépôts par empilement de particules accélérées à plus ou moins grande vitesse et chauffées à plus ou moins haute température sur un substrat. Cette technique est couramment utilisée dans de nombreux secteurs industriels, tels que : l'automobile, afin, dans son application la plus en pointe, de revêtir des cylindres de blocs moteurs ; l'aéronautique avec, par exemple, la réalisation de barrières thermiques sur les chambres de combustion ; les biomatériaux pour l'élaboration de prothèses de hanches.
La réalisation de revêtements projetés de haute qualité passe par une bonne cohésion du dépôt et une adhérence élevée des revêtements sur leur substrat. Du fait de leur mode d'élaboration, les microstructures des interfaces dépôt/substrat et particule/particule obtenues par projection thermique sont complexes et les propriétés en dépendant hétérogènes. Afin d'optimiser l'adhérence des revêtements, il est donc nécessaire d'établir des relations entre microstructure et résistance de ces interfaces. Cet objectif requiert non seulement une connaissance précise des interfaces mais aussi un essai de caractérisation de l'adhérence particulièrement sensible à leurs caractéristiques.
Les études menées sur l'adhérence des dépôts projetés sont quasiment toujours empiriques et appliquées à des revêtements sur substrats préalablement sablés. Les niveaux d'adhérence y sont généralement déterminés par un essai de traction normalisé (le "plot-collé"). Les plus approfondies ne considèrent que l'adhérence due à l'ancrage mécanique, avec une éventuelle modélisation de la morphologie des interfaces, sans jamais prendre en compte, cependant, les phénomènes métallurgiques s'y produisant.

Cette étude vise donc, tout d'abord, à élaborer des interfaces, en maîtrisant au mieux leurs caractéristiques métallurgiques. Le système modèle cuivre projeté sur aluminium a été retenu car le couple (Al, Cu) est métallurgiquement très réactif. Des interfaces très variées peuvent ainsi être obtenues, en jouant sur les procédés et conditions de projection. D'autre part, un essai d'adhérence original, utilisant le phénomène de choc laser, et approprié à l'étude locale des interfaces a été développé. Cet essai d'adhérence par choc laser (LASAT pour LASer Adhérence Test) consiste à induire une sollicitation purement mécanique dans un matériau à partir d'un plasma généré à sa surface par une impulsion laser. La détente de ce plasma crée une onde de choc dont la propagation dans le matériau provoque une mise en traction de l'interface. Ce dispositif est doté d'une métrologie adaptée qui, couplée à des simulations numériques, permet de déterminer l'amplitude des contraintes de traction qu'a subies l'interface.

Le caractère pluridisciplinaire de cette étude (laser/matériaux/adhérence) a donné lieu à de nombreux partenariats, tant pour l'élaboration[1] que pour la caractérisation de l'adhérence, par choc laser[2,3] ou au moyen d'autres essais d'adhérence[4]. De plus, cette étude s'inscrivant dans un projet du Ministère de la Recherche, des interactions avec des utilisateurs[5] ont été

[1] Sulzer Metco (Wohlen, Suisse), APS Pletech (Marne la Vallée) et M. Ducos Consultant, Mornas
[2] LALP (Laboratoire pour l'Application des Lasers de Puissance), CLFA, Arcueil
[3] LCD (Laboratoire de Combustion et Détonique), ENSMA, Poitiers
[4] LTPCM (Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie), ENSEEG, St Martin d'Hères
[5] Renault (Guyancourt) et KME Tréfimétaux (Sérifontaine)

permises. En effet, en plus de son intérêt fondamental, le système cuivre/aluminium présente un fort potentiel pour des applications industrielles. Les conductivités électriques et thermiques élevées du cuivre constituent des propriétés qu'il est utile de trouver à la surface d'un alliage léger.

Les interfaces de cette étude, aux propriétés variées, correspondant chacune à des conditions de projection ad hoc, ont été analysées à des échelles fines. Des caractérisations quantitatives et "pluri-approches" ont, en outre, été réalisées en s'intéressant non seulement aux aspects morphologiques mais également métallurgiques de ces interfaces.

Cette étude consiste à considérer les trois critères jugés les plus pertinents pour les propriétés des interfaces : la durée d'interaction entre Cu et Al, la "propreté" des interfaces obtenues et leur morphologie (Figure 1). L'association des analyses fines des interfaces avec l'évaluation de l'adhérence par l'essai de choc laser a permis d'identifier les principaux mécanismes d'adhérence responsables de la bonne tenue des revêtements de Cu sur Al (élaborés par projection thermique) et/ou des particules de Cu sur celles déjà déposées. Les hypothèses avancées ont été confirmées par les modélisations d'aspects dynamiques et thermiques en jeu lors de la projection.

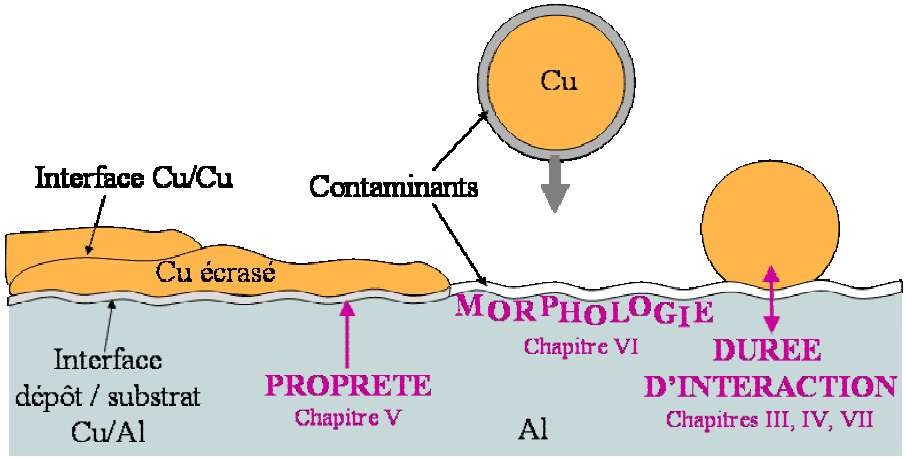


Figure 1. Schéma représentatif des critères pris en compte pour l'adhérence des revêtements projetés

Dans ce mémoire, les études des interfaces Cu/Al et Cu/Cu sont présentées en sept chapitres.

Le chapitre 1 met à la disposition du lecteur les éléments bibliographiques relatifs aux principaux thèmes abordés dans la suite de ce rapport. Une première partie a pour but de préciser la notion d'adhérence avant de décrire les principales méthodes pour la déterminer. La deuxième partie s'attache à décrire le fonctionnement de l'essai d'adhérence par choc laser. La troisième partie est relative au comportement métallurgique du couple Cu/Al, à la formation d'intermétalliques et aux principaux mécanismes de diffusion. La dernière partie présente la projection thermique, base de l'élaboration des interfaces étudiées.

Dans le chapitre 2, sont détaillés les matériaux de l'étude et les procédés employés pour l'élaboration des revêtements. Les nombreuses techniques utilisées pour la caractérisation et la modélisation des interfaces y sont également décrites.

Le chapitre 3 porte sur l'étude métallurgique et la détermination de l'adhérence d'interfaces Cu/Al formées par des interactions de longue durée, à haute température, mises en œuvre lors de la projection par plasma. Une modélisation des phénomènes thermiques, prépondérants lors de ce type d'interaction, est présentée.

Le chapitre 4 comprend l'étude des interactions Cu/Al et Cu/Cu de courte durée qui correspondent à la projection "cold spray". Les aspects mécaniques de l'impact des particules lors de ce type de projection sont modélisés pour expliquer la résistance des interfaces obtenues.

Le chapitre 5 aborde l'influence de l'atmosphère de projection et, plus généralement, de la propreté de la poudre et du substrat sur l'adhérence des revêtements.

Le chapitre 6 est consacré à l'étude de la morphologie des interfaces et de son influence sur l'adhérence des dépôts.

Le chapitre 7 revient sur les mécanismes fondamentaux d'adhérence étudiés dans les chapitres précédents. Leur validité est évaluée dans le cas d'une interaction Cu/Al intermédiaire entre la projection par plasma et le cold spray, pour ce qui est de la température et de la vitesse des particules. Il s'agit du cas de la projection à la flamme rapide (HVOF). Les relations préalablement établies, entre microstructure des interfaces et adhérence des dépôts, y sont essayées, grâce aux niveaux d'adhérence déterminés par l'essai de choc laser. Cet essai fait ici également l'objet d'une discussion le comparant à d'autres essais d'adhérence.

Une conclusion générale clôt ce mémoire en faisant ressortir les principaux résultats de l'étude. Des perspectives plus générales, ouvertes dans le domaine de la projection et de l'essai de choc laser, à partir de ce qui a été obtenu dans le cas du système modèle (Al, Cu), y sont dessinées.

CHAPITRE I
ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

SOMMAIRE

I. ADHERENCE : DEFINITION ET CARACTERISATION 18
I.1. Adhésion et adhérence 18
I.2. Méthodes de mesure de l'adhérence 21
I.3. Conclusion 25
II. L'ESSAI D'ADHERENCE PAR CHOC LASER 25
II.1. Interaction laser-matière 25
II.2. Génération de l'onde de choc 26
II.3. Modes d'interaction 27
II.4. Mécanique des ondes de choc 28
II.5. Génération d'une contrainte de traction : mécanisme monodimensionnel 31
II.6. Génération de traction par effets bidimensionnels 33
II.7. Conclusion : Détermination de seuils d'adhérence 33
III. COMPORTEMENT METALLURGIQUE DU COUPLE (AL, CU) 34
III.1. Diffusion 34
III.2. Intermétalliques (Al, Cu) 39
III.3. Diffusion et oxydation 40
III.4. Conclusion 41
IV. PROJECTION THERMIQUE 41
IV.1. Projection plasma 43
IV.2. Projection à basse température 44
IV.3. La projection à la "flamme rapide" 49
IV.4. Procédé PROTAL® 50
IV.5. Conclusion 51

Ce chapitre vise à donner les principaux éléments bibliographiques et les théories développées autour des thèmes abordés dans ce mémoire.
Tout d'abord, les mécanismes d'adhérence qui peuvent être mis en œuvre entre deux matériaux sont décrits et une présentation rapide des différentes méthodes d'évaluation de l'adhérence est donnée.
Le principe de l'essai de choc laser, principale technique de caractérisation de l'adhérence dans cette étude, est ensuite détaillé.
Les propriétés métallurgiques du couple (Al, Cu) sont ensuite étudiées. La richesse de ce couple de matériau permet d'aboutir à des interfaces Cu/Al présentant différentes caractéristiques, dont l'influence sur l'adhérence des dépôts de cuivre sur aluminium sera précisée autant que possible.
La dernière partie de ce chapitre traite des procédés de projection thermique utilisés dans cette étude. Les caractéristiques des différentes particules projetées (vitesse, température) sont spécifiées, afin de mieux définir le type d'interaction Cu/Al correspondant à chaque procédé de projection thermique. La bibliographie traitant des mécanismes d'adhérence des différents revêtements est aussi développée.

I. ADHERENCE : DEFINITION ET CARACTERISATION

L'adhérence d'un revêtement sur un substrat est souvent un facteur prédominant dans la détermination des performances des dépôts. Des essais d'adhérence simples et fiables sont nécessaires afin de garantir la reproductibilité du procédé de dépôt et l'intégrité des interfaces obtenues.
L'objet de cette partie est de définir ce que l'on entend par adhérence, de décrire ses diverses causes et de présenter les méthodes d'évaluation de l'adhérence (de façon non exhaustive).

I.1. Adhésion et adhérence

I.1.1. Définition

Dans la langue française, il existe deux termes pour désigner deux notions qu'il convient de distinguer : l'adhésion et l'adhérence. Les anglo-saxons n'emploient que le mot "adhesion" dans la langue courante. Toutefois, certains auteurs [MIT76] ont ressenti le besoin d'introduire une nouvelle différenciation en parlant de "basic adhesion" et de "practical adhesion". "L'adhésion basique" correspond à l'adhésion francophone et "l'adhésion pratique" à l'adhérence en français.
L'énergie d'adhésion peut être définie comme la différence entre deux états. Celui où deux surfaces sont libres et celui pour lequel dépôt et substrat sont liés. L'énergie d'adhésion est donc la somme de toutes les interactions interatomiques physico-chimiques à l'interface. Elle s'écrit, selon Dupré :

$$W_{Adh} = \gamma_D + \gamma_S - \gamma_{DS} \qquad (I.1)$$

avec γ_D et γ_S respectivement les énergies de surface du dépôt et du substrat
γ_{DS} l'énergie d'interface.

Les essais utilisés pour déterminer l'adhésion des interfaces permettent de désolidariser dépôts et substrats. Les processus de décohésion mis en jeu lors de ces essais s'accompagnent de déformations plastiques au voisinage des zones endommagées dont l'énergie est prise en compte dans la mesure effectuée. Cela explique que les énergies mesurées sont toujours supérieures aux énergies d'adhésion et qu'elles dépendent du type d'essai utilisé. La grandeur mesurée se trouve être l'énergie d'adhérence G_C. Elle peut s'écrire :

$$G_C = W_{Adh} + U_{Plas} \qquad (I.2)$$

avec U_{Plas} l'énergie consommée par déformation plastique du dépôt, du substrat et des autres corps intervenant dans l'essai d'adhérence.

La perte d'énergie lors des essais d'adhérence dépend de l'énergie d'adhésion W_{Adh} et lui est supérieure, si bien qu'il est impossible d'avoir accès expérimentalement à la valeur de l'énergie d'adhésion [CHAL91] [SIL03] [VOL02]. L'adhésion représente donc tous les phénomènes microscopiques liant deux corps et l'adhérence en est la mesure. Tout le long de ce mémoire, il sera question d'adhérence, puisqu'elle est la seule grandeur accessible.

I.1.2. Phénomènes à l'origine de l'adhérence

Les différents types de liaisons interatomiques peuvent être établis aux interfaces et conduire à l'adhérence des revêtements (§ I.1.2.1). Toutefois, les forces d'attraction correspondant à ces liaisons ne peuvent s'appliquer que si les deux matériaux sont suffisamment proches (<0,5 nm) [WEI95]. Pour assurer ce contact, l'étalement de particules liquides sur un substrat est souvent employé, mettant en œuvre des phénomènes de mouillage (§ I.1.2.2 et § IV.1). Des impacts à grande vitesse, impliquant de la déformation plastique, peuvent également être

utilisés (§ IV.2). Les interfaces créées lors de ces divers procédés d'élaboration des dépôts diffèrent de par leurs épaisseurs et de par les mécanismes d'adhérence qui y prédominent.
En plus des adhérences chimiques et physiques, qui se rapportent à des échelles atomiques, il existe deux principaux types de mécanismes d'adhérence microscopiques : la diffusion (avec ou sans formation de composés intermédiaires) (§ I.1.2.3) et l'ancrage mécanique (§ I.1.2.4).

I.1.2.1. Liaisons interatomiques

a. Adhérence chimique

Les liaisons métalliques sont formées d'électrons délocalisés pour former un nuage électronique autour des ions métalliques positifs. L'énergie de cette liaison est comprise entre 100 et 400 kJ.mole^{-1} et elle agit de façon isotrope.
La liaison covalente, qui correspond à une adhésion de type chimique, est due à une redistribution des électrons périphériques, qui se déplacent sur des orbitales communes. Elle concerne des atomes particuliers et forment des liens directionnels.
La liaison ionique résulte de l'association d'ions positifs et négatifs. C'est une interaction non orientée car le champ d'attraction des ions a une symétrie sphérique.
De nombreuses liaisons, notamment celle des oxydes, sont intermédiaires entre les liens ioniques et covalents. Ils sont dits iono-covalents. Pour les céramiques, ces liaisons mixtes sont décrites par des taux d'ionicité. L'alumine Al_2O_3 est ainsi considérée comme ionique à 63 % [PAU60]. Ce type de liaison correspond à une énergie de 600 à 1000 kJ.mole^{-1} [WEI95].

b. Adhérence physique

Des groupements d'atomes, reliés par des liaisons covalentes ou iono-covalentes, peuvent être associés entre eux par des liaisons de faible énergie, mais de longue portée, dites de Van der Waals. Elles se produisent entre des distorsions de charges, dans les liaisons entre atomes composant des oxydes, par exemple.

c. Liaisons métal/oxyde

Les liaisons entre métaux et oxydes ne sont pas encore bien comprises. Il est en effet difficile de comprendre comment des liaisons peuvent s'établir entre un corps à liaisons métalliques et un autre de type ionique ou covalent [DAR03]. Des liaisons peuvent néanmoins être formées par diffusion (§ I.1.2.3).

I.1.2.2. Mouillage

Le mouillage regroupe tous les phénomènes qui interviennent lorsqu'un liquide est mis en contact avec un solide, ce qui intervient lors de l'élaboration des interfaces par projection plasma. Une bonne adhésion implique un bon mouillage du substrat par le revêtement à l'état liquide. Une goutte de liquide sur une surface solide parfaitement lisse prend la forme d'une calotte ayant un angle de mouillage θ avec la surface du substrat [SOB97] [VOL02] (Figure I-1). L'énergie d'adhérence W_{Adh} dépend du mouillage, via la relation :

$$W_{Adh} = \gamma_L \ (1 + \cos \theta) \qquad (I.3)$$

avec γ_L l'énergie libre de surface du liquide.

Le mouillage total, réalisé pour $\theta = 0$, correspond donc au maximum du travail d'adhésion.
D'autre part, le mouillage peut être accompagné de transferts de masse à l'interface [DAR03]. L'étalement du liquide peut, en effet, être contrôlé par de la diffusion superficielle.

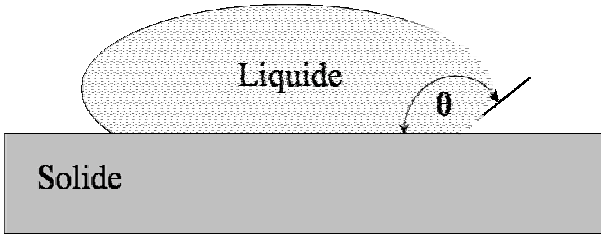


Figure I- 1. Goutte de liquide sur un solide lisse - Définition de l'angle de mouillage

I.1.2.3. Diffusion

Le phénomène de diffusion entraîne la formation d'une zone de transition dans laquelle un changement constant de la structure cristalline et de la composition est observé. Ce phénomène de diffusion nécessite une solubilité et un apport d'énergie suffisants, notamment sous forme de chaleur (§ III.1). Une interdiffusion peut aller jusqu'à la disparition complète de l'interface, déplacée ou remplacée par une zone de transition.
Des phases intermédiaires, dont la composition est constante, peuvent également être formées suivant les propriétés du couple métallurgique en présence (§ III.2).
L'interdiffusion est généralement considérée comme bénéfique pour l'adhérence [RICH96] [PET95]. La formation de phases intermédiaires fragiles aux interfaces peut conduire à une mauvaise adhérence des revêtements [RICH96] [SHI02] ou au contraire l'améliorer [FOL01] [SOB97] [BAH04] [MOR02] [CALV88].

I.1.2.4. Ancrage mécanique

La rugosité du substrat est considérée comme un paramètre déterminant pour l'adhérence des revêtements. D'une part, son accentuation permet une pénétration du dépôt dans les aspérités du substrat et un emboîtement des deux matériaux (Figure I- 2 a). Ce phénomène, qui est souvent désigné par le terme vague d'"ancrage mécanique", conduit à une augmentation de l'adhérence des revêtements [HED00] [SOB97] [BIA95] [MARU04]. L'adhérence par ancrage mécanique peut résulter plus précisément de l'accroissement de l'énergie mécanique dû à la déviation de la rupture sur les irrégularités de l'interface au cours de l'essai d'adhérence. Dans le cas de revêtements obtenus par projection, l'ancrage mécanique peut également résulter de la contraction des particules lors de leur refroidissement (Figure I- 2 b). La contraction se trouve, en effet, contrariée par la rugosité du substrat, conduisant ainsi à un accrochage des particules.

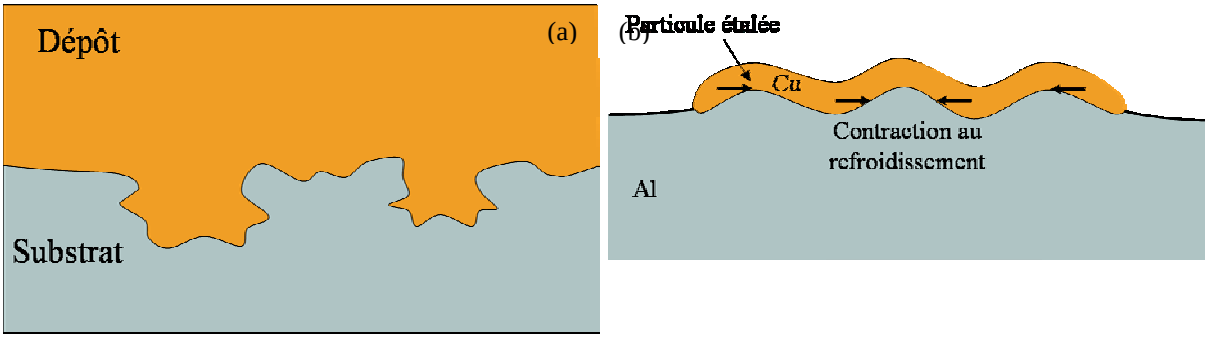


Figure I- 2. Illustration de l'accrochage mécanique du fait (a) de la géométrie du substrat [HED00] et (b) du refroidissement des particules incidentes

La meilleure adhérence des dépôts réalisés sur des substrats rugueux peut également être issue d'une augmentation de l'aire de contact qui permet de multiplier le nombre de sites favorables à la formation de liaisons [DAR03] [SIE99].

Tous ces phénomènes bénéfiques à l'adhérence, découlant de la morphologie du substrat, expliquent l'utilisation très répandue du sablage pour préparer les substrats, avant de les revêtir par projection thermique, par exemple.

I.1.2.5. Conclusion

Il est rare que l'adhérence d'un couple donné soit attribuée à une seule des causes qui viennent d'être présentées. La plupart des interfaces adhésives mettent en jeu des mécanismes de création de liaison interatomiques. Cependant, la description des interfaces à des échelles atomiques n'est souvent pas suffisante. Les contributions microscopiques de l'ancrage mécanique et de la diffusion ne peuvent pas être négligées.

I.2. Méthodes de mesure de l'adhérence

Il existe une centaine de dispositifs permettant de déterminer l'adhérence d'un revêtement sur son substrat [VOL02]. Ces techniques peuvent, par exemple, être classées en quatre catégories [SIL03] [BERN93] [WEI95] :

- les essais de rupture interfaciale, incluant les essais de pelage [SEX94], d'indentation interfaciale [CHI96] [CHO89] et de gonflement-décollement (§ I.2.2) [DUP01], qui mesurent l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure interfaciale
- les méthodes directes, comme les essais de traction (§ I.2.1) [CHAL91] [RICK88] [LEI94] et de cisaillement [AMA92], pour lesquelles la contrainte d'adhérence entraînant la décohésion est directement mesurée
- les méthodes indirectes qui induisent des champs de contraintes complexes dans les matériaux et nécessitent une simulation des phénomènes intervenant lors de l'essai afin d'obtenir une valeur d'adhérence, soit en contrainte, soit en énergie : l'indentation normale [LAV93], l'essai de rayure [CHAL91] [RICK88] ou l'essai de choc laser (§ I.2.3 et § II)
- les méthodes non mécaniques, comme des techniques utilisant des ultrasons [VIE96] [DUC04] ou des émissions thermo-acoustiques (§ II.1) [ROS01] [COS01].

Entreprendre une classification des essais d'adhérence est néanmoins discutable car, quelles que soient les classes adoptées, les essais d'une même classe ne seront pas équivalents.

D'une part, certains niveaux d'adhérence sont exprimés en contraintes, d'autres en énergie d'adhérence voire en d'autres unités (e.g. en dB dans le cas des essais par ultrasons [DUC04]).

De plus, le temps de sollicitation va également influer sur la mesure de la contrainte d'adhérence. Certains essais sont quasi-statiques, d'autres dynamiques.

Enfin, les champs de contraintes générés au voisinage des fronts de fissure sont variables d'un essai à l'autre et empêchent la comparaison directe des différentes techniques de détermination de l'adhérence [SIL03] [VOL02].

Un angle de mixité modale a été défini, afin de quantifier les parts de la sollicitation qui est appliquée à la fissure en mode I et en mode II. Cet angle s'écrit :

$$\psi = \arctan\left(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{yy}}\right) \qquad \text{(I.4)}$$

avec σ_{xy} et σ_{yy} les contraintes tangentielles et normales à l'interface respectivement.

Pour les essais de rupture interfaciale, l'énergie d'adhérence G_C mesurée comprend la dissipation due à la plasticité en zone de décohésion, via l'énergie U_{Plas} dans l'équation (I.2). Ce paramètre dépend du type d'ouverture que subit la fissure. De fait, l'énergie d'adhérence augmente avec la valeur de ψ (Figure I- 3). Là encore, la mixité modale n'est pas le seul paramètre influant sur l'évolution de l'énergie d'adhérence. La vitesse de propagation de fissure ainsi que le mouillage du milieu environnant en fond de fissure vont également intervenir sur la mesure de l'énergie d'adhérence [LAN97] [BRA03].

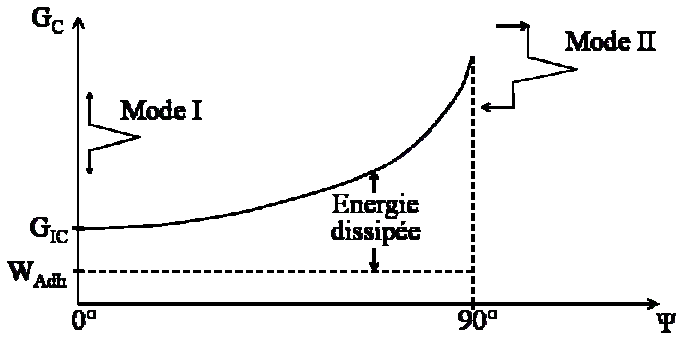


Figure I- 3. Energie d'adhésion et d'adhérence en fonction de l'angle de mixité modale [VOL02]

Seuls les trois essais d'adhérence mis en œuvre dans cette étude sont plus précisément décrits dans cette partie, c'est-à-dire une méthode directe (l'essai de "plot-collé"), un essai de rupture interfaciale (le "gonflement-décollement") et une méthode indirecte (l'essai de "choc laser").

I.2.1. Essai de plot-collé

Deux barreaux solides sont collés, l'un au substrat, l'autre au dépôt par un adhésif adapté. Une force de traction croissante est appliquée sur les barreaux jusqu'à obtenir la décohésion de l'interface (Figure I- 4). La contrainte conduisant à la décohésion permet d'évaluer l'adhérence des interfaces.

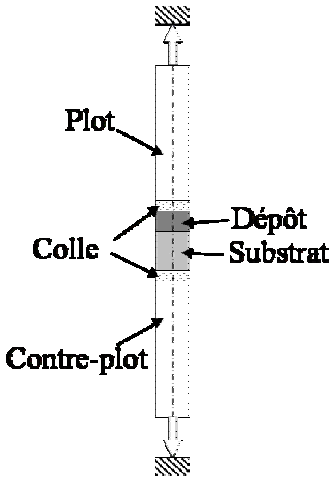


Figure I- 4. Principe de l'essai d'adhérence par plot-collé

Cet essai normalisé (NF EN 582 - ASTM C633) est la technique de mesure d'adhérence la plus couramment utilisée. Elle présente pourtant des inconvénients majeurs [RICK88] [GAS01] :

- l'alignement doit être parfait pour assurer un chargement uniforme le long de l'interface, condition qui n'est réalisée qu'en approximation. Des contraintes de traction et de cisaillement en proportions indéterminées sont en fait appliquées, ce qui rend l'interprétation des essais difficile
- l'adhésif pénètre nécessairement dans les porosités du dépôt et peut affecter les caractéristiques de l'interface
- la résistance des interfaces pouvant être éprouvées par l'essai de plot-collé est limitée à celle de la colle, qui sert d'intermédiaire dans la transmission de la contrainte de traction
- la dispersion de l'adhérence déterminée avec cet essai est souvent élevée
- d'un point de vue pratique, un tel procédé est difficilement automatisable du fait d'une mise en œuvre assez lourde.

I.2.2. Gonflement-décollement

L'essai de gonflement (ou "blister" ou encore "bulge test") permet de déterminer l'énergie d'adhérence interfaciale entre un revêtement ductile et son substrat [DUP01].
La préparation de l'échantillon nécessite l'élimination locale du substrat jusqu'à l'interface sur un cercle de diamètre a (Figure I- 5). Un liquide est injecté dans la cavité avec une pression P croissante et contrôlée. La flèche h du dépôt, résultant de la pression, est mesurée.

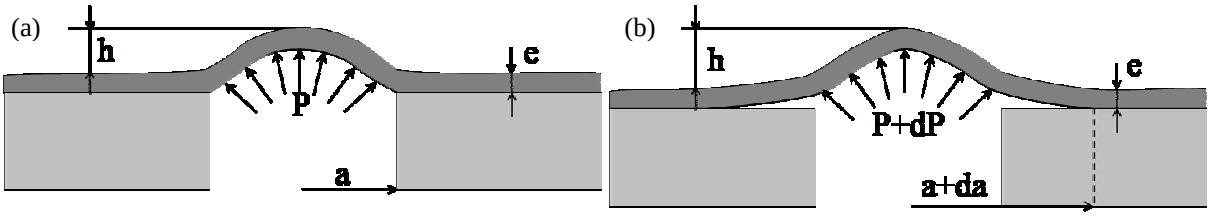


Figure I- 5. Schéma des étapes de (a) gonflement et de (b) décollement de l'essai "bulge test"

Dans un premier stade, le dépôt se déforme et se gonfle sans se décoller du substrat. Dans le cas d'une membrane à comportement élastique, la pression P est alors reliée à la flèche h par la relation :

$$P = c_1 \, \sigma_{Res} \, \frac{e}{a^2} \, h + c_2 \, \frac{\mathbf{E}}{1-\nu} \, \frac{e}{a^4} \, h^3 + c_3 \, \frac{\mathbf{E}}{1-\nu^2} \, \frac{e^3}{a^4} \, h \qquad \text{(I.5)}$$

avec c_1, c_2 et c_3 des constantes connues à partir de calculs de mécanique des membranes
E le module d'Young du revêtement
ν son coefficient de Poisson
σ_{Res} les contraintes résiduelles du dépôt
e l'épaisseur du dépôt.

Le premier terme rend compte de l'effet des contraintes résiduelles sur le dépôt, le deuxième l'effet de sa rigidité en traction biaxiale et le troisième l'effet de sa rigidité en flexion. Les valeurs des grandeurs **E**, ν et σ_{Res} sont identifiées afin de rendre compte des points expérimentaux.

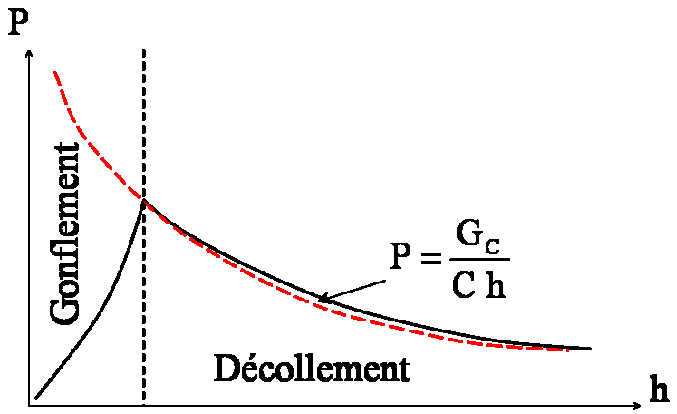


Figure I- 6. Allure d'une courbe de gonflement-décollement [DUP98]

Pour une pression supérieure, le revêtement se décolle. La pression chute alors car la surface sur laquelle elle est appliquée augmente brusquement (Figure I- 6). La courbe (P, h) décroissante pendant le décollement peut être modélisée en écrivant le bilan de l'énergie mécanique apportée au système par le fluide sous pression, consommée d'une part en énergie de déformation de la membrane et d'autre part en croissance de la fissure interfaciale, à raison

de G_C par unité d'aire. Toujours dans le cas d'un comportement élastique, cela se traduit par l'équation hyperbolique :

$$P = \frac{G_C}{0,5\ h} \qquad \text{[HOH95]} \qquad \text{(I.6)}$$

Un ajustement numérique de la courbe expérimentale de décollement permet donc une mesure directe de G_C, énergie mécanique d'adhérence interfaciale du revêtement sur son substrat (Figure I- 6).
Cet essai est limité aux dépôts ou substrats ductiles (dans le cas du gonflement-décollement inversé) et suffisamment minces. De plus, l'angle de mixité modale ne peut être connu que par calcul, en modélisant l'essai a posteriori. Les valeurs des énergies d'adhérence de dépôts de différentes épaisseurs ou d'interfaces présentant diverses morphologies ne peuvent donc pas être comparées directement. En outre, la préparation des échantillons à l'essai de gonflement-décollement est assez longue.

I.2.3. Essai de choc laser : Principe général

Un laser de puissance, focalisé sur la surface de l'échantillon, fournit une forte énergie durant une courte durée au matériau. Une faible épaisseur de la cible est alors convertie en un plasma (§ II.1). L'expansion de ce plasma exerce une pression sur la matière, et génère des ondes de compression dans le solide, donnant naissance à une onde de choc d'une amplitude pouvant atteindre quelques dizaines de GPa et des flux de l'ordre du $TW.cm^{-2}$.
Un impact laser sur la face non revêtue du substrat permet donc d'induire une onde de compression dans l'échantillon éprouvé, soit des effets purement mécaniques [AND70].
L'onde de choc ainsi créée se propage et se réfléchit sur la face arrière (surface libre) en onde de détente et provoque une mise en traction du matériau. Lorsque les conditions adéquates d'amplitude et de temps de maintien sont satisfaites, la traction peut être localisée aux interfaces revêtement/substrat et provoquer une rupture, aussi appelée écaillage (Figure I- 7).
Cette technique a d'abord été utilisée pour évaluer l'adhérence de films minces et très peu adhérents [YAN74] [VOS78] puis a été appliquée à l'endommagement des matériaux massifs [COT88]. Ce n'est qu'à partir des années 1980, avec l'utilisation de lasers plus puissants que l'essai d'adhérence par choc laser s'est développé [GUP90] [GUP92].
Cet essai a été réalisé sur des interfaces métal/céramique [GUP93] [GUP00] [AUR99], céramique/céramique [GUP94] et plus récemment à des interfaces métal/métal [BOUS99] entre un dépôt épais (quelques centaines de microns) et son substrat.

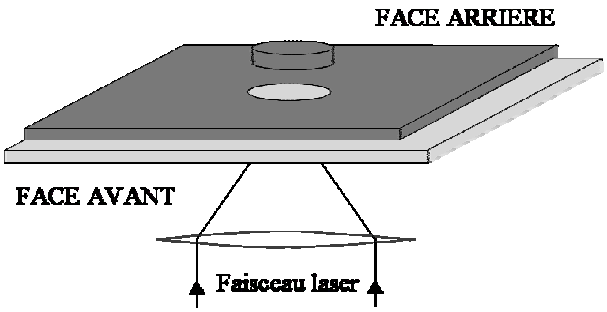


Figure I- 7. Principe général de l'écaillage par choc laser

Les paramètres de choc étant fixés, il est possible de reproduire par simulation numérique les caractéristiques de la traction induite dans le matériau [BOL02] [BERT02] [BOL03] [BOL*03] [WAN*04] et d'utiliser le phénomène d'écaillage pour éprouver la résistance d'une interface.
L'intérêt d'une telle méthode par rapport aux autres techniques de mesure d'adhérence est double : d'une part, l'absence de contact avec quelque élément que ce soit pour appliquer la

contrainte, d'autre part, le fait que la contrainte appliquée à l'interface puisse être de très forte amplitude (de l'ordre du GPa) [BOL02] [BOL*03] [BERT02] [BOUS99] [WAN*04]. De plus, cet essai est local puisque les surfaces impactées sont de l'ordre de quelques millimètres carrés, si bien qu'il rend possible une vérification systématique de la qualité d'une interface, notamment dans le cas de pièces présentant des surfaces très réduites.
La principale difficulté de l'essai d'adhérence par choc laser réside dans le calcul des contraintes générées aux interfaces éprouvées. Il nécessite une simulation précise de la propagation des ondes de choc au sein du substrat et du dépôt, et donc une bonne connaissance de leur comportement sous choc et de leur microstructure (Chapitre III § III) [BOL*03].

I.3. Conclusion

Les mécanismes d'adhérence qui peuvent être mis en œuvre aux interfaces sont nombreux et complexes. Deux échelles d'interaction entre dépôt et substrat peuvent être considérées. Une échelle atomique et une échelle dite microscopique qui prend en compte les phénomènes de diffusion et la morphologie de l'interface [WEI95].
Il existe de nombreux essais permettant de quantifier ou qualifier l'adhérence des revêtements. Dans cette étude, l'essai d'adhérence par choc laser a été retenu car il présente une grande sensibilité à la microstructure des interfaces éprouvées [YUA95] et pourrait ainsi permettre de mettre en évidence l'influence de propriétés fines des interfaces sur l'adhérence des revêtements.

II. L'ESSAI D'ADHERENCE PAR CHOC LASER

II.1. Interaction laser-matière

Lorsqu'un laser est focalisé sur une cible solide, l'interaction laser-matière peut être décrite en trois étapes successives : l'absorption, la thermalisation et la conduction [CAT91] [HER91].
Les mécanismes d'absorption de l'énergie laser sont ceux mis en œuvre entre des ondes électromagnétiques et de la matière condensée. La profondeur de l'absorption optique, c'est-à-dire l'épaisseur de pénétration des ondes dans le solide, est de l'ordre de quelques nanomètres dans le cuivre et dans l'aluminium, dans le cas d'un laser de longueur d'onde 1,06 µm [VER03]. Cette énergie optique est ensuite convertie en chaleur par des processus collisionnels. C'est la thermalisation [CAT91]. L'énergie thermique est enfin transférée au reste de la cible, en suivant l'équation de conduction de la chaleur.
L'interaction d'un laser avec un solide provoque donc des phénomènes thermo-acoustiques dans le matériau [ROS01] [COS01]. Pour des puissances laser suffisantes, une liquéfaction superficielle du matériau lasé est possible et l'évaporation du liquide survient dès que la pression de vapeur de la phase liquide excède la pression ambiante. Cela se produit pour des températures de surface voisines de la température de fusion de la cible [SEM97]. Par conséquent, il existe un domaine de coexistence de fusion et de vaporisation du matériau sous l'effet d'une radiation laser. Ce type d'interaction laser-matière correspond à celui mis en œuvre durant le perçage laser. L'ablation de matière y est réalisée par vaporisation mais également par éjection de la couche de matériau fondu (Figure I- 8). La pression de vapeur due à l'évaporation du liquide crée une pression de retour sur le film liquéfié qui l'éjecte en bord de tache laser.
Pour des radiations laser de plus forte intensité et/ou plus rapides, qui ne laissent pas le temps à la conduction de dissiper la chaleur dans le matériau, le passage de l'état solide à l'état liquide et de l'état liquide à l'état gazeux n'est plus aussi net. La transition peut être directement réalisée par chauffage rapide du solide à sa température de vaporisation et mener à sa sublimation [LIN00].

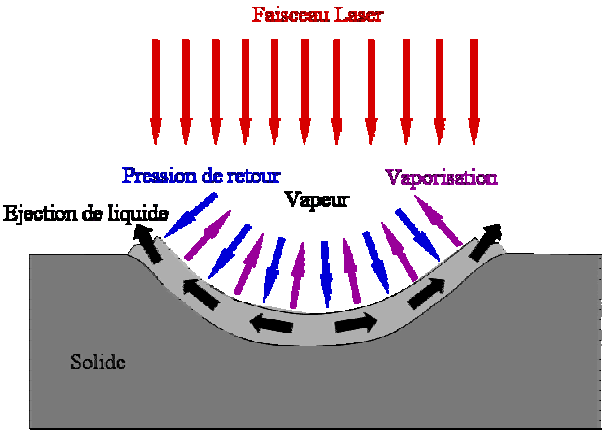


Figure I- 8. Schéma de principe de l'interaction laser-matière lors du perçage [GAN97]

Un dépôt d'énergie encore supérieur et/ou encore plus rapide peut conduire à une ionisation du gaz vaporisé et former un plasma dense [HER91]. C'est ce type d'interaction laser-matière qui permet la génération des chocs laser.

II.2. Génération de l'onde de choc

Lorsqu'une impulsion laser de courte durée (10 ns dans cette étude) et de forte puissance (de l'ordre du GW.cm^{-2}) est focalisée sur une cible solide, la conduction de la chaleur n'a pas le temps de se produire et la température s'élève fortement. Une très faible épaisseur de matière est sublimée et la vapeur, en absorbant l'énergie, génère un plasma chaud et dense qui continue d'absorber l'énergie pendant toute la durée de l'impulsion [BERT98] [CLA81].

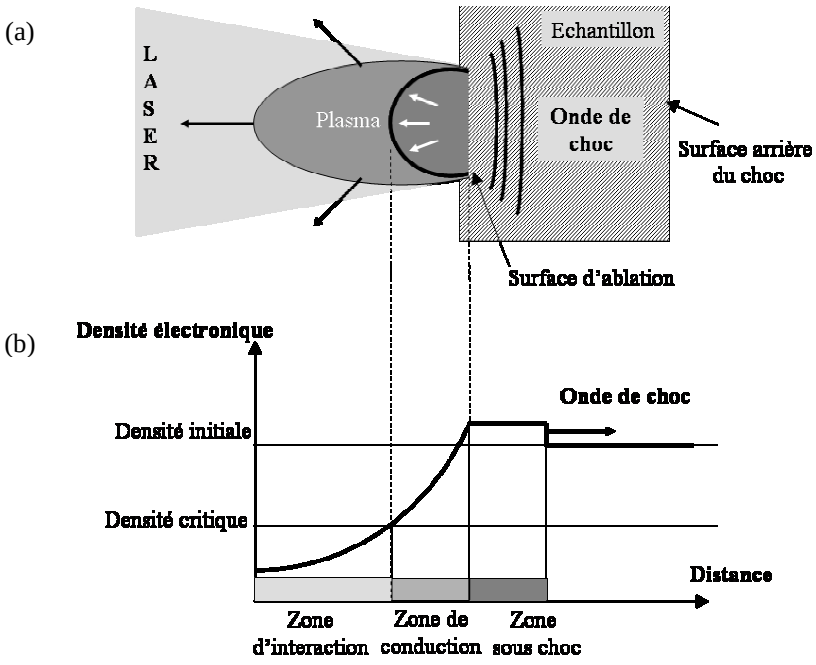


Figure I- 9. L'interaction laser-matière lors d'un choc laser : (a) schéma et (b) évolution de la densité électronique

L'état stationnaire atteint (en quelques dizaines de picosecondes [BERT98]), au cours de l'interaction laser de puissance-matière, est schématisé sur la Figure I- 9. On distingue trois zones successives :

- la zone d'interaction est le lieu d'absorption de l'énergie laser par le chauffage du plasma

- la zone de conduction est limitée par la densité critique (au-delà de laquelle le faisceau laser ne pénètre plus dans le plasma) et la surface du solide. Elle transmet au solide froid l'énergie laser par conduction électronique. Le matériau ablaté est rejeté vers les zones de faibles densités du plasma. Par réaction, le plasma exerce une pression à la surface du solide engendrant ainsi des ondes de compression dans la cible
- la zone sous choc est la partie du matériau soumise à l'onde de choc se propageant à partir de la surface.

L'impulsion mécanique induite dans la cible par une telle irradiation appelée irradiation directe, possède des caractéristiques qui dépendent de celles du dépôt d'énergie. Les conditions initiales de chargement peuvent donc être modifiées en faisant varier la valeur du flux incident et la durée de l'impulsion laser.

II.3. Modes d'interaction

On distingue deux modes d'interaction suivant que le plasma peut se détendre librement (interaction directe) ou bien qu'il se trouve retenu par un milieu de confinement, transparent au rayonnement laser (interaction confinée). Cette dernière configuration a pour but d'augmenter la pression du choc laser et la durée de chargement.

II.3.1. Irradiation directe

Le mode d'interaction directe est la configuration la plus simple. Le rayonnement laser est directement focalisé sur la surface de la cible. Dans le cas de flux supérieurs à 10 $GW.cm^{-2}$, il est nécessaire d'opérer sous vide primaire pour éviter l'absorption du rayonnement laser par l'air (claquage) [BERT98] (Figure I- 10 a).

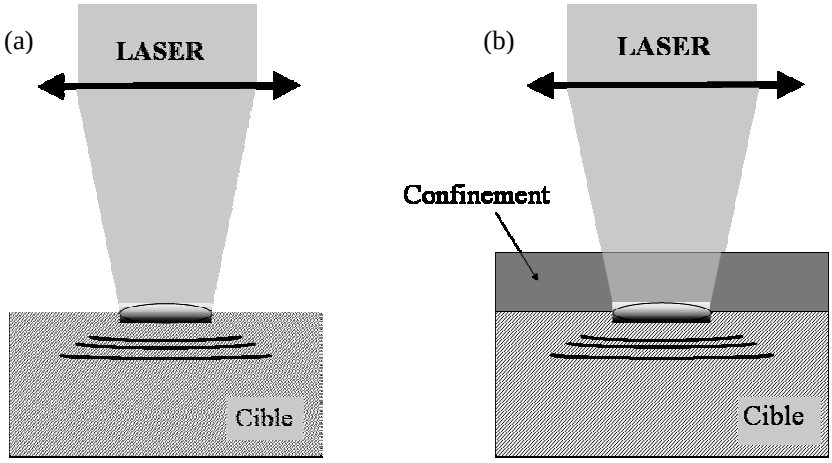


Figure I- 10. Modes d'irradiation : (a) irradiation directe et (b) irradiation confinée

II.3.2. Irradiation confinée

Le mode d'interaction confinée consiste à recouvrir la cible d'un milieu diélectrique transparent au rayonnement laser (eau, verre, air), de manière à freiner l'expansion volumique du plasma (Figure I- 10 b) [AND70].

Ainsi, par réaction, le milieu confinant permet une augmentation de la pression du choc laser d'un facteur 5 à 10 par rapport à l'interaction directe et la durée de chargement est accrue d'un facteur 2 à 3 environ [BERT98] [FOU87]. Ce mode d'interaction est, toutefois, limité en flux incident par le claquage observé à la surface du milieu de confinement.

II.4. Mécanique des ondes de choc

II.4.1. Equations de base

Trois variables d'état sont nécessaires pour caractériser l'état thermodynamique d'un milieu homogène et isotrope. Ce sont :

P la pression

V le volume massique (inverse de la masse volumique ρ)

E l'énergie interne.

L'onde de choc, définie comme une discontinuité monodimensionnelle de pression, d'énergie, de densité, nécessite l'ajout de deux variables cinétiques au problème [THI3] :

u la vitesse matérielle

D la célérité de l'onde.

On considère un milieu dans un état thermodynamique initial (P_0, V_0, E_0), l'indice 0 caractérisant l'état initial. L'état final atteint est caractérisé par (P, V, E). On peut, en première approximation, assimiler le comportement dynamique d'un matériau solide à celui d'un fluide et utiliser les équations hydrodynamiques.

Pour un milieu initial au repos ($u_0 = 0$), l'écriture des équations de conservation avant et après la discontinuité que constitue un choc plan, mène aux trois relations dites d'Hugoniot :

- l'équation de conservation de la masse : $\rho_0 \, D = \rho \, (D - u)$, (I.7)

- l'équation de conservation de la quantité de mouvement : $P - P_0 = \rho_0 \, D \, u$, (I.8)

- l'équation de conservation de l'énergie : $E - E_0 = \frac{1}{2} \, (P+P_0) \, (V_0-V)$. (I.9)

D'autre part, les trois grandeurs (P, V, E) sont liées par une équation d'état. La représentation la plus classique de cette équation dans le domaine des ondes de choc est celle de Mie-Grüneisen :

$$P - P_{Ref}(V) = \frac{\gamma_G}{V} \, (E - E_{Ref}(V)) \qquad (I.10)$$

avec γ_G le coefficient de Grüneisen du milieu, dont la variation avec le volume est généralement supposée linéaire :

$$\frac{\gamma_G}{V} = \frac{\gamma_{G0}}{V_0} = Cte, \qquad (I.11)$$

$P_{Réf}(V)$ et $E_{Réf}(V)$ la pression et l'énergie au volume V pour un état de référence donné.

Pour la plupart des matériaux, des études expérimentales ont montré que la vitesse du choc D variait linéairement avec la vitesse matérielle u. On peut dans ce cas écrire :

$$D = C_0 + s \, u \qquad (I.12)$$

où C_0 est la célérité d'une onde sonore à pression nulle dans le matériau

s est un paramètre caractéristique du matériau.

Les variables thermodynamiques (P, V, E) et cinétiques (u, D) sont reliées par les cinq équations ci-dessus (trois équations de conservation, une équation d'état et une relation expérimentale). On peut donc établir des relations deux à deux entre ces variables. Des diagrammes pression-vitesse peuvent ainsi être tracés (Figure I- 11) en utilisant l'expression :

$$P - P_0 = \rho_0 \, (C_0 + s \, u) \, u . \qquad (I.13)$$

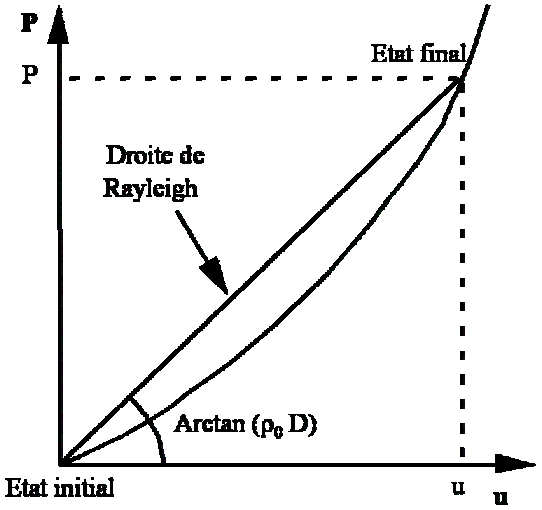


Figure I- 11. Représentation d'une polaire de choc

La courbe obtenue est la polaire de choc d'un matériau dense. C'est le lieu des points (P, u) accessibles par choc à partir d'un état de repos à pression ambiante P_0. La droite de Rayleigh joint l'état initial à l'état final. Sa pente $\rho_0 D$ est appelée "impédance de choc" du milieu, notée Z.

On considère habituellement que deux chocs successifs (0→1) et (1→2) portent un matériau donné dans le même état 2 qu'un choc unique (0→2). Il s'agit de l'approximation de la "polaire unique", justifiée pour les niveaux de pression (quelques GPa) mis en jeu dans cette étude.

II.4.2. Propagation des ondes de compression et de détente

Pour la plupart des matériaux, en particulier les métaux, l'onde de compression se raidit au cours de sa propagation car les pressions élevées se propagent à une plus grande vitesse que les basses pressions. En revanche, l'onde de détente va s'étaler au cours de la propagation. La détente a donc tendance à rattraper le front de choc et provoque son atténuation à partir de l'instant où elle le rejoint (Figure I- 12). De cette atténuation hydrodynamique de l'onde de choc lors de sa propagation dans le matériau découle une limitation de l'essai de choc laser à des cibles de quelques millimètres au maximum [BERT02].

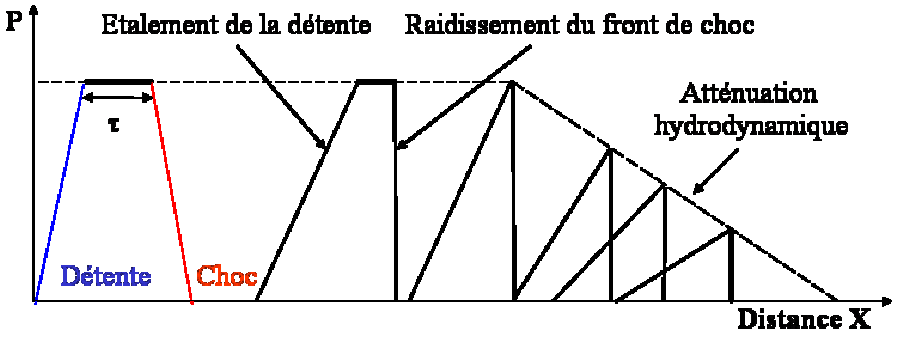


Figure I- 12. Evolution du profil du chargement au cours de la propagation

II.4.3. Transmission d'un choc entre deux milieux solides

Considérons deux milieux solides A et B en contact. Lorsqu'une onde de choc incidente portant le milieu A dans un état (P_1, u_1) traverse l'interface, une onde de choc est transmise dans le milieu B et une onde de choc ou de détente est réfléchie dans A, selon les positions respectives des polaires de A et B. Un nouvel état d'équilibre (P_2, u_2) se crée, caractérisé par

l'égalité des pressions et des vitesses matérielles dans les deux milieux, de part et d'autre de l'interface.
On détermine cet état à partir des polaires de choc de A et B. Le point représentatif de l'état final (P_2, u_2) est situé à l'intersection de la polaire de B et de la courbe des chocs réfléchis dans A, que l'on appelle A' ou A''. D'après l'approximation de la polaire unique, on peut assimiler cette courbe à la symétrique de la polaire de choc de A issue du point (P_1, u_1) (Figure I- 13).
Si la polaire de A se trouve au-dessous de celle de B, i.e. l'impédance acoustique du matériau A est inférieure à celle du matériau B, le point (P_2, u_2) est situé à l'intersection de la polaire B et de la courbe A' (Figure I- 13 a). Ce point correspond donc à une pression $P_2>P_1$. L'onde est par conséquent réfléchie en compression.
Si la polaire de A se trouve au-dessus de celle de B, i.e. $Z_A>Z_B$ (Figure I- 13 b), l'onde réfléchie est une détente ($P_2<P_1$).
Dans la théorie des ondes de choc, la compression est conventionnellement positive et la traction négative.

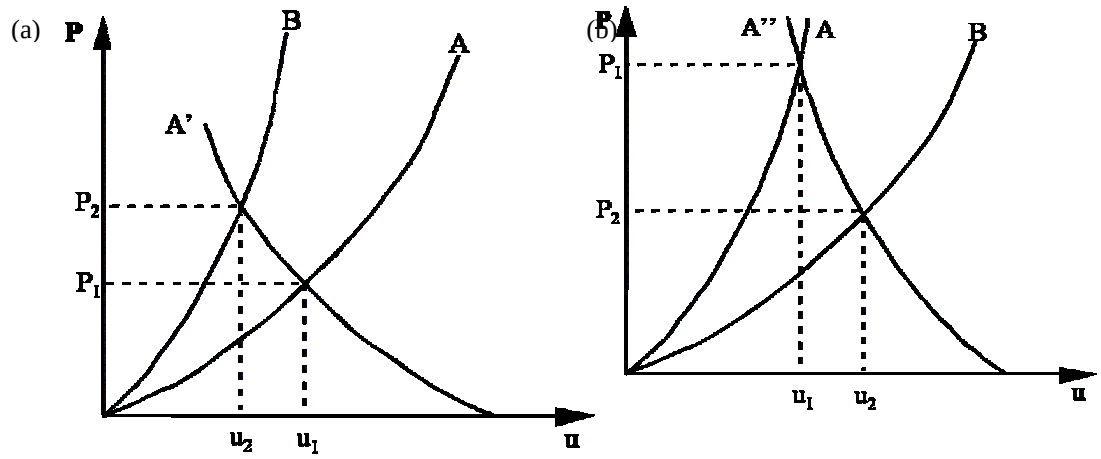


Figure I- 13. Transmission du choc en fonction des polaires :
(a) amplification du choc transmis et réflexion en détente si $Z_A<Z_B$
et (b) atténuation du choc transmis et réflexion en compression si $Z_A>Z_B$

II.4.4. Cas d'une surface libre

Dans le cas où le milieu A est un solide et le milieu B un gaz, l'amplitude P_2 du choc transmis dans le milieu B est négligeable car la polaire de B est très en dessous de celle de A et peut même être considérée comme l'axe horizontal P = 0 du plan (P, u). La détente réfléchie amène donc le solide à pression nulle, état situé au point (P = 0, u = u_{Arr}), intersection entre la polaire de choc de B, approchée ici par une droite, et la détente isentropique de A issue de (P_1, u_1) (Figure I- 14).
La vitesse matérielle u_{Arr} de la face arrière de l'échantillon s'écrit donc :

$$u_{Arr} = 2\, u_1 \qquad \text{(I.14)}$$

Cette relation permet de calculer l'un des paramètres fondamentaux du choc induit, à savoir la vitesse matérielle u, en déterminant la vitesse de la surface arrière de la cible u_{Arr}, qui peut, elle, être directement mesurée (Chapitre II § III.3.3.2). A partir de ce résultat et connaissant la polaire de choc du matériau, il est alors possible de déterminer l'amplitude P_1 du choc qu'a induit le laser dans l'échantillon.

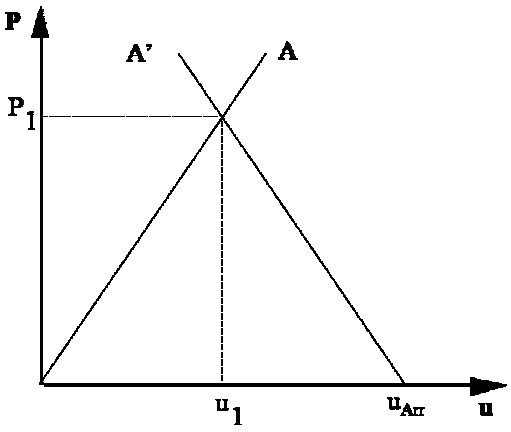


Figure I- 14. Cas d'une surface libre

II.5. Génération d'une contrainte de traction : mécanisme monodimensionnel

II.5.1. Choc laser dans un matériau massif

Considérons une cible constituée d'un matériau unique et soumise à une impulsion de pression d'amplitude P et de durée τ (Figure I- 15). L'onde de choc générée se propage dans la cible qui est portée de l'état de repos (P = 0, u = 0) à l'état choqué (P_1, u_1). Lorsque ce choc atteint la face arrière de la cible, il se réfléchit en une onde de détente ramenant le matériau à l'état (P = 0, u = $2u_1$), correspondant à l'état 2. A l'instant τ correspondant à la fin du chargement de la face avant de la cible, une onde de détente se propage vers la face arrière, ramenant le matériau à l'état initial. Lorsque ces deux détentes se croisent, la cible est portée dans un état de traction (état 3). Si l'amplitude et le temps de maintien de cette traction sont suffisants, une rupture dans le matériau et la formation d'une écaille peuvent se produire [COT88].

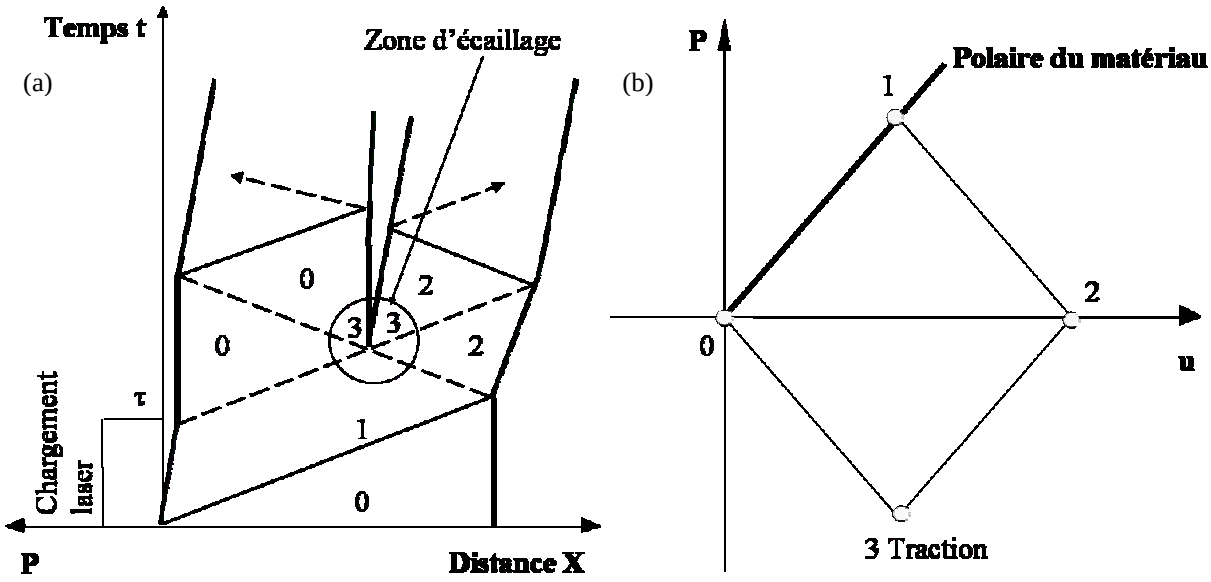


Figure I- 15. Principe de mise en traction d'un matériau massif sous choc - (a) Diagramme (X, t) de propagation des ondes de compression (en traits pleins) et de détente (en traits pointillés) et (b) états successifs de la cible dans l'espace (P, u)

II.5.2. Mise en traction d'une interface dépôt/substrat

On considère maintenant une cible composée de deux couches de matériaux distincts : un substrat et un revêtement. Le croisement des deux ondes de détente va se produire soit à l'interface entre dépôt et substrat, soit dans l'un ou l'autre des deux matériaux en fonction de la nature et de l'épaisseur des matériaux ainsi que de la durée de chargement τ. C'est ce phénomène qui est utilisé afin de caractériser l'adhérence d'un revêtement sur son substrat [ARR03] [ARR04].

Dans cette partie, l'impédance de choc du dépôt est supposée supérieure à celle du revêtement (c'est le cas pour le système cuivre sur aluminium) et on choisit d'appliquer un chargement de durée τ sur la surface du substrat. Le principe de l'essai d'adhérence est similaire si les tirs sont réalisés coté revêtement.

II.5.2.1. Cibles minces

Si le système éprouvé par choc laser est suffisamment mince, les contraintes de traction peuvent être générées à l'interface revêtement/substrat (Figure I- 16) [AUR*99]. La traction s'étend ensuite progressivement dans le dépôt et le substrat. Les épaisseurs des matériaux doivent donc être optimisés pour une durée de chargement laser donnée. Le qualificatif "mince" désigne des cibles pour lesquelles la durée du chargement laser est inférieure au temps nécessaire pour que l'onde de choc ait parcouru un aller-retour dans l'ensemble dépôt/substrat.

Pour un chargement laser de 10 ns et dans le cas d'un système Cu/Al, cette configuration correspond à des épaisseurs de matériaux de l'ordre de quelques dizaines de microns [BOUS97] [BOUS00]. Ce mécanisme de génération de la traction est donc limité à des cibles très peu épaisses [AUR99] [TOL96] [GUP90] [GUP92].

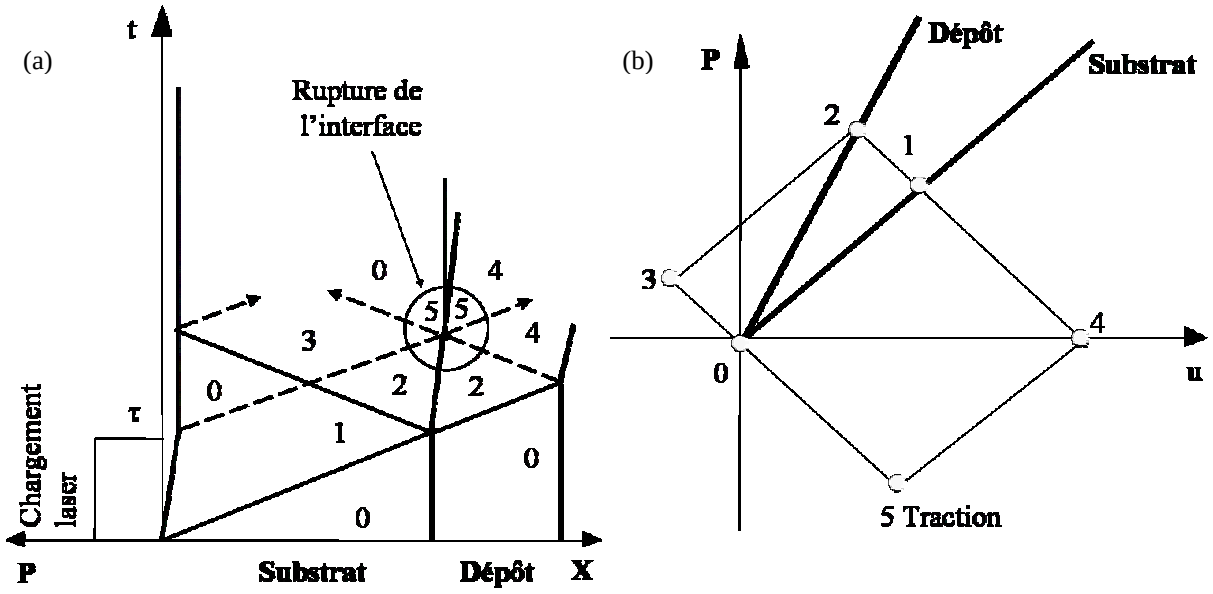


Figure I- 16. Principe de mise en traction d'une cible revêtue dans le cas où $Z_{Dépôt} > Z_{Substrat}$: (a) Diagramme (X,t) de propagation des ondes de compression(en traits pleins) et de détente (en traits pointillés) et (b) états successifs de la cible dans l'espace (P, u)

II.5.2.2. Cibles épaisses

Dans le cas de couples dépôt/substrat plus épais (quelques centaines de microns), les états de traction sont générés au voisinage des surfaces libres (Figure I- 17). A la surface du dépôt et du substrat, l'onde de choc est réfléchie en détente. Lorsque ces ondes de détente croisent la

détente correspondant à la fin du chargement laser, qui arrive quelques nanosecondes après, des contraintes de traction sont créées. Ces deux ondes de traction, provenant des faces avant et arrière, se propagent ensuite vers l'interface et la sollicitent [BOL02] [BERT02] [BOL03] [BOL*03].
Dans cette étude, toutes les cibles sont considérées comme étant épaisses.

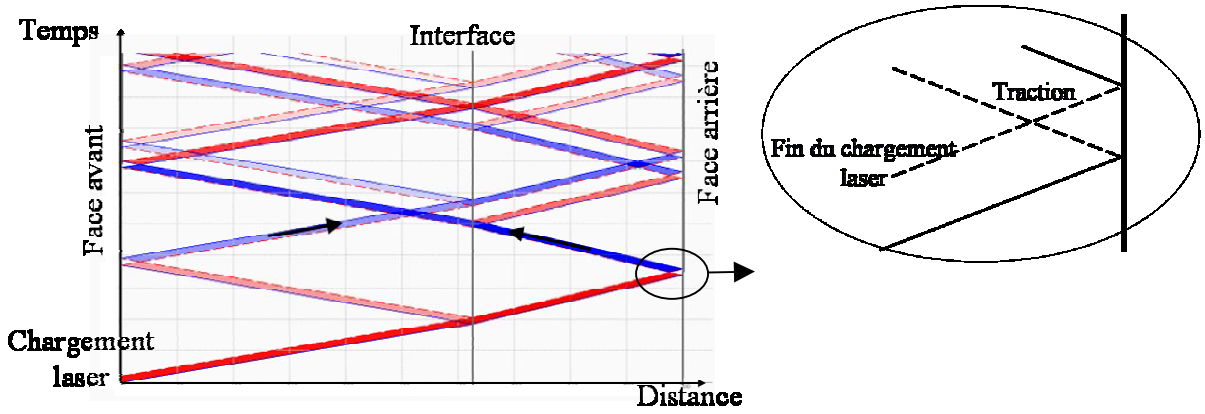


Figure I- 17. Principe de génération de la traction dans une cible épaisse - Diagramme (X, t) de propagation de la compression (en rouge) et de la traction (en bleu) [BOL04]

II.6. Génération de traction par effets bidimensionnels

Lorsque l'essai d'adhérence par choc laser est appliqué à des cibles épaisses, des contraintes de traction peuvent être créées par d'autres mécanismes que ceux décrits plus haut. Ils découlent de la propagation bidimensionnelle des ondes de choc. Au fur et à mesure de l'avancée du front de compression, des détentes latérales sont générées dans le sillage de la compression (Figure I- 18). Au croisement des ondes de détente latérales, des contraintes de traction sont formées. Elles suivent l'onde de choc en la rattrapant. Ce phénomène peut également mener à une diminution de l'amplitude et de la durée du choc.

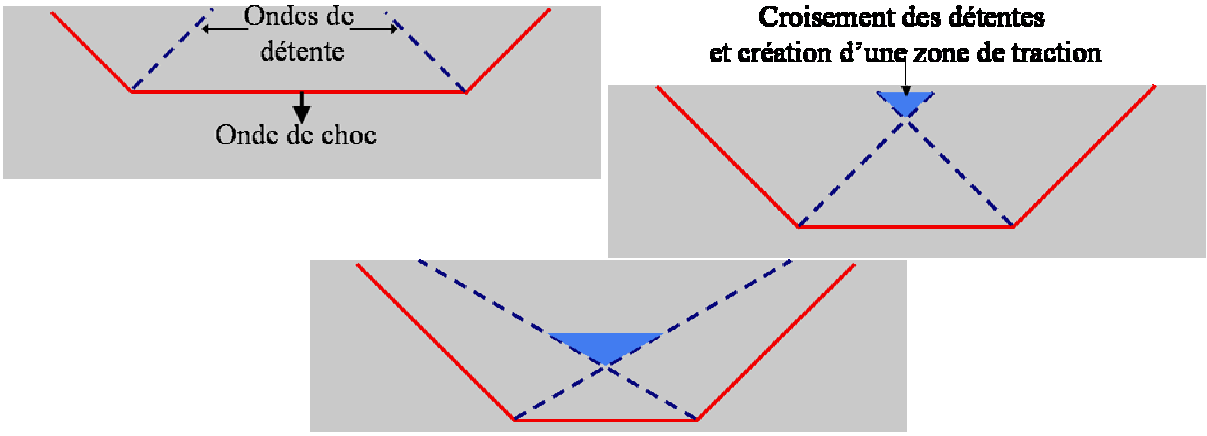


Figure I- 18. Etapes de la génération de la traction par effets bidimensionnels [BOL04]

II.7. Conclusion : Détermination de seuils d'adhérence

L'essai d'adhérence par choc laser est applicable à une large gamme de systèmes, avec néanmoins une limitation dans la taille des échantillons éprouvés : il existe des épaisseurs minimales et maximales, selon la résistance de l'interface sollicitée [BOL02].

En outre, cette technique peut être envisagée comme un moyen de vérifier simplement la qualité d'une interface par rapport à celle d'une cible de référence, pour un niveau de contrainte donnée [BERT02].
Toutefois, l'essai de choc laser peut également permettre de déterminer de façon quantitative des niveaux d'adhérence d'interfaces. Cet essai peut, en effet, être couplé à un dispositif de suivi de l'endommagement, qui sera détaillé dans le chapitre suivant. Cette méthode consiste en la mesure de la vitesse de la face arrière, i.e. la vitesse de la surface du revêtement [TOL96] [BOL03].
Des chocs successifs, effectués sur un même échantillon à différents flux d'énergie laser, permettent de dégager un seuil en flux laser.
Des simulations numériques des effets du choc laser dans le matériau, ajustées grâce à la mesure de la vitesse du revêtement, peuvent permettre ensuite de remonter aux niveaux d'adhérence obtenus (en MPa) [BOL02] [BERT02] [BOL03] [BOL*03].
Toutefois, la propagation des ondes nécessite d'être bien comprise et simulée pour que l'estimation du seuil d'adhérence en contrainte soit précise.
Les schémas donnés dans cette partie sont des représentations simplistes de la propagation des ondes de choc. Comme dans la plupart des études traitant du choc laser, les matériaux ont été supposés idéaux, i.e. purs et massifs, et les interfaces modèles, i.e. parfaitement planes et propres sans composés intermédiaires ni diffusion. De nombreux paramètres des matériaux réels ne sont donc pas pris en compte dans le déroulement de l'essai d'adhérence par choc laser tel qu'il est présenté jusque là.

III. COMPORTEMENT METALLURGIQUE DU COUPLE (AL, CU)

Le but de cette étude est d'établir des relations entre microstructure des interfaces et adhérence des revêtements. Les études les plus approfondies de la bibliographie considèrent uniquement l'adhérence découlant de l'ancrage mécanique, avec éventuelle modélisation de la morphologie des interfaces [SIE99] [MARU04], sans jamais prendre en compte, cependant, les phénomènes métallurgiques qui s'y produisent. Le couple Cu/Al a été retenu dans cette étude, d'une part aussi pour les potentielles applications électriques et thermiques des revêtements de cuivre [HAY03] [KRO03] [BRE94] mais aussi (et surtout) pour sa grande réactivité métallurgique.
Tout le long de ce mémoire, le Cu et l'Al sont supposés être mis en contact, en utilisant diverses méthodes de projection (§ IV) qui conduisent à différents états de températures du cuivre et de l'aluminium avant leur interaction, permettant ainsi la mise en œuvre de phénomènes de diffusion à l'état solide (§ III.1.2) et liquide (§ III.1.3) aux interfaces Cu/Al. Ces phénomènes sont particulièrement riches dans le cas du couple (Al, Cu) car ils peuvent conduire à la formation de nombreux composés intermétalliques (§ III.2).

III.1. Diffusion

III.1.1. Théorie de la diffusion

La relation de proportionnalité entre le flux de diffusion et le gradient de concentration a été proposée par A. Fick en 1855, par analogie avec la loi de transfert de chaleur énoncée par Fourier en 1807 ou avec la loi d'Ohm pour l'écoulement d'électrons.
Les transferts thermiques sont régis par l'équation :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \mathrm{div}\left(D_{Th} \ \frac{\partial T}{\partial \underline{x}} \right) \qquad \text{(I.15)}$$

avec $D_{Th} = \frac{k\,M}{\rho\,C_P}$ qui est le coefficient de diffusion thermique

et k la conductivité thermique

M la masse molaire

ρ la masse volumique

C_P la capacité calorifique molaire à pression constante.

La loi de Fick définit la variation de la concentration de particules diffusantes (dont l'unité est indifférente) en fonction d'un coefficient de diffusion de matière D_{Diff} ($m^2.s^{-1}$) avec la relation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathrm{div}\left(D_{Diff}\ \frac{\partial C}{\partial \underline{x}} \right) \qquad \text{(I.16)}$$

Elle a été vérifiée du point de vue thermodynamique et à l'échelle atomique, avec les théories de mouvement aléatoire [ADD66].

De plus, les coefficients de diffusion varient continûment avec la composition chimique. Des termes de transport peuvent également être ajoutés à ce modèle si la diffusion est réalisée en régime forcé [GUIR94] [ADD66]. Si un gradient de température et/ou des contraintes de compression sont appliqués à l'interface Cu/Al, comme c'est le cas durant la projection thermique du Cu sur l'Al, des forces extérieures modifient, en effet, la loi de Fick. Ces forces seront, néanmoins, négligées dans les calculs présentés dans ce mémoire.

III.1.2. Diffusion à l'état solide

III.1.2.1. Mécanismes

Les coefficients de diffusion à l'état solide dépendent de la température selon une relation de type Arrhenius :

$$D = D_0\ \exp\left(\frac{-Q}{\mathbf{R}T}\right)\ \text{(Annexe 1)} \qquad \text{(I.17)}$$

avec Q l'énergie d'activation

R la constante des gaz parfaits

D_0 le coefficient de diffusion à température infinie

T la température du matériau,

valable sur des plages de température données.

Les mécanismes de diffusion généralement supposés sont de trois types :

- les échanges de deux atomes dans leurs positions d'équilibre au sein du réseau cristallin sont improbables du fait de la compacité des réseaux CFC du Cu et de l'Al et des phénomènes de répulsion des atomes
- le déplacement des atomes diffusants par cycles dans le réseau constitue une autre hypothèse toute aussi incertaine
- la diffusion par des déplacements de lacune est le mécanisme le plus fréquemment avancé. L'agitation thermique conduit à la formation et à la migration de lacunes qui permettent aux atomes de se mouvoir dans le réseau en prenant la place de lacunes, successivement.

La prédominance des mécanismes lacunaires pour la diffusion dans les métaux cristallisant en mailles de type CFC a été vérifiée expérimentalement [SMI92] [ADD66].

A basse température ($T < 0{,}5.T_{Fus}$), la diffusion le long des joints de grains et des dislocations prend le pas sur la diffusion par migration de lacune [ADD66].

III.1.2.2. Coefficient de diffusion

Il existe trois types de diffusion auxquels correspondent trois types de coefficients de diffusion [ADD66] [SMI92] [GUIR94].
L'autodiffusion désigne la diffusion d'atomes A dans un réseau constitué du même atome. Dans le cas de mobilité d'impuretés B dans un réseau d'atomes A, il s'agit de phénomènes d'hétérodiffusion à dilution infinie. Enfin, lorsque la diffusion concerne deux types d'atomes formant une solution solide, ou des composés intermédiaires (ce qui est le cas dans cette étude), on se place dans des problèmes de diffusion chimique. Un coefficient d'interdiffusion prenant en compte le flux de particules A et B est alors défini. Il est mesuré à partir du déplacement de l'interface, soit par la méthode de Matano-Boltzmann, soit par une résolution analytique de l'équation de Fick (I.16) [SMI92] [ADD66] (Annexe 1).

III.1.2.3. Création de phases intermédiaires

La diffusion à l'état solide peut conduire à la formation des composés définis qui apparaissent dans le diagramme des phases du couple étudié (§ III.2).
Des zones biphasées, par exemple de structure eutectique, ne peuvent être formées à température et à pression constantes. La variance, qui s'écrit :

$$v = C - \varphi \qquad \text{(I.18)}$$

avec C le nombre de constituants (ici Cu et Al, donc 2)

φ le nombre de phases,

est, en effet, nulle si la diffusion conduit à la formation d'un domaine biphasé. Il ne peut donc pas se développer du fait de la diffusion [GUIR94] [CALV88].
Si la température et la pression ne sont pas constantes pendant que la diffusion a lieu, ce qui est le cas lors de la projection thermique (§ IV), la variance devient :

$$v = C + 2 - \varphi, \qquad \text{(I.19)}$$

le nombre 2 désignant la température et la pression, variables intensives qui influent sur le système. Les domaines biphasés peuvent alors être créés par diffusion à l'état solide.

III.1.3. Diffusion à l'état liquide

III.1.3.1. Mécanismes

Les premières théories de diffusion à l'état liquide consistaient à considérer le mouvement de sphères dures au sein d'un liquide visqueux, le solvant étant assimilé à un milieu continu n'interagissant pas avec les particules diffusantes. L'équation de Stokes-Einstein-Sutherland, qui découle de ces hypothèses, donne l'expression d'un coefficient de diffusion à l'état liquide, pouvant être intégré dans le modèle d'écoulement de Fick (I.16) et s'exprimant :

$$D_L = \frac{\mathbf{k}\ T}{6\ \pi\ r\ \eta(T)} \qquad \text{[GUIR94] [TYR81]} \qquad \text{(I.20)}$$

avec **k** la constante de Boltzmann

T la température du matériau

r le rayon des particules diffusantes

η la viscosité du solvant, qui dépend de sa température.

Le dénominateur $6\ \pi\ r\ \eta$ est un coefficient de frottement des sphères dures dans le fluide visqueux.
Le coefficient de diffusion ainsi défini présente, toutefois, certaines limitations.
D'une part, la taille des particules diffusantes est un paramètre sensible dans la définition du coefficient de diffusion à l'état liquide et fait l'objet de nombreuses publications [PRO73]

[CHAU00] [JAY01]. Dans ce mémoire, le rayon des atomes diffusants sera considéré constant en fonction de la température, ce qui constitue une approximation [JAY01].
De même, la viscosité du solvant varie avec son enrichissement en particules diffusantes [WAN04]. Ce phénomène sera également négligé.
D'autre part, le modèle de Stokes-Einstein-Sutherland ne considère pas d'interactions entre les particules diffusantes, ce qui est inévitable lorsque la diffusion ne se poursuit plus à dilution infinie. De nombreuses autres théories, plus complexes, permettent d'affiner l'équation de Stokes-Einstein-Sutherland [JAY01] [CHAU00]. Les calculs menés dans cette étude utiliseront néanmoins cette équation, qui modélise bien les expériences menées sur la diffusion de Cu [JAY01] [CHAU00]

III.1.3.2. Vitesse de diffusion

Dans le cas de Cu et d'Al en contact, deux modèles de diffusion à l'état liquide sont possibles. On peut considérer des atomes de Cu en mouvement dans un liquide d'Al ou des atomes d'Al diffusant dans un solvant de Cu.
La viscosité du cuivre liquide étant plus élevée que celle de l'Al (Annexe 1), le mouvement d'atomes d'Al dans du Cu liquide est 10 fois plus lent que celui des atomes de Cu dans le l'Al liquide. Par conséquent, le modèle de diffusion d'atomes de Cu dans de l'Al liquide a été retenu dans cette étude pour modéliser les phénomènes de diffusion à l'état liquide.
Un rayon des atomes de Cu de 2.10^{-10} m semble être le plus adéquat, compte tenu des expériences rapportées dans la bibliographie à ce sujet [PRO73] [CHAU00] [JAY01].
Les coefficients de diffusion à l'état liquide ainsi obtenus sont de l'ordre de 10^{-8} $m^2.s^{-1}$ à 600 °C, alors qu'à l'état solide, ces coefficients sont voisins de 10^{-12} $m^2.s^{-1}$.
Les vitesses de diffusion à l'état liquide négligent cependant les phénomènes de turbulence et de convection qui accélèrent la diffusion. Ils peuvent survenir aux interfaces, notamment lorsqu'elles subissent des contraintes de compression, comme c'est le cas lorsque des particules de Cu sont projetées sur de l'Al.

III.1.3.3. Solidification

La diffusion à l'état liquide permet l'obtention d'une variation continue de composition entre Cu et Al. Ce n'est qu'au cours de la solidification que des phases intermédiaires peuvent être formées.
La cristallisation d'un métal liquide comprend une première étape de germination. Pour que les premiers grains de solide apparaissent, la température du liquide doit être inférieure à la température de fusion du matériau. Une surfusion ΔT est en effet nécessaire pour compenser l'instabilité des premiers germes qui ont tendance à se dissoudre sous l'effet de l'agitation thermique [DUP04].
La croissance d'une particule solide peut suivre certaines directions préférentielles, donnant naissance à des structures colonnaires comprenant des axes primaires (Figure I- 19 a et b). Cette structure résulte d'instabilités dues à l'existence d'un front de liquide en surfusion au voisinage d'un solide. Pour expliquer ce phénomène, on se place dans un liquide d'Al contenant une faible teneur en Cu, présentant une concentration C_0 et une température de début de solidification T_0 (Figure I- 19 c). La formation d'une petite particule, de concentration en Cu kC_0, entraîne le dégagement d'une quantité de chaleur (correspondant à la chaleur latente de fusion) qui réchauffe le liquide environnant et tend à arrêter la solidification. Le liquide a donc le temps de s'enrichir en Cu à proximité de la particule solide et sa température de solidification s'abaisse alors. Cela a pour effet de ralentir encore la solidification et de permettre l'établissement d'un régime permanent. Le liquide atteint alors la concentration C_0/k et le solide C_0 (Figure I- 19 d). Au voisinage immédiat du solide formé, le liquide est en surfusion. Son degré de surfusion commence par augmenter avec la distance

au solide (Figure I- 20 a). Si l'on suppose que la cristallisation a progressé davantage en un certain point du front de solidification, une surfusion se créera autour du premier germe, favorisant la poursuite de la cristallisation dans les zones adjacentes, conduisant ainsi à la formation de colonnes (Figure I- 19 b) [BEN70].

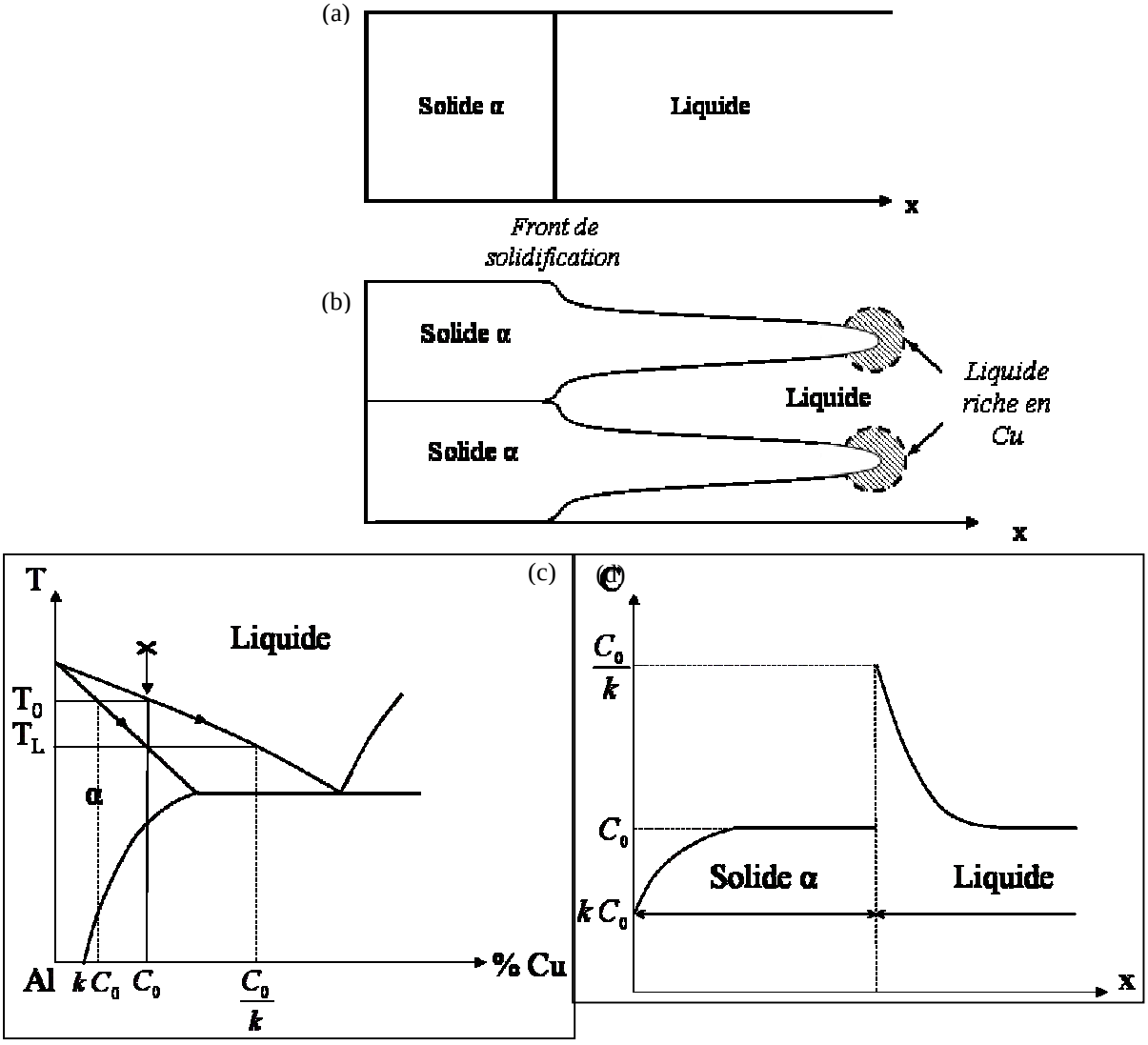


Figure I- 19. Formation d'une structure colonnaire -
(a) Situation initiale et (b) après solidification,
(c) diagramme d'équilibre partiel et (d) composition de l'interface correspondants

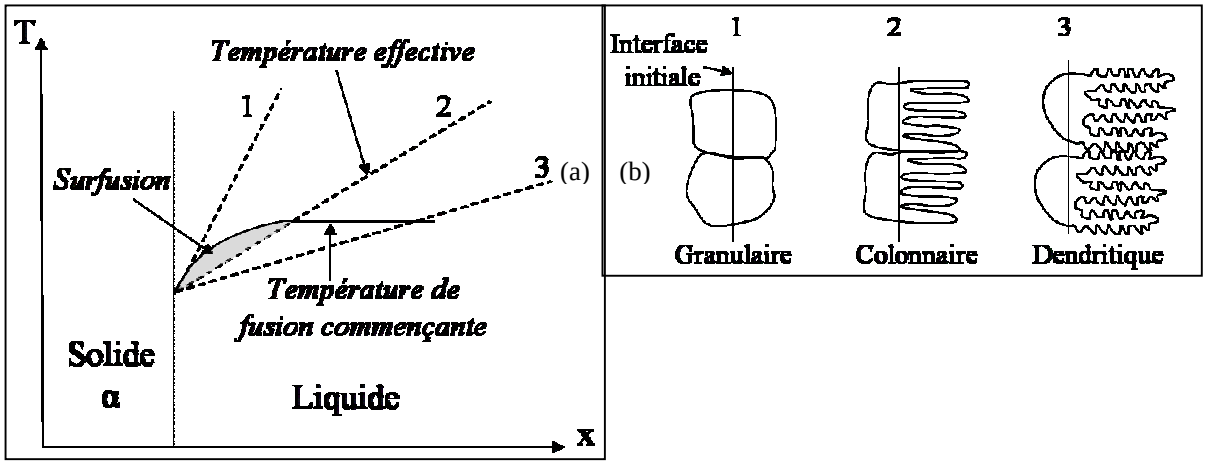


Figure I- 20. Modes de création des principales structures de solidification [MET85]

D'autres structures de solidification peuvent apparaître [MET85]. Si la vitesse de solidification est suffisamment faible, la progression de la solidification en colonnes pourra se greffer sur les colonnes principales et créer une structure en dendrites (Figure I- 20 b). Si la vitesse de solidification est au contraire élevée, la surfusion est suffisante pour entraîner la production de nombreux germes plutôt que de poursuivre la solidification à partir de germes existants. La cristallisation se fait donc en grains quasiment équiaxes et non plus en colonnes (Figure I- 20 b).

III.2. Intermétalliques (Al, Cu)

III.2.1. Formation à l'équilibre

De nombreuses phases intermétalliques peuvent être formées par diffusion entre l'Al et le Cu (Figure I- 21). En partant de l'Al vers le Cu, les phases sont :

θ	Al_2Cu	γ	Al_4Cu_9
η_2	AlCu	β	$AlCu_3$
ζ	Al_9Cu_{12}	α_2	$AlCu_4$
δ	Al_2Cu_3		

Les températures de formation de ces phases données dans le diagramme d'équilibre (Figure I- 21) ne sont, dans cette étude, qu'indicatives car la projection thermique peut conduire à la formation d'intermétalliques dans des conditions hors équilibre.
De plus, en théorie, tous les intermétalliques devraient être formés par diffusion. Néanmoins, en pratique, ce sont les intermétalliques Al_4Cu_9, AlCu et Al_2Cu qui sont les plus fréquents [CALV88]. Les autres phases peuvent exister mais sur des zones trop réduites pour être détectées.

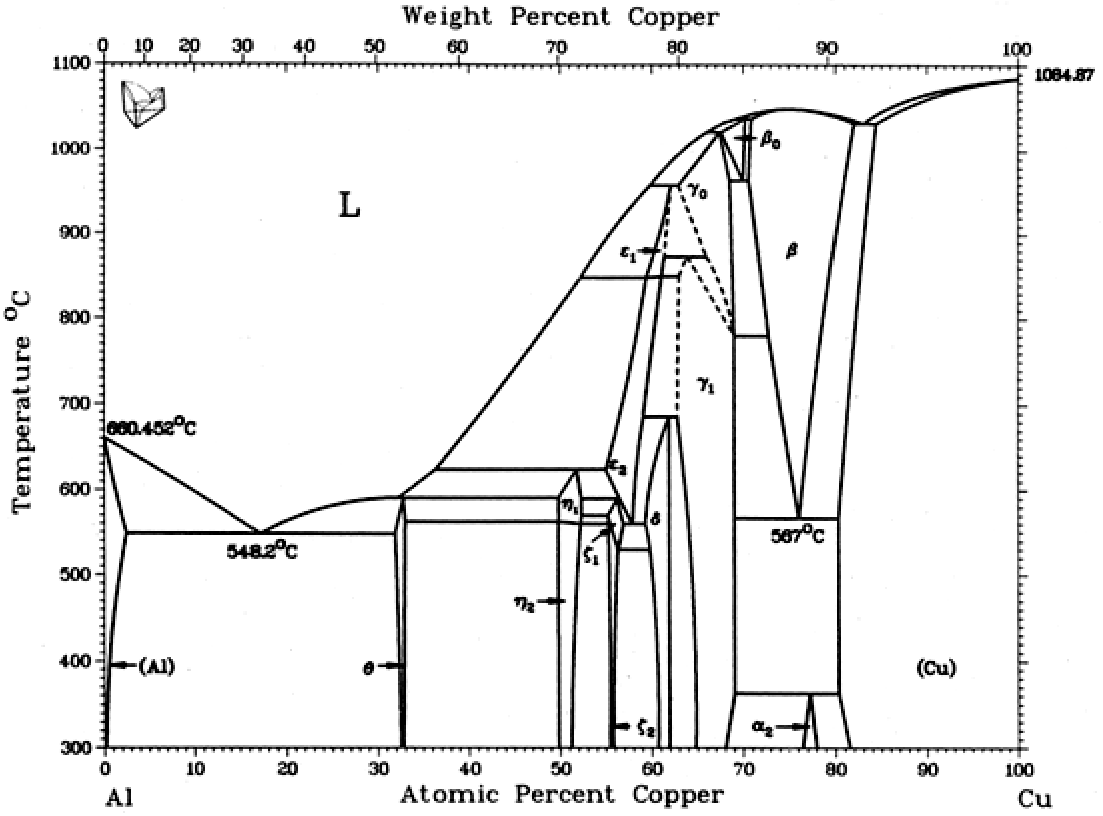


Figure I- 21. Diagramme d'équilibre du couple (Al, Cu) [MUR85]

III.2.2. Propriétés des intermétalliques

Les phases intermétalliques (Al, Cu) constituent des phases plus dures que l'Al et le Cu [BRO92]. Leur structure cristalline est variable selon les phases et elle peut, en outre, ne pas être connue de la bibliographie [MUR85]. Les phases intermédiaires de structures connues ne cristallisent cependant pas en maille CFC comme le Cu et l'Al [MAS86] [MUR85].

III.3. Diffusion et oxydation

Les substrats d'aluminium utilisés dans cette étude présentent initialement une couche d'alumine de passivation à leur surface (Figure I- 22) et, sauf traitement spécifique, ce film d'oxyde persiste lors de l'interaction Cu/Al, influant nécessairement sur les phénomènes de diffusion.

De même, les particules de Cu sont exposées à l'air ambiant avant leur projection. Une oxydation superficielle de la poudre est donc possible [CHAN04]. Elle peut, de plus, être accentuée lors de la projection. Le chauffage des particules accélère, en effet, les phénomènes de diffusion (§ III.1) donc d'oxydation [SOB99] [SYE03]. L'oxydation à la surface des particules peut être néfaste pour l'adhérence des dépôts car elle semble amoindrir le mouillage [BIA95] [SOB99] [SOB97].

Néanmoins, dans le cas de Cu liquide sur de l'Al_2O_3, l'oxydation du cuivre augmente son mouillage [BERA89] [YI 99] [DAR03].

Il est donc difficile de déterminer l'influence des oxydes aux interfaces Cu/Al sur leur résistance. La présence d'oxydes gène, en effet, non seulement les transferts de chaleur entre Cu et Al [SOB99] [PAS02] mais aussi le transfert de matière, via la diffusion. En contrepartie, la présence d'alumine ou d'oxyde de cuivre à l'interface modifie le type de contact établi. Il ne s'agit plus d'interactions métal/métal, mais céramique/métal, voire céramique/céramique.

En outre, au contact de la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant, les oxydes à la surface des métaux (l'alumine notamment) s'hydrolysent et des hydroxydes sont formés sur une couche atomique (Figure I- 22). Des molécules organiques peuvent alors se fixer sur cette surface, en créant des liaisons de type Van der Waals puis divers contaminants de l'atmosphère (CO, O_2, S, Cl) peuvent y être adsorbés [LAN97].

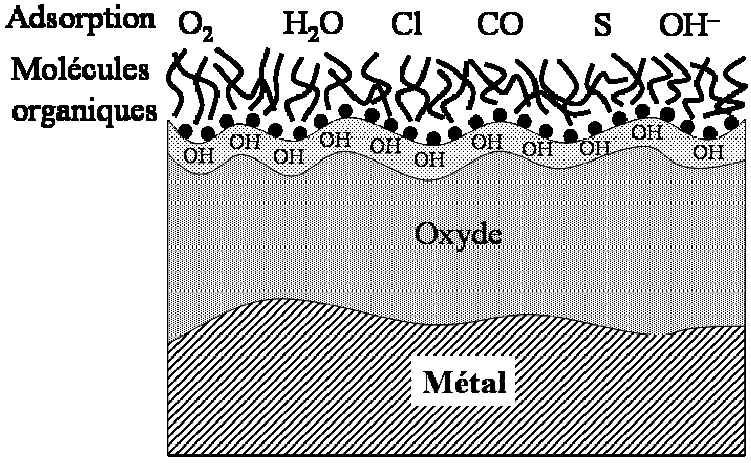


Figure I- 22. Schéma d'une surface métallique exposée à une atmosphère d'air [LAN97]

III.4. Conclusion

Les interfaces Cu/Al peuvent être le siège de nombreux phénomènes métallurgiques. En effet, de la diffusion, accompagnée ou non de la formation de diverses phases intermétalliques est susceptible de conduire à des interfaces présentant des propriétés complexes. La présence éventuelle d'oxydes entre les deux métaux peut, de plus, modifier le type d'interaction et occasionner des contacts mixtes céramique/métal ou céramique/céramique. L'hydratation des oxydes et leur contamination superficielle influent également sur les interactions entre les métaux.

L'influence de ces différentes propriétés d'interface (diffusion, intermétalliques, oxydation, hydratation) sur leur résistance n'est toutefois pas fermement établie. Le but de cette étude est d'y contribuer. Elle nécessite donc l'élaboration d'interfaces Cu/Al variées, ce qui est possible grâce au recours à différents types de projections de Cu sur Al.

IV. PROJECTION THERMIQUE

La première utilisation de la projection thermique remonte au début du 20ème siècle, en suisse. M.U. Schoop eut l'idée d'utiliser un chalumeau oxyacétylénique pour projeter un métal à bas point de fusion sur un substrat (Figure I- 23) [FAU01] [BERN01]. Cette technique s'est développée sous le nom de schoopage et était utilisée pour protéger des pièces en acier par des revêtements de zinc et d'aluminium.

Depuis, la projection thermique a donné lieu à de très nombreux développements ayant pour objectif d'étendre le champ d'application de la technique à de nouveaux matériaux et d'améliorer certaines propriétés des revêtements [FAU01] [HOW96]. Quelques dates ont particulièrement marqué la projection thermique [BERN01] :

- 1911 : Utilisation de la projection à l'arc électrique par M.U. Schoop
- 1951 : Invention de la projection plasma
- 1955 : Naissance du canon à détonation
- 1975 : Création de la projection plasma sous faible pression de gaz inerte
- 1983 : Début de la projection à la flamme rapide (HVOF)
- 1991 : Emergence de la projection plasma sous gaz neutre à pression supérieure à la pression atmosphérique (système CAPS ®)
- 1993 : Prise de brevet du procédé PROTAL ®
- 1995 : Développement de la projection froide ou "cold spray".

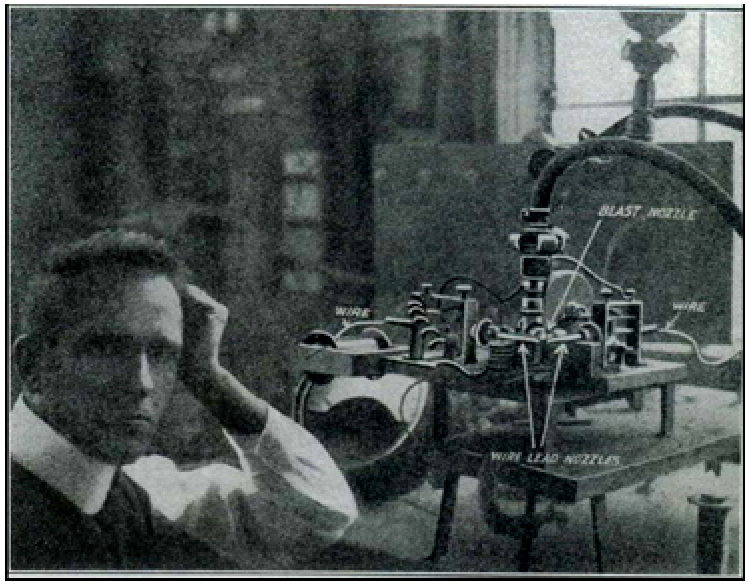


Figure I- 23. M.U. Schoop et sa première installation de projection thermique en 1914

Aujourd'hui, la projection thermique est utilisée dans de nombreux secteurs industriels : l'automobile pour revêtir des cylindres de blocs moteurs [BAR99] [BAR04] [COO03] ; l'aéronautique dans la réalisation de barrières thermiques [STOV03] ; les biotechnologies avec l'élaboration de prothèses de hanches [KHO03].
La projection thermique regroupe une série de procédés pour lesquels le matériau à déposer est introduit dans une source de chaleur (pouvant entraîner la fusion du matériau) [FAU01] [BERN01]. Un gaz est simultanément éjecté, permettant d'accélérer le matériau fragmenté en le confinant pour qu'il vienne impacter le substrat et construire le dépôt par empilement (Figure I- 24).
Le matériau à projeter peut se présenter sous des formes diverses, même si seules des poudres sont utilisées dans cette étude. La source de chaleur peut, elle aussi, être de différentes natures. Elle sera détaillée lors de la description de chaque type de projection.
La projection thermique est donc un terme générique qui inclut, entre autres, la projection par plasma, la projection à la flamme rapide mais aussi par extension, la projection à froid, ou "cold spray" et ce, même si cette technique suppose la projection de particules à l'état solide.

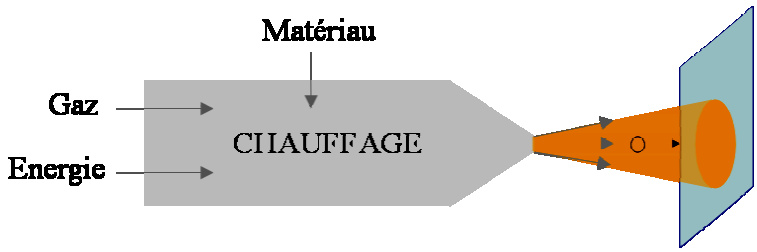


Figure I- 24. Schéma du procédé de projection thermique

Pour chaque type de projection thermique, de nombreux paramètres peuvent influer sur la microstructure et l'adhérence des dépôts ainsi que sur les propriétés des interfaces (Figure I-25). En faisant varier ces conditions, divers types d'interfaces peuvent être réalisées, présentant différentes adhérences.
L'utilisation de différents procédés de projection, pour élaborer les interfaces de cette étude, étend encore le domaine de paramètres ajustables, en autorisant, par exemple, de nouvelles gammes de température et de vitesse des particules.

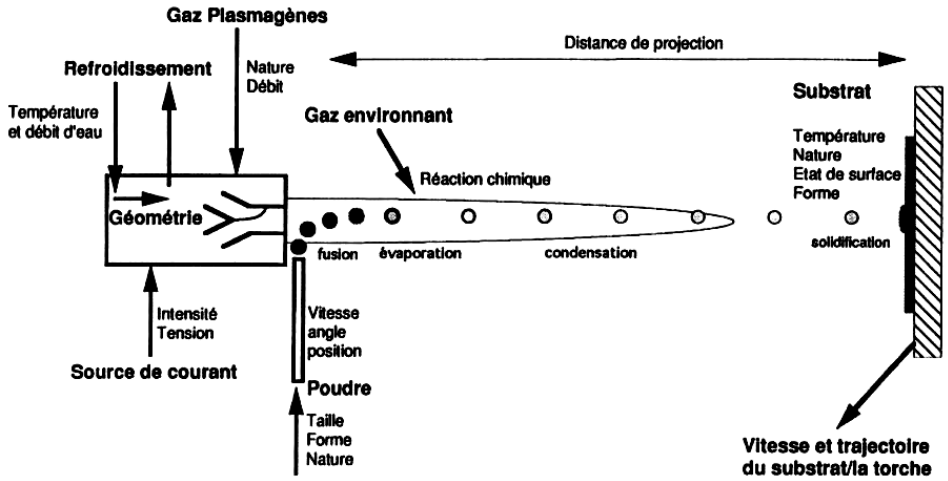


Figure I- 25. Paramètres expérimentaux de la projection plasma

IV.1. Projection plasma

IV.1.1. Principe

La projection par plasma d'arc soufflé consiste à utiliser une torche à plasma pour fondre et accélérer le matériau afin de former un dépôt, après étalement et refroidissement des particules.
Un arc électrique de forte intensité (plusieurs centaines d'ampères), généré entre les deux électrodes de la torche, permet d'ioniser partiellement un mélange gazeux à base d'argon, d'hydrogène, d'hélium et/ou d'azote (Figure I- 26) [HER88]. Le milieu ainsi créé est électriquement neutre et se compose d'un mélange d'atomes, d'ions et d'électrons proche de l'équilibre thermodynamique [FAU88]. Parmi toutes les sources de chaleur utilisées dans les divers types de projection thermique, ce plasma, dit "thermique", permet de fondre la plus grande variété de matériaux (polymères, métaux, céramiques).
Les propriétés du plasma thermique sont favorables à des transferts thermiques et cinétiques. Ils présentent une forte densité d'énergie (avec des flux de l'ordre du $MW.m^{-2}$), une température élevée (environ 15000 °C à cœur), de bonnes conductivités thermique et électrique, une viscosité élevée ainsi qu'une vitesse des gaz élevée (de 200 à 1000 $m.s^{-1}$) [HER88].

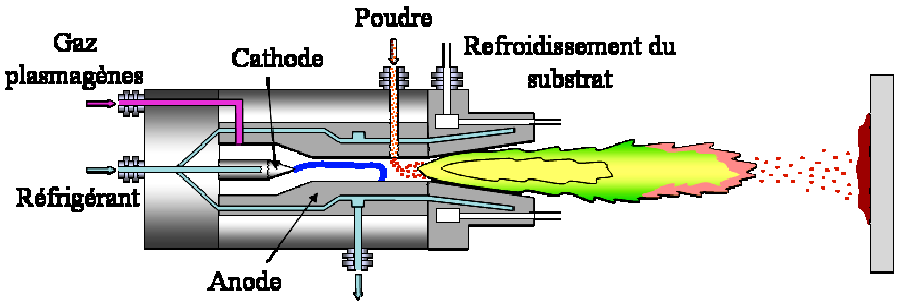


Figure I- 26. Principe de la torche à plasma

IV.1.2. Propriétés des particules projetées

Le matériau de revêtement est introduit dans le plasma sous la forme d'une poudre véhiculée par un gaz (gaz porteur). Les particules de poudre sont fondues, accélérées et projetées à grande vitesse (100 à 300 $m.s^{-1}$ [LI*04] [GAR04] [IGN02]) sur le substrat sur lequel elles s'étalent et se solidifient rapidement avec des taux de refroidissement de l'ordre de 10^5 à 10^6 $°C.s^{-1}$ [FAU88] [HER88].
Des mesures de vitesse et de température de particules de Cu projetées par plasma dans des conditions similaires à celle de cette étude sont données dans la bibliographie [LI03]. Ces particules s'étalent sur le substrat à une vitesse de l'ordre de 200 $m.s^{-1}$ et avec des températures moyennes comprises entre 1700 et 2000 °C.

