



Etude expérimentale et numérique de la conductivité de revêtements composites métal-polymère déposés par projection dynamique par gaz froid sur substrat composite à matrice organique

Vincent Bortolussi

► To cite this version:

Vincent Bortolussi. Etude expérimentale et numérique de la conductivité de revêtements composites métal-polymère déposés par projection dynamique par gaz froid sur substrat composite à matrice organique. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM075 . tel-01712448

HAL Id: tel-01712448

<https://pastel.hal.science/tel-01712448>

Submitted on 19 Feb 2018

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.

THÈSE DE DOCTORAT

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

Préparée à MINES ParisTech

Étude expérimentale et numérique de la conductivité de revêtements composites métal-polymère déposés par projection dynamique par gaz froid sur substrat composite à matrice organique

École doctorale n°432

SCIENCES ET MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR

Spécialité SCIENCE DES MATÉRIAUX

COMPOSITION DU JURY :

Armelle Vardelle, Professeur
ENSIL, Présidente

Thierry Fournel, Professeur
Université de Saint-Étienne, Rapporteur

Bertrand Jodoin, Professeur
Université d'Ottawa, Rapporteur

Sophie Costil, Maître de conférences HDR
UTBM, Examineur

Gilles Surdon, Docteur
Dassault Aviation, Examineur

François Willot, Chargé de recherche
MINES ParisTech, Examineur

Michel Jeandin, Directeur de recherche
MINES ParisTech, Examineur

Soutenue par **Vincent BORTOLUSSI**
le 09 12 2016

Dirigée par **Michel JEANDIN**



Remerciements

Durant ces trois ans et quelques de thèse, j'ai rencontré un grand nombre de personnes toutes plus sympathiques les unes que les autres. Si je garde un aussi bon souvenir de ces années et de ces travaux c'est car ils se sont déroulés on ne peut mieux. Cette absence de mauvaises surprises ou de tourments est particulièrement due à l'aide et au soutien apportés par toutes ces personnes ainsi qu'aux collaborations qui en ont découlées.

Je tiens tout d'abord à remercier Fabrice Orphelin, professeur de classe prépa, qui, malgré ma piètre compréhension de la physique, m'a fait aimer les sciences. Je remercie aussi Jean-Claude Birolo, professeur de SI et mes professeurs de MINES Albi, notamment Philippe Lours et Luc Penazzi, qui ont su susciter mon intérêt pour la science des matériaux.

Je remercie évidemment Michel Jeandin, un directeur de thèse toujours prévenant, qui a toujours su, grâce à ses conseils et à sa vision des choses, me redonner confiance, m'aider à avancer et à faire les bons choix. Ces travaux ont débuté quand il a accepté de me rencontrer pour une candidature de stage en décembre 2012 à MINES ParisTech. C'est ce même mois et au même endroit que 4 ans plus tard tout se termine, et cela grâce à lui.

Cette thèse s'inscrit dans le projet FUI C.O.MET dont je souhaite remercier les partenaires. Un grand merci aux industriels : Kevin Roche et Gilles Surdon de Dassault Aviation, Laetitia Kirschner de Airbus Group Innovation et Pauline Olliaro de Airbus Defense and Space pour m'avoir fait confiance et m'avoir soutenu dans les orientations et les choix pris au cours de ces travaux. Je les remercie aussi pour avoir laissé une grande marge de manoeuvre au cours de cette thèse quant aux sujets étudiés et avoir toujours fait en sorte que nous ne manquions de rien pour avancer. Je remercie aussi les autres partenaires : Alexandre Brouze et Sébastien Roussel de Pegastech, Daniel Bernard de TCPP, Christophe Verdy et Hanlin Liao du LERMPS pour leur enthousiasme, leurs idées et leur sympathie, qui nous ont tous permis d'avancer dans les meilleures conditions possibles. Je remercie enfin les financeurs et les pôles participant au projet, sans qui cette thèse n'aurait pas vu le jour.

Je tiens énormément à remercier la formidable équipe du Centre de Morphologie Mathématique : Matthieu Faessel, Bruno Figliuzzi et François Willot pour avoir accepté de collaborer avec moi sur ces travaux. Sans eux, il manquerait un chapitre à ce manuscrit, je n'aurais jamais analysé aucune image et je n'aurais pas découvert la morpho' math'. Leur extraordinaire inventivité et persévérance, notamment de la part de Bruno, ont conduit à de superbes résultats. Je ne les remercierais jamais assez d'avoir rejoint cette thèse, d'avoir donné tout ce temps et de m'avoir tant appris. Mais je retiens surtout leur sympathie et leur enthousiasme sans faille.

Je remercie du fond du coeur tous les habitants de celui qui a été ma seconde maison, bien que je n'y ai pas dormi, le Centre des Matériaux. Je tiens à remercier tout d'abord les membres passés et présents de notre chère équipe : François, qui a, entre autre, réalisé un énorme travail de relecture, Nicole et Antoine. Là encore je me souviendrai de leur enthousiasme, leur humour et leur disponibilité, qui rendaient le travail toujours agréable. Leur créativité et leurs compétences

en tout genre, y compris en « soufflage de verre », ont toujours été d'une grande aide. Heureusement, je ne me suis pas contenté de ne travailler avec qu'eux. Je tiens donc à remercier tous les gens qui ont pris le temps de m'aider, de répondre à mes questions ou de m'accorder du temps, mais aussi de prendre une pause, passer dire bonjour ou rigoler dans les couloirs. Merci donc à Jean-Christophe, Anthony, Lynh-Thy, Gérard, Karine, Julie, Maria, Catherine, Greg, Michaël, Franck et Franck, Olivier, Saro, Zak, Cécile, Cédric, Odile, Lucien, Marie-Hélène, Christophe Colin, René, Christophe Meurin, Jean-Pierre, Georges, Frederic, Daniel, Djamel, Samuel, David, Matthieu, Henry, Sabine, Jacques Renard, Vladimir, Jean-Do, Vincent Guipont, Vincent Mauriel, Jacques Besson et Jérôme Crépin. Je remercie aussi Véronique et Konaly, sans qui j'aurais été perdu au début, puis je n'aurais pas soutenu !

Merci à tous ceux avec qui j'ai clairement passé le plus de temps, plus pour rigoler que travailler (bien qu'ils m'aient tous beaucoup appris dans des domaines divers), le noyau dur : Hélène, Fabien, Pierre-Alexis et Florent, François, Quentin, Juan, Nico, Thibault, Clémentine, Clément, Hayat, Hiba et Hiba, Lucie, Alexandre, Dmitri, Margaux, Manon, Yang, Selim, Géraldine, et enfin la grande équipe de peinture : PE et Julien.

Je remercie les anciens qui m'ont accueilli et transmis leurs astuces et savoir ancestral, ainsi que mes collègues du C119, clairement le meilleur bureau et le moins insonorisé : Delphine et les zhuzhu pet, Pierre, Frederic, Francesco, Karim, Claire, Daniel, Toinou, Doudou, Judith, Laure-Line, Quentin, Damien, Caroline (libérée, délivrée), Manu, Manue, Adrien, Geoffrey, Kevin, Raphaël et la bonne nourriture (à dire avec l'accent du sud).

Enfin je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé au cours de ces années, mais surtout dont la présence a été l'occasion pour moi de penser à autre chose qu'à la thèse. Tout d'abord mes amis, dont mes confères docteurs lancés dans cette grande aventure. Les Klebaren (qui sont assez extrêmes) : Damien, Olivier, Théo, Matthieu, Adrien, Léonard, Robin, Rémi et Rémi, les trois mousquetaires : Santhiah, Tugba et Delphine, Lauriane et Guillaume, Irène et Aurélien.

Je remercie aussi la team BDM : Fanny, Sylvie, Camille, Marion, Assa, Tévy, Max et Ruben. Merci aussi à Jonathan le Stratège, Celestine, Camille, Alexandre l'Astartes, Victor, Fabien, Yvonne, les aventuriers bras cassés : Joseph, Etienne et Alberic. Enfin merci à mes parents et grand-parents de m'avoir soutenu, aidé et corrigé. Et enfin merci à Méloé, pour tout.

Table des matières

Liste des abréviations	9
Introduction	11
1 Éléments bibliographiques	15
1.1 Introduction	15
1.2 Cold spray	16
1.2.1 Principe du procédé	16
1.2.2 Influence des paramètres de projection sur la réalisation des dépôts	17
1.2.3 Projection de mélanges de poudres et de polymère	18
1.3 Métallisation de composites à matrice organique par projection thermique	20
1.4 Simulation numérique de la construction d'un dépôt	24
1.4.1 Adhésion des particules	24
1.4.2 Modèles d'impact	25
1.4.3 Modèles d'empilement	25
1.5 Modélisation du comportement mécanique des polymères	27
1.5.1 Éléments de la mécanique des polymères	28
1.5.1.1 Physico-chimie	28
1.5.1.2 Température de transition vitreuse	28
1.5.1.3 Superposition temps-température	29
1.5.1.4 Viscoélasticité et hyperélasticité	29
1.5.1.5 Plasticité	30
1.5.2 Un polymère thermoplastique semi-cristallin : le PEEK	30
1.5.2.1 Barres de compression de Split-Hopkinson	31
1.5.2.1.1 Principe des barres	31
1.5.2.2 Comportement du PEEK sous sollicitation dynamique	33
1.5.2.3 Modélisation du comportement du PEEK sous sollicitation dy- namique	34
1.6 Étude de la microstructure et des propriétés électriques des dépôts	37
1.6.1 Brève introduction à la morphologie mathématique	37
1.6.2 Caractérisation des ensembles aléatoires	37
1.6.3 Modélisation des ensembles aléatoires	39
1.6.4 Conductivité des dépôts	39
1.6.4.1 Méthodes de mesure expérimentales	39
1.6.4.2 Conductivité effective des matériaux hétérogènes	42
1.6.4.3 Conductivité électrique des matériaux composites à matrice po- lymère et dispersion de particules métalliques	42
2 Matériaux et procédés	45
2.1 Introduction	45
2.2 Poudres	45

2.2.1	Poudres de cuivre	45
2.2.1.1	Poudres de cuivre sphériques	45
2.2.1.2	Poudre de cuivre irrégulier	47
2.2.1.3	Oxydation des poudres	49
2.2.2	Poudre de bronze	49
2.2.2.1	Bronze sphérique	49
2.2.2.2	Bronze irrégulier	51
2.2.3	Poudre de PEEK	51
2.2.4	Mélanges de poudres	53
2.3	Substrats	54
2.3.1	Substrats composites à matrice organique renforcée de fibres de carbone	54
2.3.2	Substrats de PEEK 450G	55
2.4	Projection cold spray	56
2.4.1	Dispositif de projection	56
2.4.2	Types de dépôts	56
2.4.2.1	Surfaçage	56
2.4.2.2	Splats	57
2.4.3	Caractérisation en cours projection	57
2.4.3.1	Mesure des vitesses des particules	57
2.4.3.2	Mesure de la température du substrat	59
2.5	Mesures électriques	60
2.6	Préparation et observation des échantillons	62
2.6.1	Préparation des échantillons observés en coupe	62
2.6.2	Microscopie électronique à balayage	62
2.6.3	Microscopie optique	62
2.6.4	Profilométrie	63
2.7	Caractérisation du PEEK 450G	63
2.7.1	Mesures physiques	63
2.7.2	Caractérisation thermomécanique	63
2.7.2.1	Barres d'Hopkinson de compression	63
2.7.2.2	Essais de compression quasi statique	63
3	Élaboration de dépôts composites métal-polymère par projection cold spray sur substrats composites à matrice organique	65
3.1	Introduction	65
3.2	Mise au point de la projection de dépôts composites métal-polymère	66
3.2.1	Introduction	66
3.2.2	Paramètres cold spray	66
3.2.2.1	Pression et température du gaz	66
3.2.2.2	Débit surfacique de particules	66
3.2.3	Élaboration de dépôts homogènes	67
3.2.4	Microstructure des dépôts	67
3.2.5	Comportement du mélange de poudre métal-polymère en projection cold spray	69
3.2.6	Caractéristiques des dépôts influant sur leur conductivité électrique	70
3.3	Influence des poudres et des paramètres de projection sur l'homogénéité des dépôts	71
3.3.1	Introduction	71
3.3.2	Influence de la température et de la pression du gaz	71
3.3.2.1	Influence de la forme et de la taille des particules	72
3.3.3	Influence du débit surfacique de particules	73
3.3.3.1	Influence de la forme et de la taille des particules	75
3.3.4	Influence de la teneur en cuivre	76

3.3.4.1	Influence de la forme et de la taille des particules	78
3.3.5	Influence de l'oxydation des poudres de cuivre	78
3.4	Optimisation des mélanges de poudre et des paramètres de projection optimaux .	79
3.4.1	Introduction	79
3.4.2	Synthèse des résultats	80
3.4.3	Paramètres optimaux d'élaboration des dépôts composites	81
3.5	Étude de la microstructure des dépôts composites	81
3.5.1	Introduction	81
3.5.2	Description qualitative de la microstructure des dépôts	81
3.5.3	Teneur finale en cuivre dans les dépôts	83
3.6	Modèle phénoménologique de construction du dépôt	85
3.6.1	Introduction	85
3.6.2	Impact des particules de cuivre et de PEEK	85
3.6.3	Ancrage des particules de cuivre sur le substrat	85
3.6.4	Ancrage des particules de cuivre dans le dépôt	88
3.7	Conclusion	88
4	Étude de la formation du dépôt : déformation du PEEK sous l'impact d'une particule de cuivre	89
4.1	Introduction	89
4.2	Étude expérimentale de l'impact	90
4.2.1	Impact d'une particule de cuivre	90
4.2.1.1	Projection de splats	90
4.2.1.2	Morphologie d'impact	91
4.2.2	Conditions d'impact	92
4.2.2.1	Vitesses des particules	92
4.2.2.2	Température du substrat	93
4.3	Etude numérique de l'impact	99
4.3.1	Simulation de la projection d'une particule de cuivre	99
4.3.2	Modélisation et simulation de l'impact d'une particule de cuivre	100
4.3.2.1	Modèle numérique	100
4.3.2.1.1	Particule de cuivre	100
4.3.2.1.2	Interaction particule-substrat	101
4.3.2.1.3	Substrat en PEEK	102
4.3.3	Comportement mécanique du PEEK en compression dynamique	103
4.3.3.1	Propriétés physiques du PEEK 450G	103
4.3.3.2	Comportement mécanique en grandes déformations en quasi sta- tique	104
4.3.3.3	Comportement mécanique en grandes déformations et à haute vitesse de déformation	105
4.3.3.4	Sélection et calibration du modèle de Johnson-Cook	107
4.3.3.4.1	Élasticité	107
4.3.3.4.2	Viscoplasticité	108
4.3.3.4.3	Thermomécanique	109
4.3.4	Simulation d'impact d'une particule de cuivre sur substrat en PEEK . . .	110
4.4	Comparaison entre impacts expérimentaux et simulés	110
4.4.1	Comparaison des profondeurs de pénétration	110
4.4.2	Comparaison des morphologies de déformation du PEEK	111
4.5	Discussion du choix de la modélisation du comportement du PEEK	113
4.6	Conclusion	115

5	Microstructure et conductivité électrique	117
5.1	Introduction	117
5.2	Caractéristiques de la phase métallique	118
5.3	Modélisation de la microstructure	121
5.3.1	Introduction	121
5.3.2	Critères morphologiques	121
5.3.2.1	Introduction	121
5.3.2.2	Covariance	121
5.3.2.3	Granulométrie cumulée	123
5.3.2.4	Distances interparticulaires	123
5.3.2.5	Autres critères	123
5.3.3	Modèle morphologique stochastique à deux échelles	124
5.3.3.1	Introduction	124
5.3.3.2	Première échelle : agrégats de particules	125
5.3.3.3	Deuxième échelle : interstices de PEEK	126
5.4	Simulation en trois dimensions de la microstructure	128
5.4.1	Introduction	128
5.4.2	Mise en oeuvre numérique	128
5.4.2.1	Première échelle : Modèle booléen	129
5.4.2.2	Deuxième échelle : pavage de Johnson-Mehl	129
5.4.2.3	Temps de calcul	131
5.4.3	Comparaison des critères morphologiques des microstructures expérimentales et simulées	131
5.4.3.1	Optimisation des paramètres du modèle	131
5.4.3.2	Caractéristiques morphologiques des microstructures simulées	133
5.4.4	Conclusion sur le modèle morphologique	136
5.5	Mesures expérimentales de la conductivité électrique des dépôts	137
5.5.1	Introduction	137
5.5.2	Analyse préliminaire de la conductivité électrique	137
5.5.3	Élaboration d'échantillons représentatifs	138
5.5.4	Influence des caractéristiques des dépôts sur la conductivité électrique	139
5.5.4.1	Influence des caractéristiques des poudres	140
5.5.4.2	Influence de la méthode de mesure	141
5.5.4.3	Influence de la méthode de projection	141
5.5.4.4	Influence de l'épaisseur des dépôts	143
5.5.4.5	Influence de l'intensité du courant	144
5.5.4.6	Comparaison avec des dépôts cold spray de cuivre	144
5.6	Conclusion et perspectives	146
6	Applications industrielles	149
6.1	Introduction	149
6.2	Projet industriel	149
6.2.1	Introduction	149
6.2.2	Cahier des charges	150
6.2.2.1	Introduction	150
6.2.2.2	Spécifications de poids, d'épaisseur et de conductivité	150
6.2.3	Substrats à revêtir	151
6.2.3.1	Substrats à matrice thermoplastique renforcée par des fibres de carbone	151
6.2.3.2	Substrats à matrice thermodurcissable renforcée par des fibres de carbone	151

6.2.3.3	Substrats à matrice thermodurcissable renforcée par des fibres de Kevlar	153
6.3	Revêtements cold spray sur substrats à matrice thermoplastique	154
6.3.1	Introduction	154
6.3.2	Dépôts de mélanges cuivre-PEEK	154
6.3.2.1	Introduction	154
6.3.2.2	Poids des dépôts	154
6.3.2.3	Conductivité électrique	155
6.3.3	Dépôts de cuivre	156
6.3.3.1	Introduction	156
6.3.3.2	Poids des dépôts	156
6.3.3.3	Conductivité électrique	157
6.4	Revêtements cold spray sur substrats à matrice thermodurcissable	159
6.4.1	Projection de cuivre et de mélanges	159
6.4.2	Interprétation et solution	159
6.5	Conclusion	160
Conclusion et perspectives		161
6.6	Conclusion	161
6.7	Perspectives	163
Références bibliographiques		167
Publications		175
Annexes		177
A Analyse et traitement d'images		179

Liste des abréviations

DMA	Dynamic Mechanical Analysis, analyse mécanique dynamique, désigne une méthode d'essais et, par extension, l'appareil associé
FFT	Fast Fourier Transform en anglais, transformée de Fourier rapide
HEL	Hugoniot Elastic Limit en anglais, limite d'élasticité d'Hugoniot
LMS	Laboratoire de Mécanique du Solide de l'École Polytechnique
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MO	Microscope Optique
PE	Polyéthylène
PEEK	PolyEtherEtherKetone en anglais, polyétheréthercétone, un polymère thermoplastique semi-cristallin
UHMWPE	Ultra high molecular weight polyethylene en anglais, polyéthylène de masse molaire très élevée

Introduction générale

La part donnée aux matériaux à matrice polymère renforcée de fibres de carbone, dits matériaux composites, est de plus en plus grande dans les avions. S'ils sont plus légers que les alliages d'aluminium, la nature organique des matrices en fait de très bons isolants électriques. Ce qui les rend vulnérables à la foudre. De plus, ils se révèlent incapables d'évacuer les charges électrostatiques. Ces faiblesses nécessitent l'ajout d'une couche conductrice à leur surface.

De nombreux procédés sont disponibles pour le dépôt de revêtements métalliques avec une conductivité électrique élevée mais peu sont réellement compatibles avec l'emploi de matériaux composites comme substrats. La nature non métallique et parfois sensible aux milieux aqueux des composites rend l'utilisation de procédés électrochimiques compliquée. La solution se trouverait plutôt dans le domaine de la projection thermique. Les procédés de ce domaine ont tous le même principe : les particules du matériau formant le revêtement sont fondues puis projetées sur le substrat à revêtir. À l'impact, les particules refroidissent et se solidifient, formant un dépôt. L'adhérence du dépôt dépend fortement de la nature des matériaux et de l'état de surface du substrat. Cependant, l'utilisation de particules fondues, donc chaudes, s'accorde peu avec les polymères thermosensibles formant la matrice des substrats composites. Il faut donc privilégier un procédé impliquant des températures de gaz et de particules réduites.

Le cold spray apparaît comme le meilleur choix. Contrairement aux autres procédés de projection thermique, les particules projetées ne sont pas fondues. Le matériau formant le revêtement est injecté sous forme de poudre dans un gaz chaud sous pression. Le flux de gaz est accéléré à des vitesses supersoniques à l'aide d'un convergent-divergent, projetant ainsi les particules à haute vitesse sur le substrat. À l'impact, du fait de leur vitesse, les particules et le substrat se déforment plastiquement. Les particules forment alors un dépôt relativement dense, et leur déformation, ainsi que celle du substrat permettent d'obtenir un ancrage mécanique, voire métallurgique du dépôt. Cependant, ce phénomène soulève une question : comment faire adhérer un dépôt formé de particules métalliques impactant un substrat composite à plus de $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$? En effet, dans les conditions de projection classiques, les fibres de carbone et le polymère ne peuvent soutenir l'impact à grande vitesse de milliers de particules. Les fibres, fragiles, vont se briser et la matrice polymère s'éroder.

Une solution innovante est de faire appel à des dépôts composites formés de mélanges de poudres. En ajoutant aux poudres métalliques des particules de polymère ductiles, on table sur le fait que ces dernières pourraient protéger les fibres de carbone et favoriser l'adhérence du dépôt à la matrice polymère du substrat. Si l'on est capable de construire un tel dépôt en surface du substrat, la question est alors : quelle microstructure doit présenter le dépôt composite pour être électriquement conducteur ? En effet, là encore, les polymères sont des isolants électriques. Les travaux présentés ici portent sur l'étude expérimentale et numérique de la conductivité de revêtements composites métal-polymère déposés par projection dynamique par gaz froid « cold spray » sur substrat composite à matrice organique.

Cette étude se veut originale sous plusieurs aspects. Premièrement, elle permet d'ouvrir un

nouveau champ d'application pour le cold spray. En effet, ce procédé relativement nouveau fait actuellement l'objet de nombreuses études novatrices, dont le revêtement de substrats à matrice organique renforcée de fibres de carbone fait partie. Deuxièmement, la projection cold spray de mélange de poudres, particulièrement avec du polymère, est une méthode originale et peu exploitée avec ce procédé. Là encore, on cherche à allier les propriétés de plusieurs matériaux plutôt que de trouver un compromis. Troisièmement, le caractère dynamique et chaud du procédé (malgré son nom) complique fortement l'extraction de données expérimentales en cours de projection : température et état des particules, déformation à l'impact. La compréhension de ces phénomènes nécessite donc de faire appel à des méthodes de simulation numérique. Ces méthodes peuvent aussi être utilisées pour la prédiction des propriétés physiques de microstructures complexes telles que celles obtenues en cold spray, évitant alors la réalisation de nombreux échantillons.

Pour répondre à l'étude de la microstructure des dépôts conducteurs, deux points ont été abordés. Tout d'abord, la fabrication des dépôts. En effet, la projection de dépôts conducteurs nécessite de connaître l'influence des différents paramètres cold spray sur les caractéristiques des dépôts. Il s'agit d'étudier l'influence de la morphologie et des caractéristiques des poudres, de la température et de la pression de projection pour identifier les paramètres optimaux. La connaissance et la compréhension des phénomènes conduisant à la construction de ces dépôts aurait été primordiale dans ce processus d'optimisation. Cependant, la construction des dépôts et les phénomènes conduisant à leur microstructure ne peuvent précisément être observés expérimentalement. Aussi une approche numérique de la formation du dépôt a été privilégiée : la simulation d'empilement. Cette méthode peut permettre de simuler de façon réaliste la construction des dépôts et leur microstructure. Cependant, l'obtention de tels résultats nécessite tout d'abord la capacité à reproduire fidèlement la déformation des matériaux en cold spray : les poudres et le substrat. Or, la relativement faible utilisation de matériaux polymères en cold spray rend cette étude plus complexe faute de documentation et d'antériorité. Les travaux sur la simulation d'empilement ne traitent donc que de la sélection d'un modèle mécanique de déformation du polymère en cold spray. L'ensemble de ces axes de recherche renforce la compréhension de la construction des dépôts cold spray et son influence sur la microstructure finale des dépôts. Ensuite, l'influence de la microstructure des dépôts fabriqués sur leur conductivité électrique a été étudiée. Là encore, une double approche expérimentale-numérique a été adoptée pour étudier le comportement macroscopique et microscopique de ces matériaux multiphasés. La morphologie mathématique a été mise à contribution pour lier la morphologie de la microstructure aux propriétés physiques. Les propriétés évaluées expérimentalement sont mises en regard des analyses morphologiques.

Pour mener à bien les travaux préalablement décrits, la thèse a été structurée selon le plan qui suit. Le premier chapitre présente une étude bibliographique portant sur les grands axes de recherches traités ici. Le deuxième chapitre traite, lui, des matériaux, des méthodes et les procédés employés pour mener à bien ces travaux.

Les chapitres présentant les résultats de ces travaux de thèse se regroupent ensuite selon deux grands axes d'étude : la fabrication des dépôts et la détermination de leur propriétés.

Le troisième chapitre traite de la projection cold spray des mélanges métal-polymère sur les substrats composites. Différentes poudres ont été mélangées, avec plusieurs morphologies et dans différentes proportions. Des critères quantitatifs ont permis de juger de l'influence de la morphologie de ces poudres, de la teneur en métal et des paramètres de projection sur la formation du dépôt et sa microstructure. A l'aide de ces critères, un mélange de poudre optimal a été déterminé ainsi qu'un modèle phénoménologique de la construction du dépôt.

La construction du dépôt est étudiée plus en détail dans le chapitre quatre. Afin de permettre la réalisation d'une simulation d'empilement des particules cold spray composites métal-polymère, le comportement du polymère en projection est étudié expérimentalement et numériquement. Expérimentalement, le PEEK a été caractérisé en compression dans le cas de grandes vitesses de déformation. Ces données couplées avec des caractérisations en cours de projection cold spray sont venues alimenter un modèle numérique d'impact de particules métalliques sur du polymère. Un modèle de comportement mécanique du polymère est sélectionné, puis les résultats des simulations d'impact sont discutés et comparés aux expériences.

Dans le chapitre cinq, les dépôts optimaux obtenus dans le chapitre trois servent de base à l'analyse de la microstructure des dépôts composites et à l'établissement de relations avec leur conductivité. Ces dépôts optimaux doivent permettre d'extraire des critères définissant la morphologie de la microstructure à partir d'observations microscopiques. De ces critères, une modélisation 3D de la microstructure a été proposée, permettant ainsi d'identifier les aspects microscopiques de la microstructure influençant la conductivité électrique macroscopique du dépôt. Des mesures expérimentales ont été réalisées sur les dépôts cold spray optimaux, reliant ainsi la morphologie de la microstructure à la conductivité électrique.

Un sixième chapitre présente les applications industrielles liées à ces travaux. Différents substrats composites sont revêtus par cold spray avec pour objectif d'obtenir la conductivité électrique la plus élevée avec le dépôt le plus léger.

Enfin une conclusion synthétise les avancées réalisées au cours de ces travaux ainsi que les questions laissées en suspens. Plusieurs perspectives sont proposées quant aux axes d'études à développer et à approfondir.

Chapitre 1

Éléments bibliographiques

Sommaire

1.1	Introduction	15
1.2	Cold spray	16
1.3	Métallisation de composites à matrice organique par projection thermique	20
1.4	Simulation numérique de la construction d'un dépôt	24
1.5	Modélisation du comportement mécanique des polymères	27
1.6	Étude de la microstructure et des propriétés électriques des dépôts	37

1.1 Introduction

Ce chapitre présente les éléments bibliographiques et théoriques sur la base desquels ces travaux ont été menés. Les analyses présentées dans les chapitres suivants sont fondées sur les outils théoriques et les données expérimentales présentés ici.

Dans un premier temps, le fonctionnement du procédé cold spray est expliqué ainsi que les paramètres principaux qui s'y rapportent. Les liens entre ces paramètres et les caractéristiques des dépôts projetés sont mis en lumière. Les mécanismes et les phénomènes relatifs à la formation des dépôts cold spray sont présentés.

Dans un deuxième temps, on s'est intéressé à l'état de l'art des revêtements métalliques projetés sur des substrats composites à matrice organique, avec un accent mis sur le procédé cold spray. L'influence de la structure du substrat et des poudres utilisées sur l'élaboration des dépôts est étudiée à l'aide d'une synthèse de publications traitant de ce sujet.

Dans un troisième temps, un état de l'art est réalisé sur le thème de la modélisation de la construction des dépôts cold spray. Il traite premièrement des mécanismes de déformations et d'adhésion permettant la formation des dépôts. Ces mécanismes sont étudiés par l'intermédiaire de simulations numériques. Ensuite, des modèles permettant de simuler la construction complète de dépôts sont présentés.

