



**HAL**  
open science

# **Influence de la microstructure sur les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L réalisés par projection dynamique par gaz froid "cold spray"**

Raphaël Maestracci

## **► To cite this version:**

Raphaël Maestracci. Influence de la microstructure sur les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L réalisés par projection dynamique par gaz froid "cold spray". Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. ⟨NNT : 2016PSLEM017⟩. ⟨tel-01561419⟩

**HAL Id: tel-01561419**

**<https://pastel.hal.science/tel-01561419v1>**

Submitted on 12 Jul 2017

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.



HAL Authorization

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Influence de la microstructure sur les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L réalisés par projection dynamique par gaz froid « cold spray »

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

**Spécialité** : Sciences et Génie de matériaux

## Composition du jury :

M. Michel VARDELLE, Professeur  
Université de Limoges  
Président

M. Joël ALEXIS, Professeur  
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes  
Rapporteur

M. Hanlin LIAO, Professeur  
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard - LERMPS  
Rapporteur

M. Jean-François COULON, Enseignant-chercheur HDR  
ECAM Rennes – Louis de Broglie  
Membre du jury

M. Christian GRENTE, Ingénieur  
Renault  
Membre du jury

M. Philippe KAPSA, Professeur  
Ecole Centrale de Lyon - LTDS  
Membre du jury

M. Igor MOVCHAN, Ingénieur  
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne - LTDS  
Membre du jury

M. Michel JEANDIN, Directeur de Recherche  
MINES ParisTech - Cdm  
Directeur de thèse

M. Jean-Marie MALHAIRE, Enseignant-chercheur  
ECAM Rennes - Louis de Broglie  
Membre invité

Soutenue par **Raphaël MAESTRACCI**

**le 6 avril 2016**

Dirigée par **Michel Jeandin**



# Remerciements

---



## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	9
----------------------------	---

### CHAPITRE I

#### ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>18</b>
<b>2. TECHNIQUE DE PROJECTION PAR COLD SPRAY .....</b>	<b>18</b>
2.1. Situation du cold spray dans la projection thermique .....	18
2.2. Préparation de surface .....	19
2.3. Description du fonctionnement.....	20
2.4. Influence des paramètres .....	21
<b>3. MICROSTRUCTURE COLD SPRAY .....</b>	<b>21</b>
3.1. Déformation des particules .....	21
3.2. Construction et microstructure caractéristique d'un revêtement .....	21
3.3. Porosité.....	22
3.4. Modes d'élaboration de composites .....	23
<b>4. INTERFACES ET PROPRIETES .....</b>	<b>24</b>
4.1. Formation des interfaces en cold spray .....	24
4.1.1. Définition .....	24
4.1.2. Mécanismes aux interfaces.....	24
4.2. Caractérisations mécaniques.....	28
4.2.1. Mesure de dureté.....	28
4.2.2. Essai de traction.....	29
4.2.3. Mesure d'adhérence des revêtements.....	30
4.3. Propriétés tribologiques.....	31
4.3.1. Etudes tribologiques de revêtements cold spray.....	31
4.3.2. Endommagement sous impacts répétés .....	32
<b>5. CONCLUSION ET ORIENTATION DE LA THESE.....</b>	<b>32</b>

### CHAPITRE II

#### MATERIAUX ET PROCEDES EXPERIMENTAUX

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>38</b>
<b>2. PROJECTION DYNAMIQUE PAR COLD SPRAY .....</b>	<b>38</b>
<b>3. MATERIAUX ETUDIES.....</b>	<b>39</b>
3.1. Substrat.....	39
3.2. Etude des poudres.....	40
3.2.1. Composition.....	40
3.2.2. Etude de la granulométrie .....	40
3.2.3. Coulabilité.....	43
<b>4. MOYENS DE CARACTERISATION .....</b>	<b>43</b>
4.1. Etude de la microstructure .....	43

4.1.1. Préparation des échantillons pour observations microscopiques .....	43
4.1.2. Microscopie optique.....	44
4.1.3. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	44
4.1.4. Microscopie électronique en transmission.....	44
4.2. Analyse chimique.....	45
4.2.1. Etude de la composition par analyse d'images .....	45
4.2.2. Etude de la composition par spectroscopie d'émission plasma (ICP-AES).....	47
4.2.3. Microsonde de Castaing.....	47
4.2.4. Diffraction des rayons X .....	48
4.3. Essais mécaniques.....	49
4.3.1. Essais de dureté macroscopique et nanoindentation .....	49
4.3.2. Essai de traction.....	49
4.3.3. Essai d'adhérence par plots collés.....	51
4.3.4. Essais d'usure par impact-glissement .....	52
4.3.5. Caractérisation de l'usure par profilométrie 3D .....	54

## CHAPITRE III

### ELABORATION D'UNE MICROSTRUCTURE COLD SPRAY

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>60</b>
<b>2. CONDITIONS DE PROJECTION .....</b>	<b>60</b>
2.1. Paramètres de projection.....	60
2.2. Discussion.....	61
<b>3. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES POUDRES .....</b>	<b>62</b>
3.1. Structure générale des poudres.....	62
3.2. Répartition des éléments dans les particules de poudre de 316L.....	63
3.3. Structure cristallographique de la poudre de 316L.....	66
3.4. Synthèse.....	68
<b>4. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES REVÊTEMENTS.....</b>	<b>69</b>
4.1. Revêtements de 316L.....	69
4.1.1. Microstructure.....	69
4.1.2. Analyse structurale microscopique et cristallographie .....	72
4.1.3. Interfaces interparticulaires dans le revêtement .....	79
4.2. Revêtements composites.....	84
4.2.1. Morphologie des revêtements composites.....	84
4.2.2. Porosité .....	87
4.2.3. Analyse de la teneur en éléments d'addition des revêtements composites .....	88
4.2.4. Discussion sur la composition et la porosité .....	90
4.2.5. Modélisation et simulation du rendement.....	91
<b>5. ETUDE DE L'INTERFACE DEPOT-SUBSTRAT .....</b>	<b>96</b>
5.1. Microstructures de l'interface .....	96
5.2. Etude de l'adhérence par plots collés.....	97
5.2.1. Résultats expérimentaux .....	97
5.2.2. Analyse des faciès de rupture .....	98
5.2.3. Synthèse .....	100
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>100</b>

## CHAPITRE IV

### COHESION D'UNE MICROSTRUCTURE COLD SPRAY

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>106</b>
<b>2. COMPORTEMENT MECANIQUE SOUS SOLLICITATION QUASI STATIQUE</b> .....	<b>106</b>
2.1. Etude de dureté .....	106
2.1.1. Dureté de la poudre.....	106
2.1.2. Dureté des revêtements .....	107
2.1.3. Discussion sur la dureté .....	109
2.2. Sollicitation des revêtements par essai de traction.....	111
2.2.1. Présentation des résultats .....	112
2.2.2. Comportement du revêtement 316L.....	115
2.2.3. Comportement du revêtement composite acier-cuivre .....	115
2.2.4. Comportement du revêtement composite acier-cuivre-Tribaloy700 .....	117
2.2.5. Synthèse .....	118
2.3. Discussion .....	119
<b>3. COMPORTEMENT MECANIQUE SOUS SOLLICITATION DYNAMIQUE PAR IMPACT-GLISSEMENT</b> .....	<b>120</b>
3.1. Approche phénoménologique .....	120
3.1.1. Formation des débris.....	120
3.1.2. Déformation plastique .....	122
3.2. Comportement en usure .....	124
3.2.1. Définition du critère d'usure .....	124
3.2.2. Cas de revêtements en acier .....	125
3.2.3. Cas de revêtements composites .....	127
3.2.4. Synthèse .....	131
3.3. Mécanismes d'usure .....	131
3.3.1. Cas du revêtement en acier .....	133
3.3.2. Cas de revêtements composites .....	141
3.4. Discussion.....	149
<b>4. CONCLUSION</b> .....	<b>151</b>

## CHAPITRE V

### APPLICATION INDUSTRIELLE

<b>1. CONTEXTE DE L'ETUDE</b> .....	
<b>2. CONSTRUCTION DU CAHIER DES CHARGES</b> .....	
2.1. Température des essais d'usure.....	
2.2. Efforts appliqués sur pièces en fonctionnement .....	
2.3. Enjeux.....	
<b>3. ESSAIS SUR ECHANTILLONS REPRESENTATIFS</b> .....	
3.1. Définition de la zone d'accueil.....	
3.2. Premiers essais sur cylindres .....	
3.3. Essais sur plaques.....	
<b>4. ESSAIS DE VALIDATION D'UN PROTOTYPE SUR BANC D'ESSAI MOTEUR</b> .....	
<b>5. CONCLUSION</b> .....	

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>165</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>173</b>
<b>PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES .....</b>	<b>183</b>

# Introduction générale

---



Le domaine de l'automobile cherche continuellement de meilleures performances pour les véhicules et, depuis plusieurs années, les constructeurs sont soumis à des normes environnementales visant à réduire les émissions de polluants et de gaz à effet de serre. La cible principale est la réduction d'émission de CO<sub>2</sub>. Elle peut être maîtrisée via différentes solutions techniques dont l'allègement des véhicules, au même titre que la réduction de frottements ou l'augmentation de la pression et la température dans la chambre de combustion des moteurs thermiques. Ces contraintes techniques nouvelles sont autant de défis à relever dans le domaine des matériaux. Les pièces les plus volumineuses constituant le moteur, comme la culasse ou le carter-cylindre, sont actuellement des pièces de fonderie constituées à base d'un métal léger : l'aluminium.

Lorsque le moteur est en fonctionnement, certaines parties sont soumises localement à des contraintes mécaniques, comme des frottements et des chocs, mais aussi chimiques et thermiques. Les alliages d'aluminium bruts de fonderie, bien que renforcés par des éléments d'alliage, ne peuvent offrir les performances nécessaires pour faire face aux sollicitations subies par toutes les surfaces fonctionnelles. L'amélioration des propriétés peut être atteinte de plusieurs manières comme par le traitement de surface mécanique, thermique et chimique, ou encore par revêtements par voie humide ou sèche dont font notamment partie les revêtements par projection thermique.

Les progrès technologiques dans le domaine de la projection thermique depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle ont permis d'aboutir aux techniques de projection aujourd'hui classiques par flamme, arc électrique ou plasma fréquemment utilisées. Parmi elles, un procédé récemment développé semble très prometteur : le cold spray. Son fonctionnement repose sur la projection de poudres à des vitesses supersoniques sur un substrat. On crée ainsi un revêtement par déformation plastique des particules à l'impact. Il se différencie des autres procédés de projection thermique par la conservation de l'état solide des particules à la projection. Bien qu'encore assez peu appliqué de manière industrielle, hormis dans le domaine du rechargement de pièces aéronautiques et le militaire, le cold spray suscite l'intérêt dans de nombreux autres domaines. En effet, son utilisation est simple et rapide, la préparation préalable des substrats est minimale voire facultative et les géométries des surfaces revêtues ainsi que les matériaux projetés peuvent être très variés. De plus, il produit des revêtements de haute densité, avec peu d'impuretés et d'oxydes tout en étant respectueux de l'environnement contrairement aux procédés par voie chimique.

Les revêtements cold spray se distinguent des matériaux massifs ou même de ceux issus de la métallurgie des poudres classique par leur microstructure particulière et nouvelle. Celle-ci dépend des caractéristiques des poudres projetées et présente de nombreuses interfaces qui sont de deux types : celles résultant des particules projetées en contact entre elles, responsables de la cohésion du revêtement, et celles résultant des particules en contact avec le substrat, responsables de l'adhérence. Ces interfaces sont des particularités de la microstructure cold spray qui suscitent des questions quant à leur influence sur les propriétés et la résistance d'un tel matériau.

Des études ciblées pour des couples de matériaux donnés sur certaines propriétés émergent depuis peu. Elles comparent notamment les revêtements élaborés par cold spray à ceux obtenus par d'autres procédés comme, entre autres, la projection par plasma, l'HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) ou aux matériaux frittés. Elles comparent aussi souvent l'influence de différents post-traitements, souvent des recuits, sur la microstructure et les propriétés mais peu sur le revêtement brut de fabrication. Le comportement de la microstructure des revêtements cold spray et le rôle des interfaces demeurent méconnus. Les travaux de cette thèse consistent à créer un revêtement élaboré par cold spray à base d'acier inoxydable 316L permettant de faire supporter les contraintes thermomécaniques du moteur à des surfaces en alliage d'aluminium. Les interfaces étant la faiblesse potentielle d'un tel matériau, l'objectif scientifique est la compréhension de leur formation et de leur influence sur les propriétés du matériau créé.

Une étude approfondie de la microstructure du 316L sera menée depuis son état d'origine sous forme de poudre, jusqu'à un état transformé sous sollicitations, en passant par son état sous forme de revêtement élaboré par cold spray. La compréhension de l'évolution de sa structure et de son comportement sous diverses sollicitations est essentielle afin de mieux appréhender, par la suite, le comportement de composites à base de 316L dont le but est d'atteindre de hautes performances.

Il est prévu pour cela de jouer sur l'ajout de particules de différentes duretés. Du cuivre, plus ductile, doit permettre d'améliorer la microstructure par détente des contraintes et d'atteindre de fortes épaisseurs de revêtement tout en augmentant la conduction thermique. Du Tribaloy 700 (l'alliage de nickel Ni700), plus dur, doit améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques. Il faudra alors, dans un premier temps, déterminer la place qu'occupent ces éléments d'addition dans la microstructure des revêtements en tenant compte des nouvelles interfaces créées. Dans un deuxième temps, on étudiera leur rôle sur les propriétés des composites.

Finalement, l'observation de la réponse des revêtements élaborés par cold spray à des sollicitations quasi statiques et dynamiques par une approche microstructurale permettra d'appréhender les propriétés et les phénomènes de dégradation d'un tel matériau pour en déterminer les mécanismes d'endommagement. Les résultats apporteront, par la suite, les premiers éléments quant à l'évolution possible de la composition des revêtements pour une adaptation optimale aux contraintes d'une pièce en service.

Le travail de thèse est structuré en cinq parties.

Le premier chapitre fournit des éléments bibliographiques utiles à la compréhension des domaines abordés dans la thèse sur les revêtements élaborés par cold spray.

Le deuxième chapitre présente les matériaux, la technique de projection par cold spray avec l'élaboration de revêtements, et détaille la démarche suivie pour l'étude, les outils d'observation et les moyens de caractérisation.

Pour comprendre la formation et la structure des interfaces, le troisième chapitre aborde dans le détail la microstructure, sa création et son lien avec la poudre projetée. La microstructure de la poudre d'acier y est comparée à celle des revêtements grâce à des techniques comme la diffraction de rayons X, la microsonde de Castaing, la diffraction d'électrons rétrodiffusés. L'analyse de la microstructure des revêtements est réalisée à plusieurs échelles utilisant jusqu'au microscope électronique en transmission pour atteindre des détails à très haute résolution, à l'échelle du nanomètre, des interfaces particule/particule. La porosité, partie intégrante du matériau, sera abordée avant de passer à l'étude de revêtements composites. Ces derniers sont élaborés à partir de mélanges de poudres de 316L avec différentes proportions de Cu plus mou et Ni700 plus dur. S'en suivra une discussion sur l'influence des éléments d'ajout sur la microstructure des revêtements. Elle sera alimentée par une modélisation du rebond des particules en fonction de leur dureté en vue de simuler une composition de revêtement à partir de mélanges de poudres. Enfin l'interface particule/substrat sera caractérisée par des essais d'adhérence par plot collés.

Le quatrième chapitre met au jour les propriétés de ces revêtements cold spray à base d'acier inoxydable 316L par l'intermédiaire de sollicitations macroscopiques afin de révéler les points faibles de la microstructure de tels matériaux. Une première partie traite des sollicitations quasi statiques avec des essais d'indentation et de traction. La seconde partie est orientée sur des essais dynamiques d'usure par impact-glisement. Des observations à l'échelle microscopique permettent de constater le rôle des interfaces et d'envisager les mécanismes d'endommagement dans les revêtements cold spray.

Un cinquième chapitre (confidentiel) est consacré à l'application industrielle sur une pièce précise. L'avancement du travail sur cette pièce et les questions industrielles rencontrées y sont présentés.

Une discussion enrichie des éléments soulignés précédemment oriente les perspectives d'application à la production en grande série.

Enfin, une discussion reprend l'ensemble des éléments de l'étude concluant sur l'influence de la microstructure cold spray et des interfaces sur ses propriétés thermomécaniques. Elle se termine par une ouverture sur des améliorations envisageables de la microstructure en fonction des éléments apportés par l'étude afin de mieux faire face aux phénomènes d'endommagement décrits.



# Chapitre I

---

## Éléments bibliographiques

---



<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>18</b>
<b>2. TECHNIQUE DE PROJECTION PAR COLD SPRAY .....</b>	<b>18</b>
2.1. Situation du cold spray dans la projection thermique .....	18
2.2. Préparation de surface .....	19
2.3. Description du fonctionnement.....	20
2.4. Influence des paramètres .....	21
<b>3. MICROSTRUCTURE COLD SPRAY .....</b>	<b>21</b>
3.1. Déformation des particules .....	21
3.2. Construction et microstructure caractéristique d'un revêtement .....	21
3.3. Porosité.....	22
3.4. Modes d'élaboration de composites .....	23
<b>4. INTERFACES ET PROPRIETES .....</b>	<b>24</b>
4.1. Formation des interfaces en cold spray .....	24
4.1.1. Définition .....	24
4.1.2. Mécanismes aux interfaces.....	24
4.1.2.1 Ancrage mécanique.....	25
4.1.2.2 Liaison métallurgique .....	25
4.1.2.3 Cisaillement adiabatique .....	27
4.1.2.4 Recristallisation dynamique.....	27
4.2. Caractérisations mécaniques.....	28
4.2.1. Mesure de dureté.....	28
4.2.2. Essai de traction.....	29
4.2.3. Mesure d'adhérence des revêtements.....	30
4.3. Propriétés tribologiques.....	31
4.3.1. Etudes tribologiques de revêtements cold spray.....	31
4.3.2. Endommagement sous impacts répétés .....	32
<b>5. CONCLUSION ET ORIENTATION DE LA THESE.....</b>	<b>32</b>

## 1. Introduction

Ce chapitre dresse un état de l'art non exhaustif de la technologie cold spray. Il y est détaillé le principe de fonctionnement du procédé de projection et les paramètres à considérer. On y présente la morphologie et les compositions usuelles des revêtements cold spray. On pointe ensuite la déformation des particules de poudre à l'impact et les phénomènes connus à ce jour aux interfaces pour former un revêtement en bonne cohésion. Enfin, une synthèse des méthodes de caractérisation mécanique est proposée ainsi que les principaux mécanismes d'endommagement connus en usure par impact-glissement.

## 2. Technique de projection par cold spray

Dans les années 1980, l'équipe de Papyrin à l'Institut de Mécanique Théorique et Appliquée de l'Académie des Sciences Russes de Novosibirsk fait une découverte imprévue dans le domaine de l'aérodynamique. Lors d'une étude dans l'aérospatiale sur l'influence de particules sur la structure d'un flux biphasé et leur interaction avec un corps, l'équipe observe un phénomène inattendu : les particules adhèrent à la surface du corps soumis au flux. C'est ainsi que l'on attribue à Papyrin la découverte du cold spray [PAP07].

### 2.1. Situation du cold spray dans la projection thermique

Les procédés de revêtement de surface par ajout de matière sont applicables par la voie humide comprenant les peintures, l'immersion en métal fondu, les dépôts chimiques ou électrolytiques, ou par la voie sèche qui englobe le rechargement par soudage, l'implantation ionique, la PVD (Physical Vapor Deposition), la CVD (Chemical Vapor Deposition) ou encore la projection thermique. C'est à cette dernière catégorie qu'appartient le procédé cold spray, au même titre que la projection par flamme, arc électrique, plasma, canon à détonation, HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), ...

La projection thermique permet de réaliser des dépôts principalement métalliques, variant de quelques microns jusqu'à plusieurs centimètres en partant d'un matériau initial sous forme de poudre micrométrique.

Dans le cas d'approvisionnement d'un matériau initial par poudre, la projection thermique joue sur deux phénomènes : la vitesse et la température des particules projetées. La Figure I.1 situe le cold spray par rapport aux autres procédés de projection thermique au regard de la vitesse des particules en fonction de la température du gaz porteur. Comparé aux autres procédés, le cold spray se situe dans :

- de hauts rendements de dépôts (>70%),
- de hautes densités de dépôts (>95%),
- une large gamme de vitesses des particules (entre 300 m/s et 1200 m/s),
- de faibles températures (<1000°C).

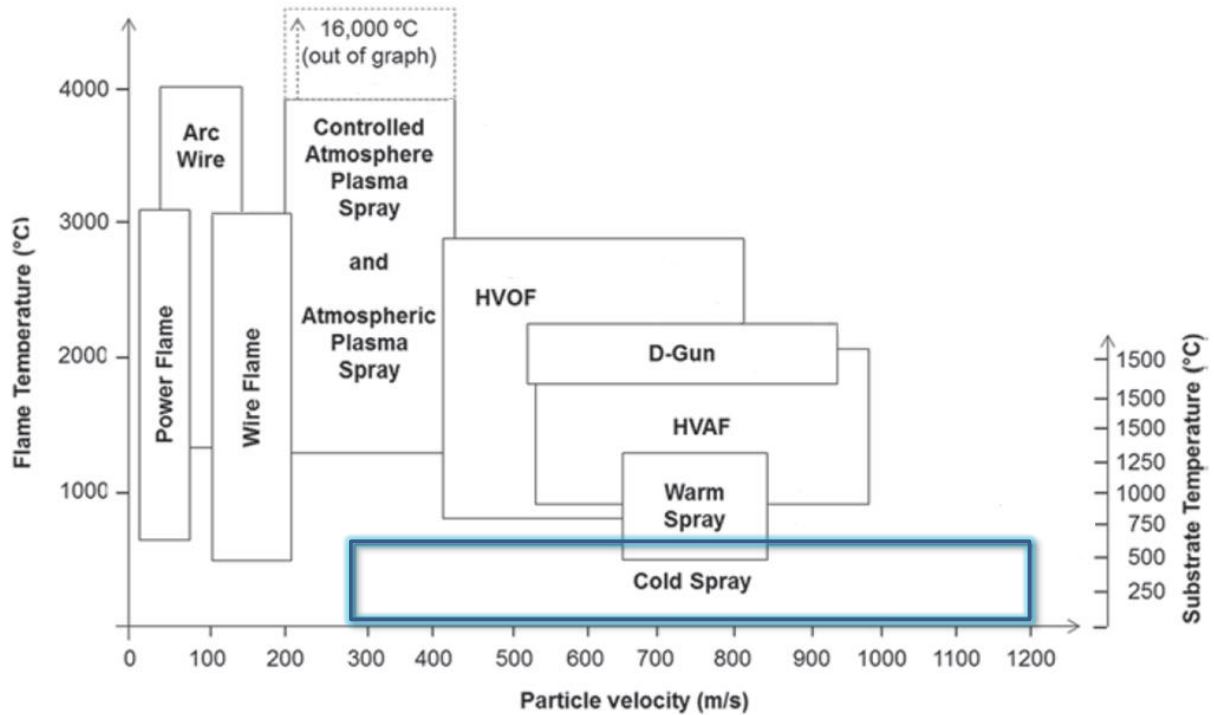


Figure I.1 : Situation du cold spray dans les procédés de projection thermique [VIL15]. D-Gun : Detonation Gun ; HVOF : High Velocity Oxy-Fuel ; HVAF : High Velocity Air Fuel.

La faible température du procédé n'entraîne pas la fusion des particules projetées qui restent à l'état solide. Cela présente de nombreux avantages comme éviter la formation:

- d'intermétalliques fragiles,
- d'oxydes,
- d'une zone affectée thermiquement génératrice de défauts liés à la température et empêche la projection sur des substrats métalliques sensibles voire des polymères.

Le domaine de l'ingénierie des surfaces faisant face à une variation des contraintes considérable selon les conditions de service des pièces en fonction et de la spécificité des applications, ces qualités placent les dépôts cold spray en bonne posture pour viser de hautes propriétés thermiques, mécaniques, chimiques ou tribologiques.

## 2.2. Préparation de surface

Les surfaces revêtues sont souvent préparées au préalable pour favoriser l'adhérence de la couche. La préparation de surface comprend :

- l'action de nettoyage, généralement le dégraissage à l'aide d'un solvant,
- l'activation de surface, par exemple par traitement par plasma,
- la structuration entraînant un changement de structure superficielle qui est généralement couplée avec une action d'activation de la pièce à revêtir. Celle-ci peut créer un motif de rugosité aléatoire comme par sablage, ou régulier comme avec un laser.

En cold spray, le sablage est la préparation la plus fréquente car simple à mettre en œuvre mais plusieurs auteurs rapportent qu'elle peut avoir un effet néfaste sur l'adhérence du revêtement. Hussain l'a constaté pour la projection de cuivre sur aluminium [HUS08], Yin pour du nickel sur de l'aluminium [YIN15], Marrocco pour du titane sur TA6V [MAR06] et Wu pour un composite aluminium et silicium sur acier [WU06]. Elle n'est pas systématique et le substrat est parfois laissé brut selon son état de surface initial. Dans notre étude, la surface du substrat est surfacée par fraisage puis nettoyée à l'éthanol pour dégraissage.

### 2.3. Description du fonctionnement

Le fonctionnement d'une projection cold spray est décrit par la Figure I.2. La tête du pistolet de projection est alimentée en poudre. Celle-ci est emportée par un gaz, préalablement chauffé et comprimé, vers une tuyère de type convergent-divergent dite de Laval afin d'être accélérée à des vitesses supersoniques (de 600 m/s à 1200 m/s) vers un substrat. Le gaz porteur (ou gaz principal) peut être de l'air, mais un gaz neutre est plus généralement employé pour éviter l'oxydation ainsi qu'augmenter la vitesse des particules. On utilise le plus souvent de l'azote mais aussi de l'hélium qui est un gaz plus léger et permet de conférer aux particules de poudre de plus grandes vitesses sans augmenter la pression du gaz porteur.

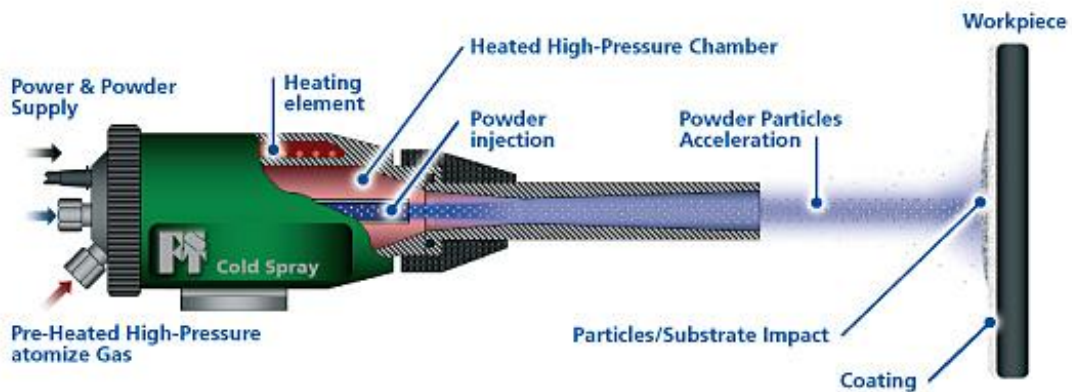


Figure I.2 : Schéma du principe de fonctionnement de la projection par cold spray [FLA].

Le procédé cold spray se fonde sur la transformation de l'énergie cinétique des particules en déformation plastique et en énergie thermique lors de son impact avec le substrat [VAN99]. Lorsqu'une particule projetée atteint une vitesse optimale dite vitesse critique, elle peut adhérer à la surface par des phénomènes complexes impliquant de grandes déformations et ainsi créer, par accumulation de couches successives, un revêtement. En deçà ou au-delà de cette vitesse critique, il y a rebond de la particule, ce qui peut conduire à l'érosion du substrat (Figure I.3). Schmidt et al. ont simulé numériquement cette plage de vitesse critique pour différents métaux [SCH06].

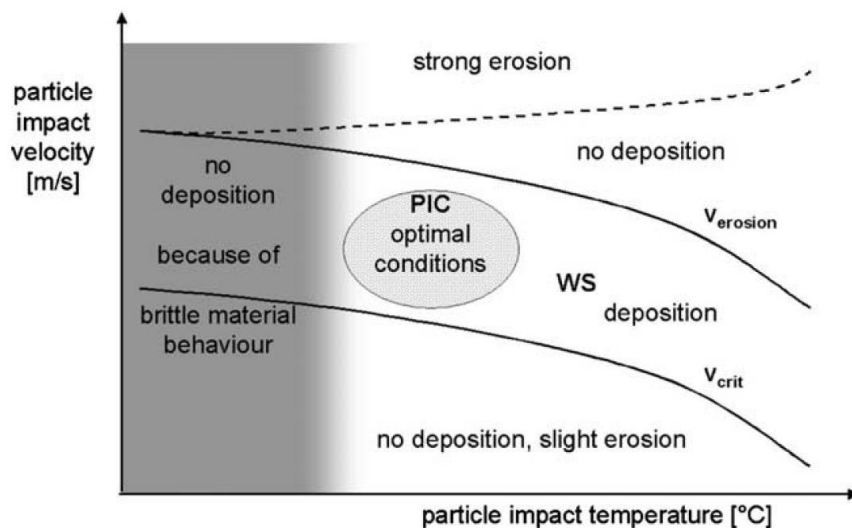


Figure I.3 : Schéma de la vitesse critique de particules projetées en cold spray [SCH06].

## 2.4. Influence des paramètres

L'adhérence d'une particule au substrat au moment de l'impact dépend de l'atteinte ou non d'une gamme de vitesses dites critiques. La vitesse des particules est donc un paramètre essentiel dans la projection par cold spray [ASS03]. De nombreux auteurs insistent sur son importance. Au-delà de l'adhérence ou de la non-adhérence de la particule au substrat dans cette plage de vitesses critiques, la vitesse influe sur la valeur de la force d'adhérence et la création d'un revêtement plus ou moins dense [CHR10]. Cette vitesse dépend directement des conditions de projection. On peut y intégrer:

- les paramètres de la machine (type de buse, distance de la buse au substrat, vitesse de déplacement, angle de projection),
- les caractéristiques du gaz porteur (nature, pression, température),
- les caractéristiques des particules (composition chimique, densité, taille, forme).

## 3. Microstructure cold spray

Lors de la projection, l'énergie cinétique des particules de poudre projetées se transforme et se dissipe sous différentes formes : énergie de déformation élastique, plastique et viscoplastique, écrasement et énergie thermique principalement. Cela entraîne des phénomènes visibles à l'échelle globale de la particule jusqu'à l'échelle locale de sa structure. Dans cette partie, on s'intéresse aux phénomènes macroscopiques de déformation des particules, à la nature des poudres ainsi qu'à la morphologie générale des revêtements.

### 3.1. Déformation des particules

Sous l'effet de l'impact, les particules de poudres arrivées à la surface du substrat subissent de fortes déformations plastiques et s'aplatissent en « splats ». La morphologie et la structure sont fonction de leurs caractéristiques (dureté, granulométrie, ...) et des conditions de projection. Yin et al. indiquent que la déformation des particules est influencée par la dureté du substrat ou plus précisément celle de la surface les recevant, celle-ci pouvant être une autre particule [YIN11]. Elle peut s'accompagner de la formation d'un jet de matière combinant l'effet de la température et de la pression à l'interface (Figure I.4).

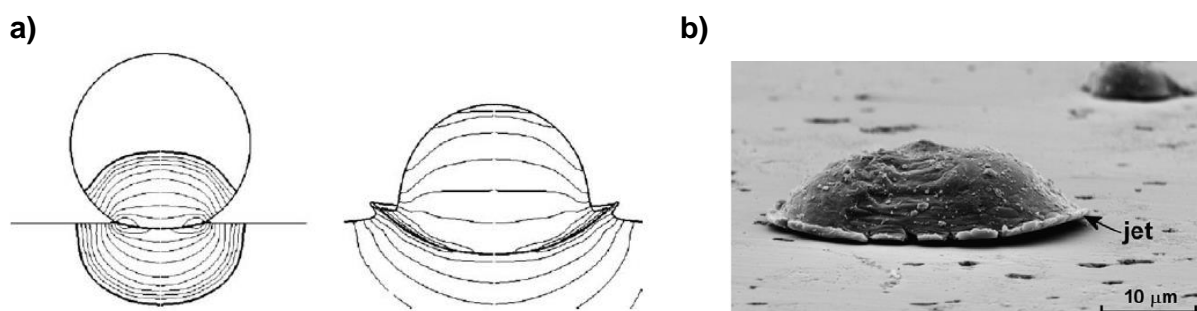


Figure I.4 : (a) Schéma de jet à l'interface [SCH06] et (b) image MEB du jet sur splat d'aluminium [KIN10].

### 3.2. Construction et microstructure caractéristique d'un revêtement

Un revêtement cold spray est composé généralement de l'empilement des splats sur un substrat dont les compositions peuvent être variées. Les poudres et les substrats les plus largement employés sont généralement métalliques. Les poudres sont composées de matériaux simples, légers et déformables comme l'aluminium, le cuivre, le nickel, l'acier ou le titane (voir Figure I.5).

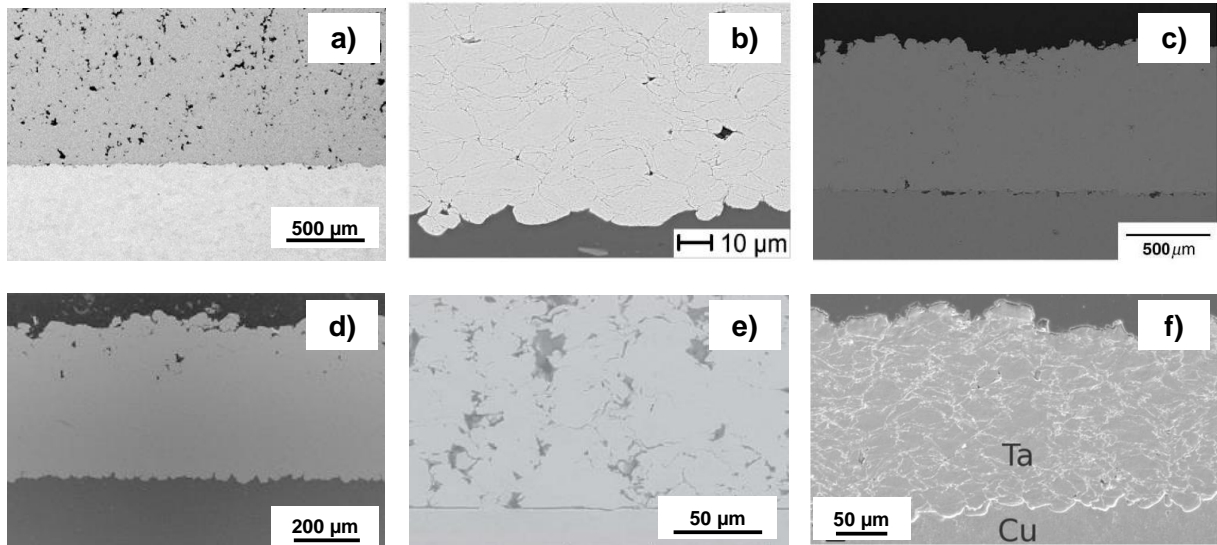


Figure I.5 : Vues MEB de coupes de revêtements cold spray : a) Al sur acier [WON11], b) Cu sur Al [ASS03], c) Ni sur acier [BAE10], d) 316L sur Al [VIL13], e) Ti sur Ti6Al4V [MAR06] et f) Ta sur Cu [DEL14].

La projection par cold spray est aussi applicable à des poudres plus atypiques et plus dures et touche désormais des métaux préalliés, des verres métalliques, mais également des céramiques. On voit également émerger des études de métallisation de substrat en polymère [GIR14] ou, plus délicat, de projection de poudres polymères.

### 3.3. Porosité

Bien que les matériaux créés en cold spray soient dits denses relativement aux autres procédés de projection thermique ou de métallurgie des poudres, il peut demeurer un certain taux de porosité. La porosité peut être désirée ou non selon les fonctionnalités attendues du revêtement. Le taux de porosité est influençable par les paramètres de projection et les propriétés de la poudre.

La densité des revêtements peut être améliorée par l'augmentation de la pression et de la température du gaz porteur ou par l'utilisation d'un gaz plus léger, par exemple l'hélium au lieu de l'azote [KLA14]. Moridi et al. ont montré, par exemple, que pour une même épaisseur de revêtement d'aluminium Al 6082, une seule passe de buse donnait un revêtement plus dense que si plusieurs passes étaient faites [MOR14].

Spencer et al. pointent l'effet de la granulométrie d'une poudre d'acier 316L sur la densité des revêtements [SPE11]. Ils détaillent que des particules de 20 µm mènent à un revêtement poreux tandis que des particules de 5 µm mènent à un matériau dense mais entraînent des problèmes de bouchage de buse. Un mélange équilibré de particules de différentes tailles est donc favorable à une bonne densité de revêtement sans pâtir de bouchage de buse et d'alimentation irrégulière en poudre.

La mesure précise de la porosité demeure un problème. Elle est usuellement réalisée par analyse d'images en 2D de coupes de revêtement. Dans ce cas, la préparation peut amplifier la valeur mesurée par arrachement de matière, ou la réduire par effet de beurrage [ROL10]. De plus, on peut se poser la question de la représentativité du résultat de l'analyse d'une image que l'on tente de pallier par la mesure sur un grand nombre de clichés. Pour pallier ces problèmes d'analyse 2D, une

analyse 3D par microtomographie est possible avec une résolution généralement située autour de  $1 \mu\text{m}^3$ .

Afin de réduire le taux de porosité, Koivuluoto propose la fabrication d'un matériau composite [KOI10]. Grâce à l'ajout de particules de renfort dures dans la matrice, le revêtement est densifié (Figure I.6).

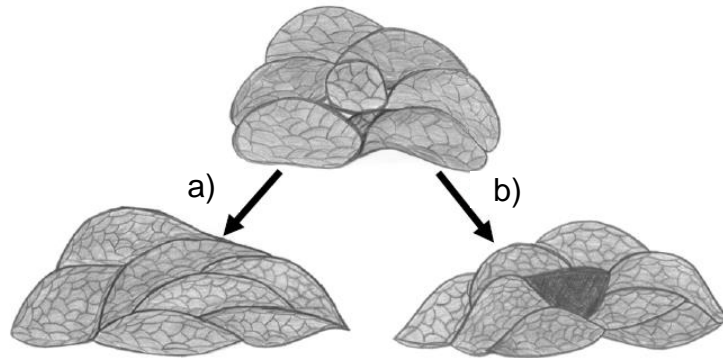


Figure I.6 : Densification d'un revêtement : a) par optimisation du couple poudre et paramètres de projection, b) par addition de particules plus dures [KOI10].

### 3.4. Modes d'élaboration de composites

Plusieurs approches sont envisagées pour créer des composites, soit en projetant un mélange de poudres, soit en modifiant les poudres et en projetant des poudres préallées (à l'état liquide ou solide par mécanosynthèse), ou des poudres enrobées (Figure I.7). Lors de la projection d'un mélange de poudres, si celles-ci ont des caractéristiques impliquant de trop grands écarts de vitesse critique, un système d'injection de poudre à des points distincts de la buse a été développé [SOV10]. Cela permet ainsi à chaque poudre d'être entraînée avec une vitesse adaptée selon son point d'entrée dans le flux gazeux dont la vitesse varie en fonction de sa position relative au conduit convergeant-divergeant de la buse.

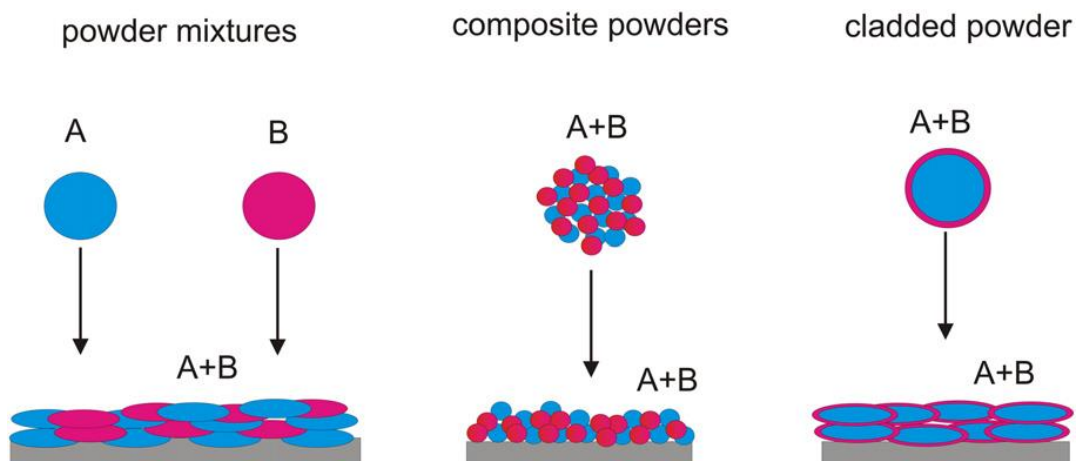


Figure I.7 : Différentes méthodes pour la réalisation de revêtements composites [GRI15].

Le recours à la projection de composites est pratique dans le cas où l'on souhaite réaliser un revêtement de matériaux durs tels que les oxydes ou les céramiques. Il devient notamment courant

de projeter des cermetes comme WC-Co [LIM02] ou alors de projeter un mélange de poudres céramiques et métalliques (Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn-SiC...) [TRI15].

Les revêtements composites nouvellement élaborés élargissent la gamme des microstructures et des propriétés permettant d'envisager de nouvelles applications. Ainsi peuvent naître des revêtements à haute performance aux compositions adaptées et nouvelles mais dont les propriétés intrinsèques restent à découvrir pour chaque nouvelle composition créée.

### 4. Interfaces et propriétés

La construction de revêtements denses et épais élaborés par cold spray repose sur l'empilement des splats donc sur la qualité de leurs liaisons. Cette partie traite des interfaces et des phénomènes menant à l'adhésion des splats puis des propriétés mécaniques communément observées sur les matériaux cold spray.

#### 4.1. Formation des interfaces en cold spray

La construction d'un revêtement allant de quelques microns à plusieurs centimètres à partir de poudres dont le diamètre moyen est généralement situé entre 1 µm et 50 µm implique la présence de nombreuses interfaces. La cohésion et les propriétés du revêtement en sont ainsi dépendantes.

##### 4.1.1. Définition

La définition générale d'une interface dit qu'il s'agit d'une surface de discontinuité formant une frontière commune à deux domaines aux propriétés différentes et unis par des rapports d'échanges et d'interactions réciproques.

Dans la suite de cette thèse, on distinguera deux types d'interfaces, celle responsable de l'adhérence du revêtement au substrat : l'interface particule/substrat, et celle responsable de la cohérence du revêtement : l'interface particule/particule.

L'interface peut être considérée à différentes échelles, du macroscopique au microscopique, afin de pouvoir constater la discontinuité et la décrire.

##### 4.1.2. Mécanismes aux interfaces

La microstructure en cold spray est souvent révélée par l'intermédiaire d'une attaque chimique permettant de mettre en évidence la déformation des particules en splats. Cette déformation est d'autant plus grande que l'on se rapproche des interfaces.

Les méthodes d'observation classiques ne permettent pas d'analyser tous les phénomènes aux interfaces responsables de l'adhérence des particules entre elles. On utilise alors des outils d'observation à très fine résolution comme le microscope électronique en transmission afin d'étudier d'autres mécanismes menant à la construction d'un revêtement élaboré par cold spray.

En cold spray, la température globale des particules de poudre étant inférieure à leur température de fusion, on attribue l'adhérence des particules au substrat, ou aux autres particules, à leur déformation plastique à l'impact. Cependant, les phénomènes menant à l'adhérence sont encore méconnus. Plusieurs mécanismes ont été identifiés dans les procédés qui regroupent des conditions de pression, de vitesses et de taux de déformations proches de celles du cold spray comme la compaction de poudre ou le soudage par explosion ou par onde de choc. Des similarités avec ces procédés, ainsi que des observations de microstructures issues de cold spray et de simulations numériques permettent d'assimiler des mécanismes dont les plus récurrents sont exposés dans la suite. Prümmer décrit notamment plusieurs types de mécanismes d'adhérence pour des échantillons réalisés en soudage par explosion comme le soudage adiabatique et le soudage par friction [PRU87].

Giraud présente dans sa thèse deux mécanismes de liaison, l'un est l'ancrage mécanique de particules d'aluminium dans un substrat de polymère PA6,6, et l'autre, la liaison métallurgique entre des particules de titane et un substrat en TA6V [GIR14].

#### 4.1.2.1 Ancrage mécanique

Grujicic et al. décrivent les effets mécaniques acteurs dans l'adhérence que sont la pression de contact, la création de jet de matière à l'impact et l'entrelacement de matière dans une forme d'enroulement [GRU03] (voir Figure I.8).

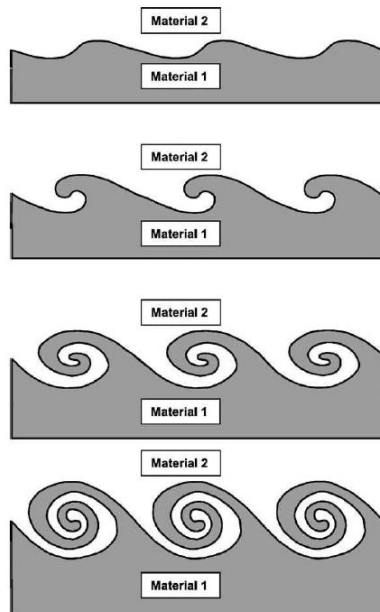


Figure I.8 : Formation de vortex à l'interface [GRU03].

#### 4.1.2.2 Liaison métallurgique

Lors de l'impact, une faible diffusion thermique et une température de fusion basse couplées avec la réactivité chimique avec l'atmosphère peuvent favoriser très localement (à l'échelle nanométrique) une fusion au contact. Elle est observée uniquement sous certaines conditions de projection et pour certains couples de matériaux. Une hypothèse attribue la formation du jet de matière à l'impact de certaines particules (voir Figure I.4) à un mouvement de matière à l'état liquide à l'interface impliquant une fusion partielle des matériaux présents dans le jet.

La liaison métallurgique provient du contact intime entre la surface de deux métaux et semble bénéfique à l'adhérence de particules d'aluminium [KIN08], de titane et de nickel ainsi qu'à l'adhérence des alliages Al-12Si, Al2319, Ti-6Al-4V, et NiCoCrAlTaY [LI07-2], par exemple.

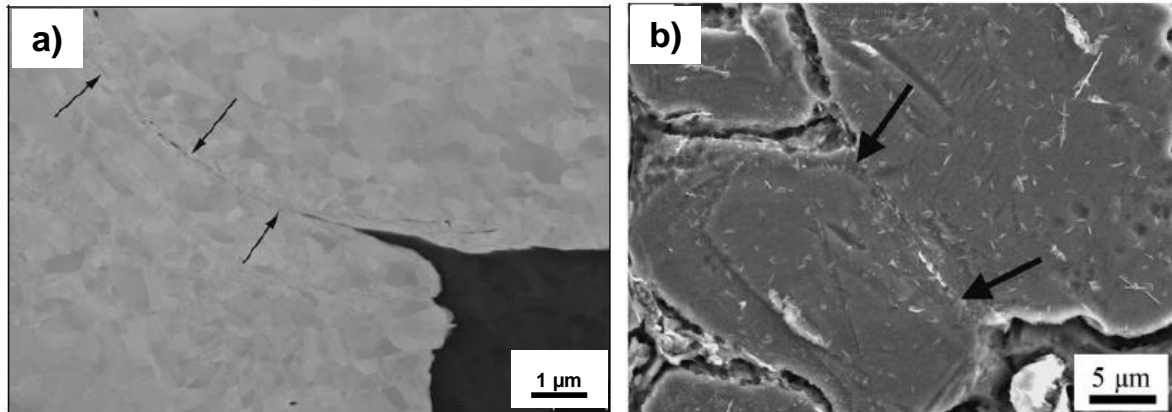


Figure I.9 : Images MEB (FESEM) de liaisons métallurgiques entre splats (a) de tantale [KOI10] et (b) de titane [LI07-2] (l'interface est indiquée par des flèches). Formation de vortex à l'interface [GRU03].

Guetta a montré dans sa thèse la formation de liaisons métallurgiques par diffusion d'atomes du splat de cuivre dans le substrat d'aluminium. Il y propose le processus de développement d'intermétalliques générés à l'interface selon la vitesse d'impact de la particule initiale entre 380 m/s et 480 m/s (voir Figure I.10).

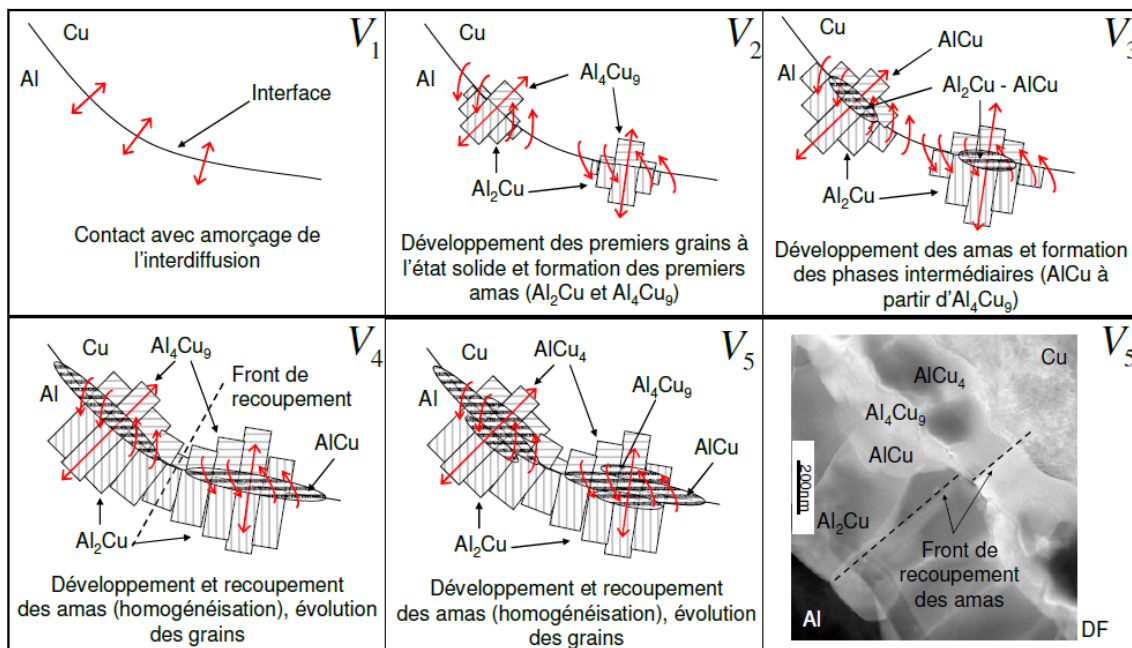


Figure I.10 : Schéma chronologique des phénomènes physico-chimiques à l'interface splat Cu - substrat Al pour des vitesses d'impact croissantes et image MET [GUE10].

Lorsque la liaison métallurgique n'implique pas de fusion de matière, elle rencontre alors le frein de la couche naturelle d'oxyde ou couche de passivation qui recouvre certains métaux. Le procédé cold spray, grâce aux grandes vitesses des particules à l'impact, fracture la couche d'oxyde des particules et du substrat selon la description de Yin et al. [YIN12]. Plusieurs études s'intéressent à l'influence de cette couche d'oxyde sur la déformation des particules [LI07-1], [KIM15], sur l'adhérence des particules [LI10], [FUK09], ainsi que sur les propriétés du revêtement [DES13].

Lors de l'absence de fusion et avec les fortes déformations plastiques et vitesses de déformation en jeu, d'autres mécanismes à fine échelle interviennent aux interfaces à l'état solide.

#### 4.1.2.3 Cisaillement adiabatique

Dans la projection par cold spray, une grande énergie cinétique est conférée aux particules de poudre qui entrent en collision avec le substrat. Au moment de l'impact, cette énergie est transformée. Elle se dissipe en déformation plastique et viscoplastique, en écrouissage, en adoucissement thermique ainsi qu'en énergie thermique due aux frottements. Assadi et al. rapportent que cette énergie à l'impact engendre de fortes déformations autour de 10%, à de grandes vitesses de déformation pouvant atteindre  $0,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  ainsi que des échauffement avoisinant les 109 K/s [ASS03]. Etant donné la rapidité des phénomènes à l'impact par rapport à la diffusivité thermique du matériau, on considère que les transferts thermiques n'ont pas toujours le temps de se produire. De forts champs de contraintes se développent d'autant plus que l'on se rapproche des interfaces entre splats où la déformation est la plus intense, ce qui contribue alors à l'apparition de deux effets opposés, un ramollissement (ou adoucissement) et un durcissement de la matière. Pour les hautes vitesses d'impact de particules, lorsque celles-ci ont une conduction thermique suffisamment lente et une taille suffisamment grande, l'effet d'un ramollissement par la forte énergie thermique générée prend le dessus et engendre des instabilités menant à la création de cisaillement adiabatique.

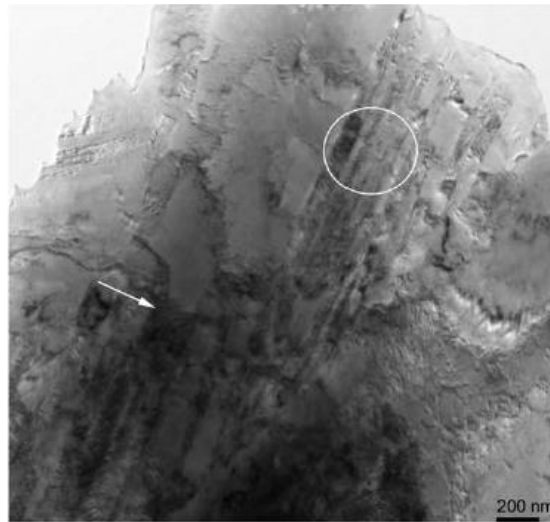


Figure I.11 : Image MET d'une microstructure cold spray de cuivre présentant des bandes de cisaillement (cercle) et une forte densité de dislocations (flèche) [KOI10].

#### 4.1.2.4 Recristallisation dynamique

Hines et al. décrivent un mécanisme de recristallisation dans du cuivre massif. Initialement cristallisé, le cuivre est soumis à de fortes vitesses de déformation, à l'instar d'impacts en cold spray, et débute sa recristallisation. Elle prend son origine lors de l'agglomération de dislocations dans la maille cristalline des cristaux de cuivre qui génère alors des sous-grains. La déformation continuant, ces sous-grains subissent également une rotation mécanique localisée au niveau de bandes de cisaillement adiabatiques [HIN98]. Cette même évolution de la microstructure est aussi constatée en cold spray aux interfaces entre splats de nickel [ZOU09] et d'aluminium [WAN11]. A partir de microbandes lamellaires de cisaillement adiabatique, des sous-grains allongés se recristallisent en petits grains par la formation de nombreuses dislocations enchevêtrées créant des murs de dislocation [WAN11].

Borchers et al. schématisent les étapes de recristallisation qu'ils proposent suite à l'étude de projection de cuivre (Figure I.12.c). Au début, le matériau présente des dislocations réparties uniformément générées entre autres par la déformation de l'impact (1). Ensuite, ces dislocations s'arrangent en cellules allongées (2). Puis, par effet de restauration dynamique se créent des sous-grains étirés à partir des frontières des cellules de dislocation (3). Sous l'effet de déformations et contraintes supplémentaires, Ces sous-grains vont se subdiviser à nouveau (4) en petits grains isotropes dans une microstructure recristallisée (5).

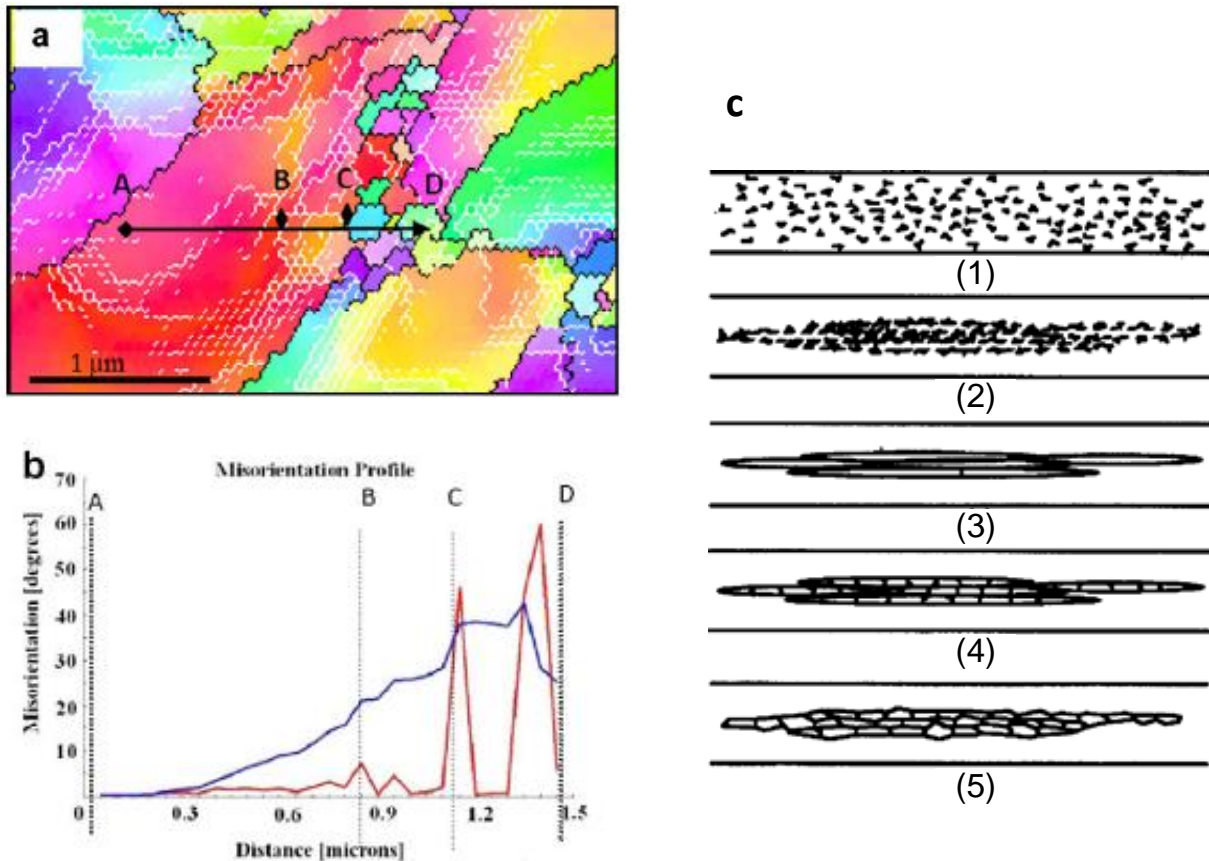


Figure I.12 : (a) Image EBSD de grains dans une microstructure cold spray de nickel avec (b) un profil de désorientation [ZOU09]. (c) Evolution de la microstructure durant la recristallisation dynamique de type rotationnelle [BOR03].

## 4.2. Caractérisations mécaniques

Les techniques classiques d'essais mécaniques peuvent être délicates à employer sur les revêtements élaborés par cold spray dont la microstructure est particulière. Il est alors souvent nécessaire d'adapter l'essai qui parfois mène à des résultats plutôt comparatifs qu'aux valeurs précises des caractéristiques mécaniques.

### 4.2.1. Mesure de dureté

L'essai de dureté Vickers est le plus largement répandu dans la mesure de dureté de revêtements réalisés par cold spray. Il est fondé sur la mesure de l'empreinte d'un pénétrateur laissée en surface du matériau sous une force donnée. Néanmoins, cet essai peut parfois être délicat d'utilisation dans le cas de revêtements poreux ou de revêtements composites et lorsqu'il y a une décohésion de splat pendant l'indentation biaisant la mesure.

La nanoindentation est aussi utilisée pour pallier les problèmes rencontrés en microdureté et atteindre plus localement la dureté des splats, voire leurs caractéristiques mécaniques. Olivier et Pharr expliquent la technique de détermination de la dureté à partir des courbes déplacement/contrainte de chargement/déchargement d'indentation à l'échelle nanoscopique à partir d'une pointe Berkovich [OLI92]. La courbe de décharge est liée à la dureté par la relation :

$$H = \frac{P_{max}}{A} = \frac{cP_{max}}{h_c^2}$$

avec H : la nanodureté de l'échantillon  
 $P_{max}$  : la charge maximale de l'indentation  
 A : l'aire de contact projetée de l'empreinte  
 C : constante caractéristique de la forme du pénétrateur  
 $h_c$  : la profondeur de l'indentation (polynôme d'ordre 8 tenant compte du défaut de pointe)

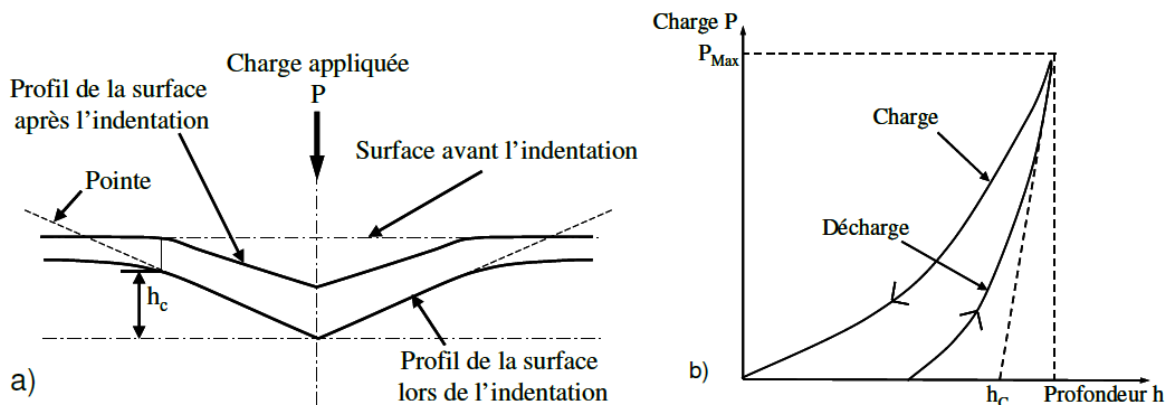


Figure I.13 : Schéma d'indentation et courbe de charge-décharge associée [OLI92]

#### 4.2.2. Essai de traction

Pour quantifier la résistance à la traction des revêtements voici les différents essais adaptés aux revêtements réalisés en cold spray :

- L'essai de traction sur éprouvette plate revêtue. Il a l'inconvénient de caractériser aussi le substrat et l'adhérence revêtement-substrat.
- L'essai de traction sur micro-éprouvette plate MFT (Micro-Flat Tensile test) [GAR06], [ALM14], [MEN11]. Une éprouvette de faible dimension est usinée dans l'épaisseur du revêtement et ne caractérise ainsi que ce dernier. Cet essai n'est pas standardisé et les dimensions de l'éprouvette sont variables d'une étude à l'autre.
- L'essai de traction sur micro-éprouvette cylindrique, identique à l'éprouvette plate mais avec une section circulaire facilitant le centrage et nécessitant cependant des revêtements plus épais pour l'usinage [ROL10].
- L'essai de micro-traction au Faisceau d'Ions Focalisés FIB in situ a récemment été développé par Ichikawa [ICH15]. Il réduit encore l'échelle de mesure pour caractériser l'adhérence entre deux splats cette fois. Il constate sur un échantillon de cuivre que la résistance mécanique est supérieure à celle du cuivre massif et que son comportement est fragile au lieu de ductile.
- L'essai de traction sur un revêtement tubulaire TCT (Tubular Coating Tensile test) [SCH06], [BIN11] et [WAT13]. Le revêtement est projeté sur deux tubes de même dimension maintenus en contact bout à bout, puis l'ensemble accroché par le revêtement est soumis à la traction suivant l'axe des cylindres.

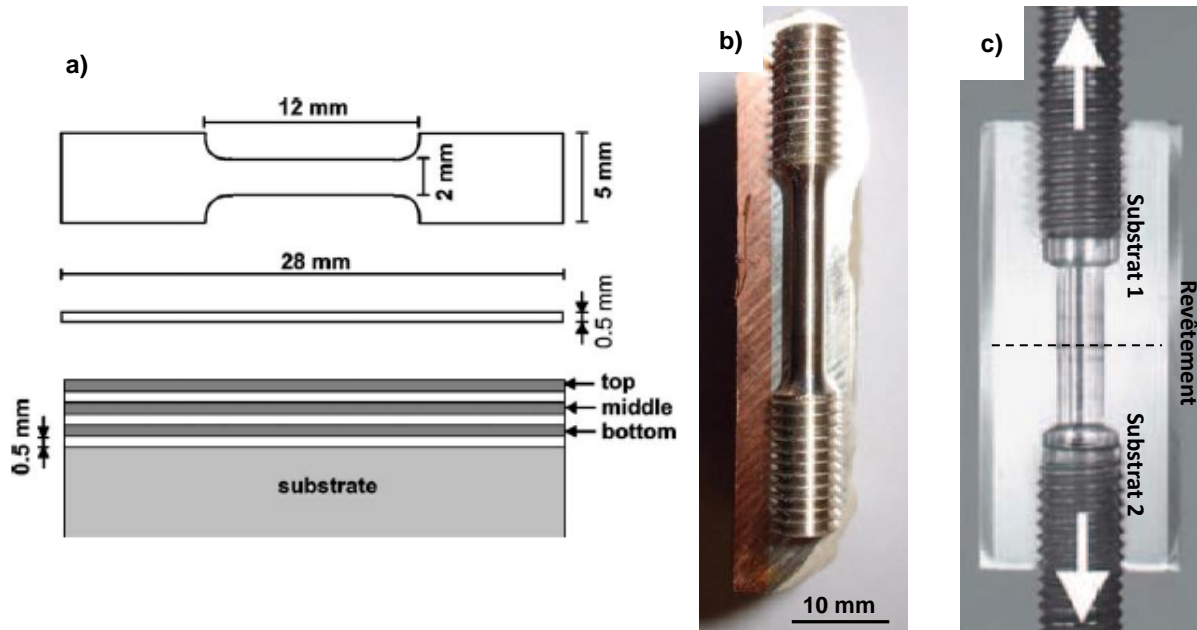


Figure I.14: Exemple d'éprouvettes de traction cold spray : a) plate [GAR06], b) cylindrique [ROL10] et c) tubulaire [SCH06].

#### 4.2.3. Mesure d'adhérence des revêtements

De nombreux essais permettent de mesurer l'adhérence et d'obtenir des résultats qualitatifs ou quantitatifs. En projection thermique, les plus communément utilisés sont fondés sur l'application d'une force de traction perpendiculaire à l'interface, ou de traction ou de compression parallèlement à l'interface pour entraîner la délamination du revêtement par l'intermédiaire du cisaillement engendré.

Voici une partie des essais existants pouvant être utilisés pour éprouver l'adhérence d'un revêtement élaboré par cold spray :

- l'essai de plots collés suivant la norme ASTM C633 [C633] est le plus fréquemment utilisé dans le domaine industriel car facile de mise en œuvre. Il consiste à coller des plots sur la face substrat et la face revêtement puis à effectuer un essai de traction sur le système jusqu'à rupture [MAR06] [WIN15] [HUS09] [IRI07]. Des essais dérivés de celui-ci permettent de s'affranchir de la colle projetant directement le revêtement sur le plot [HUA12], [SOV13].
- L'essai de flexion 3 ou 4 points met en traction ou en compression le revêtement [OGA08]. Il peut y avoir décohesion à l'interface revêtement substrat mais cet essai est plutôt qualitatif et utilisé à titre de comparaison.
- L'essai d'indentation à l'aide d'une pointe de type Vickers à l'interface mesure la force nécessaire à amorcer et propager une fissure [CHO89].
- L'essai de rayage consiste à indenter le revêtement avec une pointe de type Vickers en déplacement rectiligne avec une force normale croissante jusqu'à obtenir décohesion [CHA91].
- L'essai LASAT® (LASer Shock Adhesion Test) sollicite l'interface de manière dynamique par la génération d'une onde de choc à partir d'un tir laser en surface de l'échantillon qui va se propager à la manière d'une onde acoustique [BAR05]. Le décollement peut avoir lieu à l'interface avec le substrat auquel cas il est décelé par le bombé de la surface ou alors dans le revêtement servant ainsi d'essai d'écaillage [DES13].

- L'essai de pelage permet de localiser l'extrémité de la fissure et de mesurer l'effort nécessaire à son ouverture. L'essai de Sexsmith et al. a l'ambition de mesurer les variations de l'adhérence liée aux paramètres de projection et aux différentes passes [SEX94].

Le choix de l'essai peut être influencé par les dimensions du système caractérisé et le type de sollicitations auxquelles il doit faire face en condition d'utilisation. Il peut également dépendre de l'échelle considérée comme c'est le cas dans les études visant à mesurer l'adhérence d'un seul splat [CHR10] [DES13].

### 4.3. Propriétés tribologiques

#### 4.3.1. Etudes tribologiques de revêtements cold spray

La résistance à l'usure des matériaux fabriqués par cold spray est assez peu mentionnée dans la bibliographie. L'ouvrage récent sur le cold spray de Villafuerte [VIL15] fait un bref état de l'art sur la résistance à l'usure de revêtements cold spray. Il rapporte que les études traitent principalement du coefficient de frottement et de l'usure par glissement dont voici une sélection :

**Table 4.6** Selection of wear properties of cold-sprayed coatings

Author	Coating/substrate	Wear properties
[GUO15]	HPCS (Cu-8wt%Sn) +9.5/36.8/57.6 vol.% AlCuFeB on mild steel	Improved CoF with mixing quasicrystal particles to CuSn powder. Wear resistance improved with CuSn+9.5%QC compared with CuSn coating
[LI11]	Heat-treated (950°C, 5 h) HPCS Fe60Al40 on stainless steel	Higher abrasive wear resistance of heat-treated FeAl coating at room temperature and at elevated temperature compared with stainless steel
[PIT14]	Al amorphous/anocrystalline (Al-4.4Y-4.3Ni-0.9Co-0.35Sc (at.%) alloy coatings on Al6061	As-sprayed coatings had higher CoF value (0.55) compared to 0.38 for heat-treated coatings
[MEL13]	LPCS WC-12Co+Ni on low carbon steel	Comparable abrasive wear resistance of LPCS WC-based coating compared with HVOF and HPCS WC-based coatings
[SHO13]	C < s Al+10wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Stable friction coefficient behaviour and lower dry sliding wear of Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coating compared to Al coating
[GUO09]	Tin-bronze/Tin and tin-bronze/quasicrystal (AlCuFeB) composite coatings	Composite coatings present lower friction coefficient than the pure bronze coating. This can be attributed to the higher hardness of the composite coatings
[SHO15]	Cold-sprayed Al, Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coating on mild steel substrate	Dry sliding friction of sapphire against cold-sprayed Al-22 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coating was lower and more stable than the cold-sprayed pure Al

COF coefficient of friction, LPCS low-pressure cold spray HPCS high-pressure cold spray, HVOF high-velocity oxygen fuel, WC tungsten carbide

Tableau I.1 : Sélection de propriétés d'usure de revêtements cold spray [VIL15].

L'addition d'éléments dans les revêtements permet souvent d'améliorer la résistance à l'usure des matériaux purs. Ainsi, au regard du coefficient de frottement lors d'usure par glissement, les matériaux composites offrent une meilleure performance tribologique.