IV.1.3. Particules élémentaires et adhérence

L'adhérence des revêtements projetés par plasma est très variable selon la préparation du substrat avant projection, notamment selon son préchauffage [PER03] et sa morphologie [MARU04].
De nombreuses études ont été menées sur l'étalement de particules élémentaires sur le substrat, aussi appelées "splats" (du français squat, esquatir (écraser), aplatir) ou "lamelles". Une forme de particule étalée en forme de disque assure qu'un bon mouillage du substrat par la particule liquide a été réalisé alors qu'un mauvais mouillage est associé à un étalement des particules en forme d'étoile, avec des éclaboussures [DHI03] [PER03] [LIM99] [BIA95]

[FUKU99] [SOB97]. Dans de nombreuses publications, l'adhérence des revêtements élaborés dans les mêmes conditions que les particules isolées a été comparée à la morphologie des particules étalées. Une augmentation de la température du substrat conduit à un meilleur mouillage donc à une meilleure adhérence des dépôts [PER03] [LIM99] [BIA95] [SOB97].
La rugosité de substrat augmente les phénomènes d'éclaboussure (ou splashing) des particules liquides incidentes [DYK94] [AMA02] mais il est alors difficile de relier ce phénomène à la mouillabilité ou à l'adhérence des revêtements. D'autres phénomènes, comme l'ancrage mécanique, prennent vraisemblablement le pas sur le mouillage du substrat par les particules.

IV.1.4. Modes de projection plasma

L'utilisation d'une enceinte fermée équipée de systèmes de régulation permet d'effectuer la projection dans une atmosphère bien définie (nature et pression). Différents modes de projection ont ainsi été développés [HED00] [BEA03] [TUL02] :
- la projection sous air à la pression atmosphérique ou APS ("Atmospheric Plasma Spraying")
- la projection sous gaz neutre à la pression atmosphérique ou IPS ("Inert Plasma Spraying")
- la projection sous faible pression de gaz neutre ou LPPS ("Low Pressure Plasma Spraying"), aussi appelée VPS ("Vacuum Plasma Spraying")
- la projection sous gaz réactif ou RPS ("Reactive Plasma Spraying")
- la projection sous gaz neutre à une pression supérieure à la pression atmosphérique ou HPPS ("High Pressure Plasma Spraying").

Dans la suite de ce mémoire, seuls les modes de projection plasma qui ont été utilisés dans cette étude seront développés, à savoir les modes APS et IPS.

IV.1.4.1. Projection sous air

L'APS est historiquement le premier procédé ayant été développé. C'est le plus économique et le plus utilisé industriellement pour la projection de matériaux peu sensibles à l'oxydation.

IV.1.4.2. Projection sous atmosphère inerte

L'IPS possède des caractéristiques analogues à l'APS. L'enceinte de projection est remplie d'argon à 100 kPa. Les températures de plasma sont alors un peu plus élevées, car le plasma s'étend dans l'atmosphère d'argon qui le refroidit moins rapidement que l'air [FAU88]. L'IPS permet surtout de réduire l'oxydation en vol des particules incidentes : ce mode de projection est ainsi particulièrement adapté à l'élaboration de dépôts en matériaux sensibles à l'oxydation [GAS01].

IV.2. Projection à basse température

IV.2.1. Principe

La projection dynamique par gaz froid, ou "cold spray" consiste à déposer de la poudre à l'état solide en l'accélérant, dans un jet supersonique de gaz porteur comprimé, à des vitesses de l'ordre de 500 à 1200 $m.s^{-1}$ [GAR04].
Le procédé cold spray a été développé au milieu des années 80 dans la "Siberian Division of the Russian Academy", à Novosibirsk (Russie). Des expériences d'érosion étaient réalisées dans un tunnel aérodynamique supersonique en accélérant des petites particules sur une cible, grâce à un jet de gaz. Il a été accidentellement constaté qu'au-delà d'une certaine vitesse de particule, ce n'était plus des phénomènes d'érosion mais d'adhérence qui étaient observés. Un dépôt s'était en effet formé sur la cible, d'autant plus facilement que la température du gaz était élevée.

Ce type de projection, pour laquelle les particules arrivent sur le substrat à l'état solide, a été présenté pour la première fois en 1995, dans une conférence de projection thermique [MCC95].
Aujourd'hui, la technique de projection cold spray fait l'objet d'un grand intérêt dans de nombreux secteurs industriels [KAR03] tels que l'aéronautique [HAY03] ou l'automobile [MCC03] et les revêtements de cuivre sont particulièrement étudiés du fait de leurs propriétés électriques et thermiques [KRO03].
Ainsi, de nombreuses études portent sur l'optimisation du procédé mais le principe reste inchangé. Lors de la projection par cold spray, un gaz sous haute pression est libéré dans une tuyère de Laval (i.e. convergent-divergent) pour atteindre des vitesses supersoniques en sortie de canon. Le gaz de projection est également préchauffé afin d'augmenter sa vitesse d'écoulement dans le convergent-divergent, une partie de son énergie thermique étant convertie en énergie cinétique. Les particules de poudre à projeter sont injectées axialement dans le flot de gaz, en entrée de tuyère, avant l'écoulement supersonique (Figure I- 27).
La température des particules augmente ainsi, au contact du gaz de projection, en amont du convergent mais de façon limitée car le temps de chauffage est court. Le gaz se détend, en effet, rapidement dans le divergent et se refroidit. Les particules, quant à elles, sont accélérées dans l'ensemble de la partie divergente par le gaz de projection, tout en restant à des températures inférieures à la température de fusion du matériau à projeter [STO02] [DYK03].

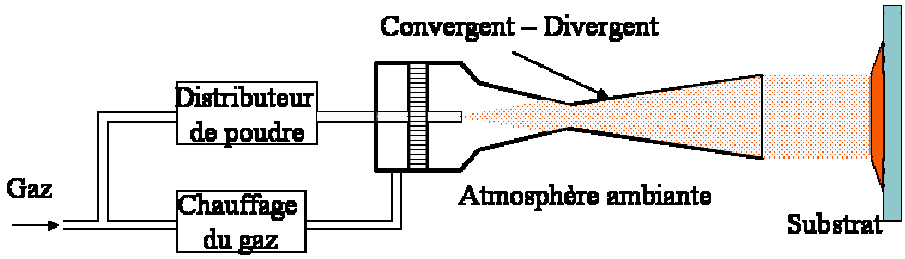


Figure I- 27. Principe de la projection par gaz froid ou cold spray

Du fait de la construction du revêtement à l'état solide, le procédé cold spray permet d'obtenir pour certains matériaux des dépôts denses [VAN99] et présentant une oxydation équivalente à celle des particules de poudre avant projection [CHAN04] [HYU03] [VAN99] [STO02]. Le procédé cold spray constitue, en outre, une projection précise, car la plume est inférieure à 10 mm et présente un très bon rendement (de l'ordre de 70 % pour des revêtements de cuivre sur aluminium) [DYK03].

IV.2.2. Mécanismes d'adhérence des particules projetées par cold spray

L'adhérence des particules cold spray au substrat et entre elles fait l'objet d'une attention croissante dans le domaine de la projection thermique. Lors de la projection cold spray, qui fait interagir des particules à l'état solide entrant en collision avec un substrat à grande vitesse, les mécanismes d'adhérence mis en jeu sont, en effet, encore mal connus. Toutefois, l'influence de deux paramètres sur l'adhérence des particules cold spray a été constatée.
D'une part, l'existence d'une vitesse critique d'impact de particule, en deçà de laquelle le matériau projeté n'adhère pas au substrat, a été mise en évidence dès les premières expériences de projection à froid [MCC95].
D'autre part, ce type de projection occasionne la déformation plastique des matériaux en présence. Si les particules projetées et/ou le substrat utilisé sont durs ou fragiles, la projection cold spray devient difficilement réalisable [FUKA04] [VAN99]. Le procédé cold spray est

donc particulièrement adapté au dépôt de poudres ductiles sur des substrats ductiles (tels que le cuivre sur de l'aluminium).
De nombreux processus d'adhérence, activés par la vitesse des particules de poudre et/ou par la déformation plastique des matériaux en contact, sont donc évoqués dans la bibliographie.

IV.2.2.1. Soudage par explosion

Depuis peu, plusieurs auteurs rapprochent les mécanismes d'adhérence des revêtements cold spray à ceux qui sont à l'origine du soudage par explosion [GRU03] [CHAN04] [ASS03] [GRU04] [DYK99].
Cette technique d'assemblage nécessite une configuration spatiale particulière. Le matériau mis en vitesse par l'explosion doit former un angle suffisant avec la cible. Il existe également, comme pour la projection cold spray, une vitesse minimale d'impact pour une bonne tenue du projectile [CRO82]. Dans ces conditions de soudage optimales, l'angle et la vitesse d'impact conduisent à des efforts de cisaillement. La friction entre les deux matériaux et la déformation qu'ils subissent provoquent une élévation de température locale des matériaux. Au-dessus d'une température seuil, une transition dans leur comportement thermomécanique se produit [AKB04]. Ils ne s'écrouissent plus mais s'adoucissent à mesure que la déformation plastique se poursuit. Ils deviennent visqueux et peuvent ainsi subir de grandes déformations et de la matière est éjectée en phase solide (Figure I- 28 a). Ces éjections sont considérées comme étant à la base de l'adhérence produite lors du soudage par explosion. La plupart des études restent vagues quant au type de liaison effectivement formé. Il est souvent supposé que l'éjection de matière solide permet le décapage des oxydes interfaciaux et des liaisons métalliques peuvent alors être générées par le rapprochement des deux réseaux cristallins. Les noyaux se placeraient au voisinage des positions d'équilibre du matériau en vis-à-vis. L'ancrage mécanique résultant de la déformation des deux matériaux en contact est également avancé comme étant prépondérant pour l'adhérence des interfaces soudées par explosion.
Ce ne sont que pour des vitesses plus élevées que celles permettant le soudage que des fusions locales sont constatées et des phases intermédiaires formées [KAC03] [CRO82] [THO93].

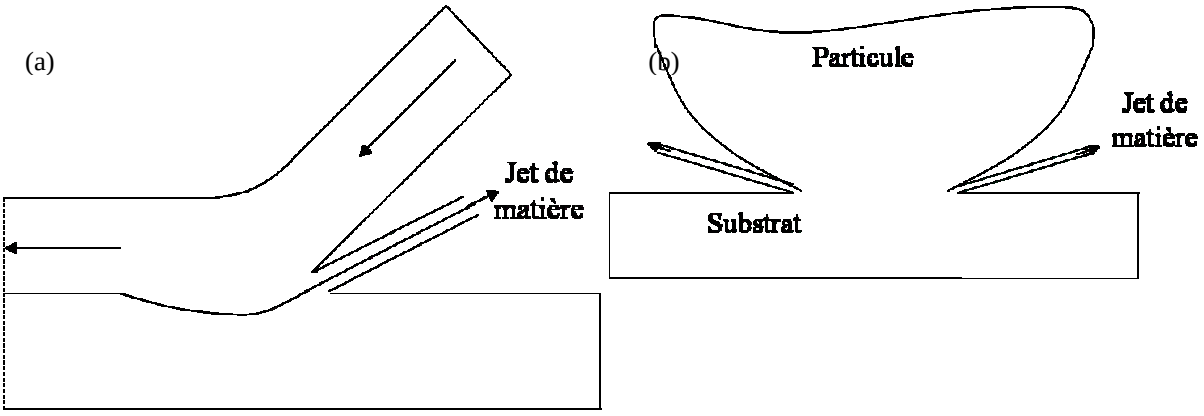


Figure I- 28. Schéma de l'éjection de matière en phase solide (a) lors du soudage par explosion de deux plaques [CRO82] et (b) lors de la projection par cold spray [JEA70]

Le rapprochement du soudage par explosion avec la projection par cold spray est envisageable dans la mesure où, dans le cas de cuivre accéléré sur de l'aluminium, la vitesse minimale d'impact du projectile de cuivre permettant son soudage par explosion s'avère être proche de la vitesse critique pour l'adhérence des particules projetées par cold spray [GRU03] [GRU04].
En outre, lors de la projection par cold spray, les instabilités d'interfaces avec éjection de métal solide en bord de particules sont observées (Figure I- 28 b) et sont également bien modélisées par éléments finis [CHAN04] [GRU03] [ASS03] [GRU04]. Des observations en transmission d'interfaces cold spray ont montré l'existence de murs de dislocations voire de

recristallisation de part et d'autre de ces interfaces [GAR03]. Elles subissent donc bien de grandes déformations plastiques.
Ces phénomènes n'expliquent néanmoins pas la cohésion des particules entre elles et avec le substrat. Comme pour le soudage par explosion, de nombreux auteurs supposent que les grandes déformations permettent l'éjection des oxydes et donc un contact intime entre particule et substrat [ASS03] [GRU03] [CHAN04] [DYK99]. Ces conjectures n'ont toutefois jamais été étayées par des analyses d'interfaces. De plus, si aucun mécanisme d'adhérence ne se produit lors du contact des matériaux, la particule projetée par cold spray devra rebondir, du fait des contraintes de traction qui sont générées à l'interface par le jeu des ondes de choc.
Certains des auteurs avancent qu'une fusion locale est possible [ASS03] [GRU03] [DYK99]. Une élévation de température locale suffisante a, en effet, été déterminée par simulation de l'impact, en considérant des cisaillements adiabatiques (puisque les temps de contact sont courts). La diffusion des métaux en présence pourrait donc être envisagée et créer une liaison métallurgique.
De nombreux articles ont tenté de détecter expérimentalement cette éventuelle fusion locale à l'interface. Toutefois, le peu de résultats probants à ce sujet témoigne de la difficulté de son identification.
En projetant de l'aluminium sur de l'étain, des gouttelettes ont été observées sur les empreintes des particules non adhérentes. Elles pourraient être la signature d'un passage à l'état liquide, mais qui serait néfaste pour l'adhérence des particules puisqu'elles ont rebondi sur le substrat [ZHA03]. Lors de la projection d'Al sur du Ni par cold spray, des composés de Ni_3Al (d'une largeur de 20 à 50 nm) ont également été formés [BOLE01]. Cependant, les auteurs l'expliquent par des mécanismes d'adsorption chimique.
Ce n'est que très récemment que la fusion de matériaux à bas point de fusion a été décelée. Une phase amorphe aux interfaces interparticulaires d'un dépôt de zinc a été observée en transmission [CHAN04], indiquant un refroidissement rapide après liquéfaction.

IV.2.2.2. "Compaction dynamique"

D'autres auteurs préfèrent l'analogie entre projection cold spray et compaction de poudre par explosion [SCHM03] [SCHM04]. Les conditions d'impact des particules de poudre entre elles sont, en fait, similaires à celles qui interviennent lors du soudage par explosion. C'est d'ailleurs en menant des expériences de consolidation dynamique de poudre (à la fin des années 1950) que J. Pearson a constaté que les plateaux de sa presse se soudaient après l'explosion lorsqu'ils n'avaient pas été alignés (mettant ainsi en évidence la nécessité d'un angle d'impact pour le soudage). Il a donc été le premier à étudier le procédé de "soudage par explosion" [PEA60].
La compression dynamique de poudre met en jeu, comme le soudage par explosion, des angles d'impact, du fait de la géométrie des particules. L'amplitude et la durée de la pression appliquée doivent, de plus, être adaptées pour que la cohésion soit satisfaisante. Quant aux mécanismes d'adhérence, ils sont également analogues à ceux du soudage par explosion. Il s'agit là encore de déformations viscoplastiques et de frottements qui peuvent entraîner des éjections de matière à l'état solide. Pour des pressions encore supérieures, des passages à l'état liquide et la formation d'intermétalliques sont constatés mais ne sont jamais désignés comme étant principalement responsables de la cohésion de la poudre agglomérée [MAM01] [THO93].

IV.2.2.3. Ancrage mécanique

Quelques auteurs expliquent l'adhérence des dépôts cold spray par la seule incrustation des particules dans le substrat [TOK96] [VLC01]. Toute fusion à l'interface est, une fois de plus, exclue.

IV.2.2.4. Martelage

La dernière hypothèse, formulée dans la bibliographie pour comprendre la cohésion des particules cold spray entre elles et avec le substrat, part de la faible adhérence des dernières couches de particules déposées au reste du revêtement. A mesure que l'empilement se construit, l'impact des nombreuses particules incidentes induirait des chocs répétés dans les particules déjà déposées pour les "souder à froid" dans un processus de martelage [STO02] [VAN02].

IV.2.2.5. Conclusion

La connaissance actuelle des mécanismes d'adhérence à l'origine de la cohésion des revêtements élaborés par cold spray est encore aujourd'hui limitée à l'observation de phénomènes morphologiques macroscopiques tels que l'éjection de matière à l'état solide.
La projection cold spray est ainsi rapprochée de procédés comme le soudage par explosion, la compaction dynamique ou le martelage. Ces techniques impliquent des mécanismes d'adhérence désignés sous le terme générique de "soudage à froid" qui suppose que les matériaux en contact peuvent rester à l'état solide mais qui reste obscur quant aux répercussions microstructurales à des échelles très fines. L'impact de particules solides à haute vitesse implique pourtant des interactions brèves qui ne peuvent générer que des réactions très locales. On se heurte donc à la difficulté de caractériser des interfaces, nécessitant de se placer à la limite des techniques de caractérisation actuelles.

IV.2.3. Propriétés des particules projetées

IV.2.3.1. Vitesse et température des particules

La bibliographie rapporte des expériences de projections par cold spray de poudre de cuivre similaire à celle qui est utilisée dans cette étude (même granulométrie) et avec des conditions voisines de celles adoptées dans ce travail de thèse [ASS03] [GAR03] [STO02]. Ces expériences ont été couplées à des simulations numériques permettant d'estimer la température et la vitesse des particules et du gaz dans le canon et en sortie de tuyère. L'écoulement gazeux est supposé idéal, isentropique et la modélisation est monodimensionnelle. Cette dernière hypothèse est raisonnable avec l'injection axiale des particules qui réduit les composantes radiales des trajectoires de la poudre dans la tuyère.
Ce type de calcul a montré que la vitesse des particules à l'impact se situait entre 800 et 850 $m.s^{-1}$ et que leur température est voisine de l'ambiante [STO02].
Ces publications ont également montré que la vitesse d'impact critique de dépôt des particules de cuivre sur un substrat aluminium était comprise entre 510 et 570 $m.s^{-1}$. Ces valeurs ont, en outre, été vérifiées expérimentalement [ASS03].

IV.2.3.2. Granulométrie de la poudre

Le cold spray est un procédé de projection très sensible à la granulométrie de la poudre utilisée [DYK03]. Cette influence de la taille des particules sur leur adhérence est, en fait, très étroitement liée à celle de la vitesse critique de dépôt des particules. Pour une énergie cinétique fixée (celle fournie par le gaz de projection), la particule ne doit pas être trop lourde pour que sa vitesse excède la vitesse critique. Elle doit donc présenter un diamètre réduit, inférieur à 20 µm pour les particules de cuivre [STO02]. A contrario, les petites particules atteignent des vitesses très élevées mais, du fait de leur faible masse, sont déviées avant de parvenir au substrat par les écoulements de gaz, parallèles à la surface du substrat. Les particules de cuivre inférieures à 5 µm, par exemple, ne parviennent pas à percuter le substrat [STO02].

IV.3. La projection à la "flamme rapide"

IV.3.1. Principe

Le principe de la projection à la flamme rapide ou HVOF ("High Velocity Oxy-Fuel") consiste à utiliser un procédé de combustion continue sous pression pour projeter la poudre [FAU88] (Figure I- 29).
Le principe est similaire à celui des moteurs de fusée. De l'oxygène et un combustible gazeux (hydrogène, propylène ou propane) ou liquide (kérosène) sont mélangés et atomisés dans une chambre, située dans la torche (Figure I- 29). La pression y est maintenue constante afin de maîtriser au mieux une combustion continue. Les produits de combustion sont ainsi accélérés pour atteindre des vitesses de l'ordre de 1350 $m.s^{-1}$ et des températures de 2300 à 3000 °C.
La poudre à projeter est injectée dans ce flux de gaz pour y être chauffée et accélérée à des vitesses qui sont très sensibles aux conditions de projection et aux types de matériaux et qui peuvent aller de 60 à 1000 $m.s^{-1}$ [ISO03] [LI*04] [IGN02].
La vitesse élevée des particules conduit à la réduction de leur temps de séjour dans la source de chaleur. D'autre part, la température de la source de chaleur, si on la compare à celles de la projection plasma, est relativement faible [ARS01] [IGN02].
Les dépôts obtenus sont généralement très denses, très durs, faiblement oxydés.

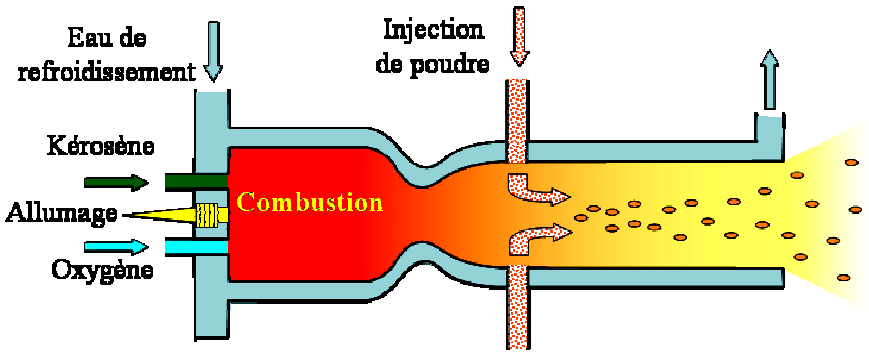


Figure I- 29. Schéma de principe de la torche TAFA JP-5000

IV.3.2. Propriétés des particules projetées

Contrairement au procédé cold spray pour lequel la température du gaz était bien inférieure à la température de fusion des particules, lors de la projection HVOF, le gaz est suffisamment chaud pour permettre la fusion des particules. Toutefois, la vitesse du gaz, et par conséquent celle des particules en vol, est trop élevée pour que ce procédé autorise une fusion totale des particules [KAT04] [ISO03] [LUG00] [LI02]. Une épaisseur variable à la surface des particules projetées par HVOF se trouve donc à l'état liquide.
La projection HVOF constitue une technique de dépôt à mi-chemin entre la projection plasma, pour laquelle quasiment toutes les particules sont fondues en traversant le plasma, et la projection par cold spray, où le gaz de projection n'est pas assez chaud pour fondre les particules.
Plus précisément, dans le cas des particules de cuivre, dans des conditions de projection voisines de celles adoptées dans cette étude, la vitesse des particules à été mesurée [ISO03] et elle est de l'ordre de 500 $m.s^{-1}$. Le taux de matériau liquide en périphérie des particules projetées peut atteindre 70 %, suivant les conditions de projection donc le temps de séjour de la particule dans le gaz de combustion [ISO03].

IV.3.3. Adhérence des dépôts HVOF

Les dépôts élaborés par HVOF présentent une adhérence élevée, en comparaison aux niveaux d'adhérence obtenus par projection plasma [GUIL94]. De la diffusion a été observée aux interfaces métal/métal obtenues par HVOF [GUIL94]. Néanmoins, les phénomènes d'accrochage mécanique sont les causes les plus fréquemment avancées pour expliquer la forte adhérence des dépôts HVOF [LI02].

IV.4. Procédé PROTAL®

IV.4.1. Principe

La projection PROTAL (PROjection Thermique Assistée par Laser) consiste à coupler un dispositif de projection thermique à un laser, qui vient modifier la surface du substrat quelques millisecondes avant l'étalement des premières particules projetées (Figure I- 30).
Pour toutes les études rapportées dans cette partie, le type de projection thermique utilisé dans le procédé PROTAL est de la projection par plasma sous air (APS). Ce n'est que très récemment, grâce à une augmentation de la surface irradiée par le laser, que des projections HVOF ont pu être couplées au traitement laser PROTAL [COS04] [COS**04].
L'intérêt attendu de ce procédé est de pouvoir réaliser la projection sans préparation préalable du substrat. Le sablage et le dégraissage ne sont alors plus nécessaires à la bonne adhérence des dépôts [FOL01] [COS*04] [COS98] [COD99]. Cela représente, d'une part, un intérêt économique, puisque les étapes de sablage sont supprimées, et technique, notamment pour les matériaux sensibles à l'effet d'entaille, e.g. le Ti [LIA03] et pour les substrats ductiles. Dans ces derniers, les particules de sablage s'incrustent en effet, contaminant ainsi l'interface obtenue après projection [IWA83] et réduisant l'adhérence des dépôts [MARU04].

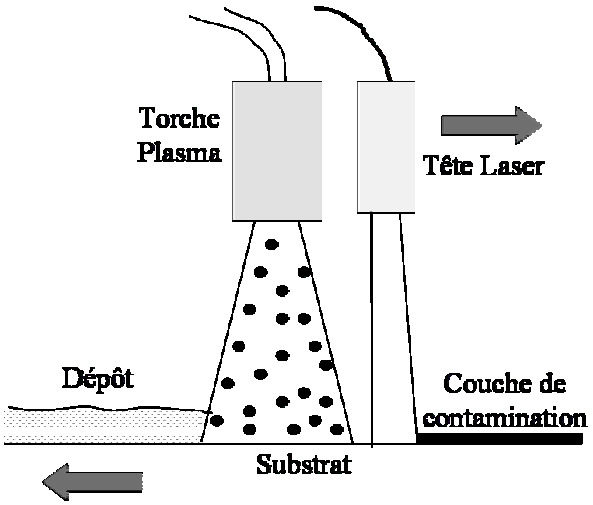


Figure I- 30. Schéma de principe de la projection thermique combinée à un traitement laser

La source utilisée est un laser Nd :YAG avec une durée d'impulsion de 10 ns et une puissance de 40 W. Le laser est focalisé sur un rectangle de quelques dizaines de mm². La vitesse de défilement de l'ensemble torche plasma et laser est déterminée pour que les taches laser correspondant aux impulsions traitent l'ensemble de la surface du substrat.

IV.4.2. Rôle du traitement laser

La plupart des études relatives du procédé PROTAL supposent que l'irradiation laser des substrats mène à leur fusion superficielle.

Le calcul analytique de l'élévation de la température en surface d'un substrat en alliage d'aluminium due à la radiation laser montre, de plus, que le temps de solidification du substrat est de l'ordre de la nanoseconde [COD99] alors que le temps entre le traitement laser et l'arrivée des premières particules projetées est de l'ordre de la milliseconde. Les premières particules projetées rencontrent donc un substrat solide dont la surface est physico-chimiquement différente de celle des substrats non traités par laser. La pollution organique est, en effet, vaporisée. Quant aux oxydes en surface des substrats, la plupart des auteurs travaillant sur le sujet supposent que le traitement laser conduit à la suppression des couches superficielles d'oxydes [FOL01] [FOL99] [COD99] [COS98] [VER01] et que celle-ci n'a pas le temps de se reformer avant l'impact des premières particules projetées. La cinétique de re-formation de ces oxydes n'est, néanmoins, pas abordée dans la bibliographie. De très récentes études ont montré que le traitement laser, mis en œuvre dans le procédé PROTAL et appliqué à des alliages d'aluminium, entraînait la formation d'oxydes plus épais et plus denses que les oxydes natifs [DIM04]. Les oxydes reformés sont, de plus, d'autant plus épais que la puissance laser est élevée. La vitesse de formation de ces oxydes durant les premières ms n'a, toutefois, pas encore été déterminée.

IV.4.3. Adhérence des dépôts PROTAL APS

L'étude de l'étalement de particules élémentaires montre que la mouillabilité des particules incidentes est supérieure lorsque le substrat est décapé par laser [VER01] [LIA03]. Cela semble confirmer une modification de la nature de la surface des substrats par l'irradiation laser et peut expliquer la meilleure adhérence des dépôts projetés sur des substrats décapés par laser.

L'hypothèse, majoritairement avancée pour expliquer cette augmentation des niveaux d'adhérence, est celle d'un décapage des couches d'oxydes en surface du substrat permettant un meilleur contact entre dépôt et substrat, notamment entre un dépôt de Cu et un substrat d'Al [FOL01] [LIA03] [FOL99] [COS98]. De plus, la formation de composés intermédiaires Al_2Cu a été considérée, par certains auteurs, comme responsable de l'adhérence des revêtements PROTAL APS [FOL01].

Cependant, au vu des derniers résultats sur la ré-oxydation des substrats après traitement laser [DIM04], la forte résistance des interfaces PROTAL peut également être attribuée, au contraire, à la présence d'oxydes plus épais et/ou plus denses en surface du substrat avant l'étalement des particules [VER03], qui améliorerait les phénomènes de mouillage.

Pour des flux laser suffisants, la morphologie des substrats est modifiée et une rugosité de surface est créée [FOL99] [VER01]. Les niveaux de rugosité atteints par traitement laser restent cependant faibles, inférieurs aux rugosités obtenues par sablage. Dans le cas du système cuivre projeté sur aluminium, l'adhérence des dépôts sur des substrats traités par laser peut, néanmoins, être supérieure à l'adhérence sur des substrats ayant subi un sablage au corindon [COS98] [COD99], ce qui confirme que les phénomènes d'accrochage mécanique ne sont pas nécessairement prépondérants sur l'adhérence chimique ou métallurgique entre dépôt et substrat.

IV.5. Conclusion

La projection plasma accélère les particules de Cu à des vitesses modérées ($\simeq 200$ m.s^{-1}), en comparaison aux projections HVOF et cold spray. La température des particules projetées par plasma est, en revanche, plus élevée que pour les autres types de projection car elles sont totalement liquides.

A l'opposé, les particules projetées par cold spray sont très rapides ($\simeq 800$ m.s^{-1}) et froides puisqu'elles demeurent entièrement à l'état solide.

La projection HVOF constitue un procédé intermédiaire entre les projections plasma et cold spray, tant pour la température que pour la vitesse des particules.
Au vu des différentes gammes de température et de vitesse des particules pour les divers types de projections (Figure I- 31), il existe un compromis entre température et vitesse des particules pour assurer l'adhérence des dépôts projetés.
La grande énergie cinétique communiquée à la poudre, par la combustion en projection HVOF ou par le convergent-divergent pour le cold spray, permet de ne pas exiger la fusion complète des particules pour édifier des revêtements de bonne qualité [GAR04].

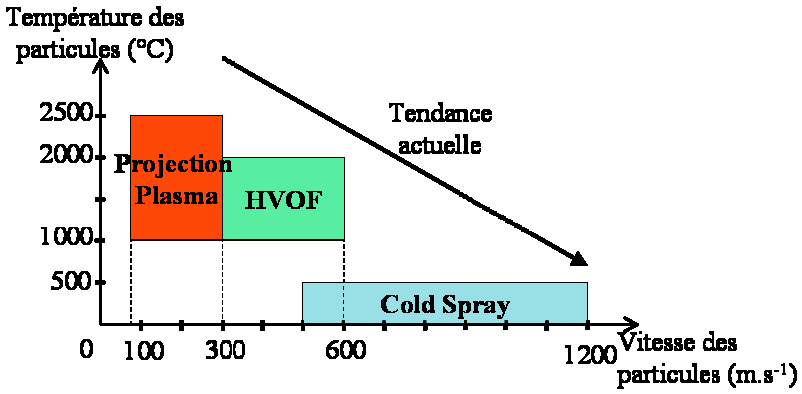


*Figure I- 31. Températures et vitesses des particules avec les différents procédés de l'étude [GAR04] [LI*04] [IGN02]*

Le procédé PROTAL modifie la surface du substrat par laser avant projection. Néanmoins, les effets de ce pré-traitement sur la nature du substrat et sur l'adhérence des dépôts réalisés sur ces substrats n'ont pas été encore vraiment élucidés.

CHAPITRE II
MATERIAUX, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET SIMULATIONS NUMERIQUES

SOMMAIRE

I. MATERIAUX 56

I.1. Poudres de cuivre 56

I.2. Plaques de cuivre 56

I.3. Substrats à base aluminium 56

II. ELABORATION DES DEPOTS 57

II.1. Préparation des substrats 57

II.2. Techniques de projection 58

II.2.1. Projections plasma 58
II.2.2. Projection Cold Spray 65
II.2.3. Projection HVOF 66

II.3. Traitement thermique post-projection 67

II.4. Systèmes réalisés 68

III. ETUDE DES INTERFACES 70

III.1. Méthodes d'analyse de la microstructure et des interfaces 70

III.1.1. Préparation des échantillons en coupe 70
III.1.2. Microscopie 70
III.1.3. Microanalyse X 71
III.1.4. Microdureté 71
III.1.5. Analyses en microscopie électronique en transmission 71
III.1.6. Microscopie à force atomique et nanodureté 73
III.1.7. Spectroscopie à décharge luminescente 75
III.1.8. Spectroscopie Auger 75

III.2. Outils pour l'étude de la microstructure 76

III.2.1. Etat de surface 76
III.2.2. Analyse d'image 77

III.3. Caractérisation mécanique : Essais d'adhérence 78

III.3.1. Essai d'adhérence par plot-collé 78
III.3.2. Essai de gonflement-décollement 78
III.3.3. Essai d'adhérence par choc laser 79

IV. SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS 83

IV.1. Formulation du problème de thermique 83

IV.2. Formulation du problème de diffusion 84

L'objet de l'étude est de comprendre, caractériser et modéliser les mécanismes d'adhérence de diverses interfaces Cu/Al. Les matériaux et les procédés détaillés dans le chapitre précédent permettent d'élaborer des interfaces variées, tant du point de vue métallurgique que morphologique. L'étude des interfaces réalisées et la détermination des mécanismes d'adhérence des revêtements nécessitent toutefois de bien connaître les conditions initiales de la formation de ces interfaces. C'est pourquoi les dépôts de l'étude ne seront pas désignés par les nombreuses conditions de projection qui ont permis leur réalisation (Figure I- 25). Nous utiliserons des paramètres plus étroitement liés aux phénomènes physico-chimiques qui ont lieu à l'interface lors de l'élaboration des dépôts. Les interfaces seront considérées comme issues de l'interaction entre trois corps : le substrat, la particule incidente et l'atmosphère environnante (Figure II- 1). Le substrat pourra être de différentes natures, avoir des températures plus ou moins élevées, présenter divers types d'états de surface et être oxydé ou pollué. Les propriétés du matériau projeté seront détaillées en fonction de la vitesse, de la température et de l'oxydation des particules. Enfin, différents types d'atmosphères seront envisagés.

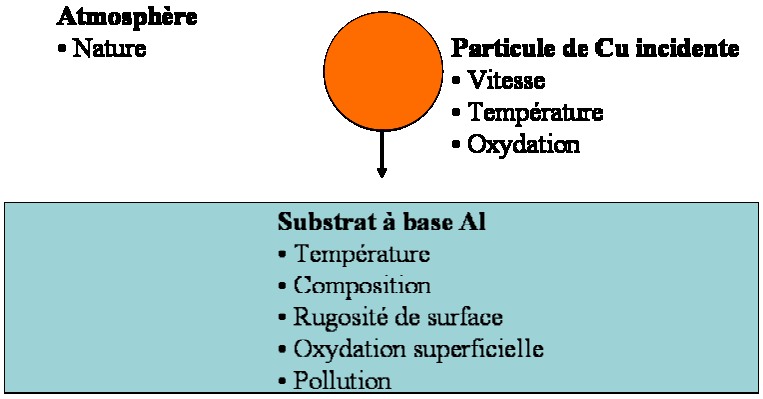


Figure II- 1. Schématisation des paramètres influents sur les propriétés de l'interface après projection et sur l'adhérence des revêtements

Dans ce chapitre, les matériaux utilisés seront précisément définis (§ I). Les procédés, qui ont permis d'obtenir différents revêtements de cuivre sur des substrats en alliage d'aluminium, présentant des propriétés interfaciales distinctes, seront également décrits. Divers types de préparations des substrats (§ II.1), de projection (§ II.2) et de post-traitement (§ II.3) ont également été réalisés afin de faire varier la propreté et la morphologie des interfaces ainsi que les temps et températures d'interaction entre cuivre et aluminium.

Les interfaces ainsi obtenues sont caractérisées. La microstructure des dépôts est étudiée et les interfaces sont tout particulièrement analysées à une échelle fine (§ III.1). La rugosité des interfaces est aussi mesurée en vue de qualifier la morphologie de celles-ci (§ III.2). L'adhérence des dépôts est également déterminée (§ III.3).

Le procédé de choc laser, utilisé pour évaluer l'adhérence des dépôts, est une technique innovante, qui n'est pas encore exploitée industriellement. Elle est toutefois reconnue pour présenter un grand intérêt tant du point de vue de son principe que pour sa simplicité de mise en œuvre.

Enfin, les formulations utilisées pour simuler les aspects thermiques et de diffusion aux interfaces de l'étude seront données (§ IV). Il s'agit là encore de montages originaux qui simulent les phénomènes qui interviennent lors de la projection.

La conduite de ce travail de recherche requiert l'utilisation de nombreuses techniques expérimentales innovantes à tous les stades de l'étude ; aussi bien lors de l'élaboration des revêtements que lors de l'analyse des interfaces réalisées. Les résultats de ce travail de thèse sont donc le fruit de nombreuses collaborations avec différents laboratoires de recherche universitaires comme industriels.

I. MATERIAUX

I.1. Poudres de cuivre

Au cours de la réalisation des dépôts projetés, des particules sont introduites dans un plasma, dans une tuyère convergente-divergente ou dans un mélange oxygène et kérosène, dans le cas des projections plasma, cold spray ou HVOF respectivement. On utilise, pour ces trois types de projection, deux types de poudre.
Une poudre de cuivre standard en projection plasma, de référence "Metco 55" commercialisée par la société Sulzer Metco, de granulométrie -90 +45 µm est utilisée pour les projections plasma (§ II.2.1) et HVOF (§ II.2.3). Cette poudre est pure à 99,9 %.
Une poudre à granulométrie plus fine est nécessaire à la réalisation des dépôts cold spray (Chapitre I § IV.2.3.2 et § II.2.2 de ce chapitre). La poudre de cuivre utilisée dans cette étude présente une granulométrie de -22 +5 µm et est produite par MBC Metal Powders (Burmingham, UK). Cette poudre est composée de cuivre à 99 %.
Les particules qui forment ces deux types de poudre ont une forme sphéroïdale typique des poudres élaborées par atomisation par gaz (Figure II- 2) [LAG04].
Sauf mention contraire, tous les calculs analytiques et les simulations de cette étude sont effectués en considérant les propriétés du cuivre pur et massif (Annexe 1).

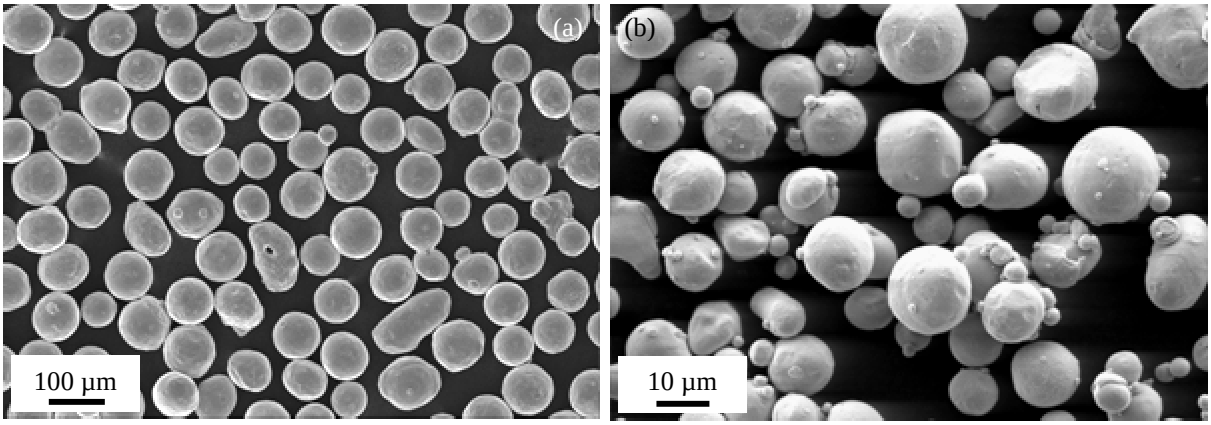


Figure II- 2. Observation au MEB (Microscope Electronique à Balayage) des poudres de cuivre utilisées (a) pour les projection plasma et HVOF et (b) cold spray

I.2. Plaques de cuivre

Afin de simuler les mécanismes d'adhérence qui ont lieu lors des projections de Cu sur Al, un matériau en cuivre "modèle" a été nécessaire. Des feuilles de cuivre à 99,9 % de taille 25x25 mm^2 et d'épaisseurs 10, 20, 25 et 50 µm vendues par la société Goodfellow (référence CU000420 pour le Cu de 25 µm d'épais) ont été employées pour cela.

I.3. Substrats à base aluminium

Le principal substrat de cette étude est un alliage d'aluminium, l'alliage Al 2017 (pour les normes française AFNOR, européenne EN 573, ASTM et AISI) ou AlCu4MgSi (pour la norme ISO), ou encore A-U4G, dit "duralumin", selon l'ancienne désignation (1977) (Tableau II- 1). Les projections HVOF (§ II.2.3) et PROTAL APS (§ II.2.1.4) ont été réalisées sur des plaques de 15x60x3 mm^3 et toutes les autres projections sur des plaques de 25x25x3 mm^3. L'alliage Al 2017 utilisé dans cette étude a été élaboré par laminage, sans traitement thermique postérieur.

Au cours de ce travail de recherche, l'utilisation d'Al "pur" (à 99,0 %), sans précipités, s'est avéré être nécessaire. Des plaques d'aluminium de 25x25x3 et 25x25x1 mm^3 (référence AL000700 pour l'Al de 1 mm d'épaisseur) élaborées par laminage et commercialisées par Goodfellow ont été revêtues et utilisées dans les expériences visant à modéliser les mécanismes d'adhérence.
De même que pour le cuivre, sauf mention contraire, tous les calculs analytiques et les simulations présentées dans ce manuscrit, ont été effectués en considérant les propriétés de l'aluminium pur et massif, dont les caractéristiques utiles sont reportées en annexe 1.

Eléments	Cu	Fe	Mn	Mg	Si	Zn	Cr
Teneur	3,5-4,5	0,7	0,4-1	0,4-0,8	0,2-0,8	0,25	0,1

Tableau II- 1. Composition de l'alliage Al 2017 (% pds.)

II. ELABORATION DES DEPOTS

II.1. Préparation des substrats

Les substrats à base aluminium ont subi différentes préparations de surfaces, afin d'aboutir à des interfaces de diverses formes auxquelles correspondent autant de niveaux d'adhérence.
Certains substrats ont été polis "miroir", jusqu'au drap enduit de pâte diamantée de 1µm. Ce type de préparation de surface permet de se soustraire de l'influence de la morphologie des substrats sur l'adhérence des interfaces. Des interfaces lisses ont été obtenues par projection de cuivre par plasma sur ces substrats polis. Les propriétés métallurgiques de ces interfaces ont pu ainsi être isolées et étudiées.
D'autres substrats ont été préparés par sablage, soit la préparation de surface la plus classiquement réalisée avant projection. Dans cette étude, quatre types de sablages ont été effectués. Des grains d'alumine (ou corindon blanc) (Figure II- 3 a) de granulométries moyennes 300, 700 et 1400 µm ont été projetés avec une pression de 400 kPa, durant 20 s et à une distance de 0,2 m pour réaliser trois niveaux de rugosités. Des substrats ont également subi un microbillage par impacts de billes de verres (Figure II- 3 b) de granulométrie 50 - 150 µm pendant 10 s à une distance de 0,2 m. L'état de surface ainsi obtenu est formé de calottes tandis que les sablages aux particules d'alumine donnent des formes très découpées et anguleuses aux substrats.

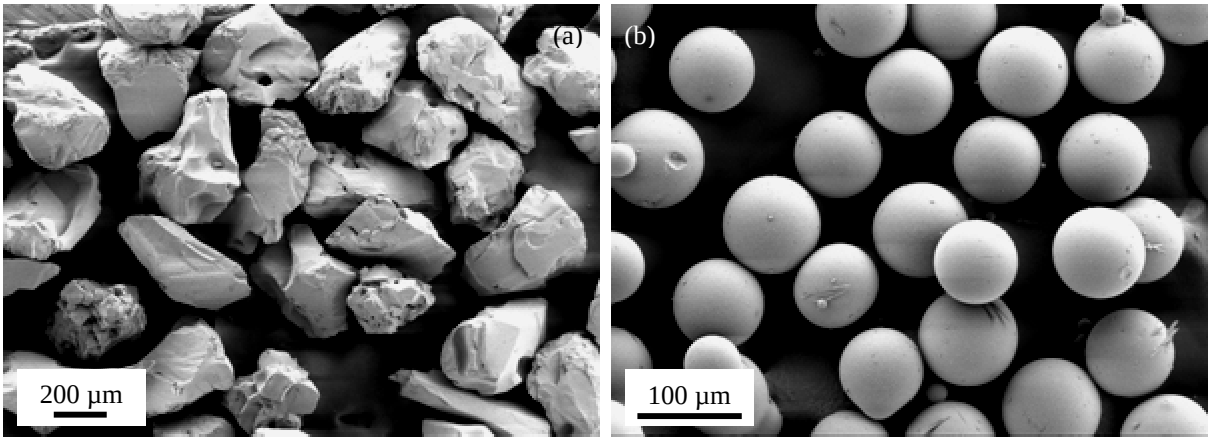


Figure II- 3. Images MEB (a) des grains d'alumine 300 µm et (b) des microbilles de verre utilisés pour les sablages des substrats

Pour atteindre de faibles niveaux de rugosité du substrat avant dépôt de cuivre, des attaques chimiques ont été effectuées sur des substrats préalablement polis "miroir". Des plaques d'Al 2017 ont été immergées pendant 2 et 25 min dans des bains de "Kroll" à température ambiante (Annexe 2). Deux états de surface propres et isotropes ont ainsi été produits.
Des surfaces rugueuses et propres ont également été réalisées avec deux conditions de fraisage distinctes. Une seule passe de fraise, avec un rayon de courbure de 45 mm, est appliquée aux plaques d'Al 2017 de 25x25 mm^2. La rugosité de substrat avant dépôt est donc non isotrope, mais pourra être considérée comme localement unidirectionnelle et rectiligne.
La dernière étape de la préparation de tous les substrats etait invariablement un nettoyage dans un bain d'alcool, en cuve à ultrasons pendant 5 min.
Les substrats ont également subi des préchauffages juste avant l'impact des premières particules de cuivre, dans l'enceinte de projection. Les techniques de préchauffage propres à chaque type de dépôts sont abordées lors de la description des diverses projections (§ II.2).
Certaines projections sont précédées d'un décapage laser du substrat, via le procédé PROTAL. Ce type de préparation sera décrit plus précisément dans le paragraphe II.2.1.4.

II.2. Techniques de projection

II.2.1. Projections plasma

II.2.1.1. Projection de dépôts sous air (APS)

a. Dispositif expérimental

Les projections plasma sous air ont été effectuées, avec l'aide de F. Borit, au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, dans l'installation de projection CAPS ("Controlled Atmosphere Plasma Spraying") dont est équipé le C2P (Centre de Compétence en Projection Plasma). L'utilisation d'une enceinte fermée d'environ 18 m^3 (Figure II- 4 a) dotée d'un système complet de régulation de l'atmosphère (nature et pression) permet d'effectuer des projections dans toutes les configurations actuellement rencontrées. Seules les projection APS ("Air Plasma Spraying") et IPS ("Inert Plasma Spraying") sont utilisées dans cette étude.
L'installation est équipée d'un robot programmable (à 6 axes) qui permet d'automatiser le déplacement de la torche de projection (de type F4 VB) et d'élaborer des dépôts dans des conditions reproductibles.
Deux buses situées de part et d'autre de la torche plasma (Figure II- 4 b) permettent de refroidir le substrat et les particules déposées par injection de fluide (air ou argon).
Les substrats à revêtir sont fixés sur un porte-échantillon plan et fixe (Figure II- 4 b). Le mouvement de la torche plasma, guidé par le robot, est composé de cycles successifs en créneau à pas constant au-dessus des substrats, à une distance préalablement fixée.
Les échantillons sont refroidis lors de la projection par injection d'air comprimé, avec une pression de 500 kPa, de part et d'autre de la torche plasma. Un relevé de température est assuré par des thermocouples de type K (chromel-alumel dont la soudure a un diamètre 1 mm) mis en contact avec le centre de la surface non revêtue des substrats, soit à 3 mm de l'interface Cu/Al (Figure II- 4 b). Au vu de la conductivité thermique de l'aluminium, on pourra considérer cette température comme représentative de celle de l'ensemble du substrat lors de la projection.

b. Paramètres de projection

De nombreux articles présentent des études relatives à la sensibilité des propriétés du dépôt aux paramètres de projection [FAU88]. Il existe, en effet, une cinquantaine de paramètres dont l'influence sur la microstructure des revêtements est complexe.

Une étude de paramètres, menée au sein du C2P, a permis de déterminer les conditions optimales pour la projection de cuivre Metco 55. Le choix des gaz plasmagènes a été guidé par un souci d'équilibre entre vitesse et température des particules projetées. L'hydrogène augmente, en effet, de façon plus conséquente que l'argon le pouvoir calorifique du dard. L'hydrogène se dissocie avant ionisation, augmentant ainsi l'enthalpie du plasma [HER88].
La vitesse de défilement de la torche sur les échantillons est la vitesse de déplacement maximale du robot. Des fluctuations de forte amplitude de la température de l'échantillon autour de son cycle thermique, lors des préchauffages et de la projection sont ainsi évitées (Figure II- 5) [BAO04].
Deux débits de poudre ont été retenus pour l'élaboration des revêtements APS, afin d'obtenir deux taux de porosité des dépôts et deux types de cycles thermiques à l'interface lors de la projection (Chapitre III § I.1.1).

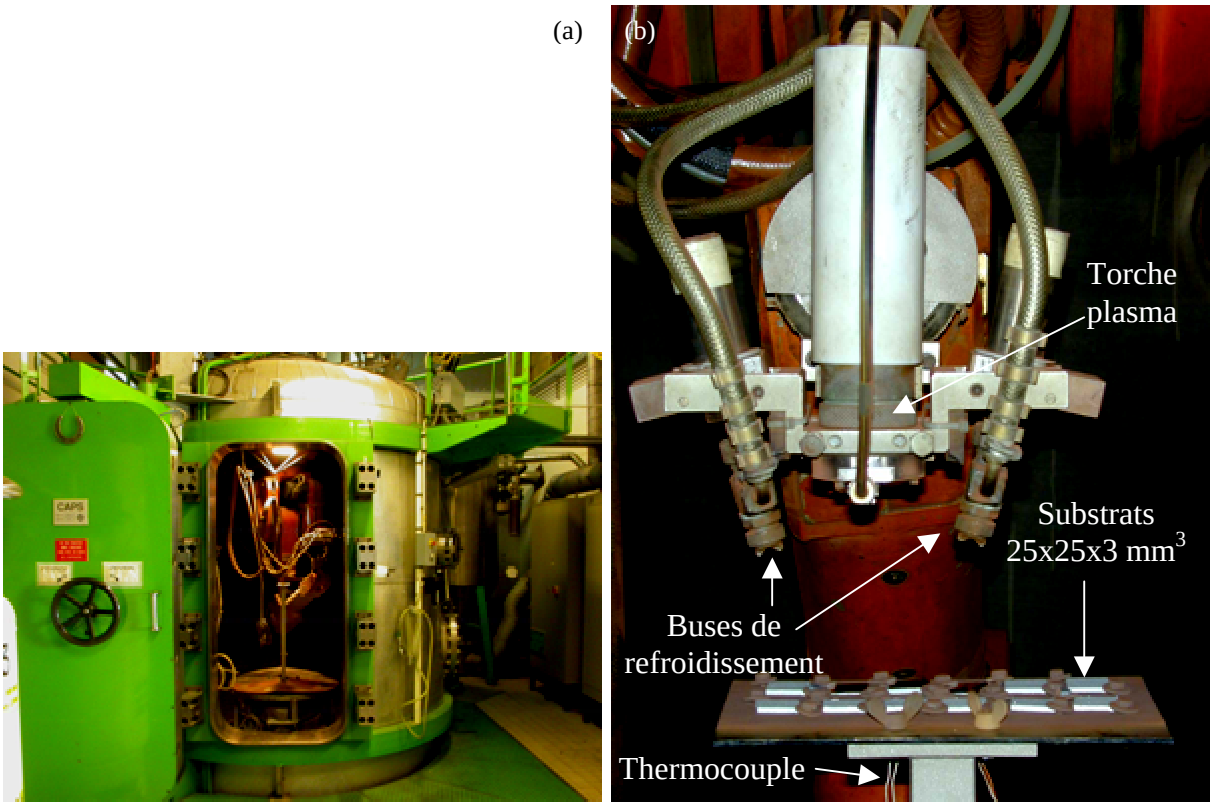


Figure II- 4. (a) Installation CAPS et (b) dispositif expérimental pour l'élaboration de dépôts de Cu APS et IPS

c. Préchauffage des substrats et cycle thermique des interfaces

Afin d'obtenir différents états métallurgiques aux interfaces Cu/Al, de nombreuses conditions de projection auraient pu être modifiées, telles que la distance de projection, la composition des gaz plasmagènes… Toutefois, la variation d'un de ces paramètres de projection aurait pour effet de modifier à la fois la vitesse et la température des particules, grandeurs qui présentent, en outre, un aspect statistique non négligeable.
Pour maîtriser au mieux les cycles thermiques que connaît l'interface lors de la projection, il est préférable de réaliser différents préchauffages des substrats. Les plaques d'Al 2017 subissent entre 0 et 9 passages de la torche plasma sans injection de poudre et sans refroidissement à air comprimé, avant de débuter la projection des particules de cuivre (Figure II- 5). Les passes de préchauffages du substrat ont été effectuées dans les mêmes conditions, mais sans injection de poudre, que la projection leur succédant (Tableau II- 2).

Le cycle thermique que voit l'interface dépôt/substrat lors de l'élaboration du revêtement ne dépend cependant pas du seul nombre de passes de préchauffage du substrat. Le temps de refroidissement du substrat avant le début des cycles de projection de cuivre va aussi influer sur l'état thermique des interfaces lors de l'étalement des premières particules de cuivre sur le substrat à base aluminium (Figure II- 5).

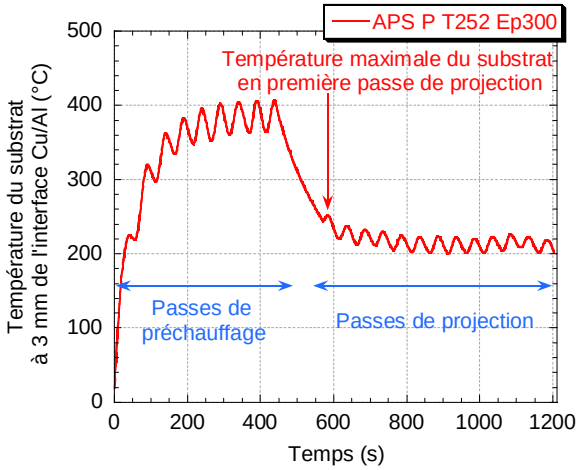


Figure II- 5. Exemple de profils de température lors de la projection de revêtements APS

Paramètres	***APS 1***	***APS 2***	***IPS***
Gaz plasmagènes (l.min^{-1})	Ar=80 H_2=10	Ar=80 H_2=10	Ar=80 H_2=10
Intensité (A)	600	600	600
Tension (V)	70	70	70
Distance de projection (mm)	140	140	140
Vitesse de la torche (mm.s^{-1})	300	300	300
Pas du balayage de la torche (mm)	5	5	5
Paramètres du refroidissement			
Nature du fluide	**Air**	**Air**	**Argon**
Pression (kPa)	500	500	600
Section des buses (mm^2)	55 x 2	55 x 2	55 x 2
Distance buse-échantillon (mm)	95	95	95
Débit de poudre (g.min^{-1})	**30**	**120**	**120**
Débit de gaz porteur (l.min^{-1})	Ar = 3	Ar = 3	Ar = 3
Diamètre de l'injecteur de poudre (mm)	1,8	1,8	1,8
Position de l'injecteur			
Distance à l'axe de l'anode (mm)	9	9	9
Distance à la surface de l'anode (mm)	6	6	6
Angle d'injection (°)	90	90	90
Nombre de passes de préchauffage du substrat	0, 1, 2, 3 ou 9	9	9
Nombre de passes de projection - Epaisseur de dépôt correspondante	3 p…...130 µm 8 p…...200 µm 15 p….300µm	4 p….500 µm	4 p….500 µm

Tableau II- 2. Paramètres de projection retenus pour la projection de revêtements de Cu APS et IPS sur Al 2017

Le nombre de passes de projection, paramètre fixé par l'épaisseur du dépôt souhaitée, est également un paramètre qui détermine le temps de maintien en température de l'échantillon (Figure II- 5 et Tableau II- 2).
Enfin, les vitesses de refroidissement des échantillons après élaboration des revêtements sont considérées comme identiques pour toutes les projections APS et IPS (25 °C.min^{-1}), la manipulation des échantillons post-projection étant semblable pour tous les systèmes réalisés.
Toutes ces remarques concernant les paramètres influents sur le cycle en température des interfaces Cu/Al soulignent la difficulté de caractériser simplement ces interfaces du point de vue thermique tout le long de leur élaboration. La température maximale atteinte par la surface non revêtue du substrat en première passe de projection (Figure II- 5) peut néanmoins être considérée comme représentative de celle de l'interface lors de l'étalement des premières particules de cuivre sur le substrat à base aluminium. Le temps de maintien en température dépend directement de l'épaisseur de cuivre projetée. La température du substrat en première passe de projection et l'épaisseur des revêtements peuvent donc constituer deux paramètres significatifs du cycle thermique de l'interface Cu/Al lors de la projection du dépôt (Tableau II- 7).

II.2.1.2. Projection de revêtements sous atmosphère inerte (IPS)

a. Dispositif expérimental

Les dépôts en mode IPS sont élaborés, comme les projections APS, dans l'installation CAPS, au C2P avec le même dispositif expérimental (§ II.2.1.1.a) et la même poudre METCO 55. Par rapport aux projections sous air, où l'enceinte était remplie d'air à la pression atmosphérique (100 kPa), la projection sous atmosphère inerte se fait après mise de l'enceinte sous un vide de 70 Pa et remplissage d'argon, jusqu'à atteindre une pression de 100 kPa. Le gaz de refroidissement injecté par les buses lors de la projection est de l'argon.

b. Paramètres de projection

Les conditions de projections retenues pour les projections IPS sont identiques à celles utilisées pour la projection de cuivre APS 2 (§ II.2.1.1.b), avec un fort débit de poudre et un refroidissement d'argon, à 600 kPa dans tous les cas, dès que la projection de cuivre débute (Tableau II- 2). Les conditions de projections sous atmosphère sont donc choisies au plus proche de celles des projections sous air afin de ne faire varier qu'un minimum de paramètres et rendre la comparaison des différents systèmes moins délicate.

c. Préchauffage des substrats

Là encore, des systèmes Cu/Al distincts sont obtenus en préchauffant les substrats en Al 2017 à l'aide de la torche plasma. Neuf passes de préchauffage sont réalisées pour toutes les projections IPS. Les différents cycles thermiques sont, dans ce cas, obtenus en injectant de l'argon à différentes pressions, via les buses de refroidissement, durant les passes de préchauffages. Des refroidissements d'argon à 600, 390 et 330 kPa (dans deux buses de 55 mm^2 de section chacune) ont permis d'atteindre des températures de substrat en première passe de projection de 215, 225 et 255 °C, respectivement (Tableau II- 7).

II.2.1.3. Récupération de particules élémentaires étalées

a. Installation de projection et montage expérimental

La projection de particules de cuivre isolées a été réalisée au CAPS, au C2P. Le montage expérimental de ces expériences reprend celui adopté pour l'élaboration de revêtements plasma (§ II.2.1.1 et II.2.1.2), avec des ajouts majeurs développés par S. Beauvais dans le cadre de son travail de thèse [BEA03]. Afin de filtrer des particules isolées, des masques

présentant des fentes ont été interposés entre la torche et le substrat (Figure II- 6). Des particules isolées ont ainsi été projetées sous air et sous atmosphère d'argon (avec les mêmes conditions de vide et de remplissage de l'enceinte que pour les dépôts).

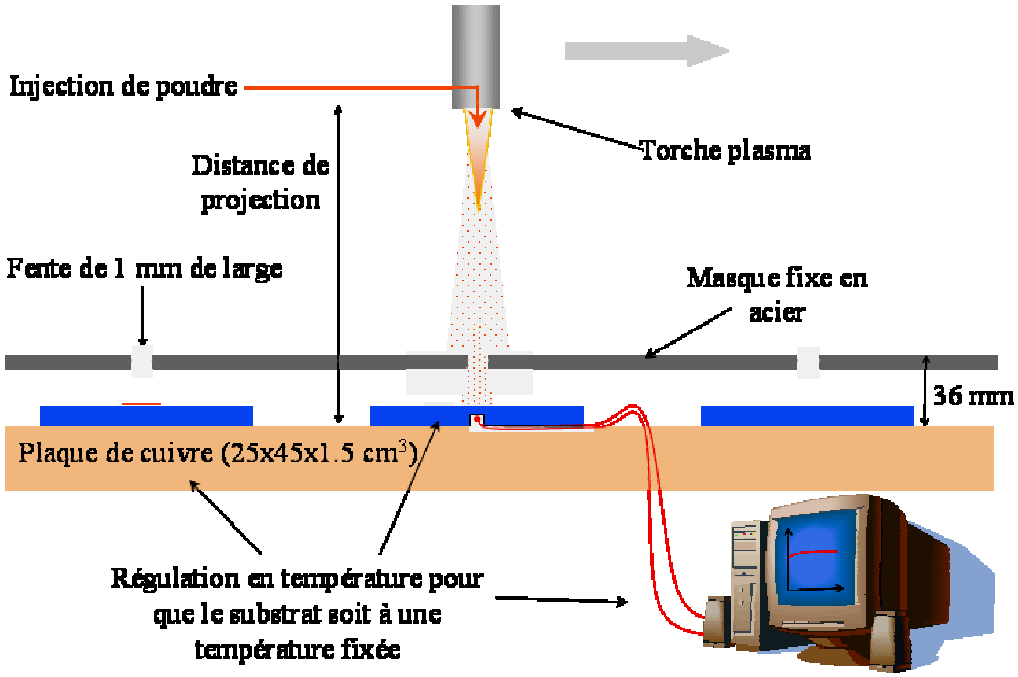


Figure II- 6. Dispositif expérimental pour l'élaboration de particules individuelles de Cu APS et IPS [BEA03]

Paramètres	***Particule***
Gaz plasmagènes (l.min^{-1})	Ar=80 H_2=10
Intensité (A)	600
Tension (V)	70
Distance de projection (mm)	140
Vitesse de la torche (mm.s^{-1})	300
Débit de poudre (g.min^{-1})	**30**
Débit de gaz porteur (l.min^{-1})	Ar = 3
Diamètre de l'injecteur de poudre (mm)	1,8
Position de l'injecteur	
Distance à l'axe de l'anode (mm)	9
Distance à la surface de l'anode (mm)	6
Angle d'injection (°)	90

Tableau II- 3. Paramètres de projection retenus pour la récupération de particules de Cu élémentaires étalées sur Al 2017

b. Paramètres de projection

Le masquage des substrats pendant la projection des particules présente l'avantage de permettre la conservation des conditions de projection retenues pour la réalisation des dépôts (Tableau II- 2 et Tableau II- 3). Le débit de poudre de cuivre, classiquement réduit à quelques grammes par minute pour limiter le nombre de particules, n'est notamment pas modifié ici. Le

chauffage de la particule dans le plasma, avant qu'elle ne vienne s'étaler sur le substrat est donc identique à celui qui a lieu lors de l'élaboration de dépôts.
La vitesse de déplacement de la torche n'est pas non plus modifiée. Une seule passe de projection est suffisante à l'obtention de particules isolées en nombre suffisant.

c. Préchauffage des substrats

La plaque d'acier fendue placée entre les substrats et la torche (Figure II- 6) constitue un écran thermique et rend donc le refroidissement des échantillons via les buses inutile. En outre, le passage de la torche sur les substrats ne conduit à aucune élévation de température du substrat.
Le préchauffage des substrats ne peut donc être assuré, comme pour les revêtements, par des passes de la torche plasma. La mise en température des plaques d'Al 2017 est assurée par un support en cuivre, en contact avec des plaques chauffantes (Figure II- 6). L'ensemble est régulé pour que les substrats soient à une température constante donnée.
La projection de particules de cuivre isolées permet d'étudier des interfaces Cu/Al modèles, qui présentent, entre autres avantages qui seront détaillés plus loin, une température de projection constante, et non plus une température maximale en première passe de projection, qui est transitoire dans le cas des revêtements de Cu (Figure II- 5).

II.2.1.4. Projection de revêtements PROTAL APS

a. Dispositif expérimental

Les revêtements PROTAL APS ont été réalisés par projection sous air classique couplée à un décapage laser du substrat juste avant l'étalement des premières particules de cuivre (Chapitre I § IV.4). Ce type de projection a été effectué dans l'unité de recherche et développement de la société Sulzer Metco, à Wohlen (Suisse). Le matériel de projection utilisé est le même que celui qui a permis d'élaborer les dépôts APS. Là aussi, les substrats, polis "miroir" avant projection, sont fixes. Seul l'ensemble torche plasma-laser se déplace (Figure II- 7).

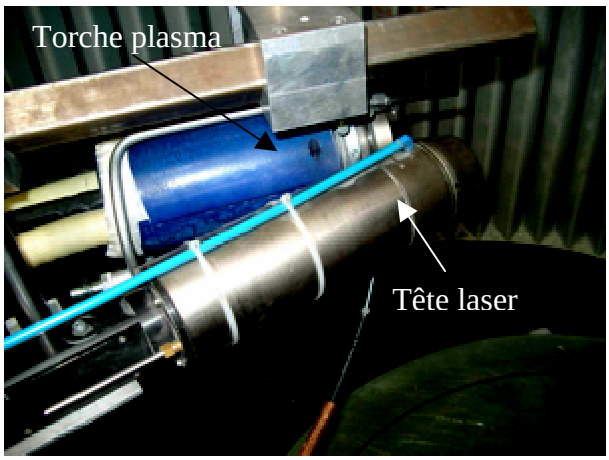


Figure II- 7. Ensemble torche et laser

La source utilisée est un laser Nd :YAG de longueur d'onde 1,064 µm et présentant une durée d'impulsion de 10 ns, une fréquence de 120 Hz et une puissance moyenne de 40 W. Le laser, focalisé sur un rectangle de 5,25 x 4 mm² (Figure II- 8 b), délivre un flux d'énergie variant de 0,5 à 2 $J.cm^{-2}$.
Les impulsions laser traitent la surface du matériau par motifs rectangulaires. Il existe donc une vitesse de défilement maximale de l'ensemble torche plasma et tête laser pour que l'ensemble de la surface soit traité. Si cette vitesse est trop faible, les taches laser se

recouvrent partiellement et certaines zones du substrat sont traitées deux fois, par deux passes successives.

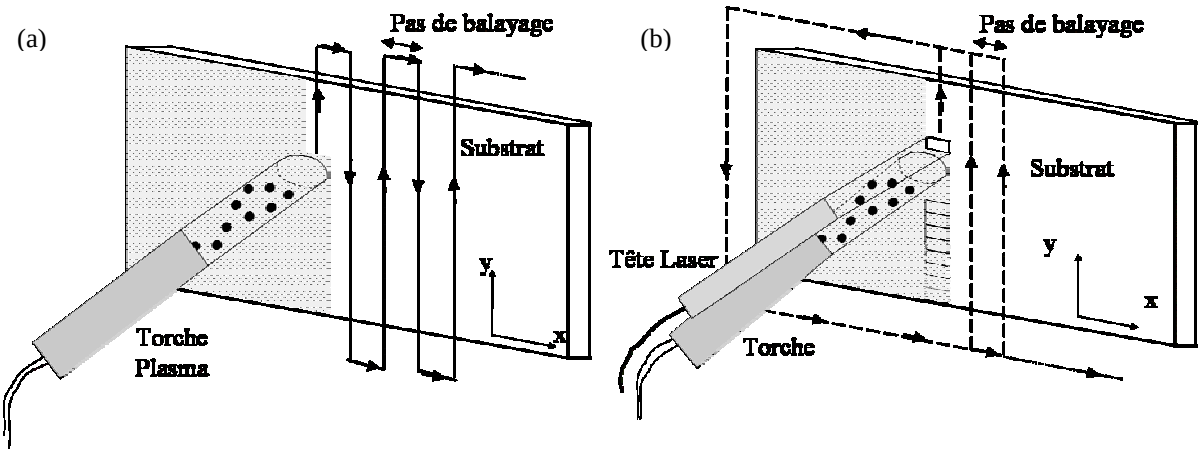


Figure II- 8. Configurations de balayage pour une passe de projection (a) APS, IPS, HVOF et (b) PROTAL APS

Paramètres	***PROTAL APS Préchauffage***	***PROTAL APS Projection***
Gaz plasmagènes (l.min^{-1})	Ar=80 H_2=10	Ar=80 H_2=10
Intensité (A)	600	600
Tension (V)	70	70
Distance de projection (mm)	140	140
Vitesse de la torche (mm.s^{-1})	**300**	**450**
Pas du balayage de la torche (mm)	5	5
Paramètres du refroidissement		
Nature du fluide	**Pas de**	**Air**
Pression (kPa)	**refroidissement**	500
Section des buses (mm^2)		55 x 2
Distance buse-échantillon (mm)		95
Débit de poudre (g.min^{-1})	**Pas de poudre**	**30**
Débit de gaz porteur (l.min^{-1})	Ar = 3	Ar = 3
Diamètre de l'injecteur de poudre (mm)	1,8	1,8
Position de l'injecteur		
Distance à l'axe de l'anode (mm)	6,5	6,5
Distance à la surface de l'anode (mm)	4	4
Angle d'injection (°)	90	90
Nombre de passes de préchauffage du substrat	3 et 9	
Nombre de passes de projection - Epaisseur de dépôt correspondante		6 p…….130 µm

Tableau II- 4. Paramètres de projection retenus pour la projection de revêtements de Cu APS sur Al 2017 avec le procédé PROTAL

b. Paramètres de projection

Les paramètres de projection ont été déterminés pour se placer au plus près des conditions de projection des dépôts APS. La vitesse de la torche lors des projections PROTAL APS est cependant supérieure à celle retenue pour les projections APS. Elle est fixée à 450 $mm.s^{-1}$ pour que le recouvrement des taches laser soit limité à 10 % dans la direction y. Le pas du balayage de la torche étant de 5 mm, le recouvrement est également de 10 % selon x.
Six passes de projection sont nécessaires pour réaliser des dépôts de 130 µm d'épaisseur, mesure réalisée par analyse d'image (§ III.2.2.3). De plus, le traitement par laser devant avoir lieu avant la projection, le procédé PROTAL impose une configuration pour le défilement de la torche qui lui est propre, ne permettant pas que la projection précède l'irradiation laser (Figure II- 8 b).
La modification du type de balayage et de la vitesse de la torche conduit à des projections PROTAL APS plus "froides" que les projections APS réalisées.

c. Préchauffage des substrats

Comme pour les systèmes précédemment présentés, 3 et 9 passes de préchauffages ont été effectuées avant projection afin de faire varier l'histoire thermique des interfaces. Les passes de préchauffage étant réalisées sans décapage laser, les conditions retenues sont similaires à celles des préchauffages des substrats avant les dépôts APS. Le balayage de la torche pour chaque passe se fait donc en créneaux successifs (Figure II- 8 a). Les niveaux de température atteints à l'issue des préchauffages sont toutefois inférieurs à ceux obtenus en projection APS (Figure II- 9). Cela est attribué à l'aspiration de l'air dans l'enceinte PROTAL de Sulzer Metco, plus puissante et plus proche des échantillons. Elle favorise donc le refroidissement par convection.

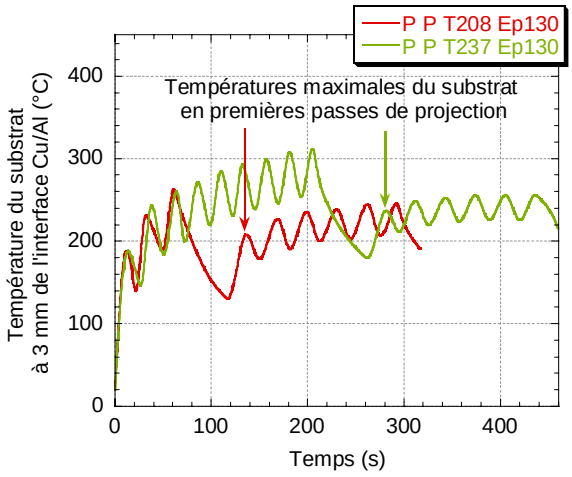


Figure II- 9. Exemple de profils de température lors de la projection de revêtements PROTAL APS

II.2.2. Projection Cold Spray

Les projections cold spray (Chapitre I § IV.2) ont été réalisées chez Linde S.A./CGT ("Cold Gas Technology"), à Unterschleissheim (Allemagne), via M. Ducos. Le canon est un "Kinetic 3000" monté sur un robot asservi en position. La poudre est injectée dans de l'azote préchauffé, utilisé comme gaz de projection (Figure I- 27). Les conditions de projection sont classiques pour la projection de cuivre de granulométrie -22 +5 µm sur aluminium (Tableau II- 5).
Les substrats (polis "miroir" avant projection) n'ont pas subi de préchauffage préalable.

Des particules élémentaires ont également été récupérées après projection cold spray. Pour ce faire, la vitesse de défilement du canon a été accrue et le débit de poudre injectée diminué, par rapport aux paramètres de projection des dépôts, afin de ne récupérer que quelques particules sur le substrat. Aucun masque n'a été interposé entre le canon et les substrats à base aluminium.

Paramètres	***Dépôts Cold Spray***	***Particules Cold Spray***
Débit du gaz de projection (l.min^{-1})	N_2 = 1000	N_2 = 1000
Pression du gaz de projection (MPa)	2,8	2,8
Température du gaz de projection (°C)	270	270
Distance de projection (mm)	35	35
Vitesse du canon (mm.s^{-1})	**25**	**200**
Pas du balayage du canon (mm)	1.3	1.3
Débit de poudre (g.min^{-1})	**48**	**6**
Débit de gaz porteur (l.min^{-1})	N_2 = 88	N_2 = 88
Pression du gaz porteur (MPa)	2,8	2,8

Tableau II- 5. Paramètres de projection retenus pour la projection de particules de Cu cold spray sur Al 2017 et Al pur

II.2.3. Projection HVOF

Les revêtements projetés à la flamme rapide (Chapitre I § IV.3) ont été réalisés dans l'installation de la société APS Pletech, à Marne la Vallée.

La torche utilisée est une torche à combustion axiale de type TAFA JP 5000 (Figure I-29) dans laquelle l'injection de poudre se fait axialement à l'éjection de gaz. De plus, dans ce type de torche, les gaz sont accélérés dans une tuyère en convergent-divergent en sortie de chambre de combustion, permettant ainsi l'augmentation de la vitesse des particules projetées. Les paramètres de projections utilisés sont les conditions optimales déterminées par des expériences préliminaires pour la projection de la poudre Metco 55 sur alliage d'aluminium 2017 (Tableau II- 6). Les objectifs visés pour le choix des paramètres de projection ont été d'élaborer un dépôt dense et très peu oxydé.

Paramètres	***HVOF***
Débit d'oxygène (l.min^{-1})	1000
Débit de kérosène (g.min^{-1})	0,28
Distance de projection (mm)	360
Vitesse de la torche (mm.s^{-1})	5
Pas du balayage de la (mm)	4
Débit de poudre (g.min^{-1})	76
Débit de gaz porteur (l.min^{-1})	Ar = 6
Longueur du canon (mm)	100
Nombre de passes	8 p…….300 µm

Tableau II- 6. Paramètres de projection retenus pour la projection de particules de Cu par HVOF sur Al 2017

Pour ces projections, les substrats (polis "miroir" avant projection) n'ont pas subi de préchauffages préalables. Les températures atteintes par le substrat lors de la projection sont, néanmoins, élevées (Figure II- 10).

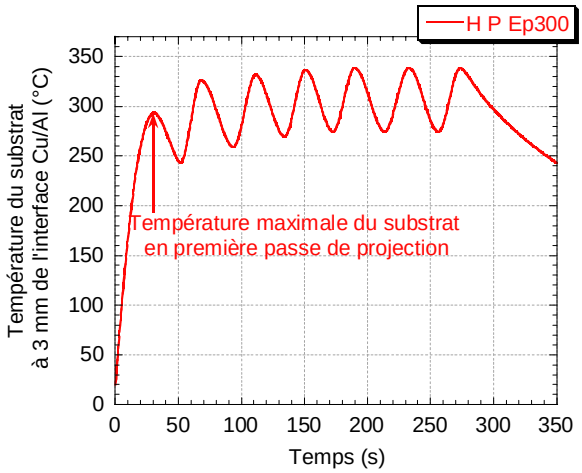


Figure II- 10. Exemple de profil de température lors de la projection de revêtements HVOF

II.3. Traitement thermique post-projection

Les échantillons de type T ont été traités thermiquement en four après la projection. Ce traitement sous vide (0,1 Pa – 440 ºC – 2h) visait à favoriser la formation d'intermétalliques à l'interface dépôt/substrat. La rampe de montée en température était de 12,5 °C.min^{-1} et le refroidissement de 25 °C.min^{-1}.

II.4. Systèmes réalisés

La référence des échantillons correspond à une nomenclature dans laquelle le premier groupe de lettres désigne non seulement le procédé de projection utilisé mais aussi les paramètres de projection décrits plus haut (le Tableau II- 2 rappelle les significations de APS 1 et 2). Le second groupe de lettres renvoie au type de préparation du substrat avant projection. Le nombre précédé de la lettre 'T' donne la température maximale du substrat en première passe de projection. Le nombre qui suit l'abréviation 'Ep' est l'épaisseur du dépôt, mesurée par analyse d'image (§ III.2.2.3). Un 'T' en dernière position indique qu'un traitement thermique a été effectué après la projection.

Référence	***Type de projection***	***Préparation du substrat***	***Nombre de passes de préchauffage***	***Température en première passe de projection (°C)***	***Epaisseur du dépôt (µm)***	***Traitement thermique post-projection***
APS P T155 Ep130	**APS** 1	**P**oli "miroir"	2	**155**	**130**	Non
APS P T220 Ep130	**APS** 1	**P**oli "miroir"	2	**220**	**130**	Non
APS P T248 Ep130	**APS** 1	**P**oli "miroir"	2	**248**	**130**	Non
APS P T265 Ep130	**APS** 1	**P**oli "miroir"	9	**265**	**130**	Non
APS P T270 Ep130	**APS** 1	**P**oli "miroir"	3	**270**	**130**	Non
APS P T265 Ep130 T	**APS** 1	**P**oli "miroir"	9	**265**	**130**	**Oui**
APS P T241 Ep200	**APS** 1	**P**oli "miroir"	2	**241**	**200**	Non
APS P T256 Ep200	**APS** 1	**P**oli "miroir"	9	**256**	**200**	Non
APS P T261 Ep200	**APS** 1	**P**oli "miroir"	3	**261**	**200**	Non
APS P T215 Ep300	**APS** 1	**P**oli "miroir"	1	**215**	**300**	Non
APS P T242 Ep300	**APS** 1	**P**oli "miroir"	2	**242**	**300**	Non
APS P T252 Ep300	**APS** 1	**P**oli "miroir"	9	**252**	**300**	Non
APS P T267 Ep300	**APS** 1	**P**oli "miroir"	3	**267**	**300**	Non
APS B T215 Ep300	**APS** 1	Micro **B**illé	1	**215**	**300**	Non
APS S1 T215 Ep300	**APS** 1	**S**ablé corindon **300µm**	1	**215**	**300**	Non
APS S2 T215 Ep300	**APS** 1	**S**ablé corindon **700µm**	1	**215**	**300**	Non
APS S3 T215 Ep300	**APS** 1	**S**ablé corindon **1400µm**	1	**215**	**300**	Non

Référence	***Type de projection***	***Préparation du substrat avant projection***	***Nombre de passes de préchauffage***	***Température en première passe de projection (°C)***	***Epaisseur du dépôt (µm)***	***Traitement thermique post-projection***
APS B T267 Ep300	**APS** 1	Micro **B**illé	3	**267**	**300**	Non
APS S1 T267 Ep300	**APS** 1	**S**ablé corindon **300µm**	3	**267**	**300**	Non
APS S2 T267 Ep300	**APS** 1	**S**ablé corindon **700µm**	3	**267**	**300**	Non
APS S3 T267 Ep300	**APS** 1	**S**ablé corindon **1400µm**	3	**267**	**300**	Non
APS P T205 Ep550	**APS** 2	**P**oli "miroir"	9	**205**	**550**	Non
APS P T228 Ep550	**APS** 2	**P**oli "miroir"	9	**228**	**550**	Non
APS P T237 Ep550	**APS** 2	**P**oli "miroir"	9	**237**	**550**	Non
APS P T255 Ep550	**APS** 2	**P**oli "miroir"	9	**255**	**550**	Non
APS S1 T255 Ep550	**APS** 2	**S**ablé corindon **300µm**	9	**255**	**550**	Non
APS A1 T255 Ep550	**APS** 2	**A**ttaqué "Kroll" **2 min**	9	**255**	**550**	Non
APS A2 T255 Ep550	**APS** 2	**A**ttaqué "Kroll" **25 min**	9	**255**	**550**	Non
APS F1 T255 Ep550	**APS** 2	**F**raisé 1	9	**255**	**550**	Non
APS F2 T255 Ep550	**APS** 2	**F**raisé 2	9	**255**	**550**	Non
IPS P T215 Ep550	**IPS**	**P**oli "miroir"	9	**215**	**550**	Non
IPS P T225 Ep550	**IPS**	**P**oli "miroir"	9	**225**	**550**	Non
IPS P T253 Ep550	**IPS**	**P**oli "miroir"	9	**253**	**550**	Non
P P T208 Ep130	**P**ROTAL APS	**P**oli "miroir"	3	**208**	**130**	Non
P P T237 Ep130	**P**ROTAL APS	**P**oli "miroir"	9	**237**	**130**	Non
CS P Ep300 Al2017	**C**old **S**pray	**Al 2017 P**oli "miroir"	0	**Non mesurée**	**300**	Non
CS P Ep300 Al	**C**old **S**pray	**Al pur P**oli "miroir"	0	**Non mesurée**	**300**	Non
H P Ep300	**H**VOF	**P**oli "miroir"	0	**295**	**300**	Non

Tableau II- 7. Désignation des échantillons de l'étude

Toutes les projections ont été réalisées sur des substrats d'Al 2017. Seules des projections cold spray ont également été effectuées sur de l'Al pur, avec les mêmes conditions.
D'autre part, à un nombre de passes de préchauffage plus élevé ne correspond pas systématiquement une température maximale en première passe de projection supérieure. Le temps de refroidissement entre la fin des préchauffages et le début de la projection peut, en effet, être plus long.

III. ETUDE DES INTERFACES

III.1. Méthodes d'analyse de la microstructure et des interfaces

III.1.1. Préparation des échantillons en coupe

III.1.1.1. Observation métallographique

De nombreuses observations ont été effectuées sur des interfaces en coupe. Les échantillons ont été enrobés et tronçonnés avant un polissage minutieux. Afin de ne pas affecter la microstructure des dépôts, en créant une fissuration interfaciale, par exemple, les papiers abrasifs les plus grossiers ne sont pas utilisés. Les échantillons sont, en effet, polis avec précaution sur des papiers SiC de grades 600 et 1200, puis sur des draps durs enduits de pâte diamantée de granulométrie 7, 3 et 1 µm. Une finition est assurée par un drap de feutre imbibé de silice colloïdale.
Des attaques chimiques de type "Kroll" ou "Keller", dont les réactifs sont précisés en annexe 2, peuvent être utilisés pour révéler des structures particulières.

III.1.1.2. Observation des interfaces après choc laser

Afin de ne pas endommager les interfaces et créer des décohésions lors de la préparation des coupes, le tronçonnage des échantillons est effectué à une distance minimale de 2 mm des impacts laser, après enrobage. Puis seul le papier SiC 1200 et les draps plus fins sont utilisés pour le polissage des coupes "post-mortem".

III.1.1.3. Erosion ionique

Après le polissage de certains échantillons en coupe, des décapages ioniques ont été effectués. Ils ont permis de supprimer les phénomènes de beurrage dus au polissage mécanique, facilitant ainsi les observations fines des interfaces au microscope électronique à balayage et leur analyse en microscopie à force atomique (§ III.1.6).
Le dispositif PECS ("Precision Etching Coating System") de marque Gatan et de type 682 a été utilisé. Ces expériences ont été réalisées grâce à J.L. Pouchou et D. Boivin à l'ONERA (Châtillon) au sein de l'unité DMMP/MACC (Matériaux Métalliques et Procédés/ Microanalyses, Analyses Chimiques et Cristallographie).
L'échantillon subissait une rotation de 15 tours par minute et un basculement à ± 25 ° pendant son bombardement aux ions argon, avec une énergie de 6 keV, en appliquant une intensité de 230 µA pendant 10 min.

III.1.2. Microscopie

III.1.2.1. Microscopie optique

Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope binoculaire Axiovert 405M (ZEISS), en lumière directe. Cet appareil a été utilisé en particulier pour effectuer les comptages de fissures, de pores et d'intermétalliques sur coupes.

III.1.2.2. Microscopie électronique à balayage

Certaines observations ont été réalisées à l'aide d'un MEB LEO 450 VP. Néanmoins, les observations fines des microstructures et des interfaces, ont été effectuées avec un microscope électronique à haute résolution ZEISS DSM 982 (GEMINI). Ce microscope est équipé d'un canon à émission de champ, permettant une excellente résolution jusqu'aux basses tensions d'accélération, ce qui permet de pouvoir observer des échantillons non conducteurs sans métallisation.
Sauf mention contraire, toutes les images MEB ont été réalisées en contraste chimique, avec la détection des électrons rétro-diffusés.
En effet, il existe deux modes d'observation d'un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons. Il est possible d'une part de travailler en électrons secondaires, électrons qui sont arrachés au nuage électronique des atomes, suite à des collisions inélastiques avec les électrons incidents sur la cible. Ce type d'analyse renseigne sur la topographie de l'échantillon. D'autre part, ne prendre en compte que les électrons rétrodiffusés, dont la diffusion résulte principalement de l'interaction coulombienne entre l'électron incident et le noyau, permet d'obtenir des nuances liées à la composition chimique de l'échantillon. Le signal est d'autant plus intense que l'atome ciblé est lourd.

III.1.3. Microanalyse X

La microsonde permet d'effectuer des analyses quantitatives des différentes phases constitutives de l'échantillon. Le principe de cette technique est le traitement du spectre des RX émis par la cible sous l'impact du faisceau électronique incident, en dispersion de longueur d'onde ou WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer).
La détection des RX en WDS est assurée par un monocristal taillé. Les photons arrivent parallèlement à un plan cristallographique (h, k, l). La loi de Bragg permet ensuite de distinguer les longueurs d'onde des photons en faisant varier leur incidence. On obtient ainsi, le spectre d'intensité en fonction de la longueur d'onde qui est émis par l'échantillon.
Une microsonde ou EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) SX 50 (CAMECA) a été utilisée pour obtenir des informations quantitatives précises (composition à 1% près) sur les éléments présents à l'interface substrat/dépôt.
La mesure s'effectue à l'aide de 4 spectromètres verticaux. Pour s'assurer de la précision des mesures, un étalonnage est préalablement effectué avec des échantillons de matériaux de référence. La résolution spatiale est d'environ 1 μm^3.

III.1.4. Microdureté

La microdureté Vickers des dépôts a été mesurée avec un appareil Durimet (LEITZ-WETZLAR), en utilisant une charge de 15 ou 100 grammes, valeurs faibles pour ce dispositif, compte tenu de la très importante ductilité du cuivre et de l'aluminium. Les valeurs fournies sont, dans tous les cas, une moyenne de 10 mesures.

III.1.5. Analyses en microscopie électronique en transmission

La préparation des lames minces et leur observation ont été effectuées par R. Molins (CDM, Ecole des Mines de Paris).

III.1.5.1. Préparation des lames minces

a. Préparation classique

Deux fines lamelles (de moins de 1,25 mm d'épaisseur) sont d'abord prélevées de l'échantillon. Elles doivent pouvoir pénétrer dans un tube de 2,5 mm de diamètre intérieur.

Les deux lamelles sont collées (à l'aide de colle "MBond 610", fournie par Vishay Micromesures, Malakoff), dépôt contre dépôt afin d'augmenter les zones d'observation. Les deux lamelles ainsi collées sont introduites dans le tube dans lequel de la résine (Gatan G1) est soigneusement coulée (Figure II- 11 a).

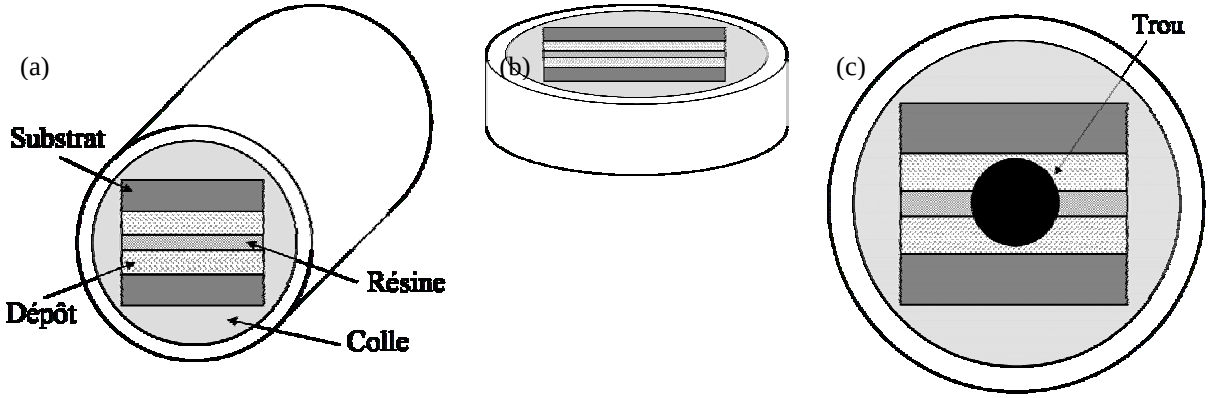


Figure II- 11. Schémas des étapes de la préparation "classique" d'une lame mince en section transverse

Une fois la résine polymérisée, le tube est découpé en lames de 300 µm d'épaisseur environ (Figure II- 11 b). Leur épaisseur est alors réduite à 70 µm, en polissant manuellement les deux faces de l'échantillon au papier SiC de grade 1200. Un polissage à la silice colloidale est également effectué sur chaque face pour limiter les rayures. L'étape suivante consiste à creuser le centre de la lame par un autre polissage concave minutieux jusqu'à atteindre 10 µm d'épaisseur en fond de cuvette. La préparation de la lame est parachevée en utilisant un amincisseur ionique ("PIPS"). Des ions argon (3,5 kV) abrasent la surface de l'échantillon qui tourne sur lui-même avec une incidence rasante (6° puis 4° au final). L'abrasion ionique est poursuivie jusqu'à ce que la lame soit percée en son centre, permettant ainsi l'observation de zones très fines (moins de 200 nm) sur une large zone sur les pourtours du trou (Figure II- 11 c). Cette technique d'obtention d'une lame mince est très délicate et longue à mettre en œuvre. De plus, la vitesse d'abrasion lors du polissage ionique est différente selon les matériaux amincis. L'aluminium est en effet plus sensible à l'abrasion ionique que le cuivre. L'Al s'amincira donc plus vite et une "marche" est, en conséquence, formée à l'interface. L'interface peut en outre être endommagée par les traitements mécaniques qu'elle subit.

b. Préparation par FIB

Les difficultés que présente la préparation "conventionnelle" ont amené à utiliser la technique du faisceau d'ions lourds focalisés ou FIB ("Focused Ion Beam"). Des lames minces ont ainsi été préparées par la société FEI à Bristol (C. Jiao). Il existe deux techniques de préparation FIB mais nous n'aborderons que la technique du "lift-out" utilisée dans cette étude.

Le FIB s'appuie sur la structure d'un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à ions de gallium (dont le rôle est d'abraser l'échantillon) et un canon à électrons (pour observer l'échantillon). En outre, différentes sources permettent de réaliser in situ des dépôts protecteurs sur l'échantillon. Il est, en effet, essentiel de protéger la future lame, vue par la tranche, par un dépôt de platine, avant toute opération d'abrasion ionique. Le faisceau de gallium non parfaitement focalisé pourrait fortement endommager cette zone (Figure II- 12).

Deux croix repèrent la zone à abraser. Le faisceau d'ions de gallium, focalisé et accéléré sous une tension de 30 kV, est asservi en mode balayage pour une géométrie prédéfinie. Il agit alors comme un véritable bistouri nanométrique qui creuse la matière pour dégager une lame mince qui sera extraite du massif. L'abrasion est conduite de part et d'autre de la zone protégée selon une progression en escalier (Figure II- 12 a).

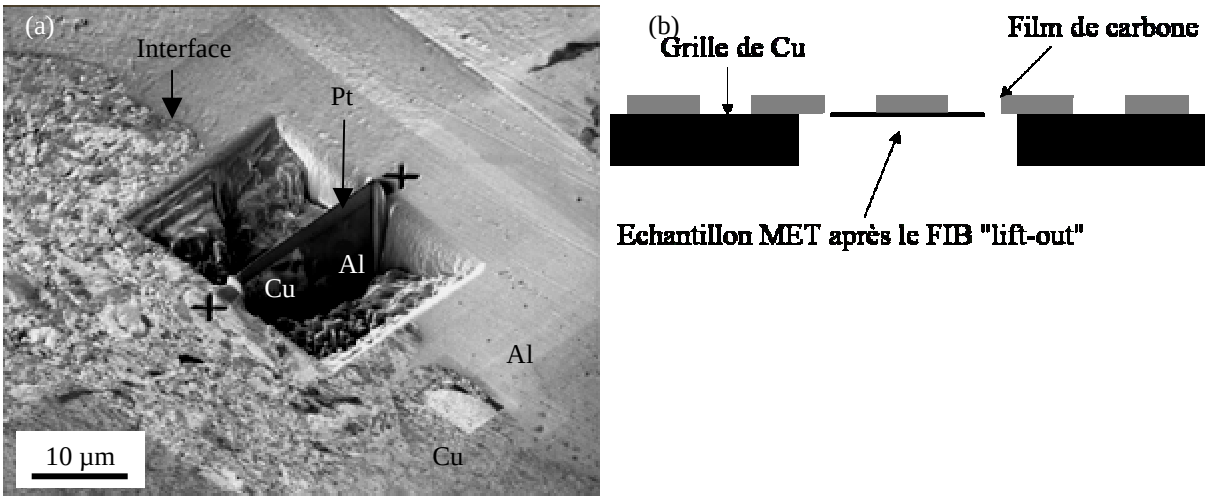


Figure II- 12. Image FIB d'une lame en section transverse d'une interface Cu projetée par cold spray sur Al (a) avant et (b) après extraction

Les vitesses d'abrasion sont contrôlées par l'intensité du faisceau d'ions gallium. Des courants de faisceau décroissants ont été utilisés pour abraser le matériau sans l'endommager ou y créer des contraintes : 5 nA pour une découpe grossière jusqu'à une épaisseur de lame de 1,5 µm environ, puis 3 et 1 nA pour atteindre 1 µm d'épaisseur ; 300 pA pour une abrasion fine jusqu'à 300 nm et 100 pA pour un polissage final.
Les trois côtés, par lesquels la lame se trouve encore reliée au reste du matériau sont ensuite découpés à l'aide du faisceau d'ions en tiltant l'échantillon à 45 °. La lame est finalement extraite en utilisant un micromanipulateur pour la transférer sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (Figure II- 12 b).

III.1.5.2. Observations et analyses

Les observations en Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été réalisées sur un microscope de type TECNAI F-20ST, à canon à émission de champ, équipé d'un détecteur STEM ("Scanning Transmission Electron Microscopy") pouvant travailler en BF ("Bright Field" ou champ clair) ou DF ("Dark Field" ou champ sombre) et d'un système d'analyse EDX ("Energy Dispersive X-ray"). Une tension de 200kV a été adoptée pour l'imagerie et les analyses. Les profils X ont été effectués en mode STEM, avec une sonde de 1 nm environ. Cette grande résolution latérale est due à la faible épaisseur de la matière analysée, la poire d'interaction électron-matière ne s'élargissant que pour des profondeurs supérieures à 100 nm, selon la nature de la cible.
Certaines images ont été réalisées en mode HAADF ("High Angle Annular Dark Field", en français "fond noir annulaire à grand angle"), avec une longueur de caméra de 150 mm. Le grand angle de ce détecteur permet de récupérer les électrons diffusés inélastiquement au travers du matériau et de donner ainsi un contraste chimique. De plus, la longueur de caméra choisie est intermédiaire et permet ainsi d'analyser les électrons diffractés et de superposer au contraste chimique un contraste cristallin.

III.1.6. Microscopie à force atomique et nanodureté

La nanoindentation vise à déterminer la dureté de matériaux à des échelles nanométriques en faisant pénétrer une pointe de géométrie connue et en suivant l'évolution de son enfoncement en fonction de la charge appliquée (Figure II- 13 b). Le couplage de cette technique avec de la microscopie à force atomique permet de repérer à des échelles nanométriques la zone indentée et à indenter.

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire des Milieux Nanométriques (LMN, Université d'Evry- Val d'Essonne) avec l'aide de N. De Dave et de M. Delqué (CDM, Ecole des Mines de Paris) sur un nanoindenteur (Triboscope®, Hysitron SA) couplé à un microscope à force atomique (Digital Instrument 3100) (Figure II- 13 a). L'indenteur utilisé est une pointe de type Berkovich (de forme pyramidale à base triangulaire) [MAI03].

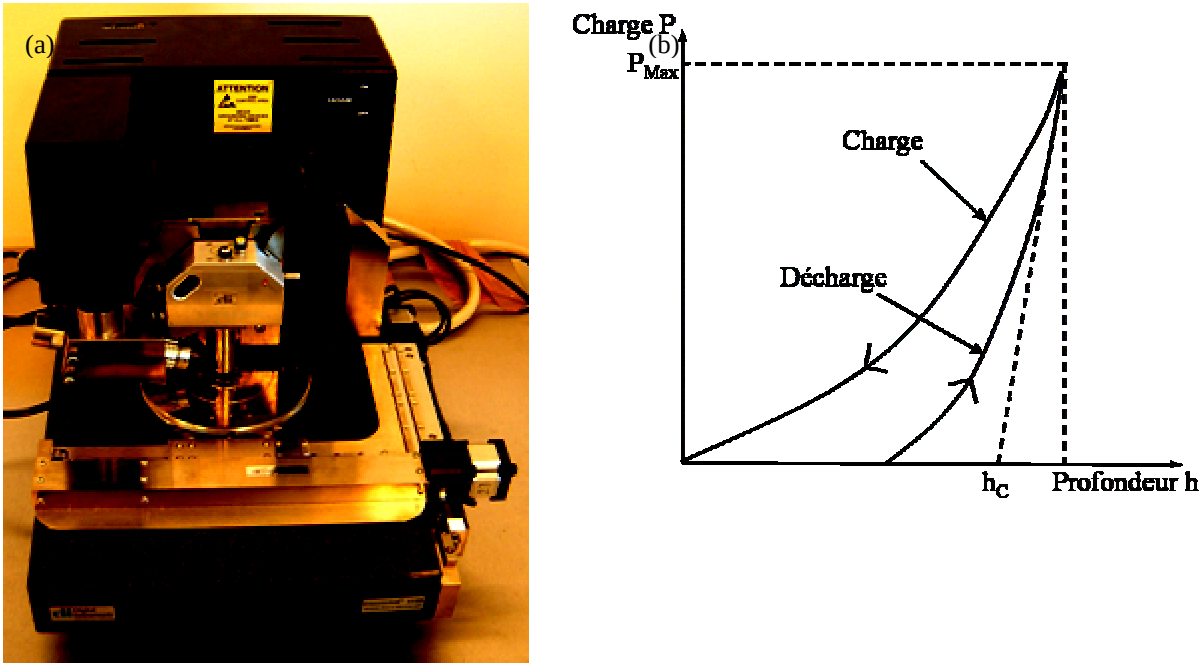


Figure II- 13. (a) Photo du dispositif utilisé pour les essais de nanoindentation et (b) courbe de charge-décharge en régime élasto-plastique

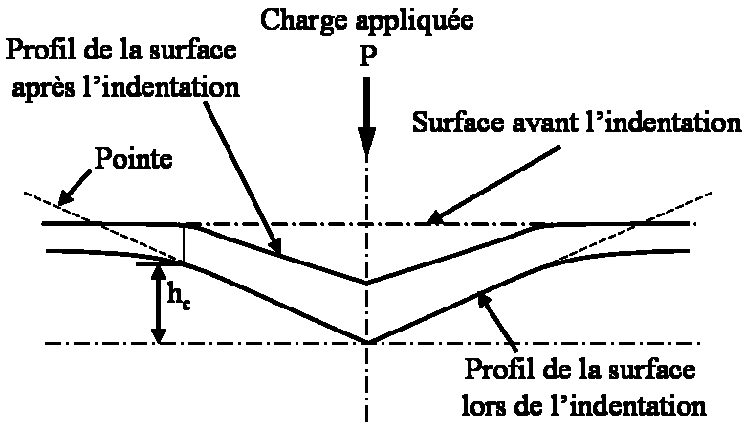


Figure II- 14. Schéma vu de profil d'une indentation [OLI92]

La dureté est déterminée à partir de la courbe de déchargement (Figure II- 13) avec la relation [OLI92] :

$$H = \frac{P_{Max}}{A(h_c)} \qquad \text{(II.1)}$$

avec H la nanodureté du matériau

P_{Max} la charge maximale d'indentation

A l'aire de contact projetée de l'empreinte de dureté

h_c la distance verticale sur laquelle le contact a été réalisé, encore appelée profondeur de contact (Figure II- 14).

L'aire de contact est calculée à partir de la profondeur de contact via un polynôme dont les coefficients sont fixés par la calibration du nanoindenteur [OLI92].

Avant et après indentation, des images AFM ("Atomic Force Microscopy") et AFM-Nano (réalisées avec la pointe Berkovich) ont été effectuées.

III.1.7. Spectroscopie de décharge luminescente

La technique de SDL (Spectrométrie de Décharge Luminescente) est utilisée pour caractériser des interfaces métalliques planes avec une résolution théorique en profondeur de l'ordre de 5 Å, pour des matériaux parfaitement plans [BER78].

Ce procédé met en œuvre les phénomènes lumineux au passage d'un courant électrique dans un gaz basse pression. Le matériau à analyser est utilisé comme cathode et une anode tubulaire lui fait face dans une atmosphère d'argon à basse pression. Une tension continue entre 500 et 1000 V est appliquée entre les électrodes et ionise l'argon, qui se trouve accéléré vers l'échantillon. Le bombardement des ions argon conduit à une pulvérisation cathodique et à la formation d'un plasma luminescent dont l'émission est caractéristique de la composition chimique de la surface analysée. Ce phénomène est entretenu par l'émission d'électrons secondaires (Figure II- 15). Un spectromètre traite ensuite le spectre du rayonnement obtenu [BER78]. La quantification des espèces est possible car l'intensité des raies est proportionnelle à leur concentration dans le métal.

L'érosion est homogène et à vitesse constante, dans un matériau homogène [HOC83]. Elle est toutefois plus rapide dans l'aluminium que dans le cuivre.

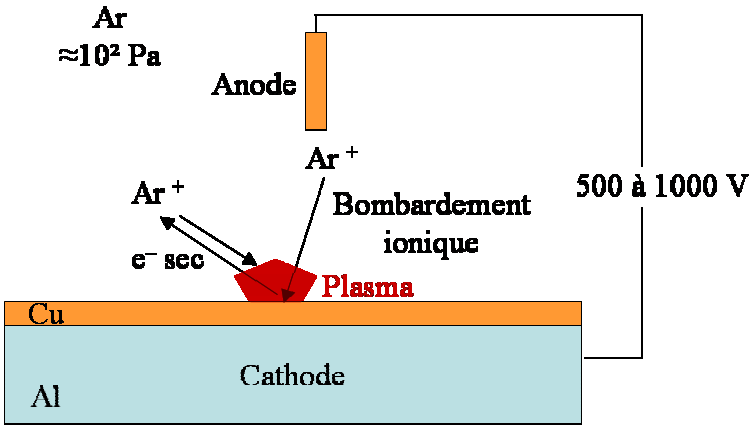


Figure II- 15. Schéma de principe de la SDL

Des analyses par SDL ont été effectuées au Technocentre de Renault, Guyancourt, sur la surface de revêtements du cuivre projetés sur de l'aluminium. Un dispositif de type 10000 RF (groupe Horiba) a été utilisé. La tache d'érosion présentait un diamètre de 4 mm, ce qui correspond à la résolution latérale. La pression d'argon était de 500 Pa et l'ionisation est générée par une puissance électrique de 35 W. Les dépôts ont été amincis à 50 µm par polissage avant l'analyse SDL pour faciliter l'érosion jusque l'interface Cu/Al que l'on cherche à analyser.

III.1.8. Spectroscopie Auger

Des analyses par électrons Auger des interfaces Cu APS /Al ont été effectuée au sein du Laboratoire de Tribologie et Dynamiques des Systèmes (LTDS, Ecole Centrale de Lyon, Ecully), avec l'aide de J.M. Martin et T. Le Mogne. Un "tribomètre analytique sous ultra-

vide" a été utilisé [BOE01] [MART99] (Figure II- 16). Cet appareil permet, outre ses nombreuses fonctionnalités en tribologie, de réaliser des analyses Auger successivement à des érosions ioniques sans exposer l'échantillon à l'air, évitant ainsi de contaminer la surface du matériau. De plus, un module de microscopie électronique à balayage intégré à l'installation, rend possible le repérage de la zone abrasée et analysée. En partant de la surface du dépôt et en alternant érosion et pointés Auger, des analyses de composition en profondeur peuvent être effectuées en traversant l'interface, avec une résolution latérale de l'ordre du micron carré.
La spectrométrie Auger est réalisée à l'aide d'un analyseur Escalab 220I et d'un canon à électrons LEG200. L'érosion a été effectuée à l'aide d'un canon à ions, avec une énergie de 5 keV. L'érosion a été interrompue toutes les minutes pour réaliser des pointés Auger en bombardant la cible d'électrons à 5 kV. Les expériences ont été réalisées sous atmosphère d'argon, avec une pression de 5.10^{-6} Pa.
Afin d'accélérer les étapes d'érosion du revêtement, avant de parvenir à l'interface Cu/Al, les échantillons ont été préparés. Les dépôts de Cu ont en effet été polis mécaniquement pour atteindre des épaisseurs de 50 µm. Une érosion du revêtement a ensuite été réalisée par SDL (§ III.1.7) pour n'obtenir que des îlots microniques de Cu sur le substrat, plus facilement érodables dans l'enceinte du spectromètre.