Une quatrième partie traite du comportement des polymères dans les conditions de projection cold spray : haute vitesse de déformation et température élevée. Afin de modéliser le comportement d'un polymère en particulier, le PEEK, la mécanique des polymères est rapidement introduite. Elle est suivie par une présentation de modèles aptes à représenter le comportement du PEEK dans les conditions du cold spray.

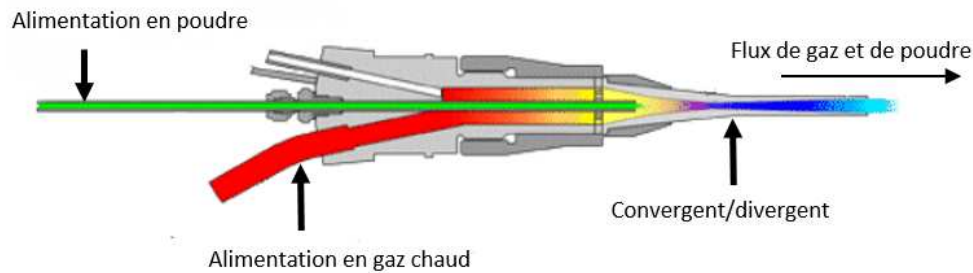


FIGURE 1.1 – Schéma du pistolet du cold spray

Enfin une cinquième partie introduit les moyens expérimentaux et théoriques de caractérisation des matériaux hétérogènes multiphasés. Dans le cas de l'étude de leur microstructure, ces moyens sont issus de la morphologie mathématique. Les outils associés à cette théorie et utilisés dans ces travaux sont rapidement introduits. Pour l'étude de la conductivité électrique des matériaux hétérogènes, on fait appel à des modèles d'homogénéisation permettant de remonter aux propriétés effectives du matériau. Des méthodes de mesures expérimentales de la conductivité macroscopique sont aussi présentées.

1.2 Procédé cold spray

La projection dynamique par gaz froid, dite « cold spray », appartient à la famille des procédés de projection thermique. Le principe du procédé a été découvert fortuitement en Russie au milieu des années 1980 lors d'essais en soufflerie de flux supersoniques à l'Institut de Mécanique Théorique et Appliquée de l'Académie des Sciences de Novosibirsk par l'équipe du Dr. Anatolii Papyrin [Pap06]. Le potentiel de ce procédé a rapidement été compris par le monde de l'industrie et de la recherche appliquée. Néanmoins, si les possibilités qu'il offre sont nombreuses, beaucoup restent encore à découvrir et à étudier.

1.2.1 Principe du procédé

Le procédé cold spray permet l'obtention de dépôts homogènes, solides, épais et denses en surface de substrats à revêtir. Les matériaux revêtus et projetés peuvent être de plusieurs natures : métalliques, polymères, céramiques. Le principe du cold spray réside dans la projection à haute vitesse de particules de poudre qui, en entrant en collision avec le substrat, vont se déformer plastiquement. Un flux de gaz sous pression (de 0,1 à 5 MPa) est chauffé (de 25 à 1000 °C) puis injecté dans une tuyère de type de Laval (convergent-divergent) (figure 1.1). Dans cette tuyère, ici appelée buse, le gaz est accéléré jusqu'à atteindre des vitesses supersoniques. La poudre est injectée dans le flux de gaz en amont ou en aval de la buse. Le flux de gaz emmène les particules de poudre à haute vitesse jusqu'au substrat. Si leur énergie cinétique est suffisante, les particules, ainsi que le substrat, vont se déformer à l'impact. Sous la déformation, les particules vont adhérer au substrat par l'intermédiaire de liaisons mécaniques, et en fonction de leur nature, par liaisons chimiques ou métallurgiques. Les particules suivantes vont s'empiler sur les couches précédentes, formant ainsi un dépôt plus ou moins épais. Une attaque chimique permet de révéler la microstructure du dépôt et de distinguer les particules déformées (figure 1.2).

Bien que dans la même famille, le cold spray se distingue des autres procédés de projection thermiques par le fait que les particules projetées restent à l'état solide, d'où son nom. La formation des dépôts est principalement fondée sur l'énergie cinétique transférée aux particules et non sur leur fusion puis solidification. L'absence de fusion permet l'élaboration de dépôts métalliques relativement denses et vierges d'oxydes. Les impacts successifs de particules viennent densifier le dépôt. Malgré un principe de construction commun, les caractéristiques des dépôts

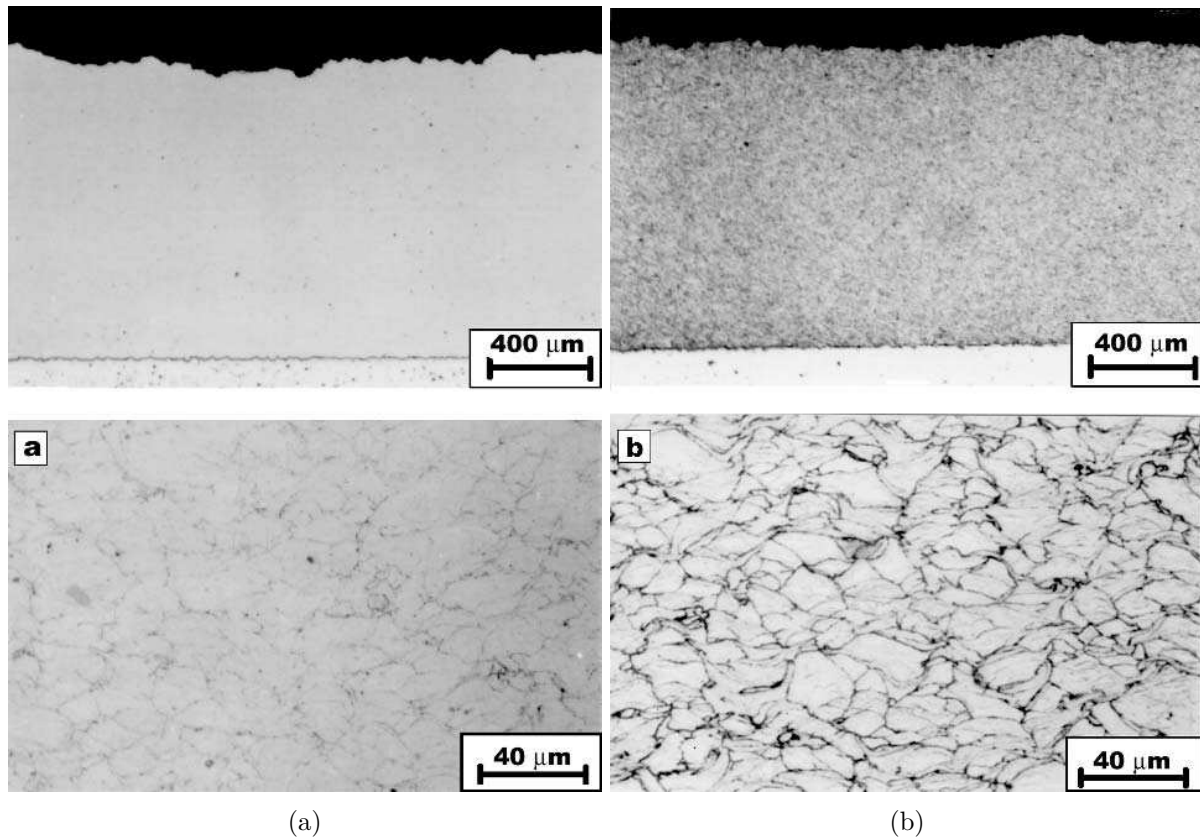


FIGURE 1.2 – Vue MO en coupe de la microstructure d'un dépôt cold spray de cuivre (a) poli (b) attaqué (d'après [Sto02])

dépendent toujours très fortement du couple de matériaux dépôt-substrat, de la morphologie et de la nature des poudres, de l'état de surface du substrat et des paramètres de projection.

1.2.2 Influence des paramètres de projection sur la réalisation des dépôts

La réalisation de dépôts fonctionnels par cold spray nécessite donc de maîtriser la déformation et l'adhésion des particules avec le substrat d'une part, et les caractéristiques microstructurales de ces dépôts d'autre part. Bien que le principe du cold spray soit simple, il fait intervenir un grand nombre de paramètres et de phénomènes liés très fortement entre eux.

Un paramètre fondamental du cold spray est la vitesse d'impact des particules. Pour chaque couple dépôt-substrat, il existe une vitesse dite critique à partir de laquelle un dépôt va pouvoir se former en surface du substrat. En dessous, la déformation des particules et du substrat seront insuffisantes pour créer des liaisons mécaniques ou métallurgiques et les particules vont rebondir. Cependant, si la vitesse des particules est trop élevée, toute leur énergie cinétique ne sera pas transformée en déformation et les particules rebondiront. La vitesse critique dépend donc directement des propriétés mécaniques des poudres et du substrat. En fonction de la rigidité et de la limite d'élasticité des deux matériaux, l'un et l'autre vont plus ou moins se déformer sous l'impact. Cependant, il n'est pas forcément nécessaire que le substrat soit plus rigide que les particules.

La vitesse atteinte par les particules dépend principalement de la température et de la pression du gaz, de sa nature (air, helium, azote, etc.), de la géométrie de la buse et de la morphologie des particules. Les propriétés du gaz et les conditions de projection vont modifier sa vitesse en

sortie de buse donc l'énergie cinétique transférée aux particules. La vitesse des particules va aussi dépendre de leur forme et de leur taille. Si, à partir de ces données, il est possible de déterminer théoriquement la vitesse des particules avec des outils numériques de mécanique des fluides, il est aussi possible de mesurer expérimentalement la vitesse des particules. Les équipes de recherche de la Helmut Schmidt University ont ainsi mis au point un outil de calcul déterminant les paramètres de projection (température, pression, etc) pour obtenir un dépôt d'un matériau A sur un substrat B [Sch06,Ass11]. Cette solution est maintenant disponible à l'achat auprès de Kinetic Spray Solution (Allemagne) [Hir15].

Cependant, la vitesse d'impact n'est pas le seul paramètre à maîtriser pour déposer un matériau sur un autre. L'oxydation des poudres en amont de la projection peut ainsi avoir une très forte influence sur la formation du dépôt, la déformation des particules et leur adhérence sur le substrat [Li10]. En 2013, il a été démontré que l'oxydation de la surface des poudres de tantale limitait la recristallisation dynamique dans la zone d'impact, diminuant la déformation plastique des particules [Des13]. La couche d'oxyde empêche la formation de liaisons métallurgiques et la déformation plus limitée des particules engendre des rebonds. La vitesse critique des particules augmente donc rapidement avec le degré d'oxydation.

De même, l'adhérence mécanique du dépôt sur le substrat est très fortement dépendante de l'état de surface de ce dernier. Pour certains couples dépôt-substrat, il est parfois impossible d'obtenir des dépôts épais car ceux-ci viennent se décrocher du substrat, faute d'une adhérence mécanique assez élevée. Il est alors nécessaire d'avoir recours à des préparations de surface spécifiques. Alors que la formation d'un dépôt dépend principalement de la vitesse et des propriétés mécaniques des deux matériaux, l'adhérence du dépôt dépend, en plus, de l'interface entre le dépôt et le substrat donc de sa rugosité initiale [Blo15].

Les mécanismes et les paramètres conduisant efficacement à la formation d'un dépôt adhérent sont donc nombreux et complexes à maîtriser. De plus, la prédiction des paramètres de projection se complexifie avec les matériaux utilisés. En effet, dans nombre d'applications il est plus intéressant de déposer des alliages ou des mélanges plutôt que des matériaux purs.

1.2.3 Projection de mélanges de poudres et de polymère

Si la projection cold spray de mélanges de poudre n'est pas nouvelle : mélanges métal-métal ou métal-céramique [Lee04,Nov06,Iri07,Wu12], la projection de mélange de poudres métal-polymère est plus rare. La première référence présente brièvement la projection de différents teneurs de polymère avec du cuivre ou de l'aluminium pour produire des revêtements anti-adhésion mais électriquement conducteurs [Pap06]. Un brevet récent présente la projection cold spray de mélanges de poudres métal-polymère [Cho13]. Deux études récentes présentent la projection de polyéthylène (PE) mélangé avec des poudres nanocéramiques [Rav15,Rav16]. Le cold spray n'étant que relativement récent, peu de poudres (pour ne pas dire aucune) ont été développées totalement pour ce procédé. Aussi, la plupart des poudres utilisées ont été conçues pour d'autres procédés de projection thermique [Jea14]. Néanmoins, certaines études récentes font appel à des poudres spécialement structurées pour des applications utilisant le cold spray [Na09,Rol10,Zha11].

La projection cold spray de polymère commence à se développer mais les études demeurent rares. En raison des températures mises en jeu, la projection de polymère requiert, par exemple, des buses refroidies pour éviter qu'il ne fonde à l'intérieur. La projection cold spray de polymère thermoplastique tel que le polyoléfine a été démontré comme possible [Xu06]. La construction du dépôt est possible dans des conditions différentes de celles utilisées pour la projection de métal : température de projection basse, vitesse critique faible. Le polyoléfine ne semble pas fondre mais le dépôt se forme par forte déformation et échauffement localisé dans les zones de

contact interparticulaires. L'obtention d'un dépôt sur des substrats métalliques requiert toutefois la création d'une couche de polymère fondue pour que le dépôt grossisse. La projection de polyéthylène haute densité (UHMWPE) s'est révélée être dans un premier temps un échec car les particules de polymère n'adhéraient pas sur le substrat [Rav15]. Ces particules n'offraient pas de surfaces réactives lors de la déformation comme dans le cas des matériaux métalliques. Il était alors impossible de former un dépôt, que ce soit sur de l'aluminium ou du polypropylène. Dans un deuxième temps, la poudre polymère a été mélangée à des particules nanométriques d'alumine en teneur massique de 4% . La tension de surface des particules de polyéthylène est basse en raison d'une mauvaise mouillabilité induite par des groupes moléculaires hydrophobes dans le polymère. En revanche, les particules d'alumine ont la capacité d'adhérer au polyéthylène en raison de leur surface chargée positivement. Elles créent des liens entre les particules de PE, permettant alors la formation d'un dépôt. De plus, elles viennent renforcer le polymère mécaniquement. Enfin, la publication révèle que les particules d'alumine s'ancrent dans les particules de PE au cours du passage dans la buse. Une publication plus ancienne traitait de l'optimisation des paramètres de projection cold spray de polymère par méthode numérique [Alh12]. La conclusion était qu'il était conseillé de projeter le polymère à basse vitesse mais à température élevée. Il était donc intéressant d'utiliser une buse longue pour permettre aux particules de s'échauffer. Les impacts à trop haute vitesse auraient tendance à déchausser les particules précédemment déposées. En résumé, la projection cold spray de polymère obéit à des lois différentes de la projection de particules métalliques. Les paramètres de projection doivent être adaptés et il est parfois nécessaire d'utiliser un « liant » sous la forme d'un autre matériau. Pour chaque polymère, il semble nécessaire d'adapter les paramètres de projection en raison du large spectre de leurs propriétés physiques et mécaniques. De plus, la construction des dépôts est aussi très fortement influencée par les groupes moléculaires composant le polymère. Il n'existe donc à ce jour qu'une faible base de travail globale pour la projection cold spray de polymère. Chaque matériau doit donc faire l'objet d'une étude précise. Pour ce qui est de la projection de mélange de poudres de tailles comparables de métal et de polymère, aucune publication n'a été identifiée sur ce sujet.

1.3 Métallisation de composites à matrice organique par projection thermique

L'utilisation de matériaux composites à matrice organique dans l'industrie aéronautique a rapidement nécessité la mise au point de revêtements métalliques électriquement conducteurs en surface des pièces composites. En effet, les matériaux composites à matrice organique sont de très bons isolants en raison du caractère non conducteur des polymères formant leur matrice. Ces pièces sont aussi sensibles à l'érosion et l'utilisation de revêtements de protection est parfois nécessaire. En cas d'impact de foudre, les revêtements conducteurs protègent le composite et permettent d'évacuer les charges électriques vers les extrémités de l'aéronef. Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées pour placer ces revêtements en surface des pièces composites : rivetage de plaques d'alliage d'aluminium, co-cuisson de grillages de bronze avec le composite. Cependant, ces méthodes sont coûteuses et longues [Arc16]. La projection thermique de revêtements métalliques en surface des composites à matrice organique est vue comme une autre solution possible. La principale préoccupation est d'éviter l'endommagement et l'érosion de ces matériaux mécaniquement et thermiquement sensibles. Par exemple, la projection d'un revêtement d'aluminium en surface d'un matériau composite contenant des fibres de Kevlar présente un fort risque de corrosion galvanique si le dépôt entre en contact direct avec les fibres. La présence d'oxyde dans les dépôts doit aussi être évitée pour ne pas abaisser leur propriétés électriques. Si les projections plasma ou à l'arc sont des solutions possibles [Dec97,Vya06,Liu06], le cold spray est vu comme le procédé le plus adapté. En effet, il est moins onéreux et nécessite des installations moins complexes que la projection plasma, et assure des dépôts vierges d'oxyde contrairement à la projection à l'arc. Enfin, l'utilisation de particules fondues ou chaudes risque d'endommager la matrice polymère du substrat et ne vont pas y adhérer [Elr16].

Dans le domaine du cold spray, la première étude traitant de la métallisation de pièces composites remonte à 2006 [Stu06]. Le dépôt était constitué d'aluminium projeté à l'aide d'hélium sur un composite constitué de fibres de carbone dans une matrice PEEK. Le dépôt était dense et adhérent mais réalisé sur un composite à fibres courtes.

Bien que ce soit rarement précisé dans les publications, la taille des fibres et la structure du composite ont une grande influence sur la réalisation de dépôt métallique par cold spray. En effet, on trouve principalement deux types de composites à matrice organique renforcée de fibres : les composites à fibres continues et à fibres discontinues (courtes ou longues) (figure 1.3). Dans le premier cas, ces matériaux sont généralement des empilements de plis de fibres continues unidirectionnelles ou tissées. Les plis unidirectionnels sont empilés dans des directions différentes afin de garantir un comportement orthotropique à la pièce finale. Ce sont ces composites qui sont utilisés dans les pièces de structures des aéronefs. En effet, ce sont les fibres qui assurent la résistance mécanique tandis que la matrice ne fait que transmettre les efforts aux fibres et donne la forme à la pièce. Dans les composites à fibres courtes, la matrice polymère est renforcée par des fibres de faible longueur réparties aléatoirement dans la matrice (leur direction dépend du procédé de mise en forme). Les fibres viennent alors renforcer localement la matrice, augmentant les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, la fraction volumique de fibre est alors bien moindre que dans les composites à fibres continues (figure 1.4) [Cam10]. La surface des matériaux à fibres continues est généralement constituée du premier pli de fibres, fragiles dans le sens transverse. Dans le cas des composites à fibres discontinues, la surface est majoritairement constituée de la matrice polymère. En résumé, en projetant un dépôt métallique sur un substrat à fibres courtes, les particules vont rencontrer principalement la matrice polymère, alors qu'elles vont rencontrer les fibres dans le cas des composites à fibres continues. La réponse mécanique des fibres et de la matrice polymère lors de l'impact des particules métalliques est pourtant très différente.

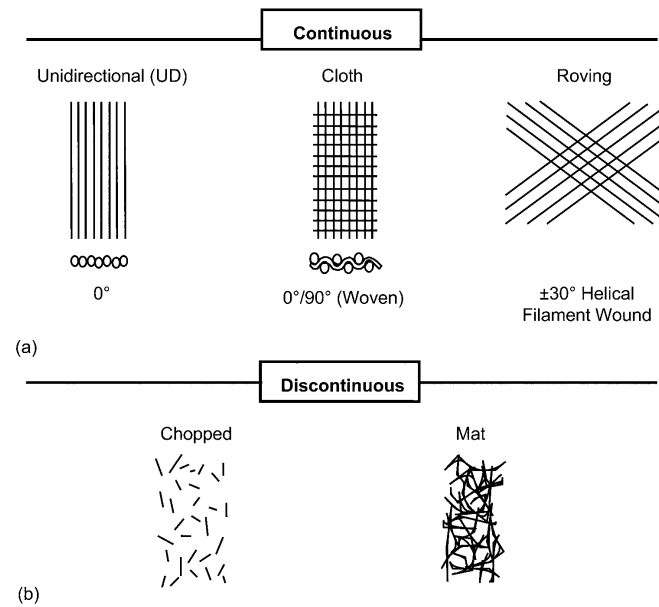


FIGURE 1.3 – Type d’assemblage de fibres : Continues (a) unidirectionnelles, tissées (à 90° et 30°). Discontinues (b) courtes, mat (d’après [Cam10])

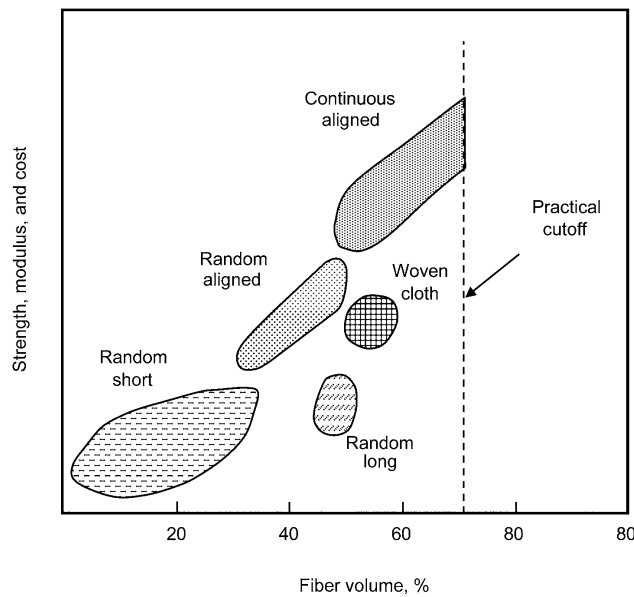


FIGURE 1.4 – Coût et résistance des composites en fonction de l’assemblage (d’après [Cam10])

La deuxième étude sur le même sujet a été publiée en 2011 [Zho11]. L’application et le substrat étaient identiques à ceux de la première étude. En plus de l’aluminium qui fonctionnait bien (figure 1.5), les auteurs tentaient aussi de déposer du cuivre. Cependant, il apparaissait, que pour obtenir un dépôt, le cuivre devait être projeté sur une sous couche d’aluminium. Dans ces deux études, la matrice du composite était constituée de PEEK, un polymère thermoplastique. Compte tenu de la dispersion des fibres de carbone dans le PEEK, ces deux études revenaient à projeter un dépôt sur du PEEK plus rigide. Une autre étude de 2011 traite aussi du revêtement de composite à fibres courtes par de l’aluminium mais, cette fois, avec une matrice en polymère thermodurcissable : l’époxy, au comportement thermomécanique différent de celui du PEEK [Aff11]. Les résultats sont peu concluants, l’époxy ayant une forte tendance à s’éroder sous les

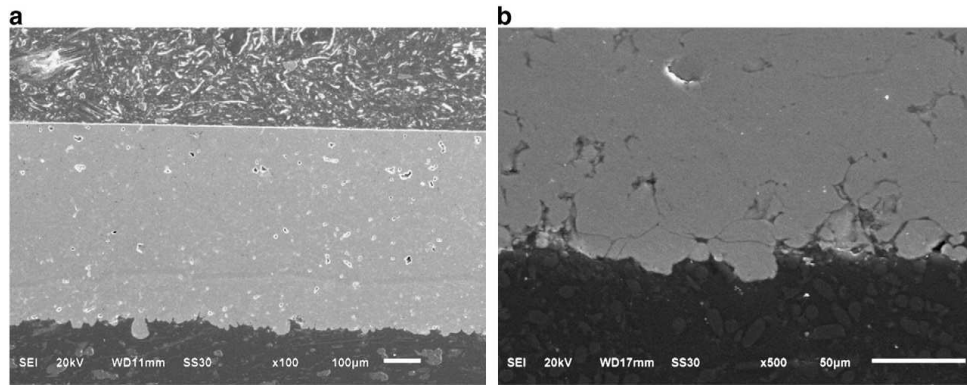


FIGURE 1.5 – Vues microscopique en coupe d'un dépôt d'aluminium sur composite à matrice PEEK et fibres courtes de carbone (d'après [Zho11])

impacts (figure 1.6). Contrairement au PEEK, elle ne permettait pas aux particules métalliques de s'ancrer. Aussi, aucun dépôt ne pouvait se former sur la couche de particules enchâssées. Les auteurs ont contourné le problème en projetant une fine sous couche d'aluminium au plasma, sur laquelle le dépôt cold spray est ensuite réalisé. Plusieurs auteurs ont donc compris la nécessité de maîtriser la projection sur substrat polymère pour pouvoir revêtir des composites à fibres courtes [Lup10,Gan12,Gir12]. Une étude de 2013 expose clairement les mécanismes permettant la formation de dépôts sur les thermoplastiques et les rebonds sur les thermodurcissables [Gan13]. Si les particules peuvent s'ancrer dans les premiers, elles ne font qu'éroder et fissurer les seconds.

En 2014, la première étude traitant de la métallisation de composites à fibres continues par cold spray est présentée par une équipe de McGill University au Canada [Che14]. Les auteurs ont montré les difficultés qu'il y avait à projeter des dépôts d'aluminium et de cuivre sur des composites à fibres de carbone continues et à matrice epoxy. Bien que très mitigés, leurs meilleurs résultats étaient obtenus en projetant de l'étain, plus ductile. En 2016, après optimisation, ils ont montré qu'il était possible d'obtenir un dépôt épais d'étain en surface de ces composites [Che16]. Ils proposent aussi de projeter un mélange d'étain et de cuivre pour augmenter la conductivité électrique du dépôt. Si c'est la première étude démontrant la possibilité de métalliser des composites à matrice thermodurcissable et à fibres continues par cold spray, l'utilisation de l'étain est peu recommandée pour des revêtements sur pièces de fuselage. En effet, en dessous de 13°C celui-ci change lentement de structure cristalline, passant d'une masse volumique de $7,28\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $5,75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Cette transformation est plus rapide à -50°C et l'étain tombe en poussière. Néanmoins, ces résultats montrent bien qu'il est nécessaire d'employer des métaux ductiles pour espérer revêtir les composites.

En résumé, les fibres ne peuvent supporter l'impact de particules métalliques rigides à $600\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le cas d'une matrice thermoplastique, celle-ci peut se déformer et permettre d'ancrer les particules. Néanmoins, les particules ne vont pas se déformer car le polymère va absorber toute l'énergie cinétique sans offrir de résistance. Dans le cas d'une matrice thermodurcissable, celle-ci va rester rigide en raison de sa structure et se fissurer sous l'impact car ses propriétés mécaniques sont inférieures à celles des particules métalliques.

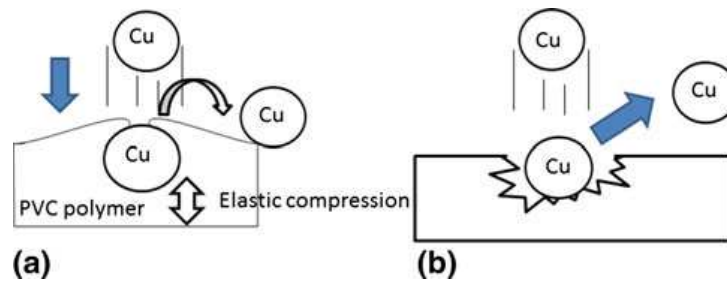


FIGURE 1.6 – Schéma d'impact d'une particule de cuivre sur un polymère thermoplastique et thermodurcissable (d'après [Gan13])

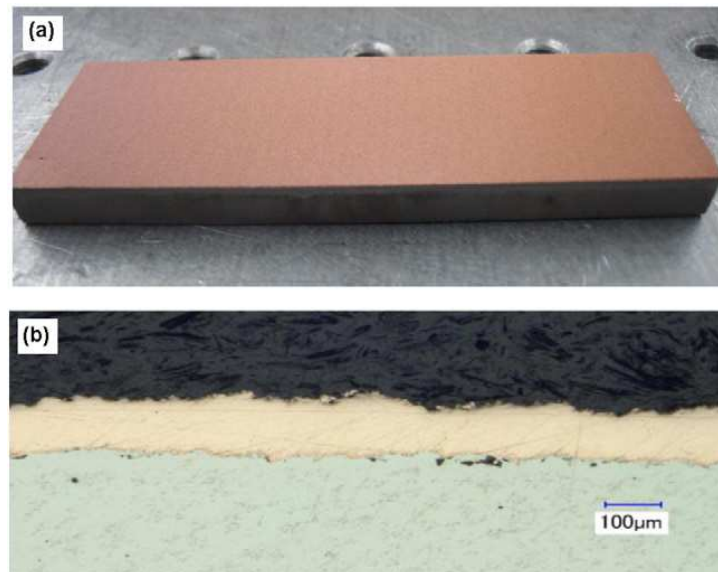


FIGURE 1.7 – Vue de dessus et en coupe d'un dépôt de cuivre sur de l'Invar (d'après [Arc16])

Afin de contourner les problèmes posés par la projection de particules métalliques sur des substrats composites fragiles et thermosensibles, une équipe d'Ottawa a récemment proposé une solution originale [Arc16]. Au lieu de projeter le dépôt métallique sur le substrat, il est projeté sur l'outillage de mise en forme des pièces composites, un moule en Invar : un alliage de fer et de nickel (figure 1.7). En optimisant les paramètres de projection de façon à former un dépôt sur l'Invar mais avec une adhérence faible, le dépôt va venir s'ancrer en surface du composite lors de la cuisson. Cette solution a l'avantage de ne pas endommager le composite et de s'adapter facilement à des pièces de forme complexe. Les dépôts présentent au final des conductivités élevées : $2,7 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour une épaisseur de $100 \mu\text{m}$ et une adhérence de $2,6 \text{ MPa}$. Cependant, l'adhérence du dépôt sur l'Invar dépend fortement de sa préparation de surface. Un sablage fin permet d'augmenter cette adhérence sans pour autant empêcher l'adhésion du dépôt au composite.