### 4.3.2. Endommagement sous impacts répétés

Plusieurs études ont été réalisées sur un appareil de marquage capable de générer des impacts répétés à énergie contrôlée à l'aide d'un micropercuter sur matériaux massifs [SEK00] et matériau revêtu par PVD [GAC97] et [LAM10]. Dans sa thèse, Sekkal [SEK00] aborde le phénomène de « TTS », Transformation Tribologique Superficielle, ayant lieu sur des surfaces de matériaux massifs d'alliages de titane T40 et Ti6Al4V ou d'acier faiblement allié et nitruré (32Cr13MoV). Ce phénomène a aussi été observé dans le cas d'usure induite en petits débattements (ou fretting) [SAU97] et [BLA91].

En tribologie, on définit ce phénomène par la transformation singulière de la microstructure d'un matériau en surface lors de sollicitations cycliques. Concrètement, cela se traduit par la création d'une zone aux caractéristiques principales suivantes : une dureté élevée, une structure nanocristalline (autour de 100 nm) non texturée, et qui présente une forte densité de dislocations.

Blanchard propose une hypothèse de formation de la TTS lors de sollicitation en fretting d'alliage de titane. Fondée sur la recristallisation dynamique en trois phases: la germination, la croissance et la stabilisation, elle découle des fortes déformations plastiques qui peuvent aussi impliquer du cisaillement adiabatique [BLA91]. D'autres théories sont proposées pour expliquer la formation plus ou moins rapide de la TTS sur différents alliages : le modèle thermomécanique et la mécanosynthèse.

Plus récemment, des études ont été menées sur de l'usure par sollicitation composée d'impact et de glissement. Elles font état de mécanismes d'endommagement sur acier massif [KAI05] et aciers frittés [MES13] dans lesquelles intervient aussi une TTS.

L'endommagement de revêtements élaborés par cold spray en impact glissement n'a encore jamais été étudié.

## 5. Conclusion et orientation de la thèse

Les microstructures des revêtements réalisés par cold spray dépendent des paramètres de projection et des caractéristiques de la poudre projetée.

En vue d'améliorer les propriétés mécaniques, tribologiques et d'anticorrosion des revêtements, on trouve dans la bibliographie l'élaboration de matériaux composites. Pour cela, il est fréquemment utilisé des couples de matériaux légers composés d'une matrice généralement en aluminium, cuivre, fer, nickel et d'éléments de renfort en oxydes d'aluminium, de silicium ou carbures de chrome, de tungstène.

Cependant,

- L'ajout de plusieurs éléments de renfort est peu évoqué, tout comme leur influence sur la microstructure et pas uniquement sur le comportement mécanique.
- Les études des propriétés mécaniques en traction sur des éprouvettes constituées de revêtement sans substrat sont assez rares. Elles sont peu portées sur l'influence seule de la composition et traitent souvent des effets liés à un post traitement thermique délaissant alors l'étude de la microstructure brute de projection.
- De plus, les études des propriétés tribologiques de revêtements élaborés par cold spray émergent depuis peu. Elles traitent de revêtements avec des compositions simples ou

composites de matériaux légers, renforcés généralement par du carbure de silicium ou de l'alumine, et soumis à des chargements simples comme pour l'essai pion-disque mais combinent rarement plusieurs types de chargement dans un même essai.

- Enfin, le rôle de la microstructure dans l'endommagement est abordé grâce à des observations de matériaux endommagés mais l'origine de cette microstructure n'a jamais été étudiée.

Cette thèse vise dans un premier temps à élaborer des revêtements d'acier inoxydable 316L. A partir de ce revêtement monocomposant élaboré à partir d'une poudre d'une composition chimique donnée, on s'interroge sur l'origine de sa microstructure afin de comprendre les propriétés qui en découlent. Pour cela, divers moyens d'investigation permettant notamment d'atteindre l'échelle nanométrique sont nécessaires afin d'identifier en détail la structure des splats ainsi que celle des nombreuses interfaces qui composent le revêtement.

Puis, dans un deuxième temps, cette thèse vise à améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements en 316L grâce à la construction de revêtements composites inédits et à comprendre l'influence des éléments d'addition sur la microstructure. Pour réaliser ces nouveaux matériaux composites, on projette des mélanges de poudres aux duretés distinctes. Le cuivre a le rôle de matériau plus mou et un alliage de nickel, le triballoy 700 (Ni700), de matériau plus dur. Une fois les mélanges de poudres projetés, on s'attachera à établir l'influence de ces éléments d'addition sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques des revêtements créés.

Par la suite, on s'intéressera au comportement de ces revêtements sous sollicitations quasi statiques puis dynamiques, en usure, couplant impact et glissement. Enfin, grâce à l'étude de la réponse des revêtements sous sollicitations et plus particulièrement à l'étude de la microstructure de la zone de contact après usure, on proposera des mécanismes d'endommagement.



## Chapitre II

---

# Matériaux et procédés expérimentaux

---



<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>38</b>
<b>2. PROJECTION DYNAMIQUE PAR COLD SPRAY</b> .....	<b>38</b>
<b>3. MATERIAUX ETUDIES</b> .....	<b>39</b>
3.1. Substrat.....	39
3.2. Etude des poudres.....	40
3.2.1. Composition.....	40
3.2.2. Etude de la granulométrie .....	40
3.2.3. Coulabilité.....	43
<b>4. MOYENS DE CARACTERISATION</b> .....	<b>43</b>
4.1. Etude de la microstructure .....	43
4.1.1. Préparation des échantillons pour observations microscopiques .....	43
4.1.2. Microscopie optique.....	44
4.1.3. Microscopie électronique à balayage.....	44
4.1.4. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	44
4.1.5. Microscopie électronique en transmission.....	44
4.2. Analyse chimique.....	45
4.2.1. Etude de la composition par analyse d'images .....	45
4.2.1.1 Echantillonnage.....	45
4.2.1.2 Méthode d'analyse.....	46
4.2.2. Etude de la composition par spectroscopie d'émission plasma (ICP-AES).....	47
4.2.2.1 Dissolution des échantillons .....	47
4.2.2.2 Analyse des poudres : .....	47
4.2.2.3 Analyse des dépôts : .....	47
4.2.3. Microsonde de Castaing.....	47
4.2.4. Diffraction des rayons X .....	48
4.3. Essais mécaniques.....	49
4.3.1. Essais de dureté macroscopique et nanoindentation .....	49
4.3.2. Essai de traction.....	49
4.3.3. Essai d'adhérence par plots collés.....	51
4.3.3.1 Préparation des échantillons .....	51
4.3.3.2 Collage .....	51
4.3.3.3 Principe de l'essai .....	51
4.3.4. Essais d'usure par impact-glisement .....	52
4.3.5. Caractérisation de l'usure par profilométrie 3D .....	54

## 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'outil de projection et aux poudres utilisées pour réaliser les revêtements cold spray de l'étude et des moyens mis en œuvre pour les caractériser de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. Il sera aussi présenté les méthodes employées pour déterminer le rôle des interfaces grâce à la description des essais mécaniques.

## 2. Projection dynamique par cold spray

L'équipement utilisé pour la projection est celui de l'ENISE, un Kinetiks® 4000 d'Oerlikon-Metco, anciennement CGT Technologies, imagé Figure II.1. Il est composé d'une armoire de commande (1) d'un distributeur de poudre (2), d'un préchauffeur (3) et d'un pistolet de projection (4) monté sur un robot 6 axes ABB4400 équipé d'une buse de type 40 en carbure de tungstène.



Figure II.1 : Equipement cold spray.

Dans le cas de la réalisation des revêtements composites de l'étude, les teneurs sont mesurées par pesée des poudres avec une erreur possible de l'ordre du gramme. Les poudres sont ensuite placées dans un mélangeur pendant 30 minutes avant d'être mises dans le distributeur de poudre pour être projetées par cold spray.

### 3. Matériaux étudiés

#### 3.1. Substrat

Le substrat utilisé dans cette étude est un alliage d'aluminium de fonderie, classiquement utilisé dans l'industrie automobile l'AlSi9Cu3Mg. Des échantillons sont découpés sur une plaque comme indiqué dans la Figure II.2, ayant préalablement subi un traitement thermique. Ils mesurent 50 mm x 20 mm et ont une épaisseur de 5 mm. Des analyses de rugosité et de dureté ont été réalisés afin de s'assurer de l'homogénéité des échantillons pour des questions de reproductibilité.

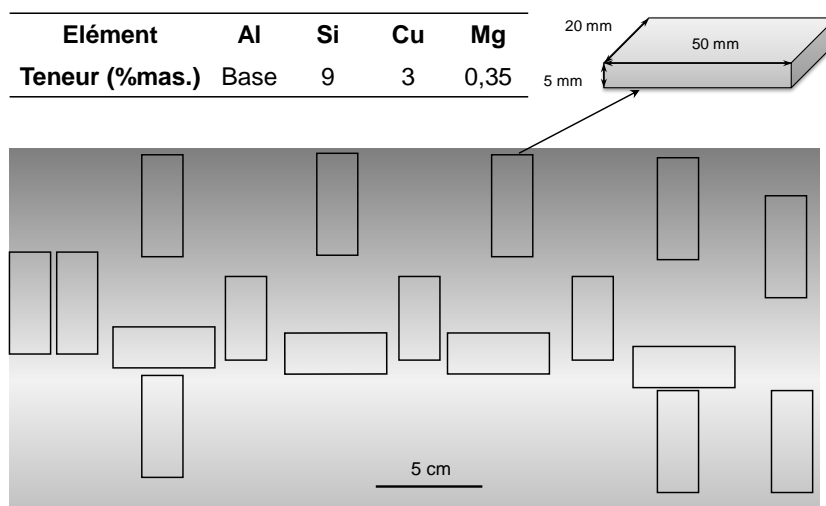


Figure II.2 : Echantillonnage du substrat et composition chimique.

La dureté du substrat est un paramètre qui peut influencer sur la déformation des particules à l'impact et ainsi agir sur la qualité d'un dépôt cold spray [SHU11]. La Figure II.3 montre que la dureté macroscopique de l'ensemble des substrats prélevés dans toute la plaque est comparable et se situe autour de 113 HV30.

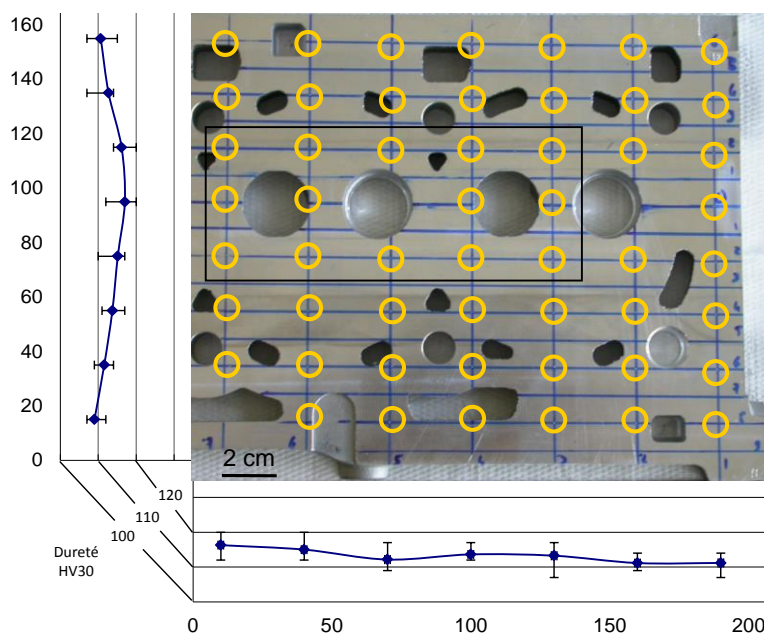


Figure II.3 : Cartographie de la dureté HV30 du substrat.

L'état de surface des substrats est celui donné par le surfacage par fraisage selon les spécifications Renault. Le profil de rugosité Figure II.4 met en évidence la régularité de la surface grâce à l'usinage. La rugosité du substrat est qualifiée par un Ra (écart moyen arithmétique) faible, entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ .

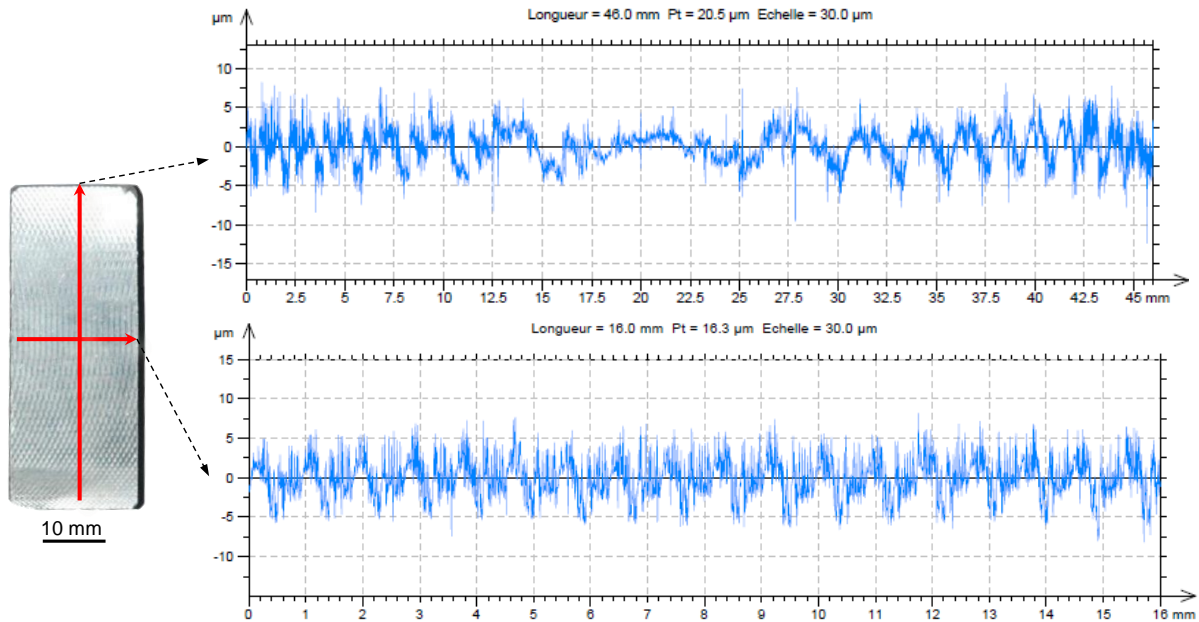


Figure II.4 : Profils de rugosité d'un échantillon de substrat.

### 3.2. Etude des poudres

#### 3.2.1. Composition

Les poudres utilisées dans cette étude proviennent du commerce. Elles sont sphériques, atomisées sous gaz inerte (azote) et ont une granulométrie adaptée à la projection thermique en général mais pas particulièrement au cold spray. Le Tableau II.1 présente les compositions des poudres de l'étude données par les fournisseurs et mesurées par Renault grâce à la spectrométrie d'émission optique par plasma induit dite ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) selon la méthode décrite plus loin (voir chapitre II.3.2.2).

Dénomination:	Source	Fe	Ni	Cu	Cr	Co	Mo	Si	Mn	C	P	S
316L	Sandvik	Bal.	10-14	-	16-18	-	2-3	1max	2max	0,03 max	0,04 max	0,03 max
	Renault	Bal.	10,3	-	17,7	0,1	2,4	n/a	0,9	n/a	n/a	n/a
Triballoy 700 (Ni700)	Sandvik	0,09	Bal.	-	15,1	1,00	30,4	3,00	-	0,013	-	-
	Renault	0,2	Bal.	-	15,7	0,9	29,7	n/a	0,1	n/a	n/a	n/a
Cu	TLS	-	-	>99%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Renault	-	-	99,7	-	-	-	n/a	-	n/a	n/a	n/a

Tableau II.1 : Composition en pourcentage massique des poudres de l'étude.

#### 3.2.2. Etude de la granulométrie

La granulométrie des poudres a été mesurée par un dispositif de granulométrie laser Mastersizer 3000 commercialisé par Malvern Instrument avec son logiciel associé du même nom. Il est fondé sur la diffraction d'un faisceau laser sur les grains de poudre.

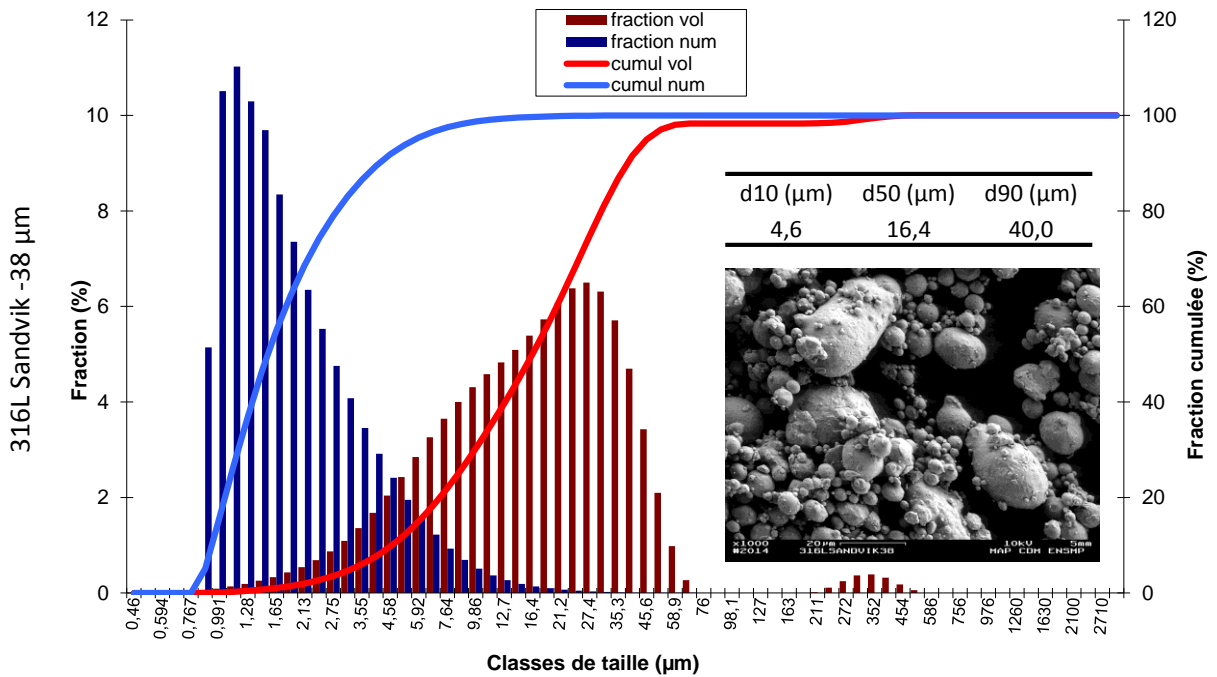


Figure II.5 : Granulométrie et image MEB associée de la poudre principale de l'étude d'acier 316L.

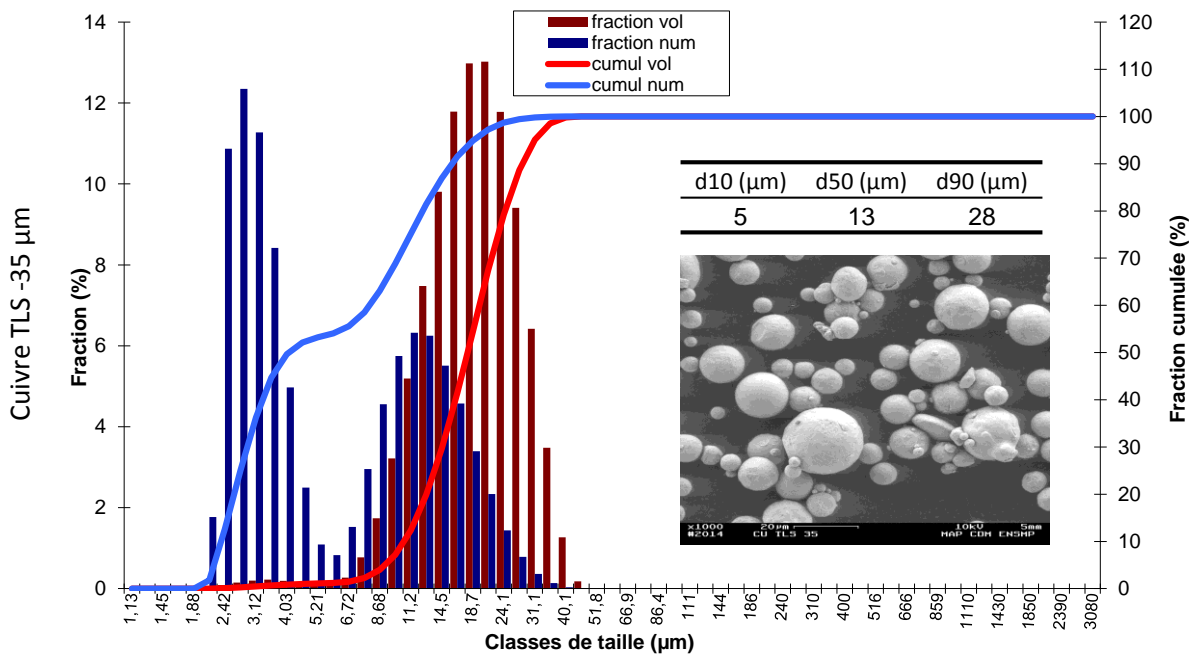


Figure II.6 : Granulométrie et image MEB associée de la poudre de cuivre.

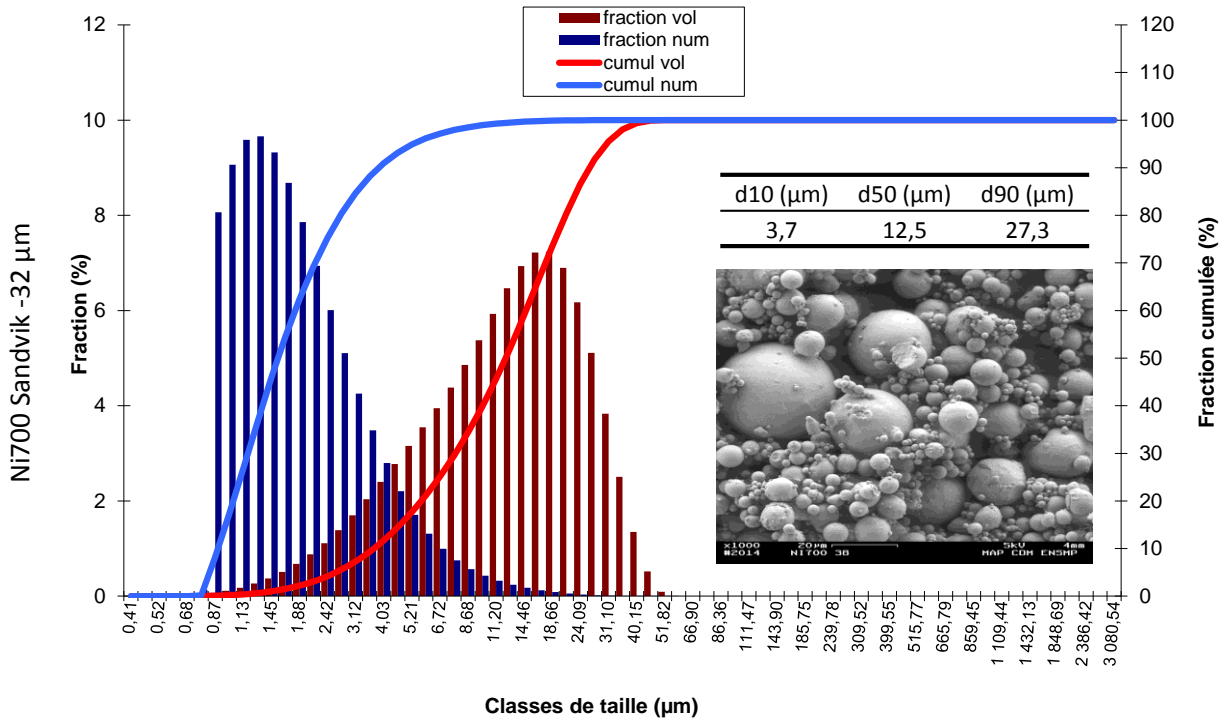


Figure II.7 : Granulométrie et image MEB associée de la poudre d'alliage à base de nickel Tribaloy 700 (Ni700).

Les poudres sont sphériques avec, pour les particules de 316L de forts diamètres, des particules allongées. Les répartitions granulométriques données dans les Figure II.5 à Figure II.7 sont différentes selon les lots de poudre :

- la poudre de 316L a deux types de morphologies : des particules sphériques, petites et des particules irrégulières, plus grosses. La distribution en volume des tailles prend la forme d'une gaussienne avec un d50 autour de 16 µm. Les petites particules inférieures au micron (autour de 0,8 µm) et les grandes particules peuvent aller jusqu'à 60 µm. On constate une seconde gaussienne entre 250 µm et 450 µm ne correspondant pas avec les données du fournisseur. Il s'agit d'agglomérats de particules de plus petit diamètre. La répartition en nombre des tailles de particules présente une forte concentration de petites particules dont la gaussienne est centrée autour de 1,2 µm.
- la poudre de cuivre est constituée de particules sphériques. Elle a une granulométrie plus resserrée allant de 2 µm à 40 µm et un d50 proche de 13 µm. La granulométrie des particules présente deux gaussiennes dont la première est centrée autour de 3 µm et la seconde autour de 14 µm.
- la poudre de Tribaloy700 a une granulométrie allant de 0,9 µm à 50 µm avec un d50 à 12,5 µm. Elle montre une forte concentration de petites particules dont la gaussienne est centrée sur 1,5 µm.

Dans la partie gauche des Figure II.5 à Figure II.7 sont donnés les noms des poudres, leur fournisseur et la coupe granulométrique haute donnée par le fournisseur, c'est-à-dire la taille maximale des particules. La valeur de cette coupe haute est souvent celle de la dimension des trous du tamis utilisé. On constate que les coupes hautes données par les fournisseurs correspondent à peu près aux analyses effectuées par granulomètre laser pour le Cu et le Ni700. Ces poudres ont un d90

inférieur à la coupe haute annoncée, respectivement de 28  $\mu\text{m}$  pour le Cu -35  $\mu\text{m}$  et de 27  $\mu\text{m}$  pour le Ni700 -32  $\mu\text{m}$ . Ce n'est pas le cas pour la poudre de 316L dont la coupe haute annoncée est à 38  $\mu\text{m}$  et le d90 est déjà supérieur avec une valeur de 40  $\mu\text{m}$ . La forme des particules les plus grosses de 316L n'est pas parfaitement sphérique. Ces particules ont alors différentes tailles selon leur section, ce qui peut expliquer que des particules plus longues que 38  $\mu\text{m}$  soient passées au travers du tamis de 38  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.3. Coulabilité

La coulabilité d'une poudre est la faculté à s'écouler librement de manière régulière et constante sous forme de particules individuelles. Dans le domaine de la projection thermique, elle assure la constance du débit de poudre et influe ainsi sur la qualité du dépôt, ce qui est primordial dans le secteur industriel pour des raisons de stabilité de processus. Celle-ci dépend entre autres des paramètres intrinsèques de la poudre comme sa sphéricité et sa répartition granulométrique. Par exemple, des poudres sphériques auront une meilleure coulabilité que des poudres irrégulières.

Des résultats antérieurs ont dévoilé des anomalies lors des projections : mauvais rendement et projection discontinue engendrant des aspérités sur le revêtement. Ces phénomènes sont caractéristiques de l'effet de la coulabilité. Or, les particules de faible diamètre sont défavorables à une bonne coulabilité comme il en existe dans les lots de poudre de 316L et de Ni700 d'après l'analyse granulométrique. Elles ont tendance à se regrouper sous l'effet des forces électrostatiques, créant des agglomérats. D'un point de vue macroscopique, ces agglomérats transforment la granulométrie apparente. Ils donnent alors l'impression que les particules ont une taille plus imposante que ne l'indique la granulométrie initiale des particules séparées et dont la morphologie est irrégulière pouvant gêner voire bloquer la distribution de poudre. Elles sont également plus sensibles à la température, ce qui peut entraîner une fusion partielle de leur surface pendant la projection.

Outre les caractéristiques de la poudre, la température du gaz porteur lors de la projection peut avantager l'adhérence de particules de poudres dans la buse de projection qui va, à terme, se colmater et le degré d'hygrométrie peut favoriser la création d'amas de poudre.

## 4. Moyens de caractérisation

### 4.1. Etude de la microstructure

#### 4.1.1. Préparation des échantillons pour observations microscopiques

Pour réaliser des observations de la microstructure des échantillons, ils sont préalablement enrobés dans une résine époxy Epofix de la marque Struers mélangée à un durcisseur qui polymérise à froid pendant 12 h. Pour les échantillons vus en coupe, ils sont préalablement découpés par tronçonneuse automatique Discotom-5 de Struers à l'aide d'une meule diamantée Discotom-5 60A25 à la dureté adaptée à la matière à découper. Ils sont ensuite polis à l'aide d'une polisseuse mécanique Metaserv® 250 à plateau tournant entraînant des papiers de polissage abrasifs normalisés arrosés d'eau pour lubrifier. On passe alors les échantillons successivement aux papiers de grade 600, 1200, 2400 et 4000 avant finition par poudre diamantée de 1  $\mu\text{m}$  mélangée à un lubrifiant sur draps de polissage prévus pour cet usage. Enfin, le polissage dit « miroir » est affinée avec une suspension de silice colloïdale.

#### 4.1.2. Microscopie optique

Pour les analyses microstructurales, les observations en microscopie sont réalisées sur des surfaces d'échantillons en coupe qui sont polies miroir. Le microscope optique utilisé est un ZEISS Axiovert 450M.

#### 4.1.3. Microscopie électronique à balayage

Les microscopes électroniques à balayage utilisés pour observer les échantillons sont un ZEISS Gemini DSM982 et un FEI Nova NanoSEM 450 à canon à effet de champ ayant pour résolution 1 nm pour respectivement 20 kV et 15 kV. Ils sont équipés de capteurs d'électrons secondaires (SE ou « Secondary Electron ») et d'électrons rétrodiffusés (BSE ou « BackScattered Electrons »). Ces deux modes d'imagerie ont été exploités. Des analyses chimiques qualitatives sont possibles par un système d'analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray).

#### 4.1.4. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'analyse EBSD (Electron BackScattered Diffraction) met en évidence la structure cristalline des matériaux. Elle est effectuée dans l'enceinte du microscope électronique à balayage FEI Nova NanoSEM 450. Les échantillons sont préalablement soumis à la préparation décrite au chapitre II.4.1.1. L'analyse est très sensible à la préparation, notamment au polissage et aux contraintes résiduelles. La finition nécessite alors un polissage ionique pendant 10 minutes.

Les données de l'analyse sont ensuite traitées via le logiciel EDAX OIM Analysis v6 dont on exploite plusieurs modes d'image : l'IQ (Image Quality) fondé sur l'indice de confiance de l'acquisition du cliché de diffraction de rayons X, l'IPF (Inverse Pole Figure) qui indique la direction des cristaux alignés avec la normale à l'échantillon, et l'image de séparation des grains. Des outils permettent d'obtenir des graphiques de nombre de grains en fonction de leur taille ou de leur orientation pour des analyses quantitatives. Afin de déterminer les grains, le logiciel dispose de paramètres pour corriger l'image acquise. On applique principalement un filtrage qui consiste à ne prendre en compte que les points dont l'indice de confiance est supérieur à 0,150 en correction de pixel, puis, une correction sur les grains avec un indice de confiance supérieur à 0,100 est appliquée. Il est imposé que chaque grain ait, au minimum, 5 pixels et qu'il soit séparé d'un autre lorsqu'il est constaté une désorientation de plus de 5°.

#### 4.1.5. Microscopie électronique en transmission

Afin de percevoir les détails de la microstructure des particules et des interfaces de taille nanométrique, le recours à l'analyse par microscope électronique en transmission (MET) est nécessaire. Des lames minces ont été réalisées en partenariat avec l'Université de Tohoku (Japon) pendant un séjour effectué en 2013. Elles ont été extraites de l'épaisseur de revêtements par la technique d'abrasion d'un faisceau d'ions focalisés FIB (Focused Ion Beam) avec un appareil FB-2000A d'Hitachi. Des ions lourds de gallium sont utilisés pour ce type d'abrasion ionique. Le prélèvement des lames suit la technique déjà décrite dans la thèse de Guetta [GUE10] à la différence du sens de prélèvement qui est parallèle à la coupe et non perpendiculaire comme dans les étapes présentées en Figure II.8.



Figure II.8 : Etapes de prélèvement d'une lame mince par FIB [GUE10]. Images FIB vues de dessus et de côté.

Les lames sont prélevées dans un échantillon utilisé pour les essais tribologiques pour être représentatif de l'état de l'échantillon qui a subi un traitement thermique à 250°C pendant 2h. Une lame mince est prélevée à cœur de revêtement, suffisamment loin de la zone d'impact pour ne pas en être affectée et une autre lame mince provient de la zone d'impact.

Les observations en MET ont été réalisées à l'aide d'un microscope TECNAI F-20ST, à canon à émission de champ, avec une tension d'accélération de 200 kV. Plusieurs modes ont servi à l'étude :

- le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) en fond noir (DF pour « Dark Field ») ou fond clair (BF pour « Bright Field »), avec un faisceau d'une taille d'environ 2 nm.
- Le mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) pour travailler en contraste atomique.
- Le mode HR (haute résolution) pour des analyses plus fines.

Des profils chimiques ont été relevés grâce à un système EDX (Energy Dispersive X-ray) intégré.

## 4.2. Analyse chimique

### 4.2.1. Etude de la composition par analyse d'images

#### 4.2.1.1 Echantillonnage

La composition des revêtements a été déterminée grâce à l'analyse d'images en contraste chimique sur coupes micrographiques de revêtements obtenues au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Le logiciel ImageJ permet ensuite de séparer et quantifier les différents composants. Les analyses sont moyennées sur trois échantillons issus d'une même projection. On se fonde sur cinq images MEB de contraste chimique pour effectuer l'analyse de chaque échantillon. On considère cet échantillonnage

surfactive comme représentatif du volume. On associe alors la surface calculée au volume des composés du revêtement.

#### 4.2.1.2 Méthode d'analyse

Dans un premier temps, les images MEB sont lissées afin de supprimer tous les contrastes qui ne seraient pas liés à la chimie mais aux conditions d'observation (orientation des détecteurs d'électrons dans la chambre du MEB, inclinaison de l'échantillon lié au polissage, ou encore impuretés). Pour cela, on effectue un « flou gaussien » qui consiste à flouter l'image principale jusqu'à obtenir le bruit de fond de l'image que l'on soustrait ensuite à l'image principale pour obtenir une image secondaire sur laquelle on va travailler. L'image secondaire est seuillée en niveaux de gris de manière à séparer les différentes phases visibles qui vont du plus sombre au plus clair : la porosité, la matrice de 316L, les particules de cuivre et de Ni700. Enfin, on identifie la quantité de chaque élément à l'aire sélectionnée et l'on remonte ainsi à la teneur en chaque composant. La Figure II.9 illustre le détail des opérations. Dans le cas d'un composite avec plus de deux éléments à identifier comme c'est le cas pour les composites à matrice de 316L au cuivre et Ni700, on seuille un ensemble de plusieurs composants : le cuivre et le Ni700, puis l'on soustrait celui des deux le plus facile à identifier, par exemple le plus clair : le Ni700.

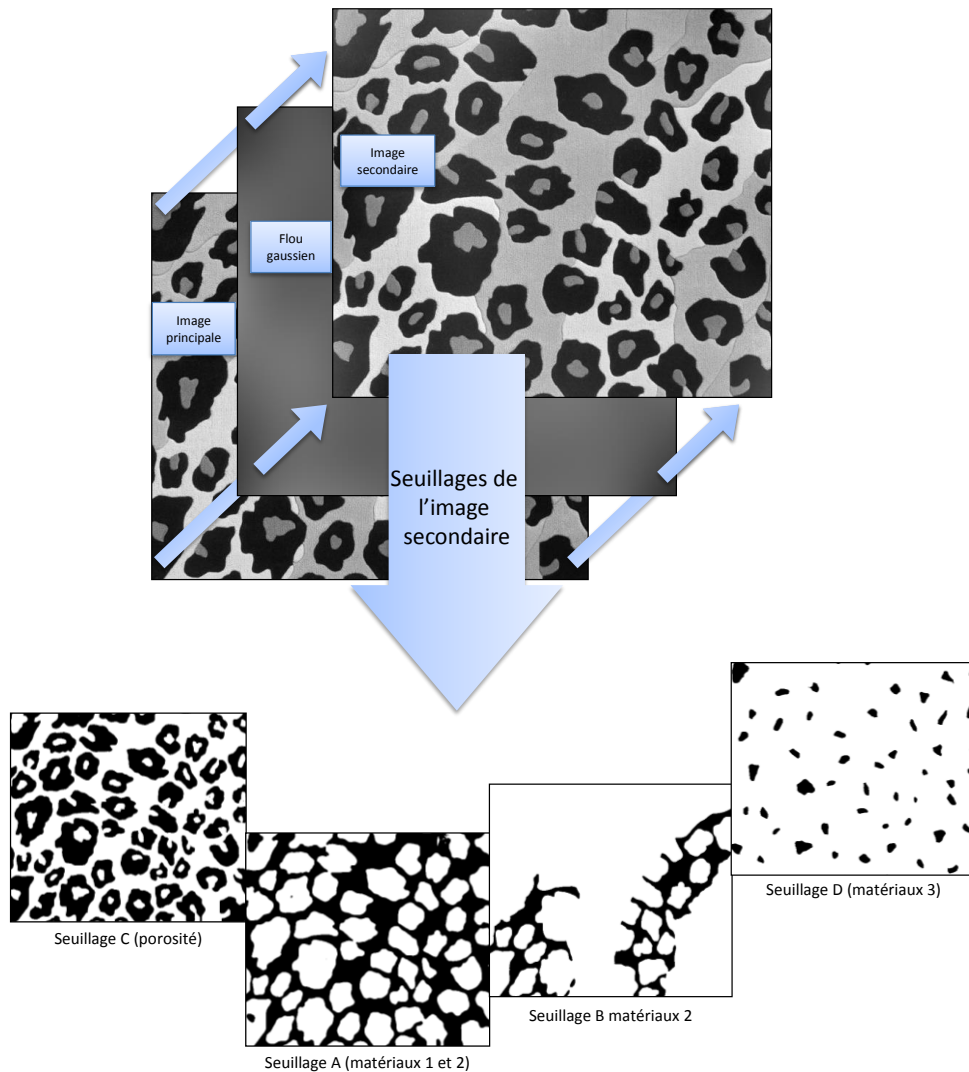


Figure II.9 : Méthode d'analyse d'image.

#### 4.2.2. Etude de la composition par spectroscopie d'émission plasma (ICP-AES)

##### 4.2.2.1 Dissolution des échantillons

Une méthode de mise en solution, préalable à l'analyse par ICP, a été déterminée sur la base de données bibliographiques issues de [PAS56] pour les éléments purs ainsi que leurs composés simples, et de la norme ISO 7530-1 pour les base nickel en particulier. Des essais ont conduit à retenir un mélange réactionnel de composition suivante : 4/5 d'acide fluorhydrique, 1/5 d'acide nitrique (en volume). Ce mélange a donné satisfaction sur l'intégralité des poudres traitées isolément, produisant des solutions sans résidus.

##### 4.2.2.2 Analyse des poudres :

Pour chacune, 3 prises d'essais de l'ordre de 100 mg ont été traitées avec 5 mL du mélange sus-décrit dans des conteneurs fermés en PTFE (bombes) de 50 mL de capacité. Les bombes ont été placées sur bain de sable à 140°C pendant 4 heures. Après refroidissement et ouverture, les couvercles ont été rincés au-dessus de leur bombe respective et la solution allongée d'eau ultra pure à hauteur de 25 mL environ. Les bombes ouvertes ont été mises à chauffer de nouveau sur plaque afin de dissoudre à nouveau des cristaux formés lors du refroidissement du fait du dépassement probable de la limite de solubilité des composés les ayant produits. Une fois les cristaux dissous, les bombes sont mises à refroidir sur pailleuse avant que leurs contenus et les eaux de rinçage ne soient transférés dans des fioles en polypropylène de 250 mL, volumées au trait de jauge avec de l'eau ultra pure. Un blanc d'attaque, utilisé pour reconstituer la matrice acide dans les solutions d'étalonnage, a été préparé en parallèle et de façon similaire dans une bombe de plus grande contenance (250mL) à l'aide de 40 mL du mélange d'attaque, volumé dans une fiole de 100 mL, produisant ainsi une solution de matrice 20 fois plus concentrée que les échantillons.

Les échantillons ont été dilués au 1/50ème et au 1/10ème pour le dosage des divers éléments ne pouvant être dosés dans les solutions mères dans des gammes de teneurs acceptables au regard de l'instrument d'analyse.

Les analyses ont été réalisées sur ICP-AES Varian 720-ES axial avec un kit d'introduction des solutions adapté à la présence d'acide fluorhydrique (chambre et nébuliseur V-groove en matériau inerte, injecteur en alumine).

##### 4.2.2.3 Analyse des dépôts :

Les dépôts (dégraissés à l'alcool puis séchés à l'air comprimé) ont été analysés dans les mêmes conditions mais avec des prises d'essais plus variables en masse, s'étageant entre 105 et 275 mg. Les niveaux de dilutions ont été au 1/50ème et au 1/20ème. Pour chaque composition, des moyennes sur 3 éprouvettes sont effectuées à raison de 3 mesures par éprouvette.

#### 4.2.3. Microsonde de Castaing

Une microsonde de Castaing CAMECASX100 a permis la réalisation de cartographies X des éléments présents dans la poudre de 316L avant et après projection. Cette technique est fondée sur l'analyse du spectre des RX émis par l'échantillon irradié par un faisceau électronique incident en dispersion de longueur d'onde ou WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). De manière pratique, la mesure est réalisée à l'aide de quatre spectromètres verticaux qui sont préalablement étalonnés sur des échantillons de matériaux témoins. La précision de quantification par cette méthode est de l'ordre de 1% pour une résolution spatiale de 1  $\mu\text{m}^3$  environ.

#### 4.2.4. Diffraction des rayons X

Deux types d'analyses sont réalisés par la diffraction des rayons X : des analyses de phases avec étude des microcontraintes et des analyses de contraintes plus macroscopiques.

Dans le premier cas d'analyse des phases et microcontraintes, l'appareil utilisé est un goniomètre Diffraktometer D500 Bruker monté en configuration Bragg-Brentano dont la dimension du faisceau linéaire est de 3 mm x 10 mm. Le rayonnement utilisé est la longueur d'onde  $K\alpha$  du cobalt à 0,1789 nm, rendue monochromatique par l'emploi d'un filtre  $K\beta$  composé de fer. Le faisceau diffracté est capté grâce à un détecteur linéaire gazeux PSD Elphyse. La puissance employée est constante à 800W avec une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA. L'angle de départ est fixé en  $2\theta$  à  $20^\circ$  et l'angle final  $125^\circ$ , avec un pas de  $0,032^\circ$  et une durée de 1,2 s par pas. Pour les revêtements de l'étude, le volume pris en compte dépend de la taille du faisceau et de la profondeur à laquelle il pénètre sous la surface en lien avec la composition du matériau étudié. Dans l'étude, un calcul fondé sur l'absorption du rayonnement du 316L détermine que le faisceau pénètre jusqu'à une profondeur d'environ 10  $\mu\text{m}$ . En tenant compte de la section mentionnée précédemment, cela confère donc un volume d'environ 0,3  $\text{mm}^3$  à l'analyse DRX.

Les analyses sont réalisées à l'aide du logiciel Diffrac plus et, les résultats sont exploités à partir du module EVA. On récupère alors une courbe donnant l'intensité diffractée en coups (cps) en fonction de l'angle  $2\theta$ . Il est ensuite possible d'identifier des pics à des angles particuliers. Ces angles sont reliés à la distance interatomique de réseaux cristallins par la loi de Bragg décrite par l'équation suivante :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

avec

d :	distance interréticulaire
$\theta$ :	angle de Bragg ou demi-angle faisceau incident – direction du détecteur
$\lambda$ :	longueur d'onde des rayons X
n :	ordre de diffraction

Les pics d'échantillons de même composition peuvent avoir une largeur différente interprétable comme une dépendance à la taille de grains très fins (ou cristallites) et à des microdéformations. Pour séparer ces deux contributions, on utilise la méthode de Williamson et Hall. En se fondant sur les largeurs à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) et en faisant l'hypothèse que la largeur totale (à mi-hauteur) d'un pic est la somme des largeurs liées à la taille et aux distorsions de réseau, on peut alors écrire :

$$\beta_{éch} = \beta_t + \beta_d$$

d'après la formule de Scherrer :

$$\beta_{éch} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + \varepsilon \tan \theta$$

avec

$\beta_{éch}$ :	composante « échantillon » de la largeur à mi-hauteur (nm)
$\beta_t$ :	largeur à mi-hauteur liée à la taille du réseau cristallin (nm)
$\beta_d$ :	largeur à mi-hauteur liée à la déformation du réseau cristallin (nm)
$\lambda$ :	longueur d'onde du faisceau diffracté ( $\lambda_{Co} = 0.1789 \text{ nm}$ )
D :	taille apparente des cristallites (nm)
$\theta$ :	angle de Bragg (rad)
$\varepsilon$ :	microdéformation
k :	facteur correcteur

Une composante instrumentale  $\beta_{ins}$  entre en compte dans l'analyse. Elle a été déterminée à partir d'un composé de référence, ici de la poudre de  $LaB_6$  à grains fins et sans microdéformations. Une déconvolution du profil expérimental se résumant à une simple différence des largeurs expérimentale et instrumentale permet de s'affranchir de la composante instrumentale dont le profil lorentzien est :

$$\beta_{éch} = \beta_{exp} - \beta_{ins}$$

avec  $\beta_{exp}$  : largeur à mi-hauteur expérimentale (nm)

$\beta_{ins}$  : composante « instrumentale » de la largeur à mi-hauteur égale à 0,14 (nm)

Le tracé de l'évolution de  $\beta_{éch} \cos \theta$  en fonction de  $\sin \theta$  donne une droite dont l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de la taille des grains et la pente, la valeur des microdéformations.

Dans le deuxième cas de l'analyse des contraintes macroscopiques appliquée à de la poudre et des revêtements de 316L, l'appareil utilisé est un goniomètre CGR sur lequel est monté un dispositif Dosophatex (ENSMSE) dont la dimension du faisceau ponctuel est de 5 mm x 5 mm. Le rayonnement utilisé est la longueur d'onde  $K\alpha$  du chrome à 0,2289 nm, rendue monochromatique par l'emploi d'un filtre  $K\beta$  composé de vanadium. Le faisceau diffracté est capté grâce à un détecteur proportionnel gazeux. La puissance employée est constante à 990 W avec une tension de 45 kV et une intensité de 22 mA.

Pour l'analyse des contraintes résiduelles, on utilise la méthode des  $\sin^2\phi$  en prenant les caractéristiques d'un acier inoxydable de module d'Young égal à 200 GPa et de coefficient de poisson égal à 0,28. L'angle en  $\theta$  est fixé de 62° à 66° avec un pas de 0,032° et une durée de 2 s par pas, et en  $\phi$  (azimut) fixé de -36° à 36° avec un pas de 7,2° et une durée de 2 s par pas.

### 4.3. Essais mécaniques

#### 4.3.1. Essais de dureté macroscopique et nanoindentation

La dureté macroscopique est obtenue sur coupe d'échantillons polis miroir à l'aide d'un duromètre Dia testor2. La charge appliquée est 3 kg. Chaque dépôt est caractérisé 6 fois sur 3 échantillons issus de ce dernier.

Des essais de nanodureté ont été réalisés au Laboratoire des Milieux Nanométriques (LMN) à l'Université d'Evry - Val d'Essone. Les échantillons ont été préparés comme décrit précédemment (enrobés, découpés et polis miroir) puis indentés à l'aide d'un Triboscope® Hysitron SA couplé à un microscope à force atomique Digital Instrument 3100.

#### 4.3.2. Essai de traction

L'essai de traction uniaxial est utilisé de manière classique pour reproduire une sollicitation simple et ainsi caractériser des matériaux, indépendamment de la forme de la pièce sollicitée. Dans l'étude, il est question de l'appliquer à des dépôts cold spray de manière comparative.

La machine de traction utilisée est une MTS Synergie 100 de capacité 500 N. L'éprouvette est serrée dans des mors. Une jauge de déformation KYOWA, de 2 mm de longueur, de référence KFG-2N-120-C1-11 et de facteur de jauge 2,1%  $\pm$ 1.0%, est collée sur l'éprouvette à l'aide d'une colle cyanoacrylate Cement CC-33A et reliée à un pont de jauge analogique. L'ensemble est piloté par le logiciel TestWorks®4 de MTS Systems. Le montage est exposé Figure II.10.

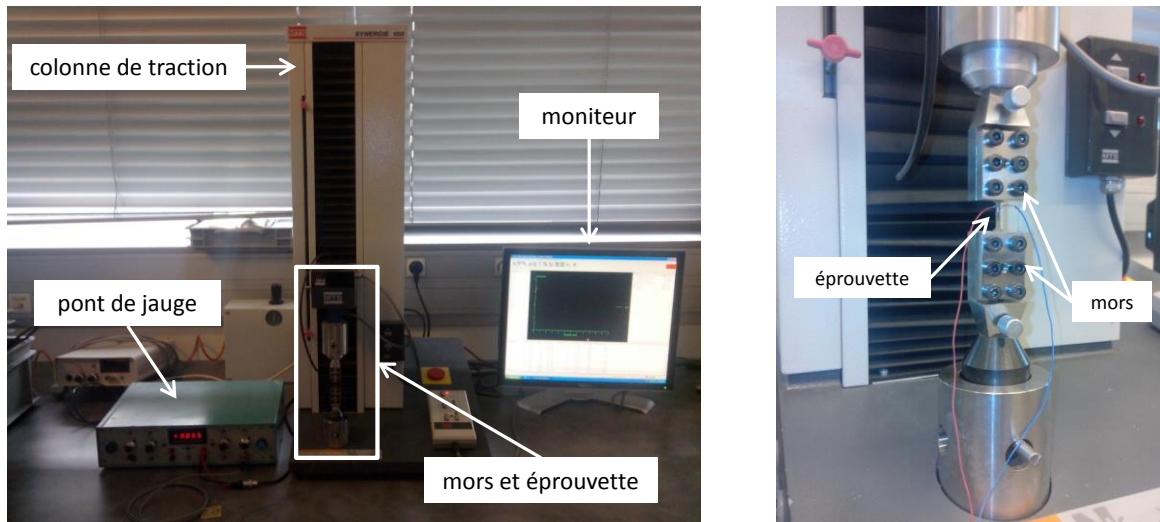


Figure II.10 : Machine et montage pour la traction.

Il s'agit d'un essai propre à l'étude, ne dépendant pas des normes classiques de caractérisation mécanique de par les faibles dimensions atypiques des éprouvettes planes présentées Figure II.11. Elles sont prélevées par électroérosion à plusieurs profondeurs dans l'épaisseur des revêtements. La petite taille des éprouvettes rend leur usinage et leur manipulation délicats. Les surfaces planes sont polies à la main au papier de grain 400 et les autres faces gardent leur état usiné.

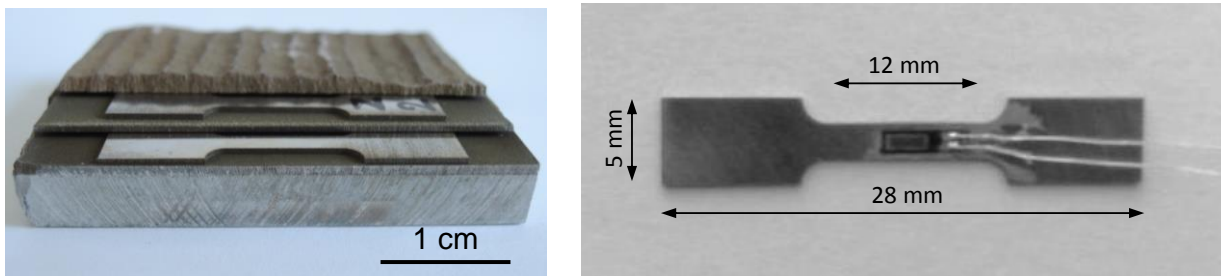


Figure II.11 : Epreuve de traction : a) usinage dans un dépôt cold spray de 316L, et b) détail de l'éprouvette de traction avec une jauge de déformation collée sur le fût.

L'essai se déroule dans le domaine quasi statique à vitesse de déplacement constante imposée aux mors et fixée à  $10^{-2}$  mm/min. La déformation de l'éprouvette est donnée par la jauge. La force appliquée est mesurée par le capteur de la machine de traction que l'on convertit ensuite en contrainte par la relation:

$$\sigma_r = \frac{F}{S}$$

avec  $\sigma_r$  : la contrainte à rupture en MPa  
 F : la force appliquée en N  
 S : l'aire de la surface de rupture ou section du fût utile de l'éprouvette en  $\text{mm}^2$

### 4.3.3. Essai d'adhérence par plots collés

L'essai d'adhérence consiste à exercer sur un plot collé un effort de traction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Il est utilisé dans l'étude afin de quantifier la tenue mécanique de l'interface des revêtements cold spray à base d'acier inoxydable 316L avec le substrat en alliage d'aluminium.

Plusieurs normes traitent de la mesure d'adhérence par la technique de plots collés. Les normes ASTM C633, NF EN 582 et NF EN 13144 prévues pour les revêtements métalliques proposent des assemblages fondés sur une projection directement sur les pions, ce qui n'est pas possible dans l'étude. En effet, les substrats sont prélevés dans une plaque trop peu épaisse. Ses caractéristiques sont cependant homogènes en termes de rugosité, de dureté et de traitement thermique. Le montage et les dimensions des pastilles sont hors des normes usuelles et ont été adaptés aux prélèvements possibles dans la plaque.

L'essai reste fondé sur un assemblage proposé par les normes NF EN 582 ou ASTM C633 avec une adaptation du montage au substrat, revêtu du dépôt, sur lequel les pions sont collés. Les opérations d'usinage sont évitées pour ne pas fragiliser l'interface du dépôt avec le substrat. Un dispositif de centrage pendant le collage des plots est créé comme le préconise la norme ISO EN NF 4624 particulière aux peintures et vernis.

#### 4.3.3.1 Préparation des échantillons

Des pastilles d'aluminium de diamètre 10 mm et hauteur 5 mm sont revêtues par cold spray. Le dépôt monte classiquement de manière conique (Figure II.12).



Figure II.12 : Echantillons formés de revêtements cold spray sur des pastilles d'aluminium avec la composition du mélange de poudres utilisé lors de la projection.

Les pions sont sablés au corindon (300 $\mu$ m) puis nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 10 min. Les échantillons sont polis au papier 80 côté substrat et brut de projection pour les substrats revêtus, puis rincés à l'éthanol.

#### 4.3.3.2 Collage

De la colle Delomonopox AD286 est déposée en couche fine. L'ensemble pions-échantillon est disposé dans le banc de collage sur lequel a été préalablement pulvérisé du téflon pour éviter que les bourrelets de colle n'adhèrent au montage, puis il est mis en compression grâce à une vis. Le tout est placé à l'étuve à une température supérieure à 130°C pendant 2h pour la polymérisation de la colle.

#### 4.3.3.3 Principe de l'essai

L'ensemble « pions/échantillon » est fixé sur un montage d'alignement conçu spécialement pour l'essai afin d'assurer l'axialité de l'effort de traction Figure II.13. Il est lui-même maintenu par des mors de serrage dans une machine de traction Instron 4204 équipé d'une cellule de 50 kN. Les mors sont reliés à un capteur de déplacement, lequel donne l'ensemble des mesures des déplacements occasionnées par la traction. Deux capteurs permettent de mesurer à chaque instant la force appliquée. La traction est produite à vitesse constante de 0,017 mm/s par un système

électromécanique piloté par micro-ordinateur. L'essai mesure la force en fonction de la déformation. La contrainte est obtenue selon la même formule que pour l'essai de traction. La section est constante et définie par le diamètre des éprouvettes égal à 10mm. La traction des plots collés a été réalisée au sein du département des matériaux de l'ECAM Rennes-Louis de Broglie.

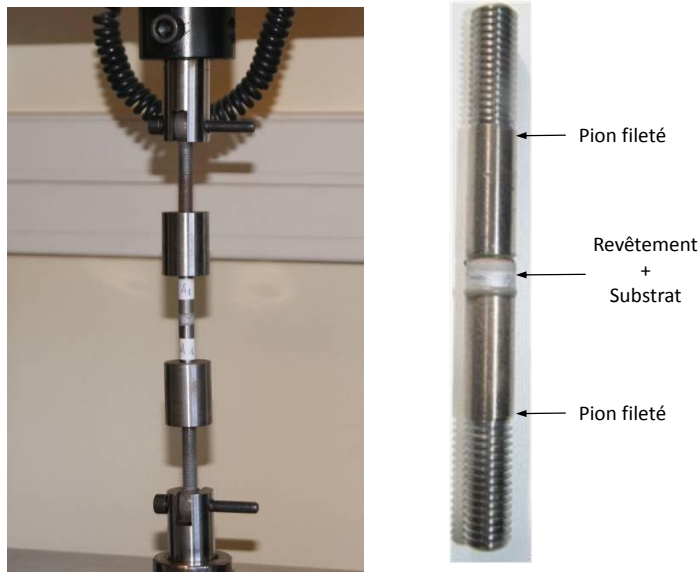


Figure II.13 : Epreuve de plots collés montée sur une machine de traction.

#### 4.3.4. Essais d'usure par impact-glissement

Le tribomètre qui a servi pour cette étude a été développé en 2008 au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes à l'Ecole Centrale de Lyon (Figure II.14). Il a été choisi pour permettre d'obtenir des sollicitations multiples en usure, composées d'un contact entre une bille et l'échantillon avec impact et glissement, le tout sous asservissement vibratoire. Le but étant d'étudier le comportement d'une microstructure cold spray avec différentes qualités d'interface face à des sollicitations d'usure. Différentes compositions de revêtement ont été éprouvées.

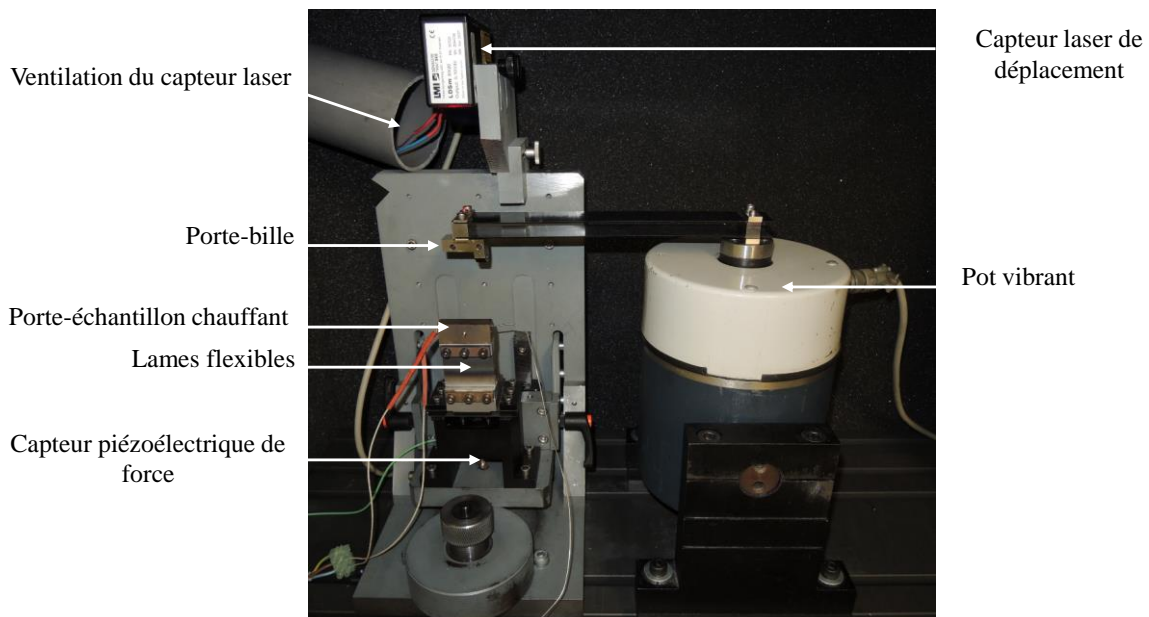


Figure II.14 : Tribomètre d'impact-glissement.

Pour cela, des échantillons plans sont usinés pour être adaptés au tribomètre comme présenté en Figure II.15.a. Après une étude préliminaire réalisée pour la thèse sur des surfaces fraisées, les surfaces de revêtement sont polies au papier 4000. La pièce antagoniste est une bille de diamètre 10,5 mm en acier 100Cr6 traitée thermiquement pour atteindre une dureté de 700 HV1 et de rugosité de surface Ra située autour de 0,03  $\mu\text{m}$ . Sa composition chimique est donnée ci-dessous en pourcentage massique :

100Cr6	Fe	C	Cr	Mn	P	S
Bal.	0,98-1,1	1,3-1,6	0,25-0,45	0,025	0,025	0,025

Le porte bille est relié à un pot vibrant par des lames métalliques mettant la bille en oscillations dont la fréquence est fixée à 16 Hz selon le fonctionnement optimal du banc d'essai. Le porte échantillon offre la possibilité de plusieurs angles d'attaque pour l'impact de la bille. Le fonctionnement décrit Figure II.15 montre l'apparition du phénomène de glissement dans l'essai lorsqu'il y a un angle différent de la normale entre la direction de la bille et la surface de l'échantillon.

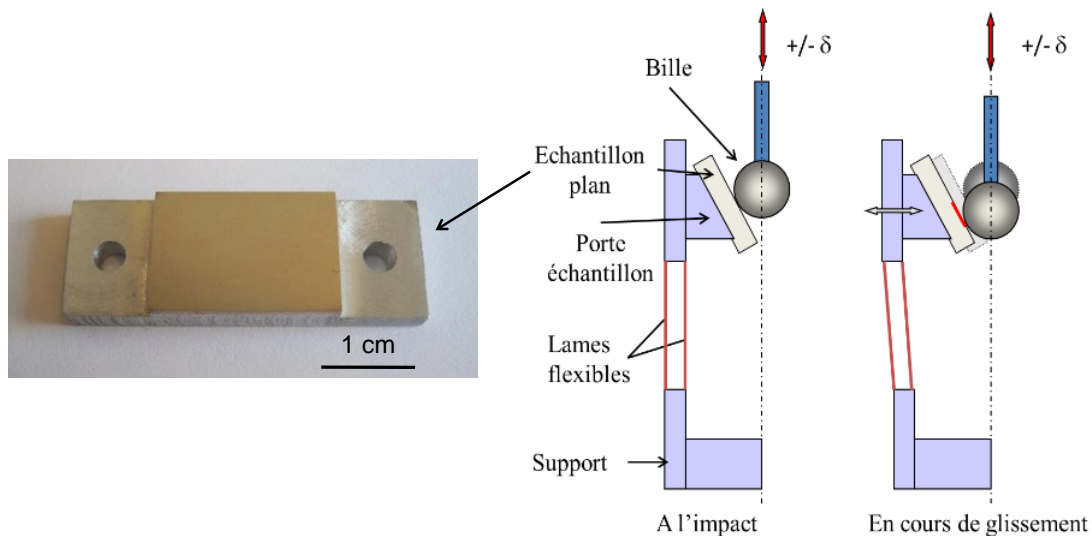


Figure II.15 : Echantillon vu du dessus et principe de fonctionnement de l'essai d'impact-glissement avec le détail du glissement lorsque l'échantillon est fixé avec un angle [MES14].

Connaissant le déplacement de la bille grâce à un capteur laser situé au-dessus qui capte sa position, sa vitesse est alors aussi connue, considérée comme la dérivée du déplacement. On en déduit alors la formule de l'énergie d'impact :

$$E_i = \frac{1}{2}mv_i^2$$

- avec  $E_i$  : l'énergie d'impact en J  
 $m$  : la masse généralisée en kg (ensemble bille et mécanisme de fixation au pot vibrant)  
 $v_i$  : la vitesse d'impact en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Un capteur de force piézoélectrique situé en dessous de l'échantillon mesure la force normale des impacts. Ces données sont acquises pendant toute la durée de l'essai permettant de les suivre dans le temps. Pour cela, la force, la vitesse, l'énergie d'impact et la tension d'alimentation du pot vibrant sont tracées en fonction du nombre de cycles (Figure II.16).

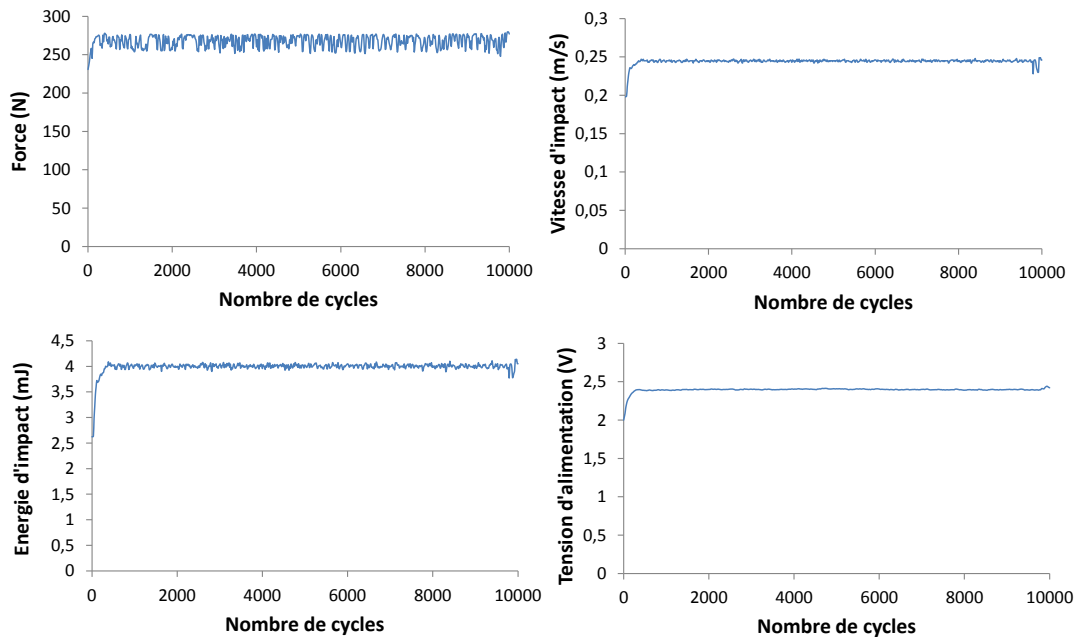


Figure II.16 : Exemple des données enregistrées lors d'un essai d'impacts à 90° avec l'échantillon à 20°C.

Les paramètres variables étudiés par la suite sont les suivants:

- l'angle d'impact,
- le nombre d'impacts,
- la température de l'échantillon.

#### 4.3.5. Caractérisation de l'usure par profilométrie 3D

Les dimensions des traces d'usures sur les revêtements de cold spray sont fines et ont été déterminées quantitativement par une technique d'acquisition de la topologie de surface sans contact afin de préserver la surface usée et obtenir une bonne résolution. L'équipement est un profilomètre 3D AltiSurf 500 utilisant le logiciel Phénix V2. Les résultats ont ensuite été dépouillés avec le logiciel AltiMapTopography XT. Une fois la topologie enregistrée, des représentations 2D et 3D sont possibles.

On peut ensuite extraire les dimensions 2D ou 3D d'une trace d'usure. Dans le cas d'un revêtement, la hauteur et la largeur de la trace d'usure sont mesurées à partir de profils 2D et la moyenne des deux donne un diamètre équivalent associé à cette trace. Dans le cas 3D, le volume est calculé par le logiciel utilisant la méthode des moindres carrés dans une surface définie par l'opérateur encadrant la trace d'usure (Figure II.17).

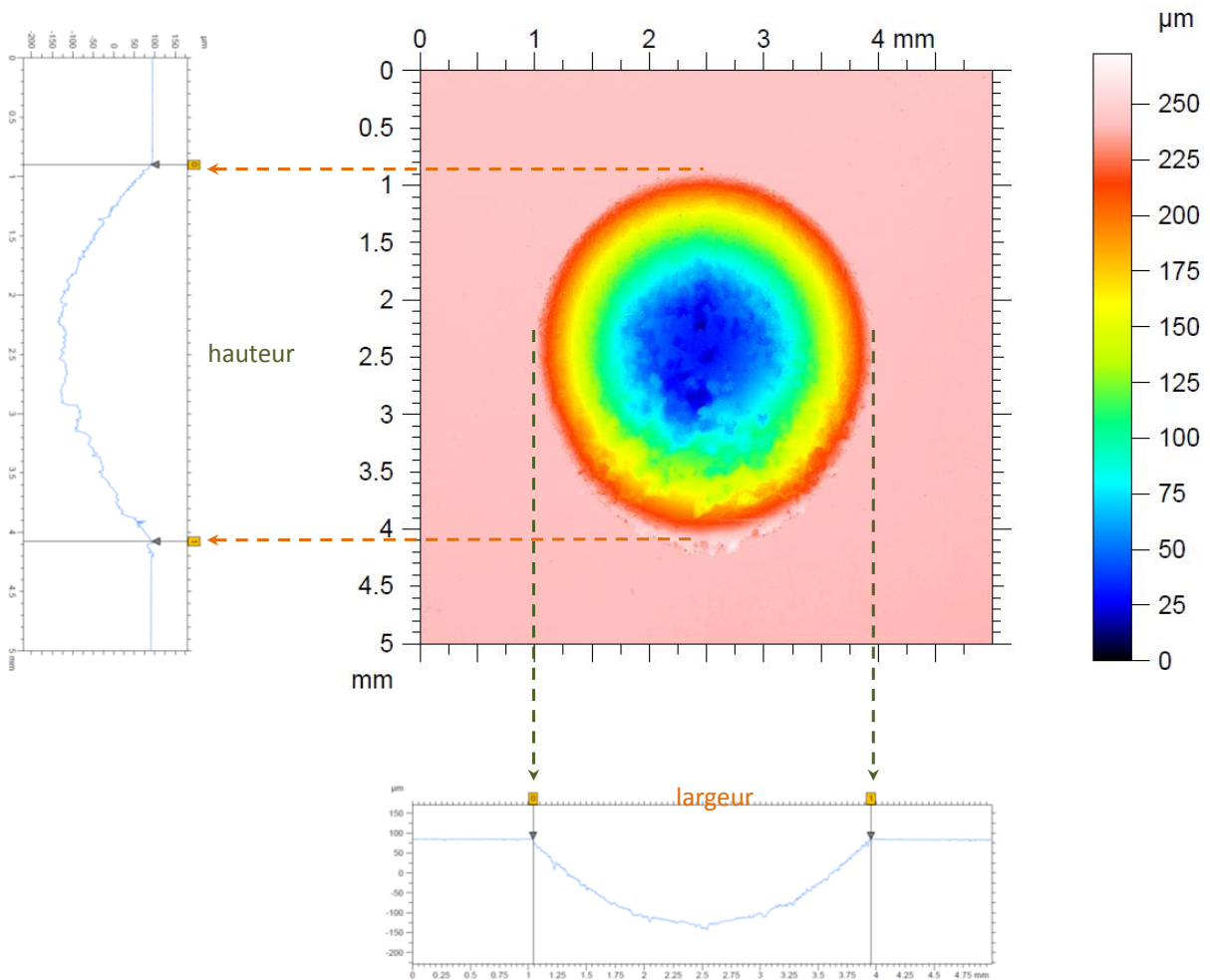
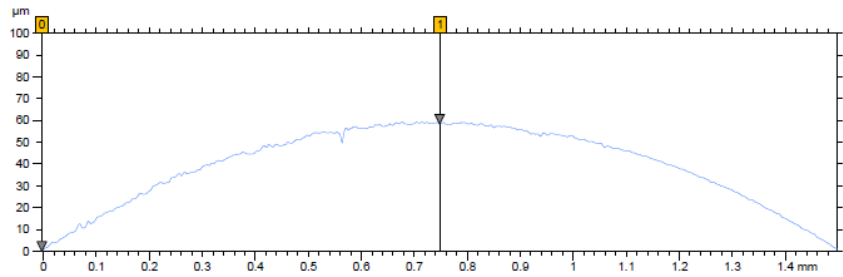


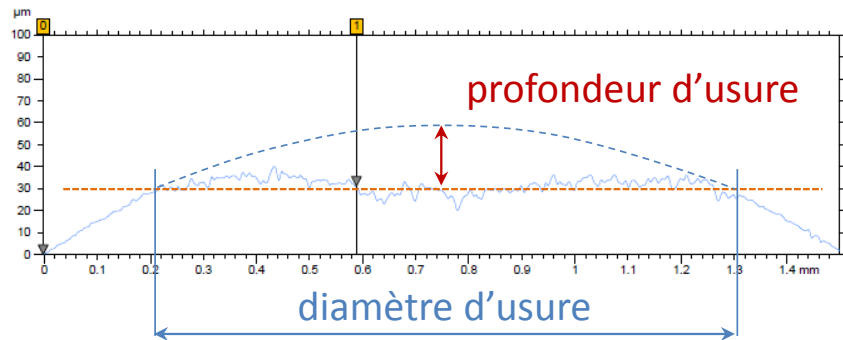
Figure II.17 : Exemple de surface obtenue par profilométrie, vue 2D avec extraction d'un profil vertical et horizontale. Insert avec une vue 3D en bas à gauche.