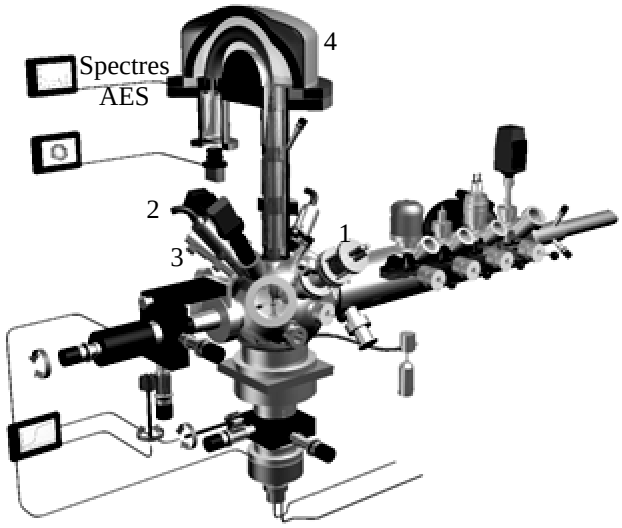


Figure II- 16. Tribomètre analytique sous utra-vide 1 : Canon à électrons, 2 : MEB, 3 : Canon à ions, 4 : Spectromètre Auger

III.2. Outils pour l'étude de la microstructure

III.2.1. Etat de surface

III.2.1.1. Profilomètrie

L'état de surface des substrats avant projection a été déterminé en mesurant les principaux paramètres caractérisant la rugosité des échantillons : Ra, Rz et Rt. Un profilomètre à palpeur Hommel Tester T 500 (HOMMELWERKE) a été utilisé pour cela. Les valeurs numériques déterminées constituent, dans tous les cas, une moyenne de 10 mesures.

III.2.1.2. Microscopie confocale

Un microscope confocal TSM (Tracor Northern) relié à l'analyseur TN 8502 a permis d'obtenir des images topographiques et de déterminer des niveaux de rugosité de surfaces très réduites.

Ce type de microscope possède une optique dotée d'un disque tournant percé de trous qui permet d'obtenir une profondeur de champ très faible. Les zones de la surface de l'échantillon situées dans le plan focal apparaissent en clair sur un fond sombre et peuvent ainsi être isolées. Des images successives sont réalisées pour des plans focaux d'altitudes différentes. Ces images sont ensuite assemblées pour reconstituer une carte topographique de la surface de l'échantillon où chaque niveau de gris correspond à une altitude. L'acquisition est effectuée sur 150 plans parallèles répartis sur 8 µm de profondeur. La résolution en Z est de 0,05 µm.

III.2.2. Analyse d'image

Les images des revêtements projetés en coupe ont pu être analysées en niveau de gris par analyse d'image pour mesurer leurs porosités, leurs rugosités et leurs épaisseurs. Les analyses ont été réalisées sur des images dont les grandissements permettaient de résoudre les détails des rugosités et des porosités étudiées.

III.2.2.1. Porosité des dépôts

Les taux de porosité des dépôts ont été déterminés par seuillage des niveaux de gris, en utilisant le logiciel "Affimage", développé sous fortran par Cyril Bolis, au LALP [BOL04].

III.2.2.2. Rugosité d'interface et de surface

Les rugosités d'interface et de surface des dépôts ont également été évaluées grâce au programme "Affimage". Ce logiciel autorise, en effet, la sélection d'une ligne délimitant une zone sélectionnée par seuillage. La ligne est ensuite modélisée par les coordonnées de ses pixels, dans le désordre. Cela permet de déterminer les paramètres Ra*, Rt* et Rz*, qui seront notés avec des indices "*" afin de les différencier des paramètres de rugosité mesurées à l'aide du rugosimètre ou de la microscopie confocale (§ III.2.1.2).
Ces trois paramètres ne sont cependant pas suffisants pour qualifier les rugosités d'interfaces ou de dépôts. Il existe de nombreux autres coefficients pour rendre plus précisément compte de la morphologie d'interfaces ou de surfaces [THOM82] [ZEC03]. Une image en coupe du dépôt ou de l'interface sera toujours donnée, dans ce mémoire, afin de préciser la géométrie des rugosités étudiées.

*a. Détermination de Ra**

La droite des moindres carrés de tous les points de la ligne traitée est calculée. Les distances de chaque pixel de la ligne à la droite des moindres carrés sont ensuite déterminées et additionnées pour constituer une approximation discrète de l'intégrale qui intervient dans la formule donnant le Ra :

$$Ra = \frac{1}{L_m} \int_{X=0}^{x=L_m} |y| \, dx \quad \text{(Figure II- 17 a)} \qquad \text{(II.2)}$$

Le paramètre Ra* déterminé avec "Affimage" n'est toutefois pas équivalent à cette expression si la ligne analysée présente plusieurs points ayant la même abscisse. Dans ce cas, Ra* surestime l'intégrale (Figure II- 17 b).

b. Détermination de Rt et Rz**

Les paramètres Rt* et Rz* se calculent plus directement par analyse d'image. Le Rt étant la distance en verticale entre le plus haut point et le plus bas point du profil mesuré et le Rz est une moyenne arithmétique des cinq valeurs de Rt sur cinq segments du profil de rugosité.

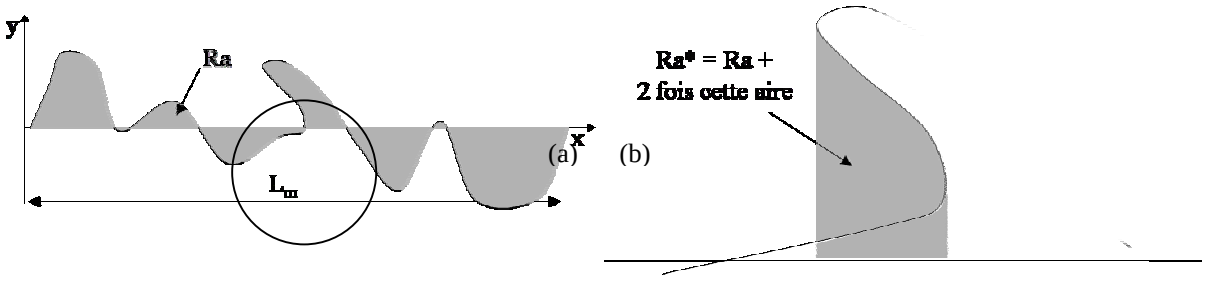


*Figure II- 17. Schématisation (a) du Ra et (b) de l'erreur lors du calcul de Ra**

III.2.2.3. Epaisseur des revêtements

Les mesures d'épaisseur des dépôts projetés ont été réalisées sur le logiciel "Scion Image", distribué par Scion Corporation. L'image du revêtement est seuillée, binarisée et multipliée par une image constituée de bandes verticales noires (dont le niveau de gris est 1) sur fond blanc (correspondant à des 0). Sont alors obtenus des segments noirs sur fond blanc dont les longueurs correspondent aux épaisseurs du dépôt en divers points. Ces segments sont ensuite analysés par "Scion" pour en donner une taille moyenne, évaluant ainsi l'épaisseur des revêtements. Pour chaque revêtement analysé, une moyenne sur 10 images est effectuée.

III.3. Caractérisation mécanique : Essais d'adhérence

III.3.1. Essai d'adhérence par plot-collé

Les essais d'adhérence par plot-collé ont été réalisés sur des dépôts de 550 µm de Cu projetés plasma sur de l'Al 2017 poli "miroir" de 3 mm d'épaisseur. Les échantillons de type P Ep550 et de taille 25 x 25 mm² ont été collés à des plots et contre-plots de 24 mm de diamètre en utilisant de la colle FM 1000 (Figure I- 4). La surface des substrats a, en outre, été sablée avant collage. Les échantillons, plots, contre-plots et colle sont ensuite maintenus pendant 1 h à une température entre 175 et 190 °C, sous presse, après 1h de montée en température. Les échantillons sont ensuite usinés jusqu'à atteindre, comme les plots de traction, un diamètre de 24 mm. Les essais d'adhérence par plot-collé décrits dans ce mémoire s'écartent de la norme de cet essai appliqué aux revêtements projetés (NF EN 582 - ASTM C633), dans la mesure où celle-ci spécifie un diamètre de plot et d'échantillons de 25 mm. Le diamètre de 24 mm permet néanmoins de s'affranchir des effets de bords et de la retenue du revêtement sur les tranches de l'échantillon 25x25x3 mm^3 après la projection. Tous les essais ont, de plus, été réalisés dans des conditions identiques.
Une machine de traction de type ZWICK Z1474 a été utilisée pour les essais de traction. Un alignement du dispositif est assuré par une pré-charge de 10 N appliquée à une vitesse de 2 $mm.min^{-1}$. Pendant l'essai à proprement parler, la cellule de charge utilisée est de 100 kN et la vitesse de la traverse est de 0,66 $mm.min^{-1}$.
La contrainte de traction maximale pouvant être appliquée à l'échantillon éprouvé est limitée à 75 MPa, soit la résistance de la colle en traction.

III.3.2. Essai de gonflement-décollement

Des essais de gonflement-décollement ont été réalisés au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM, UMR 5614), à l'ENSEEG (St Martin d'Hères), avec M. Dupeux et M. Braccini. Comme pour l'essai de plot-collé, des dépôts de 550 µm de cuivre projeté plasma sur de l'Al 2017 poli "miroir" de 3 mm d'épaisseur ont été éprouvés en gonflement-décollement (échantillons de type P Ep550).
Pour cela, les substrats ont été percés sur une profondeur de 2mm (Ø 5 mm). Le revêtement a ensuite été protégé à l'aide de ruban adhésif avant que l'échantillon ne fût plongé dans un

bain d'acide chlorhydrique pendant 15 à 30 min. Le substrat a ainsi été attaqué autour du pré-trou de perçage jusqu'à atteindre le dépôt et supprimer le substrat sur toute son épaisseur, sur un diamètre de 6,5 à 8 mm (Figure I- 5).
Le fluide sous pression utilisé pendant l'essai pour gonfler et décoller le revêtement de cuivre de son substrat était de l'eau. La surface et les tranches du revêtement de cuivre projeté par plasma ont été enduites de colle pour que l'eau ne percole pas au travers des porosités ouvertes. Cela entraînerait, en effet, une chute de pression qui pourrait être interprétée comme un amorçage et une propagation instable de fissure.
Des coupes métallographiques de l'échantillon après essai de gonflement-décollement sont donc nécessaires pour vérifier qu'une fissure s'est bien propagée à l'interface.
Le gonflement du dépôt a été mesuré par profilométrie optique de projection de frange [DUP98].

III.3.3. Essai d'adhérence par choc laser

III.3.3.1. Laser de puissance

Les essais d'adhérence ont été effectués au Laboratoire pour l'Application des Lasers de Puissance (LALP, CNRS UPR 1578, Arcueil) avec l'aide de E. Bartnicki, L. Berthe, C. Bolis, M. Boustie et M. Arrigoni. Le laser utilisé comporte un oscillateur déclenché. Le faisceau issu de l'oscillateur passe à travers une succession de barreaux amplificateurs de diamètres croissants (7, 16, 25, 45 mm) constitués de verre de phosphate dopé par des ions néodyme. C'est la transition entre l'état fondamental et un des états excités de cet élément qui est utilisée pour générer l'effet laser à une longueur d'onde de 1,06 µm. Afin d'obtenir une bonne homogénéité de la répartition énergétique du faisceau, les barreaux sont refroidis continûment par circulation d'eau.
Le profil temporel de l'impulsion laser utilisée est gaussien avec une durée moyenne à mi-hauteur de 10 ns. Sauf mention du contraire, le diamètre du faisceau laser au point de focalisation sur l'échantillon est fixé à 2 mm.
Tous les tirs ont été effectués en régime direct, sans confinement. Les échantillons ont été placés dans une enceinte sous vide primaire afin de supprimer tout phénomène de claquage dans l'air.
La face irradiée par l'impulsion laser est systématiquement la face non revêtue du substrat, ce qui permet d'atteindre des niveaux de traction plus élevés à l'interface que dans le cas de tirs réalisés sur le cuivre. Le comportement sous choc de l'aluminium est, en outre, mieux connu que celui du cuivre projeté. Appliquer le choc au substrat permet de bien maîtriser la propagation de l'onde de choc jusqu'à son arrivée dans le revêtement.
L'épaisseur des substrats a été réduite par fraisage et polissage afin de limiter les phénomènes d'atténuation de l'onde de choc dans le matériau et/ou de créer des configurations de traction optimales (§ III.3.3.3).
L'utilisation de différentes valeurs du flux incident a pour effet de modifier l'amplitude du chargement laser et permet de déterminer des seuils de décohésion du revêtement éprouvé.

III.3.3.2. Suivi de l'endommagement et de la contrainte générée lors de l'essai

a. Mesure de la vitesse de la surface libre

Un dispositif d'interférométrie laser VISAR ("Velocity Interferometer System for Any Reflector") permet d'avoir accès à la vitesse de la surface du revêtement durant toute la durée de l'essai de choc laser, sans contact. Ce VISAR, commercialisé par la société Valyn International (Albuquerque, USA), est fondé sur l'analyse de l'effet Doppler que subit un

faisceau laser sur la surface arrière de la cible (Figure II- 18). Le VISAR est en fait un interféromètre de Michelson [TOL96]. Le faisceau laser qui sonde la surface arrière de la cible, est un laser continu "Verdi" (Coherent) de longueur d'onde 532 nm et de puissance allant de 0,1 à 5 W.
Les signaux fournis par 4 photomultiplicateurs placés en bout de chaîne du dispositif VISAR sont acquis et un traitement est nécessaire avant d'obtenir des signaux de vitesse en surface des dépôts [BOL03] [ARR04].
La vitesse de la face arrière donne accès à la vitesse matérielle induite par l'onde de choc et cette vitesse matérielle permet de remonter à la pression appliquée en face avant par le laser (Chapitre I § II.4.4). La simulation de la propagation des ondes de choc évalue ensuite la contrainte de traction générée à l'interface [BOL03] [BOL02] [BERT02]. L'allure du profil de vitesse de la surface du revêtement renseigne également sur l'endommagement de l'échantillon pendant l'essai (Chapitre III § II.1.2.2).
Tout le long de ce mémoire, les approximations qui seront faites sur l'interprétation des niveaux d'adhérence obtenus par choc laser seront soulignées.

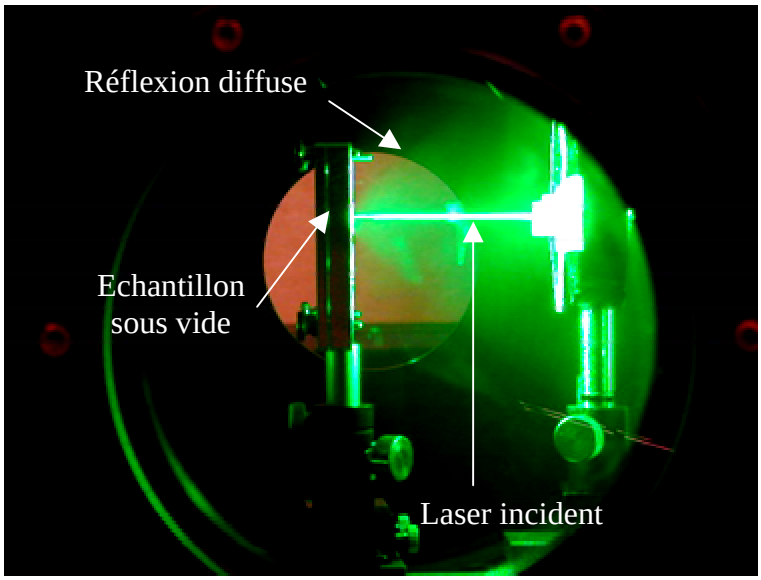


Figure II- 18. Laser "Verdi" focalisé sur la surface arrière d'une cible dans l'enceinte à vide

b. Simulation des ondes de choc

i. Simulations monodimensionnelles

Le code "Shylac", développé au Laboratoire de Combustion et Détonique (LCD, ENSMA, Poitiers), décrit les mécanismes liés à la propagation des ondes et à l'endommagement induit dans les cibles [COT88] [ARR04].
Il calcule en une dimension l'évolution temporelle et spatiale des variables thermodynamiques et cinétiques caractérisant une cible solide soumise à un chargement dynamique plan. La cible est discrétisée en mailles élémentaires. Le chargement constitue la condition aux limites appliquée à la première maille. L'évolution du milieu est régie par les trois lois habituelles de conservation ainsi que par l'équation d'état du type Mie-Grüneisen (Chapitre I § II.4.1). Des paramètres matériaux correspondants à du cuivre et de l'aluminium purs et massifs ont été utilisés.
Le logiciel "Shylac" permet également de localiser la traction dans le matériau en construisant le diagramme (X, t) de l'essai de choc (Figure I- 17). Ces calculs supposent toutefois une propagation monodimensionnelle des ondes et cette hypothèse n'est valable que pour des matériaux peu épais (Chapitre I § II.6) [BOUS99] [BOL03] [TOL96].

ii. Simulations bidimensionnelles

La simulation bidimensionnelle est un outil puissant qui permet de comprendre l'essai de choc laser appliqué à des cibles épaisses et de modéliser plus fidèlement les matériaux éprouvés, en tenant compte par exemple, de la porosité des dépôts ou de la rugosité de l'interface.
Des simulations numériques ont été réalisées au LALP par C. Bolis et au LCD par M. Arrigoni, dans le cadre du programme LASAT, afin d'étudier la propagation bidimensionnelle des ondes de choc dans les matériaux. Ces calculs ont été effectués en deux dimensions sur le logiciel d'éléments finis "Radioss®"[1] en utilisant une formulation lagrangienne. Sauf mention du contraire, le comportement des matériaux est décrit par une loi hydro-plastique, en utilisant les caractéristiques mécaniques du cuivre et de l'aluminium purs et massifs. La relation contrainte-déformation est de la forme :

$$\sigma_{Eq} = A + B\,\varepsilon_P^{\,n} \qquad \text{(II.3)}$$

avec σ_{Eq} la contrainte de Von Mises
ε_p la déformation plastique équivalente
A la limite d'élasticité
B le module d'écrouissage, considéré comme nul
n l'exposant d'écrouissage.

Les matériaux sont donc considérés comme étant parfaitement plastiques.
L'énergie interne est recalculée à chaque pas de temps en utilisant la relation :

$$\Delta e = \int (\underline{\underline{\sigma}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}})dt + \frac{1}{2V}\int P \,.\, dV \qquad \text{(II.4)}$$

avec e l'énergie interne volumique
$\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur des contraintes
P la pression hydrodynamique.

La pression P est calculée grâce à l'expression suivante :

$$P = C_0 + C_1\mu + C_2\mu^2 + C_3\mu^3 + (C_4 + C_5\mu)e \qquad \text{(II.5)}$$

qui est fonction de $\mu = \frac{\rho}{\rho_0} - 1$ et de $(C_i)_{i=1...3}$, constantes hydrodynamiques tirées de la polaire de choc du matériau.
C_4 et C_5 sont quant à elles données par l'équation de Mie Grüneisen :

$$P - P_{Ref}(V) = \gamma_G\,(e - e_{Ref}(V)). \qquad \text{(II.6)}$$

Le choc laser est simulé par l'application d'une pression P_{Av} constante sur la surface du matériau irradié par le laser de puissance (face avant), sur une distance correspondant à la taille de la tache focale.

III.3.3.3. Essai de choc laser sur le couple Cu/Al : différentes configurations

Durant l'essai de choc laser, les contraintes de traction résultent des réflexions et des croisements des ondes de choc et de détente dans les matériaux (Chapitre I § II.5.2). Puisque la vitesse de propagation des ondes est une propriété intrinsèque des matériaux, pour une composition et une microstructure données, l'amplitude et la localisation de la traction ne dépendent que de l'épaisseur des matériaux et des caractéristiques du chargement laser.

[1] "Radioss" : Licence distribuée par la société Mecalog - 2, rue de la Renaissance - 92184 Antony – France.

a. Epaisseur des substrats

Dans cette étude, l'épaisseur du revêtement et le type de laser sont fixés. Il n'est donc possible de jouer que sur l'épaisseur des substrats pour modifier les réflexions des ondes. Des simulations à l'aide des logiciels "Shylac" et "Radioss" permettent de maîtriser la localisation des contraintes de traction durant le choc et de choisir des épaisseurs d'aluminium appropriées (Tableau II- 8).

Pour les faibles épaisseurs de cuivre (130 et 200 µm), les substrats d'aluminium ont été amincis afin ne pas laisser le temps aux effets bidimensionnels d'influer sur le choc. Cela a permis d'étudier, dans un cas simple et monodimensionnel, la propagation des ondes de choc au sein des matériaux à microstructure très hétérogène et complexe, que sont les dépôts projetés.

Configuration	***1D***	***1D***	***Optimisation 1D***	***Optimisation 1D +2D***
Epaisseur du dépôt de cuivre (µm)	130	200	300	300
Epaisseur du substrat (µm)	470	550	470	1000

Tableau II- 8. Epaisseur des substrats retenus pour les différents revêtements éprouvés

b. Optimisation monodimensionnelle de l'essai

Pour des épaisseurs de cuivre supérieures, une optimisation de l'épaisseur du substrat a été réalisée afin d'amplifier la contrainte de traction que voit l'interface revêtement/substrat et ainsi contrebalancer les phénomènes d'atténuation de l'onde de choc dans ces dépôts plus épais.

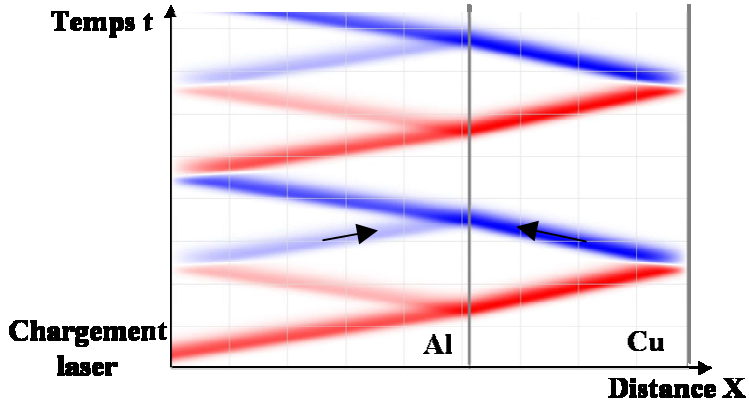


Figure II- 19. Diagramme (X, t) pour un système optimisé en 1D : Cu 300 µm /Al 470 µm - La compression est en rouge et la traction en bleu [BOL04]

L'épaisseur du substrat a été ajustée pour que les ondes de traction provenant de la surface du cuivre et de la surface de l'aluminium se croisent à l'interface et que leurs amplitudes s'additionnent (Figure II- 19) [BOL04]. C'est le cas du système composé d'un dépôt de cuivre de 300 µm et d'un substrat d'aluminium de 470 µm d'épaisseur.

c. Optimisation de la traction 1D avec celle issue des effets 2D

Un second type d'optimisation a été réalisé. Il s'agit de faire coïncider l'onde de traction issue de la propagation bidimensionnelle de l'onde de compression avec l'onde de traction générée par les mécanismes monodimensionnels à la surface du dépôt [BOL04]. Cette optimisation correspond à un dépôt de Cu 300 µm sur Al 1000 µm, pour une tache focale de 2 mm.

IV. SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS

Une modélisation par éléments finis de phénomènes thermiques et de diffusion abordés dans cette étude a été réalisée sur le code de calcul "Zebulon®", développé par l'Ecole des Mines depuis 1982.

IV.1. Formulation du problème de thermique

Le code éléments finis utilisé part du bilan d'énergie qui s'écrit :

$$\int_V \rho \dot{E}\, dV = \int_S \underline{q} \,.\, \underline{n}\, dS + \int_V r\, dV \qquad (II.7)$$

avec $\dot{E}$ le taux d'énergie interne

$\underline{q}$ le flux de chaleur

r une source externe volumique de chaleur

$\underline{n}$ le vecteur normal.

Le transfert de chaleur suit la loi de Fourier (Chapitre I § III.1.1) :

$$\underline{q} = - k(T) \frac{\partial T}{\partial \underline{x}} \qquad (II.8)$$

avec k la conductivité thermique

$T(\underline{x})$ le champ de température

$\underline{x}$ la position courante.

Et l'énergie interne est une énergie thermique, dans le cas où on néglige tout phénomène mécanique. On peut donc dire que :

$$\dot{E} = n C_P \frac{\partial T}{\partial t} \qquad (II.9)$$

avec C_P la capacité calorifique molaire à pression constante

n le nombre de moles.

L'approche de Galerkine permet d'obtenir, après une intégration par partie du bilan d'énergie, la formulation variationnelle (II.7) :

$$\int_V \rho\, n\, C_P \frac{\partial T}{\partial t}\, \delta T\, dV + \int_V \frac{\partial \delta T}{\partial \underline{x}}\, k\, \frac{\partial T}{\partial \underline{x}}\, dV = \int_S \delta T\, \underline{q} \,.\, \underline{n}\, dS + \int_V \delta T\, r\, dV \qquad (II.10)$$

avec δT la fonction test qui vérifie les conditions limites.

La discrétisation spatiale de la température utilise les fonctions de forme classiques pour interpoler la température :

$$T(\underline{x}) = \underline{N}(\underline{x}) \,.\, \underline{T_n} \qquad (II.11)$$

avec $\underline{N}(\underline{x})$ le vecteur des fonctions d'interpolation dépendant des éléments choisis

$\underline{T_n}$ la température nodale.

La formulation variationnelle discrétisée qui est résolue dans le module thermique de "Zebulon" est donc, après avoir simplifié par δT_n :

$$\int_V \underline{N}\, \rho\, n\, C_P \frac{\partial T}{\partial t}\, dV + \int_V \frac{\partial \underline{N}}{\partial \underline{x}} \,.\, \frac{\partial \underline{N}}{\partial \underline{x}}\, k\, \underline{T_n}\, dV = \int_S \underline{N}\, \underline{q} \,.\, \underline{n}\, dS + \int_V \underline{N}\, r\, dV \,. \qquad (II.12)$$

La discrétisation temporelle se fait avec un algorithme implicite, plus robuste que les algorithmes explicites :

$$\dot{f}_{t+\Delta t} = \frac{f_{t+\Delta t} - f_t}{\Delta t} \,. \qquad (II.13)$$

En discrétisant ainsi la formulation variationnelle, on parvient à l'expression :

$$\int_V \underline{N}\ \rho\ n\ C_P\ \frac{(T_{t+\Delta t} - T_t)}{\Delta t} dV + \int_V \frac{\partial \underline{N}}{\partial \underline{x}} \cdot \frac{\partial \underline{N}}{\partial \underline{x}}\ k\ \underline{T_n}\ dV = \int_S \underline{N}\ \underline{q} \cdot \underline{n}\ dS + \int_V \underline{N}\ r\ dV \quad \text{(II.14)}$$

qui est un système non linéaire, résolu par la méthode de Newton-Raphson.

IV.2. Formulation du problème de diffusion

La partie diffusion est traitée de façon similaire, en partant cette fois-ci de la seconde équation de Fick (Chapitre I § III.1.1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}\left(D_{Diff}\ \frac{\partial C}{\partial \underline{x}}\right) \quad \text{(II.15)}$$

avec C la concentration de l'espèce diffusante

D_{Diff} le coefficient de diffusion.

L'obtention d'une formulation variationnelle se fait par la méthode de Galerkin avant la discrétisation spatiale et temporelle du problème pour aboutir à l'expression :

$$\int_V \frac{(C_{t+\Delta t} - C_t)}{\Delta t} dV - \int_S D_{Diff}\ \underline{C_n}\ \frac{\partial \underline{N}}{\partial \underline{x}}\ \underline{n}\ dS = 0 \quad \text{(II.16)}$$

avec $\underline{N}(\underline{x})$ le vecteur des fonctions d'interpolation dépendant des éléments choisis

$\underline{C_n}$ la concentration nodale.

Cette dernière relation est également résolue par la méthode de Newton-Raphson.

CHAPITRE III
INTERACTIONS CUIVRE / ALUMINIUM DE LONGUE DUREE

SOMMAIRE

I. INTERFACES DE DEPOTS DE CUIVRE PROJETE PAR PLASMA SUR ALUMINIUM 88

I.1. Microstructure des dépôts de cuivre APS 88
I.1.1. Porosité 88
I.1.2. Rugosité des interfaces Cu/Al 88
I.1.3. Rugosité de surface des revêtements 89
I.1.4. Interfaces entre particules 90

I.2. Etude microstructurale des interfaces Cu/Al après projection 90
I.2.1. Interfaces planes et résistantes 90
I.2.2. Interfaces non planes et intermétalliques 94
I.2.3. Pré-fissuration et porosité interfaciale 101
I.2.4. Discussion 101

I.3. Analyse quantitative des interfaces en fonction de la température du substrat 102
I.3.1. Pré-fissuration 102
I.3.2. Porosité interfaciale 104
I.3.3. Intermétalliques 104

I.4. Traitements thermiques et intermétalliques 105

II. INFLUENCE DES PHENOMENES THERMIQUES SUR L'ADHERENCE DES DEPOTS 106

II.1. Seuil de décohésion 106
II.1.1. Définition 106
II.1.2. Détermination 106
II.1.3. Précision de la mesure de seuil 109
II.1.4. Influence de l'épaisseur des matériaux 109
II.1.5. Influence de la porosité 110
II.1.6. Influence de la rugosité de surface des dépôts 110
II.1.7. Influence de la rugosité d'interface 110
II.1.8. Influence des oxydes 111
II.1.9. Conclusion 111

II.2. Influence de la pré-fissuration sur l'adhérence 111

II.3. Influence des phases intermétalliques 111

II.4. Profil de vitesse et contrainte seuil 112

II.5. Discussion 112

III. ETUDE DE LA FORMATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES 113

III.1. Etude métallurgique d'interfaces modèles 113

III.2. Modélisation de la diffusion lors de la projection : Etude de diffusion par laser 116
III.2.1. Principe de l'expérience de chauffage par laser 116
III.2.2. Analyse de la diffusion 117
III.2.3. Etude à l'échelle nanométrique des phases intermétalliques 120
III.2.4. Discussion 122

III.3. Simulation numérique de thermique et diffusion 122
III.3.1. Modélisation du problème par éléments finis 122
III.3.2. Champ thermique 124
III.3.3. Diffusion 127
III.3.4. Discussion 128

IV. CONCLUSION 128

IV.1. Sensibilité de l'essai d'adhérence par choc laser 128

IV.2. Mécanisme d'adhérence aux interfaces Cu projeté par plasma sur Al 128

IV.3. Rôle de la température du substrat en première passe de projection 129

La projection thermique permet de construire des dépôts par empilement de particules. Les phénomènes d'adhérence concernent donc chaque particule incidente avec le substrat ou avec les particules déjà déposées. Les conditions (température, pression, rugosité) sont, de plus, variables d'une particule incidente à l'autre. Par conséquent, l'identification des mécanismes d'adhérence lors des projections passe par la compréhension des processus élémentaires. Considérer l'interaction d'une particule de cuivre individuelle avec un substrat d'aluminium est donc nécessaire.

La projection par plasma met en jeu des interactions Cu/Al et Cu/Cu à haute température, pour lesquelles la particule de cuivre incidente est à l'état liquide, impliquant ainsi des temps d'interactions longs. Le temps d'interaction entre une particule projetée plasma et son substrat est, en effet, généralement considéré comme le temps d'étalement et de solidification de la particule. Toutefois, pour l'étude de l'adhérence, les phénomènes à l'interface sont prépondérants et le temps le plus représentatif de l'interaction est le temps entre le premier contact particule/substrat et le refroidissement de l'interface à des températures où tous les phénomènes de diffusion interfaciale peuvent être négligées, i.e. en dessous de 200 °C, pour le système Cu/Al. C'est ce que nous désignerons par temps d'interaction tout le long de ce chapitre, et dès qu'il sera question de cuivre projeté par plasma.

Dans ce chapitre, les mécanismes d'adhérence intervenant lors de la projection de cuivre par plasma sur de l'aluminium ont été dégagés, après une étude approfondie des interfaces projetées plasma (§ I). L'influence des propriétés métallurgiques de l'interface (pré-fissuration, intermétalliques, pores) sur l'adhérence des dépôts a également pu être déterminée (§ II). Les projections de ce chapitre ont été réalisées sur des substrats polis. Les interfaces planes ainsi obtenues ont permis d'isoler les caractéristiques métallurgiques de leur morphologie.
La formation des composés intermétalliques a été plus particulièrement étudiée à l'aide d'une expérience permettant de maîtriser la température à l'interface pendant l'interaction ainsi que la durée de l'interaction (§ III.2). Couplée à une simulation numérique (§ III.3), cette expérience modèle a permis de préciser les conditions nécessaires à la création des intermétalliques.
Afin de se rapprocher au plus près d'une interface modèle et d'isoler les paramètres les plus influents, des particules élémentaires, étalées sur leur substrat, ont également été étudiées (§ III.1).
Les substrats de ce chapitre sont en alliage Al 2017. Ils seront, néanmoins, souvent désignés par 'Al' pour simplifier.

I. INTERFACES DE DEPOTS DE CUIVRE PROJETE PAR PLASMA SUR ALUMINIUM

La microstructure des revêtements de cuivre projeté par plasma sur substrats d'aluminium polis a tout d'abord été étudiée, en mettant particulièrement l'accent sur les propriétés influençant l'essai d'adhérence par choc laser. Une analyse qualitative très fine des interfaces Cu/Al a également été réalisée. Les mécanismes d'adhérence de ces dépôts ont ainsi pu être déterminés. Certaines propriétés métallurgiques (pré-fissuration, intermétalliques) ont, en outre, été quantifiées, en fonction de la température du substrat en première passe de la projection, afin de les étudier en relation avec les niveaux d'adhérence obtenus par choc laser.

I.1. Microstructure des dépôts de cuivre APS

I.1.1. Porosité

Les dépôts de cuivre de type APS P Ep300[1] présentaient un taux de porosité moyen, mesuré à l'aide d'"Affimage", de 9 % (Figure III- 1 a). Cette mesure a été effectuée à partir d'images 2D des revêtements. Elle est donc surfacique mais équivalente à une mesure volumique [DEH72] [DUB93].

Une étude préliminaire à la réalisation des revêtements de type Ep550 a été menée pour optimiser les paramètres de projections afin de modifier la microstructure des dépôts et obtenir des revêtements présentant une porosité minimale. L'influence de différents paramètres de projection a été étudiée et le débit de poudre s'est avéré être le paramètre le plus significativement influent. Son augmentation a permis d'abaisser le taux de porosité des dépôts de cuivre (Figure III- 1 b). Le taux de porosité des revêtements APS P Ep550 a été ainsi réduit à 5 % environ en passant d'un débit de poudre de 30 à 120 $g.min^{-1}$ (Chapitre II § II.2.1.1).

Cette réduction de porosité peut être expliquée par des effets thermiques. En augmentant le débit de poudre, la quantité de chaleur apportée au substrat (ou aux particules déposées lors des passes précédentes) est accrue, du fait de l'étalement de plus nombreuses particules dans une même passe de projection. La mouillabilité des particules incidentes sur le substrat ou sur du cuivre (déjà projeté) est donc meilleure. D'autre part, toutes les particules issues d'une même passe de projection arrivent à des intervalles de temps très courts. Elles s'étalent donc sur des particules encore liquides. Les particules s'agencent ainsi au mieux et créent un minimum de pores.

Les échantillons de type APS P Ep550 ont été élaborés pour se rapprocher au mieux de revêtements modèles, afin d'isoler au mieux les influences des propriétés de l'interface sur l'essai d'adhérence par choc laser.

I.1.2. Rugosité des interfaces Cu/Al

Les échantillons qui seront étudiés dans ce chapitre sont des échantillons de type APS P. Les projections de cuivre ont donc été réalisées sur des substrats polis avant projection, dont l'état de surface correspond aux paramètres, mesurés au profilomètre (Chapitre II § III.2.1.1) :

$$Ra = 0{,}03\ \mu m,\ Rt = 0{,}3\ \mu m \text{ et } Rz = 0{,}2\ \mu m.$$

Les interfaces obtenues après projection ont donc été des interfaces globalement planes, comprenant néanmoins des perturbations dans certaines zones, où le cuivre et l'aluminium semblaient s'entrelacer en un mouvement de vortex (Figure III- 2).

[1] Se reporter au Tableau II- 7 pour la signification des références des échantillons de l'étude.

Sans prendre en compte ces zones, qui étaient plus ou moins fréquentes selon les échantillons (§ I.3.3.1), la rugosité d'interface mesurée en utilisant le logiciel "Affimage" (Chapitre II § III.2.2.2) correspondait aux paramètres :

Ra* = 0,10 µm, Rt* = 0,62 µm et Rz* = 0,32 µm.

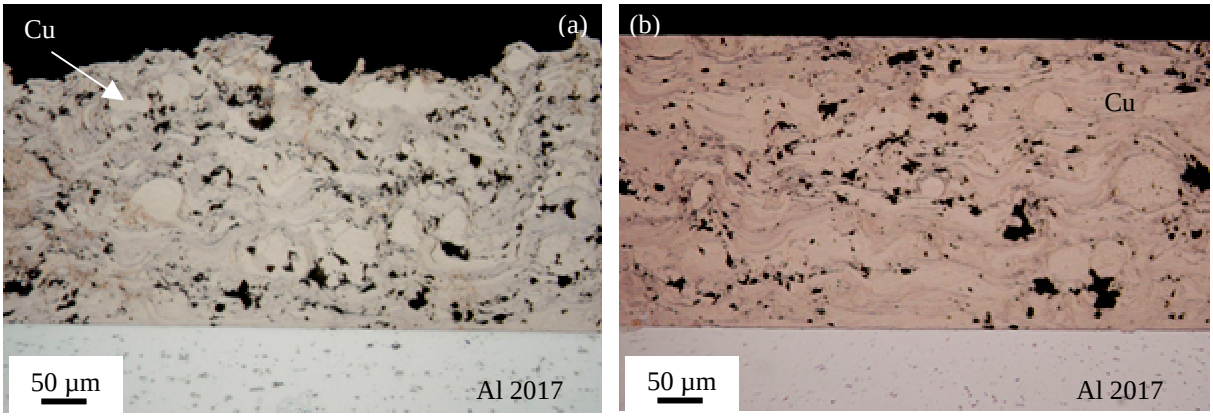


Figure III- 1. Coupes en microscopie otique (a) d'un revêtement APS P T267 Ep300 et (b) APS P T237 Ep550, après polissage à 300 µm d'épaisseur

I.1.3. Rugosité de surface des revêtements

La rugosité de surface des échantillons APS P était élevée, comparée à l'épaisseur des dépôts, notamment ceux de 130 µm (Figure III- 2). Des mesures par analyse d'image ont permis de mesurer les rugosités moyennes de tous les dépôts APS P. Elles ont abouti aux paramètres :

Ra* = 15 µm, Rt* = 90 µm et un Rz* = 53 µm.

Les échantillons de type APS P Ep550 ont été amincis par polissage au papier SiC de grade 1200 avant d'être éprouvés par choc laser pour atteindre des épaisseurs de dépôts de 300 µm (Figure III- 1 b). La rugosité obtenue était alors :

Ra* = 0,83 µm, Rt* = 8,8 µm et un Rz* = 4,5 µm.

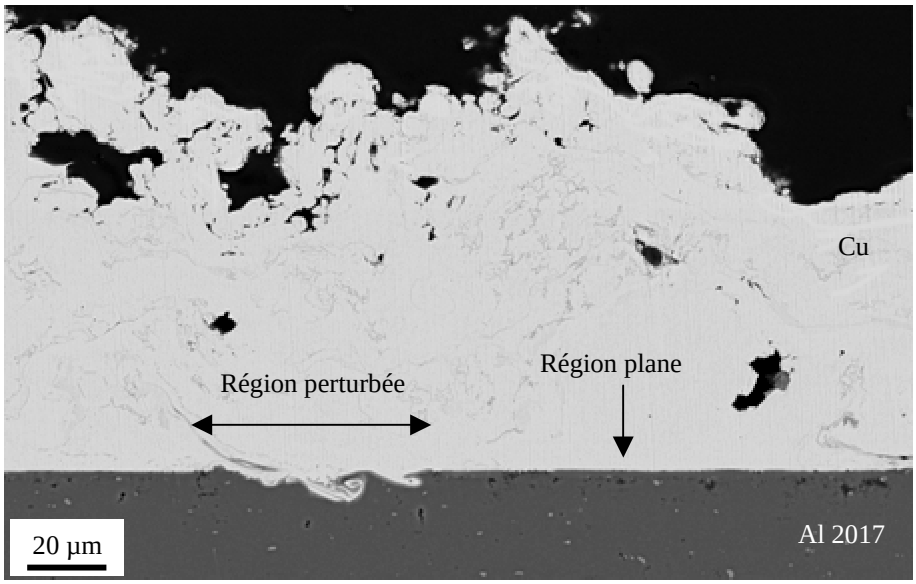


Figure III- 2. Image MEB en coupe de l'échantillon APS P T270 Ep130 post-projection

I.1.4. Interfaces entre particules

Des analyses WDS réalisées lors d'analyses en microscopie électronique en transmission ont montré que les interfaces entre particules projetées par plasma étaient constituées d'un film d'oxyde de cuivre Cu_2O d'une épaisseur variable, entre 50 et 100 nm (Figure III- 3). Sa formation peut être expliquée par l'oxydation des particules en surface, après leur étalement, lors de leur refroidissement à l'air. Lorsqu'une nouvelle particule de cuivre vient s'empiler sur celles déjà étalées, ce sont donc des liaisons de type céramique/métal (ou céramique/céramique, si la particule incidente est, elle aussi, oxydée en surface) qui assurent l'adhérence.
Cette couche d'oxydes entre particules de Cu peut également résulter de l'oxydation des particules en vol, lors de la projection [SYE03] [SOB98].

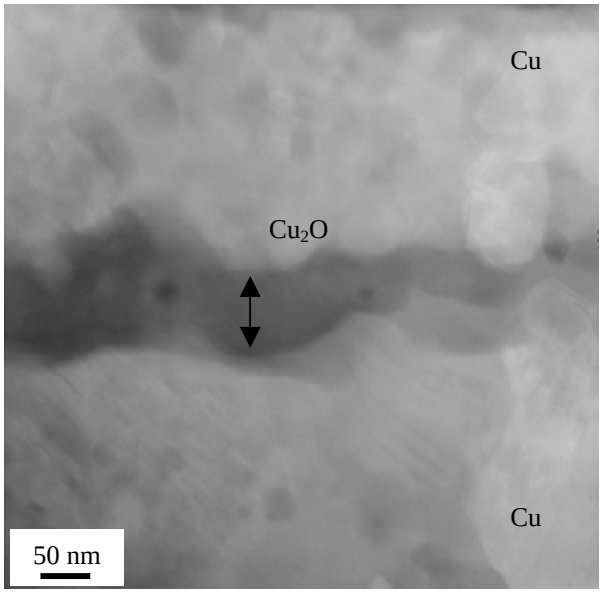


Figure III- 3. Film d'oxyde entre deux particules de cuivre projetées APS

I.2. Etude microstructurale des interfaces Cu/Al après projection

L'analyse des interfaces de cuivre projeté par plasma sur aluminium a permis de distinguer trois types de zones : les régions où l'interface était plane (§ I.2.1) (qui constituent généralement la plus grande partie des interfaces APS), des régions non planes présentant des intermétalliques (§ I.2.2) et des régions présentant des fissures (§ I.2.3).
Les interfaces APS étaient constituées d'une succession de ces trois types de zones, dans des proportions variables selon les systèmes étudiés, i.e. selon les conditions de projection, les épaisseurs de cuivre déposé et les températures de préchauffages du substrat (§ I.3). La nature et les propriétés des trois types de régions étaient toutefois identiques quels que soient les systèmes considérés.

I.2.1. Interfaces planes et résistantes

Des régions planes observées aux interfaces Cu APS /Al ont d'abord été analysées.

I.2.1.1. Techniques de caractérisation des interfaces Cu APS /Al

L'étude des zones planes de l'interface présentant une cohésion entre le Cu et l'Al (Figure III-2) devrait permettre de mettre en évidence les mécanismes à l'origine de l'adhérence des dépôts de cuivre par plasma sur aluminium.

Les outils classiques d'analyse métallographique, i.e. microscopie électronique à balayage et microsonde, n'ont cependant pas permis de résoudre les interfaces Cu/Al à des échelles très fines. La préparation des coupes entraînait, en effet, le "beurrage" des matériaux ductiles (principalement le cuivre) lors de leur polissage mécanique.
Des érosions ioniques (Chapitre II § III.1.1.3) ont été réalisées sur des coupes transversales préalablement polies. Ce traitement a éliminé les effets de "beurrage" mais a occasionné du relief à l'interface, l'Al s'abrasant plus rapidement que le Cu, introduisant ainsi une nouvelle difficulté dans l'interprétation des observations aux interfaces.
D'autres techniques poussées de caractérisation des interfaces ont été utilisées. Il s'agissait de la spectroscopie de décharge luminescente (SDL) et de la spectroscopie des électrons Auger (AES "Auger Electron Spectroscopy"). Ces techniques visaient à analyser l'interface en abrasant progressivement le dépôt à partir de sa surface, sous vide ou atmosphère inerte, et en déterminant sa composition, couche par couche, jusqu'à atteindre et traverser l'interface. Celle-ci pouvait ainsi être étudiée sans subir d'altération (oxydation, fissuration) pendant l'analyse.
Les expériences de SDL (Chapitre II § III.1.7) n'ont toutefois pas permis de déterminer la nature des interfaces Cu APS /Al. Le cuivre projeté par plasma constitue, en effet, un matériau hétérogène, présentant de l'oxydation interlamellaire et des pores (Figure III- 1). L'érosion dans ce type de matériau n'est donc pas homogène. Le front d'érosion n'est donc plus parfaitement plan lorsqu'il parvient au voisinage de l'interface, après abrasion de 50 µm de cuivre (§ I.2.2.2). Même avec une très haute résolution en profondeur (quelques dizaines d'Å), il n'a pas été possible de déterminer la nature d'une interface de quelques centaines de nm d'épaisseur se trouvant sous une couche épaisse. La détection d'une éventuelle couche d'oxydes n'a pas non plus été permise avec cette méthode d'analyse. Le cuivre projeté plasma étant lui aussi oxydé, l'oxygène provenant du dépôt et celui localisé à l'interface ne pouvaient être distingués.
Les analyses en électrons Auger couplées à de l'érosion ionique ont été effectuées sur les interfaces APS (Chapitre II § III.1.8). Le cuivre a été abrasé depuis sa surface et des pointés d'analyse Auger ont été régulièrement réalisés. Cependant, même si la résolution latérale de l'AES est bien inférieure à celle de la SDL (moins d'un micromètre carré), l'abrasion conduit encore une fois à des états de surface localement non plans, qui n'ont pas permis de résoudre des phases continues à l'interface d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.
L'analyse d'interfaces sous un dépôt épais (> 1 µm), nécessitant une résolution nanométrique dans la composition et pour des éléments Cu, Al et O qui constituent également le revêtement et le substrat, est donc une entreprise délicate. La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation locale, difficile à mettre en œuvre mais qui permet des observations et des analyses directes de ce type d'interface. Cette technique semblait donc adaptée à l'analyse des interfaces projetées plasma. C'est celle qui a été retenue pour cette étude.

I.2.1.2. Etude des interfaces planes en microscopie électronique en transmission

Des lames minces d'interfaces de type APS P ont été préparées par polissage mécanique puis ionique. Des analyses EDX en transmission ont tout d'abord été réalisées sur le substrat (Chapitre II § III.1.5). Elles ont montré que les précipités présents initialement dans la matrice d'Al 2017 étaient principalement des phases Al_2Cu. Quelques précipités plus rares et plus volumineux contenaient du Mg et du Si. Après projection, des précipités d'Al_2Cu disposés en chapelet et présentant une forme lenticulaire ont été observés aux interfaces Cu/Al (Figure III-4 a et b).
Des profils X ont été réalisés dans les zones de l'interface sans précipités. Ils ont montré un enrichissement en oxygène, à la hauteur de plus de 20 %pds., un enrichissement en Mg et en

Si (inférieurs à 5 %pds.), ainsi qu'une variation progressive de la teneur en cuivre et en aluminium. Cette variation pouvait s'accompagner de la formation de composés ternaires (Al, Cu, O) identifiés comme étant du $CuAlO_2$ ou du $CuAl_2O_4$ (Figure III- 4 b et c). Ces phases étaient très fines, de 2 nm d'épaisseur environ.

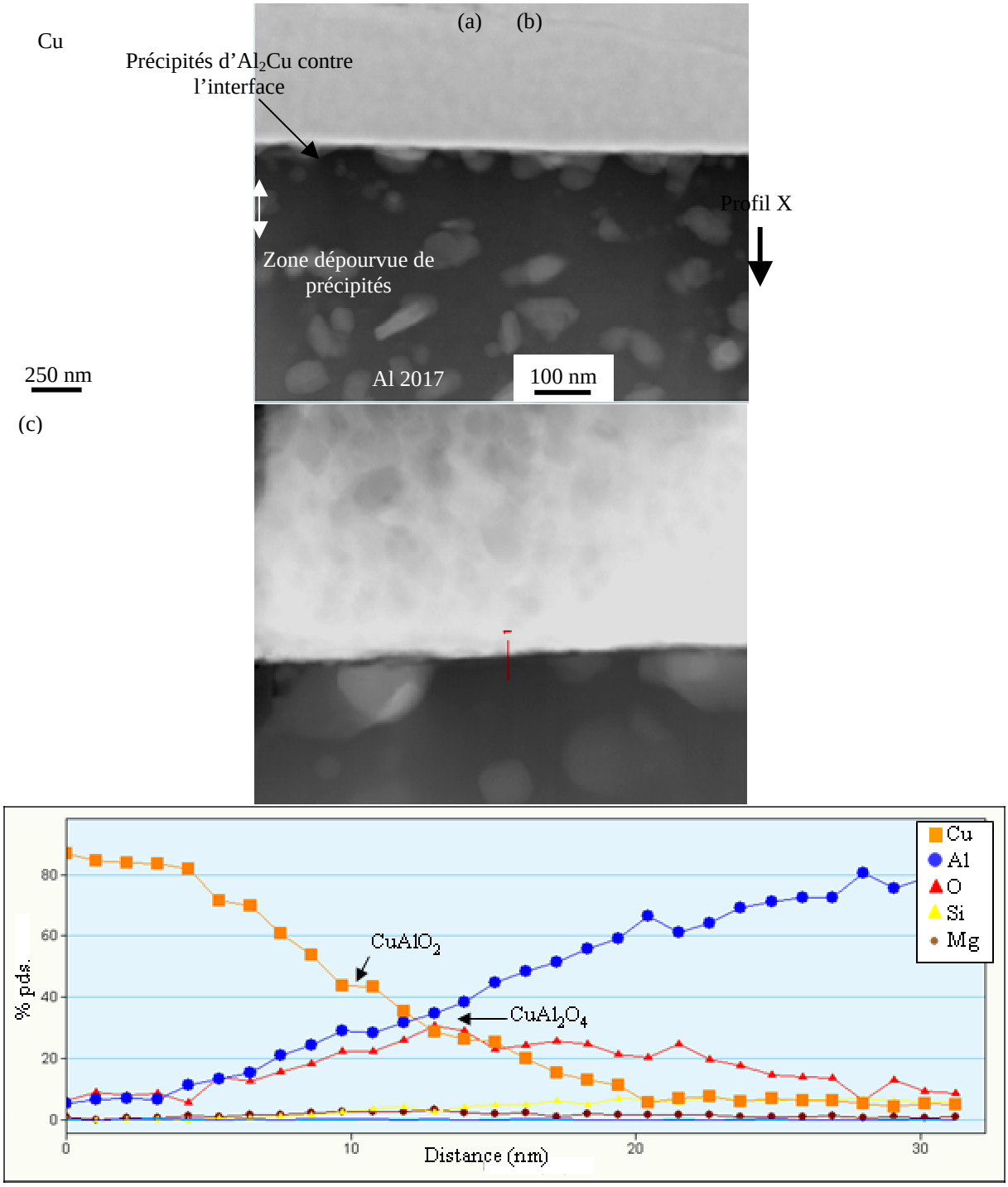


Figure III- 4. Images HAADF de l'interface APS P T255 Ep550 (a) à faible grandissement, (b) à fort grandissement et (c) profils X correspondants

De même, l'épaisseur de l'interface, i.e. la distance sur laquelle le matériau n'est ni de l'aluminium ni du cuivre a été évaluée à 20-30 nm. Elle pouvait néanmoins être plus étendue et atteindre l00 nm dans certaines régions de l'interface (Figure III- 5). De plus, une couche

d'alumine a été détectée dans les zones les plus épaisses de l'interface. La phase $CuAl_2O_4$ pouvait alors présenter une épaisseur de 10 nm environ.
La présence de précipités d'Al_2Cu contre l'interface ne modifiait pas l'épaisseur et la composition de l'interface Cu/Al.

I.2.1.3. Discussion

Les précipités d'Al_2Cu, disposés régulièrement à l'interface, ne semblent pas provenir d'un mélange entre l'aluminium du substrat et le cuivre de la particule. Leur présence n'est, en effet, pas en continuité avec la composition de l'interface de diffusion (Figure III- 5). De plus, le substrat est appauvri en précipités sur une zone de 200 nm au-dessous du chapelet qu'ils forment à l'interface (Figure III- 4 a). Ces phases sont donc probablement celles présentes initialement dans le substrat Al 2017 qui ont migré à l'interface Cu/Al. L'étalement des particules de cuivre sur le substrat d'aluminium entraîne un échauffement local du substrat. Ce traitement thermique semble causer le déplacement des inclusions. Il provoque également la diffusion du Mg et du Si, initialement en solution dans l'alliage d'aluminium, vers l'interface.

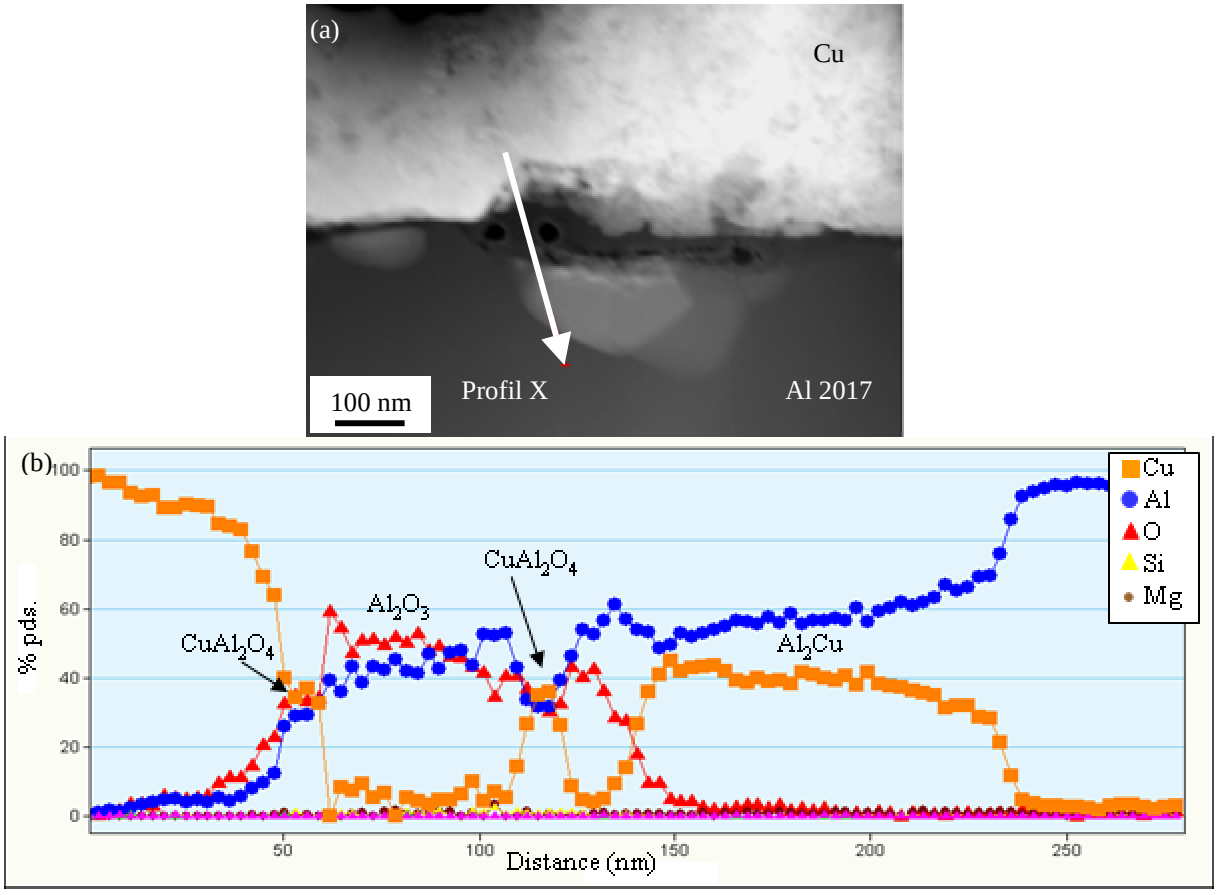


Figure III- 5. (a) Image HAADF de l'interface APS P T255 Ep550 à fort grandissement et (b) profils X correspondants

D'autre part, le substrat ne présente aucune trace de recristallisation au voisinage de l'interface. L'étalement du cuivre liquide sur l'aluminium n'occasionne donc pas sa fusion. La température de liquéfaction du cuivre est pourtant bien supérieure à celle de l'aluminium (Annexe 1). Cela peut être expliqué par la présence de couches d'oxydes en surface des particules de Cu et du substrat avant leur contact. Ces oxydes constituent en effet des obstacles aux transferts thermiques, du fait de leur faible conductivité thermique (Annexe 1)

[PAS02] [SOB97]. Cette hypothèse est étayée par l'oxydation observée aux interfaces Cu/Al planes qui y est continue, même si son épaisseur et sa composition varient (Figure III- 4 c). De l'Al_2O_3 peut même persister dans certaines zones de l'interface (Figure III- 5). L'épaisseur de l'interface de 20 à 100 nm est en outre du même ordre que celle du film d'alumine qui recouvre l'Al en contact avec l'air, à des températures de l'ordre de 300 °C [OUD64]. La phase de préchauffage des substrats occasionne donc vraisemblablement la formation d'oxydes plus épais à leur surface. La variation continue des proportions de Cu et d'Al aux interfaces obtenues par projection peut être attribuée à des phénomènes de diffusion à travers les oxydes, qui auraient eu lieu pendant la projection (Figure III- 4 c).

De nombreux auteurs ont étudié les liaisons engendrées par la diffusion de systèmes Cu-Cu_2O/Al_2O_3 par contact entre de l'alumine solide et du cuivre liquide oxydé (à la composition de l'eutectique Cu-Cu_2O) [BERA89] [YI99]. Ces expériences de diffusion ont montré que l'oxydation du cuivre, pour une teneur en oxygène supérieure à 1,5 %at., permettait d'améliorer le mouillage de l'alumine et de former des composés $CuAlO_2$ par la migration de cations modélisés par les réactions simultanées :

$$2\ Al_2O_3 + 3\ Cu^+ \rightarrow 3\ CuAlO_2 + Al^{3+}$$
$$Al^{3+} + 2\ Cu_2O \rightarrow CuAlO_2 + 3\ Cu^+ \qquad \text{(III.1)}$$

L'analogie entre les mécanismes d'adhérence des dépôts plasma avec les expériences de diffusion métal/céramique de la bibliographie est toutefois délicate car les temps d'interaction sont différents. Ils sont, en effet, de l'ordre de la minute lors des expériences de diffusion.

Néanmoins, des analyses EDX ont montré que la poudre de cuivre utilisée lors de la projection plasma est oxydée à hauteur de 4 %at. à cœur. Des précipités de Cu_2O sont donc présents dans les particules projetées. L'oxydation a lieu pendant leur projection non seulement au cœur des particules (par des phénomènes de convection) mais aussi en surface des particules [SYE03] [SOB98]. Même si l'oxydation superficielle des particules ne persiste probablement pas sous une forme continue après l'étalement des particules de cuivre, elle participe également à l'oxydation de l'ensemble du cuivre et à l'enrichissement en oxygène à l'interface.

Les réactions de type (III.1) peuvent donc expliquer la création de phases $CuAlO_2$ aux interfaces projetées par plasma, par réaction entre de l'alumine et de l'oxyde cuivreux Cu_2O, comme spécifié dans les diagrammes ternaires (Al_2O_3, Cu_2O, CuO) [ACS69] [ACS81]. La formation de phases $CuAl_2O_4$, plus rarement obtenues lors des expériences de diffusion [BERA89], peut être attribuée à la réaction entre l'alumine et l'oxyde de cuivre CuO, suivant les diagrammes d'équilibre [ACS69] [ACS81] :

$$Al_2O_3 + CuO \rightarrow CuAl_2O_4 \qquad \text{(III.2)}$$

De plus, la présence des composés $CuAlO_2$ et $CuAl_2O_4$ est souvent considérée dans la bibliographie comme favorable à la résistance des interfaces [SHE00] [BERA89]. Les mécanismes d'adhérence aux interfaces APS lisses sont donc certainement issus de liaisons métal/céramique voire céramique/céramique générées par des phénomènes de diffusion et d'oxydation [EUS99].

I.2.2. Interfaces non planes et intermétalliques

Certaines régions des interfaces Cu APS /Al présentaient une allure particulière, non plane (Figure III- 2). Ce sont celles qui seront étudiées dans cette partie.

I.2.2.1. Morphologie en coupe et composition des interfaces

Les perturbations de ces zones de l'interface ne provenaient pas de l'état de surface des substrats avant projection puisque ceux-ci avaient été polis avant projection. Le cuivre semblait pénétrer dans l'aluminium et former des vortex avec lui (Figure III- 6 a). Cette

morphologie d'interface révèle la liquéfaction des deux matériaux dans ces zones, lors de la projection.
Des phases intermédiaires ont également été formées tout le long de ce type d'interface. Elles présentaient une structure colonnaire orientée perpendiculairement à l'interface Cu/Al (Figure III- 6 b), ce qui témoigne d'une phase formée à l'état liquide puis solidifiée. De plus, une partie de ces phases était éjectée en bord de région perturbée (Figure III- 7 a), en un flux discontinu qui ne peut avoir été formé que par éjection de liquide.
Au voisinage de ces zones à géométrie perturbée et avec des phases intermédiaires, la structure de l'aluminium semblait, en outre, avoir été modifiée. Les précipités présents dans la matrice d'aluminium avant la projection n'étaient plus décelables en microscopie à balayage dans le substrat autour des phases intermédiaires (Figure III- 7 b). La taille de ces précipités se trouvait dans la limite de détection de la microsonde ($\simeq 1$ µm^3 au mieux) (Chapitre II § III.1.3) (Figure III- 6 b). Le recours à des analyses en microscopie électronique en transmission a permis d'en déterminer la composition et la structure. La précipitation du substrat au voisinage des zones perturbées était beaucoup plus fine (Figure III- 8 a). Des analyses EDX en transmission ont montré que les plus petits précipités formés autour des phases intermédiaires étaient exclusivement de l'Al_2Cu. L'aluminium qui en résultait contenait 5,6 %pds. de cuivre en moyenne globale.

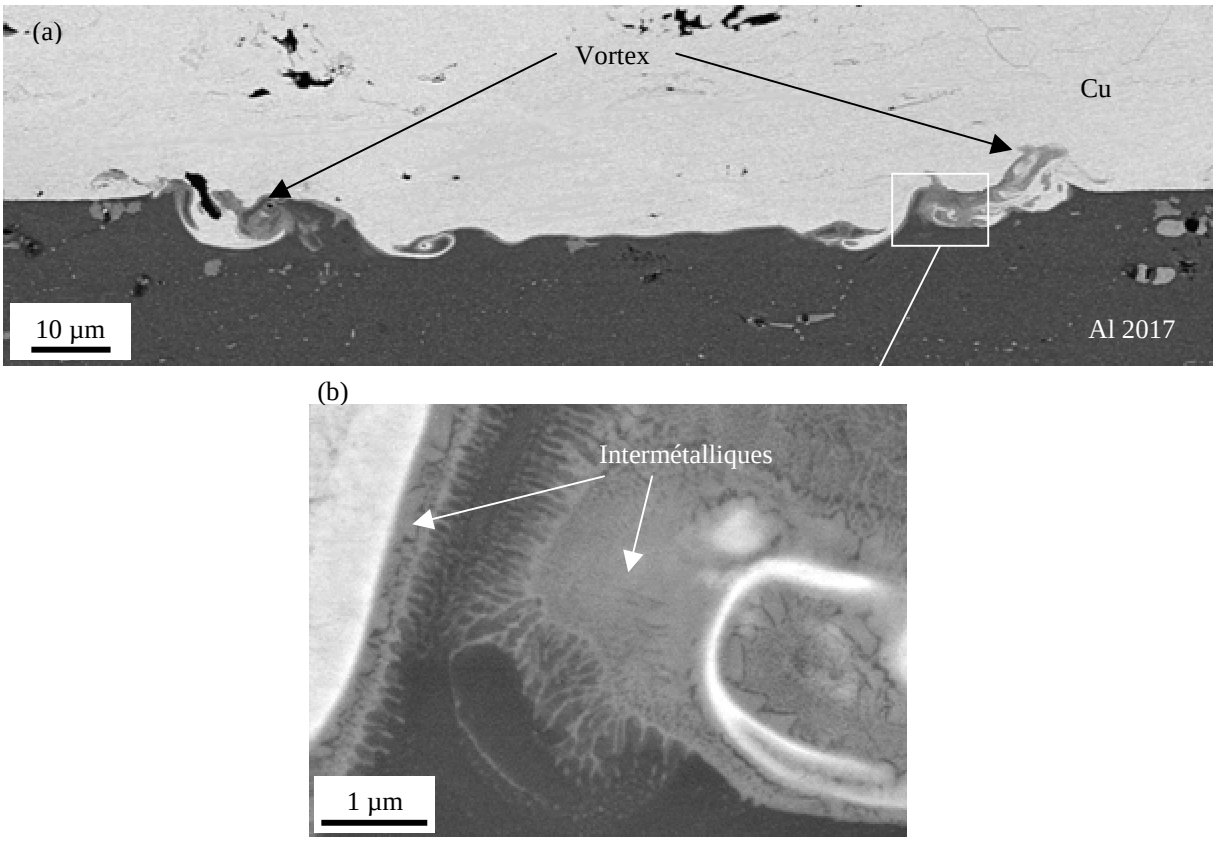


Figure III- 6. Coupes MEB d'une zone perturbée de l'interface (a) à faible grandissement et (b) à fort grandissement à l'interface APS P T252 Ep300

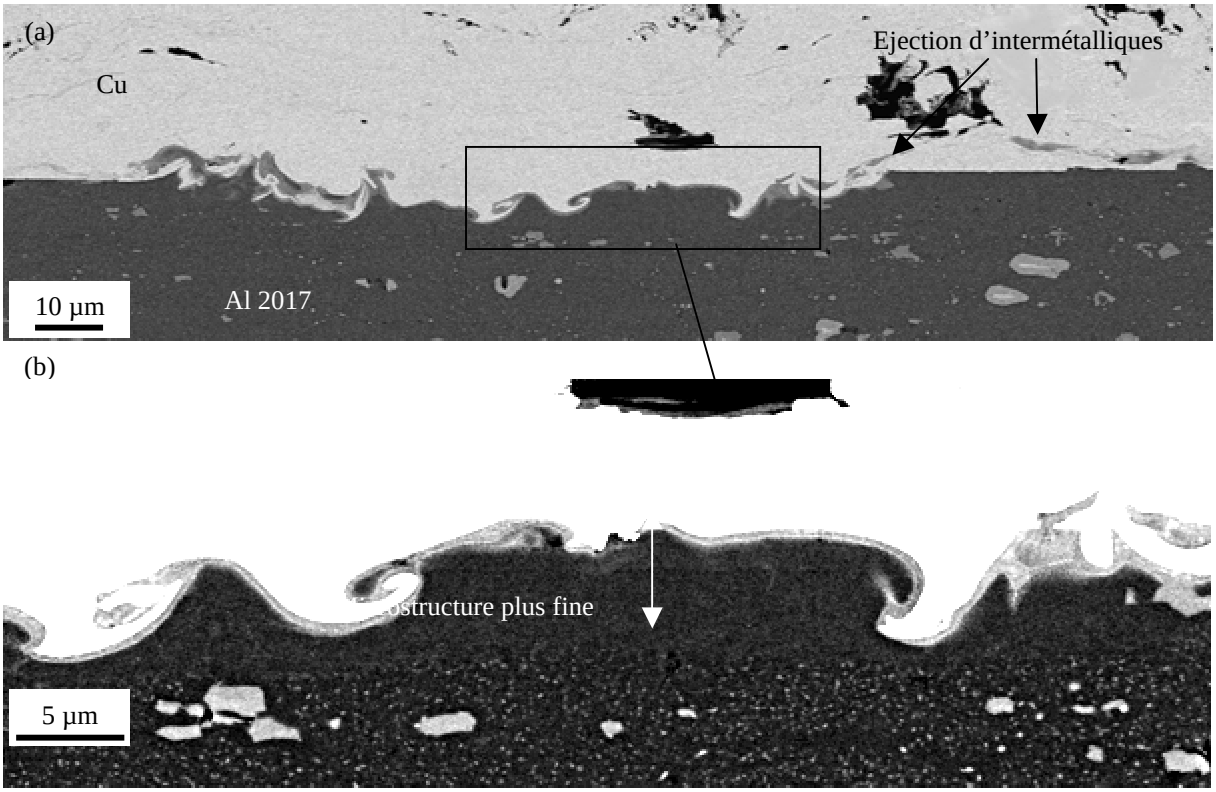
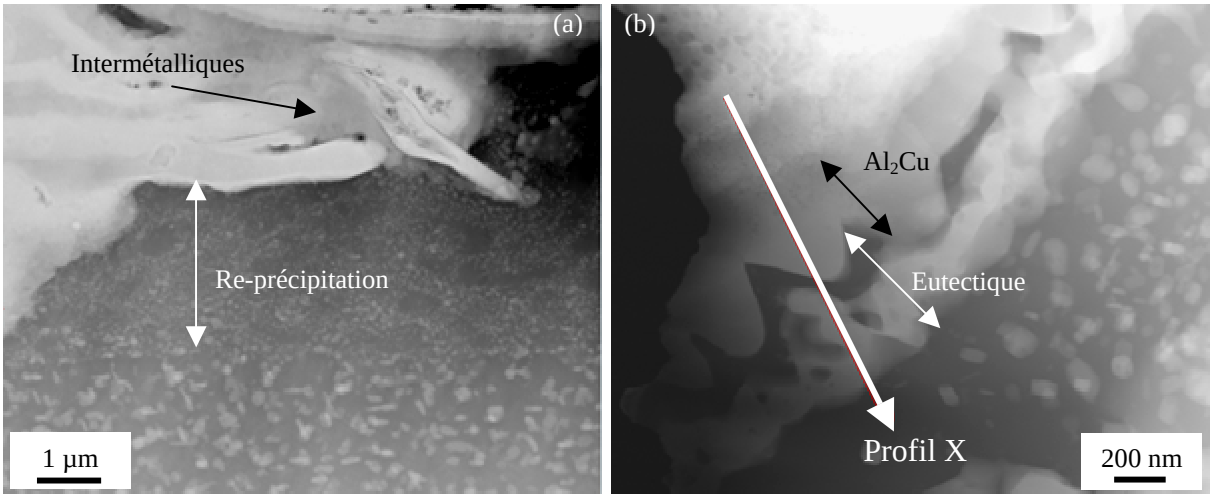


Figure III- 7. Coupes MEB d'une zone perturbée de l'interface (a) à faible grandissement et (b) à plus fort grandissement à l'interface APS P T252 Ep300



(c)

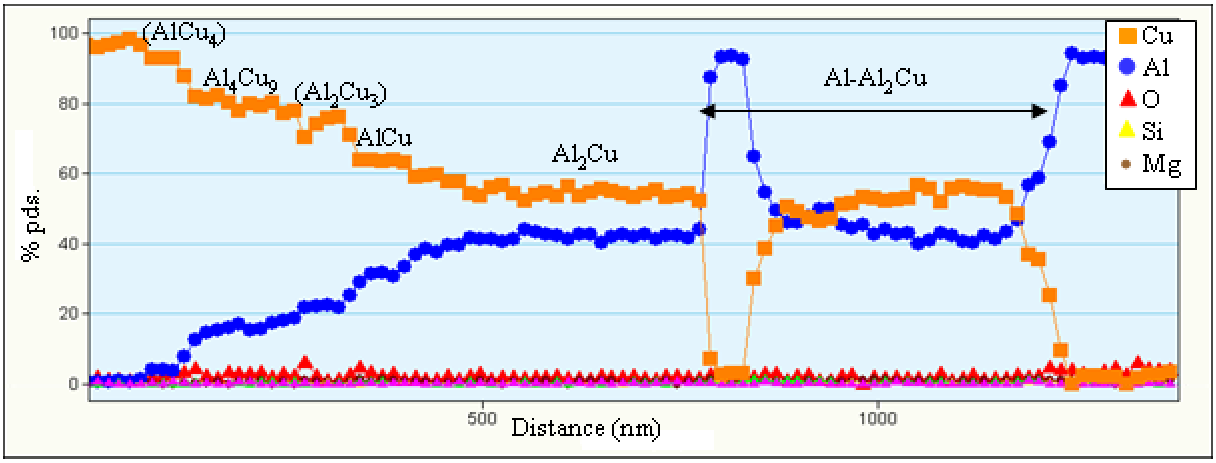


Figure III- 8. (a) et (b) Images HAADF d'une zone perturbée de APS P T255 Ep550 et (c) profils X correspondants

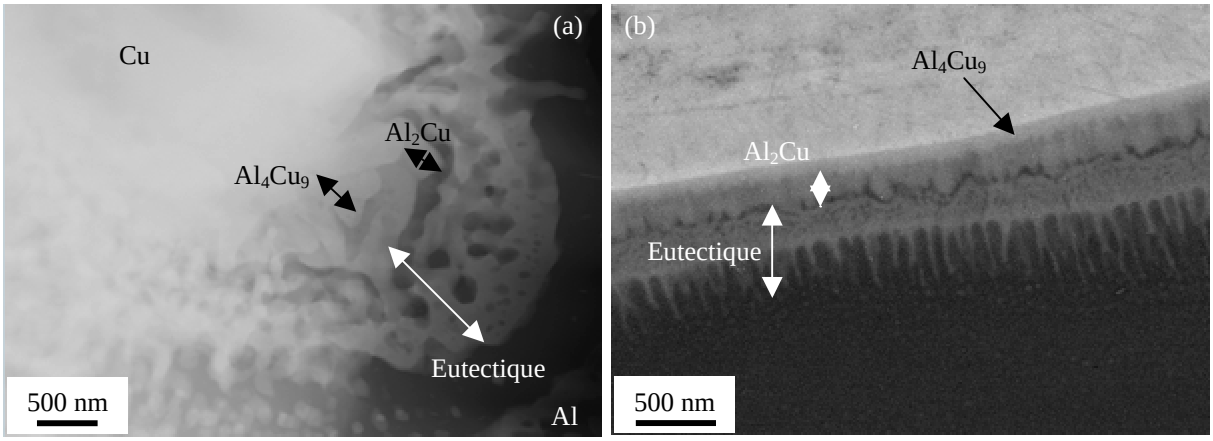


Figure III- 9. (a) Image HAADF d'une zone perturbée de APS P T255 Ep550 et (b) image MEB d'intermétalliques dans APS P T252 Ep300 en coupe à fort grandissement

Les phases intermédiaires ont également été analysées en transmission. Depuis le cuivre jusqu'à l'aluminium, des phases intermétalliques Al_4Cu_9, AlCu de 50 nm d'épaisseur environ (et Al_2Cu_3, $AlCu_4$ plus finement) ont été détectées (Figure III- 8). Une couche de quelques centaines de nm de phase Al_2Cu a ensuite été formée avec un début de croissance colonnaire dans de l'eutectique Al-Al_2Cu. La solidification de l'Al a également donné lieu à une croissance de type colonnaire dans l'eutectique, plus ou moins marquée (Figure III- 8 et Figure III- 9) (Chapitre I § III.1.3.3).
L'oxydation de l'interface dans les régions avec intermétalliques (Al, Cu) était négligeable (Figure III- 8 c).

I.2.2.2. Répartition des intermétalliques à l'interface

Des abrasions par SDL de revêtements de cuivre plasma à partir de leur surface ont été menées (Figure III- 10 a). L'analyse de la luminescence a permis de connaître la composition des couches érodées. L'arrêt de l'expérience dès que la présence d'aluminium était détectée a permis d'obtenir une surface abrasée présentant de l'aluminium affleurant et du cuivre résiduel (Figure III- 10). Vu de dessus, le cuivre restant présentait par endroits la forme d'anneaux de 150 µm de diamètre environ (Figure III- 10 a et b). Ces anneaux semblaient donc avoir été moins rapidement abrasés que le reste du cuivre projeté par plasma, ce qui pourrait témoigner d'une variation de composition dans ces zones.

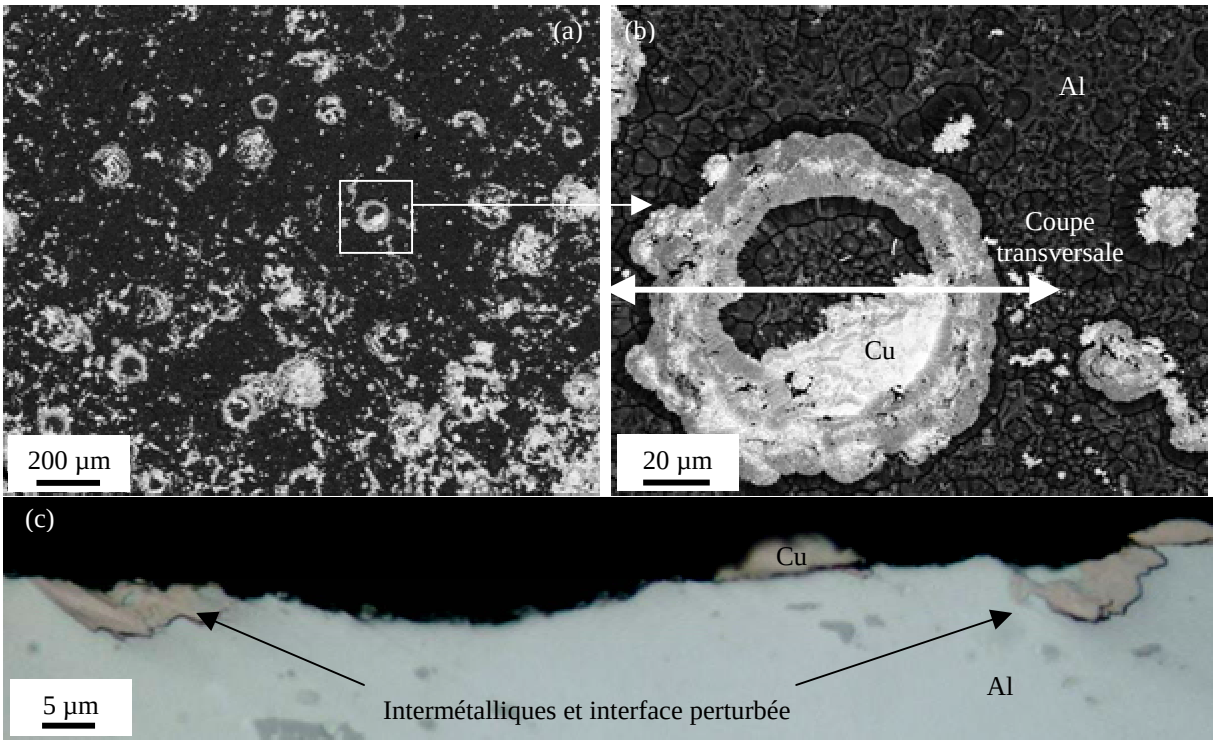


Figure III- 10. Echantillon APS P T270 Ep130 après abrasion d'une partie du dépôt par SDL (a), (b) images MEB vues de dessus et (c) coupe optique correspondante

Des coupes transversales d'anneaux résiduels après SDL ont montré qu'ils correspondaient aux vortex de cuivre et d'aluminium aux interfaces, plus précisément aux extrémités des zones perturbées avec intermétalliques (Figure III- 6 et Figure III- 10 c).

I.2.2.3. Discussion

a. Formation des intermétalliques

La SDL a permis d'étudier l'interface Cu/Al en vue de dessus et de révéler la répartition des intermétalliques en anneaux. Leur taille (150 µm environ) correspond, de plus, à celle d'une particule de cuivre étalée (§ III.1.1.2). Ces régions avec intermétalliques semblent donc être issues de l'étalement des particules de cuivre pendant la projection. Les phases intermétalliques sont, par conséquent, formées sur l'ensemble de l'interface entre certaines particules de cuivre (lors de leur étalement) et le substrat d'aluminium. La formation de ces phases intermédiaires nécessite, en outre, la liquéfaction du cuivre et de l'aluminium, ce qui implique un contact direct des deux matériaux. La couche d'oxyde d'aluminium présente en surface du substrat avant projection a donc été dégradée. L'oxygène est d'ailleurs absent de l'interface dans les zones comprenant des intermétalliques. Deux phénomènes sont alors envisageables :

- La couche d'alumine a pu être mécaniquement détériorée du fait de l'écart entre les dilatations thermiques de l'aluminium et de l'alumine (Annexe 1), combiné à l'impact des particules de cuivre.
- Il est également concevable que l'étalement d'une particule sur un substrat, lui aussi très chaud, occasionne la fusion du film d'oxyde. Cela supposerait que la température de l'interface lors de l'interaction de la particule incidente avec le substrat fût supérieure à 2047 °C (température de fusion de l'alumine) et inférieure à 2560 °C (température de vaporisation du cuivre), ce qui est compatible avec les mesures de température de particules

issues de la bibliographie (Figure I- 31). L'oxygène diffuserait alors très rapidement dans l'ensemble de la zone liquéfiée, ce qui justifierait le fait qu'aucune oxydation ne fût détectée sur toute l'épaisseur fondue. Un calcul simple montre que la dissolution d'une couche d'Al_2O_3 de 20 nm sur une épaisseur de 2 µm conduit à un pourcentage massique d'oxygène d'approximativement 0,3 %.
L'hypothèse d'une fusion de la couche de passivation, du fait de l'étalement d'une particule plus chaude ou de substrats plus chauds, est plus probable qu'une fragmentation de cette couche car les intermétalliques sont répartis sur toute la surface de contact entre la particule étalée et l'aluminium et parce que l'oxydation y est partout négligeable. Une fragmentation aurait conduit à des contacts plus réduits entre cuivre et aluminium.

b. Solidification

L'étalement de la particule de cuivre liquide conduit à la fusion du substrat sur une épaisseur de 4 µm environ (Figure III- 9 a). Celle-ci engendre de la diffusion à l'état liquide du Cu dans l'Al sur une distance de 2 µm environ. A la suite de cette diffusion, la composition varie continûment du Cu pur vers de l'Al pur. Ce n'est que lors de la solidification que les phases intermédiaires sont créées. Elle constitue donc une étape essentielle pour les propriétés métallurgiques de l'interface.
Aux extrémités des particules étalées, qui conduisent à la formation d'intermétalliques, des phénomènes convectifs surviennent (Figure III- 6). Si l'on néglige ces phénomènes, l'orientation de la structure colonnaire, qui suit le gradient de température à l'interface durant la solidification, montre qu'au centre de la particule, le front de refroidissement peut être considéré comme localement plan et perpendiculaire à l'interface Cu/Al (Figure III- 9 b).
L'observation des interfaces montre qu'il existe en fait deux fronts de solidification. L'un des fronts provient de l'aluminium, zone froide de l'interface, et l'autre, du cuivre qui est à plus haute température mais qui présente des températures de solidification plus élevées (Figure I- 21).
Le front de refroidissement provenant de l'Al provoque une solidification rapide de la solution solide d'aluminium pro-eutectique enrichie en cuivre, à raison de 5,6 %pds., pour aboutir à la microstructure fine d'aluminium présentant des petits précipités d'Al_2Cu (Figure III- 8 a et Figure III- 11).
En se rapprochant de la zone affectée par la diffusion, la solidification de l'Al(Cu) conduit à la formation de bras primaires (Figure III- 9 b) (Chapitre I § III.1.3.3). Le liquide au voisinage du front de solidification finit par atteindre une composition eutectique.

$$(AlCu)_{Liq} \rightarrow Al(Cu)_{Sol,\ Pro\text{-}eutectique} + (Al,Cu)_{Liq,\ Eutectique}$$

Côté cuivre, la solidification permet la formation des phases intermétalliques données par le diagramme des phases (Figure I- 21) en fonction de la composition du liquide. La dernière phase solidifiée est l'Al_2Cu (Figure III- 11). La solidification quasiment colonnaire de cette phase (Figure III- 8 b et Figure III- 9 b) montre, en effet, qu'elle se trouve en contact avec du liquide à composition eutectique.

$$(AlCu)_{Liq} \rightarrow (Al_2Cu)_{Sol} + (Al,Cu)_{Liq,\ Eutectique}$$

La zone à structure eutectique est la dernière région solidifiée de l'interface. Elle possède une structure fine d'Al_2Cu lamellaire de 200 nm environ (Figure III- 9 a). Une telle structure eutectique correspond à un refroidissement rapide et est rencontrée lors de solidification par trempe à l'huile [ARA04].

$$(Al,Cu)_{Liq,\ Eutectique} \rightarrow (Al_2Cu)_{Sol,\ Lamellaire} + Al(Cu)_{Sol}$$

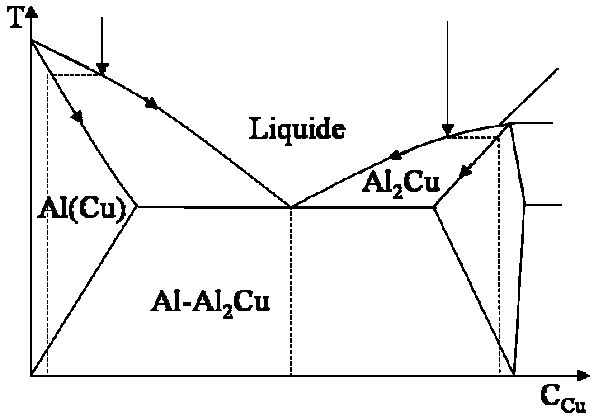


Figure III- 11. Schématisation des fronts de solidification sur une partie du diagramme des phases

c. Temps d'interaction

La microstructure des zones où des intermétalliques sont formés permet d'évaluer le temps d'interaction des particules de Cu avec le substrat. Ce temps peut être considéré comme la somme du temps d'étalement de la particule, du temps de diffusion entre cuivre et aluminium et du temps de solidification. Les phases d'étalement et de diffusion peuvent être supposées disjointes car les bords de la particule, qui sont les dernières zones en contact avec le substrat, présentent une épaisseur d'intermétalliques sous-jacente au moins égale à celle du centre de la particule.

En calculant le temps nécessaire pour que tous les points d'une particule de granulométrie moyenne (70 µm pour la poudre utilisée) atteignent le substrat, sachant qu'ils sont tous animés d'une vitesse que l'on prendra égale à 200 $m.s^{-1}$ (Chapitre I § IV.1.2), le temps d'étalement d'une particule de cuivre projetée plasma peut être estimé à 0,3 µs environ.

Le temps de diffusion est de l'ordre de grandeur de :

$$t_{Diff} = \frac{d_{Diff}^{\ 2}}{D_L} \qquad \text{(III.3)}$$

avec D_L le coefficient de diffusion du couple considéré à l'état liquide

t_{Diff} le temps de diffusion des matériaux en contact.

La valeur de D_L est choisie comme étant le coefficient de diffusion correspondant au modèle de "Stokes-Einstein" pour des atomes de Cu diffusant dans de l'Al à l'état liquide (de l'ordre de 10^{-8} $m^2.s^{-1}$ (Annexe 1)), ce qui semble satisfaisant pour modéliser les phénomènes observés. En prenant de plus d_{Diff} comme égal à 2 µm, l'épaisseur moyenne des composés intermédiaires mesurée sur les images en transmission (Figure III- 6 b), on obtient un temps de diffusion de 0,5 ms environ.

Le temps de solidification peut lui aussi être déduit de l'analyse de l'interface. L'espacement entre les bras primaires formés permet, en effet, d'évaluer la vitesse de refroidissement de l'interface, via la relation empirique :

$$\lambda_1 = A\,(\dot{T}_{Sol})^{-n} \quad \text{[FLE74]} \qquad \text{(III.4)}$$

avec λ_1 la distance entre deux bras primaires (µm)

$\dot{T}_{Sol}$ la vitesse de solidification ($°C.s^{-1}$)

A un paramètre déterminé expérimentalement

n un exposant, là aussi empirique, proche de 0,5 lorsqu'il s'agit de bras primaires et de 0,3 pour des secondaires.

La bibliographie, relative à la solidification d'alliages (Al, Cu) hypoeutectiques (pour un pourcentage massique de Cu entre 5 et 15 %), a montré que les valeurs de A et de n pouvaient

être fixées à 250 et 0,55 respectivement [SA04]. De plus, la solidification des interfaces contenant des intermétalliques conduit à la formation de bras primaires d'Al dans l'eutectique distants de 150 nm environ (Figure III- 9). Par conséquent, la vitesse de solidification peut être estimée à 7.10^5 °C.s^{-1}, ce qui correspond à la bibliographie sur ce sujet (Chapitre I § IV.1.2). En outre, en considérant que le refroidissement a lieu depuis une température de 2000 °C, le temps de solidification peut être évalué à 3 ms. La vitesse de solidification calculée justifie rétrospectivement l'utilisation du diagramme d'équilibre. Cette vitesse n'est, en effet, pas assez élevée pour générer des phases hors équilibre.

I.2.3. Pré-fissuration et porosité interfaciale

L'observation des interfaces post-projection a montré l'existence de défauts d'adhérence entre revêtement et substrat (Figure III- 12). On appellera ces défauts des "pré-fissures" pour ne pas les confondre avec les fissures formées lorsque l'interface est endommagée pendant l'essai d'adhérence par choc laser.

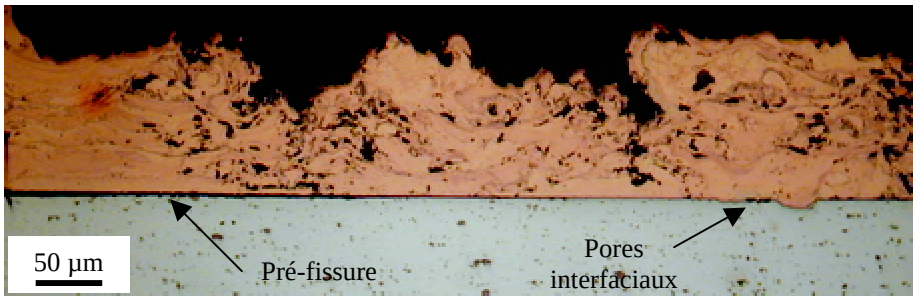


Figure III- 12. Coupe optique de l'échantillon APS P T248 Ep130 dans une zone pré-fissurée

La pré-fissuration de projection peut être attribuée à la présence de contraintes résiduelles dans le revêtement. Les régions non adhérentes peuvent également correspondre aux endroits où les mécanismes responsables de l'adhérence n'ont pu être mis en place. En effet, les températures de la particule ou du substrat peuvent ne pas être assez élevées pour entraîner une bonne mouillabilité du cuivre sur l'aluminium [DHI03] [BIA95] [FUKU99] [SOB97] [LIM99] et occasionner une épaisseur de diffusion suffisante et assurer l'adhérence du revêtement.
Des pores ont également été formés à l'interface (Figure III- 12). Ils résultent probablement d'un mauvais empilement des particules, comme dans le reste du revêtement. Ils constituent toutefois des amorces de rupture potentielles lorsqu'ils sont localisés à l'interface (§ II.1.5).
Les pores se distinguent des pré-fissures par leur longueur à l'interface. Si elle excède 50 µm, le défaut d'adhérence est considéré comme une pré-fissure.

I.2.4. Discussion

Les interfaces de cuivre projeté plasma sur aluminium poli ont été étudiées métallurgiquement à des échelles très fines, inhabituellement considérées en projection plasma.
Les zones de l'interface où des intermétalliques (Al, Cu) sont formés correspondent à des régions dans lesquelles l'oxydation superficielle de l'aluminium et du cuivre ne constitue plus un obstacle aux transferts de chaleur. L'alumine et l'oxyde cuivreux (si celui-ci a pu être formé par solidification) se sont, en effet, certainement liquéfiés sous l'effet de la chaleur des particules à l'impact et/ou du substrat plus chaud. L'aluminium présentant une température de fusion bien inférieure à celle des oxydes et du cuivre, l'étalement de la particule de cuivre à l'état liquide peut entraîner la fusion d'une partie du substrat aluminium et conduire à la formation d'intermétalliques par des mécanismes de diffusion à l'état liquide et solidification rapide. Le refroidissement n'est cependant pas assez rapide (10^5 à 10^6 °C.s^{-1}) pour s'éloigner

du diagramme des phases (Al, Cu) et former des phases hors équilibre. L'observation en microscopie électronique en transmission des zones de l'interface avec des intermétalliques a également permis d'évaluer le temps d'interaction entre Cu et Al pendant la projection plasma à quelques ms (§ I.2.2.3).
Par comparaison avec les zones perturbées, qui correspondent donc à une fusion des oxydes et de l'aluminium localement, les zones lisses supposent une persistance des oxydes sous forme solide. Ils constituent ainsi une barrière thermique qui empêche la fusion du substrat [PAS02]. L'adhérence dans ces zones planes, qui sont les plus représentées dans les interfaces étudiées dans ce chapitre, est assurée par la diffusion de l'Al et du Cu à travers les films d'oxydes, qui peuvent provenir de l'oxydation en surface du substrat ou de la particule avant leur interaction.
Un calcul simple de distance de diffusion peut être réalisé en utilisant une variante de la relation (III.3) :

$$d_{Diff} = \sqrt{D_S.t_{Diff}} \qquad \text{(III.5)}$$

Le coefficient de diffusion D_S choisi est représentatif du coefficient d'interdiffusion du couple (Al, Cu) à l'état solide vers 1000 K, soit 10^{-12} $m^2.s^{-1}$. La présence de l'oxygène est donc négligée dans ce calcul et le cuivre est supposé à l'état solide. Le temps de diffusion considéré est le temps d'interaction en projection plasma, ce qui conduit à une distance de diffusion d'approximativement 55 nm, pour 3 ms d'interaction (§ I.2.2.3). Cette distance est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de diffusion qui a été déterminée dans les régions planes de l'interface (entre 20 et 100 nm). Ce calcul permet donc de montrer que la diffusion qui a lieu au travers des oxydes peut être considérée comme étant à l'état solide. Les hypothèses formulées quant aux mécanismes d'adhérence dans les zones planes et perturbées de l'interface se trouvent ainsi validées.
Les régions pré-fissurées de l'interface correspondent vraisemblablement à des zones où la température de l'interface n'est pas assez élevée pour permettre une épaisseur de diffusion suffisante et la formation de liaisons assez fortes pour résister lors de la contraction de la particule au refroidissement.

I.3. Analyse quantitative des interfaces en fonction de la température du substrat

Afin de faire varier la proportion des zones lisses, perturbées et pré-fissurées qui ont été étudiées (§ I.2), les substrats ont subi divers préchauffages avant projection. Les caractéristiques métallurgiques des interfaces ont ainsi pu être quantifiées en fonction de la température du substrat en première passe de projection (§ I.3.1.1 et § I.3.3.1). Des échantillons ont également été traités thermiquement post-projection (§ I.4).

I.3.1. Pré-fissuration

I.3.1.1. Quantification

La pré-fissuration a pu être quantifiée par comptage sur des coupes métallographiques, en microscopie optique, avec un grandissement de 1000 (objectif x oculaires). Seules les fissures dont la largeur excédait la résolution ainsi atteinte, soit le micromètre, ont pu être détectées. Les longueurs des pré-fissures ont été mesurées, additionnées puis rapportées à la longueur totale de l'interface analysée. Chaque mesure de proportion linéique de pré-fissures a été réalisée sur une interface de 25 mm de long. Comme pour le taux de porosité, pour lequel une analogie 2D-3D est réalisée (§ I.1.1), le taux linéique de pré-fissures peut être considéré comme étant représentatif de la pré-fissuration surfacique aux interfaces Cu/Al.

La dispersion des résultats a été d'abord appréciée en effectuant 6 mesures par échantillon, avec différentes orientations de coupe. Cette étude a montré que trois mesures étaient suffisantes pour être représentatives de l'interface étudiée.
Les barres d'erreurs représentent les valeurs maximales et minimales du taux de pré-fissures mesuré sur 25 mm sur les trois mesures (Figure III- 13). Elles seront spécifiées sur tous les graphiques.

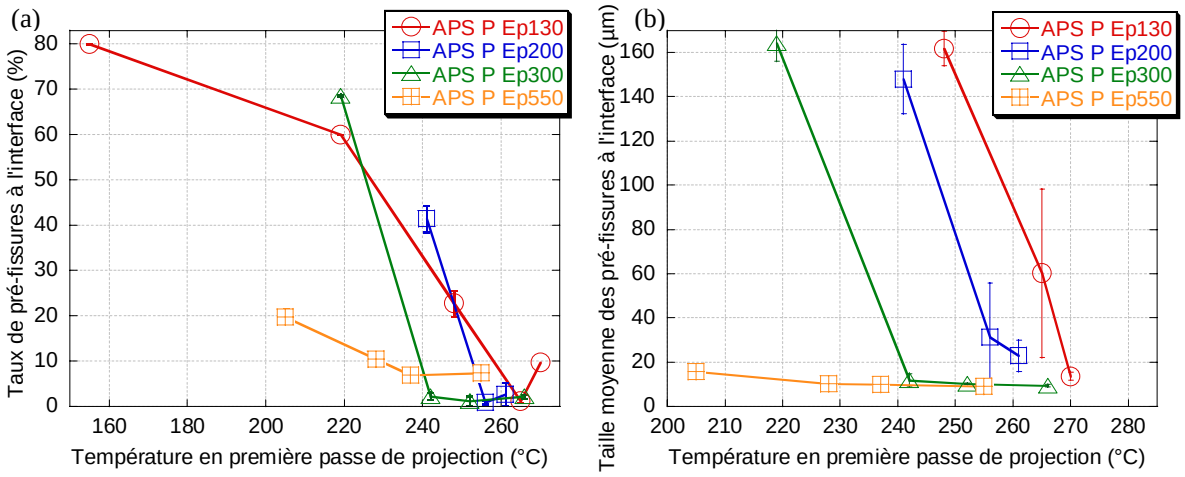


Figure III- 13. Evolution (a) du taux linéique de pré-fissures et (b) de leur taille en fonction de la température maximale du substrat en première passe de projection

Les pré-fissures ont été quantifiées aux interfaces Cu APS /Al pour les différents systèmes de l'étude, présentant des épaisseurs de dépôt et des préchauffages du substrat variables. La température maximale du substrat en première passe de projection est le paramètre retenu pour rendre compte du niveau de préchauffage du substrat (Chapitre II § II.2.1.1.c).
La quantification des pré-fissures a permis de montrer qu'elles se formaient principalement à basse température (Figure III- 13). Elles y sont plus fréquentes et plus étendues. Le mode de création des pré-fissures relève, en fait, d'une température de transition au-delà de laquelle elles peuvent être considérées comme négligeables (taux < 10 %). Cette température de transition se trouve aux alentours de 240 °C pour les échantillons de type APS P Ep130, 200 et 300.
De plus, le taux de pré-fissures aux interfaces Cu APS /Al après projection ainsi que leur taille a tendance à diminuer pour des épaisseurs de dépôts croissantes. Cette pré-fissuration ne peut donc pas être attribuée à la présence de contraintes résiduelles dans le revêtement.
La pré-fissuration de l'échantillon APS P Ep550 ne peut pas être directement comparée à celle des autres interfaces. Les conditions de projection n'étant pas identiques (Tableau II- 2), des paramètres autres que la température du substrat ou l'épaisseur déposée peuvent influer sur la proportion de pré-fissures.

I.3.1.2. Discussion

Le fait que la fréquence de ces pré-fissures diminue quand la température en première passe de projection augmente montre que l'adhérence du cuivre sur l'aluminium est favorisée par des températures élevées.
Les défauts d'adhérence peuvent survenir du fait d'un mauvais mouillage de substrats froids par les particules [DHI03] [BIA95] [FUKU99] [SOB97] [LIM99]. La particule s'étale moins bien sur le substrat et la chaleur est peu transmise. La température du substrat avant l'arrivée de la particule est également plus faible. Ces conditions en température ne permettent donc pas une épaisseur de diffusion suffisante à la tenue de l'interface lors du refroidissement des particules, qui ont alors tendance à se contracter (Figure I- 2 b). De plus, une température de

substrat avant étalement des premières particules élevée réduit l'hydratation des substrats (donc les contaminants organiques à la surface des substrats) (Chapitre I § III.3) et améliore l'adhérence des particules sur les oxydes en surface de l'Al [PER03].
La moindre fissuration des interfaces APS P Ep550 peut découler de l'augmentation du débit de poudre. Celle-ci conduit, en effet, à des températures de particules et de substrats plus élevées lors de leur interaction (§ I.1.1), qui contribuent aux mécanismes de mouillage donc à l'adhérence et à la diffusion.

I.3.2. Porosité interfaciale

Des pores interfaciaux ont également été observés aux interfaces plasma (Figure III- 12). Leur quantification dans les régions de l'interface non pré-fissurées a montré que leur taux linéique est de 2,5 % environ pour tous les systèmes APS P, sans variation significative. Le taux de porosité à l'interface déterminé ici, a été rapporté à la longueur de l'interface sans les pré-fissures.

I.3.3. Intermétalliques

I.3.3.1. Etude quantitative

Les zones comprenant des intermétalliques ont été quantifiées, en utilisant une méthode analogue à celle adoptée pour le comptage des pré-fissures (§ I.3.1.1). La somme des longueurs de ces zones a été déterminée sur des coupes métallographiques de 25 mm. Elle a été ensuite rapportée à la longueur totale de l'interface analysée non pré-fissurée, soit 25 mm ôtés des longueurs des pré-fissures. Une étude de la dispersion des résultats a montré que la moyenne de trois mesures effectuées sur 25 mm pouvait être considérée comme représentative du taux d'intermétalliques aux interfaces APS P.
La détermination du taux linéique des zones avec intermétalliques sur les interfaces non pré-fissurées et pour les différents systèmes de l'étude, a montré que pour de basses températures du substrat en première passe de projection, le taux d'intermétalliques était élevé (Figure III- 14 a). Il décroissait ensuite pour des températures de substrat intermédiaires. Au-dessus d'une certaine température de substrat (> 260 °C), la proportion d'intermétalliques avait de nouveau tendance à augmenter avec la température du substrat (points cerclés Figure III- 14 a).
La proportion d'intermétalliques aux interfaces APS P Ep550 pouvait néanmoins être considérée comme constante en fonction de la température du substrat.
Les phases intermétalliques étaient d'autant moins fréquentes que les passes de préchauffage étaient nombreuses (Figure III- 14 b). Le nombre de passes de préchauffage du substrat a été fixé à 9 pour tous les échantillons de type APS P Ep550. D'autre part, l'épaisseur des phases intermétalliques observées aux interfaces APS P a été mesurée pour différentes températures de substrat en première passe de projection. Aucune variation significative n'a toutefois pu être mise en évidence.

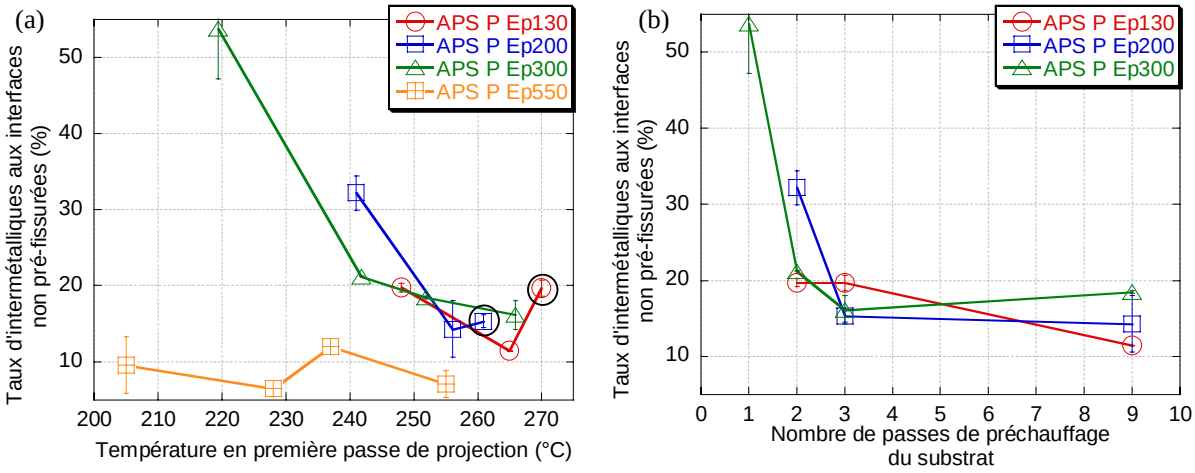


Figure III- 14. Evolution du taux linéique de zones avec intermétalliques en fonction (a) de la température maximale du substrat en première passe de projection et (b) du nombre de passes de projection

I.3.3.2. Discussion

Lorsque le substrat est préchauffé à une température élevée avant une projection APS, il est susceptible de s'oxyder dans l'air ambiant. Des couches d'alumine plus épaisses peuvent alors être formées en surface de l'aluminium [MOR02] [OUD64] [CAR90] [JEU02] [JEU*02], constituant ainsi des barrières thermiques plus efficaces pendant la projection [PAS02].
Une épaisseur d'oxyde plus élevée en surface du substrat rend sa fusion moins aisée lors de l'étalement des particules de Cu. La création d'intermétalliques est alors plus difficile à réaliser, même si la température du substrat est plus élevée.
La moindre proportion d'intermétalliques pour des températures de substrat élevées en première passe de projection peut donc être attribuée à l'oxydation du substrat lors d'un préchauffage à haute température (Figure III- 14 a). Cette hypothèse est confirmée par la plus faible proportion d'intermétalliques formés pour des préchauffages longs (9 passes) (Figure III- 14 b). L'oxydation peut affecter une plus grande épaisseur d'aluminium et des phases intermétalliques sont plus difficilement formées. Le faible taux d'intermétalliques présents aux interfaces APS P Ep550 peut être dû aux longs temps de préchauffage. Tous les échantillons de ce type ont, en effet, été élaborés après 9 passes de préchauffage du substrat.
Pour des températures de substrat en première passe de projection suffisamment élevées (> 260 °C), la température du substrat prend le pas sur l'oxydation. Plus la température du substrat est élevée, plus les intermétalliques sont fréquents (points cerclés Figure III- 14 a).

I.4. Traitements thermiques et intermétalliques

Les échantillons APS P T265 Ep130 T, qui ont subi un traitement thermique après projection, présentaient des couches d'intermétalliques continues le long des interfaces et plus épaisses que pour les dépôts projetés sans post-traitement. Des analyses à la microsonde électronique ont montré l'existence de trois phases. En partant du dépôt de cuivre jusqu'au substrat à base d'aluminium, l'analyse a détecté les phases Al_4Cu_9, AlCu et Al_2Cu (Figure III- 15) [CALV88]. Le traitement thermique a été suffisamment long et chaud pour permettre l'interdiffusion à l'état solide entre Cu et Al, sur une large épaisseur, ainsi que la migration du magnésium à l'interface et de l'oxygène sur toute l'épaisseur de diffusion. La température et la pression étant des paramètres fixés lors du traitement thermique, aucune structure eutectique ne peut être formée (Chapitre I § III.1.2.3).