1.4 Simulation numérique de la construction d'un dépôt

Les connaissances en mécanique des matériaux et les capacités de calcul actuelles permettent de modéliser et de simuler le procédé cold spray. Cette modélisation se divise en deux axes : la modélisation du vol des particules et la modélisation de l'impact des particules. Pour le premier axe, la modélisation fait appel aux équations de la mécanique des fluides. Un modèle simplifié a été proposé en 1997 [Dyk98], suivi de modèles plus complets et des simulations réalisées avec des codes de calcul adaptés [Yin16].

1.4.1 Adhésion des particules

Le deuxième axe a été développé au même moment et par la même équipe [Dyk99]. L'objectif était d'identifier les mécanismes conduisant à la morphologie des particules après projection et à leur adhésion au substrat. En effet, la vitesse d'impact très élevée rend difficile toute observation des phénomènes et mécanismes impliqués dans l'impact des particules à l'échelle microscopique. Si l'ancrage mécanique des particules résulte bien de leur déformation, les mécanismes menant à la formation de liaisons métallurgiques étaient mal connus. Il a donc été nécessaire d'être à même de simuler un impact de particule projetée par cold spray puis de valider le modèle avec des données expérimentales. Il était ensuite possible d'identifier dans la simulation ces mécanismes à travers l'étude des champs de contrainte, de déformation et de température par exemple. La validation du modèle proposé était fondée sur des observations expérimentales de particules écrasées isolées : les splats. La principale théorie tirée de ces observations était qu'à partir d'une certaine vitesse d'impact, la particule et le substrat subissent de grandes déformations, très rapides. Cela va provoquer des éjections de métal solide de la part du substrat et de la particule. L'hypothèse principale est que ces jets sont responsables de la destruction de la couche d'oxyde en surface de la particule et du substrat, mettant à nu les surfaces réactives, et provoquant la formation de liaisons métallurgiques [Dyk99]. Cette théorie est développée à travers des simulations numériques. Il apparaît que par endroit la particule et le substrat sont soumis à des instabilités adiabatiques de cisaillement : les contraintes dans l'écoulement plastique deviennent localement nulles provoquant l'apparition de bandes de cisaillement et des jets de matière [Gru04,Sch09].

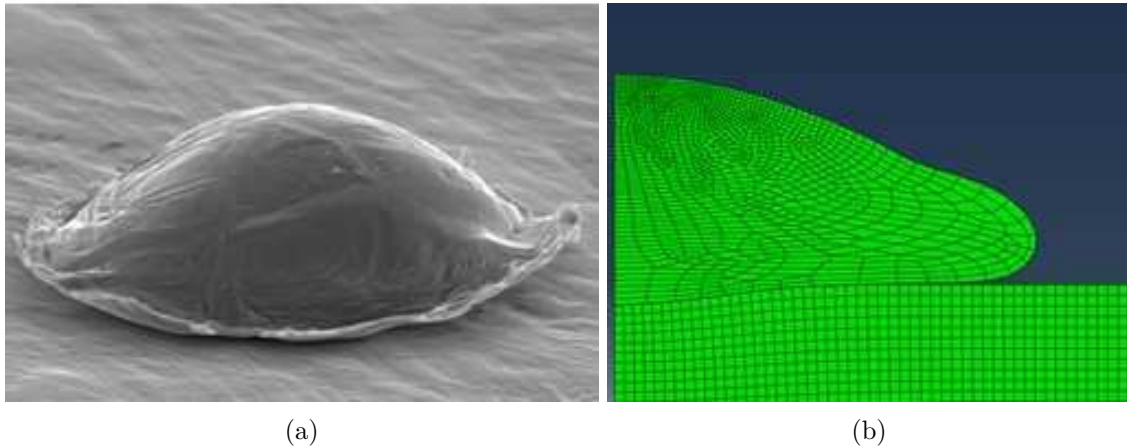


FIGURE 1.8 – Vue microscopique d’un splat de titane et simulation d’impact 2D correspondante (d’après [Gir14])

1.4.2 Modèles d’impact

Plusieurs modèles d’impact ont été mis au point sur divers codes de calcul éléments finis [Dyk99, Yok06, Li06, Gue10]. Ces modèles intègrent plusieurs hypothèses concernant, par exemple, les échanges thermiques ou les frottements. En effet, ces phénomènes sont particulièrement difficiles à quantifier expérimentalement mais les très hautes vitesses d’impact rendent leur effets souvent négligeables. La loi de comportement mécanique des matériaux est un point primordial de ces modèles. La plupart des études portant sur des matériaux métalliques, le modèle visco-plastique de Johnson-Cook s’est révélé particulièrement efficace pour reproduire les morphologies de déformation des particules [Joh83]. Cependant, il a été mis au point et calibré pour des métaux, sa capacité à représenter le comportement d’autres types de matériaux en condition d’impact est encore à prouver. Des versions modifiées ou d’autres modèles, tel que celui de Zerilli–Armstrong, sont parfois utilisés avantageusement [Dyk99].

Si les modèles d’impact arrivent à représenter fidèlement les morphologies d’impact et la localisation de certains phénomènes, ils ne permettent pas de simuler la formation d’un dépôt entier (figure 1.8). En raison des capacités de calcul, ces simulations se limitent à l’impact d’une ou quelques particules sur un substrat. Il est pour l’instant pratiquement impossible de simuler raisonnablement les impacts successifs en 3 dimensions de plusieurs milliers de particules. De plus, la simulation de l’impact des particules sur celles précédemment déposées nécessiterait une étude poussée des propriétés mécaniques et de l’état de ces dernières après projection. La modélisation de la formation d’un dépôt entier nécessite donc une approche différente.

1.4.3 Modèles d’empilement

Mis à part quelques modèles simulant l’impact de plusieurs particules, les modèles reproduisant l’empilement de particules projetées par cold spray ne font pas appel à des modélisations thermomécaniques. Les modèles d’empilement sont globalement fondés sur des lois empiriques et morphologiques issues des observations microstructurales des dépôts. En 2011, un modèle est proposé en deux dimensions, fondé sur des lois phénoménologiques simples [Tri11]. Ce modèle assimile les particules à des ellipses se déplaçant dans une grille (les pixels), jusqu’à entrer en contact avec le substrat. La morphologie de l’ellipse est alors modifiée pour reproduire la déformation et sa vitesse est diminuée jusqu’à l’arrêt de la particule. Le processus est répété pour créer un dépôt. Les mécanismes menant à la déformation de la particule sont régis par des lois simples fondées sur des mesures expérimentales et des observations. Le modèle permet alors de simuler l’apparition de pores dans les dépôts.

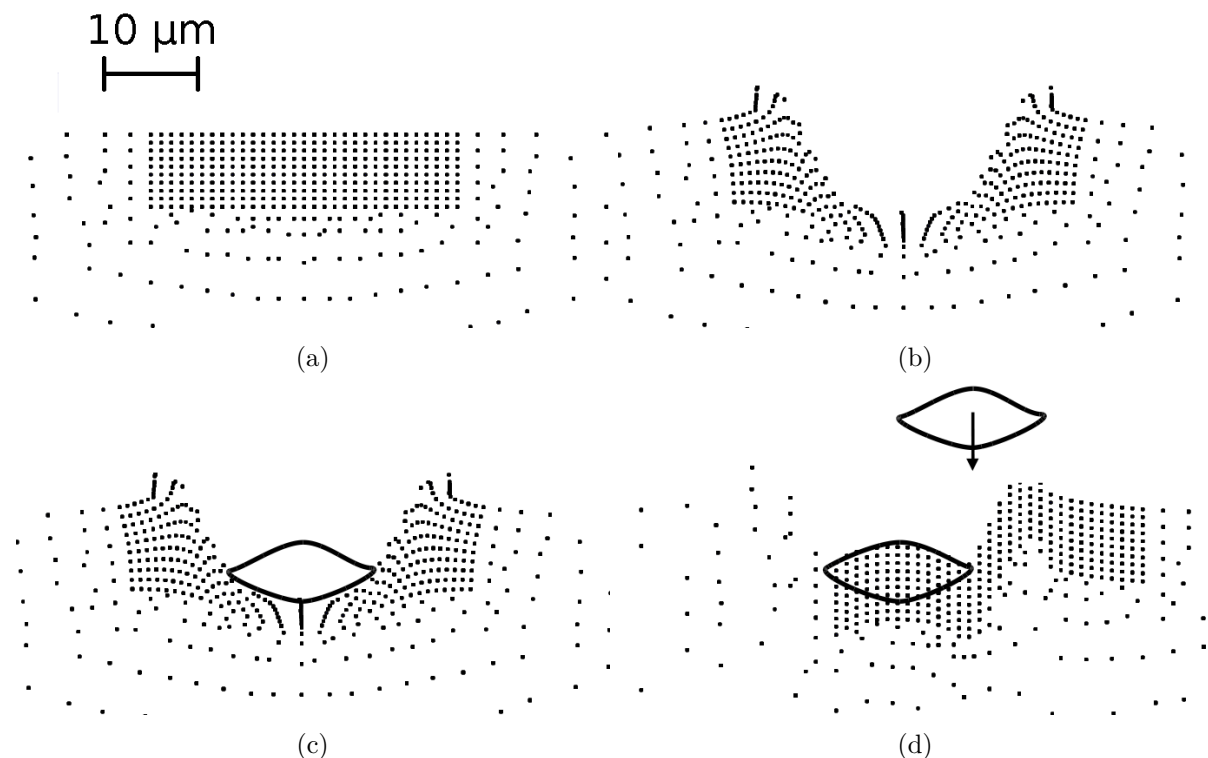


FIGURE 1.9 – Schéma de principe du processus d'empilement : (a) sélection des points du substrat, (b) application du champ de déplacement (c) implantation de la particule déformée, (d) intégration de la particule (d'après [Del15])

Les autres modèles d'empilement existant sont fondés sur la morphologie mathématique et la théorie des ensembles aléatoires : répartition aléatoire d'objets dans l'espace. Les premiers travaux utilisant ces outils avaient pour objectif de modéliser l'empilement de dépôts plasma [Bea08]. Une méthode similaire a été utilisée pour simuler les dépôts cold spray : des splats sont empilés avec un certain volume de recouvrement. Ce volume d'intersection est reporté sur les surfaces avoisinantes [Rol10]. Un modèle similaire a été développé en prenant en compte, cette fois, la forme initiale de la poudre mais toujours en reportant le volume des intersections sur les surfaces libres à l'entour [Des13].

A l'heure actuelle, le modèle le plus évolué est celui proposé par F. Delloro car il combine les morphologies des simulations d'impact éléments finis et un modèle d'empilement statistique en 3 dimensions [Del14, Del15]. Les particules de poudres projetées ont, dans un premier temps, été numérisées en 3 dimensions par tomographie et classées en famille suivant leur forme. L'impact de ces particules virtuelles a ensuite été simulé avec un modèle d'impact éléments finis (sous-section 1.4.2). Les déplacements de la matière du substrat et de la particule sont ensuite extraits pour être intégrés au modèle d'empilement (figure 1.9). Très brièvement, une particule tirée aléatoirement dans les familles vient se déposer sur le substrat. Le champ de déplacement résultant de l'impact est appliqué au substrat (sur des points sélectionnés) (figure 1.9b), la particule déformée (dont la morphologie est connue) est implantée dans le cratère (figure 1.9c), puis intégrée comme faisant partie du substrat (figure 1.9d). Le processus est recommencé pour les particules suivantes, avec des champs de déplacement et morphologies différents selon que la particule interagit avec le substrat ou une particule déjà déposée.

Deux approches ont été étudiées pour la modélisation des particules dans l'empilement :

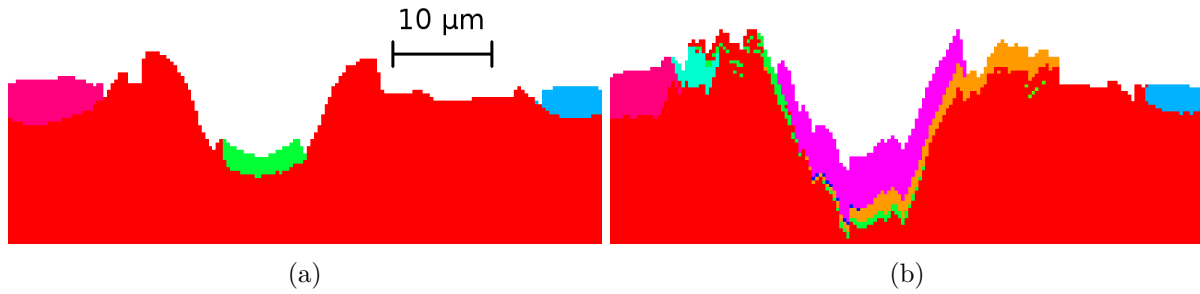


FIGURE 1.10 – Simulation d'empilement avec l'approche discrétisée (d'après [Del15])

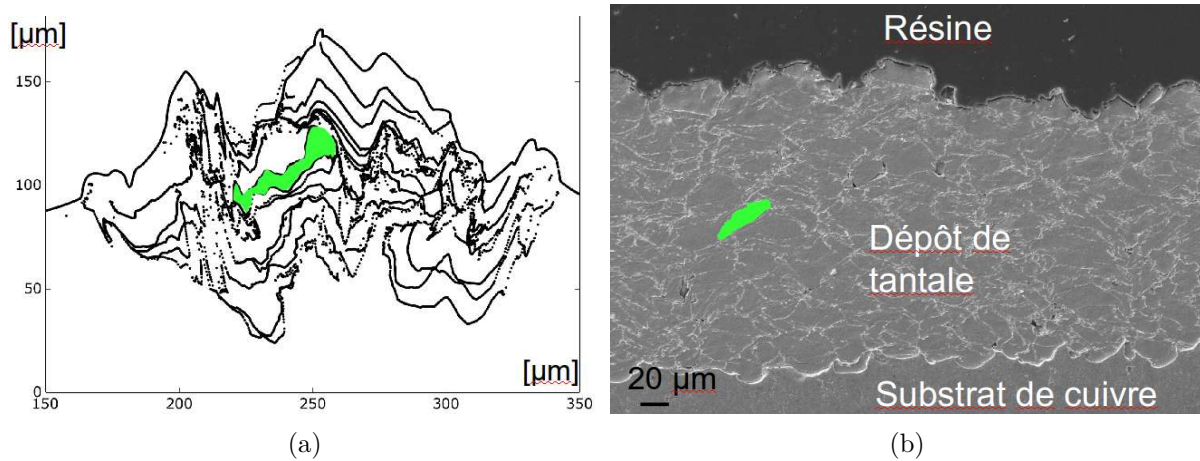


FIGURE 1.11 – Simulation d'empilement avec l'approche vectorielle et microstructure réelle (d'après [Del15])

discrétisée et vectorielle. Dans la première approche, le domaine de simulation est discrétisé dans une grille (les pixels) dans laquelle évoluent les morphologies des particules et du substrat (figure 1.10). Dans la deuxième approche, les particules et le substrat ne sont représentés que par leurs frontières, par un ensemble de points mobiles. Dans les deux approches, seule la surface du substrat ou du dépôt est déformée : soit en déplaçant les pixels qui la composent, soit en déplaçant les frontières des objets. Si le modèle fonctionne correctement avec les deux approches, les résultats relatifs à la morphologie de microstructure restent encore éloignés de la réalité (figure 1.11). Avec l'approche discrétisée, les particules se déforment trop et finissent par perdre leur intégrité. La méthode est remise en cause car la discrétisation générerait trop d'erreurs. Dans l'approche vectorielle, les gradients de déformation trop importants viennent parfois faire s'entrecroiser les particules. De plus, dans les deux cas, le modèle ne prend pas en compte la rugosité et l'empilement reproduit cette rugosité au lieu de l'atténuer comme dans la réalité. Si des améliorations restent à faire, le modèle est prometteur et la méthode semble robuste. L'application de cette méthode à d'autres couples poudre-substrat nécessite principalement des données expérimentales : vitesse, granulométrie et forme des particules et des simulations par éléments finis valides.

1.5 Modélisation du comportement mécanique des polymères

La simulation d'impact cold spray de métal sur métal a été largement étudiée. En revanche, l'impact cold spray de particules métalliques sur polymère est peu étudié. Traiter ce sujet requiert globalement deux choses : un modèle de comportement pour le matériau et des données expérimentales d'impact et de déformation. La simulation par éléments finis du comportement du polymère en projection cold spray nécessite l'utilisation d'une loi de comportement appro-

prisée et calibrée. La sélection de cette loi ne peut être effectuée que sur la base de données expérimentales de déformation à haute vitesse et de l'influence de la température. Cependant, pour pouvoir comprendre les mécanismes mis en jeu dans la déformation des polymères lors d'impact cold spray, il est d'abord nécessaire de comprendre leur mécanique en relation avec leur physico-chimie. Cette partie donne donc un bref aperçu des points clés de la mécanique des polymères, avant de s'attarder sur un polymère spécifique : le PEEK. En effet, la bibliographie le fait apparaître comme un bon candidat pour la réalisation de revêtements.

1.5.1 Éléments de la mécanique des polymères

1.5.1.1 Physico-chimie

Les polymères sont des matériaux constitués de macromolécules : chaînes de motifs répétitifs de molécules liés les uns aux autres par des liaisons covalentes (liaisons fortes). Les possibilités de rotations des motifs autour des liaisons covalentes permettent une grande souplesse des chaînes [Kau01]. Les propriétés mécaniques des polymères dépendent directement de ces rotations donc de la souplesse des chaînes. Les chaînes ne sont pas toujours linéaires, la plupart des polymères étant composés de chaînes avec des géométries complexes : branches, cycles, étoiles. Pour les polymères thermodurcissables, à partir d'un seuil de température et avec l'aide d'un catalyseur, les chaînes peuvent se lier entre elles par des liaisons covalentes, formant alors un réseau : c'est la réticulation. Dans le cas des thermoplastiques, les chaînes forment entre elles des liaisons de Van der Waals (liaisons faibles). Ces liaisons assurent la structure et la cohésion du matériau. Les chaînes peuvent être de longueur variable, caractérisée par leur masse molaire. Les chaînes peuvent avoir une conformation aléatoire dans l'espace, cependant elle est fortement influencée par la thermique.

1.5.1.2 Température de transition vitreuse

Les polymères comportent une caractéristique particulière : l'existence d'une température de transition vitreuse (T_g). En dessous de cette température, les polymères sont à l'état vitreux (amorphe) : état d'un fluide figé. Cependant, ils ne sont pas réellement figés mais leur viscosité est telle ($10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) que l'échelle de temps pratique est trop courte pour les voir s'écouler. Certains polymères présentent aussi une phase cristalline dans la phase amorphe, ce sont des polymères semi-cristallins. Au-dessus de la T_g , les polymères sont à l'état caoutchoutique, où leur viscosité diminue fortement. La transition vitreuse a une très forte influence sur les propriétés mécaniques des polymères. A l'état vitreux, le module d'Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson dépendent principalement des forces liant les segments de chaînes entre eux. Cependant au-dessus de T_g , les propriétés mécaniques chutent et les polymères deviennent fortement viscoélastiques. En effet, les liaisons faibles sont brisées et les chaînes ont gagné en liberté de mouvement, elles s'adaptent mieux à l'effort.

Proche de la T_g , les liaisons faibles sont brisées et les polymères dissipent une partie de l'énergie de déformation, les chaînes se déforment et se déplacent pour accommoder l'effort, la déformation est donc « en retard » sur la contrainte dans un chargement cyclique. Les modules d'Young et de cisaillement sont complexes avec une composante réelle (module de stockage) et une composante imaginaire (module de pertes). Le module réel augmente aussi avec la vitesse de sollicitation, tandis que le module imaginaire présente un maximum à une fréquence qui dépend de la température. Cette caractéristique est utilisée expérimentalement en Analyse Mécanique Dynamique (Dynamic Mechanical Analysis ou DMA en anglais) pour déterminer cette température : la T_g . Une autre caractéristique consécutive à cet état : à basse vitesse et haute température le mouvement des chaînes est libre, à haute vitesse et basse température il est confiné. La vitesse de sollicitation a une influence inversement proportionnelle à la température. En pratique, les

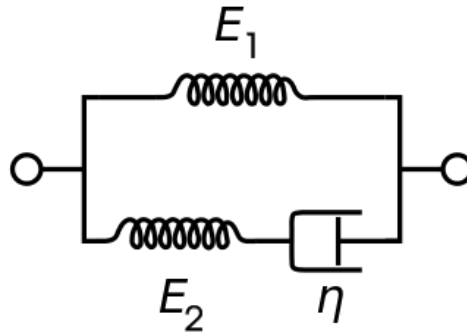


FIGURE 1.12 – Schéma de principe du modèle de Zener

polymères présentent toujours un comportement couplé visqueux-élastique, mais l'importance de l'un et de l'autre dépend de la température et de la vitesse de sollicitation.

1.5.1.3 Superposition temps-température

Pour certains polymères et dans des conditions particulières (T proche de T_g), il est apparu que l'évolution du module d'élasticité dans une même fenêtre de temps et à différentes températures avaient un aspect identique. Il était donc possible de superposer ces évolutions en les translatant dans la fenêtre de temps. Ce phénomène est appelé principe de superposition temps-température. Dans la pratique, la superposition est plus ou moins bonne en fonction des polymères. Il a néanmoins été possible de calculer un facteur de translation a_t grâce à l'équation de Williams, Landel et Ferry (modèle WLF) [Wil55]. Ce modèle permet de prédire le comportement du matériau sur une large plage de fréquence de sollicitation ou de température sans avoir besoin de réaliser les essais expérimentaux sur toutes les plages. Cependant, il est à considérer avec précaution et n'est pas toujours applicable.

1.5.1.4 Viscoélasticité et hyperélasticité

Les polymères sont considérés comme des matériaux visco-élastiques. Ce comportement peut être représenté phénoménologiquement en une dimension par le comportement d'un assemblage en parallèle d'un ressort de raideur E_1 et d'un ressort de raideur E_2 couplé à un amortisseur de viscosité η (figure 1.12). Ce modèle est appelé modèle de Zener. Cependant, ce modèle reste limité. En effet, l'amortisseur ne permet de représenter qu'un temps de réponse macroscopique du matériau. Or, pour un polymère, il existe en réalité une large plage de temps de réponse, fonction des mécanismes de déformation. Il est donc nécessaire de complexifier le modèle (en ajoutant des branches « ressort-amortisseur » en parallèle : modèle de Maxwell généralisé) ou d'employer une autre approche.

En grandes déformations, l'élasticité des polymères n'est, en réalité, pas linéaire : la réponse du matériau n'est pas toujours proportionnelle à la sollicitation (contrainte ou déformation). On parle alors d'élasticité non linéaire [Can13]. Ce comportement est très représentatif des élastomères, où le module d'élasticité finit par diminuer avec la déformation. Plusieurs modèles mécaniques existent pour représenter ce type de comportement. Ils sont utilisés en grandes déformations : dans le cas où l'hypothèse des petites déformations n'est plus applicable. On parle alors d'hyperélasticité. Dans ce cadre, le comportement mécanique est donné par une densité d'énergie de déformation. Dans les modèles hyperélastiques les plus courants, cette densité d'énergie de déformation dépend des invariants des tenseurs de Cauchy-Green droit ou gauche. Les modèles les plus utilisés sont : Mooney-Rivlin (1948), Neo-Hookeen (1948), Ogden (1972), Marlow, Yeoh

(1993), polynomial, ou Arruda-Boyce (1993). Les modèles d'Arruda-Boyce et Neo-Hookeen sont des modèles mécanistiques : ils prennent en compte des mécanismes internes au polymère, relatifs à la structure des chaînes. Les autres modèles sont phénoménologiques. Si l'on se limite à un chargement en traction ou en compression uniaxiale sur un polymère semi-cristallin, il sera impossible d'identifier un comportement hyperélastique sur la courbe. L'identification du comportement hyperélastique ne peut être effectuée que par des essais de charge-décharge. Si le chemin suivi par la contrainte à la décharge n'est pas identique au chemin en charge, alors le comportement est hyperélastique.

La modélisation complète d'un élastomère doit donc passer par l'utilisation d'un modèle viscohyperélastique. Un modèle proposé par Bergström et Boyce en 1997 introduit le comportement hyperélastique du modèle d'Arruda-Boyce dans le modèle de Zener [Ber98]. Les ressorts ont alors une réponse élastique non linéaire. Ce modèle est à la base de modèles plus élaborés, toujours pour les élastomères [Ber00,Ber01a].

1.5.1.5 Plasticité

La plasticité est un phénomène de déformation irréversible. La déformation des polymères est liée au mouvement et à la conformation des chaînes mais ces déformations sont réversibles. Par plasticité, on entend, ici, endommagement : micro-fissuration, bande de cisaillement, cavitation [Bil15]. La plasticité pour les polymères est donc plutôt de la ductilité apparente liée à des processus irréversibles. Pour les polymères semi-cristallins, il faut ajouter la déformation des cristallites à travers des systèmes de glissement. Tous ces mécanismes sont très sensibles à la température et à la vitesse de sollicitation. Les polymères sont donc considérés comme viscoplastiques [Bil14]. Le nombre de phénomènes et leurs modes d'apparition étant très nombreux et différents, il est particulièrement difficile de caractériser et de modéliser le comportement plastique des polymères.

Il n'existe pas vraiment de seuil de plasticité, mais plutôt un seuil de plasticité apparent. Ce seuil doit être considéré comme le moment où les mécanismes de déformations deviennent irréversibles. D'un point de vue macroscopique, il est difficile d'identifier la zone de déformation dite plastique car elle peut être confondue avec de l'hyperélasticité. De même des mécanismes de déformation viscoélastique très lents pourraient être interprétés comme de la viscoplasticité. La compréhension des mécanismes de déformation élastiques, plastiques et visqueux ne peut donc passer que par la réalisation d'une multitude d'essais : charge-décharge, différentes vitesses, statique, dynamique, à plusieurs températures. Il est donc difficile de modéliser le comportement mécanique des polymères de façon générale tant les mécanismes sont complexes et nombreux. Pour le calcul de structure, deux solutions sont alors possibles : la construction de modèles viscoélastiques-viscoplastiques [Ber10,Qui13] ou l'utilisation de modèles macroscopiques créés pour d'autres matériaux [GG15].

1.5.2 Un polymère thermoplastique semi-cristallin : le PEEK

Le poly-ether-ether-ketone ou PEEK est un des matériaux classiquement utilisé comme matrice pour les matériaux composites de par ses propriétés thermiques, mécaniques et sa résistance. De plus, le PEEK est régulièrement utilisé en projection thermique pour l'élaboration de revêtements résistants à l'usure, protégeant de la corrosion, et anti-adhérents [Str94,Li02,Pat10]. Le PEEK est un polymère thermoplastique semi-cristallin très utilisé dans l'aéronautique et dans le biomédical. En effet, il possède des propriétés thermiques et mécaniques très élevées pour un polymère. Sa température de transition vitreuse se situe autour de 140 °C et sa température de fusion à 330 °C.

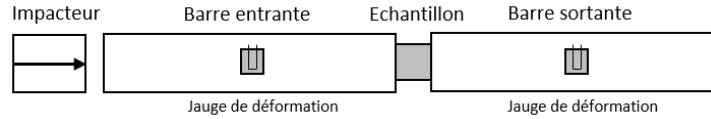


FIGURE 1.13 – Schéma de principe des barres de Split-Hopkinson

1.5.2.1 Barres de compression de Split-Hopkinson

La caractérisation du comportement des matériaux en dynamique nécessite de faire appel à des moyens expérimentaux différents des machines classiques. La réalisation d'essais mécaniques en dynamique passe soit par l'utilisation de machines standards dites à « grande vitesse » soit par la méthode des barres de compression d'Hopkinson (parfois appelée Split-Hopkinson). La méthode des barres de Hopkinson a été mise au point afin de pouvoir étudier le comportement des matériaux à hautes vitesses de déformation ($>10^1 \text{ s}^{-1}$). L'idée initiale de Bertram Hopkinson en 1914 était de mesurer la contrainte dans des barres métalliques. La méthode en elle-même a été développée par Kolsky en ajoutant une autre barre en série (d'où la division des barres, Split), en 1949.

1.5.2.1.1 Principe des barres Un échantillon du matériau à caractériser est placé entre deux barres métalliques de grande longueur (3 m) possédant une haute limite d'élasticité. Un impacteur (cylindre métallique) est projeté à grande vitesse contre l'extrémité de l'une des barres, une onde de choc incidente traverse donc la première barre, l'échantillon puis la deuxième (figure 1.13). À l'aide de jauges de déformation placées sur les barres, on détecte trois ondes : une incidente, sa réflexion à l'interface avec l'échantillon et une transmise dans la seconde barre.