Dans le cas d'une bille (voir Figure II.18), l'usure ne prend pas systématiquement la forme d'un méplat (1) mais parfois celle d'un arrondi à l'angle de courbure différent de celui de la bille à l'origine (2). On ne peut donc pas associer directement le diamètre de la trace d'usure à sa profondeur. On prend alors en compte séparément le diamètre et la profondeur d'usure toujours à partir de profils 2D. La profondeur considérée correspond à une différence de hauteur entre un profil sans usure et un profil avec usure.

Profil sans usure



Profil avec usure (1)



Profil avec usure (2)

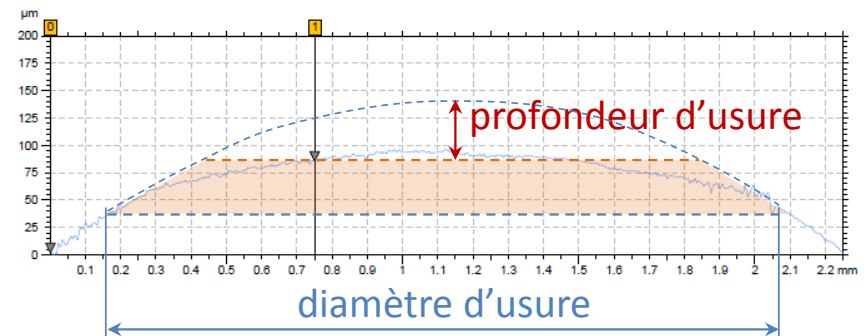


Figure II.18 : Exemples de profils de bille sans usure, et avec deux types d'usures.

## Chapitre III

---

# Elaboration d'une microstructure cold spray

---



<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>60</b>
<b>2. CONDITIONS DE PROJECTION .....</b>	<b>60</b>
2.1. Paramètres de projection .....	60
2.2. Discussion .....	61
<b>3. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES POUDRES .....</b>	<b>62</b>
3.1. Structure générale des poudres.....	62
3.2. Répartition des éléments dans les particules de poudre de 316L.....	63
3.3. Structure cristallographique de la poudre de 316L .....	66
3.4. Synthèse.....	68
<b>4. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES REVÊTEMENTS.....</b>	<b>69</b>
4.1. Revêtements de 316L.....	69
4.1.1. Microstructure.....	69
4.1.2. Analyse structurale microscopique et cristallographie .....	72
4.1.2.1 Analyse générale du revêtement.....	72
4.1.2.2 Analyse du splat .....	76
4.1.3. Interfaces interparticulaires dans le revêtement .....	79
4.2. Revêtements composites.....	84
4.2.1. Morphologie des revêtements composites.....	84
4.2.2. Porosité .....	87
4.2.3. Analyse de la teneur en éléments d'addition des revêtements composites .....	88
4.2.3.1 Comparaison entre l'analyse chimique et l'analyse d'image appliquée aux composites 316L + cuivre .....	88
4.2.3.2 Cas des composites 316L au cuivre et Ni700 .....	89
4.2.4. Discussion sur la composition et la porosité .....	90
4.2.5. Modélisation et simulation du rendement.....	91
<b>5. ETUDE DE L'INTERFACE DEPOT-SUBSTRAT .....</b>	<b>96</b>
5.1. Microstructures de l'interface .....	96
5.2. Etude de l'adhérence par plots collés.....	97
5.2.1. Résultats expérimentaux .....	97
5.2.2. Analyse des faciès de rupture .....	98
5.2.3. Synthèse .....	100
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>100</b>

## 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la phase d'élaboration de revêtements par cold spray, en partant du matériau initial : la poudre, jusqu'au produit fini : le revêtement. Pour cela, il faut aborder les différents acteurs de la formation du revêtement que sont les paramètres de projection et la poudre. Cette dernière a un rôle majeur dans le procédé de fabrication par sa composition, sa granulométrie et sa forme et devient, après sa projection, l'élément de base du revêtement.

Dans cette thèse, on projette, dans un premier temps, de la poudre d'acier inoxydable 316L seule, puis, dans un second temps, des mélanges de poudres de 316L, de cuivre et d'alliage de nickel Tribaloy700 (Ni700). Le but est alors de déterminer l'influence qu'a le procédé cold spray sur le revêtement et plus précisément sur les particules projetées. Une étude microstructurale est menée pour mieux comprendre la formation d'un revêtement par cohésion des particules de poudre projetées en splats et une attention particulière est portée sur la qualité des interfaces créées. Le choix des matériaux de l'étude a été réalisé pour permettre de faire varier les types d'interfaces grâce à une approche composite. Des particules de duretés différentes sont ajoutées à la matrice d'acier inoxydable. Elles agiront sur la variation de déformation plastique à l'impact. En modifiant la composition des poudres que l'on projette par la création d'un mélange à base de poudre de 316L et l'ajout de poudres de cuivre et/ou de Ni700, on agit sur la cohésion des splats donc la qualité des interfaces, ce qui confère les propriétés au revêtement créé par cold spray.

La première phase de l'étude consiste à réaliser des revêtements dont la réussite dépend des paramètres de la projection et des caractéristiques des poudres. Une première partie sur les paramètres de projection est donc abordée, fruit de l'étude sur l'optimisation des dépôts réalisés à l'ENISE.

Ensuite, l'accent est porté sur les poudres et, en particulier, sur la microstructure de la poudre de 316L, matériau principal de l'étude, qui sera caractérisé en détail.

Puis, les microstructures caractéristiques des revêtements de l'étude obtenus par cold spray seront présentées. Pour appuyer la compréhension de la construction des revêtements, la microstructure de revêtements 316L sera analysée et comparée à celle de la poudre initiale de 316L, afin de pouvoir constater les transformations subies pendant la projection. L'étude se concentrera sur l'intérieur des particules et les interfaces des particules entre elles notamment grâce à une analyse fine par microscope électronique en transmission. Sa connaissance est essentielle pour pouvoir déterminer l'origine de la microstructure des revêtements, responsable des propriétés du matériau final.

Ensuite, une partie traitera de l'influence de la variation de dureté des particules projetées sur les interfaces grâce aux revêtements composites. Les conséquences sur la morphologie et la porosité des revêtements seront observées. L'étude détaillera la teneur des revêtements en éléments d'addition étayée par une simulation numérique du rendement des particules projetées.

Enfin, la qualité de l'interface des particules du revêtement avec le substrat sera estimée par des essais adaptés d'adhérence par plots collés.

## 2. Conditions de projection

### 2.1. Paramètres de projection

La qualité des interfaces dépend de la microstructure du revêtement qui est, elle-même, régie par la projection et ses paramètres. En cold spray, l'énergie cinétique des particules de poudre projetées est primordiale. Elle permet d'atteindre une vitesse critique qui confère l'énergie nécessaire à l'adhésion des particules au substrat. En deçà ou au-delà de cette vitesse, il y a rebond ou érosion à l'impact. Atteindre cette vitesse critique requiert un paramétrage précis de la projection dépendant

de la nature, de la pression, de la température et du débit du gaz porteur, mais aussi de la position et de la cinétique de la buse par rapport au substrat. Ces paramètres sont également dépendant des caractéristiques du substrat comme sa dureté et de celles de la poudre projetée qui seront détaillées par la suite.

Le Tableau III.1 présente les résultats d'une première étude de la thèse sur les paramètres de projection pour chaque composition de revêtement de l'étude avec les caractéristiques des poudres ainsi que les paramètres liés au gaz porteur et à la cinétique de la buse.

Poudre			Gaz			Manipulation			
Composition	Fournisseur	Granulo.	Press., MPa	Temp., °C	Conso. de gaz, m <sup>3</sup> /h	Vitesse d'alimentation en poudre, rps	Distance de projection, mm	Pas, mm	Vitesse de balayage, mm.s <sup>-1</sup>
316L	Sandvik	+0,8 -60 µm	3,5	600	85	8	40	3	50
316L	Sandvik	+0,8 -60 µm	3,5	600	85	8	40	3	50
+ 5% Cuivre	TLS	+2 -40 µm	3,5	600	85	8	40	3	50
316L	Sandvik	+0,8 -60 µm	3,5	600	85	8	40	3	50
+ 10% Cuivre	TLS	+2 -40 µm	3,5	600	85	8	40	3	50
316L	Sandvik	+0,8 -60 µm	3,5	550	85	8	40	3	50
+ 20% Cuivre	TLS	+2 -40 µm	3,5	550	85	8	40	3	50
316L	Sandvik	+0,8 -60 µm	3,8	600	85	8	40	3	100
+ 10% Cuivre	TLS	+2 -40 µm	3,8	600	85	8	40	3	100
+ 10% Ni700	Sandvik	+0,9 -50 µm	3,8	600	85	8	40	3	100
316L	Sandvik	+0,8 -60 µm	3,5	650	85	8	40	3	100
+ 10% Cuivre	TLS	+2 -40 µm	3,5	650	85	8	40	3	100
+ 30% Ni700	Sandvik	+0,9 -50 µm	3,5	650	85	8	40	3	100

Tableau III.1 : Paramètres de projection des poudres.

Des essais sur pièces industrielles ont été effectués pour de grandes quantités de substrats sans discontinuité de la projection pendant plusieurs minutes. Les paramètres de projection étaient similaires à ceux décrits ci-dessus mais les résultats ont parfois divergé, mettant au jour les problèmes suivants :

- une difficulté de monter en épaisseur au-delà du millimètre environ,
- un bouchage de la buse,
- des anomalies de rugosité à la surface du revêtement.

Ces évènements ne sont pas apparus pour des projections courtes sur les éprouvettes de l'étude, mais ont été révélés lors de projections de plus longues durées, que ce soit pour revêtir des substrats de grandes dimensions ou atteindre de fortes épaisseurs (>5 mm). Il faut alors noter l'incidence possible de ces problèmes sur des pièces industrielles lors de longues durées de projection, sans interruption, et sur des épaisseurs importantes ou des géométries complexes.

## 2.2. Discussion

Les paramètres du gaz porteur attribuent aux particules leur énergie cinétique qui leur permettra d'atteindre leur vitesse critique et de créer un revêtement. Ainsi la pression et la température influent sur la déformation des particules à l'impact et peuvent entrainer une mauvaise cohésion interparticulaire et empêcher le revêtement de monter en épaisseur comme on peut le voir dans l'étude de Villa [VIL13]. La plupart des auteurs confèrent à la vitesse d'impact un rôle primordial sur l'adhérence de la particule au substrat [ASS03], [GUE09] et [SCH06]. Il est alors d'autant plus crucial de trouver le bon jeu de paramètres lors de la projection de matériaux composites. Schmidt a d'ailleurs répertorié les vitesses critiques obtenues par le calcul de plus d'une dizaine de matériaux

pour des particules sphériques de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre dont le 316L et le cuivre et l'on peut constater qu'elles n'ont pas les mêmes valeurs (entre 700 et 750 m/s pour le 316L et entre 460 et 500 m/s pour le cuivre) [SCH06]. Il est donc délicat de trouver une gamme de paramètres permettant de conférer à chaque particule sa vitesse critique afin d'assurer la cohérence finale du revêtement.

Il faut noter aussi l'importance de la granulométrie. En effet, Jen a constaté que des fluctuations dans le flux du gaz porteur et l'onde de choc engendrée à la surface du substrat font apparaître des zones de turbulence peu franchissables voire infranchissables pour des particules en dessous de 1  $\mu\text{m}$  et au-dessous [JEN05]. Aussi, Pattison démontre que cette onde de choc à l'impact du gaz sur la surface du substrat est liée à la distance de la buse et que l'on peut s'affranchir de la barrière ainsi créée par l'augmentation de cette distance dans certains cas [PAT08]. L'étude préliminaire des paramètres de projection n'est donc pas négligeable puisqu'elle contribue à l'élaboration de la microstructure du revêtement et doit être trouvée pour chaque poudre projetée.

Lors de ces essais, il a également été relevé l'influence de l'angle de projection qui, lorsqu'il est différent de 90° par rapport à la surface revêtue, peut diminuer le rendement de la projection, comme l'a aussi constaté Li [LI05].

Enfin, des considérations techniques liées à l'outillage pourraient améliorer le rendement. Par exemple, l'application d'un meilleur refroidissement de la buse réduit notablement les risques de bouchage de celle-ci causé par l'élévation de température. Aussi, l'utilisation d'une injection multipoints dans la buse lors de la fabrication de matériaux composites permet de réguler la vitesse de chaque composant comme le proposent Klinkov et al. [KLI08].

### 3. Etude de la microstructure des poudres

La création de revêtements par cold spray, comme tout autre procédé de projection thermique (flamme, arc électrique ou plasma) est régie par les paramètres de projection qui confèrent à la poudre son énergie pour adhérer au substrat par déformation plastique. Cependant, la poudre a également un rôle important. En effet, elle agit sur l'ancrage mécanique via sa forme, sa répartition granulométrique (comme discuté précédemment dans le chapitre II.3.2.2), sa densité, mais aussi sur la liaison métallurgique au contact avec le substrat par sa nature chimique ou encore sa microstructure.

Dans cette partie, l'accent est porté sur la microstructure de la poudre puisqu'elle est à l'origine des propriétés des futurs revêtements. On y détermine sa structure interne en détail, tant sa morphologie, sa cristallinité et ses phases constitutives que la répartition des éléments chimiques.

#### 3.1. Structure générale des poudres

La microstructure d'une poudre peut être très variée. Une méthode commune pour l'observer est l'utilisation d'attaque chimique sur section polie qui peut alors révéler une structure, entre autres, monocristalline, lamellaire, dendritique, alvéolaire, ou poreuse. Des attaques chimiques à l'eau Régale et au Kalling ont permis de mettre en évidence la microstructure de l'acier inoxydable (316L) et du cuivre (Tableau III.2). Pour la poudre de Tribaloy700 (Ni700), développée à l'origine pour sa haute résistance à la corrosion et à l'oxydation, l'attaque à l'eau Régale ou au Kalling n'a pas été concluante pour révéler sa microstructure et le recours à une solution d'acide acétique et d'acide nitrique à volumes équivalents a été nécessaire.

Les attaques chimiques ont permis de révéler des microstructures cellulaires, tant pour les poudres de cuivre que de 316L, malgré leur différence de composition. Les particules de Ni700 ont une microstructure beaucoup plus fine et plus dense. Elles sont organisées en cellules également mais aux séparations moins nettes. L'intérieur de ces cellules est constitué d'amas de filaments s'étirant à partir d'un germe au centre (Tableau III.2.c).

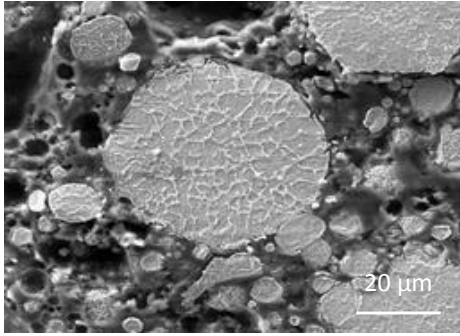
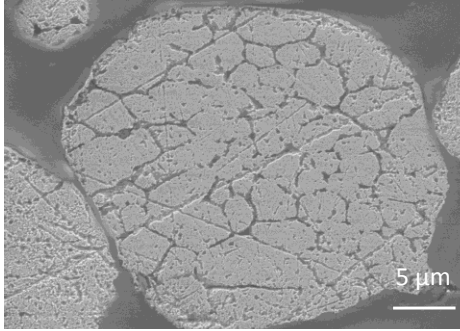
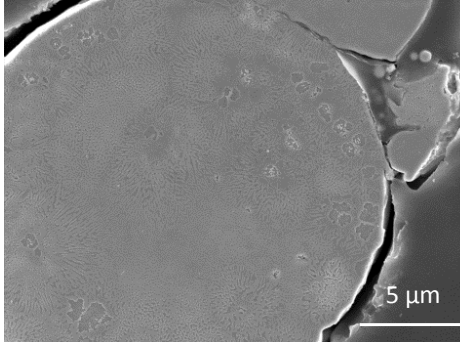
Matériau	Attaque chimique	Vue MEB
316L	Eau Régale : 100 ml HNO <sub>3</sub> 300 ml HCl 30s	
Cuivre	Kalling : 100 ml HCl 100 ml C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O 5 g CuCl <sub>2</sub> 30 s	
Ni700	½ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ½ HNO <sub>3</sub> HCl 5 min	

Tableau III.2 : Observations au MEB de particules des poudres libres en coupe, polies et attaquées.

La microstructure des poudres est dépendante de son histoire thermique donc de son mode d'élaboration. Les poudres ont été produites par atomisation sous gaz neutre (azote) qui implique de très grandes vitesses de refroidissement lors de la solidification. Les travaux de Kear font un lien entre la vitesse de refroidissement et le diamètre de poudres d'alliage de nickel atomisées [KEA79]. D'après des simulations par calcul sur des alliages de nickel, Lu rapporte dans sa thèse des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10<sup>3</sup> à 10<sup>4</sup> K/s pour des microstructures cellulaires ou dendritiques [LU87]. Les cellules seraient d'ailleurs l'amorce de dendrites.

Les attaques révèlent des hétérogénéités physiques et chimiques. On s'intéresse, par la suite, aux détails de la microstructure cellulaire de la poudre de 316L, élément principal et matrice des revêtements de l'étude.

### 3.2. Répartition des éléments dans les particules de poudre de 316L

La répartition granulométrique des tailles de particules de 316L, décrite au chapitre II.3.2.2, varie de moins de 1 μm à environ 60 μm. Du point de vue de la répartition des tailles de particules en volume, celles que l'on a le plus de chance de trouver dans un échantillon de poudre ont un diamètre compris entre 15 μm et 40 μm (voir Figure II.5). Pour avoir une bonne représentativité du volume, on se concentre donc sur des particules comprises entre 20 et 40 μm. On considère deux particules types

dans cette gamme de granulométrie : une grossière de 40  $\mu\text{m}$  et de taille moyenne de 20  $\mu\text{m}$ , dont respectivement la Figure III.1 et la Figure III.2 cartographient la répartition des éléments chimiques en leur sein avec une tension d'accélération de 15 KeV, un courant de 40 nA, un pas de 0,2  $\mu\text{m}$  et un temps d'acquisition de 100ns par point. La qualité des images témoigne de la limite de résolution de la microsonde de Castaing (environ 1  $\mu\text{m}^3$ ). Le pas fin a pour effet d'augmenter la représentativité des cartographies et la pertinence des résultats.

Les éléments mis en évidence sont le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, le silicium, et le manganèse. Pour une cartographie donnée, les couleurs sont liées à la concentration de l'élément analysé mais d'une cartographie à l'autre, les échelles de couleur ne représentent pas les mêmes échelles de concentration. Les deux dernières images sont des images de la particule comme référence, en électrons secondaires et rétrodiffusés.

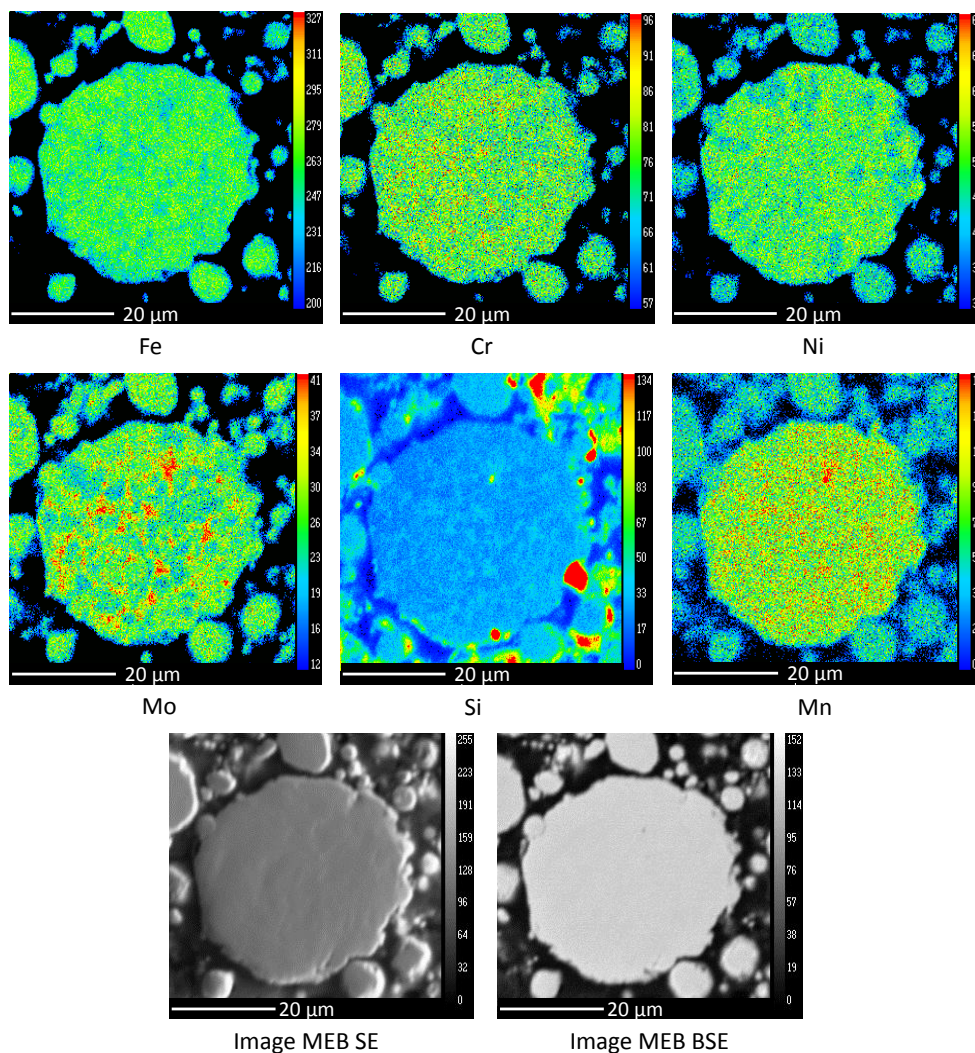


Figure III.1 : Cartographies chimiques par WDS d'une particule grossière de poudre de 316L et images correspondantes en SE et BSE.

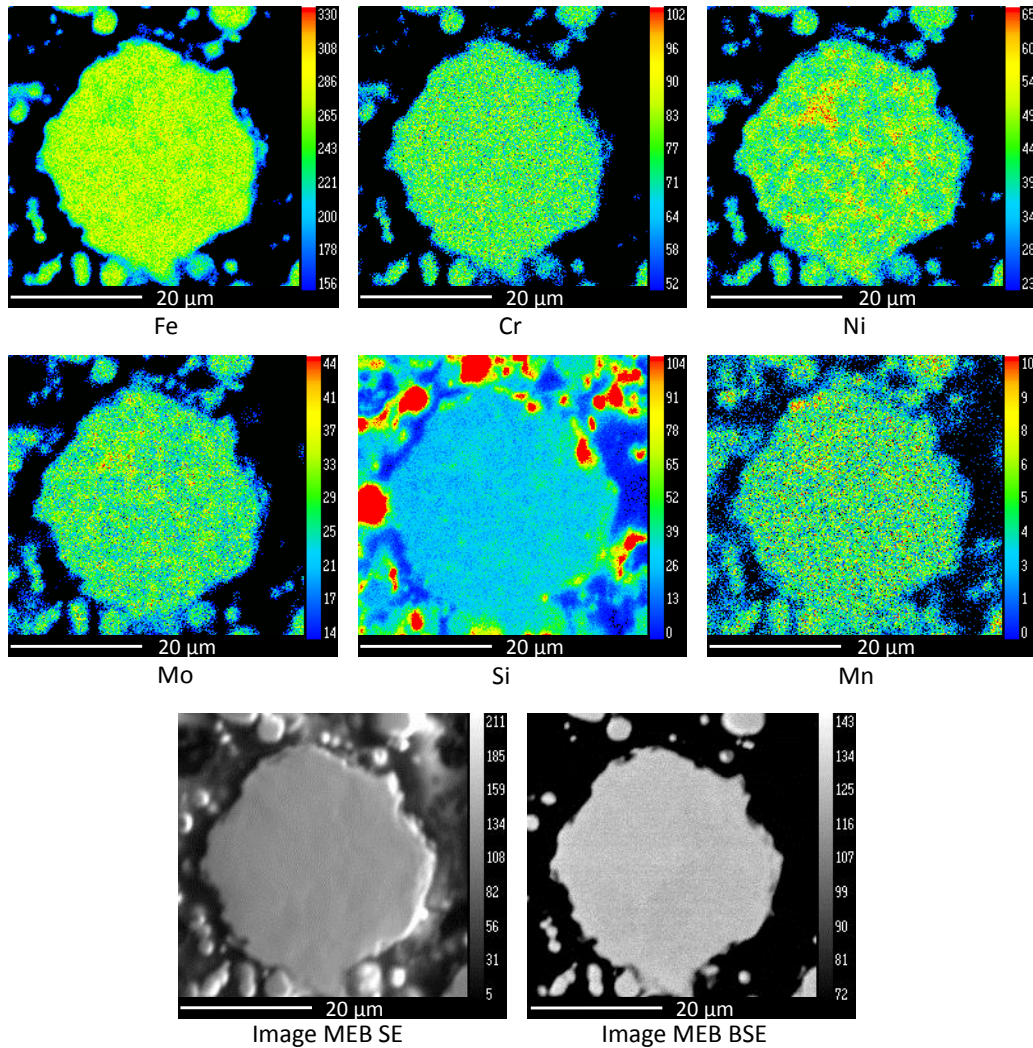


Figure III.2 : Cartographies chimiques par WDS d'une particule de taille moyenne de poudre de 316L et images correspondantes en SE et BSE.

Dans chaque particule, les éléments chimiques ne sont pas uniformément répartis : il apparaît pour chaque élément, des zones plus ou moins riches, marquées par des couleurs plus ou moins chaudes. Cette répartition hétérogène dessine le contour de cellules sur les cartographies de certains éléments comme c'est le cas notamment avec celle du fer, du molybdène et du silicium dans la particule grossière et celles du fer, du nickel et du molybdène dans la particule de taille moyenne. En considérant celles-ci comme sphériques, leur diamètre moyen est de  $6 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ . Bien que ces observations soient exploitables à titre qualitatif, on peut néanmoins envisager des relations entre les éléments qui semblent se regrouper :

- La concentration en fer est pauvre aux joints de cellule
- A l'opposé, la concentration de nickel, molybdène ainsi que de silicium mais aussi de chrome (à la variation de concentration plus faible) est riche aux joints de cellule et spécifiquement là où celle du fer est pauvre.

Ces concentrations peuvent être comparées aux résultats des travaux d'Abramova et al. qui ont déterminé une ségrégation d'éléments aux joints de grain dans de l'acier 316 nanostructuré par déformation plastique sévère [ABR14]. Dans cet article, la ségrégation aux joints de grain mène à une diminution de la teneur massique en fer d'environ 7% associée à une augmentation de 1% du chrome, de 1,5% de molybdène et de 2% de silicium. Il semble, cependant, plus probable que cette répartition particulière dépende du mode fabrication de la poudre par atomisation à l'azote, mettant

en jeu de très grandes vitesses de refroidissement. Ainsi, une ségrégation des éléments chimiques pourrait avoir lieu lors de la cristallisation de la poudre.

Concernant les fortes concentrations en silicium autour de la particule étudiée, représentées par les zones rouges, elles proviennent des résidus liés au polissage qui est réalisé avec des disques de papier chargés en carbure de silicium. Celles du chrome et du manganèse ne donnent pas suffisamment de nuances pour pouvoir être interprétées. De plus, le manganèse est un élément présent en faible quantité dans la composition générale et les interactions possibles avec le fer rendent son analyse délicate.

On constate donc que la microstructure interne de ces particules de poudre de 316L atomisées sous azote présente une ségrégation d'éléments chimiques que l'on ne perçoit plus pour des particules de taille inférieure. Pour les petites particules, la répartition des éléments chimiques semble homogène, mais la résolution de la microsonde ne permet pas de révéler de structure particulière éventuelle qui serait plus fine. Cette ségrégation constatée sur les cartographies de certains éléments chimiques forme des cellules dont la morphologie et la taille sont identiques à celles observées sur les coupes métallographiques après attaque chimique (voir Tableau III.2).

### 3.3. Structure cristallographique de la poudre de 316L

D'un point de vue cristallographique, des analyses par diffraction de rayons X (DRX), confirment la structure cristalline de la poudre. On retrouve, sur le graphique de la Figure III.3 qui donne le nombre de coups en fonction de l'angle  $2\theta$ , des distances interatomiques caractéristiques d'un cristal cubique à faces centrées, comme l'est l'austénite, attendue dans le 316L. On décèle également la présence de pics caractéristiques de la ferrite avec un faible nombre de coups, inattendue dans le matériau. Cette phase, bien que rare dans le 316L, a cependant déjà été observée dans du 316L sous forme massive comme sous forme de poudre en faible quantité (inférieure à 10%) et elle apparaissait pour les particules de taille inférieure à  $4\ \mu\text{m}$  [HED11]. La quantité de ferrite a été mesurée par la technique de dosage à partir des aires sous les pics d'après l'article de Bach [BAC96] où elle apparaît en quantité inférieure à 8% en volume.

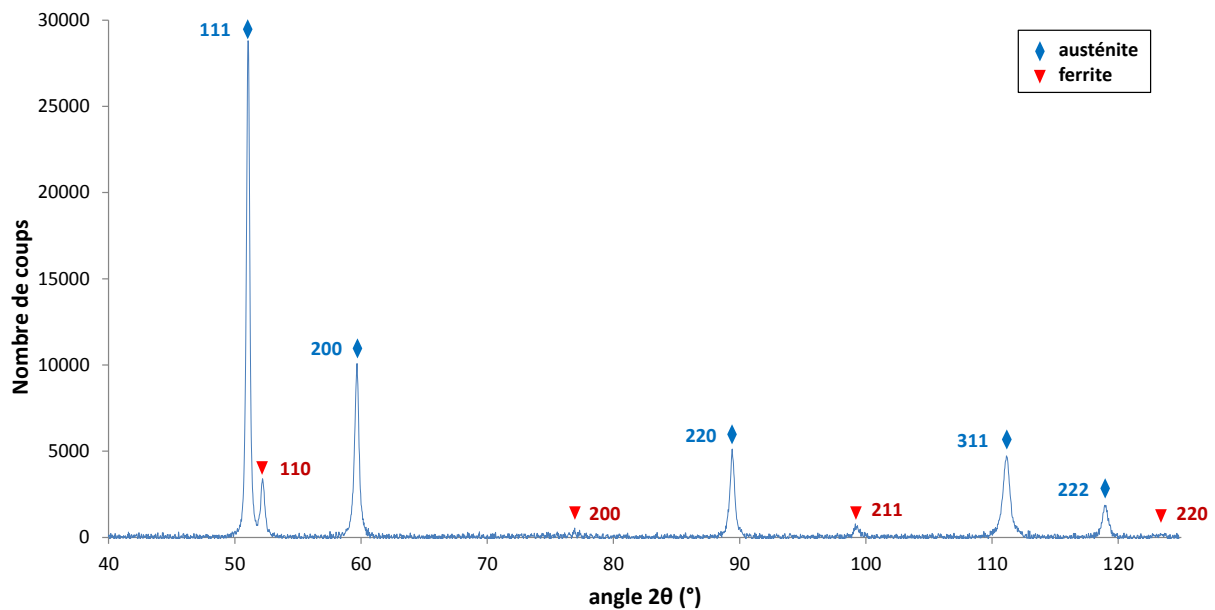


Figure III.3 : Diffractogramme de la poudre de 316L.

Pour en savoir plus sur cette cristallographie, une cartographie EBSD de haute définition est réalisée sur la coupe de particules de poudre enrobées et polies avec un pas de 50 nm et 5 s d'acquisition par point. Les images acquises en EBSD ont été traitées selon la méthode décrite au chapitre II.4.1.3. En fixant les critères suivants : chaque grain compte au moins 5 pixels et est séparé d'un autre lorsqu'il est constaté une désorientation de plus de 5° entre deux zones voisines. On peut obtenir une cartographie des grains présents différenciés par des couleurs distinctes (Figure III.4.b).

Il apparaît que les particules sont composées de plusieurs grains. Pour les tailles de particules considérées dans l'étude (entre 20 et 40 µm), les grains ont des tailles et des formes variées. Si l'on considère des tranches de sphère de surface équivalente à celle de la surface des grains observés, on peut mesurer jusqu'à 7 µm de diamètre équivalent pour les grains au centre d'une particule. En périphérie sont présents de nombreux grains de taille inférieure ou égale au micron. On peut attribuer cette structure particulière à la forte vitesse de refroidissement lors du procédé de fabrication de la poudre comme évoqué précédemment. Le centre des particules de grande taille va se refroidir plus lentement qu'en périphérie induisant par la suite une différence de la taille des grains.

Les particules inférieures à 5 µm peuvent être monocristallines ou être composées de plusieurs grains d'une taille égale ou inférieure au micron.

Les grains au sein d'une particule n'ont pas de forme particulière et la figure de pôle (Figure III.4.c) indique qu'ils n'ont pas d'orientation préférentielle. Les particules de poudre ont donc une structure cristalline isotrope.

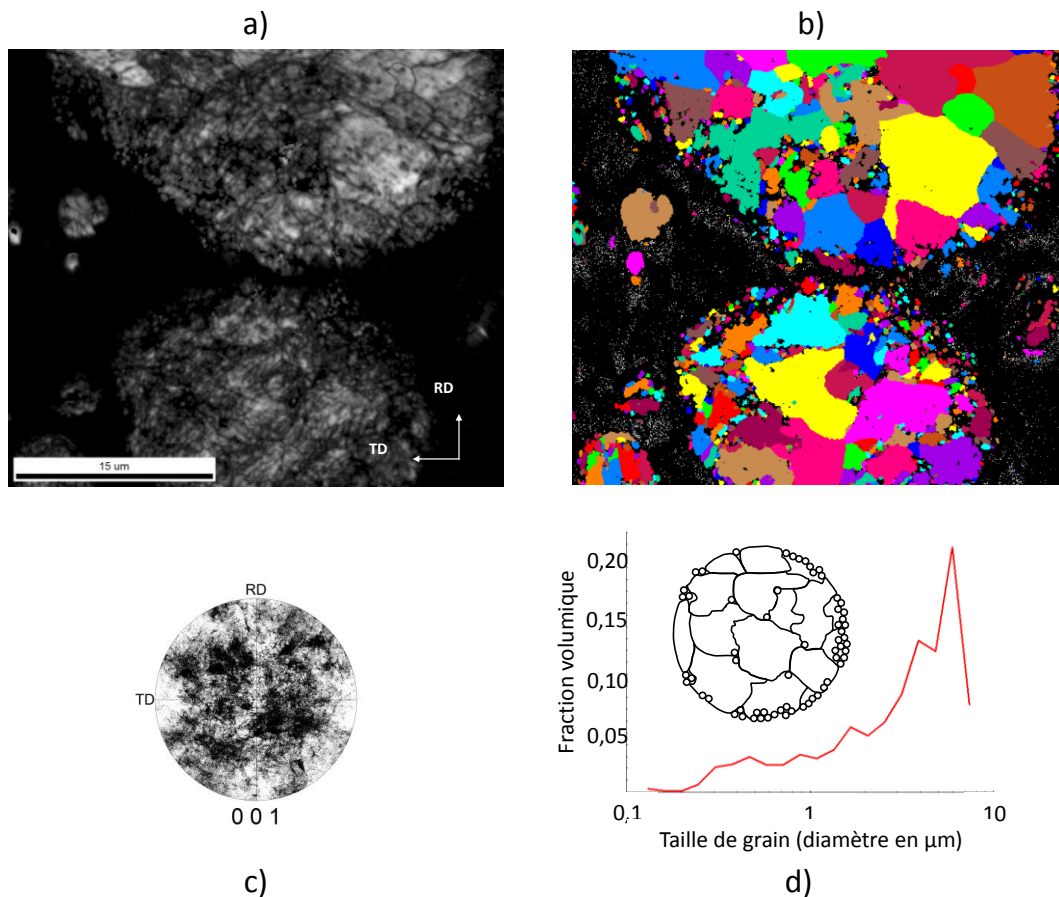


Figure III.4 : Cartographie EBSD en coupe de particules de poudre de 316L, a) image IQ, b) image des grains en contraste de couleur, c) figure de pôle, d) schéma de la structure cristallographique d'une particule et graphique de la répartition des tailles de grain.

Intéressons-nous à la structure interne des grains. Pour cela, on étudie l'image de figure de pôle inverse (Figure III.5.b). Elle présente l'orientation des cristaux en fonction de couleurs. La structure interne est très perturbée. Les forts gradients de couleur au sein de chaque grain témoignent des rotations du réseau cristallin et sont le plus visible sur les grains les plus gros. Le tracé d'un profil des désorientations traversant un grain montre qu'il peut y avoir, par addition successive des désorientations de zones voisines, un total de plus de 20° sur à peine 5 µm (Figure III.5.c). Le profil évolue de manière relativement continue avec quelques brusques changements d'orientations. Sur l'image de figure de pôle inverse, le profil traverse de fortes désorientations organisées en frontières filaires de tailles variées. Elles sont représentées en violet entre 2° et 5°, en gris entre 5° et 15° et en bleu foncé entre 15° et 65°. Elles sont réparties aléatoirement dans les grains et s'organisent parfois en cellules, plus fréquemment présentes proche des joints de grains. Ces cellules partiellement refermées semblent former des sous-grains.

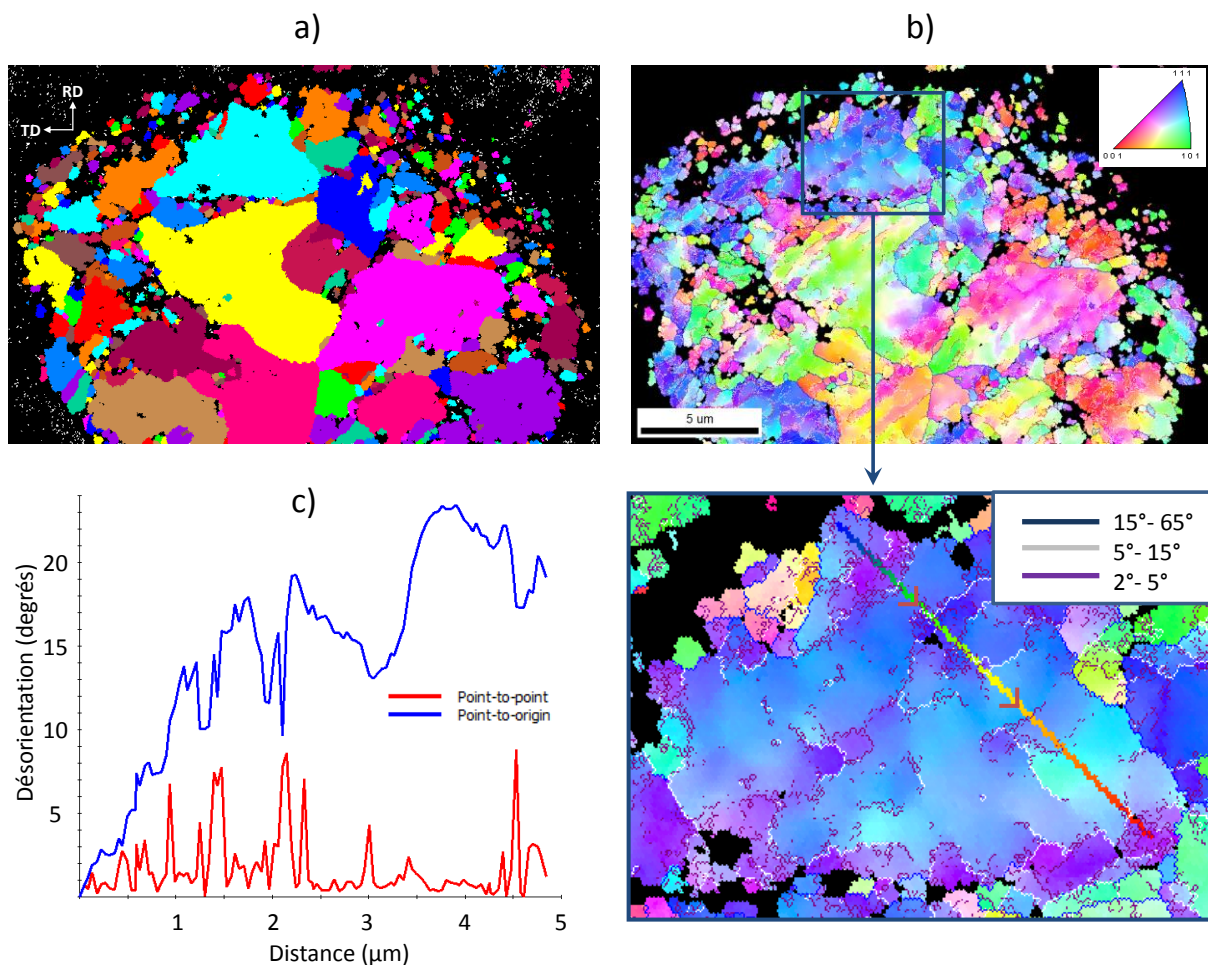


Figure III.5 : Cartographie EBSD en coupe d'une particule de poudre de 316L, a) mise en évidence des grains par contraste de couleur, b) désorientation des grains (colorisation selon la figure de pôle inverse) et grossissement sur un grain, c) profil de désorientation.

### 3.4. Synthèse

On a pu analyser la microstructure de la poudre de 316L à partir de laquelle on réalisera ensuite les revêtements cold spray. Elle est cristallisée, majoritairement constituée d'austénite, cellulaire, avec des tailles de grain allant de 10 µm pour les plus gros à moins de 1 µm pour les plus fins. Ils

présentent de fortes désorientations cristallographiques. L'origine de cette structure particulière doit provenir du mode d'élaboration de la poudre par atomisation au gaz mettent en jeu des vitesses de refroidissement très élevées ( $>10^6$  K/s) donc de cristallisation rapide.

Dans la suite de l'étude, on va suivre l'évolution de cette microstructure, une fois la poudre projetée grâce aux mêmes analyses MEB, EBSD, DRX. Le but est de déterminer l'influence du procédé cold spray sur la structure de la poudre et de tenter de comprendre les mécanismes de cohésion du revêtement. Pour y arriver, on s'intéressera en particulier aux interfaces à l'origine de cette cohésion par des analyses MET.

## 4. Etude de la microstructure des revêtements

Cette partie a pour but de comprendre comment sont transformées les particules de poudre projetées et ainsi comprendre la microstructure des splats et comment sont formées les interfaces.

### 4.1. Revêtements de 316L

#### 4.1.1. Microstructure

La microstructure des revêtements de 316L réalisés par cold spray est dense, homogène pour une épaisseur comprise entre 1 mm et 2 mm et sans oxydes apparents. Elle est semblable à celle obtenue par d'autres auteurs de la bibliographie [SOV13] et [SPE11]. La microstructure type des revêtements de l'étude est dense dans l'épaisseur mais peut avoir une zone poreuse en surface (Figure III.6). Ce phénomène connu est lié au fait que la dernière couche projetée ne bénéficie pas de la densification par « martelage » d'un nouvel empilement de particules. Cette dernière couche sera supprimée dans la suite de l'étude par un usinage de la surface. Le taux de porosité des revêtements de 316L usinés se situe autour de 5%.

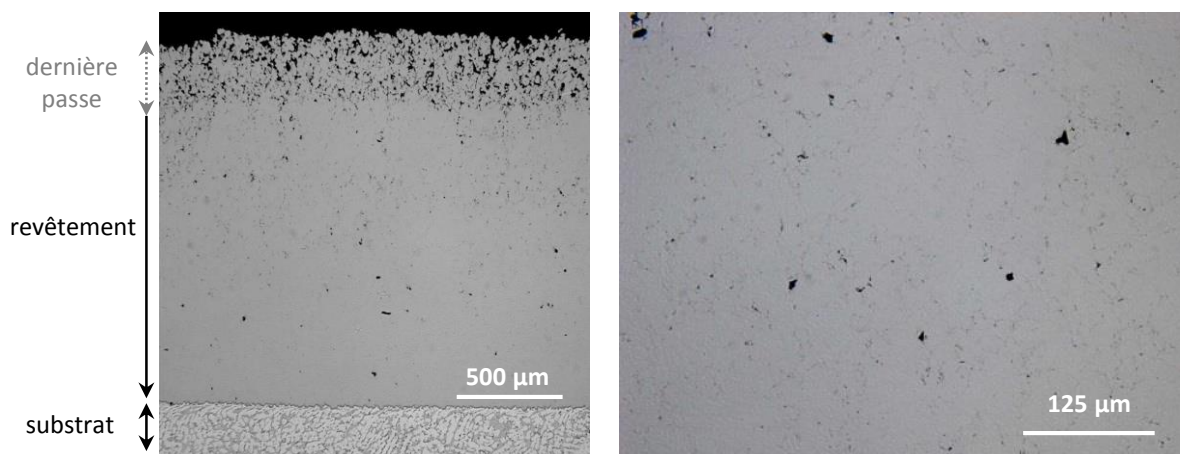


Figure III.6 : Image optique en coupe d'un revêtement de 316L générale, à gauche, et, à droite, grossissement à cœur de revêtement.

L'observation en coupe du revêtement ne laisse transparaître que la faible porosité (abordée dans la suite) mais pas le détail de la structure du revêtement. Pour être mise en évidence, une attaque à l'Eau Régale, est appliquée à la coupe du revêtement qui agit de façon hétérogène. En effet, elle révèle la microstructure sur des zones ponctuelles. Les zones attaquées semblent être concentrées autour d'endroits où la porosité est plus dense. Ces zones moins denses en matière sont moins contraintes et présentent alors une sensibilité plus grande à l'attaque. De plus, la porosité peut engendrer des poches qui emmagasinent l'Eau Régale alors présente en plus grande quantité et

stagnant, même au rinçage, agissant sur plus de temps. La Figure III.7.a est une image MEB centrée sur une zone attaquée dont on peut voir que les coins supérieurs n'ont pas été sensibles à l'attaque.

De manière globale, l'attaque révèle, dans cette coupe dense, le contour des splats mettant en évidence leur déformation plus ou moins grande selon le splat considéré. En effet, certains sont presque exempts de déformation et ont une forme ronde à l'instar d'une particule de poudre avant projection (encadré blanc), alors que d'autres, très déformés, sont aplatis dans le sens de la projection (encadré jaune).

Localement (Figure III.7.b), l'attaque révèle deux types de structures :

- les joints entre les splats, indiqués par les flèches noires,
- les nervures dans les splats révélant leur structure interne, indiquées par les flèches blanches. On arrive à reconnaître la structure cellulaire des particules initialement sphériques qui a suivi la déformation plastique des splats induite par le procédé de fabrication.

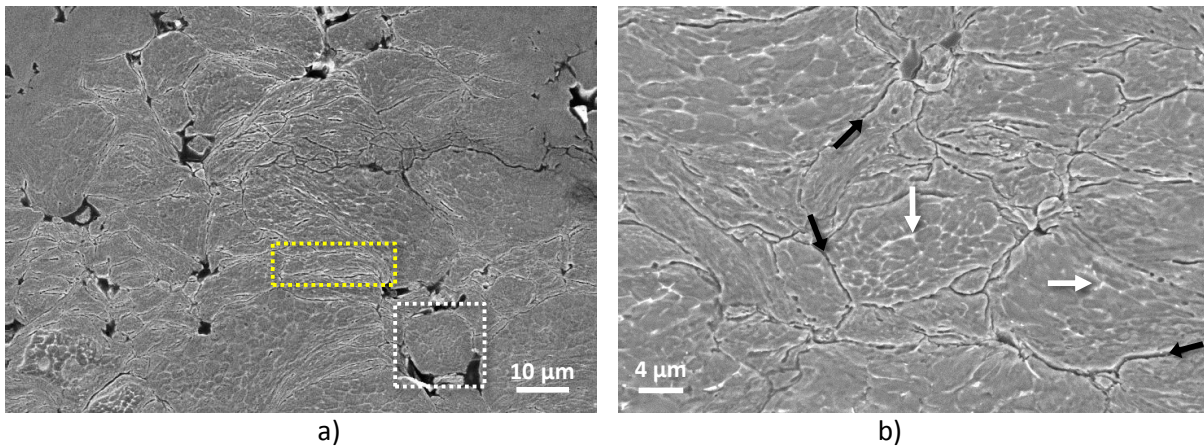


Figure III.7 : Image MEB en coupe d'un revêtement de 316L attaqué a) générale et b) à fort grossissement.

Dans certains cas (un sur cinq), on observe des fissures dans la coupe du revêtement après l'usinage de la dernière couche poreuse en surface des échantillons qui peut en être l'origine. Elles sont parallèles à l'interface (Figure III.8) et relient les pores entre eux dessinant le contour des splats et pointant une faiblesse interparticulaire. Ces défauts laissent présager l'importance du rôle des interfaces entre particules dans la résistance mécanique de ces microstructures cold spray.

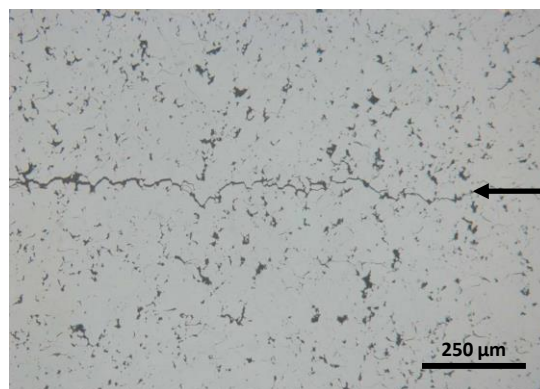


Figure III.8 : Image en coupe d'un défaut dans un revêtement de 316L.

Une cartographie par analyse microsonde sur la coupe d'un revêtement (Figure III.9), réalisée dans les mêmes conditions d'acquisition que pour la poudre, montre une hétérogénéité de répartition des éléments chimiques constitutifs du 316L à l'intérieur de certains splats. Comme sur les images MEB après l'attaque chimique, on retrouve la même structure cellulaire déformée, aux joints pauvres en fer et riches en nickel, molybdène et silicium. Le silicium entre les splats provient des particules de polissage.

Cette structure se rapproche de celle des particules de poudre avant la projection mais présente en plus les marques d'une déformation plastique subie lors de l'élaboration du revêtement par cold spray.

Hormis la déformation plastique, les particules de poudre, « splatées » après la projection, semblent conserver la même répartition des éléments chimiques au sein d'une structure toujours cellulaire, signe d'une certaine hérédité de leur microstructure.

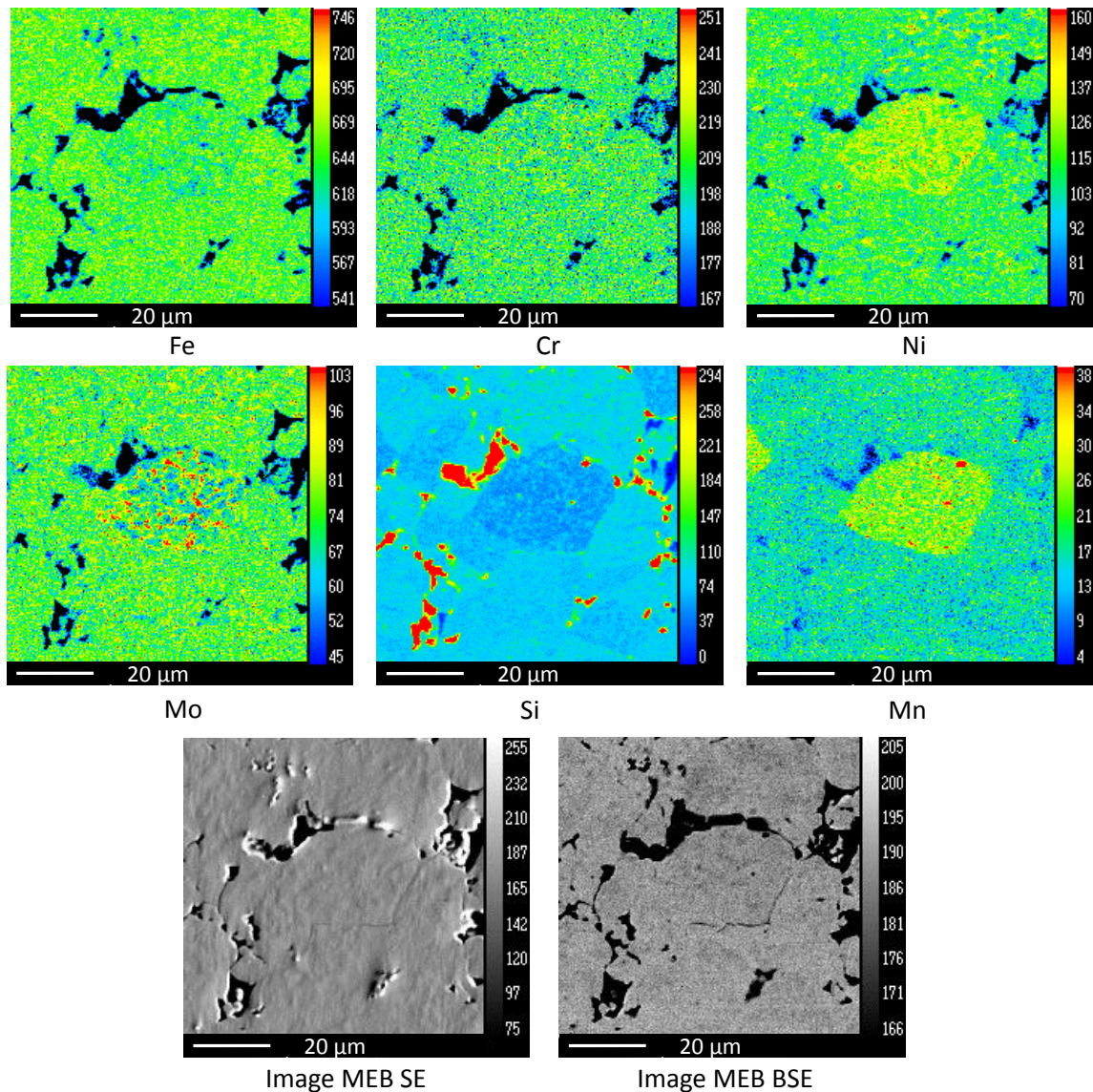


Figure III.9 : Cartographies chimiques par WDS d'un revêtement par cold spray de 316L et images correspondantes en SE et BSE.

#### 4.1.2. Analyse structurale microscopique et cristallographie

##### 4.1.2.1 Analyse générale du revêtement

L'analyse par DRX sur la surface polie donne une vision générale de la structure cristalline du matériau sur une surface de 30 mm<sup>2</sup> et une profondeur d'environ 10 µm (voir chapitre II.4.2.4). On retrouve, sur les diffractogrammes Figure III.10, les pics caractéristiques de l'austénite en cubique à faces centrées qui est majoritaire. On constate aussi l'existence d'une phase de ferrite en cubique centré avec un très faible nombre de coups dont seul le premier pic (représentant des plans (110) de la ferrite) est quantifiable et dans des proportions variables selon l'échantillon ou la zone choisie. Leur faible intensité ou leur absence sur certains des échantillons indique que cette phase est fortement minoritaire dans des proportions similaires ou inférieures à celle de la poudre (<8% pds).

Les revêtements par cold spray ont un diffractogramme proche de celui de la poudre de 316L indiqué en référence. La similarité des phases trouvées atteste d'une certaine conservation de la structure cristalline initiale de la poudre. Cela n'est pas toujours le cas en cold spray et il peut y avoir des transformations de phase comme pour la projection de CoNiCrAlY [RICO8] où la phase secondaire β-NiAl de la poudre réduit fortement après projection, probablement en partie dissoute dans la matrice γ-Co-Ni-Cr.

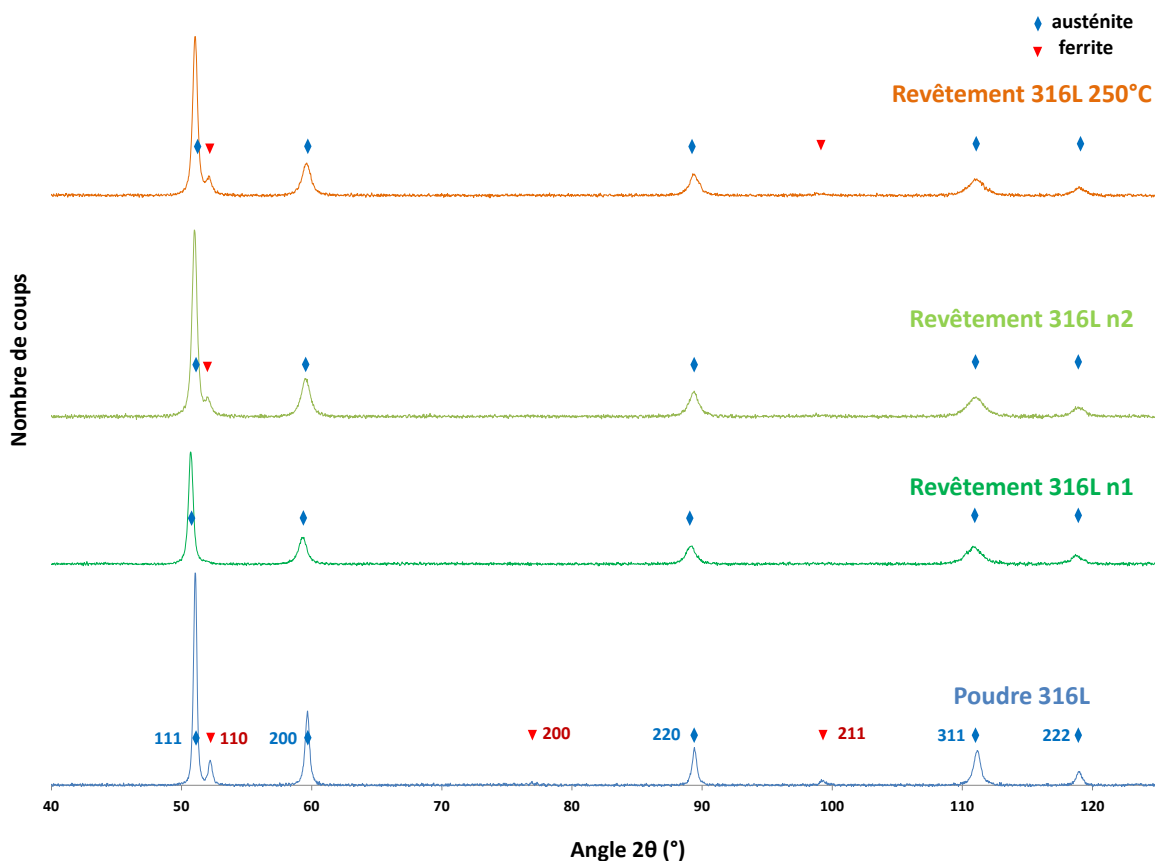


Figure III.10 : Diffractogrammes X de la poudre de 316L et de 2 revêtements par cold spray 316L. En bleu les plans cristallins de l'austénite, en rouge ceux de la ferrite.

Bien que la position des pics soit analogue pour la poudre et les revêtements, témoignant de l'hérédité de la cristallinité, leur forme varie. On constate qu'ils sont plus larges pour les revêtements que pour la poudre libre. Les largeurs à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) obtenues par le logiciel ont été répertoriées dans le Tableau III.3.

Echantillon	largeur à mi-hauteur (°)		
	plan 220	plan 331	plan 222
<i>Poudre 316L</i>	0,401	0,613	0,518
<i>revêtement 316L n1</i>	0,852	1,43	0,803
<i>revêtement 316L n2</i>	0,859	1,422	1,014
<i>Revêtement 316L n3 traité à 250°C</i>	0,852	1,252	0,769

Tableau III.3 : Données des largeurs à mi-hauteur issues des résultats de DRX sur des plans interatomiques de l'austénite du 316L.

Un élargissement des pics entre la poudre initiale et le revêtement peut traduire un affinement de grain métallurgique par recristallisation dynamique (voir Chapitre I.4.1.2.4) dû à la déformation plastique sévère du cold spray, observée par Richer [RIC08]. Il peut également refléter les contraintes présentes dans le matériau, et le procédé cold spray est fondé sur l'écroissage de particules de poudre induisant des contraintes résiduelles.

La méthode de Williamson et Hall décrite dans le Chapitre II.4.2.4 permet de séparer la contribution de la taille de cristallites de celle de la microdéformation à partir des largeurs à mi-hauteur des pics. Le tracé de l'évolution de  $\beta_{\text{éch}} \cos \theta$  en fonction de  $\sin \theta$  donne une droite dont l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de la taille des grains et la pente, la valeur des microdéformations dont les valeurs sont répertoriées dans le tableau de la Figure III.11. Cette méthode révèle la simultanéité des deux effets tant pour la poudre que pour les revêtements avec la présence de cristallites d'un ordre de grandeur autour de la centaine de nanomètres et des microdéformations locales avoisinant les 1%.

Le Tableau III.4 regroupe le paramètre de maille des échantillons de l'analyse précédente ainsi que les contraintes résiduelles obtenues par la méthode des  $\sin^2\phi$ . A  $\phi$  constant, le paramètre de maille ne changeant pas, cela confirme que le matériau n'est pas écroi dans son ensemble mais que les contraintes sont localisées à une échelle fine. Pour ce qui est des contraintes résiduelles macroscopiques, la poudre ne semble contenir ni contrainte ni cisaillement. En revanche, après projection, on constate la présence de contraintes de compression ainsi qu'un peu de cisaillement.

En vue de la caractérisation des propriétés thermomécaniques développées dans le chapitre IV, on a également regardé l'influence de la température sur la microstructure. La cristallinité d'un échantillon passé à 250°C pendant 2h est alors étudiée. Les paramètres mesurés indiquent que la structure cristalline des revêtements projetés n'a pas évolué. Les pics visualisés en Figure III.10 sont toujours ceux de l'austénite, les largeurs à mi-hauteur, le paramètre de maille et les contraintes macroscopiques sont équivalents à ceux sans traitement thermique. Il n'y a donc pas de transformation métallurgique ou relaxation de contraintes induite par le traitement subi. Cela est en accord avec les températures usuelles utilisées pour obtenir des transformations métallurgiques allant de 800°C à 1150°C [HUA15] ou encore pour obtenir une détente des contraintes résiduelles dès 400°C dans les aciers, selon leur nuance métallurgique.

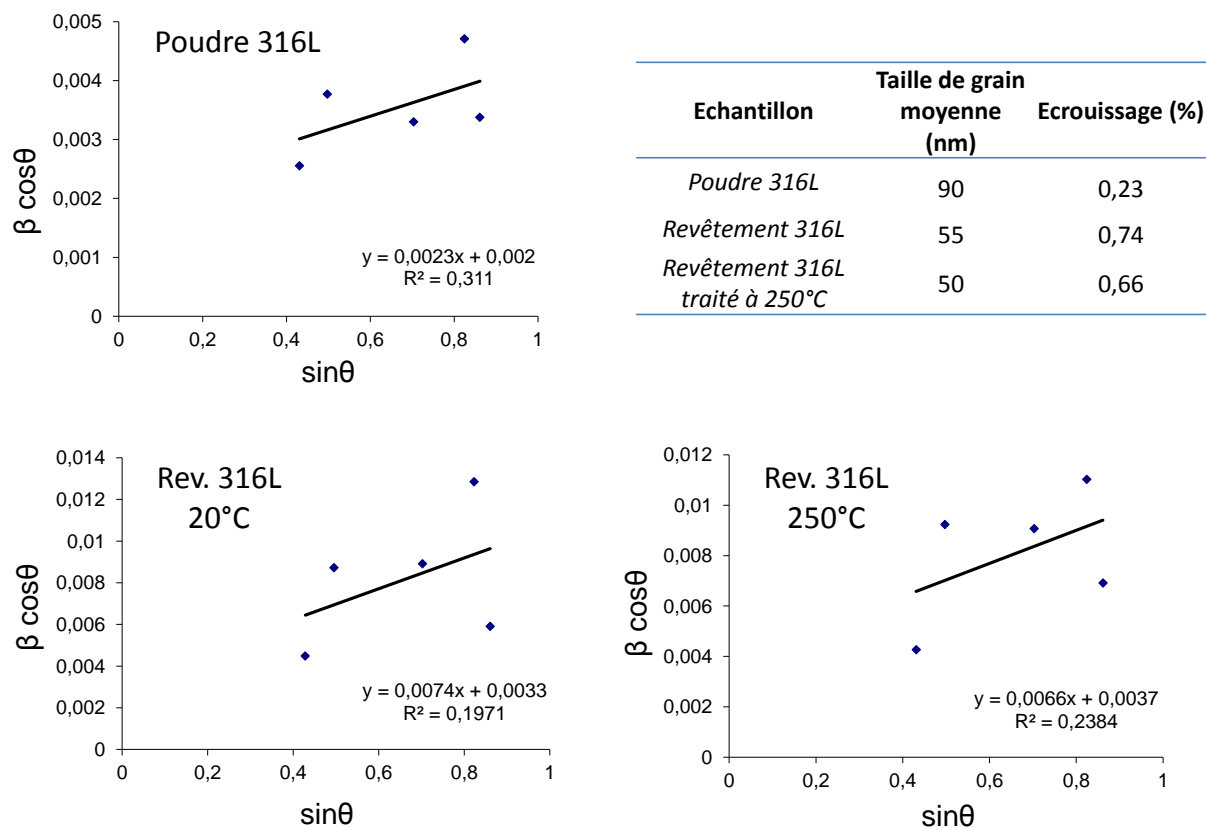


Figure III.11 : Tracés de Williamson et Hall pour du 316L en poudre, en revêtement et en revêtement traité à 250°C pendant 2h, et tableau des valeurs de la taille de grain moyenne et de la microdéformation.

Echantillon	paramètre de maille (Å)	Contrainte (MPa)	Cisaillement (MPa)
Poudre 316L	3,597	-12 ± 15	9 ± 8
Revêtement 316L n1	3,601	-98 ± 15	31 ± 8
Revêtement 316L n2	3,598	-	-
Revêtement 316L n3 traité à 250°C	3,597	-110 ± 15	38 ± 8

Tableau III.4 : Paramètres de maille et contraintes résiduelles issus d'analyses DRX.

Afin d'avoir des résultats plus précis et de pouvoir visualiser cette structure cristalline, la coupe d'un revêtement de 316L a été observée en EBSD (voir Figure III.12). Les images acquises ont été traitées selon la méthode décrite au chapitre II.3.1.4 et pour les cartographies, chaque grain compte au moins 5 pixels et est séparé d'un autre lorsqu'il est constaté une désorientation de plus de 5° entre deux zones voisines.

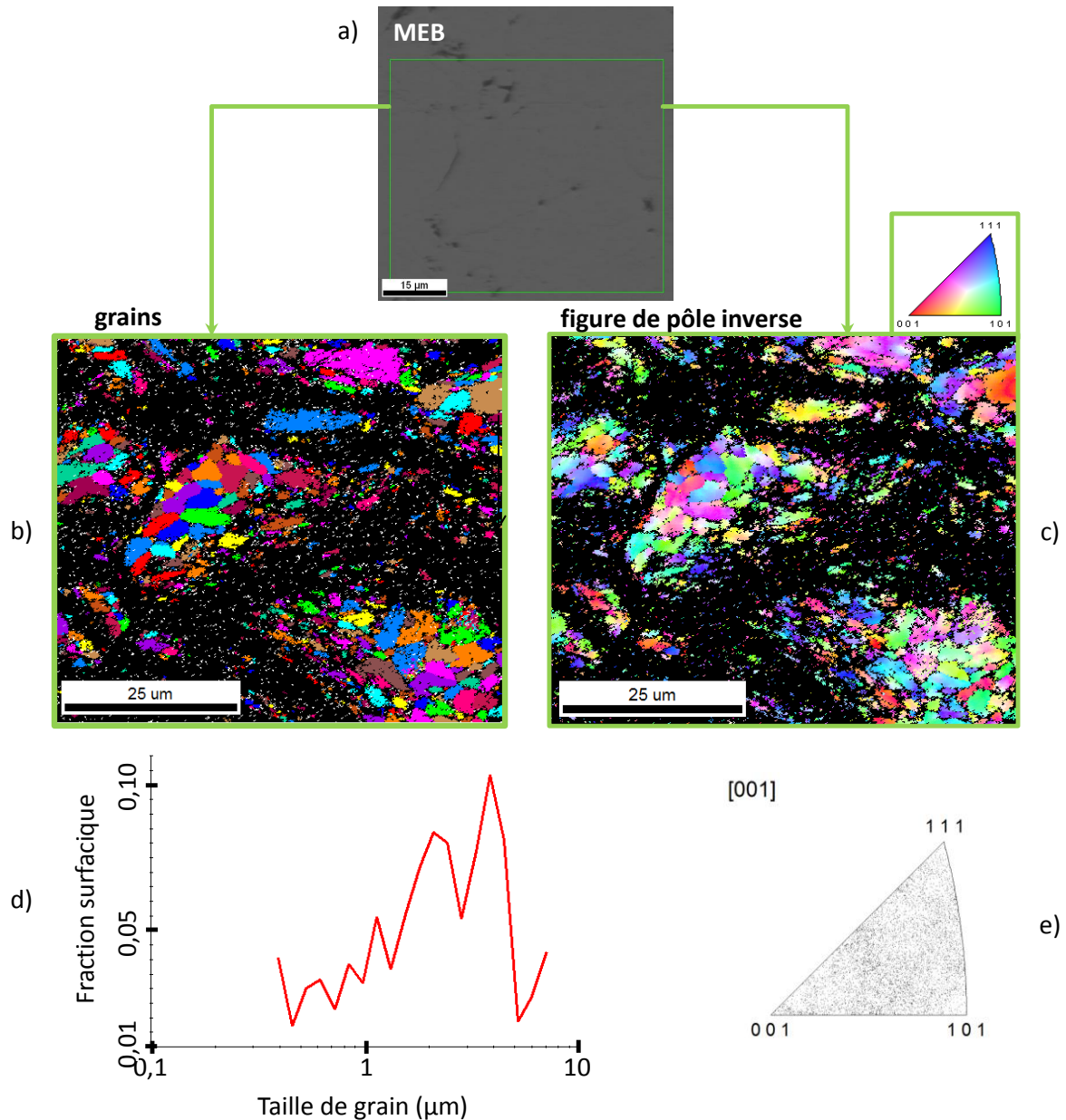


Figure III.12 : Cartographies EBSD d'un revêtement de 316L en coupe, a) image MEB en SE de la zone cartographiée, b) image des grains par contraste de couleur, c) désorientation des grains (colorisation selon la figure de pôle inverse et l'indice de confiance), d) répartition du diamètre équivalent des grains, e) figure de pôle inverse.