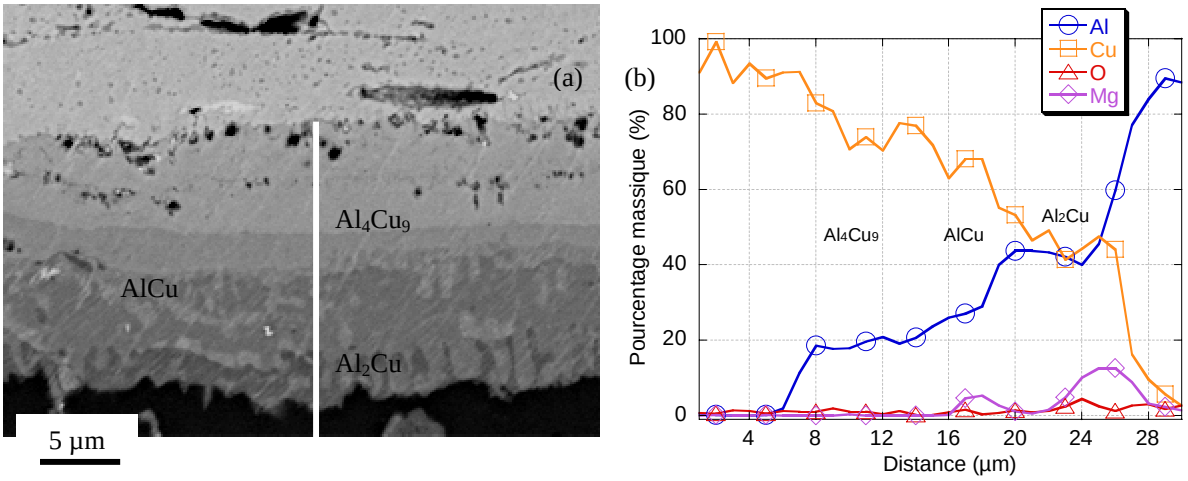


Figure III- 15. (a) Image MEB en coupe de l'interface APS P T265 Ep130 T et (b) traversées X correspondants pour les éléments Al, Cu, O et Mg (en raies Kα)

II. INFLUENCE DES PHENOMENES THERMIQUES SUR L'ADHERENCE DES DEPOTS

La détermination quantitative de l'adhérence des dépôts par l'essai de choc laser passe au préalable par la mesure d'un seuil de décohésion, exprimé en flux d'énergie laser (§ II.1). Les niveaux de contraintes, générés dans le matériau au voisinage du seuil de décohésion, sont a posteriori calculés par simulations numériques de la propagation des ondes de choc (§ II.4). Les seuils d'adhérence en contraintes peuvent ainsi être déterminés. Deux expressions de ces seuils sont possibles. La pression seuil appliquée en surface de l'aluminium (§ II.4) ou la traction générée à l'interface Cu/Al (Chapitre IV § III.2) peuvent, en effet, être calculées.

II.1. Seuil de décohésion

Cette partie vise à définir les seuils de décohésion mais aussi (et surtout) à examiner les sources d'incertitude sur ces mesures et à étudier les paramètres influant sur leurs valeurs.
Les dépôts plasma sont, comme tous les matériaux projetés, des composites comportant des oxydes, de la porosité, des phases intermédiaires (Al, Cu) qui influent nécessairement sur la propagation des ondes de choc dans le matériau et qu'il convient de ne pas négliger.

II.1.1. Définition

Les échantillons de type Ep 130, 200, 300 et 550 ont été éprouvés par choc laser avec un substrat de 470, 550, 1000 et 470 µm d'épaisseur respectivement (Figure III- 16). Pour cela, plusieurs tirs ont été réalisés, avec une tache focale de 2 mm de diamètre, sur différentes zones d'un même échantillon et, pour chaque tir laser, une analyse systématique a été effectuée afin de vérifier si le matériau avait été endommagé (§ II.1.2.1). Une plage de décohésion a ainsi pu être définie. Elle est délimitée par le flux laser au-dessous duquel aucune décohésion n'est constatée et celui au-dessus duquel l'interface est toujours endommagée (Figure III- 16). La valeur médiane de la plage de décohésion obtenue constitue un seuil de décohésion, exprimé en flux d'énergie laser (en $GW.cm^{-2}$).

II.1.2. Détermination

Les éventuels endommagements qu'entraînent les tirs ont été déterminés par l'examen des profils de vitesse de la surface du revêtement (Chapitre II § III.3.3.2.a) couplé à l'observation métallographique en coupe de tous les impacts laser.

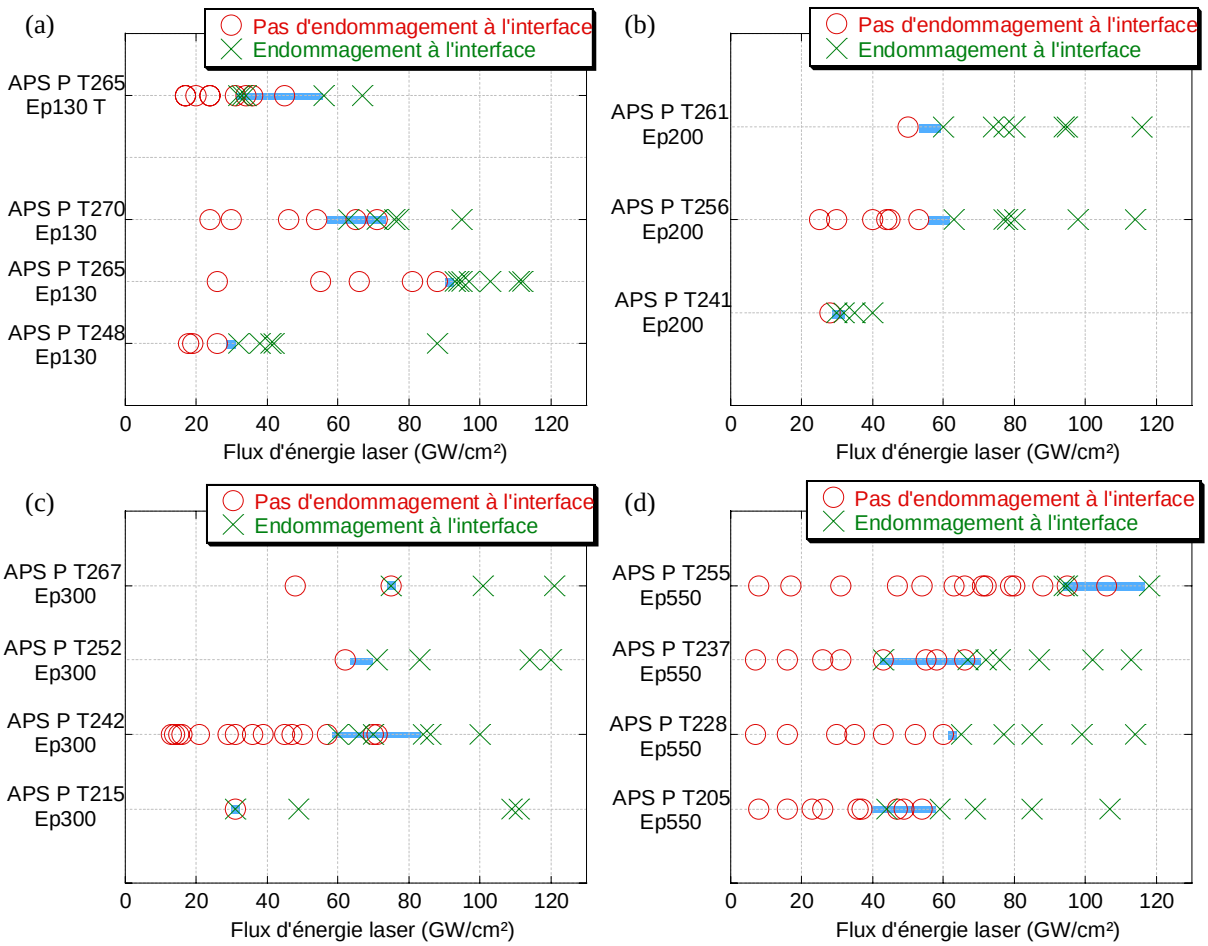


Figure III- 16. Mise en évidence de plage de décohésion par essai de choc laser sur les revêtements de type APS P (a) Ep130, (b) Ep200, (c) Ep300 et (d) Ep550

II.1.2.1. Endommagement des interfaces APS P par choc laser

Après choc laser, les échantillons pouvaient présenter des endommagements dus aux contraintes de traction générées dans le matériau. L'observation "post-mortem" des échantillons a permis de mettre en évidence la décohésion des interfaces Cu/Al (Figure III-17). La longueur et l'épaisseur de la fissure créée dépendaient de l'intensité du flux laser appliqué. L'interface Cu/Al a été considérée comme endommagée dès que la longueur de la fissure sur la coupe métallographique excédait 100 µm et que l'épaisseur était suffisante pour être détectée en microscopie optique (soit supérieure au micromètre).

La rupture à l'interface Cu/Al était cohésive dans les zones planes des interfaces APS P (Figure III- 17 a). Dans les zones perturbées, avec formation d'intermétalliques, la rupture ne suivait cependant pas l'interface Cu/Al. Elle ne se poursuivait pas dans les phases intermétalliques mais les évitait en se propageant dans le dépôt de cuivre.

Aux interfaces qui ont subi un traitement thermique post-projection, la rupture se propageait dans la phase Al_4Cu_9, la plus dure et la plus fragile (Figure III- 17 b) (§ III.2.3).

La décohésion aux interfaces Cu APS /Cu n'a jamais été constatée, entre des lamelles de cuivre qui n'étaient pas en contact avec le substrat.

II.1.2.2. Signaux de vitesse de la surface du dépôt de Cu

Les profils de vitesse de la face arrière de l'échantillon ont été mesurés pour tous les impacts laser, avec le dispositif VISAR (Chapitre II § III.3.3.2). Ils présentaient des allures distinctes pour des flux d'énergie laser en dessous et au-dessus du seuil de décohésion (Figure III- 18).

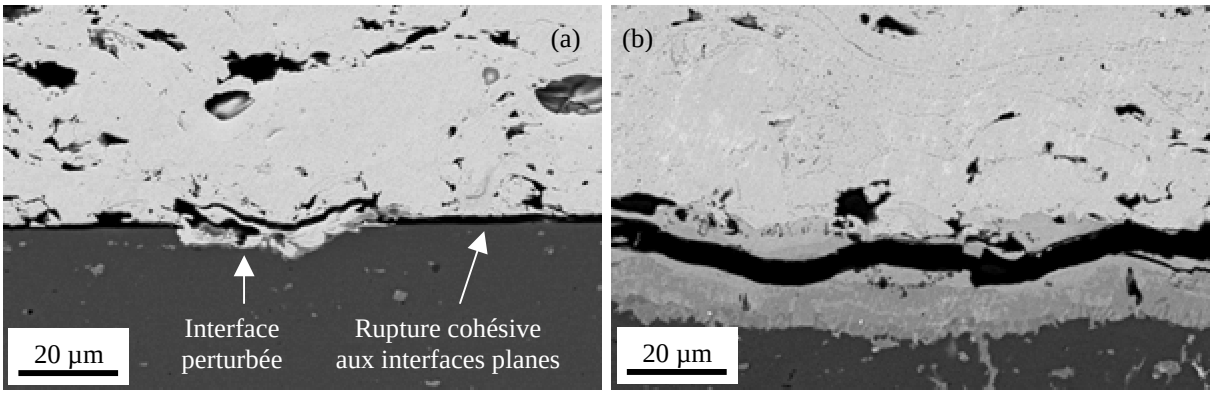


Figure III- 17. Images MEB des échantillons (a) APS P T265 Ep130 après un choc de 103 GW.cm^{-2} et (b) APS P T265 Ep130 T après un choc laser à 67 GW.cm^{-2}

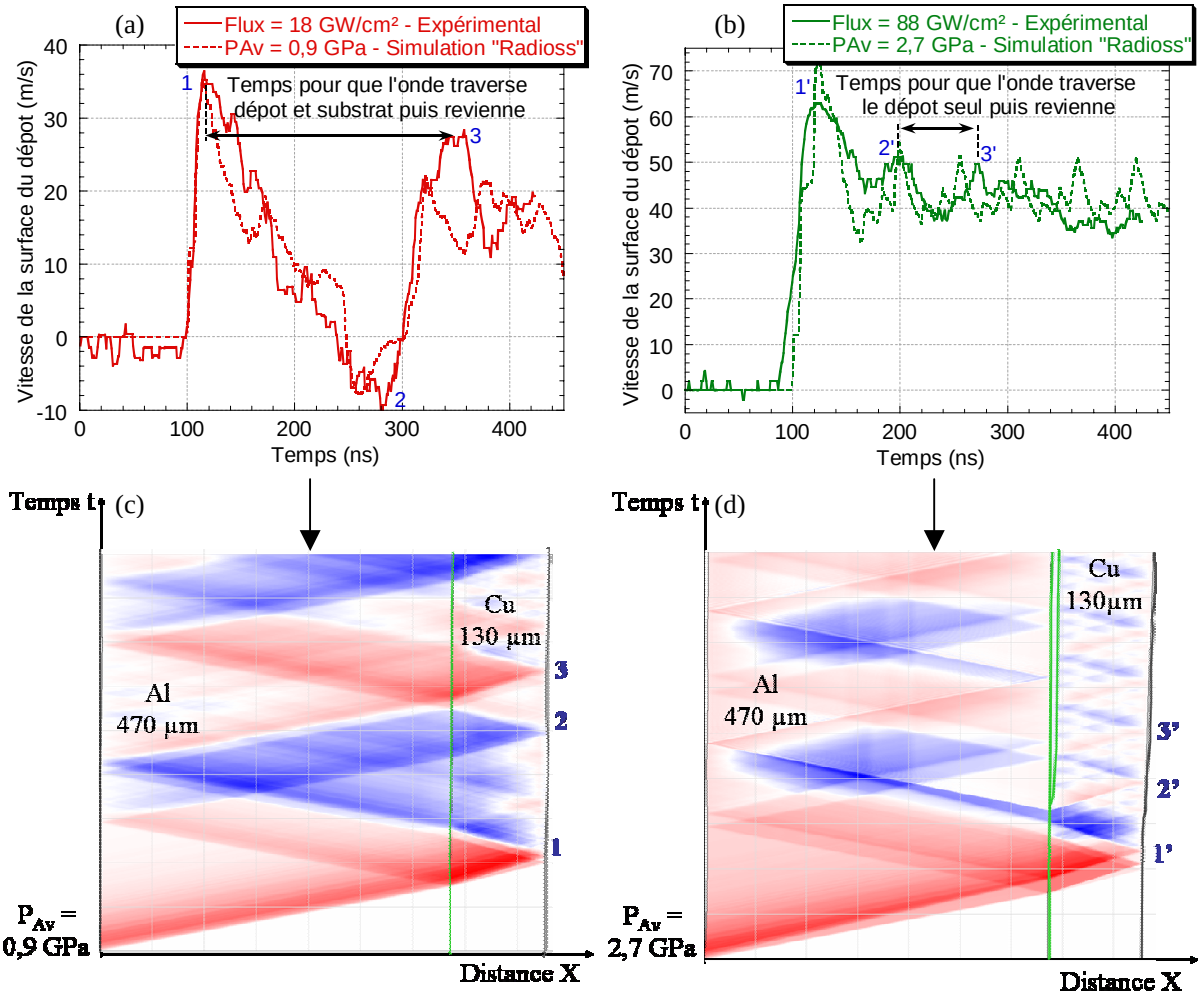


Figure III- 18. Profils de vitesse de surface de APS P T248 Ep130 (pour une épaisseur d'Al de 470 µm) expérimentaux et simulés sous "Shylac" [BOL04] (a) en dessous et (b) au-dessus du seuil de décohésion et (c) (d) diagramme (X, t) correspondants
- La compression est en rouge et la traction en bleu

Lorsque l'interface n'est pas endommagée, la distance entre deux pics de vitesse correspond au temps nécessaire à l'onde de choc pour parcourir un aller et retour dans l'ensemble de la cible (Figure III- 18 a). Les pics de vitesse correspondent, en effet, à l'interaction de l'onde de choc avec la surface du dépôt de cuivre (Figure III- 18 c). Entre les deux pics de vitesse, des vitesses de surface négatives sont mesurées. Elles coïncident avec l'arrivée en surface du revêtement d'ondes de traction générées en surface de d'aluminium.
Lorsque le tir laser conduit à une rupture de l'interface, les ondes de choc ne peuvent plus traverser tout le matériau. Elles sont réfléchies sur la fissure générée par les ondes de traction (Figure III- 18 d) et les temps entre deux pics de vitesse correspondent à un aller et retour de l'onde de choc dans le dépôt de cuivre seulement (Figure III- 18 b). La vitesse de surface du cuivre ne peut plus, en outre, passer dans les négatifs car la traction provenant de l'aluminium est, elle aussi, réfléchie sur la fissure.
Pour des flux plus proches du seuil de décohésion, les signaux de vitesse sont moins marqués que ceux présentés en Figure III- 18. Les valeurs négatives de la vitesse après le premier pic constituent toutefois le principal critère permettant d'établir que l'interface est restée intacte durant l'essai de choc laser pour tous les systèmes étudiés dans ce mémoire, i.e. le système Cu/Al, du fait du rapport d'impédance de ces deux matériaux.

II.1.2.3. Conclusion

Le couplage des analyses des signaux de vitesse et des coupes métallographiques est nécessaire à l'interprétation des essais de choc laser. Les profils de vitesse ne sont, en effet, pas toujours aisément interprétables [BOL04] [ARR04] et peuvent ne pas être suffisants pour localiser la décohésion dans l'échantillon (Chapitre IV § III.2). D'autre part, il est difficile de distinguer la pré-fissuration à l'interface de l'endommagement issu du choc laser par la seule analyse métallographique. Les profils de vitesse permettent de statuer sur ce point.

II.1.3. Précision de la mesure de seuil

De nombreux facteurs influent sur l'erreur commise sur la mesure du seuil de décohésion.
- Tout d'abord, l'hétérogénéité du matériau éprouvé conduit à une dispersion dans la mesure du seuil, celui-ci étant déterminé par des impacts laser en différents points de l'échantillon.
- La mesure de la puissance laser comporte également des incertitudes. L'énergie mesurée est, en fait, une moyenne sur la tache focale.
- Les substrats et/ou les revêtements ont, en outre, été polis avant choc, afin de se placer dans des configurations favorables à la génération de contraintes de traction de forte amplitude à l'interface Cu/Al (Chapitre II § III.3.3.3). Cette préparation induit des incertitudes sur l'épaisseur des matériaux éprouvés. La mesure des épaisseurs d'Al et/ou de Cu est, en effet, donnée à ± 30 µm.

L'erreur sur la mesure du seuil de décohésion occasionnée par l'hétérogénéité des interfaces conjointement à l'incertitude sur la mesure du flux d'énergie laser a été évaluée à 10 % environ lors d'une étude antérieure [BOI05]. L'incertitude globale sur la mesure des seuils de décohésion est représentée par la plage de décohésion obtenue. Elle a été évaluée à 20 % en moyenne sur tous les seuils déterminés dans cette étude. Elle peut toutefois aller jusqu'à 50 % dans certains cas (Figure III- 16) (Chapitre VII § II.3). La part de l'incertitude provenant des amincissements irréguliers est donc élevée.

II.1.4. Influence de l'épaisseur des matériaux

Les seuils de décohésion obtenus pour des épaisseurs de dépôt ou de substrat différents ne sont pas directement comparables. La propagation des ondes de choc ne conduit, en effet, pas à la génération de contraintes équivalentes (Chapitre I § II.5.2 et II.6).

L'épaisseur des matériaux n'est cependant pas le seul paramètre influent sur le déroulement de l'essai d'adhérence par choc laser.

II.1.5. Influence de la porosité

La propagation d'un choc dans un revêtement de cuivre projeté par plasma seul, sans substrat, a été simulée sous "Radioss" par C. Bolis [BOL04]. La porosité de la structure maillée est issue d'une coupe métallographique de cuivre projeté plasma numérisée (Figure III- 19). Une pression P_{Av} est appliquée à cette structure, selon un chargement similaire à celui induit par le laser de puissance de l'étude [BOL04]. Lors de sa propagation dans le matériau, l'onde de choc est atténuée dans les zones très poreuses, tout en conduisant à une concentration de contraintes de compression autour des défauts (Figure III- 19).
La présence de défauts dans le matériau atténue les ondes de choc macroscopiquement, tout en créant des concentrations de contraintes localement autour de ces singularités.

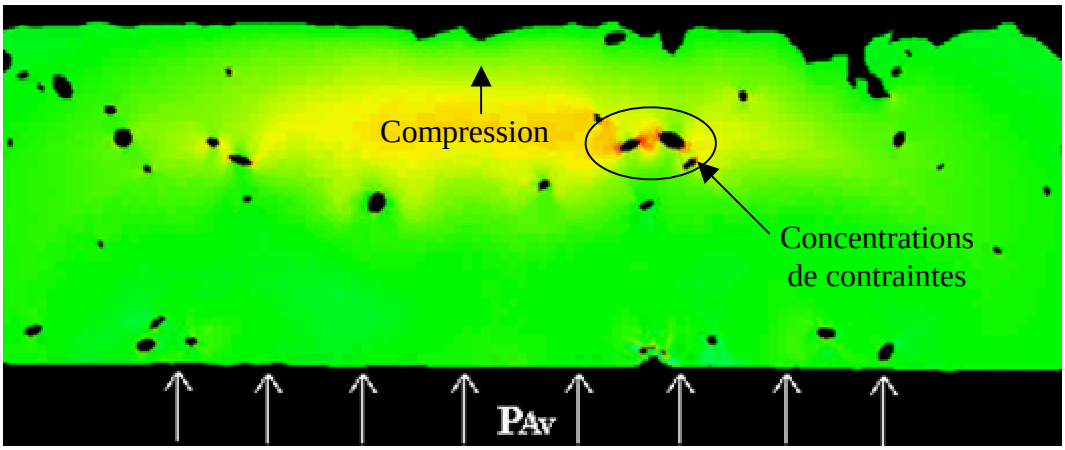


Figure III- 19. Simulation, à t = 65 ns, de la propagation d'une onde de choc dans un revêtement de cuivre projeté par plasma seul de 300 µm d'épaisseur, avec P_{Av} = 2GPa, sur une tache focale de 600 µm - En rouge l'onde de compression incidente [BOL04]

II.1.6. Influence de la rugosité de surface des dépôts

A leur arrivée à la surface des dépôts, les ondes de choc ou de détente sont réfléchies sur des surfaces obliques dans de nombreuses directions. Les ondes initialement unidirectionnelles sont ainsi perturbées.

II.1.7. Influence de la rugosité d'interface

Lorsque les ondes de choc ou de détente rencontrent des interfaces rugueuses, la propagation n'est, là encore, plus unidirectionnelle. Des réflexions obliques modifient l'amplitude et la nature des contraintes générées aux interfaces.
Localement, aux interfaces rugueuses, des concentrations de contraintes sont créées [ARR04] [BOL04] (Chapitre VI § I.1.2.3).
Des contraintes de cisaillement sont également générées localement aux interfaces rugueuses (Chapitre VI § I.1.2.3). Aux interfaces lisses, au contraire, les contraintes générées par l'essai de choc sont purement normales.
Dans ce chapitre, tous les substrats ayant été polis avant projection, seules les rugosités de surface du dépôt (§ II.1.6) sont supposées influer sur l'essai par choc laser, en perturbant les ondes, et les contraintes générées sont de la traction pure.

II.1.8. Influence des oxydes

Les oxydations intra- et interlamellaire correspondent à des variations de composition dans les revêtements projetés qui constituent autant d'interfaces pour la propagation des ondes de choc. Comme pour toutes les interfaces, des ondes sont transmises et réfléchies, ce qui perturbe la propagation des ondes.

II.1.9. Conclusion

Puisque la propagation des ondes de choc peut être altérée par les propriétés du dépôt, les variations du seuil de décohésion ne correspondent pas nécessairement à une variation effective de l'adhérence des interfaces éprouvées. En revanche, lorsqu'il s'agit de matériaux présentant une porosité et une oxydation équivalentes (parce que les mêmes conditions de projection ont été utilisées) et une rugosité identique (correspondant à une même préparation du substrat), la comparaison directe des seuils de décohésion est permise. C'est le cas dans cette étude des seuils donnés pour une même épaisseur de revêtement (Figure III- 16).

II.2. Influence de la pré-fissuration sur l'adhérence

Au-delà de 10 %, le taux de fissures à l'interface avant choc laser devient néfaste à l'adhérence des dépôts, quelle que soit l'épaisseur de cuivre projeté (Figure III- 20). Pour des taux de pré-fissuration inférieurs à 10 %, les seuils ne suivent plus la même tendance et des diminutions du seuil de décohésion ne peuvent être expliquées par la présence de pré-fissures (points cerclés Figure III- 20). Cela montre que d'autres caractéristiques des interfaces influent sur l'adhérence des revêtements.

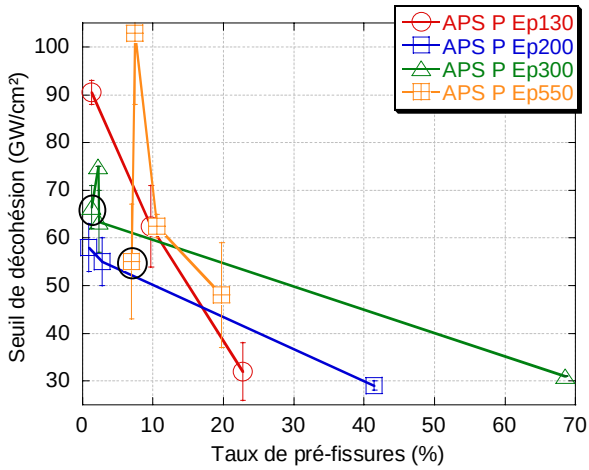


Figure III- 20. Seuils de décohésion obtenus pour les différents systèmes étudiés en fonction de leur taux de pré-fissuration - Les seuils ne sont comparables que pour une même courbe

II.3. Influence des phases intermétalliques

La pré-fissuration semble être le paramètre prépondérant pour expliquer l'adhérence des dépôts lorsque sa proportion excède les 10 %. Par conséquent, le taux d'intermétalliques a été confronté au seuil de décohésion pour les seuls échantillons dont le taux de fissuration était inférieur à 10 % (Figure III- 21). Pour chaque épaisseur de cuivre, la présence des intermétalliques est défavorable à l'adhérence des revêtements. Cela est confirmé par la faible adhérence des dépôts ayant subi un traitement thermique post-projection (Figure III- 16 a). La couche continue et épaisse d'intermétalliques y fragilise, en effet, l'interface (Figure III- 17).

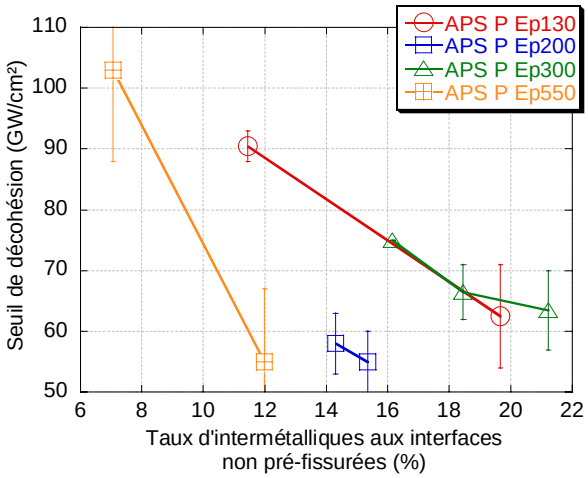


Figure III- 21. Seuils de décohésion obtenus pour les différents systèmes étudiés en fonction de leur taux d'intermétalliques aux interfaces pré-fissurées à moins de 10 %

II.4. Profil de vitesse et contrainte seuil

Les contraintes de compression applicables à l'aluminium sans conduire à une rupture à l'interface Cu/Al ont pu être évaluées par simulations numériques sous "Shylac" (Chapitre II § III.3.3.2). Celles-ci nécessitent l'exploitation des profils de vitesse des dépôts de cuivre en face arrière.

La propagation des ondes de choc dans l'échantillon APS P T248 Ep130 a été simulée à l'aide de "Shylac" (Figure III- 18). La pression appliquée en face avant P_{Av} est ajustée de façon à simuler l'amplitude des pics de vitesse. Bien d'autres paramètres doivent être déterminés pour aboutir à une simulation correcte, notamment le critère de rupture de l'interface. Ils sont détaillés dans la thèse de C. Bolis [BOL04].

Les pressions P_{Av} permettant de simuler les profils de vitesse de part et d'autre du seuil de décohésion encadrent donc la pression en face avant nécessaire à la décohésion de l'interface. Les interfaces APS P T248 Ep130 sont donc endommagées pour des pressions appliquées sur l'Al pendant 10 ns de l'ordre de 1 à 2 GPa (Figure III- 18 c et d).

Cette contrainte de compression seuil, qu'il est nécessaire d'appliquer au substrat pour produire une décohésion à l'interface, n'est néanmoins qu'une estimation, principalement parce que les simulations à l'origine de la détermination de cette contrainte considèrent des matériaux (cuivre et aluminium) massifs et purs. Les revêtements étudiés sont, en effet, poreux, rugueux, oxydés (§ I.1) : autant de propriétés qui influent sur la propagation des ondes donc sur les contraintes générées dans le matériau (§ II.1.5, II.1.6, II.1.7 et II.1.8).

II.5. Discussion

Le rôle fragilisant des intermétalliques (Al, Cu) et de la pré-fissuration aux interfaces projetées plasma a été mis en évidence. Tout comme les pores dans le dépôt (§ II.1.5), les pré-fissures causent probablement des concentrations de contraintes en pointe de fissures qui favorisent leur propagation lors de l'essai de choc.

Les intermétalliques semblent également être le siège de phénomènes similaires. Ces phases peuvent engendrer des réflexions d'ondes de choc autour du défaut qu'elles représentent, créant ainsi des concentrations de contraintes. Ces intermétalliques, d'une taille de l'ordre du micromètre, sont donc vraisemblablement des sites préférentiels d'amorçage de fissure. Néanmoins, la rupture interfaciale résultant de l'essai de choc laser ne se propage pas au sein des intermétalliques, obtenus par projection (Figure III- 17 a). La formation de ces intermétalliques engendre donc localement des liaisons métallurgiques fortes [CALV88]. Les intermétalliques, du fait de leur grande épaisseur et de leur caractère discontinu constituent,

malgré tout, des défauts interfaciaux, lorsqu'ils sont soumis au choc laser. Ces composés intermétalliques occasionnent, en effet, des fissures le long des interfaces planes qui leur sont adjacentes.
Cependant, contrairement à ce qui est souvent avancé dans la bibliographie [SHI02] [RICH96], la présence de phases intermédiaires n'est pas nécessairement préjudiciable à la tenue des interfaces. Les phases nanométriques $CuAlO_2$ et $CuAl_2O_4$ formées aux interfaces planes semblent en effet être favorables à l'adhérence des revêtements. Deux raisons à cela peuvent être avancées :
- Les ternaires (Al, Cu, O) peuvent présenter un comportement mécanique favorable à une bonne résistance de l'interface [MOR02]. Ces phases peuvent, par exemple, être ductiles (Chapitre V § II.3.2.2) [BERA89].
- Leur taille peut également être déterminante. Des phases intermédiaires plus épaisses qu'une certaine épaisseur critique constitueraient un défaut de microstructure fragilisant tandis que les plus fins renforceraient l'interface.
D'autre part, l'oxydation du substrat et des particules de cuivre est un paramètre déterminant pour l'adhérence des dépôts projetés par plasma. Toutefois, contrairement à ce qui est généralement supposé, les oxydes ne sont pas nécessairement néfastes. La présence d'alumine sur le substrat empêche, en effet, la fusion d'une partie du substrat et donc la formation d'intermétalliques fragilisants. L'oxydation des particules améliore, en outre, le mouillage du cuivre sur l'alumine et ainsi les liaisons créées par diffusion.
En ce qui concerne l'adhérence interlamellaire, aucun endommagement n'a été constaté après choc laser dans les dépôts. La cohésion entre particules de Cu étalées est donc très forte dans le cas de cuivre projeté plasma. Ces interfaces ont, cependant, été très peu analysées dans cette étude.

III. ETUDE DE LA FORMATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES

Les composés intermédiaires (Al, Cu) constituent des phases fragilisantes aux interfaces Cu APS /Al. Leurs conditions de formation ont donc été étudiées afin de les éviter lors de la projection.

III.1. Etude métallurgique d'interfaces modèles

Afin d'étudier les interfaces Cu/Al obtenues par projection plasma sur des échantillons modèles, des particules élémentaires étalées ont été récupérées sur des substrats d'Al2017 polis "miroir".

III.1.1.1. Intermétalliques et température de substrat

Les paramètres de la projection des particules élémentaires n'étaient, cependant, pas équivalents à ceux utilisés pour la projection. Pendant l'élaboration des dépôts, la température du substrat n'était, en effet, pas constante durant l'étalement de toutes les premières particules en contact avec l'aluminium. La température maximale en première passe de projection n'est qu'un indicateur de la température du substrat à l'arrivée des premières particules (Chapitre II § II.2.1.1.c).
Durant l'étalement des particules isolées, le substrat a, au contraire, été préchauffé à des températures maintenues constantes de 205 ou 265 °C (Chapitre II § II.2.1.3.c). Cela a eu pour conséquence de modifier l'interaction des particules isolées avec le substrat lors de leur étalement. Des intermétalliques ont ainsi été formés le long de toutes les interfaces particules adhérentes/substrat (Figure III- 22).

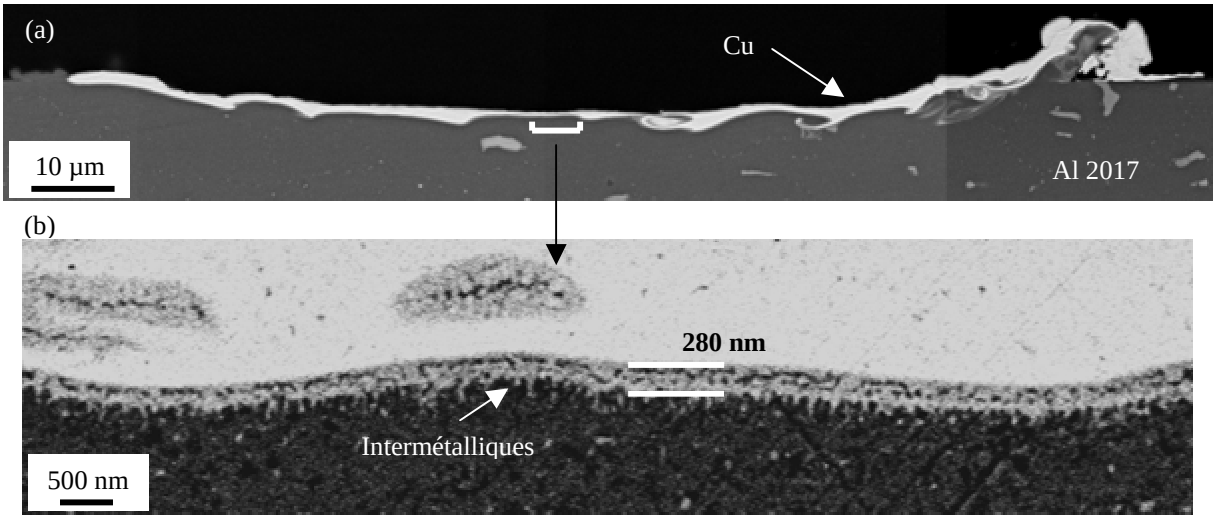


Figure III- 22. Images MEB en électrons secondaires sans métallisation d'une particule de Cu isolée, étalée sur un substrat d'Al 2017 à 265 °C en coupe après érosion ionique - (a) Vue générale et (b) agrandissement

L'analyse des particules étalées en coupe MEB (50 particules pour chaque condition) a permis de déterminer les épaisseurs moyennes de cuivre et d'intermétalliques (Figure III- 23). Pour des températures élevées du substrat, les particules de cuivre s'étalaient mieux et les intermétalliques formés étaient plus épais. En effet, les temps d'interaction donc de diffusion étaient plus longs.

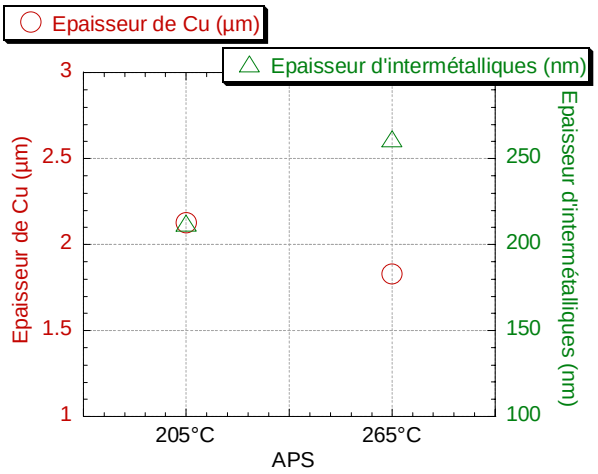


Figure III- 23. Analyse quantitative de particules de Cu isolées, étalées sur des substrats d'Al polis à des températures de 205 et 265 °C

III.1.1.2. Etalement des particules

Une analyse quantitative a montré que la morphologie des particules n'évoluait pas de façon significative en fonction de la température de préchauffage du substrat.
L'indice d'étalement moyen du cuivre sur des substrats à 205 et 265 °C a été calculé par analyse d'images de particules vues de dessus (Figure III- 24) selon l'expression suivante :

$$\text{Indice d'étalement} = \frac{\phi_{\text{Partie en forme de disque}}}{\phi_{\text{Equivalent aire totale}}} \quad \text{[SOD03]} \qquad \text{(III.6)}$$

avec $\phi_{\text{Partie en forme de disque}}$ le diamètre de la partie de la particule étalée en forme de disque

$\phi_{\text{Equivalent aire totale}}$ le diamètre du cercle qui a la même aire que la particule étalée.

Quelle que soit la température du substrat, cet indice était de 1,7 environ.

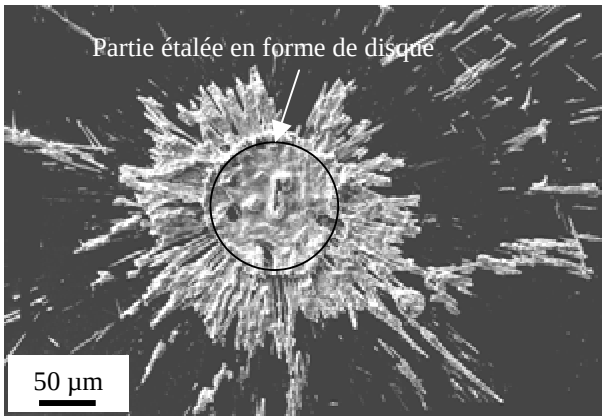


Figure III- 24. Image MEB vue de dessus d'une particule de cuivre isolée, étalée sur un substrat Al 2017 poli et préchauffé à 205 °C

III.1.1.3. Discussion

a. Intermétalliques

L'étude de particules isolées et étalées a permis de montrer que la fusion locale de l'Al et la création de phases intermédiaires sont systématiques lorsque le substrat est à une température constante de 205 ou 265 °C. Il est donc possible de préciser les hypothèses énoncées précédemment (§ I.2.2.3 et I.3.3.2) quant aux mécanismes de formation des intermétalliques pendant l'élaboration de dépôts projetés plasma.

Durant l'élaboration de dépôts APS, il est probable que les intermétalliques soient générés par l'étalement de particules de cuivre au moment où le substrat atteint une température proche de sa température maximale durant la première passe de projection.

L'oxydation du substrat n'est donc pas le seul paramètre déterminant. En effet, les particules isolées ont été recueillies sur un substrat d'aluminium au moins aussi oxydé qu'après 9 passes de préchauffage. Des composés intermétalliques ont néanmoins pu être générés. La température du substrat lors de l'étalement des premières particules semble prendre le pas sur la présence de films d'oxydes, pour des températures de substrat constantes supérieures à 200 °C.

L'oxydation de l'aluminium (§ I.2.2.3 et I.3.3.2) ainsi que la température des particules incidentes (Chapitre V § I.1) sont néanmoins des paramètres influents sur la formation de composés intermédiaires (Al, Cu) aux interfaces APS.

b. Etalement

Dans la bibliographie, la plupart des études traitant de la forme des particules isolées et étalées s'intéressent au mouillage du substrat solide par les particules liquides et à leur solidification [DHI03] [BIA95] [FUKU99] [SOB97] [LIM99]. La projection de particules de cuivre isolées induit pourtant, dans cette étude, la fusion du substrat sous-jacent. La formation d'éclaboussures (ou l'étalement des particules en forme de fleur, ou d'étoile) est donc quasiment inévitable [LI04] (Figure III- 24).

Il est donc difficile de déduire de ces expériences d'étalement de particules individuelles une information sur leur adhérence par la seule étude de leur morphologie, via l'indice d'étalement.

D'autre part, le diamètre moyen de la partie en forme de disque des particules étalées sur des substrats à 205 et à 265°C est de 180 µm. Ceci permet de confirmer que la taille des anneaux observés après abrasion par SDL correspond bien à celle de particules élémentaires étalées et

donc que la formation des intermétalliques concerne l'ensemble de l'interface entre certaines particules et le substrat (§ I.2.2.2).

c. Adhérence

L'épaisseur des composés intermétalliques devrait influer sur l'adhérence des particules étalées. La détermination de l'adhérence des particules isolées et étalées est cependant délicate. Elle est souvent appréciée par le pelage de ruban adhésif collé sur les particules [MOR02]. Ces expériences ne permettent toutefois pas d'accéder à une information quantitative de l'adhérence.
D'autre part, l'essai d'adhérence par choc laser, tel qu'il a été utilisé dans ce mémoire, ne permet pas de solliciter l'interface particule isolée/substrat. Cette zone se trouve, en effet, trop proche de la surface libre de l'échantillon pour y générer une traction suffisante pendant un temps suffisamment long [BOL04].

III.2. Modélisation de la diffusion lors de la projection : Etude de diffusion par laser

La projection par plasma implique des temps d'interaction courts et des vitesses de refroidissement rapides proches de ceux rencontrés lors de traitements par laser. La structure colonnaire fine des intermétalliques observée aux interfaces Cu APS/ Al, rappelle notamment le type de microstructure obtenu par refusion laser de surface [BON89] ou celle du soudage [SOB97].
Des expériences de chauffage par laser d'une feuille de Cu en contact avec une plaque en Al pur ont été réalisées afin de modéliser les phénomènes thermiques qui ont lieu lors de la projection (§ III.2.2.3) et de caractériser les phases intermétalliques obtenues (§ III.2.3).

III.2.1. Principe de l'expérience de chauffage par laser

Un laser Nd :YAG d'impulsion 10 ms, pompé par laser à diode, de type HLD 3504 (TRUMPF, Allemagne) a été utilisé. Il a été focalisé sur une tache de diamètre 300 µm pour délivrer des puissances de 200 à 900 W sur des feuilles de Cu de 25x25 mm^2 et de 10, 20 ou 50 µm d'épaisseur, nettoyées à l'acétone. Celles-ci ont été maintenues en contact avec des plaques d'Al pur de 25x25 mm^2 et de 1 mm d'épaisseur, polies "miroir", par bridage entre deux lames de verre, de 1 mm d'épaisseur chacune (Figure III- 25).
Le laser utilisé a permis de délivrer jusqu'à 0,3 $MW.cm^{-2}$ pendant 10 ms. Cette durée d'impulsion élevée et ce faible flux d'énergie a conduit une interaction laser-matière générant des phénomènes thermiques dans le matériau irradié (Chapitre I § II.1). Les ondes thermiques se propageant dans l'aluminium, pouvaient ainsi générer la fusion et de la diffusion entre Cu et Al.
Des mesures ont été réalisées à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel (dont les fils faisaient 100 µm d'épaisseur et la soudure 300 µm de diamètre) en contact avec la face arrière de l'aluminium.
Diverses taches laser ont été obtenues suivant la puissance laser déposée. De plus, deux types de conditions expérimentales ont été adoptés afin de faire varier le taux de transmission de l'énergie laser déposée.
Dans la première configuration, le verre de bridage utilisé (des lamelles à microscope) était très peu pur. Leur réflectivité pouvait être estimée à 10 %. Le cuivre présentait une réflectivité de l'ordre de 80 % après laminage (Annexe 1).
Pour la seconde configuration, l'utilisation d'un verre transparent à la longueur d'onde du laser (1,064 µm) a permis d'augmenter l'énergie laser transmise au matériau. De plus, un dépôt de peinture noire en surface du cuivre a réduit sa réflectivité à une valeur estimée à 20 % environ.

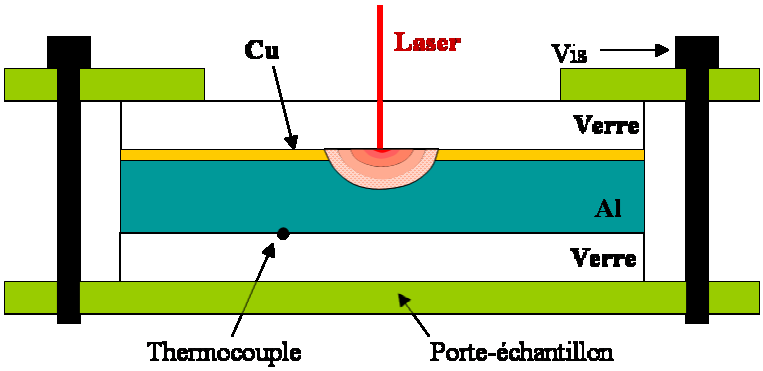


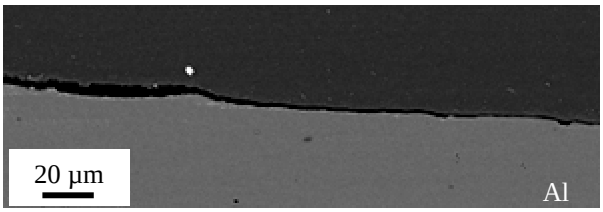
Figure III- 25. Schéma de principe du chauffage par laser

Cette expérience originale de chauffage par laser a été développée avec l'aide de T. Malot, au LALP, afin d'étudier la diffusion du Cu dans l'Al et de modéliser la formation d'intermétalliques lors de la projection plasma. La durée d'impulsion du laser utilisé (10 ms) n'était, en effet, que d'un ordre de grandeur supérieur au temps de diffusion d'une particule de cuivre plasma sur le substrat d'aluminium, estimé à 0,5 ms (§ I.2.2.3.c).

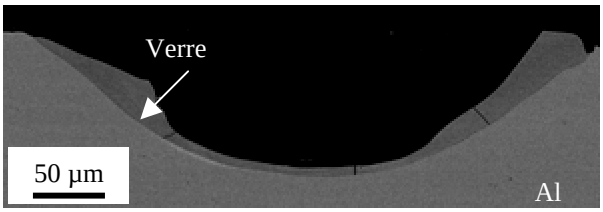
III.2.2. Analyse de la diffusion

III.2.2.1. Types de taches laser

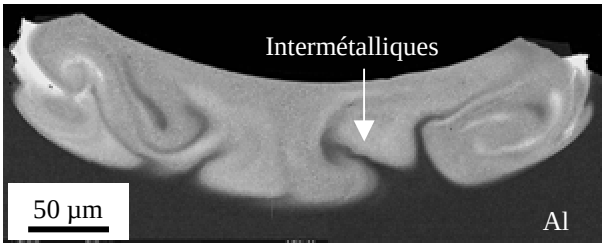
Les zones de diffusion obtenues par chauffage laser ont été observées en coupes transversales, au centre des taches laser. Quatre types de taches ont été mises en évidence (Figure III- 26).



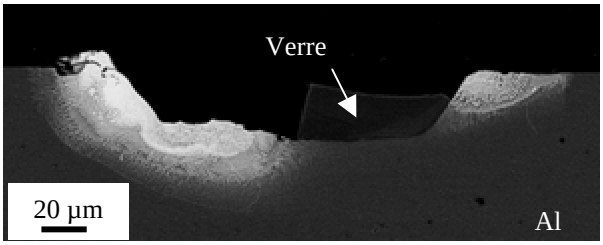
Tache 0 sans cratère



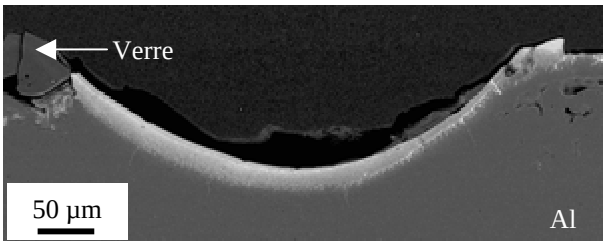
Tache 0 avec cratère



Tache 1



Tache 2



Tache 3

Figure III- 26. Images MEB en coupe des différents types de taches obtenues par chauffage laser de Cu sur Al

Pour chaque type de tache, des analyses à la microsonde ont été réalisées le long des zones de diffusion pour identifier les phases formées (Figure III- 27). Des observations au MEB, en électrons rétrodiffusés ont également été effectuées dans les mêmes conditions, avec des réglages de contraste et de brillance identiques afin de faire correspondre à chaque phase observée une plage de niveaux de gris. Des seuillages successifs, en utilisant le logiciel "Scion" (Chapitre II § III.2.2.3) et en effectuant des moyennes sur 5 taches, ont ainsi permis de déterminer les proportions des phases créées lors des expériences de diffusion (Tableau III- 1).
Les types de taches observées ont donc pu être décrites selon leur morphologie et leur composition. Les taches "0" correspondaient aux tirs laser pour lesquels aucun intermétallique n'est formé. Pour de basses puissances laser, l'aluminium restait lisse, tandis que pour des puissances élevées, un cratère était formé dans l'aluminium. Les taches dites "1" étaient constituées d'eutectique Al-Al_2Cu sur une épaisseur de 90 µm environ, avec des phénomènes de turbulence (Tableau III- 1). Les taches de "type 2" présentaient plusieurs couches d'intermétalliques superposées. Elles étaient successivement de l'Al_4Cu_9, de l'AlCu, de l'Al_2Cu et de l'Al-Al_2Cu en structure eutectique (Figure III- 27). Le type 3 désignait les taches laser pour lesquelles un cratère profond était créé et de l'eutectique ne se formait que sur une épaisseur de 20 µm au plus (Tableau III- 1).
Un peu de verre était souvent adhérent au matériau chauffé après le tir laser.

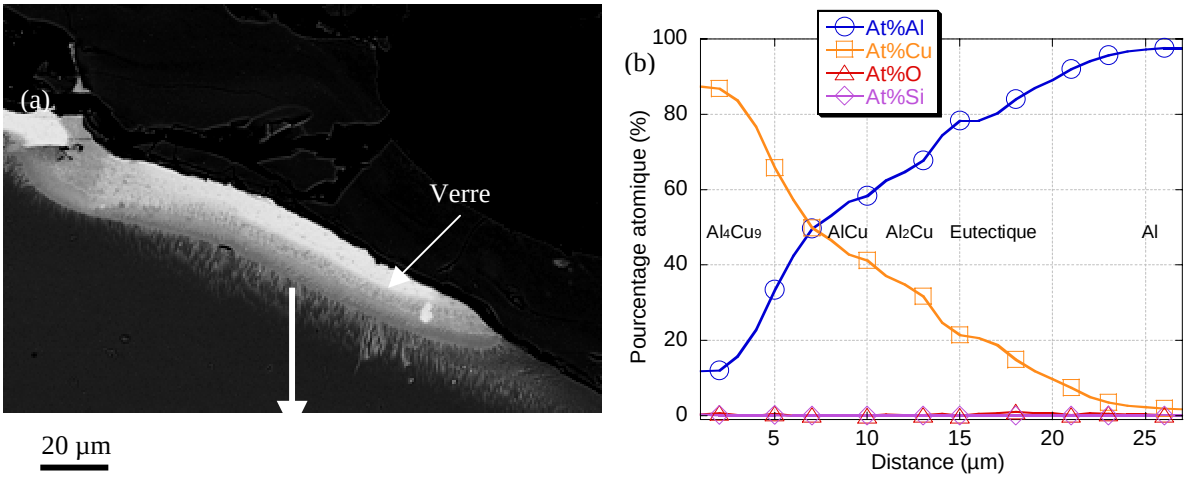


Figure III- 27. (a)Image MEB d'une tache de type 2 et (b) profils X la traversant

	Aire moyenne des intermétalliques (µm²)	***Proportion d'eutectique Al – Al_2Cu (%)***	***Proportion d'Al_2Cu (%)***	***Proportion d'AlCu (%)***	***Proportion d'Al_4Cu_9 (%)***
Tache 1	25 000	89	11	-	-
Tache 2	6 000	65	20	10	5
Tache 3	3 000	93	7	-	-

Tableau III- 1. Analyse quantitative des taches obtenues par chauffage laser

III.2.2.2. Evolution en fonction de la puissance laser déposée

Les deux configurations expérimentales (§ III.2.1) ont été utilisées avec différentes puissances laser et épaisseurs de cuivre. Pour chaque condition, 25 tirs laser ont été réalisés. Les taches ainsi obtenues ont été dénombrées par type (Figure III- 28).

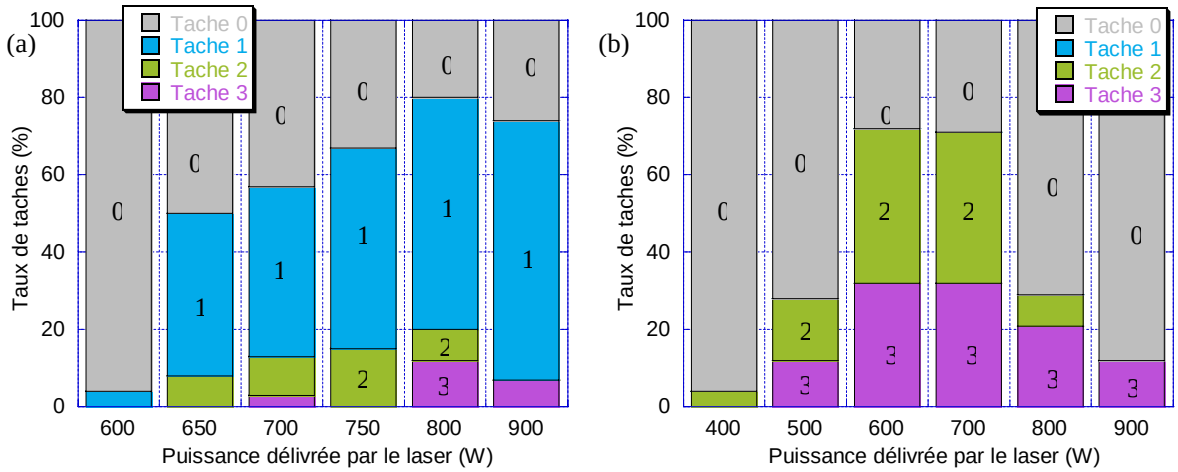


Figure III- 28. Statistique des types de taches obtenus pour une épaisseur de Cu de 20 µm en configuration (a) 1 et (b) en configuration 2 (§ III.2.1)

Dans la première configuration expérimentale, pour laquelle l'énergie laser transmise dans le cuivre a été estimée à 18 % de l'énergie laser délivrée, les taches de type 1 étaient principalement formées. Dans la seconde configuration, pour laquelle le cuivre percevait 80 % de l'énergie fournie par le laser, seules des taches de type 2 et 3 ont été obtenues. Les taches 3 étaient plus fréquentes que les taches 2 à haut flux laser.
De plus, une puissance laser optimale semblait exister pour la formation d'intermétalliques de type 2 et 3. Elle se situait autour de 600 W dans la configuration 2, ce qui correspondait à 480 W effectivement transmis dans le cuivre. Au-delà, le chauffage laser a majoritairement conduit à la formation de cratères dans l'aluminium, sans intermétalliques (Tache 0).
Les résultats de ces comptages sont présentés ici pour du Cu d'épaisseur 20 µm (Figure III-28). Une tendance similaire est constatée pour des feuilles de 10 et 50 µm, avec néanmoins des puissances laser optimales inférieures et supérieures respectivement.

III.2.2.3. Discussion

Les types de taches se rapportent, en fait, à des domaines d'interaction laser-matière donc à des états de températures distincts.
Pour de faibles flux laser, aucun intermétallique n'est formé et la feuille de cuivre ne tient pas sur l'aluminium, ce qui correspond aux taches 0 sans cratère. Ces tirs laser n'élèvent probablement pas la température de la cible de façon suffisante pour entraîner sa fusion et la diffusion à l'état solide est trop lente pour pouvoir créer des liaisons assez fortes (Chapitre I § III.1.3.2). Toutefois, le fait que la feuille de Cu n'adhère pas au substrat lorsqu'aucune phase intermédiaire n'est créée (tache 0) n'est pas représentatif de ce qui se passe aux interfaces projetées plasma sans intermétallique. Le contact entre le Cu et l'Al lors du chauffage par laser n'implique pas, en effet, des pressions équivalentes à celles mises en jeu pendant la projection et le mouillage est donc très différent.
Pour des dépôts d'énergie supérieure, de l'eutectique Al-Al_2Cu est principalement formé. Des taches 1 sont ainsi générées. On peut supposer que la chaleur, engendrée par le laser et propagée par conduction en fronts quasi sphériques (§ III.2.1), mène à la fusion d'une partie de l'aluminium, sans que le cuivre ne soit à l'état liquide à l'interface Cu/Al. Cela est possible compte tenu de la faible température de fusion de l'Al par rapport à celle du Cu (Annexe 1). La couche d'alumine séparant cuivre et aluminium avant chauffage est dégradée par la fusion de l'Al sur lequel elle s'était formée. La température atteinte à l'interface Cu/Al excède ainsi la température de formation de l'eutectique (548 °C) et autorise sa création par diffusion à l'état liquide. L'interface ne présente cependant pas une température suffisante pour permettre l'apparition d'intermétalliques formés à plus haute température. D'autre part, le temps de

diffusion y est suffisant pour engendrer des phénomènes de convection, comme dans les dépôts plasma (Figure III- 6). Les taches laser de type 1 ne sont toutefois pas représentatives des conditions de diffusion aux interfaces Cu projeté plasma /Al. En effet, dans les taches de type 1, le Cu reste solide à l'interface et l'Al devient liquide, alors qu'en projection plasma, du Cu liquide vient en contact avec de l'Al solide.
Les taches laser de type 2 sont générées pour des énergies transmises au cuivre encore plus élevées. La température en surface du cuivre est alors suffisante pour entraîner sa fusion à l'interface Cu/Al (> 1085 °C, sans prendre en compte la surfusion) ainsi que la fusion de l'Al sous-jacent et la formation des intermétalliques (Al, Cu) à hautes températures (notamment l'Al_4Cu_9) en couches superposées. L'interaction du laser incident avec cette couche liquide peut également mener à sa vaporisation partielle et à des phénomènes d'éjection du matériau liquide du fait des pressions engendrées par l'évaporation des matériaux en surface (Chapitre I § II.1) [GAN97] [SEM97]. Une partie du cuivre et de l'aluminium est ainsi expulsée en bord de tache pour former un cratère.
Les taches de type 3 sont celles pour lesquelles la vaporisation est prédominante sur la fusion et des cratères très profonds sont générés. Le cuivre restant ne suffit pas pour former les phases riches en cuivre. Seul de l'eutectique est formé sur une faible épaisseur.
Enfin, pour des flux d'énergie laser trop élevés, une partie de l'aluminium et la totalité du cuivre sont vaporisés et aucun intermétallique n'est plus créé, engendrant les taches 0 avec cratère.
Les mécanismes de formation de ces quatre types de taches laser seront confirmés par simulation numérique (§ III.3).
La dispersion dans la création des différentes taches laser pour un flux d'énergie laser donné peut être attribué à la qualité du contact entre Cu et Al. Le bridage des plaques de verre n'est, en effet, pas parfait et homogène sur toute la surface de l'échantillon. Les mauvais contacts induisent des résistances aux transferts de chaleur entre le cuivre et l'aluminium qui réduisent l'élévation de température et donc les phénomènes de diffusion.

III.2.3. Etude à l'échelle nanométrique des phases intermétalliques

Les expériences de chauffage par laser ont permis de former les phases intermétalliques obtenues après projection plasma, à une plus grande échelle. Elles autorisent l'étude plus approfondie de ces phases impossible à appliquer aux interfaces projetées. Des nanoindentations couplées à de l'imagerie par microscopie à force atomique ont ainsi pu être réalisées au sein des phases Al_4Cu_9, AlCu et Al_2Cu obtenues par chauffage laser (§III.2.1) (Figure III- 29 et Tableau III- 2), après une finition du polissage à l'érosion ionique (Chapitre II § III.1.1.3). Les valeurs de nano-dureté données ont été obtenues par moyenne sur trois mesures. Les duretés des phases Al et Cu coïncident bien avec celles données dans la bibliographie [CHE04] [BEE04]. De plus, les phases intermétalliques sont plus dures que le Cu et l'Al. Elles sont également fragiles car des fissures dues au refroidissement y sont observées après chauffage. La phase Al_4Cu_9 est la plus dure. Les valeurs de microdureté fournies dans la bibliographie vont également dans ce sens [BRO92].
De plus, toutes les phases formées sont colonnaires (Figure III- 29). Les espaces entre les bras primaires sont de l'ordre de 750 nm dans la structure eutectique ce qui donne, d'après un calcul analogue à celui du § I.2.2.3.c, utilisant la relation (III.4), une vitesse de refroidissement de 3.10^4 °C.s^{-1}, soit une vitesse 10 fois inférieure à celle des interfaces plasma.

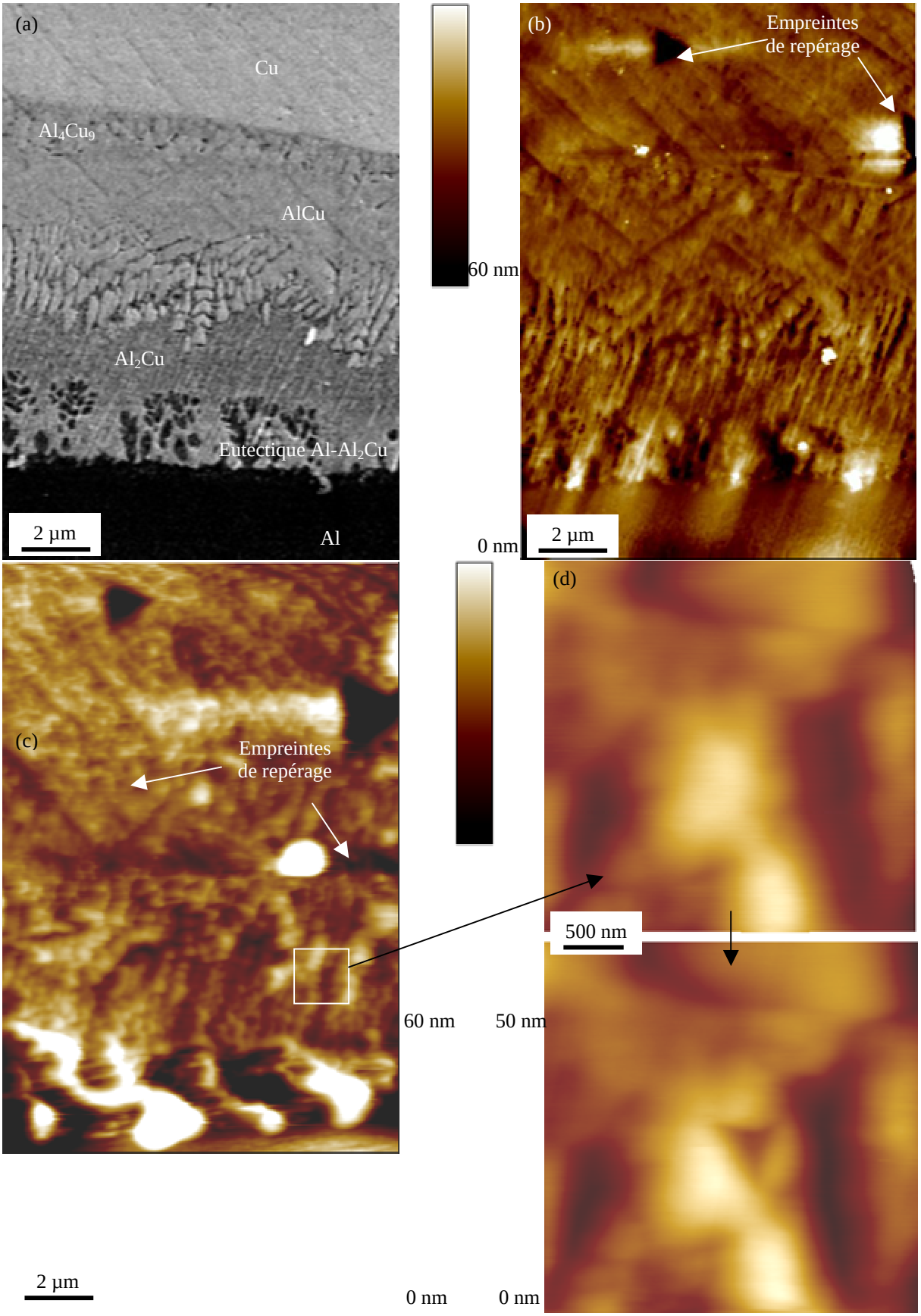


Figure III- 29. (a) Image MEB sans métallisation et en électrons secondaires d'une tache 2 après érosion ionique, (b) images AFM et (c) AFM-Nano correspondantes et (d) exemple de nanoindentation sur AlCu - Images AFM avant et après indentation

III.2.4. Discussion

Les expériences de chauffage par laser ont permis de reproduire les phases intermétalliques obtenues aux interfaces projetées mais à une échelle plus grande.
Les taches laser de type 2 se rapprochent des phénomènes de diffusion à l'état liquide qui ont lieu dans les zones perturbées des interfaces projetées par plasma, même si les vitesses de refroidissement ne sont pas tout à fait équivalentes. Le Cu, l'Al ainsi que les oxydes les séparant initialement sont, en effet, liquéfiés et Al, Cu et O diffusent durant quelques ms.
L'analyse mécanique des composés intermétalliques a montré que ces phases étaient plus dures que le cuivre et l'aluminium purs. En plus de la variation discontinue de composition qu'elles présentent, leur plus grande dureté et leur fragilité leur confère des propriétés mécaniques différentes de celles de la matrice Cu/Al qui est ductile. Les concentrations de contraintes autour des intermétalliques sont ainsi favorisées ce qui confirme leur rôle fragilisant.
De plus, la plus grande dureté des phases Al_4Cu_9 peut expliquer que l'endommagement se propage au sein de ces phases dans le cas d'interfaces traitées thermiquement après projection (Figure III- 17 b).

	Cu	***Al_4Cu_9***	***AlCu***	***Al_2Cu***	***Al pur***
Dureté H (GPa)	4,3 ± 0,1	8,3± 0,2	6,9± 0,2	5,6± 0,3	1 ± 0,3
Charge P_{Max} (µN)	700	700	700	700	400

Tableau III- 2. Valeurs de nanodureté des phases après chauffage laser

III.3. Simulation numérique de thermique et diffusion

III.3.1. Modélisation du problème par éléments finis

Un calcul par éléments finis en utilisant le code "Zebulon" a été réalisé (Chapitre II § IV). Il visait à simuler le champ thermique et la diffusion créés dans les matériaux lors des expériences de chauffage par laser. Les phénomènes d'éjection de liquide engendrés par l'interaction laser-matière ainsi que la solidification n'ont pas été simulés.
Les problèmes de thermique et de diffusion ont fait l'objet de deux calculs distincts menés l'un après l'autre. Les champs thermiques obtenus par la première simulation ont constitué une entrée du calcul de diffusion. Les phénomènes de diffusion n'ont cependant pas influé, en retour, sur la simulation thermique du problème. Les compositions des matériaux ont, en effet, été supposées invariantes dans la partie thermique de la simulation.
La structure modélisée est une plaque d'Al de 1 mm d'épaisseur et de 2 mm de large, recouverte d'une feuille de 20 µm. Le problème étant à symétrie cylindrique, une modélisation axisymétrique a été réalisée (Figure III- 30).
Une étude préliminaire approfondie de l'influence de la taille des éléments du maillage et de leur nature (triangle ou quadrangle) a été réalisée. Des éléments quadratiques principalement carrés ont été retenus. Dans le centre de la structure, où les gradients thermiques et de concentrations sont les plus sévères, un raffinement de maillage a été nécessaire. Le maillage ne devait pas, cependant, varier de façon brutale sous peine d'engendrer des aberrations numériques (Figure III- 30).
La condition initiale du calcul de thermique imposait la température de l'ensemble de la structure à 291 K. Les conditions aux limites qui correspondaient à l'irradiation laser ont été simulées par un flux d'énergie constant q_0 appliqué sur un disque de rayon 150 µm au centre de la feuille de Cu, pendant 10 ms (Figure III- 31).

De plus, un flux convectif avec une couche d'air entre le matériau et la plaque de verre a été appliqué sur tous les bords de la structure ainsi que sur le disque où le dépôt d'énergie était réalisé, une fois le chargement terminé. Ce flux convectif s'exprime :

$$q = \xi\ (T - T_0) \qquad \text{(III.7)}$$

avec q le flux de chaleur apporté par convection

ξ le coefficient thermique de convection

T_0 la température extérieure.

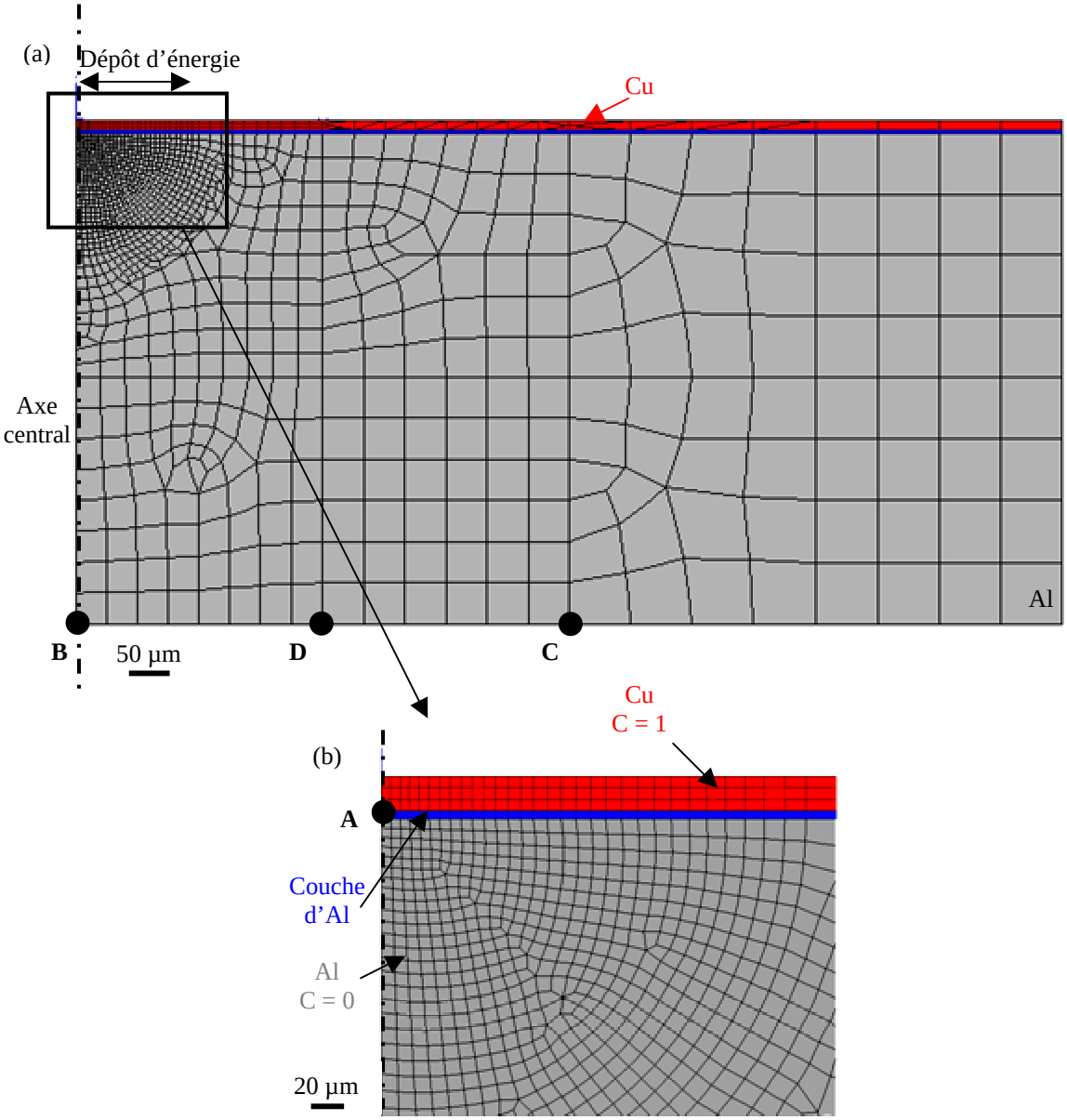


Figure III- 30. Maillage de la structure axisymétrique, conditions aux limites et points de mesure

Quel que soit le coefficient de convection considéré, cette condition aux limites ne modifiait pas la variation de température dans la structure durant l'expérience de chauffage par laser, soit pendant 50 ms. La convection est, en effet, un phénomène trop lent pour pouvoir influer sur des temps si courts. Le refroidissement de la structure par conduction avec les plaques de verre a été négligé dans ce calcul. La température de l'ensemble de la structure tendra donc vers une température d'homogénéisation.

Un transfert de chaleur parfait entre cuivre et aluminium a été supposé.

Le changement de phase solide-liquide du problème thermique a été modélisé par une définition par morceaux des conductivités thermiques et des capacités calorifiques à l'état liquide et solide du Cu et de l'Al. Une interpolation entre les deux domaines a été réalisée sur 10 K pour faciliter la convergence numérique (Annexe 1).
Les conditions initiales du calcul de diffusion consistaient à imposer une concentration de "1" sur le Cu et nulle sur l'Al. La discontinuité de composition était assurée par la présence d'une couche d'épaisseur très réduite d'Al à l'interface Cu/Al (Figure III- 30 b). Les conditions aux limites de la simulation ont fixé une concentration constante unité à la surface du cuivre.
L'influence des phénomènes thermiques sur le calcul de diffusion a été assurée par le fait que la température en tous les nœuds du maillage, résultat du calcul de thermique, constituait une entrée du calcul de diffusion, aux temps t = 0,2 - 10,2 - 10,4 et 50 ms de la simulation (Figure III- 31). Le champ de température est ensuite interpolé de façon linéaire entre ces instants.

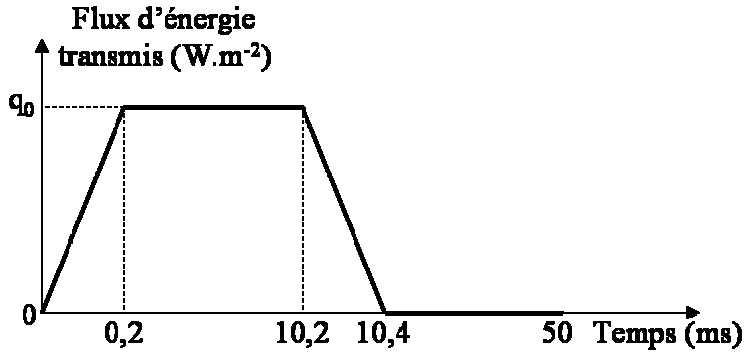


Figure III- 31. Représentation du chargement en énergie en surface de la feuille de Cu avec une échelle de temps non linéaire

Les influences de la température et de la variation de composition sur le calcul de diffusion ont été simulées par la forte dépendance des coefficients de diffusion à la température et à la concentration en Cu. Afin de définir le coefficient de diffusion pour ce problème, la ligne "liquidus" du diagramme (Al, Cu) a été interpolée par une fonction polynomiale (Annexe 1). Le domaine situé sous le liquidus correspondait à un coefficient d'interdiffusion du Cu dans l'Al à l'état solide alors qu'au-dessus, un coefficient de diffusion d'atomes de Cu dans de l'Al liquide a été défini (Chapitre I § III.1). Ces deux coefficients dépendaient de la température, via une loi de type Arrhenius.
Les résolutions des problèmes de thermique et de diffusion ont été réalisées en utilisant l'algorithme de Newton-Raphson modifié, avec un résidu fixé à 0,01 pour chaque pas de temps. Un pas de temps de 0,1 ms a permis une bonne convergence du problème de thermique et de diffusion.
Les simulations décrites dans ce mémoire correspondent à deux valeurs d'énergie laser déposée sur les éléments en surface du cuivre, soit $2{,}8.10^9$ et $1{,}75.10^9$ $W.m^{-2}$. Ces flux correspondent à des énergies laser transmises dans le cuivre à 18 % (dans la première configuration expérimentale) lorsque 1000 W et 700 W respectivement sont délivrés par le laser. Ces deux calculs seront qualifiés de "haut flux" et "bas flux" respectivement dans la suite de ce chapitre.
Des relevés de température et/ou de concentration ont été réalisés le long de l'axe central, au centre de l'interface Cu/Al (au point A), en surface du substrat dans l'alignement avec le centre de la tache (point B) et décentré de 1 et 0,5 mm de l'axe (point C et D) (Figure III- 30).

III.3.2. Champ thermique

Le calcul thermique simulé a montré l'évolution de la température en ondes quasi sphériques autour de la tache focale. La détermination des champs thermiques en fin de chargement laser

a permis de connaître les températures maximales atteintes par la structure selon l'énergie déposée en surface du cuivre (Figure III- 32 a et b).

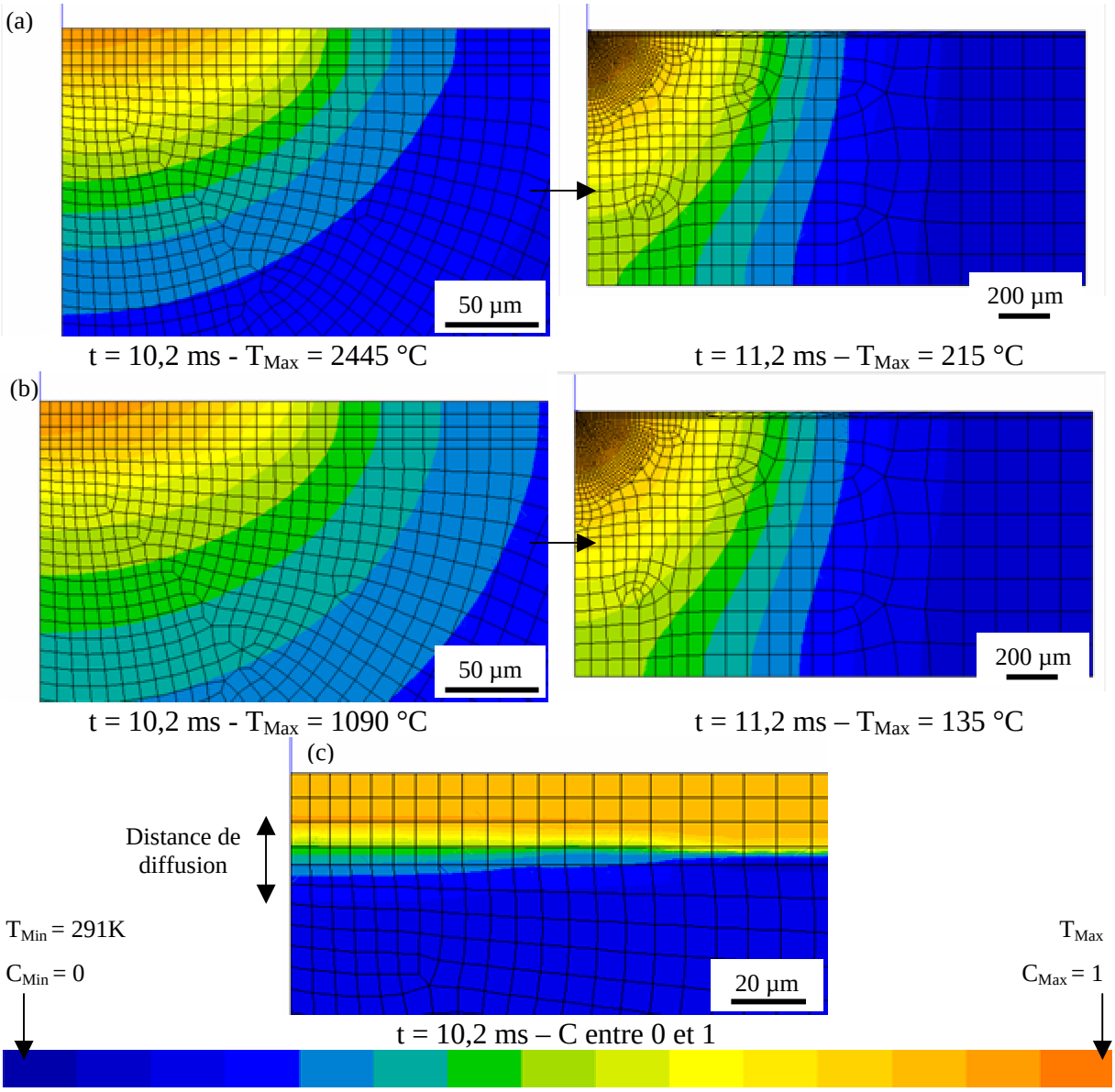


Figure III- 32. Champs thermiques (a) à "haut flux" et (b) à "bas flux" et (c) champs de concentration en Cu après un chargement thermique à "bas flux"

Le calcul numérique à "bas flux" a été réalisé pour qu'une fusion de l'extrême surface du cuivre seulement soit simulée. Le cuivre à l'interface restait à l'état solide tandis que l'aluminium sous-jacent était liquéfié sur 80 µm environ (Figure III- 32 b et Figure III- 33). L'interaction menant aux taches de type 1 se trouve par conséquent ainsi simulée (Figure III- 32 c).

La simulation à "haut flux" correspondait à une température en surface de cuivre très proche mais inférieure à la température de vaporisation du cuivre (Figure III- 32 a et Figure III- 33). La vaporisation n'étant pas simulée, cette condition se rapprochait au mieux des conditions de formation des taches de type 2 pour lesquelles du cuivre et de l'aluminium liquide sont éjectés.

Les températures de tous les nœuds de la structure aux temps longs étaient de 75 et 55 °C pour des hauts et "bas flux" d'énergie laser respectivement. Elles correspondaient à la température d'homogénéisation de l'énergie déposée (Figure III- 34 a).
Les deux simulations, à "haut" et "bas flux", ont conduit à des vitesses de refroidissement à l'interface Cu/Al de 10^6 °C.s^{-1} (au centre de la tache laser) (Figure III- 34 b). Sa valeur a permis de valider l'hypothèse appliquée dans ces calculs qui consiste à négliger les conditions de bord simulant le refroidissement, sur les courts temps d'interaction Cu/Al.

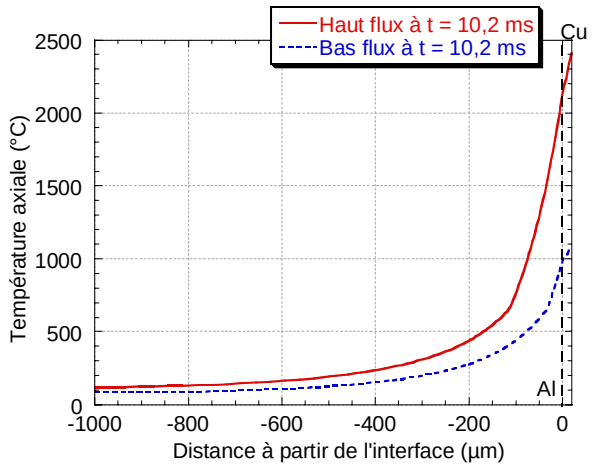


Figure III- 33. Evolution de la température sur l'axe central en fonction de la distance à l'interface à t = 10,2 ms

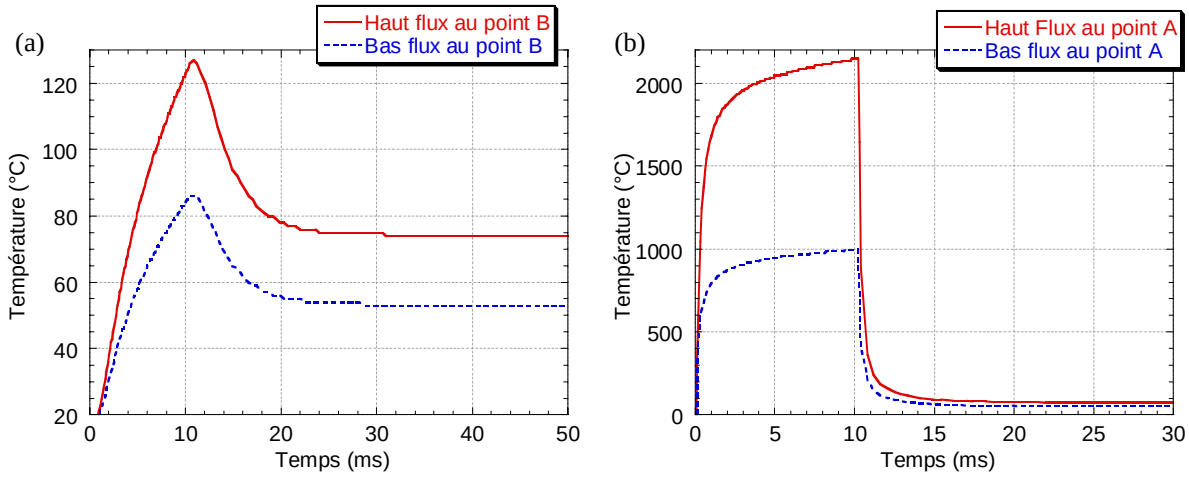


Figure III- 34. Profils de température (a) au point B et (b) au point A

Un thermocouple en contact avec la face arrière de l'Al a permis de recaler les résultats du calcul de thermique (Figure III- 25). Le positionnement du thermocouple sur l'axe central de la tache focale de 300 µm de diamètre a été très délicat. Par conséquent, le thermocouple a été placé au centre de la plaque et des tirs laser ont été réalisés à des intervalles de distance constants, en quadrillant la zone autour du thermocouple. Les profils de température ont été enregistrés pour chaque tir laser. Des profils similaires ont été obtenus pour certains tirs, assurant ainsi que le thermocouple se trouvait bien à équidistance des différents tirs laser.
Ces expériences ont permis l'acquisition de la température à 0,5 mm environ de l'axe central de la tache laser, sur la surface du substrat (point D en Figure III- 30), pour des conditions laser correspondant aux simulations à "haut flux" (Figure III- 35). Le profil de température

obtenu par simulation à "haut flux" à 1 mm de l'axe, au point C, suit bien l'allure de la montée en température de cette mesure expérimentale.
Compte tenu de la taille du thermocouple (Ø 300 µm) et de l'erreur commise sur la mesure de température lorsque le thermocouple n'est pas soudé au matériau sondé, le profil de température expérimental, à 0,5 mm de l'axe de la tache focale, peut être considéré comme représentatif de la température calculée, décentrée de 1 mm de la tache focale (à 0,2 mm près).
Au-delà de 30 ms, le refroidissement n'a toutefois pas été simulé de façon satisfaisante. Le contact avec la plaque de verre doit être pris en compte à partir de ce temps. Néanmoins, négliger le refroidissement en bord de structure est acceptable sur le domaine transitoire, donc sur la durée du tir laser et jusqu'au refroidissement de la structure en deçà de 100 °C (Figure III- 34).

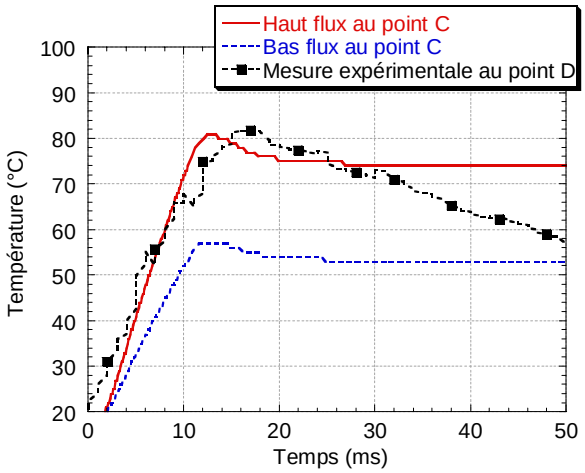


Figure III- 35. Profils de température au point C simulés et expérimental

III.3.3. Diffusion

Les profils de diffusion obtenus par simulation ne sont pas directement exploitables. En effet, ils ne rendent compte que de l'état du matériau après chargement, sans modéliser la solidification. Par conséquent, seules les épaisseurs de diffusion sont interprétables.

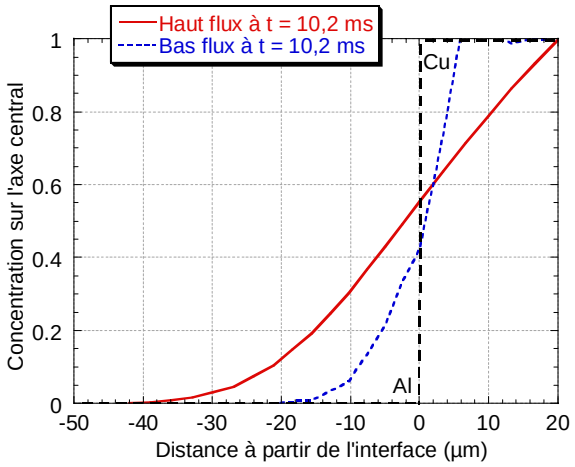


Figure III- 36. Evolution de la concentration (entre 0 et 1) sur l'axe à t = 10,2 ms

Les simulations à "bas flux" ont conduit à des distances de diffusion de 25 µm environ (Figure III- 36). Les calculs sous-estiment donc la diffusion lors du chauffage par laser. Les

taches 1, qui correspondent aux conditions simulées, avaient, en effet, une épaisseur de 80 µm environ (Figure III- 26 Tache 1).
D'autre part, la distance de diffusion pour les simulations à "haut flux" (Figure III- 36) surestimait nécessairement celle qui a été observée métallographiquement car les phénomènes d'éjection de liquide, qui n'ont pas été simulés, ne sont plus négligeables, comme ils peuvent l'être à "bas flux". A "haut flux", l'ensemble du Cu et une épaisseur de 150 µm d'Al ont été liquéfiés (Figure III- 33).
En outre, des calculs de diffusion à l'état solide ont abouti à des épaisseurs de diffusion inférieures au micromètre. Cela confirme la prédominance de la diffusion à l'état liquide lors de la formation des intermétalliques.

III.3.4. Discussion

Les conditions thermiques supposées être à l'origine de la formation des différents types de taches par chauffage laser (§ III.2) ont été confirmées par les simulations numériques.
La montée en température de la surface de la plaque d'Al a été recalée sur des mesures de température en face arrière à "haut flux". Sur le même modèle, des simulations à "bas flux" ont montré que le chauffage par laser pouvait entraîner la liquéfaction de l'aluminium sur 80 µm environ sans que le cuivre passe à l'état liquide à l'interface. Les champs thermiques correspondant aux taches 1 ont donc pu être simulés.
La vitesse de refroidissement obtenue durant l'expérience de chauffage par laser est inférieure à celle simulée. Cela peut être attribué à la restitution de la chaleur latente de fusion durant la solidification qui n'a pas été prise en compte dans la simulation.
De plus, les épaisseurs de diffusion obtenues par simulation numérique des taches 1, à "bas flux", sont sous-estimées. Les phénomènes de turbulence qui ont lieu dans ces conditions (Figure III- 26 Tache 1), mais qui ne sont pas pris en compte dans la simulation numérique, accélèrent la diffusion.

IV. CONCLUSION

IV.1. Sensibilité de l'essai d'adhérence par choc laser

Cette étude a montré que l'essai d'adhérence par choc laser pouvait être appliqué à des dépôts plasma présentant des interfaces de microstructures complexes. Des pré- et post-traitements thermiques ont permis d'aboutir à des interfaces comportant des caractéristiques métallurgiques différentes. L'essai d'adhérence par choc laser s'est avéré particulièrement approprié pour mettre en évidence ces variations de propriétés aux interfaces. L'essai LASAT, de par son caractère local, est sensible aux caractéristiques très fines de l'interface.
L'influence sur l'adhérence des revêtements Cu/Al d'intermétalliques de 2 µm d'épaisseur et de 150 µm de diamètre, dispersés à l'interface, a ainsi pu être déterminée. L'effet d'une pré-fissuration présentant des longueurs moyennes de quelques dizaines de micromètres, sur l'adhérence des dépôts a également pu être estimé.

IV.2. Mécanisme d'adhérence aux interfaces Cu projeté par plasma sur Al

Les interfaces Cu APS /Al post-projection ont été observées à des échelles très fines. Des mécanismes phénoménologiques d'adhérence ont pu en être déduits.

Trois types d'interaction ont pu être distingués à l'interface.

- Le type d'interaction le plus fréquent aux interfaces Cu projeté /Al conduit à la formation d'une bande de diffusion de 20 à 100 nm d'épaisseur où les teneurs en Cu et en Al varient continûment sur une zone riche en oxygène. Ce type d'interface est généré par l'étalement de particules de Cu, éventuellement oxydées en surface, sur le film d'alumine qui recouvre le substrat avant projection (§ I.2.1). Des phénomènes d'interdiffusion à l'état solide des trois éléments Cu, Al et O et la création de composés ternaires $CuAlO_2$ et $CuAl_2O_4$ ductiles de quelques nm d'épaisseur produisent des liaisons fortes qui favorisent l'adhérence des revêtements (§ II.5).
- D'autre part, des interfaces non résistantes présentant des pré-fissures sont formées lorsque les températures du Cu et de l'Al sont insuffisantes pour permettre des liaisons par diffusion assez fortes pour résister à la contraction de la particule lors de son refroidissement (§ I.2.3). La présence de ces pré-fissures est préjudiciable à l'adhérence des dépôts (§ II.2).
- Un dernier type d'interaction entre particules de Cu et Al occasionne la fusion locale du substrat. Lorsque les températures du Cu et surtout de l'Al sont suffisantes pour fondre la couche d'Al_2O_3, de la diffusion à l'état liquide de Cu dans l'Al a lieu durant quelques ms. Elle entraîne la formation de nombreux intermétalliques Cu/Al sur une épaisseur de 2 µm environ (§ I.2.2). La taille de ces phases semble être suffisante pour constituer un défaut dans le matériau et être à l'origine de concentrations de contraintes (§ II.3). De plus, des expériences de chauffage par laser ont permis de reproduire et d'étudier les intermétalliques formés aux interfaces projetées plasma (§ III.2). La dureté et la fragilité de ces phases en font des sites préférentiels d'amorçage de rupture (§ III.2.3). Le couplage des expériences de chauffage par laser avec des simulations numériques a, en outre, confirmé que la formation des intermétalliques nécessitait un passage à l'état liquide du cuivre et de l'aluminium en contact (§ III.3).

IV.3. Rôle de la température du substrat en première passe de projection

La température maximale du substrat en première passe de projection est un paramètre crucial pour l'adhérence des revêtements de Cu projetés par plasma sur Al. La quantification des intermétalliques a montré l'existence d'une température de substrat optimale pour former le moins d'intermétalliques possible à l'interface (§ I.3.3.1). Elle se trouve aux environs de 260 °C pour les conditions de projection choisies (Figure III- 14).

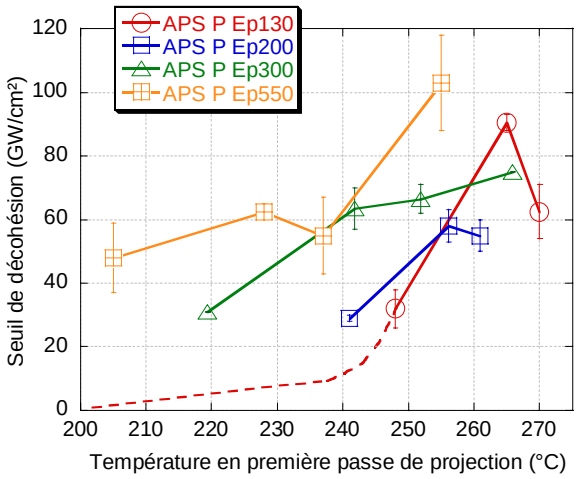


Figure III- 37. Evolution du seuil de décohésion en fonction de la température du substrat maximale en première passe de projection

En outre, à cette température, les zones pré-fissurées sont peu étendues et peu fréquentes à l'interface (Figure III- 13). Par conséquent, cette température peut constituer une température optimale pour l'adhérence des dépôts. L'évolution des seuils de décohésion en fonction de la température du substrat en première passe de projection, le confirme (Figure III- 37). Des échantillons de Cu projeté sur de l'Al à basse température (APS P T155 et T220 Ep130) n'ont pas été éprouvés par choc laser tant les pré-fissures aux interfaces étaient nombreuses et étendues (elles représentaient respectivement 80 et 60 % de l'interface).
Une tendance pour l'évolution de l'adhérence des revêtements de Cu APS/Al peut être déduite des résultats de ce chapitre (Figure III- 38).

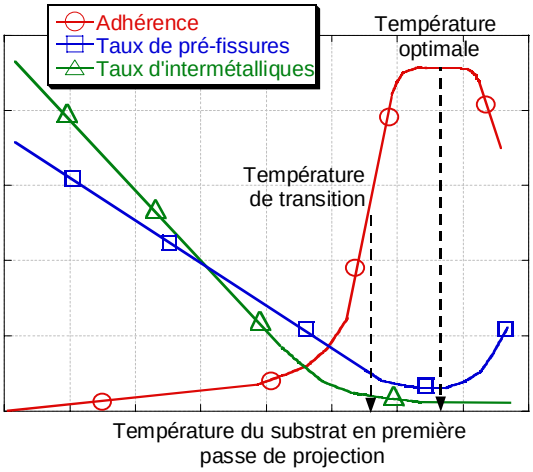


Figure III- 38. Evolution des proportions de pré-fissures et d'intermétalliques à l'interface et de l'adhérence des dépôts de Cu, en fonction de la température du substrat

Pour de basses températures de substrat en première passe de projection, la pré-fissuration est fréquente (§ I.3.1.1) et l'adhérence des revêtements semble dépendre principalement de leur proportion (§ II.2). Une augmentation de la température du substrat améliore le mouillage du Cu sur l'Al_2O_3, favorise la diffusion à travers l'oxyde (§ I.2.1.2) et le nombre de pré-fissures diminue (Figure III- 38). Un préchauffage des substrats à des températures élevées peut également diminuer l'hydratation des oxydes de surface [CAR90] et conduire à une meilleure adhérence des revêtements [PER03].
Parallèlement, préchauffer l'aluminium à des températures élevées et/ou pendant de longues durées conduit à la formation d'oxydes épais en surface. Ils constituent des barrières pour les transferts de chaleur et de matière, rendant ainsi la formation d'intermétalliques plus difficile (Figure III- 38).
Une diminution conjointe des pré-fissures et des intermétalliques permet un accroissement de l'adhérence des revêtements, pour une température de substrat dite "de transition" (Figure III- 38). L'adhérence atteint ensuite sa valeur optimale avant de décroître pour des températures supérieures, pour lesquelles les phases intermétalliques deviennent prédominantes (§ I.3.3.2). Or à ces températures élevées, la proportion de phases intermédiaires à l'interface croît avec la température du substrat. L'élévation de la température de l'aluminium prend le pas sur l'épaississement du film d'alumine pour la formation des intermétalliques (Figure III- 38).
Lors de la projection de Cu par plasma sur Al, les oxydes en surface de l'aluminium, formés par passivation, ou en surface de la particule de cuivre, dus à l'oxydation en vol, ne sont, par conséquent, pas néfastes pour l'adhérence des revêtements. Ils s'opposent à la fusion superficielle du substrat et à la formation de composés intermédiaires (Al, Cu) qui fragilisent l'interface.

CHAPITRE IV
INTERACTIONS DE COURTE DUREE

SOMMAIRE

I. INTERFACES DE DEPOTS DE CUIVRE PROJETES PAR COLD SPRAY SUR DE L'ALUMINIUM 134

I.1. Microstructure des substrats et de la poudre avant projection 134
I.1.1. Substrats 134
I.1.2. Microstructure de la poudre de cuivre 135

I.2. Analyse microstructurale des revêtements de cuivre par cold spray 135
I.2.1. Rugosité des interfaces 135
I.2.2. Porosité des revêtements 136
I.2.3. Dureté du substrat et du dépôt après projection 136

I.3. Etude de l'impact de particules de cuivre isolées 138
I.3.1. Projection de particules élémentaires 138
I.3.2. Déformation du Cu et de l'Al à l'interface 139

I.4. Etude des interfaces obtenues par projection cold spray 139
I.4.1. Interfaces Cu/Al 140
I.4.2. Interfaces Cu/Cu 147

I.5. Conclusion 149

II. MODELISATION DYNAMIQUE DES ASPECTS MECANIQUES DE LA PROJECTION 150

II.1. Simulation de l'impact à haute vitesse 150
II.1.1. Formulation utilisée 150
II.1.2. Déformation des matériaux 152
II.1.3. Temps d'interaction 153
II.1.4. Température à l'interface 153
II.1.5. Discussion 154

II.2. Expérience de placage dynamique par laser 156
II.2.1. Principe de l'expérience 156
II.2.2. Métallurgie du placage dynamique 158
II.2.3. Simulation numérique du placage dynamique 159
II.2.4. Discussion 159

III. SEUIL D'ADHERENCE DES PARTICULES COLD SPRAY AU SUBSTRAT ET DES PARTICULES ENTRE ELLES 163

III.1. Résistance des interfaces Cu/Al et Cu/Cu 163

III.2. Seuils d'adhérence en contrainte 165

III.3. Comparaison avec un revêtement projeté par plasma 166

III.4. Discussion 167

IV. CONCLUSION 167

IV.1. Adhérence métallurgique 167

IV.2. Interfaces Cu/Al 168
IV.2.1. Rôle des intermétalliques 168
IV.2.2. Rôle de l'oxydation 168
IV.2.3. Liquéfaction et solidification aux interfaces Cu/Al 168

IV.3. Interfaces Cu/Cu 169

IV.4. Autres mécanismes d'adhérence 169

IV.5. Conclusion 169

Lors de l'élaboration de dépôts par projection "froide" ou "cold spray", les particules entrent en collision avec le substrat à l'état solide, à des vitesses bien supérieures à celles du matériau projeté par plasma (entre 3 et 8 fois plus rapides). On se place donc dans des régimes d'interaction particule/substrat différents, supposant des temps d'interaction très courts entre le cuivre projeté et le substrat d'aluminium.

Dans le cas de la projection par cold spray, le temps d'interaction peut être défini comme le temps entre le premier contact de la particule avec le substrat et le dernier contact avant le rebond de la particule, si celle-ci n'est pas adhérente au substrat, ce substrat pouvant être l'aluminium ou le cuivre déjà déposé. Cette signification du temps d'interaction sera implicitement celle adoptée dès qu'il s'agira de projection par cold spray.

Des temps d'interaction courts supposent des phénomènes très localisés, concernant des zones très minces de l'interface. Dans ce chapitre, l'étude de particules isolées, projetées sur de l'Al, ainsi que l'analyse des interfaces Cu/Al et Cu/Cu aux échelles micro- et nanométriques (§ I.4) ont permis de dégager des mécanismes d'adhérence des dépôts cold spray au substrat et des particules de cuivre entre elles (§ IV).
De plus, afin de mieux comprendre les mécanismes d'adhérence des particules sur le substrat, l'élévation de température lors de l'impact d'une particule de cuivre solide sur un substrat d'aluminium a été simulée numériquement (§ II.1).
Les caractéristiques métallurgiques des interfaces cold spray ont également été modélisées par des expériences de placage dynamique par laser, menées dans des conditions proches de celles de la projection (§ II.2). Elles ont permis de confirmer les phénomènes prépondérants pour l'adhérence qui ont été suggérés après l'analyse des interfaces.
Des substrats d'aluminium 2017 (noté Al 2017) et d'aluminium pur (noté Al pur) ont été utilisés dans ce chapitre. Le symbole 'Al' est un terme générique pour désigner ces deux types de matériaux, sans plus de précision.

I. INTERFACES DE DEPOTS DE CUIVRE PROJETES PAR COLD SPRAY SUR DE L'ALUMINIUM

La première étape de l'étude des interfaces consiste à analyser la microstructure des matériaux de base qui ont été utilisés lors de la projection (§ I.1). Cette analyse est essentielle pour discerner les propriétés initiales des matériaux de celles résultant de la projection. Une étude métallographique des dépôts est ensuite réalisée (§ I.2), en insistant sur les paramètres qui vont influer sur le déroulement de l'essai d'adhérence par choc laser via la propagation des ondes de choc (porosité, rugosité…) et sur les niveaux d'adhérence des revêtements (dureté, déformation …). La collision de particules isolées sur le substrat a été étudiée afin de mieux comprendre les phénomènes élémentaires qui ont lieu pendant la projection cold spray (§ I.3). Les interfaces Cu/Al et Cu/Cu ont enfin été examinées à des échelles très fines (§ I.4) pour mettre en évidence des mécanismes d'adhérence.

I.1. Microstructure des substrats et de la poudre avant projection

La microstructure du substrat, comme sa composition et sa dureté sont susceptibles d'influer sur les mécanismes d'adhérence des dépôts projetés par cold spray (Chapitre II § I).

I.1.1. Substrats

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adhérence, des revêtements de cuivre cold spray sur de l'aluminium allié 2017 et sur de l'aluminium pur ont été élaborés.

I.1.1.1. Microstructure

La structure de l'aluminium pur utilisé était très différente de celle de l'Al 2017 (Chapitre III § I.3). La taille moyenne des grains de l'Al 2017, suffisamment loin de l'interface Cu/Al, était de 30 µm environ et leur forme était allongée (Figure IV- 1 a) alors que l'Al pur présentait des grains quasiment équiaxes ayant un diamètre approchant le micron (Figure IV- 1 b).

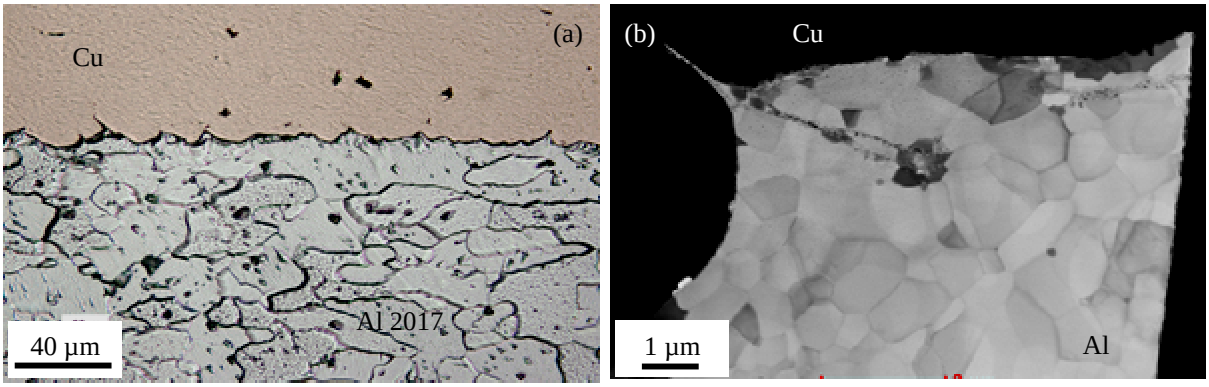


Figure IV- 1. (a) Cliché optique de l'échantillon CS P Ep300 Al2017[1] après attaque "Kroll" (b) Image MET en fond clair d'une lame mince de l'échantillon CS P Ep300 Al préparée par FIB

[1] Se reporter au Tableau II- 7 pour la signification des références des échantillons de l'étude.

I.1.1.2. Dureté

L'aluminium pur présentait une dureté bien moindre que celle de l'Al 2017, soit 40 et 140 HV_{100} respectivement.

I.1.2. Microstructure de la poudre de cuivre

Les particules de poudre de cuivre utilisées pour les projections cold spray ont été observées en coupe. Une attaque chimique (Annexe 2) a été nécessaire pour révéler une partie de la microstructure et limiter les effets de "beurrage" lors du polissage. Des joints, plus sensibles à l'attaque, ont été décelés. Ils constituent classiquement les surfaces de rencontre de différents fronts de solidification correspondant à divers sites de germination dans une même particule, après atomisation (Figure IV- 2) (Chapitre II § I.1) [GER94].