Grâce à l'équation de d'Alembert pour la propagation des ondes dans un milieu élastique, on peut calculer la force appliquée dans chaque barre. Il faut connaître la déformation générée par les deux ondes dans la barre entrante, la section et le module d'élasticité. À l'aide de la théorie de la propagation des ondes on peut déterminer la vitesse et la force des ondes dans chaque barre au niveau des jauges en fonction de la déformation :

$$\begin{aligned}
 F_e(t) &= A_e E_e (\epsilon_e(t) + \epsilon_r(t)) \\
 V_e(t) &= -c_e (\epsilon_e(t) - \epsilon_r(t)) \\
 F_s(t) &= A_s E_s \epsilon_t(t) \\
 V_s(t) &= -c_s \epsilon_t(t)
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

s et e désignant respectivement la barre sortante et la barre entrante. A est la section, E le module d'Young de la barre, c la vitesse des ondes, et ϵ_e , ϵ_r , ϵ_t la déformation engendrée par l'onde incidente, réfléchie et transmise (figure 1.14).

L'onde traversant l'échantillon va se réfléchir à ces faces plusieurs fois mais c'est seulement après un certain nombre de fois (3 généralement [Saf08]) que l'état de contrainte et de déformation est considéré comme uniforme. Ce phénomène permet de dimensionner les échantillons : pour une vitesse de déformation très élevée, l'échantillon doit être le plus fin possible pour diminuer le temps de la phase transitoire. Une fois la phase uniforme atteinte, on peut écrire les équations de la contrainte et de la déformation dans l'échantillon en fonction de l'amplitude des ondes :

$$\begin{aligned}
 \sigma(t) &= \frac{AE}{2A_s} [\epsilon_i(t) + \epsilon_r(t) + \epsilon_t(t)] \\
 \epsilon(t) &= -\frac{c_s}{l_s} \int_0^t [\epsilon_i(t) + \epsilon_r(t) + \epsilon_t(t)] d\tau
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

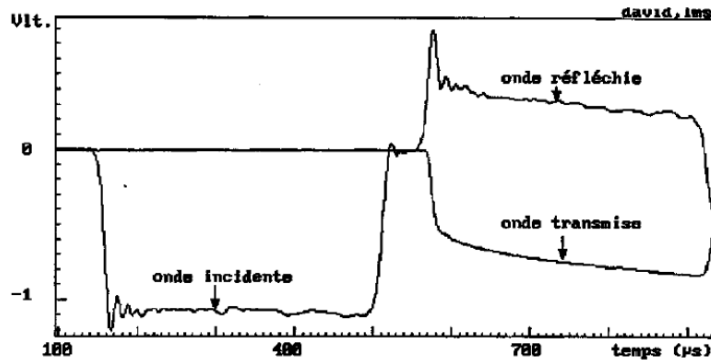


FIGURE 1.14 – Exemple de signaux de vitesses des ondes au cours du temps dans la barre entrante et la barre sortante (d’après [Saf08])

Avec A la section des barres, A_s la section de l’échantillon et l_s sa longueur.

Ces équations sont valables quel que soit t à condition que les forces et les vitesses calculées précédemment aient été calées dans le temps et ramenées à la face de l’éprouvette. Pratiquement, il faut décaler le signal des ondes dans le temps de manière à ce que l’origine corresponde à l’arrivée de l’onde incidente sur la face de l’éprouvette, et décaler les autres ondes en conséquence.

Le traitement des signaux récupérés par les jauges est en réalité plus complexe et un certain nombre d’hypothèses sont utilisées pour optimiser le calage temporel. Il ne faut pas non plus que la fin et le début du signal des ondes incidentes et réfléchie se superposent. Les problématiques liées à la méthode des barres d’Hopkinson sont détaillées dans la thèse de doctorat de K. Safa [Saf08].

1.5.2.2 Comportement du PEEK sous sollicitation dynamique

Du fait de son importante utilisation dans l'industrie, particulièrement celle de la défense, le PEEK a fait l'objet de nombreuses recherches. Une étude de 2006 traite en profondeur de son comportement en compression dynamique [Rae07]. La campagne d'essais est y exhaustive : traction, compression, DMA, compression dynamique ($3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) et impacts. Ces essais couplaient un balayage en température (-50 à 200°C) et en vitesse de déformation (10^{-4} à 10^3 s^{-1}).

Les conclusions tirées de ces essais sont :

- en compression, la limite d'élasticité est supérieure à celle en traction et augmente de 30% sur la plage de vitesses de déformation.
- la vitesse de déformation n'a qu'une influence négligeable sur le module d'Young dans cet intervalle de vitesse.
- l'augmentation de la température entraîne une baisse linéaire de la limite d'élasticité en compression comme en traction, jusqu'à la T_g .
- entre 140 et 150°C , on n'observe pas de différence de comportement au-delà de la limite d'élasticité.
- l'essai de compression par les barres d'Hopkinson (déformation à $3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) met en valeur un adoucissement du PEEK avec la déformation.

Des essais en grandes déformations ont aussi été menés pour observer les variations des propriétés microstructurales, il apparaît que la cristallinité et la dureté du PEEK diminuent lorsqu'on le déforme. Ces résultats sont valables en déformation dynamique et quasi statique. Cependant, à cristallinité égale, un substrat sain présente une microdureté supérieure à un substrat déformé en dynamique.

Walley et Al. présentent aussi des essais d'impacts sur du PEEK, avec différents projectiles et à différentes vitesses [Wal87]. Si leur travaux étaient concentrés sur la morphologie des impacts et l'influence de l'angle d'incidence, ils ont aussi construit une courbe de contrainte en fonction de la déformation pour une vitesse de déformation élevée : 10^4 s^{-1} , obtenue par la méthode des barres d'Hopkinson.

De plus anciens travaux traitent du comportement à l'impact du PEEK en utilisant des méthodes balistiques telles que la projection de billes ou de plaques métalliques [Mil04]. Il y est plus particulièrement question de la mesure des contraintes engendrées par le choc en fonction de la vitesse des impacteurs. Cette étude était centrée sur la propagation des ondes dans le PEEK et le modèle élastique associé. En effet, pour des pressions très élevées, en théorie des chocs, il existe une limite d'élasticité dite d'Hugoniot, différente de la limite d'élasticité classique. La création d'ondes de chocs longitudinales (dans la direction de l'impact) et transversales (par rapport à la direction de l'impact) engendre des contraintes longitudinales et transversales dans le solide, dont la différence devient constante au-delà de la limite d'élasticité d'Hugoniot (HEL). L'intérêt de ces essais est d'observer le comportement en cisaillement du PEEK en fonction de la vitesse d'impact. Les essais d'impacts présentés donnent des résultats intéressants mais ne permettent pas de conclure complètement quant au comportement du PEEK. Ils mettent tout de même en avant le fait qu'une HEL semble apparaître à 1 GPa et que le PEEK pourrait suivre la théorie de Mohr-Coulomb où la limite d'élasticité est fortement dépendante de la pression. Enfin, l'étude donne une vitesse du son longitudinale dans le PEEK de $2,47 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$. Dans le cadre de la théorie des chocs d'Hugoniot, la relation entre la vitesse de l'onde de choc U_s et la vitesse des particules de la matière affectée U_p est :

$$U_s = c_0 + sU_p \quad (1.3)$$

Les valeurs de c_0 et s trouvées à partir des essais sont respectivement de $2,52 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$

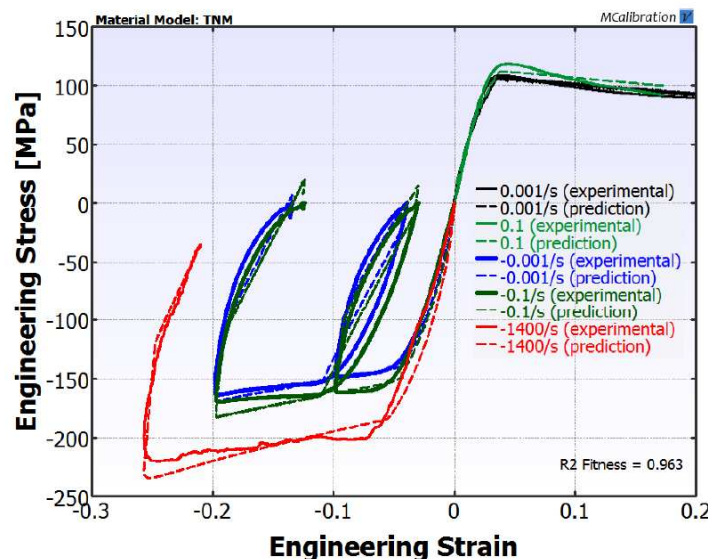


FIGURE 1.15 – Courbes expérimentales et simulées « contrainte-déformation » à différentes vitesses du PEEK (d'après [Qui13])

et $1,71 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$. Une autre publication plus récente s'intéresse toujours au comportement du PEEK sous impact mais sur une plus large gamme de vitesses [Rob12]. Il apparaît que la relation entre U_s et U_p peut être assimilée à une relation linéaire avec c_0 et s respectivement de $2,54 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$ et $1,54 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$, mais qu'elle est mieux représentée par une relation polynomiale.

De ces études, on retiendra que, macroscopiquement, l'aspect viscoélastique du PEEK n'est pas flagrant dans ces conditions, que la température a une influence sur le seuil d'élasticité apparent et que le PEEK s'adoucit avec la déformation à hautes vitesses de déformation. Pour ce qui est des chocs, la limite d'élasticité d'Hugoniot serait bien plus élevée que la limite d'élasticité observée en statique. Le PEEK pourrait suivre la théorie de Mohr-Coulomb pour l'évolution de sa limite d'élasticité sous impact. Enfin, la propagation des ondes de choc dans le PEEK a été étudiée, et les valeurs des paramètres c_0 et s ont été obtenues à partir d'essais.

1.5.2.3 Modélisation du comportement du PEEK sous sollicitation dynamique

Si les études expérimentales du comportement mécanique du PEEK en compression sont nombreuses et très bien fournies, peu d'auteurs abordent la modélisation de ce comportement et la simulation numérique d'impact du PEEK. Les seules études abordant ce sujet sont très récentes et fondées sur des modèles déjà existants, développés pour d'autres matériaux.

En 2013, sur la base des modèles précédemment développés pour le polyéthylène [Ber10], J. S. Bergström propose une adaptation pour le PEEK de son « Three Network Model » [Qui13]. Le modèle permet de simuler le comportement du PEEK en compression dynamique jusqu'à 1400 s^{-1} . Il a l'avantage de ne pas prendre en compte de limite d'élasticité. Il est constitué de 3 branches, représentant chacune un mécanisme de déformation moléculaire. Deux branches représentent le comportement élastoplastique de la phase amorphe et cristalline et la troisième le comportement hyperélastique. Le modèle été implémenté dans le code de calcul éléments finis Abaqus à travers la librairie payante PolyUmod. La morphologie des impacts simulés est similaire aux observations expérimentales mais les courbes « contrainte-déformation » se superposent de moins en moins bien lorsque la vitesse de déformation augmente (figure 1.15).

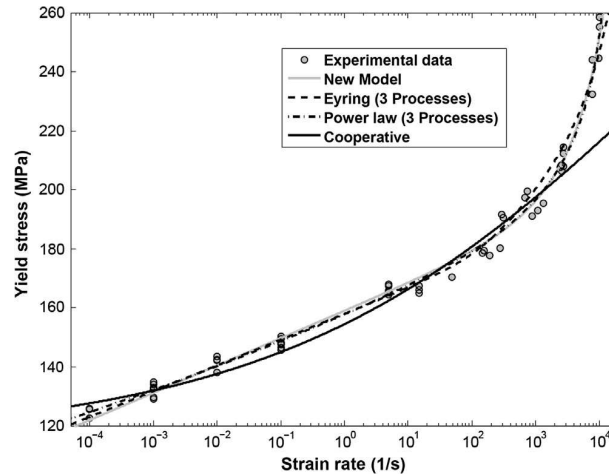


FIGURE 1.16 – Evolution de la limite d'élasticité expérimentale et simulée du PEEK en dynamique (d'après [EQ15])

Une deuxième étude a traité principalement de la modélisation de l'évolution de la limite d'élasticité apparente du PEEK en compression dynamique [EQ15]. Des essais expérimentaux sont comparés à ceux de [Rae07]. Le modèle, version modifiée de la théorie d'Eyring, est capable de représenter fidèlement l'évolution de la limite d'élasticité apparente avec la vitesse de déformation, jusqu'à 10^4 s^{-1} . La théorie de Eyring spécifie que l'écoulement plastique équivaut au déplacement d'un volume d'une position d'équilibre à une autre. Le glissement d'une position à l'autre nécessite de passer une barrière d'énergie. Le modèle intègre donc une énergie et un volume d'activation. Les données expérimentales et des publications sur d'autres polymères suggéraient que la sensibilité à la vitesse et la limite d'élasticité des polymères augmentaient avec la vitesse de sollicitation et que le volume d'activation était inversement proportionnel à la sensibilité à la vitesse. À partir de ces données, le modèle de Eyring a été modifié pour intégrer un volume d'activation variable. Comparé à plusieurs modèles existant, la prédiction de l'évolution de la limite d'élasticité est meilleure avec le modèle modifié (« New Model » sur la figure 1.16). Le modèle est prometteur mais son stade de développement ne permet pas encore de réaliser des simulations d'impact.

Une troisième étude a traité de la modélisation du comportement sous impact du PEEK à l'aide du modèle de Johnson-Cook. Ce modèle constitue généralement une bonne base pour simuler des impacts, principalement pour des métaux. L'étude portait sur la calibration du modèle à partir d'essais de compression dynamique sur barres d'Hopkinson. Cependant, elle visait à comparer le comportement jusqu'à rupture du PEEK avec celui du titane comme matériau pour les prothèses. Les vitesses de déformation sont donc limitées à 100 s^{-1} . À partir de cette vitesse, sur les courbes « contrainte-déformation », le modèle de Johnson-Cook présente une erreur de 8% et ne reproduit pas fidèlement le comportement (figure 1.17). Cependant, lors des simulations, il a permis de reproduire correctement les morphologies d'impact. Si, mécaniquement, le modèle n'est pas très adapté, le comportement ductile du PEEK sous impact est tout de même reproductible. Dans l'étude, le PEEK apparaît comme plus efficace que le titane pour absorber l'énergie cinétique à l'impact.

En résumé, plusieurs équipes montrent de l'intérêt pour la modélisation du comportement dynamique du PEEK. Les essais sont assez nombreux, bien que les vitesses de déformations ne dépassent pas 10^4 s^{-1} . À l'heure actuelle, seul un modèle est spécialement développé pour le PEEK. Cependant, il fait intervenir le concept de limite d'élasticité qui peut se révéler hasardeux à définir pour ce matériau. Les deux autres modèles ont été calibrés sur des essais dynamiques,

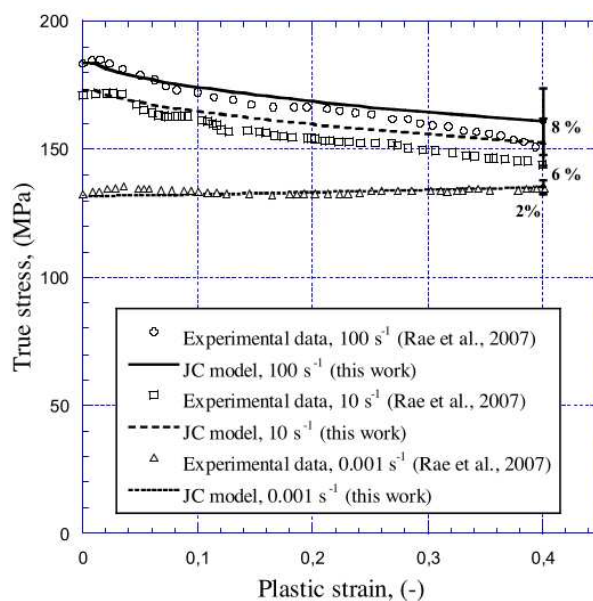


FIGURE 1.17 – Courbes expérimentales et simulées « contrainte-déformation » du PEEK à différentes vitesses (d’après [GG15])

mais étaient originellement développés pour d’autres matériaux. Le modèle de Johnson-Cook est simplement phénoménologique et ne prend en compte aucun mécanisme de déformation relatif au polymère. De plus, les résultats obtenus avec ce modèle sont mitigés lorsqu’on atteint les hautes vitesses. Le « Three Network Model » est intéressant pour les polymères puisqu’il inclut l’hyperélasticité avec des mécanismes liés aux caractéristiques des chaînes polymériques et il ne prend pas en compte de limite d’élasticité. Cependant, il nécessite la calibration de beaucoup de paramètres, obtenus pour la plupart obligatoirement par méthodes numériques. Si, globalement, la modélisation du comportement élastique ou hyperélastique semble assez bien maîtrisée, ces études ont toutes en commun de ne pas s’intéresser aux aspects microscopiques mais seulement aux aspects macroscopiques de la plasticité.

1.6 Étude de la microstructure et des propriétés électriques des dépôts

L'utilisation de matériaux composites multiphasés est souvent une solution pour répondre à des spécifications de cahier des charges diverses. Cependant, la compréhension du comportement du matériau nécessite de s'intéresser aux phases qui le constituent, leur agencement, leurs propriétés et leurs interactions. A partir de ces données, pour remonter aux propriétés du matériau, il faut faire appel à des méthodes d'homogénéisation. Si on cherche à connaître la propriété α d'un matériau biphasé qui contiendrait 40% de A et 60% de B, l'approche la plus simple serait de dire que la propriété α_e macroscopique du matériau est égale à 40% de α_A et 60% de α_B (borne de Voigt en mécanique ou de Wiener en conductivité). Cependant, la sélection d'une méthode d'homogénéisation adéquate dépend des propriétés globales à évaluer mais aussi de la morphologie et des propriétés des constituants. Les méthodes d'homogénéisation sont donc généralement plus complexes.

Préalablement au choix d'une méthode d'homogénéisation, il est nécessaire de pouvoir caractériser la microstructure du matériau hétérogène. La caractérisation des microstructures passe majoritairement par l'imagerie (2D ou 3D) donc par la caractérisation morphologique des structures. Or ces structures sont bien souvent aléatoires : dispersion de sphères dans une matrice, grains des phases métalliques, pores. Il faut donc disposer d'outils permettant de caractériser ces ensembles aléatoires. On peut alors faire appel aux outils de la morphologie mathématique pour extraire des images les informations recherchées : taille, répartition, connexion.

1.6.1 Brève introduction à la morphologie mathématique

La morphologie mathématique est une théorie ensembliste visant à comparer des objets avec des éléments de morphologie connue (les éléments structurants). En comparant les images avec les éléments structurants on obtient ensuite une image modifiée sur laquelle on peut appliquer des mesures et en extraire des informations. De ce concept, ont été développés un certain nombre d'outils visant à caractériser morphologiquement des ensembles à partir d'opérations mathématiques. Les principes de base ont été théorisés par Matheron et Serra [Mat75,Ser82]. Seule une partie des descripteurs existants est présentée ici. L'application de la morphologie mathématique aux matériaux hétérogènes est présentée plus précisément dans [Bor01]. Les outils et les fonctions mathématiques décrites ici sont simplifiées, le cadre de treillis dans lequel s'applique la morphologie mathématique étant très général.

1.6.2 Caractérisation des ensembles aléatoires

Prenons l'exemple d'un matériau hétérogène binaire formé d'un ensemble A d'inclusions réparties aléatoirement dans une matrice A^c . La matrice et les inclusions forment le matériau complet, modélisé comme un espace $E = A \cup A^c$. Il existe de nombreuses façons de caractériser A , dépendantes de l'information recherchée. L'outil de base est l'élément structurant avec lequel la structure va être comparée (figure 1.18). Soit K , un élément structurant (un carré, un hexagone, une croix), on vérifie alors quand $K \cap A = \emptyset$ et quand $K \cap A \neq \emptyset$ [Jea11]. On peut alors former une image avec toutes les positions de K vérifiant $K_x \cap A \neq \emptyset$ où $K_x = \{x + y, y \in K\}$ est le translaté de K .

Tout d'abord, on peut modifier l'ensemble A en effectuant des opérations d'addition ou de soustraction avec les éléments structurants. On s'intéresse alors aux deux événements « K intersecte la phase métallique » et « K est disjoint de la phase métallique ». L'ensemble des points de l'espace où l'on peut positionner l'élément structurant K de sorte qu'il intersecte A

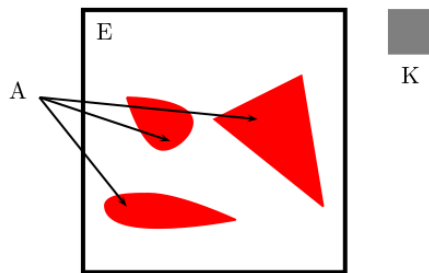
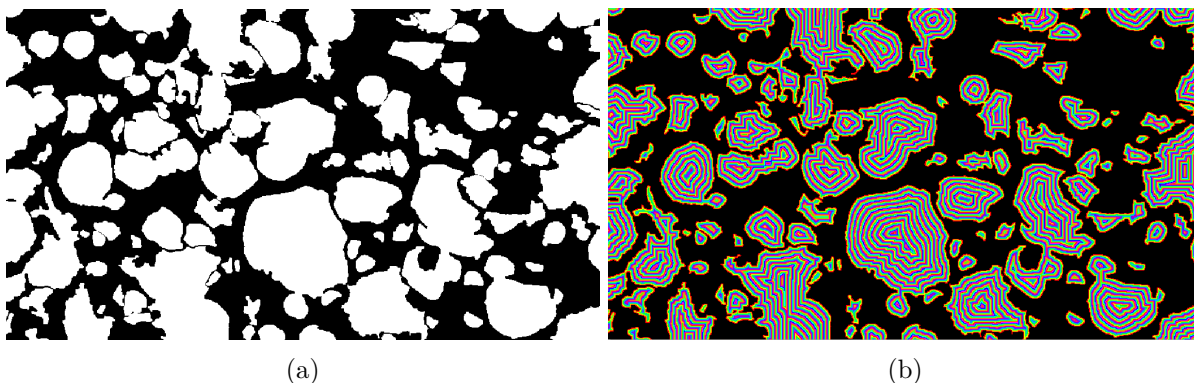
FIGURE 1.18 – Caractérisation de A avec un élément structurant K carré (d'après [Jea11])

FIGURE 1.19 – Fonction distance (b) appliquée sur l'image (a)

définit le dilaté de A par K . De même, l'ensemble des points où on peut positionner l'élément structurant K de sorte qu'il soit entièrement disjoint du complémentaire de A correspond à l'érodé de A . Les opérations d'érosion et de dilation forment les briques de base de la morphologie mathématique. On compose de nombreuses autres transformations à partir de ces opérations.

On peut aussi vouloir caractériser la taille des inclusions ou leur répartition spatiale. Pour la répartition spatiale on peut utiliser la covariance C . Elle est définie pour $\forall x \in E$ et pour h un vecteur tel que :

$$C(x, x + h) = P\{x \in A, x + h \in A\} \quad (1.4)$$

$C(0)$ est égale à la fraction p de A dans E . Si A est stationnaire, la covariance finit par atteindre un palier qui correspond à p^2 . La longueur de h nécessaire pour atteindre ce palier est une longueur caractéristique de la structure. Si la structure est périodique, la covariance est périodique. Enfin, en mesurant la covariance dans différentes directions, on peut quantifier l'anisotropie du matériau. Si on veut connaître le nombre de couches composées de l'élément K dans une inclusion, on applique la fonction distance. Elle consiste très grossièrement à décomposer A en couches successives, comme un « oignon » (figure 1.19).

Si on veut connaître la taille des inclusions A , on peut mesurer la granulométrie cumulée. La granulométrie est mesurée en érodant A par des éléments structuraux K de taille s augmentant successivement et en calculant l'évolution de la surface de A . La granulométrie $G(s)$ est définie par :

$$G(s) = \frac{P\{x \in A\} - P\{x \in A(K; s)\}}{P\{x \in A\}} \quad (1.5)$$

Où $A(K; s)$ est l'érodé de A . On parle de granulométrie par érosion, on peut définir d'autres granulométries (par ouverture, fermeture, etc.).

1.6.3 Modélisation des ensembles aléatoires

Pour modéliser une structure aléatoire, on peut utiliser plusieurs outils. Pour implanter aléatoirement les inclusions A dans E , il est nécessaire de tirer aléatoirement leur emplacement. Le processus de tirage aléatoire le plus simple est celui des points de Poisson. Pour toute région infinitésimale de volume δV centrée autour d'un point, la probabilité P que cette région contienne un point est proportionnelle à δV . Pour un processus homogène dans un volume V , le paramètre de cette loi est l'intensité θ du processus de Poisson.

$$P(N) = \exp(-\theta V) \frac{(\theta V)^N}{N!} \quad (1.6)$$

Les inclusions peuvent ensuite avoir différentes structures ou formes. Par exemple, ce peut être une partition aléatoire de l'espace (tessellation en anglais). A ce moment, E est divisé en cellules dont les frontières suivent un agencement précis. On peut citer la partition aléatoire de Voronoï qui est le plus célèbre et qui permet de générer des grains pour les matériaux cristallins. La partition aléatoire utilise les points de Poisson x_i et les cellules C_i sont définies comme suit :

$$C_i = \left\{ y \in E, \forall j \neq i, \|x_i - y\| \leq \|x_j - y\| \right\} \quad (1.7)$$

Chaque cellule est associée à un des points x_i du processus de Poisson, et constituée de tous les points dont la distance à x_i est inférieure à la distance aux autres points du processus.

Pour implanter des inclusions dans une matrice, on fait appel à un schéma booléen. Celui-ci consiste à faire germer sur chaque point de Poisson un grain primaire de forme donnée : sphère, cube, etc. La taille des grains n'est pas nécessairement uniforme, la distribution du rayon des sphères peut suivre une loi statistique. Les grains sont interpénétrants, sauf si on utilise un modèle « hardcore », où une distance de répulsion sépare les points de Poisson.

Pour des sphères A de volume moyen V_s , la fraction volumique V_v des sphères dans E est :

$$V_v = 1 - \exp(-\theta V_s) \quad (1.8)$$

L'exponentielle prend en compte l'interpénétration des grains. On peut relier cette fraction à la covariance du schéma booléen $C(h)$ par la relation :

$$C(h) = (1 - V_v)^{2-r(h)} \quad (1.9)$$

où $r(h)$ est le covariogramme géométrique normalisé du grain primaire utilisé. Pour des sphères de rayon R constant, il vaut $r(h) = 1 - \frac{3h}{4R} + \frac{h^3}{16R^3}$ ($h < 2R$) et $r(h) = 0$ ($h > 2R$).

Pour réaliser des microstructures complexes on peut par exemple combiner différents schémas booléens, à différentes échelles fonctionnant entre eux par des exclusions ou des inclusions (figure 1.20).

1.6.4 Conductivité des dépôts

1.6.4.1 Méthodes de mesure expérimentales

La réalisation de dépôts électriquement conducteurs par projection thermique est un sujet récurrent dans la bibliographie. Cependant, les auteurs utilisent rarement la même méthode pour déterminer la conductivité électrique des dépôts. La méthode classique est celle de la mesure de résistance 4 points (figure 1.21). Un échantillon parallélépipédique du dépôt est découpé. Un courant est appliqué entre ses deux bouts et la tension est mesurée dans la longueur de

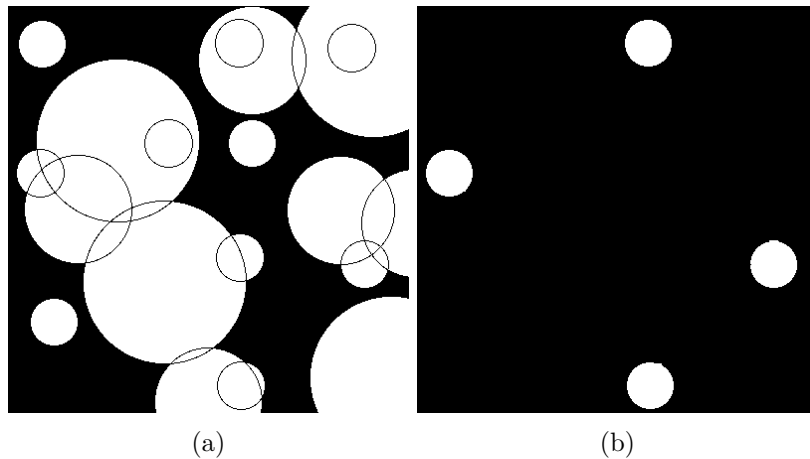


FIGURE 1.20 – (a) Combinaison de 3 schémas booléens. (c) Applications des inclusions et des exclusions (d’après [Jea11])

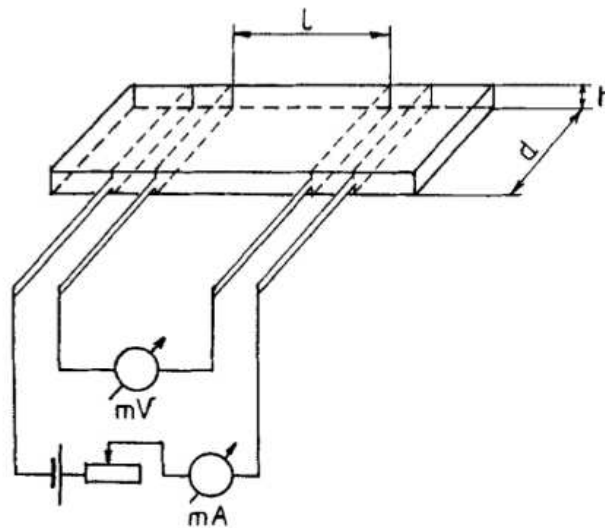


FIGURE 1.21 – Mesure de résistance 4 points classique (d’après [Mam95])

l’échantillon. Cette méthode n’est pas toujours simple : le dépôt doit pouvoir être désolidarisé du substrat et ne pas être fragile pour pouvoir être manipulé. Dans le cas de dépôts très fins, cette méthode est donc délicate à mettre en oeuvre. Deuxièmement, elle ne permet qu’une mesure longitudinale de la conductivité. Dans le cas de dépôts anisotropes, il est alors nécessaire de réaliser une mesure dans le sens transverse.