On constate d'après la Figure III.12.b que la structure cristalline des particules de poudre a été conservée après projection. Morphologiquement parlant, la structure est toujours cellulaire, la taille des grains est inférieure à 10 μm (Figure III.12.d) et on retrouve la présence de gros grains au centre des splats de dimensions similaires à celles observées dans les particules de poudre avant projection. L'intérieur des grains d'après l'image selon la figure de pôle inverse (Figure III.12.e) reste très désorienté. En périphérie des splats, aux interfaces, l'acquisition des points est de mauvaise qualité et les grains ne sont alors pas déterminés. L'analyse EBSD étant sensible à l'état de contrainte du matériau, la cause semble être la présence de contraintes induites par le cold spray et la petite taille des cristallites révélées précédemment par l'analyse DRX.

Assez rares sont les publications d'analyse EBSD sur des revêtements par cold spray mais Al-Mangour et ses collègues présentent des cartographies de revêtements de 316L élaborés par cold spray avec des post-traitements thermiques entre 700°C et 1100°C pendant 1h [ALM14]. On y retrouve, sur un

revêtement sans traitement thermique, les zones non indexées aux interfaces expliquées par la forte déformation du bord des particules lors de la construction du revêtement. Il est aussi indiqué la présence de grains fins en bordure de splats, probable signe d'un affinement par recristallisation dynamique des grains aux abords des interfaces.

Le procédé influence donc la morphologie générale de la particule. A l'échelle du splat, il est déformé et aplati et à l'échelle plus locale de sa structure interne, la morphologie cellulaire des grains suit la déformation plastique. Cependant, la cristallinité ne semble pas altérer tant l'orientation que les phases. En effet, l'analyse EBSD indique la conservation de la taille des grains et l'absence d'orientation cristallographique particulière après projection. De plus, l'analyse par DRX indique aussi qu'il n'y a pas de transformation de phase. On constate donc une certaine hérédité de microstructure depuis la particule de poudre jusqu'au splat du revêtement.

Ces déformations plastiques sont plus fortes en périphérie qu'au sein des splats. C'est probablement dans cette zone, proche des interfaces entre les splats, que se concentrent les microdéformations locales et les cristallites nanométriques décelées par DRX. L'analyse EBSD ne permet cependant pas d'observer la cristallinité du matériau dans ces zones de forte contrainte. La microstructure dans l'épaisseur des grains a ainsi pu être approchée par les analyses EDX et EBSD mais le détail à l'abord des interfaces demande une résolution beaucoup plus fine que va permettre d'atteindre l'analyse par MET dans la suite de ce chapitre.

#### 4.1.2.2 Analyse du splat

Une lame mince a été prélevée dans l'épaisseur d'un revêtement de 316L en coupe (Figure III.13) selon la méthode présentée au chapitre II.4.1.5. Il est possible de distinguer au moins quatre parties de splat en contact. La zone prélevée est à une échelle inférieure aux analyses précédentes et la dimension de la lame est d'environ  $5\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$ , inférieure au diamètre moyen des particules de poudre considérées. Il faut alors considérer les zones distinctes comme des parties de splats et non des splats entiers.

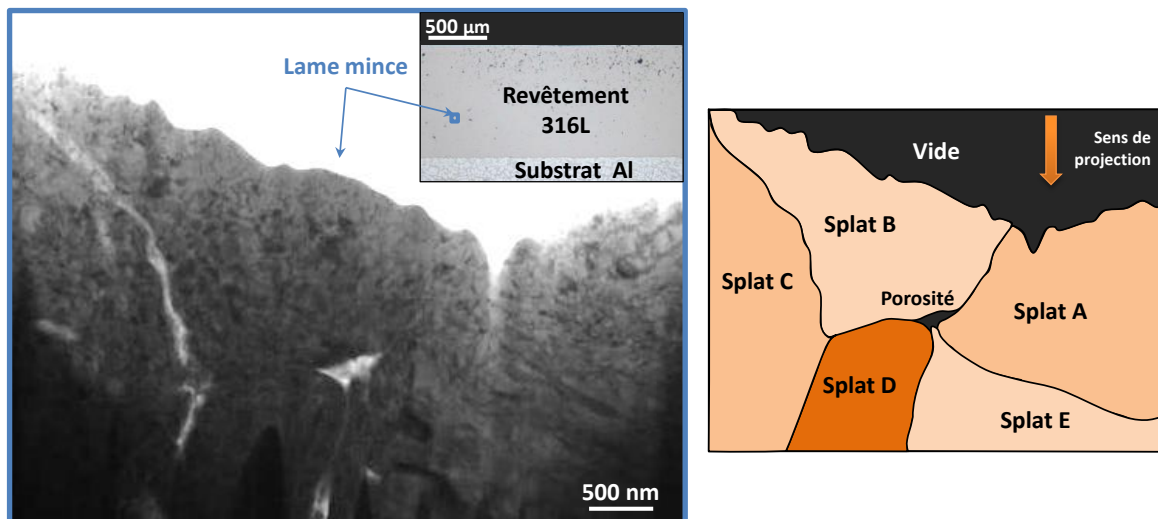


Figure III.13 : Prélèvement de la lame mince dans la coupe d'un revêtement de 316 L.

On s'intéresse dans un premier temps à la microstructure à l'intérieur des splats. La partie haute de la lame offre une meilleure précision d'analyse étant la zone la plus amincie. On se concentre sur deux zones en particulier dans les splats A et B pour expliquer la structure interne des splats tant pour sa cristallographie que pour sa morphologie.

- Cristallographie

La première zone est choisie au cœur du splat A et la Figure III.14 présente une observation MET en fond noir avec son cliché de diffraction électronique associé.

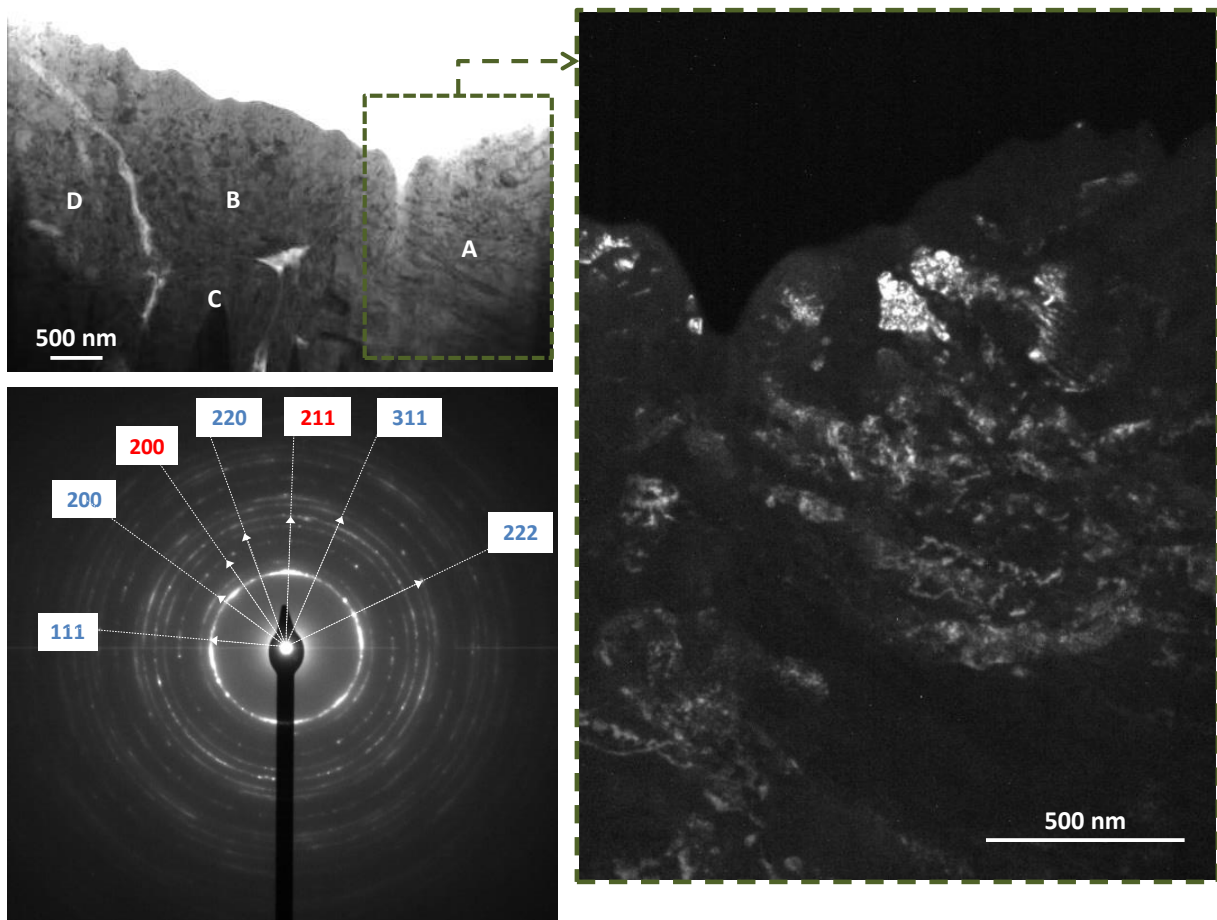


Figure III.14 : Image MET FN à cœur du splat A de 316L et cliché de diffraction associé avec indications des cônes de diffraction des plans interatomiques d'austénite en rouge et de ferrite en vert.

D'un point de vue morphologique, les grains au centre du splat A semblent répartis uniformément et la matière semble isotrope. A l'inverse, le fond du splat laisse paraître une certaine texturation. Usuellement, l'étude d'un splat seul sur un substrat sans rugosité montre une forte déformation à la base du splat et une texture type laminage comme pour le cas du splat A. Cependant, ce n'est pas systématiquement le cas sur chaque splat. Peuvent en être la cause la ductilité des particules ou leurs conditions d'impact. L'énergie utile à leur déformation, conférée par le procédé sous forme d'énergie cinétique, peut être insuffisante pour générer une grande déformation à l'impact et peut même à l'extrême, aboutir au rebond de la particule. Cette faible énergie peut provenir des conditions initiales de projection inadaptées (pression, température), ou d'une perte lors notamment de chocs en vol entre les particules ou du franchissement de l'onde de choc à l'impact du gaz porteur sur la surface du substrat. La rugosité du substrat peut également dégrader les conditions d'accroche des particules à l'impact lorsqu'elles arrivent avec un angle différent de l'angle idéal à 90°.

Le cliché de diffraction présente un ensemble de cercles concentriques dont le rayon est inversement proportionnel aux distances interatomiques de plans cristallins. Le calcul a été réalisé sur les

premiers cercles et indique des distances interatomiques correspondant à des plans du réseau cristallin des phases austénitiques en bleu et des phases ferritiques en rouge. Cela confirme bien l'aspect cristallin de la matière et recoupe les analyses EBSD et les phases identifiées en DRX. La présence d'anneaux et non de taches discrètes est caractéristique d'un matériau nanocristallisé. Certaines portions d'arc sont plus intenses que d'autres. Le premier cercle, le plus petit, dont l'intensité lumineuse est la plus forte, caractérise la famille de plans 111 de l'austénite. On peut constater sur celui-ci des portions plus intenses qui signent une texture cristallographique de la matière sur laquelle on reviendra dans l'analyse du splat B.

- Morphologie

On se concentre maintenant sur le cœur de la particule B pour qualifier la morphologie et la taille des grains.

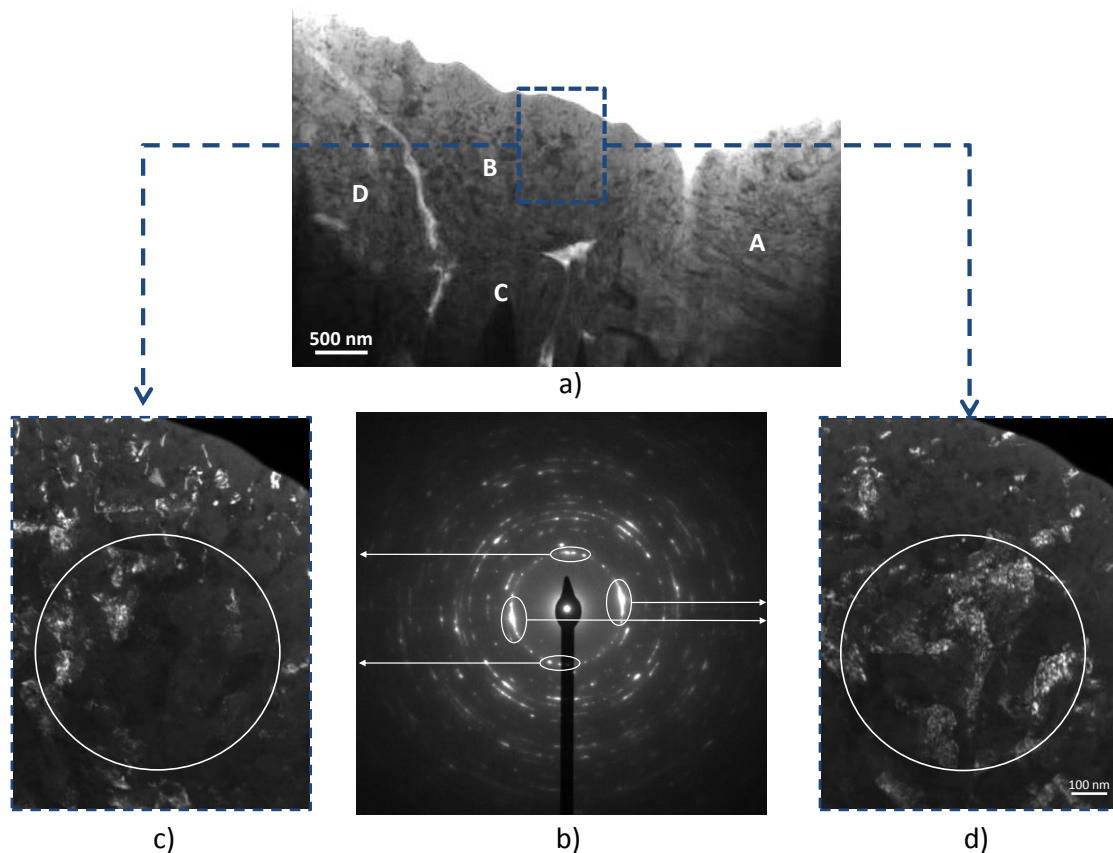


Figure III.15 : Image MET FC de la lame mince (a) avec un encadré au cœur du splat B de 316L, b) cliché de diffraction d'une zone avec c) et d) images MET FN associées aux arcs mis en évidence.

La Figure III.15 pointe deux fois le même endroit à l'intérieur d'un splat B observé au MET en fond noir en plaçant le diaphragme objectif sur une portion de l'arc 111 de l'austénite. Cela permet de mettre en condition de Bragg différents grains de même orientation cristalline et de voir s'éclairer ces grains tour à tour. Les images c) et d) de la Figure III.15 montrent les cristaux les plus lumineux mis en évidence sur la figure de diffraction. On peut constater leur forme aléatoire ainsi que la diversité de leur taille allant de plus de 500 nm à de petites dimensions, inférieures à une dizaine de nanomètres.

Le cliché de diffraction associé montre encore la cristallinité du matériau dans ce nouveau splat par des halos lumineux situés sur des cercles concentriques à une distance caractéristique de l'austénite.

L'existence de plusieurs halos sur le cliché de diffraction, non ponctuels, affiche la multiplicité des cristaux et des orientations mais aussi, dans cette zone du splat B, une texturation cristallographique, visible par une fréquence plus élevée des plans 111 à certains angles. Les systèmes principaux de glissement d'une structure cristalline cubique à faces centrées de l'austénite sont les plans 111 [SCH02], or la texture n'est pas marquée partout dans la lame mince mais dans cette zone observée, proche d'une interface, l'endroit du splat où la déformation plastique est la plus grande.

En poussant l'analyse jusqu'à la structure interne d'un grain cristallographique en retournant sur l'étude du splat A, on aperçoit une structure complexe, comme pressenti au travers de l'analyse EBSD.

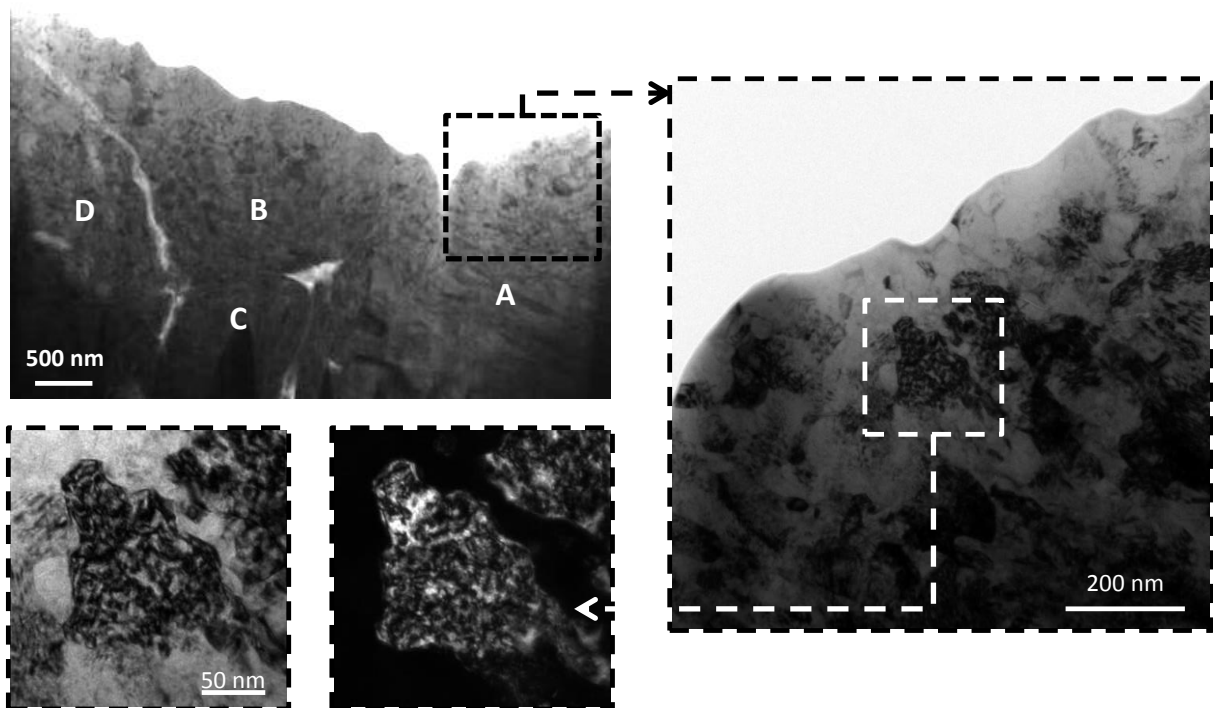


Figure III.16 : Image MET FC et FN d'une zone d'un splat de 316L avec agrandissement de l'intérieur d'un grain.

Les grains n'ont pas une structure classique de matière obtenue par solidification lente de pièces de fonderie, ou par métallurgie des poudres. On peut voir sur la Figure III.16 un grain dont l'intérieur est constitué de nanodomains d'orientations cristallographiques distinctes avec une forte variation du contraste de diffraction à l'intérieur du grain. Ces nanodomains peuvent provenir de la déformation de la particule à l'impact lors de la fabrication du revêtement, bien qu'ils ne soient pas différents entre l'intérieur d'une particule, peu écrouie, et sa périphérie, plus écrouie. D'après les analyses EBSD, il a été constaté que des déformations étaient présentes dans la poudre avant projection et prenaient leur origine lors de l'atomisation. La solidification rapide engendre alors une telle structure.

#### 4.1.3. Interfaces interparticulaires dans le revêtement

La cohésion d'un revêtement par cold spray réside dans la nature du contact entre les splats. Pour s'assurer de cela, le chapitre IV traitera de la réponse à diverses sollicitations de la microstructure des revêtements élaborés par cold spray de l'étude, notamment à la lumière des résultats d'essais de traction.

La Figure III.17 est la vue STEM-HAADF (contraste de numéro atomique et d'épaisseur auquel se superpose ici un contraste de diffraction) d'un revêtement de 316L sur la zone déjà présentée, Figure III.14 en fond clair. On s'intéresse maintenant aux liaisons entre les quatre splats en contact. Des détails de cette lame mince, indiqués par des cadres, seront présentés par la suite dans les Figure III.18 à Figure III.20 montrant les différentes possibilités d'interface.

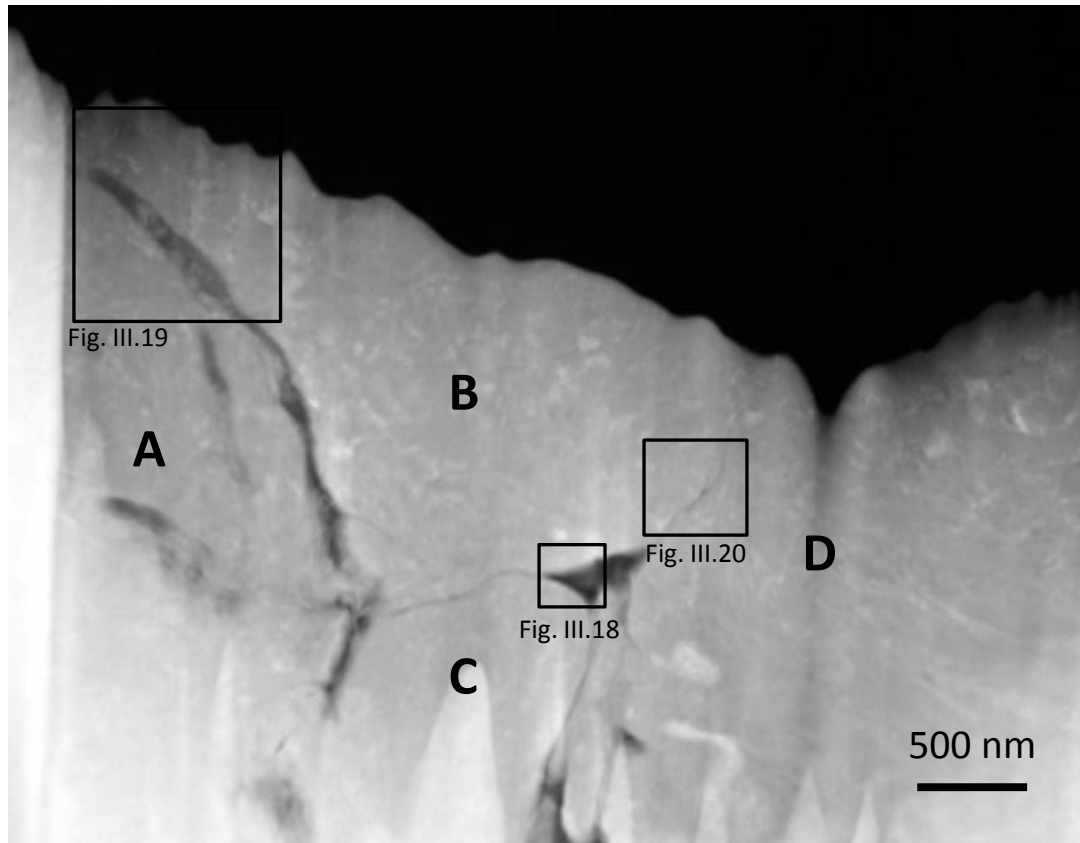


Figure III.17 : Image STEM HAADF d'une lame mince prélevée dans une coupe de revêtement de 316 L. Des zones singulières de contact entre particules sont mises en évidence par des numéros.

Dans l'analyse de l'interface entre deux splats, on trouve parfois une absence de contact, laissant alors des surfaces libres, à l'origine de la porosité. Ces zones sans matière permettent aux splats alentours de ne pas subir de contrainte localement. En revanche, lors de sollicitations, cette porosité peut être néfaste à la résistance mécanique du matériau en concentrant les contraintes et privilégiant des amorfes de fissure (voir Chapitre IV.2.2).

Une analyse d'émission X avec une sonde de 2 nm a été réalisée sur une de ces surfaces libres (Figure III.18). Elle montre une diminution de la quantité de fer et une augmentation de celle d'oxygène. Cette couche, ici d'environ 8,5 nm, est caractéristique de l'oxyde de chrome présent en surface des aciers inoxydables dite couche de passivation, habituellement comprise entre 2 et 10 nm.

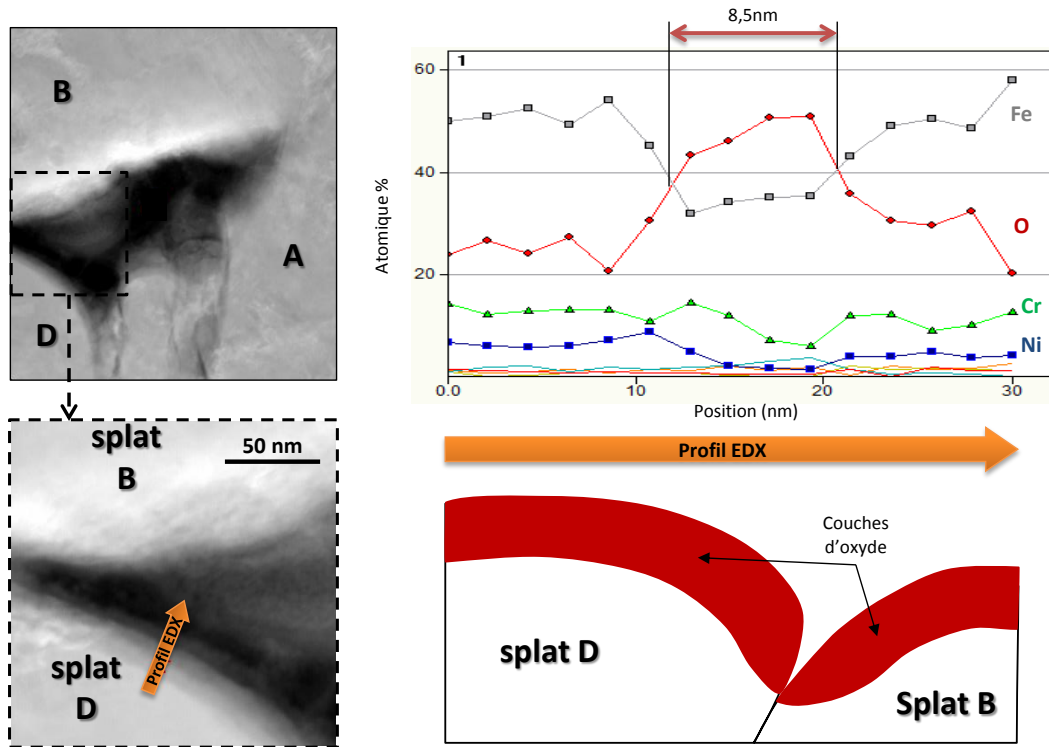


Figure III.18 : Image MET en fond noir d'une interface avec absence de contact. La ligne orange correspond au profil EDX détaillé à droite.

Dans le cas d'un contact entre splats, on trouve aussi la présence d'oxygène. Il est réparti localement en une large bande le long de l'interface (Figure III.19). En cold spray, la couche d'oxyde qui recouvre naturellement la surface des particules de poudre (couche de passivation) se déforme et se fragmente lors de l'impact comme l'indique Yin et al. [YIN12]. La présence d'une couche d'oxyde pourrait provenir en partie de la fragmentation de l'oxyde naturel s'étant accumulé près du bord du splat par sa déformation à l'impact. Or, cette couche est épaisse de plus d'une centaine de nanomètres et légèrement appauvrie en chrome, ce qui n'est pas caractéristique de la couche d'oxyde naturelle d'épaisseur inférieure à 10 nm sur 316L à température ambiante. Cependant, l'échantillon ayant été étudié sur le banc de tribologie à une température de 250°C pendant 2h, cela a pu favoriser le développement de cette couche, jusqu'à l'épaisseur observée.

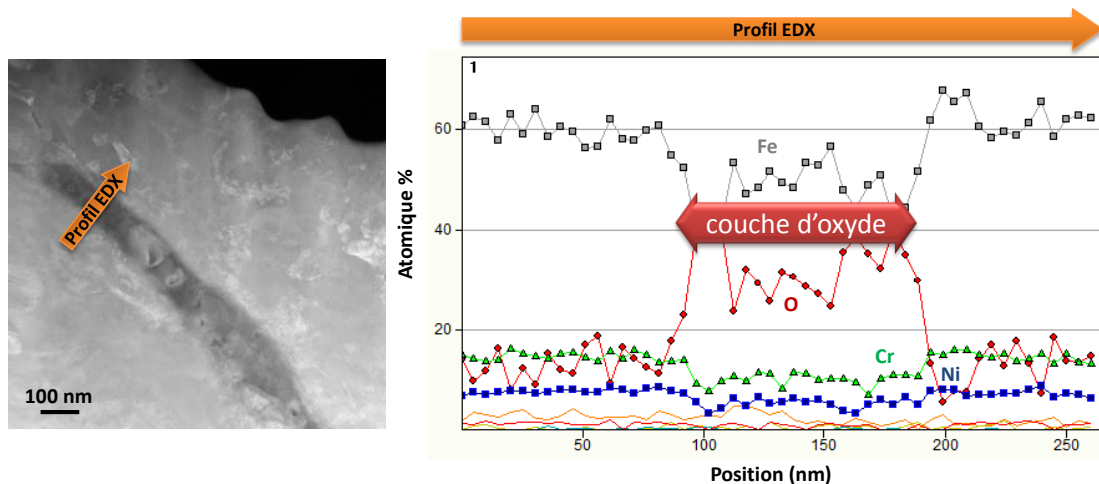


Figure III.19 : Image MET FN d'une interface oxydée entre 2 splats. Le profil chimique de l'interface est détaillé à droite.

Lors de la projection cold spray, l'énergie cinétique des particules se transforme ou se dissipe sous plusieurs formes à l'impact : énergie plastique, énergie viscoplastique, énergie thermique de frottement et énergie de rappel de contrainte élastique. A l'impact d'une particule, toute cette énergie peut la transformer, spécialement sa surface qui entre en contact avec le revêtement. Cela peut aller jusqu'à induire de manière très localisée de la fusion et/ou des transformations cristallographiques voire créer des zones amorphes, étant données les vitesses brutales de changement de température (échauffement et refroidissement).

Sur les images MET à haute résolution de la Figure III.20, on peut observer l'interface entre 2 particules sous forme de zones plus claires (blanches) traversant les images. Celles-ci traduisent, entre autres, une zone plus mince ou de plus faible densité de la lame. Les images 1, 2 et 3 sont des transformées de Fourier des zones indiquées dans l'image a) et les images 4 et 5 celles des zones de l'image b) qui s'interprètent comme des clichés de diffraction sur des zones précises. Les images 1 et 3 représentent donc des clichés de diffraction pris respectivement dans les splats B et D. Elles ont des tâches claires de diffraction indiquant des plans cristallins situés à une distance de 2,0 Å, identifiables à la distance caractéristique des plans cristallins 111 de l'austénite de l'acier inoxydable 316L.

Les autres clichés de diffraction 2, 4 et 5 obtenus sur des interfaces entre les splats B et D, ne montrent qu'un halo de lumière mais pas de taches de diffraction engendrée par des plans d'un quelconque réseau cristallin. Le halo s'étend jusqu'aux alentours de  $5 \text{ nm}^{-1}$  correspondant à une distance interatomique d'environ 2 Å, ce qui traduit un ordre à courte distance, avec une distance entre premiers voisins proche de celle des plans 111 de l'austénite. Ces zones doivent découler d'une amorphisation de la surface des grains d'acier.

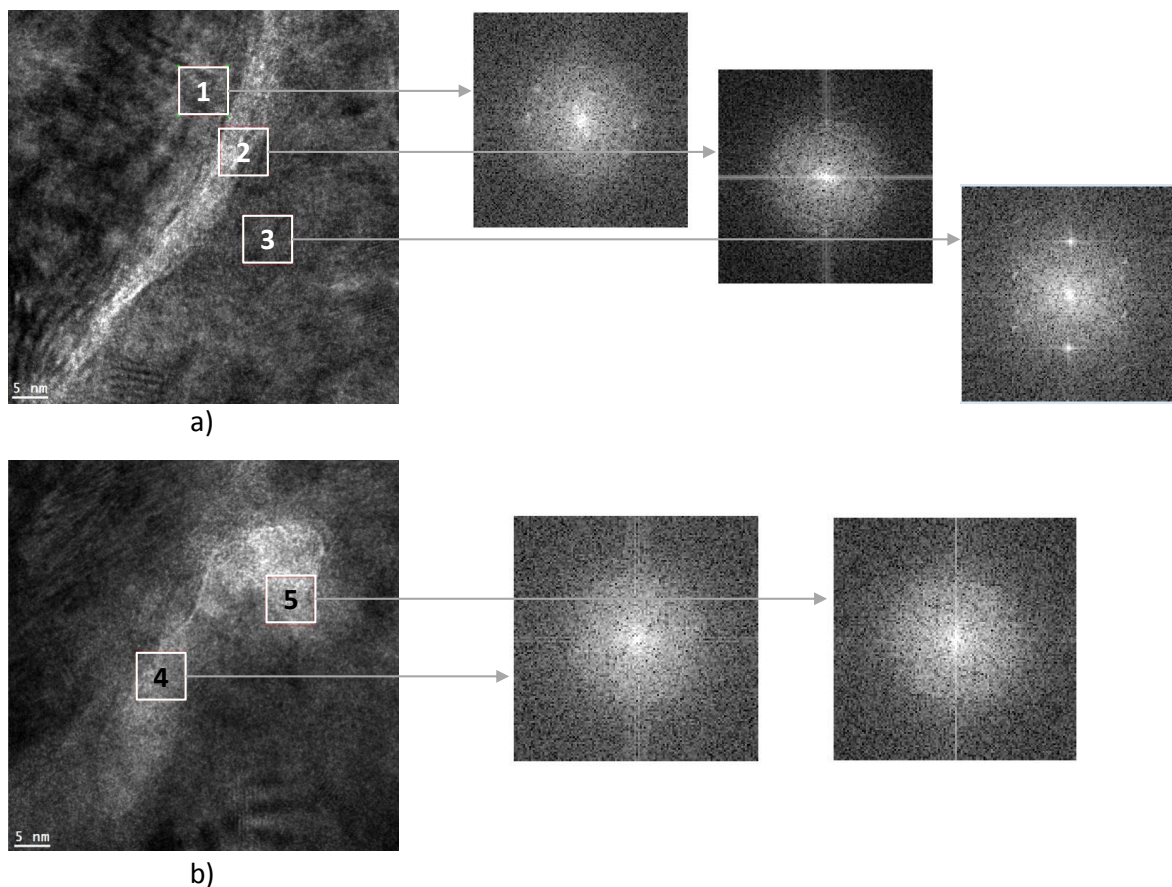


Figure III.20 : Images MET HR d'un contact interparticulaire avec matière amorphe et clichés de diffraction des zones répertoriées.

Il existe aussi un contact plus intime entre les splats que pour les interfaces précédentes qui résulte d'une liaison métallurgique. Pour se faire, la couche naturelle d'oxyde de la particule est brisée à l'impact au cours de la projection et il est ainsi possible de créer une telle liaison par contact intime des éléments métalliques, sans oxyde interposé limitant la diffusion atomique.

La lame étudiée est malheureusement trop épaisse pour pouvoir constater ce type de liaison, mais cette liaison a bien été mise en évidence sur des revêtements de 316L en cold spray dans les travaux de [BOR08]. Les mécanismes les plus souvent mentionnés en cold spray menant à l'adhérence de deux splats sont décrits dans le chapitre I.4.2.3. Il s'agit du cisaillement adiabatique [ASS03] et de la recristallisation dynamique [BOR03] induisant un raffinement de la taille des grains aux interfaces là où la déformation plastique est la plus importante. De nombreuses dislocations sont générées et se regroupent en cellules pour ensuite former des sous-grains puis de petits grains par rapport au grain initial. Ainsi on peut constater une diminution de la taille des grains lorsque l'on se rapproche des interfaces entre splats.

- Synthèse :

Le 316L projeté par le procédé cold spray, pur ou comme matrice d'un composite donne naissance à un matériau riche en interfaces, composé de particules de poudre sous forme de splats. Quatre sortes d'interfaces doivent être présentes dont trois ont été identifiées au travers de l'analyse MET :

- la porosité issue de l'absence de contact entre les splats dont les surfaces libres sont couvertes d'une fine couche de passivation (<10 nm),
- le contact par une couche d'oxyde plus épaisse que la couche de passivation (>100 nm),
- le contact par une couche métallique amorphe,
- le contact par liaison métallurgique non observable sur les lames de l'étude mais que l'on suppose exister d'après la bibliographie.

## 4.2. Revêtements composites

Connaissant les détails de la structure d'un revêtement par cold spray de 316L, la suite de l'étude s'intéresse à l'évolution de la microstructure des revêtements à base de 316L avec des éléments d'addition. Deux types de composites sont fabriqués, le premier avec un ajout simple de cuivre à plusieurs teneurs et le deuxième avec un ajout de cuivre dont la teneur est fixée et de Ni700 à plusieurs teneurs. Les compositions retenues pour l'étude sont obtenues par projection de poudres initialement mélangées dont les teneurs sont mesurées en poids. Dans la suite de l'étude, on raisonne sur des teneurs volumiques. Pour cela, on considère les poudres denses à 100% et on réalise une conversion utilisant la densité théorique du 316L à  $7,95 \text{ g/cm}^3$ , du cuivre à  $8,93 \text{ g/cm}^3$  et du Ni700 à  $8,78 \text{ g/cm}^3$ . Les conditions de projections des mélanges de poudres qui suivent ont été données dans le Tableau III.1.

Teneur en poids				Teneur en volume		
316L	5% Cu	-	→	316L	6% Cu	-
316L	10% Cu	-	→	316L	11% Cu	-
316L	20% Cu	-	→	316L	22% Cu	-
316L	10% Cu	10% Ni700	→	316L	11% Cu	11% Ni700
316L	10% Cu	30% Ni700	→	316L	11% Cu	32% Ni700
316L	10% Cu	60% Ni700	→	316L	10% Cu	62% Ni700

Tableau III.5 : Composition des mélanges de poudres à l'origine des revêtements de l'étude avec conversion des teneurs de poids à volume des éléments d'addition.

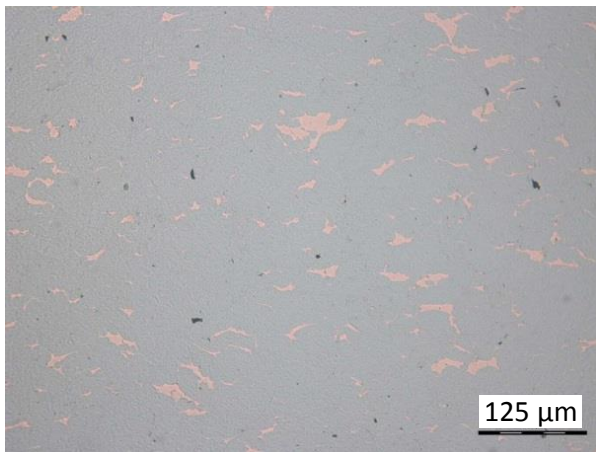
### 4.2.1. Morphologie des revêtements composites

L'observation en coupe des revêtements composites laisse apparaître leur structure en splats empilés visibles sans attaque chimique grâce au contraste dû aux compositions distinctes. Les images à l'optique Figure III.21 et au MEB en électrons rétrodiffusés Figure III.22 montrent les revêtements réalisés à partir des mélanges de poudre (volumiques) suivants :

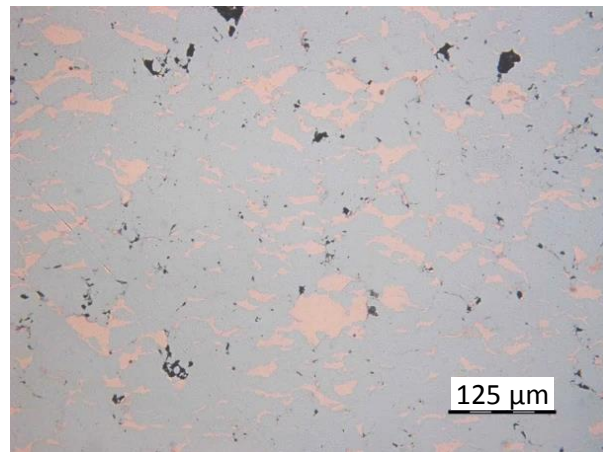
- a- 316L+6%Cu,
- b- 316L+11%Cu,
- c- 316L+22%Cu,
- d- 316L+11%Cu+11%Ni700,
- e- 316L+11%Cu+32%Ni700,
- f- 316L+10%Cu+62%Ni700.

D'un point de vue macroscopique du revêtement, les différents éléments d'addition (Cu et Ni700) dans les revêtements sont répartis de manière uniforme. Il en est de même pour la porosité à cœur de revêtement. Contrairement aux revêtements de 316L pur qui ont une couche moins dense d'une centaine de microns en surface due au manque d'effet de martelage, les composites avec du cuivre n'en présentent pas systématiquement.

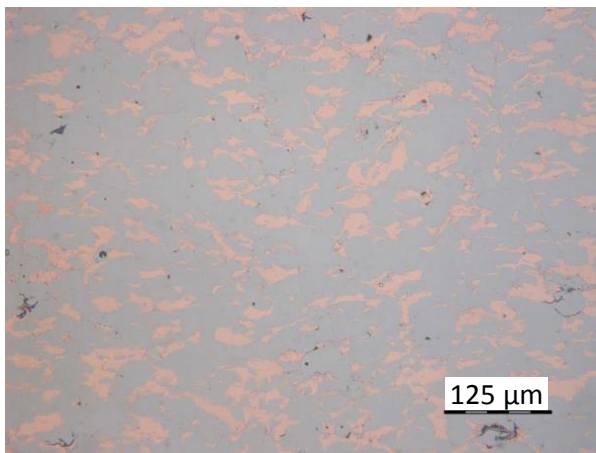
D'un point de vu plus local, chaque splat a son propre type de morphologie selon sa composition. Le cuivre est extrêmement déformé et semble presque s'infiltrer entre les splats de 316L. Le Ni700, au contraire, ne présente pas de signe de déformation. La Figure III.23 présente une particule de Ni700 dans le revêtement. On distingue à fort grossissement que l'interface entre le Ni700 et la matrice d'acier présente localement de la porosité et qu'il y a donc absence de contact. Ce cas de figure, bien qu'observé assez fréquemment, n'est pas systématique. On le retrouve sur environ la moitié des splats de Ni700 observés.



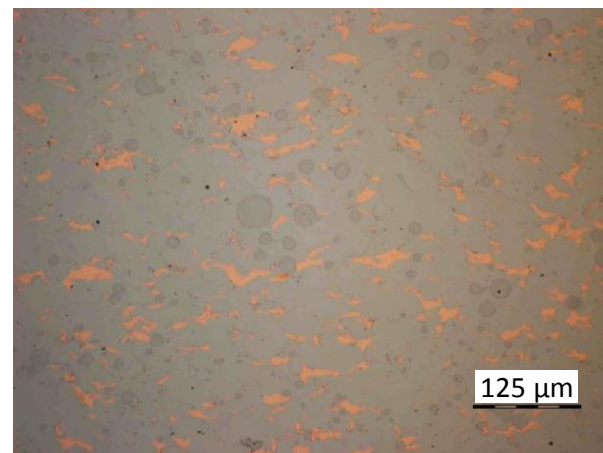
316L+ 6%Cu



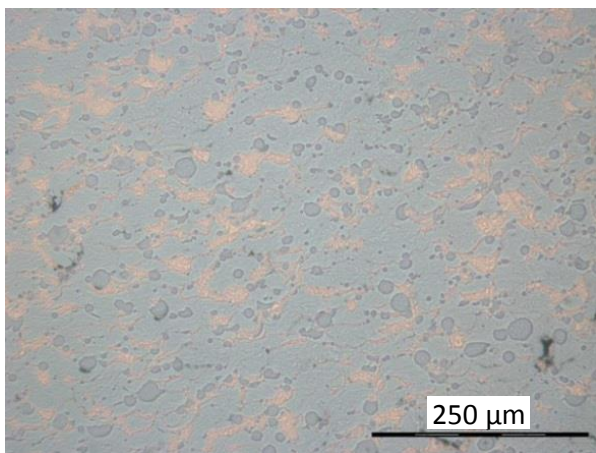
316L+11%Cu



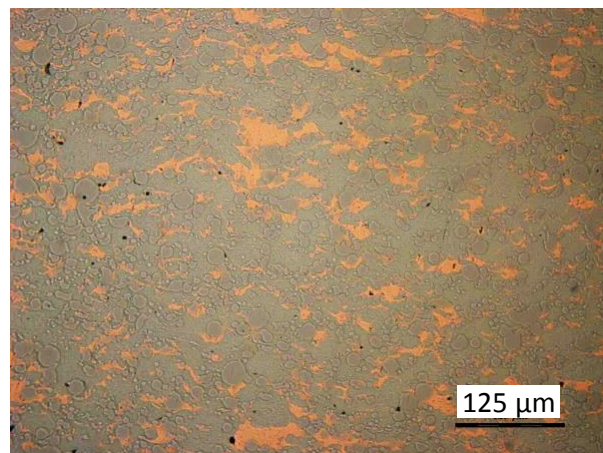
316L+22%Cu



316L+11%Cu+11%Ni700

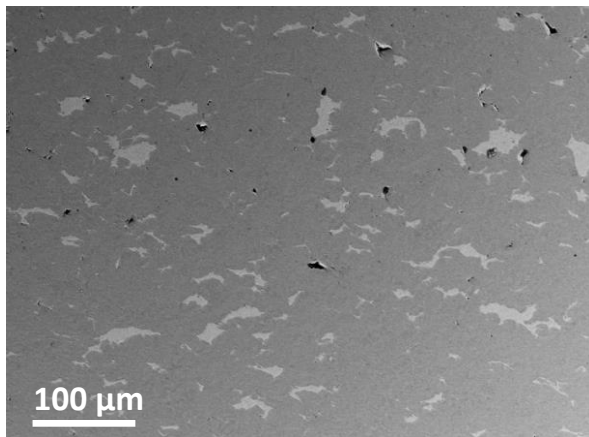


316L+11%Cu+32%Ni700

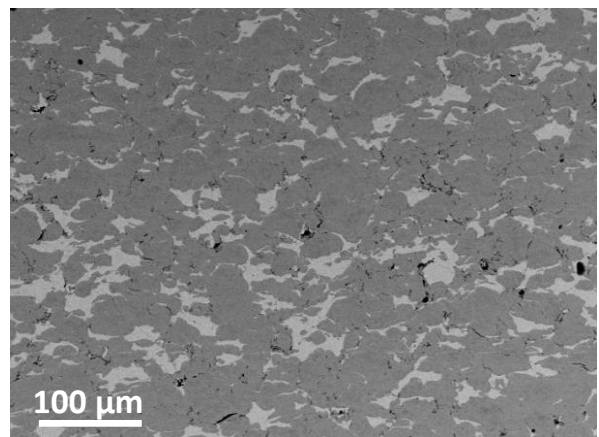


316L+10%Cu+62%Ni700

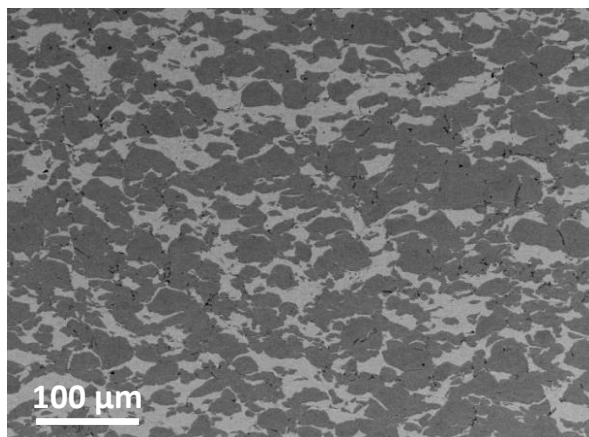
Figure III.21 : Images optiques de coupes de revêtements issus de mélanges de poudres.



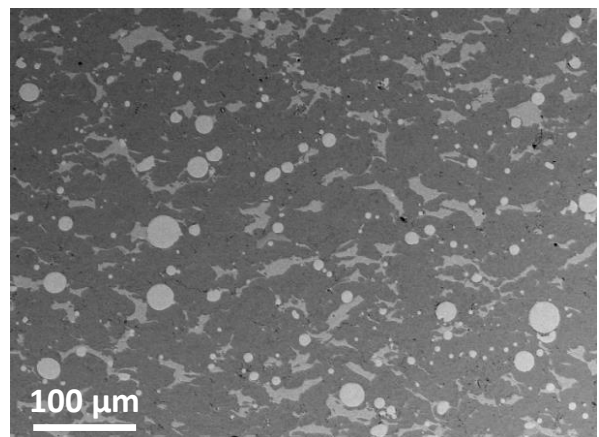
316L+6%Cu



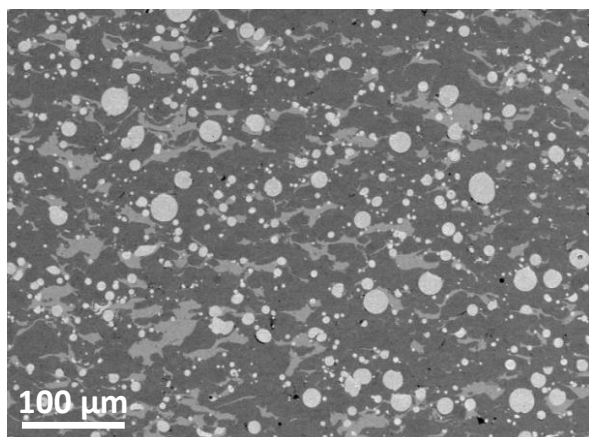
316L+11%Cu



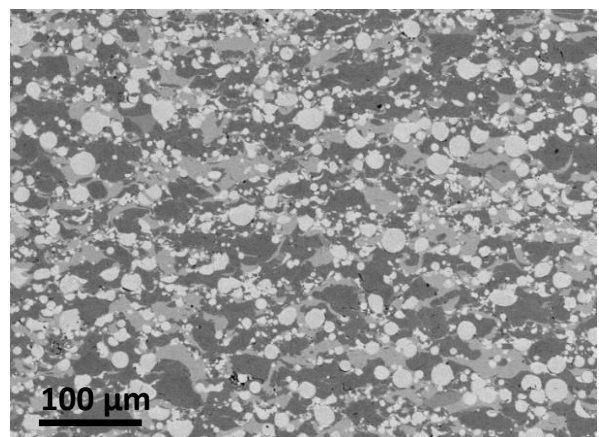
316L+22%Cu



316L+11%Cu+11%Ni700



316L+11%Cu+32%Ni700



316L+10%Cu+62%Ni700

Figure III.22 : Images MEB en BSE de coupes de revêtements issus de mélanges de poudres.

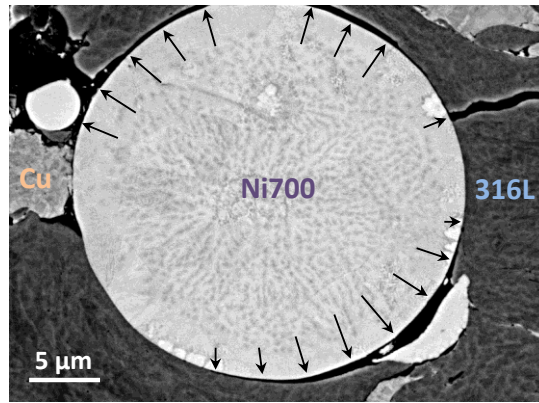


Figure III.23 : Vue MEB en coupe d'une particule de Ni700 dans un revêtement issu du mélange de poudre initial : 316L +11% cuivre +11% Ni700. Les flèches indiquent l'absence de contact avec les splats voisins.

#### 4.2.2. Porosité

Les revêtements de l'étude ont une haute densité, comme attendu d'un revêtement réalisé par cold spray (généralement >95%). Néanmoins, la porosité existe dans les revêtements. Elle est mesurée à l'aide d'analyse d'images sur des micrographies en coupe détaillées dans le chapitre II.4.2.1. On considère également que la porosité quantifiée de manière surfacique au MEB par l'échantillonnage d'une quinzaine d'images par composition est représentative du volume. La taille et le nombre des clichés utilisés pour quantifier le taux de porosité sont le meilleur compromis entre la résolution et la dispersion des mesures.

Le tableau III.16 montre le taux de porosité en fonction de la composition du mélange de poudres initial mesuré par analyse d'image.

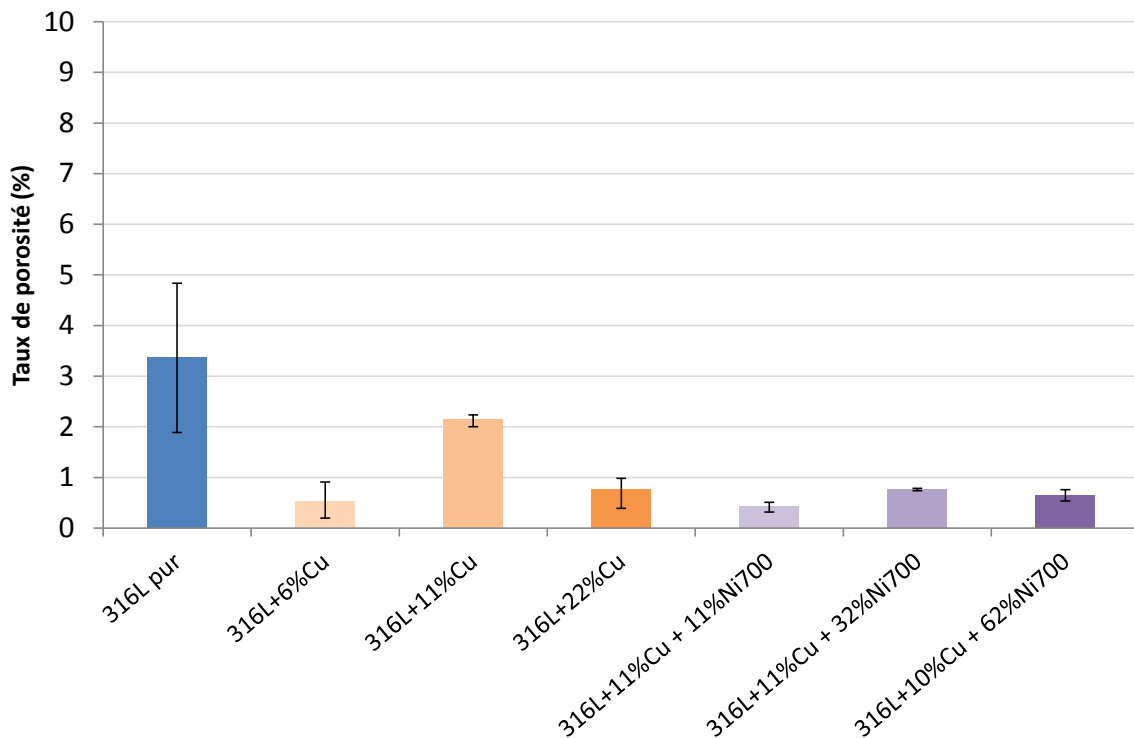


Figure III.24 : Taux de porosité des revêtements.

Pour les revêtements monocomposants de 316L, le taux de porosité avoisine les 3,5% avec un maximum à 5%. La porosité est de deux types. Le premier est visible à l'échelle macroscopique du revêtement, et c'est celui mesuré par analyse d'image. Il provient d'une déformation insuffisante à l'impact des particules de poudres, initialement sphériques, ne comblant pas l'espace entre deux surfaces convexes en contact. La micrographie en Figure III.7 d'un revêtement en coupe, après attaque chimique, met bien en évidence le contour des splats et leur manque de déformation par endroits à l'origine de cette porosité. Le deuxième provient d'une mauvaise adhérence entre deux splats qui génère alors de la porosité lamellaire pouvant être vue comme des fissures. De dimensions assez faibles (autour du micron d'épaisseur), ces fissures ne sont pas toujours visibles à l'échelle du revêtement et peuvent ne pas être comptabilisées dans la mesure du taux de porosité par analyse d'image.

L'ajout de particules, dont les duretés distinctes seront détaillées dans le chapitre VI.2.1, semble densifier le composite cold spray. L'ajout de cuivre, plus ductile que les autres composants, permet de relaxer les contraintes et combler la porosité dans le dépôt. On constate pour l'ensemble des échantillons composites que l'ajout de cuivre réduit le taux de porosité d'environ 2%. Bien que réduit par l'ajout de cuivre, le taux de porosité dans le revêtement de 316L+11%Cu est supérieur d'1% par rapport à celui des autres composites. La préparation ayant une part aléatoire, on peut attribuer l'incertitude au polissage qui peut induire un phénomène de beurrage des particules molles de cuivre et d'arrachements des particules dures de 316L ou Ni700 du revêtement.

L'ajout de particules plus dures de Ni700, par leur faible ductilité, aurait pour effet de densifier le revêtement comme l'a constaté Guo pour un autre couple de matériaux dur/mou avec du TiN/AlCuFeB [GUO09].

### 4.2.3. Analyse de la teneur en éléments d'addition des revêtements composites

#### 4.2.3.1 Comparaison entre l'analyse chimique et l'analyse d'image appliquée aux composites 316L + cuivre

La mesure des teneurs volumiques en éléments d'addition dans les revêtements composites a été obtenue par deux méthodes : l'analyse chimique ICP et l'analyse d'image. La Figure III.25 montre que, dans chacune des analyses, le revêtement est plus riche en cuivre que le mélange de poudres initial, et cet écart augmente d'autant plus que la quantité de cuivre dans le mélange initial est élevée.

La mesure par analyse chimique semble stable et fiable. En effet, elle affiche des résultats avec moins de dispersion (autour de  $\pm 1\%$ ) en comparaison avec l'analyse d'image (pouvant aller jusqu'à  $\pm 3\%$ ). De plus, elle est réalisée sur des volumes. En comparaison, en analyse d'image, on fait l'hypothèse que les mesures surfaciques de  $410 \times 570 \mu\text{m}^2$  sont représentatives du volume comme déjà mentionné. Cette dernière technique combine l'erreur liée à la résolution et au contraste de l'image prise au MEB ainsi que celle liée à la mesure, c'est-à-dire au seuillage par niveaux de gris. Le seuillage, effectué sur les particules les plus claires de cuivre, perd ainsi certaines parties non résolues ou pas suffisamment contrastées, avec pour conséquence de sous-estimer la mesure.

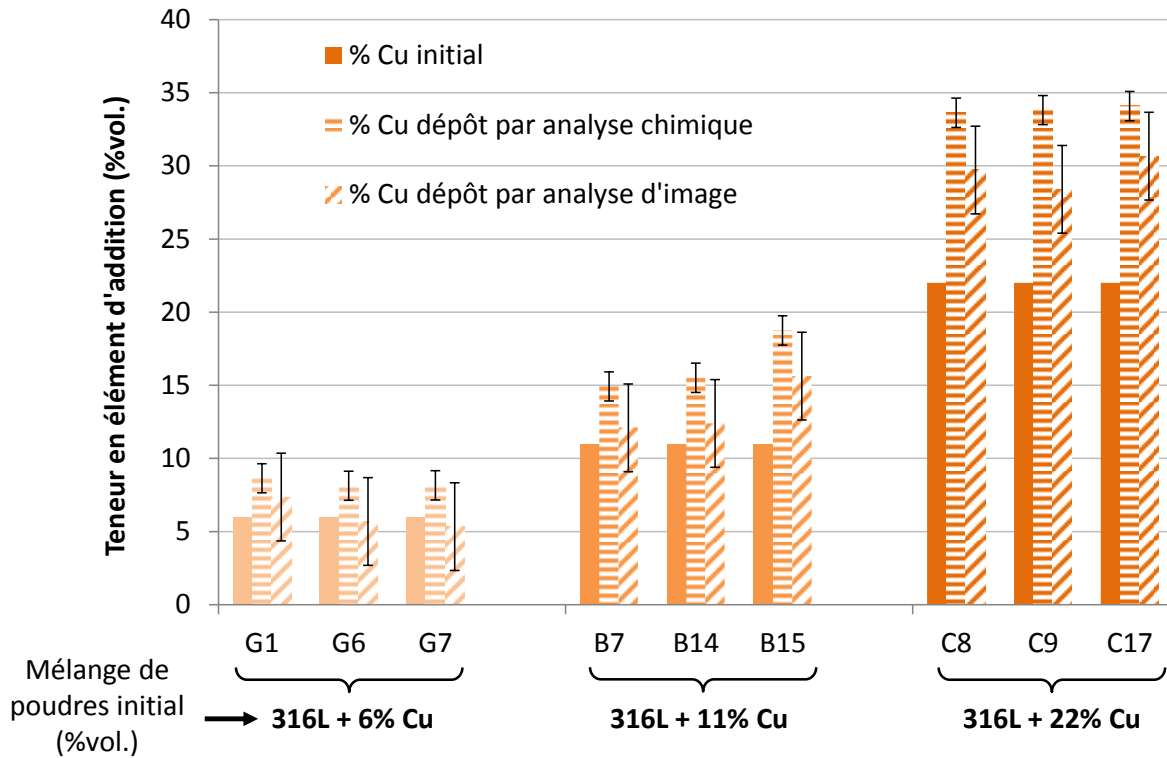


Figure III.25 : Composition de revêtements avec addition de cuivre par analyse chimique et par analyse d'image.

L'analyse chimique ne permet pas de distinguer le Ni700 du 316L sur les revêtements composites au Ni700 car les éléments chimiques en quantité suffisante pour être considérés dans la mesure sont le nickel, le fer, le molybdène et le chrome, tous présents dans les deux alliages.

La méthode fixée pour l'ensemble des échantillons dans la suite de l'étude est alors l'analyse d'image. Elle est cohérente avec l'analyse chimique bien que l'on constate qu'elle tend à sous-estimer la mesure de teneur en cuivre des revêtements jusqu'à 4%.

#### 4.2.3.2 Cas des composites 316L au cuivre et Ni700

Des résultats d'étude préliminaire dans la thèse ont montré que la projection de Ni700 pur avait un mauvais rendement (environ 5%) et qu'il était difficile de monter des revêtements à une épaisseur supérieure à 200  $\mu\text{m}$ . Dans l'étude, il a été ciblé l'évolution des concentrations de Ni700 et de cuivre dans les composites 316L-cuivre-Ni700 (Figure III.26). La concentration en cuivre est toujours supérieure à celle dans le mélange de poudres et augmente avec l'incrément de proportion de particules dures (jusqu'à 2,5 fois la quantité initiale). À l'inverse, la quantité de Ni700 contenue dans le dépôt est systématiquement inférieure à celle dans le mélange de poudres et l'écart se creuse d'autant plus que la quantité initiale de particules dures est élevée. Des résultats similaires sont constatés dans les travaux de Guo sur des ajouts de particules (dures) de renfort, leurs fractions volumiques passent respectivement de 19 à 7,5%, de 36 à 11,5% et de 57 à 20,5% [GUO15].

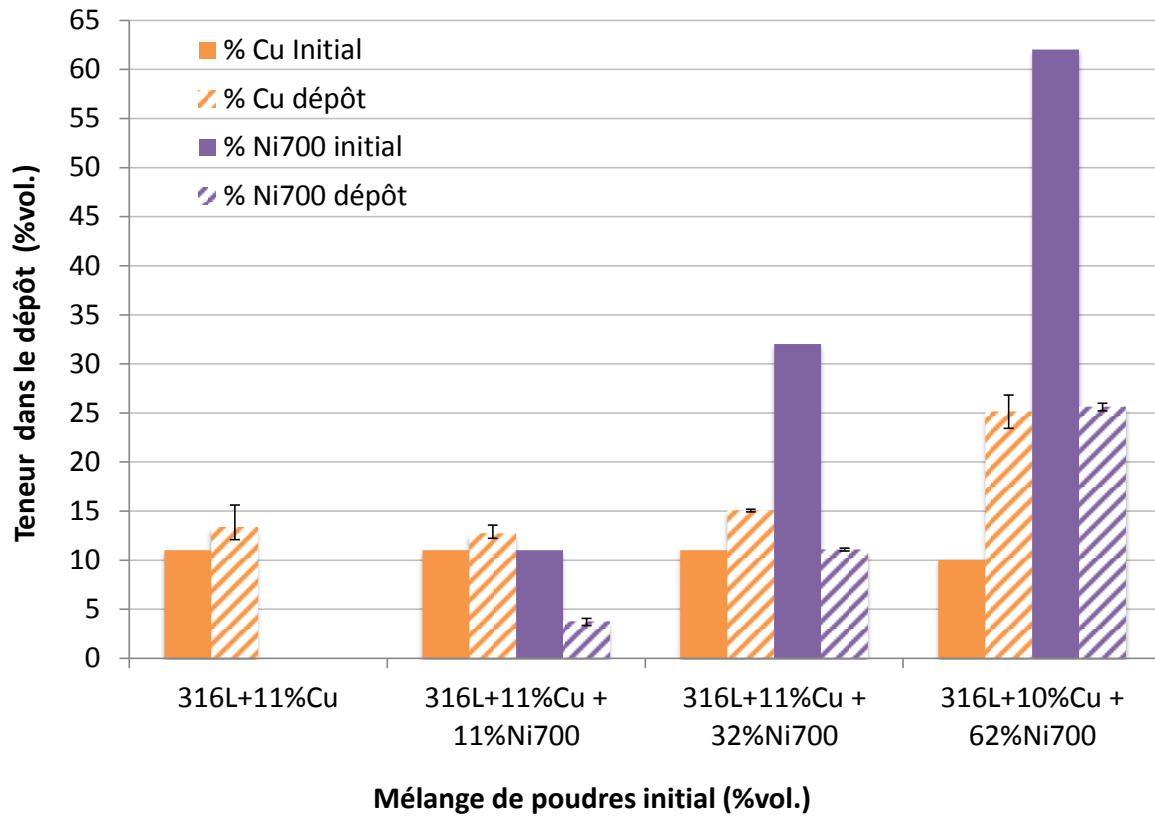


Figure III.26 : Composition de revêtements avec addition de cuivre et de Ni700 par analyse d'image.

#### 4.2.4. Discussion sur la composition et la porosité

Les écarts entre la composition du mélange de poudres initial et la composition du revêtement final sont rapportés par plusieurs auteurs [SPE12] [KOI10] [TRI15]. Les paramètres de projection sont quasiment semblables pour l'ensemble des compositions produites or chaque particule des mélanges de poudres peut avoir une vitesse différente de sa vitesse critique propre. En effet, celle-ci peut varier en fonction de ses caractéristiques comme sa densité, sa taille, sa forme, sa couche d'oxyde superficielle, ou encore sa dureté qui sera abordée dans le chapitre IV. Connaissant le rôle prédominant de la vitesse d'impact sur l'adhérence des particules au substrat mentionné dans la bibliographie [ASS03] (voir chapitre I), cela participe à l'écart de composition entre les mélanges de poudres initiaux et les compositions des revêtements. Il faut ajouter à cela, le phénomène de rebond des particules dont le rendement n'atteint pas 100%. Celui-ci peut être favorisé par de mauvaises conditions d'impact comme une incidence différente de 90°, une dureté de particules en contact trop importante pour la capacité à se déformer, ou de manière plus globale une énergie cinétique insuffisante.

Dans le cas d'un ajout de particules de cuivre « molles » dans le revêtement de 316L, les particules de cuivre subissent une forte déformation plastique et ne semblent pas déformer la matrice d'acier. Huang montre la grande déformation d'une particule de cuivre à l'impact d'un substrat en 316L ainsi que la rigidité et la faible déformation de ce substrat [HUA14]. La grande faculté du cuivre à se déformer à la surface du dépôt lors de l'impact favorise sa présence dans le revêtement et implique un bon rendement de ce dernier.

Dans le cas de la poudre de Ni700, les particules sont plus denses que le 316L et le cuivre mais également plus dures (voir chapitre IV.2.1.1). Les images en coupe de revêtements de 316L-cuivre-Ni700 (Figure III.21.c et d) montrent des particules de Ni700 non déformées ou de manière

imperceptible. L'impact d'une particule dure sur une autre particule dure augmente la probabilité de rebond. Spencer décrit ce phénomène d'incompatibilité entre deux particules de renfort (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à l'impact réduisant ses chances d'adhérer au revêtement [SPE09]. De plus, des essais préliminaires ont montré que la projection de Ni700 pur était difficile, donnait de très mauvais rendements et ne menait qu'à de faibles épaisseurs de revêtement. Ainsi, plus il y aura de particules dures en surface du revêtement, moins elle sera accueillante pour d'autres particules dures. La présence de cuivre contrebalance ce phénomène en rendant la surface accueillante à toutes les particules lorsqu'il adhère à la surface. De cette manière, plus la surface est recouverte de cuivre et plus on favorise l'adhérence des particules dures, ce qui permet de monter le revêtement en épaisseur.

Le taux de porosité, situé autour de 3,5% pour les revêtements de 316L pur, chute au-dessous de 1% dans les composites grâce au cuivre qui comble en partie cette porosité par sa grande déformation plastique. Le taux de porosité issu du mélange initial de poudres 316L et 11% de cuivre, bien que toujours inférieur à celui des revêtements de 316L pur, est supérieur à celui des autres revêtements composites. La décroissance du taux de porosité avec l'ajout de cuivre ne semble pas proportionnelle à la quantité de cuivre.

En synthèse, le Tableau III.6 répertorie les teneurs volumiques expérimentales des revêtements considérées pour la suite de l'étude dues au comportement différent des particules à l'impact selon leur composition chimique.

Mélange initial	316L + 6% cu	316L + 11% cu	316L + 22% cu	316L + 11% cu + 11% Ni700	316L + 11% cu + 32% Ni700	316L + 10% cu + 62% Ni700
Teneur vol. cuivre exp.	6%	13%	30%	13%	15%	25%
Teneur vol. Ni700 exp.	-	-	-	4%	11%	26%

Tableau III.6 : Composition des revêtements.

En se fondant sur la probabilité de rebond des particules en fonction de leur nature, il serait utile de prévoir les teneurs en élément d'addition présentes dans les revêtements. Une modélisation analytique de la composition des revêtements est alors envisagée. Elle est fondée sur les caractéristiques des poudres tirées de la bibliographie et des résultats expérimentaux pour calibrer le taux de rebonds.

#### 4.2.5. Modélisation et simulation du rendement

Cette partie se fonde sur la modélisation développée par Alexey Sova de l'ENISE. Cette modélisation a pour but de prédire la composition d'un revêtement à partir de la composition d'un mélange de poudres. On se place tout d'abord dans le cadre d'une composition à deux composants afin de partir sur un modèle simple et rapide de mise en place, d'utilisation, de temps de calcul et de consommation de mémoire vive. Les paramètres du modèle sont définis comme suit :

- $S_{soft}$  : Surface d'un splat mou en surface du revêtement
- $S_{psoft}$  : Surface de particule molle entrant en contact avec la surface du revêtement
- $S_{hard}$  : Surface d'un splat dur en surface du revêtement
- $S_{phard}$  : Surface de particule dure entrant en contact avec la surface du revêtement
- $P_{hard-soft}$  : Probabilité qu'une particule dure adhère à un splat mou
- $P_{hard-hard}$  : Probabilité qu'une particule dure adhère à un splat dur
- $P_{soft}$  : Probabilité qu'une particule molle adhère au revêtement
- $c$  : facteur dénombrable de la concentration

$m_{hard}$  : masse d'une particule dure  
 $M_{phard}$  : masse totale de toutes les particules dures projetées  
 $M_{hard}$  : masse totale des particules dures adhérant au revêtement (splats)  
 $m_{soft}$  : masse d'une particule molle  
 $M_{psoft}$  : masse totale de toutes les particules molles projetées  
 $M_{soft}$  : masse totale des particules molles adhérant au revêtement (splats)

Pendant un court intervalle de temps  $dt$ , un nombre total de particules  $dN_p$  entrent en collision avec une unité de surface. Parmi ces particules, la fraction de particules dures est  $cdN_p$ , et la fraction de particules molles est  $(1-c)dN_p$  où  $c$  est le facteur dénombrable de la concentration.