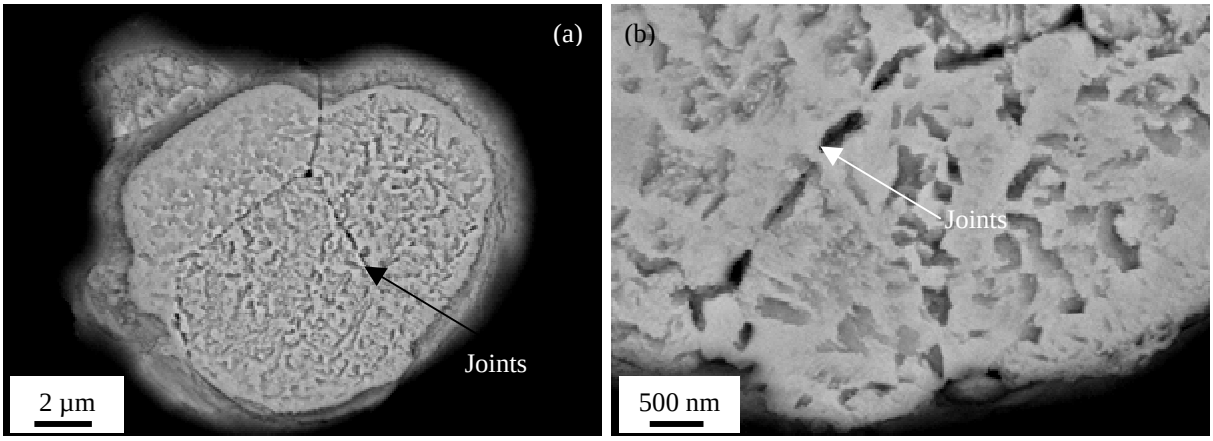


Figure IV- 2. Images MEB en BSE de particules de poudre de Cu, après attaque "Keller"

I.2. Analyse microstructurale des revêtements de cuivre par cold spray

I.2.1. Rugosité des interfaces

Les projections de Cu par cold spray ont été réalisées sur des substrats d'aluminium, pur ou allié, qui ont été polis "miroir" avant d'être revêtus. L'observation des interfaces Cu/Al à relativement faible grandissement (Figure IV- 3) a montré que les interfaces réalisées présentaient une rugosité élevée après projection (relativement à celle des interfaces APS).

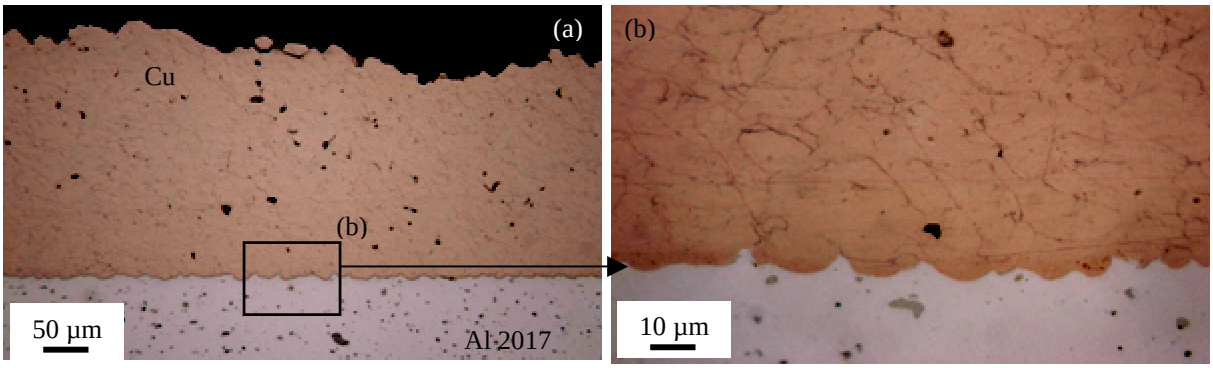


Figure IV- 3. Clichés optiques de l'échantillon CS P Ep300 Al2017

La rugosité d'interface, mesurée par analyse d'image sur des coupes transverses après projection sur de l'Al 2017, correspondait aux paramètres suivants :

Ra* = 1,3 µm, Rt* = 7,1 µm et Rz* = 4,3 µm (Chapitre II § III.2.2.2).

Ces interfaces pouvaient être considérées comme périodiques de période moyenne 15,5 µm (Figure IV- 3), ce qui correspondait à la taille moyenne des particules incidentes, et d'amplitude la valeur du Rz, soit l'enfoncement des particules de cuivre solides (Figure IV- 4). La morphologie des interfaces cold spray était donc issue de l'incrustation des particules de cuivre dans le substrat et de la déformation plastique des matériaux en contact.

La projection de cuivre cold spray sur de l'aluminium pur a conduit à une rugosité supérieure :

Ra* = 2,9 µm, Rt* = 17,5 µm et Rz* = 12,5 µm (Figure IV- 4).

Les particules de cuivre se sont donc plus facilement incrustées dans l'Al pur, qui a une dureté moindre que l'Al 2017 (§ I.3.1). La période des interfaces Cu /Al pur était de 20 µm environ.

La rugosité de surface des revêtements de Cu cold spray était de l'ordre de :

Ra* = 8 µm, Rt* = 50 µm, Rz* = 60 µm.

Elle a été délicate à déterminer du fait de la délamination des dernières particules déposées (Figure IV- 3).

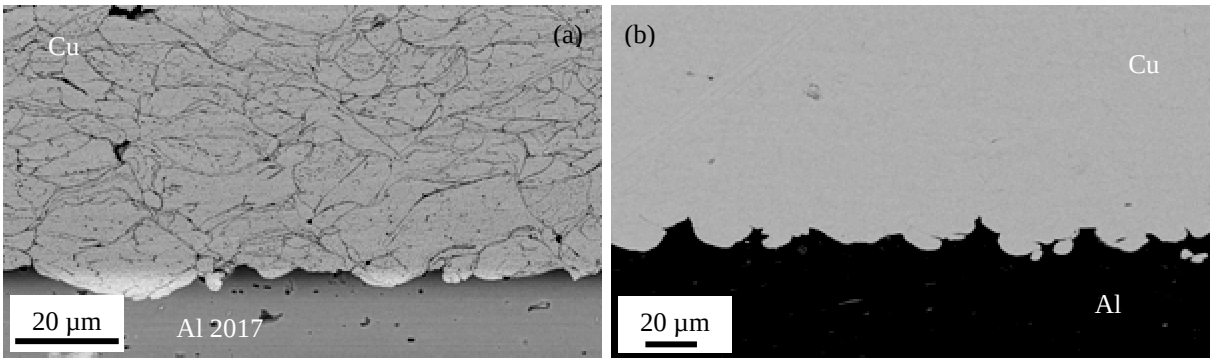


Figure IV- 4. Image MEB en coupe de l'échantillon (a) CS P Ep300 Al2017 après attaque "acide sulfurique" (Annexe 2) et (b) CS P Ep300 Al sans attaque

I.2.2. Porosité des revêtements

Les revêtements de cuivre cold spray présentaient une porosité très limitée, si on la compare à celle des dépôts plasma. Des mesures par analyse d'image ont permis de déterminer une porosité moyenne de 0,5 %.

I.2.3. Dureté du substrat et du dépôt après projection

Des perturbations des réseaux cristallins dues à la grande déformation des matériaux durant la projection ont pu être mises en évidence. Une densité élevée de dislocations et de glissements a, en effet, été observée dans les particules au voisinage de l'interface dépôt/substrat (Figure IV- 5 a) et à l'intérieur du revêtement (Figure IV- 5 c). Les dislocations ont pu parfois s'aligner en murs pour conduire à une recristallisation du cuivre (Figure IV- 5 d). La recristallisation de l'aluminium près de l'interface a également été constatée (Figure IV- 5 b).

Du fait de la déformation lors de la projection, Cu et Al ont été écrouis et leur dureté s'est trouvée accrue (Figure IV- 6). La dureté de la poudre de cuivre initiale était, en effet, de 105 HV_{15} et celle du dépôt de 160 HV_{15} en moyenne. Le substrat a également été écroui sur une zone de 300 µm d'épaisseur environ, sous l'interface. Aucune mesure de microdureté n'a toutefois été effectuée sur les derniers empilements du dépôt car les particules y étaient souvent peu adhérentes (Figure IV- 3 et Figure IV- 6).

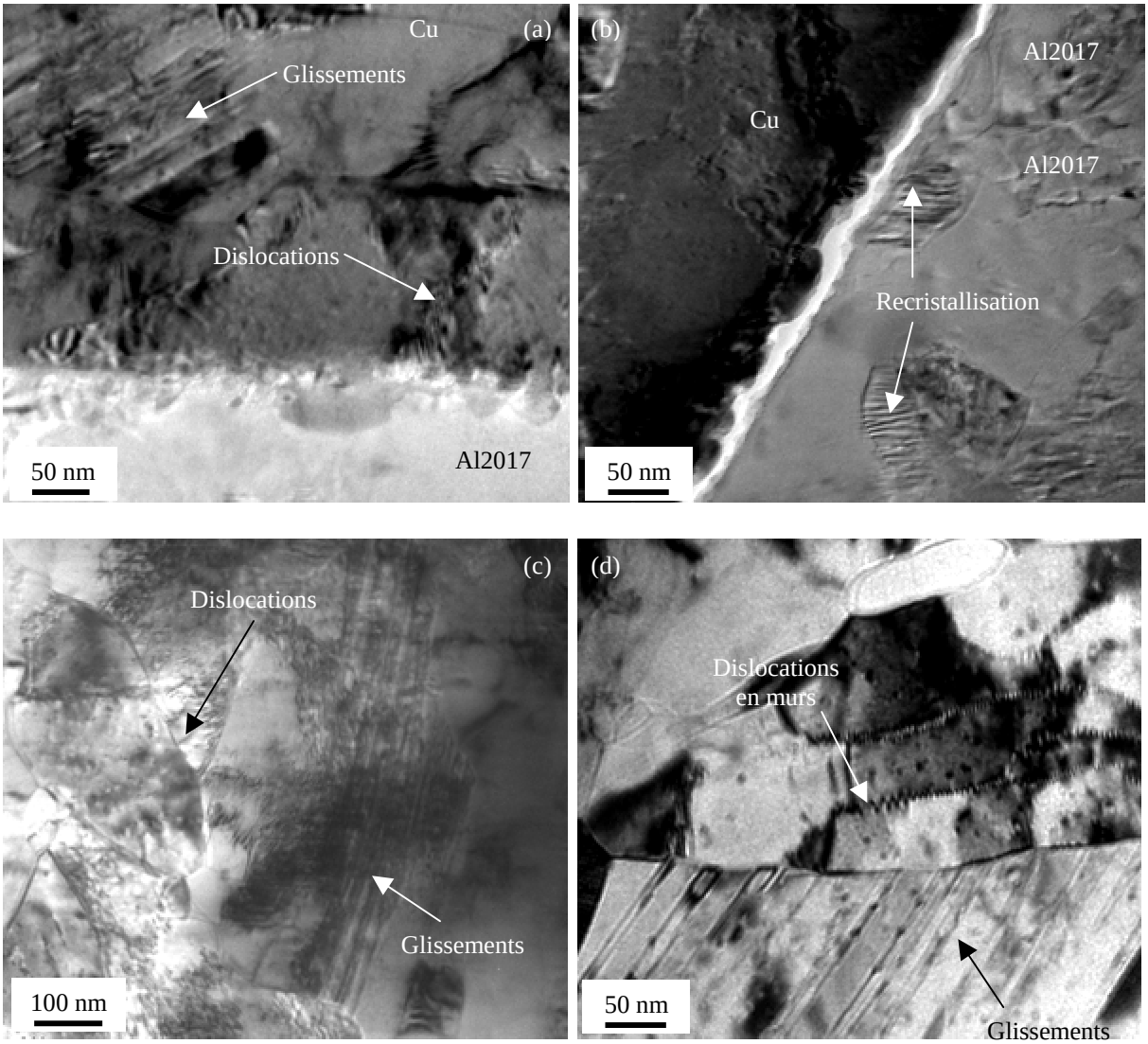


Figure IV- 5. Images STEM (a) (b) d'une interface CS P Ep300 Al2017 et (c) (d) d'un dépôt de cuivre cold spray en transmission

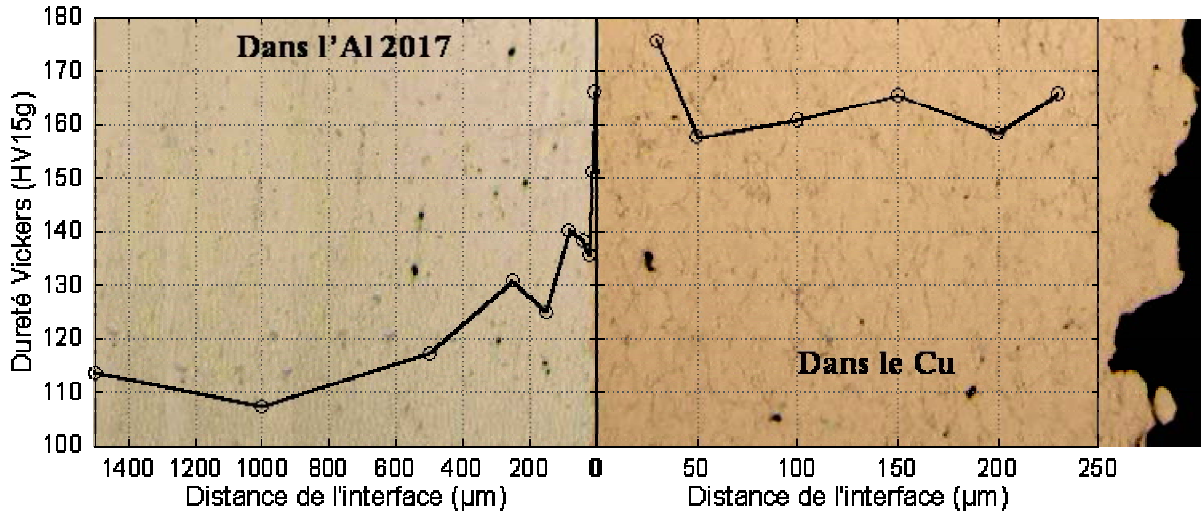


Figure IV- 6. Profil de microdureté le long de l'interface Cu/Al de l'échantillon CS P Ep300 Al2017

Si les interfaces créées par le procédé cold spray sont observées à faible grandissement (Figure IV- 4), la cohésion des revêtements par cold spray semble pouvoir être expliquée par l'ancrage des particules de cuivre sur le substrat et entre elles. Le procédé augmente considérablement la surface de contact entre Cu et Al en formant une rugosité d'interface.

I.3. Etude de l'impact de particules de cuivre isolées

I.3.1. Projection de particules élémentaires

Afin d'avancer dans la compréhension des mécanismes d'adhérence aux interfaces cold spray, des particules de cuivre isolées ont été recueillies sur des substrats d'Al 2017 préalablement polis "miroir". Pour cela, la vitesse de défilement du canon cold spray a été accrue (Chapitre II § II.2.2). Toutefois, quasiment aucune particule n'adhérait au substrat, la plupart des particules y rebondissaient (Figure IV- 7). Le rendement de cette projection était donc bien inférieur à celui de la projection des dépôts CS P Ep300 Al2017. Pour une vitesse de défilement identique, une projection sur de l'Al pur a permis d'atteindre un meilleur rendement que sur de l'Al 2017 et de récupérer quelques particules élémentaires (Figure IV- 8).

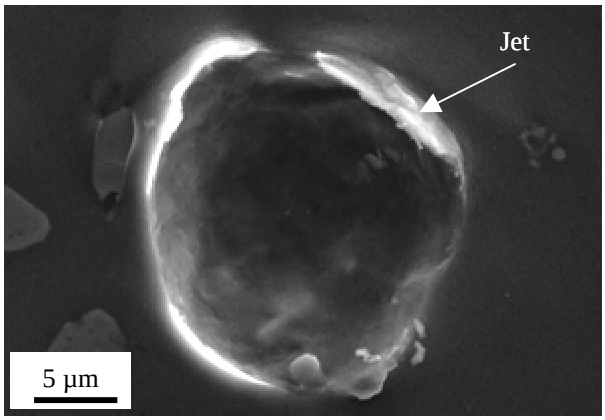


Figure IV- 7. Image MEB d'une empreinte de particule non adhérente de cuivre cold spray sur Al 2017

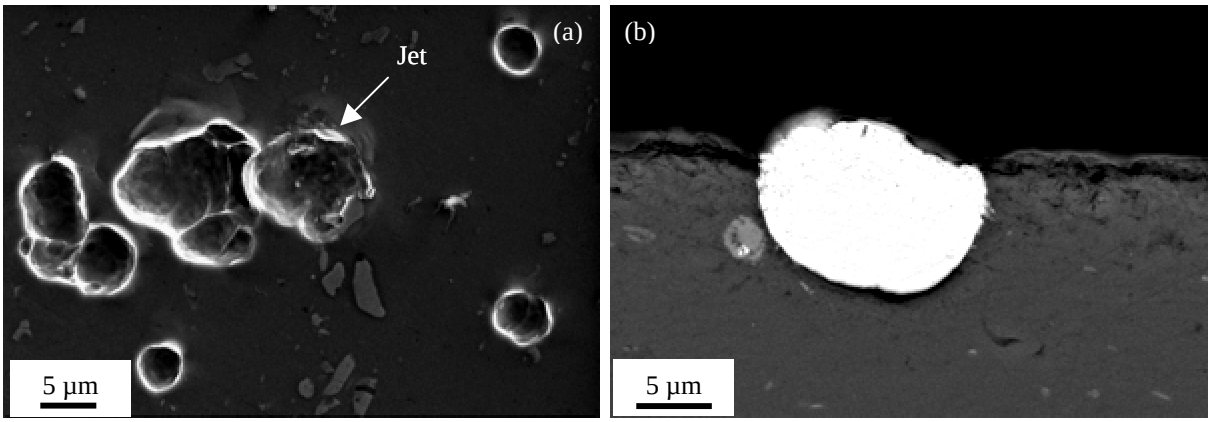


Figure IV- 8. (a) Image MEB vue de dessus d'empreintes de particules cold spray non adhérentes sur Al pur et
(b) coupe MEB d'une particule élémentaire de Cu écrasée sur substrat d'Al pur

I.3.2. Déformation du Cu et de l'Al à l'interface

Les particules de cuivre écrasées et isolées ont également permis d'étudier plus précisément la déformation des matériaux pendant la projection, qui était difficile à analyser lorsque plusieurs particules étaient empilées. Les particules élémentaires ont montré la création de "jets" à l'état solide (ou "jetting") de cuivre et d'aluminium aux interfaces cold spray (Figure IV- 7 et Figure IV- 8).
Ces grandes déformations ont été créées par des mécanismes analogues à ceux du soudage par explosion.
La collision du cuivre solide sur le substrat d'aluminium génère des contraintes de cisaillement s'accompagnant de phénomènes de frottement et d'élévation de température locale. En outre, ces sollicitations rapides sous haute pression limitent les transferts de chaleur dans les matériaux, ce qui a pour effet d'augmenter encore la température des interfaces. Pour une température critique, cuivre et aluminium ne s'écrouissent plus sous la contrainte, mais s'adoucissent. Les matériaux subissent donc une transition qui peut être qualifiée de visqueuse, qui rend leur comportement hyperplastique. Certains auteurs rapprochent même le comportement de ces matériaux sous cisaillement adiabatique à celui d'un fluide hydrodynamique [AKB04]. Ce comportement est toutefois très local, aux interfaces du revêtement, que celles-ci soient interparticulaires ou particule/substrat, et n'est donc pas en contradiction avec le micro-durcissement des matériaux en contact (§ I.2.3).
Néanmoins, contrairement à ce qui est communément soutenu dans la bibliographie à ce sujet (Chapitre I § IV.2.2), cette seule déformation avec éjection de matière solide ne peut pas expliquer l'adhérence des particules cold spray. La projection de particules de cuivre sur de l'Al 2017 a montré qu'une éjection de matière à l'impact pouvait se former sans pour autant permettre l'adhérence au substrat (Figure IV- 7). Et, a contrario, sur l'aluminium pur, qui était moins dur, les particules adhéraient au substrat, alors même qu'aucun jet de matière n'était formé (Figure IV- 8 b).
D'autres phénomènes que les grandes déformations et l'ancrage des particules à l'interface doivent donc intervenir pour assurer l'adhérence des particules. Le procédé cold spray faisant intervenir des interactions de très courtes durées entre Cu et Al, la cohésion des dépôts cold spray doit résulter de mécanismes d'adhérence se produisant à des échelles très fines.

I.4. Etude des interfaces obtenues par projection cold spray

L'étude de la métallurgie des interfaces cold spray à des échelles submicroniques, avec les outils classiques d'observation et analyse, a été délicate. D'une part, la ductilité du cuivre et de l'aluminium ne permettait pas la préparation d'interfaces nettes. Le cuivre ayant tendance à "beurrer" l'aluminium lors du polissage des coupes métallographiques, les images réalisées pouvaient occasionner des interprétations erronées des phénomènes mis en jeu. D'autre part, la forme non rectiligne de l'interface amoindrissait la précision des observations en microscopie électronique et des analyses de composition pouvant être effectuées à la microsonde. La poire d'interaction électron-matière ayant une taille de 1 μm^3 au mieux, elle se trouvait, au voisinage de l'interface, localisée sur Cu et Al à la fois, ce qui faussait les analyses.
Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adhérence, le recours à d'autres techniques de caractérisation a été nécessaire. La microscopie électronique en transmission a été choisie. C'est l'une des rares méthodes de caractérisation qui permette l'observation et l'analyse chimique de phases nanométriques aux interfaces entre substrat et dépôt épais (Chapitre III § I.2.1.1), même si celles-ci présentent une rugosité de l'ordre de quelques microns.
Afin de visualiser les interfaces Cu/Al et Cu/Cu à la fois dans chaque lame, toutes les observations en transmission ont été menées sur des revêtements cold spray et non sur des

particules isolées. De plus, pour qu'aucun précipité de l'Al 2017 riche en cuivre ne vienne perturber les interprétations, des interfaces de cuivre cold spray sur Al pur ont été observées. Les lames ont, en outre, été préparées à l'aide du procédé FIB pour obtenir une meilleure résolution à l'interface. L'abrasion ionique créait, en effet, du relief à l'interface, par érosion préférentielle de l'Al par rapport au Cu (Chapitre II § III.1.5).
Des interfaces Cu/Al 2017 ont également été étudiées pour confirmer que les mêmes caractéristiques métallographiques concernaient aussi les interfaces qui ont été éprouvées par choc laser.

I.4.1. Interfaces Cu/Al

I.4.1.1. Particules de Cu cold spray sur Al pur

L'observation post-projection de l'échantillon CS P Ep300 Al en transmission a montré l'existence de phases intermédiaires discontinues à l'interface (Figure IV- 9).

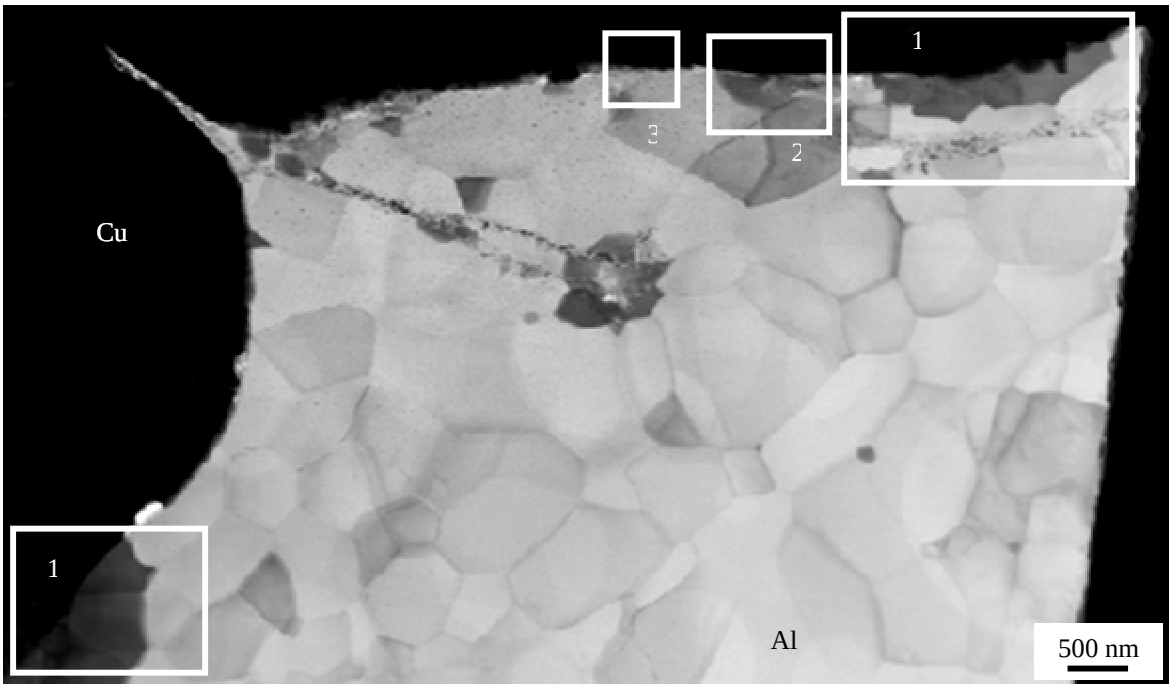
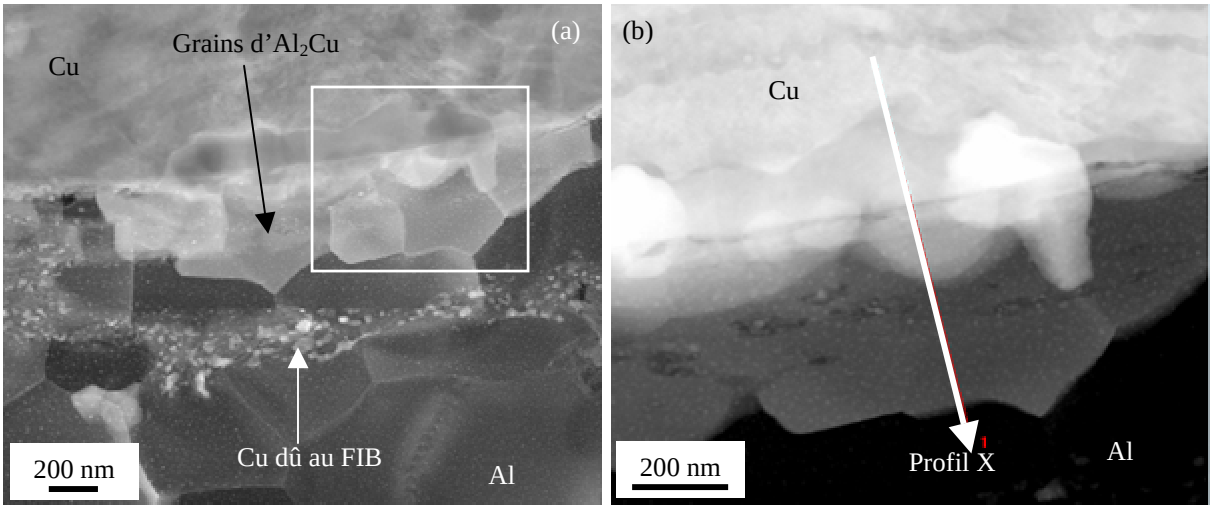


Figure IV- 9. Image MET en fond clair d'une lame mince de l'échantillon CS P Ep300 Al préparée par FIB



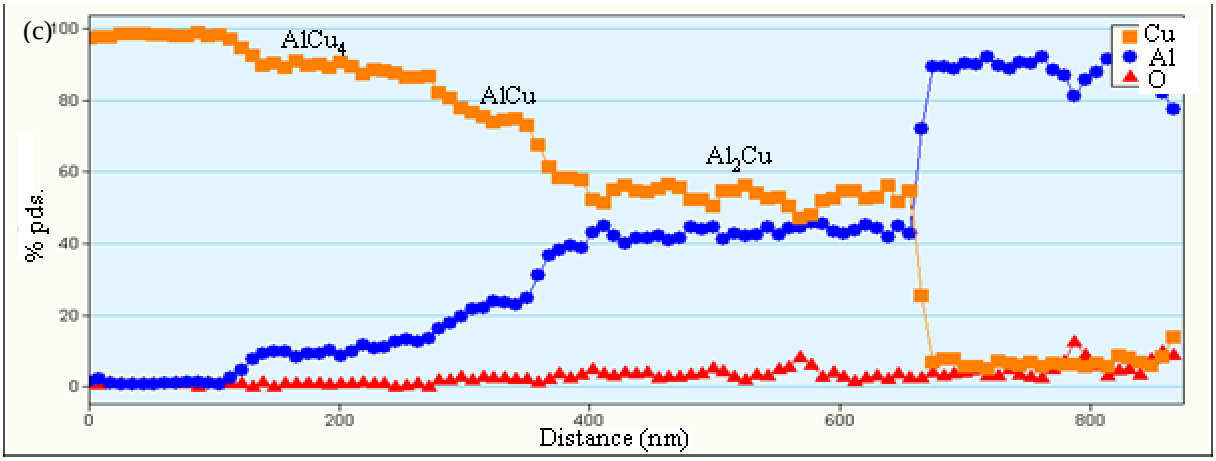


Figure IV- 10. (a) Image en fond noir d'une zone 1 de l'interface Cu cold spray /Al pur, (b) Image HAADF et (c) profils X correspondants

Des profils X ont été réalisés au travers de zones de l'interface comprenant ces phases discontinues. Ils ont montré que ces composés intermédiaires étaient, en fait, une succession de phases intermétalliques (Al, Cu) oxydées. Plus précisément, les interfaces de Cu cold spray sur Al pur pouvaient être décrites comme des combinaisons de quatre types de régions.

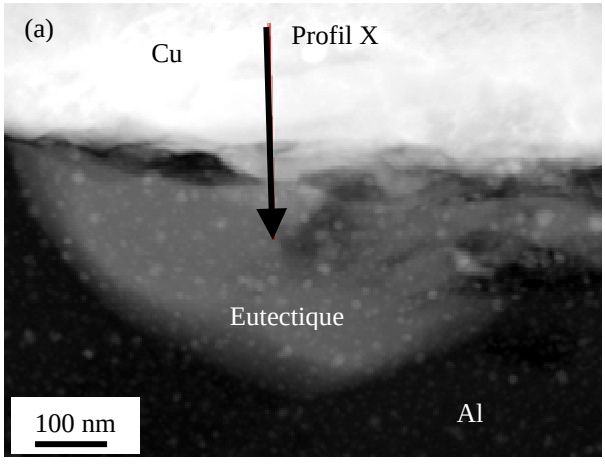
Dans le premier type d'interface (Zones 1 dans la Figure IV- 9), les phases $AlCu_4$, AlCu et Al_2Cu ont été formées successivement, depuis le Cu jusque l'Al. Aucune structure d'eutectique Al-Al_2Cu n'a été créée. De plus, la phase Al_2Cu était cristallisée en des grains équiaxes de 400 nm en moyenne (Figure IV- 10 a). Les taches claires visibles sur les images MET à l'interface et sur le substrat étaient dues à un dépôt (secondaire) de Cu à la surface de la lame attribuée à la préparation par le procédé FIB.

Le deuxième type d'interface (Zone 2 dans la Figure IV- 9) différait du premier dans la mesure où le composé Al_2Cu était très fin et la zone eutectique, au contraire étendue (250 nm d'épaisseur) (Figure IV- 11).

Dans le troisième type d'interface (Zone 3 dans la Figure IV- 9), des ponts de structure eutectique Al-Al_2Cu d'une épaisseur de 20 nm étaient discernés (Figure IV- 12).

Enfin, certaines régions de l'interface présentaient des défauts d'adhérence locale.

La répartition des zones de type 1, qui présentaient la plus grande épaisseur de diffusion, était particulière. Ces régions se trouvaient en fond de particule incrustée (Figure IV- 9). D'autre part, quel que fût le type d'interface observé, de l'oxygène était détecté (< 15 %pds.) sur toute l'épaisseur de l'interface qui était caractéristique d'une diffusion.



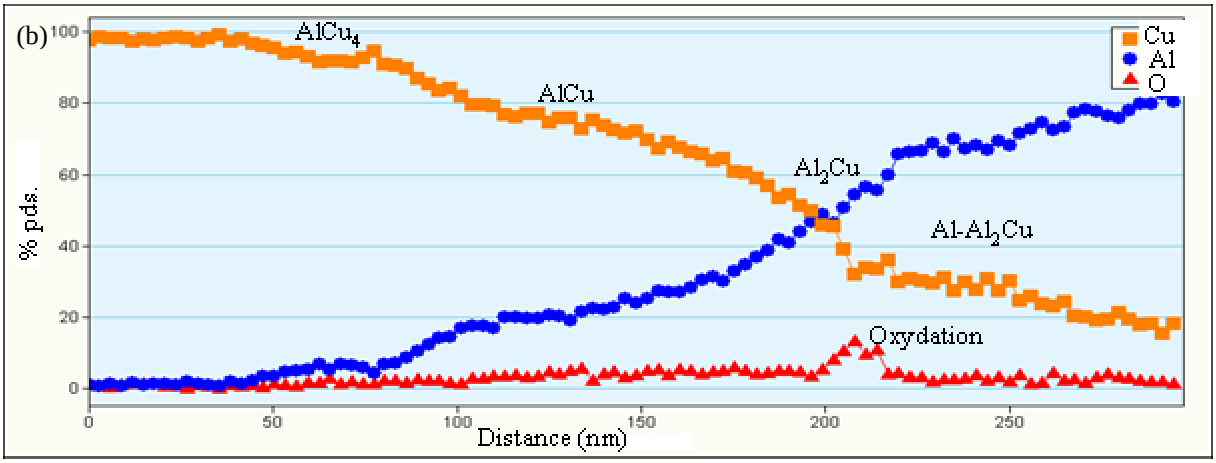


Figure IV- 11. (a) Image HAADF de la zone 2 de l'interface Cu cold spray /Al pur et (b) profils X correspondants

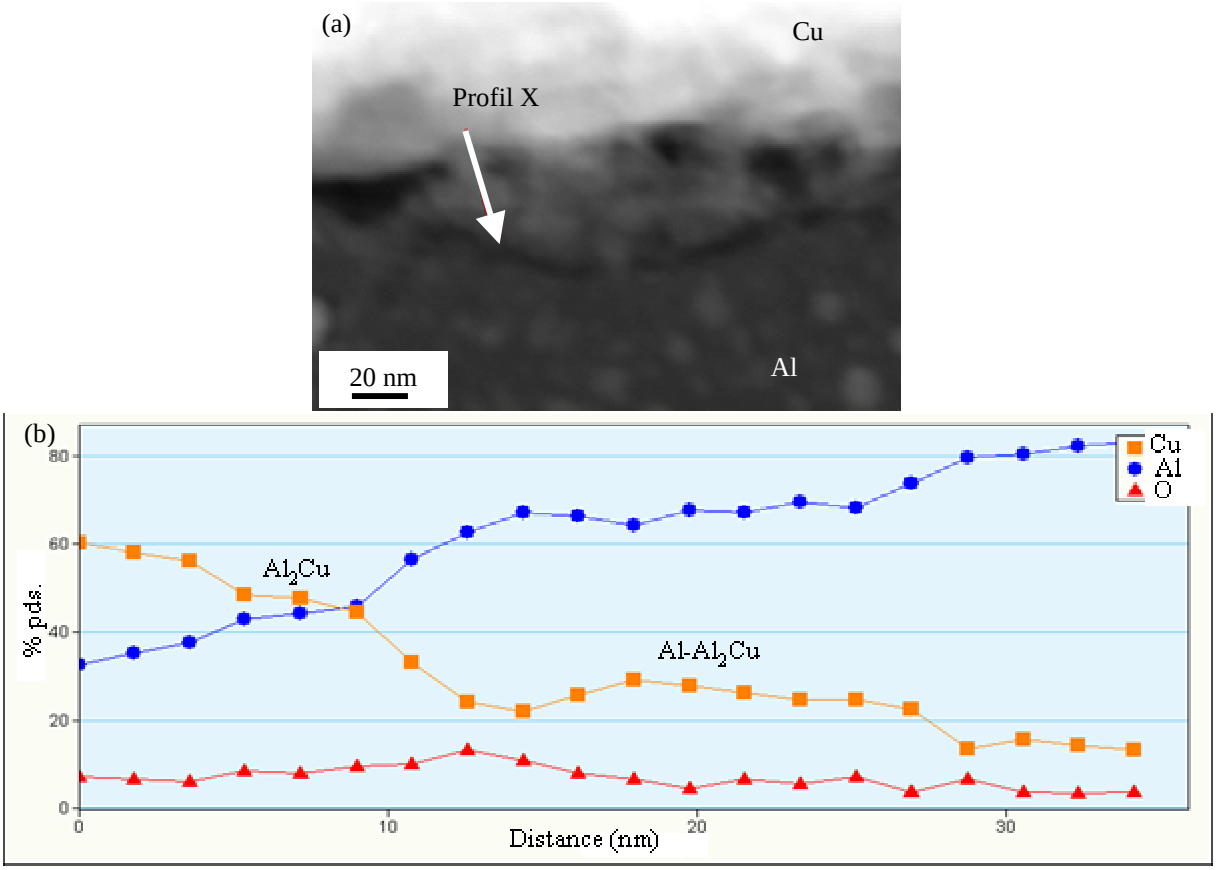


Figure IV- 12. (a) Image HAADF de la zone 3 de l'interface Cu cold spray /Al pur et (b) profils X correspondants

I.4.1.2. Particules de Cu cold spray sur Al 2017

Des interfaces de cuivre projeté par cold spray sur l'alliage d'aluminium 2017 ont également été observées. Ces lames minces ont été préparées par polissage mécanique et amincissement ionique (Chapitre II § III.1.5).

La microscopie en transmission a permis de vérifier l'existence d'un chapelet de phases au contraste chimique (donc au numéro atomique) intermédiaire entre cuivre et aluminium (Figure IV- 13 a).
Des analyses X ont permis de confirmer la formation de phases intermétalliques oxydées sur une épaisseur totale de 30 nm (Figure IV- 13). Ces phases présentaient une composition voisine de Al_4Cu_9, AlCu et Al_2Cu mais avec un enrichissement massique jusqu'à 20 % en oxygène. La phase Al_2Cu oxydée semblait s'être formée en cristaux de 25 nm d'épaisseur environ (Figure IV- 14).

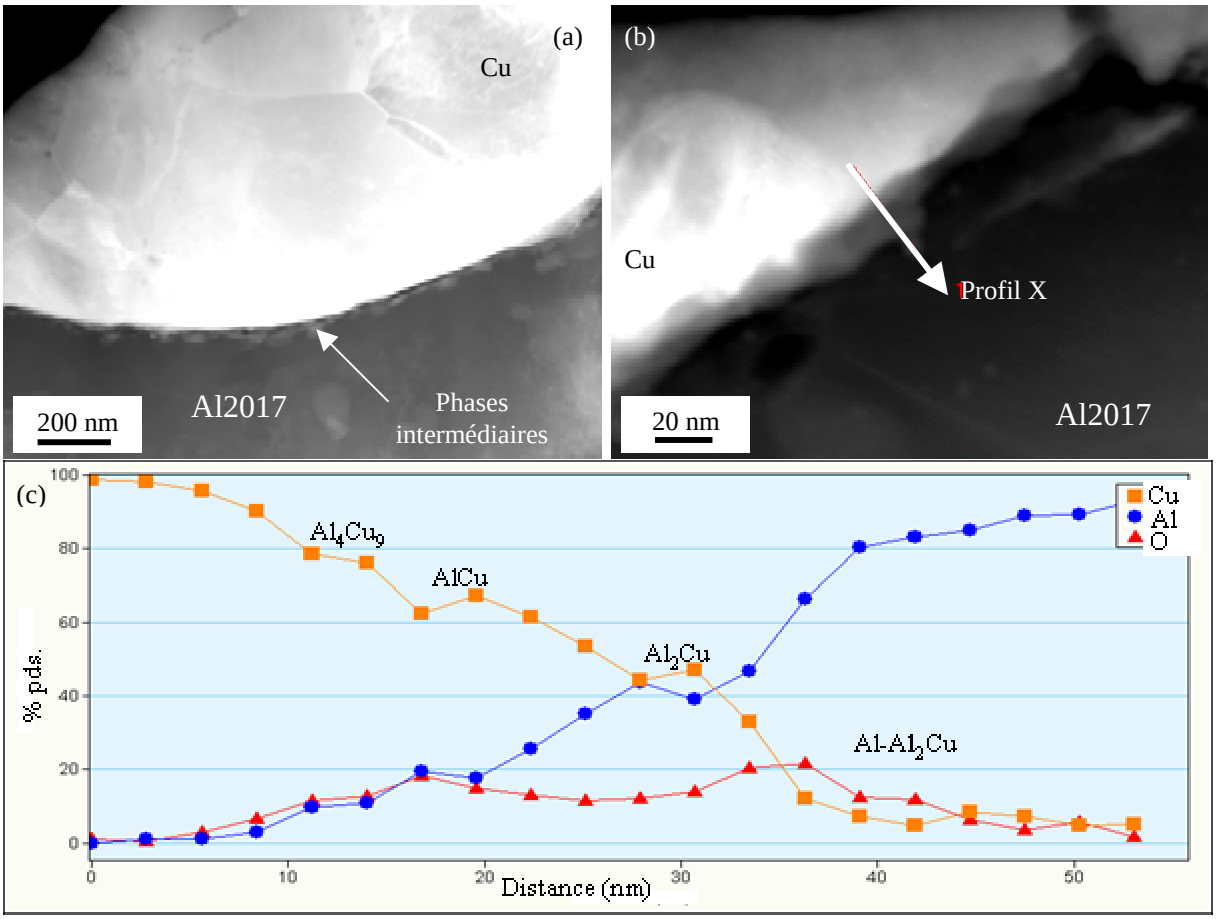


Figure IV- 13. Cu cold spray sur Al 2017 - Image HAADF (a) à faible grandissement et (b) à fort grandissement et (c) profils X correspondants

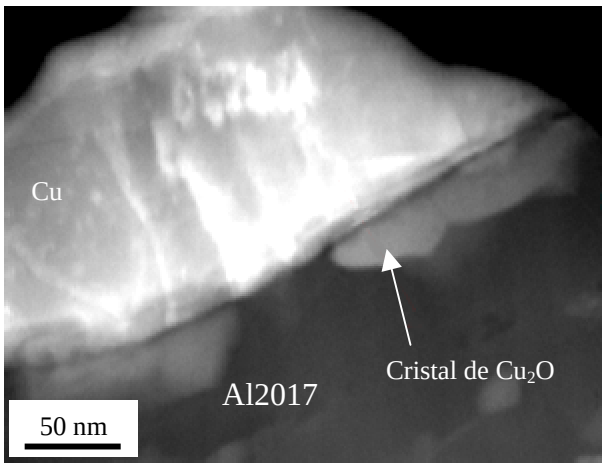


Figure IV- 14. Image HAADF de l'interface Cu cold spray sur Al 2017

I.4.1.3. Discussion

a. Diffusion

Lorsque les particules de cuivre étaient projetées sur de l'Al pur, l'épaisseur de diffusion était supérieure à celle obtenue sur Al 2017. Cela peut être expliqué par la moindre dureté de l'Al pur. Celui-ci se déforme, en effet, plus facilement et localement, les températures d'interfaces atteintes peuvent être plus élevées et favoriser la diffusion.

i. Bilan énergie cinétique-énergie thermique

Un calcul très simpliste, impliquant des hypothèses grossières, permet d'évaluer la température que peut atteindre l'interface du fait de l'impact de particules solides, avec des interactions correspondant à celles de la projection cold spray. On isole pour cela l'impact d'une seule particule de Cu sur un substrat en Al. L'énergie apportée au système est principalement de l'énergie cinétique. Il peut être supposé que 90 % de la totalité de cette énergie soient convertis en énergie de déformation [AKB04] [HUT81] et que 80 % de la déformation plastique soient transformés en chaleur lors du choc [ASS03] [HUT81].
On établit un bilan d'énergie en supposant que seul un certain volume du substrat et de la particule subit une déformation et une élévation de température. En égalisant énergies de déformation et thermiques, on obtient :

$$\frac{0{,}9x0{,}8}{2} m_{Part} v_{Part}^{2} = \frac{\rho_{Al}}{M_{Al}} V_{Al} \left[\int_{T_0}^{T} C_P^{Al}(T)\,dt + L_F^{Al} \right] + \frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} V_{Cu} \left[\int_{T_0}^{T} C_P^{Cu}(T)\,dt + L_F^{Cu} \right] \quad \text{(IV.1)}$$

avec
- m_{Part} la masse de la particule incidente
- v_{Part} la vitesse de la particule incidente
- V_{Part} le volume de la particule incidente
- V_{Al} le volume d'aluminium considéré dans le bilan
- V_{Cu} le volume du cuivre considéré dans le bilan
- ρ la masse volumique (Annexe 1)
- M la masse molaire (Annexe 1)
- C_P la capacité calorifique molaire à pression constante à l'état solide (Annexe 1)
- L_F la chaleur latente de fusion molaire (Annexe 1)
- T la température.

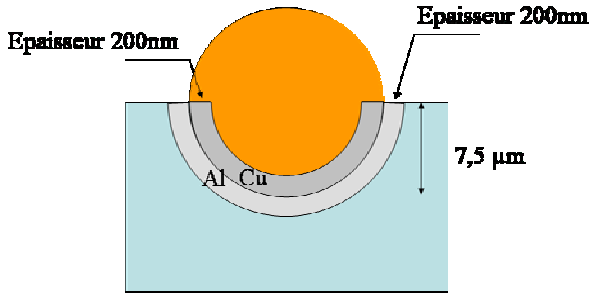


Figure IV- 15. Volume d'Al et de Cu supposés être affectés thermiquement et isolés pour le calcul (IV.1)

L'élévation de température ($T-T_0$) calculée est, toutefois, une température moyenne de l'ensemble du volume considéré. Ce calcul ne représente donc pas vraiment le problème physique qu'il s'agit de modéliser ici mais permet de vérifier simplement que la seule énergie cinétique autorise un changement de phase solide-liquide à l'interface Cu cold spray sur Al. Une simulation numérique donc plus précise, des phénomènes de collision à haute vitesse sera développée dans la suite de ce mémoire (§ II.1).
Ce bilan énergétique simple a été réalisé pour un volume de Cu et d'Al correspondant à une épaisseur de 200 nm chacun autour de la particule écrasée (Figure IV- 15). Ce volume est approximativement celui qui semblait affecté thermiquement, au vu des observations en transmission. Une particule de diamètre 15 µm arrivant sur le substrat à 850 $m.s^{-1}$ [STO02] (Chapitre I § IV.2.3) et s'incrustant sur 7,5 µm a, de plus, été considérée. Le volume isolé atteindrait alors une température moyenne de 5300 K. Cette température est surestimée car seule la capacité calorifique à l'état solide a été utilisée dans ce calcul. De plus, la déformation plastique donc l'élévation de température concerne un plus grand volume que celui isolé ici. Prendre en compte tout ce volume ne permettrait cependant plus de négliger le gradient de température. Ce calcul montre, néanmoins, que l'élévation de température, issue de la déformation plastique par impact d'une particule, est suffisante pour occasionner la fusion d'une partie du substrat et du cuivre.

ii. Distance de diffusion

L'évaluation de la distance de diffusion d_{Diff} pour ces interactions de courte durée renseigne sur le type de diffusion qui a lieu pendant la projection cold spray. On peut considérer que [ADD66] :

$$d_{Diff} = \sqrt{D\, t_{Diff}} \qquad \text{(IV.2)}$$

avec D le coefficient de diffusion du couple considéré (Annexe 1)

t_{Diff} le temps d'interaction des matériaux en contact.

En se plaçant d'abord dans l'hypothèse d'une diffusion à l'état solide, durant toute la durée de l'interaction, le coefficient de diffusion prend une valeur de 10^{-12} $m^2.s^{-1}$ environ, soit le coefficient moyen des phases Cu, Al et intermétalliques, pour une température de 900 K. Le temps d'interaction est pris égal à 20 ns. Cette valeur sera justifiée plus loin dans ce mémoire (§ II.1.3). La distance caractéristique de la diffusion est alors de l'ordre de 0,15 nm.
Supposons maintenant que la diffusion qui a lieu aux interfaces cold spray se déroule à l'état liquide. En adoptant le modèle de "Stokes-Einstein" pour des atomes de cuivre diffusant dans un aluminium liquide (Chapitre I § III.1.3.1), avec un rayon de particule diffusante de 2.10^{-10} m [CHAU00] [JAY01], on obtient pour une température de 1500 K un coefficient de diffusion de 10^{-8} $m^2.s^{-1}$ environ. Pour un même temps d'interaction, on obtient une longueur de diffusion de 15 nm.

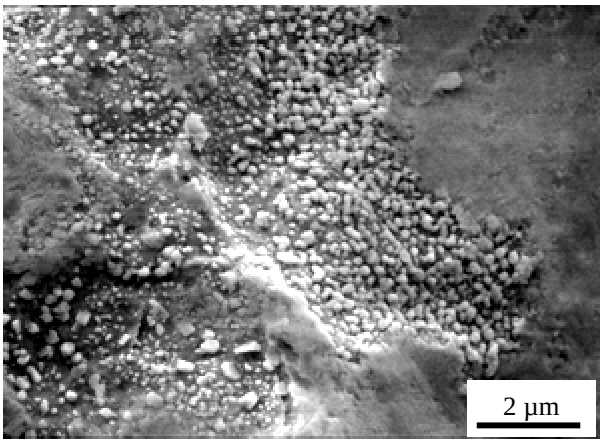


Figure IV- 16. Image MEB de la surface du dépôt cold spray de cuivre initialement en contact avec de l'Al 2017, après désolidarisation

Ce calcul simple vérifie donc que la diffusion à l'état liquide est nécessaire pour expliquer la formation des intermétalliques aux interfaces cold spray.
Le passage à l'état liquide aux interfaces Cu cold spray /Al est également confirmé par l'étude des revêtements de cuivre après leur écaillage du substrat. L'observation de la surface du dépôt initialement en contact avec le substrat montre l'existence de fines gouttelettes, de 200 nm environ (Figure IV- 16).

b. Solidification

Lors du contact d'une particule cold spray avec son substrat, les temps d'interaction sont très courts (quelques dizaines de ns), obligeant les phénomènes qui se produisent aux interfaces, notamment la solidification de la zone liquide, à être très rapides. La solidification doit, en effet, être achevée avant le rebond de la particule. Pour pouvoir refroidir une interface de 1000 °C en moins de 10 ns, les vitesses de refroidissement doivent excéder 10^{11} °C.s^{-1}. Les temps de solidification sont donc très courts, ce qui explique la microstructure fine obtenue, constituée de grains équiaxes, présentant des diamètres entre 200 nm (Figure IV- 10) et 20 nm (Figure IV- 11), selon la température atteinte localement.
La solidification peut, en outre, conduire à la formation d'une structure eutectique (Figure IV- 11). Toutefois, dans d'autres zones, on ne forme pas d'eutectique. Cela peut être expliqué par un refroidissement encore plus rapide. Les phases Al (α) et Al_2Cu (θ), présentant des températures de solidification supérieures (Figure I- 21), cristallisent avant la formation d'eutectique. A la rencontre des deux fronts de solidification, l'un provenant de l'Al et l'autre du Cu, la cristallisation se produit de façon nette entre Al_2Cu et Al (Figure IV- 10).

c. Oxydation

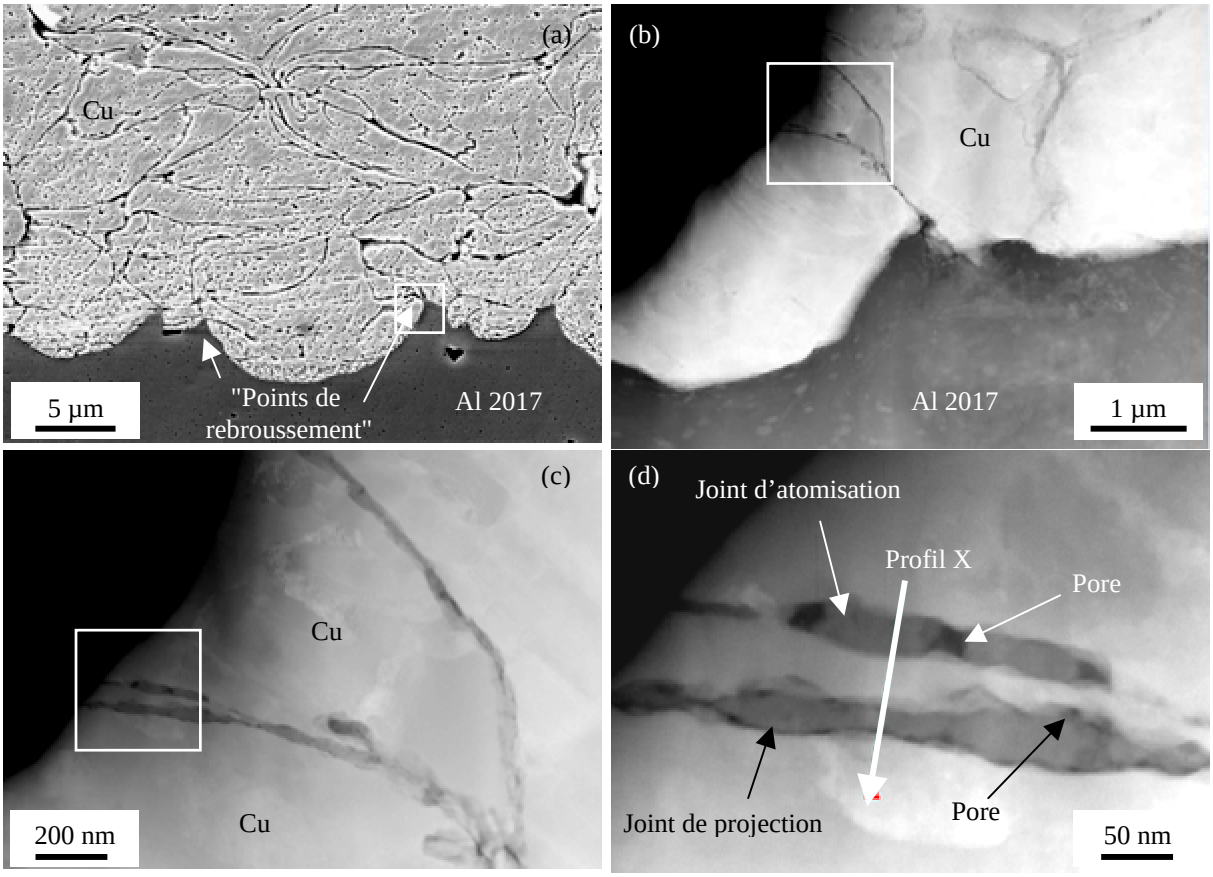
L'oxydation des interfaces cold spray post-projection n'est pas négligeable. Elle doit donc influer sur l'adhérence des particules.
Là encore, son origine peut être diverse. La seule analyse de composition des interfaces ne permet pas de statuer de façon ferme sur la question. La couche d'alumine superficielle du substrat, qui a une épaisseur de quelques nm à température ambiante [OUD64], est certainement dégradée mécaniquement par le choc et fragmentée mais de l'oxygène peut subsister dans certaines régions. L'oxydation détectée peut, en outre, provenir de la poudre de cuivre initiale.
L'oxydation des particules pourrait également survenir pendant la projection, soit en vol, soit à leur contact avec le substrat. Toutefois, le temps de vol et de collision des particules est très court (il est de 40 µs en considérant une vitesse de particule de 850 m.s^{-1} et une distance de projection de 35 mm). De plus, la distance de projection étant très faible (de 35 mm), le gaz de projection constitue une atmosphère protectrice durant toute la projection. Enfin, les particules sont à l'état solide. Dans ces conditions, on peut supposer que la diffusion de l'oxygène en vol et durant l'impact est négligeable [CHAN04] [HYU03] [VAN99] [STO02].
Le fait que la présence d'oxygène coïncide avec celle des phases intermédiaires montre que l'oxygène, présent irrégulièrement en surface de la particule et/ou du substrat, est probablement passé en solution dans le métal fondu et a diffusé dans toute la partie liquéfiée. La diffusion à l'état liquide est, en effet, plus rapide que celle à l'état solide.
Certains profils X montrent néanmoins l'existence d'un film plus fortement oxydé qui pourrait correspondre à une interface Cu/Al initiale (Figure IV- 11 b).

I.4.2. Interfaces Cu/Cu

Les interfaces particule/particule ont également pu être observées à l'aide de la microscopie en transmission, sur une lame élaborée par polissage mécanique et ionique (Chapitre II § III.1.5). Cette préparation est tout à fait adaptée à l'analyse d'une interface homogène Cu/Cu.

I.4.2.1. Analyse des joints observés

Le repérage d'interfaces séparant deux particules de Cu a été effectué depuis l'interface revêtement/substrat. L'incrustation d'une particule de cuivre dans le substrat conduisait, en effet, à la formation de points de rebroussement à l'interface Cu/Al, entre deux particules de cuivre (Figure IV- 17 a). Dans le dépôt, les frontières en continuité avec ces points de rebroussement étaient donc nécessairement des interfaces interparticulaires. Elles étaient constituées d'une interphase d'une épaisseur de 30 nm environ, présentant de petits pores répartis de façon irrégulière. Le cuivre, de part et d'autre de ce joint que l'on qualifiera de "projection", présentait des lignes de glissement ou une structure nanométrique (Figure IV- 18 b).



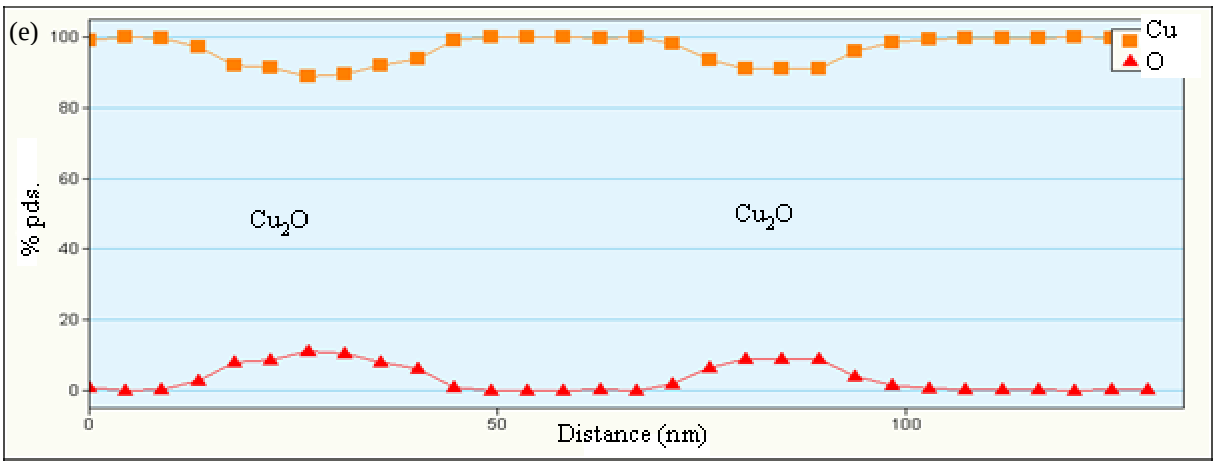


Figure IV- 17. (a) Image MEB après attaque "acide sulfurique" et (b), (c), (d) images HAADF d'un revêtement de Cu cold spray /Al 2017, en agrandissant les zones encadrées et (e) profils X correspondants

Un autre type d'interface, ne se trouvant pas dans le prolongement des points de rebroussement, a été identifié dans les dépôts de cuivre cold spray (Figure IV- 17 c). Il s'agissait, là encore, d'un film poreux de 30 nm d'épaisseur. Toutefois, les pores avaient une répartition et une taille différente des pores formés dans les joints de projection. Ils étaient plus volumineux, leur largeur étant celle du film dans sa totalité et ils étaient disposés de façon très régulière (Figure IV- 18 a).
La morphologie de ces interfaces rappelle celle des joints observés, plus approximativement, en microscopie électronique à balayage, sur la poudre de cuivre après attaque chimique (Figure IV- 2). Ces joints sont dits des joints "d'atomisation".
Les profils X ont permis de montrer que ces joints, qu'ils soient de projection ou d'atomisation étaient constitués de films d'oxyde de cuivre Cu_2O (Figure IV- 17 e).

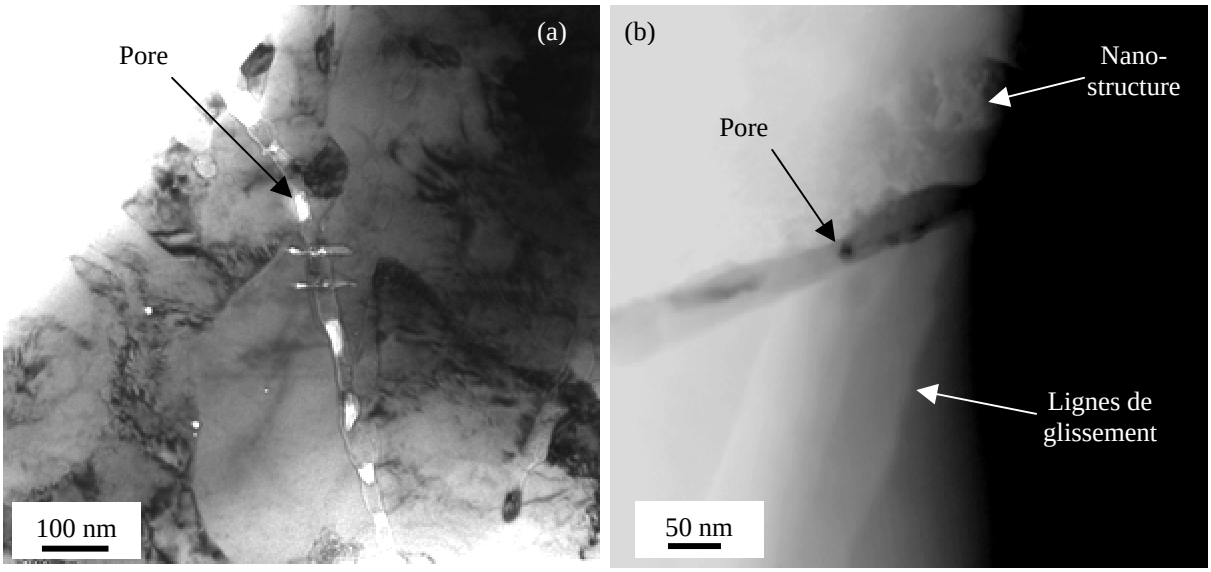


Figure IV- 18. (a) Image STEM d'un joint d'atomisation et (b) image HAADF d'un joint de projection dans un dépôt de cuivre cold spray

I.4.2.2. Discussion

Compte tenu de l'atmosphère environnante, de la température des particules et des temps d'interaction courts, on peut supposer que l'oxydation des interfaces résulte principalement de l'oxydation superficielle de la poudre initiale (§ I.4.1.3.c).

Des analyses à la microsonde ont été réalisées en coupe et en surface de la poudre de Cu utilisée lors de la projection cold spray. La relativement faible résolution de cette technique (au mieux 1 μm^3) n'a permis de donner qu'une information qualitative sur l'oxydation des particules. Le taux d'oxygène en superficie des particules (5,9 %at.) est plus élevé qu'en leur cœur (1,3 %at.). L'oxyde Cu_2O est celui qui se forme à basse température quand le cuivre est en contact avec l'air. Un film fin d'oxyde cuivreux Cu_2O a donc pu se former en surface de la particule lors du stockage de la poudre.

Dans le cas des interfaces interparticulaires, il s'agit d'une interaction céramique/céramique entre deux films de Cu_2O en contact sous des hautes pressions, qui conduit à la création d'un seul film de Cu_2O.

Si l'on rapproche les mécanismes d'adhérence des particules cold spray entre elles à la consolidation dynamique, on peut supposer que la superficie des particules s'est liquéfiée durant la projection. En effet, pendant la consolidation dynamique de poudre de cuivre, l'adhérence des particules entre elles est principalement assurée par des phénomènes métallurgiques comportant le passage à l'état liquide des interfaces [THO83]. La particule peut donc atteindre localement une température de 1230 °C et permettre la fusion de l'oxyde et d'une partie du cuivre environnant. Les grains nanométriques observés au voisinage des joints de projection semblent donc résulter d'une solidification rapide du cuivre, localement, à l'interface entre deux particules.

Le fait que les joints d'atomisation aient la même taille et la même composition que les joints de projection va dans le sens d'un passage à l'état liquide aux interfaces Cu/Cu. En effet, lors de l'atomisation, on peut supposer qu'une partie de l'oxygène présent dans la particule ségrége dans ces joints durant la solidification pour former l'oxyde cuivreux. Ces joints d'atomisation correspondent à ce que l'on appelle le dernier liquide dans la poudre, durant son élaboration. Ils sont donc issus d'une solidification rapide, correspondant à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10^{10} °C.s^{-1} [GER94]. Il existe donc une forte analogie avec les mécanismes présumés de formation des joints de projection dans cette étude.

La porosité des joints d'atomisation peut trouver son origine dans des phénomènes de retassure ou d'empilement de lacunes dues à un manque d'oxygène durant la solidification. Cela expliquerait la régularité de la formation des pores.

La taille plus réduite des pores aux joints de projection peut être expliquée par l'application de hautes pressions lors de la solidification qui forcent un contact plus intime et limitent la porosité due aux phénomènes de diffusion.

I.5. Conclusion

L'analyse métallurgique des interfaces Cu/Al et Cu/Cu à différentes échelles a permis de mettre en évidence des mécanismes phénoménologiques de l'adhérence lors de projections par cold spray. Il est difficile d'attribuer à un unique phénomène l'origine de l'adhérence. On peut plutôt parler de types de mécanismes d'adhérence à différentes échelles.

Tout d'abord, macroscopiquement, l'incrustation du cuivre dans l'aluminium et dans les particules déposées favorise l'adhérence par ancrage mécanique (§ I.2). L'impact des particules mène également à la formation de jets de matière (§ I.3.1) qui augmentent encore la surface de contact entre Cu et Al en formant une rugosité d'interface.

La formation de ces jets de matière est issue de la collision des deux matériaux à haute vitesse qui engendre des sollicitations en cisaillement qui peuvent être considérés comme

adiabatiques et qui sont très rapides. Cela conduit à l'écoulement visqueux du matériau qui devient hyperplastique (§ I.3.2).
D'autre part, les interfaces réalisées sont oxydées (§ I.4.1). Cette oxydation est présumée provenir principalement de l'oxydation superficielle des matériaux en contact. Contrairement à ce qui est souvent supposé dans la bibliographie [ASS03] [GRU03] [CHAN04] [DYK99], toute l'oxydation interfaciale n'est pas expulsée en bord de particule avec l'éjection de matière. Les films d'oxydes sont très probablement fragmentés sous le choc. À des échelles très fines, le contact établi pendant la projection est donc mixte. C'est un contact métal/métal et métal/céramique/métal par endroits.
Aux interfaces dépôt/substrat, des phases intermétalliques Cu/Al oxydées ainsi que des domaines eutectiques ont été identifiées (§ I.4.1.1 et I.4.1.2). Leur nature, leur taille et leur morphologie permettent d'avancer qu'elles ont été formées après une fusion locale suivie d'une solidification plus ou moins rapide (§ I.4.1.3).
Aux interfaces interparticulaires, un film d'oxyde cuivreux est formé (§ I.4.2.1). Au vu de son épaisseur et de sa morphologie (§ I.4.2), par analogie avec l'atomisation, un passage à l'état liquide peut également être supposé.
La bibliographie regroupe les mécanismes d'adhérence mis en œuvre pendant la projection cold spray sous le terme vague de "soudage à froid" (Chapitre I § IV.2.2). On a recours à ce vocable dans d'autres techniques expérimentales : le soudage par explosion et la consolidation dynamique de poudre. La projection d'une particule sur un substrat conduit à des interactions voisines de celles obtenues lors de soudage par explosion. De même, l'impact des particules entre elles présente des similarités avec la consolidation dynamique de poudre. La mise en évidence de fusion locale aux interfaces cold spray peut donc être, par analogie, à l'origine de l'adhérence des interfaces soudées à froid, par soudage par explosion ou compaction dynamique.
Le terme soudage à froid (ou même "cold" spray !) est donc très impropre et suppose une vision macroscopique des mécanismes mis en jeu. Les mécanismes d'adhérence qui interviennent lors de ces interactions de courte durée semblent, en effet, supposer une liquéfaction très locale des matériaux en contact.

II. MODELISATION DYNAMIQUE DES ASPECTS MECANIQUES DE LA PROJECTION

La déformation plastique du cuivre et de l'aluminium et l'élévation de température associée ont été simulées par un calcul aux éléments finis d'une sphère s'écrasant sur un plan. Cela a permis de préciser les phénomènes à l'origine de la fusion des matériaux aux interfaces cold spray (§ II.1). De plus, afin de modéliser les phénomènes métallurgiques à l'interface pendant l'interaction d'une particule de cuivre solide arrivant à haute vitesse sur un substrat en aluminium, des expériences originales de placage dynamique par laser de Cu sur Al ont été menées (§ II.2).

II.1. Simulation de l'impact à haute vitesse

II.1.1. Formulation utilisée

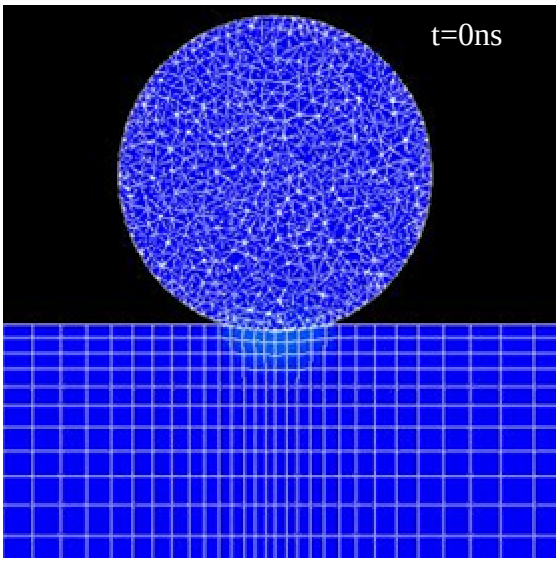
Un calcul par éléments finis en trois dimensions a été réalisé par C. Bolis en utilisant le code "Radioss" en formulation lagrangienne. La collision d'une particule projetée par cold spray et isolée sur le substrat d'Al a ainsi pu être modélisée.
Une formulation en petites déformations a été retenue, ce qui constituait une hypothèse forte étant donné le phénomène qui était simulé. Cependant, cette approximation au premier ordre a

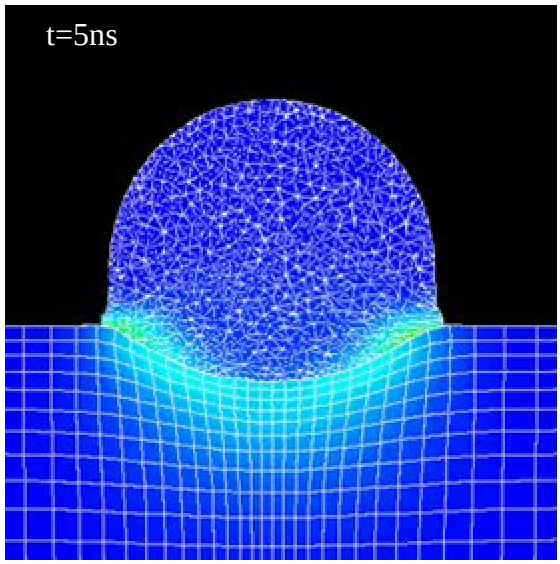
suffi pour aboutir à des résultats de champ de déformation cohérents avec les observations métallurgiques.
Une loi de comportement de type "Johnson-Cook" a été choisie pour modéliser la particule et le substrat. Cette équation constitutive est, en effet, la plus adaptée à la description des matériaux dans les conditions du soudage par explosion [AKB04]. Elle est de la forme :

$$\sigma_{Eq} = \left(A + B\,\varepsilon_P^{\,n}\right)\left(1 + C \ln \frac{\dot{\varepsilon}_P}{\dot{\varepsilon}_{P0}}\right)\left(1 - \left(\frac{T - T_{Init}}{T_{Fus} - T_{Init}}\right)^m\right) \qquad \text{(IV.3)}$$

avec σ_{Eq} la contrainte de Von Mises
ε_P la déformation plastique équivalente
$\dot{\varepsilon}_P$ le taux de déformation équivalent
$\dot{\varepsilon}_{P0}$ le taux de déformation équivalent de référence
T la température
T_{Fus} la température de fusion
T_{Init} la température initiale.

Les valeurs des paramètres du modèle de plasticité "Johnson-Cook", à savoir la limite d'élasticité A, le module d'écrouissage B, l'exposant d'écrouissage n, ainsi que les variables C et m, sont issus de la bibliographie [JOH83].
L'interpolation des champs était réalisée de façon linéaire dans les éléments. Le substrat a été maillé avec des éléments parallélépipédiques et la sphère avec des éléments prismatiques.





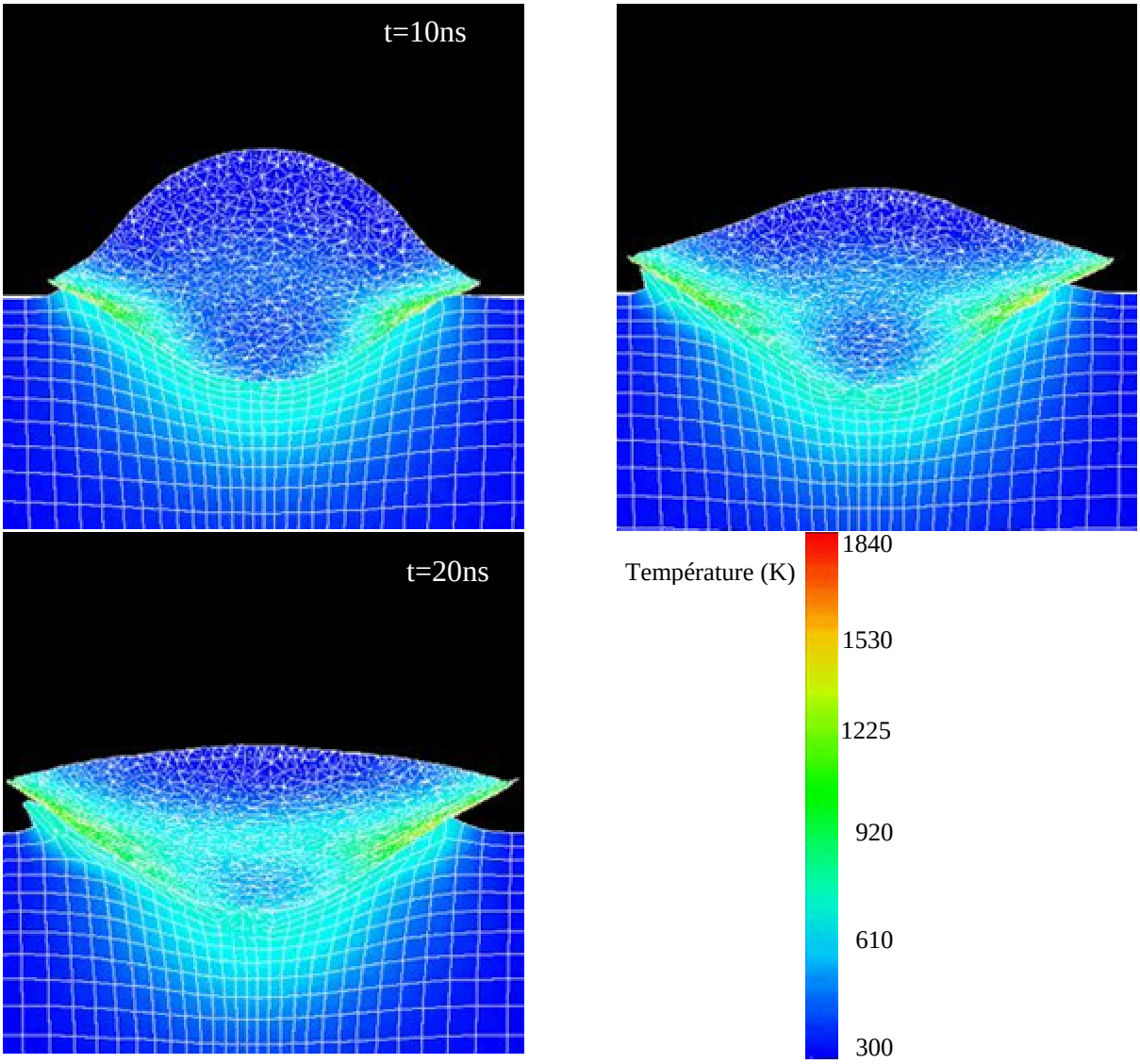


Figure IV- 19. Simulation d'une sphère de Cu de diamètre 15 µm s'écrasant à 800 m.s^{-1} sur un substrat d'Al de 2mm - Champ de température sur les matériaux déformés toutes les 5 ns

L'élévation de température a été calculée par :

$$T - T_{Init} = \frac{e}{\rho\, c_P} \qquad \text{(IV.4)}$$

avec ρ la masse volumique
c_P la capacité thermique massique
e l'énergie interne volumique.

L'énergie interne a été recalculée à chaque pas de temps avec une partie hydrodynamique et une partie déviatorique, en utilisant la même formulation que pour simuler la propagation des ondes de choc dans le matériau (Chapitre II § III.3.3.2.b.ii).
De plus, cette simulation numérique n'a pas pris en compte les transferts de chaleur.

II.1.2. Déformation des matériaux

L'impact d'une particule de cuivre de 15 µm de diamètre avec une vitesse normale de 800 m.s^{-1} sur un substrat d'aluminium de 2 mm d'épaisseur a été simulé.

Cette modélisation a permis de simuler le phénomène de déformation plastique d'une particule élémentaire avec éjection de matière solide lors de son écrasement (Figure IV- 19). Toutefois, la déformation obtenue ne correspond pas à l'expérience de Cu sur substrat Al (Figure IV- 8 b). En revanche, la simulation est en bon accord avec la déformation plastique observé à l'interface des dépôts de cuivre (Figure IV- 4). L'enfoncement de la sphère est, en effet, comparable avec la valeur du Rz de l'interface après projection (4 µm et 4,3 µm respectivement).

II.1.3. Temps d'interaction

Ces simulations ont permis, en outre, de vérifier la valeur des temps d'interactions entre Cu et Al adoptée plus haut, lors du calcul des distances de diffusion (§ I.4.1.3). En effet, 20 ns après le premier contact entre particule et substrat, la particule déformée quitte le substrat à une vitesse de 100 $m.s^{-1}$ (Figure IV- 19).

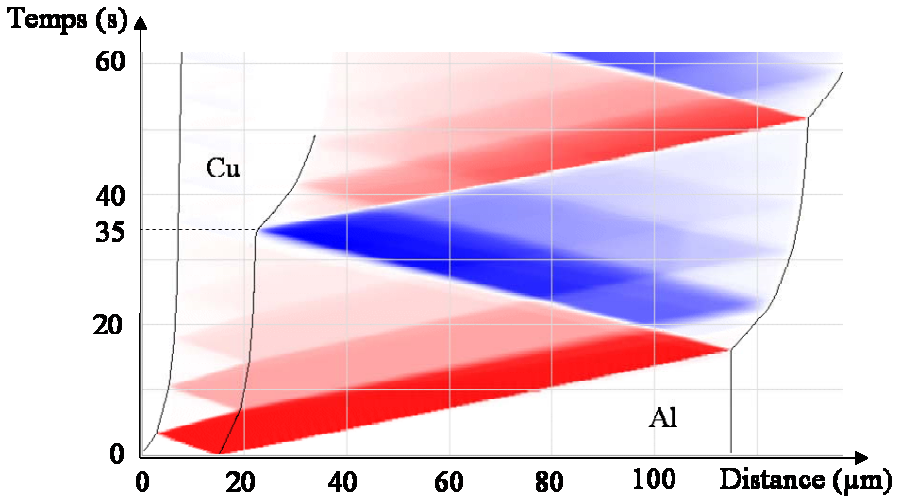


Figure IV- 20. Diagramme (X, t) simulant l'impact en 1D d'une plaque de Cu d'épaisseur 15 µm à 800 $m.s^{-1}$ sur un substrat de 100 µm d'Al - Champ de pression : en bleu la traction et en rouge la compression

Le rebond observé et simulé ne correspond pas à un retour de l'onde de choc à partir de la surface de la particule, ni à partir de la surface du substrat. Une simulation monodimensionnelle sur "Shylac" (Chapitre II § III.3.3.2) montre que la seule traction, générée par la propagation des ondes en 1D, provient de la surface du substrat (Figure IV- 20). Cependant, elle n'atteint l'interface que bien après les 20 ns (elle arrive 35 ns après si le substrat a une épaisseur de 100 µm et il a expérimentalement une épaisseur de 2 mm).
Seule l'étude de la propagation des ondes de choc en deux dimensions peut expliquer précisément le rebond de la particule de cuivre. Sa géométrie entraîne, en effet, des détentes latérales qui génèrent des contraintes de traction dans la particule et dans le substrat.

II.1.4. Température à l'interface

La simulation aboutit à une température maximale atteinte par la particule de cuivre à l'interface de 1800 K (Figure IV- 19). Toutefois, elle ne concerne que quelques éléments et est probablement due à des effets numériques (Figure IV- 21). Une température maximale de 1500 K peut, plus raisonnablement, être retenue. Elle est atteinte en périphérie de particule.
Le substrat s'élève localement à 900 K au plus, d'abord en fond de particule, puis en bordure (Figure IV- 22). La forme de croix de la répartition de température provient d'artefacts numériques dus au maillage du substrat en parallélépipèdes. La dissymétrie des champs de

température obtenus est due au fait que les maillages du Cu et de l'Al ne coïncident pas parfaitement pendant la collision. La différence de température maximale en surface de la particule et du substrat découle de l'absence de conduction thermique dans la simulation.

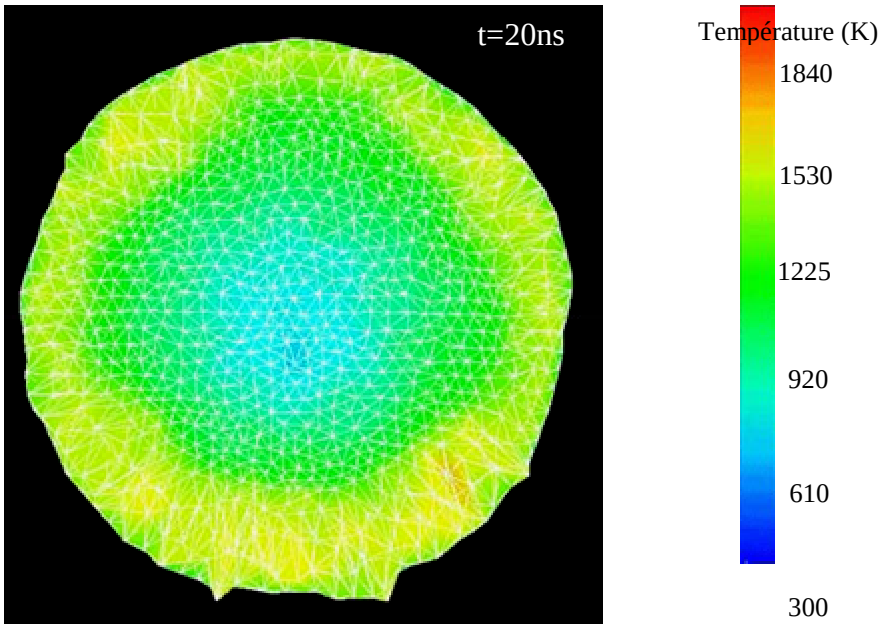


Figure IV- 21. Champ de température sur la particule en vue de dessous en fin d'interaction

II.1.5. Discussion

La simulation numérique montre que la fusion du Cu, de l'Al et du Cu_2O est possible (Annexe 1). L'alumine, qui fond à 2320 K, ne semble toutefois pas pouvoir passer à l'état liquide. Mais elle est très probablement dégradée pendant la collision.

De plus, les champs de température obtenus montrent que la particule est principalement chauffée en périphérie et le substrat en fond de concavité, endroits où ils subissent le plus de déformation et non le plus de frottement. Les plus grandes épaisseurs de diffusion ont justement été détectées en fond de particule (§ I.4.1.1). La formation des phases intermétalliques à l'interface semble donc résulter principalement de la fusion de l'Al, du fait d'élévations de température dues à la déformation plastique des matériaux, et non à leur frottement. Les atomes de cuivre peuvent alors diffuser dans une matrice d'Al liquide. Le coefficient de diffusion de Stokes-Einstein adopté plus haut (§ I.4.1.3.a) simule donc particulièrement bien les phénomènes observés.

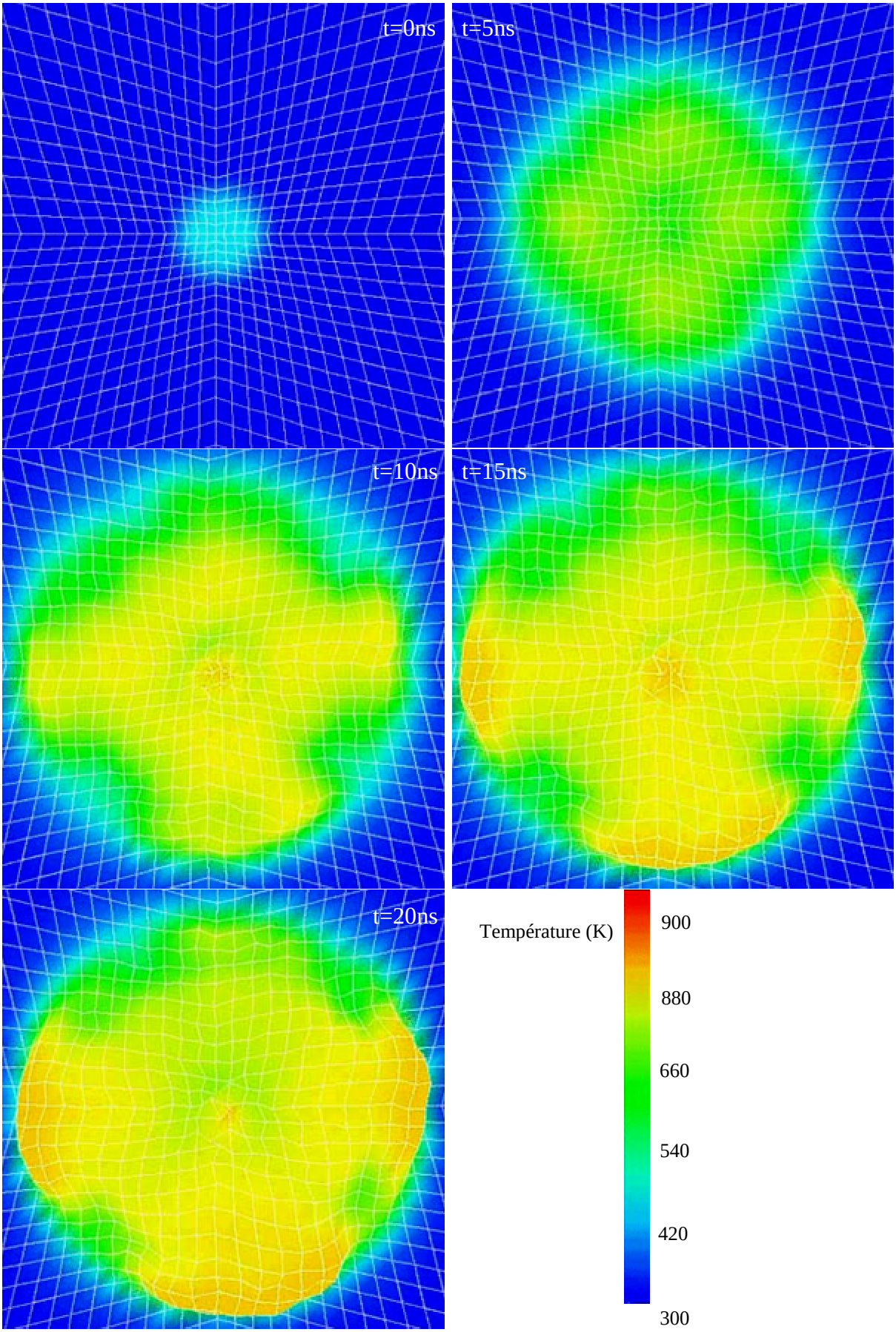


Figure IV- 22. Champ de température sur le substrat en vue de dessus toutes les 5 ns

En outre, la diffusion n'est pas seulement influencée par les champs thermiques. La pression influe également sur la vitesse de diffusion [SOB97] et les zones de diffusion les plus épaisses, en fond de particule, coïncident également avec l'endroit le plus sollicité en pression.
Le refroidissement des interfaces n'est pas modélisé par ce calcul aux éléments finis, qui se déroule dans des conditions adiabatiques.
Pour générer une déformation plastique adiabatique et une élévation de température nécessaire à la liquéfaction locale de l'interface (§ I.4.1.3.a.i), la composante normale de la vitesse des particules (perpendiculaire à la surface du substrat) doit être suffisante. L'existence d'une vitesse critique de particule (Chapitre I § IV.2.2) est donc expliquée par les mécanismes d'adhérence fondés sur la diffusion à l'état liquide mis en évidence dans cette étude.
L'utilisation de matériaux ductiles, autorisant une bonne incrustation des particules incidentes, favorise l'élévation de température donc la diffusion et l'adhérence, comme il a été confirmé avec les projections sur différents alliages d'Al (§ I.3.1).
Lorsque l'on augmente la vitesse de défilement du canon cold spray par rapport au substrat revêtu, le rendement de la projection diminue sensiblement [SAK04] (§ I.3.1) ce qui atteste d'une moindre adhérence des particules au substrat. Une vitesse de défilement trop élevée conduit, en effet, à une augmentation de la composante tangentielle de la vitesse des particules à l'impact et donc à une incrustation moins profonde qui réduit la déformation et par là même l'élévation de température. La présence de fusion à l'interface justifie donc également la vitesse seuil de défilement du canon et la plus grande adhérence sur substrats ductiles.

II.2. Expérience de placage dynamique par laser

Le placage dynamique est utilisé dans le cadre de nombreuses études qui ont pour objet le soudage par explosion [CRO82] [KAC03] et pour des applications industrielles. La mise en vitesse du matériau incident y est généralement assurée par des explosifs. L'utilisation du choc laser pour accélérer un projectile est assez récente [FAB89]. Elle fait actuellement l'objet d'une grande attention en vue d'étendre l'application de l'essai d'adhérence par choc laser à des cibles plus épaisses, en générant le choc par plaque interposée [BOUS04] [ARR04]. Cependant, l'impact de plaque par laser n'avait été, jusque là, que très rarement appliqué à l'assemblage de deux matériaux [DUB94].
Dans cette étude, le placage dynamique de cuivre sur substrat aluminium est particulièrement adapté car il permet de s'approcher au mieux des conditions d'interaction entre Cu et Al pendant la projection cold spray (Figure IV- 23). Un choc laser appliqué à une feuille de Cu en fait un projectile pouvant atteindre des vitesses de 1000 $m.s^{-1}$, soit des vitesses équivalentes à celle des particules de cuivre cold spray en vol (Figure I- 31).

II.2.1. Principe de l'expérience

Les expériences de placage dynamique par laser ont été réalisées au LCD (Poitiers) avec l'aide de M. Boustie, M. Arrigoni et H.L. He. Un laser de puissance (Quantel PG28) Nd : YAG de longueur d'onde 1,064 µm, délivrant 20 J pendant une durée d'impulsion de 20 ns a été focalisé en une tache de 4 mm sur une feuille de cuivre de 10, 25 ou 50 µm d'épaisseur et de 5 mm de diamètre. L'interaction laser-matière a été effectuée avec un confinement par eau, permettant d'étendre le temps d'impulsion effectif à 50 ns. La feuille de cuivre a été initialement maintenue par le haut, en un simple contact avec le porte-échantillon, assuré par de la graisse, et a été placée au-dessus d'une plaque d'Al polie "miroir" de 2 mm d'épaisseur (Figure IV- 23).

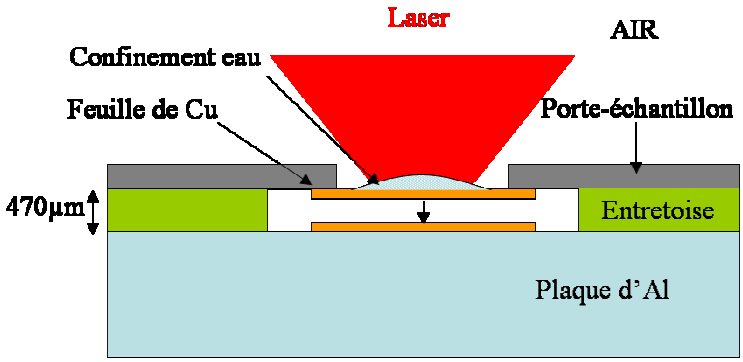


Figure IV- 23. Schéma de principe du placage dynamique par laser

La vitesse de la feuille variait en fonction des conditions laser adoptées. Afin de fixer la vitesse d'impact de la feuille à une vitesse proche de celle des particules de Cu pendant la projection cold spray, des mesures de vitesse on été effectuées lors d'expériences de mise au point. Pour cela, une feuille de Cu a été accélérée sur une cible en PMMA (polyméthacrylate de méthyle), le laser sonde du VISAR étant focalisé sur la surface du projectile, à travers le PMMA, qui peut être considéré comme transparent à la longueur d'onde du laser (532 nm) (Figure IV- 24 a). Des profils de vitesse ont ainsi été obtenus. Pour que la feuille accélérée atteigne une vitesse constante avant de venir se plaquer contre la cible, un temps de vol du projectile minimal est nécessaire. Ce temps correspond à une distance suffisante entre Cu et Al en début d'expérience. Un espacement de 470 µm a ainsi été déterminé à cette fin.

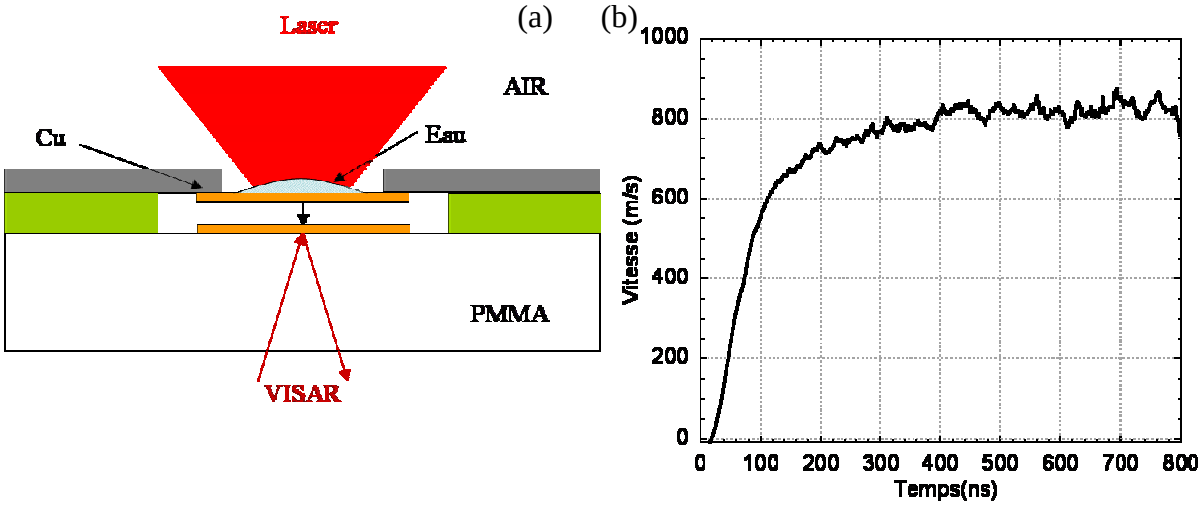


Figure IV- 24. (a) Dispositif expérimental pour la mesure de la vitesse de la feuille de Cu et (b) exemple de profil de vitesse obtenu

La principale difficulté de cette expérience résidait dans la maîtrise de l'angle et la vitesse d'impact de l'ensemble de la feuille sur le substrat. Le projectile ne peut, en effet, pas être parfaitement plan lorsqu'il entre en contact avec le substrat. Du fait des effets bidimensionnels, générés lors des allers et retours de l'onde de choc dans la feuille pendant son vol, le centre de la feuille a une vitesse plus élevée que les bords (Figure IV- 26 a) et entre en collision avec l'aluminium avant le reste de la feuille de Cu. Une étude minutieuse sur l'homogénéité du laser de puissance et le maintien du projectile a été réalisée afin d'obtenir des impacts de cuivre symétriques.

Des feuilles de cuivre d'épaisseurs 10, 25 et 50 µm ont été accélérées à différentes vitesses sur de l'aluminium pour mettre au point l'expérience. Les conditions les plus proches de l'impact lors des interactions cold spray ont été retenues et présentées ci-après. La collision à

830 m.s^{-1} (vitesse moyenne d'une particule de Cu cold spray) d'une feuille de Cu de 25 µm d'épaisseur (voisin du diamètre des particules) sur un substrat d'Al a été étudiée.

II.2.2. Métallurgie du placage dynamique

Les interfaces Cu/Al obtenues présentaient trois régions distinctes correspondant à différents modes d'impact à haute vitesse (Figure IV- 25).

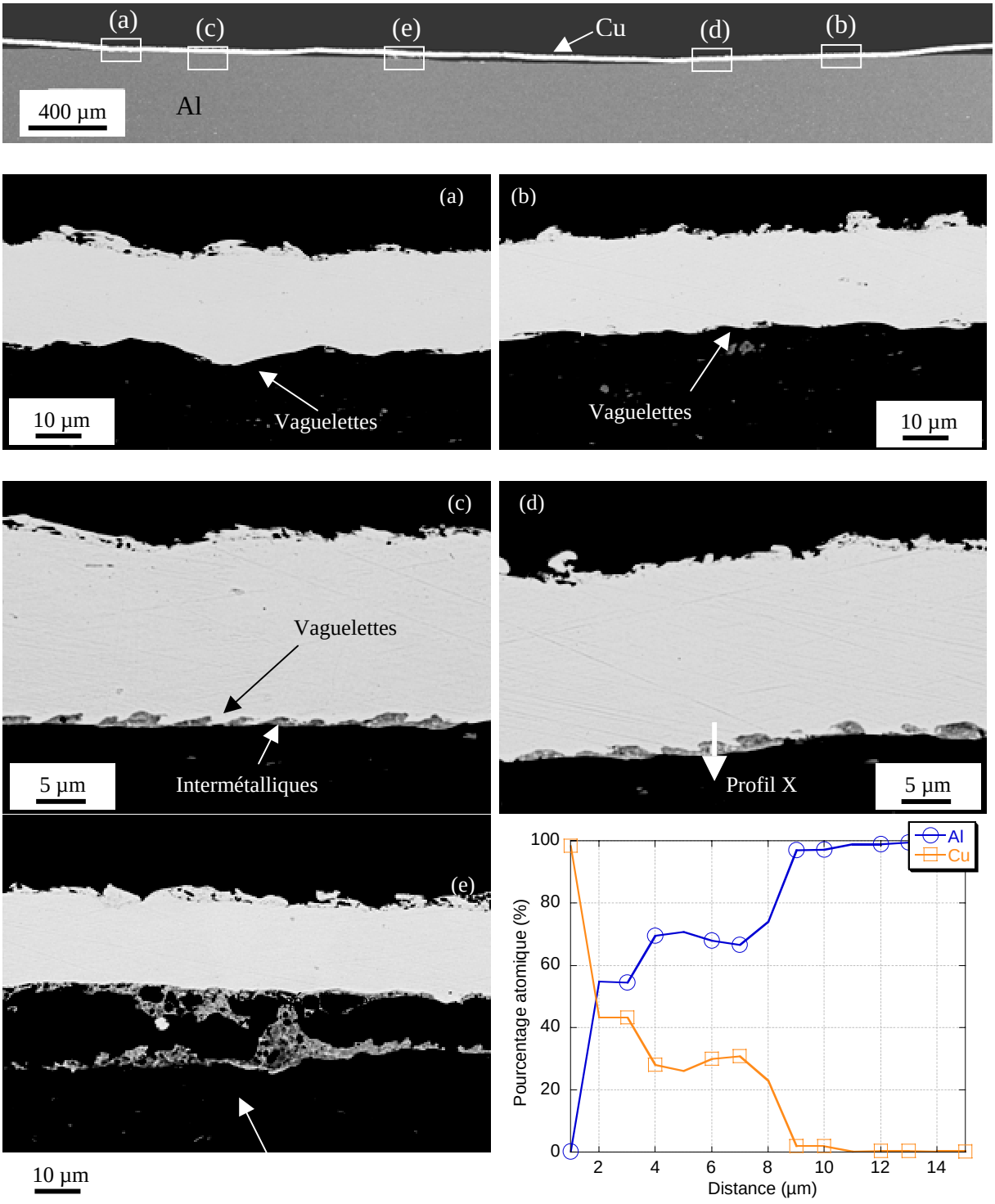


Figure IV- 25. Images MEB d'une feuille de cuivre de 25 µm d'épaisseur plaquée sur de l'Al de 2 mm d'épaisseur dans différentes zones et profils WDS correspondants

En bordure des feuilles de Cu, des instabilités interfaciales ont conduit à la formation de vaguelettes. Leur orientation était différente de part et d'autre du centre du projectile (Figure IV- 25 a et b). Au centre de l'impact, des composés intermétalliques étaient formés mais l'interface présentait une décohésion (Figure IV- 25 e). Entre ces deux zones, une combinaison des deux phénomènes a été observée (Figure IV- 25 c et d). Les vagues avaient, de plus, une longueur d'onde supérieure à mesure que l'on s'éloignait du centre et l'épaisseur des composés intermétalliques diminuait. On passait, en fait, continûment d'une interface présentant des vagues à une interface où des phases intermétalliques ont été formées sous impact. Des profils X ont montré que ces phases étaient principalement de l'AlCu et de l'Al_2Cu, même si une structure eutectique Al-Al_2Cu peut ne pas avoir été détectée par la microsonde.

II.2.3. Simulation numérique du placage dynamique

Des simulations avec le code "Radioss" (Chapitre II § III.3.3.2) ont été réalisées par C. Bolis pour comprendre les différentes zones observées métallographiquement. Une plaque de 200 µm d'épaisseur (au lieu de 25 µm) a été simulée afin de mieux visualiser les contraintes générées pendant le placage. Une formulation identique à celle utilisée pour simuler la collision d'une particule a été retenue (§ II.1.1). Ces calculs ont montré que le centre du projectile entrait en collision avec le substrat avant le reste de la feuille (Figure IV- 26). Des ondes de choc obliques ont ainsi été créées dans la feuille et ont conduit, par réflexions successives, à des contraintes de traction à l'interface. Elles étaient d'abord générées au centre de la feuille puis s'étendaient à l'ensemble du projectile.

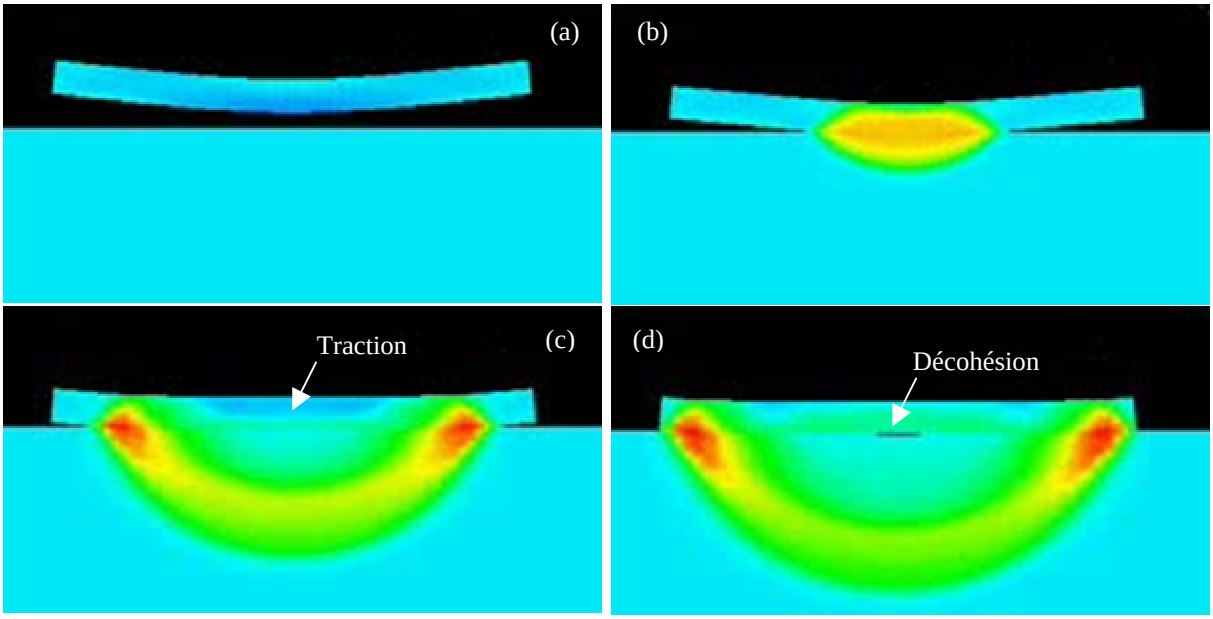


Figure IV- 26. Simulation de l'évolution de la pression lors d'un placage dynamique - Visualisation de la feuille avant collision et de la décohésion au centre de l'impact - La compression est en rouge et la traction en vert

II.2.4. Discussion

II.2.4.1. Analogie avec le soudage par explosion

Deux phénomènes ont été mis en évidence par placage laser : la formation de vagues et de composés intermétalliques. Ces deux caractéristiques sont également constatées aux interfaces soudées par explosion. Les procédés de placage par laser et de soudage par explosion mènent,

en effet, aux mêmes conditions d'interaction entre projectile et cible, celle d'un impact à haute vitesse localement oblique. On peut donc définir les paramètres du placage dynamique de façon analogue au soudage par explosion (Figure IV- 27).
La vitesse normale de la feuille v_N se déduit de la vitesse de la feuille v_F et de l'angle de collision β en utilisant l'équation :

$$v_N = v_F \cos(\beta) \tag{IV.5}$$

La relation entre les normes de la vitesse du point de collision v_{PC} et de la vitesse normale de la feuille v_N s'écrit :

$$v_{PC} = \frac{v_N}{\sin(\beta)} \tag{IV.6}$$

Par conséquent, v_{PC} varie avec l'angle de collision selon l'expression :

$$v_{PC} = \frac{v_F}{\tan(\beta)} \tag{IV.7}$$

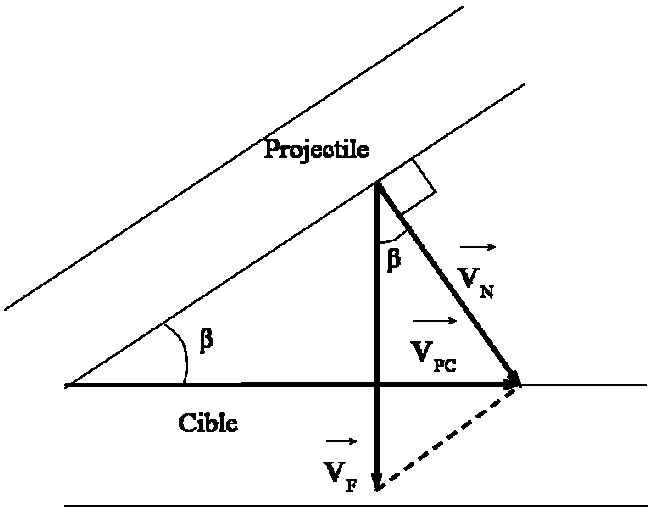


Figure IV- 27. Configuration de l'impact par placage laser

Les expériences de soudage par explosion décrites dans la bibliographie ont permis d'identifier les différents comportements des matériaux en contact en fonction de la vitesse du point de collision v_{PC} et de l'angle de collision β (Figure IV- 28).
Dans les expériences de placage par laser, le centre de l'impact est le lieu d'angles de collision et de vitesse de collision élevés. Par analogie avec le soudage par explosion et compte tenu des observations réalisées, le point représentatif de cette configuration dans l'espace ($v_{PC,}$ β) se trouve dans le domaine de soudage sans vagues, avec liquéfaction de l'interface (Figure IV- 28 et Figure IV- 25 e).
L'éloignement par rapport au centre de la feuille accélérée entraîne une diminution de l'angle d'impact, par enfoncement des matériaux. Les bords de la feuille sont également moins rapides, v_F est donc inférieur. La vitesse du point de collision v_{PC} résultant est toutefois supérieure à celle du centre de l'impact. En supposant que la vitesse de la feuille passe de 830 à 750 $m.s^{-1}$ entre son centre et ses extrémités et que l'angle passe de 7 à 5 °, la relation (IV.7) donne des vitesses de point de collision de 6760 et de 8570 $m.s^{-1}$ au centre et au bord de l'impact respectivement. Le point figuratif de la collision aux extrémités de la feuille, correspond donc à la création de vagues sans fusion (Figure IV- 28), ce que l'on retrouve expérimentalement avec le placage dynamique (Figure IV- 25 a et b).
Les zones aux extrémités de la plaque correspondent à un soudage par création de vagues à l'état solide. Dans la zone centrale, Cu et Al ont été fondus durant l'impact et les phases intermétalliques ont ainsi été formées.