Ces inconvénients peuvent être contournés en utilisant une mesure de résistance 4 points de surface et en déterminant la résistance de surface R_s (« sheet resistance » en anglais) du dépôt. Cette résistance peut être déterminée avec la méthode de Van der Pauw [Pau58]. L’utilisation de cette méthode ne peut intervenir que dans le cas où :

- l’échantillon est plan et d’épaisseur uniforme, sans trous
- l’échantillon est homogène, isotrope et symétrique
- la surface de l’échantillon doit être très grande devant son épaisseur

Les pointes doivent être placées sur les bords de l’échantillon, à égale distance les unes des autres et la surface de contact doit être la plus petite possible.

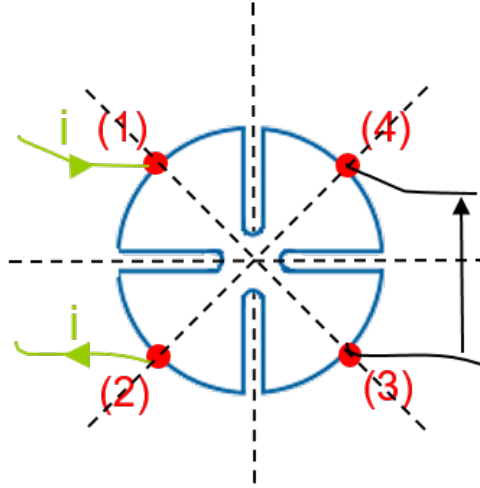


FIGURE 1.22 – Forme conseillée de l'échantillon et position des points dans la méthode de Van der Pauw

La forme d'échantillon la plus indiquée est une feuille de trèfle d'épaisseur uniforme et fine. En effet, elle force le courant à passer par le milieu donc à emprunter un chemin de longueur globalement identique entre toutes les pointes (figure 1.22). La détermination de la résistance de surface nécessite de réaliser 4 mesures. Un courant d'intensité connue doit être appliqué entre deux pointes d'un côté et la tension doit être mesurée entre les deux pointes opposées. Avec le loi d'Ohm, 4 valeurs de résistance vont être obtenues. On peut s'assurer de l'isotropie de l'échantillon en comparant les résistances dans les directions orthogonales. La résistance de surface est calculée en résolvant l'équation de Van der Pauw :

$$e^{-\pi \frac{R_h}{R_s}} + e^{-\pi \frac{R_v}{R_s}} = 1 \quad (1.10)$$

avec $R_h = \frac{R_{14}+R_{43}}{2}$ et $R_v = \frac{R_{32}+R_{21}}{2}$. Une solution approchée de cette équation est :

$$R_s = \frac{\pi(R_h + R_v)}{2 \ln 2} f \quad (1.11)$$

Cependant, R_s doit intégrer un facteur de forme f dépendant de l'isotropie de la résistance dans l'échantillon.

$$\cosh \left\{ \frac{\frac{R_h}{R_v} - 1}{\frac{R_h}{R_v} + 1} \frac{\ln 2}{f} \right\} = \frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{f} \quad (1.12)$$

Cette équation est résolue numériquement avec un algorithme d'optimisation. La conductivité σ peut ensuite être calculée à partir de R_s en connaissant l'épaisseur de l'échantillon e :

$$\sigma = \frac{1}{e R_s} \quad (1.13)$$

Aucune publication traitant de la conductivité de dépôts obtenus par cold spray fait appel à cette méthode. Les auteurs font plutôt appel à la méthode 4 points classique sur des dépôts épais [Aff11,Gan12,Mal15]. Dans le cas des dépôts obtenus par projection thermique, la méthode de Van der Pauw a été employée à plusieurs reprises sur des dépôts céramiques [Ohm91,VH94].

1.6.4.2 Conductivité effective des matériaux hétérogènes

Plusieurs méthodes d'homogénéisation permettent d'évaluer numériquement la conductivité effective de matériaux hétérogènes à partir de propriétés locales et d'informations déduites sur la microstructure. Premièrement, celle-ci peut-être encadrée par les bornes d'Hashin et Shtrikman [Has62]. Ce sont les bornes les plus précises encadrant les propriétés effectives pour des matériaux biphasés isotropes. En fonction des fractions volumiques des deux constituants (Φ_1 et $\Phi_0 = 1 - \Phi_1$) et de leur conductivité électrique (σ_0 et σ_1), on peut calculer les deux bornes avec les formules suivantes, quand $\sigma_1 > \sigma_0$.

Borne inférieure de Hashin et Shtrikman :

$$\sigma_{inf} = \frac{\sigma_0\sigma_1 + 2\sigma_0(\sigma_0\Phi_1 + \sigma_1\Phi_0)}{2\sigma_0 + \sigma_0\Phi_0 + \sigma_1\Phi_1} \quad (1.14)$$

Borne supérieure de Hashin et Shtrikman :

$$\sigma_{sup} = \frac{\sigma_0\sigma_1 + 2\sigma_1(\sigma_0\Phi_1 + \sigma_1\Phi_0)}{2\sigma_1 + \sigma_0\Phi_0 + \sigma_1\Phi_1} \quad (1.15)$$

On a alors $\sigma_{inf} \leq \sigma^* \leq \sigma_{sup}$, où σ^* est la conductivité effective. Les bornes d'Hashin et Shtrikman donnent un encadrement du comportement, mais il est aussi possible d'approcher ce comportement avec d'autres modèles à travers la théorie des milieux effectifs [Wan08]. Le plus ancien est un modèle auto-cohérent introduit par Bruggeman en 1935 [Bru35]. Il considère un mélange aléatoire de particules sphériques de plusieurs matériaux. Le matériau homogène est construit ainsi : on imagine que chaque particule est plongée dans un milieu homogène possédant une certaine conductivité. Chaque particule est placée dans un champ électrique E_0 , puis on calcule le champ électrique E_i dans la particule, en supposant qu'elle est plongée dans un champ homogène. En supposant que les perturbations induites par chaque particule se compensent, on obtient l'équation auto-cohérente suivante [Lan78] :

$$\sum_i \Phi_i \frac{\sigma_i - \sigma_e}{\sigma_i + (d-1)\sigma_e} = 0 \quad (1.16)$$

où n est le nombre de phases, σ_e la conductivité effective, σ_i la conductivité de la phase i et Φ_i désigne la teneur en phase i , d est la dimension du problème. Ce modèle est exact, dans la limite diluée de l'une des deux phases d'un milieu binaire, si celle-ci est formée d'inclusions sphériques. Ce modèle prédit un seuil de percolation à partir duquel la conductivité augmente rapidement avec la teneur des constituants. Ce seuil est situé à 33% en 3 dimensions. En réalité, le seuil de percolation est très variable selon la microstructure.

On peut aussi utiliser le modèle de Maxwell-Garnett, qui suppose que les particules de conductivité σ_i sont insérées dans une matrice de conductivité σ_m et qu'elles sont assez loin les unes des autres. Il ne prédit donc pas de seuil de percolation.

$$\frac{\sigma_e - \sigma_m}{\sigma_e + 2\sigma_m} = \Phi_i \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + 2\sigma_m} \quad (1.17)$$

1.6.4.3 Conductivité électrique des matériaux composites à matrice polymère et dispersion de particules métalliques

La conductivité des matériaux composites composés de particules métalliques électriquement conductrices et d'une matrice en polymère isolante est étudiée depuis de nombreuses années. L'idée est d'associer les propriétés électriques des métaux tout en conservant les méthodes de mise en forme des plastiques et leur propriétés mécaniques. Un article résume extensivement toutes les théories et les méthodes applicables à la détermination de cette conductivité [McL90]. Ces

matériaux présentent un seuil de percolation ϕ_c . Au-delà de ce seuil, la conductivité électrique homogène du composite évolue très rapidement jusqu'à sa valeur maximale. Au-dessus de ce seuil, la théorie de la percolation spécifie que la conductivité électrique σ dépend de la teneur en métal selon la formule :

$$\sigma \sim (\phi - \phi_c)^t \quad (1.18)$$

où t est un exposant d'une valeur supposée universelle de 1.6. Dans la réalité des faits, cette relation ne tient pas compte de la forme des particules, de leur agencement spatial, ou des contacts interparticulaires.

Expérimentalement, beaucoup de phénomènes et paramètres sont à considérer. Par exemple, l'effet tunnel. Quand des particules conductrices sont dispersées dans une matrice isolante, il existe une zone autour d'elles où la conductivité demeure élevée car les électrons peuvent traverser la matrice sur une petite distance par effet tunnel. Des auteurs proposent donc des améliorations pour les modèles cités ci-dessus afin de prendre en compte ces effets. Une version modifiée du modèle de Maxwell-Garnett vise à prendre en compte l'effet tunnel et la forme des particules pour évaluer la conductivité d'un mélange de cobalt-zircone [Xue04] ou d'étain-polypropylène [Xue03]. Le modèle tombe en accord avec les mesures expérimentales.

En résumé, d'autres auteurs proposent des versions modifiées de l'équation 1.18 pour représenter au mieux l'évolution de la conductivité de ce type de composite au-delà du seuil de percolation, notamment Mamunya, Davidenko et Lebedev qui ont publié un nombre important d'articles sur ce sujet [Mam95,Mam96,Mam02]. Néanmoins, les équations utilisées font appel à des paramètres phénoménologiques ne pouvant être déterminés qu'à partir d'expérimentations et spécifiques à chaque matériau. Du fait des propriétés physico-chimiques et mécaniques des constituants de ces composites, les modèles doivent quasiment être adaptés à chaque couple de matériaux. Les développements récents sur ce sujet sont particulièrement le fait des équipes travaillant sur les composites contenant des nanotubes de carbone.

Chapitre 2

Matériaux et procédés

Sommaire

2.1	Introduction	45
2.2	Poudres	45
2.3	Substrats	54
2.4	Projection cold spray	56
2.5	Mesures électriques	60
2.6	Préparation et observation des échantillons	62
2.7	Caractérisation du PEEK 450G	63

2.1 Introduction

Ce chapitre présente premièrement les matériaux utilisés en cold spray : les poudres et les substrats. Deuxièmement, il décrit le système cold spray utilisé, ainsi que les méthodes de projection : réalisation de surfacages et projection de splats. A cela s'ajoutent les procédés de caractérisation en cours de projection : caméra thermique et mesure de vitesse, leur mise en oeuvre et le traitement des résultats. Ensuite les méthodes de caractérisation des dépôts obtenus sont décrites : observations microstructurales et mesures électriques. Enfin, sont abordés les moyens mis en oeuvre pour caractériser mécaniquement et physiquement le PEEK 450G.

2.2 Poudres

2.2.1 Poudres de cuivre

Ici sont présentés les poudres métalliques et polymère employées dans l'élaboration des dépôts composites ainsi que leur caractéristiques morphologiques.

2.2.1.1 Poudres de cuivre sphériques

De la poudre de cuivre sphérique pure à 99,95%, avec une granulométrie de 10-35µm a été commandée à TLS Technik GmbH (Bitterfeld, Allemagne). Deux lots ont été reçus, le premier produit 1 mois avant l'envoi, et le second produit quelques jours avant. A la réception, il est apparu que le lot le plus ancien était de couleur rougeâtre, tandis que le plus récent était orangé. Il a été supposé que cette différence de couleur était due à une différence de degré d'oxydation de la poudre. Les deux lots ont été transférés dans un conteneur rempli d'argon en surpression dès réception.

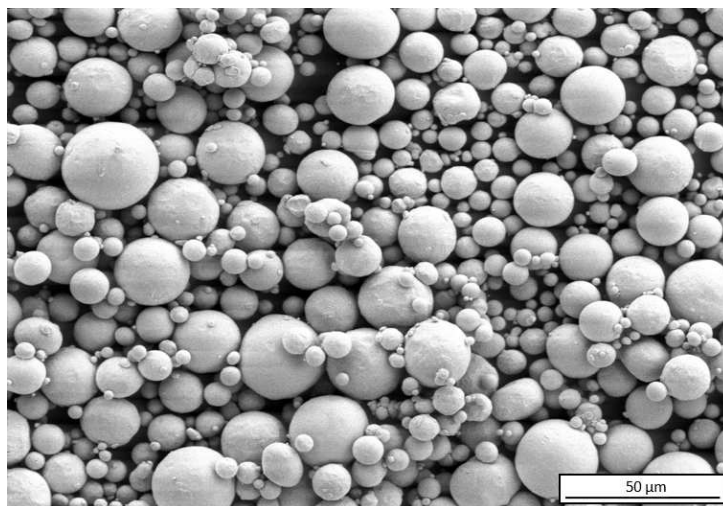


FIGURE 2.1 – Vue MEB de la poudre libre de cuivre sphérique

Tableau 2.1 – Répartition des diamètres dans le volume total des particules de cuivre sphérique

Poudre TLS sphérique		
Dv (%)	Données fabricant	Données mesurées
Dv10	10,4 μm	10,7 μm
Dv50	19,6 μm	19,7 μm
Dv90	28,7 μm	32,8 μm

La poudre a été observée au Microscope Électronique à Balayage pour s’assurer de sa sphéricité. Les images montraient des particules sphériques, avec la formation de quelques satellites par les particules les plus fines autour des plus grosses (figure 2.1). Le cuivre a aussi été analysé au granulomètre Laser pour vérifier les données du fabricant. Le granulomètre est le modèle Mastersizer 3000 de Malvern utilisé en voie sèche. Cinq mesures ont été effectuées sur chaque échantillon (tableau 2.1).

Les mesures granulométriques donnent une répartition du volume de poudre en fonction du diamètre des particules. En faisant l’hypothèse que la poudre est parfaitement sphérique, il est possible de déterminer la répartition en nombre des particules. Si la répartition en volume semblait monomodale, la répartition en nombre faisait apparaître un grand nombre de petites particules de diamètre inférieur à 6 μm . La répartition en nombre était donc plutôt bimodale (figure 2.2). Mise à part cette information, les autres caractéristiques étaient conformes aux données du fabricant.

Enfin la masse volumique de cette poudre a été vérifiée par pycnométrie en voie liquide. La méthode consiste à incorporer une petite masse de poudre dans un pycnomètre (fiolle en verre avec bouchon, de volume connu avec précision). En pesant le pycnomètre après avoir complété le volume par un liquide de masse volumique connue (ici de l’eau distillée), on peut calculer la masse volumique de la poudre. Le cuivre sphérique présentait une masse volumique de $8,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Enfin, pour le cuivre pur massif, la bibliographie donne une conductivité électrique de $59,6 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

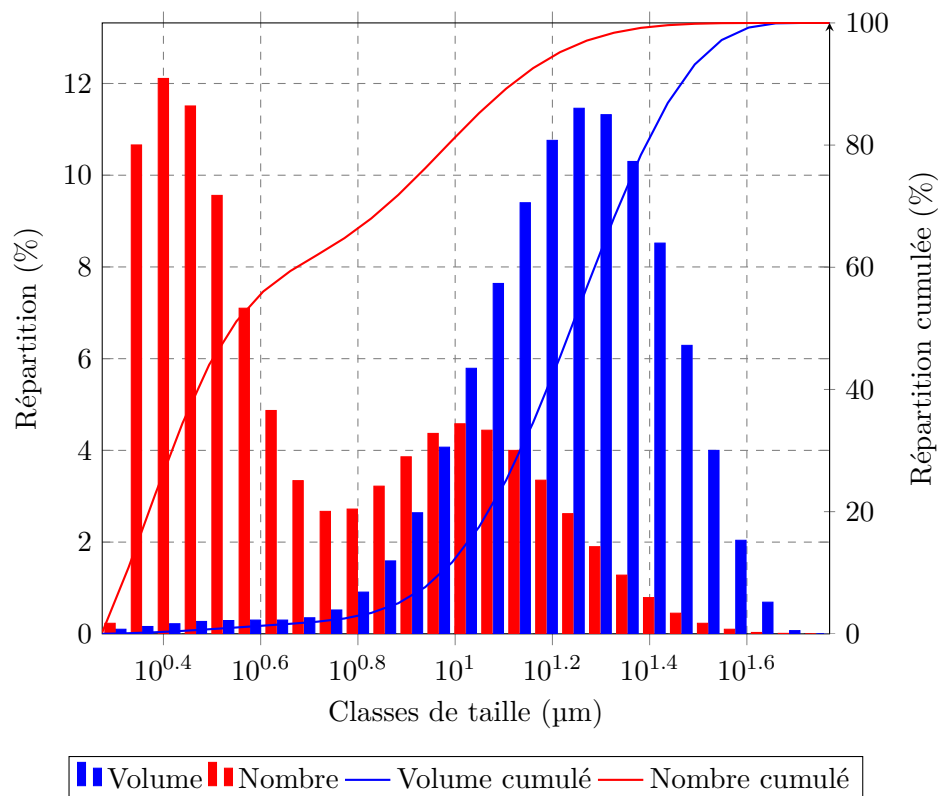


FIGURE 2.2 – Granulométrie de la poudre de cuivre sphérique

Tableau 2.2 – Répartition des diamètres dans le volume total des particules de cuivre irrégulier

Poudre POUDMET irrégulière	
Dv (%)	Données mesurées
Dv10	11,7 μm
Dv50	59,8 μm
Dv90	119,4 μm

2.2.1.2 Poudre de cuivre irrégulier

De la poudre de cuivre irrégulier de granulométrie supérieure à 40 μm a été fournie par POUDMET S.A.S (Bailleval, France). Cette poudre a fait l'objet des mêmes analyses que la précédente. Cette poudre était de couleur plus foncée que les lots précédents. En effet, elle a été atomisée à l'eau ce qui provoque une oxydation de la surface des particules, leur donnant une forme irrégulière. Une partie de la poudre a aussi été transférée dans le conteneur sous argon dès réception.

Les observations ont montré de très grosses particules irrégulières, avec beaucoup de satellites. Il était aussi possible d'observer la formation de ce qui semblait être des amas de particules, avec en arrière plan un très grand nombre de petites particules (figure 2.3). Ces observations étaient bien conformes aux analyses granulométriques (tableau 2.2), avec une poudre quasiment bimodale (figure 2.4). Le spectre des particules de diamètre inférieure à 20 μm était assez large. La répartition en nombre reflétait bien la grande proportion de petites particules observées sur les images. Cependant, le calcul de cette répartition est tout de même faussée par le fait que les particules ne soient pas sphériques.

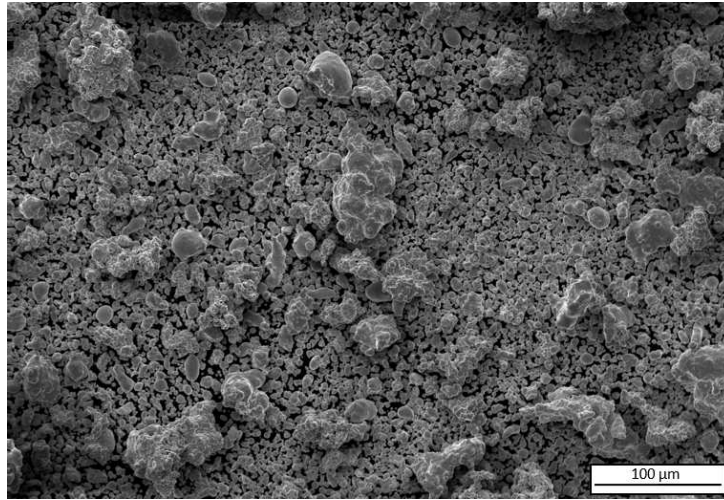


FIGURE 2.3 – Vue MEB de la poudre libre de cuivre irrégulier

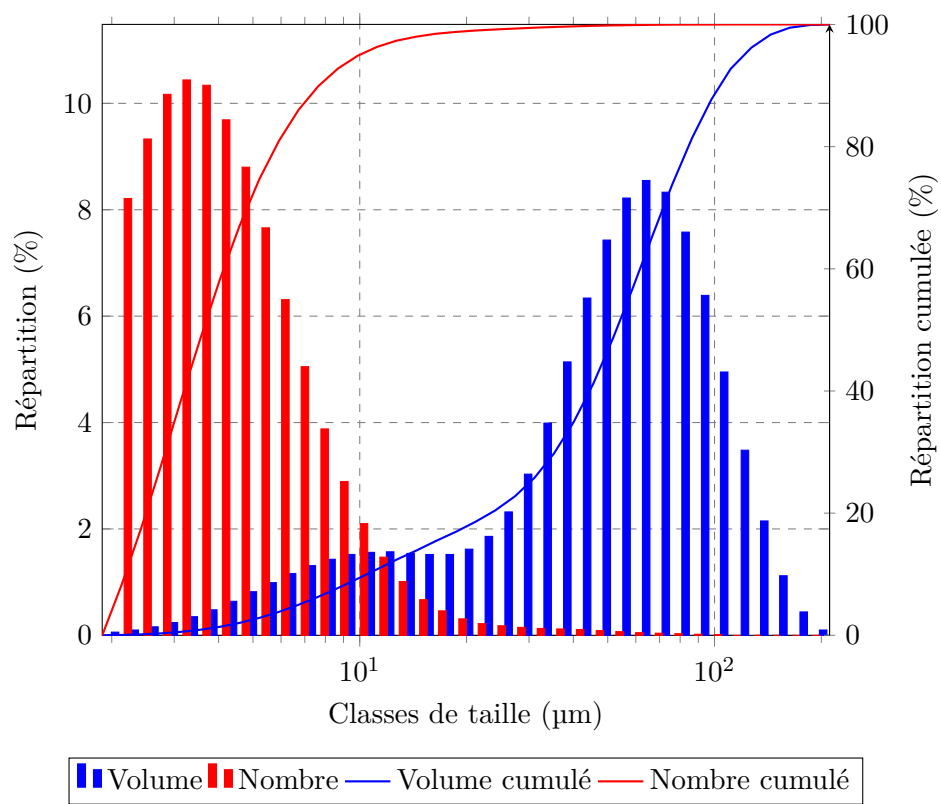


FIGURE 2.4 – Granulométrie de la poudre de cuivre irrégulier

Tableau 2.3 – Concentrations en oxygène présentes dans les lots de poudre de cuivre

Lot	Concentration en oxygène (ppm)
Cuivre sphérique non oxydé	270
Cuivre sphérique oxydé	1100
Cuivre irrégulier	2000

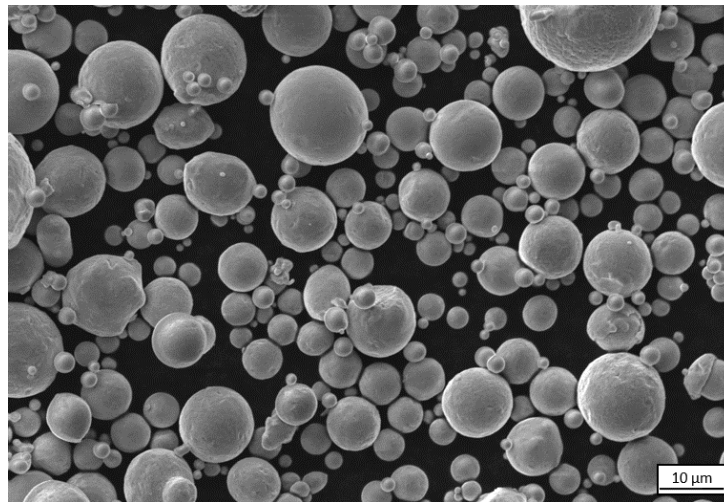


FIGURE 2.5 – Vue MEB de la poudre libre de bronze sphérique

2.2.1.3 Oxydation des poudres

Afin de connaître l'impact de l'oxydation des poudres de cuivre sur la formation des dépôts, les 2 lots de poudre sphérique et celui de poudre irrégulière ont fait l'objet d'analyses de leur degré d'oxydation. Un échantillon de chaque lot a été envoyé dans un contenant sous vide à Evans Analytical Group SAS (Tournefeuille, France). La concentration en oxygène de chaque échantillon a été mesurée par analyse par spectrographie gazeuse (Instrumental Gas Analysis ou IGA en anglais). Cette méthode consiste à faire fondre très rapidement sous atmosphère inerte, une petite quantité de poudre (de l'ordre du gramme) afin de faire évaporer ses constituants. L'oxygène émis est analysé par des capteurs infrarouges (précédemment calibrés) afin de déterminer sa concentration dans l'échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.3.

Le deuxième lot de cuivre sphérique est apparu très oxydé. Afin de quantifier l'impact de la teneur en oxygène lors de la projection cold spray, les deux lots de cuivre sphériques ont été utilisés, tandis qu'un nouveau lot de cuivre sphérique non oxydé a été commandé.

2.2.2 Poudre de bronze

2.2.2.1 Bronze sphérique

De la poudre de bronze CuSn6 sphérique a été fournie par TLS Technik GmbH. L'observation au Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a permis de s'assurer de sa forme sphérique (figure 2.5). Les données du fabricant concernant la granulométrie de la poudre ont été comparées avec celles obtenues par granulométrie Laser (figure 2.6). Les diamètres donnés par le fabricant étaient légèrement sous-estimés mais les différences peu significatives (tableau 2.4). Les répartitions en volume et en nombre ne présentaient pas de particularités. La majorité des particules avait un diamètre inférieur à 10 µm.

Tableau 2.4 – Répartition des diamètres dans le volume total des particules de bronze sphérique

Poudre TLS sphérique		
Dv (%)	Données fabricant	Données mesurées
Dv10	7,0 μm	9,3 μm
Dv50	18,3 μm	20,5 μm
Dv90	30,5 μm	35,2 μm

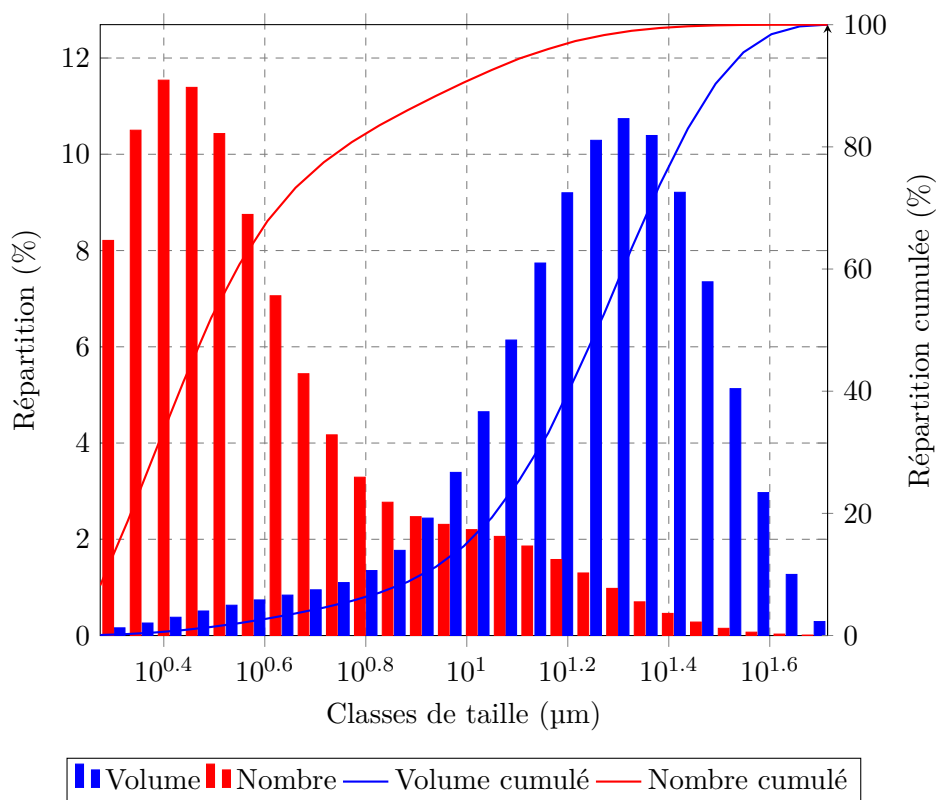


FIGURE 2.6 – Granulométrie de la poudre de bronze sphérique

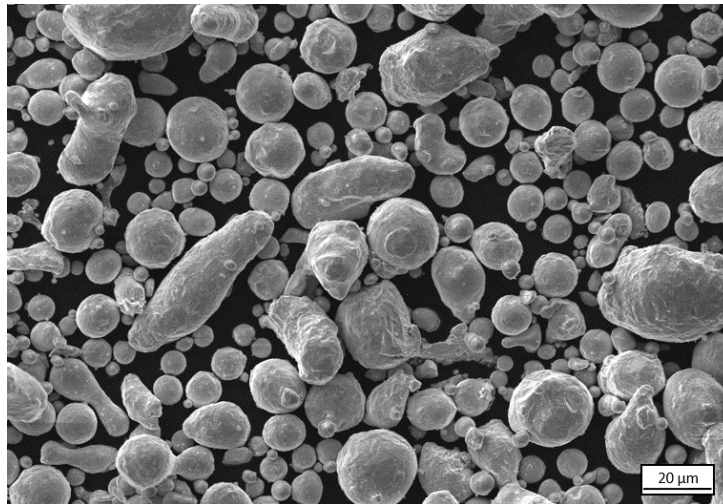


FIGURE 2.7 – Vue MEB de la poudre libre de bronze irrégulier

Tableau 2.5 – Répartition des diamètres dans le volume total des particules de bronze irrégulier

Poudre TLS irrégulière		
Dv (%)	Données fabricant	Données mesurées
Dv10	10,7 μm	11,5 μm
Dv50	22,0 μm	23,8 μm
Dv90	38,5 μm	45,4 μm

2.2.2.2 Bronze irrégulier

Une deuxième poudre de bronze CuSn6, cette fois-ci irrégulière, a été fournie par ECKA Granules Germany GmbH. L'observation de la poudre libre montrait beaucoup de particules quasiment sphériques et d'autres plus allongées (figure 2.7).