On considère que la surface à revêtir est constituée d'une fraction  $S_{soft}$  de particules molles et d'une fraction  $S_{hard}$  de particules dures. Dans un cas donné de paramètres de projection (en considérant ceux de l'étude comme fixes, voir tableau III.1), les particules molles projetées sur la surface adhèrent avec une probabilité  $P_{soft}$ . Les particules dures se déposant sur la surface recouverte de particules molles adhèrent avec la probabilité  $P_{hard-soft}$  et celles se déposant sur la surface recouverte de particules dures adhèrent avec la probabilité  $P_{hard-hard}$ . En comparaison avec le modèle de Klinkov et al. [KLI12], le changement de la fraction surfacique de particules molles projetées initialement en la fraction de splats mous recouvrant la surface revêtue peut être estimé de la manière suivante :

$$ds_{soft} = -p_{hard-soft}(1-c)s_{soft}S_{phard}dN_p + cp_{soft}s_{hard}S_{psoft}dN_p$$

La masse totale des particules ayant impacté la surface est :

$$dM_p = dM_{phard} + dM_{psoft} = [(1-c)m_{hard} + cm_{soft}]dN_p$$

avec :

$$dM_{soft} = c(p_{soft}S_{soft} + p_{soft}S_{hard})m_{soft}dN_p$$

$$dM_{hard} = (1-c)(p_{hard-soft}S_{soft} + p_{hard-hard}S_{hard})m_{hard}dN_p$$

Les rendements différentiels de particules molles et de particules dures peuvent s'exprimer comme suivant :

$$dK_{soft} = \frac{dM_{soft}}{dM_{psoft}}$$

$$dK_{hard} = \frac{dM_{hard}}{dM_{phard}}$$

Le nombre  $c$  de la concentration en particules molles peut être remplacé par la concentration massique  $c'$  en utilisant la relation suivante :

$$c = \frac{c'}{c' + \frac{m_{soft}}{m_{hard}}(1-c')}$$

En régime permanent du procédé, avec une croissance linéaire du revêtement, les valeurs  $S_{soft}$  et  $S_{hard}$  ne varient pas et la première équation peut être égalisée à 0 :

$$-p_{hard-soft}(1-c)s_{soft} + cp_{soft}s_{hard}\frac{S_{psoft}}{S_{phard}} = 0$$

et

$$s_{hard} = 1 - s_{soft}$$

En se fondant sur ce modèle et sur les caractéristiques des matériaux de l'étude, on peut alors simuler le rendement des particules selon leur composition chimique.

Dans les données d'entrée de la simulation :

- la densité est tirée de la bibliographie
- les fractions surfaciques de chaque matériau sont calculées à partir des diamètres d50 de chaque poudre issus des analyses granulométriques (voir chapitre II.3.2.2).
- les probabilités d'adhérence des particules à l'impact  $P_{hard}$ ,  $P_{hard-soft}$  et  $P_{hard-hard}$  sont assimilées à des rendements obtenus expérimentalement.

Les valeurs d'entrée sont les suivantes :

$$d_{Cu} = 8,93 \text{ g/cm}^3 \text{ [ASM90-1]}$$

$$d_{316L} = 7,95 \text{ g/cm}^3 \text{ [ASM90-2]}$$

$$s_{Cu} = 13 \text{ } \mu\text{m}$$

$$s_{316L} = 16,4 \text{ } \mu\text{m}$$

$$P_{soft} : P_{Cu-Cu} = P_{Cu-316L} = 0,9$$

$$P_{hard-soft} = P_{316L-Cu} = 0,75$$

$$P_{hard-hard} = P_{316L-316L} = 0,60$$

La Figure III.27 présente le résultat de la simulation du rendement de dépôt dans le cas de la projection d'un mélange de poudres composé de particules dures de 316L et de particules molles de Cu.

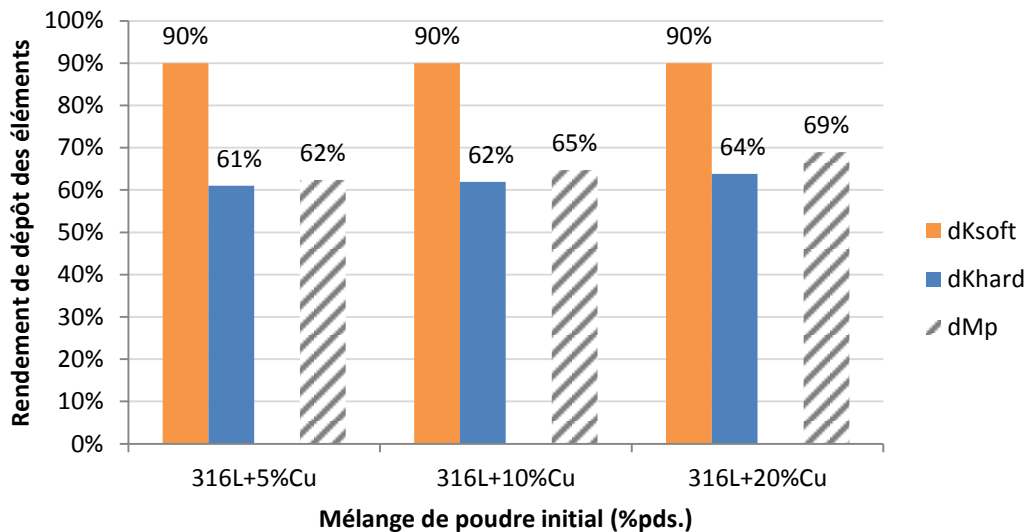


Figure III.27 : Prédiction de rendement de projection de mélanges de poudres de 316L et Cu, dKsoft : rendement du dépôt des particules molles (Cu), dKhard : rendement du dépôt des particules dures (316L), dMp : rendement du dépôt de l'ensemble des particules.

La simulation prédit une augmentation du rendement des particules dures de 316L et, plus généralement, de l'ensemble des particules lorsque la proportion de particules molles de cuivre augmente dans le mélange de poudres initial.

A partir de la simulation des rendements de chaque poudre, on peut ensuite en déduire la composition massique du revêtement final réalisé à partir de mélanges de deux poudres. La Figure III.28 montre la prédiction de composition des revêtements donnée par le modèle

comparativement aux mesures par analyse d'image Figure III.25. Les résultats sont convertis en données volumiques.

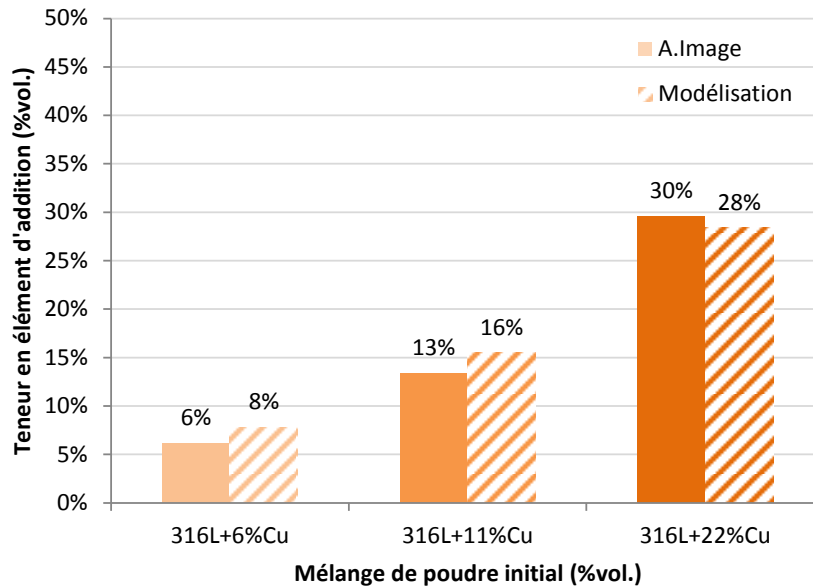


Figure III.28 : Prédiction de la composition de revêtements avec ajout de cuivre.

On constate une faible différence de l'ordre de 3% entre la simulation et la mesure expérimentale. Cela montre la possibilité de prédire la composition d'un revêtement réalisé à partir d'un modèle simple pour le cas d'un mélange initial de deux poudres.

Ce modèle simple est cependant limité à la prédiction d'une composition de revêtement à seulement deux matériaux. Une simulation avec un troisième matériau est cependant possible. En effet, il suffit de considérer un matériau virtuel composé des deux premiers matériaux dont les caractéristiques sont la moyenne de celles des deux matériaux. Simulons alors le rendement du dépôt d'un mélange de poudres de 316L, Cu et Ni700.

Les particules molles sont associées au matériau virtuel composé du mélange fixe de 316L+10%Cu. A cette première poudre, composée du matériau virtuel, sont ajoutées différentes proportions de poudre de Ni700 dont les particules sont identifiées aux particules dures.

Les valeurs d'entrée de la simulation sont les suivantes :

$$d_{316L+10\%Cu} = 8,09 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{Ni700} = 8,78 \text{ g/cm}^3$$

$$\sigma_{316L+10\%Cu} = 16 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\sigma_{Ni700} = 12,5 \text{ } \mu\text{m}$$

$$P_{\text{soft}} : P_{316L+10\%Cu-316L+10\%Cu} = P_{316L+10\%Cu-Ni700} = 0,65$$

$$P_{\text{hard-soft}} = P_{Ni700-316L+10\%Cu} = 0,25$$

$$P_{\text{hard-hard}} = P_{Ni700-Ni700} = 0,05$$

La Figure III.29 présente le résultat de la simulation du rendement du dépôt dans le cas de la projection d'un mélange de trois poudres.

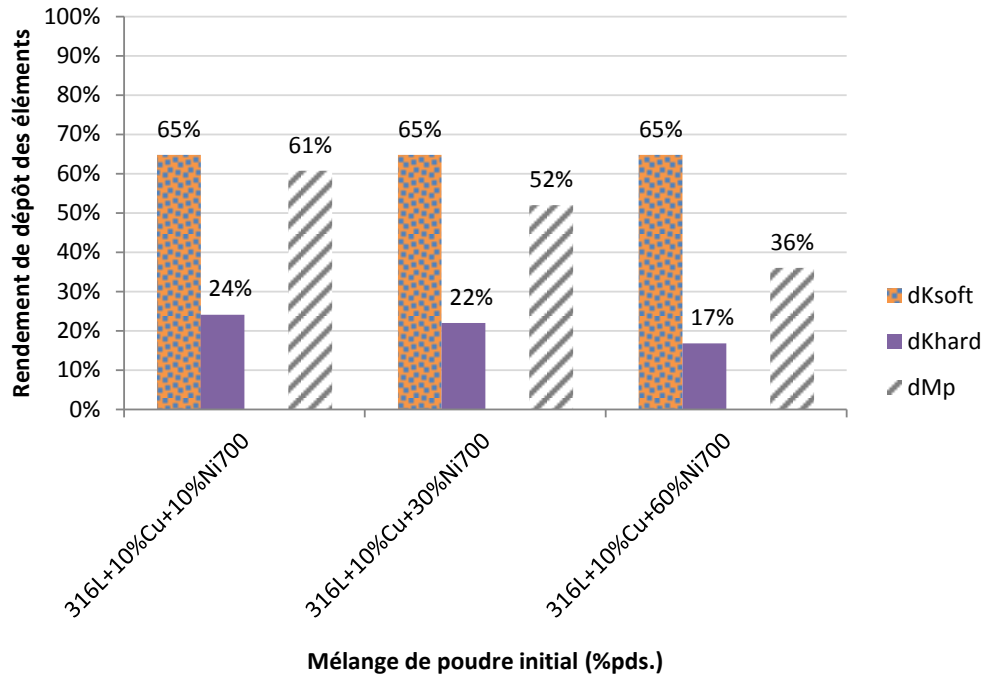


Figure III.29 : Prédiction de rendement de projections de mélanges de poudres de 316L, Cu et Ni700, dKsoft : rendement du dépôt des particules molles (316L+10%pds.Cu), dKhard : rendement du dépôt des particules dures (Ni700), dMp : rendement du dépôt de l'ensemble des particules.

La simulation prédit une réduction du rendement des particules dures de Ni700 et, plus généralement, de l'ensemble des particules lorsque la proportion de particules dures de Ni700 augmente dans le mélange de poudres initial.

La Figure III.30 montre la composition finale de revêtements élaborés à partir de mélanges de poudres, converti en volumique, prédite par le modèle.

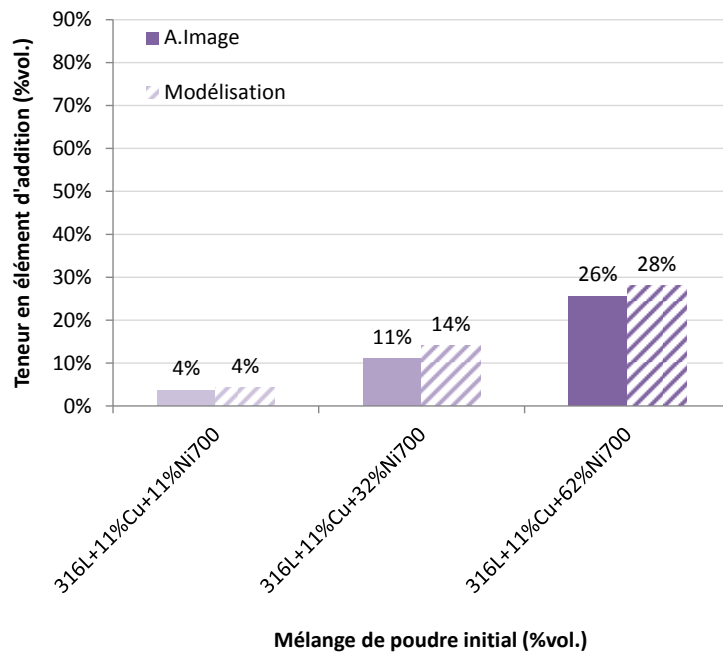


Figure III.30 : Prédiction de la composition de revêtements avec ajout de Ni700 au mélange 316L+11%vol.Cu.

Les résultats obtenus avec ce modèle coïncident à nouveau avec les mesures expérimentales avec des écarts toujours proches de 3%.

Ce modèle est un moyen rapide et fiable d'obtenir une prévision de la composition finale d'un revêtement. Il nécessite néanmoins la connaissance des caractéristiques des matériaux projetés ainsi que des rendements de projection de chaque matériau les uns sur les autres, généralement obtenus expérimentalement.

Des pistes d'améliorations de ce modèle sont déjà envisagées :

- Attribuer un ratio de la surface de la particule initiale et la surface du splat final à chaque type de particule en fonction de son taux de déformation (propre au matériau considéré).
- Considérer non plus un diamètre moyen pour chaque composition mais l'ensemble de la répartition granulométrique de la poudre de cette composition.
- Dans la probabilité d'adhérence d'une particule, on considère de manière binaire qu'elle se trouve projetée soit une particule dure soit une particule molle. Un coefficient devra être ajouté qui prendra en considération la fraction surfacique de la particule en contact chaque type de splat du revêtement (dur ou mou) afin d'améliorer la probabilité de l'adhérence d'une particule à l'impact.

## 5. Etude de l'interface dépôt-substrat

### 5.1. Microstructures de l'interface

Entre le revêtement de 316L pur ou le mélange de 316L avec du Cu et du Ni700 (alliage de nickel Tribaloy700) et le substrat en alliage d'aluminium, on peut observer deux phénomènes favorables à une bonne adhérence :

- L'interface entre chaque type de splat (316L, Cu ou Ni700) ne présente pas de porosité comme en témoignent les images de 316L pur Figure III.31.a et de 316L +13%Cu +4%Ni700 Figure III.31.b.
- Les particules sont bien ancrées dans le substrat.

On retrouve la même morphologie de splat à l'interface avec le substrat qu'à cœur de revêtement pour chacune des compositions. Les splats de Ni700 ne sont pas déformés, ceux de 316L ne le sont quasiment pas non plus et ceux de cuivre sont, en revanche, assez fortement déformés. L'analyse de l'image MET Figure III.31.c montre plus en détail l'incrustation de splats de 316L et de cuivre dans le substrat d'aluminium. Le splat de 316L est entouré d'aluminium indiquant une pénétration relativement profonde. Le cuivre a subi une forme d'extrusion, on voit un bras fin de cuivre caractéristique du phénomène de jet en périphérie du splat induite par la forte déformation à l'impact (voir chapitre I.3.1). Ce bras est interpénétré dans l'aluminium et se trouve sous une particule de 316L, elle-même aussi interpénétré dans l'aluminium. Cette interpénétration des splats empilés met en évidence le bon ancrage mécanique des premières particules du revêtement dans le substrat.

Ce phénomène d'ancrage mécanique est prépondérant sur d'autres phénomènes que l'on peut retrouver dans la projection thermique en général et plus rarement en cold spray comme la formation d'oxydes ou d'intermétalliques fragiles. La cohésion apparente à cœur de revêtement mêlée à un bon accrochage mécanique au substrat prédit une forte adhérence de l'ensemble de l'assemblage.

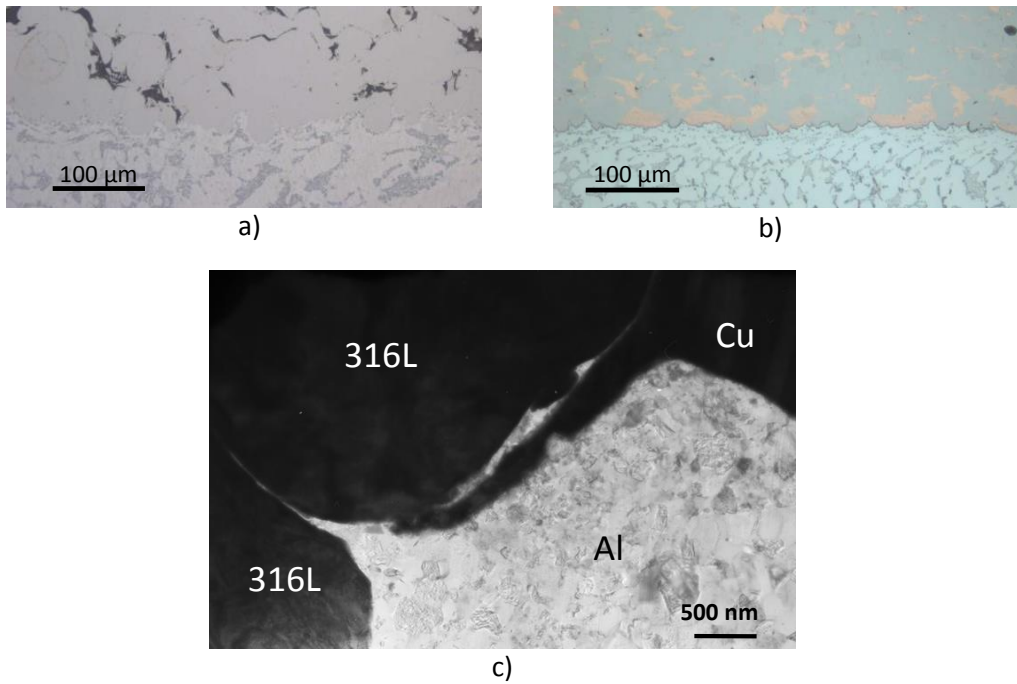


Figure III.31 : Images en coupe de l'interface revêtement-dépôt d'une projection a) de 316L pur (optique), b) d'un composite 316+13% Cu+4% Ni700 (optique) et c) d'un composite 316L+13% Cu (MET).

## 5.2. Etude de l'adhérence par plots collés

L'objectif, ici, est de s'assurer qu'il existe une bonne adhérence des revêtements et, en particulier, une bonne tenue mécanique de l'interface entre le dépôt et le substrat. L'essai d'adhérence par plots collés permet d'étudier cette résistance mécanique. La méthode est décrite au chapitre II.4.3.3.

### 5.2.1. Résultats expérimentaux

Des essais ont d'abord été réalisés sur les substrats d'aluminium non revêtus, surfacés par fraisage, notés « référence », et sur des substrats sablés au corindon (300 µm), notés « référence sablée », afin de caractériser la colle. Ensuite, ce sont les revêtements de 316L et les revêtements composites au cuivre avec différentes teneurs volumiques en cuivre (16% et 32%) projetés sur des substrats « référence » qui ont été étudiés. Les résultats affichés sur la Figure III.32 présentent les moyennes sur cinq échantillons.

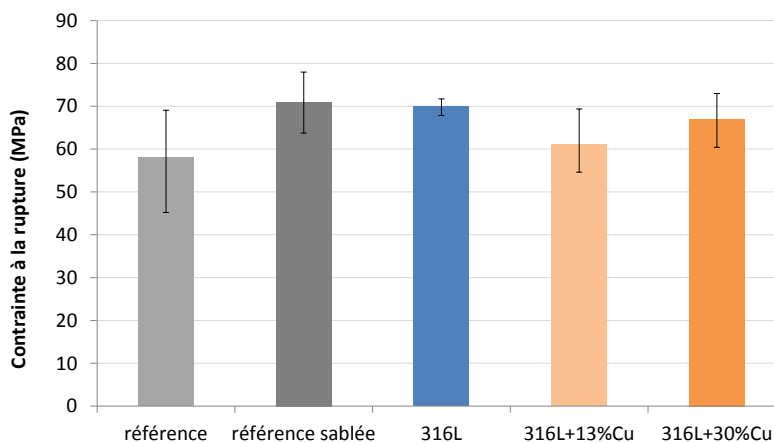


Figure III.32 : Moyennes des contraintes à la rupture en essais par plots collés.

Les résultats des références ont permis, d'une part, de caractériser le montage par plot collé adapté à l'essai et, d'autre part, la limite supérieure des essais liée à la colle utilisée. Ainsi, des ruptures cohésives dans la colle correspondent à une limite de tenue mécanique aux alentours de  $58 \pm 10$  MPa sans préparation de surface avant collage et de  $71 \pm 6$  MPa dans le cas où l'échantillon est sablé avant collage. Les effets de rugosité et d'activation de surface par le sablage semblent favoriser l'adhérence de la colle au substrat. C'est pourquoi le sablage est appliqué sur les pions et la face non revêtue des substrats. La surface du revêtement est restée brute de projection et aucun traitement n'a été appliqué entre le substrat et le revêtement car plusieurs articles mentionnent un effet dégradant sur l'adhérence (voir la bibliographie Chapitre 1.2.2). En outre, il s'agit d'une opération dont la suppression est bénéfique à une application industrielle.

Pour l'ensemble des échantillons, la rupture s'est produite entre le revêtement et le pion (Figure III.33), dans la colle qui, à ce jour, fait partie des plus résistantes qui existent. On peut donc conclure que les revêtements ont une tenue mécanique supérieure à 70 MPa.

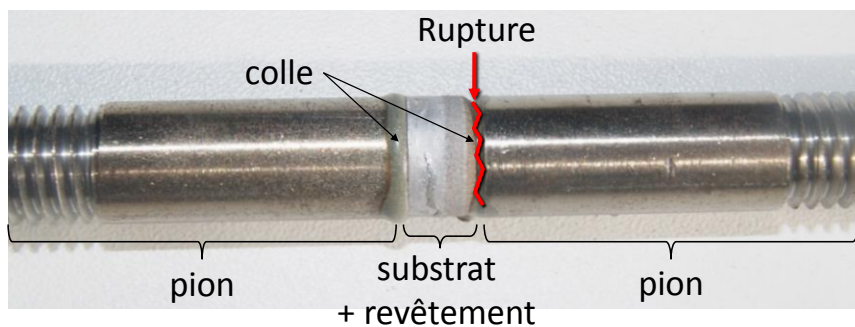


Figure III.33 : Localisation de la rupture dans les essais d'adhérence par plots collés ( $\phi=10$ mm).

### 5.2.2. Analyse des faciès de rupture

L'analyse des faciès de rupture permet de constater sur l'ensemble des éprouvettes une rupture mixte entre adhésive et cohésive de la colle. Les références brutes et sablées présentent une rupture principalement adhésive (Figure III.34).

Les surfaces des pions sur la Figure III.34.a et la Figure III.34.b sont recouvertes de colle et celles des substrats ont quelques résidus coïncidant avec les manques de colle sur les pions préalablement collés. Sur des échantillons revêtus, la rupture de la colle évolue de cohésive à adhésive avec l'augmentation de la teneur en cuivre dans les revêtements. En effet, pour les échantillons avec un revêtement de 316L, la rupture de la colle est plus cohésive et l'on en retrouve sur les deux antagonistes. Lorsque l'on ajoute du cuivre dans le revêtement, les résidus de colle sont moins bien répartis et fréquents sur la « face revêtement ». Puis, en augmentant la teneur dans le revêtement, la colle n'adhère plus à la « face revêtement » que par résidus à cause de la rugosité.

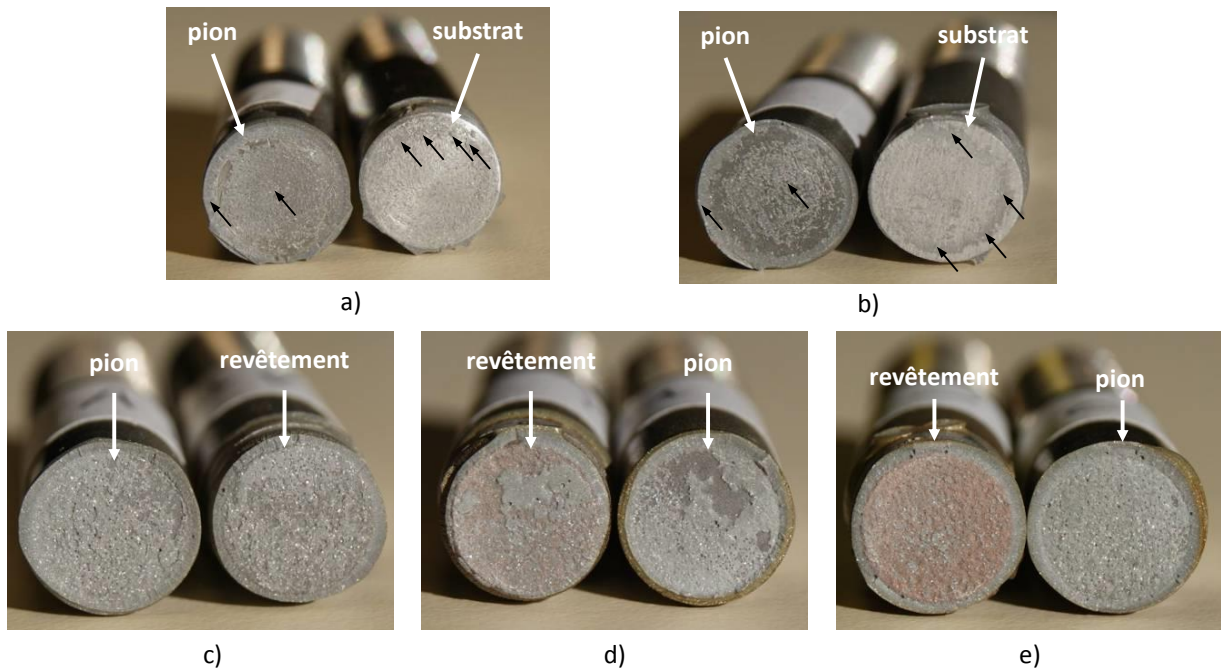


Figure III.34 : Faciès de rupture de pions collés, a) référence, b) référence sablée, c) 316L, d) 316L+13%Cu, e) 316L+30%Cu. Les flèches pointent la colle.

Du côté de la « face revêtement », à l'échelle microscopique du MEB, on peut voir de la colle ayant adhéré au revêtement. La partie périphérique du faciès est constituée uniquement du bourrelet de colle avec des inclusions d'aluminium visibles sur la Figure III.35.b. L'analyse de la colle seule confirme que ces inclusions sont des charges dans la colle dédiées à la renforcer.

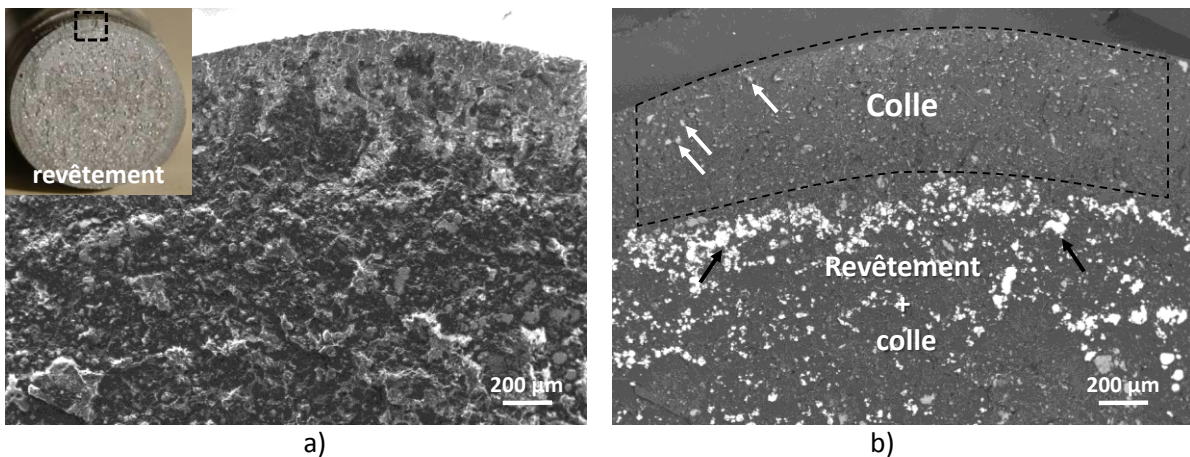


Figure III.35 : Faciès de rupture côté revêtement d'une éprouvette revêtu de 316L a) vue MEB en SE (avec vue générale en insert), et b) vue MEB en BSE. Les particules de 316L du revêtement sont indiquées par des flèches noires et les charges d'aluminium dans la colle par des flèches blanches.

Du côté de la « face pion », le faciès de rupture est recouvert de colle et parsemé de cratères provenant certainement de bulles d'air emprisonnées entre les deux antagonistes. On peut aussi voir grâce à des images de contraste chimique au MEB, que des splats du revêtement de 316L sont incrustés dans la colle (Figure III.36.b). Ces splats proviennent de la surface du revêtement brut de projection qui, par sa rugosité, augmente la superficie de contact avec la colle. De plus, la porosité de la dernière couche du revêtement, plus élevée en surface que dans son épaisseur comme vu précédemment (Figure III.6), a pour conséquence d'affaiblir la cohésion du revêtement et, par effet

de concentration de contraintes lors de l'essai de traction, cause ainsi l'arrachement des splats de cette couche de surface.

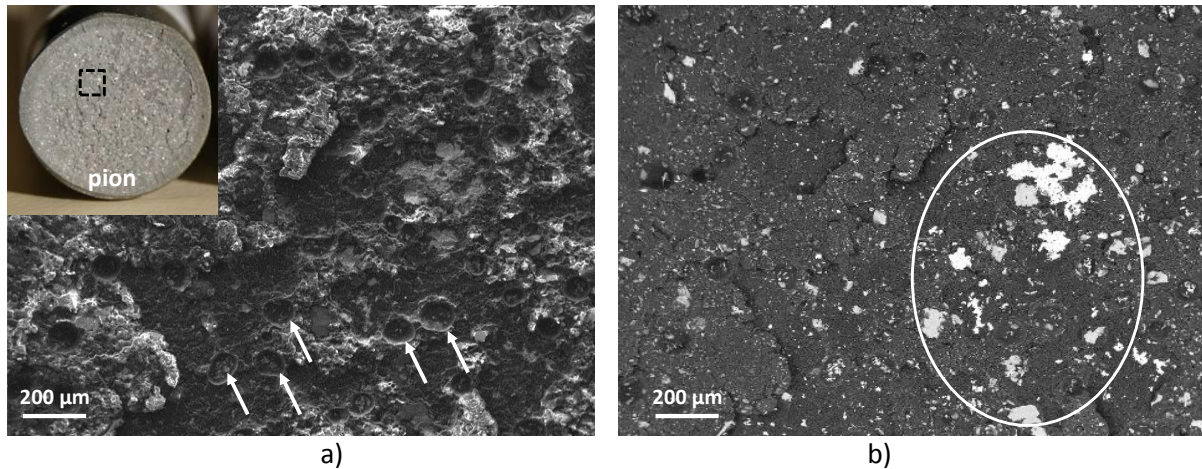


Figure III.36 : Faciès de rupture côté pion collé à une éprouvette revêtu de 316L a) vue MEB en SE (avec vue générale en encadré). Les flèches blanches pointent des cupules. b) Vue MEB en BSE. Le cercle indique des particules de 316L du revêtement.

### 5.2.3. Synthèse

La mise en place d'essais par plots collés n'a pas abouti à une mesure de la tenue mécanique de l'interface entre le revêtement et le substrat car l'adhérence était trop élevée pour la colle utilisée. La tenue de la colle est limitante dans ces essais. On peut conclure, cependant, que l'interface peut résister à des contraintes supérieures à 70 MPa, ce qui est conforme au cahier des charges du constructeur.

Le profil présenté Figure III.31 laisse apparaître une interface revêtement-substrat sans porosité et une rugosité supérieure à celle du substrat avant revêtement, favorisant l'adhérence de la première couche par la surface de contact en jeu. De plus, les particules de poudre ont pénétré profondément dans le substrat lors de l'impact créant un ancrage mécanique fort comme l'expliquent plusieurs auteurs, [SOV13] et [HUA14]. L'aluminium étant un métal ductile, il se déforme plastiquement et laisse les premières particules incidentes créer une couche d'accrochage pour le revêtement. La solidité de cette interface peut également venir de l'état de contrainte généré par le martelage des particules sur la couche d'accrochage dont la dernière couche en surface, moins dense, ne bénéficie pas. L'aspect métallurgique, qui n'est pas abordé pour l'interface entre le revêtement et le substrat, est aussi certainement en cause comme mis en évidence dans la thèse de Giraud [GIR14]. Divers effets peuvent être liés à l'énergie d'impact comme la rupture de la couche d'oxyde naturelle recouvrant les particules, le cisaillement adiabatique en bordure fortement déformée des splats, la possibilité d'une fusion locale partielle et la recristallisation dynamique favorisent l'adhérence au contact et la diffusion métallurgique.

## 6. Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion d'expliquer la création de revêtements par cold spray à base d'acier inoxydable 316L, de la poudre au revêtement tout en détaillant leur microstructure du macroscopique au microscopique.

Dans un premier temps, on s'est intéressé aux différentes parties du procédé pouvant influencer son élaboration. Les paramètres de projection, faisant l'objet d'une étude préliminaire, et les caractéristiques de la poudre, notamment sa granulométrie, agissent sur les conditions d'impact des particules. La bibliographie attribue à la vitesse d'impact la plus grande influence sur les conditions d'impact et sur l'adhérence au substrat.

Dans un deuxième temps, la comparaison de la morphologie et des structures cristallographique et chimique des particules de poudre avant projection et après projection (splats) a mis en évidence une certaine hérédité de la microstructure des particules sur la matrice de 316L projeté. L'attaque chimique des particules de poudre révèle une structure cellulaire issue de la solidification rapide lors de la fabrication par atomisation à l'azote. L'analyse à la microsonde indique une diminution de la concentration en fer aux joints de cellule. L'analyse EBSD des particules de taille moyenne par rapport à la répartition granulométrique du lot de poudre révèle des grains cristallographiques dont le diamètre équivalent moyen d'environ 5  $\mu\text{m}$  coïncide avec celui des cellules. Elle met au jour une structure complexe à plus fine échelle encore, notamment par le détail observé dans la forte désorientation cristalline qui caractérise les grains. On constate aussi que la périphérie de ces particules est composée de grains fins d'une taille pouvant être inférieure au micron.

Les revêtements présentent la même structure pour les splats. Elle est cellulaire avec la même répartition des éléments chimiques, pauvre en fer aux joints de cellule. Cette structure a néanmoins subi la déformation plastique plus ou moins prononcée de chaque splat. La structure cristalline, quasi entièrement austénitique, reste cependant semblable à celle de la poudre. Aucun changement de phase n'est constaté dû aux fortes contraintes subies à l'impact des particules. L'intérieur des grains au centre des splats est tout autant désorienté que dans la poudre libre et ne présente pas d'orientation préférentielle liée à la déformation due à la projection. En bordure de splat, la microstructure est trop déformée et écrouie localement pour permettre l'analyse EBSD. Les observations au MET ont permis de préciser la structure interne de ces grains très désorientés et d'accéder à la structure des interfaces qui se divise en quatre : l'absence de contact, le contact par couche d'oxyde, celui par couche amorphe et la liaison par diffusion métallurgique.

Dans un troisième temps, les revêtements composites sont abordés. Des mélanges de poudres sont réalisés entre du 316L et des particules plus molles de cuivre et plus dures de Tribaloy700 (Ni700). De nouvelles interfaces sont ainsi créées par la mise en contact de particules de composition distinctes et à la capacité de déformation plastique différente. La projection de ces mélanges de poudres aboutit à des revêtements épais, à la microstructure régulière, de porosité réduite par rapport au revêtement de 316L pur et sans problèmes de fissuration.

Le cuivre est très déformé par rapport à la matrice, il adhère à toutes les surfaces à l'impact et possède alors un bon rendement, supérieur à celui du 316L. Sa déformation supérieure à celle du 316L permet de combler une partie de la porosité dans les revêtements. Sa proportion dans le dépôt est supérieure d'environ 1/3 par rapport à celle dans le mélange initial de poudres.

La projection de Ni700 pur a un mauvais rendement. On explique cela par un fort taux de rebond des particules dures lorsqu'elles rencontrent d'autres particules dures à l'impact. Dans les composites de l'étude, la présence de cuivre crée une surface accueillante car déformable, pour les particules de Ni700 et favorise alors leur accrochage mécanique au revêtement. Dans les observations en coupe, il ne semble pas y avoir une très bonne adhérence entre les splats de Ni700 et celles de la matrice au regard de la porosité à l'interface à fine échelle. A l'opposé du cuivre, son rendement plus faible que celui des autres particules découle de sa faible déformation. Sa proportion dans les revêtements est inférieure à celle des mélanges de poudre d'environ 2/3.

En extrapolant ces résultats, on peut considérer que, plus une particule est ductile et plus son rendement sera élevé. L'ajout d'éléments de ductilité différente modifie ainsi la microstructure et la qualité des interfaces dont dépend la cohésion des splats. Il reste maintenant à déterminer l'influence de ces éléments d'addition sur les propriétés mécaniques et tribologiques pour pouvoir, ensuite, envisager les mécanismes d'endommagement sous sollicitations.

Enfin, l'interface des revêtements composites avec le substrat à base d'aluminium laisse apparaître un bon ancrage mécanique des particules projetées et aucune porosité. Les essais d'adhérence par plots collés ont permis de quantifier une tenue mécanique supérieure à 70 MPa limitée par la tenue de la colle de l'essai employé. Cette valeur d'adhérence est élevée et convient parfaitement à une application dans les moteurs automobiles comparativement à d'autres projections thermiques déjà employées par flamme ou arc-fil, par exemple, pour lesquelles les revêtements obtenus présentent des niveaux d'adhérence inférieurs à 40 MPa.

## Chapitre IV

---

# Cohésion d'une microstructure cold spray

---



<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>106</b>
<b>2. COMPORTEMENT MECANIQUE SOUS SOLLICITATION QUASI STATIQUE.....</b>	<b>106</b>
2.1. Etude de dureté .....	106
2.1.1. Dureté de la poudre.....	106
2.1.2. Dureté des revêtements .....	107
2.1.3. Discussion sur la dureté .....	109
2.2. Sollicitation des revêtements par essai de traction.....	111
2.2.1. Présentation des résultats .....	112
2.2.1.1 Influence de l'épaisseur.....	112
2.2.1.2 Résultats des essais de traction .....	114
2.2.2. Comportement du revêtement 316L.....	115
2.2.3. Comportement du revêtement composite acier-cuivre .....	115
2.2.4. Comportement du revêtement composite acier-cuivre-Tribaloy700 .....	117
2.2.5. Synthèse .....	118
2.3. Discussion .....	119
<b>3. COMPORTEMENT MECANIQUE SOUS SOLLICITATION DYNAMIQUE PAR IMPACT-GLISSEMENT .....</b>	<b>120</b>
3.1. Approche phénoménologique .....	120
3.1.1. Formation des débris.....	120
3.1.2. Déformation plastique .....	122
3.2. Comportement en usure .....	124
3.2.1. Définition du critère d'usure .....	124
3.2.2. Cas de revêtements en acier .....	125
3.2.2.1 Influence de l'angle d'impact .....	125
3.2.2.2 Influence du nombre d'impacts .....	126
3.2.2.3 Influence de la température .....	126
3.2.3. Cas de revêtements composites .....	127
3.2.3.1 Comportement d'un échantillon témoin .....	129
3.2.3.2 Usure de la bille .....	129
3.2.4. Synthèse .....	131
3.3. Mécanismes d'usure .....	131
3.3.1. Cas du revêtement en acier .....	133
3.3.1.1 Effet de l'angle d'impact.....	133
3.3.1.2 Effet du nombre d'impacts.....	135
3.3.1.3 Effet de la température.....	135
3.3.1.4 Structure des débris .....	137
3.3.2. Cas de revêtements composites .....	141
3.3.2.1 Comportement du revêtement avec ajout de cuivre.....	141
3.3.2.2 Comportement du revêtement avec ajout de cuivre et d'alliage à base de nickel .....	146
3.4. Discussion .....	149
<b>4. CONCLUSION .....</b>	<b>151</b>

## 1. Introduction

Le principe de la formation d'un revêtement métallique cold spray repose sur la tenue des interfaces entre les particules projetées, c'est-à-dire la qualité de la liaison des splats. Cette liaison a pour origine deux types de phénomènes : l'un est mécanique, par l'action d'une déformation plastique de la particule projetée et du substrat et, l'autre, est métallurgique, par le contact intime entre les particules projetées engageant des phénomènes physico-chimiques localisés à une échelle microscopique.

Dans ce chapitre, il sera abordé l'aspect de cohésion du revêtement, résultat de l'adhésion entre les particules projetées, grâce aux propriétés et au comportement mécanique sous sollicitations. Comme constaté dans le chapitre précédent, la définition des interfaces met en jeu une échelle fine microscopique voire nanométrique. La caractérisation de la tenue mécanique de ces interfaces, par des techniques adaptées pour ne solliciter que celles-ci, émerge à peine et est complexe à mettre en œuvre. Ichikawa et ses collègues ont récemment développé un essai de traction sur microéprouvette à l'intérieur d'un microscope à sonde ionique focalisée, FIB (Focused Ion Beam), pour solliciter l'interface entre deux splats [ICH14]. L'étude de la réponse des revêtements à diverses sollicitations devrait permettre d'accéder aux points faibles de la microstructure de matériaux élaborés par cold spray.

## 2. Comportement mécanique sous sollicitation quasi statique

Cette partie a pour but de déterminer les comportements mécaniques des revêtements cold spray de l'étude dans le cas de sollicitations quasi statiques par des essais d'indentation à différentes échelles (nano à macro) et de traction à l'échelle du revêtement. La réponse de ces revêtements à base de 316L permet d'atteindre les propriétés de base de ces revêtements ainsi que l'influence des éléments d'addition sur celles-ci.

### 2.1. Etude de dureté

#### 2.1.1. Dureté de la poudre

La technique de nanoindentation employée est décrite dans le chapitre II.4.3.1. Les empreintes de nanoindentation sont effectuées sur des coupes de poudres, préalablement enrobées et polies, de cuivre, d'acier 316L et de Tribaloy700 Ni700 avec la même charge de 3000  $\mu\text{N}$  afin que l'empreinte laissée soit mesurable sur l'ensemble des échantillons. Sur la Figure IV.1, des images par microscope à force atomique (AFM) montrent des empreintes laissées par le nanoindenteur. Cependant, trop proches les unes des autres, ces empreintes sont présentées à titre indicatif et ne sont pas celles utilisées pour la mesure de dureté. En mesurant la hauteur des empreintes triangulaires, on constate que leur valeur décroît allant de 1,5  $\mu\text{m}$  pour le Cu, à 1  $\mu\text{m}$  pour le 316L, et à 0,5  $\mu\text{m}$  pour le Ni700. Cela traduit, au premier abord, une dureté croissante du Cu au Ni700.

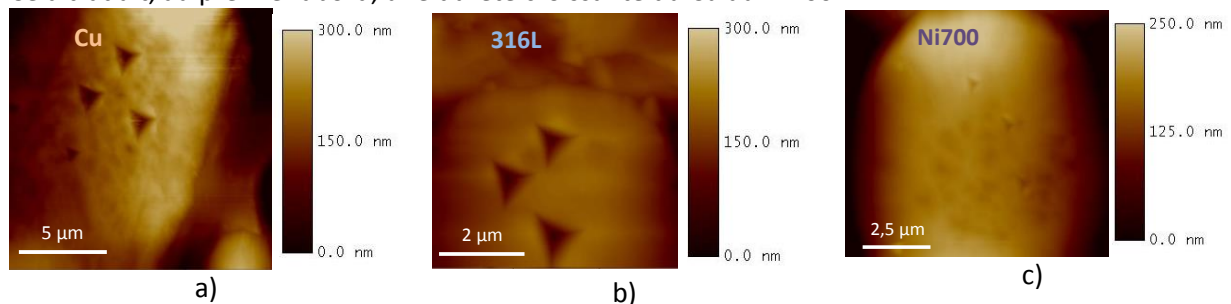


Figure IV.1 : Empreintes de nanoindentation sur de la poudre (a) de cuivre, (b) de 316L et (c) de Ni700.

Après un minimum de 12 nanoindentations, l'histogramme des valeurs en Figure IV.2 présente la dureté de la poudre de 316L qui se situe près de 4 GPa. Par rapport à celle-ci, la poudre de cuivre est environ deux fois moins dure et celle de Ni700 plus de deux fois plus dure. Dans cette étude, le but de la fabrication de matériaux composite est de faire varier le type d'interface fondé sur la différence de dureté entre les éléments constitutifs. Ces valeurs de dureté sont en adéquation avec le choix de ces poudres puisque l'on ajoute aux interfaces 316L-316L de la matrice des interfaces avec des particules plus dures que la matrice et d'autres avec des particules moins dures que la matrice.

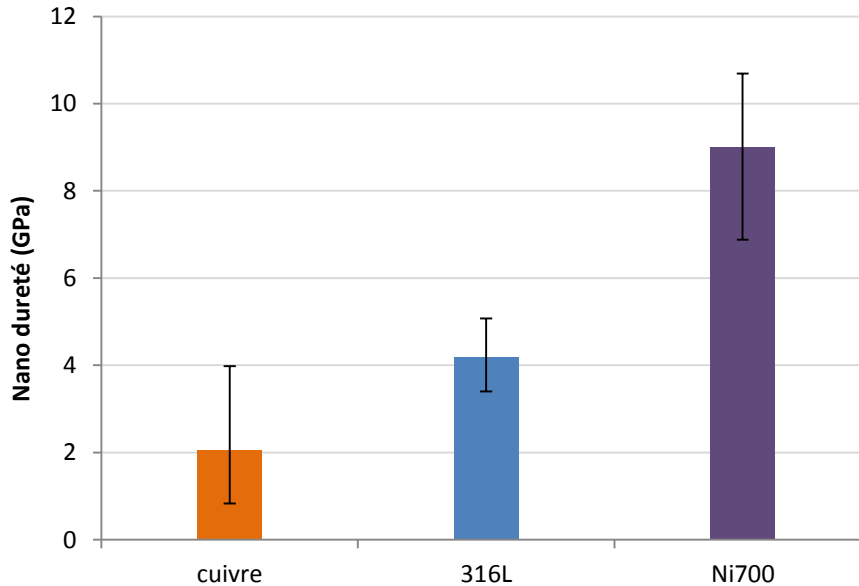


Figure IV.2 : Nanodureté des poudres.

### 2.1.2. Dureté des revêtements

La mesure de la dureté des revêtements composites de l'étude est réalisée à l'échelle macroscopique en surface d'échantillons polis. En effet, afin de prendre en compte la dureté globale des revêtements, des essais de nanoindentation seraient localisés sur des splats et donneraient des mesures trop dispersées de par la nature des éléments qui les composent. De la même manière, l'écart de dureté entre les poudres initiales est trop grand pour réaliser des mesures à l'échelle microscopique. Le Ni700 est deux fois plus dur que le 316L et quatre fois plus que le Cu, d'après les résultats vus dans le paragraphe précédent (cf Figure IV.2).

La microstructure des revêtements dépend de la taille des particules projetées et déformées en splats. L'ordre de grandeur des splats les plus petits est de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  ce qui implique de faibles charges si l'on veut effectuer des essais de microdureté. Or, à charge équivalente, des essais de microdureté non concluants ont donné des empreintes soit trop grandes pour mesurer la dureté du cuivre, soit trop petites pour mesurer celle du Triballoy 700 (Ni700) dans une gamme de choix de charge de microdureté comprise entre 0,001 kg et 1 kg. De plus, si l'empreinte se situe à l'interface entre deux particules de dureté différente, l'empreinte déformée n'est pas valable et la mesure est faussée.

On a donc augmenté progressivement la charge à partir des essais de microdureté jusqu'à atteindre des essais de macrodureté et cherché à obtenir des valeurs moins dispersées pour un même échantillon. La dureté d'un échantillon est moyennée sur six valeurs mesurées sur des empreintes faites aléatoirement dans toute l'épaisseur du revêtement. Il a finalement été choisi d'effectuer uniquement des essais de macrodureté avec une charge de 3 kg. Avec cette charge, les empreintes comprennent l'intégralité des éléments constitutifs du revêtement composite (voir Figure IV.3) et la mesure de dureté est plus fiable avec une dispersion inférieure à 15%.

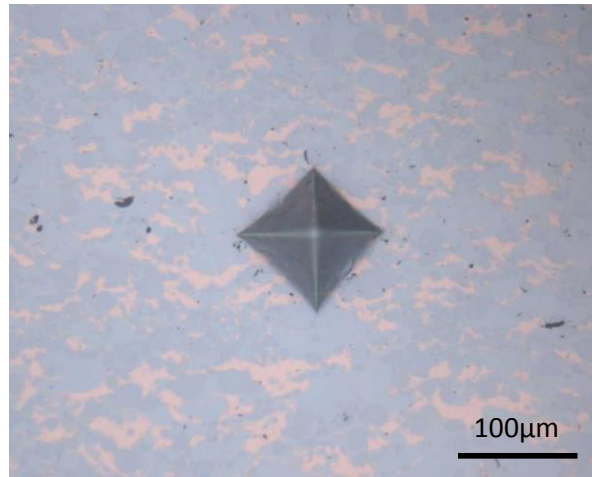


Figure IV.3 : Empreinte de dureté macroscopique HV3 sur composite.

La Figure IV.4 présente les valeurs de macrodureté des revêtements en 316L pur et en 316L avec plusieurs taux volumiques d'éléments d'addition. Elle montre ainsi l'influence de l'ajout de particules moins dures de Cu et plus dures de Ni700 à la matrice de 316L sur la dureté macroscopique globale.

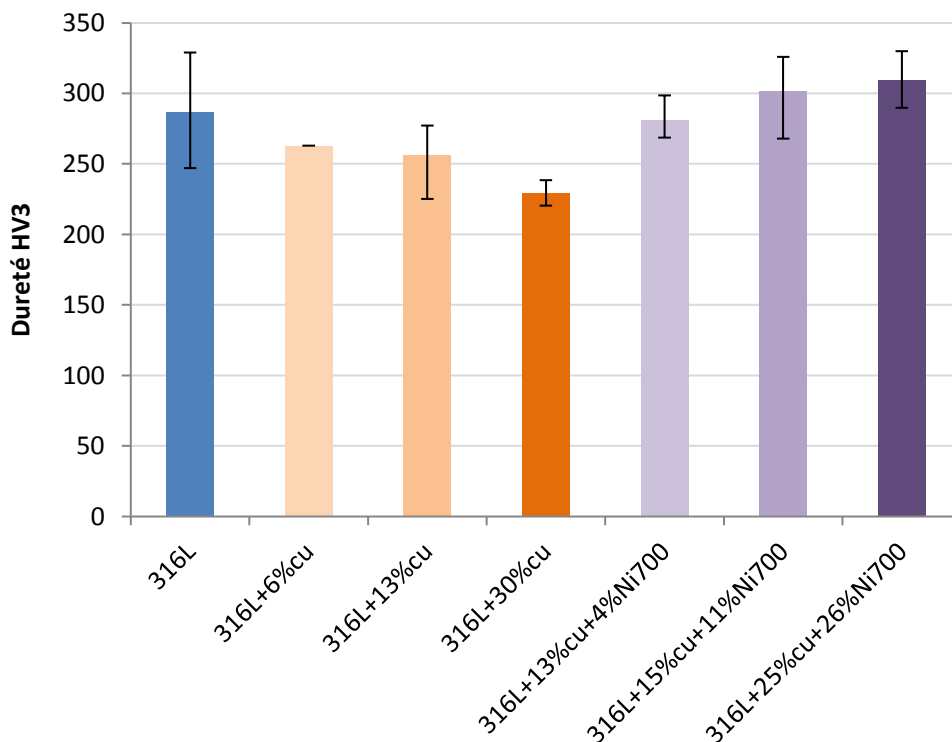


Figure IV.4 : Dureté macroscopique HV3 en fonction de la teneur en cuivre du revêtement.

La dureté des revêtements de 316L pur se situe autour de 300 HV3, ce qui est en accord avec les résultats de la bibliographie [LI07-3]. Le chapitre III.4.2 détaillait la microstructure des revêtements composites. On a vu que l'ajout de cuivre permettait de relaxer les contraintes et d'atteindre des épaisseurs de revêtements sans défauts (fissures) et peu de porosité. On remarque de légères tendances à la faire varier. L'ajout de Cu tend à diminuer la dureté, et l'ajout du Ni700 au composite acier-cuivre tend à l'augmenter.

### 2.1.3. Discussion sur la dureté

Une variation de la granulométrie des poudres, même faible, autour de celle utilisée peut générer des problèmes lors de la projection. Le chapitre II faisait état des conséquences d'une mauvaise coulabilité. On s'est alors intéressé aux conséquences de la granulométrie des poudres initiales sur la dureté des revêtements obtenus.

La granulométrie de la poudre de 316L utilisée pour les revêtements de l'étude a une coupe haute à 38  $\mu\text{m}$  (cf chapitre II.3.2.2). La dureté a été mesurée et comparée sur des revêtements réalisés avec différentes coupes granulométriques hautes de 316L (données fournisseur) : 63  $\mu\text{m}$ , 53  $\mu\text{m}$ , 38  $\mu\text{m}$ , 32  $\mu\text{m}$ , et 22  $\mu\text{m}$  (voir Figure IV.5). On constate qu'il n'y a pas de variation notable.

L'influence de la granulométrie du 316L a été aussi vérifiée sur des revêtements composites avec plusieurs proportions de Cu. La variation entre les échantillons reste négligeable. On remarque aussi, comme sur la Figure IV.4, une tendance des résultats à être moins dispersés pour des revêtements composites que pour des revêtements de 316L pur. Cela peut être causé par leur porosité supérieure relativement aux autres revêtements (cf chapitre III.4.4.2).

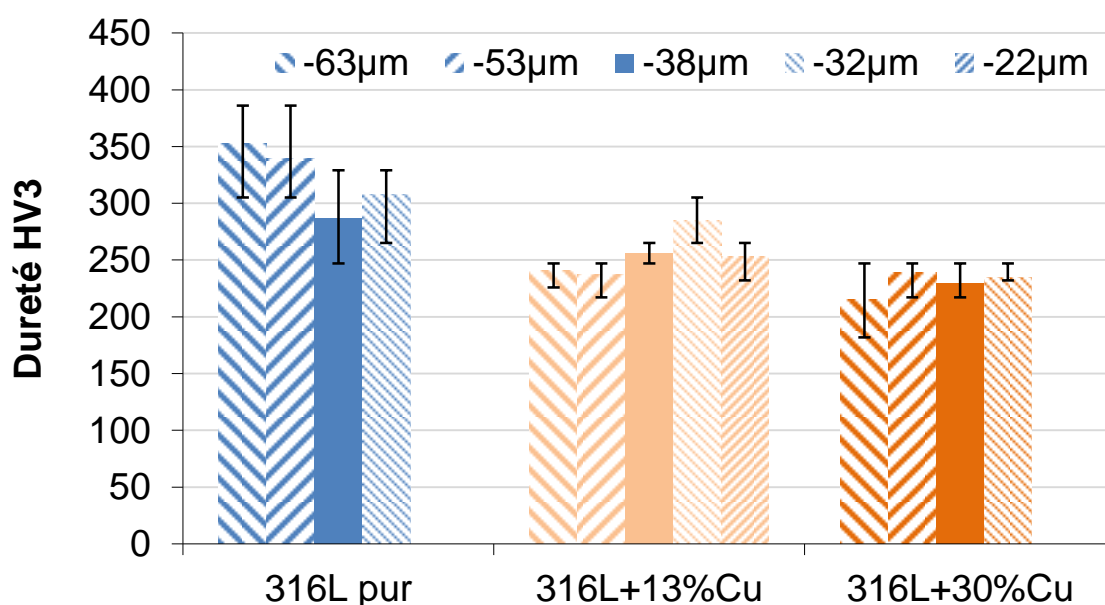


Figure IV.5 : Dureté macroscopique de revêtements de 316L et 316L-Cu en fonction de la granulométrie du 316L.

Dans la suite des sollicitations, on fera varier la température lors d'essais d'usure afin d'en comprendre son influence. On s'est alors penché sur la dureté de revêtements de 316L (granulométrie de l'étude à 38  $\mu\text{m}$ ) et 316L-Cu, mesurée avant et après un traitement thermique de 250°C pendant 2h (voir Figure IV.6). D'après les résultats, le traitement thermique n'a pas de conséquences sur la dureté « après traitement » des revêtements.

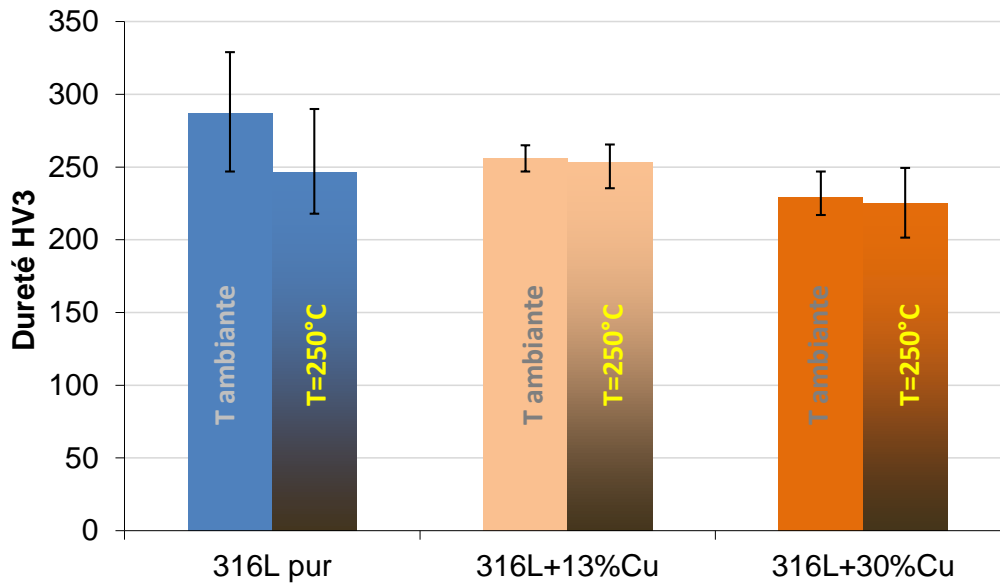


Figure IV.6 : Dureté macroscopique de revêtements de 316L et 316L-Cu en fonction du traitement thermique.

On a pu constater que les mesures de dureté nanométrique sur coupe polie de particules des poudres initiales pouvaient varier. Elle passe de 4 GPa pour la matrice à la moitié pour le cuivre à 2 GPa, et au double pour le Ni700 à 8 GPa. Cependant, les écarts de dureté macroscopique entre les revêtements composés de mélanges à différentes proportions de ces poudres sont assez faibles. Intéressons-nous à ce que donnerait la loi des mélanges sur la dureté des poudres. Pour cela, on part des nanoduretés des poudres, mesurées précédemment (cf Figure IV.2), et on attribue au mélange une valeur de dureté en fonction de la nanodureté et de la proportion de chaque élément.

$$h_{mélange} = \sum h_x \cdot c_x$$

avec  $h_{mélange}$  : dureté nanométrique du mélange de poudres  
 $h_x$  : dureté nanométrique de l'élément x  
 $c_x$  : concentration volumique de l'élément x

Le Tableau IV.1 répertorie le résultat du calcul des duretés (nanométriques) des poudres par la loi des mélanges et les compare aux valeurs des duretés (macroscopiques) mesurées des revêtements de même composition. Les valeurs nanométriques et macrométriques ne peuvent pas en toute rigueur être directement comparées. Cependant, on s'intéresse plutôt à la comparaison de leur évolution en fonction de la composition. On utilise pour cela un rapport R fondé sur le 316L pur comme référence et qui permet de s'affranchir des dimensions des valeurs non homogènes mises en comparaison.

$$R = \frac{h_{mel}}{H_{mes}} \cdot \frac{H^*}{h^*}$$

avec  $h_{mel}$  : dureté nanométrique du mélange de poudres  
 $h^*$  : dureté nanométrique mesurée de la poudre de 316L  
 $H_{mes}$  : dureté macrométrique mesurée du revêtement  
 $H^*$  : dureté macrométrique mesurée du revêtement de 316L

Composition	Macroducté mesurée du revêtement H (HV3)	Nanoducté calculée du mélange de poudres h (GPa)	Rapport h/H.H*/h*	Poudre	Nanoducté mesurée h (GPa)
316L*	287	4,18	1,000		
316L +6%cu	263	4,05	1,058		
316L +13%cu	256	3,90	1,047		
316L +30%cu	230	3,54	1,057		
316L +13%cu +4%Ni700	281	4,09	1,001	Cuivre	2,053
316L +15%cu +11%Ni700	302	4,39	0,999	316L	4,178
316L +25%cu +26%Ni700	310	4,90	1,086	Ni700	9,005

Avec 316L\* pour rapport de référence : H\*=287 HV3 et h\*=4,18 GPa

Tableau IV.1 : Evolution des duretés.

On obtient une évolution relativement similaire traduite par de faibles variations du rapport défini précédemment. Cette comparaison indique que la dureté des revêtements semble suivre la loi des mélanges avec un écart maximum à celle-ci inférieur à 9%. Les écarts peuvent provenir du fait qu'on ne tienne pas compte de la variation de dureté due à l'écroissage de la poudre à l'impact, aux interactions entre les différentes poudres ainsi qu'à l'influence de la porosité.

Plusieurs phénomènes majeurs jouent donc un rôle dans la dureté globale. Pour les revêtements de 316L, l'écroissage de la poudre lors de la projection augmente la dureté du revêtement cold spray par rapport à un matériau massif recuit [CHA07] alors que la porosité la réduit, ce qui est démontré dans les travaux de Li [LI07-3]. Kurgan observe l'effet similaire de réduction de la dureté à cause de la porosité sur du 316L fritté [KUR13]. Dans le cas de revêtements composites, il faut ajouter d'autres phénomènes. Si l'on prend le cas de revêtements de 316L-Cu, le cuivre moins dur va dans le sens de la décroissance de la dureté, mais sa présence permet une densification du revêtement en réduisant notamment la porosité ce qui, en contrepartie, tend alors à l'augmentation de la dureté. Lors de l'ajout d'un matériau dur de renfort supplémentaire à ce composite 316L-cuivre, le Ni700, sa dureté intrinsèque et son action de densification subsidiaire contribuent à l'augmentation de la dureté du composite comme l'explique Guo [GUO09].

Ainsi, le concours entre les phénomènes opposés d'écroissage de la poudre et de porosité du revêtement permet d'expliquer les faibles variations de dureté dans les composites, là où chacun des éléments séparément affiche un écart de dureté important par rapport à l'autre.

## 2.2. Sollicitation des revêtements par essai de traction

L'essai de traction est un moyen de caractériser la tenue mécanique d'un matériau. Dans cette étude, il est utilisé afin de solliciter le revêtement et révéler ainsi les zones de faible cohésion dans un dépôt cold spray. La démarche suivie est décrite chapitre II.4.3.2 et est employée pour comparer les revêtements de l'étude pour pouvoir identifier les différences de comportement selon la composition.

Les éprouvettes ont été prélevées dans l'épaisseur des revêtements comme présenté chapitre II.4.3.2 afin d'avoir les informations relatives aux revêtements cold spray uniquement et de supprimer la composante du substrat.

### 2.2.1. Présentation des résultats

Les résultats sous la forme d'une courbe de contrainte en fonction de la déformation sont obtenus à partir de la déformation captée par une jauge.

Pour chaque composition, six éprouvettes ont été utilisées. Les éprouvettes cassent dans le fût utile près du congé (Figure IV.7). L'essai est reproductible sur l'ensemble des échantillons. Une courbe de traction représentative de l'ensemble des résultats (toutes compositions confondues) et montre des oscillations périodiques en déformation qui sont captées par la jauge de forte sensibilité. Elles traduisent le mouvement mécanique de la vis sans fin qui régit l'écartement des mors.

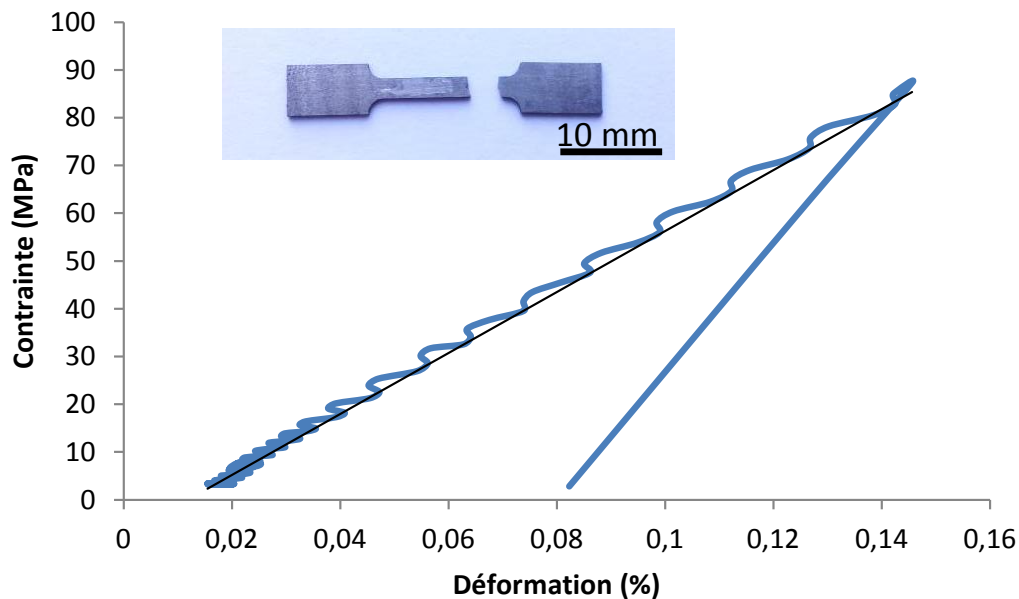


Figure IV.7 : Courbe de traction avec, en insertion, l'éprouvette de 316L après rupture.

La forme linéaire de la courbe de traction indique un comportement élastique et sans déformation plastique. Les éprouvettes de revêtement élaborées par cold spray ont donc un comportement fragile.

#### 2.2.1.1 Influence de l'épaisseur

La Figure IV.8 présente les valeurs de module d'Young en fonction de l'épaisseur des revêtements allant de 1 mm à plus de 7 mm. En tenant compte de la dispersion sur les mesures, ces variations faibles ne semblent pas significatives et ne donnent pas de tendance particulière. Le procédé semble donc créer un matériau de caractéristiques mécaniques homogènes dans l'épaisseur pour les compositions de l'étude malgré le caractère hétérogène du procédé.

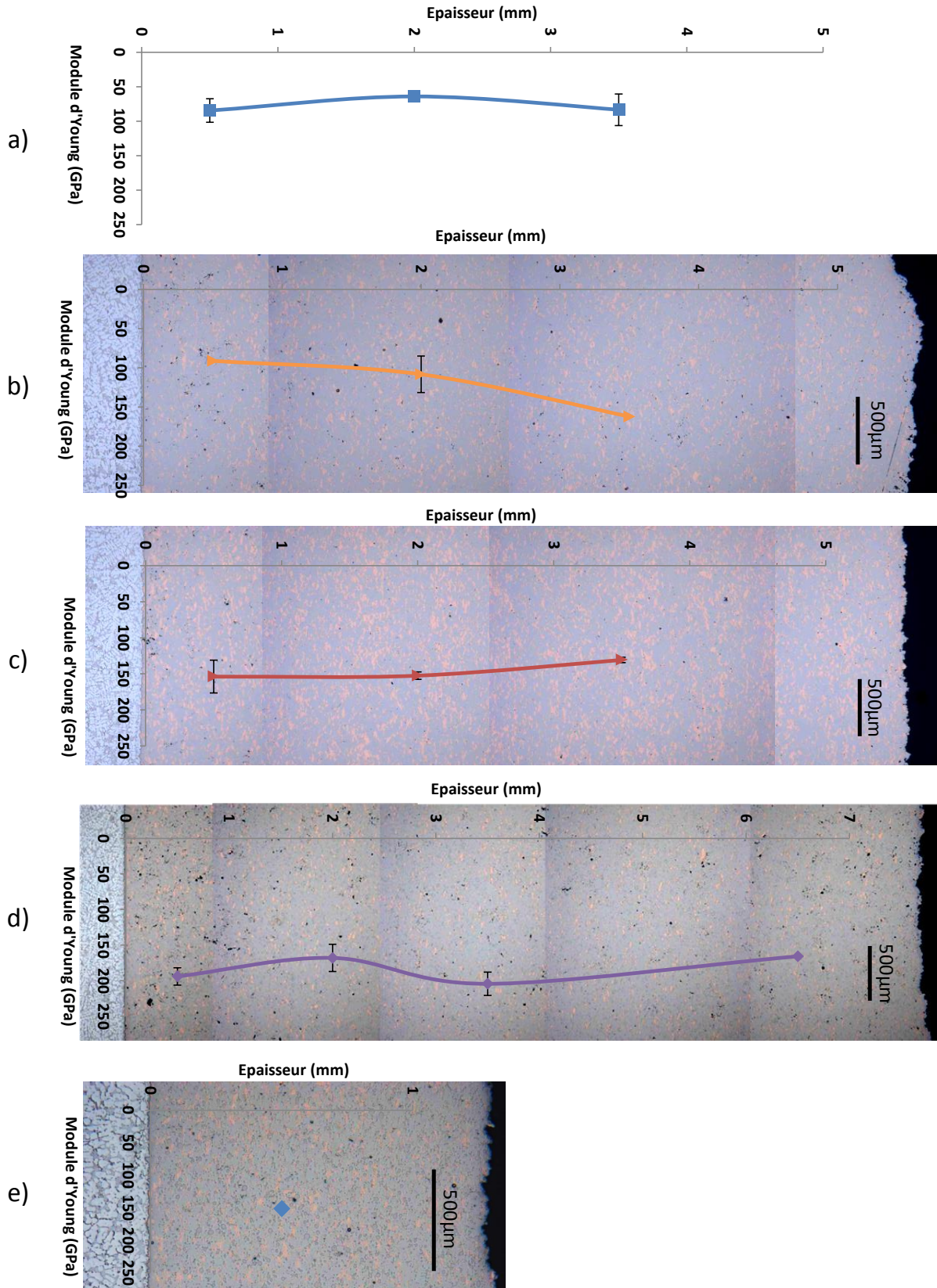


Figure IV.8 : Module d'élasticité en fonction de l'épaisseur de prélèvement de revêtement a) de 316L, b) de 316L+13%Cu, c) 316L+30%Cu, d) 316L+13%Cu+4%Ni700, et e) 316L+15%Cu+11%Ni700.