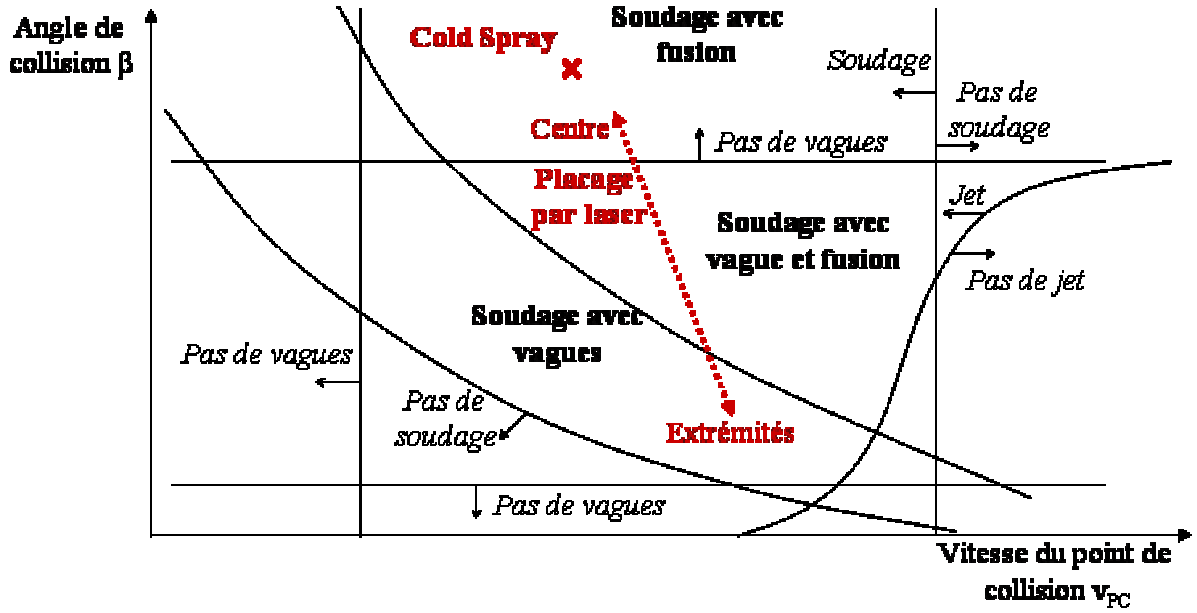


Figure IV- 28. Diagramme de prédominance des phénomènes interfaciaux lors du soudage par explosion [BLA89]

Dans les zones intermédiaires, entre le centre et les bords de la feuille, les observations métallographiques après placage laser ont montré les formations d'intermétalliques et de vagues. Ces dernières présentaient cependant des fréquences plus élevées qu'en bord de feuille (Figure IV- 25). L'analogie avec le procédé de soudage par explosion confirme la création de vagues conjointement à la fusion de l'interface (Figure IV- 28). La plus grande fréquence des vagues dans les zones intermédiaires peut, en outre, être attribuée à la liquéfaction d'une partie des matériaux en contact. Les instabilités entre le Cu resté solide et la partie fondue sont ainsi favorisées.
Le parallèle entre soudage par explosion et placage dynamique permet donc de confirmer un passage à l'état liquide aux interfaces lorsque des intermétalliques sont formés.

II.2.4.2. Création de phases intermétalliques

Un bilan entre l'énergie cinétique apportée par la collision de la particule et l'énergie thermique nécessaire à la liquéfaction de l'interface a été établi pour les expériences de placage dynamique, en effectuant un calcul analogue à celui du § I.4.1.3.a.i. En considérant une plaque de 25 µm d'épaisseur ayant une vitesse en tous points de 830 $m.s^{-1}$, permettant l'échauffement d'une épaisseur de 1 µm de Cu et d'Al (Figure IV- 25), la relation (IV.1) conduit à une température à l'interface de 5200 K, soit une température largement surestimée mais néanmoins très proche de celle calculée aux interfaces cold spray (§ I.4.1.3.a.i). Ce calcul permet de vérifier que la formation d'intermétalliques par placage dynamique n'est pas due à un effet d'échelle mais est bien issue des mêmes transferts d'énergie.

II.2.4.3. Formation de vagues

La création de vagues peut être expliquée par les grandes déformations du cuivre et de l'aluminium créant des jets de matière à l'interface qui s'entrelacent [BLA83] [CRO82]. Les matériaux se comportent alors comme un liquide hydrodynamique [AKB04]. Cela explique les différentes orientations des tourbillons de part et d'autre du centre de la feuille. Les angles de collision sont, en effet, opposés (Figure IV- 29).
Ces vaguelettes peuvent être formées à l'interface par la projection cold spray. Elles n'ont toutefois été mises en évidence qu'une fois, sur une zone très limitée du substrat en vue de

dessus, après décohésion du revêtement de cuivre (Figure IV- 30). Il n'est donc pas exclu que des instabilités de déformations, conduisant à la formation de vagues, prennent naissance aux interfaces cold spray. Elles sont néanmoins trop rares pour être à l'origine de l'adhérence des revêtements.

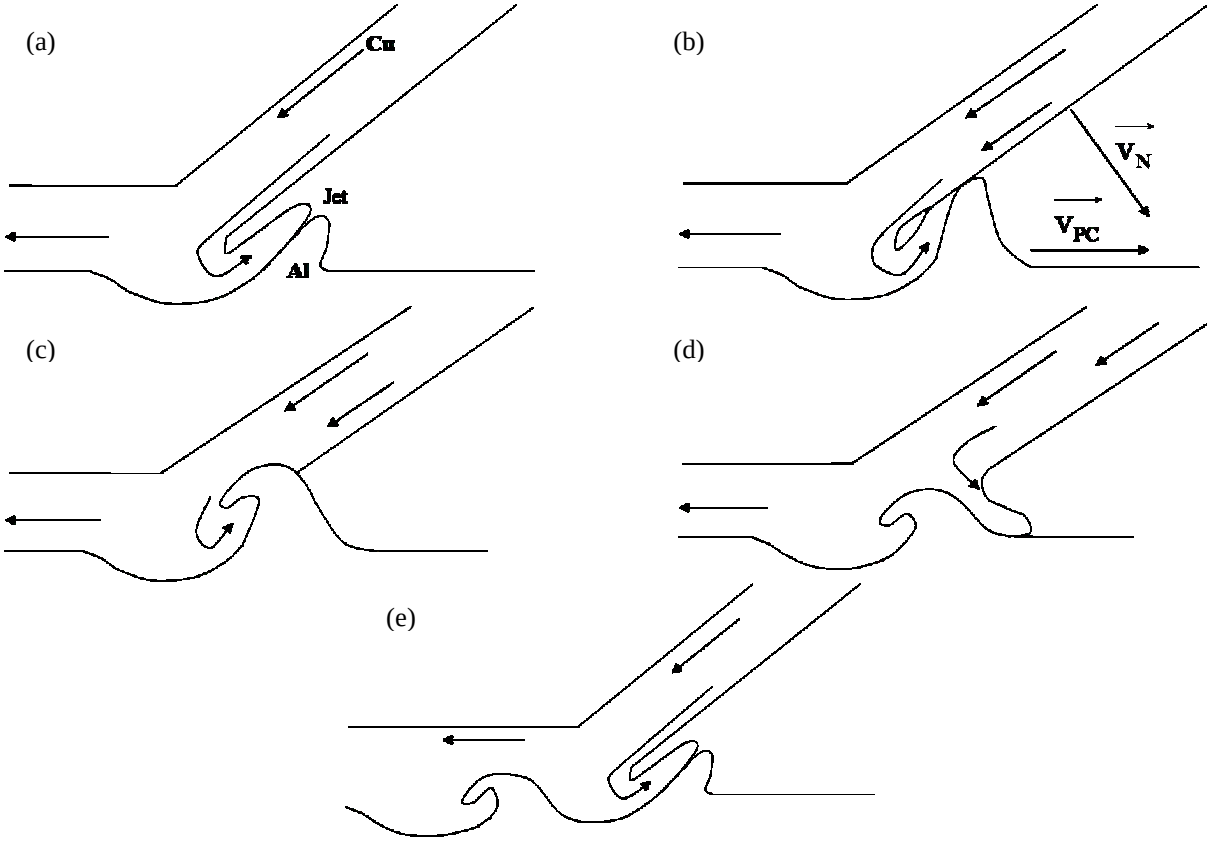


Figure IV- 29. (a) à (e) Mécanisme de formation des instabilités à l'interface lors du placage dynamique du Cu sur de l'Al

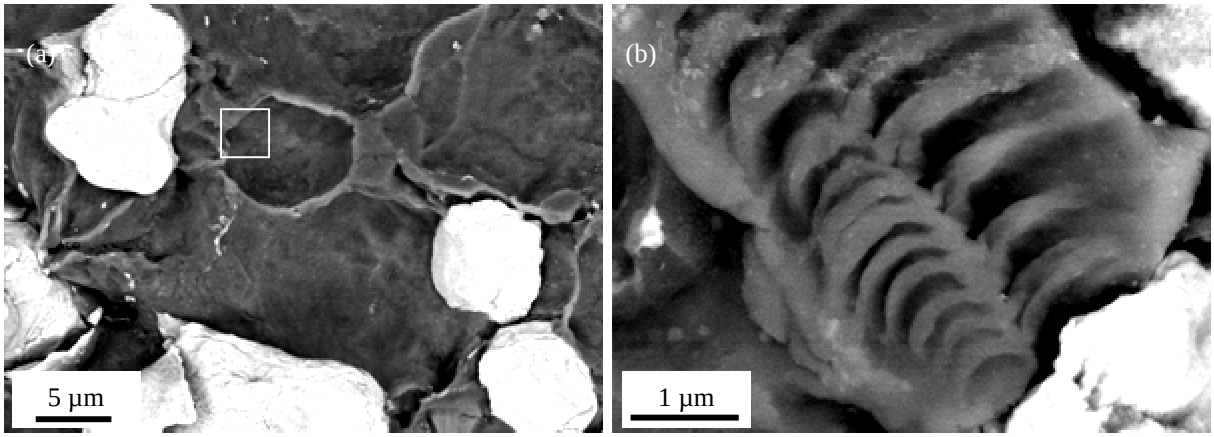


Figure IV- 30. Cratères et vaguelettes sur l'aluminium vus de dessus après écaillage du dépôt de cuivre CS P Ep300 Al2017

II.2.4.4. Conclusion

L'interaction particule/substrat pendant la projection cold spray correspond à une configuration d'impact proche de celle du placage laser, près du centre de la feuille. En effet, Le projectile est sphéroïdal à l'instant initial et présente un rayon de courbure plus faible que celui de la feuille lors de l'écrasement de la particule. Les angles de collision sont donc

localement supérieurs à ceux mis en jeu lors des expériences de placage (Figure IV- 27). Ces conditions correspondent donc bien à des phénomènes de soudage par fusion locale de l'interface sans création de vagues.
L'expérience de placage dynamique permet donc de modéliser les phénomènes observés aux interfaces cold spray à plus grande échelle. Le rapprochement du placage laser au soudage par explosion, qui a fait l'objet d'études plus nombreuses, a permis d'expliquer les différentes interfaces obtenues par placage dynamique, de situer l'interaction cold spray en comparaison et de confirmer la création des composés intermédiaires par diffusion à l'état liquide.

III. SEUIL D'ADHERENCE DES PARTICULES COLD SPRAY AU SUBSTRAT ET DES PARTICULES ENTRE ELLES

III.1. Résistance des interfaces Cu/Al et Cu/Cu

L'essai d'adhérence par choc laser a été appliqué aux interfaces de cuivre projeté par cold spray sur Al 2017. Le revêtement n'a subi aucun amincissement ni traitement post-projection et présente une épaisseur de 300 µm. L'épaisseur des substrats a été réduite à 470 µm. L'ensemble correspond à une configuration optimisée. Les ondes de détente, générées par des effets monodimensionnels, provenant de la surface du dépôt et de la surface du substrat, parviennent simultanément à l'interface. La tache focale est fixée à 2 mm de façon à pouvoir négliger les effets bidimensionnels de la propagation des ondes de choc (Chapitre I § II.6).
Dans cette configuration, l'interface et le dépôt sont donc tous deux sollicités en traction durant un même choc laser, avec les mêmes amplitudes (Figure IV- 31). Si le dépôt est endommagé, l'onde de traction provenant du cuivre est réfléchie sur le vide créé et la contrainte à l'interface Cu/Al ne provient plus que de l'Al et est donc réduite d'un quart.

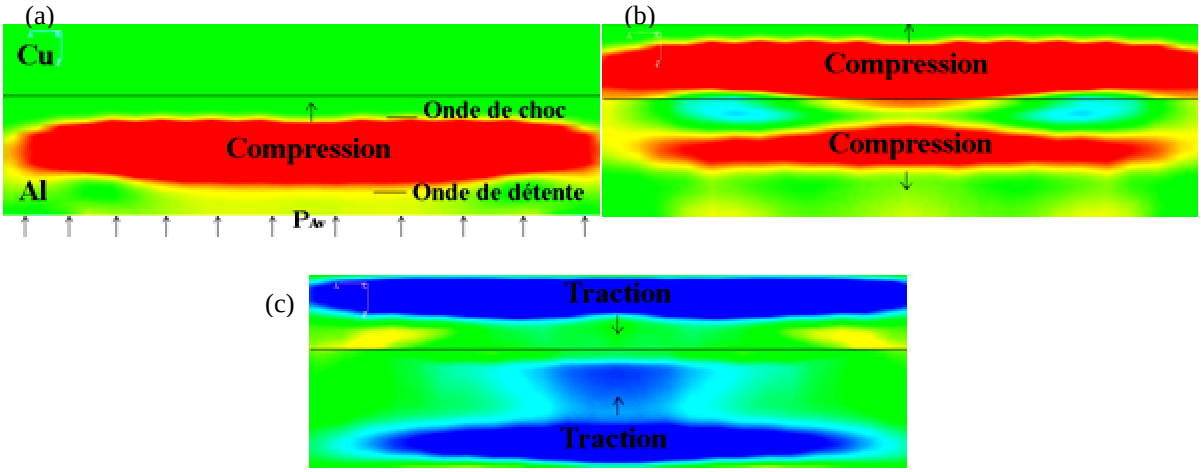


Figure IV- 31. Simulation "Radioss" de la création et la propagation des contraintes de compression et de traction pendant un choc laser sur un système Cu 300 µm /Al 470 µm [BOL04]

Les coupes métallographiques post-mortem des interfaces Cu cold spray /Al2017 éprouvées ont montré que l'essai d'adhérence par choc laser conduisait, non seulement à l'endommagement de l'interface Cu/Al, mais également à une décohésion dans le dépôt, pour des flux laser suffisants (Figure IV- 32).
La rupture après choc laser à l'interface Cu/Al était globalement adhésive avec toutefois quelques particules qui restaient adhérentes au substrat. La fissure se propageait alors à la frontière entre les lamelles. La décohésion dans les revêtements de cuivre cold spray était interparticulaire (Figure IV- 32) et se situait à 80 µm de la surface du cuivre. Cette localisation était identique pour tous les tirs effectués. Ce plan ne constituait pas une zone de

moindre adhérence. Les simulations ont montré que cette zone correspondait au lieu de génération des contraintes de traction maximales.

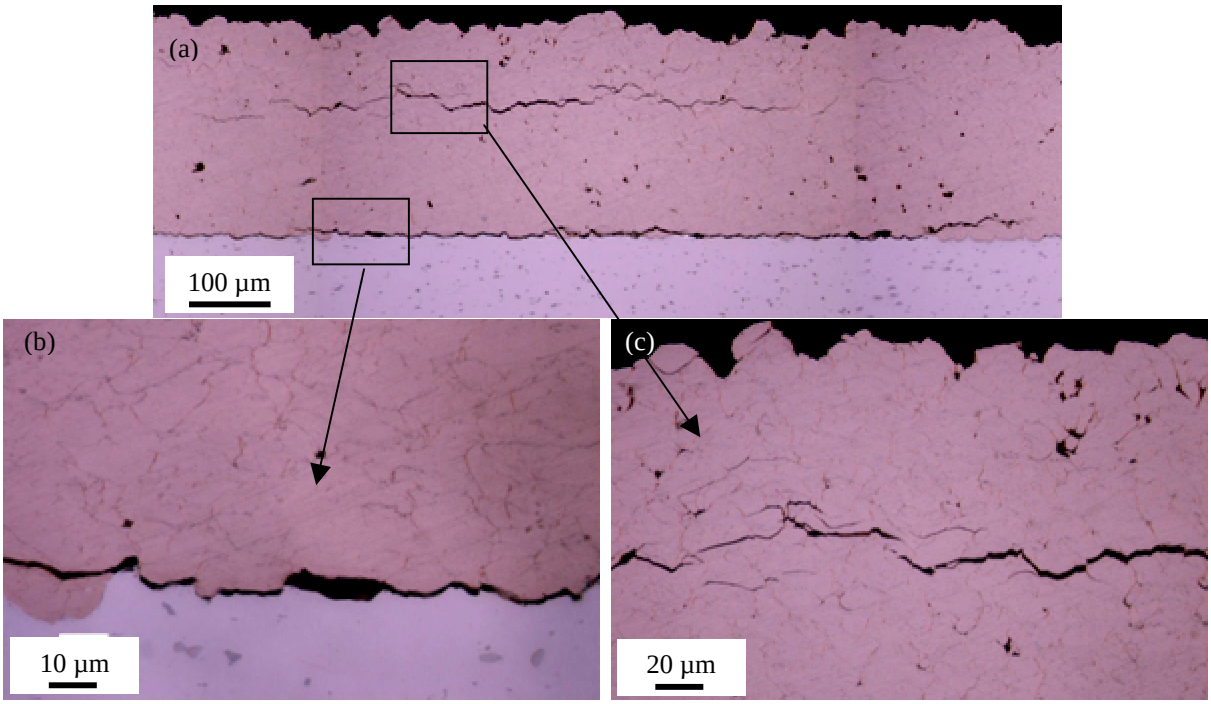


Figure IV- 32 . Coupes optiques post-mortem de l'échantillon CS P Ep300 Al2017 pour un flux de 68 GW.cm^{-2}

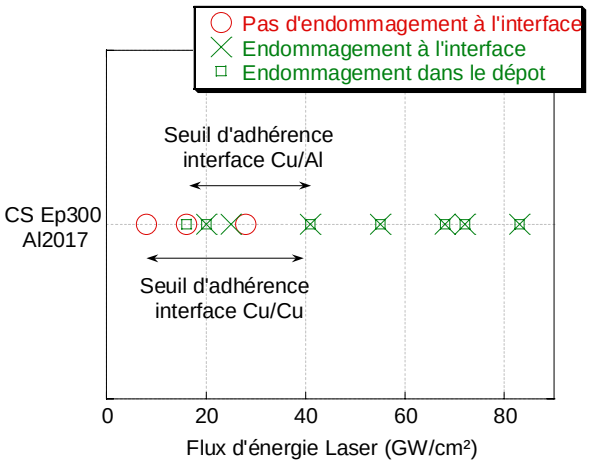


Figure IV- 33. Résultats des expériences de choc laser sur l'échantillon CS P Ep300 Al2017 avec une épaisseur de substrat de 470 µm

Des tirs laser à différents flux suivis de coupes métallographiques systématiques ont montré qu'entre 15 et 40 GW.cm^{-2}, tous les cas avaient été obtenus (Figure IV- 33) : aucune décohésion, un endommagement des interfaces Cu/Al ou Cu/Cu seules ou des deux interfaces à la fois. On peut donc déduire de ces expériences (confirmées par d'autres essais ultérieurs), que l'adhérence des particules de cuivre cold spray sur substrat d'Al et celle sur les particules de Cu sont comparables.

III.2. Seuils d'adhérence en contrainte

Les profils de vitesse de la face arrière, pour des flux d'énergie laser en deçà et au-dessus du seuil de décohésion, constituaient des courbes présentant deux allures typiques (Figure IV-34).
Sous la limite de décohésion, la vitesse de surface du cuivre prend des valeurs négatives, en particulier après le premier pic de vitesse. Ce passage dans les négatifs correspond à l'interaction d'une onde de traction avec la surface du cuivre. Cette onde est celle générée en surface de l'aluminium, après s'être propagée dans l'ensemble de l'échantillon (Figure IV-31).
Au-dessus de la limite de décohésion, les ondes de traction ont conduit à des ruptures dans le matériau. Elles sont alors réfléchies par les fissures occasionnées et ne peuvent atteindre la surface du dépôt. Le profil de vitesse ne comporte ainsi plus de valeurs négatives.
Des simulations "Radioss" ont été effectuées par C. Bolis, dans le cadre du programme LASAT, pour étudier la propagation des ondes en deux dimensions et calculer les profils de vitesse qui seraient obtenus si les matériaux étaient du cuivre et de l'aluminium purs et massifs (Chapitre II § III.3.3.2.b.ii). Les valeurs de pressions P_{Av} ont été ajustées pour que le calcul simule au plus près l'amplitude du premier pic de vitesse. L'endommagement des interfaces Cu/Al a été simulé par un seuil en contrainte limite de 100 MPa (de type "cut-off") [BOL04].

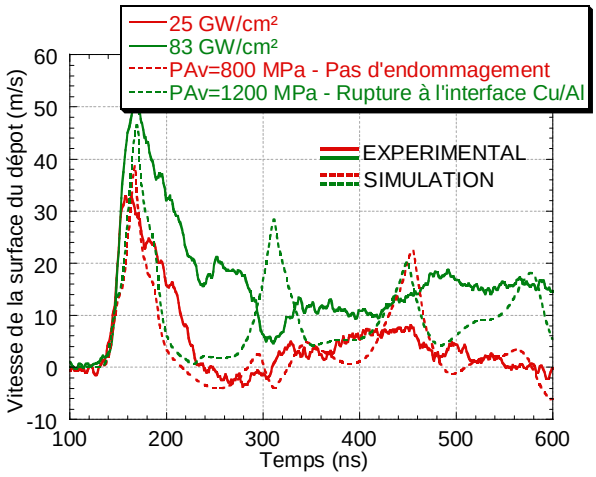


Figure IV- 34. Profils de vitesse expérimentaux (en traits pleins) et simulés (en traits pointillés [BOL04]) de la surface du dépôt CS P Ep300 Al2017, en dessous et au-dessus de la limite de décohésion

Les vitesses simulées confirment que le passage dans les négatifs témoigne de l'intégrité de l'échantillon éprouvé (Figure IV- 34). L'interprétation des signaux de vitesse permet donc de déterminer le seuil de décohésion. Toutefois, les calculs par éléments finis ne simulent que le premier pic de vitesse. La rupture à l'interface Cu/Al ne peut donc pas être discernée de celle de l'interface Cu/Cu par les seuls profils de vitesse. Des observations métallurgiques ont été nécessaires.
De plus, la simulation des profils de vitesse, pour des flux laser inférieurs et supérieurs à la limite de décohésion, permet d'avancer une estimation du seuil d'adhérence en contrainte des interfaces étudiées. Il correspondrait à une pression P_{Av}, en face avant, d'environ 1 GPa, pression intermédiaire entre les pressions appliquées pour simuler les profils de vitesse, sous et au-dessus du seuil de décohésion (Figure IV- 34). Pour ce chargement P_{Av}, les calculs éléments finis permettent d'évaluer le profil du chargement qu'a subi l'interface Cu/Al pendant l'essai de choc laser (Figure IV- 35). L'ordre de grandeur de la contrainte maximale

de traction que voit l'interface est de quelques centaines de MPa, pendant 25 ns environ (la durée à mi-hauteur du pic de traction correspondant).

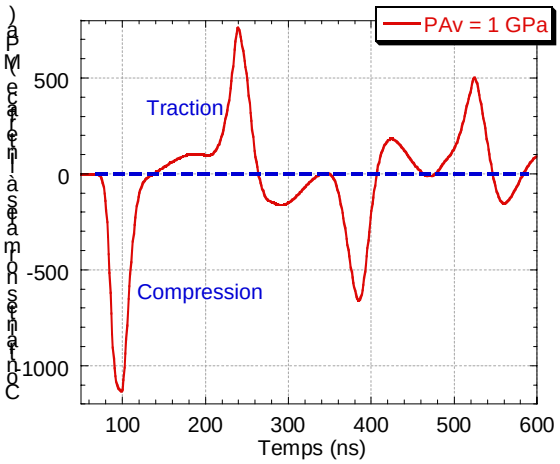


Figure IV- 35. Simulation sous "Radioss" du profil du chargement en contraintes normales subi par l'interface Cu/Al pendant un tir laser correspondant à une pression incidente P_{Av} = 1GPa

III.3. Comparaison avec un revêtement projeté par plasma

L'échantillon APS P T242 Ep300 a été éprouvé par choc laser dans les mêmes conditions : même tache focale et épaisseurs des substrats et dépôts identiques. Après choc, seule l'interface Cu APS /Al est endommagée et son seuil d'adhérence en flux laser est voisin de 40 GW.cm^{-2} (Figure IV- 36 a). Les profils de vitesse ont la même allure que ceux des dépôts cold spray, avec des valeurs négatives lorsque le matériau n'est pas endommagé. De plus, les amplitudes des premiers pics de vitesse de part et d'autre du seuil de décohésion sont similaires à celles obtenues en éprouvant les interfaces cold spray (Figure IV- 36 b). Par conséquent le recalage de la simulation "Radioss" donne une valeur de contrainte seuil en face avant, équivalente à celle des interfaces cold spray.

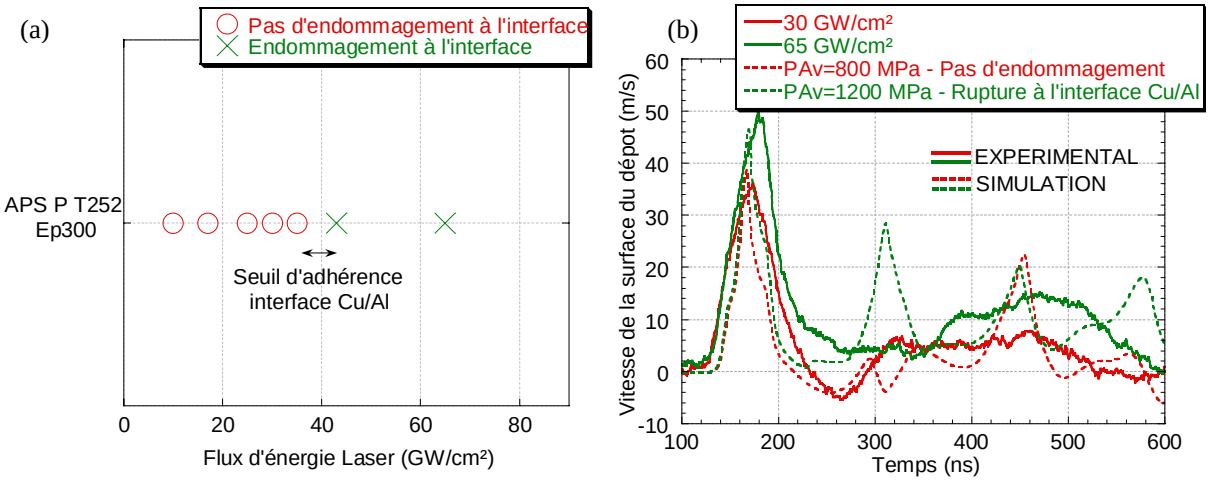


Figure IV- 36.Expériences de choc laser sur l'échantillon APS P T242 Ep300 avec une épaisseur de substrat de 470 µm : (a) détermination du seuil de décohésion et (b) profils de vitesse expérimentaux (en traits pleins) et simulés (en traits pointillés [BOL04]) de la surface du dépôt, en dessous et au-dessus de la limite de décohésion

III.4. Discussion

Comme pour les revêtements projetés par plasma, le seuil en contrainte estimé par simulation numérique, recalé sur les signaux de vitesse est délicat à déterminer (Chapitre III § II.4). Les simulations réalisées dans ce chapitre ne prennent pas en compte la porosité, la rugosité de surface des dépôts et d'interface ainsi que l'oxydation des dépôts projetés puisqu'elles considèrent des matériaux massifs et purs. La contrainte de traction à l'interface de 800 MPa appliquée pendant 25 ns, avancée dans ce mémoire comme niveau d'adhérence, est donc très approximative.

De plus, la propagation des ondes dans les dépôts projetés par plasma et par cold spray, qui présentent des microstructures dissemblables, est nécessairement différente. La comparaison des seuils d'adhérence des revêtements issus de ces deux projections n'est, de fait, pas directe. La porosité des dépôts cold spray est plus réduite que celle des dépôts APS. L'atténuation des ondes qui en découle y serait donc moins prononcée.

D'autre part, l'oxydation est moindre dans les revêtements cold spray mais les frontières entre particules sont plus fréquentes, du fait de la granulométrie plus fine des particules cold spray. La rugosité de surface des dépôts cold spray est inférieure à celle des revêtements plasma, ce qui peut modifier la propagation des ondes de choc (Chapitre III § II.1.6). D'autre part, la rugosité de l'interface Cu cold spray /Al est supérieure à celle des dépôts APS. Elle est néanmoins suffisamment faible pour pouvoir être négligée en première approximation. Les effets de la rugosité de surface, de l'oxydation et de la porosité des revêtements sont, en effet, certainement prédominants. Les contraintes résiduelles doivent également présenter différentes répartitions dans les deux types de revêtements, ce qui pourrait influer sur l'état de contraintes généré aux interfaces.

Toutefois, le fait de recaler la simulation sur l'amplitude du premier pic permet de ne pas négliger tout à fait les atténuations et les amplifications des ondes de choc dans le matériau. Les perturbations non locales sont, en effet, intégrées dans le signal de vitesse donc dans le premier pic. Les perturbations des ondes sont donc prises en compte dans la simulation pendant la première traversée de l'échantillon par l'onde de choc même si les réflexions obliques et les concentrations de contraintes locales ne sont pas simulées dans le détail. Tous les défauts ne sont cependant plus du tout considérés pendant le reste du tir laser. Cela peut expliquer le manque de précision dans les simulations, passé ce premier pic de vitesse.

En appréciant toutes les approximations lors des simulations, il est tout de même envisageable de supposer que les résultats de ces essais de choc laser permettent d'obtenir une valeur approximative (ou au moins un ordre de grandeur) du niveau d'adhérence des interfaces éprouvées. Ainsi, les interfaces Cu cold spray sur Al et sur Cu ont une adhérence voisine. Elle est également comparable à celle de dépôts projetés par plasma, pour une température de préchauffage du substrat de 242 °C.

IV. CONCLUSION

IV.1. Adhérence métallurgique

Les observations métallurgiques ont confirmé l'analogie des mécanismes d'adhérence des dépôts cold spray avec ceux du soudage par explosion et de la compaction dynamique. Tout d'abord, la déformation plastique est déterminante pour la cohésion des particules cold spray. Elle conduit à des élévations de température locales. Les phénomènes dynamiques à l'origine de la projection par cold spray mènent donc à des phénomènes thermiques aux interfaces, localement, et à la fusion des matériaux en contact.

Un certain nombre d'études avaient constaté la prépondérance du paramètre température dans ce procédé de projection (pourtant considéré comme "froid"). Plusieurs auteurs s'étaient, en outre, intéressés à l'adhérence du système cuivre cold spray/substrat d'aluminium. Des

niveaux d'adhérence entre 35 et 50 MPa ont été déterminés avec la technique du plot collé, selon les conditions de projection [STO02] [FUKA04] et pouvaient même aller jusqu'à 80 MPa lorsque la température du gaz de projection était plus élevée [DYK03]. De plus, pour une vitesse moyenne des particules de cuivre en vol donnée, une élévation de leur température durant la collision a conduit à une augmentation notable de l'adhérence du revêtement [DYK03]. Ces auteurs n'ont toutefois pas expliqué cette amélioration de l'adhérence par des observations des interfaces à fine échelle.
Cette étude a permis de montrer que les réactions métallurgiques aux interfaces cold spray constituaient des liaisons fortes qui ont pu être caractérisées par l'essai de choc laser. Le fait que les seuils d'adhérence du cuivre cold spray sur aluminium et sur cuivre soient du même ordre va dans le sens de phénomènes similaires qui ont lieu au sein de ces deux types d'interfaces, à savoir la diffusion à l'état liquide.

IV.2. Interfaces Cu/Al

IV.2.1. Rôle des intermétalliques

Aux interfaces Cu cold spray/Al, des phases intermédiaires très fines assurent la liaison. Il ne s'agit donc pas, comme c'est le cas aux interfaces plasma à une autre échelle, de phases fragilisantes. L'épaisseur et la largeur des intermétalliques formés aux interfaces par projection plasma sont, en effet, bien supérieures. L'existence d'une taille critique d'intermétalliques est donc confirmée. Au-delà d'une certaine épaisseur seuil, les intermétalliques ne constituent plus des liaisons métallurgiques, mais des défauts suffisamment volumineux pour provoquer des concentrations de contraintes dans leur pourtour. Des phases intermétalliques aussi épaisses qu'en APS ne peuvent cependant pas être formées par projection cold spray car les interactions sont de trop faible durée pour permettre la diffusion sur des distances aussi grandes.

IV.2.2. Rôle de l'oxydation

Contrairement à la projection par plasma, l'oxygène aux interfaces Cu cold spray/Al, qu'il provienne des particules ou du substrat, constitue un frein au transfert de chaleur et de matière. Ce n'est donc pas un paramètre qui améliore l'adhérence des revêtements. Il gène, en effet, la fusion du substrat, la diffusion et la formation de composés intermétalliques qui sont responsables de l'adhérence des dépôts cold spray.

IV.2.3. Liquéfaction et solidification aux interfaces Cu/Al

La morphologie des phases intermétalliques obtenues par cold spray et plasma donnent, en outre, des informations sur les temps de chauffage et de refroidissement des interfaces.
Les zones liquéfiées aux interfaces APS présentent des épaisseurs de l'ordre de 2 µm et des morphologies dues à des phénomènes de turbulence, sous forme de vortex. Les épaisseurs de diffusion aux interfaces cold spray sont inférieures (250 nm au plus) et les vortex y sont absents, ce qui témoigne d'un temps de liquéfaction plus court.
Il en est de même pour la solidification. Lorsque les matériaux passent à l'état liquide aux interfaces plasma, la solidification de l'Al_2Cu et de l'Al conduit à une structure colonnaire. La diffusion de matière a le temps de se dérouler pendant la solidification. Le liquide en front de solidification peut s'enrichir en cuivre alors que les régions solidifiées s'en appauvrissent (ou le contraire selon la composition initiale du liquide). La vitesse de solidification est, néanmoins, assez rapide pour empêcher la formation de dendrites.
La vitesse de solidification aux interfaces cold spray est encore supérieure car elle conduit à une cristallisation de la zone fondue en petits grains quasiment équiaxes.

IV.3. Interfaces Cu/Cu

Une fusion superficielle des particules de poudre a également été identifiée comme étant à l'origine de l'adhérence des particules entre elles. Du fait du frottement et de la déformation plastique, les films d'oxydes présents initialement sur les particules de cuivre passent à l'état liquide, lorsqu'ils sont mis en contact, pour ne former qu'un seul film oxydé, sur toute l'épaisseur liquéfiée, à l'interface Cu/Cu.
Une oxydation trop sévère de la poudre à projeter peut rendre difficile la fusion superficielle du cuivre et mener à des dépôts faiblement adhérents, se désagrégeant aisément.
Les mécanismes d'adhérence mis en évidence dans cette étude permettent donc d'expliquer la sensibilité de la projection cold spray à la propreté de la poudre utilisée.

IV.4. Autres mécanismes d'adhérence

Les phénomènes de martelage des particules incidentes sur celles déjà déposées [VAN99] (Chapitre I § IV.2.2.4) ne constituent pas le mécanisme d'adhérence prépondérant pour le cuivre projeté par cold spray. Si tel était le cas, recueillir des particules cold spray élémentaires s'avèrerait impossible. En revanche, l'impact des particules peut influer sur l'adhérence de celles déjà écrasées pour allonger leur temps d'interaction et éviter leur rebond alors que l'interface n'est pas encore solidifiée.
D'autre part, du fait de la déformation plastique et de l'écrouissage des matériaux, des contraintes internes sont également générées dans le dépôt. Il n'est pas exclu que ces contraintes puissent contribuer à l'adhérence des particules cold spray [MON01]. La relaxation de ces contraintes résiduelles en surface du revêtement [CALL04] pourrait expliquer la moindre cohésion des dernières particules de cuivre déposées.

IV.5. Conclusion

L'analyse des interfaces de Cu cold spray sur Al a permis d'approfondir la compréhension des mécanismes d'adhérence lors des impacts à haute vitesse. Ceux-ci impliquent, en effet, des phénomènes métallurgiques très locaux, souvent négligés au profit de considérations macroscopiques. Ces phénomènes métallurgiques, résultant d'une liquéfaction très locale des matériaux en contact, jouent pourtant un rôle majeur pour l'adhérence des revêtements cold spray.

CHAPITRE V
PROPRETE DES INTERFACES

SOMMAIRE

I. ATMOSPHERE DE PROJECTION 172

I.1. Etude microstructurale des dépôts obtenus par projection sous atmosphère inerte 172
I.1.1. Rugosité des interfaces 172
I.1.2. Interfaces interlamellaires 172
I.1.3. Porosité 172
I.1.4. Analyse quantitative des interfaces dépôt/substrat 173
I.1.5. Etude métallurgique d'interfaces modèles 175

I.2. Influence de l'atmosphère de projection sur l'adhérence des dépôts 176
I.2.1. Seuils de décohésion et de densification du revêtement 176
I.2.2. Discussion 177

I.3. Conclusion 178

II. PROPRETE DU SUBSTRAT AVANT PROJECTION 178

II.1. Projection par cold spray 178

II.2. Projection par plasma et préchauffage du substrat 179

II.3. Préparation du substrat par traitement laser 179
II.3.1. Etude du traitement laser par PROTAL 179
II.3.2. Etude des interfaces PROTAL 183
II.3.3. Influence du traitement laser du substrat sur l'adhérence du dépôt 186
II.3.4. Discussion 187

II.4. Conclusion 187

III. PROPRETE DES PARTICULES PROJETEES 188

III.1. Interactions de longue durée 188
III.1.1. Propreté du Cu et adhérence des revêtements de Cu/Al 188
III.1.2. Etude des interfaces Cu/Cu entre les particules projetées 188

III.2. Interactions de courte durée 188
III.2.1. Propreté du Cu et adhérence des revêtements de Cu/Al 188
III.2.2. Etude des interfaces Cu/Cu 189

III.3. Discussion 189

IV. CONCLUSION 190

Les Chapitres III et IV ont permis de déterminer des mécanismes d'adhérence des systèmes Cu/Al et Cu/Cu en fonction du type d'interaction mis en œuvre pendant le contact des deux matériaux. Des interactions de longue durée impliquant des températures de cuivre incident élevées et des interactions de courte durée, impliquant de faibles températures du cuivre ont été étudiées. Ces deux types d'interaction conduisent à des mécanismes d'adhérence bien distincts, pour lesquels la présence de films d'oxydes à la surface du substrat d'aluminium et des particules de cuivre est déterminante.

Ce chapitre a pour but d'étudier plus en détail l'effet de la "propreté" des interfaces Cu/Al et Cu/Cu sur leur adhérence. La "propreté" est un terme vague, voire paradoxalement impropre pour désigner la contamination, les impuretés, les phases exogènes telles que les oxydes aux interfaces…

La propreté des interfaces, qui a déjà été abordée lors des précédents chapitres, est une propriété délicate à étudier. Les contaminants n'apparaissent pas, en effet, de façon continue et leur origine est difficilement identifiable. La propreté des interfaces est donc étudiée dans ce chapitre via celle des particules de cuivre incidentes et du substrat en aluminium avant leur interaction pour former les interfaces. Des oxydes, une contamination organique ou des impuretés en surface de l'aluminium ou du cuivre juste avant contact vont, en effet, influer sur la propreté donc l'adhérence des interfaces.

Dans ce chapitre, l'étude d'interfaces lisses et le recours à des procédés appropriés ont permis de mettre en évidence le rôle des oxydes et des contaminants organiques sur l'adhérence des revêtements de cuivre projetés par plasma sur aluminium. L'interaction de particules de cuivre avec des substrats d'aluminium présentant tous deux une oxydation limitée en surface a été réalisée à l'aide de projections sous atmosphère inerte IPS (Chapitre I § IV.1.4.2) (§ I). Les propriétés de surface du substrat ont également été modifiées par traitement laser en utilisant le procédé PROTAL® (Chapitre I § IV.4). La composition superficielle du substrat avant projection a ainsi été altérée, sans pour autant faire varier sa morphologie (§ II.3).

La propreté des interfaces cold spray fait l'objet également d'une discussion, à la lumière des conclusions du Chapitre IV (§ II.1)

I. ATMOSPHERE DE PROJECTION

Du cuivre a été projeté par plasma, sous atmosphère d'argon, sur de l'Al 2017 poli "miroir" ayant subi différents préchauffages. Les interfaces correspondantes ont été analysées et comparées à celles obtenues en utilisant les mêmes paramètres de projection, sous air (échantillons APS P Ep550[1] étudiés au Chapitre III) (Chapitre II § II.2.1.1). Ce rapprochement ne peut, cependant, être réalisé qu'avec précaution. L'atmosphère de projection n'est pas, en effet, le seul paramètre qui varie entre les interactions Cu IPS /Al et Cu APS /Al (§ I.1.3).
Les seuils de décohésion obtenus par l'essai de choc laser aux interfaces IPS ont ensuite été interprétés en fonction de leur microstructure.

I.1. Etude microstructurale des dépôts obtenus par projection sous atmosphère inerte

I.1.1. Rugosité des interfaces

La rugosité des interfaces Cu IPS/Al, sans prendre en compte les zones où des intermétalliques ont été créés, était similaire à celle des interfaces de type APS P (Chapitre III § I.1.2). La surface des revêtements a été polie afin de réaliser les essais de choc laser sur des dépôts de 300 µm d'épaisseur (Figure V- 1). Les états de surface correspondants étaient équivalents à ceux des échantillons APS P Ep550 (Chapitre III § I.1.3).

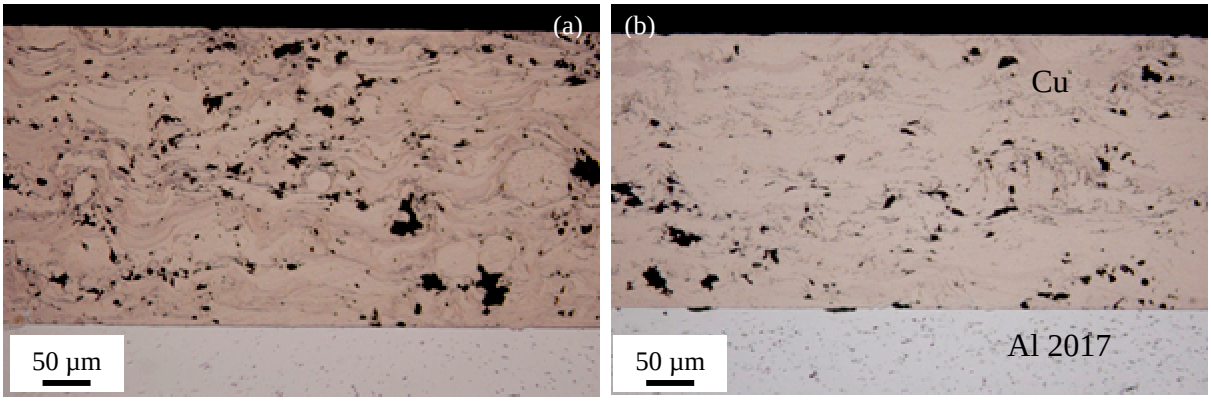


Figure V- 1. Micrographie des revêtements (a) APS P T237 Ep550 et (b) IPS P T215 Ep550 après polissage du dépôt jusqu'à 300 µm d'épaisseur

I.1.2. Interfaces interlamellaires

Les microscopies optique et électronique à balayage ont montré que l'oxydation intra- et interlamellaire était beaucoup moins marquée quand la projection était réalisée sous argon et non sous air (Figure V- 2). En outre, des petits pores réguliers apparaissaient aux interfaces interparticules IPS. Ces interfaces Cu/Cu n'ont cependant pas été observées par microscopie en transmission. Un éventuel film de Cu_2O, comme observé aux interfaces APS, n'a donc pu être détecté aux interfaces IPS.

I.1.3. Porosité

La porosité dans les revêtements projetés sous argon était beaucoup plus dispersée et fine que dans les dépôts APS (Figure V- 2). De plus, les dépôts IPS présentaient une porosité moyenne

[1] Se reporter au Tableau II- 7 pour la signification des références des échantillons de l'étude.

de 3 % environ (Figure V- 1), ce qui représente un taux inférieur à celui des revêtements APS (Chapitre III § I.1.1). Cette porosité limitée peut être attribuée aux températures de particules plus élevées sous IPS que sous APS, du fait de la plus grande détente du plasma sous atmosphère argon que sous air [FAU88].

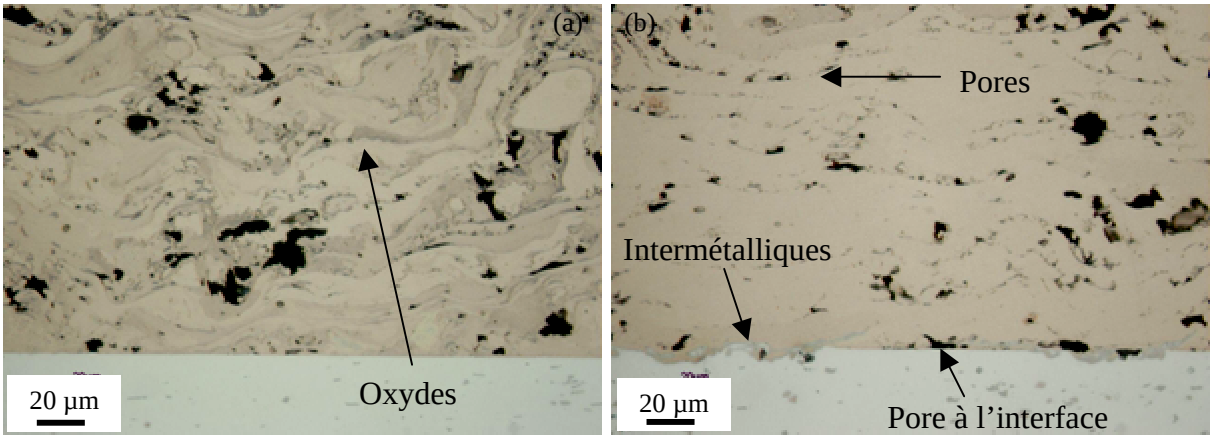


Figure V- 2. Coupes en microscopie optique des dépôts (a) APS P T228 Ep550 et (b) IPS P T225 Ep550

I.1.4. Analyse quantitative des interfaces dépôt/substrat

Les interfaces de cuivre projeté sous argon sur de l'aluminium présentaient, comme celles obtenues sous air, des zones planes sans intermétalliques, des zones perturbées présentant des phases intermétalliques et des zones non adhérentes (Chapitre III § I.2).
Leur proportion et propriétés ont été examinées en fonction de la température maximale du substrat avant projection, qui est considérée comme étant le paramètre le plus pertinent pour rendre compte de la température du substrat lorsque les premières particules viennent s'y étaler (Chapitre II § II.2.1.1.c).
Les taux linéiques de pré-fissures et d'intermétalliques ont été déterminés par comptage en coupe, en suivant la même méthode que celle employée pour étudier les interfaces APS (Chapitre III § I.3.1.1).

I.1.4.1. Intermétalliques : morphologie et proportion

La température de substrat en première passe de projection ne semblait pas influer de façon significative sur la proportion linéique d'intermétalliques aux interfaces IPS et APS (Figure V- 3 a). En revanche, les phases intermétalliques formées aux interfaces IPS présentaient des épaisseurs qui augmentaient avec la température du substrat en première passe de projection (Figure V- 4). D'autre part, la comparaison des interfaces IPS et APS de cette étude a permis de montrer que les intermétalliques étaient plus fréquents aux interfaces IPS qu'aux interfaces APS (Figure V- 3 a) et que leurs épaisseurs étaient supérieures à celles issues de la projection APS (Figure V- 4).

I.1.4.2. Pré-fissuration et pores

Le taux de pré-fissuration aux interfaces Cu IPS /Al était constant dans la gamme de température de substrat en première passe de projection considérée dans cette étude (Figure V- 3 b). La taille moyenne des pré-fissures était de 12 µm ± 2 µm pour tous les échantillons IPS étudiés dans ce mémoire.
D'autre part, la proportion linéique de pores aux interfaces IPS était invariable, quelle que soit la température du substrat (Figure V- 2). Leur taux était, comme pour les interfaces APS, voisin de 2,5 %.

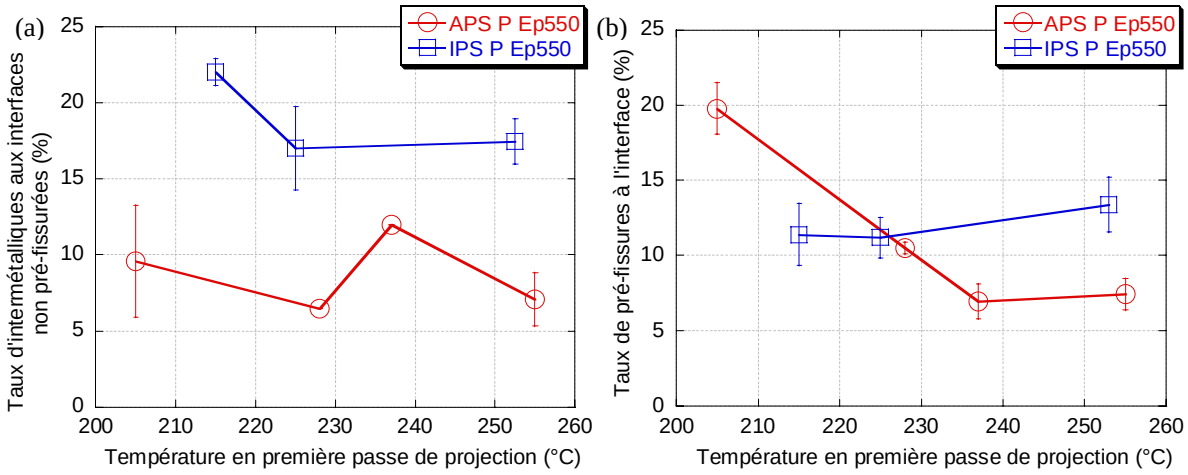


Figure V- 3. Evolution du taux linéique (a) d'intermétalliques aux interfaces résistantes et (b) de pré-fissures aux interfaces IPS P et APS P en fonction de la température maximale du substrat en première passe de projection

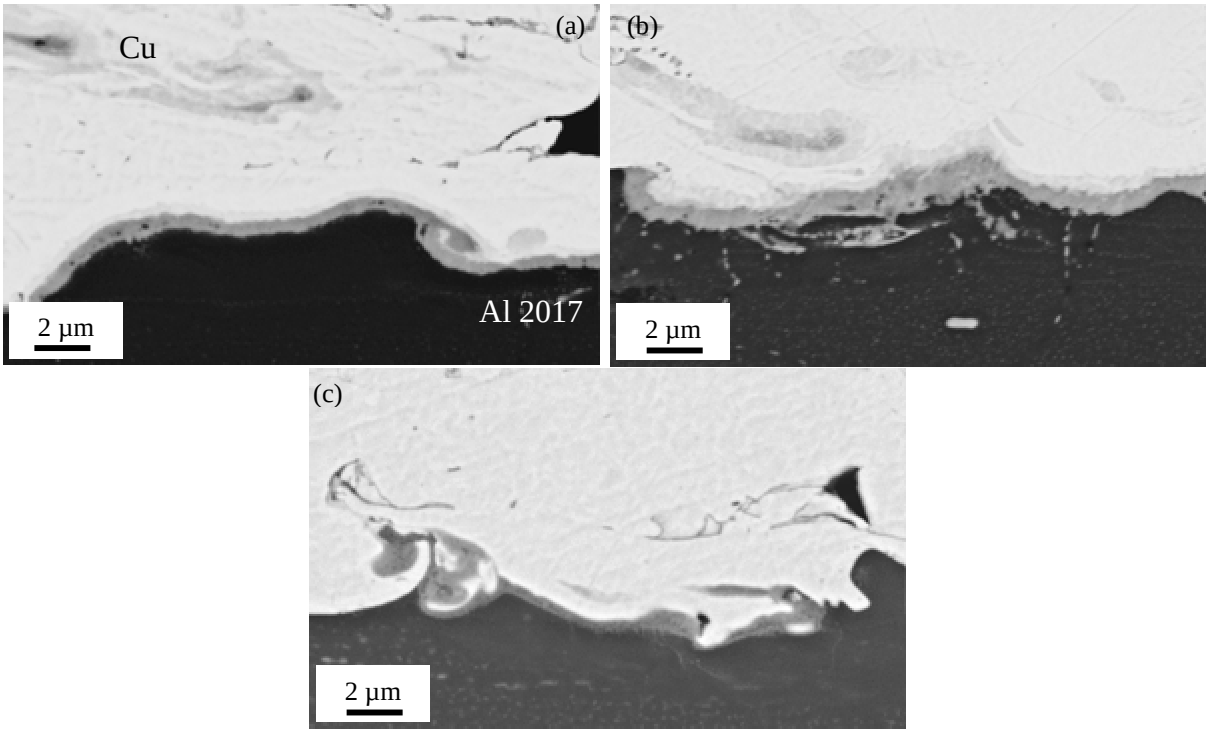


Figure V- 4. Images MEB d'intermétalliques aux interfaces (a) IPS P T215 Ep550, (b) IPS P T265 Ep550 et (c) APS P T255 Ep550

I.1.4.3. Discussion

Aucune analyse en microscopie électronique en transmission n'a été réalisée aux interfaces IPS. Toutefois, on peut supposer que les différents types d'interfaces obtenus par projection sous atmosphère inerte sont issus des mêmes interactions entre la particule et le substrat que dans le cas de projection sous air (Chapitre III § I.2.4). Les zones planes et adhérentes sont formées par l'étalement du cuivre liquide sur la couche d'alumine qui recouvre le substrat. Des phénomènes de diffusion ont lieu à travers le film d'alumine solide pour assurer l'adhérence des dépôts. Les zones fissurées sont principalement créées pour des températures de particules ou de substrat insuffisantes. Le cuivre ne mouille alors pas assez le substrat pour

permettre la diffusion. Les zones avec intermétalliques, quant à elles, découlent de la fusion de la (ou des) couche(s) d'oxydes sous certaines particules de cuivre, lorsque l'Al est assez chaud. Le Cu et l'Al diffusent alors à l'état liquide et des phases intermédiaires sont générées.

La proportion constante d'intermétalliques aux interfaces IPS en fonction de la température du substrat peut être expliquée par le fait que la couche de passivation en surface du substrat, qui entrave la formation des intermétalliques (Chapitre III § I.2.4), ne s'épaissit pas pendant la phase de préchauffage, puisque réalisée sous argon.
Le fait que les intermétalliques soient plus fréquemment formés sous atmosphère inerte que sous air peut également provenir de l'épaisseur limitée de la couche d'alumine. Elle est alors plus facilement liquéfiée lors de l'étalement des premières particules IPS.
L'oxydation en surface des particules de cuivre avant leur étalement est également plus limitée dans le cas de projections IPS qu'en APS, le cuivre ne pouvant être oxydé en vol. Les transferts thermiques entre Cu et Al sous argon sont donc facilités, ce qui peut constituer une autre explication au plus fort taux d'intermétalliques [SOB99] [SOB97].
La proportion élevée d'intermétalliques aux interfaces IPS peut aussi être attribuée à la température plus élevée des particules de cuivre projetées sous argon [FAU88].

Les plus grandes épaisseurs d'intermétalliques formées aux interfaces des dépôts IPS par rapport aux interfaces APS vont également dans le sens de particules de Cu IPS plus chaudes et/ou d'oxydes moins épais sur le cuivre et l'aluminium.

I.1.5. Etude métallurgique d'interfaces modèles

I.1.5.1. Intermétalliques

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adhérence des revêtements de cuivre IPS sur aluminium, des particules étalées isolément ont été recueillies sur de l'Al 2027 poli et ont été analysées. Comme pour les particules APS, les particules IPS isolées ont été projetées sur des substrats à températures constantes de 205 et 265 °C et non plus transitoires comme dans le cas de dépôts projetés (Figure II- 5).

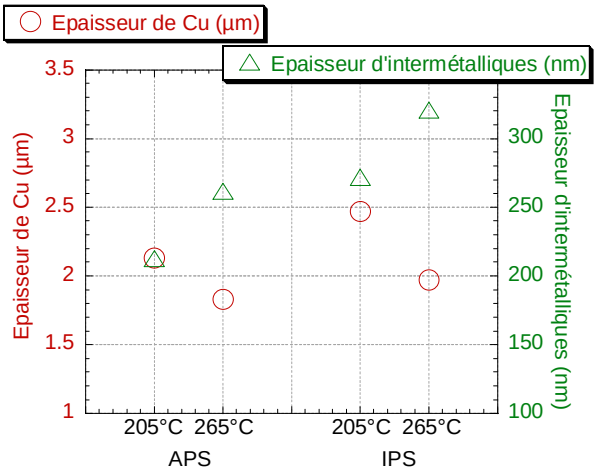


Figure V- 5. Analyse quantitative de particules de Cu IPS isolées, étalées sur des substrats d'Al polis à des températures de 205 et 265 °C

Des composés intermétalliques ont été formés à l'interface de toutes les particules avec le substrat. L'analyse des particules en coupe MEB (sur une moyenne de 50 particules pour chaque condition) a montré que les intermétalliques créés sous atmosphère d'argon étaient plus épais que ceux issus d'interactions sous air, pour une même température de substrat

(Figure V- 5). De plus, une augmentation de la température du substrat entraînait la formation d'intermétalliques plus épais.

I.1.5.2. Discussion

L'étude de particules IPS isolées, étalées sur un substrat à température constante, a permis de confirmer l'accroissement des épaisseurs d'intermétalliques formés aux interfaces Cu IPS /Al avec la température du substrat (§ I.1.4.1). Cette évolution peut également s'appliquer aux interfaces Cu APS /Al. Celle-ci n'a toutefois pas pu être mise en évidence (Chapitre III § I.3.3.1).
De plus, les intermétalliques sont plus épais lorsque le cuivre est projeté sous argon. Cela peut résulter d'une moindre épaisseur d'alumine et d'oxydes en surface du cuivre, qui gène moins les échanges de chaleur et de matière entre les matériaux. L'impact de particules plus chaudes, lorsqu'elles sont projetées sous argon, peut également être une cause de la plus grande épaisseur des intermétalliques formés en IPS.

I.2. Influence de l'atmosphère de projection sur l'adhérence des dépôts

Les interfaces Cu IPS /Al2017 ont été éprouvées par essai d'adhérence par choc laser (LASAT). Les seuils de décohésion obtenus ont permis de préciser les mécanismes d'adhérence prépondérants aux interfaces projetées.

I.2.1. Seuils de décohésion et de densification du revêtement

Des tirs laser ont été effectués avec différents flux d'énergie sur échantillons, coté aluminium, en utilisant une tache de 2 mm. Les revêtements et les substrats ont été amincis à 300 et à 470 µm respectivement avant essai. Les coupes métallographiques réalisées sur l'ensemble des taches laser ont montré l'existence de deux types de seuils : des seuils de décohésion (Chapitre III § II.1) et des seuils de densification du dépôt (Figure V- 6). La décohésion ne concernait que les interfaces Cu/Al. Aucune décohésion dans le dépôt n'a été induite par choc laser. La densification se produisait à des flux d'énergie laser bien supérieurs aux seuils de décohésion (Figure V- 7). Cette densification survenait également sur les dépôts APS, à partir des mêmes flux, pour des épaisseurs identiques de Cu et d'Al respectivement.

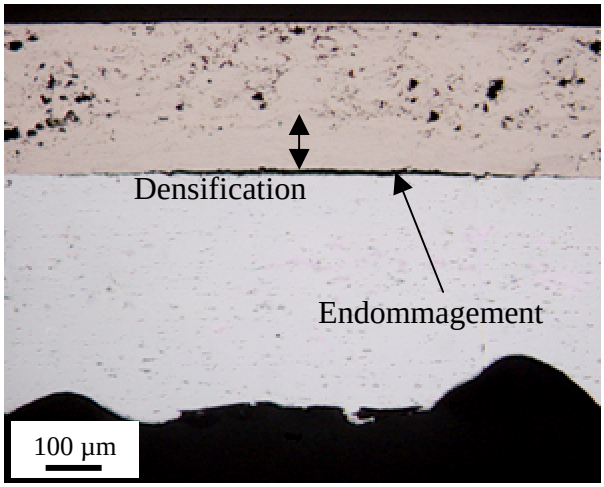


Figure V- 6. Coupe optique d'une interface IPS P T225 Ep550 après un choc laser de 415 GW.cm^{-2} (Point cerclé en Figure V- 7)

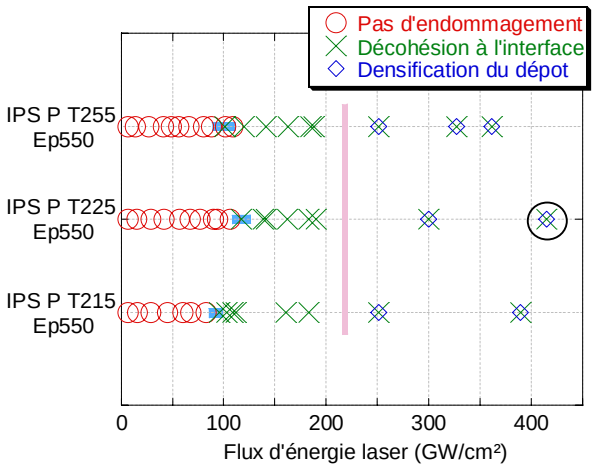


Figure V- 7. Mise en évidence de plage de décohésion et du seuil de densification par choc laser sur les revêtements de type IPS P Ep550

I.2.2. Discussion

Les essais de choc laser sur les échantillons de type APS et IPS P Ep550 ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales (épaisseur des matériaux, taille de la tache focale…). Cependant, les propriétés microstructurales de la cible, telles que porosité, rugosité, oxydation, pré-fissuration influent sur le déroulement de l'essai de choc laser (Chapitre III § II.1). Or, les dépôts IPS présentaient une porosité inférieure aux revêtements APS. L'oxydation interparticule y était également plus limitée. Par conséquent, les ondes de choc ont été moins atténuées et, pour un même flux laser, les contraintes de traction générées au sein des échantillons IPS étaient donc plus élevées. De plus, les seuils de décohésion étaient supérieurs pour les interfaces IPS (Figure V- 8). Les niveaux d'adhérence des dépôts projetés sous argon sont donc plus élevés que ceux des dépôts élaborés sous air.

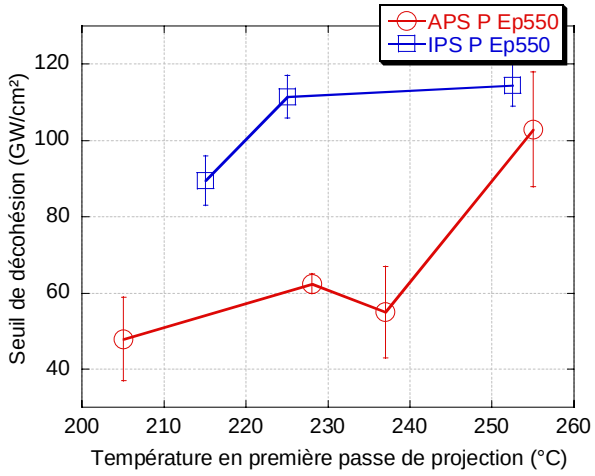


Figure V- 8. Evolution du seuil de décohésion en fonction de la température maximale du substrat en première passe de projection des échantillons de type APS et IPS P Ep550

Les phases intermétalliques sont plus fréquentes et plus grossières aux interfaces IPS qu'aux interfaces APS. Les dépôts IPS devraient donc être moins adhérents. C'est toutefois la tendance inverse qui est constatée. La pré-fissuration ne peut pas être à l'origine de cette variation des seuils de décohésion (Figure V- 8). La meilleure adhérence des dépôts IPS par rapport aux dépôts APS ne peut donc être attribuée qu'aux zones planes et adhérentes des

interfaces IPS, via une meilleure mouillabilité du cuivre sur l'alumine et la diffusion aux interfaces Cu-Cu_2O/Al_2O_3/Al.
La mouillabilité du cuivre sur l'alumine en surface du substrat est, en effet, probablement améliorée sous atmosphère inerte, par augmentation de la température des particules projetées [BIA95]. L'oxydation de surface des particules, même si elle est moindre en IPS, n'influe pas sur le mouillage de l'alumine car la poudre initiale présente des teneurs en oxygène déjà supérieures à celles qui amélioreraient sa mouillabilité sur l'alumine [BERA89].
D'autre part, le niveau d'hydratation de l'alumine à la surface des substrats peut être moindre s'ils ont subi des préchauffages sous atmosphère inerte et non sous air. Une diminution de l'hydratation de ces oxydes permet de réduire la contamination organique (Chapitre I § III.3) et ainsi occasionner des adhérences plus élevées des revêtements sur leurs substrats [PER03].
La densification des revêtements projetés par plasma est causée par les déformations et la fermeture des porosités lorsque l'onde de choc, générée en surface de l'aluminium, traverse pour la première fois le dépôt, avec une amplitude maximale [ARR04]. Cette densification survient pour des flux d'énergie laser élevés, supérieurs aux seuils de décohésion.

I.3. Conclusion

L'étude de dépôts projetés sous argon a permis de compléter les conclusions du Chapitre III sur les mécanismes d'adhérence des revêtements plasma.
L'influence du film d'oxyde en surface du substrat sur la formation des intermétalliques donc sur l'adhérence des revêtements, a été validée. Les préchauffages du substrat sous argon ont permis de réaliser des projections avec différentes températures de substrat en première passe de projection sans faire varier l'épaisseur de la couche d'alumine qui recouvre le substrat. Le taux d'intermétalliques s'est avéré constant aux interfaces IPS. L'augmentation de la température du substrat conduit à la formation d'intermétalliques plus épais mais ne modifie pas leur proportion linéique aux interfaces IPS.
Il semble donc que l'épaisseur du film d'oxydes en surface du substrat soit un paramètre plus sensiblement influent que la température du substrat sur la formation des intermétalliques, pour des températures de substrat maximales en première passe de projection entre 215 et 255 °C.
La température du substrat en première passe de projection est néanmoins primordiale pour l'adhérence des dépôts (Figure V- 8). La bonne mouillabilité du cuivre liquide sur la couche d'oxydes sur l'aluminium est favorisée par une température de substrat élevée [DHI03] [BIA95] [FUKU99] [SOB97] [LIM99]. Les phénomènes de diffusion à travers les couches d'oxydes dans les zones planes et adhérentes sont ainsi facilités et l'adhérence des revêtements obtenus est accrue.

II. PROPRETE DU SUBSTRAT AVANT PROJECTION

II.1. Projection par cold spray

Des phases intermétalliques (Al, Cu) sont créées lors de la projection par cold spray par diffusion à l'état liquide (Chapitre IV § I.4.1). Toutefois, les temps d'interactions sont courts et les épaisseurs de ces phases sont donc trop réduites (quelques nanomètres) pour qu'elles soient à l'origine de concentrations de contraintes durant l'essai de choc laser (Chapitre IV § IV.2.1). Ces phases intermétalliques créent, au contraire, des liaisons métallurgiques, et sont ainsi responsables de l'adhérence des dépôts cold spray. Celle-ci serait donc probablement plus élevée si la couche d'alumine en surface du substrat d'Al pouvait être éliminée avant projection. Ce film de passivation constitue, en effet, une barrière à la diffusion.

II.2. Projection par plasma et préchauffage du substrat

Les projections plasma de cette étude ont été précédées de préchauffages du substrat d'Al. L'augmentation de la température de préchauffage et de sa durée semble conduire à des épaisseurs d'alumine plus élevées en surface du substrat. Les projections APS et IPS ont montré que cet épaississement améliorait l'adhérence des revêtements projetés plasma (Chapitre III § IV.3 et § I.2.2 de ce chapitre). En effet, le film d'oxyde empêche la fusion du substrat lors de l'étalement du cuivre liquide et limite la fréquence de formation des intermétalliques aux interfaces. Ces phases sont suffisamment épaisses (quelques microns) pour constituer des défauts et occasionner des concentrations de contraintes à l'interface lors de l'essai LASAT. Ces phases fragilisent donc les interfaces plasma.

II.3. Préparation du substrat par traitement laser

Un prétraitement laser a été réalisé sur des substrats d'Al 2017 polis "miroirs" juste avant la projection plasma de cuivre, en utilisant le procédé PROTAL (Chapitre I § IV.4 et Chapitre II § II.2.1.4). Les modifications du substrat induites par le traitement laser seront tout d'abord examinées (§ II.3.1). Les caractéristiques métallurgiques des revêtements et des interfaces obtenues après projection seront ensuite étudiées (§ II.3.2). Les niveaux d'adhérence des échantillons APS et PROTAL APS, déterminés par choc laser, seront enfin comparés, à la lumière des propriétés des interfaces (§ II.3.3).

II.3.1. Etude du traitement laser par PROTAL

II.3.1.1. Etats de surface du substrat

Les modifications de surface occasionnées par la radiation laser ont pu être étudiées (Figure V- 9) grâce à un traitement par laser effectué sur un substrat d'Al 2017 sans déposer de cuivre consécutivement. Le traitement par laser en surface du substrat a conduit à la génération de motifs qui correspondent chacun à une impulsion laser. La répartition spatiale de l'énergie sur chaque tache a été prise volontairement hétérogène afin de réaliser différents états de surface sur le même substrat, ce qui permet d'obtenir différentes morphologies d'interfaces avec les mêmes conditions de projection (Chapitre VI § I.1.1.1).
Les motifs laser du substrat étaient composés de trois zones (Figure V- 10) : les zones "lisses" pour lesquelles les rayures dues au polissage ont été atténuées (Figure V- 10 a et b) ; les zones "mixtes" correspondant à des cratères espacés (Figure V- 10 c) ; les zones "rugueuses" où les cratères recouvraient la totalité de la surface de l'aluminium (Figure V- 10 d).
Le flux d'énergie déposé par le laser sur le substrat était compris entre 0,5 (en zone lisse) et 2 $J.cm^{-2}$ (en zone rugueuse).

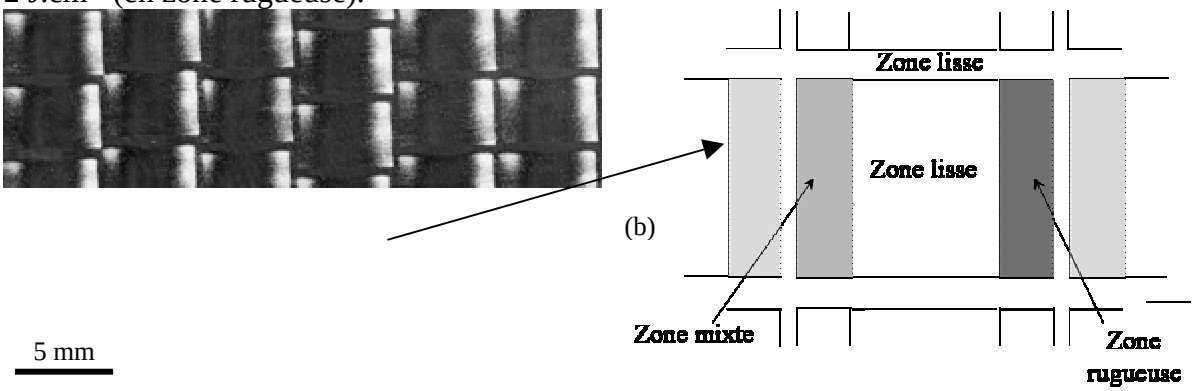


Figure V- 9. (a) Image optique de la surface d'Al 2017 après traitement laser PROTAL et (b) schéma du motif obtenu sur le substrat

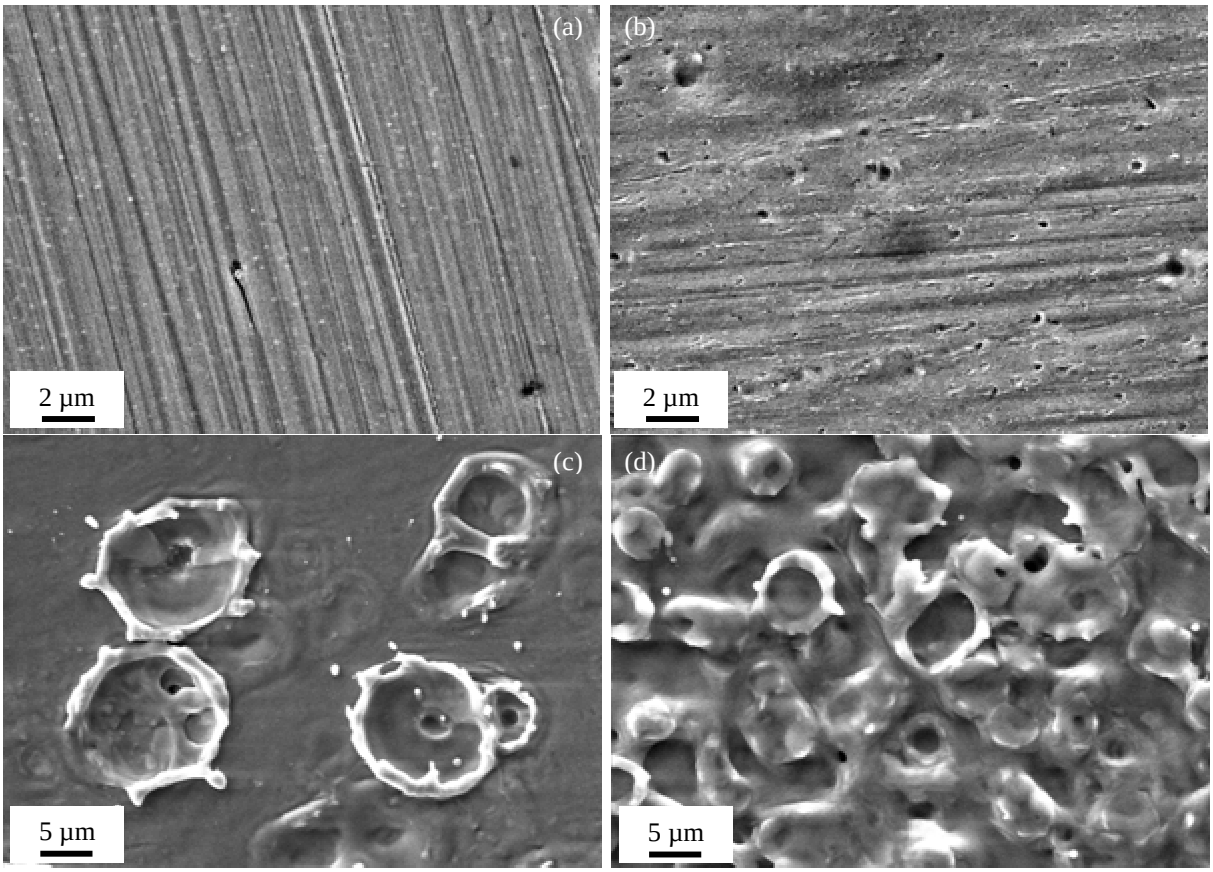


Figure V- 10. Images MEB de la surface d'un substrat d'Al 2017 (a) après polissage et après traitement laser dans des zones (b) lisse (c) mixte et (d) rugueuse

Des analyses en microscopie confocale ont été nécessaires pour mesurer la rugosité des zones lisses et rugueuses dont les surfaces étaient très réduites. Des images topographiques ont été obtenues et le paramètre Ra a été déterminé en moyennant 4 mesures pour chaque zone (Figure V- 11).
Les zones lisses présentaient un Ra de 0,03 µm, similaire à celui de l'Al 2017 poli "miroir", mesuré au profilomètre (Chapitre III § I.1.2).

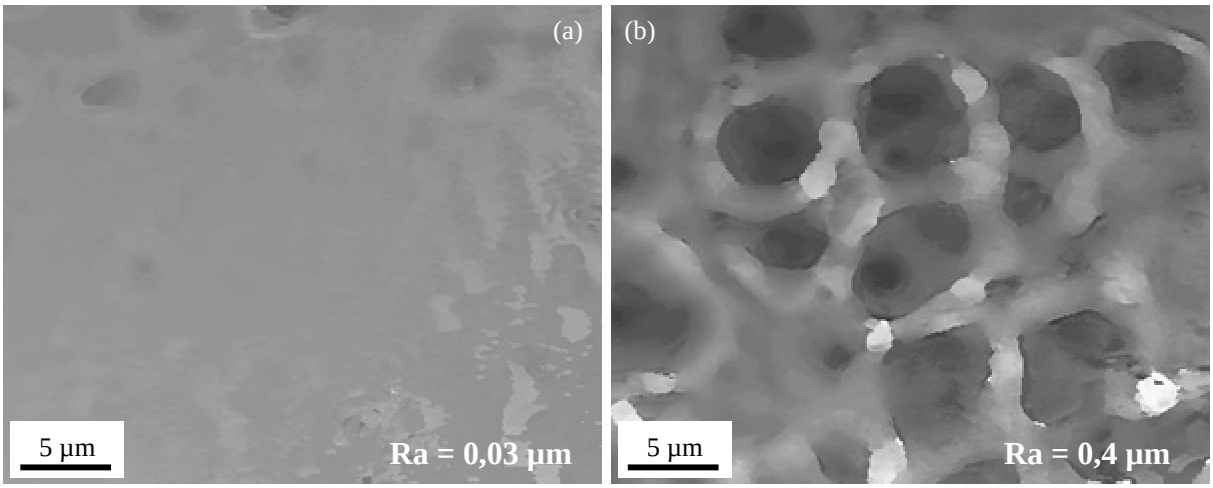


Figure V- 11. Images confocales des zones (a) lisse et (b) rugueuse et Ra ainsi mesuré

II.3.1.2. Configuration laser-projection

Le laser a été positionné par rapport à la torche plasma de telle sorte que l'ensemble de la surface du substrat soit traité par laser avant l'étalement des premières particules de cuivre (Figure V- 12). Compte tenu de la vitesse de défilement de l'ensemble torche et tête laser (Chapitre II § II.2.1.4) et de la distance entre le laser et l'axe de la tache plasma (19 mm), le temps moyen entre le traitement laser et l'étalement du cuivre a été estimé à 45 ms.

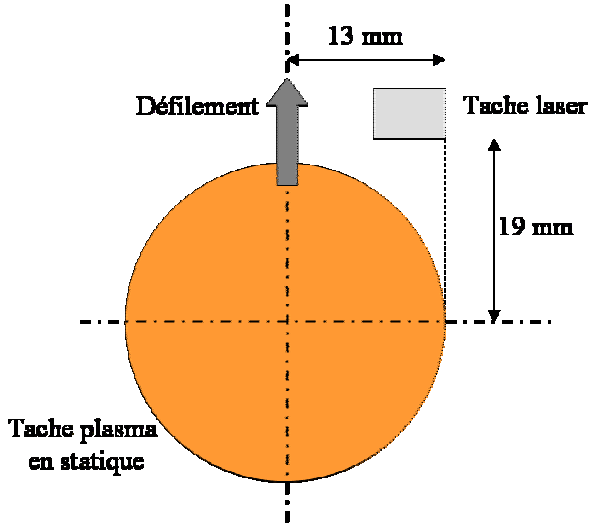


Figure V- 12. Schéma de la position de la tache laser par rapport à la tache des particules de cuivre

II.3.1.3. Discussion

a. Interaction laser-matière

Les flux d'énergie délivrés par le laser sur le substrat sont compris entre 50 et 200 MW.cm^{-2} pendant 10 ns, soit des flux d'énergie absorbés dans l'Al entre 2 à 8 MW.cm^{-2}, compte tenu de la réflectivité de l'aluminium poli (Annexe 1). L'énergie déposée est donc trop faible pour conduire à la sublimation de la matière et à la création d'un plasma, comme pour le choc laser.

Le traitement laser du procédé PROTAL conduit à des interactions laser-matière proches de celles mises en œuvre lors du perçage par laser (Chapitre I § II.1) où une couche de matière est fondue et partiellement vaporisée [LIN00]. Lors du perçage par laser, l'ablation peut résulter, soit de l'éjection de la matière liquide, soit de sa vaporisation, soit des deux phénomènes simultanément [SEM97] [LOW01]. Les équations du perçage par laser [SEM97] [LOW01] ont été programmées par M. Schneider [SCHN04], au LALP et appliquées au laser utilisé pendant le traitement PROTAL et à la cible aluminium, dans le cadre de cette étude (Figure V- 13).

La part de l'éjection de liquide et de sa vaporisation sur la vitesse d'ablation a ainsi été déterminée en fonction de l'énergie laser absorbée par le matériau. Cela a permis de montrer que, dans la gamme d'énergie laser utilisée, la liquéfaction et la vaporisation de l'aluminium coexistaient (Figure V- 13 a).

D'autre part, la vitesse d'ablation simulée se trouve entre 1 et 2 m.s^{-1} (Figure V- 13 a). Le traitement par laser PROTAL entraîne donc, en 10 ns, une ablation d'une couche de 10 à 20 nm d'aluminium, selon l'énergie du laser.

La simulation de la température en surface du substrat lors de son traitement laser montre, en outre, que l'aluminium atteint localement des températures supérieures à 4000 °C (Figure V- 13 b).

La simulation de l'ablation durant le traitement laser néglige la présence d'alumine en surface du substrat, qui modifie vraisemblablement l'interaction laser-matière. Ces calculs permettent néanmoins de montrer qu'une certaine épaisseur d'aluminium a eté vaporisée et éjectée après fusion, et qu'une partie sous-jacente du substrat passe à l'état liquide et se solidifie sans être ablatée. Les phénomènes qui mènent à des surfaces lisses, mixtes et rugueuses après traitement laser PROTAL du substrat d'aluminium peuvent ainsi être expliqués.
Les zones lisses résultent d'une fusion superficielle de l'aluminium et de sa couche de passivation atténuant ainsi la rugosité (Figure V- 10 b). Ces zones correspondent à de faibles énergies laser déposées.
Les zones mixtes sont formées par l'absorption d'une énergie plus élevée. Les cratères peuvent être dus à la vaporisation des poussières superficielles, qui présentent des températures de vaporisation inférieures à celle de l'aluminium [VER03] et des inclusions d'Al_2Cu, qui ont une meilleure absorption au laser Nd :YAG [COS*04]. L'aluminium liquide environnant est alors éjecté du fait de la pression de vapeur, pour former des cratères et des gouttelettes (Figure V- 10 c). La présence de pores en surface du substrat peut conduire aux mêmes phénomènes [COS*04]. Une partie du faisceau laser est piégée et réfléchie à l'intérieur des pores. L'énergie est donc absorbée par les parois des pores qui subissent une vaporisation et forment des cratères [FOL01] [FOL99].
Dans les zones rugueuses, l'énergie laser déposée est suffisante pour vaporiser l'aluminium. Le substrat liquide sous-jacent est donc éjecté sur l'ensemble de la surface du substrat, générant ainsi de la rugosité (Figure V- 10 d).

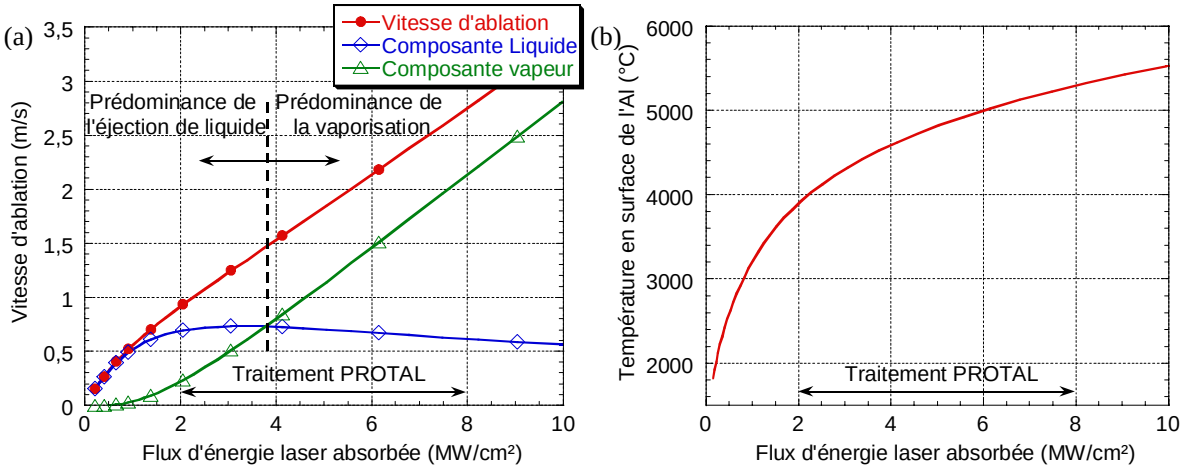


Figure V- 13. (a) Evolution de la vitesse d'ablation et de sa composante due à l'éjection de liquide et à la vaporisation et (b) évolution de la température en surface de l'Al en fonction de l'énergie laser absorbée, pour une taille de tache de 5,25 x 4 mm², d'après M. Schneider

b. Oxydation du substrat

D'après la simulation de l'interaction laser-matière lors du traitement par le procédé PROTAL, une épaisseur de 10 à 20 nm de matériau peut être ablatée. Même si la couche d'alumine recouvrant l'Al n'a pas été simulée, on peut supposer que le traitement laser permet de décaper les poussières et les films organiques en surface. Tout ou partie du film d'oxyde a également pu être éliminé. La couche de passivation formée à température ambiante présente, en effet, une épaisseur de 2 nm maximum [OUD64]. A 300 °C, température qui peut être atteinte lors du préchauffage des substrats, le film d'alumine n'excède pas 20 nm et 200 nm lorsque l'Al est porté à 600 °C [OUD64]. Les rares oxydes restant en surface de l'aluminium après traitement laser ont pu être éjectés en périphérie des cratères [SIC98].

Cependant, la solidification et le refroidissement de l'épaisseur liquéfiée du substrat sous air peuvent entraîner son oxydation après le traitement laser, sur l'ensemble de la surface du substrat [YUE04]. Les oxydes reformés sont, de plus, d'autant plus épais que l'énergie déposée par le laser est élevée [DIM04]. Toutefois, pour que cette oxydation postérieure au traitement laser puisse influer aux interfaces obtenues par projection PROTAL donc sur l'adhérence des dépôts, la cinétique d'oxydation doit être suffisamment rapide pour permettre la reformation d'alumine entre l'irradiation et l'étalement des particules de cuivre liquide. La bibliographie traitant de la cinétique d'oxydation de l'aluminium liquide dans l'air est inexistante. Néanmoins, en considérant que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans du métal liquide est de l'ordre de 5.10^{-9} $m^2.s^{-1}$ [SOB98] et que l'aluminium se solidifie 1 ns après l'irradiation laser [COD99], on obtient une épaisseur d'oxydation de 1 nm. On peut supposer que l'atmosphère de projection protège partiellement l'aluminium de l'oxydation entre l'irradiation et l'étalement des particules qui suivent 45 ms après, soit dans un même pas de balayage de l'ensemble torche et laser (Figure II- 8). Cependant, les phénomènes de turbulence des gaz plasmagènes introduisent de l'oxygène dans les gaz entourant les particules projetées. Cela rend possible non seulement l'oxydation des particules en vol mais également l'oxydation du substrat d'Al traité par PROTAL, entre son irradiation et l'étalement des premières particules. De plus, les particules projetées 45 ms après le traitement laser ne recouvrent pas la totalité de la surface de l'Al. Certaines particules incidentes, issues du pas de balayage suivant, peuvent donc encore s'étaler sur le substrat (Figure II- 8). Or les particules provenant du second pas de balayage arrivent environ deux secondes après le traitement laser. Même si l'oxydation de l'aluminium à l'état solide est beaucoup plus lente que l'oxydation à l'état liquide, une nouvelle couche d'oxydes peut être générée après le traitement laser et avant l'étalement des particules. Des études ayant pour objet l'oxydation de l'aluminium à l'état solide ont montré qu'au-dessous de 300 °C, la formation du film d'alumine est régie par des phénomènes électroniques (effet tunnel) et la structure de l'oxyde obtenu est amorphe [JEU*02] [CAR90]. Au-dessus de 300 °C, les ions Al^{3+} peuvent migrer dans l'oxyde [CAR90] et l'oxydation de l'aluminium est principalement contrôlée par des phénomènes de diffusion, qui permettent la formation d'oxydes plus épais plus rapidement. L'oxyde amorphe formé en surface s'enrichit en oxygène à mesure qu'il s'épaissit [JEU*02], jusqu'à atteindre les proportions stœchiométriques de l'alumine. L'oxyde devient alors cristallin ce qui interrompt l'oxydation [JEU02].
Il est donc probable qu'une couche d'alumine plus épaisse et/ou cristalline se soit formée en surface du substrat, après son traitement par laser et avant l'étalement de certaines particules lors de la projection PROTAL.

II.3.2. Etude des interfaces PROTAL

II.3.2.1. Analyse qualitative et quantitative des interfaces PROTAL APS Lisses

Des projections de cuivre APS ont été réalisées à l'aide du procédé PROTAL sur les substrats d'Al 2017 précédemment examinés (§ II.3.1.1). Deux types d'interfaces Cu PROTAL APS /Al sont étudiées dans ce mémoire. Les interfaces dites "lisses" et "rugueuses", issues respectivement des zones de substrat lisses et rugueuses étudiées précédemment (§ II.3.1.1) et qui seront désignées par P P Ep130 Lisse et Rugueux. Seules les interfaces lisses (Figure V-10 b et Figure V- 11 a) seront étudiées dans ce chapitre, afin de ne faire varier que la propreté du substrat et non sa morphologie. L'analyse des zones rugueuses sera détaillée dans le Chapitre VI.
Des projections PROTAL APS ont été réalisées sur des substrats préchauffés. Des températures maximales en première passe de projection de 208 et 237 °C ont été atteintes.

Des épaisseurs de 130 µm de cuivre ont été déposées sur de l'Al 2017 en utilisant le procédé PROTAL (Figure V- 14). La porosité des revêtements de cuivre PROTAL APS était de 9 % environ, soit un taux de porosité équivalent à celui des dépôts APS P Ep130 (Chapitre III § I.1.1).
Les rugosités aux interfaces Cu PROTAL APS /Al lisse et à la surface des revêtements de cuivre, mesurées avec "Affimage", étaient analogues à celles des échantillons de type APS P Ep130 (Chapitre III § I.1) (Figure V- 14).
Comme les interfaces de type APS P (Chapitre III § I.2) et IPS P (§ I.1.4), les interfaces obtenues après projection PROTAL APS de Cu /Al 2017 présentaient des zones pré-fissurées, des zones adhérentes planes et des zones perturbées où des phases intermétalliques étaient formées. Ces zones ont été quantifiées aux interfaces lisses, par comptage en coupe (Chapitre III § I.3.3.1).

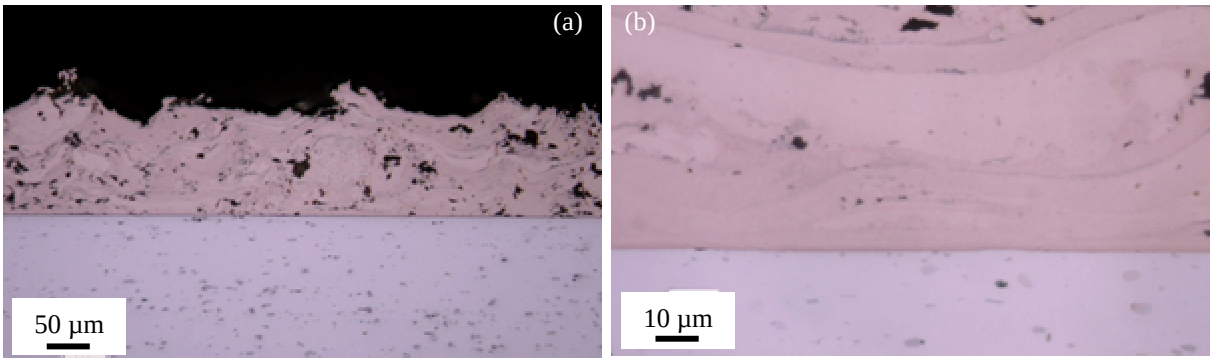


Figure V- 14. Images optiques en coupe de l'échantillon P P T237 Ep130 (a) à faible et (b) à fort grandissement dans une zone lisse

Afin de disposer d'un point de comparaison, les proportions de pré-fissures et de zones avec intermétalliques déterminées aux interfaces PROTAL APS ont été rapprochées de celles mesurées aux interfaces APS P Ep130. Les paramètres de projection utilisés pour ces deux types d'échantillons n'étaient cependant pas identiques (Chapitre II § II.2.1).
Le taux de pré-fissuration aux interfaces PROTAL APS était équivalent à celui des interfaces APS pour lesquelles le substrat n'a pas été traité par laser avant projection (Figure V- 15 a).
Les phases intermétalliques étaient moins fréquentes aux interfaces PROTAL APS lisses qu'aux interfaces APS (Figure V- 15 b).

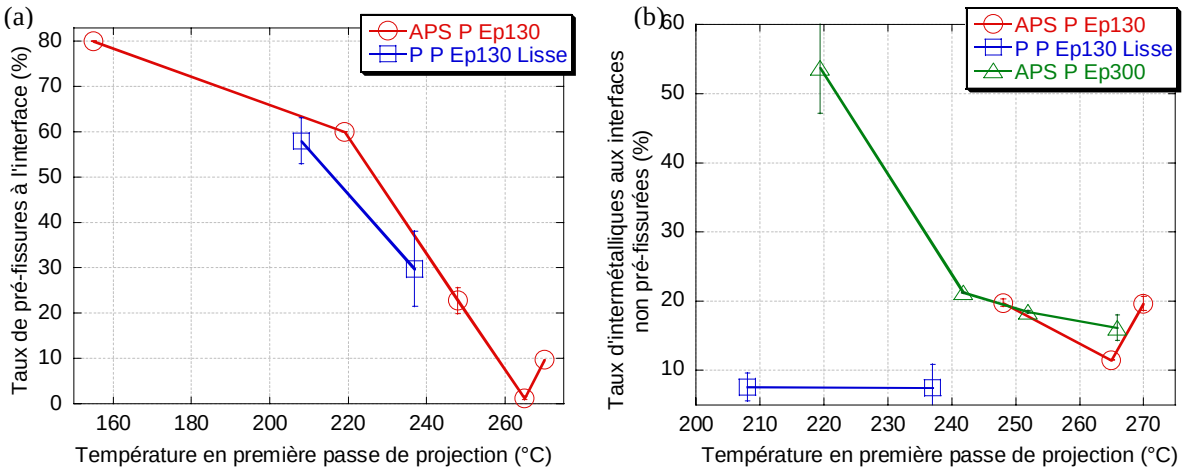


Figure V- 15. Evolution du taux linéique (a) de pré-fissures et (b) d'intermétalliques en fonction de la température du substrat en première passe de projection

II.3.2.2. Discussion

La faible proportion d'intermétalliques aux interfaces PROTAL APS ne peut être attribuée à la basse température du substrat en première passe de projection. Les interfaces APS P Ep300 comprennent, en effet, des intermétalliques 10 fois plus nombreux, pour des températures de substrat similaires en première passe de projection (Figure V- 15 b). Le moindre taux d'intermétalliques aux interfaces PROTAL APS ne peut pas non plus être expliqué par la présence d'une plus grande épaisseur de couche de passivation sur l'aluminium, résultant du préchauffage des substrats (Chapitre III § I.3.3.2). Les préchauffages des substrats avant la projection PROTAL APS ne présentaient, en effet, ni une température, ni une durée supérieures à celles des préchauffages avant projection APS (Chapitre II § II.2.1). En revanche, la création, après traitement laser, d'un film d'alumine cristallin donc plus dense et/ou plus épais [VER03], peut être responsable de ce faible taux d'intermétalliques aux interfaces PROTAL APS. L'observation au microscope électronique en transmission de ces interfaces n'a toutefois pas été réalisée.

Des interfaces issues de projections HVOF couplées à un traitement laser du substrat à l'aide du procédé PROTAL[2] ont, en revanche, été observées au microscope électronique en transmission. Dans certaines parties de ces interfaces, des phases ternaires $CuAl_2O_4$ et $CuAlO_2$ d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres ont été formées (Figure V- 16). La présence de ces phases met en évidence la présence d'alumine en surface de l'aluminium avant l'étalement des particules de cuivre et après traitement laser. Les composés ternaires $CuAl_2O_4$ et $CuAlO_2$ résultent, en effet, de la diffusion entre Al_2O_3 et CuO ; et Al_2O_3 etCu_2O respectivement [ACS69] [ACS81]. Le traitement par laser PROTAL peut donc supprimer les oxydes présents initialement en surface du substrat mais d'autres oxydes sont créés pendant le refroidissement du substrat, avant l'étalement du cuivre incident. L'étude cristallographique des phases en transmission n'a toutefois pas pu être réalisée aux interfaces Cu/Al. Le polissage ionique utilisé pendant la préparation des lames minces aboutit, en effet, à la création d'un relief qui rend les analyses fines difficiles (Chapitre II § III.1.5.1).

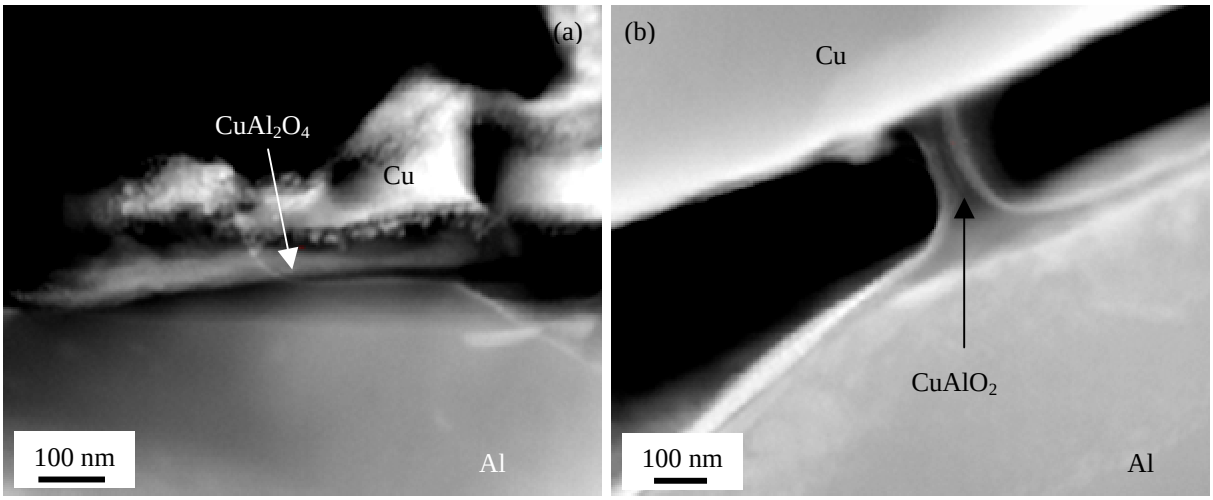


Figure V- 16. Images HAADF d'interfaces Cu PROTAL HVOF/Al 6060

[2] Dépôts de Cu PROTAL HVOF [COS**04] réalisés à l'Université Technologique de Belfort- Montbéliard (UTBM) par S. Costil et O. Landemarre et observés par R.Molins (CDM, Ecole des Mines de Paris). Une poudre Amdry 32 69 de granulométrie -90 +45 µm, a été projetée par HVOF (en utilisant un mélange d'oxygène et de méthane) sur un substrat d'Al 6060 (ou AlMgSi) traité par laser, avec un flux d'énergie de 1,4 $J.cm^{-2}$.

II.3.3. Influence du traitement laser du substrat sur l'adhérence du dépôt

Les zones lisses et rugueuses des interfaces PROTAL APS ont été repérées et des essais de choc laser ont été réalisés sur les deux types d'interfaces. Afin de localiser précisément les tirs laser sur ces zones, une tache focale de 1 mm a été retenue. Seuls les résultats des essais d'adhérence appliqués aux zones lisses seront présentées dans ce chapitre. Les substrats ont été amincis à 470 µm avant d'être soumis à l'essai d'adhérence par choc laser. Les dépôts n'ont pas subi de polissage.

L'essai de choc laser localisé aux interfaces lisses des échantillons PROTAL APS a été réalisé en balayant en flux d'énergie laser (Figure V- 17 a). L'allure des signaux VISAR a montré la présence d'une décohésion dans l'échantillon après choc (Figure V- 17 b). Des coupes métallographiques ont permis de situer ces endommagements aux interfaces Cu/Al exclusivement (Figure V- 18).

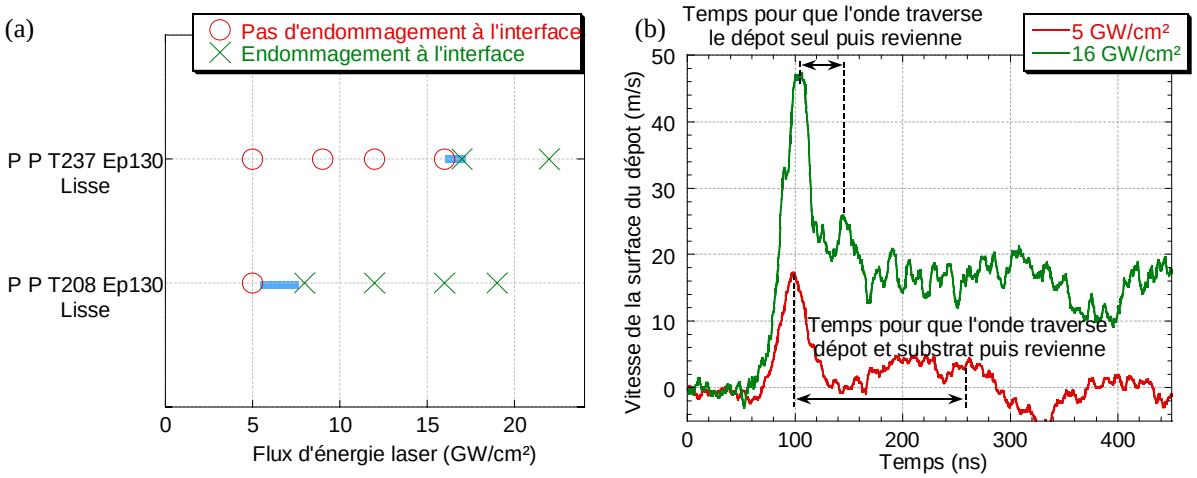


Figure V- 17. (a) Mise en évidence de plage de décohésion par essai de choc laser sur les revêtements de type P P Ep130 Lisse et
(b) signaux de vitesse en dessous et au-dessus du seuil de décohésion

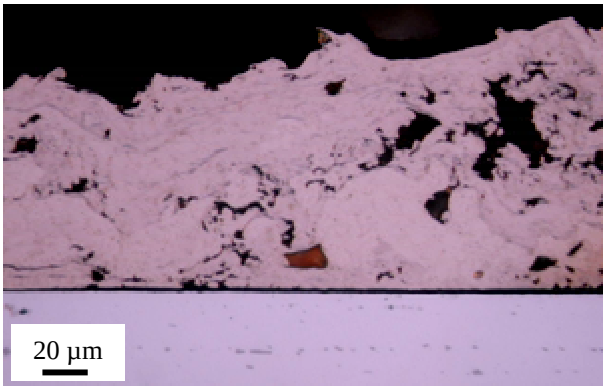


Figure V- 18. Images MEB de l'échantillon P P T208 Ep130 après un choc de 29 GW.cm^{-2}

L'essai d'adhérence par choc laser a ainsi mis en évidence un seuil de décohésion supérieur aux interfaces PROTAL APS dont le substrat avait été préchauffé à plus haute température (Figure V- 17 a). Or les dépôts projetés par PROTAL sur des substrats lisses à haute et basse température présentaient une microstructure identique (porosité, oxydes). Les deux types d'interfaces avaient, en outre, la même rugosité. Les contraintes générées à l'interface étaient donc similaires pour des flux d'énergie laser incidents identiques. Le seuil de décohésion plus

élevé des revêtements projetés sur de l'aluminium plus chaud a par conséquent révélé la meilleure résistance des interfaces ainsi élaborées.

II.3.4. Discussion

Les microstructures des échantillons APS (de type APS P Ep130) et PROTAL APS (P P Ep130) étaient tout à fait voisines. La porosité et l'oxydation des revêtements ainsi que la rugosité d'interface et de surface et les épaisseurs de Cu et d'Al étaient similaires (§ II.3.2.1). Néanmoins, les seuils de décohésion obtenus pour les échantillons APS ne sont pas directement comparables à ceux des échantillons PROTAL APS. Une tache focale de 2 mm a, en effet, été utilisée pour qualifier l'adhérence des échantillons APS. L'amplitude de la traction y était alors supérieure à celle générée avec une tache focale de 1 mm, pour un même flux d'énergie laser [ARR04]. Les seuils de décohésion des échantillons APS étaient, de plus, supérieurs à ceux des interfaces PROTAL APS (Figure III- 16). L'adhérence des revêtements APS était donc plus élevée que celle des dépôts PROTAL APS. Les températures en première passe de préchauffage des substrats avant projection APS étaient, toutefois, supérieures (248, 265 et 270 °C au lieu de 208 et 237 °C).
Il est donc difficile de comparer les adhérences des interfaces APS et PROTAL APS avec les seuils de décohésion des échantillons P P Ep130 et ceux de type APS P Ep130.
Cependant, un revêtement de cuivre, projeté dans des conditions rigoureusement identiques à celles des dépôts PROTAL APS, a été réalisé dans la même installation de projection, avec des préchauffages identiques mais sans activer le laser lors de la première passe de projection. Les dépôts ainsi obtenus se détachaient du substrat durant la projection. Le prétraitement laser des substrats pendant la première passe de projection avec le procédé PROTAL améliore donc sensiblement l'adhérence des revêtements de Cu APS sur Al.
La meilleure tenue des dépôts PROTAL APS par rapport aux revêtements APS peut être due à la faible proportion d'intermétalliques, qui sont des phases fragilisantes (Chapitre III § II.3 et Chapitre VI § I.1.3). La re-formation d'une couche d'alumine en surface du substrat après traitement laser est probablement à l'origine de cette faible proportion. En effet, les oxydes constituent une barrière à la formation des intermétalliques.
L'adhérence plus élevée des revêtements sur des substrats traités par laser peut également résulter de la présence des composés ternaires (Al, Cu, O), qui semblent assurer des liaisons fortes (Chapitre III § II.5), tout en présentant une bonne ductilité (Figure V- 16 b) [BERA89].
Une troisième hypothèse peut être avancée pour expliquer la bonne tenue des interfaces PROTAL APS. Les particules de cuivre peuvent mieux mouiller l'alumine formée après traitement laser, aux interfaces planes résistantes. Dans la bibliographie, des études sur des particules isolées ont montré que le mouillage était amélioré lorsqu'elles s'étalaient sur des substrats prétraités par laser [LIA03]. D'autre part, la mouillabilité du cuivre peut être encore améliorée par une température de substrat plus élevée. Cela expliquerait la plus grande adhérence des revêtements P P T237 par rapport aux dépôts P P T208 Ep130 (Figure V- 17 a).
Enfin, le traitement laser peut conduire à une moindre hydratation des oxydes [DIM04] ce qui peut conduire à une meilleure adhérence des revêtements [PER03].