La comparaison des données du fabricant avec celle du granulomètre Laser a montré une bonne corrélation, sauf pour les plus grosses particules (tableau 2.5). Là encore, les différences n'étaient pas significatives, surtout que les particules étaient irrégulières. Concernant les répartitions en nombre et en volume, la poudre apparaissait bimodale mais cela était probablement dû à la présence des particules sphériques (les plus fines) et des particules irrégulières (plus grossières) (figure 2.8).

2.2.3 Poudre de PEEK

Le PEEK est un polymère thermoplastique possédant de relativement bonnes propriétés mécaniques, avec une température de transition vitreuse élevée, 140 °C, et une température de fusion de 333 °C. De la poudre de PEEK référencée Vicote 702 a été commandée à Victrex plc. (Lancashire, Royaume-Uni). Cette poudre était grossière et irrégulière. Le fabricant donnait un Dv50 compris entre 35 et 65 μm , il était ici indiqué à 50 μm . D'après les spécifications la répartition aurait dû être centrée et large de 30 μm . En réalité, un grand nombre de particules étaient de taille inférieure à 20 μm et la granulométrie n'était pas centrée (tableau 2.6).

Au granulomètre, la poudre est apparue bimodale en nombre, avec beaucoup de petites particules (figure 2.9). La masse volumique du PEEK obtenue en pycnométrie était de 1,25 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, pour une masse volumique du massif donnée à 1,31 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ par le fabricant. Le PEEK massif présente une conductivité électrique de $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, ce qui en fait un très bon isolant.

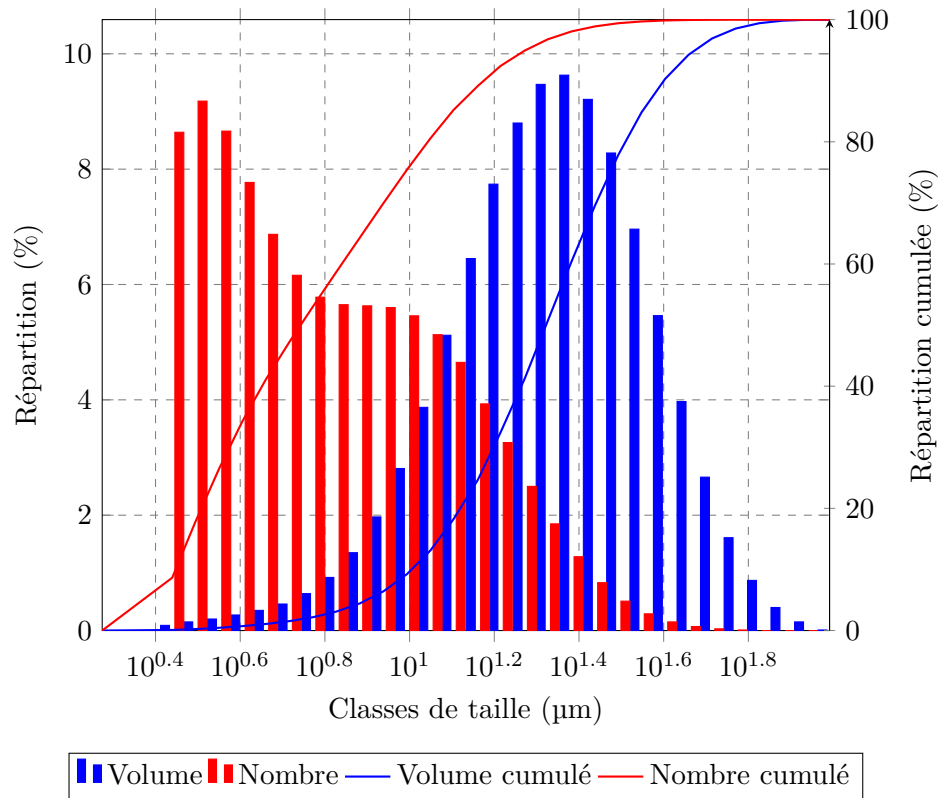


FIGURE 2.8 – Granulométrie de la poudre de bronze irrégulier

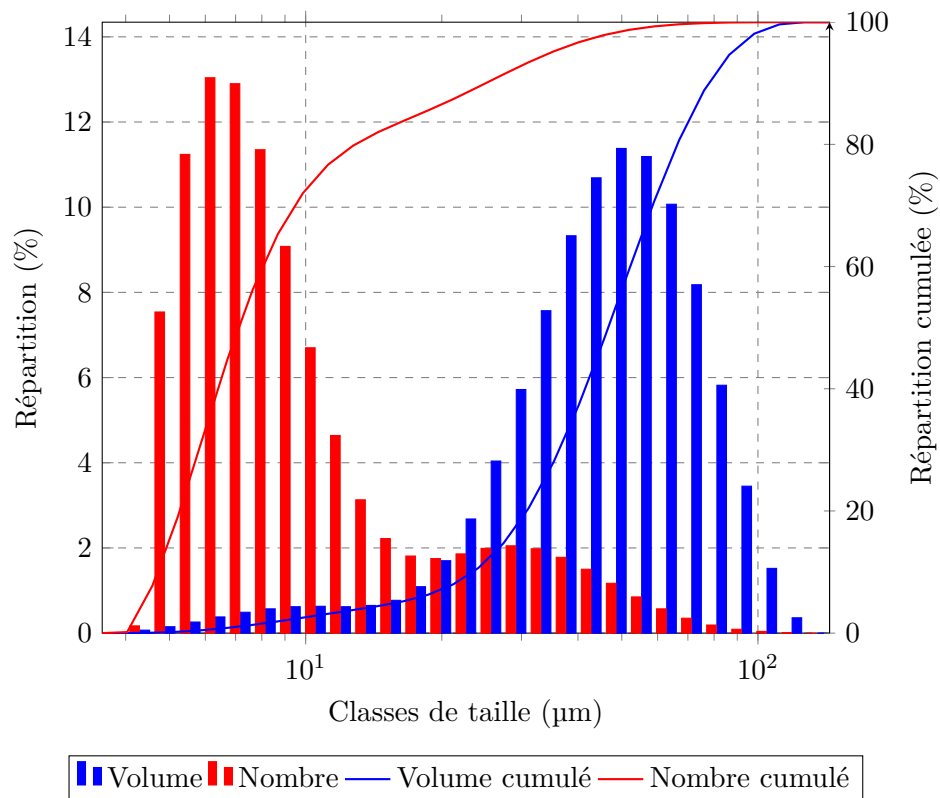


FIGURE 2.9 – Granulométrie de la poudre de PEEK

Tableau 2.6 – Répartition des diamètres dans le volume total des particules de PEEK

Poudre Vicote 702 irrégulière	
Dv (%)	Données mesurées
Dv10	26,5 μm
Dv50	53,0 μm
Dv90	88,5 μm

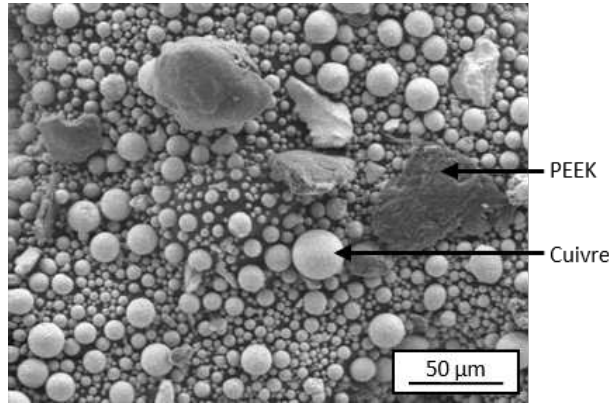


FIGURE 2.10 – Vue MEB d'un mélange contenant 80% vol. de cuivre sphérique et 20% vol. de PEEK

2.2.4 Mélanges de poudres

Les poudres de cuivre, de bronze et de PEEK présentées précédemment ont été mélangées afin d'être projetées ensemble pour réaliser des dépôts composites. Plusieurs mélanges différents ont été étudiés. Chaque mélange est caractérisé ci-dessous par la fraction volumique de cuivre ou de bronze, le reste étant du PEEK avec la nomenclature : teneur en métal%/teneur en PEEK%. Des mélanges ont été réalisés avec des teneurs volumiques en métal allant de 60% à 90%.

Les mélanges ont été réalisés à l'aide des masses volumiques calculées précédemment, ρ_p pour le PEEK et ρ_c pour le cuivre. Pour une teneur en métal F_c donnée, la quantité de métal désirée m_c était pesée et le volume total V_t était déduit avec la formule suivante :

$$V_t = \frac{m_c}{F_c \rho_c} \quad (2.1)$$

et la masse de PEEK m_p à ajouter en a été déduite ainsi :

$$m_p = V_t(1 - F_c)\rho_p \quad (2.2)$$

Le pot contenant les quantités de poudres préparées était ensuite placé dans un mélangeur TURBULA pendant 2h. Il s'avère que les chocs entre les particules métalliques induits par le mélangeur provoquaient un échauffement du mélange de poudre, atteignant une température d'environ 30 °C.

Les mélanges obtenus ont ensuite été observés au MEB. Cependant ces observations n'apportaient que peu d'informations. En effet, le nombre de particule de PEEK était largement négligeable devant les particules métalliques. De plus leur caractère non conducteur se prêtait mal à l'observation en microscopie électronique. Les particules de PEEK apparaissent en gris sombre sur la figure 2.10.

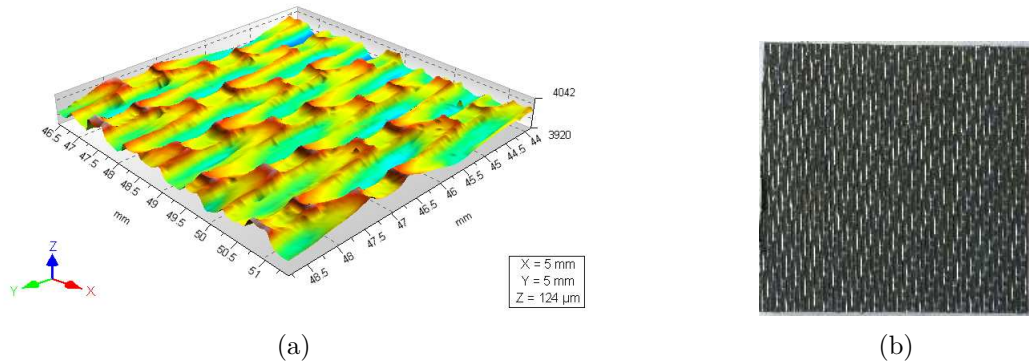


FIGURE 2.11 – (a) : Topographie de la surface des substrats APC2/AS4.
(b) : vue de la surface du substrat APC2/AS4

2.3 Substrats

Deux types de substrats ont été utilisés dans cette étude : des substrats composites à matrice organique et des substrats polymères.

2.3.1 Substrats composites à matrice organique renforcée de fibres de carbone

Les substrats composites utilisés dans ces travaux étaient des composites à matrice en PEEK renforcée de fibres de carbone continues. Leur dénomination commerciale était APC2/AS4. Ils ont été mis en forme à partir de plis de fibres de carbone préimprégnés de PEEK. Le PEEK correspond à la référence APC2 chez le fabricant des préimprégnés, Cytec Solvay Group, et AS4 correspond à la référence des fibres de carbone. Par simplicité, dans la suite ces substrats seront nommés APC2/AS4.

L'architecture du composite était un assemblage symétrique de 16 plis de fibres de carbone continues, orientés à 45° les uns par rapport aux autres. Au microscope optique (MO) en coupe, les fibres apparaissaient en gris clair, et la matrice en bleu gris (figure 2.12). La surface du composite présentait un motif régulier dû à la présence de bosses et de creux (figure 2.11a). Les observations en coupe ont révélé que les bosses étaient en fait constituées de PEEK, alors que les fibres de carbone affleuraient dans les creux. Cet état de surface est obtenu lors de la mise en forme par la présence d'un tissu en surface des préimprégnés. Lors de la polymérisation, le PEEK s'insère entre les mailles du tissu, formant des couches et des bosses à la surface. Le tissu est ensuite enlevé. Ces couches et les bosses de PEEK présentaient une épaisseur d'environ $50\text{ }\mu\text{m}$.

La surface du substrat a aussi été analysée au profilomètre optique afin de mieux faire apparaître l'empreinte du tissu. La surface balayée faisait $5 \times 5\text{ mm}^2$. Les cartographies donnaient une différence de niveau maximale d'environ $120\text{ }\mu\text{m}$ entre le fond des creux et les bosses (figure 2.11a). Enfin, les substrats utilisés avaient tous une surface de $25 \times 25\text{ mm}^2$ pour environ 3 mm d'épaisseur.

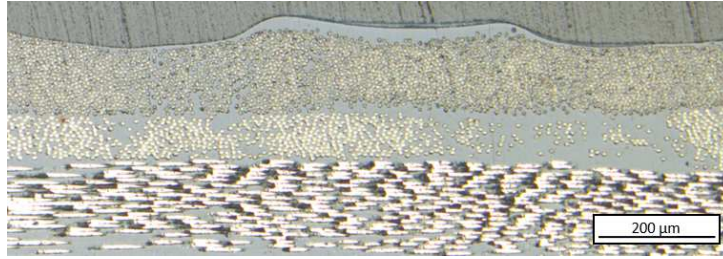


FIGURE 2.12 – Vue MO en coupe du substrat APC2/AS4

2.3.2 Substrats de PEEK 450G

Du PEEK 450G a été obtenu chez Victrex plc. en plaques de $150 \times 150 \times 2 \text{ mm}^3$ pour la projection cold spray, et en plaque de $150 \times 150 \times 6 \text{ mm}^3$ pour les essais mécaniques. Les plaques d'épaisseur 2 mm ont été découpées en échantillons de surface $25 \times 25 \text{ mm}^2$. L'état de surface de ces échantillons correspondait à celui du moule d'injection.

Victrex produit aussi les PEEK 150G et 650G, le nombre étant un indicateur de la masse molaire (longueur des chaînes polymères). Par exemple, la viscosité du PEEK 450G à l'état fondu est de $450 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que celle du PEEK 150G est de $130 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$. Cela a une incidence très importante sur les paramètres de mise en forme à utiliser mais aussi sur les propriétés mécaniques et physiques du matériau final.

2.4 Projection cold spray

Dans cette partie, sont décrits le matériel de projection cold spray ainsi que les méthodes de projection et les moyens de caractérisation qui lui sont associés.

2.4.1 Dispositif de projection

Le cold spray utilisé était un modèle CGT kinetics 3000 couplé avec un distributeur de poudre PF4000. Sa gamme de pression est de 1 à 3 MPa et la plage de température de 200 à 600 °C. Le gaz utilisé a toujours été de l'azote. Les projections ont été réalisées avec une buse type « MOC 24 » en carbure de tungstène, fixée perpendiculairement aux échantillons. Ses dimensions sont résumées dans le tableau 2.7. La buse a toujours été maintenue à 80 mm des substrats.

Tableau 2.7 – Dimensions de la buse « MOC 24 »

Longueur totale	172,4 mm
Longueur du convergent	40 mm
Diamètre d'entrée	17,5 mm
Diamètre d'étranglement	2,7 mm
Diamètre de sortie	6,4 mm

Les projections ont été effectuées dans une cabine insonorisée avec un dispositif d'aspiration depuis le dessus de la cabine. La buse était fixe tandis que les échantillons étaient montés sur un plateau, mobile dans le plan horizontal selon deux axes. Le plateau mobile était contrôlé par commande numérique. La vitesse de consigne admissible s'élevait à $300 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Au-delà, la consigne n'était plus respectée.

En fonction de la géométrie des échantillons à revêtir, divers porte-échantillons ont été montés sur le plateau. En fonction des objectifs et de leur géométrie, les échantillons étaient parfois plaqués sur le porte-échantillon avec des rondelles. Ainsi, la plupart des échantillons présentent-ils deux zones non revêtues correspondant à l'emplacement des rondelles.

2.4.2 Types de dépôts

Dans cette étude, deux types de dépôts ont été réalisés : des dépôts obtenus par surfaçages et des splats.

2.4.2.1 Surfaçage

Le surfaçage consiste à revêtir l'intégralité de la surface d'un échantillon en effectuant un balayage de la surface tel que représenté sur la figure 2.13. Le balayage est fonction de deux paramètres : la vitesse d'éclairement et le pas de surfaçage (ou pas de recouvrement). On effectue un passage à vitesse constante sur l'axe x , puis on déplace le plateau de n millimètre sur l'axe y , et on fait un passage en sens inverse sur l'axe x . Ce processus est répété de manière à ce que l'intégralité de la surface de l'échantillon soit passée sous la buse. Les premiers passages sont réalisés hors de la surface de l'échantillon.

Ici, n est le pas de surfaçage. En effet, la tache d'impact du flux de particules « éclairant » la surface de l'échantillon a un diamètre plus ou moins connu. Le nombre, la vitesse et la taille des particules sont variables en fonction de leur position par rapport au centre du flux. Ainsi, les particules les plus rapides et les plus nombreuses se situent le plus souvent au centre. Le profil du dépôt pris orthogonalement à la direction de passage est donc une gaussienne. Afin

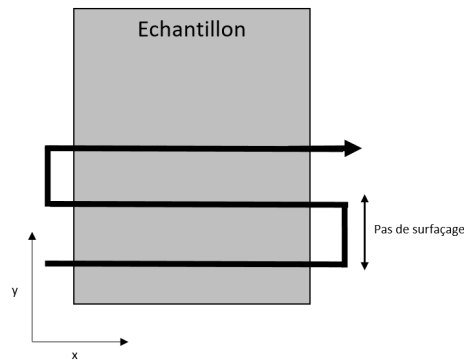


FIGURE 2.13 – Schéma de principe du surfaçage en cold spray

d'obtenir un dépôt homogène, après chaque passage on déplace donc la buse d'une distance assez petite pour que les gaussiennes se chevauchent. Ce paramètre a une grande influence sur la masse de matière effectivement déposée. Un autre paramètre influent est la vitesse d'éclairement ou vitesse de passage. Le troisième paramètre est le débit de poudre en sortie du distributeur. Celui-ci est particulièrement difficile à maîtriser puisqu'il dépend de la coulabilité de la poudre, elle même dépendant de la granulométrie, de la forme des particules et aussi du remplissage du distributeur. On peut jouer sur le débit de poudre en réglant la vitesse du plateau de distribution dans le distributeur et le débit de gaz porteur de la poudre. Sur l'installation utilisée, celui-ci était réglé proportionnellement au débit de gaz chauffé. On peut effectuer un certain nombre de surfaçages, alors appelés nombre de passes.

2.4.2.2 Splats

Afin d'étudier précisément les phénomènes menant à la formation d'un dépôt, on peut privilégier l'analyse de l'impact de particules isolées. Dans ce cas, on n'étudie pas l'interaction des particules entre elles, mais bien l'interaction de la particule avec le substrat. On peut aussi observer l'influence des paramètres du gaz, de la granulométrie et de la forme des poudres sur la morphologie de l'impact. Dans ce cas on cherche à obtenir un dépôt de particules isolées les unes des autres. Il s'agit donc de limiter au maximum le flux surfacique de particules. Pour cela, on adopte une vitesse d'éclairement élevée ($\geq 300 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), un pas de surfaçage grand ($\geq 5 \text{ mm}$) et un flux de particules faible. Ce dernier paramètre est difficile à régler car, en dessous d'une certaine vitesse de rotation du plateau de distribution ou de débit de gaz porteur, la poudre ne coule plus ou mal. Lorsque la poudre coule mal, cela provoque parfois des bouffées de poudre en cours de projection.

Le terme splats provient de l'aspect des particules isolées. Habituellement celles-ci sont écrasées et étalées sous l'effet de la déformation plastique à l'impact (partie 1.4.1).

2.4.3 Caractérisation en cours projection

2.4.3.1 Mesure des vitesses des particules

Afin de connaître le diamètre, le nombre, la vitesse et la répartition des particules dans le flux en sortie de buse, des mesures ont été effectuées avec un appareil DPV2000, développé par la société canadienne Tecnar. Cet appareil est aussi appelé « cold spray meter » car spécialement adapté pour suivre les particules projetées par cold spray.

Le principe est le suivant : le flux de poudre est éclairé orthogonalement par un Laser à la hauteur habituelle du substrat. Les particules passant dans la zone éclairée par le laser réflé-

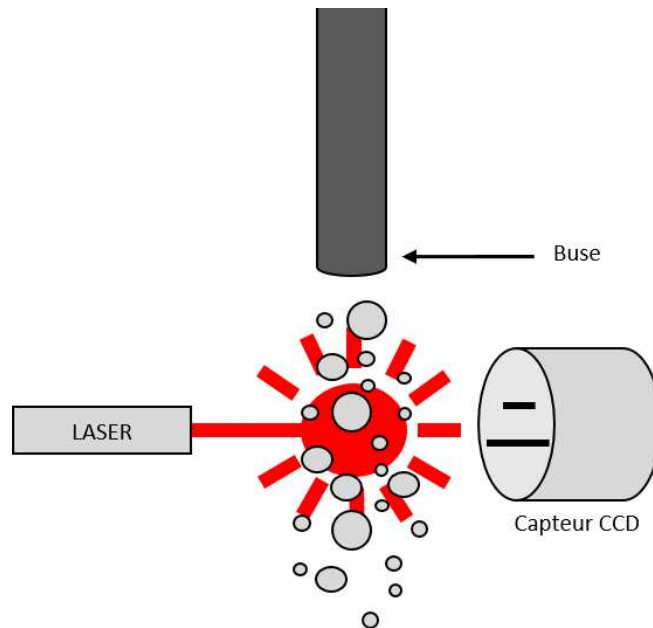


FIGURE 2.14 – Schéma de principe du fonctionnement du DPV2000

chissent sa lumière dans toutes les directions. Une partie de cette lumière est réfléchiée vers un capteur CCD. La surface de ce capteur est masquée et seules deux fentes, superposées et séparées de $210\text{ }\mu\text{m}$ laissent passer la lumière. Lorsqu'une particule passe dans le champs du Laser et dans le plan de la première fente, elle réfléchit une partie de la lumière vers la fente. Elle parcourt ensuite $210\text{ }\mu\text{m}$ et toujours éclairée, elle passe dans le plan de la deuxième fente. Le DPV2000 capte donc théoriquement deux signaux identiques à un intervalle de temps t . Connaissant la distance séparant les deux fentes et le temps de vol de la particule, on peut donc déterminer sa vitesse. Ce principe est explicité sur la figure 2.14. L'analyse de l'intensité du signal permet de remonter au diamètre des particules. Les signaux sont analysés selon un certain nombre de critères, les déclencheurs validant ou non la mesure de la particule en fonction de l'état du signal (forme, intensité). Compte tenu du nombre de particules et de leur vitesse, seuls quelques pourcents des particules passant devant le capteur sont analysés par l'appareil. On s'assure ainsi de la qualité des mesures en éliminant les signaux parasites ou le bruit. Cette méthode nécessite, cependant, un temps de mesure long (une dizaine de secondes) si on veut une représentation statistique du flux de poudre en un point.

Il est aussi possible de réaliser des cartographies du flux, mais seulement en deux dimensions. En effet, le capteur CCD est équipé d'une lentille avec une distance focale de 90 mm . Ainsi en déplaçant le capteur dans le plan orthogonal au flux de particules on peut le focaliser sur tous les points de ce plan.

Le DPV2000 synthétise les mesures en deux fichiers : l'un regroupant l'intégralité des particules, des diamètres et des vitesses mesurées à chaque point et l'autre, une moyenne de ces valeurs sur le temps d'intégration donné en chaque point. A partir de ces fichiers et d'un tableur il est possible de reconstruire une cartographie. D'autres outils de traitement ont été développés pour extraire du fichier complet des particules, certaines données qui n'apparaissent pas dans les cartographies issues des moyennes.

2.4.3.2 Mesure de la température du substrat

En raison de la température trop basse des particules projetées, il n'est pas possible de remonter à leur température en analysant la lumière qu'elles réfléchissent. Si cette température ne peut être déterminée, sauf en utilisant une hypothétique caméra thermique très rapide, il est en revanche possible de mesurer celle du substrat au cours de la projection.

Une caméra thermique FLIR a été utilisée dans ce but. L'intérêt de cette méthode est son temps d'acquisition rapide, contrairement aux thermocouples qui peuvent parfois faire preuve d'une certaine inertie thermique. L'autre intérêt est de venir réaliser une mesure sans contact, permettant d'éviter les erreurs expérimentales relatives à des montages de précision utilisés dans un environnement très dynamique (flux de gaz et mouvement du plateau). Cependant, la caméra thermique ne permet que de déterminer une température de surface et son capteur doit être préalablement calibré avec précision.

En effet, le principe de la caméra thermique est le suivant : un capteur absorbe le rayonnement infrarouge émis par toutes les surfaces qu'il regarde. Si la surface observée est un corps noir, son rayonnement est uniquement fonction de sa température. La relation entre la longueur d'onde du rayonnement et son intensité est donnée par la loi de Planck. Le flux d'énergie émis par le corps noir est lié à sa température par la loi de Stefan-Boltzmann. Cependant, les surfaces observées en pratique sont des corps gris, c'est-à-dire qu'elles n'absorbent pas toute l'énergie électromagnétique qu'elles reçoivent. Le rayonnement qu'elles émettent correspond donc seulement à une fraction de celui émis par le corps noir. Cette fraction est appelée émissivité. Elle est fonction en particulier de la température, de la longueur d'onde et surtout du matériau et de son état de surface. Dans cette étude, les matériaux étaient connus et la longueur d'onde était fixée. La calibration de la caméra thermique revient à déterminer l'émissivité des matériaux observés en fonction de la température.

La méthode de calibration utilisée est la suivante :

- Le substrat à caractériser est placé sur une table chauffante, réglée à une température de consigne
- La température du substrat est comparée à celle de la consigne avec un thermocouple de surface.
- Une fois la température de consigne atteinte par le substrat, il est filmé par la caméra thermique
- L'émissivité est déterminée de façon itérative, jusqu'à ce que la température donnée par la caméra soit identique à celle de la consigne.
- L'opération est répétée sur une plage étendue de température avec des incréments faibles ($\leq 20^\circ\text{C}$)

Dans notre cas, la gamme de température balayée allait de 10 à 260 °C. L'émissivité mesurée pour les substrats PEEK 450G et APC2/AS4 était toujours de 1 sur la plage considérée.

La caméra reçoit un flux d'énergie électromagnétique infrarouge. L'intensité de ce flux est intégrée sur une durée donnée. Si la durée est trop longue et l'intensité trop élevée, les capteurs saturent. Le temps d'intégration doit donc être réglé préalablement à la mesure. De même, la fréquence d'acquisition doit être assez élevée compte tenu de la vitesse de déplacement du substrat. Ici, le temps d'intégration était fixé à 100 μs et la fréquence d'acquisition à 100 Hz.

Les mesures de température ont été réalisées avec l'axe de la caméra incliné par rapport à l'axe de projection (figure 2.15). Le montage n'était pas adapté car on observait une projection de la surface du substrat. De plus, la caméra était fixe et l'échantillon se déplaçait. S'il ne sortait

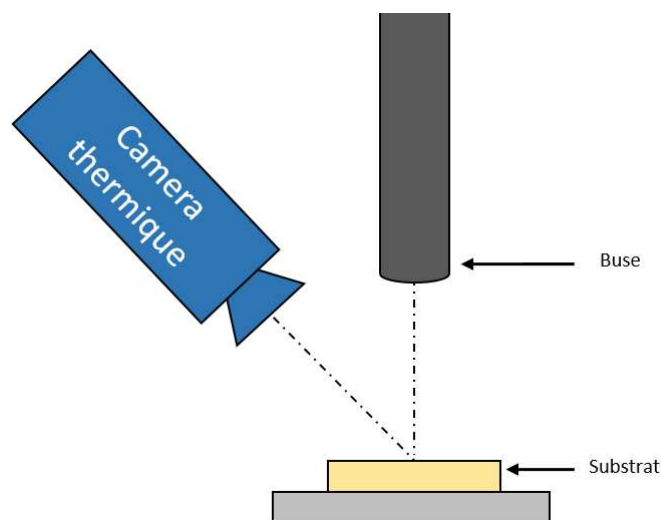


FIGURE 2.15 – Schéma du montage de mesure de température du substrat en cours de projection

pas du champ de la caméra, la mesure de la température par point était rendue compliquée par ce mouvement.