2.2.1.2 Résultats des essais de traction

Les valeurs mesurées de module d'élasticité et de contrainte à rupture dans l'épaisseur ont été regroupées et moyennées pour chaque composition et mises sous forme d'histogrammes (Figure IV.9).

On constate une certaine dispersion. Les matériaux de l'étude ont une microstructure différente de celle des matériaux massifs classiques, issus de pièces de fonderie par exemple dont les valeurs de contrainte à rupture et module d'Young seraient plus resserrées. En effet, la microstructure particulière des revêtements élaborés par cold spray comporte de nombreuses interfaces dont la qualité peut varier d'un splat à l'autre (voir Chapitre III 4.1.4). De plus, elle n'est pas totalement dense et a une porosité comprise entre 1% et 5% (vu au Chapitre II.4.2.2). Ainsi, la microstructure peut réagir de manière plus ou moins stable à la sollicitation par traction et engendrer une dispersion dans les résultats.

Malgré la dispersion, on peut identifier une tendance à l'augmentation du module d'Young et de la contrainte à rupture entre un matériau projeté monocomposant de 316L et un composite à base de 316L.

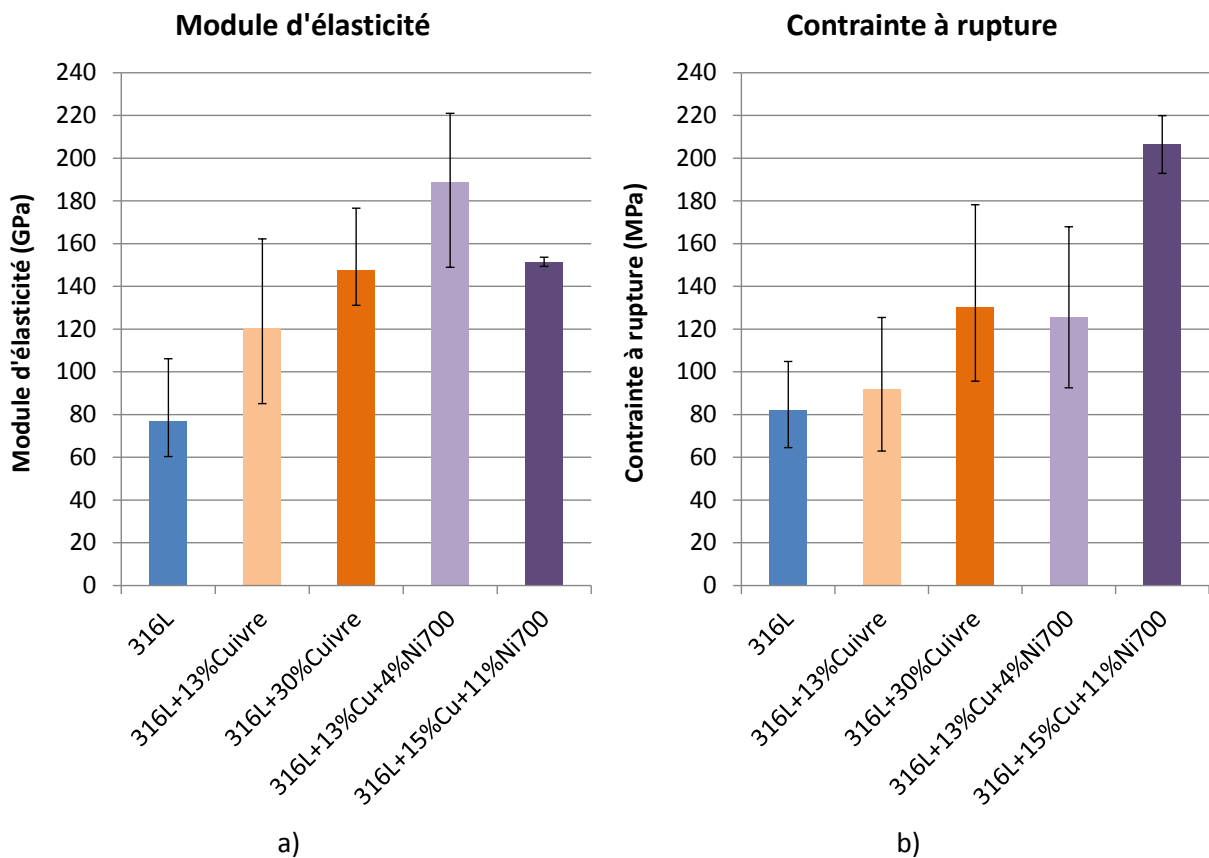


Figure IV.9 : Caractéristiques mécaniques en traction en fonction de la composition a) module d'élasticité, b) contrainte à rupture.

Afin de mieux comprendre l'évolution du comportement des éprouvettes en fonction de leur composition, on a réalisé des analyses fractographiques.

### 2.2.2. Comportement du revêtement 316L

Le faciès de rupture en Figure IV.10 présente des faciès de rupture à la surface granuleuse, caractéristique d'un comportement fragile. Lorsque l'on s'intéresse de plus près à cet aspect de surface en Figure IV.11, les grossissements au MEB mettent en évidence la spécificité du matériau élaboré et dévoilent le contour des splats mis à nu. La rupture est donc interparticulaire.

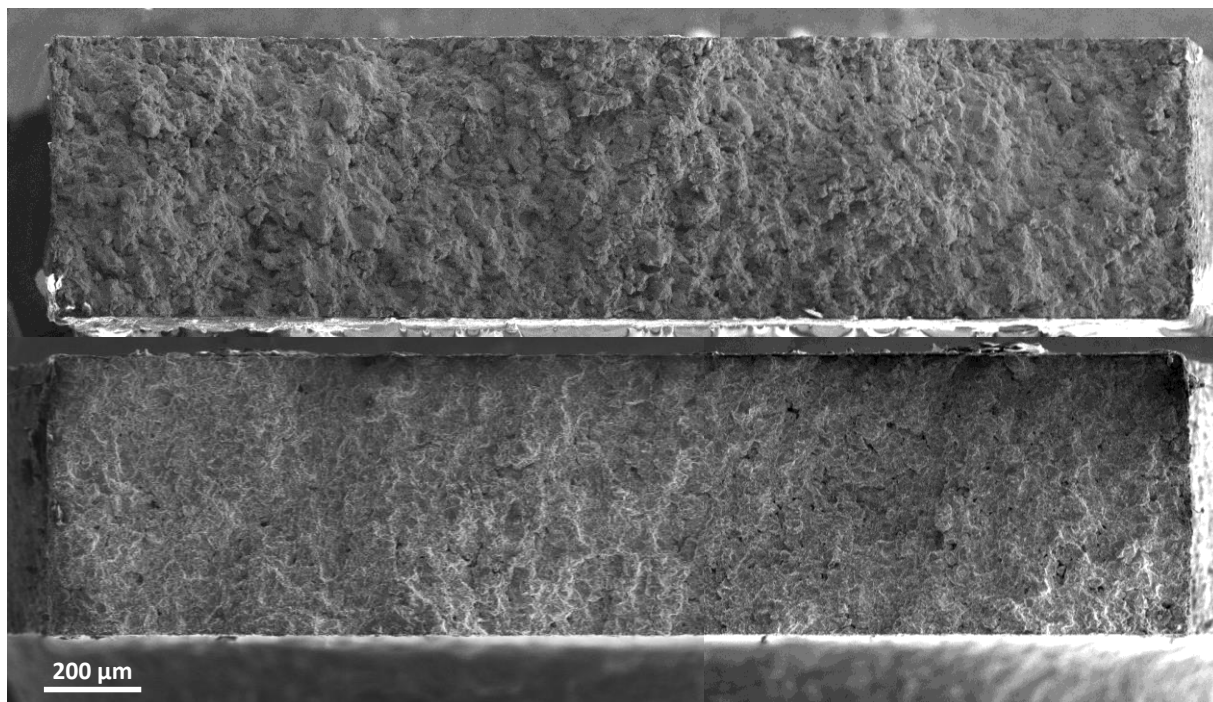


Figure IV.10 : Image MEB en vue de dessus des deux faciès complémentaires de rupture d'une éprouvette de 316L.

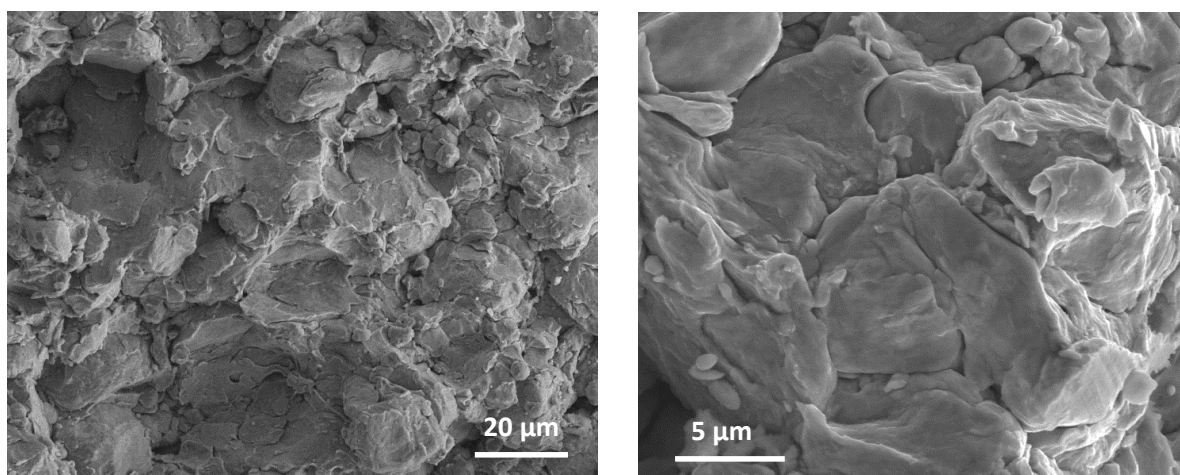


Figure IV.11 : Images MEB en vue de dessus du faciès de rupture d'une éprouvette de 316L grossies jusqu'à l'échelle du splat.

### 2.2.3. Comportement du revêtement composite acier-cuivre

Le faciès de rupture d'une éprouvette de revêtement composite 316L-cuivre (Figure IV.12) ressemble au premier abord à celui d'une éprouvette de revêtement de 316L pur. D'un point de vue

macroscopique, on observe encore une surface granuleuse qui met en évidence une rupture interparticulaire, mettant à nu le contour des splats. Le comportement semble donc fragile aussi.

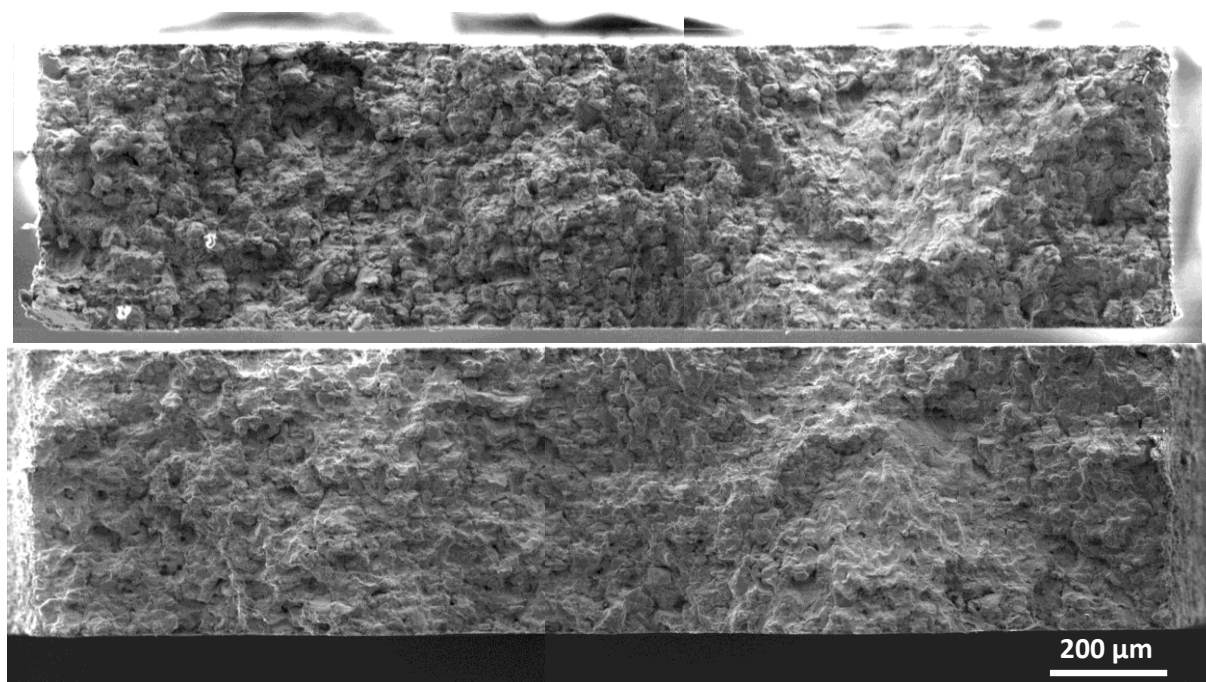


Figure IV.12 : Image MEB en vue de dessus des deux faciès complémentaires de rupture d'une éprouvette de composition 316L+13%Cu.

En abordant le faciès à une échelle microscopique du splat en Figure IV.13, on observe deux comportements distincts :

- Le 316L se présente soit sous forme de particules quasi sphériques, peu déformées par l'impact lors de la projection, soit sous forme de splat déformé par les impacts d'autres particules, toujours pendant la projection. Sur le faciès de rupture, ces splats laissent apparaître des facettes nettement définies et n'ont pas été déformées par l'essai de traction, signe d'un comportement fragile interparticulaire.
- Le cuivre, de comportement à la base plus ductile, est systématiquement déformé lors de la projection. Les coupes micrographiques du revêtement, précédemment vues (chapitre III.4.2.1), confirment que les particules subissent une très forte déformation pendant la projection et qu'elles s'étalent entre les splats de particules plus dures à la manière d'une extrusion. Sur le faciès de rupture, on constate deux types de déformation plastique, l'une, apparue à l'issue de la projection et l'autre, apparue lors de l'essai de traction. Les splats de cuivre présentent des empreintes de particules sphériques, témoin de la déformation par impact de particules plus dures pendant la projection. Ils présentent également des déformations provenant de l'essai de traction qui apparaissent sous forme de beurrage dans les empreintes (a), d'alvéoles (b), d'arrêtes saillantes (c) ou encore de pointes en étoile (d) visibles sur la Figure IV.13. Ces aspects de déformation en surface du cuivre sont assimilables à des cupules, signes d'un comportement ductile.

A l'échelle microscopique du splat, on constate donc deux comportements distincts dépendant du matériau : fragile pour les matériaux durs tels que le 316L et ductile pour le cuivre plus tendre. Cependant, les courbes de traction indiquent par leur forme linéaire, que la rupture est fragile. Ce sont les interfaces 316L/316L qui semblent imposer la propagation de la fissure jusqu'à rupture. Cela

correspond bien avec la plus grande proportion des interfaces 316L-316L que celles avec du cuivre. Ainsi, la fissuration croît entre les interfaces d'acier et lorsque sa propagation devient catastrophique, le comportement ductile du cuivre ne l'influence pas.

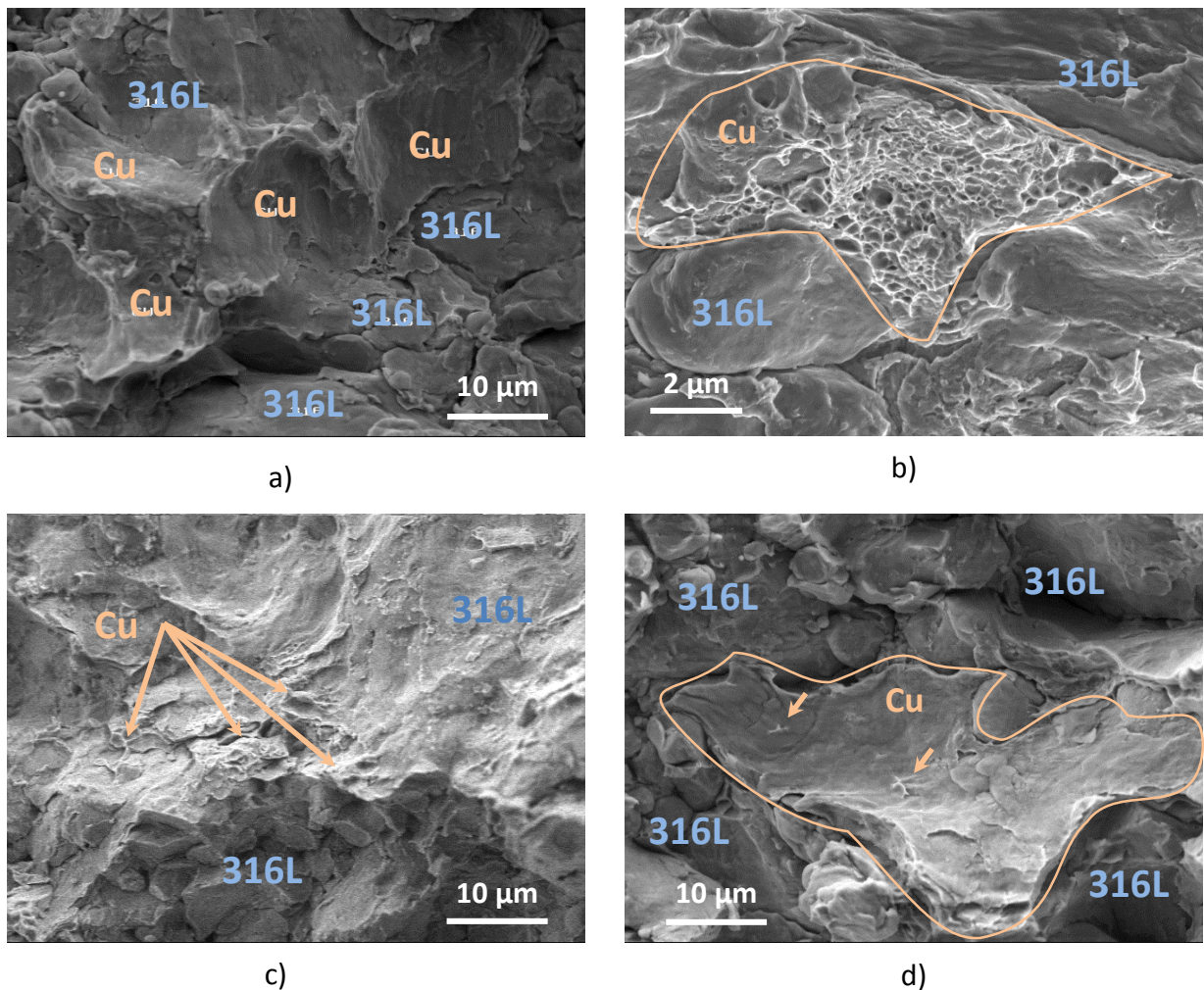


Figure IV.13 : Images MEB en vue de dessus dans un faciès de rupture axées sur la ductilité du cuivre  
a) beurrage, b) alvéoles, c) arrêtes saillantes, d) pointes en étoile.

#### 2.2.4. Comportement du revêtement composite acier-cuivre-Tribaloy700

Pour cette composition encore, le comportement macroscopique général reste fragile, avec un faciès granuleux de rupture interparticulaire comme le montre la Figure IV.14. On peut également observer les mêmes phénomènes microscopiques que précédemment pour les splats de 316L et de cuivre. La matrice de 316L conserve son comportement fragile et présente des déformations liées à la projection cold spray, tandis que le cuivre présente un comportement ductile lié à l'essai de traction se traduisant par différentes formes de déformation plastique (cupules, crêtes, pointes).

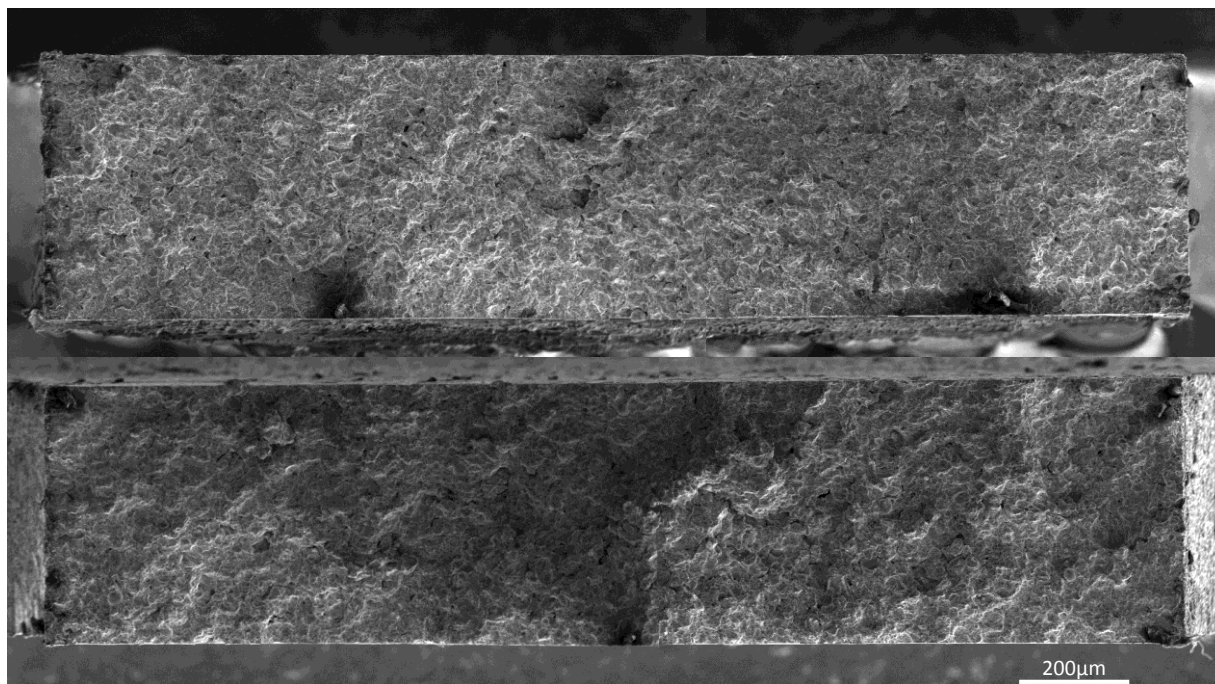


Figure IV.14 : Image MEB en vue de dessus des deux faciès complémentaires de rupture d'une éprouvette de composition 316L+13%Cu+4%Ni700.

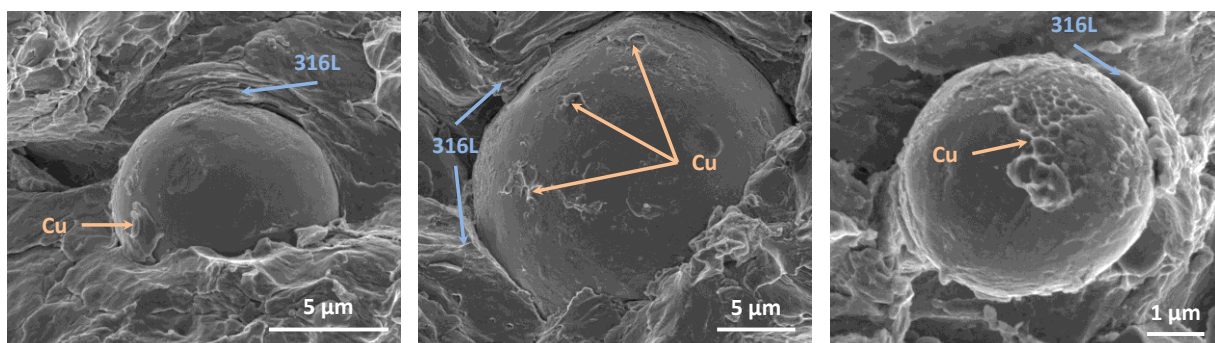


Figure IV.15 : Images MEB en vue de dessus d'un faciès de rupture centrées sur des particules de Ni700 avec du Cu en surface dans une matrice 316L.

Les particules de Ni700 apparaissent systématiquement sphériques, comme on peut l'observer Figure IV.15, en accord avec leur grande dureté, et ne semblent pas plus déformées à l'échelle microscopique que macroscopique. On constate aussi que les splats de la matrice de 316L voisines de celles de Ni700 sont fortement déformées et forment des lèvres traduisant une décohésion du reste du matériau. A l'inverse, le cuivre semble adhérent au Ni700. On peut d'ailleurs observer des résidus de cuivre à la surface des particules de Ni700 présentes dans le faciès de rupture après les essais de traction.

### 2.2.5. Synthèse

De manière générale, les revêtements ont un comportement macroscopique fragile. D'une part, les faciès de rupture témoignent de ruptures fragiles et d'autre part, aucun phénomène de plasticité n'est mis en évidence par l'analyse des courbes de traction. Dans l'ensemble des cas, l'allongement à rupture est faible et ne dépasse pas 0,2%.

Les analyses fractographiques à l'échelle du splat ont permis d'observer les points suivants :

- La matrice d'acier 316L présente un faciès de rupture fragile et les éprouvettes semblent subir une rupture majoritairement interparticulaire. La fissure se propage donc dans les interfaces 316L-316L qui sont détaillées dans le chapitre III.4.1.4.
- Pour les éprouvettes composites 316L-Cu, constituées majoritairement de 316L, la rupture reste fragile d'après l'observation macroscopique des faciès et la courbe de traction linéaire. Néanmoins, on observe des déformations de la surface des splats de cuivre en forme de pointes ou de crêtes, ainsi que des résidus de cuivre, souvent bien inférieurs à la taille d'un splat, présentant des cupules de déformations. Ces marqueurs indiquent une plasticité locale qui traduit le comportement ductile des splats de cuivre. Cependant, la quantité de cuivre est trop faible pour influencer sur le comportement mécanique général du revêtement.
- Pour les éprouvettes composites 316L-Cu-Ni700, toujours constituées majoritairement de 316L, le comportement général du revêtement est toujours fragile. Les particules de Ni700 ne se déforment quasiment pas à l'impact mais déforment beaucoup le revêtement. Les observations au MEB à fort grossissement de coupes de ces revêtements, montrent, dans certains cas, des microporosités ou des fissures autour de celles-ci (voir Figure III.23) attestant de la mauvaise qualité des interfaces entre les particules de Ni700 et la matrice en acier. Aux zones de contact intime avec les autres splats, les fractographies montrent une qualité d'interface meilleure avec le cuivre qu'avec le 316L. La couche de passivation du 316L doit dégrader le contact avec le Ni700 qui, sans un contact métal-métal, ne permet pas de diffusion métallurgique favorisant une bonne adhérence entre les splats. Au contraire, l'affinité physicochimique avec le cuivre semble meilleure et il est souvent présent en résidus sur le faciès de rupture à la surface des particules de Ni700 suite à l'essai de traction.

### 2.3. Discussion

Dans cette étude, les résultats de traction ne montrent pas de tendance à l'augmentation ou à la réduction du module d'Young en fonction de l'épaisseur à laquelle est prélevée l'éprouvette dans le dépôt. Les variations sont englobées dans la dispersion qui provient du fait que les essais ont été réalisés sur des matériaux hétérogènes, contraints et poreux en opposition aux essais classiques sur matériaux bruts homogènes, denses et libérés des contraintes résiduelles par recuit. En revanche, les résultats affichent un meilleur comportement des revêtements composites par rapport au revêtement de 316L pur en améliorant la contrainte à rupture et le module d'Young. Deux effets sont envisagés pour aborder ces résultats : la réduction de porosité et la qualité des interfaces.

La porosité est un élément essentiel dans l'essai de traction. Elle diminue la section sur laquelle la contrainte est appliquée et la contrainte réelle, et a fortiori la contrainte à la rupture réelle, sont alors bien plus élevées que celles mesurées. Dans le cas d'un matériau au comportement fragile, la contrainte à la rupture réelle étant plus élevée que celle mesurée, cela peut contribuer à réduire le rapport  $\sigma/\epsilon$  et donner un module d'élasticité faible. Dans cette étude, le module d'Young d'un revêtement 316L en cold spray est autour de 80 GPa au lieu de 210 GPa pour une pièce recuite. Han mesure un module d'Young sur revêtement cold spray d'acier 304 plus faible que celui d'un matériau massif, recuit, et tient aussi pour responsable la porosité et autres défauts propres aux revêtements [HAN12]. On a vu dans le chapitre III que la porosité des revêtements était moindre pour les revêtements composites que pour le revêtement de 316L pur. En la diminuant, on réduit alors son effet sur les résultats de traction et la contrainte à rupture est plus élevée. Binder voit la résistance à la traction réduire pour des revêtements de titane plus poreux [BIN11] et Kurgan observe des effets similaires en métallurgie des poudres. Sur du 316L fritté, la porosité réduit la dureté [KUR13] ainsi que la résistance à la traction [KUR14]. Kurgan note l'importance de la forme des pores qui avec une

forme sphérique détérioreraient moins la tenue à la traction qu'avec une forme irrégulière, propice à la concentration de contraintes. Le chapitre III faisait état d'une porosité de forme irrégulière née macroscopiquement entre deux surfaces convexes de splats par manque de déformation, et une plus fine, lamellaire, provenant du manque d'adhérence entre les splats. Cela favoriserait donc localement la concentration de contraintes et serait néfaste à la tenue mécanique.

La rupture interparticulaire de la matrice en acier 316L résultant des essais de traction révèlent que ce sont les interfaces 316L-316L qui sont les points faibles de la microstructure des revêtements cold spray de l'étude. La fragilité de l'interface entre les splats est pointée dans les travaux de Bashirzadeh [BAS13]. Elle semble causer une valeur expérimentale du module d'Young d'un composite cold spray plus faible que celle attendue par calcul analytique ou simulation, ce qui expliquerait la faible valeur du module d'Young des revêtements par rapport à des matériaux massifs. De plus, la densification des revêtements composites par rapport au 316L pur s'opère par le remplacement d'une partie de la porosité par du cuivre et par l'amplification de l'effet de martelage et grenailage du cold spray par les particules dures de Ni700. Cela écrouit le matériau et aurait pour conséquence de favoriser une meilleure adhérence aux interfaces. Au regard du mode de rupture principalement interparticulaire, cela semblerait participer aux résultats observés.

Les résultats de traction n'ayant pas montré de différences significatives entre des couches successives d'un même matériau, les essais de traction pourraient alors être complétés avec des éprouvettes de plus grandes dimensions normées du type TR2 par exemple.

### 3. Comportement mécanique sous sollicitation dynamique par impact-glissement

A la lumière de la réponse des revêtements à des sollicitations quasi statiques, l'étude a montré le comportement mécanique des revêtements simples de 316L et l'influence des éléments d'addition dans les composites au Cu et au Ni700.

Le but est maintenant d'étendre la compréhension aux mécanismes d'endommagement de ces mêmes revêtements. On applique pour cela des sollicitations dynamiques composées grâce à des essais d'impact-glissement afin de provoquer l'usure. On procède d'abord à une approche phénoménologique de l'usure, puis à la mesure des zones usées et à l'analyse de ces zones de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique pour révéler des indices qui permettront d'envisager des mécanismes d'usure.

#### 3.1. Approche phénoménologique

La sollicitation dynamique des échantillons combinant l'impact et le glissement provoque un endommagement localisé au niveau de la zone d'impact dans lequel interviennent deux phénomènes majeurs : la déformation plastique et la création de débris d'usure.

##### 3.1.1. Formation des débris

Tout au long du déroulement de l'essai d'impact-glissement sont générés des débris. L'observation des surfaces après essai montre la présence de ces débris dans la zone de contact mais aussi en dehors (Figure IV.16). Les débris sont entraînés par le mouvement de la bille et leur projection dépend de l'angle entre l'impact de la bille et l'échantillon.

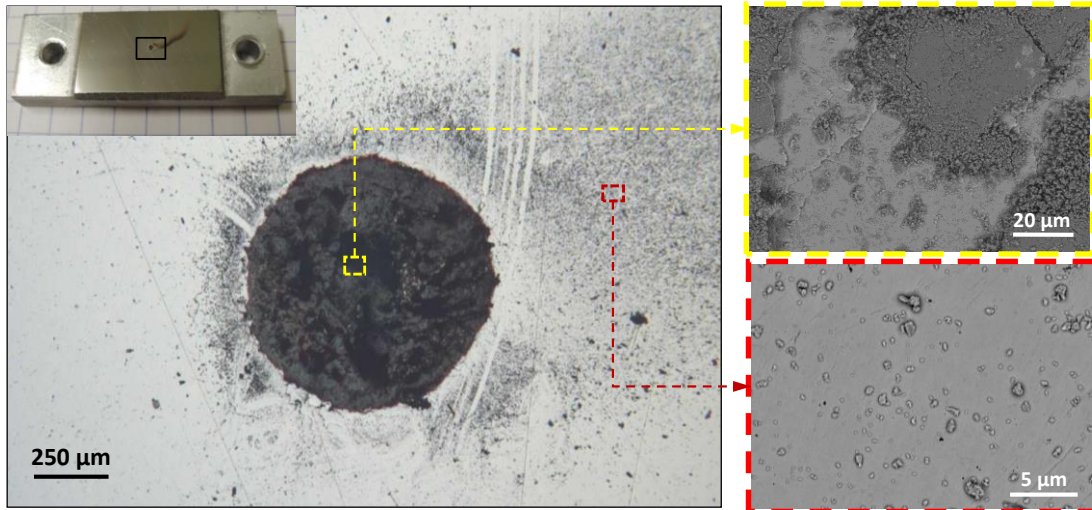


Figure IV.16 : Vue optique de dessus d'un cratère d'impact (vue générale en insert) et grossissements au MEB en BSE sur les débris.

L'analyse d'émission X par spectroscopie EDX au MEB (Figure IV.17) dévoile que les débris sont constitués des mêmes éléments chimiques que le revêtement. La proximité de composition entre les débris et le revêtement semble indiquer qu'ils proviennent de l'usure de ce dernier bien qu'une partie puisse aussi provenir de l'antagoniste, c'est à dire de la bille en acier 100Cr6 (voir chapitre II.4.3.5). En revanche, tous les éléments constituant la bille sont aussi présents dans la constitution du 316L, ce qui ne permet pas de déterminer la contribution exacte de la bille à la composition des débris.

L'observation au MEB en électrons rétrodiffusés de la surface sollicitée (Figure IV.16) affiche néanmoins une différence de nuance de gris qui indique une hétérogénéité chimique. Le spectre EDX (Figure IV.18) montre que les débris sont plus riches principalement en carbone et en oxygène que le revêtement. Outre la contamination des échantillons par l'environnement (l'air et les manipulations), les débris riches en oxygène seraient oxydés, ce qui est cohérent avec le processus classique d'usure par frottement. Cet aspect de l'usure sera approfondi dans la partie portant sur les mécanismes d'endommagement.

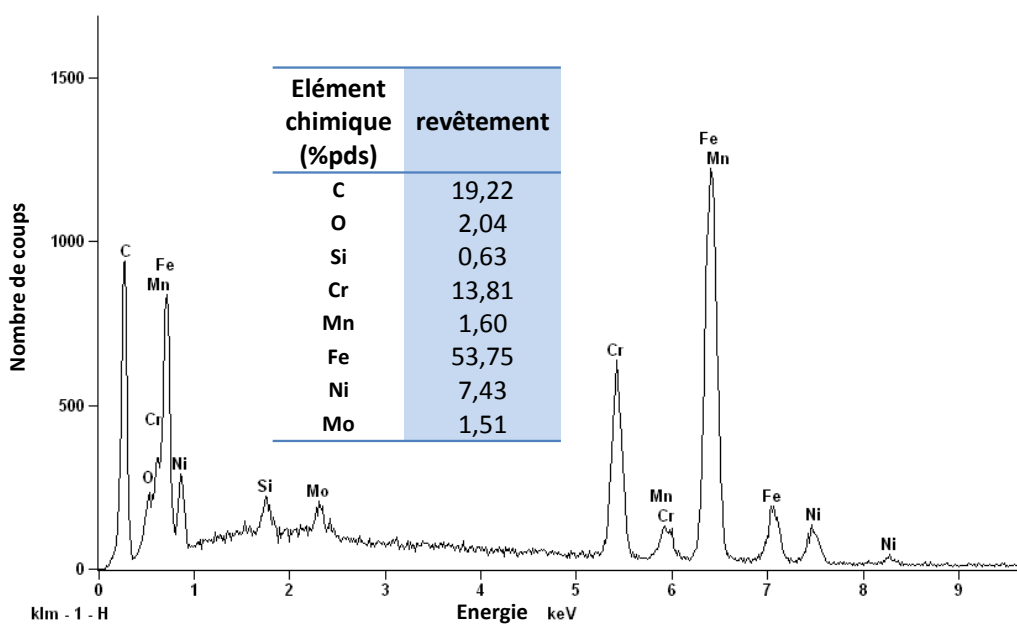


Figure IV.17 : Spectre EDX d'un revêtement de 316L.

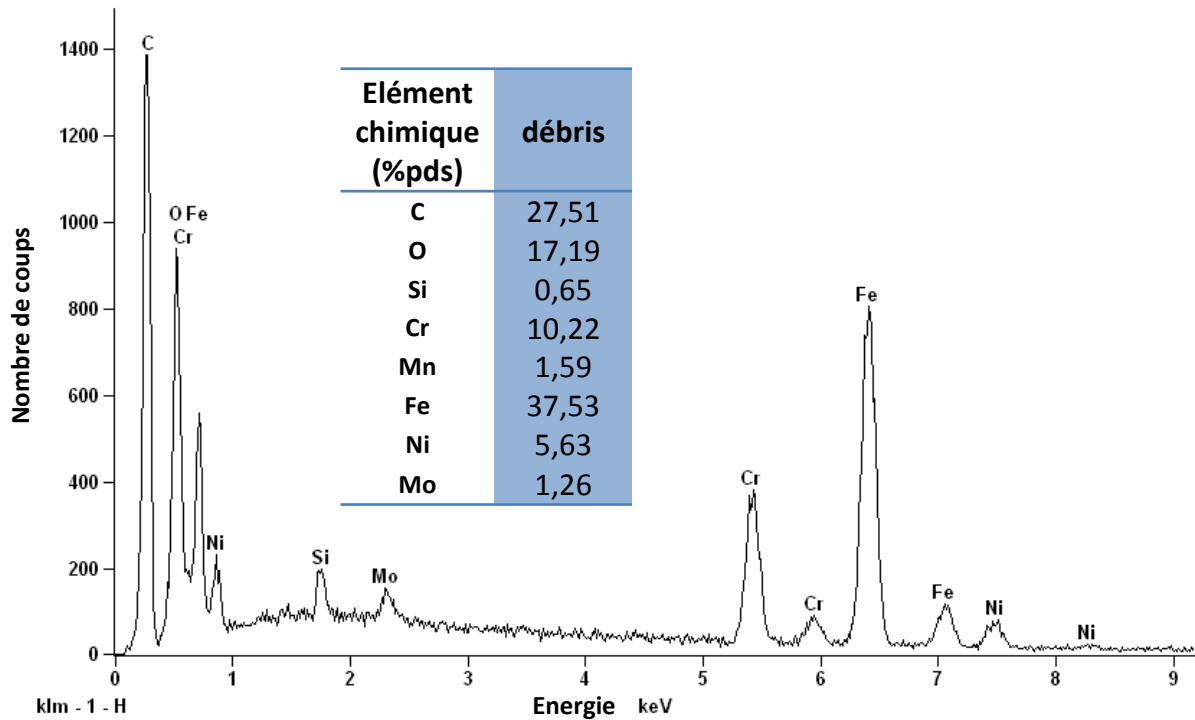


Figure IV.18 : Spectre EDX de débris d'usure à la surface d'un revêtement de 316L.

### 3.1.2. Déformation plastique

L'essai d'impact-glisement engendre une déformation plastique à plusieurs échelles :

- Au niveau macroscopique, l'impact de la bille forme un cratère visible à l'œil nu. Le diamètre et la profondeur du cratère dépendent des paramètres de l'essai comme l'angle et le nombre d'impacts ainsi que de la température de l'échantillon (voir Figure IV.19).

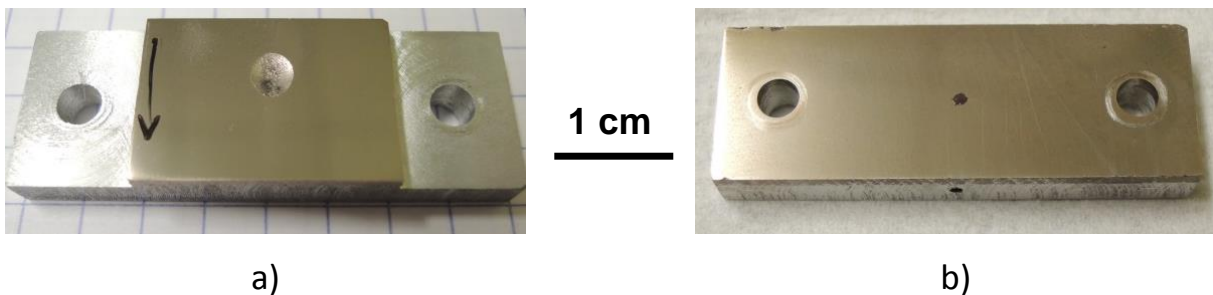


Figure IV.19 : Vues de dessus de cratères sur des revêtements 316L+30%Cu, a) pour un essai à 100 000 impacts à 45° et 20°C, b) pour un essai de 100 000 impacts à 90° et 250°C.

- A une échelle plus fine, si on nettoie l'échantillon aux ultrasons dans un bain d'éthanol, la plupart des débris sont évacués laissant apparente la surface usée du revêtement dans la zone de contact. Pour des impacts à 90°, des lignes de déformation comme des vagues sont visibles dans le cratère (voir Figure IV.20.a). Elles ne sont pas réparties de manière uniforme, qu'il s'agisse de leur localisation ou de leur taille. Leur forme et leur répartition dans le cratère sont indépendantes de la taille des particules de poudre projetées. Pour des impacts à 45° et à température ambiante, la surface est partiellement recouverte de débris selon les échantillons laissant apparaître la surface usée du revêtement. Il est possible d'y déceler des traces suivant la direction de glissement de la bille dans la partie haute du cratère (Figure IV.20.b).

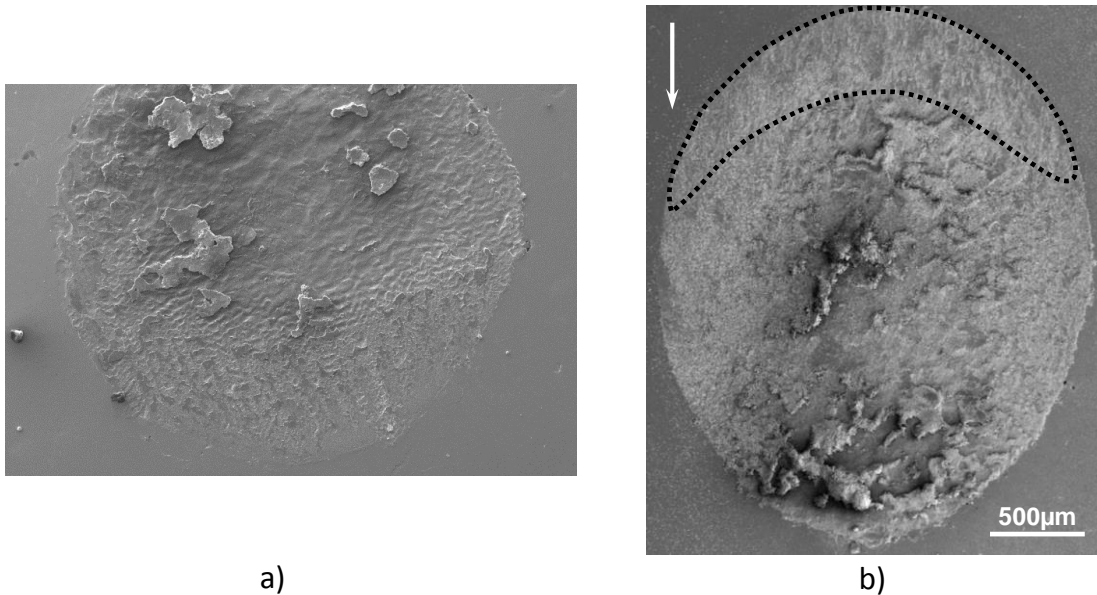


Figure IV.20 : Vue de dessus de cratères sur revêtement de 316L au MEB en SE a) pour un angle d'impact de 90°, b) pour un angle d'impact de 45°, la flèche indiquant le sens de glissement.

- A l'échelle microscopique, la surface du revêtement est déformée localement. Le bord aminci par l'écrasement des splats en surface n'adhère plus au revêtement et se détache par déchirement (voir Figure IV.21.a). Pour les essais à 45°, il y a en plus une déformation qui suit la direction du glissement. Elle se traduit par la présence de traces d'usure le long de cette direction ayant une dimension inférieure à celles mentionnées précédemment (voir Figure IV.21.c). On peut voir également des écailles dans les zones oxydées ainsi que des fissures perpendiculaires au sens de glissement de la bille. Ces fissures sont dues aux contraintes accumulées par la répétition d'impacts auxquels le matériau ne peut plus s'adapter par déformation plastique.

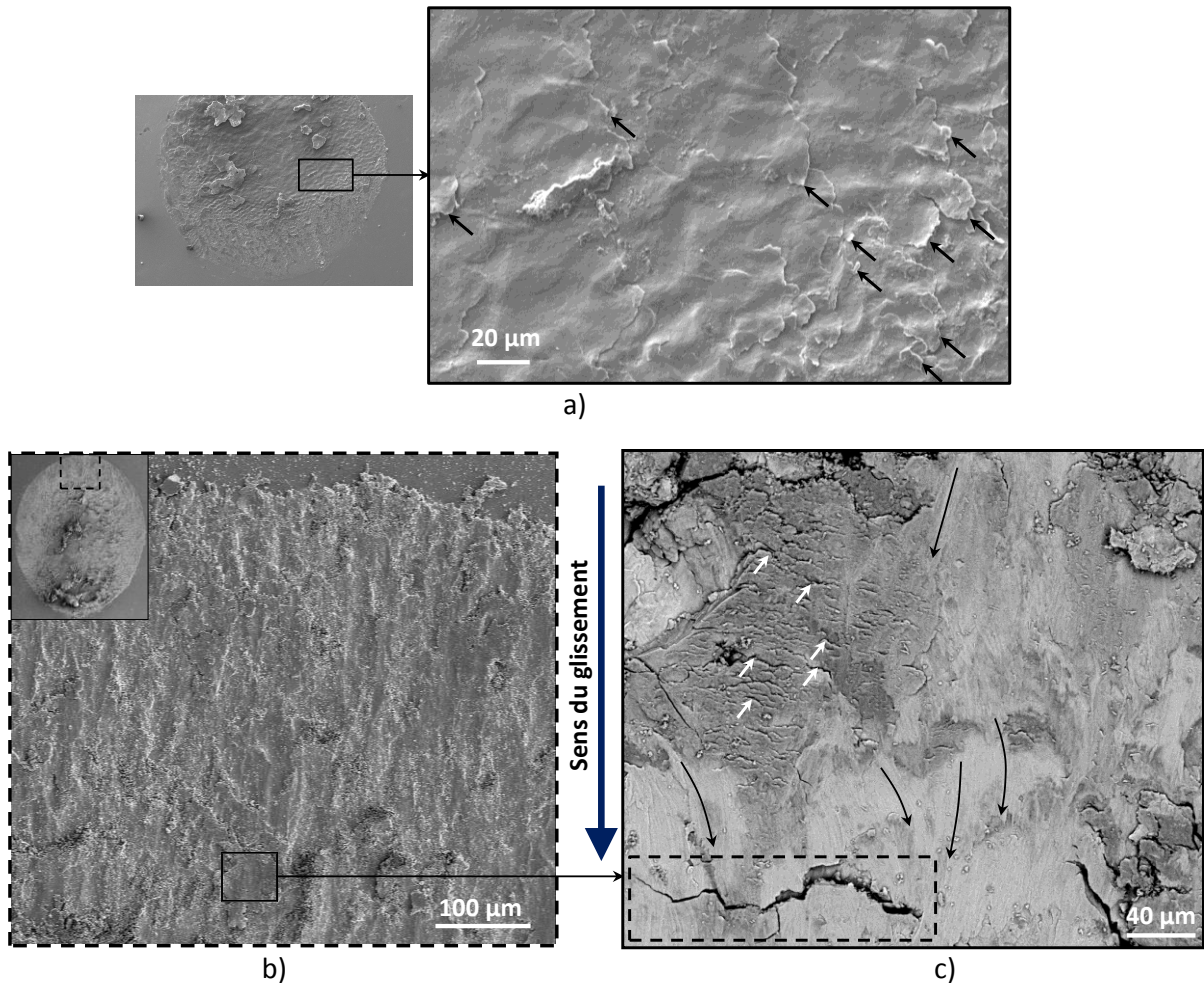


Figure IV.21 : Vues de dessus d'un cratère sur un revêtement de 316L au MEB après 100 000 impacts à 20°C a) images en SE pour des impacts à 90°. Des flèches noires pointent l'extrémité des splats qui se décolle du revêtement. b) image SE et c) image BSE pour des impacts à 45°. Les flèches blanches indiquent un écaillage, les flèches noires des lignes de déformation et le cadre une fissure de contrainte.

Cette approche générale montre que les paramètres de l'essai ont une influence notable sur la formation des débris ainsi que sur la déformation plastique des échantillons en zone d'impact, c'est pourquoi on s'intéresse, dans la suite, à l'usure des revêtements de manière quantitative d'abord, puis qualitative avec des observations fines des zones sollicitées. Avant de poursuivre l'étude des zones d'impact par des observations à différentes échelles, on se concentre donc sur le comportement des revêtements en usure en fonction des paramètres de l'essai d'impact-glisserment.

## 3.2. Comportement en usure

### 3.2.1. Définition du critère d'usure

Le raisonnement sur des données quantitatives est fondé sur la perte de matière et plus précisément sur des dimensions de trace d'usure, le coefficient de frottement n'étant pas abordé. Dans les études classiques de tribologie, les débris d'usure sont généralement enlevés après les essais mécaniques. Dans cette étude, les débris d'usure sont conservés afin de les observer à l'échelle microscopique et ainsi d'obtenir des informations sur leur genèse et leur composition. Leur analyse est essentielle afin de pouvoir envisager des scénarios d'endommagement des revêtements cold spray après les essais mécaniques de sollicitation dynamique.

Les mesures sont réalisées par profilométrie 3D comme décrit dans le chapitre II.4.3.5 sur les échantillons non nettoyés après les essais d'impact-glissement. Deux mesures sont retenues :

- les dimensions 2D du cratère d'impact c'est-à-dire le diamètre ou encore la largeur et la longueur de la trace d'impact,
- les dimensions 3D du cratère d'impact prenant en compte la profondeur et le volume du cratère.

Dans la mesure où les débris ne sont pas enlevés du fond des cratères d'impact, la valeur du volume mesurée est celle du « volume superficiel d'usure » comprenant le volume usé moins le volume des débris présents dans le cratère. Lorsque l'on compare des valeurs proches qui concernent des usures aux conditions comparables, il faut considérer les résultats avec prudence car on ne maîtrise pas l'épaisseur de cette couche de débris conservée. Cela peut notamment jouer sur la dispersion des résultats qui peuvent alors être délicats à interpréter. C'est pour cela que l'on s'appuie, en plus des dimensions 3D, sur les dimensions 2D des cratères dont les bords sont nets et identifiables fournissant des valeurs plus fiables pour l'interprétation. On considère alors comme mesure le diamètre moyen considéré comme étant la moyenne de la largeur et la longueur des traces d'impact.

Des mesures de perte de masse ont aussi été effectuées sur les échantillons avant et après essai. Dans la majorité des cas, la sensibilité de la mesure était insuffisante pour mesurer un écart permettant de quantifier l'usure, ce qui renforce le choix des mesures décrites précédemment.

### 3.2.2. Cas de revêtements en acier

#### 3.2.2.1 Influence de l'angle d'impact

La Figure IV.22 présente les dimensions moyennes des cratères d'impacts à 90° en trait plein et à 45° en pointillés. Les dimensions du cratère augmentent lorsque l'impact n'est pas normal à l'échantillon et l'effet de l'angle est d'autant plus notable que l'échantillon subit des impacts.

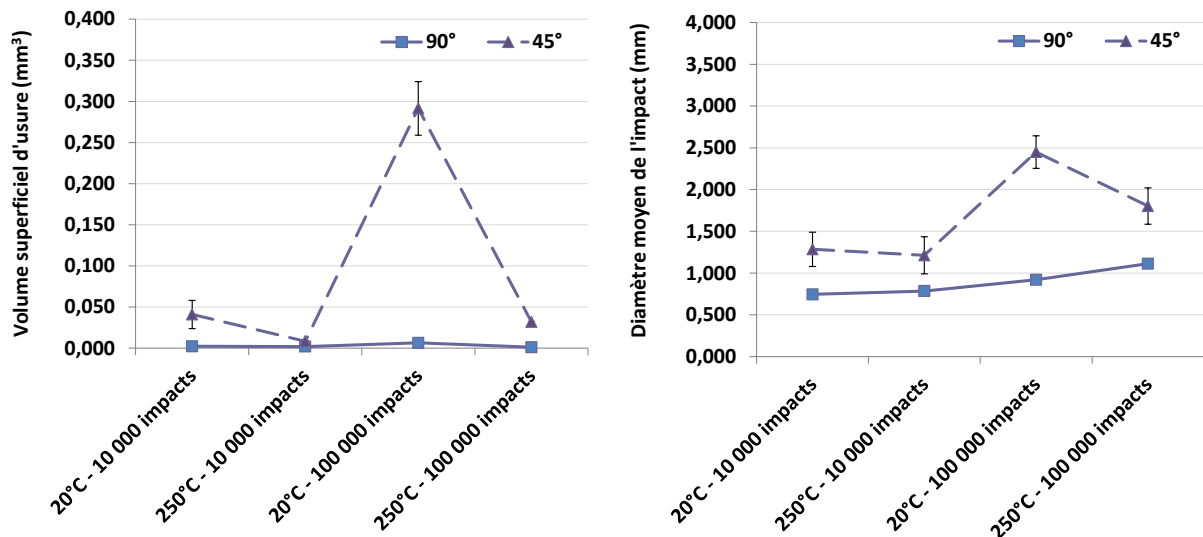


Figure IV.22 : Evolution des dimensions du cratère en fonction de l'angle d'impact.

Lorsque les éprouvettes sont sollicitées par impact avec un angle de 45°, les dimensions du cratère d'usure sont plus fortes qu'avec un angle de 90°. L'effet de l'angle a été étudié dans le travail de thèse de Messaadi [MES14] et montre une tendance à l'augmentation du volume d'usure entre 90° et 30° d'impact avec un maximum à 45°.

### 3.2.2.2 Influence du nombre d'impacts

La Figure IV.23 présente les dimensions moyennes des cratères après des essais à 10 000 impacts en trait plein et 100 000 impacts en pointillés.

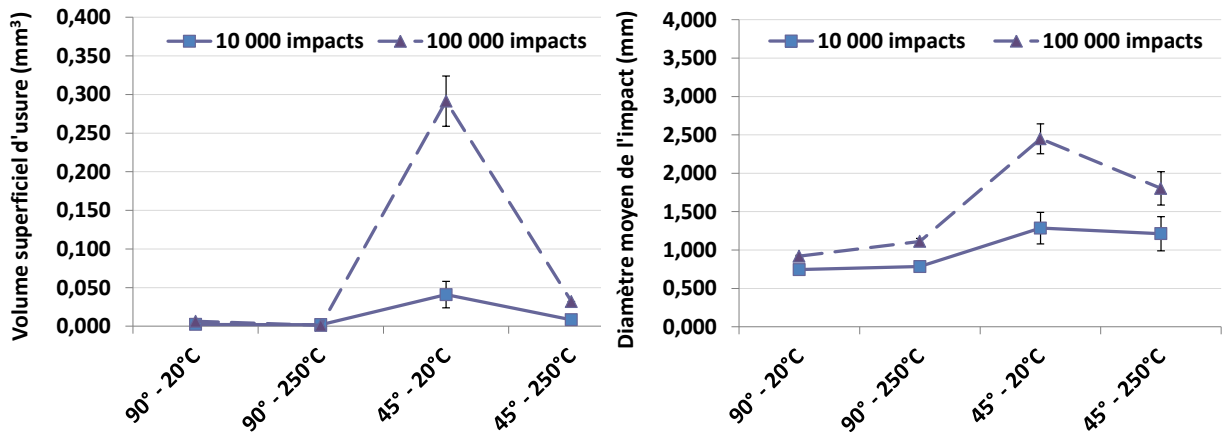


Figure IV.23 : Evolution des dimensions du cratère d'usure en fonction du nombre d'impacts.

Etant donné la fréquence fixe de 40Hz, l'augmentation du nombre d'impacts accroît le temps pendant lequel l'échantillon est soumis à l'essai et à l'usure. Les dimensions du cratère d'usure augmentent avec le nombre d'impact.

### 3.2.2.3 Influence de la température

La Figure IV.24 présente les dimensions moyennes des cratères d'usure après des essais effectués à une température de 20°C en trait plein et de 250°C en pointillés.

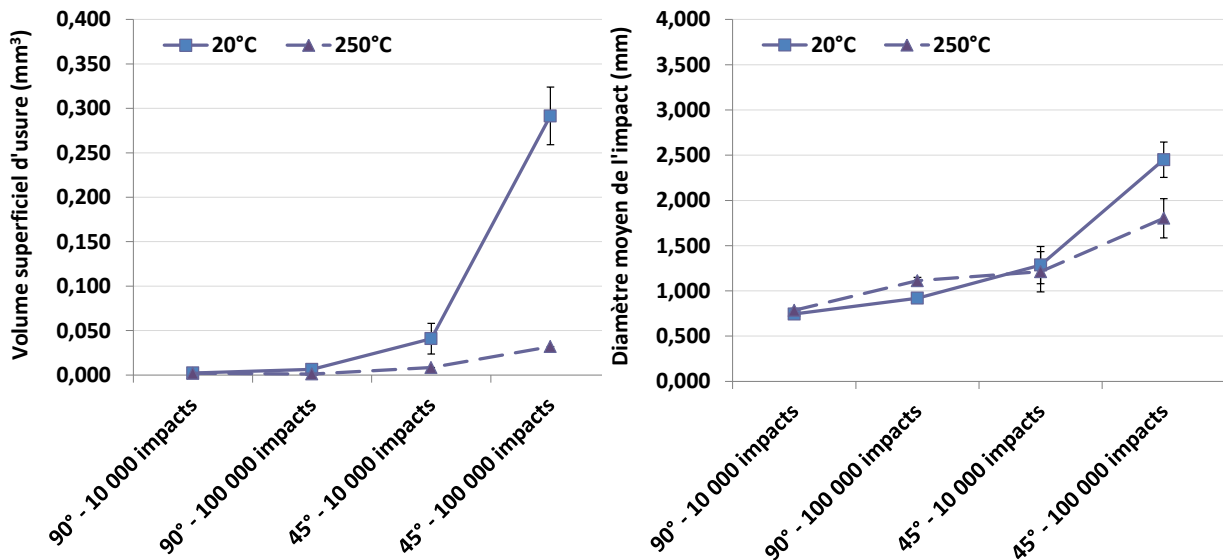


Figure IV.24 : Evolution des dimensions du cratère d'usure en fonction du nombre d'impacts.

Les valeurs sont proches dans le cas d'essais réalisés à 20°C et à 250°C pour de faibles nombres d'impacts (10 000) et lorsque l'impact est à 90°. Pour les essais réalisés à 45°, les dimensions d'usure augmentent par rapport à 90° mais les échantillons soumis à 250°C s'usent moins vite avec un nombre d'impact augmentant que pour les échantillons impactés à température ambiante. La température agit sur la vitesse d'usure et tend à la réduire plus elle est élevée.

### 3.2.3. Cas de revêtements composites

Concernant la quantification de l'usure au travers des dimensions du cratère d'impact, les usures sont du même ordre de grandeur entre les revêtements composites et les revêtements de 316L pur. Les différents paramètres vus précédemment pour le cas du 316L ont les mêmes effets sur chacun des revêtements réalisés par cold spray. La quantité croissante d'impacts et l'inclinaison de l'échantillon par rapport à la normale augmentent la cinétique de l'usure. La température, à l'inverse, diminue cette cinétique (voir Figure IV.25). Les valeurs des diamètres d'usure sont fiables et les écarts de valeur visibles semblent sensibles à la variation des paramètres d'essai. On peut alors confirmer l'effet des paramètres sur la cinétique de l'usure. Ces effets sont fortement amplifiés lorsque l'on traite des volumes superficiels d'usure (Figure IV.26).

Dans les conditions d'essai à 20°C, 100 000 impacts et 45° d'inclinaison, les dimensions du cratère d'usure sont les plus importantes et se démarquent des autres configurations de l'essai et ce, spécialement pour le volume du cratère qui varie de plusieurs ordres de grandeur. Le volume superficiel d'usure est entre 10 fois et 100 fois supérieure à tous les autres cas de figure. Ce jeu de paramètres est d'ailleurs, le seul pour lesquelles l'usure a été suffisante pour avoir un écart de masse, mesurable entre avant et après essai, allant de 2 g à 10 g.

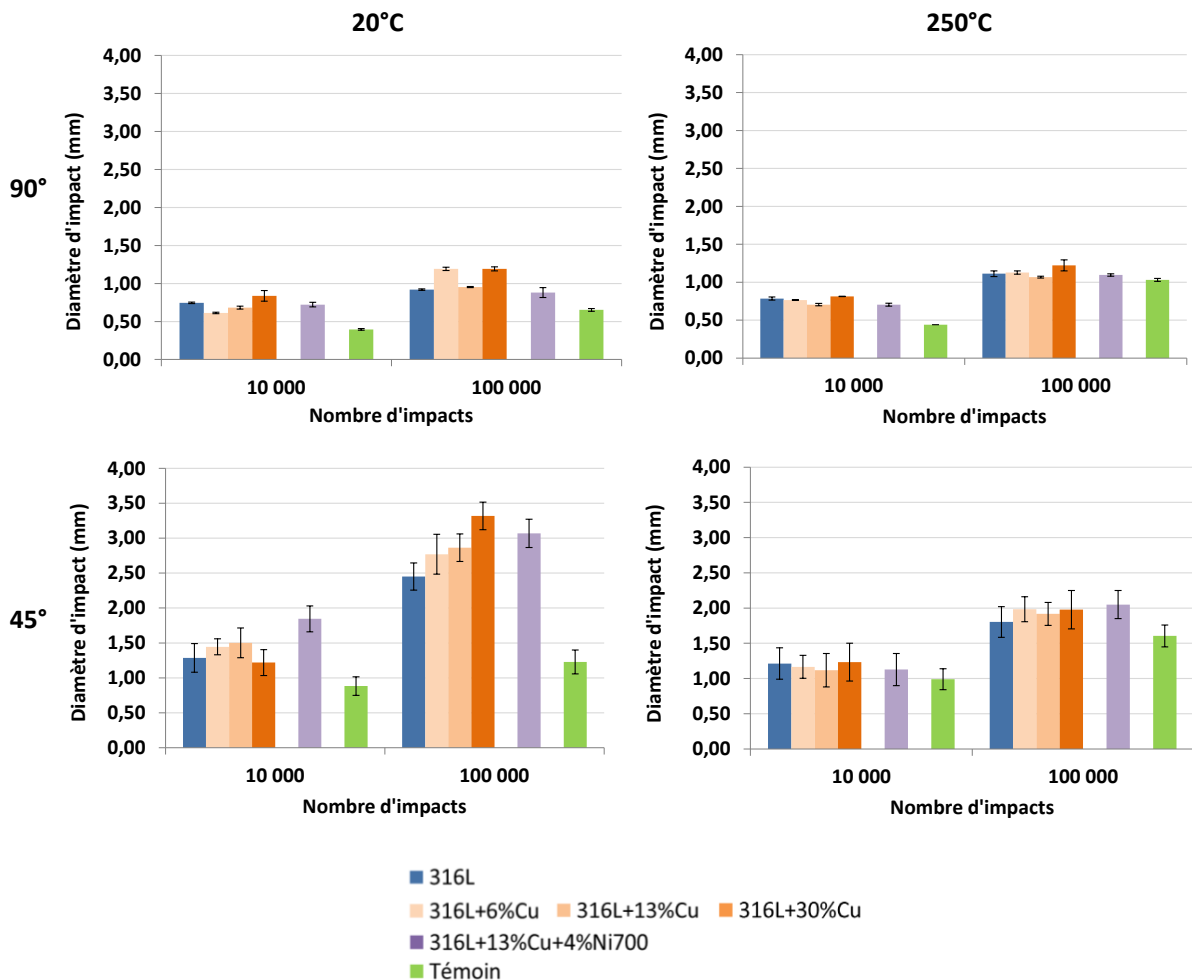


Figure IV.25 : Evolution du diamètre du cratère d'usure en fonction de l'angle d'impact, du nombre d'impacts et de la température de l'essai.

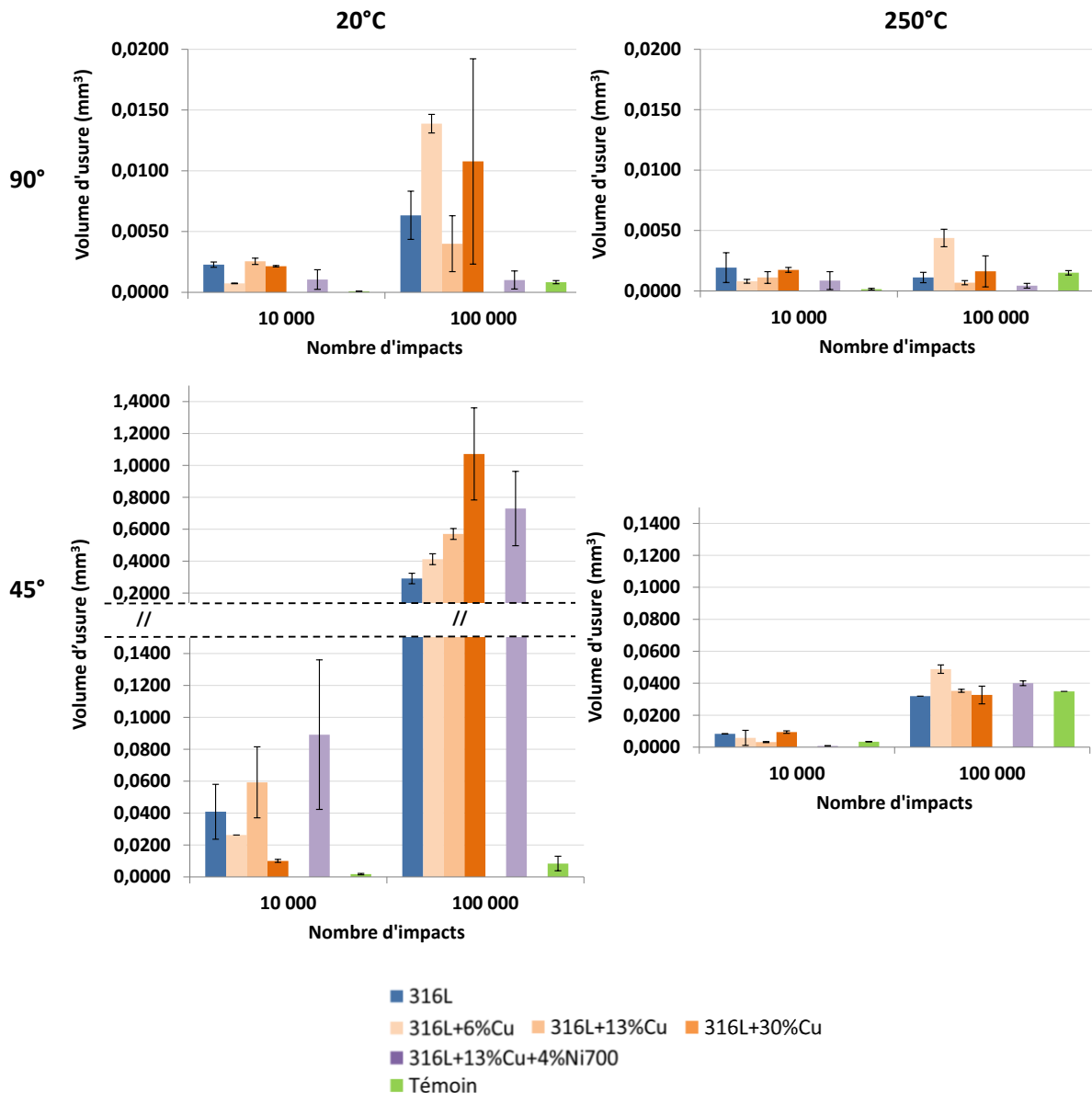


Figure IV.26 : Evolution du volume du cratère d'usure en fonction de l'angle d'impact, du nombre d'impacts et de la température de l'essai.

Dans le cadre d'une usure à 100 000 impacts, la mesure de la force normale à l'impact évolue selon les paramètres d'angle et de température (Figure IV.27). En effet, si l'on considère l'ensemble des revêtements, toutes compositions confondues, et que l'on fait la moyenne de la force normale captée à l'impact :

- Lorsque l'on passe d'un angle d'essais de 90° à 45°, elle chute de 67 N. Avec l'angle, la force appliquée à la surface est décomposée en une force normale et une force tangentielle, la pression diminue alors au profit du cisaillement.
- Lorsque l'on passe d'une température d'essai de 20°C à 250°C, elle diminue de 22 N. Cette réduction légère peut provenir de la perte de rigidité du système porte échantillon-lames (voir chapitre II.4.3.4) liée à l'élévation de température.

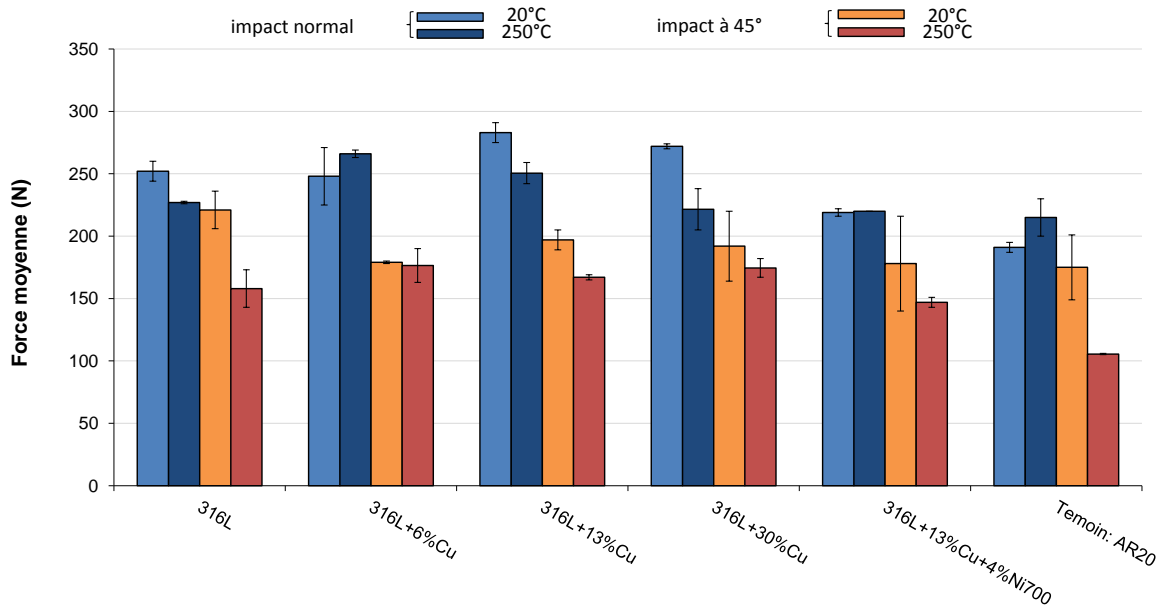


Figure IV.27 : Force normale d'impact moyenne sur des essais de 100 000 impacts.