II.4. Conclusion

Le procédé PROTAL permet d'éliminer les impuretés en surface du substrat. Les poussières et les contaminants organiques sont, en effet, très probablement ablatés par le traitement laser. Il est également possible qu'une partie de la couche de passivation superficielle de l'aluminium soit éliminée. Cependant, l'exposition du substrat au laser entraîne sa fusion superficielle et son interaction avec l'air ambiant lors de sa solidification et son refroidissement conduit à la re-formation d'oxydes, soit plus épais, soit moins hydratés, soit

encore d'une structure (cristalline) différente de celle de l'alumine présente initialement. La présence de ce film d'oxydes est vraisemblablement responsable de l'adhérence élevée des dépôts PROTAL APS.
D'une part, cette couche d'oxydes est mieux mouillée par le cuivre liquide et des composés ternaires (Al, Cu, O), favorables à l'adhérence des revêtements, sont vraisemblablement formés à l'interface.
En outre, une forte épaisseur d'alumine constitue un obstacle pour la chaleur et la matière, limitant la formation de phases intermétalliques fragilisantes à l'interface.

III. PROPRETE DES PARTICULES PROJETEES

Les parties précédentes ont surtout mis l'accent sur le rôle de la propreté du substrat sur l'adhérence des dépôts. L'influence de la couche d'oxydes, pour des substrats polis (§ I) et décapés par laser (§ II.3) a été étudiée.
L'influence de la propreté des particules projetées a juste été abordée pour la projection plasma (Chapitre III § I.1.4) et cold spray (Chapitre IV § I.4.2) sans avoir été particulièrement développée. C'est donc l'objet de cette partie.

III.1. Interactions de longue durée

III.1.1. Propreté du Cu et adhérence des revêtements de Cu/Al

Après projection de cuivre par plasma sur de l'aluminium, l'influence de la propreté des particules de Cu sur l'adhérence des revêtements est difficile à isoler de celle du substrat (Chapitre III § I.2). L'oxydation du cuivre incident permet toutefois d'obtenir une bonne mouillabilité du cuivre liquide sur l'alumine en surface du substrat [BERA89]. Cependant, la teneur en oxygène en cœur de la poudre initiale est suffisante pour permettre cette amélioration de mouillage donc d'adhérence (Chapitre III § I.2.1.3).
On peut, d'autre part, supposer que l'oxydation superficielle du cuivre, issue de la poudre initiale et de son oxydation en vol [SYE03] [SOB98], ne persiste pas de façon continue entre le Cu et l'Al après étalement. Elle gêne néanmoins les transferts de chaleur et de matière entre la particule et le substrat [SOB99] [SOB97] et rend la fusion du substrat et par conséquent la création d'intermétalliques plus difficile (§ I.1.4.3). L'oxydation des particules peut donc améliorer l'adhérence des dépôts plasma.

III.1.2. Etude des interfaces Cu/Cu entre les particules projetées

Les interfaces Cu/Cu sont constituées d'un film de Cu_2O de 50 à 100 nm d'épaisseur (Chapitre III § I.1.4). Cette oxydation résulte non seulement de l'oxydation des particules avant leur étalement mais également de leur refroidissement à l'air, après étalement. Les particules incidentes s'écrasent donc sur des particules de cuivre oxydées pour former des contacts céramique/céramique ou métal/céramique, dans les zones où le cuivre incident n'est pas oxydé.

III.2. Interactions de courte durée

III.2.1. Propreté du Cu et adhérence des revêtements de Cu/Al

L'oxydation du cuivre durant la projection cold spray peut être négligée (Chapitre I § IV.2.1). Par conséquent, l'oxydation en surface des particules provient de l'oxydation initiale de la poudre projetée.
Comme pour la projection plasma, il est difficile de distinguer les oxydes de la surface du cuivre de ceux issus de la passivation de l'aluminium, en analysant les interfaces Cu/Al après

projection (Chapitre IV § I.4). L'oxydation superficielle du cuivre constitue néanmoins un frein à la liquéfaction des matériaux, à la diffusion [SOB99] [SOB97] et à la formation de fines phases intermétalliques, qui sont à l'origine de l'adhérence des dépôts cold spray.
La projection sur aluminium utilisant de la poudre de cuivre trop oxydée devrait donc certainement conduire à de faibles niveaux d'adhérence Cu/Al.

III.2.2. Etude des interfaces Cu/Cu

L'analyse des joints interlamellaires a montré l'existence d'un film d'oxyde Cu_2O de 30 nm d'épaisseur environ (Chapitre IV § I.4.2.1). Celui-ci est issu de la liquéfaction locale des particules de Cu lors de leur collision et de la diffusion de l'oxygène qui se trouvait en surface des deux particules sur l'ensemble de la zone fondue.
Au-delà d'une certaine épaisseur d'oxydes en surface des particules, on peut supposer que la résistance aux transferts de chaleur est trop forte pour permettre une fusion à l'interface Cu/Cu. Les mécanismes d'adhérence pourraient ainsi ne pas être mis en oeuvre.
Toutefois, si deux particules de cuivre non oxydées entraient en contact par projection cold spray, la diffusion du cuivre dans le cuivre liquide serait plus lente car les atomes de cuivre sont plus volumineux que ceux d'oxygène. D'autre part, les liaisons iono-covalentes sont plus énergétiques que les liaisons métalliques (Chapitre I § I.1.2.1). L'adhérence pourrait donc être favorisée par l'oxydation des particules de Cu.

III.3. Discussion

Dans le cas de la projection par plasma, la présence d'oxydation en surface des particules de cuivre améliore l'adhérence entre le cuivre et l'Al car elle constitue un obstacle à la formation des phases intermétalliques fragilisantes aux interfaces.
L'oxydation de la poudre de cuivre est au contraire préjudiciable aux interfaces Cu cold spray/Al. Elle gêne, en effet, la formation de liaisons par fusion locale des matériaux lors de l'impact. La sensibilité du procédé de projection cold spray à la propreté de la poudre utilisée est donc ainsi justifiée.
Aux interfaces interlamellaires, il est délicat de déterminer si l'oxydation des particules favorise l'adhérence ou s'y oppose. Les deux hypothèses peuvent être retenues. Les liaisons oxyde/oxyde sont plus énergétiques mais leur fusion demande un plus grand apport en énergie. Elles sont donc plus difficilement formées. D'autre part, l'essai de choc laser n'a pas conduit à la délamination des particules dans les dépôts projetés par plasma. La réalisation de chocs laser sur des revêtements IPS et APS, sans substrat, permettrait de déterminer l'influence des oxydes en surface des particules de Cu sur l'adhérence interparticulaire.
Des expériences de décapage des oxydes en surface de la poudre sont également envisageables, à l'aide du plasma, lors de la projection des particules. L'utilisation de gaz plasmagènes réducteurs permettrait, à haute température, de nettoyer la surface des particules et de s'assurer de l'influence des oxydes en surface du cuivre sur l'adhérence Cu/Al et des particules entre elles.

IV. CONCLUSION

La propreté du cuivre et de l'aluminium avant leur interaction influe significativement sur l'adhérence des revêtements par projection plasma.

Les projections sous atmosphère d'argon ont permis de réaliser une série de revêtements pour lesquels seule la température du substrat variait. Ces expériences ont montré que, pour des températures de substrat en première passe de projection entre 215 et 255 °C, une augmentation de cette température améliorait sensiblement la mouillabilité du cuivre mais n'influait pas notablement sur la proportion d'intermétalliques. La formation de ces phases fragilisantes dépend principalement de l'oxydation à la surface du substrat mais aussi de celle du cuivre et probablement de la température des particules.

Ce n'est que pour des températures de substrat en première passe de projection supérieures (Chapitre III § I.3.3.1) ou pour des températures de substrat constantes dans le temps (§ I.1.5) que le taux d'intermétalliques à l'interface varie avec la température de l'aluminium.

Les revêtements de cuivre sur un substrat d'aluminium projetés sous argon présentent une adhérence supérieure aux dépôts projetés sous air dans les mêmes conditions. On l'attribue, d'une part, à la température plus chaude des particules incidentes qui conduit à un meilleur mouillage du cuivre sur l'alumine. D'autre part, la moindre hydratation des oxydes en surface de l'Al à l'issue des préchauffages sous argon peut également améliorer l'adhérence de ces dépôts.

Des revêtements réalisés après traitement du substrat par laser ont permis de confirmer le rôle prépondérant de la couche d'alumine en surface du substrat lors de l'interaction Cu/Al. La préparation du substrat par le procédé PROTAL conduit, en effet, à la formation d'un film d'oxydes en surface de l'aluminium plus épais et/ou moins hydraté que le film d'alumine créé à l'ambiante et épaissi lors du préchauffage du substrat. Cette épaisse couche d'oxydes permet d'améliorer l'adhérence des dépôts élaborés par PROTAL car elle constitue une barrière à la formation d'intermétalliques fragilisants et augmente le mouillage du cuivre.

CHAPITRE VI
MORPHOLOGIE DES INTERFACES

SOMMAIRE

I. MORPHOLOGIE DUE A LA PREPARATION DU SUBSTRAT 194

I.1. Interfaces obtenues par préparations chimiques et mécaniques du substrat 194
I.1.1. Analyse des interfaces 194
I.1.2. Résistance des interfaces rugueuses 197
I.1.3. Discussion 199

I.2. Préparation du substrat par sablage 200
I.2.1. Etats de surface 200
I.2.2. Quantification des débris de sablage 201
I.2.3. Pré-fissures et intermétalliques aux interfaces rugueuses 202
I.2.4. Adhérence des dépôts sur substrats sablés 202
I.2.5. Discussion 203

I.3. Interfaces obtenues par décapage laser du substrat 204
I.3.1. Analyse microstructurale des interfaces 205
I.3.2. Adhérence des interfaces PROTAL 207
I.3.3. Discussion 208

II. MORPHOLOGIE DES INTERFACES DUE A LA PROJECTION 208

III. CONCLUSION 209

Jusqu'à présent, les dépôts projetés par plasma étudiés dans ce mémoire présentaient des interfaces "lisses", les substrats revêtus étant polis préalablement. Ce type de préparation n'est toutefois pas utilisé couramment. Il a été retenu dans cette étude afin d'isoler les propriétés métallurgiques des interfaces de leur morphologie. Cela a permis de mettre en évidence des mécanismes d'adhérence élémentaires entre Cu et Al après projection plasma et de déterminer l'influence de caractéristiques métallurgiques des interfaces sur l'adhérence des dépôts.
Dans ce chapitre, l'influence de la morphologie des interfaces Cu/Al sur leur résistance est examinée. Les conclusions qui ont découlé de l'étude des interfaces lisses ont servi de point de départ à l'analyse des interfaces dites rugueuses. L'étude des interfaces rugueuses est indissociable de l'étude de leurs caractéristiques métallurgiques (présence d'intermétalliques, de pré-fissures, couches d'oxydes) qui vont nécessairement influer sur l'adhérence des revêtements (§ III).
Tout d'abord, des substrats ont été fraisés avant projection afin d'étudier la propagation des ondes de choc sur des interfaces rugueuses modèles (§ I.1).
Des attaques chimiques ont également été appliquées à l'aluminium avant projection afin d'examiner les effets de la propreté et de la morphologie des interfaces sur l'adhérence des revêtements, pour de faibles niveaux de rugosité (§ I.1.3).
Des interfaces Cu APS /Al sablées ont aussi été étudiées tant du point de vue métallurgique que morphologique (§ I.2). Ce traitement du substrat constitue, en effet, une préparation classique avant projection. Elle induit néanmoins généralement une pollution interfaciale, par incrustation des particules de sablage, préjudiciables à l'adhérence du revêtement projeté.
La préparation de substrats par le procédé PROTAL a permis de réaliser des interfaces lisses et rugueuses dans des conditions de projection identiques. La morphologie de ces interfaces et leurs propriétés métallurgiques ont ainsi pu être découplées (§ I.3).
Ce chapitre s'attachera non seulement à étudier dans quelles conditions l'essai d'adhérence par choc laser peut être appliqué aux interfaces rugueuses mais aussi à déterminer dans quelle mesure il est nécessaire de préparer le substrat pour améliorer l'adhérence des dépôts.

I. MORPHOLOGIE DUE A LA PREPARATION DU SUBSTRAT

Différents types de préparation du substrat avant projection seront étudiés dans cette partie. Des analyses métallographiques et morphologiques ont été réalisées avant d'appliquer l'essai de choc laser aux interfaces rugueuses.

I.1. Interfaces obtenues par préparations chimiques et mécaniques du substrat

La microstructure des revêtements étudiés dans cette partie (porosité, rugosité de surface et oxydation) est analogue à celle des dépôts APS P T255 Ep550[1] (Chapitre III § I.1). Cet échantillon, comprenant une interface lisse, sera donc considéré comme une référence pour l'étude des interfaces rugueuses.

I.1.1. Analyse des interfaces

I.1.1.1. Morphologie des interfaces

Des attaques chimiques de type "Kroll" (Annexe 2) ont été réalisées sur les substrats avant projection (Chapitre II § II.1) pour aboutir à des interfaces présentant de faibles rugosités (Figure VI- 1 a et b et Tableau VI- 1).
D'autres substrats ont été fraisés avant projection (Figure VI- 1 c et d). Les interfaces obtenues après projection présentaient des rugosités élevées (Tableau VI- 1) et des formes régulières

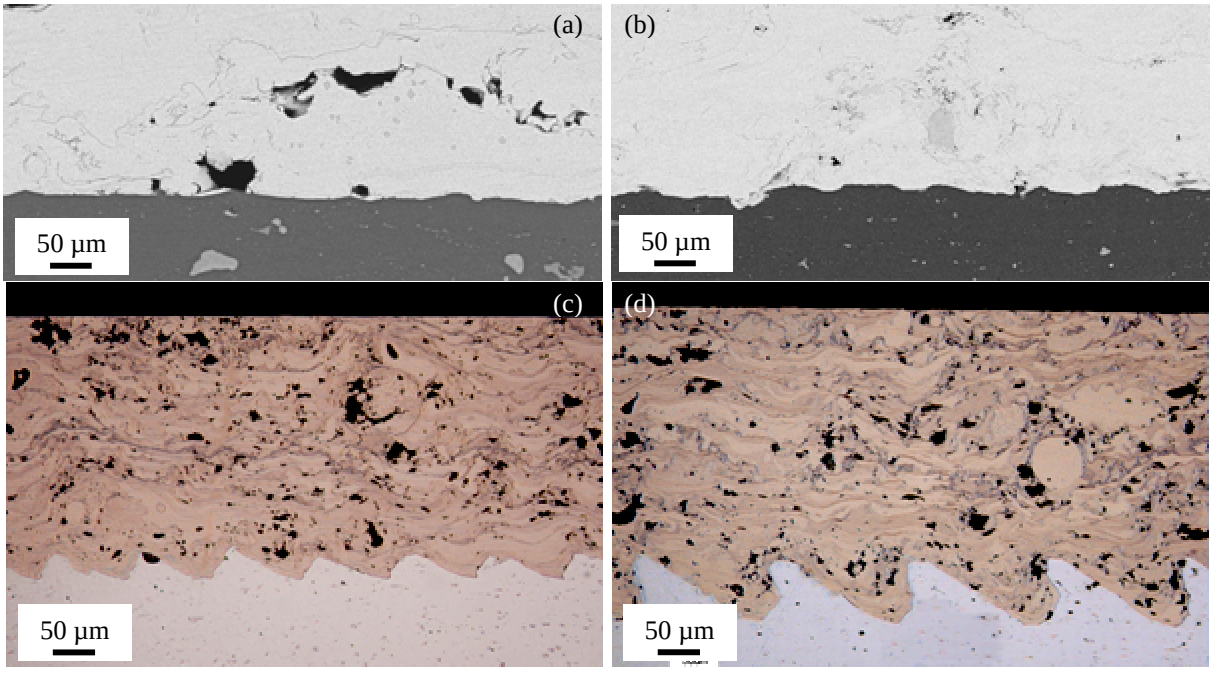


Figure VI- 1. Images MEB en coupe des interfaces de type (a) 'A1' et (b) 'A2' et micrographie des interfaces (d) 'F1' et (e) 'F2'

[1] Se reporter au Tableau II- 7 pour la signification des références des échantillons de l'étude.

Type d'interface	*Préparation*	*Ra* (µm)*	*Rt* (µm)*	*Rz* (µm)*
'A1'	***Attaque chimique 2 min***	0,58	3,48	1,77
'A2'	***Attaque chimique 25 min***	1,13	5,16	2,80
'F1'	***Fraisage***	11,25	56,34	45,95
'F2'	***Fraisage***	23,23	93,81	86,90

Tableau VI- 1. Rugosités d'interface déterminées avec "Affimage" (Chapitre II § III.2.2.2)

I.1.1.2. Propreté du substrat

La préparation par fraisage n'a pas induit de pollution particulière à l'interface. Une couche de passivation s'est formée après fraisage des substrats d'aluminium, tout comme sur les substrats après polissage. La propreté des interfaces de type 'F' (Fraisé) a donc pu être considérée comme équivalente à celle des interfaces de type 'P' (Poli "miroir").
La surface des substrats d'Al 2017 attaqués chimiquement a été analysée à la microsonde. Les inclusions (Al, Cu), présentes initialement dans l'alliage étaient plus oxydées que le reste de la surface du substrat par les attaques chimiques pour former des ternaires (Al, Cu, O) (Figure VI- 2). Les autres inclusions de type (Al, Cu, Mn, Fe, Si) ne semblaient, en revanche, pas plus oxydées avant qu'après attaque.

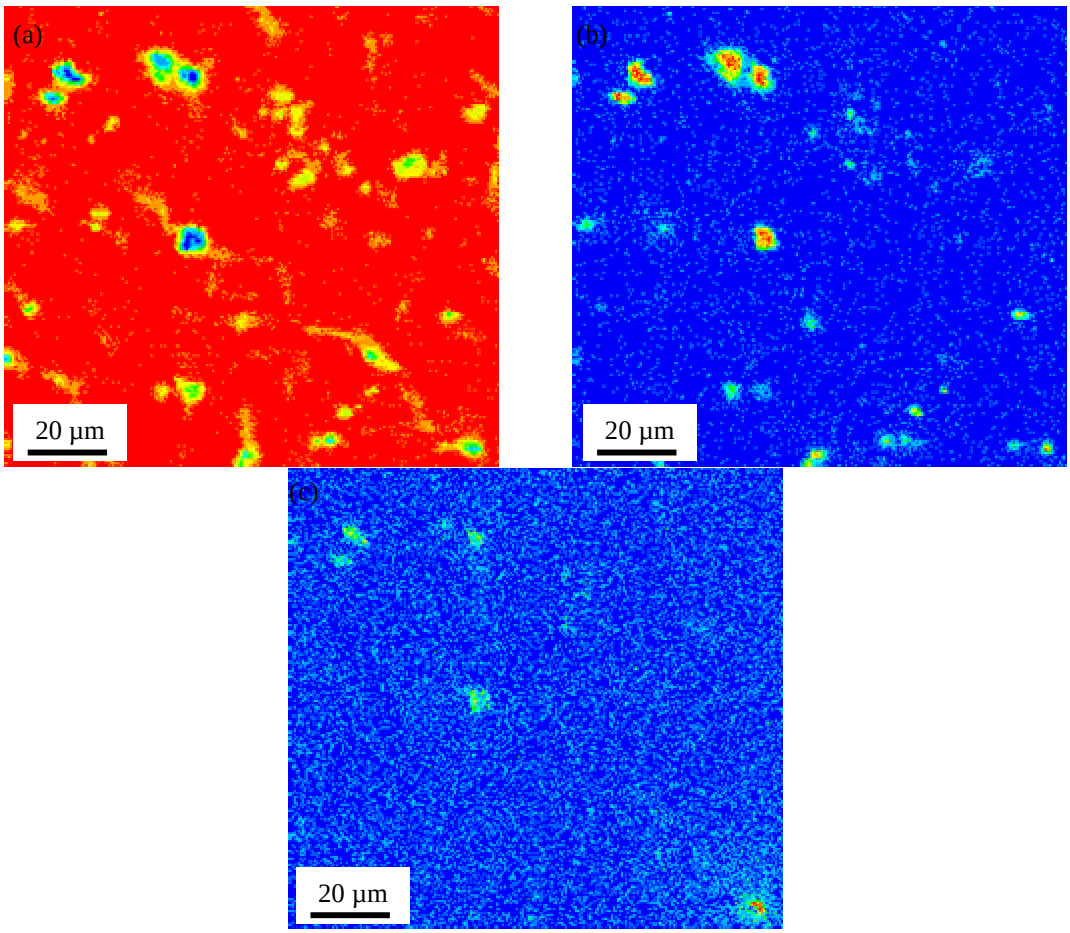


Figure VI- 2. Cartographies X des éléments (a) Al, (b) Cu et (c) O (en raie Kα) en surface d'un substrat Al 2017 après attaque chimique de 2 min (type 'A1')

I.1.1.3. Intermétalliques et pré-fissuration

Les pré-fissures et intermétalliques ont été quantifiées aux interfaces entre cuivre projeté et aluminium attaqué chimiquement. Le taux de pré-fissuration était inférieur à 0,5 % aux interfaces ainsi obtenues, qu'elles soient de type 'A1' ou 'A2'. Les intermétalliques étaient, en revanche, quasiment deux fois plus nombreux aux interfaces 'A2' qu'aux interfaces 'A1' (Figure VI- 3 a).
Le taux linéique d'intermétalliques n'a pas été déterminé aux interfaces obtenues après fraisage du substrat. La mesure de leur taille sur coupes optiques était, en effet, difficile à réaliser au sein d'interfaces rugueuses. Les intermétalliques étaient néanmoins principalement formés en fond de rugosité (Figure VI- 3 b). La pré-fissuration était négligeable aux interfaces de type 'F'.

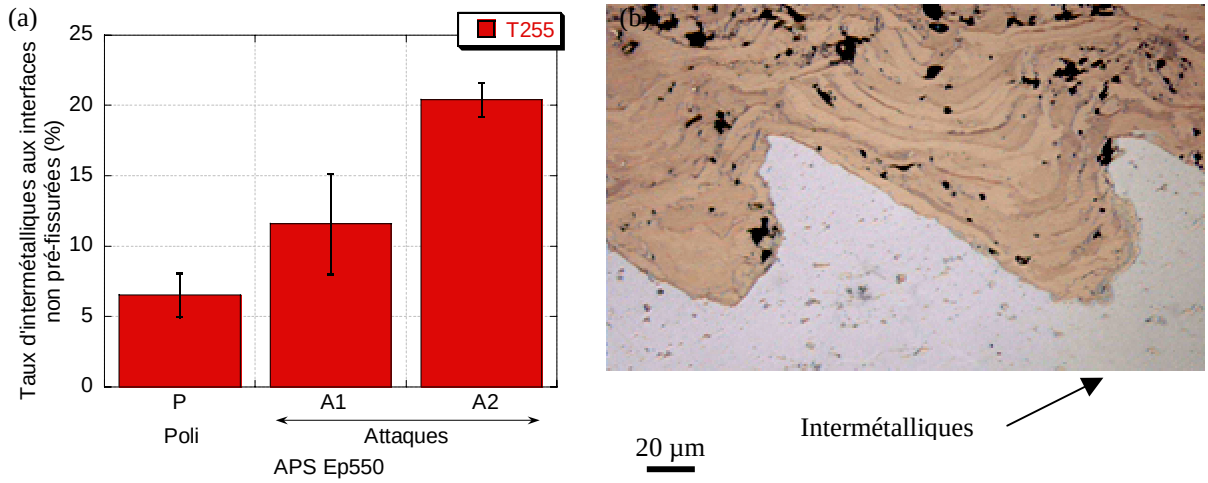


Figure VI- 3. (a) Evolution du taux d'intermétalliques aux interfaces APS P, A1 et A2 T255 Ep550 et (b) coupe optique d'une interface APS F2 T255 Ep550 avec intermétalliques

I.1.1.4. Discussion

Une oxydation de l'ensemble de la surface du substrat, plus accentuée que la passivation de l'aluminium à l'ambiante, peut résulter de la préparation par attaque chimique. D'éventuels oxydes n'ont toutefois pu être détectés par des analyses à la microsonde, si leur épaisseur était inférieure au micron (Chapitre II § III.1.3).
La plus grande proportion d'intermétalliques (Figure VI- 3 a) aux interfaces les plus rugueuses (interfaces 'A2' Tableau VI- 1) peut être attribuée à des phénomènes de confinement de chaleur, du fait des rugosités du substrat [BOUC01]. La surface de l'aluminium est alors localement plus chaude et la formation d'intermétalliques favorisée (Figure VI- 4). La localisation des intermétalliques en fond de rugosité aux interfaces obtenues par fraisage du substrat va également dans le sens d'un confinement de la chaleur aux interfaces rugueuses (Figure VI- 3 b).

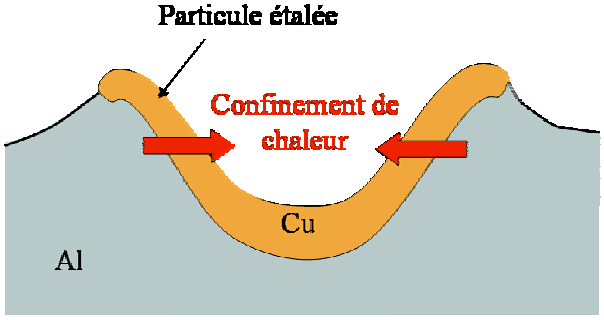


Figure VI- 4. Schéma du phénomène de confinement de chaleur en fond de rugosité

I.1.2. Résistance des interfaces rugueuses

Les dépôts ont été amincis jusqu'à une épaisseur de 300 µm et les substrats à 470 µm, avant choc. Une tache focale réduite à 1 mm a été nécessaire pour atteindre des flux d'énergie laser suffisants pour occasionner la rupture aux interfaces Cu/Al.

I.1.2.1. Seuils de décohésion

Des tirs à différents flux d'énergie laser, couplés à des observations métallographiques systématiques et à l'analyse des signaux de vitesse, ont permis de déterminer des seuils de décohésion aux interfaces Cu/Al rugueuses (Figure VI- 5).

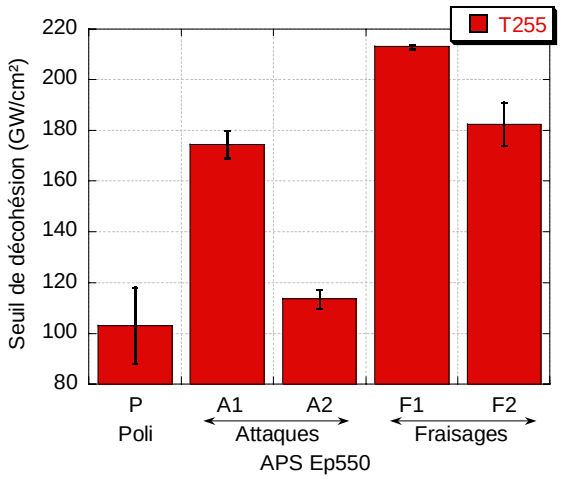


Figure VI- 5. Seuils de décohésion des interfaces APS T255 Ep550 en fonction de la préparation des substrats avant projection

Le seuil de décohésion des interfaces de type 'A1' était notablement plus élevé que celui des interfaces lisses de type 'P'. Les interfaces 'A2', plus rugueuses, présentaient, toutefois, un seuil de décohésion proche de celui des interfaces 'P'. Les seuils de décohésion des interfaces obtenues par fraisage étaient supérieurs à ceux des interfaces élaborées après attaque chimique des substrats. L'interface la plus rugueuse ('F2') présentait, cependant, un seuil inférieur à celui de 'F1'.

I.1.2.2. Endommagement aux interfaces rugueuses

L'endommagement aux interfaces issues de projections sur des substrats attaqués a été déterminé de la même façon qu'aux interfaces lisses, obtenues par polissage du substrat. Ces interfaces Cu/Al ont, en effet, été considérées comme endommagées dès qu'une fissure supérieure à 100 µm était constatée après choc, sur les coupes optiques et que l'allure des signaux de vitesse était caractéristique de celle d'un tir endommageant (Chapitre III § II.1.2).
Les interfaces obtenues après fraisage du substrat ne présentant pas de pré-fissures après projection, le moindre défaut d'adhérence détecté après choc laser était nécessairement issu de l'essai. Pour des flux d'énergie laser situés dans la plage de décohésion, l'endommagement aux interfaces de types 'F' était localisé sur quelques dizaines de micromètres, au centre de la tache focale, vers le milieu de la plus faible pente des rugosités (Figure VI- 6). Pour des flux laser supérieurs, l'endommagement à l'interface Cu/Al est plus étendu et affecte plusieurs motifs de rugosité (Figure VI- 7).

I.1.2.3. Contraintes générées aux interfaces rugueuses

La morphologie régulière et simple des interfaces fraisées a permis de simuler les contraintes de traction générées par la propagation des ondes de choc au travers de ce type d'interface.

Des calculs sous "Radioss" ont été réalisés par M. Arrigoni, dans le cadre du programme LASAT [ARR04], en appliquant une pression P_{Av} de 1350 MPa sur une tache focale de 1 mm, coté aluminium. Un modèle élasto-plastique parfait a été adopté pour simuler les épaisseurs de 300 µm de cuivre et 470 µm d'aluminium (Chapitre II § III.3.3.2.b.ii). Les rugosités de type 'F1' et 'F2' ont été modélisées par des motifs en dents de scie reproduits le long de l'interface (Figure VI- 8 a et b). Les réflexions des ondes de choc sur des interfaces obliques ont conduit à des états de contraintes différents de ceux obtenus sur des interfaces lisses. Des contraintes de cisaillement ont ainsi été générées aux interfaces de type 'F', en plus des contraintes de traction (Figure VI- 8 a et b).

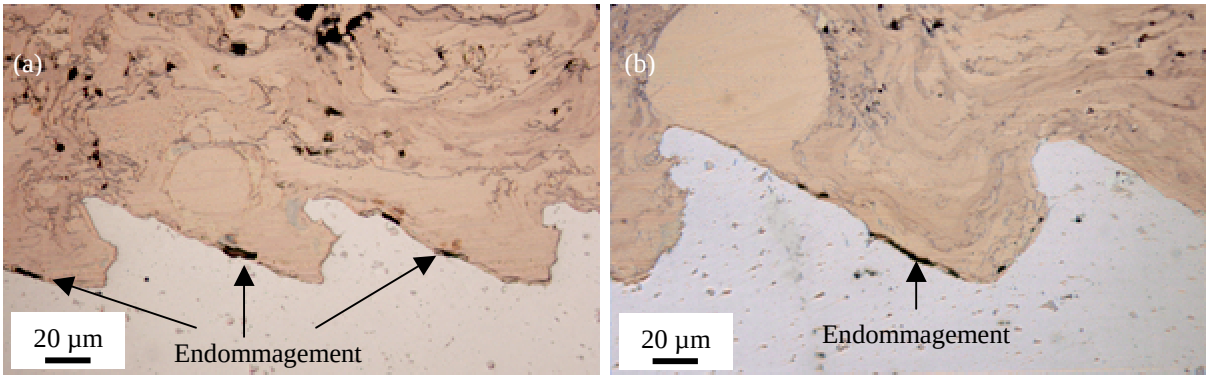


Figure VI- 6. Micrographie des échantillons (a) APS F1 T255 Ep550 après un choc laser de 212 GW.cm^{-2} et (b) APS F2 T255 Ep550 après un choc de 238 GW.cm^{-2}

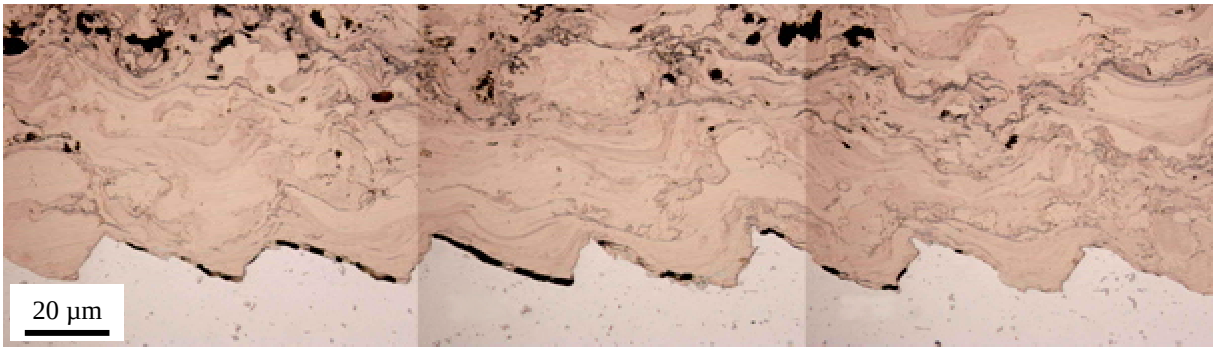


Figure VI- 7. Coupe optique d'une interface APS F1 T255 Ep550 après un choc de 323 GW.cm^{-2}

Les contraintes maximales normales et tangentes à l'interface, obtenues pendant l'essai de choc laser au sein du motif au centre de la tache focale, ont été calculées (Figure VI- 8 c et d). La zone de contraintes maximales correspond au lieu de génération de l'endommagement aux interfaces 'F1' et 'F2' (Figure VI- 6).

Des simulations d'interfaces lisses ont également été réalisées, dans les mêmes conditions qu'aux interfaces rugueuses. Les contraintes générées à l'interface étaient principalement normales et leur amplitude était proche de la contrainte normale moyenne le long des interfaces fraisées (Figure VI- 8 c et d).

I.1.2.4. Discussion

La simulation des interfaces issues de la projection de cuivre sur de l'aluminium fraisé a permis de montrer que l'essai de choc laser appliqué aux interfaces rugueuses conduisait à des contraintes maximales différentes de celles générées sur des interfaces lisses. Du cisaillement est créé avec des amplitudes non négligeables et les contraintes maximales, normales et tangentielles à l'interface, ne sont pas constantes le long des interfaces rugueuses.

Les interfaces obtenues par fraisage du substrat et éprouvées par choc laser semblent être endommagées par des sollicitations mixtes en mode I et II. Le lieu d'amorçage de la décohésion correspond, en effet, à la zone de contraintes maximales, de traction et de cisaillement (Figure VI- 8 c et d). De plus, les contraintes maximales générées aux interfaces 'F2' sont comparables à celle des interfaces 'F1' (Figure VI- 8 c et d). Par conséquent, le plus faible seuil de décohésion obtenu aux interfaces 'F2' par rapport aux interfaces 'F1' ne peut être attribué au déroulement de l'essai de choc laser mais résulte d'une diminution de l'adhérence de ces interfaces fraisées 'F2'.
La rugosité des interfaces issues de substrats attaqués peut être considérée comme négligeable vis-à-vis de la propagation des ondes de choc [BOL04]. Les variations des seuils de décohésion aux interfaces 'P', 'A1' et 'A2' ne peuvent donc pas être expliquées par de plus fortes amplitudes de traction dues à la propagation des ondes à ce type d'interfaces. Les différents seuils de décohésion à ces interfaces sont donc le reflet de variations d'adhérence.

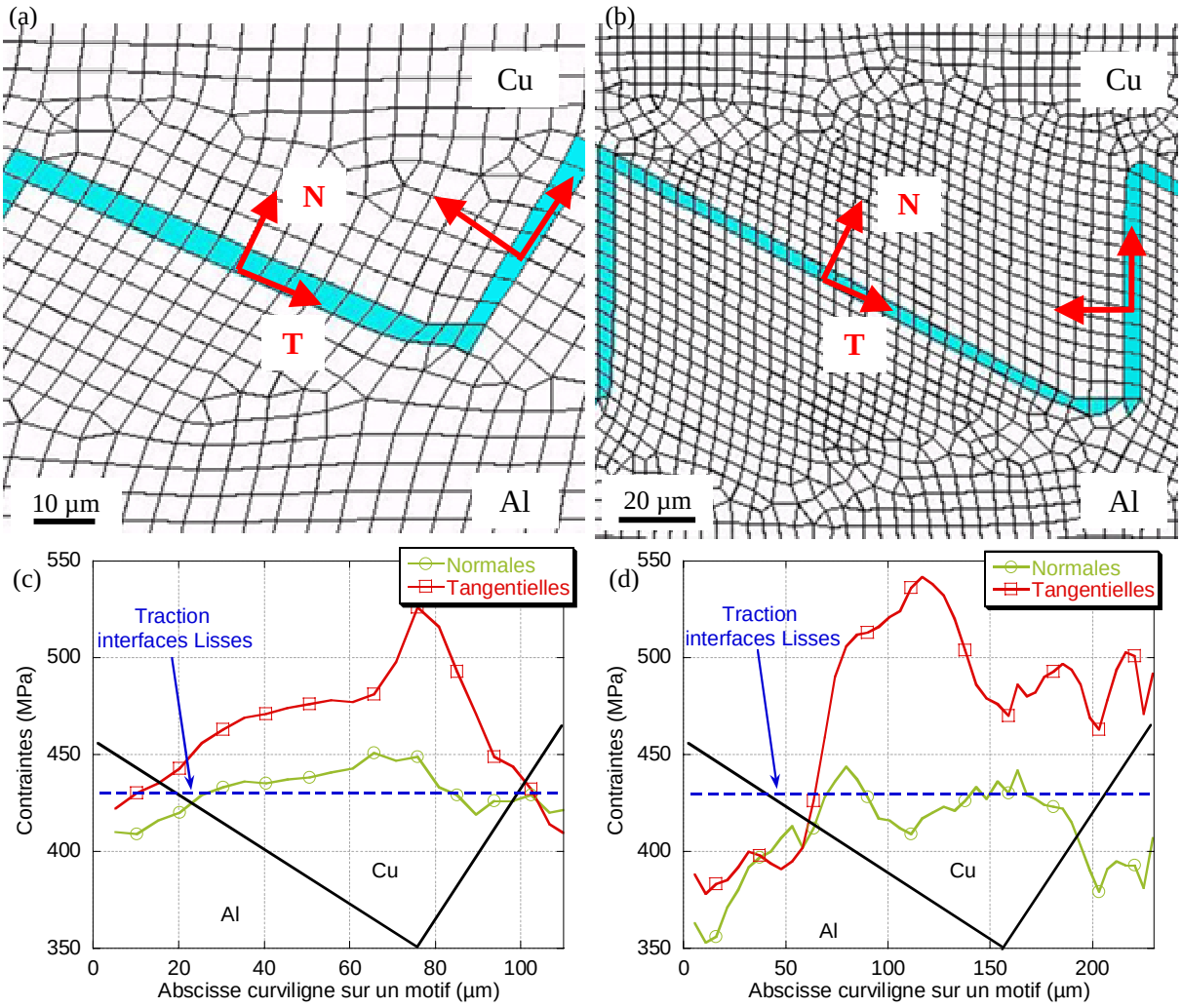


Figure VI- 8. Maillage d'un motif aux interfaces (a) F1 et (b) F2 simulées sous "Radioss" et contraintes maximales obtenues le long du motif (c) F1 et (d) F2 au centre de la tache focale

I.1.3. Discussion

Le plus grand seuil de décohésion aux interfaces obtenues par attaque chimique du substrat (de type 'A1') par rapport aux interfaces issues de substrats polis (de type 'P') (Figure VI- 5) peut être attribué à la formation d'oxydes en surface de l'aluminium, du fait de l'attaque chimique. Les inclusions (Al, Cu) sont, en effet, oxydées en profondeur après attaque et le reste de la surface peut également présenter une couche d'oxydes, soit plus épaisse, soit d'une

autre nature que l'alumine présente en surface du substrat à température ambiante (§ I.1.1.2). Ces oxydes en surface du substrat pourraient améliorer le mouillage du Cu sur l'Al et ainsi favoriser l'adhérence des dépôts.
Le moindre seuil de décohésion des interfaces 'A2' (dont les substrats ont été attaqués plus longuement) résulte, lui aussi, d'une variation d'adhérence à ces interfaces. Leur plus grande proportion d'intermétalliques par rapport aux interfaces lisse (de type 'P') et attaquées moins sévèrement (de type 'A1') (Figure VI- 3 a) peut expliquer cette chute d'adhérence (Figure VI- 5). Le rôle fragilisant des phases intermétalliques (Al, Cu) est donc confirmé.
Les contraintes maximales générées aux interfaces fraisées sont supérieures à celles générées aux interfaces lisses ou peu rugueuses. Le seuil de décohésion plus élevé à ces interfaces correspond donc à une meilleure résistance de ces interfaces. La morphologie du substrat peut, d'une part, empêcher la contraction des particules au refroidissement, après leur étalement, et augmenter l'adhérence des revêtements par la génération de contraintes résiduelles (Figure I- 2 b). De plus, la chaleur due au préchauffage de l'aluminium et/ou à l'impact du cuivre est confinée par les rugosités [BOUC01]. Ce confinement peut faciliter la diffusion de cuivre et d'aluminium au travers des couches d'oxydes et être ainsi bénéfique pour l'adhérence. Certains auteurs, étudiant l'adhérence de dépôts métalliques projetés sur du métal en fonction de la morphologie du substrat, ont récemment montré que la pente moyenne des rugosités d'interface était un paramètre plus influant sur l'adhérence que la surface de contact dépôt/substrat [MARU04]. Ce résultat va dans le sens d'une prépondérance des phénomènes thermiques résultant du confinement de chaleur, qui est un phénomène dépendant fortement de la géométrie des rugosités.
Le seuil de décohésion inférieur aux interfaces fraisées de type 'F2', pourtant plus rugueuses, peut également être expliqué par les confinements de chaleur. Pour des niveaux de température supérieurs, ils peuvent favoriser la formation d'intermétalliques et donc être préjudiciables à l'adhérence des dépôts, comme aux interfaces attaquées (de type 'A2') (Figure VI- 3 b).
La variation de l'adhérence des dépôts en fonction de la morphologie de l'interface résulte vraisemblablement de deux phénomènes : la liaison mécanique due à la contraction des particules au refroidissement et le confinement de la chaleur à l'interface. Il ne s'agit donc pas seulement d'"ancrage mécanique" puisque des phénomènes thermiques donc de diffusion et de métallurgie influent largement sur l'adhérence des revêtements, via le confinement de la chaleur.

I.2. Préparation du substrat par sablage

Différents sablages ont été réalisés sur de l'Al 2017 avant la projection de 300 µm de cuivre en APS. Des revêtements projetés sur des substrats polis (de type APS P Ep300), dans les mêmes conditions, seront considérés comme des dépôts de références. Les caractéristiques métallographiques et morphologiques des interfaces Cu/Al ont été étudiées (§ I.2.1). Celles-ci ont ensuite été soumises à l'essai de choc laser.

I.2.1. Etats de surface

Les substrats de cette étude ont été microbillés et sablés avec des particules de corindon de différentes granulométries (Chapitre II § II.1) (Tableau VI- 2). La rugosité des interfaces obtenues après projection APS a été déterminée sur des images en coupe (Figure VI- 9), en utilisant le logiciel "Affimage" (Chapitre II § III.2.2.2) (Tableau VI- 2).
Les substrats sablés avec des particules de granulométrie croissante ont abouti à des interfaces présentant des rugosités de plus en plus élevées. Les grandeurs Ra*, Rt* et Rz* augmentaient. Il existait, toutefois, une exception pour les interfaces dont les substrats avaient été préparés par corindonnage très grossier (1400 µm). Les Ra* et Rz* des interfaces correspondantes

étaient du même ordre que ceux obtenus après un sablage au corindon 700 µm mais leur Rt* était supérieur (Tableau VI- 2). Les interfaces de type 'S3' présentaient une rugosité globale équivalente à celle des interfaces 'S2' (Figure VI- 9 c), avec toutefois des irrégularités correspondant à des zones plus rugueuses où les particules de corindon avaient particulièrement bien pénétré dans l'aluminium avant de rebondir (Figure VI- 9 d).

	Ra* (µm)	***Rt* (µm)***	***Rz* (µm)***	***Proportion de corindon en surface (%)***
Microbillé 50-150 µm (type 'B')	1,96	11,48	7,49	3,06
Sablé corindon 300 µm (type 'S1')	5,15	44,72	27,61	13,84
Sablé corindon 700 µm (type 'S2')	11,69	65,58	52,16	20,13
Sablé corindon 1400 µm (type 'S3')	11,55	72,91	49,41	22,81

Tableau VI- 2. Rugosités d'interface et taux de débris incrustés à la surface de l'aluminium

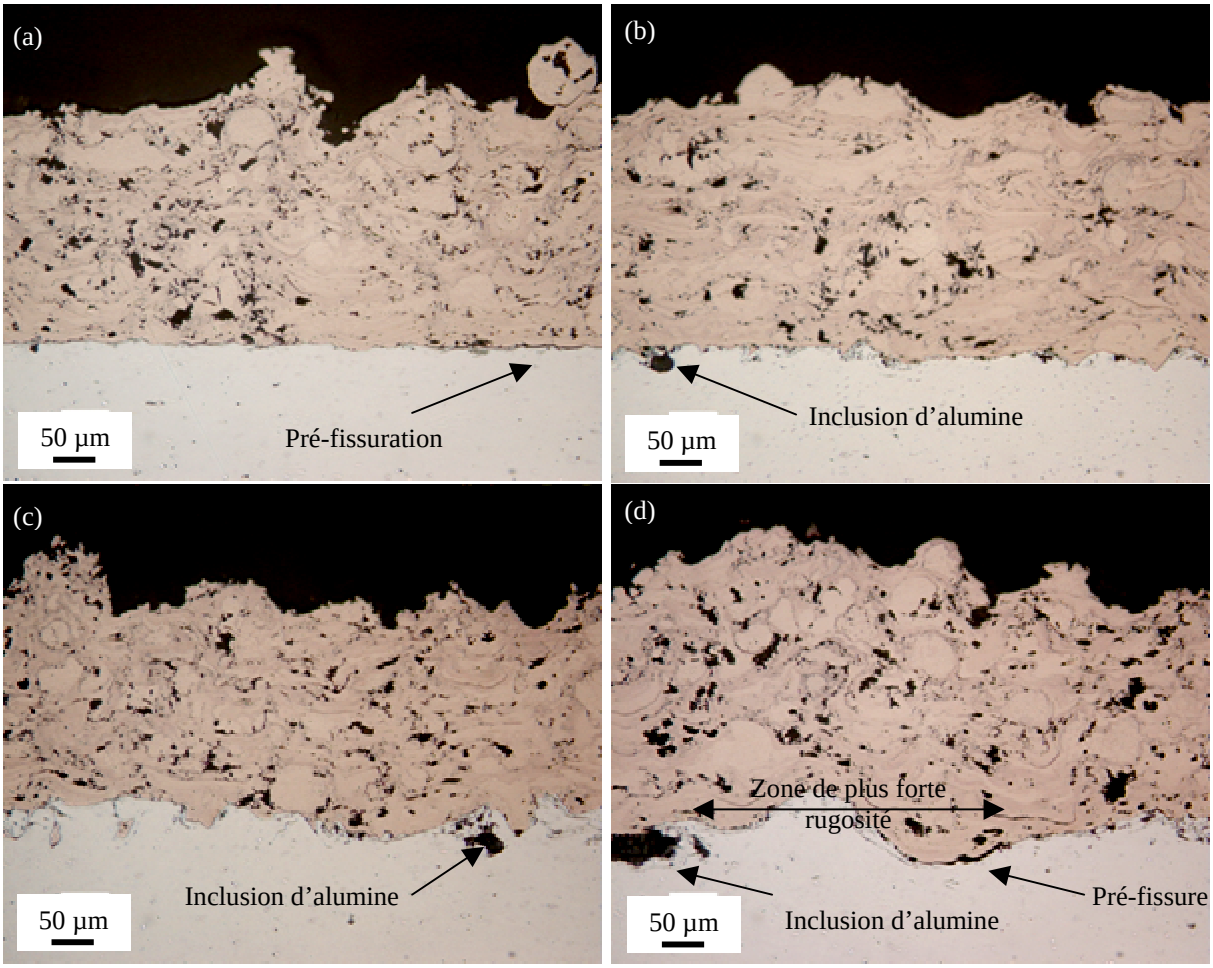


Figure VI- 9. Images optiques en coupe des interfaces APS (a) B, (b) S1, (c) S2 et (d) S3 T215 Ep300

I.2.2. Quantification des débris de sablage

La pollution de la surface du substrat résultant de leur sablage a également été quantifiée par analyse d'image sur des images MEB de l'aluminium après préparation, vu de dessus. La détection d'électrons rétrodiffusés a, en effet, révélé les débris d'alumine ou de verre qui demeuraient sur le substrat après sablage et nettoyage (Chapitre II § II.1) (Figure VI- 10).

Le seuillage avec "Affimage" des niveaux de gris correspondant à ces phases a permis de les quantifier (Tableau VI- 2). Cette mesure en surface n'a, toutefois, constitué qu'une approximation de la contamination des interfaces. Elle était à la fois sous-estimée car les particules de corindon et les billes de verre s'incrustaient dans l'aluminium ductile (Figure VI- 9) et surestimée car la confusion entre pollution et relief était possible (Figure VI- 10).
La pollution croissante des substrats sablés avec la granulométrie des particules était néanmoins probante, tant en coupe (Figure VI- 9) qu'en quantification surfacique (Tableau VI- 2). En outre, les débris incrustés aux interfaces APS S3 étaient plus volumineux (Figure VI- 9 d).

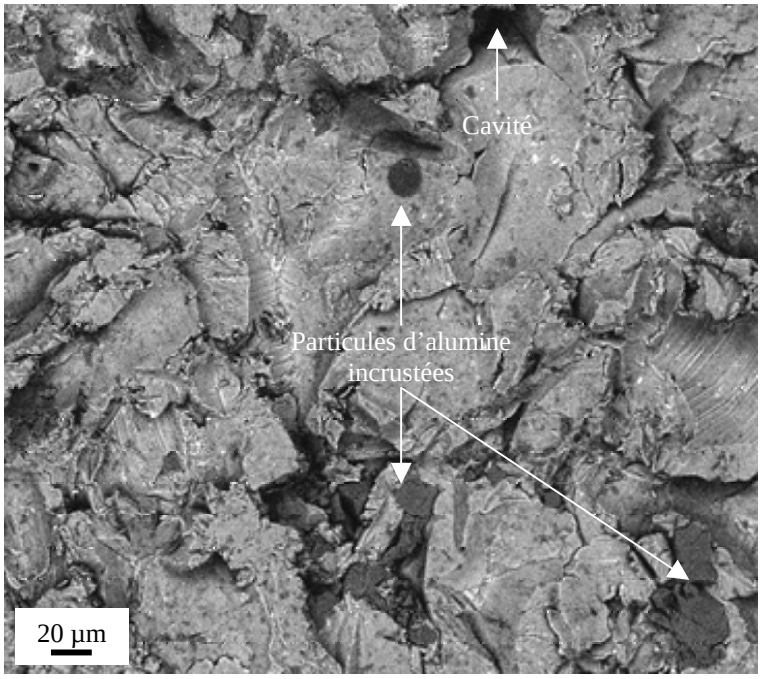


Figure VI- 10. Image MEB de la surface d'un substrat préparé par sablage au corindon de granulométrie 300 µm (type 'S1')

I.2.3. Pré-fissures et intermétalliques aux interfaces rugueuses

Des pré-fissures (Figure VI- 9 a) et des intermétalliques (Figure VI- 11) ont été formés aux interfaces APS rugueuses. Cependant, leur quantification a été difficilement réalisable par comptage linéique sur coupes métallographiques dans la mesure où les interfaces à analyser n'étaient pas planes. La pré-fissuration était, néanmoins, plus fréquente aux interfaces APS T215 Ep300 qu'aux interfaces APS T267 Ep300 quelle que fût la préparation des substrats. L'origine pouvait avoir été la mauvaise mouillabilité du cuivre sur l'aluminium trop froid.
D'autre part, les intermétalliques étaient notablement plus nombreux aux interfaces de type 'S3' qu'aux interfaces 'B', 'S1' et 'S2', moins rugueuses (Figure VI- 11). Ils apparaissaient principalement en fond de rugosité.

I.2.4. Adhérence des dépôts sur substrats sablés

Des essais de choc laser ont été appliqués aux interfaces APS P, B, S1, S2 et S3 Ep300. Pour cela, les substrats ont été polis jusqu'à atteindre une épaisseur de 1000 µm et une tache focale de 2 mm a été adoptée. Pour des températures de substrat en première passe de préchauffage de 215 et 267 °C, les seuils de décohésion augmentaient avec la granulométrie des particules de sablage utilisées, excepté pour les interfaces de type 'S3', dont le seuil de décohésion était inférieur à celui des interfaces 'S2', pourtant moins rugueuses (Figure VI- 12). Les seuils de

décohésion étaient, en outre, globalement inférieurs pour les échantillons projetés sur des substrats à plus basse température.

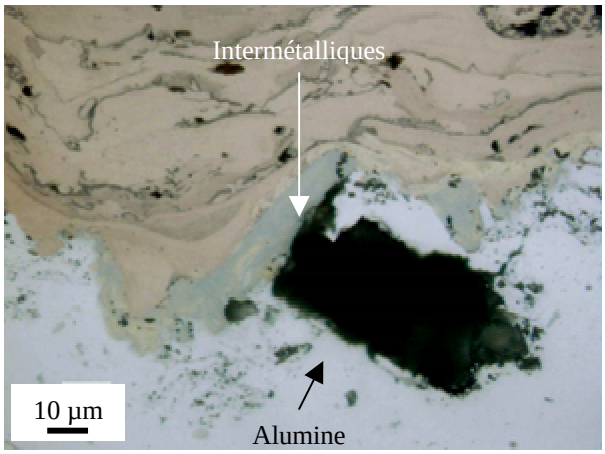


Figure VI- 11. Coupe optique de l'interface APS S3 T267 Ep300

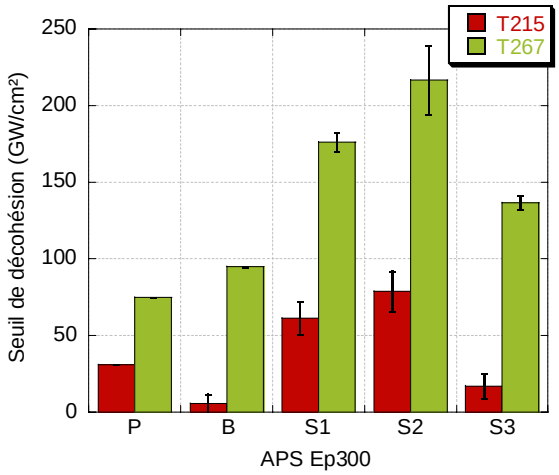


Figure VI- 12. Seuils de décohésion des interfaces APS P, B, S1, S2 et S3 Ep300 pour des températures de préchauffage de 215 et 267 °C

I.2.5. Discussion

Tous les dépôts APS Ep300 ont été projetés dans les mêmes conditions et présentent des taux de porosités, des niveaux de rugosité de surface et une oxydation équivalents (Chapitre III § I.1). Les seuils de décohésion d'interfaces présentant des rugosités identiques peuvent donc être directement comparés et leur variation interprétée comme une variation d'adhérence. Les dépôts réalisés sur de l'aluminium préchauffé à haute température (T267) sont, par conséquent, plus adhérents que ceux projetés sur un substrat moins chaud (T215).

L'essai de choc laser a permis de confirmer le rôle de la température du substrat sur l'adhérence des revêtements de cuivre APS. Comme pour les systèmes précédemment étudiés (Chapitre III § IV.3), cette adhérence plus élevée peut être attribuée à une meilleure mouillabilité du cuivre liquide sur la couche de passivation qui recouvre l'aluminium à plus haute température.

D'autre part, pour un même flux laser, les contraintes de traction générées aux interfaces rugueuses ne sont pas identiques à celles induites aux interfaces lisses (§ I.1.2.3). L'amplitude de la traction n'est pas constante le long des interfaces rugueuses et elle est, en certains points,

supérieure à celle générée dans les zones lisses. Des contraintes de cisaillement élevées sont également créées.
La préparation des substrats par sablage 300 et 700 µm permet d'accroître l'adhérence des dépôts de Cu APS /Al (§ I.2.4). L'augmentation de l'adhérence due à la morphologie de l'interface se trouve donc en compétition avec la contamination de l'interface par les débris d'alumine pour ces systèmes (Tableau VI- 2).
Le moindre seuil de décohésion des échantillons APS B T215 Ep300 révèle bien une adhérence inférieure de ces dépôts. Les contraintes de traction induites aux interfaces de type 'B' (obtenues par microbillage des substrats) par l'essai de choc laser peuvent être considérées comme équivalentes à celles générées aux interfaces de type 'P' (issues de substrats polis). La rugosité des interfaces microbillées est, en effet, trop réduite pour occasionner une amplification significative des contraintes lors de l'essai [ARR04]. Le sablage par microbilles du substrat conduit donc à des interfaces moins résistantes que la préparation par polissage. Le sablage contamine le substrat (Tableau VI- 2) [IWA83] [MARU04], empêche le contact entre dépôt et substrat et ne crée pas suffisamment de rugosité pour pallier ces défauts. Pour des températures de substrat en première passe de projection suffisantes, une meilleure mouillabilité permet d'atteindre des adhérences supérieures à celles des interfaces lisses (Figure VI- 12).
Le faible seuil de décohésion aux interfaces APS S3 Ep300 peut être expliqué par trois phénomènes.
- D'une part, les interfaces 'S3', très irrégulières, comprennent des zones à plus forte rugosité. Les contraintes induites par choc laser peuvent alors être localement plus élevées (§ I.1.2.3). Par conséquent, le faible seuil de décohésion peut ne pas être le reflet d'une moindre adhérence de ces interfaces mais résulter du principe de l'essai de choc laser.
- Le moindre seuil de décohésion des interfaces de type 'S3' peut également résulter d'une décroissance effective de l'adhérence des dépôts. Les débris d'alumine incrustés dans l'aluminium y sont, en effet, plus volumineux [MARU04]. Ils peuvent donc mener à des concentrations de contraintes localement plus élevées et constituer des amorces de rupture.
- En outre, les intermétalliques sont plus fréquents aux interfaces 'S3' et peuvent contribuer à leur plus faible résistance.
Il est, toutefois, difficile de peser l'influence de chacun de ces phénomènes sur l'adhérence des revêtements.
Une simulation fidèle d'une interface sablée, réalisée, par exemple, à partir de coupes métallographiques scannées, permettrait, d'une part, de quantifier l'augmentation de contrainte à l'interface due à la propagation des ondes de choc et de mieux interpréter les seuils de décohésion obtenus aux interfaces rugueuses [BOL04]. D'autre part, l'élaboration d'interfaces rugueuses et propres est nécessaire à l'étude de l'influence des propriétés morphologiques et métallurgiques des interfaces sur l'adhérence des revêtements, en éliminant l'effet de la pollution des interfaces par la préparation du substrat.

I.3. Interfaces obtenues par décapage laser du substrat

Des substrats à base d'aluminium ont été préparés en utilisant le procédé PROTAL, dans des conditions particulières, impliquant des taches laser hétérogènes. Cela a permis d'aboutir à des interfaces sans pollution présentant deux morphologies d'interfaces, lisses et rugueuses, élaborées dans des conditions strictement identiques (Chapitre V § II.3.1). Ces deux types d'interfaces seront étudiés en parallèle afin d'isoler l'effet de la rugosité d'interface sur l'adhérence des dépôts de Cu/Al.

I.3.1. Analyse microstructurale des interfaces

Les microstructures des revêtements de Cu projeté par plasma, sur les zones lisses et rugueuses des substrats d'aluminium, étaient identiques (porosité du dépôt, rugosité de surface, oxydation) (Chapitre V § II.3.2.1). Seules les interfaces variaient entre les zones P P Ep130 Lisse et Rugueuses.

I.3.1.1. Morphologie

Le paramètre de rugosité Ra des substrats d'aluminium, après traitement laser, dans les zones lisses et rugueuses, a été déterminé par microscopie confocale (Figure V- 11). La valeur du Ra en zone lisse était identique à celui obtenu après polissage des substrats (Ra = 0,03 µm). Ce paramètre était supérieur dans les zones rugueuses (Ra = 0,4 µm).
La rugosité d'interface dans les zones lisses (Figure VI- 13 a), mesurée en utilisant le logiciel "Affimage", correspondait à des paramètres :

Ra* = 0,10 µm, Rt* = 0,62 µm et Rz* = 0,32 µm,

soient des paramètres identiques à ceux des échantillons APS P.
La rugosité d'interface, dans les zones où le substrat présentait un état de surface dit "rugueux" (Figure VI- 13 b), a pu être décrite par les coefficients suivants :

Ra* = 0,44 µm, Rt* = 2,7 µm et Rz* = 1,8 µm.

Ces rugosités d'interface ont été déterminées sans prendre en compte les zones avec intermétalliques, qui génèrent des perturbations à l'interface, avec des fréquences variables selon les interfaces (Chapitre III § I.2.2 et I.3.3.1).

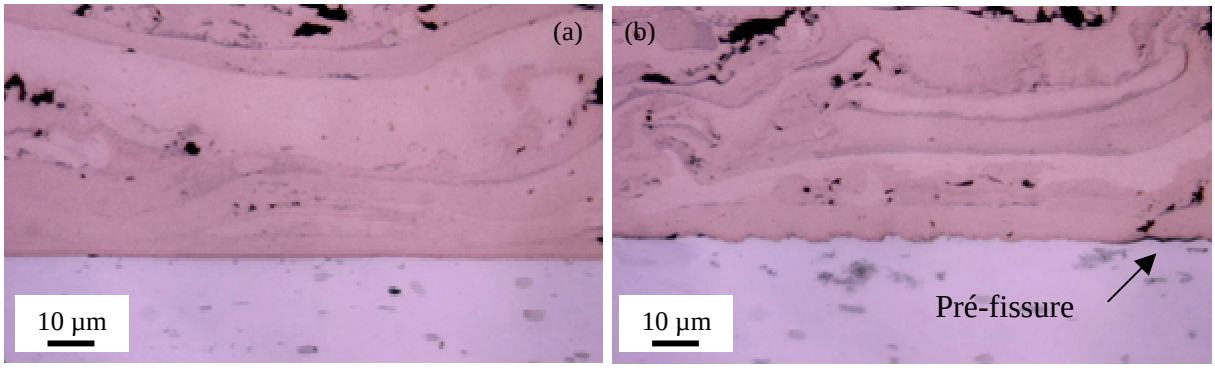


Figure VI- 13. Coupes optiques de l'échantillon P P T237 Ep130 dans une zone (a) lisse et (b) rugueuse

I.3.1.2. Pré-fissuration et intermétalliques

Les interfaces Cu/Al élaborées avec le procédé PROTAL étaient constituées, comme toutes les interfaces obtenues par projection plasma, d'interfaces pré-fissurées, d'interfaces avec intermétalliques et d'interfaces planes et résistantes (Chapitre III § I.2). Les taux de pré-fissures et d'intermétalliques ont été quantifiés par comptage sur des coupes métallographiques (Chapitre III § I.3.1.1), en distinguant les interfaces lisses des interfaces rugueuses.
Le taux d'intermétalliques était légèrement plus élevé dans les zones rugueuses que dans les lisses. La formation d'intermétalliques ne semblait cependant pas être sensible à la température du substrat en première passe de projection (Figure VI- 14).
Les pré-fissures étaient moins étendues et moins fréquentes dans les zones rugueuses que dans les zones lisses de l'interface, pour une même température de substrat. En outre, dans les zones lisses, les pré-fissures étaient plus longues pour des températures de substrat faibles. Dans les zones rugueuses, les pré-fissures étaient plus nombreuses aux interfaces projetées sur des substrats à basse température mais la taille des pré-fissures était constante (Figure VI- 15).

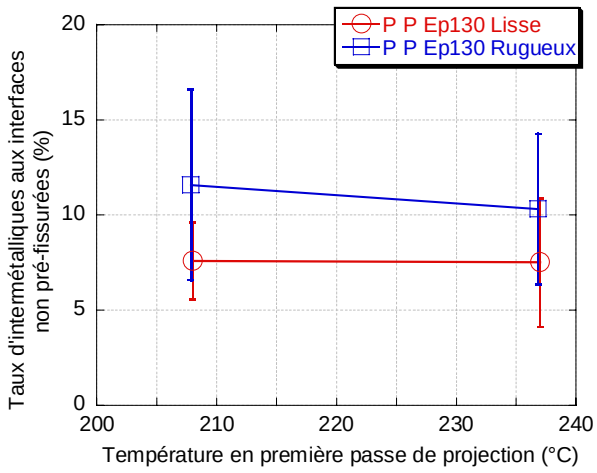


Figure VI- 14. Taux linéique d'intermétalliques aux interfaces non pré-fissurées en fonction de la température maximale du substrat en première passe de projection

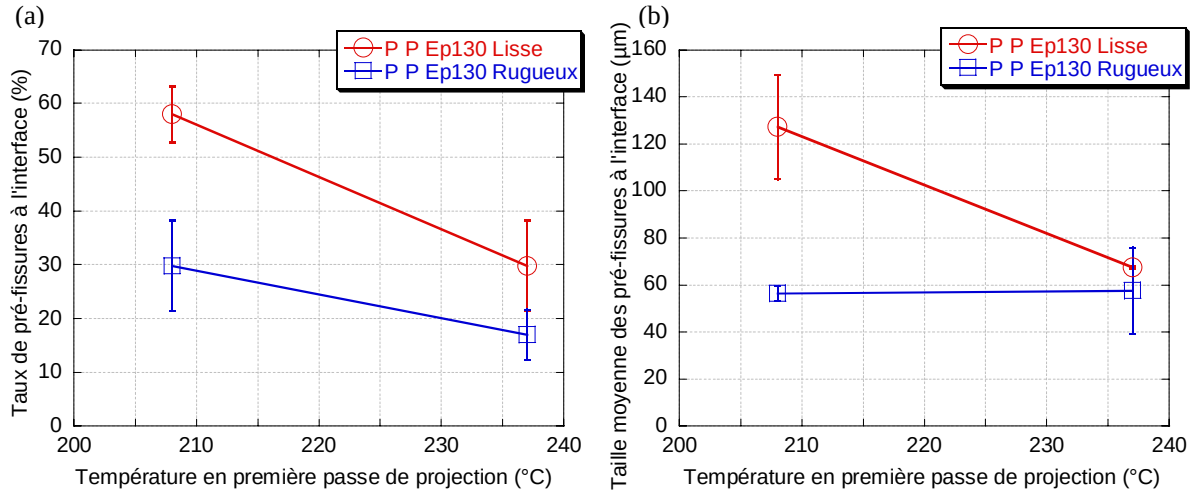


Figure VI- 15. (a) Taux linéique et (b) taille moyenne des fissures présentes après projection en fonction de la température maximale du substrat en première passe de projection

I.3.1.3. Discussion

L'étude des dépôts APS (Chapitre III § I.3.3.2) et IPS (Chapitre V § I.1.4.3) avait permis de mettre en évidence le rôle du film d'alumine en surface du substrat avant l'étalement des premières particules sur la formation d'intermétalliques. Ce film d'oxydes constituait, en effet, une barrière à la fusion de l'aluminium et à la création des intermétalliques (Al, Cu). L'épaisseur de cette couche d'oxydes semblait augmenter avec la durée et la température des préchauffages que subissait le substrat avant projection (Chapitre III § I.3.3.2). L'analyse au microscope électronique en transmission d'interfaces Cu/Al élaborées par PROTAL (Chapitre V § II.3.2.2) a montré que le traitement laser du substrat d'aluminium avant projection était certainement à l'origine de la formation d'une couche d'alumine épaisse et/ou dense lors du refroidissement de la surface du substrat après sa fusion.

Le fait que la proportion d'intermétalliques reste constante aux interfaces PROTAL en fonction de la température de substrat en première passe de projection peut être expliqué par une épaisseur invariante d'alumine après traitement laser, quel que soit le préchauffage du substrat. Cela confirme que le traitement laser génère une couche d'oxydes en surface du substrat et que ce mode de formation de l'alumine prend le pas sur celui résultant des passes

de préchauffage du substrat à la torche plasma. Les oxydes natifs rendus plus épais par les préchauffages sont, en effet, certainement ablatés lors du traitement laser (Chapitre V § II.3.1.3). Le procédé PROTAL a donc permis d'élaborer des interfaces présentant une propreté identique.
Deux phénomènes peuvent expliquer le plus fort taux d'intermétalliques dans les zones rugueuses des interfaces PROTAL.
- D'une part, la rugosité du substrat conduit à une augmentation de la surface de contact et donc à une amplification des transferts de chaleur entre cuivre et aluminium.
- D'autre part, la morphologie de l'aluminium peut entraîner des confinements de chaleur en fond de rugosité, qui sont à l'origine d'une augmentation des transferts thermiques [BOUC01].
Ces deux hypothèses, surtout la seconde [MARU04], tendent donc à favoriser la création de phases intermétalliques (Al, Cu) par diffusion à l'état liquide, lorsque la projection est réalisée sur des substrats rugueux.
La température du substrat en première passe de projection n'influe pas sur la proportion d'intermétalliques aux interfaces PROTAL mais influe sur la pré-fissuration. La plus grande longueur des fissures, formées après projection PROTAL sur des substrats à basse température dans les zones lisses, peut être attribuée à un mauvais mouillage du cuivre liquide sur de l'aluminium pas assez chaud.
Dans les zones rugueuses, la taille identique des pré-fissures pour des substrats à 208 et 237 °C en première passe de projection peut résulter de la morphologie du substrat qui rend plus difficile la propagation de fissures. Néanmoins, la fréquence plus élevée de pré-fissures pour des substrats à basse température découle, une fois de plus, d'un mauvais mouillage.
Des projections PROTAL dans des conditions identiques ont été réalisées, pour des températures de substrat en première passe de projection de 194 °C, aboutissant à des interfaces fissurées à plus de 80 %. Pour des substrats non préchauffés, présentant une température maximale en première passe de projection de 150 °C, les dépôts se détachaient du substrat pendant la projection. L'influence de la température du substrat sur la pré-fissuration et la tenue des interfaces est donc validée.

I.3.2. Adhérence des interfaces PROTAL

I.3.2.1. Seuils de décohésion

Des essais de choc laser ont pu être appliqués en zones lisses et rugueuses des échantillons P P T208 et P P T237 Ep130. Pour pouvoir localiser l'essai dans des zones aussi réduites, une tache focale de 1 mm a été adoptée pour tous les échantillons PROTAL. Les substrats ont été amincis à 470 µm (Chapitre II § III.3.3.3).
En balayant le flux d'énergie laser fourni pour les différents tirs réalisés, des seuils de décohésion, en $GW.cm^{-2}$, ont pu être déterminés. Ils sont identiques dans les zones lisses et rugueuses des deux échantillons éprouvés (Figure VI- 16 a). Les seuils obtenus sont néanmoins supérieurs pour des températures de substrat en première passe de projection plus élevées.

I.3.2.2. Discussion

Les seuils de décohésion obtenus pour les différentes interfaces PROTAL (Figure VI- 16 a) peuvent être directement comparés. Les conditions de l'essai de choc étaient, en effet, identiques. De plus, la microstructure des dépôts PROTAL (porosité, oxydation et rugosité de surface) était semblable, quelles que fussent les températures de préchauffage et la morphologie du substrat (§ I.3.1). Seule la rugosité à l'interface variait entre les zones lisses et

rugueuses du substrat et pouvait influer sur la propagation des ondes de choc donc sur le seuil de décohésion.
Cependant, dans les zones rugueuses des échantillons PROTAL, l'amplitude des rugosités était suffisamment réduite pour pouvoir être négligée. En effet, la dispersion de la porosité et de la rugosité de surface sur différentes taches laser conduit à des variations de contraintes dans le matériau certainement supérieures à celles occasionnées par la rugosité d'interface issue de la projection PROTAL. Les signaux de vitesse de la surface du dépôt en dessous et au-dessus des seuils de décohésion des interfaces PROTAL sont, de plus, analogues, en allure et en amplitude, dans les zones lisses et rugueuses (Figure VI- 16 b). Cela confirme le caractère négligeable de l'influence de la rugosité générée par la préparation PROTAL sur les seuils de décohésion obtenus par choc laser. Les variations dans les seuils de décohésion des interfaces PROTAL peuvent donc être interprétées comme des variations d'adhérence.

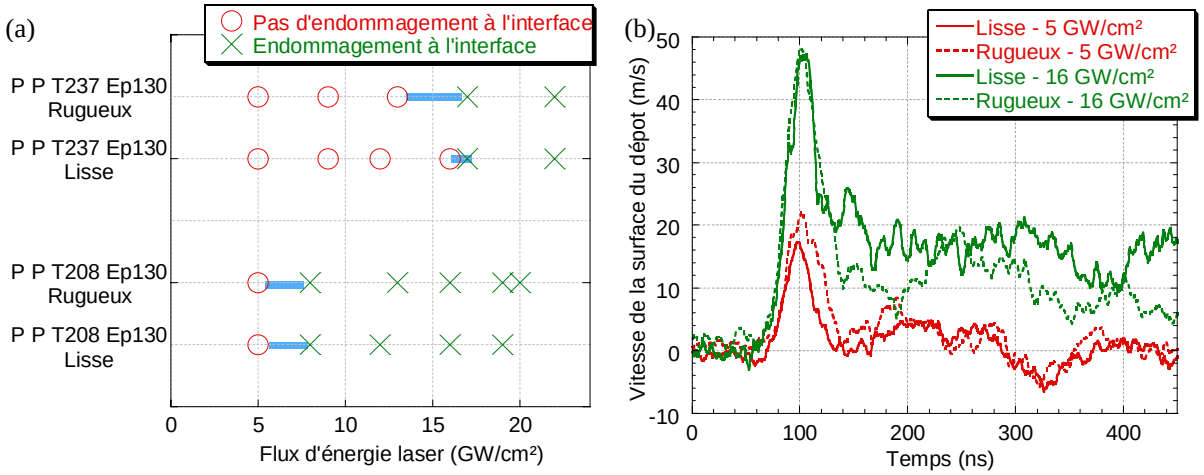


Figure VI- 16. (a) Mise en évidence de plages de décohésion des interfaces PROTAL dans les zones lisses et rugueuses et (b) signaux de vitesse de l'échantillon P P T208 Ep130 en dessous et au-dessus de son seuil de décohésion

I.3.3. Discussion

La plus forte adhérence des dépôts P P T237 Ep130 par rapport aux dépôts P P T208 EP130 peut être attribuée à leur moindre fissuration après projection. Le mouillage du cuivre sur l'alumine en surface du substrat est également amélioré par une température d'aluminium plus élevée, renforçant ainsi les phénomènes de diffusion au travers des couches d'oxydes qui sont les responsables principaux de l'adhérence des revêtements projetés par plasma.
Les niveaux d'adhérence similaires en zones lisses et rugueuses des interfaces PROTAL peuvent être expliqués par une compétition entre pré-fissuration et intermétalliques. Les pré-fissures sont, en effet, moins étendues et moins fréquentes dans les zones rugueuses ce qui favorise l'adhérence de ces zones. Néanmoins, le taux d'intermétalliques y est plus élevé ce qui tend à amoindrir l'adhérence.
La préparation de substrats par PROTAL, utilisée de façon hétérogène, a donc permis d'étudier l'influence de faibles variations de rugosité d'interface (correspondant à des Ra entre 0,10 et 0,44 µm) sur l'adhérence des revêtements de Cu/Al. L'adhérence des dépôts s'est avérée constante dans cette gamme de rugosité.

II. MORPHOLOGIE DES INTERFACES DUE A LA PROJECTION

La projection par cold spray de cuivre sur substrats d'Al 2017 polis a permis, sans préparation du substrat, d'atteindre des niveaux de rugosité d'interface de l'ordre de ceux atteints par attaque chimique du substrat avant projection (Chapitre IV § I.2.1 et § I.1.1.1 de ce chapitre).

Les mécanismes d'adhérence mis en œuvre aux interfaces élaborées par cold spray sont néanmoins différents de ceux responsables de la résistance des interfaces obtenues par projection plasma.
Le mécanisme d'adhérence des particules cold spray est, en effet, fondé sur la déformation plastique des matériaux à l'interface. Elle cause ainsi des élévations locales de température qui entraînent l'établissement de liaisons métallurgiques (Chapitre IV § IV).
La préparation du substrat par sablage avant une projection cold spray ne conduirait pas à une augmentation de l'adhérence des dépôts. Le sablage aurait, au contraire, pour conséquence d'écrouir la surface du substrat et de rendre plus difficile l'incrustation des particules de cuivre et donc l'échauffement à l'interface Cu/Al. Cela entraverait les phénomènes de diffusion donc la résistance des interfaces.
De même, une préparation de l'aluminium par attaque chimique serait certainement néfaste à l'adhérence des revêtements cold spray. Les oxydes en surface de substrat constitueraient un obstacle à la diffusion, à l'origine de la résistance des interfaces cold spray.
Un traitement laser de la surface des substrats avant projection cold spray pourrait, en revanche, être bénéfique à la résistance des interfaces ainsi créées ; à condition que ce traitement élimine les oxydes en surface du substrat et que ceux-ci ne se reforment pas entre le traitement et la projection des particules de Cu.
La préparation des substrats par fraisage pourrait, de même, améliorer l'adhérence des dépôts cold spray. Contrairement au sablage, le fraisage n'induit, en effet, aucun durcissement superficiel de l'aluminium et ne modifie pas l'oxydation en surface. Une morphologie irrégulière des substrats pourrait, en outre, accroître localement les pressions en pointe de rugosité.

III. CONCLUSION

L'essai d'adhérence par choc laser a pu être appliqué aux interfaces rugueuses. Le recours à des interfaces dépourvues de contamination et comportant des rugosités modèles a permis de quantifier la variation des contraintes résultant de la morphologie de l'interface (§ I.1.2).
Les sollicitations générées à ces interfaces rugueuses ne sont pas uniaxiales, comme on pouvait le supposer dans le cas des interfaces lisses [BOL04] [ARR04]. Des contraintes de cisaillement sont créées, en plus des contraintes de traction (§ I.1.2.3). De plus, les rugosités à l'interface sont à l'origine d'une augmentation des contraintes par rapport à celles produites aux interfaces lisses. L'essai de choc laser est donc sensible à la morphologie de l'interface qu'il est indispensable de simuler pour connaître les états de contraintes générés par cet essai aux interfaces suffisamment rugueuses.
En outre, l'essai d'adhérence par choc laser a permis de confirmer, dans ce chapitre, l'influence des oxydes et des intermétalliques interfaciaux sur l'adhérence des dépôts plasma (§ I.1.2.4 et § I.3.3).
De plus, la création de rugosité en surface de l'aluminium a engendré des modifications de l'interaction Cu/Al, notamment lors de la projection plasma.
La rugosité du substrat peut, en effet, empêcher partiellement la contraction au refroidissement des particules de cuivre et ainsi accroître leur adhérence, par des phénomènes d'accrochage mécanique.
Des substrats rugueux peuvent aussi mener à des confinements de chaleur locaux (§ I.1.1.4 et § I.1.3). Lorsque ce sont des matériaux métallurgiquement réactifs, tels que le Cu et l'Al, qui se trouvent en contact, les phénomènes de diffusion à l'interface peuvent être accentués. La morphologie de l'interface a donc une incidence sur les propriétés métallurgiques des interfaces.
- D'une part, l'adhérence des revêtements peut être améliorée par une diffusion plus marquée au travers des couches d'oxydes (Figure VI- 17 a).

- Pour des niveaux de température supérieurs et/ou des rugosités plus accentuées, la morphologie du substrat contribue à la formation d'intermétalliques par fusion des oxydes en surface de l'aluminium ce qui est néfaste pour l'adhérence des revêtements.

Ces deux phénomènes de diffusion et de création d'intermétalliques, dont les effets sur l'adhérence des dépôts sont antagonistes, sont pourtant favorisés par les mêmes phénomènes thermiques. Par conséquent, il existe une rugosité critique en dessous de laquelle une augmentation de la rugosité d'interface ne conduit pas à une amélioration de l'adhérence des dépôts (§ I.3.3). La présence des phases intermétalliques y est prédominante. Pour des rugosités d'interface supérieures, les liaisons mécaniques et les phénomènes de diffusion découlant du confinement de la chaleur conduisent à une augmentation de l'adhérence des revêtements. Puis, une autre rugosité critique supérieure correspond à la formation d'intermétalliques plus nombreux en fond de rugosité qui mène à une diminution de l'adhérence (§ I.1.3 et § I.2.5) (Figure VI- 17 a).

L'interface peut, de plus, être fragilisée par la présence de débris de sablage incrustés dans l'aluminium ductile (§ I.2.5) (Figure VI- 17 a).

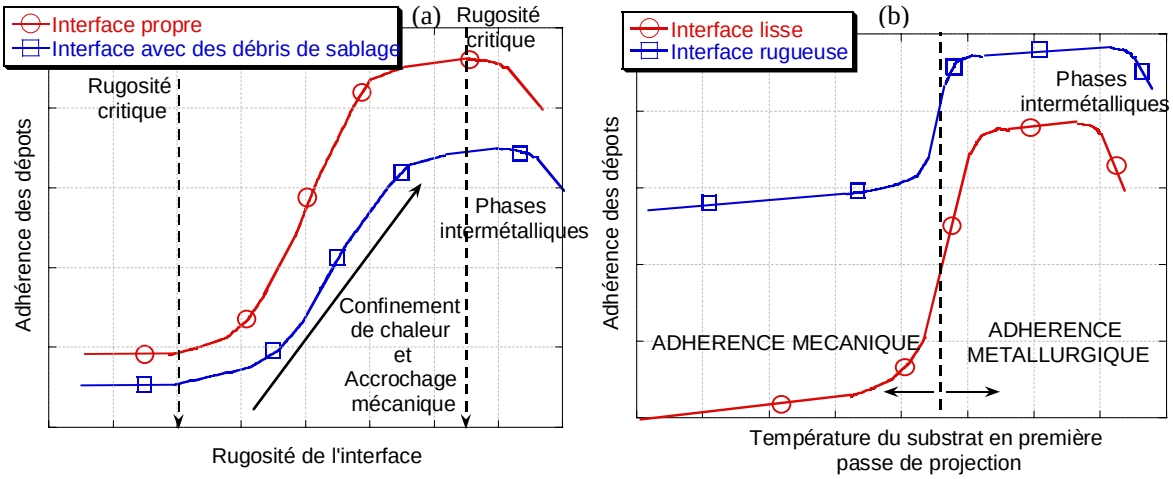


Figure VI- 17. Courbe de tendance de l'évolution de l'adhérence des revêtements en fonction (a) de la rugosité de l'interface et (b) de la température du substrat en première passe de projection

La température du substrat en première passe de projection est également un paramètre influent aux interfaces rugueuses, comme aux interfaces lisses (Chapitre III § IV.3). Son accroissement aboutit à une amélioration de l'adhérence des revêtements dans la gamme de température étudiée (§ I.2.5 et § I.3.3). On peut néanmoins supposer que, pour des températures de substrat supérieures, des phases intermétalliques sont créées en plus grand nombre et que la résistance des interfaces correspondantes est moindre (Figure VI- 17 b). Par analogie avec les mécanismes d'adhérence aux interfaces lisses, il est probable qu'une température de substrat de transition existe pour l'adhérence des dépôts sur des substrats rugueux. En dessous de cette température de transition, l'adhérence mécanique serait prédominante, ce qui équivaut à des interfaces lisses pré-fissurées et peu résistantes (Figure III- 38 et Figure VI- 17 b). Au-delà de cette température, l'adhérence métallurgique prévaudrait, conduisant à une augmentation des niveaux d'adhérence aux interfaces lisses et rugueuses (Figure VI- 17 b).

CHAPITRE VII
DISCUSSION

SOMMAIRE

I. MECANISMES D'ADHERENCE AUX INTERFACES CUIVRE/ ALUMINIUM ET CUIVRE/ CUIVRE 214

I.1. Interactions de longue durée 214
I.1.1. Interface Cu/Al 214
I.1.2. Interface Cu/Cu 216
I.1.3. Effet de l'oxydation du substrat sur l'adhérence des dépôts 216
I.1.4. Effet de l'oxydation des particules 216
I.1.5. Effet de la température du substrat 216
I.1.6. Effet du traitement par laser du substrat 217
I.1.7. Effet de la rugosité du substrat 217
I.1.8. Conclusion 217

I.2. Interactions de courte durée 217
I.2.1. Interface Cu/Al 217
I.2.2. Interface Cu/Cu 218
I.2.3. Effet de l'oxydation sur l'adhérence des dépôts 218
I.2.4. Conclusion 218

I.3. Interactions de durée intermédiaire : Projection à la flamme rapide 219
I.3.1. Etude microstructurale 219
I.3.2. Adhérence des interfaces avec l'essai LASAT 221
I.3.3. Discussion 224

II. COMPARAISON DE L'ESSAI LASAT AVEC D'AUTRES ESSAIS D'ADHERENCE 225

II.1. Essai de traction par plot-collé 226

II.2. Essai de gonflement-décollement 226

II.3. Essai de choc laser 228

II.4. Discussion 229
II.4.1. Essai statique et essai dynamique 229
II.4.2. Essai macroscopique et essai local 229
II.4.3. Essai d'adhérence sur interfaces rugueuses 229
II.4.4. Energie et contrainte d'adhérence 230

III. CONCLUSION 230

Ce chapitre revient sur les mécanismes d'adhérence mis en jeu lors d'interactions de longue durée (§ I.1), qui correspondent à l'étalement de particules liquides à de faibles vitesses pendant la projection par plasma (Chapitre III), et lors d'interactions de courte durée (§ I.2), qui se rapportent à l'écrasement de particules solides à haute vitesse durant la projection cold spray (Chapitre IV). Les hypothèses relatives aux mécanismes établis lors de l'étude de ces deux types d'interactions sont mises à l'épreuve pour des interfaces issues d'une projection impliquant des durées d'interaction et des températures de particules intermédiaires : la projection à la flamme rapide (HVOF) (§ I.3). Pour cela, les interfaces Cu/Al ont été observées métallographiquement (§ I.3.1) et les revêtements ont été soumis à l'essai d'adhérence par choc laser (§ I.3.2).

La seconde partie de ce chapitre compare l'essai d'adhérence par choc laser à des essais statiques : l'essai de traction par plot-collé (§ II.1) et l'essai de gonflement-décollement (§ II.2). Ces différentes techniques sont, tout d'abord, décrites séparément en rappelant leurs principes, leurs caractéristiques essentielles ainsi que les causes à l'origine de la dispersion des mesures. La comparaison de ces essais (§ II) a permis de confronter les contraintes seuils évaluées de façon dynamique et statique (§ II.4.1). L'influence de la taille de l'interface éprouvée fait également l'objet d'une discussion (§ II.4.2).

Les relations entre microstructure et résistance des interfaces déterminées par choc laser ainsi que la comparaison de cet essai avec d'autres techniques de mesure de l'adhérence ont permis de dégager les points forts de LASAT (§ III).

I. MECANISMES D'ADHERENCE AUX INTERFACES CUIVRE/ ALUMINIUM ET CUIVRE/ CUIVRE

I.1. Interactions de longue durée

Les interactions de longue durée correspondent à celles mises en jeu lors de la projection par plasma. La vitesse des particules est faible en comparaison à celle des particules projetées par cold spray. En contrepartie, leur température est plus élevée. Elles sont à l'état liquide lorsqu'elles viennent s'écraser sur le substrat pour réaliser des interfaces Cu/Al (§ I.1.1) ou sur les particules de Cu étalées et former des interfaces Cu/Cu (§ I.1.2).

I.1.1. Interface Cu/Al

L'étude de l'interaction Cu/Al a été réalisée en utilisant des substrats d'Al polis "miroir". Ils ont permis d'isoler les phénomènes métallurgiques qui se produisent à l'interface de ceux qui découlent de la morphologie des interfaces. L'observation à échelle très fine des interfaces Cu projetées plasma /Al poli a montré qu'elles étaient constituées de trois types de zones, formées sur des longueurs et avec des fréquences variables suivant les conditions de projection (Chapitre III § I.3). Il existe, tout d'abord, des zones adhérentes, où le caractère lisse du substrat avant projection est conservé après projection pour aboutir à des interfaces planes. Ensuite, des zones planes mais non adhérentes ont également été observées. Enfin, des zones non planes, dites perturbées, sont des interfaces pour lesquelles des intermétalliques Cu/Al sont formées (Figure VII- 1).

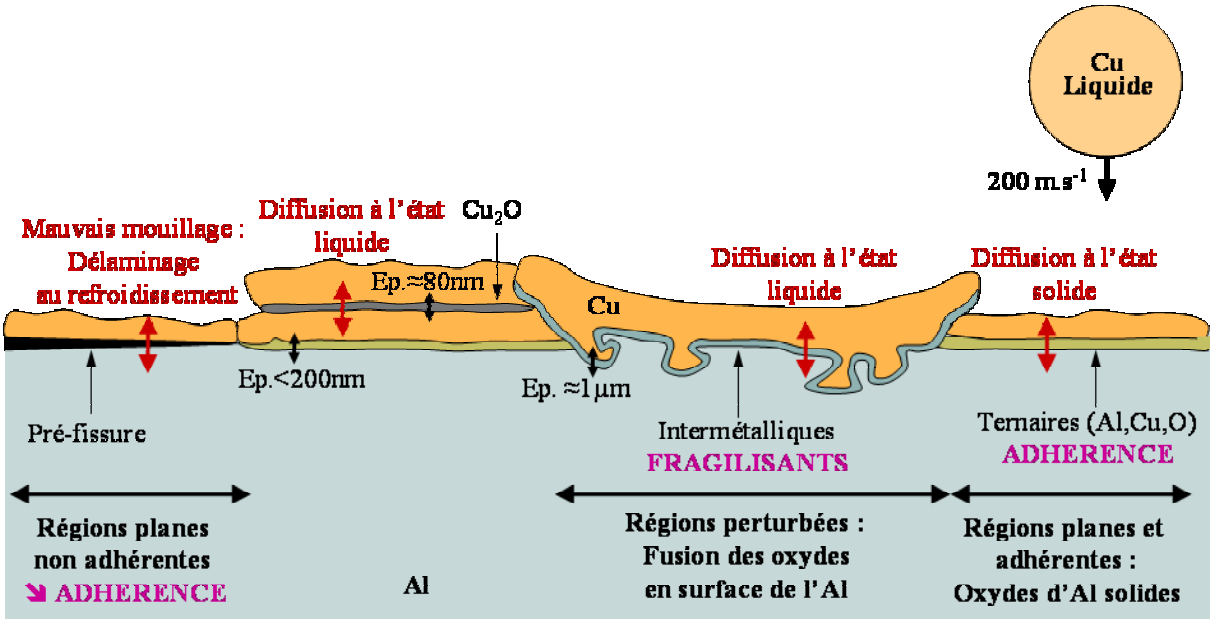


Figure VII- 1. Schéma représentant les différents types d'interfaces obtenues par projection plasma de Cu/Al

I.1.1.1. Zones planes et adhérentes

Les particules de cuivre liquide incidentes présentent une oxydation à cœur et en peau issue, d'une part, de l'oxydation de la poudre initiale et, d'autre part, de celle qui a lieu lors de la projection, pendant le vol de la particule. Le substrat d'Al est également oxydé en surface. Un film d'alumine le recouvre.

Lorsque ces particules de Cu oxydées s'étalent sur la couche d'alumine à la surface du substrat d'Al, des phénomènes de diffusion se produisent. Des phases ternaires $CuAlO_2$ et $CuAl_2O_4$, de quelques centaines de nm d'épaisseur maximum, sont formées à partir des oxydes de cuivre Cu_2O et CuO et de l'Al_2O_3, par diffusion au travers de l'alumine solide (Figure VII- 1) (Chapitre III § I.2.1). Les zones ainsi formées sont généralement les plus fréquentes et les plus étendues aux interfaces obtenues par projection plasma.
Ces interfaces sont favorables à l'adhérence. La taille des composés ternaires est, d'une part, suffisamment réduite pour ne pas constituer un défaut dans la propagation des ondes de choc, lors de sollicitations par l'essai LASAT (Chapitre III § I.2.1.3). Ces phases n'occasionnent donc pas de concentrations de contraintes à son voisinage. D'autre part, les phases ternaires (Al, Cu, O) formées sont ductiles (Chapitre V § II.3.2.2). Elles accommodent donc bien la déformation.

I.1.1.2. Zones planes non adhérentes

Les zones pré-fissurées sont les parties de l'interface présentant une décohésion entre Cu et Al après projection. Elles sont d'autant plus fréquentes et étendues que la température du substrat en première passe de projection est basse. Ces interfaces résultent d'un mauvais mouillage des particules de cuivre sur l'alumine en surface du substrat trop froid. Les matériaux n'arrivent pas alors à des distances assez faibles pour permettre une diffusion donc une liaison métallurgique suffisante. Lors du refroidissement, la contraction des particules de cuivre conduit ainsi à la pré-fissuration de l'interface (Figure VII- 1) (Chapitre III § I.3.1.2).
Ces pré-fissures constituent des zones néfastes à la résistance des interfaces. Des concentrations de contraintes sont formées en bordure de ces défauts lors de la propagation des ondes de choc dans le matériau durant l'essai d'adhérence par choc laser (Chapitre III § II.1.5). Ces zones représentent donc des sites préférentiels d'amorçage de fissure aux interfaces résistantes.

I.1.1.3. Zones perturbées avec intermétalliques

La couche d'alumine à la surface de l'Al peut être liquéfiée lors de l'interaction entre certaines particules de cuivre liquide et le substrat. Cela se produit pour des particules de Cu suffisamment chaudes et/ou quand le substrat d'Al présente une température suffisante. Lorsque l'alumine fond, une partie de l'aluminium est également liquéfiée (la température des particules étant supérieure à la température de fusion de l'aluminium (Annexe 1)) et de la diffusion à l'état liquide entre Cu et Al conduit à la formation d'intermétalliques (Al, Cu) épais (de l'ordre du micromètre) et de structure colonnaire. L'oxygène existant à l'interface (provenant de l'alumine liquide et de l'oxydation des particules) diffuse dans l'ensemble de la zone d'Al liquéfiée. La diffusion à l'état liquide dans ces zones de l'interface s'accompagne de phénomènes de turbulence à l'origine du caractère perturbé de ces interfaces (Figure VII-1).
La diffusion à l'état liquide engendre des liaisons fortes entre Cu et Al, via la formation d'intermétalliques (Al, Cu). En effet, lorsqu'une décohésion survient à l'interface Cu/Al, pendant l'essai de choc laser, la rupture ne se propage pas dans les phases intermétalliques mais les évite en se propageant, soit dans l'Al soit dans le Cu (Figure III- 17 a).
Les phases intermétalliques (Al, Cu) sont néanmoins fragilisantes et préjudiciables à l'adhérence des revêtements projetés plasma. Ces phases sont, en effet, dures et fragiles (Chapitre III § III.2.3). Elles ne se déforment donc pas sous l'effet des contraintes générées durant l'essai de choc laser. Des concentrations de contraintes sont donc formées au voisinage de ces phases et, tout comme les pré-fissures, les phases intermétalliques constituent des sites d'amorçage de la rupture dans les interfaces planes adjacentes.

I.1.1.4. Conclusion

Il existe probablement une taille critique pour les phases formées à l'interface au-delà de laquelle elles constituent un défaut. Elles occasionnent alors des concentrations de contrainte et fragilisent l'interface autour d'elles.

I.1.2. Interface Cu/Cu

Après étalement sur le substrat, la particule de cuivre projetée par plasma se solidifie et se refroidit dans une atmosphère contenant de l'oxygène, provenant de l'air ambiant. La particule s'oxyde en surface. Lorsqu'une nouvelle particule vient s'étaler sur cette particule solidifiée, des phénomènes de diffusion à l'état liquide interviennent vraisemblablement. La température de fusion de l'oxyde cuivreux est proche de celle du cuivre (Annexe 1). Les liaisons interparticules sont ainsi constituées d'un film de Cu_2O (Figure VII- 1).

I.1.3. Effet de l'oxydation du substrat sur l'adhérence des dépôts

La couche d'alumine à la surface de l'aluminium constitue une barrière aux transferts de chaleur et de matière, qui entrave la formation d'intermétalliques. Ces phases étant fragilisantes (§ I.1.1.3), les oxydes d'aluminium sont donc bénéfiques pour l'adhérence des revêtements. Néanmoins, une épaisseur trop grande d'alumine pourrait empêcher tout phénomène de diffusion, même au travers du film d'oxyde (§ I.1.1.1), conduisant ainsi à des interfaces très faiblement résistantes.

I.1.4. Effet de l'oxydation des particules

L'oxydation des particules n'est pas non plus nécessairement néfaste à l'adhérence des revêtements élaborés par projection plasma. Elle gêne, en effet, les transferts thermiques et les phénomènes de diffusion donc la fusion du substrat. La création des intermétalliques (Al, Cu) est ainsi rendue difficile et l'adhérence des dépôts améliorée.
Une oxydation des particules de cuivre trop poussée pourrait, néanmoins, empêcher les phénomènes de diffusion à travers l'alumine solide et la formation des composés ternaires (Al, Cu, O) responsables de l'adhérence des dépôts plasma.

I.1.5. Effet de la température du substrat

Une augmentation de la température du substrat en première passe de projection améliore l'adhérence des revêtements élaborés par plasma, jusqu'à une température critique au-delà de laquelle l'adhérence diminue avec l'élévation de température du substrat (Figure III- 38).
Une température de substrat en première passe de projection élevée mène à un bon mouillage du substrat par les particules de Cu. Les phénomènes de diffusion et la formation de composés ternaires (Al, Cu, O) sont donc favorisés. Les interfaces ainsi obtenues présentent moins de pré-fissures et sont plus résistantes.
La phase de préchauffage des substrats entraîne également leur oxydation superficielle (si l'atmosphère de projection contient de l'oxygène). Par conséquent, l'épaisseur des couches d'alumine à la surface de l'Al croît avec la durée et la température de préchauffage. Une couche d'alumine épaisse favorise encore l'adhérence des revêtements en entravant la formation des phases intermétalliques fragilisantes (§ I.1.3).
Le chauffage des substrats avant projection permet, en outre, de réduire l'hydratation superficielle des oxydes. La contamination organique est ainsi amoindrie. Les propriétés de mouillage par le cuivre ainsi que les phénomènes de diffusion sont donc améliorés.
Des températures de substrat en première passe de projection trop élevées, supérieures à une température critique, entraînent, cependant, la formation d'intermétalliques plus fréquents, qui fragilisent l'interface et amoindrissent l'adhérence des revêtements.

I.1.6. Effet du traitement par laser du substrat

Un traitement laser de la surface du substrat préalablement à la projection conduit à l'ablation de la couche d'alumine initialement présente sur l'Al et à la liquéfaction superficielle du substrat. Lors de sa solidification, de l'alumine cristalline et vraisemblablement plus dense que l'oxyde natif se reforme. Les oxydes ainsi créés présentent, en outre, une hydratation probablement moindre. Lorsque ce traitement laser est couplé au dispositif de projection, comme c'est le cas dans le procédé PROTAL, ces oxydes ont le temps de se reformer avant l'étalement des particules (Chapitre V § II.3.2.2). Ceux-ci semblent être à l'origine de l'adhérence élevée des revêtements PROTAL. L'alumine reformée après traitement laser entrave, en effet, la formation des intermétalliques fragilisants et est mieux mouillée par le cuivre incident pour former les composés ternaires (Al, Cu, O) constituant des liaisons fortes.

I.1.7. Effet de la rugosité du substrat

La projection plasma sur des substrats rugueux conduit à des revêtements plus adhérents que ceux réalisés sur des substrats lisses. D'une part, les phénomènes d'accrochage mécanique, par contraction des particules sur les rugosités lors de leur refroidissement (Figure I- 2 b), augmentent l'adhérence des dépôts. La morphologie du substrat aboutit, d'autre part, à des confinements de la chaleur en fond de rugosité qui favorisent les phénomènes de diffusion au travers de la couche d'oxydes et augmentent l'adhérence. Pour des interfaces plus rugueuses, le confinement peut entraîner des élévations de température supérieures et occasionner la fusion des oxydes donc la formation d'intermétalliques de façon plus fréquente. Puisque ces intermétalliques fragilisent l'interface, il existe une rugosité optimale de l'interface pour une meilleure résistance (Chapitre VI § III).
En outre, la présence de débris de sablage à l'interface est néfaste à l'adhérence. Ce type de pollution mène, en effet, à la génération de concentrations de contraintes lors de l'essai de choc laser et constitue des défauts de contact entre Cu et Al (Chapitre VI § I.2.5).

I.1.8. Conclusion

Les mécanismes d'adhérence aux interfaces projetées par plasma sont largement tributaires de la présence, la nature et l'épaisseur des oxydes de cuivre et surtout d'aluminium aux interfaces. L'adhérence métallurgique ne peut être négligée au profit de la seule adhérence dite mécanique due à la morphologie de l'interface. D'ailleurs, les interfaces rugueuses amplifient les phénomènes de diffusion par des phénomènes de confinement de chaleur.

I.2. Interactions de courte durée

Lors de la projection par cold spray, les particules de cuivre sont accélérées à des vitesses supérieures à celles des particules projetées par plasma. Toutefois, les particules cold spray sont à l'état solide lorsqu'elles viennent s'écraser sur le substrat ou sur les particules de Cu déjà déposées (Figure VII- 2).

I.2.1. Interface Cu/Al

L'impact à haute vitesse de particules de cuivre solides sur un substrat d'Al conduit à des sollicitations en cisaillement à l'interface Cu/Al donc à des phénomènes de frottement à l'interface. Ce type d'interaction étant rapide, il peut être considéré comme adiabatique. L'élévation de température résultant du frottement occasionne l'écoulement visqueux des matériaux au comportement hyperplastique. Ces grandes déformations plastiques augmentent encore la température à l'interface et permettent d'y atteindre des températures supérieures aux températures de fusion du Cu, de l'Al et du Cu_2O (Chapitre IV § I.5.1 et II.1). L'alumine

qui se trouvait en surface du substrat avant projection a probablement été dégradée mécaniquement par l'impact des particules de cuivre.
Des passages à l'état liquide très locaux ont pu être mis en évidence dans cette étude et des phases intermétalliques ont été formées aux interfaces cold spray par diffusion à l'état liquide (Chapitre IV § I.4.1). Les faibles temps d'interaction entre Cu et Al mis en jeu dans ce type de projection ne permettent pas, néanmoins, la création de phases intermétalliques colonnaires et aussi épaisses que celles formées lors de la projection plasma (§ I.1.1). Elles présentent une structure granulaire et des épaisseurs de quelques centaines de nm au plus (Figure VII- 2).
Ces phases intermétalliques (Al, Cu) sont trop réduites pour constituer des défauts lors de la propagation des ondes de choc. Les liaisons métallurgiques qui découlent de la liquéfaction à l'interface et de la formation d'intermétalliques sont, au contraire, responsables de l'adhérence des dépôts de cuivre cold spray sur des substrats d'aluminium.

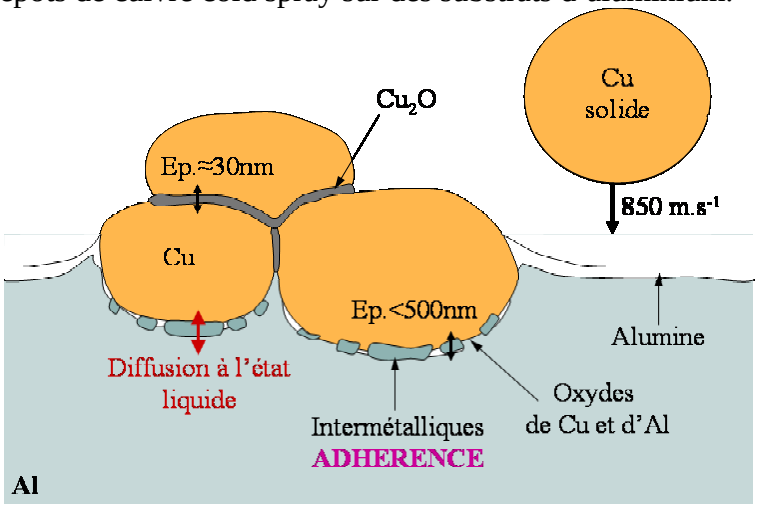


Figure VII- 2. Schéma représentant les interfaces obtenues par projection cold spray

I.2.2. Interface Cu/Cu

L'oxydation en surface des particules de cuivre cold spray après écrasement est négligeable puisqu'elles restent à l'état solide et à basse température (mis à part dans les zones d'impact). L'oxygène à la surface des particules de cuivre est donc principalement celui qui provient de la poudre avant projection. Lorsqu'une nouvelle particule s'écrase sur du cuivre déjà déposé, une élévation de température et la liquéfaction de cuivre se produisent localement, du fait des mêmes phénomènes d'impact que ceux qui ont lieu entre Cu et Al (§ I.2.1). L'oxygène diffuse alors rapidement dans toute la partie liquéfiée pour former un film de Cu_2O. Cette couche constitue, comme pour de la projection par plasma, un joint interparticulaire, qui est toutefois plus fin car résultant d'interactions plus courtes (Figure VII- 2) (Chapitre IV § I.4.2).

I.2.3. Effet de l'oxydation sur l'adhérence des dépôts

L'oxydation à la surface des particules de Cu et des substrats d'Al avant projection limite les transferts de chaleur et de matière aux interfaces cold spray. Les phénomènes de diffusion à l'état liquide surviennent donc plus difficilement et la cohésion des revêtements ainsi que leur adhérence aux substrats sont moindres.
Le procédé de projection par cold spray est donc particulièrement sensible à la propreté du matériau projeté et des substrats.

I.2.4. Conclusion

Si l'observation des interfaces n'est pas menée à des échelles suffisamment fines, les effets mécaniques de la projection par cold spray, via l'ancrage des particules dans le substrat,

semblent être prépondérants pour l'adhérence des revêtements. Ce sont toutefois des phénomènes métallurgiques, impliquant des passages à l'état liquide locaux, qui régissent l'adhérence des revêtements cold spray. L'énergie cinétique des particules est, en effet, partiellement convertie en énergie thermique.