L'évolution de la température de l'échantillon a été mesurée en conditions de projection de surfaçage, avec un flux de gaz chaud mais sans poudre. En effet, le flux de poudre aurait potentiellement gêné l'observation de la température en surface du substrat. De plus, la formation d'un dépôt aurait masqué l'évolution de cette température sur toute la surface. Enfin, il est difficile de mesurer la température du dépôt lui-même en cours de projection en raison de son état de surface. Il aurait fallu calibrer très précisément la caméra en mesurant l'émissivité du dépôt en cours de construction, ce qui était hasardeux avec la méthode adoptée.

Sur le film obtenu, la température a été mesurée en 3 points du substrat (figure 2.16). Ces points ont été déplacés manuellement sur le film avec le substrat, puisque celui-ci n'est pas fixe dans le champ de la caméra. Cette méthode introduit donc des erreurs de mesure.

En plus de la caméra, un thermocouple situé sous la rondelle de maintien supérieure (point 3) a enregistré l'évolution de la température dans cette zone. La fréquence d'acquisition du thermocouple était identique à celle de la caméra thermique pour simplifier le dépouillement.

2.5 Mesures électriques

La conductivité électrique des dépôts a été calculée à partir de mesures de résistances par méthode 4 points de surface. La conductivité était ensuite calculée selon la méthode de Van der Pauw [Pau58]. Le matériel utilisé était une chambre de mesure HFS600E-PB4 de Linkam munie de 4 pointes (figure 2.17), couplée à une unité Keithley de mesure et de génération de courant et de tension. L'intensité maximale était de 1 A. La capacité des dépôts à conduire l'électricité était aussi évaluée juste après projection à l'aide d'un ohmmètre portatif.

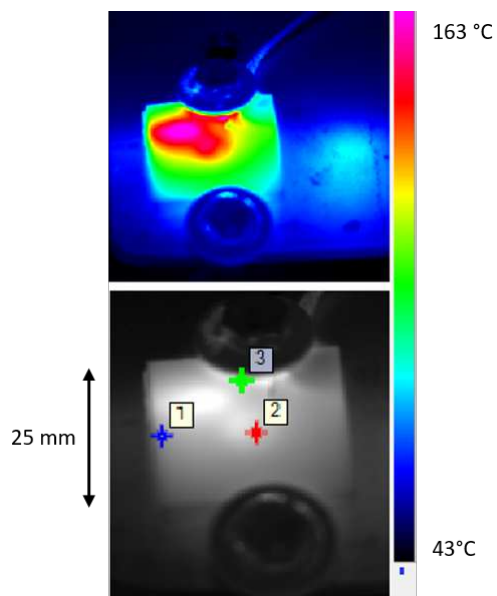


FIGURE 2.16 – Haut : image du substrat en PEEK 450G sous flux de gaz chaud obtenue par caméra thermique. Bas : position des points de mesure sur le substrat

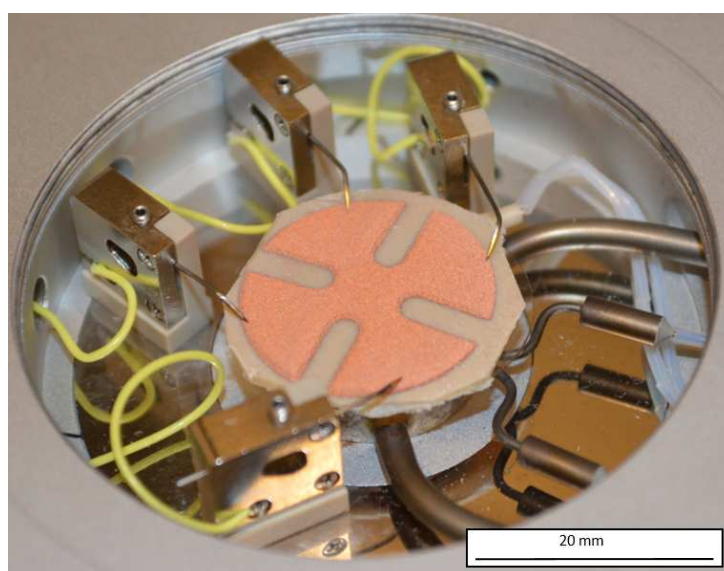


FIGURE 2.17 – Échantillon dans la chambre de mesure 4 points

2.6 Préparation et observation des échantillons

2.6.1 Préparation des échantillons observés en coupe

Après projection, les échantillons revêtus ont été observés en coupe et en surface. Pour l'observation en coupe, les échantillons étaient enrobés dans de la résine epoxy EpoFix produite par Struers. Elle polymérise à température ambiante, évitant ainsi de soumettre les dépôts et les substrats à des températures pouvant avoir une influence sur leur microstructure. Une fois enrobés, les échantillons ont été découpés soit au fil diamanté soit à la tronçonneuse.

La phase de polissage était manuelle. Pour les échantillons contenant du cuivre, elle a toujours été effectuée avec les papiers suivants et dans cet ordre : P1200-P2500P-P4000 puis drap chargé de pate diamantée 1 μm et OPS. L'utilisation des papiers trop grossiers a été évitée car il apparaissait que le découpage et surtout le polissage arrachaient des particules des dépôts.

Les dépôts dont les vues en coupe ont été utilisées en analyse d'images et en microscopie électronique à balayage ont été métallisés avec un métalliseur « Sputer-coater » de Cressington. La couche de métallisation est composée d'or et de palladium sur une épaisseur d'environ 2 nm. Cette couche métallique a deux intérêts : elle rend la surface de l'échantillon conductrice et permet l'observation MEB de matériaux isolants tels que les polymères mais surtout elle modifie les couleurs du PEEK et du cuivre en observation optique. Le contraste de couleur entre les phases après métallisation offre des résultats optimaux avec certains algorithmes de traitement d'images. Cette opération était donc primordiale dans l'observation des dépôts présentés dans ces travaux. Enfin, les échantillons observés au MEB ont été revêtus d'une couche de laque d'argent.

2.6.2 Microscopie électronique à balayage

Les images en microscopie électronique présentées dans ces travaux ont été réalisées avec 3 différents Microscopes Electroniques à Balayage (MEB). Le premier était un LEO 1450VP, le deuxième était un MEB à pointe FEG Zeiss DSM982 Gemini, le troisième était un MEB FEI NNS450.

Les deux premiers microscopes étaient utilisés pour les observations classiques. Le dernier a été utilisé pour observer des particules métalliques isolées sur des substrats non conducteurs. En effet, il permettait de travailler à très basse tension afin d'éviter les effets de charge dans les zones non conductrices.

Néanmoins, en raison de l'échelle à laquelle les phénomènes présentés ici ont été étudiés, le MEB a été relativement peu utilisé. De plus, les matériaux étant tous composés d'inclusions conductrices (fibres de carbone, cuivre) et de matrices isolantes (polymères), cela provoquait beaucoup d'effets de charge. Ce phénomène peut gêner l'observation, malgré la métallisation et la laque d'argent. Il était particulièrement présent aux arêtes des trous laissés par les particules arrachées. Les observations en microscopie optique ont donc été privilégiées.

2.6.3 Microscopie optique

Le microscope optique (MO) utilisé était un Leica DMI 5000 en fond clair. L'intérêt de ce microscope était d'être récent, donc très automatisé et doté d'une partie informatique très complète. Il était ainsi possible de réaliser simplement des cartographies ou des images « multifocus » résultant d'un empilement d'images réalisées à différentes distances focales. Dans cette étude, la surface des échantillons n'était pas complètement plane en raison de l'arrachage de certaines particules au polissage. La qualité des images était donc dégradée par la présence de zones en

dehors du plan focal, donc floues. Le mode « multifocus » permettait d'éviter ce phénomène et donc de travailler sur des images nettes. C'était primordial, dans le cadre de traitements des images, car les algorithmes fonctionnent souvent par identification de fort gradient de niveaux de gris entre les éléments, identification rendue moins efficace avec la présence d'un faible gradient dû à une zone floue.

2.6.4 Profilométrie

Les analyses d'état de surface ont été réalisées avec un profilomètre optique Altisurf 500. Des surfaces de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ont été balayées à $1000 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ avec un échantillonnage de 1001 points par profil.

2.7 Caractérisation du PEEK 450G

Ici, sont présentées les méthodes et appareils de mesure des caractéristiques physiques et du comportement thermomécanique du PEEK 450G utilisé comme substrat.

2.7.1 Mesures physiques

Les mesures des températures de transition vitreuse, de fusion et indirectement de cristallinité du PEEK 450G ont été réalisées en DSC sur un appareil Q2000 TA avec des échantillons d'environ 3 g dans des creusets. L'analyse de cristallinité a aussi été effectuée à partir de données obtenues par diffraction des rayons X aux grands angles sur un appareil à cathode cobalt.

2.7.2 Caractérisation thermomécanique

2.7.2.1 Barres d'Hopkinson de compression

Des essais de compression dynamique du PEEK sur barres d'Hopkinson ont été réalisés au Laboratoire de Mécanique du Solide de l'École Polytechnique avec l'aimable collaboration de Vincent De Greef et de Philippe Chevalier.

Les barres utilisées au LMS étaient référencées respectivement pour les barres entrantes et sortantes, ALICE et MAI, et l'impacteur référencé ALI. Les échantillons de PEEK étaient des cylindres de 20 mm de diamètre. Trois épaisseurs d'échantillon ont été utilisées : 6, 2 et 1 mm. Pour atteindre une grande déformation à une vitesse élevée, il est, en effet, nécessaire de diminuer l'épaisseur de l'échantillon. A grande vitesse d'impact et en grande déformation, les signaux mesurés par les jauges étaient bruités, il a donc été nécessaire d'amortir l'impact. Dans ce but, on a placé une feuille de plomb d'épaisseur de 1 mm entre la barre entrante et l'échantillon. Les signaux mesurés par les jauges de déformation ont été traités avec le logiciel David, développé au LMS sous LabView.

2.7.2.2 Essais de compression quasi statique

Des essais de compression quasi statique ont été réalisés sur une machine électrique INSTRON 5982. Ces essais ont été réalisés suivant la norme ISO 14126 afin de pouvoir employer des éprouvettes parallélépipédiques de grandes dimensions : $140 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$, usinables dans la matière disponible. La longueur utile était de 12,5 mm. Des pions cylindriques sont plus indiqués pour des essais de compression, mais la matière n'était pas disponible en volume suffisant. Le montage préconisé par cette norme permettait d'obtenir une déformation localisée et d'éviter le flambement.

L'instrumentation des essais a été réalisée avec des jauges de déformations collées sur les faces de l'éprouvette et un extensomètre vidéo. Les jauges de déformations permettent de suivre précisément la déformation du PEEK jusqu'à 0,063, limite de fonctionnement des jauges. Au delà, il faut utiliser le signal de l'extensomètre qui permet de suivre des déformations plus grandes. Le principal inconvénient de cette double instrumentation était que les signaux des jauges et de l'AVE étaient décorrélés dans la zone élastique. Aussi, quand les jauges cassent, les signaux ne sont pas superposés. De plus, à partir d'une certaine déformation, la face suivie par l'extensomètre vidéo commence à sortir du plan focal, la déformation mesurée était donc erronée.

La capacité du montage à limiter le flambement a été vérifiée en collant une jauge sur chaque face de l'éprouvette. La différence de déformation mesurée entre les deux jauges était toujours inférieure à 0,2%. Ces essais ne visant pas à déterminer précisément le comportement mécanique du PEEK, mais à calibrer divers modèles de comportement mécanique, les données mesurées ont été considérées comme exploitables.

Chapitre 3

Élaboration de dépôts composites métal-polymère par projection cold spray sur substrats composites à matrice organique

Sommaire

3.1	Introduction	65
3.2	Mise au point de la projection de dépôts composites métal-polymère	66
3.3	Influence des poudres et des paramètres de projection sur l'homogénéité des dépôts	71
3.4	Optimisation des mélanges de poudre et des paramètres de projection optimaux	79
3.5	Étude de la microstructure des dépôts composites	81
3.6	Modèle phénoménologique de construction du dépôt	85
3.7	Conclusion	88

3.1 Introduction

Ce chapitre présente la projection cold spray de dépôts composites métal-polymère sur substrats composites à matrice organique renforcée de fibres de carbone. La projection cold spray de ces mélanges de poudres étant relativement nouvelle et originale (partie 1.2) et les substrats se comportant très différemment des habituels substrats métalliques, cette méthode a nécessité une importante phase de développement. Ce chapitre présente donc la phase développement de cette méthode, elle-même divisée en deux étapes.

La première étape a été consacrée à la mise au point des paramètres du cold spray et de la méthode de projection. Dans cette première étape, il s'agissait de trouver les paramètres de projection permettant l'obtention de dépôts homogènes et adhérents sur les substrats. Cette étape de mise au point visait aussi à identifier les phénomènes et les mécanismes clefs de ce cas particulier de la projection cold spray et les caractéristiques microstructurales générales de ces dépôts. A partir de ces résultats, il était ainsi possible d'étudier plus précisément l'influence des différents paramètres de projection : température, pression, caractéristiques des poudres, composition des mélange, vitesse d'éclairement.

La deuxième étape de ces travaux était l'étude de l'influence de ces paramètres sur la conductivité des dépôts. Cependant, les paramètres étudiés étant nombreux et leurs effets complexes, la conductivité a été étudiée à travers 3 caractéristiques structurales et microstructurales plus simples à déterminer. Aucune mesure de conductivité n'a été réalisée dans les travaux présentés dans ce chapitre. La conductivité des dépôts a été étudiée à travers leur homogénéité et leur teneur en métal. De plus, le rendement des paramètres de projection a été évaluée en comparant les masses surfaciques déposées dans chaque cas. Cette étude est illustrée par de nombreux graphiques pour comparer les caractéristiques des dépôts de façon quantitatives. Les comparaisons qualitatives ont été réalisées à travers des observations de surface des échantillons et des vues en coupe de la microstructure. L'objectif final de cette seconde étape était d'obtenir un jeu de paramètres de projection et de mélange de poudres optimal pour obtenir une conductivité élevée.

3.2 Mise au point de la projection de dépôts composites métal-polymère

3.2.1 Introduction

L'étape de mise au point a été réalisée avec des mélanges de poudres contenant les deux types de poudres de bronze (section 2.2) et la poudre de PEEK. Le bronze a été utilisé pour des raisons de coût et de disponibilité par rapport aux poudres de cuivre utilisées dans la deuxième étape. Parmi les paramètres et caractéristiques étudiées dans ces travaux, seule la conductivité électrique aurait pu différer par rapport à l'utilisation des poudres de cuivre. Néanmoins, comme précisé ci-dessus, la conductivité électrique des dépôts n'a été mesurée ni sur les dépôts lors de la mise au point ni pendant l'analyse de l'influence des paramètres de projection.

Dans un premier temps, la mise au point s'est concentrée sur les paramètres de projection du cold spray sans tenir compte des caractéristiques des poudres. L'objectif était d'identifier des paramètres permettant d'obtenir des dépôts homogènes de façon reproductible. Dans un second temps, on s'est intéressé au rôle des poudres métalliques et polymères dans la construction du dépôt. Cela s'est traduit par la projection de mélanges de poudres contenant différentes teneurs en bronze.

3.2.2 Paramètres cold spray

Les paramètres du procédé ayant une influence sur la formation et les caractéristiques des dépôts se divisent en deux catégories. La première correspond à l'état du gaz de projection et la seconde à la quantité de poudre projetée sur une surface et à un temps donné.

3.2.2.1 Pression et température du gaz

La vitesse d'impact des particules dépend de la température et de la pression du gaz et de la géométrie de la buse. La gamme de pression admissible pour projeter dans des conditions reproductibles avec le cold spray utilisé était de 1,0 à 3,0 MPa. Le PEEK étant particulièrement sensible à la température et pouvant boucher la buse, la gamme de température balayée allait de 300 à 500 °C.

3.2.2.2 Débit surfacique de particules

Dans le cas d'un surfacage, l'épaisseur du dépôt dépend de la quantité de particules projetées sur le substrat dans la zone éclairée par le flux de poudre sortant de la buse. La vitesse et la répartition granulométrique des particules dans le flux dépendant fortement de leur position par rapport à l'axe de la buse, la surface éclairée par le flux n'est pas recouverte uniformément.

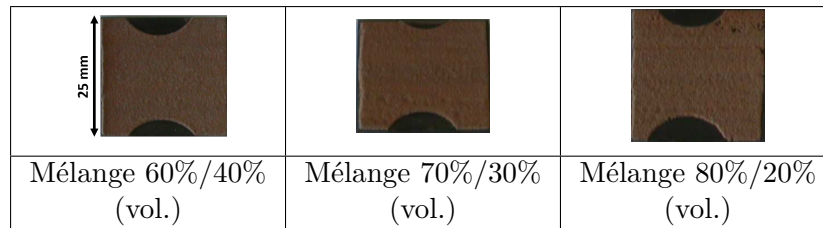


FIGURE 3.1 – Vue de dessus de dépôts homogènes de mélange bronze-PEEK sur substrats composites

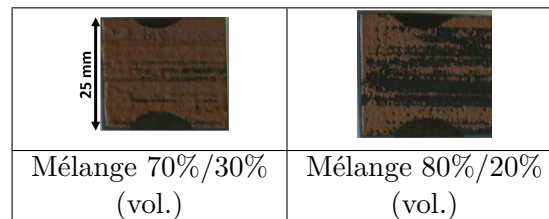


FIGURE 3.2 – Vue de dessus de dépôts hétérogènes de mélange bronze-PEEK sur substrats composites

L'épaisseur dépend donc du nombre de particules projetées sur cette surface. Ce nombre de particules dépend lui :

- du débit de poudre en sortie du distributeur de poudre
- de la vitesse d'avance de l'échantillon, dite vitesse d'éclairement
- du pas de surfacage.

La combinaison de ces 3 paramètres est regroupée sous le nom de débit surfacique de particules.

3.2.3 Élaboration de dépôts homogènes

L'étape de mise au point a consisté en la projection de dépôts de mélanges contenant diverses teneurs en bronze, à différentes températures, pressions et débits surfaciques de particules jusqu'à obtenir des dépôts homogènes en surface des substrats.

Une température et une pression relativement faibles ont permis l'obtention de dépôts homogènes : 300 °C et 1,5 MPa pour différentes teneurs en bronze et en PEEK (figure 3.1). Néanmoins, le débit surfacique de particules intervenait beaucoup dans l'homogénéité des dépôts. Ainsi, une vitesse d'éclairement trop élevée conduisait à l'apparition de zones non revêtues sur le substrat, de cratères ou d'une épaisseur hétérogène (figure 3.2). A l'inverse, une réduction de la vitesse permettait d'atteindre des épaisseurs élevées, dépassant le millimètre. L'adhérence des dépôts n'a pas été évaluée mais aucun effet de délaminage n'est apparu.

Il a été possible d'obtenir des dépôts homogènes de bronze-PEEK en surface des substrats composites, là où la projection de métal avait échoué (partie 1.3). Le PEEK était donc à l'origine de la formation de ces dépôts et de leur adhésion aux fibres de carbone.

3.2.4 Microstructure des dépôts

Afin de comprendre les mécanismes conduisant à la formation de ces dépôts, leur microstructure a été observée en coupe. Elle est apparue assez différente de ce qu'on observe habituellement en cold spray (figure 3.3 et partie 1.2). En effet, les particules de bronze (en jaune) étaient très peu voire pas du tout déformées. Si elles l'étaient, c'était au contact d'autres particules métalliques.

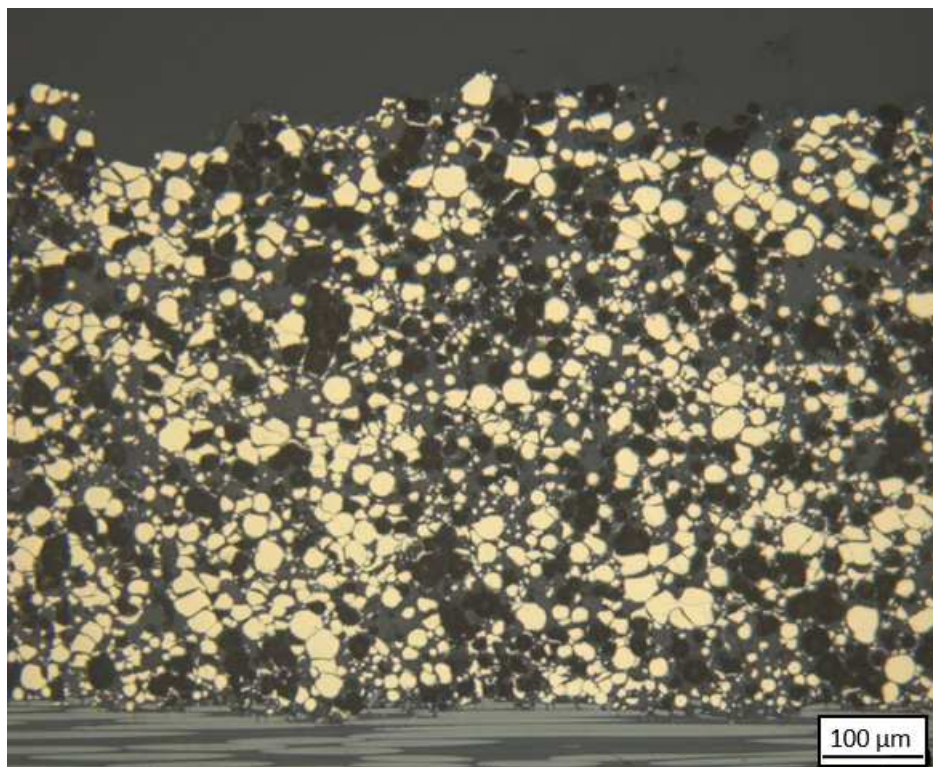


FIGURE 3.3 – Vue en coupe de la microstructure d'un dépôt bronze-PEEK 80%/20% (vol.)

Le nombre et l'aspect déformé des particules de bronze s'accroissait avec la teneur métallique initiale du mélange. À l'inverse, il était impossible de différencier les particules de PEEK (en gris) entre elles. Ces particules formaient une matrice enrobant les particules de bronze. L'aspect pris par le PEEK après projection est très différent de ce qui a été observé avec le polyéthylène [Rav15]. Ici on a supposé que les particules de PEEK formaient des liaisons entre elles et que leur adhésion était correcte. Il aurait été intéressant d'étudier la mouillabilité du PEEK. Enfin, on a observé une troisième phase : des trous noirs. Ceux-ci résultaient en fait du déchaussement des particules de bronze à la préparation. Ce phénomène diminuait avec l'augmentation de la teneur initiale en bronze.

Les dépôts apparaissaient très dense, sans porosité remarquable à l'échelle d'observation. La forme et les interfaces des empreintes des particules déchaussées confirmaient bien qu'on ne pût les confondre avec de la porosité. En effet, les particules en contact direct avec les empreintes sont, pour la plus part déformées, synonyme de choc avec d'autres particules.

L'observation à une échelle plus fine de la plus microstructure a mis en évidence le fait que les particules de bronze étaient très souvent séparées les unes des autres par de fins interstices remplis de PEEK (figure 3.4). Pour les particules les plus déformées, ce phénomène est plus limité mais la faible déformation de la majorité d'entre elles engendre un très grand nombre d'interstices remplis de PEEK.

À l'interface dépôt-substrat, des fibres étaient brisées et la couche de polymère partiellement érodée. Cependant cet endommagement a été jugé limité comparativement à celui provoqué par la projection cold spray de métal seul (section 1.3). Il n'a pas été étudié dans la suite.

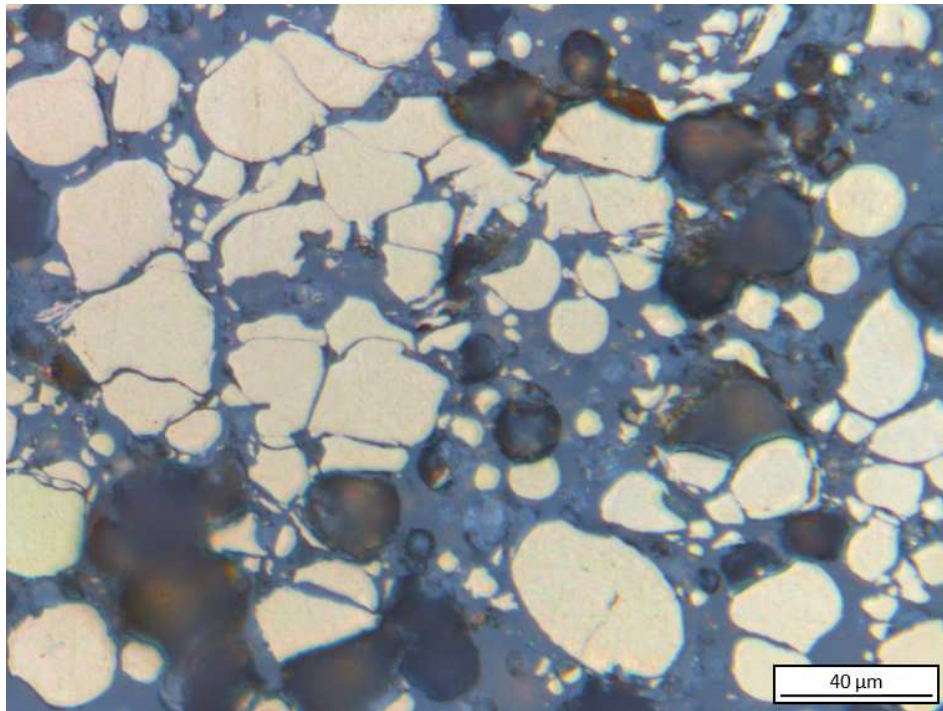


FIGURE 3.4 – Vue en coupe agrandie de la microstructure d'un dépôt bronze-PEEK 80%/20% (vol.)

3.2.5 Comportement du mélange de poudre métal-polymère en projection cold spray

Les projections et les observations en coupe ont permis de mettre en lumière un certain nombre de phénomènes généraux et originaux liés à la projection cold spray de mélanges métal-polymère.

Premièrement, alors que la température de fusion du PEEK se situe aux alentours de 300 °C, aucun phénomène de bouchage ou de fusion du PEEK dans la buse n'a été observé. Il est très probable que la rapidité du passage des particules dans la buse en ait limité l'échauffement.

Deuxièmement, les paramètres classiques de projection du bronze se situent à des températures et pressions plus élevées (2,0 MPa-400 °C). Cependant, dans ces gammes les dépôts de mélanges ne se formaient pas sur le substrat. La température et la pression ont donc semblé difficiles à optimiser. De plus, l'homogénéité de la surface des dépôts dépendait fortement de la teneur en bronze. Plus celle-ci était élevée, plus les dépôts présentaient des défauts et hétérogénéités de surface. Ce phénomène semble logique dans la mesure où les paramètres du gaz de projection étaient trop bas pour le bronze. Le phénomène original vient du fait qu'à paramètres de gaz constants, l'ajustement du débit surfacique de particules a permis d'obtenir des dépôts homogènes, quelle que soit la teneur en bronze (figure 3.1). Cet ajustement va dans le sens d'une augmentation du débit surfacique de particules avec l'augmentation de la teneur en bronze. Ainsi, le dépôt requerrait l'impact d'un plus grand nombre de particules pour se former lorsque sa teneur en bronze augmentait. Il a été supposé que c'était dû au fait que le nombre de particules de PEEK augmentait, permettant petit à petit au bronze de s'ancrer dans le dépôt. Cependant, plus la teneur en bronze est élevée plus la quantité de particules projetées doit être élevée pour augmenter le nombre de particules de PEEK.

Troisièmement, les observations en coupe ont permis d'extraire des données quantitatives

Tableau 3.1 – Teneur en bronze après projection en fonction de la teneur initiale dans le mélange

Teneur volumique initiale en bronze	Teneur surfacique mesurée
60%	35%
70%	54%
80%	65%

de la microstructure par analyse d'image. Après seuillage et rebouchage des trous automatiquement, la teneur surfacique de bronze a pu être quantifiée grossièrement sur une dizaine d'images (tableau 3.1). Même si la méthode de mesure était assez grossière, la teneur en bronze après projection était inférieure à celle dans le mélange initial. Cette diminution pourrait être la conséquence d'un nombre élevé de rebonds de particules et donc de conditions de projection non optimales.

Quatrièmement, malgré une température inférieure à la température de fusion en cours de projection, les particules de PEEK formaient une phase continue. Cela pouvait traduire de la fusion localisée par échauffement à grande vitesse de déformation. Cette déformation pouvait être due, soit à l'impact sur le substrat soit lors de l'impact des particules de bronze. Bien que particulièrement utile pour l'adhésion du dépôt au substrat et le maintien mécanique de sa structure, la microstructure de la phase de PEEK dans le dépôt pouvait avoir une influence négative sur la conductivité électrique du dépôt. En effet, la présence de PEEK entre les particules de bronze peut empêcher le courant de se propager dans la microstructure et endommager le dépôt.

L'ensemble de ces observations et caractérisations ont permis de mettre en évidence un certain nombre de caractéristiques des dépôts qui pouvaient avoir une influence sur leur conductivité. L'étape suivante visait à identifier les relations entre les caractéristiques finales des dépôts et les paramètres initiaux de projection.