### 3.2.3.1 Comportement d'un échantillon témoin

A titre de comparaison, un échantillon de matière frittée en acier rapide, fabriqué par Bleistahl, Wetter, est utilisé comme témoin. Il présente, d'après le fabricant, des phases intermétalliques dures intercalées avec du lubrifiant solide pour haute température. Sa composition est décrite dans le tableau suivant :

Composition	Fe	Ni	Cu	Cr	W	Mo	C	S	autre
Témoin fritté	Bal.	2,5 - 3,5	14 - 20	0,5 - 1,5	0,4 - 0,6	2,5 - 3,5	0,4 - 0,8	0,3 - 0,5	<2%

Son comportement en usure par rapport à celui des revêtements cold spray est similaire pour ce qui est de l'évolution de l'angle ou du nombre d'impacts mais diffère pour ce qui est de l'évolution de la température. Avec un angle de 45°, le diamètre d'usure augmente lorsque la température augmente, contrairement au cas des revêtements cold spray où il diminue.

Le comportement face à l'usure est différent selon le procédé de fabrication donc les mécanismes d'usure en jeu le sont tout autant. Bien que la microstructure et les mécanismes qui interviennent pour ce matériau ne soient pas abordés dans l'étude, on peut néanmoins pressentir, outre la variation de composition, une différence de microstructure induite par le procédé de fabrication qui serait à l'origine de cet écart de comportement. La raison de cette variation de comportement pour les revêtements cold spray sera abordée au travers des mécanismes d'usure dans la partie suivante.

### 3.2.3.2 Usure de la bille

Du côté de la bille, la mesure de son usure est décomposée en deux parties (voir chapitre II.4.3.5) : le diamètre de la trace et sa profondeur par rapport à une bille sans usure. La Figure IV.28 regroupe les valeurs de ces deux composantes de l'usure de la bille dans le cas d'une usure lors de sollicitations longues, c'est-à-dire pour 100 000 impacts.

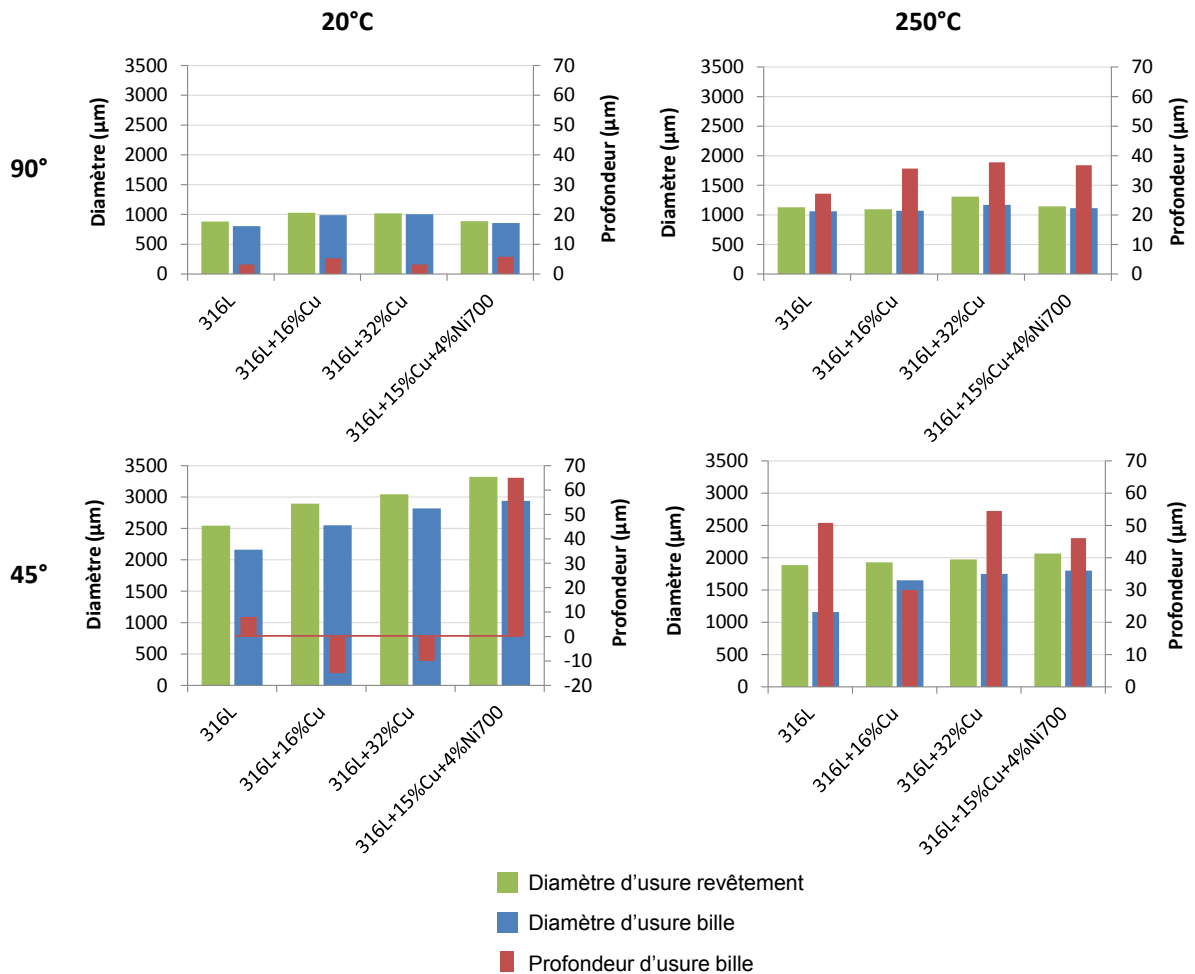


Figure IV.28 : Evolution de l'usure de la bille en fonction de l'angle d'impact, du nombre d'impacts et de la température de l'essai.

Le diamètre de la trace d'usure de la bille suit celui du revêtement dans l'ensemble des cas. Pour les impacts à 90°, le diamètre d'usure de la bille est similaire à celui du revêtement mais pour les impacts à 45°, bien qu'il suive toujours la tendance, il est un peu inférieur à celui des revêtements d'environ 500 µm en moyenne. Cet écart est dû à l'angle d'impact de la bille qui implique un glissement sur le revêtement, ce qui agrandit alors la trace d'usure et l'ovalise.

Pour la profondeur d'usure de la bille, l'effet de la température se fait fortement ressentir. En effet, la profondeur d'usure se situe, dans l'ensemble, au-dessous de 10 µm après des essais à température ambiante et avoisine les 40 µm après des essais à 250°C. Pour les essais à 45° à température ambiante qui est le cas le plus agressif et donne lieu aux diamètres d'usures de billes et de revêtements les plus grands, certaines billes ont une usure négative, ce qui se traduit par une surépaisseur de la bille après essai. Cette surépaisseur de couleur noire, provient de l'agglomération de débris à la surface de la bille par usure adhésive du revêtement.

Dans les conditions d'usure à 20°C pour 100 000 impacts à 45°, un cas se démarque des autres, celui du revêtement chargé en Ni700. Il montre, en effet, la plus forte profondeur d'usure sur la bille. L'influence de l'ajout de particules dures dans les revêtements semble donc augmenter l'usure de la bille dans les conditions d'essai les plus sévères.

### 3.2.4. Synthèse

Lors des essais d'impact-glisement, il y a déformation de la surface sollicitée qui mène à la formation d'un cratère et création de débris d'usure. L'évolution générale de l'usure des revêtements suit les mêmes tendances quelle que soit la composition. Il en va de même pour l'ordre de grandeur des dimensions d'usure. On observe que les paramètres ont une influence sur l'usure des revêtements :

- Un angle de 45° à l'impact accroît les dimensions de la trace d'usure par rapport à 90°. Un glissement se produit sur l'échantillon qui n'existe pas à 90° et augmente la surface en contact avec la bille et la surface usée lors de l'essai. A 45°, la valeur de la contrainte de cisaillement est la plus forte comparativement à des impacts sous d'autres angles [MES14] et contribue à l'augmentation de la cinétique de l'usure. Le glissement de la bille au contact permet également d'évacuer les débris présents au fond du cratère et favorise l'apparition de fissures en surface.
- L'augmentation du nombre d'impacts augmente les dimensions de la trace d'usure et amplifie les effets des autres paramètres comme l'angle d'impact de la bille ou la température.
- L'élévation de température a l'effet inverse de réduire les dimensions de la trace d'usure. Ce n'est pas le cas pour l'échantillon témoin, issue de métallurgie des poudres, dont les dimensions de la trace d'usure augmentent avec la température (voir Figure IV.26). Cette opposition dans le comportement abrite certainement un mécanisme d'usure différent de celui des revêtements cold spray.

Le cas des essais regroupant le jeu de paramètres suivant : une température de 20°C pour 100 000 impacts effectués avec un angle d'incidence de 45° par rapport à la surface, occasionne la plus grande perte de matière de revêtement et donne lieu aux dimensions de traces d'usure les plus grandes. Il s'agit pour cette étude des paramètres qui placent les revêtements dans le cas le plus extrême d'usure. Dans ce cas, le revêtement qui contient du Ni700 se démarque montrant l'usure la plus profonde sur la bille antagoniste.

### 3.3. Mécanismes d'usure

Durant l'essai mécanique, l'échantillon subit, comme on l'a vu précédemment, des déformations combinées à la formation de débris d'usure. On a pu constater que faire varier les paramètres d'essai comme l'angle d'impact, le nombre d'impacts ou encore la température, faisait varier ces deux phénomènes. Pour comprendre pourquoi, on s'appuie sur des observations microscopiques des zones sollicitées avec les débris d'usure en complément d'une analyse des valeurs macroscopiques des dimensions des zones usées.

La déformation et les débris sont concentrés sur la zone sollicitée où se forme, à la surface du revêtement usé dans le cratère, une couche appelée en tribologie, couche de Transformation Tribologique Superficielle (TTS) [BLA91]. Cette couche a déjà été observée sur acier inoxydable 304 lors de sollicitation sous impacts répétés [ZHA03]. La TTS est une interface importante dans le mécanisme d'usure puisque c'est elle qui est sollicitée par les impacts répétés et le glissement de la bille lors des essais. Elle est certainement à l'origine des variations macroscopiques considérées jusqu'alors. Son épaisseur est variable et comprend la surface du revêtement qui accumule de nombreuses déformations dues aux impacts répétés et les débris d'usure qui prennent naissance à cet endroit (voir Figure IV.29).

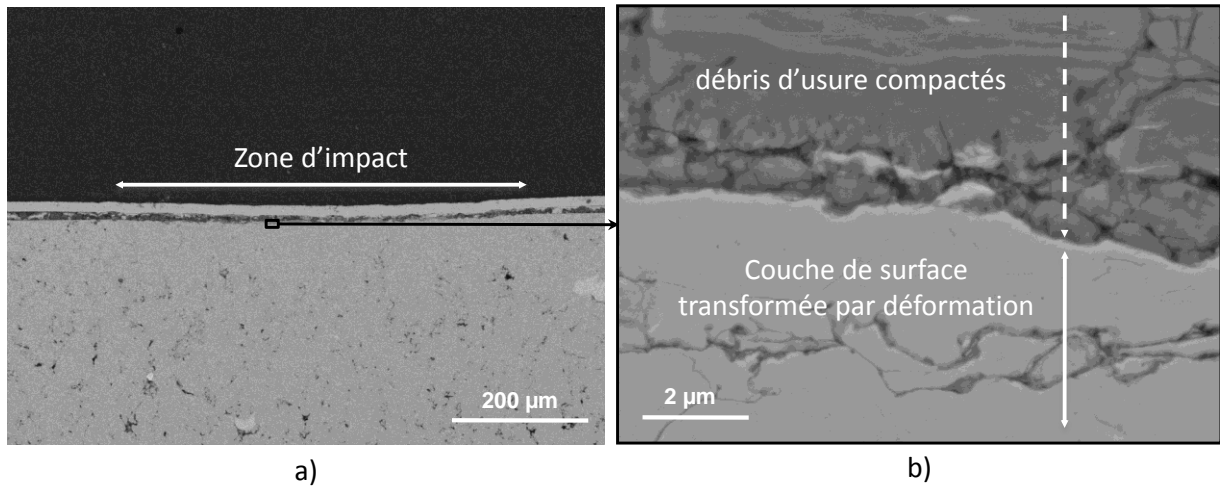


Figure IV.29 : Couche de Transformation Tribologique Superficielle a) échelle de l'impact, b) échelle microscopique de la TTS.

La déformation qui donne naissance au cratère semble réduire localement la porosité (sur quelques microns seulement) et ainsi densifier le revêtement (voir les zones colorées en orange sur la Figure IV.30). Une étude locale par filiations de nanoindentations a permis de constater que la dureté, dont les premières valeurs à 2 µm de la surface dans la TTS, ne variait pas significativement dans cette zone à cause de la déformation. Elle est même équivalente à la dureté sous la surface d'un échantillon n'ayant pas subi de sollicitation certainement grâce à la densification observée. Par ailleurs, on constate l'état écroui du revêtement dont la dureté est entre 1,5 et 2 fois celle de la poudre non écrouie.

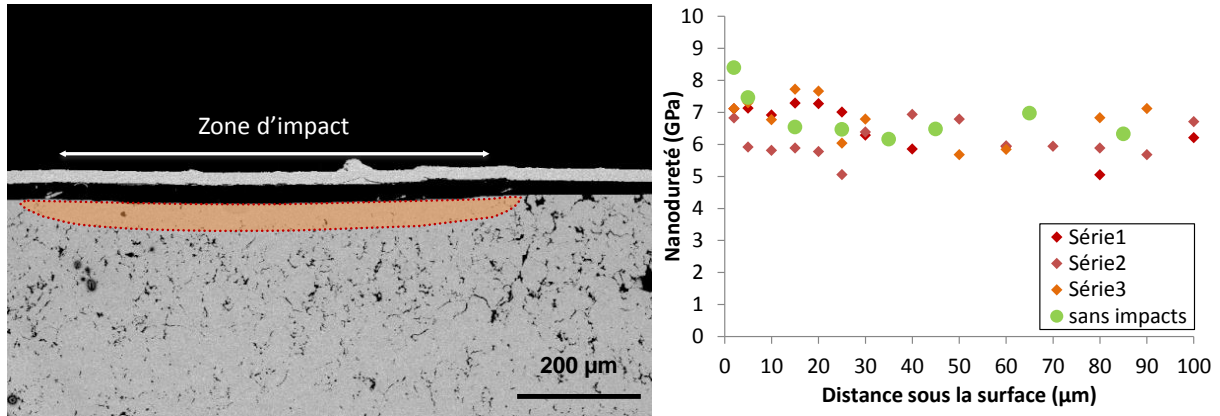


Figure IV.30 : Densification sous l'impact et dureté de la TTS pour des revêtements de 316L après 100 000 impacts à 90° et 20°C.

L'analyse quantitative a dévoilé que le cratère créé par les impacts répétés sur la zone d'essai voyait ses dimensions varier en fonction des paramètres de l'essai. Cependant, les mesures 2D et 3D des dimensions de cratères justifient seulement des tendances globales et des pistes sur les mécanismes d'usure mais ne suffisent pas à définir les phénomènes en jeu de manière précise. L'étude se concentre sur l'analyse des coupes micrographiques des zones de contact afin d'en tirer des éléments à l'échelle microscopique à l'origine des phénomènes macroscopiques.

### 3.3.1. Cas du revêtement en acier

La Figure IV.31 présente les images MEB des surfaces usées des billes et des revêtements après 100 000 impacts. Les zones sollicitées présentent différentes morphologies en fonction des paramètres de l'essai. La périphérie des traces d'usure sur les images MEB BSE des billes à 45° sont coupées par le détecteur BSE du MEB car elles sont de trop grande dimension.

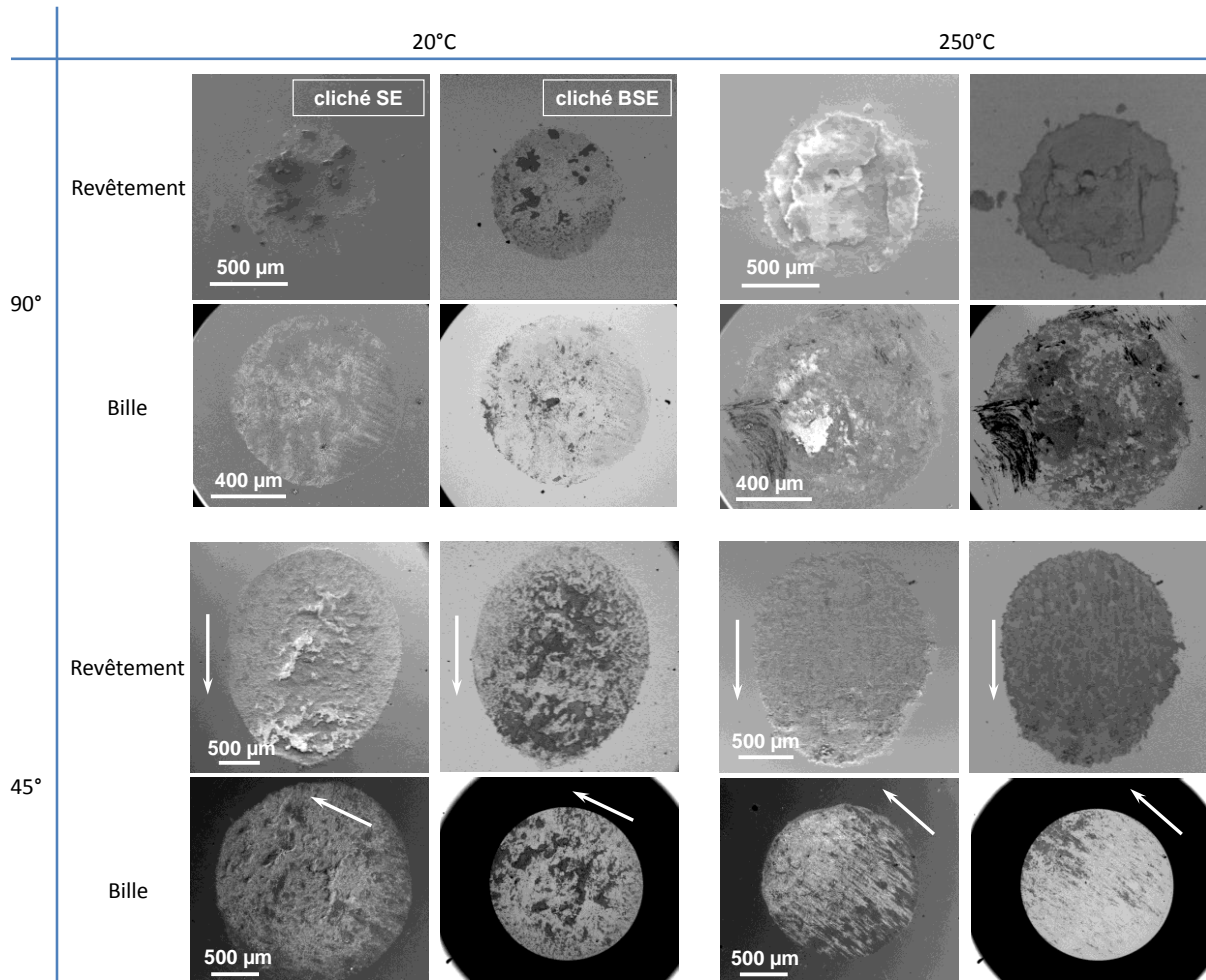


Figure IV.31 : Observations MEB des surfaces des antagonistes en contact après 100 000 impacts. Les flèches blanches indiquent le sens de glissement pour les essais à 45°.

#### 3.3.1.1 Effet de l'angle d'impact

Un impact normal crée, sur l'échantillon, un cratère de forme circulaire alors qu'un impact avec un angle crée un cratère de forme ellipsoïdale (voir Figure IV.32). La forme du cratère s'ovalise sous l'effet du glissement de la bille sur une petite distance à la surface de l'échantillon. Avec un angle de 45°, des forces de cisaillement entrent en jeu, ce qui ajoute à la déformation plastique liée à l'impact un enlèvement de matière par usure abrasive. Les dimensions de la trace d'usure croissent ainsi plus rapidement par rapport à un impact normal du fait de ce mécanisme supplémentaire. Sur la bille, la trace d'usure s'agrandit mais demeure circulaire après sollicitation à 45°. La bille montre, cependant, des traces orientées dans le sens du glissement témoignant d'un mécanisme d'usure abrasive (Figure IV.31).

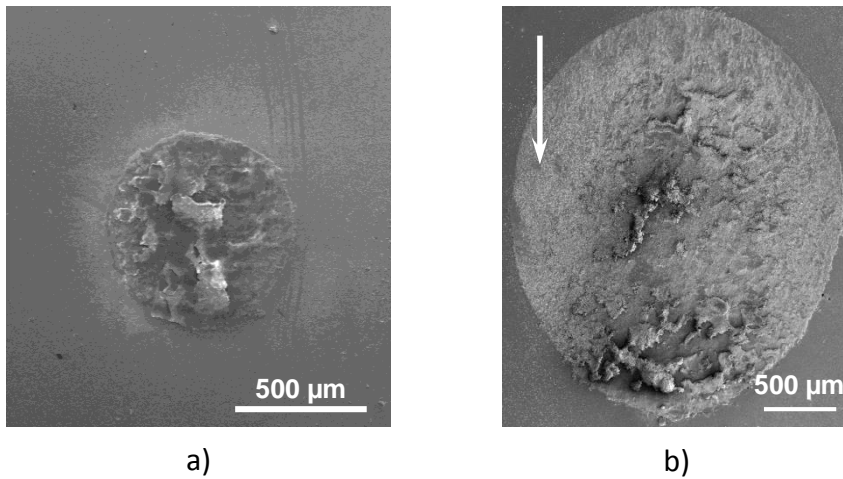


Figure IV.32 : Image MEB en SE en vue de dessus de cratères obtenus après 100 000 impacts à température ambiante effectués avec a) un angle de 90°, b) un angle de 45°. La flèche blanche indique le sens du glissement.

Au vu des surfaces usées après des essais à 45°, on peut constater une répartition particulière des débris d'usure par rapport aux essais à 90° pour lesquels la répartition est homogène dans le cratère (Figure IV.33). Les rayures d'usure dans la partie supérieure du cratère correspondent à la zone sollicitée par la bille où débute le glissement. A cet endroit, la surface est souvent brillante à l'œil nu et des observations MEB permettent de confirmer la faible présence, voire l'absence, de débris d'usure, ce qui laisse une surface « fraîche » de revêtement donc à nu, dévoilant ainsi les rayures d'usure abrasive. Avec le glissement de la bille lors du contact, les débris s'accumulent dans la partie inférieure du cratère, là où se termine son mouvement. Il se forme alors un bourrelet concentrant les débris d'usure en bordure inférieure du cratère. Le glissement de la bille semble permettre de mieux évacuer les débris.

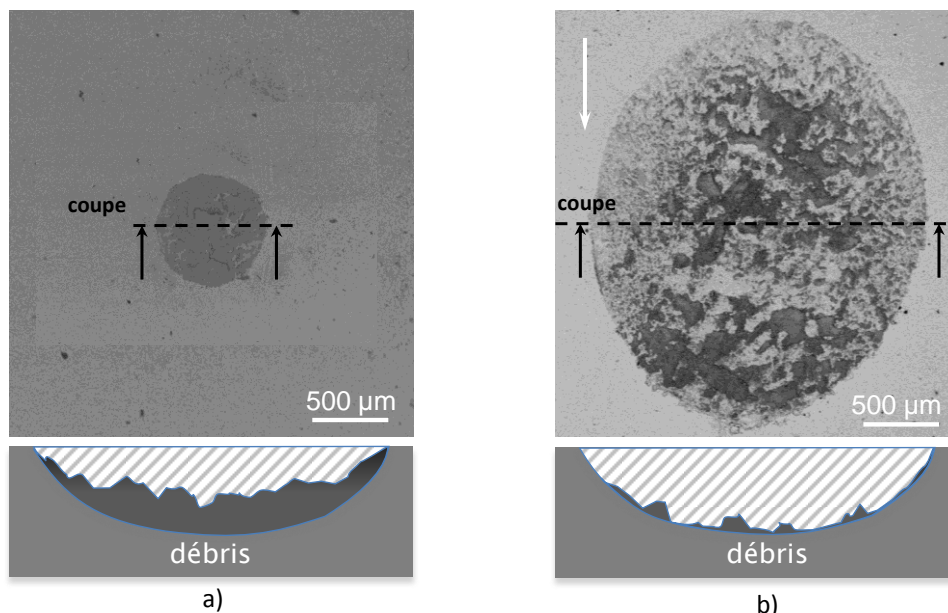


Figure IV.33 : Images MEB BSE en vue du dessus de cratères après 100 000 impacts à température ambiante effectués avec effectués avec a) un angle de 90°, b) un angle de 45 (la flèche blanche indique la direction du glissement). Les débris restant en fond de cratère sont schématisés.

### 3.3.1.2 Effet du nombre d'impacts

Le nombre d'impacts augmentant, la trace d'usure s'agrandit. Lorsque l'on regarde les débris dans le fond du cratère (voir la coupe de la zone d'impact (Figure IV.35), leur morphologie évolue avec le nombre d'impacts. Après 10 000 impacts, les débris sont rassemblés en blocs semblant eux-mêmes avoir une structure lamellaire. La vue de dessus des débris à fort grossissement (Figure IV.34) montre des débris agglomérés sous forme de grains et des bandes faites de débris écrasés. Il semble que les débris sous forme agglomérée soient aplatis par les impacts répétés et densifiés sous forme de blocs lamellaires comme ceux observés en coupe sur la Figure IV.35.a.

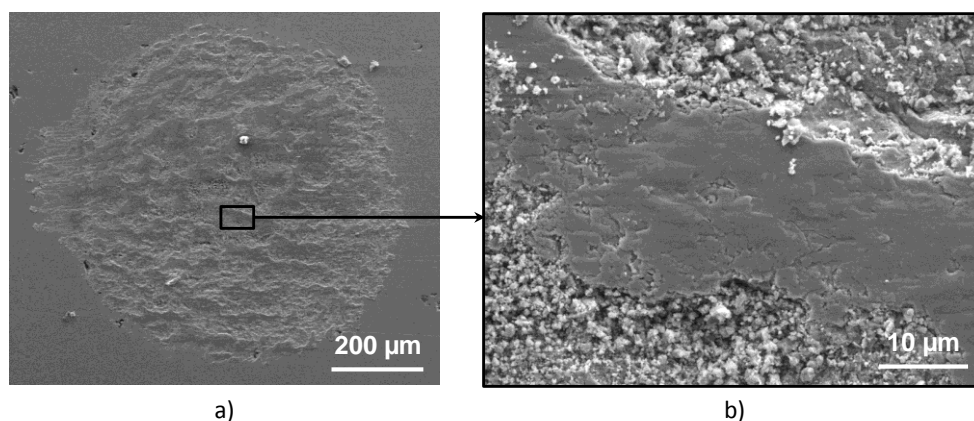


Figure IV.34 : Images MEB vue du dessus d'un revêtement 316L impacté 10 000 fois avec un angle de 90°, a) image du cratère, b) grossissement sur les débris.

Après 100 000 impacts, la structure devient plus fine. Les fissures semblent plus nombreuses et la masse de débris n'a plus la structure lamellaire précédente. La structure est granulaire, parsemée de particules dont la dimension des plus grosses semble avoisiner le micron. Entre ces particules, la structure n'est pas bien résolue et l'ensemble apparaît lié par une matrice.

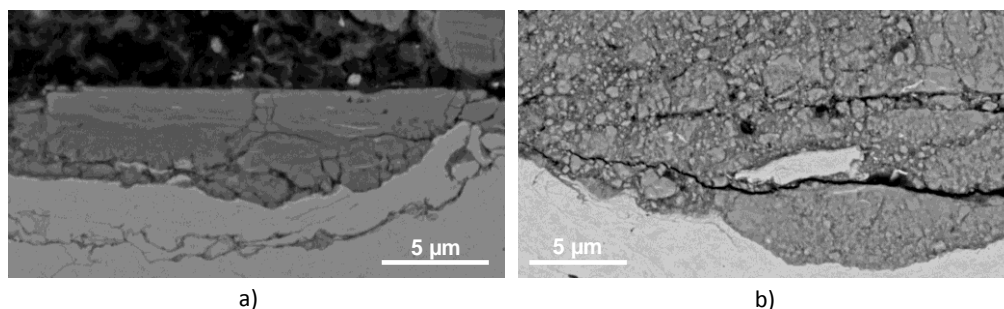


Figure IV.35 : Images MEB en BSE vue en coupe de débris de revêtement 316L impacté avec un angle de 90°, a) 10 000 fois et b) 100 000 fois.

### 3.3.1.3 Effet de la température

On a vu précédemment que les dimensions des traces d'usure pour des essais à 250°C étaient réduites par rapport à celles des essais à température ambiante. Lorsque l'on complète l'analyse par des observations du cratère, après des essais à 250°C, il est recouvert d'une couche noire de débris gris foncé sur les images en contraste chimique (voir Figure IV.35). Cette couche de débris est systématiquement présente quels que soient les autres paramètres (angle ou nombre d'impacts) favorisant ou non sa présence au fond du cratère. Des analyses EDX révèlent la présence d'un fort taux d'oxygène dans les zones plus sombres des images MEB en BSE.

Après des essais menés à température ambiante, il y a beaucoup moins de débris dans le cratère laissant apparent par endroit la surface usée du revêtement. La couche de débris ne recouvre pas l'ensemble du cratère et elle est même parfois absente. On peut penser qu'elle n'est pas très adhérente et qu'elle est évacuée facilement du contact par les impacts répétés de la bille.

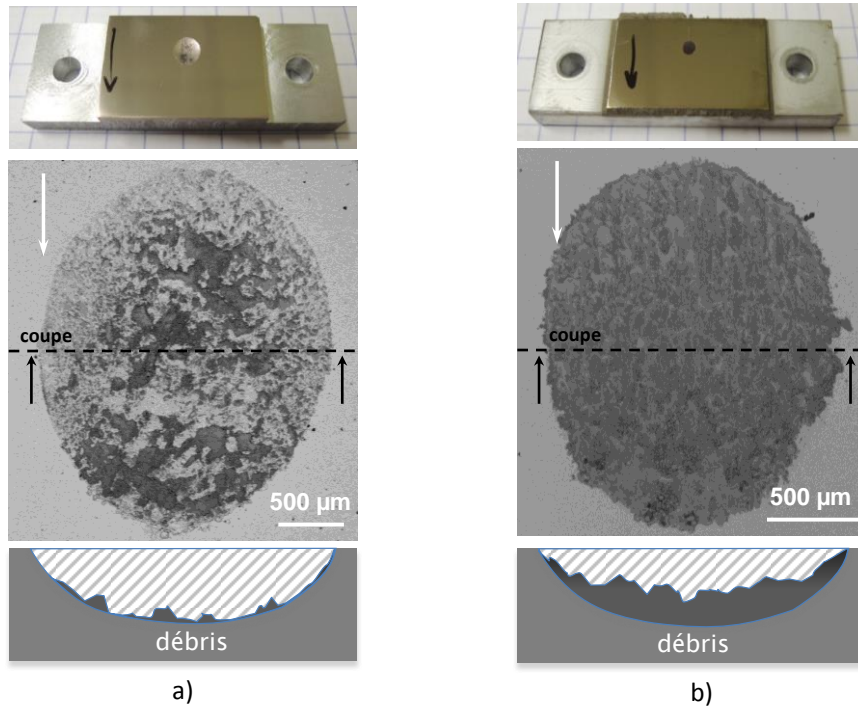


Figure IV.36 : Images MEB de revêtements 316L soumis à 100 000 impacts sous 45°, a) à température ambiante, b) à 250°C, et schémas des débris, en coupe, associés.

Des observations de la coupe de revêtements sollicités à 90° après 100 000 impacts permettent de mieux appréhender ce phénomène. Dans le cas de sollicitations réalisées à 250°C (Figure IV.37), on retrouve de l'oxydation et des débris sous la surface du revêtement pouvant atteindre une profondeur de plusieurs microns. Par endroits, les débris sont incorporés dans le revêtement et forment un mélange de débris oxydé et de revêtement non oxydé avec la couche superficielle du revêtement très écaillée. Cet enchevêtrement doit procurer un ancrage mécanique à la couche de débris.

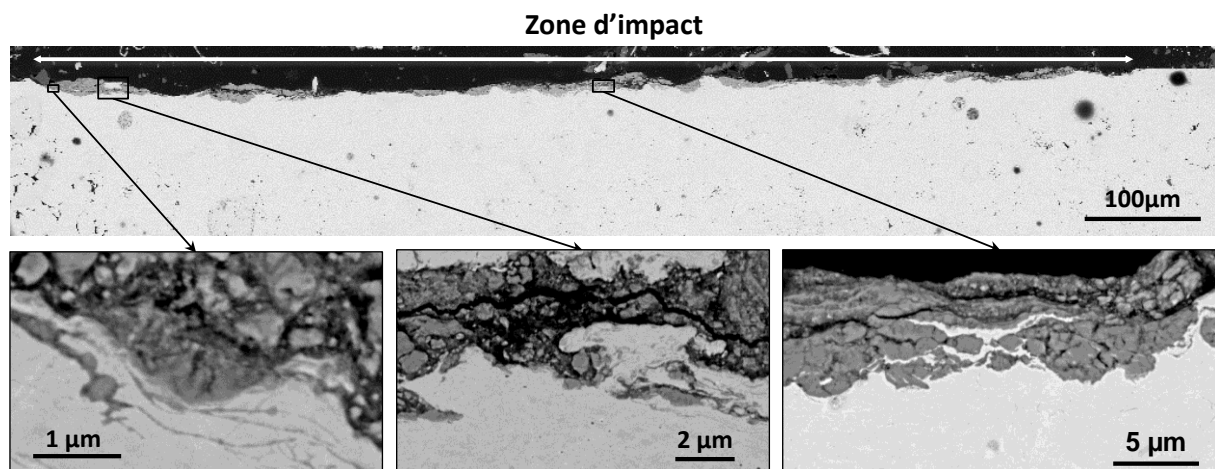


Figure IV.37 : Images MEB en BSE de cratères d'usure vus en coupe de revêtements 316L soumis à 100 000 impacts sous 90° à 250°C.

Dans le cas de sollicitations réalisées à température ambiante (Figure IV.38), on ne trouve quasiment aucun débris restant dans le contact. La préparation des échantillons peut participer au décollement des débris encore présents dans le cratère. On constate néanmoins des traces d'oxydation. On peut supputer qu'elle croît dans le revêtement depuis la surface du cratère par effet tribochimique de l'impact répété de la bille. Elle évolue, d'une part suivant des lignes sous la surface (flèches noires) qui doivent correspondre à des interfaces entre splats ou des fissures générées par l'impact. Elle peut pénétrer de plusieurs microns comme pour le cas d'une sollicitation à 250°C. En effet, ces interfaces favorisent la croissance d'oxydes, soit le long des surfaces libres en cas d'absence de contact entre splats, soit par leur structure déjà oxydée ou amorphe comme détaillé dans le Chapitre III.4.1.4. D'autre part, l'oxydation croît à cœur de splat (flèches blanches) mais se propage moins profondément (de moins d'un micron) que dans le cas de sollicitations à 250°C. De plus, on n'observe pas de phénomène de mélange entre le revêtement non oxydé et les débris oxydés.

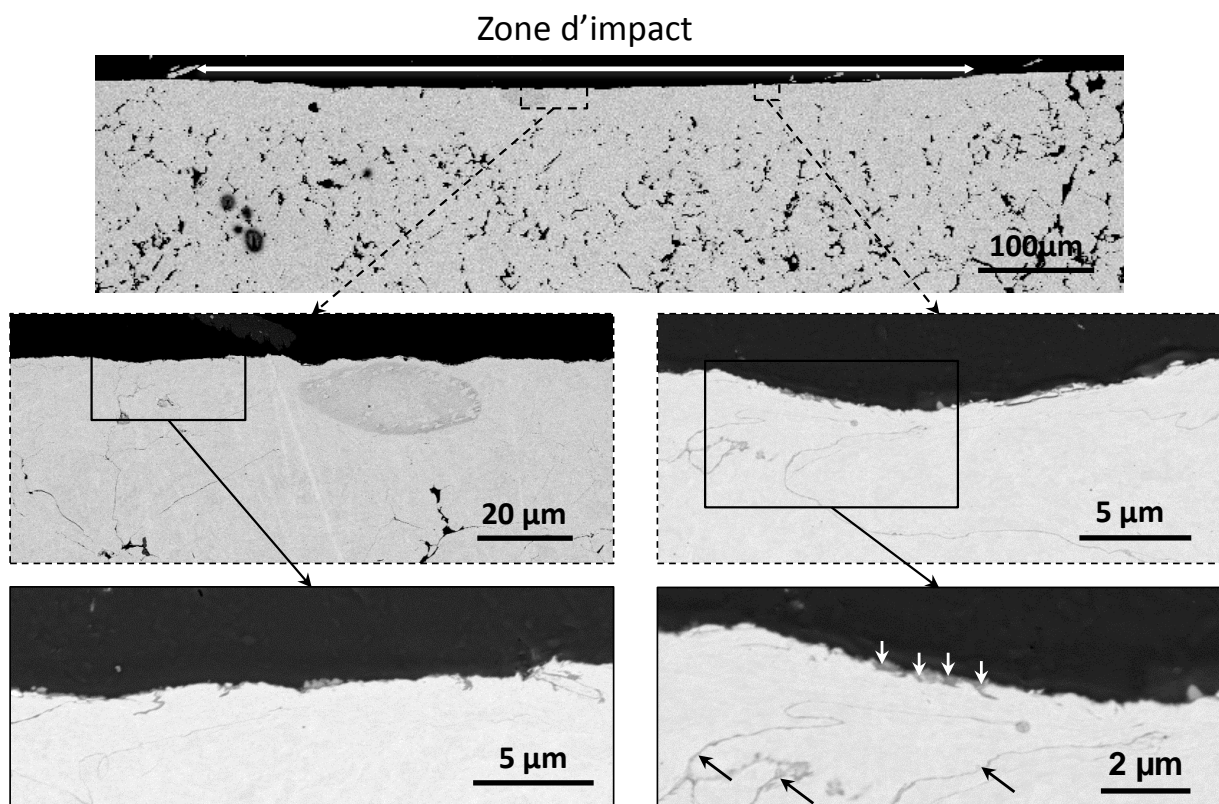


Figure IV.38 : Images MEB en BSE de cratères d'usure vus en coupe de revêtements 316L soumis à 100 000 impacts sous 90° à température ambiante.

### 3.3.1.4 Structure des débris

La composition par analyse des spectres EDX affiche une forte teneur en oxygène et une réduction du chrome et du fer par rapport au matériau initial du revêtement (voir Figure IV.17). Une analyse DRX est effectuée sur les échantillons ayant le plus de débris afin que l'appareil (de résolution d'environ 0,3 nm<sup>3</sup>) puisse les détecter. Les résultats permettent d'aller plus loin dans l'identification de ces débris en révélant les phases  $\gamma$  étant présentes (voir Figure IV.39).

Après des essais d'impact-glisement sur des revêtements de 316L, aucune différence de phases à température ambiante n'est constatée entre une zone sans usure et la zone sollicitée, usée. Même

pour des paramètres favorisant la présence de débris dans la zone sollicitée comme pour des essais longs à 100 000 cycles, la faible quantité de débris, est certainement insuffisante pour être détectée bien que ces derniers existent. En revanche, après usure en température, une nouvelle phase est observée dans la zone sollicitée. A partir de la matrice de 316L usée naissent des débris riches en oxygène comme décrits précédemment dans la partie IV.3.1.1. L'analyse des diffractogrammes DRX confirme qu'il s'agit bien d'oxydes, plus précisément de l'hématite,  $Fe_2O_3$ . Bien que la quantité observée de débris soit faible, l'analyse décèle, cette fois, les pics caractéristiques de cette phase mais avec un très faible nombre de coups. Un agrandissement des zones en question permet d'affirmer avec certitude la présence de ces pics. Cependant, les raies du fer et du chrome étant proches, il peut s'agir d'oxyde de fer comme de chrome, indépendants, ou combinés.

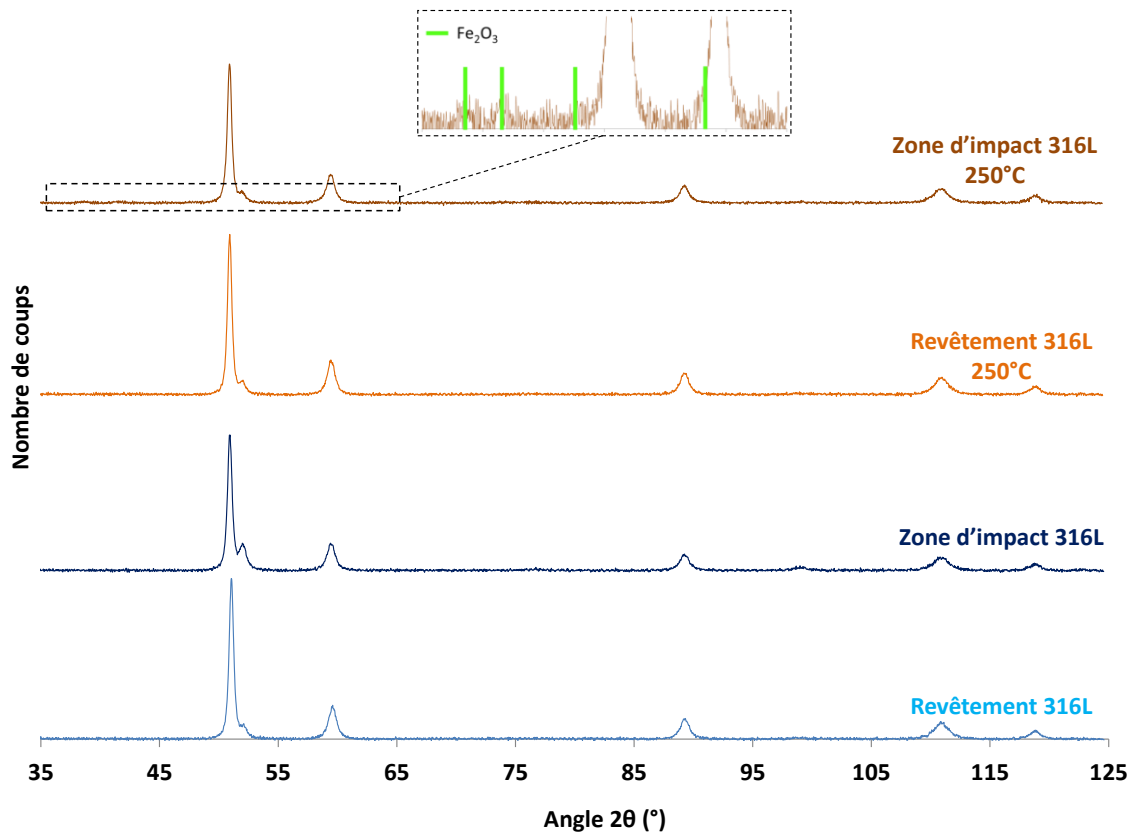


Figure IV.39 : Diffractogrammes X d'échantillons de 316L et des zones impactées 100 000 fois, riches en débris après des essais d'impact-glisement à 20°C et 250°C.

Une lame mince a été prélevée dans les débris d'une éprouvette pour déterminer leur structure avec précision. Pour se faire, l'échantillon choisi a subi un essai aux conditions favorisant la présence de débris dans le fond du cratère : 100 000 impacts à 90° et 250°C. Bien que la lame extraite, fragile, se soit fissurée (voir Figure IV.40), elle reste exploitable pour identifier la structure des débris.

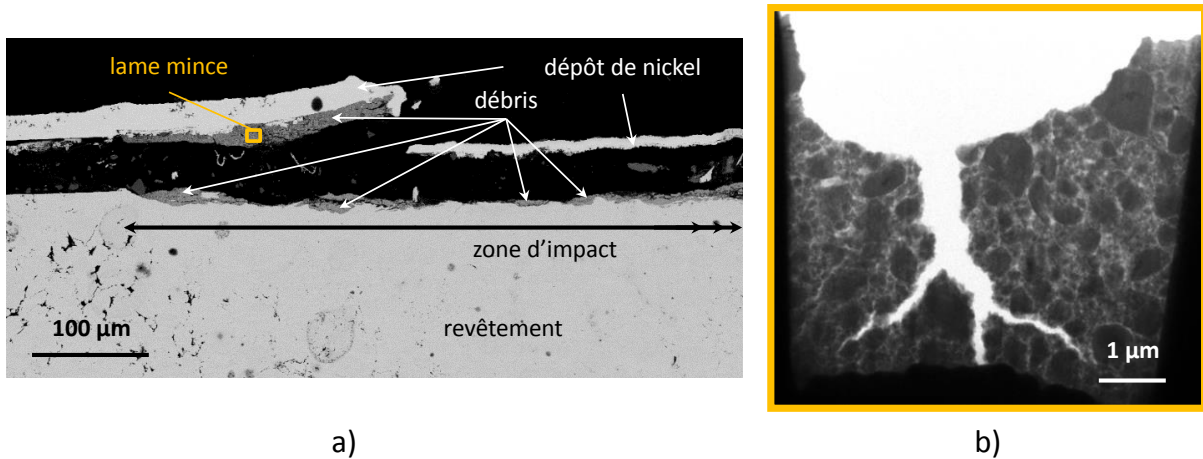


Figure IV.40 : a) Vue MEB BSE en coupe de la zone de prélèvement de la lame mince de débris, b) Vue MET STEM de la lame mince fissurée.

La lame est constituée de petites particules d'un micron et moins qui correspondent à celles vues au MEB Figure IV.35.b. Un grossissement au niveau du bord de la lame mince, là où elle est la plus fine, montre que les particules de débris vues au MEB sont elles-mêmes des agglomérats de particules élémentaires de débris encore plus fins, d'une taille moyenne de 20 nm. En faisant varier l'angle d'inclinaison de la lame, on met en condition de Bragg les grains de même orientation cristalline, ce qui permet de les voir s'éclairer tour à tour. La Figure IV.41 révèle ainsi la structure cristallographique des débris. Il semble que chaque particule élémentaire de débris soit formée d'un grain cristallographique. La structure des grains est très perturbée et rappelle celle observée dans les splats de revêtement cold spray de 316L présentée Chapitre III.2.2.1.2.

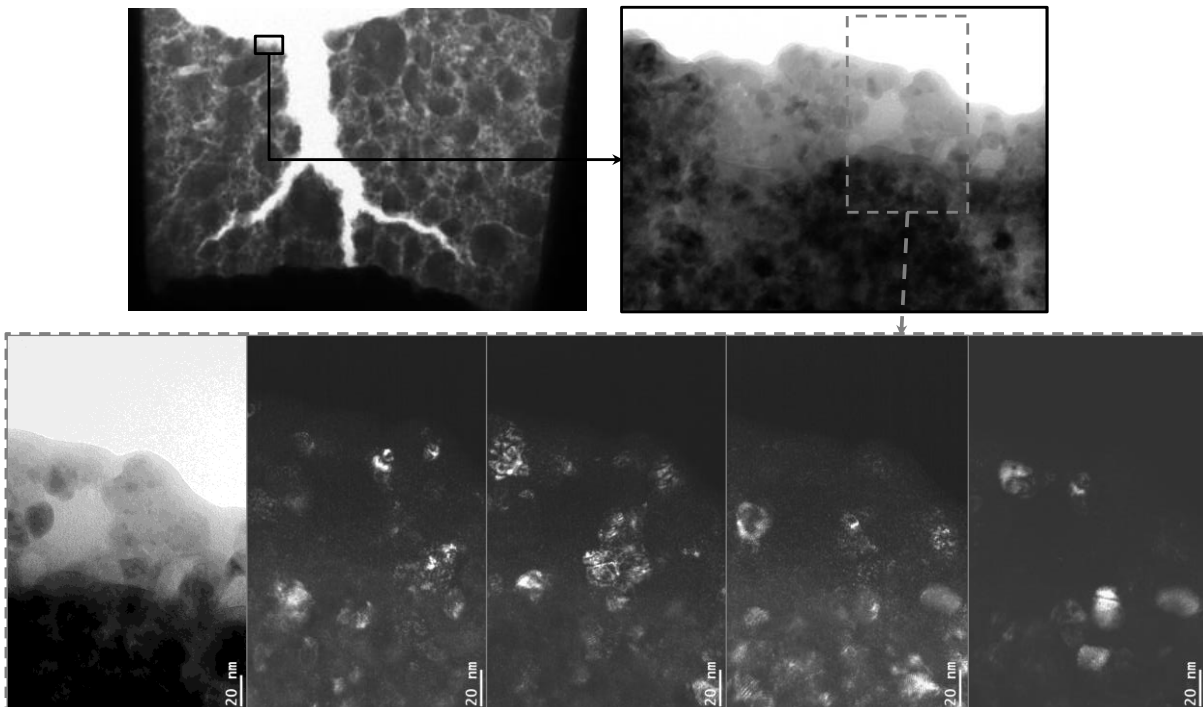
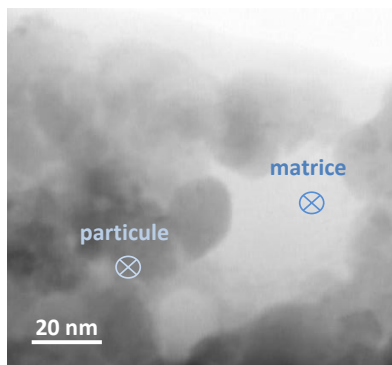


Figure IV.41 : Images MET STEM en fond clair de débris en bordure de lame et différents contrastes d'orientation cristalline en fond noir.

Le contraste de zones plus ou moins claires provient d'une densité plus ou moins forte en particules élémentaires de débris. Ceux-ci sont agglomérés dans une matrice dont l'analyse des spectres EDX affiche une composition très riche en carbone et en oxygène.



Élément chimique	particule		matrice	
	%pds	%atom	%pds	%atom
C	44,67	67,27	76,25	90,29
O	17,02	19,24	5,06	4,49
Si	5,31	3,41	3,33	1,68
Cr	0,24	0,08	0,02	0,00
Fe	16,78	5,43	2,58	0,65
Cu	15,94	4,53	12,70	2,84

Figure IV.42 : Image MET STEM en fond clair de particules élémentaires. Le tableau répertorie les quantités d'éléments présents mesurées par analyse EDX.

Des clichés de diffraction Figure IV.43.c témoignent de la structure cristalline des particules et présentent plusieurs orientations dans les zones les plus denses indiquant la multiplicité de grains. La zone la plus claire qui lie les particules et joue le rôle de matrice révèle une structure amorphe. Cette amorphisation provient du phénomène d'attrition comme on peut le retrouver en procédé d'alliage mécanique par broyage sous l'effet de chocs successifs dit mécanosynthèse [SCH86].

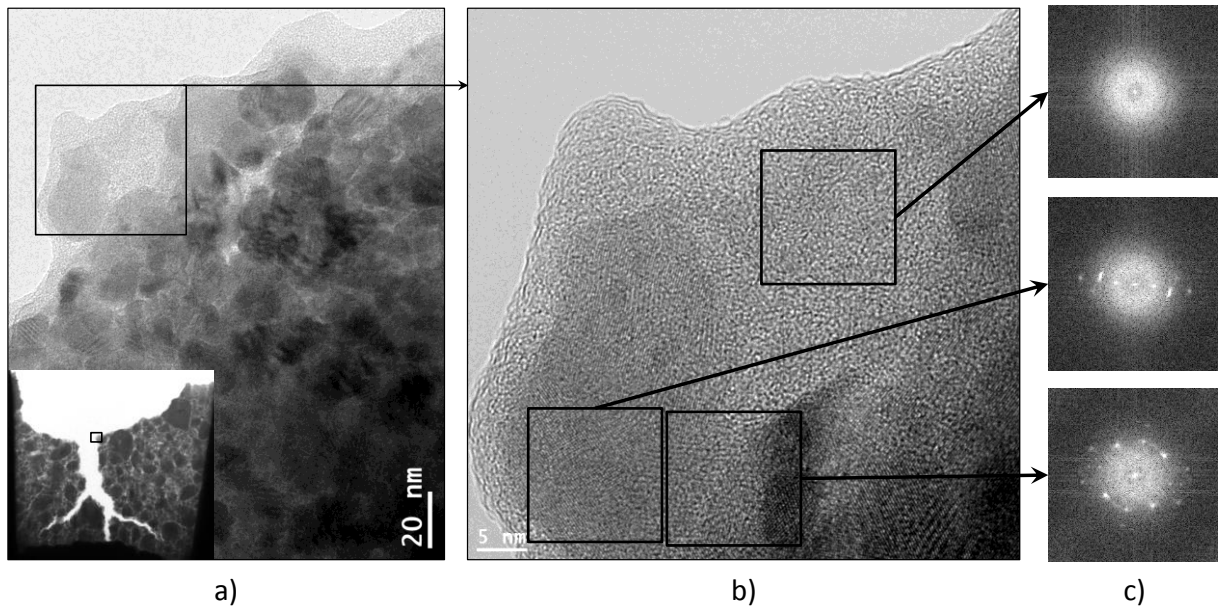


Figure IV.43 : Images MET de débris en bordure de lame a) en STEM en fond noir, b) grossissement en haute résolution, c) clichés de diffraction.

De manière plus générale, l'acquisition d'un cliché de diffraction sur un agglomérat de débris d'environ 500 nm de diamètre visible au MEB (comprenant une grande quantité de particules élémentaires) confirme par ses cercles concentriques continus que la structure est très fine. Leur rayon est inversement proportionnel aux distances interatomiques des plans du réseau cristallin diffracté et confirme qu'il s'agit bien du réseau rhomboédrique de l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  (voir Figure IV.44). On aura écarté la possibilité d'un oxyde de chrome, le couplage de ces observations avec une

analyse EDX sur 100 nm<sup>2</sup> révélant une trop faible présence de chrome pour qu'il soit l'élément principal oxydé (voir Figure IV.44.d).

Le gallium détecté provient des ions du FIB utilisés pour la préparation de la lame mince et le cuivre du support.

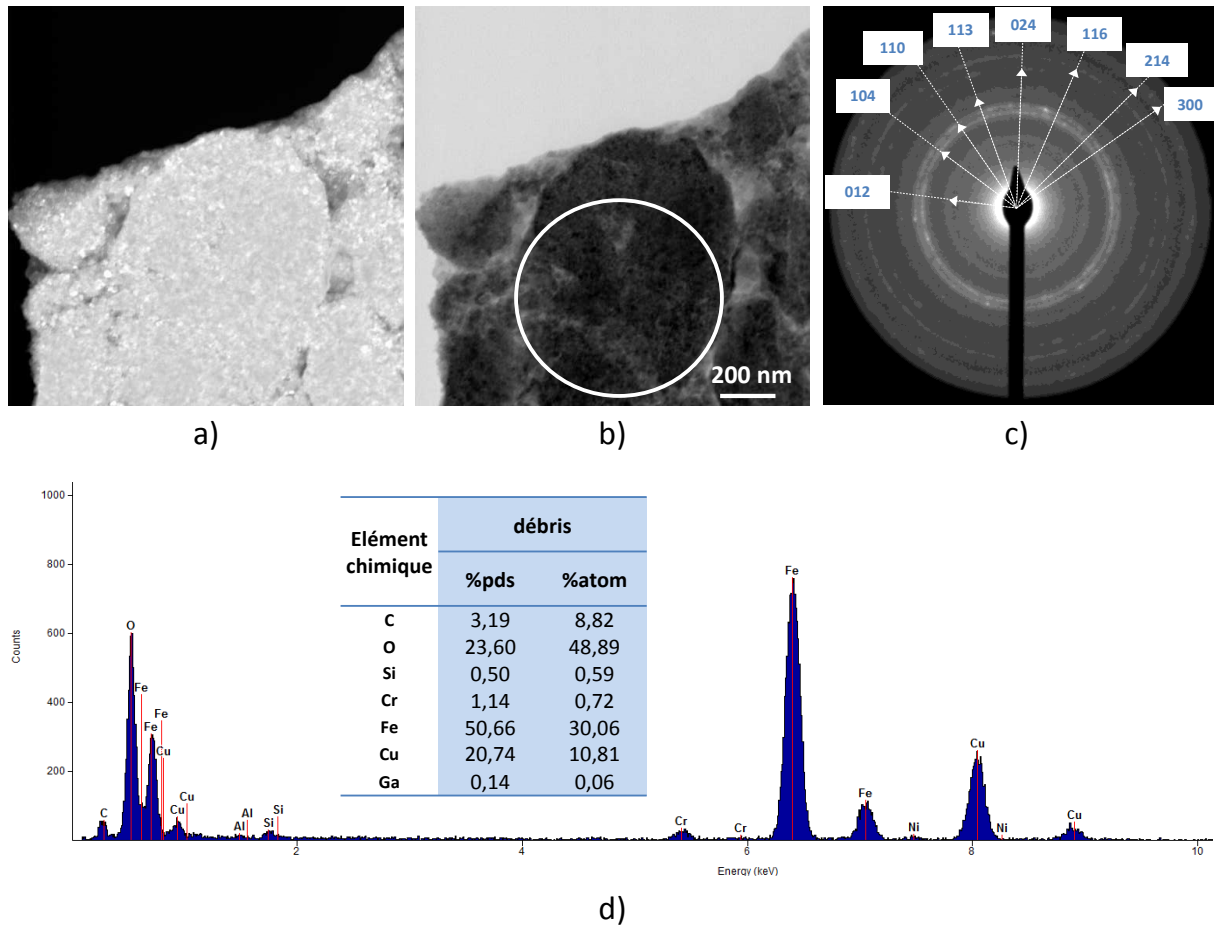


Figure IV.44 : Images MET de débris centrées sur un agglomérat, a) en fond noir, b) en fond clair, c) cliché de diffraction associé, d) spectre EDX avec tableau des principaux éléments présents.

### 3.3.2. Cas de revêtements composites

#### 3.3.2.1 Comportement du revêtement avec ajout de cuivre

Comme on l'a constaté précédemment, le comportement général en usure d'un composite au cuivre suit les mêmes tendances que les revêtements de 316L pur. Un cratère est créé dans la zone de contact. Ses dimensions augmentent avec le nombre d'impacts et avec le passage d'impacts à 45° par rapport à des impacts normaux à la surface, tandis qu'elles réduisent avec l'augmentation de la température.

Dans le cas du composite cuivré, au fond du cratère apparaît systématiquement une couche de débris contrairement au cas du revêtement de 316L pur (voir Figure IV.46).

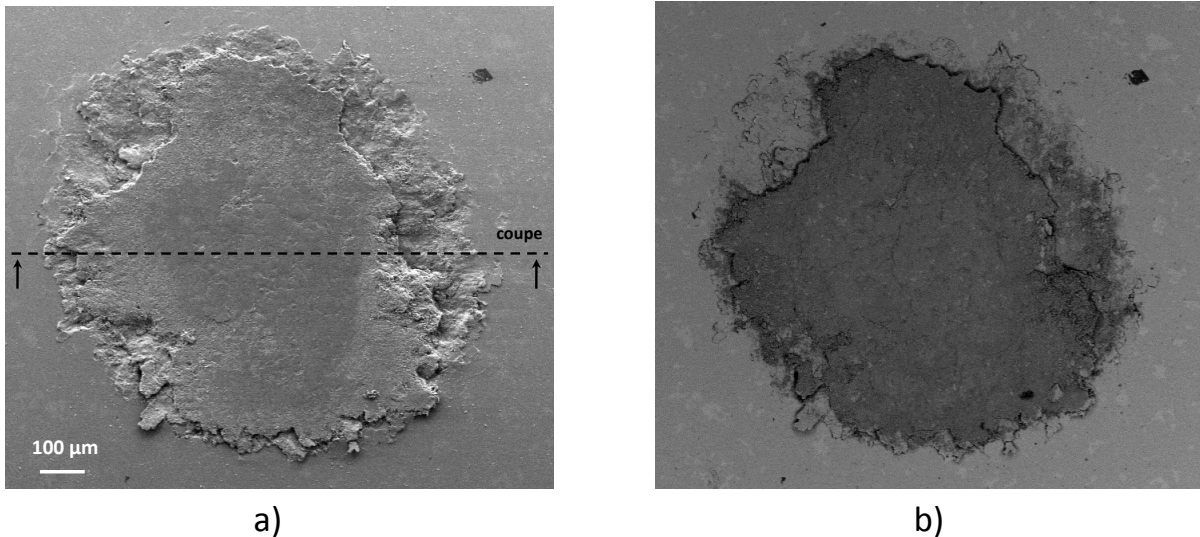


Figure IV.45 : Vue du dessus au MEB d'un cratère sur un revêtement 316L+13%Cu soumis à 100 000 impacts à 90° et 20°C, a) en SE et b) en BSE. Des pointillés décrivent la coupe de l'échantillon pour la suite de l'analyse.

La structure de cette couche de débris peut être décrite en partant du fond, c'est-à-dire à partir de l'extrême surface du revêtement dans la TTS jusqu'à la surface de l'échantillon (Figure IV.46) :

- Elle prend naissance à la surface du revêtement où se créent des fissures entre les splats sous les impacts répétés de la bille. Ces fissures existent au fond du cratère indiquées par des flèches blanches Figure IV.46.b mais sont plus nombreuses en bordure et provoquent parfois le déchaussement de splats Figure IV.46.c (flèche noire). Il semblerait que les fissures sous le cratère soient plus fréquentes à l'interface de splats de 316L et de cuivre.
- Un peu plus haut dans la TTS, à l'interface entre le revêtement et les débris, se trouve une zone moins dense voire poreuse dans laquelle on distingue des particules de SiC provenant du polissage entourées en blanc Figure IV.46.e.
- Enfin, un grossissement dans l'épaisseur de la couche de débris Figure IV.47 dévoile son aspect stratifié comme pour le 316L pur. On peut voir que certaines zones sont arrachées au polissage montrant une faible cohésion des débris Figure IV.46.d et e. Proche de la surface du revêtement, elle est constituée de splats entiers ou peu fracturés se détachant de la surface du revêtement. Lorsque l'on s'éloigne du revêtement vers le cœur de l'amas de débris, elle se compose de débris de forme lamellaire de 316L et de cuivre de taille allant d'une vingtaine de microns à moins d'un micron et le tout est cohérent dans une matrice à la structure encore plus fine. Dans les débris, la structure est trop fine pour pouvoir distinguer la composition chimique d'éléments distincts visibles au MEB par analyse EDX. Le spectre EDX des débris indique cependant la présence d'un fort taux d'oxygène témoignant d'un phénomène d'oxydation né de l'usure (tribo-oxydation).

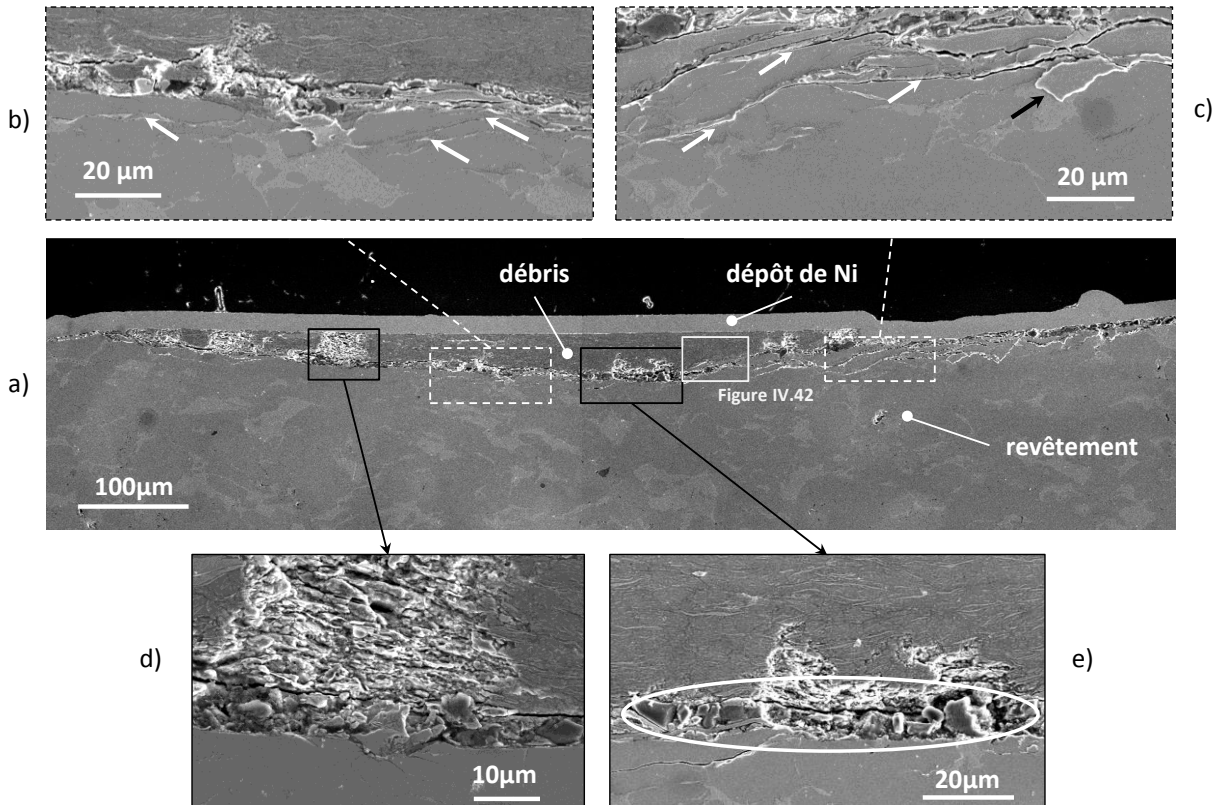


Figure IV.46 : Images MEB en SE d'une coupe de cratère sur un revêtement 316L+13%Cu après 100 000 impacts à 20°C et 90°, a) vue générale, b) et c) grossissements sur des fissures, d) zone de débris effritée, e) zone poreuse.

A très fort grossissement, près de la surface de la couche de débris, on distingue des lignes sombres, pointées par des flèches sur la Figure IV.47.b. Ce sont des fissures qui indiquent que la couche superficielle de débris s'adapte aux efforts de cisaillement de l'impact-glisement en se déformant à la place du revêtement.

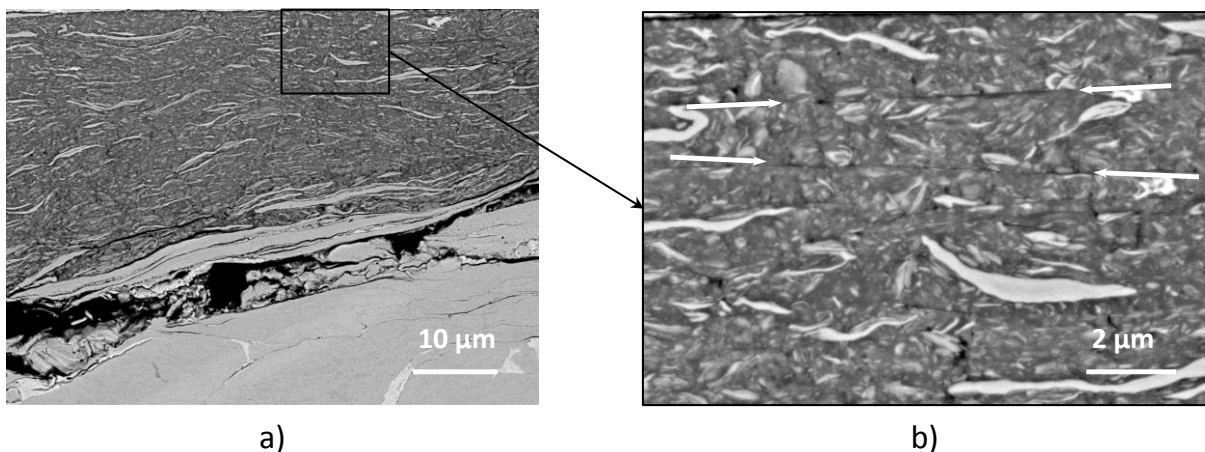


Figure IV.47 : Images MEB en BSE de la structure des débris d'usure en coupe d'un revêtement 316L+13%Cu soumis à 100 000 impacts à 90° et 20°C, a) vue générale, b) grossissement avec des bandes de cisaillement fléchées.

La température influe sur la pénétration de l'oxydation et des débris à partir de la surface du revêtement vers sa profondeur. Dans le cas de sollicitations à température ambiante (Figure IV.46), la séparation entre la surface du revêtement et les débris est franche. Des fissures, généralement à l'interface entre splats, décollent des parties de splats voire des splats entiers et on distingue une zone poreuse dans laquelle s'insèrent des particules de polissage. Dans le cas de sollicitations à 250°C (Figure IV.48), la séparation entre la couche de débris et la surface du revêtement est plus floue. On retrouve, de la même manière que pour les revêtements de 316L pur, des débris oxydés sous la surface du revêtement.

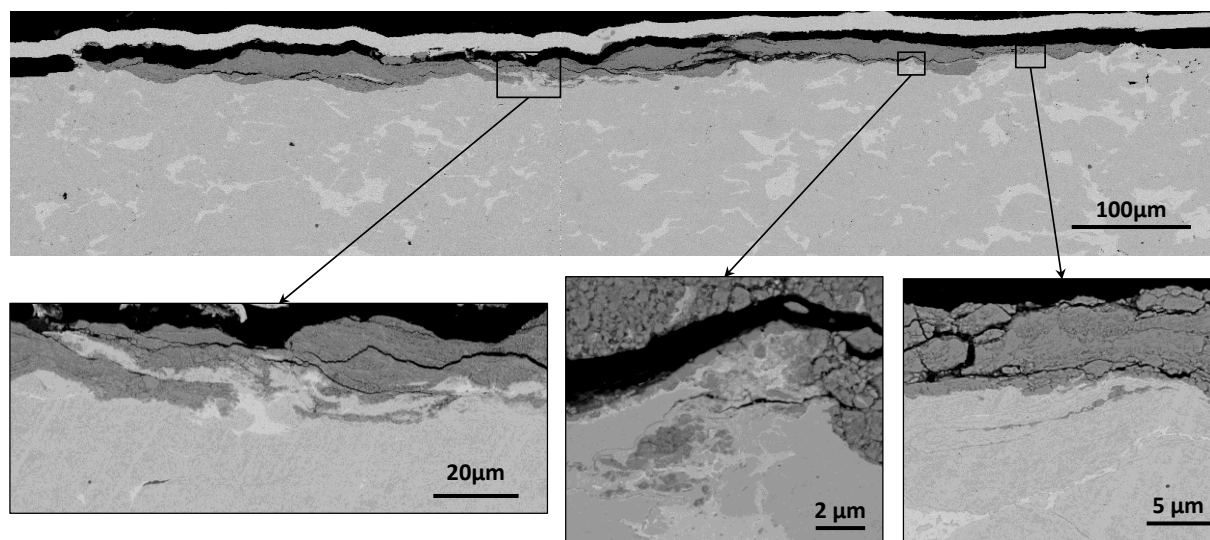


Figure IV.48 : Images MEB en BSE d'une coupe de cratère sur un revêtement 316L+13%Cu après 100 000 impacts à 250°C et 90°.