I.3. Interactions de durée intermédiaire : Projection à la flamme rapide

La projection HVOF permet de réaliser des interactions Cu/Al entre dépôt et substrat et Cu/Cu entre les particules projetées mettant en jeu des vitesses et des températures intermédiaires entre les projections plasma et cold spray. En effet, les particules de cuivre sont "semi-liquides" (en proportion volumique) lorsqu'elles arrivent sur le substrat [KAT04] [ISO03] [LUG00] [LI02] et leur vitesse d'impact est de l'ordre de 500 $m.s^{-1}$ (Chapitre I § IV.3.2). Les conditions de la projection des particules HVOF sont donc intermédiaires entre la projection par plasma de particules liquides aux environs de 200 $m.s^{-1}$ et celle des particules cold spray solides aux environs de 850 $m.s^{-1}$ (Figure I- IV.2.3.1).
Dans cette partie, les microstructures des revêtements et des interfaces obtenues par projection de Cu par flamme rapide sur de l'Al 2017 poli "miroir" (Chapitre II § II.2.3) ont été examinées (§ I.3.1). Puis, les échantillons correspondants ont été soumis à l'essai de choc laser (§ I.3.2). Les mécanismes d'adhérence aux interfaces Cu/Al élaborées par HVOF ont pu être déduits de la comparaison entre les études métallographiques et les niveaux d'adhérence (§ I.3.3).

I.3.1. Etude microstructurale

I.3.1.1. Revêtement de cuivre projeté par HVOF

La microstructure des dépôts de cuivre HVOF sur Al 2017 poli "miroir" avant projection a été, tout d'abord, examinée. Elle s'est trouvée être proche de celle des revêtements cold spray dans la mesure où une rugosité d'interface était créée durant la projection, du fait de l'impact des particules non totalement liquéfiées. La porosité des dépôts obtenus par HVOF était, de plus, inférieure à 1 %, comme dans le cas de la projection cold spray (Figure VII- 3 a).

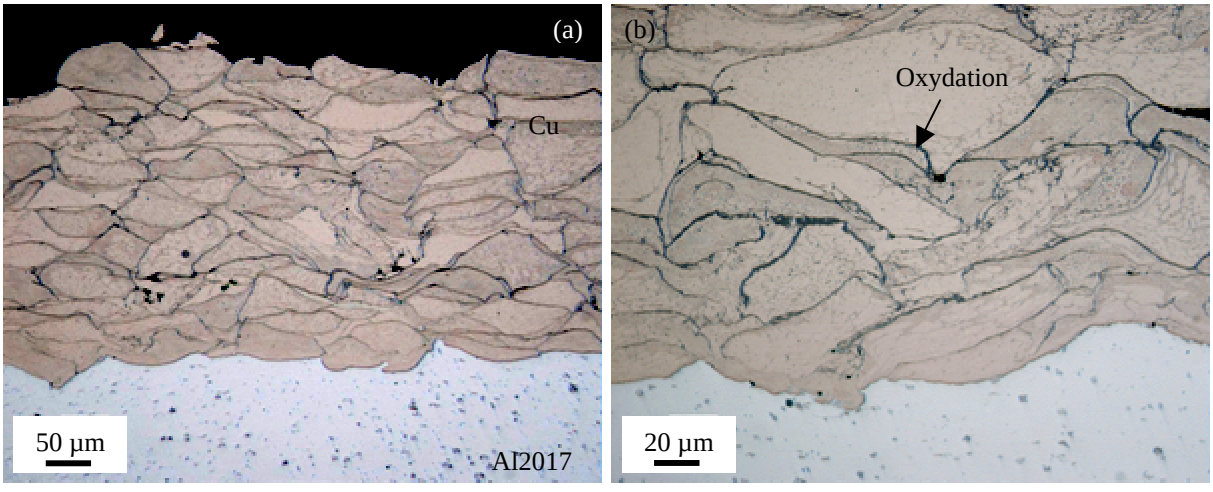


Figure VII- 3. Micrographies de Cu projeté par HVOF sur de l'Al 2017 (H P Ep300)

La rugosité d'interface, mesurée par analyse d'image sur des coupes transversales après projection HVOF correspondait aux paramètres suivants :

Ra* = 7 µm, Rt* = 45 µm et Rz* = 28 µm.

Elle était donc plus élevée que la rugosité d'interface résultant de la projection cold spray. La poudre utilisée pour la projection HVOF présentait, en effet, une granulométrie supérieure à celle utilisée pour la projection cold spray (Chapitre II § I.1). Les phénomènes d'incrustation des particules étaient donc plus marqués.
La rugosité de surface a été évaluée à :

$$Ra^* = 14\ \mu m,\ Rt^* = 80\ \mu m \text{ et } Rz^* = 46\ \mu m.$$

Elle était donc plus élevée que celle des revêtements cold spray (Chapitre IV § I.2.1) et voisine de celle des dépôts projetés plasma (Chapitre III § I.1.3).

I.3.1.2. Interfaces Cu/Cu

Les interfaces interparticulaires présentaient une oxydation notable, due notamment à la nature des gaz de combustion de la projection HVOF (Figure VII- 3 b). Ils étaient, en effet, composés, pour une grande part, d'oxygène (Tableau II- 6). La composition et l'épaisseur de ces oxydes aux interfaces Cu/Cu n'ont, cependant, pas été déterminées dans le cadre de cette étude.

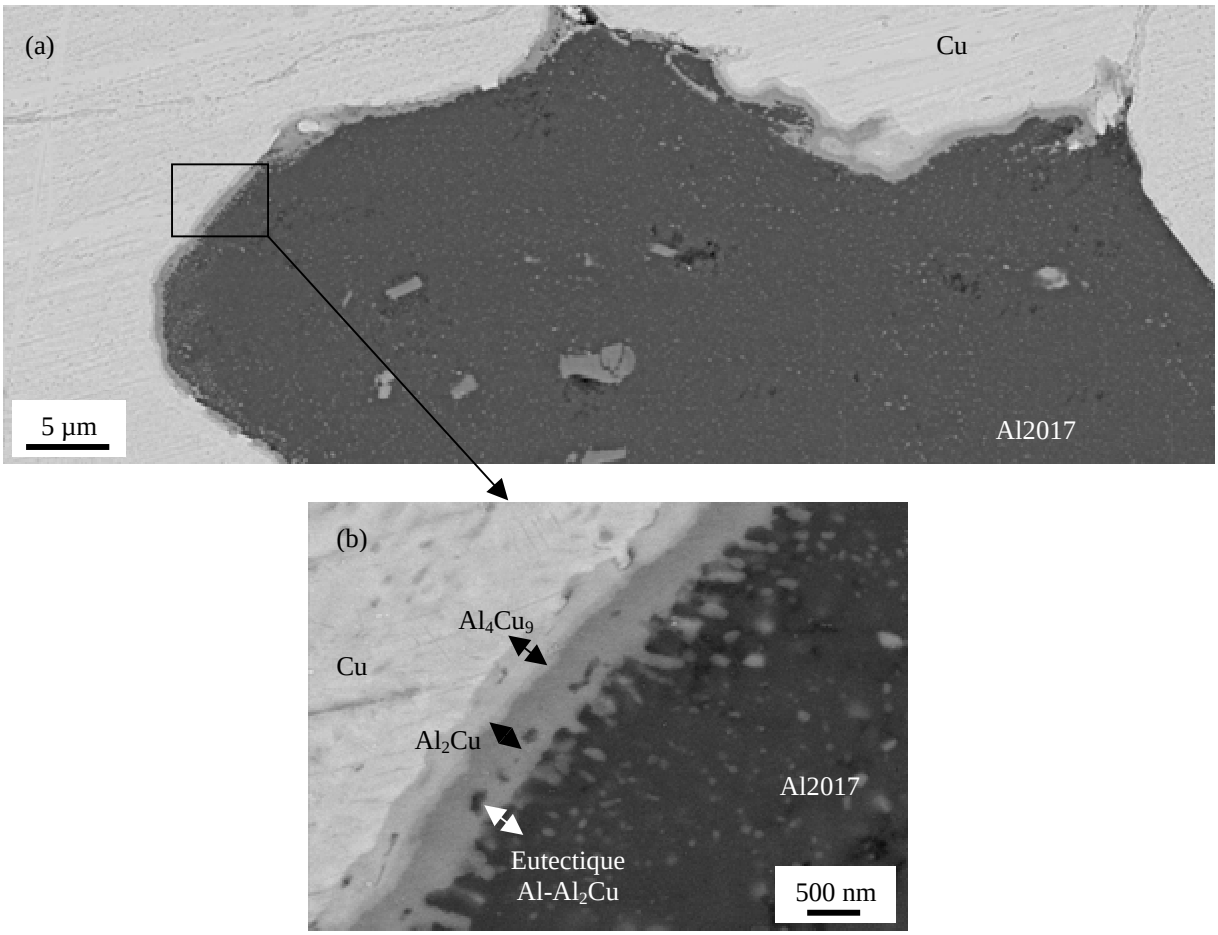


Figure VII- 4. Images MEB d'une interface Cu HVOF /Al 2017 (Echantillon H P Ep300)

I.3.1.3. Interfaces Cu/Al

L'observation fine des interfaces dépôt/substrat a montré qu'elles étaient constituées d'au moins trois couches d'intermétalliques continues le long de l'interface Cu/Al (Figure VII- 4). Ces phases n'ont pas été précisément identifiées car leur taille était inférieure à la résolution de la microsonde électronique et des analyses en microscopie en transmission n'ont pas été entreprises. Néanmoins, par analogie avec les interfaces obtenues par projection plasma (Figure III- 9 b), du cuivre vers l'aluminium, les intermétalliques sont très probablement de

l'Al_4Cu_9, puis de l'Al_2Cu et enfin de l'eutectique Al-Al_2Cu. L'Al sous-jacent a été solidifié avec une structure colonnaire, comme lors de la projection plasma (Chapitre III § I.2.2.1) (Figure VII- 4 b). Ces intermétalliques ont été formés lors de la projection, sur une épaisseur de l'ordre du micron.

I.3.1.4. Discussion

La structure colonnaire aux interfaces HVOF est caractéristique d'une diffusion à l'état liquide (Figure VII- 4). La surface du substrat est donc liquéfiée pendant la projection puis de la diffusion et de la solidification aboutissent à ces interfaces continûment constituées d'intermétalliques.
La fusion de l'aluminium résulte, d'une part, de son contact avec la partie liquide de la particule de Cu HVOF, à sa surface (la température de fusion du Cu étant supérieure à celle de l'Al (Annexe 1)) et, d'autre part, de la dégradation de la couche d'alumine à la surface de l'aluminium, qui constitue le principal obstacle à la liquéfaction du substrat et à la diffusion (Chapitre III § I.2.4).
Cette couche de passivation a pu être dégradée mécaniquement par la déformation plastique de l'aluminium. Néanmoins, le caractère continu des phases intermétalliques aux interfaces HVOF montre que cet obstacle aux transferts de chaleur et de matière ne persiste pas, même sous forme fragmentée. Ces oxydes Al_2O_3 ont, plus probablement, été liquéfiés durant l'interaction, non seulement par contact avec le Cu liquide mais également du fait d'une élévation de température locale due à la déformation plastique du substrat résultant des impacts à des vitesses relativement élevées (Chapitre IV § I.4.1.3.c). Les oxydes de cuivre aux interfaces ont, a fortiori, également été liquéfiés durant l'interaction (Annexe 1).
L'épaisseur des intermétalliques et l'espacement des bras primaires d'Al sont, en outre, similaires à ceux observés aux interfaces projetées par plasma (Figure III- 9 b). Les durées de diffusion et de solidification entre Cu HVOF et Al sont donc semblables à celles de la projection plasma. Néanmoins, les particules de Cu HVOF n'étant que partiellement liquides, la diffusion et la solidification devraient être plus rapides qu'aux interfaces plasma. Les effets mécaniques d'impact de particules "semi-solides" semblent allonger les temps de diffusion et de solidification, en occasionnant des élévations de température locales, comme lors de la projection cold spray (Chapitre IV § II.1.4).
Certains auteurs, qui ont étudié la liaison métal/métal obtenue par HVOF, ont montré que, si les particules incidentes présentaient une plus grande proportion de liquide, l'adhérence des revêtements ainsi obtenus n'augmentait pas [LI02]. En outre, la projection de particules totalement liquides par HVOF aboutit à des dépôts faiblement adhérents par rapport aux mêmes projections de particules semi-liquides [LI02]. Cela confirme que la déformation plastique est cruciale pour permettre une bonne adhérence des dépôts HVOF et que seule la superficie des particules doit être liquide pour conduire à une bonne adhérence des dépôts HVOF.
Les mécanismes de formation des interfaces HVOF s'avèrent donc être à mi-chemin entre ceux mis en œuvre lors de la projection plasma (car une partie du cuivre qui entre en contact avec le substrat est liquide) et cold spray (car la proportion solide de la particule et sa vitesse d'impact sont suffisamment élevés pour entraîner une déformation plastique conséquente du substrat et une élévation de température à l'interface).

I.3.2. Adhérence des interfaces avec l'essai LASAT

I.3.2.1. Seuils de décohésion des interfaces HVOF et cold spray

L'essai d'adhérence par choc laser a été appliqué à des dépôts de cuivre HVOF de 300 µm d'épaisseur. Les substrats ont été préalablement amincis à 1000 µm (Figure VII- 5). La tache

focale était de 1,1 mm de façon à pourvoir atteindre des flux d'énergie laser élevés. Cet essai a également été réalisé sur des interfaces cold spray, dans les mêmes conditions (épaisseur de dépôt, de substrat et taille de la tache focale), afin de disposer d'éléments de comparaison entre les niveaux d'adhérence des interfaces pour les différents procédés d'élaboration utilisés.

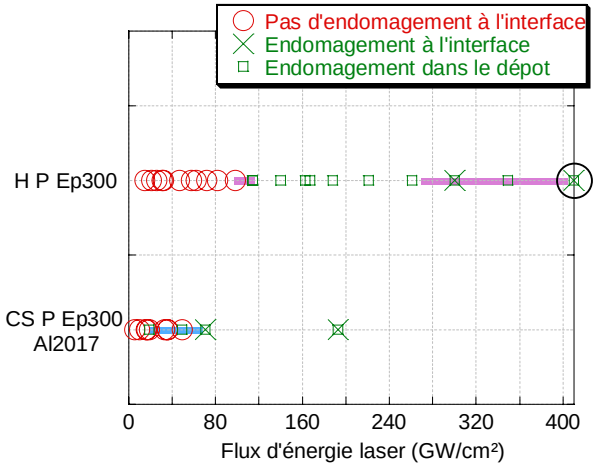


Figure VII- 5. Seuils de décohésion déterminés par choc laser sur des revêtements de Cu cold spray (CS P Ep300 Al2017[1]) et HVOF (H P Ep300) réalisés sur substrat poli d'Al 2017

Les dépôts cold spray retenus pour la comparaison sont ceux réalisés sur de l'Al 2017 poli "miroir" (CS P Ep300 Al2017). Par rapport aux revêtements HVOF, leurs rugosités d'interface et de surface étaient moindres et leur taux de porosité équivalent (Chapitre IV § I.2.1).

L'application de l'essai de choc laser aux échantillons HVOF conduit à deux types d'endommagements : des fissures à l'intérieur des revêtements de cuivre et des décohésions à l'interface dépôt/substrat. L'endommagement à l'intérieur du dépôt survient pour des flux d'énergie laser inférieurs à ceux nécessaires à la décohésion de l'interface Cu/Al (Figure VII- 5). La rupture est amorcée et propagée aux interfaces, qu'elles soient interparticules Cu/Cu (Figure VII- 6 a) ou Cu/Al (Figure VII- 6 b).

Les deux interfaces Cu/Al et Cu/Cu cold spray ont également pu être éprouvées par l'essai d'adhérence par choc laser. Leurs seuils de décohésion étaient similaires et ils étaient inférieurs à ceux des interfaces HVOF (Figure VII- 5).

I.3.2.2. Adhérence et cohésion des revêtements cold spray, APS et HVOF

Les seuils de décohésion résultant de l'essai LASAT ne sont directement représentatifs des niveaux d'adhérence que si les microstructures des matériaux éprouvés sont identiques (Chapitre III § II.1, Chapitre IV § III.4 et Chapitre VI § I.1.2.4). Les variations de microstructure doivent être prises en compte dans la propagation des ondes de choc. En toute rigueur, des simulations numériques précises de la propagation des ondes de choc dans ces matériaux sont nécessaires pour déterminer les niveaux de traction obtenus aux interfaces Cu/Al et Cu/Cu pour les échantillons cold spray et HVOF (Chapitre III § II.1.2 et Chapitre IV § III.2). Les outils numériques pour la simulation de ces matériaux complexes, poreux et rugueux, ont été très récemment développés [BOL04]. Dans cette partie, l'influence des caractéristiques des différents dépôts sur le déroulement de l'essai est appréciée empiriquement.

[1] Se reporter au Tableau II- 7 pour la signification des références des échantillons de l'étude.

Les revêtements HVOF présentent une rugosité de surface supérieure à celle des dépôts cold spray. Les ondes de choc sont donc plus atténuées lorsqu'elles sont réfléchies sur ces surfaces. En revanche, la rugosité plus élevée des interfaces HVOF est à l'origine de contraintes de traction localement supérieures à celles qui sont créées aux interfaces lisses (Chapitre VI § I.1.2.4).

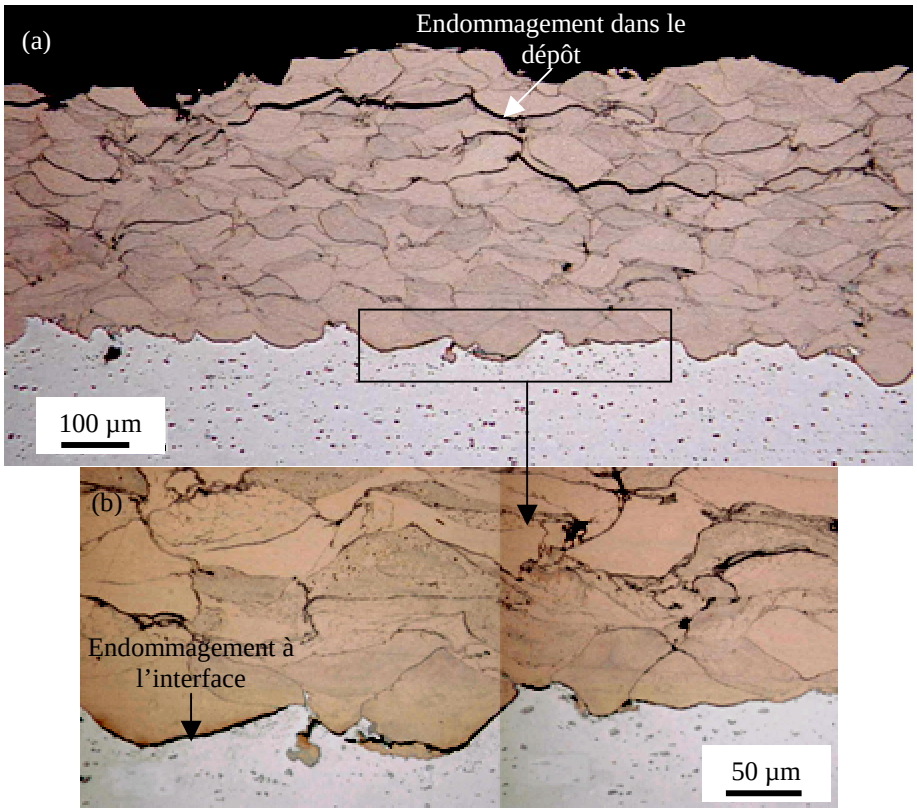


Figure VII- 6. Coupes optiques de l'échantillon H P Ep300 après choc laser à 410 GW.cm^{-2} (Point cerclé en Figure VII- 5)

En considérant que ces deux phénomènes se compensent (ce qu'il conviendrait de vérifier numériquement), les faibles seuils de décohésion des interfaces cold spray semblent refléter des niveaux d'adhérence moins élevés que ceux des revêtements HVOF.

Dans la configuration Cu 300 µm/Al 1000 µm, qui est celle retenue pour ces essais, deux ondes de traction sont générées (Figure VII- 7). Une onde de traction est formée en surface du cuivre, par les effets monodimensionnels du choc laser (Chapitre I § II.5.2.2 et Chapitre IV § III.1) avant de se propager vers le substrat, en traversant l'interface. Une autre onde de traction est issue des effets bidimensionnels (Chapitre II § II.6). Elle se trouve donc dans le sillage de l'onde de compression incidente et se propage dans le cuivre, après avoir passé l'interface. Des simulations numériques ont montré que l'amplitude de ces deux ondes de traction était équivalente [BOL04] (Figure VII- 7).

L'endommagement observé dans les revêtements HVOF se situe dans la zone où les ondes de traction issues de la surface du cuivre sont créées. Ce type d'endommagement découle donc de la mise en traction par les effets 1D (Figure VII- 7). Si cette onde occasionne une rupture, la traction est réfléchie sur le vide et ne peut atteindre l'interface Cu/Al. Par conséquent, lorsque l'essai d'adhérence par choc laser conduit à de l'endommagement dans le dépôt, la traction qui sollicite l'interface Cu/Al ne correspond plus qu'à celle provenant des effets 2D. Elle présente donc une amplitude analogue à celle que subit le dépôt. Le fait que l'endommagement dans le dépôt HVOF intervienne pour des flux d'énergie plus faibles que

ceux conduisant à la décohésion de l'interface Cu/Al montre donc que les interfaces Cu HVOF/Cu sont moins résistantes que les interfaces Cu HVOF/Al.

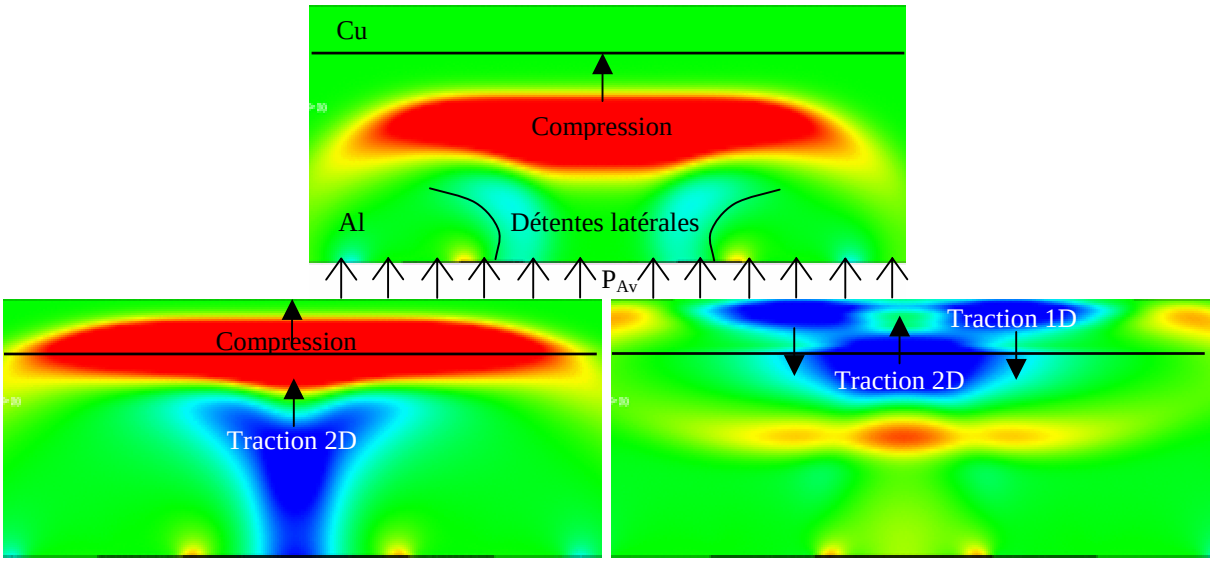


Figure VII- 7. Simulation "Radioss" de la création et la propagation des contraintes de compression et de traction pendant un choc laser sur un système Cu 300 µm / Al 1000 µm [BOL04]

I.3.2.3. Conclusion

Les expériences de choc laser présentées précédemment (Chapitre IV § III)ont montré que les interfaces Cu/Cu et Cu/Al cold spray présentaient des résistances équivalentes, qui étaient également analogues à celles des interfaces Cu APS/ Al poli et préchauffé (à 252 °C). De plus, aucune décohésion Cu/Cu n'a jamais été constatée dans les revêtements projetés par plasma (y compris après des tirs laser à très haut flux). Ces rappels permettent, avec les résultats des essais de choc qui viennent d'être donnés (§ I.3.2.2), de classer la cohésion des revêtements de Cu et leurs niveaux d'adhérence aux substrats d'Al en fonction des procédés de projection utilisés :
Les interfaces Cu APS/ Cu sont plus résistantes que les interfaces Cu HVOF/ Cu, qui sont elles-mêmes plus résistantes que les interfaces Cu cold spray/ Cu.
Les interfaces Cu HVOF/ Al sont, en outre, plus résistantes que les interfaces Cu cold spray/ Al et Cu APS/ Al poli.

I.3.3. Discussion

La forte adhérence des dépôts de cuivre HVOF sur aluminium peut être expliquée par la présence continue d'intermétalliques aux interfaces Cu/Al (Figure VII- 8). Dans la bibliographie, des phénomènes de diffusion avaient déjà été observés aux interfaces HVOF. Ils semblaient, de plus, améliorer l'adhérence des dépôts [GUIL94].
La formation d'intermétalliques continus aux interfaces Cu HVOF/Al est rendue possible par la combinaison des effets thermiques et mécaniques de ce procédé d'élaboration (§ I.3.1). D'une part, du cuivre liquide en surface des particules HVOF interagit avec le substrat et d'autre part la vitesse d'impact des particules et leur partie solide permettent de déformer le substrat suffisamment et assez rapidement pour entraîner des élévations de température locales. Les oxydes en surface de l'aluminium et du cuivre sont alors liquéfiés ainsi qu'une épaisseur du substrat sous-jacent. Cuivre et aluminium sont donc en contact à l'état liquide et les intermétalliques (Al, Cu) sont formés (Figure VII- 8).

La formation de ces phases aux interfaces plasma conduisait à des liaisons localement fortes (Chapitre III § II.1.2.1). Néanmoins, ces intermétalliques induisaient des concentrations de contraintes en bordure de ces phases, qui favorisaient l'amorçage de rupture aux interfaces adjacentes, dépourvues d'intermétalliques.
Dans le cas des interfaces HVOF, le caractère continu de la couche d'intermétalliques ne permet pas de fragiliser l'interface. Ces phases ne constituent plus des défauts ponctuels dans la propagation des ondes mais une couche qui renforce l'interface. La nouvelle répartition de ces phases à l'interface modifie donc leur influence sur l'adhérence des dépôts.

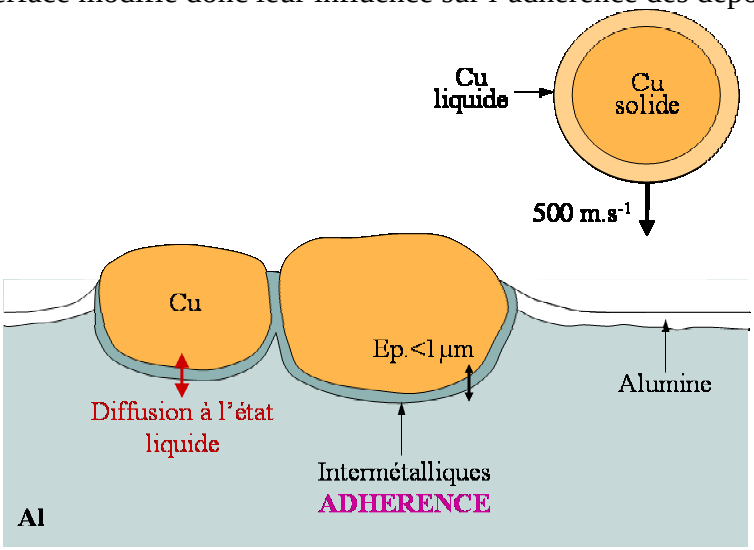


Figure VII- 8. Schéma représentant les interfaces obtenues par projection HVOF

La plus faible résistance des interfaces Cu HVOF/ Cu peut être attribuée à la forte oxydation de la surface particules de Cu lors de la projection (§ I.1.2). Des oxydes de cuivre peuvent être formés sur des épaisseurs trop élevées pour être totalement liquéfiées lors de l'interaction Cu/Cu. Les liaisons métallurgiques ainsi formées ne sont pas aussi fortes que celles issues de diffusion à l'état liquide.

II. COMPARAISON DE L'ESSAI LASAT AVEC D'AUTRES ESSAIS D'ADHERENCE

Différents essais d'adhérence (essais de traction par plot-collé (Chapitre II § III.3.1) et de gonflement-décollement (Chapitre II § III.3.2)) ont été appliqués à certaines interfaces de l'étude afin de comparer les niveaux d'adhérence obtenus par l'essai de choc laser à ceux déterminés par ces autres techniques (Figure VII- 9).
Des dépôts épais (550 µm) de Cu projetés par plasma avaient été choisis pour que la colle, mise en contact avec le dépôt lors des essais de traction, ne pénètrât pas l'interface Cu/Al, via les porosités ouvertes, et ne vienne perturber les valeurs d'adhérence mesurées. Des revêtements réalisés sur des substrats polis (échantillons de type P Chapitre III § I.1) ont aussi été retenus pour être soumis aux différents essais d'adhérence. Leurs rugosités d'interface identiques ont permis de conserver les mêmes angles de mixité modale d'un échantillon à un autre, pour un même essai d'adhérence. Un dépôt de cuivre sur un substrat sablé au corindon 300 µm (échantillons de type S1 Chapitre VI § I.2) a également été éprouvé par l'essai de traction afin d'étudier l'effet de la rugosité d'interface sur les seuils d'adhérence déterminés à l'aide de LASAT et de la méthode du plot-collé (Figure VII- 9).

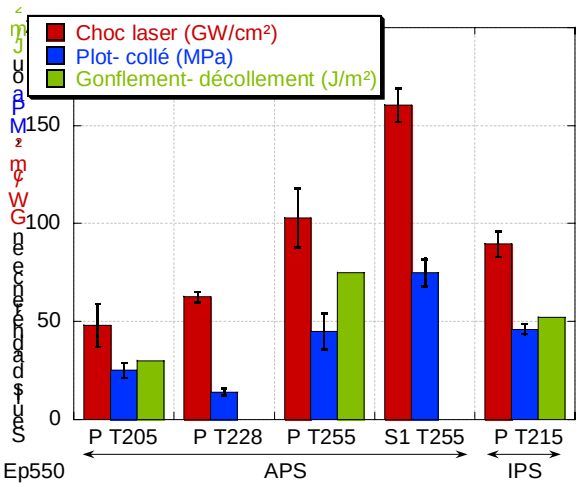


Figure VII- 9. Niveaux d'adhérence, obtenus par les essais LASAT, de plot-collé et de gonflement-décollement, d'interfaces APS et IPS Ep550

II.1. Essai de traction par plot-collé

Une méthode directe et statique pour mesurer l'adhérence, celle du plot-collé, a donc été confrontée à l'essai de choc laser, qui est une technique indirecte et dynamique. Après une longue phase de préparation, le "plot-collé" permet de relever directement, durant un essai de traction quasistatique, la contrainte seuil qu'il a été nécessaire d'appliquer pour induire une décohésion (Chapitre I § I.2.1).

La grande dispersion dans les mesures, obtenue dans cette étude sur trois essais (Figure VII-9) et fréquemment constatée dans la bibliographie (Chapitre I § I.2.1), peut découler du caractère direct de cette mesure d'adhérence. La valeur de contrainte seuil est une valeur macroscopique de la contrainte normale appliquée sur un disque de diamètre 24 mm (Chapitre II § III.3.1). La dispersion des résultats d'adhérence peut donc provenir de la présence de zones de faible résistance à l'interface où la rupture s'amorce très localement et se propage. En effet, si l'interface est plane, la valeur de la contrainte seuil peut être considérée comme la sollicitation effectivement générée en mode I pur à l'interface. Néanmoins, lorsque l'essai de traction par plot-collé est appliqué à une interface rugueuse, les sollicitations locales ne peuvent être considérées comme des contraintes purement normales à l'interface. Les interfaces localement obliques subissent nécessairement des contraintes de cisaillement, comme lors de l'essai de choc laser (Chapitre VI § I.1.2.4).

II.2. Essai de gonflement-décollement

Un autre essai quasistatique, celui de gonflement-décollement, a aussi nourri la comparaison des techniques de mesure d'adhérence avec LASAT. Cet essai permet de déterminer les énergies d'adhérence des interfaces éprouvées, par amorçage et propagation de fissure. Pour cela, de l'eau est injectée sur la base du revêtement, à des pressions croissantes, par un orifice aménagé dans le substrat (Figure I- 5).

Tout comme dans le cas de l'essai de plot-collé, la préparation des échantillons est assez longue et délicate. Du choix de l'attaque chimique, pour réaliser la cavité dans le substrat, dépend, pour une grande part, la qualité de l'essai (Chapitre II § III.3.2). L'attaque doit dissoudre le substrat en laissant intact le revêtement. La présence d'intermétalliques à la base des dépôts de cuivre après attaque témoigne de son caractère sélectif (Figure VII- 10 b).

Les cavités réalisées par attaque chimique présentaient des diamètres variant de 6,5 à 8 mm selon les échantillons (Chapitre II § III.3.2). Toutefois, ce paramètre n'influe pas sur l'énergie d'adhérence déterminée par l'essai de gonflement-décollement. Seule la rigidité du dépôt est

modifiée, ce qui se traduit par différentes valeurs de la pente de la partie gonflement de la courbe (h, P) (Figure I- 6 et Figure VII- 11).

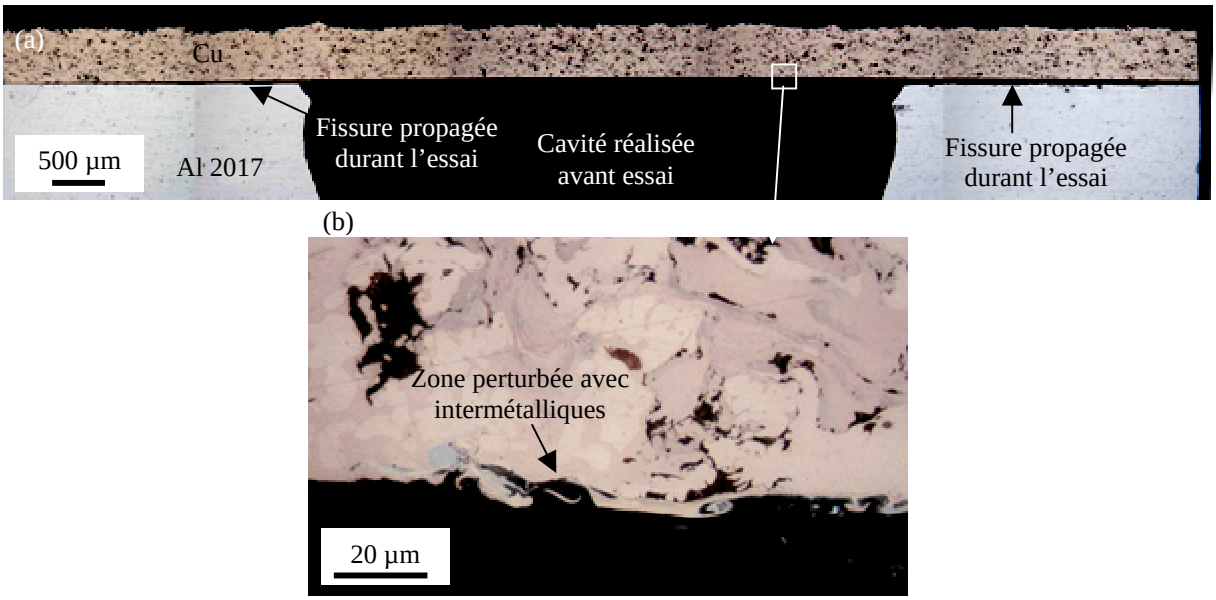


Figure VII- 10. Coupes optiques de l'échantillon IPS P T215 Ep550 après essai de gonflement-décollement :
(a)Vue générale à faible grandissement et (b) base du dépôt à fort grandissement

Les essais de gonflement-décollement ont été réalisés sur trois revêtements de Cu projeté sur Al poli (Figure VII- 11). Une pression croissante est appliquée au revêtement. Quand une fissure est amorcée, la surface d'application de la pression augmente donc la pression chute. Cette chute de pression coïncide avec le point expérimental de plus haute pression (Figure VII- 11). C'est aussi le premier point de la courbe de décollement (en traits pleins sur la Figure VII- 11), dont l'équation est calculée, à partir de ce point, pour obtenir l'énergie d'adhérence. Aucun autre point sur l'hyperbole de décollement n'a pu être obtenu car les fissures amorcées se sont propagées de façon instable à l'interface (Figure VII- 11 a).

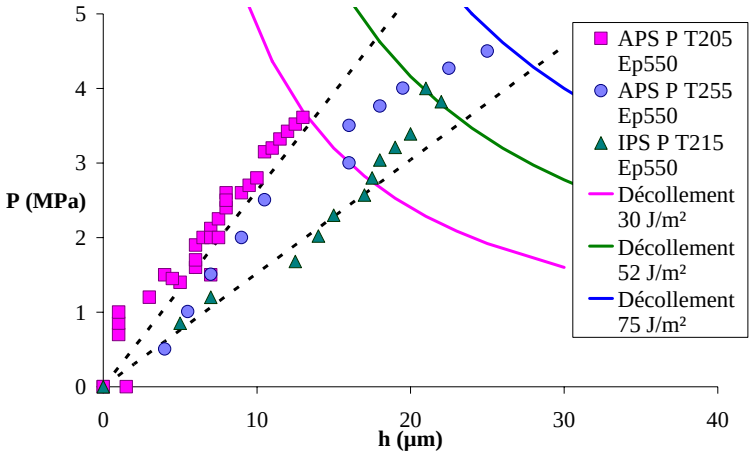


Figure VII- 11. Points expérimentaux des essais de gonflement-décollement et courbes simulées des décollements correspondants

Seules des interfaces lisses ont été étudiées à l'aide de cette méthode. L'angle de mixité modale est, de fait, identique pour toutes les interfaces. Les valeurs des énergies d'adhérence

mesurées peuvent ainsi être considérées comme étant représentatives de la résistance des interfaces et peuvent être directement comparées (Figure I- 3).
Un unique essai de gonflement-décollement a été réalisé pour chaque échantillon. Par conséquent, la dispersion n'a pu être évaluée pour cette technique (Figure VII- 9).

II.3. Essai de choc laser

L'essai d'adhérence par choc laser est plus simple à mettre en œuvre que les deux techniques précédemment présentées. La difficulté réside surtout dans son interprétation. Ce n'est pas, en effet, une technique directe de mesure de l'adhérence (Chapitre I § I.2). Une simulation des matériaux et de la propagation des ondes de choc dans ces matériaux est nécessaire pour remonter aux contraintes générées par l'impact laser.
Dans cette partie, seuls les seuils de décohésion (exprimés en flux d'énergie laser) ont été déterminés avec une tache focale de 2 mm de diamètre, après amincissement des dépôts de Cu et des substrats d'Al à 300 et 470 µm d'épaisseur respectivement. Les seuils de décohésion des revêtements APS réalisés sur substrats polis (de type APS P) peuvent être directement comparés comme peuvent l'être des seuils d'adhérence, puisque leur microstructure est similaire (Chapitre III § I.1). L'adhérence de ces dépôts croît avec la température de substrat en première passe de projection (Figure VII- 9).
Le revêtement IPS présente un seuil de décohésion intermédiaire. Toutefois, son taux de porosité est moindre que celui des dépôts APS (pour des interfaces lisses). Les contraintes de traction générées pour un même flux d'énergie sont donc supérieures aux interfaces IPS qu'aux APS (Chapitre V § I.1). Il est par conséquent difficile de classer la résistance de ces interfaces par l'essai de choc laser, sans l'aide de simulations.
Le seuil de décohésion des interfaces sablées éprouvées dans cette partie est élevé (Figure VII- 9). Or aux interfaces rugueuses (APS S1 T255 Ep550), les contraintes générées par choc laser sont supérieures à celles générées aux interfaces lisses, pour un même flux d'énergie laser (Chapitre VI § I.1.2.4). Par conséquent, la résistance de l'interface obtenue par sablage est la plus forte de toutes les interfaces sollicitées.
La dispersion sur les seuils de décohésion, obtenus par choc laser, est du même ordre de grandeur que celle des contraintes seuil déterminées par traction. Elle peut s'élever à 40 % ; néanmoins, elle peut être considérée comme acceptable. Elle est principalement due à (Chapitre III § II.1.3) :
- l'hétérogénéité des matériaux,
- l'erreur sur la mesure du flux d'énergie laser appliqué,
- un amincissement inégal des dépôts et substrats dans les différentes zones des échantillons impactés par laser.

Afin de réduire cette dispersion, des spécifications plus exigeantes sur les épaisseurs des échantillons sont nécessaires. D'autre part, une procédure expérimentale supposant des tirs laser répétés, aux mêmes flux d'énergie laser, dans différentes zones d'un même échantillon est souhaitable pour quantifier les erreurs dues à la conduite de l'essai [BOI05].
Comme pour l'essai de traction par plot-collé et la technique de gonflement-décollement, l'essai de choc laser ne permet pas, dans l'état actuel, d'étudier de façon distincte les phases d'amorçage et de propagation de la rupture aux interfaces. Les coupes métallographiques ne permettent de constater l'endommagement qu'en fin d'essai et la compréhension des signaux VISAR n'est pas encore suffisante pour permettre ce type d'interprétation [BOL04].

II.4. Discussion

II.4.1. Essai statique et essai dynamique

Pour un même échantillon, les niveaux d'adhérence obtenus avec les trois essais retenus pour cette étude sont de différentes natures (Figure VII- 9) et ne sont pas comparables entre eux directement. LASAT permet néanmoins, à l'aide de simulations numériques, de déterminer les contraintes générées à l'interface pendant un tir laser au voisinage du seuil de décohésion et ainsi d'estimer le chargement nécessaire à l'endommagement de l'interface. L'ordre de grandeur ainsi calculé de la contrainte de traction devant être appliquée à l'interface est de quelques centaines de MPa durant 25 ns environ (Chapitre IV § III.2). Cela correspond à des contraintes de compression en surface de l'aluminium de l'ordre du GPa pendant 10 ns (Chapitre III § II.4). Ces niveaux d'adhérence, estimés avec une méthode dynamique, ont ainsi pu être confrontés à des seuils d'adhérence évalués par une méthode statique, la technique du plot-collé, qui a abouti à des contraintes d'adhérence de quelques dizaines de MPa. La contrainte nécessaire à la décohésion des dépôts en statique est donc plus faible qu'en dynamique. Cela peut être dû au temps d'application plus élevé, qui favorise l'endommagement.

II.4.2. Essai macroscopique et essai local

L'évolution de l'adhérence en fonction du type d'interface sollicité peut être comparée d'un essai à un autre. Les seuils d'adhérence, exprimés en contrainte seuil, en énergie d'adhérence ou en flux d'énergie laser, varient de façon analogue pour les différents revêtements étudiés (Figure VII- 9). Un désaccord a toutefois été constaté entre les adhérences estimées par plot-collé et par choc laser, entre les échantillons APS P T205 et T228 Ep550 (Figure VII- 9). Cette divergence peut être expliquée par les différentes échelles des interfaces éprouvées par ces deux types d'essais. Les essais de traction par plot-collé sont réalisés sur des interfaces dont l'aire est de l'ordre de 10 cm^2 alors que l'essai LASAT sollicite des zones de l'ordre du mm^2. Il existe donc un changement d'échelle dans la taille de la zone sollicitée par ces deux techniques, qui est déterminant pour la sensibilité de l'essai. L'essai de plot-collé prend en compte une large zone et la rupture peut être amorcée et propagée à partir d'une zone réduite présentant une plus faible adhérence, non représentative de la tenue de l'ensemble de l'interface. L'essai de choc laser est, au contraire, très sensible aux propriétés locales des interfaces étudiées (Chapitre III § IV.1). C'est précisément cette caractéristique de l'essai qui a permis de mettre en évidence l'influence de propriétés à très petites échelles des interfaces (telles que la présence d'intermétalliques, de diffusion, de pré-fissuration) sur l'adhérence des dépôts. C'est donc grâce au caractère local et à la grande sensibilité de LASAT que les mécanismes d'adhérence ont pu être mis en évidence.
L'essai de gonflement-décollement constitue, d'autre part, un essai intermédiaire entre plot-collé et LASAT pour ce qui est de la taille de la zone sollicitée. Le gonflement-décollement sollicite non pas une surface mais une ligne circulaire de quelques 10 mm de longueur. Les trois mesures réalisées par gonflement-décollement présentent une variation d'adhérence équivalente à celle qui est mise en évidence par plot-collé et par choc laser.

II.4.3. Essai d'adhérence aux interfaces rugueuses

La réalisation d'essais de traction par plot-collé sur des interfaces rugueuses a confirmé l'augmentation, déterminée par LASAT, du niveau d'adhérence par rapport à celui obtenu aux interfaces lisses (Figure VII- 9).
Les champs de contraintes générées aux interfaces rugueuses par traction ne sont probablement pas identiques à ceux générées par choc laser. Néanmoins, des contraintes de

cisaillement sont créées aux interfaces obliques par l'essai de plot-collé comme lors de l'essai de choc laser (Chapitre VI § I.1.2.4). L'essai de plot-collé étant couramment utilisé sur des interfaces sablées, l'application de contraintes mixtes ne remet pas en cause la validité de l'essai d'adhérence.

II.4.4. Energie et contrainte d'adhérence

L'évolution des énergies d'adhérence mesurées par l'essai de gonflement-décollement, pour les trois échantillons éprouvés, est en bon accord avec la variation des seuils de décohésion déterminés par choc laser (Figure VII- 9). Cela peut être expliqué par le fait que ces essais sont tous deux locaux et sont fondés sur l'amorçage de la rupture aux interfaces et sont suffisamment locaux. Il est également possible que le nombre d'échantillons éprouvés par gonflement-décollement ne soit pas suffisant pour mettre en évidence une divergence dans l'évolution des niveaux d'adhérence obtenus par gonflement-décollement et LASAT comme c'est le cas entre plot-collé et LASAT (§ II.4.2).

III. CONCLUSION

La divergence dans l'évolution des niveaux d'adhérence évalués par traction et par choc laser (Figure VII- 9) souligne la difficulté de comparer des essais d'adhérence appliqués à des surfaces de taille variable (§ II.4.2), mettant en jeu des sollicitations de natures différentes, dont la vitesse diffère également (§ II.4.1). Il n'existe donc pas d'abaque possible permettant de fournir des équivalences entre les seuils d'adhérence déterminés par différentes techniques.
Le principal atout de l'essai de choc laser réside dans sa grande sensibilité aux propriétés métallurgiques des interfaces ; sensibilité qui a permis de mettre en évidence les mécanismes d'adhérence aux différentes interfaces de l'étude (§ II.3).
Outre sa simplicité de mise en œuvre, l'essai d'adhérence par choc laser, couplé avec un dispositif de suivi de l'endommagement dans le matériau pendant l'essai (tel que le VISAR), présente l'avantage de constituer potentiellement un essai non destructif. Toutefois, la propagation des ondes de choc peut modifier les caractéristiques des matériaux. Le revêtement peut notamment être densifié lors de tirs laser (Chapitre V § I.2.1). Cela ne remet, cependant, pas en question le caractère non destructif de cet essai puisque ces phénomènes de densification apparaissent à des flux d'énergie laser supérieurs aux seuils de décohésion des dépôts.
D'autre part, l'essai de choc laser permet d'accéder à des valeurs quantitatives de l'adhérence des interfaces, par simulation numérique des tirs laser. Une simulation précise des dépôts et des interfaces de l'échantillon éprouvé est, néanmoins, nécessaire à la détermination du chargement en contrainte correspondant effectivement au choc laser endommageant. Les porosités du revêtement (Chapitre III § II.1.5), les rugosités de l'interface dépôt/substrat et de la surface du dépôt (Chapitre VI § I.1.2.4), l'éventuelle présence de phases (oxydes, additions dans composites…) doivent être prises en compte dans la simulation. La présence de contraintes résiduelles peut également influer sur le déroulement de l'essai d'adhérence par choc laser, dans la propagation des ondes de choc et/ou dans la propagation de fissure [BOL04].
La technique du choc laser peut donc être envisagée non seulement comme un moyen de mesure quantitative de l'adhérence mais aussi comme un moyen de vérifier simplement la qualité d'une interface par rapport à celle d'une cible de référence. Dans ce cas, l'essai pourrait être automatisé et applicable industriellement.
De plus, des sollicitations s'approchant au mieux des conditions de service des interfaces peuvent être générées par l'essai LASAT. La sollicitation en dynamique est, d'une part, plus représentative des contraintes subies par les pièces industrielles. D'autre part, LASAT rend

possible la réalisation de sollicitations cycliques pour des caractérisations en fatigue. Des essais en température et/ou sous atmosphères diverses sont également envisageables.

CONCLUSION GENERALE

L'étude présentée dans ce mémoire visait à contribuer à l'optimisation de l'adhérence des revêtements projetés thermiquement. Des mécanismes d'adhérence, pour différents procédés de projection thermique, ont pu y être mis en évidence, en utilisant un couple de matériaux pertinent et un essai d'adhérence approprié.

Le système Cu projeté sur Al a été retenu non seulement pour ses applications industrielles potentielles mais aussi et surtout pour ses propriétés métallurgiques. Différentes interfaces caractéristiques Cu/Al et Cu/Cu ont pu ainsi être réalisées, en utilisant divers types de projections, et analysées à des échelles très fines. Elles présentaient des phases intermétalliques ou des faciès résultant de la diffusion au travers de couches d'oxydes à la surface du Cu et de l'Al avant interaction. Ces phases intermétalliques ont été reproduites par chauffage laser. Cet outil de simulation expérimental a ainsi permis d'en étudier le mode de formation ainsi que certaines de leurs caractéristiques microstructurales et mécaniques (nanodureté en particulier).

L'essai par choc laser (LASAT) a été développé afin de déterminer l'adhérence de dépôts épais et poreux, comme le sont généralement les dépôts projetés. Les interfaces y étaient métallurgiquement complexes et/ou rugueuses. L'application à bon escient de cette technique de mesure de l'adhérence nécessite de bien connaître les matériaux à caractériser et de pouvoir simuler les effets de la microstructure des échantillons sur la propagation de l'onde de choc laser. Les contraintes générées à des interfaces rugueuses ont été calculées, pour des morphologies modèles. L'influence de la porosité des revêtements sur la propagation des ondes de choc a également été estimée. Il conviendrait toutefois de simuler les tirs laser, en prenant en compte les effets combinés de la porosité et de la rugosité, voire de l'oxydation et des contraintes résiduelles, sur la conduite de l'essai.

L'application de LASAT à différents dépôts de cuivre sur aluminium a montré la sensibilité élevée de l'essai aux propriétés métallurgiques et morphologiques des interfaces. Des relations entre les microstructures des interfaces Cu/Al et Cu/Cu et leur résistance ont ainsi pu être établies. Des mécanismes d'adhérence pour les différents procédés de projection en ont été déduits. L'adhérence dite métallurgique, issue de phénomènes thermiques et de diffusion, s'est avérée déterminante pour la résistance des interfaces, qu'elles soient issues de projections plasma, HVOF ou cold spray.

Des interfaces hétérogènes présentant diverses caractéristiques métallurgiques (phases intermétalliques, pré-fissuration…) ont été obtenues par projection plasma. Leur influence sur la résistance des interfaces a pu être déterminée. Le rôle fragilisant des phases intermétalliques formées aux interfaces Cu plasma /Al a ainsi été révélé.
En réalisant des projections sur des substrats ayant subi différents préchauffages, une température de substrat de transition pour l'adhérence des dépôts a également été identifiée.
Diverses préparations de surface des substrats ont, en outre, permis de définir une rugosité d'interface critique pour l'adhérence des revêtements.

De plus, l'influence de la propreté des interfaces sur leur résistance a été évaluée. Pour cela, différentes épaisseurs d'oxydes à la surface des substrats ont été obtenues en faisant varier le préchauffage et divers taux d'oxydation des particules en modifiant l'atmosphère de projection. Afin de confirmer les effets des couches d'oxydes, initialement à la surface du Cu et de l'Al sur l'adhérence des dépôts, d'autres interfaces pourraient être réalisées à partir de Cu et d'Al plus ou moins oxydés. Différentes épaisseurs d'alumine pourraient être obtenues, par exemple, par anodisation des substrats d'aluminium. A l'inverse, l'oxydation de la poudre de cuivre pourrait être moindre grâce à des projections utilisant des gaz réducteurs.

La projection cold spray, pourtant fondée sur l'impact à haute vitesse de particules solides, a conduit à l'établissement de liaisons par diffusion à l'état liquide. Des phénomènes de frottement et la déformation plastique induite ont, en effet, entraîné des élévations de température locales. Les transferts thermiques et de matière sont donc entravés par la présence d'oxydes à l'interface. La propreté des interfaces est, par conséquent, un paramètre prépondérant pour l'adhérence des dépôts cold spray. L'adhérence des revêtements cold spray pourrait être considérablement améliorée par un pré-traitement de la surface du substrat qui réduirait son oxydation. L'ablation par laser d'une faible épaisseur du substrat pourrait être envisagée, à condition d'empêcher la reformation des couches d'oxydes après traitement et avant projection. Pour cela, le procédé PROTAL devrait être approprié car l'épaisseur de cuivre déposé en une passe par cold spray est élevée. Le substrat pourrait ainsi être recouvert entièrement immédiatement après traitement laser.

La projection HVOF a permis de mettre en œuvre des interactions Cu/Al intermédiaires entre celles issues des projections plasma et cold spray et de confirmer ainsi les mécanismes d'adhérence identifiés pour ces deux types de projections thermiques.

Des particules de Cu projetées, avec différents procédés, et isolées ont été recueillies sur des substrats d'Al. Les propriétés métallurgiques résultant de ces interactions Cu/Al élémentaires ont ainsi pu être définies. L'essai de choc laser, du fait de son caractère local, serait particulièrement adapté pour évaluer les niveaux d'adhérence de ces particules élémentaires et relier la résistance de ces interfaces modèles à leurs propriétés métallurgiques. Ces expériences n'ont toutefois pu être menées à bien. Elles nécessiteraient, en effet, l'utilisation d'un laser à impulsion courte (d'une durée de l'ordre de la ps) pour pouvoir solliciter ces interfaces. L'application de LASAT aux particules isolées sur leur substrat permettrait, en outre, de s'affranchir de l'influence de la porosité et de la rugosité des revêtements sur la conduite de l'essai.
Un autre développement envisageable de l'essai de choc laser, autre que l'évaluation qualitative ou quantitative de l'adhérence, serait d'utiliser cet essai pour réaliser des sollicitations cycliques et caractériser des interfaces en fatigue (éventuellement en température et/ou sous différentes atmosphères).

ANNEXES

ANNEXE 1 :
PROPRIETES DES MATERIAUX DE L'ETUDE

Matériaux massifs et purs :

	Al	***Cu***	***Référence***
Masse molaire M (g.mol^{-1})	26,98	63,54	[ASM90]
Masse volumique ρ (kg.m^{-3}) [i]	$2832 - 0,45\ T$	$9191 - 0,89\ T$	[ASM90]
Réflectivité R (%) [ii]	96	80	[ASM90]
Température de fusion T_{Fus} (°C)	660	1083	[SMI92]
Température de vaporisation T_{Vap} (°C)	2520	2560	[SMI92]
Chaleur latente de fusion L_F (J.mol^{-1})	13020	10470	[SMI92]
Dilatation thermique α (°C^{-1})	$23,6.\ 10^{-6}$	$16,5.\ 10^{-6}$	[MET85]
Conductivité thermique k (W.m^{-1}.K^{-1}) [iii]	293 - 928 K : $253 - 0,045\ T$ 928 - 938 K : $10256 - 10,8\ T$ 938 - 2793 K : 103	293 - 1353 K : $423 - 0,068\ T$ 1353 - 1363 K : $22114 - 16,1\ T$ 1363 – 2833 K : 170	[SMI92]
Capacité calorifique molaire à pression constante C_P (J.K-1.mol-1) [iii]	293 - 928 K : $4,1868\ (4,94 + 2,96.10^{-3}.T)$ 928 - 938 K : $299,06 - 0,2876\ T$ 938 - 2793 K : 29,3	293 - 1353 K : $4,1868\ (5,41 + 1,4.10^{-3}.T)$ 1353 - 1363 K : $-80,334 + 0,082\ T$ 1363 - 2833 K : 31,4	[SMI92]
Coefficient de diffusion à l'état solide D_S (m².s^{-1}) [iv]	$85\ .\ 10^{-6}\ \exp\left(\frac{-136100}{8,31\ T}\right)$		[SMI92]
Viscosité η (Pa.s)	$0,149\ .\ 10^{-3}\ \exp\left(\frac{16500}{8,31\ T}\right)$	$0,3\ .\ 10^{-3}\ \exp\left(\frac{30500}{8,31\ T}\right)$	[SMI92]

	Al	***Cu***	***Référence***
Interpolation de la courbe du liquidus du couple Cu-Al (T en K et C entre 0 et 1)	$T = 10211\,C^5 - 25489\,C^4 + 18893\,C^3 - 2590\,C^2 - 600\,C + 933$ C étant la concentration en cuivre		[MAS86]
Coefficient de diffusion à l'état liquide D_L ($m^2.s^{-1}$)	$\frac{1{,}38\,.\,10^{-23} * T}{6 * \pi * 2.10^{-10} * 0{,}149\,.\,10^{-3}\ \exp\left(\frac{16500}{8{,}31\,T}\right)}$		(Chapitre I § III.1.3)
Paramètre de choc s (sans unité)	1,339	1,5	[AUR99]
Vitesse du son dans le matériau C_0 ($m.s^{-1}$)	5386	3960	[ARR04]
Impédance acoustique Z ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)	14973080	35362800	[ARR04]

[i] Interpolation linéaire des valeurs données dans la bibliographie.

[ii] Réflectivité d'un laser à λ = 1,06 µm en incidence normale sur une surface d'Al polie et une surface de Cu après laminage.

[iii] Interpolation linéaire des valeurs données dans la bibliographie sur différents domaines de température afin de simplifier la mise en données lors des calculs éléments finis en thermique.

[iv] Coefficient de diffusion chimique Cu/Al pour 70 % at. de Cu.

	Al_2O_3		***Cu_2O***	***Référence***
Masse volumique ρ_0 ($kg.m^{-3}$)	3900		6100	[ASM90]
Température de fusion T_{Fus} (°C)	2047		1230	[SAM73]
Température de vaporisation T_{Vap} (°C)	2980		1800	[SAM73]
Dilatation thermique α ($°C^{-1}$)	$8.\,10^{-6}$			[SAM73]
Conductivité thermique k ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	100 °C 1000 °C	30 6,2		[SAM73]

ANNEXE 2 :
COMPOSITION DES BAINS D'ATTAQUE CHIMIQUE UTILISES

Attaque de type Kroll

Réactifs	Acide chlorhydrique	Acide nitrique	Acide fluorhydrique	Eau distillée
Volume (ml)	3	5	2	190

Température : 20 °C Temps : 15 s

Attaque de type Keller

Réactifs	Acide nitrique	Acide fluorhydrique	Eau distillée
Volume (ml)	6	2	20

Température : 20 °C Temps : 30 s

Attaque à l'acide sulfurique

Réactifs	Acide sulfurique	Eau distillée
Volume (ml)	20	80

Température : 70 °C Temps : 30 s

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[ACS69] Phase diagrams for ceramists 1969 suppl., American Ceramic Soc., 1969, p. 11-13

[ACS81] Phase diagrams for ceramists, vol IV, American Ceramic Soc., 1981, p. 19

[ADD66] ADDA Y., PHILIBERT J., La diffusion dans les solides, PUF, 1966, 2 vol.

[AKB04] AKBARI MOUSAVI A.A., BURLEY S.J., AL-HASSANI S.T.S., Simulation of explosive welding using the Williamsburg equation of state to model low detonation velocity explosives, International Journal of Impact Engineering, 2004, in press

[AMA92] AMADA S., YAMADA H., YEMATSU S. et al., Modelling and measurements of adhesive strength of thermal sprayed coatings, in: International Thermal Spray Conference, Orlando, 28 may-5 june 1992, p. 915-920

[AMA02] AMADA S., IMAGAWA K., AOKI S., Splat profile of impinging droplets on rough substrates: influence of surface roughness, Surface and Coatings Technology, 2002, 154, p. 27-33

[AND70] ANDERHOLM N.C., Laser-generated stress waves, Applied Physics Letter, 1970, Vol.16, n°3, p. 113-114

[ARA04] ARAVIND M., YU P., YAU M.Y. et al., Formation of Al_2Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering, Materials Science and Engineering, 2004, A380, p. 384-393

[ARR03] ARRIGONI M., BOUSTIE M., HE H.L. et al., Benefits of the impedance mismatch technique for LAser Shock Adhesion Test (LASAT), Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Portland (Oregon, USA), july 20-25 2003, Ed. M.D. Furnish, YM. Gupta, J.W. Forbes, p. 1369-1372

[ARR04] ARRIGONI M., Influence de la rugosité, porosité et de l'épaisseur sur des cibles bimatériaux soumises au procédé LASAT (LASer Adhérence Test), Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004

[ARS01] ARSENAULT B., LEGOUX J.G., HAWTHORNE H. et al., HVOF process optimization for the erosion resistance of WC-12Co and WC-10Co-4Cr coatings, in: Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium, ed. C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM, 2001, p. 1051-1060

[ASM90] Metals handbook, vol 2, Properties and selection: non ferrous alloys and special-purpose materials, ASM Int., 1990

[ASS03] ASSADI H., GARTNER F., STOLTENHOFF T. et al., Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Materialia, 2003, 51, p. 4379-4394

[AUR99] AUROUX E., BOUSTIE M., ROMAIN J.P., Improvement of the laser spallation technique using an amplifying layer. Experimental and numerical approach, in: Shock Compression of Condensed Matter – 1999, ed. M.D. Furnish, L.C. Chhabildas, R.S. Hixson, 2000, AIP, p. 1211-1214

[AUR*99] AUROUX E., Etude de l'adhérence de couches minces sur des substrats soumis à un choc laser, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aéronautique, 1999

[BAH04] BAHBOU F., NYLEN P., BARBEZAT G., A parameter study of the Protal® process to optimise the adhesion of Ni_5Al coatings, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 5 p.

[BAO04] BAO Y., ZHANG T., GAWNE D.T., Computational model for the prediction of the temperatures in the coating during thermal spray, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 6 p.

[BAR99] BARBEZAT G., KELLER S., WUEST G., The advantages of the plasma spray process for the coating of cylinder bores on AlSi cast alloy in the automotive industry, in: UTSC 99 (United thermal spray conference & exposition), Düsseldorf (Germany), 17-19 march 1999, ed. E. Lugscheider, ASM, p. 10-14

[BAR04] BARBEZAT G., High performance coatings produced by internal plasma spraying on engine blocks of new generation, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 4 p.

[BEA03] BEAUVAIS S., Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003

[BEE04] BEEGAN D., CHOWDHURY S., LAUGIER M.T., Work of indentation methods for determining copper film hardness, Surface and Coatings Technology, 2004, in press

[BEN70] BENSIMON R., Les matériaux métalliques, PYC, 1970

[BERA89] BERAUD C., COURBIERE M., ESNOUF C. et al., Study of copper-alumina bonding, Journal of Materials Science, 1989, 24, p. 4545-4554

[BERN93] BERNDT C.C., LIN C.K., Measurement of adhesion for thermally sprayed materials, Journal of Adhesion Science and Technology, 1993, 7, p. 1235-1264

[BERN01] BERNDT C.C., The origins of thermal spray literature, in: Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium, ed. C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM, 2001, p. 1351-1354

[BER78] BERNERON R., CAPLET J.L., CHARBONNIER J.C., CRETIN J., Application de la spectrométrie à décharge luminescente à la caractérisation de la contamination superficielle du fer, Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie, Août- Septembre 1978, p. 503-515

[BERT98] BERTHE L., Processus de claquage de milieux transparents sous iradiation laser. Application au choc laser en régime confiné par eau, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, 1998

[BERT02] BERTHE L., BARTNICKI E., BOLIS C. et al., Developments in laser shock adhesion test (LASAT), 2002, in: Int. Thermal Spray Conference "ITSC 2002", Essen (Germany), 4-6 march 2002, E. Lugsheider et al. eds., ASM Int., Materials Park, OH; U.S.A., p. 587-591.

[BIA95] BIANCHI L., Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1995

[BLA89] BLAZYNSKI T.Z., Explosive welding, forming and compaction, Applied Science Publishers Ltd, 1989, Chapter 6, p. 189-210

[BOE01] BOEHM M., GROSSIORD C., LE MOGNE T. et al., Un tribomètre analytique sous ultra-vide et son application à la tribochimie du laminage, Revue de Métallurgie, Février 2001, p. 149-157

[BOI05] BOILEAU S., GUIPONT V., JEANDIN M. et al., LAser Shock Adhesion Test (LASAT) for the production control of thermally-sprayed ceramic coatings", submitted for oral presentation at the "2005 Int. Thermal Spray Conf." (ITSC 2005), Basel (Switzerland), 2-4 may, 2005, E. Lugscheider et al eds., DVS Pub., Düsseldorf (Germany)

[BOLE01] BOLESTA A.V., FOMIN V.M., SHARAFUTDINOV M.R. et al., Investigation of interface boundary occurring during cold gas-dynamic spraying of metallic particles, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, A470, p. 249-252

[BOL02] BOLIS C., BOUSTIE M., BERTHE L. et al., Développement du test d'adhésion par choc laser (LASAT), dans : Matériaux Tours 2002, UTBM, ISBN n° 2-914279-08-6

[BOL03] BOLIS C., BERTHE L., BOUSTIE M. et al., Visar Pull-back signals as a diagnostics for the laser adherence test applied to Copper coating on Aluminium substrate, Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Portland (Oregon, USA), july 20-25 2003, Ed. M.D. Furnish, YM. Gupta, J.W. Forbes, p. 1373-1376

[BOL*03] BOLIS C., BERTHE L., BOUSTIE M. et al., Mécanismes de rupture d'interfaces sous sollicitation dynamique rapide, Journal de Physique IV, 2003, Vol.106, p. 141-149

[BOL04] BOLIS C., Etude numérique et expérimentale de la séparation par chocs brefs d'interface de revêtements multi-couches - Application au test d'adhérence par chocs laser, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004

[BON89] BONNET-JOBEZ S., PELLETIER J.M., VANNES A.B., Propriétés mécaniques d'alliages de surface base aluminium, élaborés par refusion laser, Mécanique Matériaux Electricité, 1989, n°430, p. 39-41

[BOUC01] BOUCHARD D., HAMEL F.G., NADEAU J.P. et al., Effects of substrate surface conditions on heat transfer and shell morphology in the solidification of a copper alloy, Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32, p. 111-118

[BOUS97] BOUSTIE M., SEYMARC C., AUROUX E. et al., Coating debonding induced by confined laser shock interpreted in terms of shock wave propagation, in: Shock Compression of Condensed Matter – 1997, ed. S.C. Schmidt, D.P. Dandekar, J.W. Forbes, AIP, 1998, p. 985-988

[BOUS99] BOUSTIE M., AUROUX E., ROMAIN J.P. et al., Determination of the bond strength of some microns coatings using the laser shock technique, European Physical Journal – Applied Physics, 1999, 5, p. 149-153

[BOUS00] BOUSTIE M., AUROUX E., ROMAIN J.P. et al., Influence of pulse duration on debonding of two layer materials by laser shock technique, Surface Engineering, 2000, 16, p. 242-244

[BOUS04] BOUSTIE M., ARRIGONI M., JEROME J. et al., The flier LASer Adhesion Test (F-LASAT) as an extension of the LASAT test for coating/substrate systems thickness above the millimetric range, in: Surface Modifications Technologies 18, Dijon (France), 2004, to be published, 7 p.

[BRA03] BRACCINI M., DUPEUX M., LAURENCIN J. et al., Effet des caractéristiques physico-chimiques et du mode de sollicitation sur la tenue mécanique d'interfaces résine époxyde/acier inoxydable, in: 12èmes Journées d'Etude sur l'Adhésion, Ile d'Oléron (France), 29 Septembre -3 October 2003, p. 51-54

[BRE94] BREZOVSKY M., PALKA V., CHOVANEC V., Some properties, inhomo-geneities, and applications of plasma sprayed electroconductive Cu-based coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 1994, 3, p. 25-31

[BRO92] BROSSA F., DOS SANTOS MARQUES F., Processing and microstructural studies of electron beam processes plasma-sprayed Al, Cu and Al-Cu coatings, in: Surface Modification Technologies V, ed. T.S. Sudarshan, J.F. Braza, Institute of materials, 1992, p. 853-860

[CALL04] CALLA E., MC CARTNEY D.G., SHIPWAY P.H., Deposition of copper by cold gas dynamic spraying : an investigation of dependence of microstructure and properties of the deposits on the spraying conditions, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 5 p.

[CALV88] CALVO F.A., URENA A., GOMEZ DE SALAZAR J.M. et al., Special features of the formation of the diffusion bonded joints between copper and aluminium, Journal of materials science, 1988, 23, p. 2273-2280

[CAR90] CARNEY T.J., TSAKIROPOULOS P., WATTS J.F., CASTLE J.E., Oxidation and surface segregation in rapidly solidified Al alloy powders, International Journal of Rapid Solidification, 1990, Vol.5, p. 189-217

[CAT91] CATHERINOT A., DAMIANI D., CHAMPEAUX C. et al., Photoablation par laser, in: Lasers de Puissance et Traitements des Matériaux, PPUR, 1991, p. 19-57

[CHAL91] CHALKER P.R., BULL S.J., RICKERBY D.S., A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion, Materials Science and Engineering, 1991 A140, p. 583-592

[CHAN04] CHANG-JIU LI, WEN-YA LI, FUKANUMA H., Impact fusion phenomenon during cold spraying of zinc, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 6 p.

[CHAU00] CHAUHAN A.S., RAVI R., CHHABRA R.P., Self-diffusion in liquid metals, Chemical Physics, 2000, 252, p. 227-236

[CHE04] CHEN S.H., LIU L., WANG T.C., Size dependent nanoindentation of a soft film on a hard substrate, Acta Materialia, 2004, 52, p. 1089-1095

[CHI96] CHICOT D., DEMARECAUX P., LESAGE J., Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests, Thin Solid Films, 1996, 283, p. 151-157

[CHO89] CHOULIER D., Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 1989

[CLA81] CLAUER A.H., HOLBROOK J.H., FAIRAND B.P., in: Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals, M.A. Meyers and L.E. Murr eds., Plenum Press, New York (NY, USA), 1981, p. 675

[COD99] CODDET C., MONTAVON G., AYRAULT-COSTIL S. et al., Surface preparation and thermal spray in a single step: the PROTAL process, example of application for an aluminum-base substrate, Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8, p. 235-242

[COO03] COOK D., ZALUZEC M., KOWALSKY K., Development of thermal spray for automotive cylinder bores, Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 143-147

[COS98] COSTIL S., MONTAVON G., CODDET C. et al., Thermal spray deposition of a copper coating on aluminium using the Protal process, in: Thermal Spray - Meeting the Challenges of the 21st Century, Proceedings 15th International thermal spray conference, Nice (France), 25-29 may 1998, ed. C. Coddet, ASM International, 1998, p. 1409-1413

[COS01] COSTIL S., CODDET C., ROSA G. et al., Non destructive testing for the estimation of the adhesion of plasma sprayed coatings, in: Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, ed. C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM, 2001, p. 1229-1234

[COS04] COSTIL S., LI H., CODDET C., New developments in the PROTAL® process, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 5 p.

[COS*04] COSTIL S., LI H., BARNIER V. et al., Role of laser cleaning on surface preparation during plasma spray coating of metallic materials, in: Surface Modifications Technologies 18, Dijon (France), 2004, to be published, 8 p.

[COS**04] COSTIL S., LANDEMARRE O., MOLINS R., Projection et étude de dépôts de cuivre HVOF à l'aide du procédé PROTAL sur de l'Al 6060, rapport non publié

[COT88] COTTET F., NG A., DA SILVA L. et al., Spallation under the action of a laser induced shock wave, Journal de Physique C3, september 1988, 49, p. C3/419-424

[CRO82] CROSSLAND B., Explosive welding of metals and its application, Clarendon press, 1982

[DAR03] DARQUE-CERETTI E., FELDER E., Adhésion et adhérence, Sciences et Techniques de l'Ingénieur, CNRS Edition, 2003

[DEH72] DEHOFF R.T., RHINES F.N., Microscopie quantitative, Masson, 1972

[DHI03] DHIMAN R., CHANDRA S., Coating formation by impact of molten metal droplets with uniform size and velocity, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 847-855

[DIM04] DIMOGERONTAKIS T., OLTRA R., HEINTZ O., Thermal oxidation induced during laser cleaning of an aluminium-magnesium alloy, Accepted for publication in : Applied Physics A, 2004

[DUB93] DUBRUJEAUD B., Influence d'un traitement de surface par choc laser sur la microstructure et les propriétés tribologiques en régime non lubrifié de matériaux métalliques poreux élaborés par métallurgie des poudres, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993

[DUB94] DUBRUJEAUD B., JEANDIN M., Cladding by laser shock processing, Journal of Materials Science Letters, 1994, 13, p. 773-775

[DUC04] DUCOS M., BOSSUAT B., WALASZEK H. et al., Non destructive adhesion testing of plasma-sprayed coatings using ultrasounds and laser shocks, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 6 p.

[DUP98] DUPEUX M., BOSSEBOEUF A., Application of the blister test to adhesion energy measurements in metal/ceramic film-on-substrate systems, in: Interfacial Science in Ceramic Joining, ed. A. Bellosi, Kluwer, 1998, p. 319-327

[DUP01] DUPEUX M., DUBOIS P.E., JOUD J.C., Détermination de l'énergie d'adhérence résine époxyde/acier inoxydable par la technique de gonflement-décollement, Revue de Métallurgie – Journées d'Automne 2001, SF2M, p. 131

[DUP04] DUPEUX M., Aide-mémoire Science des Matériaux, Dunod, 2004, p. 73-89

[DYK94] DYKHUIZEN R.C., Review of impact and solidification of molten thermal spray droplets, Journal of Thermal Spray Technology, 1994, 3, p. 351-361

[DYK99] DYKHUIZEN R.C., SMITH M.F., GILMORE D.L. et al., Impact of high velocity cold spray particles, Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8, p. 559-564

[DYK03] DYKHUIZEN R.C., NEISER R.A., Optimizing the cold spray process, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 19-26

[EUS99] EUSTATHOPOULOS N., NICHOLAS M.G., DREVET B., Wettability at high temperatures, Pergamon, 1999, p. 372-384

[FAB89] FABBRO R., FARAL B., VIRMONT J., COTTET F., ROMAIN J.P., Modelling of high-pressure generation using the laser colliding foil technique, American Institute of Physics - Physics of Fluids, 1989, B1, Vol. 3, p. 644-649

[FAU88] FAUCHAIS P., GRIMAUD A., VARDELLE A., VARDELLE M., Projection plasma spraying, International conference, Paris, 1988, IITT

[FAU01] FAUCHAIS P., VARDELLE A., DUSSOUBS B., Quo vadis thermal spraying ?, Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10, p. 44-60

[FLE74] FLEMINGS M.C., Solidification Processing, McGraw Hill, 1974

[FOL99] FOLIO F., BARBEZAT G., CODDET C. et al., Thermal spray deposition of metallic and ceramic coating on aluminium and titanium alloys using the PROTAL® process, in: UTSC 99 (United thermal spray conference & exposition), Dusseldorf (Germany), 17-19 march 1999, ed. E. Lugscheider, ASM, p. 196-201

[FOL01] FOLIO F., MICHLER J., BARBEZAT G., Influence of laser surface preparation on adhesion of thermally sprayed coatings, Surface Engineering, 2001, 17, p. 490-494

[FOU87] FOURNIER J. et al., C. R. Acad. Sci. Paris, 304, 1987, p. 1051

[FUKA04] FUKANUMA H., OHNO N., A study of adhesive strength of cold spray coatings, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 6 p.

[FUKU99] FUKUMOTO M., HUANG Y., Flattening mechanism in thermal sprayed nickel particle impinging on flat substrate surface, Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8, p. 427-432

[GAN97] GANESH R.K., FAGHRI A., A generalized thermal modeling for laser drilling process. I. Mathematical modeling and numerical methodology, International Journal of Heat and Mass Transfer, 1997, 40, p. 3351-3360

[GAR03] GARTNER F., BORCHERS C., STOLTENHOFF T. et al., Numerical and microstructural investigations of the bonding mechanisms in cold spraying, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 1-8

[GAR04] GARTNER F., ASSADI H., KREYE H., et al., Bonding mechanisms and applications of cold spraying, in: Surface Modifications Technologies 18, Dijon (France), 2004, to be published,10 p.

[GAS01] GASSOT H., Etudes de la stabilité mécanique des cavités supraconductrices et de la méthode de rigidification par projection thermique de cuivre, Thèse de doctorat, Institut de Physique Nucléaire, Orsay, 2001

[GER94] GERMAN R.M., Powder Metallurgy Science, chap. 4, Microstructure control in powders, 2ème ed., MPIF, 1994, p.128-155

[GRU03] GRUJICIC M., SAYLOR J.R., BEASLEY D.E. et al., Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process, Applied Surface Science, 2003, 219, p. 211-227

[GRU04] GRUJICIC M., ZHAO C.L., DE ROSSET W.S. et al., Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, Materials and Design, 2004, 25, p. 681-688

[GUIL94] GUILEMANY J.M., LLORNA-ISERN N., NUNEZ M.D., de PACO J., Study of interface interactions for metal-metal and metal-ceramic coatings obtained by plasma and HVOF spraying, Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31, p. 1121-1126

[GUIR94] GUIRALDENQ P., Diffusion dans les métaux, Techniques de l'Ingénieur, 1994, M55

[GUP90] GUPTA V., ARGON A.S., CORNIE J.A., et al., Measurement of interface strength by laser-pulse-induced spallation, Materials Science and Engineering, 1990, A126, p. 105-117

[GUP92] GUPTA V., ARGON A.S., PARKS D.M., et al., Measurement of interface strength by a laser spallation technique, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1992, 40, p. 141-180

[GUP93] GUPTA V., YUAN J., Measurement of interface strength by the modified laser-spallation technique: II. Applications to metal/ceramic interfaces, Journal of Applied Physics, 1993, 74, p. 2397-2404

[GUP94] GUPTA V., YUAN J., PRONIN A., Recent developments in the laser spallation technique to measure the interface strength and its relationship to interface toughness with applications to metal/ceramic, ceramic/ceramic and ceramic/polymer interfaces, Journal of Adhesion Science and Technology, 1994,8, p. 713-747

[GUP00] GUPTA V., HERNANDEZ R., WU J., CHARCONNET P., Interfacial adhesion and its degradation in selected metal/oxide and dielectric/oxide in multi-layer devices, Vacuum, 2000, 59 (1), p. 292-300

[HAY03] HAYNES J., KARTHIKEYAN J., Cold spray copper application for upper stage rocket engine design, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 79-83

[HED00] HEDACQ S., Etude de l'adhérence et de la construction d'un dépôt d'acier inoxydable élaboré par projection plasma sur un substrat polymère, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000

[HER88] HERMAN H., Les revêtements par projection plasma, Pour la Science, 1988, 133, p. 48-55

[HER91] HERMANN J., Caractérisation de plasma crée lors de l'interaction laser - cible métallique. Rôle du plasma dans le transfert entre le faisceau laser et le métal, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1991

[HOH95] HOHLFELDER R.J., VLASSAK J.J., NIX W.D. et al., Blister test analysis methods, in: Thin Films : Stresses and Mechanical Properties V, ed. S.P. Baker, C.A. Ross, P.H. Townsend, MRS 356, 1995, p. 585-590

[HOC83] HOCQUAUX H., Analyse des surfaces par spectrométrie à décharge luminescente, Métaux Corrosion-Industrie, Mai 1983, 693, p. 161-166

[HOW96] HOWES C.P., An overview of thermal spray processes, Matrice Technology, 1996, 11, p. 188-191

[HUT81] HUTCHINGS I.M., A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence, Wear, 1981, 70, p. 269-281

[HYU03] HYUN-KI K., SUK BONG K. Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray, Scripta Materialia, 2003, 49, p. 1169-1174

[IGN02] IGNATIEV M., SMUROV I., BERTRAND P., Application of digital CCD camera for monitoring of particle-in-flight parameters in plasma and HVOF spraying, in: Thermal Spray 2002, ITSC 2002, Essen (Germany), 4-6 march 2002, ed. E. Lugscheider, DVS, 2002, p. 72-77

[ISO03] ISOYAMA K., KAWAKITA J., KURODA S., et al., Key factors for dense copper coating by HVOF spraying, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 755-761

[IWA83] IWAMOTO N., MAKINO Y., UMESAKI N., et al., The effect of pretreatments of metals on bond adhesion, in: 10th International Thermal Spraying Conference (Projection à Chaud) (Thermisches Spritzen), Essen (Germany), 2-6 may 1983, DVS, p. 18-20

[JAY01] JAYARAM C., RAVI R., CHHABRA R., Calculation of self-diffusion coefficients in liquid metals based on hard sphere diameters estimated from viscosity data, Chemical Physics Letters, 2001, 341, p. 179-184

[JEA70] JEAN B., ROLINS T.L., Radiation from hypervelocity impact generated plasma, AIAA Journal, Vol. 8, 10, october 1970, p. 1742-1748

[JEU02] JEURGENS L.P.H., SLOOF W.G., TICHELAAR F.D., et al., Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum, Journal of Applied Physics, 2002, 92, p. 1649-1656

[JEU*02] JEURGENS L.P.H., SLOOF W.G., TICHELAAR F.D., et al., Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium, Thin Solid Films, 2002, 418, p. 89-101

[JOH83] JOHNSON G.R., COOK W.H., A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures, in: Proc. 7th Int. Symp. on Ballistics, The Hague 1983

[KAC03] KACAR R., ACARER M., Microstructure-property relationship in explosively welded duplex stainless steel-steel, Materials Science and Engineering, 2003, A363, p. 290-296

[KAR03] KARTHIKEYAN J., KAY C.M., Cold spray technology : an industrial perspective, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 117-121

[KAT04] KATANODA H., KURODA S., KAWAKITA J., et al., A study of gas and particle flow characteristics in HVOF thermal spraying process, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 4 p.

[KHO03] KHOR K.A., GU Y.W., QUEK C.H., et al., Plasma spraying of functionally graded hydroxyapatite / Ti-6Al-4V coatings, Surface and Coatings Technology, 2003, 168, p. 195-201

[KRO03] KROEMMER W., HEINRICH P., RICHTER P., Cold spraying – equipment and application trends, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 97-102

[LAG04] LAGUTKIN S., ACHELIS L., SHEIKHALIEV S., et al., Atomization process for metal powder, Materials Science and Engineering A, 2004, 383, p. 1-6

[LAN97] LANGERON J.P., Introduction aux phénomènes de l'adhérence, La Revue de Métallurgie / Science et Génie des Matériaux, Mai 1997, p. 609-616

[LAV93] LAVAL P., FELDER E., Caractérisation de l'adhérence des revêtements par indentation normale : une revue bibliographique, Matériaux et Techniques, 1993, n°1-3, p. 93-105

[LEI91] LEIGH S.H., BERNDT C.C., A test for coating adhesion on flat substrates – a technical note, Journal of Thermal Spray Technology, 1994, 3, p. 184-190

[LI02] LI C.J., WANG Y.Y., Effect of particle state on the adhesive strength of HVOF sprayed metallic coating, Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11, p. 523-529

[LI03] LI C.J., LIAO H.L., GOUGEON P., et al., Effect of reynolds number of molten spray particles on splat formation in plasma spraying, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 875-882

[LI04] LI L., WANG X.Y., WEI G. et al., Substrate melting during thermal spray splat quenching, Thin Solid Films, 2004, in press

[LI*04] LI L., GOULDSTONE A., SAMPATH S., Intrinsic properties of thermal sprayed single splats on substrates, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 5 p.

[LIA03] LIAO H., GAMMOUDI A., COSTIL S., CODDET C., Influence of surface laser cleaning combined with substrate preheating on the splat morphology, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 883-888

[LIM99] LIMA C.R.C., da EXALTACAO TREVISAN R., Temperature measurements and adhesion properties of plasma sprayed thermal barrier coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8, p. 323-327

[LIN00] LINDE D. Von der, SOKOLOWSKI-TINTEN K., The physical mechanisms of short-pulse laser ablation, Applied Surface Science, 2000, 154-155, p. 1-10

[LOW01] LOW D.K.Y., LI L., BYRD P.J., Hydrodynamic analysis of laser drilling process, in: ICALEO 2001, Proceedings of the international congress on applications of lasers and electro-optics, 14-18 october 2001, Jacksonville (Florida, USA), 10 p.

[LUG00] LUGSCHEIDER E., HERBST-DEDERICHS C., ZHAO L., Particle behavior in a powder-laden HVOF jet, in: 1st International Thermal Spray Conference, ITSC 2000, Montreal (Canada), 8-11 may 2000, ASM, p. 501-508

[MAI03] MAILLE L., Elaboration par pulvérisation cathodique réactive RF de multicouches nanométriques, corrélation entre la structure, la microstructure et les propriétés mécaniques, Thèse de doctorat, Université d'Evry, 2003

[MAM01] MAMALIS A.G., VOTTEA I.N., MANOLAKOS D.E., On the modelling of the compaction mechanism of shock compacted powders, Journal of Materials Processing Technology, 2001, 108, p. 165-178

[MART99] MARTIN J.M., LE MOGNE T., BOEHM M., et al., Tribochemistry in the analytical UHV tribometer, Tribology International, 1999, 32, p. 617-626

[MARU04] MARUYAMA T., KOBAYASHI T., Influence of substrate surface roughness on adhesive property of sprayed coating, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 6 p.

[MAS86] MASSALSKI T.B., Binary alloy phase diagrams, ASM, 1986

[MCC95] MC CUNE R.C., PAPYRIN A.N., HALL J.N. et al., An exploration of the cold gas-dynamic spray method for several materials systems, in: 8th National Thermal Spray Conference, ed. C.C. Berndt, S. Sampath, ASM, 1995, p. 1-5

[MCC03] MC CUNE R.C., Potential applications of cold-spray technology in automotive manufacturing, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 63-70

[MET85] Metals handbook, desk edition, ed. H.E. Boyer, T.L. Gall, ASM, 1985

[MIT76] MITTAL K.L., Adhesion measurement of thin films, Materials Science and Engineering, april 1977, Vol.28, Issue 1, p. 165

[MON01] MONTAY G., Détermination des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental, Thèse de doctorat, Université de Technologie Troyes, 2001

[MOR02] MORKS M.F., TSUNEKAWA Y., OKUMIYA M., et al., Splat morphology and microstructure of plasma sprayed cast iron with different preheat substrate temperatures, Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11, p. 226-232

[MUR85] MURRAY J.L., The aluminium-copper system, International Metals Reviews, 1985, 30, p. 211-233

[OLI92] OLIVER W.C., PHARR G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, 1992, 7, p. 1564-1583

[OUD64] OUDAR J., PAIDASSI J., Les métaux légers, in: L'oxydation des métaux, J. Bénard, volume 2, Gauthier-Villars, 1964

[PAS02] PASANDIDEH-FARD M., PERSHIN V., CHANDRA S., et al., Splat shapes in a thermal spray coating process : simulations and experiments, Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11, p. 206-217

[PAU60] PAULING L., The nature of the Chemical Bounding, 1960, 3ème ed., Cornell University Press, New-York

[PEA60] PEARSON J., Metal working with explosives, Journal of Metals, september 1960, p. 673-681

[PER03] PERSHIN V., LUFITHA M., CHANDRA S., et al., Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 2003, 12, p. 370-376

[PET95] PETOT C., DUCOS M., PETOT-ERVAS G., Thermal spray spinel coatings on steel substrates : influence of the substrate composition and temperature, Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15, p. 637-642

[PRO73] PROTOPAPAS P., ANDERSEN H.C., PARLEE N.A.D., Theory of transport in liquid metals, I. Calculation of self-diffusion coefficients, Journal of Chemical Physics, 1973, 59, p. 15-25

[REI66] REID R.C., SHERWOOD T.K., The properties of gases and liquids, their estimation and correlation, 2e ed., Mc Graw Hill, 1966

[RICH96] RICHARD C.S., BERANGER G., LU J., et al., The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology, 1996, 82, p. 99-109

[RICK88] RICKERBY D.S., A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion, Surface and Coatings Technology, 1988, 36, p. 541-557

[ROS01] ROSA G., OLTRA R., CODDET C. et al., Quantification of plasma sprayed coating adhesion using pulsed laser induced decohesion technique, Surface engineering, 2001, Vol. 17, N°6, p. 472-476

[SA04] SA F., ROCHA O.L., SIQUEIRA C.A. et al., The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys, Materials Science and Engineering, 2004, A373, p. 131-138

[SAK04] SAKAKI K., TAJIMA T., LI H. et al., Influence of substrate conditions and traverse speed on cold sprayed coatings, Advances in Technology and Application, S. Kuroda et al. eds, ASM-Int.., Materials Park, U.S.A., OH, (2004), ISBN 3-87155-792-7, 5 p.

[SAM73] SAMSONOV G.V., The oxide handbook, IFI/Plenum, 1973

[SCHM03] SCHMIDT T., GARTNER F., KREYE H., High strain rate deformation phenomena in explosive powder compaction and cold gas spraying, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 9-18

[SCHM04] SCHMIDT T., GARTNER F., KREYE H., Bonding mechanisms and critical impact velocity in the cold spray process, presented in: Cold Spray 2004: An Emerging Spray Coating Technology, 27-28 september 2004, Hilton Hotel, Akron/Fairlawn (Ohio, USA)

[SCHN04] SCHNEIDER M., FABBRO R., BERTHE L. et al., Parametric study of drilling with new innovative laser source: Application to percussion regime, in: ICALEO 2004, Proceedings of the 23th international congress on applications of lasers and electro-optics, 4-7 october 2004, San Francisco (California, USA), 7 p.

[SEM97] SEMAK V., MATSUNAWA A., The role of recoil pressure in energy balance during laser materials processing, Journal of Physics D – Applied Physics, 1997, 30, p. 2541-2552

[SEX94] SEXSMITH M., TROCZYNSKI T., Peel adhesion test for thermal spray coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 1994, 3, p. 404-411

[SHE00] SHEPELEVA L., MEDRES B., KAPLAN W.D. et al., Laser induced Cu/alumina bonding : microstructure and bond mechanism, Surface and Coatings Technology, 2000, 125, p. 40-44

[SHI02] SHIN S.Y., KO M.W., CHO D.C. et al., Microstructure and mechanical properties of Al6061 joints diffusion brazed using Cu interlayer, Journal of Materials Science Letters, 2002, 21, p. 903-906

[SIC98] SICARD E., BOULMER-LEBORGNE C., ANDREAZZA-VIGNOLLE C., et al., Excimer laser treatment for aluminium alloy mechanical property enhancement, Surface and Coatings Technology, 1998, 100-101, p. 440-444

[SIL03] SILVERI E., CHASSAING E., GORYACHEV S.B., Problèmes de mesure d'adhérence de revêtement métallique sur substrat métallique, Journal de Physique IV, 2003, 106, p. 131-140

[SIE99] SIEGMANN S., BROWN C.A., Surface texture correlations with tensile adhesive strength of thermally sprayed coatings using area-scale fractal analysis, in: UTSC 99 (United thermal spray conference & exposition), Dusseldorf, 17-19 march 1999, ed. E. Lugscheider, ASM, p. 355-360

[SMI92] Smithells metals reference book, ed. E.A. Brandes, G.B. Brook, Butterworth, 1992

[SOB97] SOBOLEV V.V., GUILEMANY J.M., NUTTING J., et al., Development of substrate-coating adhesion in thermal spraying, International Materials Reviews, 1997, 42, p. 117-136

[SOB98] SOBOLEV V.V., GUILEMANY J.M., Oxidation of coatings in thermal spraying, Materials Letters, 1998, 37, p. 231-235

[SOB99] SOBOLEV V.V., GUILEMANY J.M., Influence of oxidation on coating formation in thermal spraying, Journal of Materials Processing & Manufacturing Science, 1999, 7, p. 271-286

[SOD03] SODEOKA S., SUZUKI M., INOUE T., Effect of chamber pressure and spray distance on the plasma sprayed alumina deposition, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 597-601

[STO02] STOLTENHOFF T., KREYE H., RICHTER H.J., An analysis of the cold spray process ant its coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11, p. 542-550

[STOV03] STÖVER D., PRACHT G., LEHMANN H., et al., New materials concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 1455-1462

[SYE03] SYED A.A., DENOIRJEAN A., DENIORJEAN P., et al., In-flight oxidation of metallic particles in plasma spraying, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 985-992

[THI03] THIONNET A., MARTIN C., Mécanique et comportements des milieux continus, Ellipses, 2003, volume 1, p. 167-277

[THOM82] THOMAS T.R., Rough surfaces, Longman, 1982

[THO93] THOMAS T., Contribution à la compréhension des phénomènes physiques et métallurgiques intervenant durant la consolidation dynamique de poudre, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1992

[TOK96] TOKAREV A.O., Structure of aluminum powder coatings prepared by cold gas dynamic spraying, Metal Science and Heat Treatment, 1996, Vol. 38, N° 3-4, p. 136-139

[TOL96] TOLLIER L., Caractérisation de chocs laser à éclairements modérés par interférométrie doppler VISAR- Application à l'étude de l'endommagement par écaillage de matériaux métalliques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aéronautique, 1996

[TUL02] TULUI M., RUFFINI F., AREZZO F., et al., Some properties of atmospheric air and inert gas high-pressure plasma sprayed ZrB_2 coatings, Surface and Coatings Technology, 2002, 151-152, p. 483-489

[TYR81] TYRRELL H.J.V., Diffusion and viscosity in the liquid phase, Science Progress, 1981, 67, p. 271-293

[VAN99] VAN STEENKISTE T.H., SMITH J.R., TEETS R.E. et al., Kinetic spray coatings, Surface and Coatings Technology, 1999, 111, p. 62-71

[VAN02] VAN STEENKISTE T.H., SMITH J.R., TEETS R.E., Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles, Surface and Coatings Technology, 2002, 154, p. 237-252

[VER01] VERDIER M., MONTAVON G., COSTIL S., CODDET C., On the adhesion mechanisms of thermal spray deposits manufactured while implementing the PROTAL® process, in: Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium, ed. C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM, 2001, p. 553-559

[VER03] VERDIER M., COSTIL S., CODDET C., et al., On the topographic and energetic surface modifications induced by laser treatment of metallic substrates before plasma spraying, Applied Surface Science, 2003, 205, p. 3-21

[VIE96] VIENS M., DROLET D., BLOUIN A., et al., Nondestructive characterization of plasma sprayed coatings by laser ultrasonics, in: Thermal Spray : Practical Solution for Engineering Problems, ed. C.C. Berndt, ASM, 1996, p. 947-951

[VLC01] VLCEK J., HUBER H., VOGGENREITER H. et al., Kinetic powder compaction applying the cold spray process : a study on parameters, in: Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium, ed. C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM, 2001, p. 417-422

[VOL02] VOLINSKI A.A., MOODY N.R., GERBERICH W.W., Problèmes de mesure d'adhérence de revêtement métallique sur substrat métallique, Acta Materialia, 2002, 50, p. 441-466

[VOS78] VOSSEN J.L., Measurements of thin-substrate bond strength by laser spallation. Adhesion measurement of thin films, 1978, Thick Films and Bulk Coatings ASTM STP 640, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (Pennsylvania), p. 122-123

[WAN04] WANG L., BIAN X., LIU J., Discontinuous structural phase transition of liquid metals and alloys (1), Physics Letters A, 2004, 326, p. 429-435

[WAN*04] WANG J., SOTTOS N.R., WEAVER R.L., Tensile and mixed-mode strength of a hin film-substrate interfaces under laser induced pulse loading, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52, p. 999-1022

[WEI95] WEISS H., Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment, Surface and Coating Technology, 1995, 71, p. 201-207

[YAN74] YANG L.C., Stress waves generated in thin metallic films by a Q-switched ruby laser, Journal of Applied Physics, 1974, 45(6), p. 2602-2608

[YI99] YI S., TRUMBLE K.P., GASKELL D.R., Thermodynamic analysis of aluminate stability in the eutectic bonding of copper with alumina, Acta Materialia, 1999, 47, p. 3221-3226

[YUA95] YUAN J., GUPTA V., The effect of microstructure and chemistry on the tensile strength of Nb/Sapphire interfaces with and without interlayers of Sb and Cr, Acta Metallurgica et Materialia, 1995, Vol.43, N°2, p. 781-794

[YUE04] YUE T.M., YAN L.J., CHAN C.P., et al., Excimer laser surface treatment of aluminum alloy AA7075 to improve corrosion resistance, Surface and Coatings Technology, 2004, 179, p. 158-164

[ZEC03] ZECCHINO M., Why average roughness in not enough, Advanced Materials & Processes, march 2003, p. 25-28

[ZHA03] ZHANG D., SHIPWAY P.H., MC CARTNEY D.G., Particle-substrate interactions in cold gas dynamic spraying, in: Thermal Spray 2003 : Advancing the Science & Applying the Technology, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, 2003, p. 45-52

PUBLICATIONS

PARTICIPATIONS DANS DES OUVRAGES

THIONNET A., MARTIN C, **BARRADAS S.**, Mécanique et Comportement des Milieux Continus, Tome 2, Editions Ellipses, numéro ISBN 2-7298-1806-5, 2003.

RENARD J. (sous la direction), Conception et dimensionnement des structures en matériaux composites, Chapitre d'introduction à la méthode des éléments finis, Editions Hermès, en préparation.

REVUES

BARRADAS S., JEANDIN M, BOLIS C., BERTHE L., ARRIGONI M., BOUSTIE M., Etude de l'Adhérence des Dépôts de Cuivre Projetés Plasma sur de l'Aluminium par l'Essai de Choc Laser (LASAT) - Influence des Propriétés Métallurgiques des Interfaces, Traitement Thermique & Ingénierie de Surfaces, 2003, Vol. 349, p. 31-37

BOLIS C., BERTHE L., BOUSTIE M., ARRIGONI M., JEANDIN M., **BARRADAS S.**, Mécanismes de rupture d'interfaces sous sollicitation dynamique rapide, Journal de physique IV, 2003, Vol.106, p. 141-149

BARRADAS S., JEANDIN M., BOLIS C., BERTHE L., ARRIGONI M., BOUSTIE M., BARBEZAT G., Study of adhesion of PROTAL® copper coating of Al 2017 using the laser shock adhesion test (LASAT), Journal of Materials Science, 2004, Vol.39, p.2707-2716

BARRADAS S., MOLINS R., JEANDIN M., ARRIGONI M., BOUSTIE M., BOLIS C., BERTHE L., DUCOS M., Application of laser shock adhesion testing (LASAT) to the study of the interlamellar strength and coating-substrate adhesion in cold-sprayed copper coating of aluminum, Accepted for publication in Surface and Coatings Technology in september 2004

CONFERENCES AVEC RECUEIL D'ARTICLES (* AVEC COMITE DE LECTURE)

BERTHE L., PEYRE P., BARTNICKI E., AUROUX E., BOLIS C., BOUSTIE M., **BARRADAS S.**, JEANDIN M., BARBEZAT G., DUMONT B., DESALOS Y., MELLALI M., Le Choc Laser : Un Nouveau Moyen d'Essai pour Tester l'Adhérence de Dépôts Minces, Proc. of "LASERAP'4", Les Hauts de Marquay, France, 1-5 Octobre 2001, A.B. Vannes et al. eds., C.N.R.S, 2(2001)81

***BARRADAS S.**, BORIT F., GUIPONT V., JEANDIN M., BOLIS C., BOUSTIE M., BERTHE L., Study of the Role of (Cu, Al) Intermetallics on Adhesion of Copper Plasma-Sprayed onto Aluminum using LAser Shock Adhesion Testing (LASAT), in: Int. Thermal Spray Conference "ITSC 2002", Essen (Germany), 4-6 march 2002, E. Lugsheider et al. eds., ASM Int., Materials Park, OH; U.S.A., p.592-597

BOLIS C., BOUSTIE M., BERTHE L., ARRIGONI M., **BARRARAS S.**, JEANDIN M., Développement du test d'adhésion par choc laser (LASAT), dans Matériaux Tours 2002, UTBM, ISBN n° 2-914279-08-6

BOLIS C., BERTHE L., BOUSTIE M., ARRIGONI M., JEANDIN M., **BARRADAS S.**, Amplification de la traction à l'interface lors d'un test d'adhérence par choc laser avec synchronisation des ondes, Mecamat 2003, Juin 2003, Proceedings du Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR 8107), p. 269-272

ARRIGONI M., BOUSTIE M., HE H.L., BOLIS C., BERTHE L., **BARRADAS S.**, JEANDIN M., Optimisation du test d'adhérence par choc laser (LASAT) par la méthode de désadaptation d'impédance, 5th HDP - High Dynamic Pressure, Saint-Malo (France), 2003, volume 2, Juin 2003, p177-186

***ARRIGONI M., BOUSTIE M., HE H.L., BOLIS C., BERTHE L., **BARRADAS S.**, JEANDIN M., Benefits of the impedance mismatch technique for LAser Shock Adhesion Test (LASAT), Proc. of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Portland (Oregon, USA), july 20-25 2003, Ed. M.D. Furnish, YM. Gupta, J.W. Forbes, p. 1369-1372

***BOLIS C., BERTHE L., BOUSTIE M., ARRIGONI M., HE H.L., JEANDIN M., **BARRADAS S.**, Visar Pull-back signals as a diagnostics for the laser adherence test applied to Copper coating on Aluminium substrate, Proc. of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Portland (Oregon, USA), july 20-25 2003, Ed. M.D. Furnish, YM. Gupta, J.W. Forbes, p. 1373-1376

*****JEANDIN M., **BARRADAS S.**, ARRIGONI M., BOUSTIE M., BOLIS C., BERTHE L., Thermal Spray and Lasers, Invited publication to Proc. of the "2nd International Conference on Materials Processing for Properties and Performance (MP3)", Yokohama, Japan, 8-13 october 2003, K. Komeya et al. eds, The Materials Research Society of Japan Pub., Tokyo (Japan), 2003, p.527-547

*****BOUSTIE M., ARRIGONI M., HE H.L., JEANDIN M., **BARRADAS S.**, BERTHE L., BOLIS C., Advances in the LAser Shock Adherence Test (LASAT) Applied to Copper Plasma Sprayed Coatings on Aluminum Substrate, Proc. of the "17th Int. Conf. on Surface Modification Technologies", Hyderabad, India, 3-6 november, 2003, T.S. Sudarshan et al. eds., 5 p.

GUIPONT V., **BARRADAS S.**, JEANDIN M., ARRIGONI M., BOUSTIE M., BOLIS C., Caractérisation de l'Adhérence de Dépôts Projetés par Choc Laser LASAT (LAser Shock Adhesion Test), dans Proc. of "Premières Rencontres Internationales sur la Projection Thermique", Lille, France, 4-5 Décembre, 2003, L. Pawlowski et al. eds., Lille (France), p. 116.

*****DUCOS M., BOSSUAT B., WALASZEK H., **BARRADAS S.**, JEANDIN M., ARRIGONI M., BOUSTIE M., BOLIS C., BERTHE L., Non destructive adhesion testing of plasma-sprayed coatings using ultrasounds and laser shocks, in : Thermal spray solutions: advances in technology and application, ITSC 2004, Osaka (Japan), may 2004, 6 p.

*BOUSTIE M., ARRIGONI M., JEROME J., BERTHE L., BOLIS C., JEANDIN M., **BARRADAS S.**, The flier LASer Adhesion Test (F-LASAT) as an extension of the LASAT test for coating/substrate systems thickness above the millimetric range, in: Surface Modifications Technologies 18, Dijon (France), october 2004, to be published, 7p.

CONFERENCES SANS RECUEIL D'ARTICLES

BARRADAS S., ARRIGONI M., BOLIS C., BOUSTIE M., BERTHE L., JEANDIN M., Etude par choc laser de l'influence d'intermétalliques (Cu, Al) sur l'adhérence de cuivre projeté plasma sur aluminium - Projet LASAT (LAser Shock Adhesion Test), Affiche présentée au "25ème Colloque INSTN: "Surfaces-Interfaces-Rupture", Saclay (France), 25-27 Juin 2002

BARRADAS S., MOLINS R., JEANDIN M., ARRIGONI M., BOUSTIE M., BOLIS C., BERTHE L., DUCOS M., Application of laser shock adhesion testing (LASAT) to the study of the interlamellar strength and coating-substrate adhesion in cold-sprayed copper coating of aluminum, Oral communication in: European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2003), Lausanne (Switzerland), 1-5 september, 2003

ARRIGONI M., BOUSTIE M., BRACCINI M., DUPEUX M., **BARRADAS S.**, JEANDIN M., BOLIS C., BERTHE L., Comparaison des seuils et énergies d'adhérence obtenus par différents essais sur des revêtements de cuivre projetés par plasma sur substrat d'aluminium, Affiche présentée aux "Premières Journées de la Fédération Française des Matériaux", Limoges (France), 26-28 Octobre 2004

RESUME

La réalisation de revêtements projetés de haute qualité passe par une bonne cohésion du dépôt et une adhérence élevée des revêtements sur leur substrat. Du fait de leur mode d'élaboration, les microstructures des interfaces dépôt/substrat et particule/particule obtenues par projection thermique sont complexes et les propriétés en dépendant hétérogènes. Afin d'optimiser l'adhérence des revêtements, il est nécessaire d'établir des relations entre microstructure et résistance de ces interfaces. C'est l'objet de cette étude.
Le système modèle cuivre projeté sur aluminium a été retenu non seulement pour son fort potentiel industriel mais également pour la grande réactivité métallurgique du couple (Al, Cu). Des interfaces présentant des propriétés métallurgiques variées ont ainsi pu être obtenues, en jouant sur les procédés et conditions de projection. Ces interfaces ont été analysées à des échelles fines. Des caractérisations quantitatives des propriétés métallurgiques et morphologiques de ces interfaces ont aussi été réalisées.
Un essai d'adhérence original, utilisant le phénomène de choc laser, a été développé pour déterminer l'adhérence de revêtements épais (quelques centaines de microns) correspondant à ces interfaces. L'essai LASAT (pour LASer Adhérence Test) s'est avéré particulièrement sensible aux propriétés des interfaces et approprié à leur étude locale.
L'association des analyses fines et quantitatives des interfaces avec l'évaluation de leur résistance par l'essai de choc laser a permis d'identifier les principaux mécanismes d'adhérence responsables de la bonne tenue des revêtements de Cu sur Al et/ou des particules de Cu sur celles déjà déposées, dans le cas de projections plasma, HVOF et cold spray. L'influence de la propreté et de la morphologie des interfaces sur l'adhérence des dépôts projetés a été, en particulier, étudiée.
Enfin, des outils de simulation ont permis de reproduire les phénomènes intervenant aux interfaces obtenues par projection thermique et ainsi de préciser les modes de formation des liaisons interfaciales.

MOTS-CLES : Adhérence, Diffusion, LASAT, Laser, Choc laser, Projection plasma, Cold Spray, HVOF, PROTAL, Cu/Al, Intermétalliques.

&

ABSTRACT

Due to their processing, coating /substrate and particle/particle interfaces achieved by thermal spraying are rather intricate. To optimize coating adhesion, relationships between interface microstructure and resistance had to be established. For this purpose, the model system of Cu sprayed onto Al was selected for its high metallurgical reactivity. An original test, namely LASAT (LAser Shock Adhesion Test), was developed to determine the adhesion of coatings (of a few hundreds of microns in thickness typically). This test was shown to be particularly sensitive to interface properties and suitable for their local study. Quantitative and thorough interface analyses combined to adhesion test results led to the identification of the main adhesion mechanisms for plasma spray, HVOF and cold spray. The influence of interface cleanliness and morphology was especially studied. Simulations allowed the study of interfacial bonding by reproducing the phenomena occurring at sprayed interfaces.

KEYWORDS : Adhesion, Diffusion, LASAT, Laser, Laser shock, Plasma spray, Cold Spray, HVOF, PROTAL, Cu/Al, Intermetallics.