La composition de la couche de débris montre, d'après l'analyse DRX (Figure IV.49) et dans le cas des revêtements composites au cuivre, une nouvelle phase dans la zone d'impact (donc après usure), la cuprite :  $\text{Cu}_2\text{O}$  et ce, quelle que soit la température de l'essai. Dans le cas d'essais à 250°C, intervient aussi l'oxydation de la matrice de 316L repérée par les pics de l'hématite comme pour les échantillons de 316L pur.

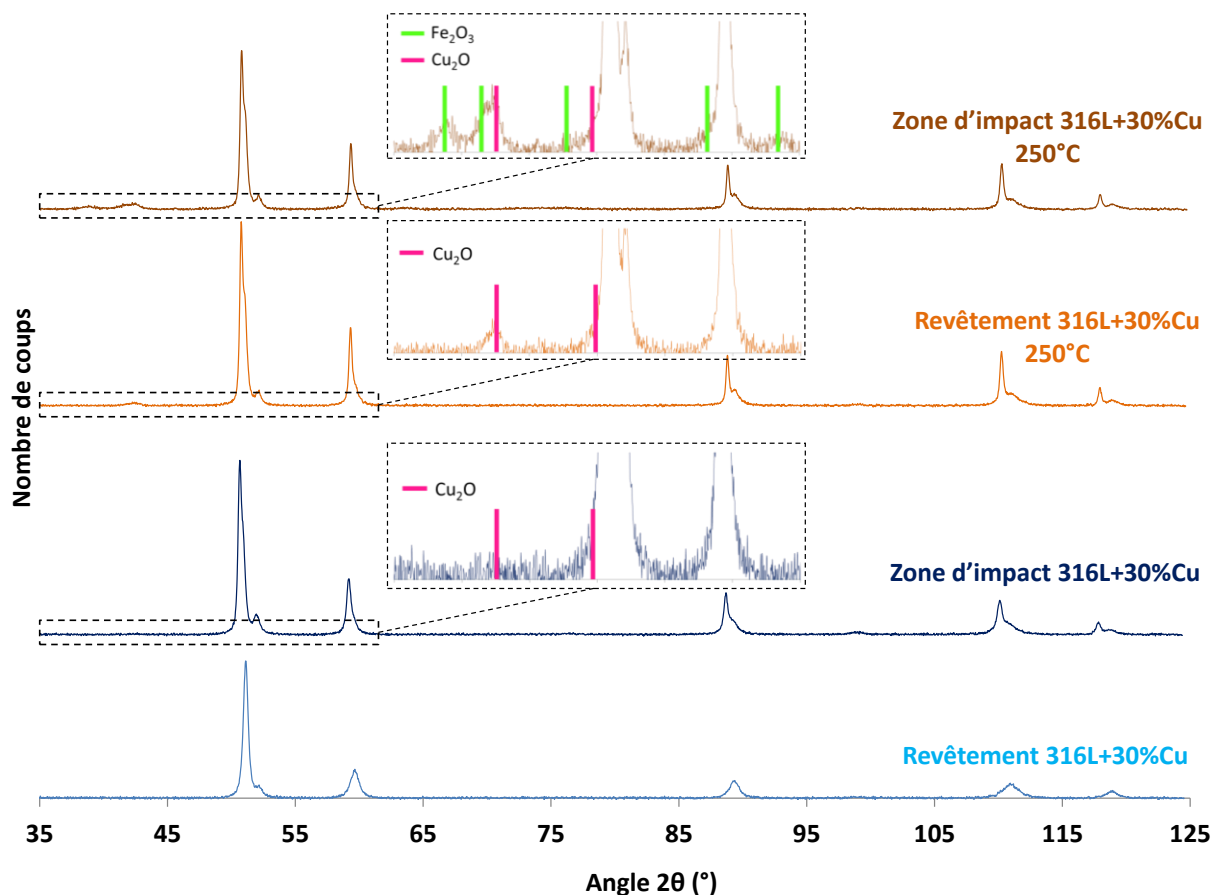


Figure IV.49 : Diffractogrammes X de surfaces polies d'échantillons de 316L+32%Cu sur zones de contact riches en débris après des essais d'impact-glisement à 20°C et 250°C.

L'analyse DRX révèle également la présence d'oxyde de cuivre hors de la zone d'impact après un passage en température. Des observations de la surface hors impact des échantillons montrent la présence systématique d'oxyde de cuivre. A température ambiante (Figure IV.50.a), il apparaît sous forme de fines aiguilles clairsemées mais en quantité trop faible pour être révélé à l'analyse RX. Après un passage à 250°C, il apparaît sous la forme d'amas pulvérulents denses aux grains submicroniques en surépaisseur (Figure IV.50.b).

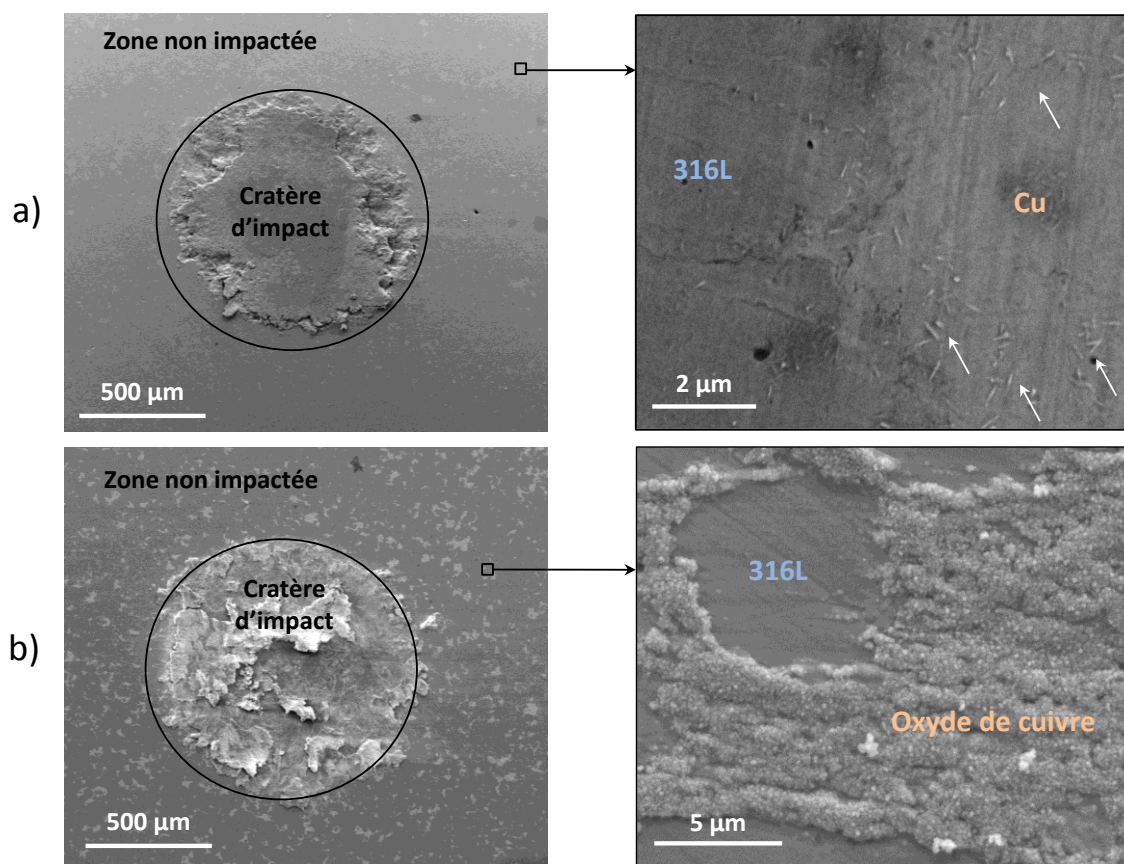


Figure IV.50 : Images MEB en SE de la surface de revêtements 316L+13%Cu soumis à 100 000 impacts à 90°, a) à 20°C, les flèches pointent des oxydes de cuivre, et b) à 250°C.

La présence de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), dès les faibles températures après usure ou en température sans usure, s'explique par la forte sensibilité du cuivre à l'oxydation. La température et l'usure sont des facteurs qui amplifient ce phénomène. Il se crée alors plus facilement une couche d'oxyde pour les revêtements composites contenant du cuivre. La TTS est ainsi créée plus rapidement et forme une couche de débris dans la zone d'impact qui va pouvoir dissiper de l'énergie apportée par la bille en se transformant et se déformant.

### 3.3.2.2 Comportement du revêtement avec ajout de cuivre et d'alliage à base de nickel

Le comportement du revêtement enrichi en cuivre et en Ni700 est généralement similaire aux revêtements précédents, mise à part l'usure importante de la bille dans le cas d'essais en conditions extrêmes (100 000 impacts à 45° et 250°C). Un cratère est créé en zone d'impact. Ses dimensions augmentent avec le nombre d'impacts et lors d'impacts à 45° par rapport à des impacts normaux à la surface. A l'inverse, elles réduisent avec l'augmentation de la température.

Une observation de la surface d'un cratère nettoyé permet de montrer le comportement des particules de Ni700 sous la sollicitation de la bille au sein du revêtement. Le fait de retirer les débris du fond du cratère met à nu la surface du revêtement dans la zone d'impact et des empreintes de particules de Ni700 révèlent leur présence antérieure (voir Figure IV.51). La sphéricité des empreintes témoigne de la conservation de la forme initiale des particules. L'observation en coupe d'une particule de Ni700 dans le revêtement (voir Figure III.23) permet de constater l'absence de liaison que l'on retrouve fréquemment entre elles et la matrice, ce qui renforce l'hypothèse d'une faiblesse de l'interface Ni700-316L, probablement à l'origine de l'arrachement des particules lors de l'essai d'usure.

Dans le cas où des particules demeurent à la surface du contact, celles-ci ne semblent là encore ne pas avoir subi de déformation malgré les sollicitations de l'essai. Elles restent sphériques avec une face plane en surface conférée par le polissage de préparation de l'échantillon tout comme le reste des particules en dehors du cratère.

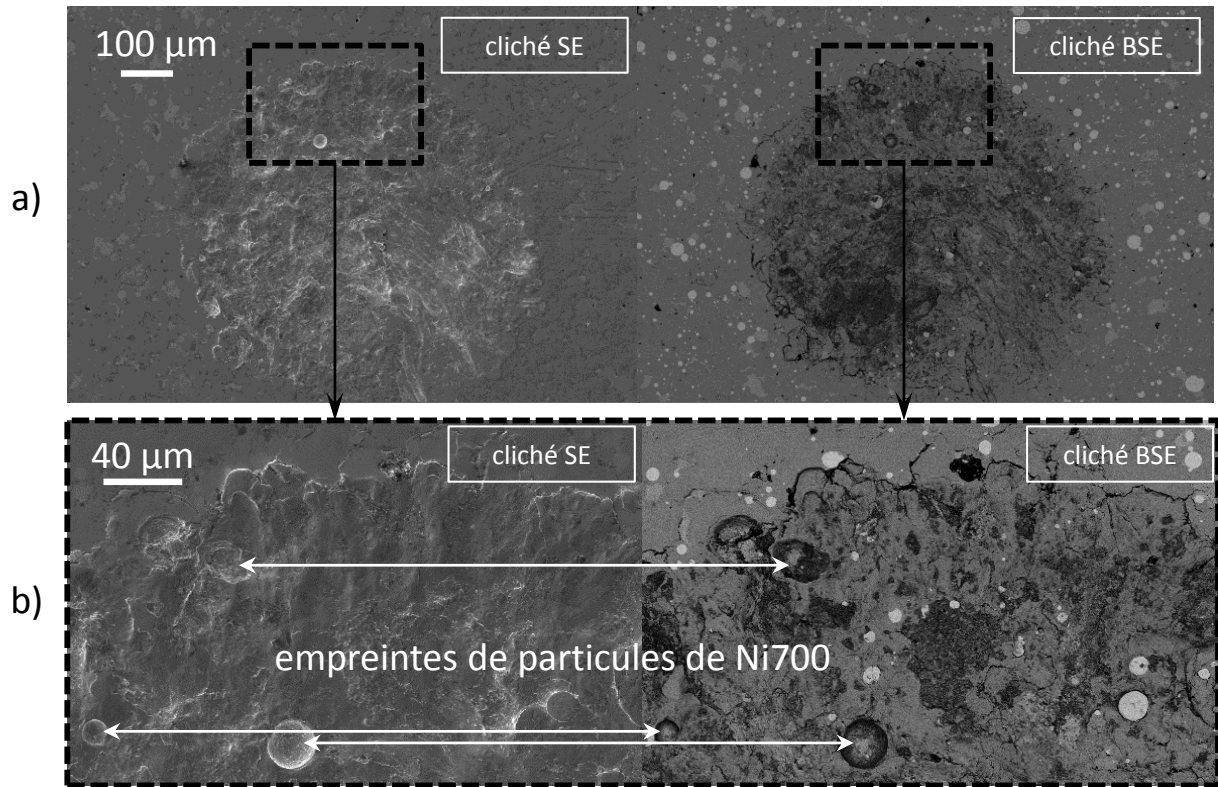


Figure IV.51 : Images MEB du dessus d'un cratère d'usure sur un échantillon de composition 316L+13%Cu+4%Ni700 après 10 000 impacts à 90°, a) vue générale, b) avec agrandissement sur les empreintes laissées par des particules de Ni700.

Les analyses EDX des débris montrent encore la même composition que celle du revêtement avec, par rapport à ce dernier, un enrichissement en oxygène. La structure des débris semble la même que pour les échantillons de 316L pur ou de 316L avec cuivre à l'exception de particules aux dimensions bien supérieures (d'une dizaine de microns) à celles du reste des débris. L'analyse EDX confirme qu'elles sont riches en nickel et la Figure IV.52 montre qu'il s'agit d'un éclat de particule de Ni700. Cela semble traduire un comportement mécanique fragile du Ni700. Dans les rares cas où les splats de Ni700 ne sont pas arrachés de la matrice de 316L et qu'ils restent dans le contact, ils se fracturent en morceaux grossiers pour s'incorporer dans une matrice de débris nanométriques.

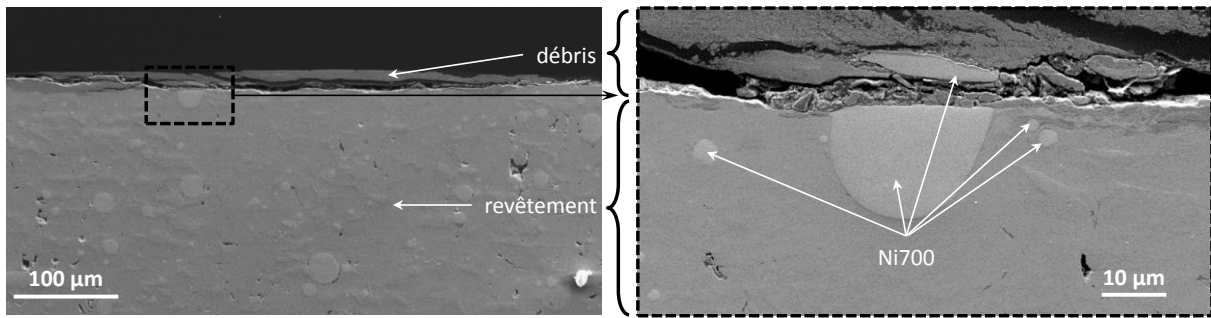


Figure IV.52 : Images MEB de la coupe d'un cratère sur un échantillon soumis à 10 000 impacts sous 90° et 250°C de composition 316L+13%Cu+4%Ni700 avec grossissement sur la couche de débris.

Pour cette composition aussi, la température influe sur le comportement de la TTS et on constate un enchevêtrement de débris oxydés avec le revêtement non oxydé, principalement le 316L et le cuivre mais peu avec le Ni700 en faible quantité dans le contact. On peut observer sur les images du haut Figure IV.53 du cuivre s'infiltrer entre les débris à la différence du 316L qui semble d'intégrer aux débris par l'intermédiaire de superpositions de strates (images du bas). Cette stratification se rapproche de celle évoquée dans les travaux de Kaiser sur l'usure par impacts-glissemments de 304L [KAI05].

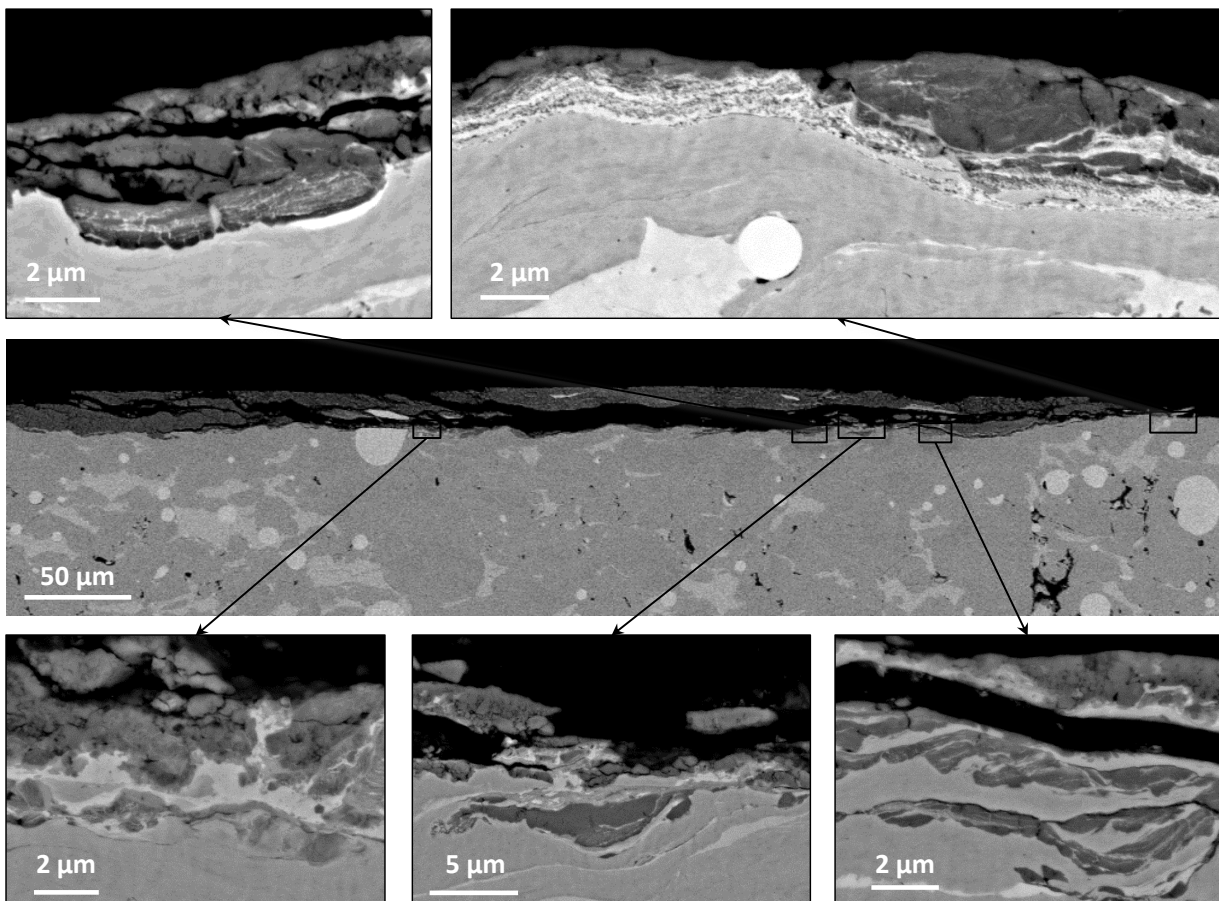


Figure IV.53 : Images MEB en BSE de cratères d'usure vus en coupe de revêtements 316L+13%Cu+4%Ni700 soumis à 100 000 impacts sous 90° à température ambiante.

### 3.4. Discussion

L'étude de l'usure par impact-glisement des revêtements met en exergue, principalement, deux phénomènes : la déformation plastique observable à plusieurs échelles et l'oxydation. Ces phénomènes apparaissent de manière simultanée.

#### Phénomènes liés à l'usure :

Pendant l'essai d'impact-glisement, les deux surfaces passent par des phases de transformation menant à la formation de débris d'usure. On peut y trouver une analogie avec les phénomènes d'usure par fretting [SAU00].

- Tout d'abord, sous l'effet d'un chargement cyclique, la surface réagit à la sollicitation par déformation plastique jusqu'à la formation d'un cratère. Il y a accumulation d'une déformation supplémentaire des splats en surface de revêtement déjà aplatis par la projection cold spray. Les splats écrasés s'aplatissent et leurs extrémités se détachent de la surface. Pour les essais à 45°, il apparaît, de plus, des lignes de déformation le long de la direction du glissement de la bille. Ces lignes sont aussi observables pour des essais à 90°, dirigées vers le fond du cratère. Lorsque le cratère est formé et s'agrandit, le point d'impact de la bille n'est pas exactement centré par rapport au cratère, ce qui engendre des micro-glissements.
- Ensuite, naît l'oxydation dans la zone de contact déformée. Celle-ci se propage depuis la surface aussi bien par piqûres à partir du cœur des splats que par infiltration plus profondément le long des joints entre splats.
- Enfin, des débris d'usure se forment à partir de l'extrême surface du revêtement dans la zone de contact qui se transforme en même temps par la déformation plastique. L'ensemble de cette fine couche superficielle déformée et des débris y naissant forment une couche appelée TTS (Transformation Tribologique Superficielle) qui régit la résistance à l'usure du revêtement.

#### Scénario du mécanisme d'usure :

La création de débris et l'évolution dans le temps est visible par les changements morphologiques des bords du cratère d'impact. On peut alors imaginer cette évolution sous la forme d'un diagramme spatio-temporel sans prendre en compte tous les phénomènes en détail ayant lieu. Ainsi, en allant du bord du cratère vers son centre, on passe d'une zone sans chargement à une zone soumise à un fort chargement et une usure sévère avec un accroissement de la présence de débris d'usure.

Par exemple, dans la zone d'impact d'un échantillon de 316L avec 13% de cuivre sollicité perpendiculairement (Figure IV.54), on peut délimiter 4 zones correspondant aux étapes successives de l'usure.

- 0- En périphérie extérieure de la zone d'impact, correspondant à l'amorçage de l'usure, le revêtement est quasiment intact. Néanmoins, sous chargement, le matériau au comportement mécanique fragile développe des fissures le long des interfaces entre splats (étant le point faible de la microstructure comme constaté Chapitre IV.2.2) et des splats se détachent.
- 1- Au bord du cratère, au premier stade de l'usure, la surface se transforme à cause des premiers impacts qui provoquent de la déformation plastique et amorce la formation de la TTS.

- 2- Les impacts répétés mettent à nu des surfaces fraîches de métal alors sensibles à l'oxydation qui croît de la surface usée vers la profondeur du revêtement depuis le cœur des splats ou depuis les interfaces, plus ou moins fragilisées mécaniquement, et les fissures créées par impacts.
- 3- Des débris sont générés par la combinaison des phénomènes de déformation et d'oxydation. Ils sont de deux types : la majeure partie est constituée d'oxydes issus de l'usure des zones oxydées mentionnée précédemment et l'autre partie non oxydée provient de la déformation des splats superficiels par écrasement provoquant le détachement des extrémités qui se déchirent et intègrent les débris.
- 4- Au centre de l'impact, l'étape suivante consiste en la concentration de débris (oxydés et non oxydés) sous forme de plaquettes densifiées sous l'impact de la bille. Un troisième corps est ainsi formé à l'effet principalement protecteur. Sous la charge répétée, ce troisième corps se brise à son tour, ses fragments se mélangent aux débris et se densifient à nouveau. On entre ensuite dans un phénomène cyclique dépendant du temps.

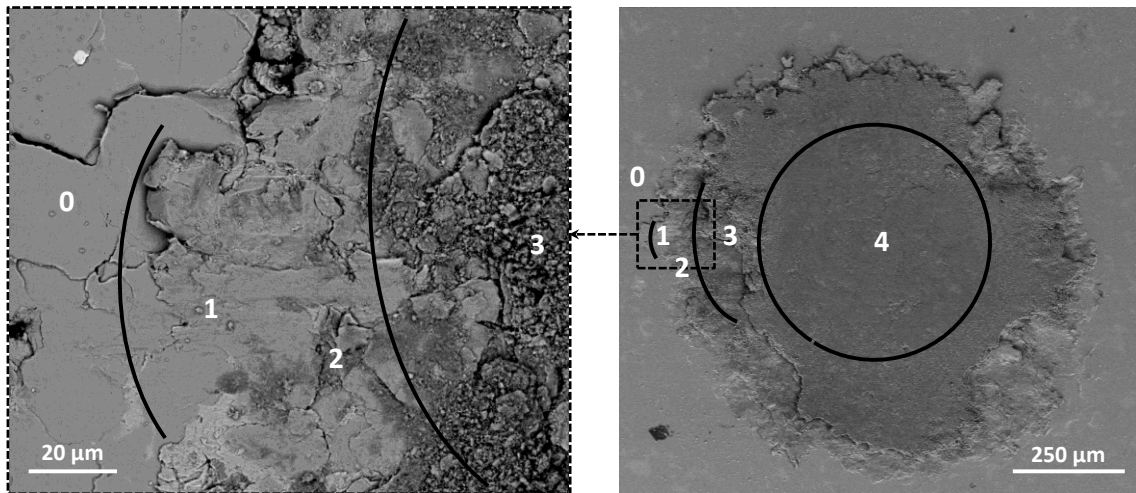


Figure IV.54 : Images MEB « diagramme spatio-temporel » vue du dessus d'un revêtement de 316L+13%Cu après essai à angle d'impact normal à la surface.

#### Effet de la température :

La température joue un rôle essentiel dans les mécanismes d'usure. Les résultats d'usure à 250°C ont montré qu'elle influait sur la TTS et jouait sur l'épaisseur de la couche de débris. Ces derniers restent prisonniers dans la zone de contact et se mélangent au revêtement dans la TTS, contrairement aux essais à température ambiante où ils en sont évacués.

La température favorise l'oxydation et la formation d'une couche épaisse de débris densifiés. De plus, la structure des débris évolue et se raffine à cause du temps pendant lequel ils restent dans la zone de contact qui favorise leur broyage. Les débris sont réduits en fines particules cristallines d'une vingtaine de nanomètres en moyenne et l'action répétée des impacts va jusqu'à créer une matrice amorphe liant ces particules. Les débris oxydés se retrouvent principalement sous la forme d'hématite ( $Fe_2O_3$ ).

Dans l'étude, on détaille peu l'aspect mécanique du frottement et on n'aborde pas sa quantification par le coefficient de frottement mais par les dimensions de la trace d'usure. Cependant, lorsque l'on intègre le rôle mécanique des frottements, Kermouche explique que cette couche de débris

compacts, prisonnière au contact limite l'écoulement plastique sous l'effet des frottements du corps antagoniste et réduit ainsi l'épaisseur de la zone écrouie en surface du revêtement [KER07]. Ramalho indique néanmoins le double effet de l'élévation de la température sur la couche protectrice d'oxydes aux conséquences opposées. Elle réduit les frottements d'une part, permettant également d'accroître le glissement dans le cas d'impacts avec un angle, mais risque, d'autre part, d'augmenter l'usure par abrasion [RAM09].

### Rôle des éléments d'addition :

Lorsque les revêtements contiennent du cuivre, ce dernier étant très sensible à l'oxydation, des oxydes de cuivre  $Cu_2O$  sont créés facilement et sont les premiers à se former lors des essais d'usure. Ils le font d'autant plus rapidement que la température est élevée. L'oxydation semble se concentrer aux interfaces entre le cuivre et la matrice de 316L, ce qui favorise alors la desquamation de splats. La couche de débris croît rapidement mélangeant 316L et cuivre, oxydés et non oxydés.

Les revêtements qui contiennent du cuivre et de l'alliage à base de nickel Ni700 ont le même mode de production de débris par desquamation de splats de cuivre et de 316L et oxydation. La dureté élevée des splats de Ni700 encore sphériques à cause du manque de déformation et la mauvaise qualité de ses interfaces avec la matrice mène à l'arrachement des particules entières en surface de la zone de contact. Lorsque le Ni700 est suffisamment bien ancré dans le revêtement au contact, l'usure de celle-ci conduit à sa fragmentation par rupture fragile en morceaux grossiers de taille bien supérieure au reste des autres débris. La grande dureté du Ni700 contribue au renfort de la couche de débris et entraîne une forte usure en profondeur de la bille antagoniste.

## 4. Conclusion

La cohésion des matériaux de l'étude repose sur leur microstructure et plus précisément sur l'adhérence des splats les constituant. L'approche composite par mélange de poudres projetées a permis dans le chapitre précédent de mettre en évidence la modification de la microstructure et de la qualité des interfaces qui va influencer sur les propriétés mécaniques. Ce chapitre aborde la qualification du comportement mécanique et en impact-glissement d'un revêtement cold spray et son évolution en fonction de sa composition. Il a été développé des essais de sollicitation quasi statique et dynamique à l'échelle macroscopique. L'étude de la réponse de la microstructure cold spray a permis de caractériser ses interfaces et d'envisager certains mécanismes d'endommagement.

De manière générale, les revêtements cold spray de l'étude révèlent avoir les mêmes comportements mécaniques et tribologiques mais l'observation fine des débris a permis localement de pointer des différences de comportement de chacune des poudres constituant les composites.

### Comportement des matériaux sous sollicitations quasi statiques :

- La dureté d'origine des poudres d'addition a été comparée avec celle de la poudre d'acier 316L et montre un facteur 1/2 avec le cuivre et un facteur 2 avec le Ni700. Les variations de dureté entre un 316L pur et les composites avec particules molles ou dures sont faibles. Le cuivre réduit un peu la dureté et l'addition de Ni700 l'augmente légèrement.
- La tenue mécanique des multiples interfaces a été éprouvée par traction. L'ensemble des revêtements cold spray a un comportement macroscopique fragile avec très peu de déformation à rupture. La propagation de la fissure est interparticulaire dans la matrice, à l'interface entre les splats de 316L, et les courbes de traction ne signalent pas de phénomène de plasticité. Cependant, les fractographies des composites révèlent un comportement local

plastique du cuivre dont l'adhérence avec la matrice est bonne. Elles montrent aussi des splats de Ni700 sans déformation et avec parfois des résidus de cuivre. Cela confirme d'une part, une rupture interparticulaire Ni700-316L indiquant une mauvaise adhérence de cette interface, et d'autre part, une bonne adhérence Ni700-cuivre.

Les faibles valeurs des caractéristiques mécaniques mesurées sur les revêtements par rapport à des matériaux massifs sont certainement issues de la porosité à l'instar des matériaux frittés. Le taux de porosité étant plus élevé pour les revêtements de 316L pur, cela lui confère une résistance mécanique plus faible. De plus, la géométrie anguleuse de la porosité entre les splats comparée à une porosité sphérique favorise la concentration de contraintes lors de sollicitation du matériau par essai de traction [KUR14]. L'augmentation de la densité du matériau par l'ajout de cuivre et de Ni700 tend donc à augmenter les propriétés mécaniques des revêtements.

### Comportement des matériaux sous sollicitations dynamiques :

La déformation plastique et l'oxydation sont les deux principaux phénomènes intervenant simultanément sur l'endommagement par impact-glisement. La déformation plastique est présente aux échelles macroscopique comme microscopique. L'analyse de la coupe des zones de contact a permis d'envisager les mécanismes d'usure incluant la formation d'une couche de transformation tribologique superficielle, dite TTS, dont les caractéristiques régissent le comportement. L'oxydation et le comportement mécanique sous chargement de l'extrême surface du revêtement impacté ressortent comme les principaux phénomènes agissant sur la TTS. Leur importance a été soulignée grâce à l'étude de l'influence des paramètres de l'essai que sont l'angle et le nombre d'impacts ainsi que la température.

Les débris d'usure forment un troisième corps protecteur lorsqu'ils sont maintenus dans le contact. La formation des débris dépend localement des caractéristiques mécaniques, de la composition chimique et de la qualité de l'interface entre les splats. Le cuivre ductile et, surtout, sensible à l'oxydation participe à la désolidarisation des splats au revêtement et à l'adhérence des débris dans le contact. Le Ni700 nourrit les débris en fragments durs et peu oxydés qui participent à l'usure du corps antagoniste. La température contribue à l'oxydation, à l'adhérence des débris dans le contact et ainsi à la croissance de la couche de débris, ce qui aide à la protection du revêtement face à l'arrachement de matière.

## Chapitre V

---

## Application industrielle

---

**CONFIDENTIEL**



- 1. CONTEXTE DE L'ETUDE .....
- 2. CONSTRUCTION DU CAHIER DES CHARGES .....
- 2.1. Température des essais d'usure.....
- 2.2. Efforts appliqués sur pièces en fonctionnement .....
- 2.3. Enjeux.....
- 3. ESSAIS SUR ECHANTILLONS REPRESENTATIFS.....
- 3.1. Définition de la zone d'accueil.....
- 3.2. Premiers essais sur cylindres .....
- 3.3. Essais sur plaques.....
- 4. ESSAIS DE VALIDATION D'UN PROTOTYPE SUR BANC D'ESSAI MOTEUR.....
- 5. CONCLUSION .....

**CONFIDENTIEL**



## Conclusion générale

---



### Conclusion générale

Le but de ce travail de thèse était de réaliser des revêtements par cold spray afin de renforcer des surfaces d'alliage d'aluminium. Pour ce faire, des revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L ont été réalisés avec succès. L'enjeu était alors de comprendre l'influence des nombreuses interfaces le constituant sur sa microstructure et ses propriétés en résultant et comportement en sollicitations mécaniques, tribologiques et thermiques.

### Synthèse des résultats

La première phase de l'étude consistait en l'élaboration de revêtements en 316L. Elle aboutit à des revêtements denses >95%, sans oxydation, pouvant être obtenus par une épaisseur de 1 à 5 mm dont la dernière couche plus poreuse d'environ 200 µm est usinée.

La granulométrie de la poudre ne semble pas influencer la microstructure du revêtement comme sa densité ou les propriétés mécaniques comme sa dureté. Elle importe, néanmoins, pour le procédé dont les fluctuations engendrées par une mauvaise coulabilité de la poudre sont à prendre en compte pour l'industrialisation. Cela a été observé dans le cas de présence de particules fines <5 µm qui provoquent la formation d'agglomérats responsables de bouchages intermittents du système de distribution de la poudre.

Une étude de la poudre et du revêtement 316L devait mettre en évidence sa microstructure et l'effet de la projection sur celle-ci. Elle a révélé les éléments suivants :

- La poudre est de morphologie cellulaire aux joints riches en nickel, molybdène et pauvres en fer. Sa structure cristalline est composée d'une phase majoritaire d'austénite et d'une minoritaire de ferrite (<8%). Elle présente des grains isotropes d'une taille d'environ 5 µm à cœur de particule mais qui semblent plus fins en périphérie autour ou inférieure au micron. Leur structure interne est très désorientée. Cette structure résulte des conditions de refroidissement subies par les particules lors de leur création par atomisation sous azote.
- La microstructure du revêtement est héritée de celle de la poudre avec peu de variations. Le revêtement présente des particules plus ou moins déformées (splats) à l'impact. Les phases d'austénite et de ferrite demeurent et dans les mêmes proportions. On retrouve les cellules dans splats dont la morphologie dépend de la déformation des particules à l'impact. Les grains à cœur sont peu déformés, ils ont une taille inchangée et ont conservé de fortes désorientations/rotations internes comme dans le cas de la poudre. En périphérie l'acquisition EBSD est mauvaise à cause de la forte déformation et des contraintes locales. Une analyse MET a permis d'accéder à la structure locale, à l'échelle nanométrique, aux abords des interfaces, inaccessible aux autres méthodes. Elle a mis au jour une morphologie texturée de grains de taille inférieure au micron en périphérie des splats et la forte perturbation de la structure des grains se présente sous forme de fils enchevêtrés formant des nanodomains. Elle a également permis l'identification de 4 types d'interfaces entre splats avec : la porosité due à l'absence de contact entre les splats, une couche d'oxyde, une couche métallique amorphe ou une liaison métallurgique.

L'interface revêtement-substrat présentait un bon ancrage mécanique des splats incrustés dans l'alliage d'aluminium, sans porosité et l'adhérence des revêtements, dont la mesure fut limitée par la tenue de la colle utilisée dans les essais par plots collés, est supérieure à 70 MPa.

Afin d'améliorer les performances du revêtement, des composites ont été créés à partir de mélanges de poudres. A une base de particules de 316L qui forment la matrice, de dureté voisine de 4 GPa, ont été ajoutées des particules de cuivre deux fois moins dures (2 GPa) et des particules de Tribaloy700 (Ni700) deux fois plus dures (8 GPa) que les particules de la matrice en acier. Il en résulte des revêtements épais et plus denses dont la composition dépend des proportions en éléments d'ajout dans les mélanges de poudre.

Le cuivre fortement déformé et de haut rendement (90%) adhère facilement au revêtement. Il apparaît en plus grande concentration (+1/3) que sa concentration initiale dans le mélange de poudres. En outre, il réduit le taux de porosité en comblant une partie et réduit légèrement la dureté du composite quand il est présent.

Le Ni700 ne présente pas de marques de déformation à l'impact. Il possède un mauvais rendement dont on suppose le fort taux de rebond en être l'origine. Il apparaît en plus faible proportion (-2/3) que dans le mélange de poudres. De plus, il présente une faible cohésion avec la matrice et contribue à renforcer la dureté du composite.

Ensuite, les comportements mécanique et tribologique des différentes compositions de revêtements cold spray ont été qualifiés au travers des essais de sollicitation quasi statique et dynamique.

Des sollicitations quasi statiques en traction ont révélé le comportement mécanique général fragile des revêtements où les points faibles de la microstructure s'avèrent être les interfaces entre splats d'après une rupture majoritairement interparticulaire 316L/316L. L'importance de la porosité est soulignée comme principal facteur fragilisant les revêtements. Lorsque le taux de porosité est réduit par l'ajout de cuivre dans les composites la contrainte à la rupture et le module d'élasticité augmentent par rapport à un revêtement de 316L pur. Localement, il n'a pas été mis en évidence l'influence de l'épaisseur sur le comportement mécanique bien que plusieurs auteurs constatent des évolutions de caractéristiques comme de la contrainte résiduelle. Néanmoins, un comportement local distinct des particules selon leur composition a été identifié. Les fractographies montrent une rupture fragile à l'interface 316L/316L et 316L/Ni700 mais présentent des signes de ductilité par la présence de cupules aux interfaces 316L/Cu et Ni700/Cu.

Des sollicitations dynamiques en impact-glisement ont permis de comprendre les principaux phénomènes opérant dans l'usure des revêtements. D'une part, la déformation plastique à plusieurs échelles et, d'autre part, l'usure par la formation de débris oxydés s'activent simultanément et ont pu être quantifiés grâce à des mesures de perte de matière. La mesure des dimensions de la trace d'usure avec les débris conservés au fond de cratère créé par les impacts répétés a mis au jour l'influence des paramètres d'essai. Les revêtements ont un comportement global en usure similaire malgré la différence de composition.

Lorsque l'on passe de 10 000 à 100 000 impacts, le passage d'un angle de 90° à 45° à l'impact engendre de l'usure par glissement, ovalise le cratère, augmente ses dimensions et favorise l'évacuation de débris. En revanche, l'augmentation de la température de l'ambiante à 250°C réduit les dimensions du cratère contrairement au cas du témoin fritté dont les mécanismes d'endommagement doivent être différents.

L'étude des mécanismes en jeu dans l'usure par l'observation en coupe des cratères et des débris révèle la formation dans la zone de contact d'une couche de transformation tribologique superficielle en surface du revêtement dans laquelle se mêlent revêtement écroui et débris. La formation des débris est issue de deux processus : l'arrachement de matière par fragilisation des interfaces entre splats ainsi que la création de fissures de fatigue et l'oxydation de la surface du revêtement et des débris par tribocorrosion. Les analyses RX et MET indiquent que les débris proviennent de la matrice de 316L et potentiellement de la bille antagoniste étant sous la forme de cristaux d'hématite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans une matrice amorphe et que leur taille est d'autant plus raffinée que le nombre d'impact est important jusqu'à atteindre 20 nm en moyenne pour 100 000 impacts. L'augmentation de la température favorise leur formation ainsi que leur maintien au fond du cratère par enchevêtrement

avec la surface non oxydée du revêtement dans la TTS. Les hypothèses d'écoulement plastique et de germination d'oxyde sous la surface sont privilégiées.

Quant au rôle des éléments d'addition, l'ajout de cuivre dans les composites augmente légèrement le taux d'usure. Le cuivre s'oxyde rapidement et forme de la cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , à l'intérieur et à l'extérieur du cratère. Le cuivre semble favoriser la délamination des splats du revêtement pour les incorporer aux débris. L'ajout de Ni700 aux composites augmente légèrement le taux d'usure. Il ne se déforme pas et, dans le contact, il est soit complètement arraché laissant l'empreinte de la particule sphérique initiale soit brisé en morceaux grossiers de plus d'une dizaine de microns pour s'intégrer aux débris nanométriques de 316L et de cuivre. Il contribue à la forte érosion de la bille au regard de l'usure des autres compositions.

On peut alors envisager les étapes d'usure comme suit :

- 0- En périphérie de la zone d'impact, correspondant à l'amorçage de l'usure, le revêtement est quasiment intact. Néanmoins, sous chargement, le matériau au comportement mécanique fragile développe des fissures le long des interfaces entre splats (étant le point faible de la microstructure comme constaté au Chapitre IV.2.2) et des splats se détachent.
- 1- Au bord du cratère, au premier stade de l'usure, la surface se transforme à cause des premiers impacts qui provoquent de la déformation plastique et amorce la formation de la TTS.
- 2- Les impacts répétés fracturent la couche de passivation et mettent à nu des surfaces « fraîches » de métal alors sensibles à l'oxydation. Celle-ci croît de la surface usée vers la profondeur du revêtement à partir du cœur des splats exposé en surface, des interfaces plus ou moins poreuses et fragilisées mécaniquement, et des fissures créées par impact.
- 3- Des débris sont générés par la combinaison des phénomènes de déformation et d'oxydation. Ils sont de deux types. La majeure partie est constituée d'oxydes issus de l'usure des zones oxydées mentionnées précédemment. L'autre partie est non oxydée, elle provient de l'arrachement des extrémités de splats déformées par l'écrasement répété de la bille, ce qui provoque leur amincissement et leur décollement.
- 4- Au centre de l'impact, l'étape suivante consiste en la concentration de débris (oxydés et non oxydés) sous forme de plaquettes densifiées sous l'impact de la bille. Un troisième corps est ainsi formé, à l'effet principalement protecteur. Sous la charge répétée, ce troisième corps se brise à son tour, ses fragments se mélangent aux débris et se densifient à nouveau. On entre ensuite dans un phénomène cyclique dépendant du temps.

Concernant l'application industrielle, les premiers résultats sur des pièces intermédiaires ont montré la possibilité d'ancrage de revêtements cold spray aux compositions définies dans le cadre de la thèse sur une géométrie particulière de substrat se rapprochant des conditions d'application industrielle.

### Perspectives

La thèse a permis de dévoiler une certaine hérédité de la microstructure de la poudre sur celle des revêtements, tant sur la composition que sur la morphologie et sur la structure. Bien que le lien entre la microstructure initiale de la poudre et les mécanismes d'endommagement ne soit pas direct, bien connaître la poudre et ses caractéristiques paraît néanmoins la première étape à envisager.

On pourrait alors quantifier avec précision l'évolution de l'ensemble des caractéristiques comme la cristallinité, l'évolution précise de son orientation, le taux de déformation et de désorientation des grains avant et après projection.

Ainsi, une étude approfondie de la formation des particules de poudre par atomisation devrait permettre de mieux comprendre les transformations des particules en splats dans les revêtements cold spray. Une étude de l'histoire thermique de la poudre lors de son atomisation devrait permettre de comprendre l'origine de sa cristallinité. Puis, des analyses couplées de MET et EBSD sur la poudre et un suivi par simulation numérique de l'évolution de la microstructure à l'impact permettrait un meilleur éclairage sur l'origine des nanodomains observés dans la coupe des revêtements.

Pour mieux appréhender les résultats de sollicitation en traction, on peut s'intéresser aux contraintes résiduelles qui sont probablement à l'origine des légères fluctuations entre les différentes épaisseurs. Des essais à profondeur constante sur différentes épaisseurs de revêtement devraient être effectués pour s'assurer de la constance des propriétés mécaniques. De manière plus générale la connaissance de l'état de contrainte macroscopique et microscopique permettrait d'envisager les points critiques de la microstructure d'où pourrait démarrer un endommagement. Un essai de traction plus local, à l'échelle du splat par exemple, pourrait être une solution.

L'effet de la porosité a été abordé et semble un élément de poids dans la résistance mécanique des revêtements. Une étude en microtomographie des revêtements permettrait d'atteindre, selon sa résolution, une valeur plus juste et fine du taux de porosité. Effectuée avant ou pendant les essais de traction, on pourrait envisager de constater si la propagation de la rupture suit la porosité. Elle permettrait également de quantifier la composition précise des composites en évitant les effets de la préparation des coupes, le contraste entre les différentes phases le permettant a priori.

On a montré que la variation de composition influait sur les caractéristiques mécaniques mais de façon modérée. L'ajout de cuivre, couplé à l'effet de la baisse de porosité, réduit légèrement la dureté et augmente la résistance à la rupture en traction et la valeur mesurée du module d'Young. Il augmente également le taux d'usure. L'ajout de Ni700 augmente légèrement la dureté et les caractéristiques mécaniques en traction. Il augmente aussi le taux d'usure. Concernant l'usure, l'ensemble des variations est très léger, ce sont surtout les mécanismes qui diffèrent selon la composition car globalement les valeurs sont de même ordre de grandeur. On pourrait alors mettre en place d'autres essais pour discriminer les compositions en termes de valeur quantitative de perte de matière, soit en intensifiant les paramètres d'essai en passant à des millions d'impacts, en augmentant la température maximale d'essai, soit en effectuant d'autres types de sollicitations comme l'essai classique d'usure par pion-disque. Une étude plus axée sur la tribologie pourrait être alors menée en tenant compte notamment du coefficient de frottement en plus des volumes d'usure.

Une fois la discrimination faite entre les compositions de revêtements, il reste à effectuer les essais d'usure dans les conditions adaptées à une application précise. On peut alors changer la composition chimique de l'antagoniste qui use les revêtements, rajouter un lubrifiant au contact, se placer dans un environnement corrosif, ...

Enfin, l'essai d'adhérence par plots collés n'a pas permis la mesure précise de la valeur à la rupture à l'interface revêtement-substrat en raison de la tenue mécanique de la colle qui n'excède pas 70 MPa de résistance environ. On pourrait envisager des essais LASAT compatibles avec les faibles dimensions des éprouvettes. Une rupture à l'interface substrat-revêtement ou entre les splats du revêtement permettrait alors de différencier l'adhérence selon la composition.

Au-delà des perspectives scientifiques, les résultats industriels du premier banc d'essai moteur devraient valider le prototype et permettre de se rapprocher d'une intégration aux moteurs de véhicules de grande série. Il reste désormais à adapter la composition des revêtements à une application donnée. Des études ultérieures pourront notamment indiquer le taux de porosité, la dureté ou la capacité à s'oxyder nécessaires au revêtement pour lui permettre de supporter au mieux les sollicitations du moteur.



## Références bibliographiques

---



## Références bibliographiques

- [ABR14] M.M. Abramova, N.A. Enikeev, R.Z. Valiev, et al. « Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel », *Materials Letters* 136, pp 349–352, 2014.
- [ALM13] B. Al-Mangour, R. Mongrain, E. Irissou et al. « Improving the strength and corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical application using cold spray », *Surface & Coatings Technology* 216, pp 297-307, 2013.
- [ALM14] B. Al-Mangour, R. Mongrain, E. Irissou et al. « Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Stainless Steel 316L Coatings Produced by Cold Spray for Biomedical Applications », *Journal of Thermal Spray Technology* 23 (4), pp 641-652, 2014.
- [ASM90-1] *Metals handbook*, vol. 1, tenth ed. « Properties and selection: Iron, Steels and High Performance Alloys », ASM Int., 1990.
- [ASM90-2] *Metals handbook*, vol. 2, tenth ed. « Properties and selection: non ferrous alloys and special purpose materials », ASM Int., 1990.
- [ASS03] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff et al. « Bonding mechanism in cold gas spraying », *Acta Materialia* 51, pp 4379–4394, 2003.
- [ALM13] B. AL-Mangour, R. Mongrain, E. Irissou et al. « Improving the strength and corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications using cold spray », *Surface & Coatings Technology* 216, pp 2297–307, 2013.
- [BAC96] M. Bach, N. Broll, A. Cornet et al. « Diffraction X en traitements thermiques - dosage de l'austénite résiduelle par diffraction des rayons X », *Journal de Physique IV* 6, colloque C4, supplément au journal de physique III, pp 887-895, 1996.
- [BAS13] M. Bashirzadeh, F. Azarmi, C.P. Leither, et al. « Investigation on relationship between mechanical properties and microstructural characteristics of metal matrix composites fabricated by cold spraying technique », *Applied Surface Science* 275, pp 208– 216, 2013.
- [BIN11] K. Binder, J. Gottschalk, M. Kollenda et al. « Influence of impact angle and gas temperature on mechanical properties of titanium cold spray deposits », *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (1-2), pp 234-242, 2011.
- [BLA91] P. Blanchard « Usure induite en petits débattements : Transformation Tribologique Superficielle d'alliages de titane », Thèse de Doctorat de l'École Centrale de Lyon, 1991.
- [BOR03] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, et al. « Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings », *Journal of Applied Physics* 93, pp 1064-1070, 2003.
- [BOR08] C. Borchers, T. Schmidt, F. Gärtner et al. « High strain rate deformation microstructures of stainless steel 316L by cold spraying and explosive powder compaction », *Materials Science & Processing, Applied Physics A* 90, pp 517-526, 2008.

- [C633] Standart ASTM C633 « Test Method for Adhesion or Coating Strength of Thermal Spray Coatings», ASTM International, 2008.
- [CHA07] V. Champagne « Cold spray : an emerging technology », ASM Thermal Spray Society Workshop on Cold Spray Technology, October 8-9, 2007.
- [CHR10] R.R. Chromik, D. Goldbaum, J.M. Shockley et al. « Modified ball bond shear test for determination of adhesion strength of cold spray splats », *Surface & Coatings Technology* 205, pp 1409–1414, 2010.
- [DEL14] F. Delloro, M. Faessel, H. Proudhon et al. « A morphological approach to the modeling of the cold spray process », ITSC 2014, Barcelone, Espagne, DVS, pp 221-226, Mai 2014.
- [DES13] L.L. Descurninges « Influence de l'oxydation des particules de poudres de tantale sur les propriétés des dépôts cold spray », Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris, 2013.
- [FLA] Flamme Spray Technologies : <[www.fst.nl/cold-spray/](http://www.fst.nl/cold-spray/)>.
- [GAC97] Y. Gachon « Etude de l'érosion par des particules solides de revêtements multicouches obtenus par procédé PVD sur substrat métallique (base titane) », Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, 1997.
- [GAR06] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, J. Voyer et al. Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings », *Surface & Coatings Technology* 200, pp 6770-6782, 2006.
- [GIR14] D. Giraud « Etude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes « Aluminium/Polyamide 6,6 » et « Titane/TA6V », Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris, 2014.
- [GRI15] S. Grigoriev, A. Okunkova, A. Sova, et al. « Cold spraying: From process fundamentals towards advanced applications », *Surface & Coatings Technology* 268, pp 77-84, 2015.
- [GRU03] M. Grujicic, « Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process », *Applied Surface Science* 219, pp 211–227, 2003.
- [GUE09] S. Guetta, M.H. Berger, F. Borit et al. « Influence of particle velocity on adhesion of cold-sprayed splats », *Journal of thermal spray technology* 18, pp 331-342, 2009.
- [GUE10] S. Guetta « Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l'aluminium », Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris, 2010.
- [GUO09] X. Guo, G. Zhang, W. Li et al. « Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings », *Applied Surface Science* 255, pp 3822–3828, 2009.
- [GUO15] X. Guo, J. Chen, H. Yu et al. « A study on the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed metal matrix composites reinforced by particulate quasicrystal », *Surface & Coatings Technology* 268, pp 94–98, 2015.

- [HAN12] W. Han, X.M. Meng, J.B. Zhang, et al. « Elastic Modulus of 304 Stainless Steel Coating by Cold Gas Dynamic Spraying », *Journal of iron and steel research, International* 19, issue 3, pp 73-78, 2012.
- [HED11] Y. Hedberg, O. Karlsson, P Szakaloss et al. « Ultrafine 316 L stainless steel particles with frozen-in magnetic structures characterized by means of electron backscattered diffraction », *Materials Letters* 65, pp 2089-2092, 2011.
- [HIN98] J.A. Hines, K.S. Vecchio, S. Ahzi « A model for microstructure evolution in adiabatic shear bands », *Metallurgical and Materials Transactions A* 29 (1), pp 191-203, 1998.
- [HUA14] R. Huang, W. Ma, H. Fukanuma « Development of ultra-strong adhesive strength coatings using cold spray », *Surface & Coatings Technology* 258, pp 832-841, 2014.
- [HUA15] R. Huang, M. Sone, W. Ma et al. « The effects of heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed coatings », *Surface & Coatings Technology* 261, pp 278-288, 2015.
- [HUS08] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway et al. « Bonding mechanisms in cold spraying: the contributions of metallurgical and mechanical components », *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (3), pp 364-379, 2009.
- [ICH14] Y. Ichikawa, Y. Watanabe, I. Nonaka et al. « Micro-structure and micro-strength of cold sprayed copper deposition », 2nd European Cold Spray Symposium EUCOSS, Paris, 26 mai 2014.
- [ICH15] Y. Ichikawa et al. « Microstructure and micro-strength of cold sprayed copper deposition », European Cold Spray Symposium, 26 May 2015, France.
- [JEN05] T.C. Jen, L. Li, W. Cui et al. « Numerical investigations on cold gas dynamic spray process with nano- and microsize particles », *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48, pp 4384-4396, 2005.
- [KAI05] A.L. Kaiser « Caractérisations tribologiques d'un acier inoxydable  $\gamma$  sollicité en impacts-glissement dans un environnement sévère », Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, 2005.
- [KEA79] B.H. Kear, P.R. Holiday, A.R. Cox « On the microstructure of rapidly solidified IN-100 powders », *Metallurgical transactions A* 10A, pp 191-197, 1979.
- [KER07] G. Kermouche, A.L. Kaiser, P. Gilles et al. « Combined numerical and experimental approach of the impact-sliding wear of a stainless steel in a nuclear reactor », *Wear* 263, pp 1551-1555, 2007.
- [KIM15] K. Kim, W. Li, X. Guo « Detection of oxygen at the interface and its effect on strain, stress and temperature at the interface between cold sprayed aluminum and steel substrate », *Applied Surface Science* 357, pp 1720–1726, 2015.
- [KIN08] P.C. King, S. Zahiri, M. Jahedi « Focused ion beam micro-dissection of cold-sprayed particles », *Acta Materialia* 56 (19), pp 5617-5626, 2008.
- [KIN10] P.C. King, M. Jahedi « Relationship between particle size and deformation in the cold spray process », *Applied Surface Science* 256, pp 1735–1738, 2010.

- [KLA14] T. Klassen, F. Gärtner, H. Assadi et al. « Détermination of optimum cold spray parameters », North America Cold Spray Conference, Bromont, Canada, 2014.
- [KLI08] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, A. Sova et al. « Deposition of multicomponent coatings by Cold Spray », *Surface & Coatings Technology* 202, pp 5858-5862, 2008.
- [KLI12] S.V. Klinkov et V.F. Kosarev « Cold spraying activation using an abrasive admixture », *Journal of Thermal Spray Technology* 21(5), pp 1046-1053, 2012.
- [KOI10] H. Koivuluoto, P.Vuoristo « Effect of Powder Type and Composition on Structure and Mechanical Properties of Cu +Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Prepared by using Low-Pressure Cold Spray Process », *Journal of Thermal Spray Technology*, pp 1081-1092, 2010.
- [KOI10] H. Koivuluoto, M.Honkanen, P. Vuoristo « Cold-sprayed copper and tantalum coatings — Detailed FESEM and TEM analysis », *Surface & Coatings Technology* 204, pp 2353–2361, 2010.
- [KUR13] N. Kurgan « Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel », *Materials and Design* 52, pp 995-998, 2013.
- [KUR14] N. Kurgan « Effect of porosity and density on the mechanical and microstructural properties of sintered 316L stainless steel implant materials », *Materials and Design* 55, pp 235–241, 2014.
- [LAM10] S. Lamri « Etude des mécanismes d'endommagements des dépôts PVD sous impacts répétés », Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010.
- [LI05] C.J. Li, W.Y. Li, Y.Y. Wang et al « A theoretical model for prediction of deposition efficiency in cold spraying », *Thin Solid Films* 489, pp 79-85, 2005.
- [LI07-1] W.Y. Li, H. Liao, C.J. Li et al. « Numerical simulation of deformation behavior of Al particles impacting on Al substrate and effect of surface oxide films on interfacial bonding in cold spraying », *Applied Surface Science* 253, pp 5084–5091, 2007.
- [LI07-2] W.Y. Li, C. Zhang, X. Guo et al. « Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying », *Applied Surface Science* 254, pp 517–526, 2007.
- [LI07-3] W.Y. Li, H. Liao, G. Douchy, et al. « Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder », *Material & Design* 28, Issue 7, pp 2129–2137, 2007.
- [LI10] W.Y. Li, C.J. Li, H. Liao « Significant influence of particle surface oxidation on deposition efficiency, interface microstructure and adhesive strength of cold-sprayed copper coatings », *Applied Surface Science* 256 (16), pp 4953-4958, 2010.
- [LI11] C.J.Li, H.T. Wang, G.J. Yang, et al. « Characterization of High-Temperature Abrasive Wear of Cold-Sprayed FeAl Intermetallic Compound Coating », *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (1–2), pp 227-233, 2011.
- [LIM02] R.S. Lima, J. Karthikeyan, C.M. Kay et al. « Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC–Co coatings », *Thin Solid Films* 416, pp 129-135, 2002.

- [LU87] T.C. Lu « Structures superficielle des poudres de superalliages base nickel et mécanismes intervenant au cours de la densification », Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris, 1987.
- [MAR06] T. Marrocco, D.G. McCartney, P.H. Shipway et al. « Production of titanium deposits by cold-gas dynamic spray: numerical modeling and experimental characterization », *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2), pp 263-272, 2006.
- [MEL13] N.M. Melendez, V.V. Narulkar, G.A. Ficher et al. « Effect of reinforcing particles on the wear rate of low-pressure cold-sprayed WC-based MMC coatings », *Wear* 306, pp 185–195, 2013.
- [MEN11] X.M. Meng, J.B. Zhang, W. Han et al. « Influence of annealing treatment on the microstructure and mechanical performance of cold sprayed 304 stainless steel coating », *Applied Surface Science* 258, pp 700-704, 2011.
- [MES14] M. Messaadi « Dégradation des aciers frittés sous impact-glisement », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2014.
- [OLI92] W.C. Olivier, G.M. Pharr « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *Journal of Materials Research*, pp 1564-1583, 1992.
- [PAP07] A.N. Papyrin, S. Klinkov, A. Alkhimov, et al. « Cold Spray Technology », Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [PAS56] P. Pascal « Nouveau traité de chimie minérale », Paris, Masson, 1956.
- [PAT08] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan et al. « Standoff distance and bow shock phenomena in the cold spray process », *Surface & Coatings Technology* 202, pp 1443-1454. 2008.
- [PIT14] S. B. Pitchuka, B. Boesl, C. Zhang et al. « Dry sliding wear behavior of cold sprayed aluminum amorphous/nanocrystalline alloy coatings », *Surface & Coatings Technology* 238, pp 118–125, 2014.
- [PRU87] R. Prümmer « Explosivverdichtung Pulvriger Substanzen: Grundlagen », *Verfahren, Ergebnisse* Springer, Berlin, 1987.
- [RAM09] A. Ramalho, Ph. Kapsa, G. Bouvard et al. « Effect of temperatures up to 400 °C on the impact-sliding of valve-seat contacts », *Wear* 267, pp 777-780, 2009.
- [RIC08] P. Richer, A. Zúñiga, M. Yandouzi et al. « CoNiCrAlY microstructural changes induced during Cold Gas Dynamic Spraying », *Surface & Coatings Technology* 203, pp 364–371, 2008.
- [ROL10] G. Rolland « Elaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid (« cold spray ») - Application aux contacts électriques », Thèse de Doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris, 2010.
- [SAU97] E. Sauger « Contribution à l'étude de la Transformation Tribologique Superficielle en fretting », Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, 1997.
- [SAU00] E. Sauger, S. Fouvry, L. Ponsonnet, et al. « Tribologically transformed structure in fretting », *Wear* 245, pp 39-52, 2000.

- [SCH86] R.B. Schwarz et C.C. Koch « Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics », *Applied Physics Letters* 49 (3), pp 146-148, 1986.
- [SCH02] J.H. Schmitt et B. Thomas « Durcissement des aciers Mécanismes », *Techniques de l'ingénieur Méthodes de caractérisation et d'analyse des métaux et alliages*, T.I. Edition, 2002, M 4 340-3, base documentaire : TIB532DUO.
- [SCH06] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi et al. « Development of a generalized parameter window for cold spray deposition », *Acta Materialia* 54, pp 729-742, 2006.
- [SEK00] A.C. Sekkal « Etude des transformations tribologiques de surfaces ou "TTS" induites par impacts à énergie contrôlée », Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, 2000.
- [SEX94] M. Sexsmith and T. Troczynski « Peel Adhesion Test for Thermal Spray Coatings », *Journal of Thermal Spray Technology* 3 (4), pp 404-411, 1994.
- [SHO13] J.M. Shockley, H.W. Strauss, R.R. Chromik et al. « In situ tribometry of cold-sprayed Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings », *Surface & Coatings Technology* 215, pp 350–356, 2013.
- [SHO15] J.M. Shockley, S. Desvartes, P. Vo, et al. « The influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle morphology on the coating formation and dry sliding wear behavior of cold sprayed Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites », *Surface & Coatings Technology* 270, pp 324–333, 2015.
- [SHU11] Y. Shuo Yina, X.F. Wanga, W.Y. Li et al. "Effect of substrate hardness on the deformation behavior of subsequently incident particles in cold spraying", *Applied Surface Science*, pp 7560–7565, 2011.
- [SOV10] A. Sova, D. Pervushin, I. Smurov « Development of multimaterial coatings by cold spray and gas detonation spraying », *Surface & Coatings Technology* 205, pp 1108-1114, 2010.
- [SOV13] A. Sova, S. Grigoriev, A. Okunkova et al. « Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on aluminium surface with following laser post-treatment », *Surface & Coatings Technology* 235, pp 283–289, 2013.
- [SPE09] K. Spencer, D.M. Fabijanic, M.X. Zhang « The use of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys », *Surface & Coatings Technology* 204, pp 336–344, 2009.
- [SPE11] K. Spencer, M.X. Zhang « Optimisation of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions », *Surface & Coatings Technology* 205, pp 5135–5140, 2011.
- [SPE12] K. Spencer, D.M. Fabijanic, M.X. Zhang « The influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcement on the properties of stainless steel cold spray coatings », *Surface & Coatings Technology*, pp 3275 – 3282, 2012.
- [TRI15] K.I. Triantou, D.I. Pantelis, V. Guipont et al. « Microstructure and tribological behavior of copper and composite copper + alumina cold sprayed coatings for various alumina contents », *Wear* 336-337, pp 96–107, 2015.
- [VIL13] M. Villa, S. Dosta, J.M. Guilemany « Optimization of 316L stainless steel coatings on light alloys using Cold Gas Spray », *Surface & Coatings Technology* 235, pp 220–225, 2013.

- [VIL15] J. Villafuerte (ed.), « Modern Cold Spray », © Springer International Publishing Switzerland, 2015, DOI 10.1007/978-3-319-16772-5\_4.
- [WAN11] Q. Wang, N. Birbilis, M.X. Zhang « Interfacial structure between particles in an aluminum deposit produced by cold spray », *Materials Letters* 65, pp 1576–1578, 2011.
- [WU06] J. Wu, J. Yang, H. Fang et al. « The bond strength of Al–Si coating on mild steel by kinetic spraying deposition », *Applied Surface Science* 252, pp 7809–7814, 2006.
- [WON11] W. Wong, E. Irissou, J.G. Legoux et al. « Microstructural changes during heat treatment of cold sprayed pure titanium coatings », ITSC 2011, Hambourg, Allemagne, DVS 276, pp 1113-1119, Septembre 2011.
- [YIN11] S. Yin, X.F. Wang, W.Y. Li et al. « Effect of substrate hardness on the deformation behavior of subsequently incident particles in cold spraying », *Applied Surface Science* 257, pp 7560–7565, 2011.
- [YIN12] S. Yin, X. Wang, W. Li et al. « Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle », *Applied Surface Science* 259, pp 294– 300, 2012.
- [YIN15] S. Yin, Y. Xie, X. Suo et al. « Interfacial bonding features of Ni coating on Al substrate with different surface pretreatments in cold spray », *Materials Letters* 138, pp 143–147, 2015.
- [ZHA03] H.W. Zhang, Z.K. Hei, G. Liu et al. « Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment », *Acta Materialia* 51, pp 1871-1881, 2003.
- [ZOU09] Y. Zou, W. Qin, E. Irissou et al. « Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial region of cold-sprayed nickel coating : electron backscatter diffraction characterization », *Scripta Materialia* 61, pp 899–902, 2009.



## Publications scientifiques

---



## Publications scientifiques

### Publication avec comité de lecture

R. Maestracci, N. Fabrègue, M. Jeandin, G. Bouvard, M. Messaadi, P. Kapsa, A. Sova, I. Movchan, J.F. Coulon, J.M. Malhaire « Study of damage mechanisms in cold-sprayed 316L-matrix composite coatings using novel impact-sliding testing », advanced Materials Research 922, Trans Tech Publications, Switzerland, pp 452-462, 2014.

R. Maestracci, A. Sova, M. Jeandin, J.M. Malhaire, I. Movchan, Ph. Bertrand, I. Smurov « Deposition of composite coatings by cold spray using stainless steel 316L, copper and Tribaloy T-700 powder mixtures », Surface & Coatings Technology 287, pp 1-8, 2016.

M. Messadi, R. Maestracci, G. Bouvard, P. Kapsa, M. Jeandin « Wear behavior of steel composite made by cold spray and sintered », pour être soumis à publication dans Wear, 2016.

A. Sova, R. Maestracci, M. Jeandin, Ph. Bertrand, I. Smurov « Kinetics of composite coating formation process in cold spray : modeling and experimental validation », pour être soumis à publication dans Surface & Coatings Technology, 2016.

R. Maestracci, M.H. Berger, M. Jeandin, Y. Ichikawa, T. Myiazaki, K. Ogawa « TEM study of 316L matrix composite cold sprayed coating », pour être soumis à publication dans Journal of Thermal Spray Technology, 2016.

### Actes de congrès avec comité de lecture

R. Maestracci, N. Fabrègue, M. Jeandin, G. Bouvard, M. Messaadi, P. Kapsa, A. Sova, I. Movchan, J.F. Coulon, J.M. Malhaire « Study of damage mechanisms in cold-sprayed 316L-matrix composite coatings using novel impact-sliding testing », International conference on processing & manufacturing of advanced materials THERMEC'2013, Las-Vegas, December 2-6, 2013.

J.F. Coulon, R. Maestracci, M. Jeandin, I. Movchan, A Sova « Adhésion de revêtements épais composites à base 316L obtenus par projection dynamique à froid », Journées d'études sur l'adhésion (JADH'13), Aussois, Décembre 2013.





**Influence de la microstructure sur les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L réalisés par projection dynamique par gaz froid « cold spray »**

**Résumé :**

Le domaine automobile utilise des alliages légers d'aluminium dans la fabrication des pièces volumineuses du moteur thermique afin d'améliorer son rendement énergétique. Cependant, leurs propriétés sont insuffisantes pour pouvoir faire face aux contraintes thermomécaniques du moteur en service qui requièrent des matériaux à haute performance. Une solution innovante est l'application d'un revêtement par projection par gaz froid dite « cold spray » à base d'acier inoxydable AISI 316L aux dimensions et aux propriétés adaptées aux sollicitations locales. Ce procédé repose sur la projection à haute vitesse de particules de poudre sur un substrat, qui, déformées en « splats » à l'impact, adhèrent pour créer un revêtement. Cette étude a pour ambition de comprendre les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements cold spray composites à base de 316L. Pour cela, les étapes de l'élaboration des revêtements, les paramètres de projection et les poudres de l'étude sont détaillés. Des revêtements de 316L pur sont réalisés ainsi que des analyses microstructurales par microscopie optique, MEB, chimiques par EDX et cristallographiques par EBSD et DRX, afin d'étudier l'influence du procédé cold spray sur la poudre initiale. Les interfaces entre les splats, constituants majeurs dans la cohésion des revêtements, sont étudiées en détail au MET. Puis, des éléments d'addition moins durs de cuivre et plus durs d'alliage de nickel Tribaloy 700 (Ni700), sont incorporés dans les mélanges de poudres avec l'acier afin de créer des revêtements composites. La modification de la microstructure et de la qualité des interfaces par la création de matériaux composites est alors abordée. Enfin, ces matériaux sont éprouvés et comparés grâce à des essais quasi statiques de dureté et de traction, et dynamiques d'impact-glisement. Les résultats et les observations locales de la réponse de la microstructure à ces sollicitations macroscopiques permettront d'envisager les mécanismes d'endommagement de ces revêtements cold spray.

**Mots Clés :**

Cold Spray, acier inoxydable AISI 316L, composite, microstructure, impact-glisement, mécanismes d'endommagement.

**Microstructure influence on thermomechanical damage mechanisms in cold-sprayed 316L-matrix-composite coatings**

**Abstract :**

Aluminum alloys are commonly used in the automotive industry for lightening and power gain of thermal engines. However, thermomechanical properties are not often high enough to undergo in-service stresses in the engine. High performance materials are needed. A novel approach to reach these high performances is to develop specific coatings using the cold spray route. This thermal spray process is based on the plastic deformation of sprayed powders at a supersonic velocity onto a substrate resulting in so called « splats » and stick to the surface. In this thesis, thermomechanical damage of cold-sprayed 316L-matrix composite coatings are studied. Prior to the study of composites, the elaboration steps of 316L in the cold spray coatings are established. Powder and coatings are studied to determine the influence of the cold spray process. Microstructural analyse involved optical microscopy, SEM, chemical analysis EDX and image analysis. Cristallographic analyse were performed by EBSD and DRX. Interfaces between splats are specifically studied by TEM. These consist of a crucial actor in the cohesion of coatings. Then, softer powder of Cu and harder powder of Ni700 are mixed with 316L and cold sprayed to build composite coatings. Their influence on the microstructure through the creation of new interfaces is observed. Last but not least, mechanical properties of the different coatings are compared. Hardness and tensile tests are used for quasi-static loading characterization whereas impact-sliding tests are used for dynamic loading characterization. Results and the local observation of the microstructural response to these macroscopic loadings give an insight into major damage mechanisms of cold sprayed composite coatings.

**Keywords :**

Cold Spray, 316L stainless steel, composite, microstructure, impact-sliding test, damage mechanisms.