3.2.6 Caractéristiques des dépôts influant sur leur conductivité électrique

Dans les caractéristiques des dépôts, celles pouvant avoir une influence sur la conductivité électrique étaient au nombre de 3 :

- La teneur volumique en métal dans le dépôt. En effet, plus celle-ci est élevée plus la conductivité supposée du dépôt doit être élevée. Celle-ci n'a pu être évaluée que par analyse de la microstructure des dépôts.
- L'homogénéité de surface. En effet, la conductivité électrique est sensible aux variations d'épaisseur. Une construction du dépôt homogène en épaisseur et l'absence de défauts de surface ont été visées, tout en faisant abstraction de la rugosité induite par le procédé (figure 3.2).
- La masse surfacique du dépôt. Ce paramètre a surtout permis d'étudier l'influence des paramètres de projection sur la construction du dépôt et indirectement sur son épaisseur. Si la conductivité électrique est dépendante de l'épaisseur, cette caractéristique représentait surtout l'adéquation entre les paramètres de projection et le mélange de poudres. Elle représente indirectement le rendement des paramètres. La masse surfacique a été obtenue en pesant avant et après projection les éprouvettes, puis en mesurant la surface revêtue par analyse d'image, (figure 3.5).

FIGURE 3.5 – Mesure de la surface revêtue par analyse d'image

	
Surface de l'éprouvette	Fraction de surface revêtue
$25 \times 25 \text{ mm}^2$	91%

Après la mise au point des paramètres de projection et l'obtention de dépôts homogènes, l'influence des paramètres de projection sur chacune des caractéristiques ci-dessus a été étudiée pour chacune des poudres de cuivre mélangée avec du PEEK.

3.3 Influence des poudres et des paramètres de projection sur l'homogénéité des dépôts

3.3.1 Introduction

La seconde étape de la phase de développement visait à étudier l'influence de plusieurs paramètres de projection sur les caractéristiques des dépôts. Cette étude a été menée sur la base des résultats et des hypothèses issus de l'étape précédente. Dans un premier temps, l'influence des paramètres de projection (pression, température et débit surfacique de particules) sur l'homogénéité et la masse surfacique des dépôts a été étudiée. Les mesures de masses surfacique n'ont été réalisées dans chaque cas que sur un ou deux échantillons, ceci explique l'absence d'incertitudes sur ces mesures. Ces mesures seraient à préciser en réalisant des moyennes sur quelques échantillons. La poudre de cuivre sphérique oxydée a été choisie arbitrairement comme référence (section 2.2). Pour chacun des paramètres, l'influence de la forme des particules de cuivre a été étudiée en projetant aussi des mélanges contenant de la poudre de cuivre irrégulier. L'influence de la teneur en métal du mélange initial sur l'homogénéité du dépôt final a aussi été évaluée. Enfin, l'influence de l'oxydation du cuivre sur l'élaboration des dépôts a été étudiée en projetant de la poudre de cuivre sphérique non oxydé.

3.3.2 Influence de la température et de la pression du gaz

L'étude de l'influence de la température et de la pression du gaz a été réalisée en projetant des mélanges contenant 80% (vol.) de cuivre sphérique oxydé et 20% (vol.) de PEEK. En effet, la phase de mise au point (partie 3.2) a prouvé qu'il était possible de déposer une telle teneur en bronze nécessaire à une conductivité électrique élevée.

Un balayage en pression de 1,0 MPa à 2,0 MPa et en température, de 300 °C à 500 °C, ont montré la forte influence de ces deux paramètres sur l'homogénéité des dépôts (figure 3.6 et figure 3.7). La fenêtre de projection est alors apparue assez restreinte avec un couple pression-température optimal de 1,5 MPa et 400 °C pour un mélange contenant du cuivre sphérique et du PEEK.

La simple observation en surface des échantillons revêtus a conduit aux observations suivantes :

- A faible température, la majorité du dépôt se situait en réalité sur les bosses de PEEK présentes à la surface des substrats. La présence de PEEK à la surface du substrat a donc favorisé fortement l'adhérence du mélange. Ce n'est pas le cas sur les fibres de carbone, qui sont restées à nu. Les conditions de projection ne permettaient pas au PEEK du mélange de former le dépôt.

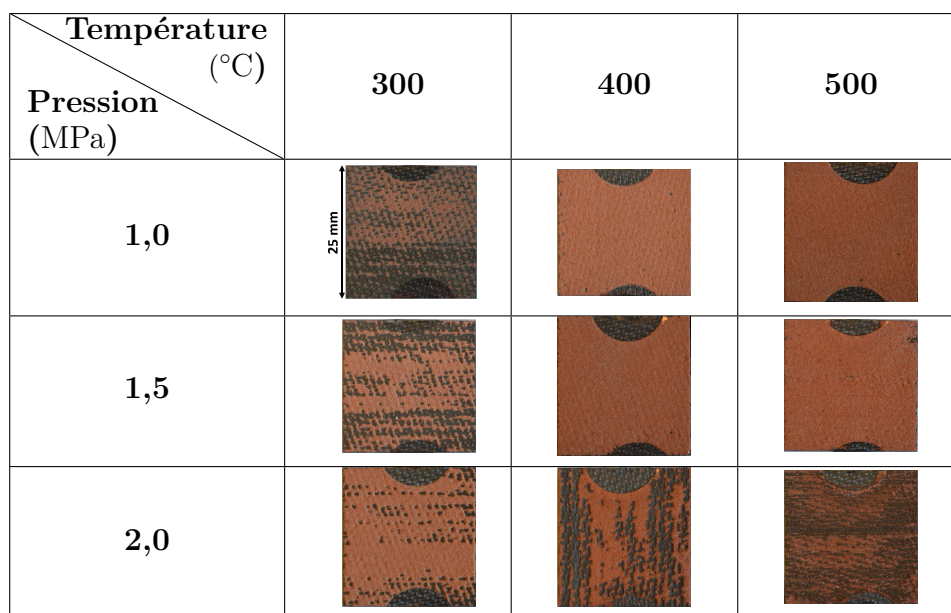


FIGURE 3.6 – Vue de dessus des dépôts de mélanges contenant du cuivre sphérique oxydé

- L'homogénéité du dépôt a semblé plus sensible à la pression qu'à la température. Quelle que soit la température, il fut impossible d'obtenir un dépôt homogène à une pression de 2,0 MPa. Cependant, 0,5 MPa plus bas, il a été possible d'obtenir des dépôts homogènes à 400 °C et à 500 °C.
- En conditions plus sévères (2,0 MPa-500 °C), on a vu que la surface du substrat, particulièrement les fibres de carbone, étaient érodées par l'impact des particules. La vitesse d'impact des particules était donc trop élevée pour permettre aux particules d'adhérer et au dépôt de se former.

En réalité, c'est la combinaison de la pression et de la température du gaz qui sont responsables de sa vitesse dans la buse, donc de la vitesse des particules. La pression ne peut avoir qu'un impact sur la vitesse des particules, alors que la température du gaz a une incidence sur la température du substrat et celle des particules. Ici, quelle que soit la pression, l'évolution de la masse surfacique en fonction de la température ne variait pas de la même façon. On en a déduit que c'est la vitesse des particules qui est responsable de la formation donc de l'homogénéité du dépôt.

3.3.2.1 Influence de la forme et de la taille des particules

Les mêmes expérimentations ont été menées avec le cuivre irrégulier mélangé avec du PEEK. Un balayage en pression de 1,0 MPa à 2,0 MPa et en température de 300 °C à 500 °C a montré là encore la forte influence de ces deux paramètres sur l'homogénéité des dépôts (figure 3.8 et figure 3.9). La fenêtre de projection s'est révélée encore plus restreinte qu'avec la poudre sphérique. Le couple pression-température optimal a été déterminé comme étant de 1,5 MPa et 500 °C. Dans les autres cas, les particules n'ont pas adhéré. Aux paramètres les plus élevées, elles ont même érodé la surface. Le peu de particules ayant adhéré sont fixées sur les bosses de PEEK.

Ces résultats mettent en valeur l'inadéquation des particules irrégulières et grossières avec les substrats. En effet, là où les particules sphériques permettaient de former un dépôt, même fin, les particules irrégulières n'en forment aucun. Les paramètres de projection menant à la formation d'un dépôt de cuivre épais sont trop sévères pour le substrat. Il est probable que l'utilisation de particules de cuivre grossières nécessite l'ajout de particules de PEEK de taille supérieure

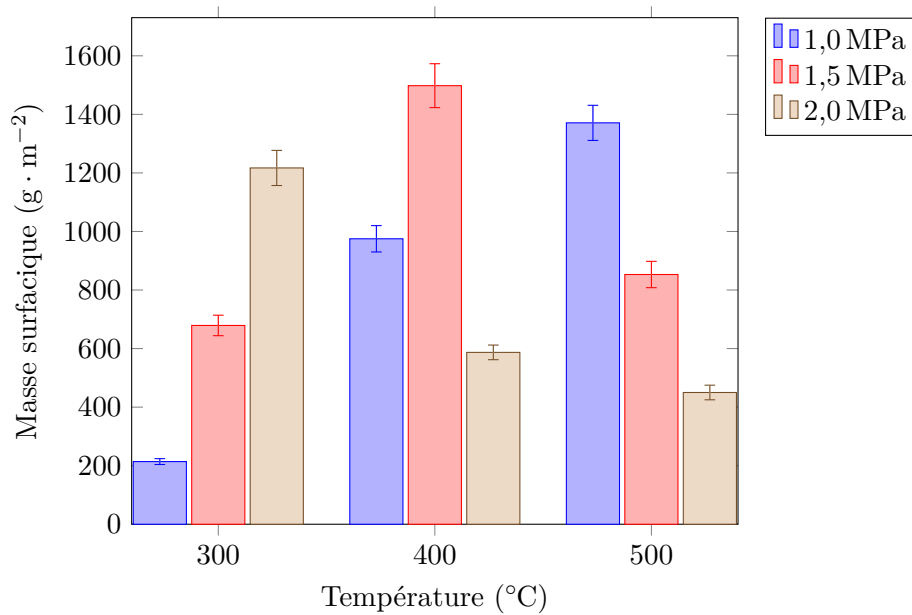


FIGURE 3.7 – Masse surfacique des dépôts composites contenant du cuivre sphérique oxydé en fonction de la température et de la pression du gaz

pour permettre l'ancrage du cuivre. Compte tenu de la difficulté à former un dépôt contenant 80% (vol.) de cuivre irrégulier, l'obtention d'un dépôt homogène a dû passer par l'ajustement du débit surfacique de particules. De plus, l'installation cold spray utilisée ne permettait pas de projeter en conditions normales à 1,5 MPa et 500 °C (2). Dans la suite, les dépôts contenant du cuivre irrégulier ont donc été obtenus à 1,5 MPa et 400 °C.

3.3.3 Influence du débit surfacique de particules

Lors de l'étape de mise au point, le rôle fondamental du PEEK dans la formation du dépôt a été mis en lumière. Aux teneurs en métal les plus élevées, la quantité de particules de PEEK n'était pas suffisante et les dépôts ne pouvaient pas se former (chapitre 2). La projection à divers débits surfaciques de particules a permis une autre approche. Au lieu d'augmenter la quantité de PEEK dans le mélange, augmenter le débit surfacique de particules est revenu à augmenter la quantité de PEEK impactant une surface donnée.

Premièrement, des projections de mélanges 80%/20% (vol.) ont donc été effectuées à 1,5 MPa et 300 °C. Ce couple température-pression était apparu comme non optimal lors de l'étude des paramètres, engendrant des dépôts hétérogènes. L'effet du débit surfacique de particules a donc été étudié en variant la vitesse d'éclairement (figure 3.10). Il est alors apparu que des dépôts plus homogènes pouvaient être formés en augmentant le débit surfacique de particules, même avec une température non optimale.

Deuxièmement, l'influence du débit surfacique de particules sur la masse surfacique des dépôts a été étudiée avec les paramètres de gaz optimaux (1,5 MPa-400 °C). Des mélanges 80%/20% (vol.) ont été projetés à différents pas de surfacage ou vitesses d'éclairement. Les dépôts obtenus étaient tous homogènes, même aux débits les plus faibles (figure 3.12). Les influences de la vitesse d'éclairement et du pas de surfacage sur la masse surfacique de dépôt ont été comparées (figure 3.11). Pour ce faire, des projections ont été réalisées à vitesse fixe ($100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) et en faisant varier le pas de surfacage de 1 à 3 mm. D'autres projection ont été réalisées à pas de

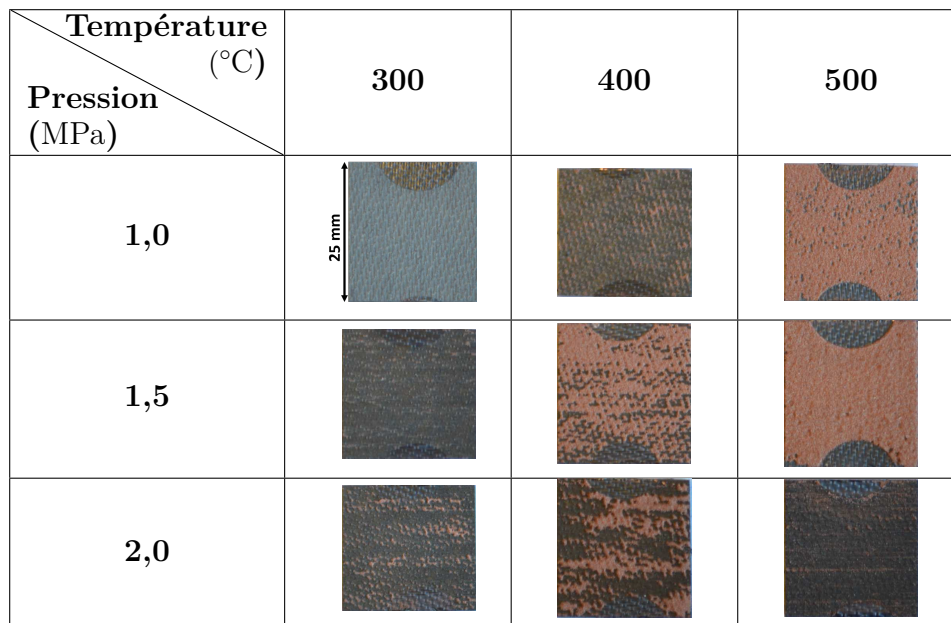


FIGURE 3.8 – Vue de dessus des dépôts de mélange contenant du cuivre irrégulier

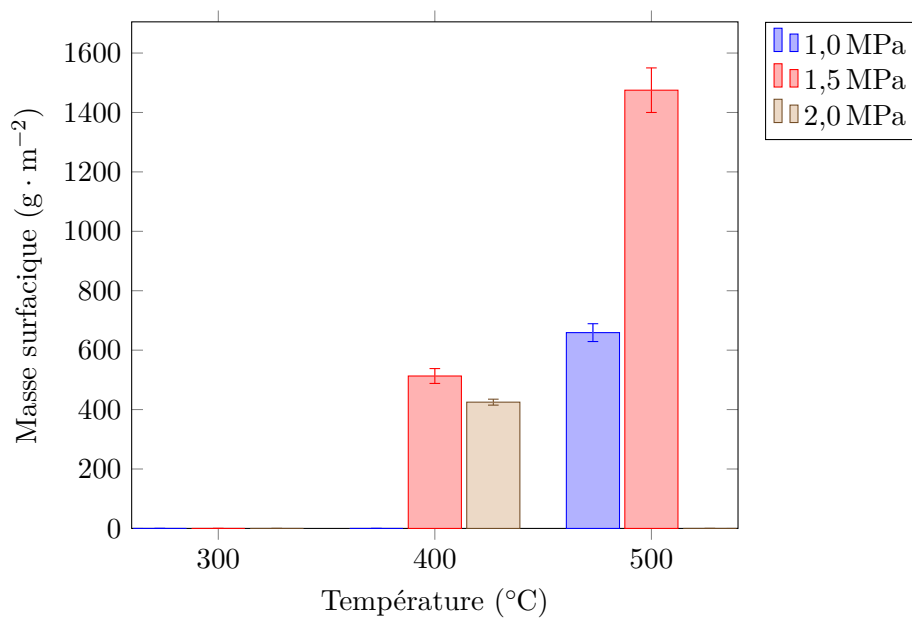


FIGURE 3.9 – Masse surfacique des dépôts composites contenant du cuivre irrégulier en fonction de la température et de la pression du gaz

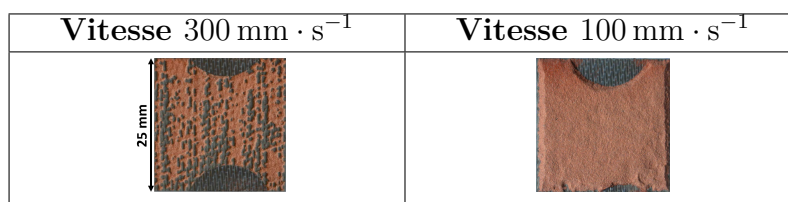


FIGURE 3.10 – Vue de dessus de dépôts 80%/20% (vol.) à différentes vitesses

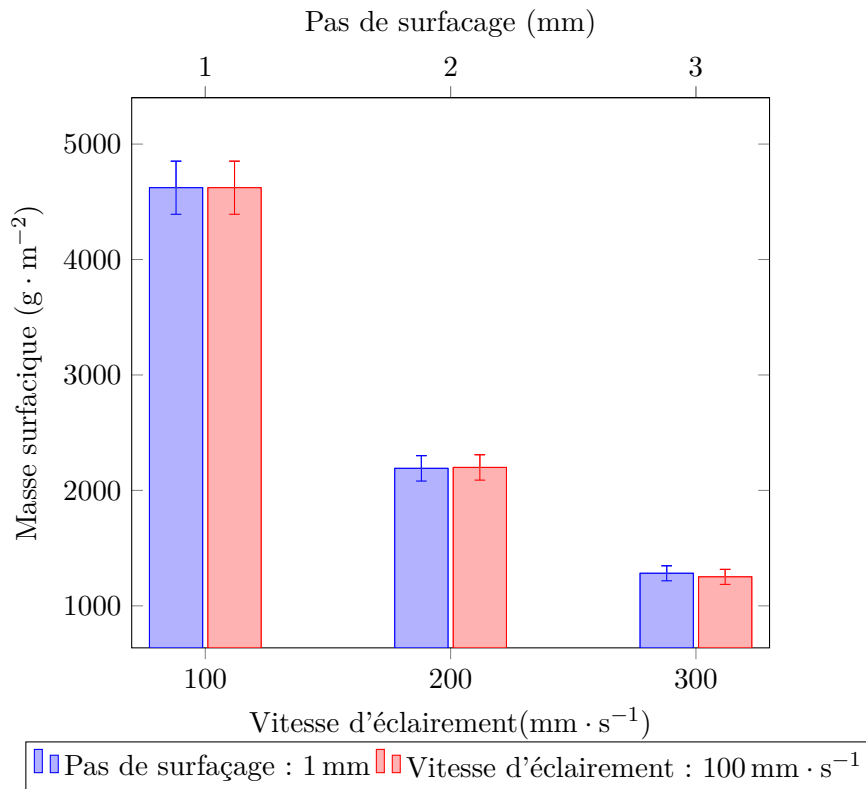


FIGURE 3.11 – Masse surfacique des dépôts composites contenant du cuivre sphérique oxydé en fonction du pas de surfacage ou de la vitesse d'éclairement

surfacage fixe (1 mm) et en faisant varier la vitesse d'éclairement de 100 à 300 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Les mesures de masse surfacique ont montré que pour ce mélange et ces paramètres de gaz, une variation du pas de surfacage de 1 mm avait exactement la même influence qu'une variation de 100 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans la suite, cette méthode a été appliquée sur les autres mélanges.

Le débit surfacique de particules jouait donc un rôle crucial dans la formation du dépôt et son épaisseur. La possibilité d'obtenir des dépôts homogènes et de forte épaisseur alors que les paramètres du gaz étaient non optimaux a mis en lumière le rôle des particules de PEEK dans la formation du dépôt. En effet, l'augmentation du débit surfacique a pu accroître le nombre de particules de PEEK projetées, favorisant ainsi l'adhésion des particules de cuivre et la construction du dépôt.

3.3.3.1 Influence de la forme et de la taille des particules

Une comparaison de l'influence de la vitesse d'éclairement et du pas de surfacage a été réalisée avec un mélange 80%/20% (vol.) de cuivre irrégulier et de PEEK. Le mélange était projeté à 1,5 MPa et 400 °C. Dans le cas de la poudre de cuivre sphérique, la vitesse d'éclairement et le pas de surfacage avaient une influence identique sur la masse surfacique déposée (figure 3.11). Dans le cas du cuivre irrégulier, la même méthode de comparaison a été appliquée et il s'est révélé que les deux paramètres avaient une influence similaire mais pas identique (figure 3.13). Les poudres irrégulières étant plus grosses que les poudres sphériques, il aurait donc fallu plus de PEEK pour permettre une bonne adhésion. On aurait aussi pu employer des particules de PEEK plus grosses. Avec le mélange 80%/20% (vol.) il était donc difficile de former un dépôt homogène, même aux débits les plus hauts (figure 3.14).

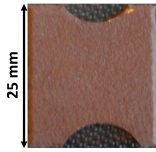
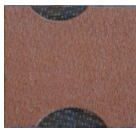
Vitesse d'éclairement ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Pas de balayage : 1 mm	Vitesse d'éclairement : $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Pas de balayage (mm)
100			1
200			2
300			3

FIGURE 3.12 – Vue de dessus des dépôts à différentes vitesses et pas de surfacage

On voit encore qu'il est nécessaire d'augmenter le nombre de particules de PEEK projetées pour accroître l'adhésion des particules de cuivre. Dans le cas du cuivre irrégulier, la teneur est élevée et les particules plus grosses comparées au PEEK, il faut donc projeter plus de PEEK (vitesse lente et pas de surfacage élevé) pour permettre l'adhésion du cuivre. Autrement les particules rebondissent car les paramètres de projection sont trop faibles pour atteindre la vitesse critique de projection cuivre-cuivre. Une solution pourrait être de diminuer la teneur en cuivre irrégulier mais au détriment de la conductivité électrique.

3.3.4 Influence de la teneur en cuivre

La recherche d'une conductivité élevée et les observations des dépôts lors de la phase de mise au point (partie 3.2) ont conduit à viser les teneurs en métal les plus élevées : 80% (vol.) et jusqu'à 90% (vol.) de cuivre. Les mélanges de poudres contenant initialement 80% (vol.) et 90% (vol.) de cuivre sphérique oxydé ont été projetés à paramètres constants : 1,5 MPa, 400 °C, vitesse d'éclairement de $300 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, pas de surfacage de 2 mm et débit de $60 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ (figure 3.15). Alors que le dépôt contenant initialement 80% (vol.) de cuivre était homogène, celui contenant 90% (vol.) était très hétérogène.

En diminuant la vitesse d'éclairement à $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ la masse surfacique a augmenté mais le dépôt à 90%/10% (vol.) est resté très hétérogène. Le motif de la surface des substrats, répété sur le dépôt à $300 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ a disparu à $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ en raison de l'épaisseur du dépôt.

A 90% (vol.) de cuivre, le dépôt venait se former majoritairement sur les bosses constituées de PEEK, ce qui donnait un motif régulier. Au-delà d'une certaine teneur en cuivre, la quantité de PEEK restante n'était pas suffisante pour assurer la formation du dépôt sur les fibres de carbone. La teneur en cuivre du mélange s'est donc avérée être un paramètre limitant de l'homogénéité des dépôts et donc de leur conductivité.

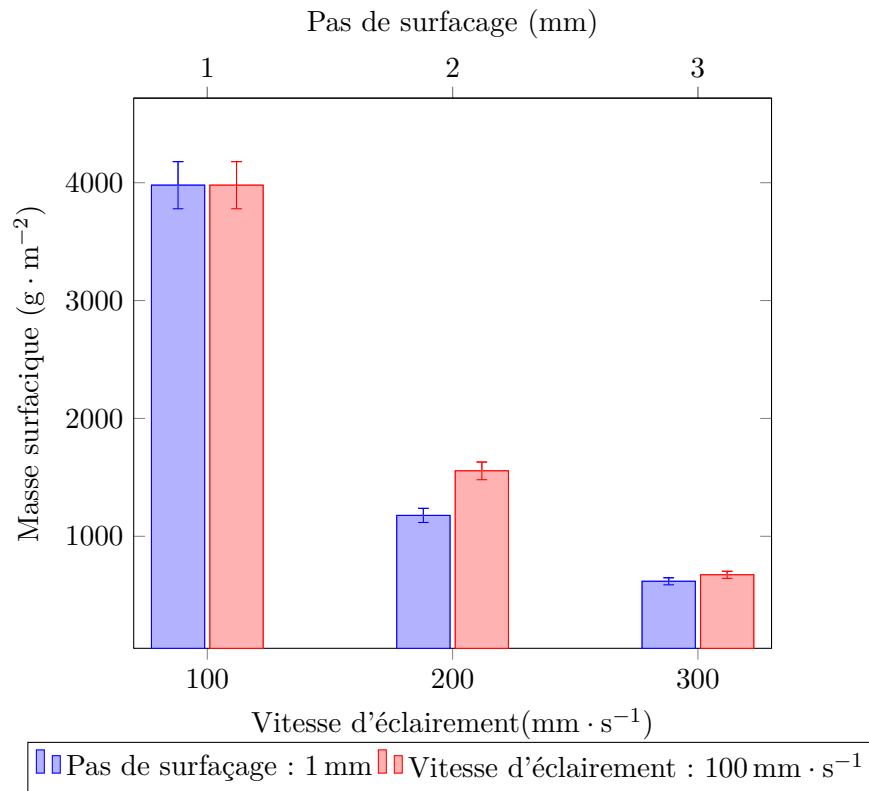


FIGURE 3.13 – Masse surfacique des dépôts composites contenant du cuivre irrégulier en fonction du pas de surfacage ou de la vitesse d'éclairement

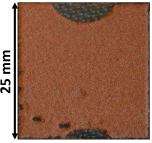
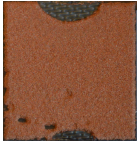
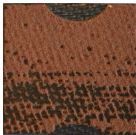
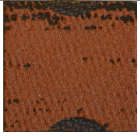
Vitesse d'éclairement (mm · s ⁻¹)	Pas de balayage : 1 mm	Vitesse d'éclairement : 100 mm · s ⁻¹	Pas de balayage (mm)
100			1
200			2
300			3

FIGURE 3.14 – Vue de dessus des dépôts à différentes vitesses et pas de surfacage

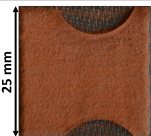
Vitesse (mm · s ⁻¹)	Mélange 80%/20% (vol.)	Mélange 90%/10% (vol.)
100		
300		

FIGURE 3.15 – Vue de dessus de dépôts à diverses teneurs en cuivre à différentes vitesses

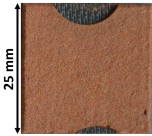
		
4585 g · m ⁻² (±5%)	3979 g · m ⁻² (±5%)	0 g · m ⁻² (±5%)
Mélange 70%/30% (vol.)	Mélange 80%/20% (vol.)	Mélange 90%/10% (vol.)

FIGURE 3.16 – Vue de dessus de dépôts à divers teneur en cuivre irrégulier à basse vitesse

3.3.4.1 Influence de la forme et de la taille des particules

Des projections ont aussi été réalisées avec différentes teneurs de cuivre irrégulier. Compte tenu de l'hétérogénéité des dépôts 80%/20% (vol.) (partie 3.3.2.1), des projections ont été réalisées avec des mélanges à 70%/30% (vol.), et à 90%/10% (vol.), dans ce dernier cas pour tenter d'augmenter la teneur en cuivre. A paramètres de gaz constants et à fort débit surfacique de particules, l'homogénéité diminuait avec l'augmentation de la teneur en cuivre. A 90% (vol.) de cuivre irrégulier, il n'y avait quasiment pas de dépôt (figure 3.16). Ce phénomène était moins marqué avec la poudre sphérique, démontrant une influence de la morphologie de la poudre. Pour le mélange 70%/30% (vol.), les dépôts étaient plus homogènes mais aussi plus épais. Cela tend à valider l'hypothèse proposée dans la partie 3.3.3.1. Le rendement est revu à la hausse en diminuant la teneur en cuivre irrégulier car les particules de PEEK sont plus nombreuses. La forme et la taille des poudres ont donc une influence négative sur le rendement de la projection et l'homogénéité du dépôt.

3.3.5 Influence de l'oxydation des poudres de cuivre

Des mélanges contenant de la poudre de cuivre sphérique non oxydé ont été projetés avec les paramètres optimaux déterminés pour la poudre oxydée, soit 1,5 MPa et 400 °C. Les particules sphériques oxydées présentaient une teneur en oxygène de 1100 ppm, tandis que les particules non oxydées en contenaient 250 ppm. Dans cette configuration, il a été possible d'obtenir des dépôts homogènes même à des débits surfaciques de particules faibles, alors que cela n'était pas possible avec la poudre oxydée (figure 3.18). Cela démontre une forte influence de la couche d'oxyde en surface des particules sur la formation du dépôt. On peut supposer que l'adhésion des particules de cuivre entre elles était facilitée par la faible épaisseur de la couche. En effet, il est rapporté dans la bibliographie que la couche d'oxyde limite la déformation des particules à l'impact (partie 1.2 et [Des13]). La vitesse critique des particules est très fortement influencée par le degré d'oxydation des poudres [Li10]. Les paramètres de projection étant trop bas par

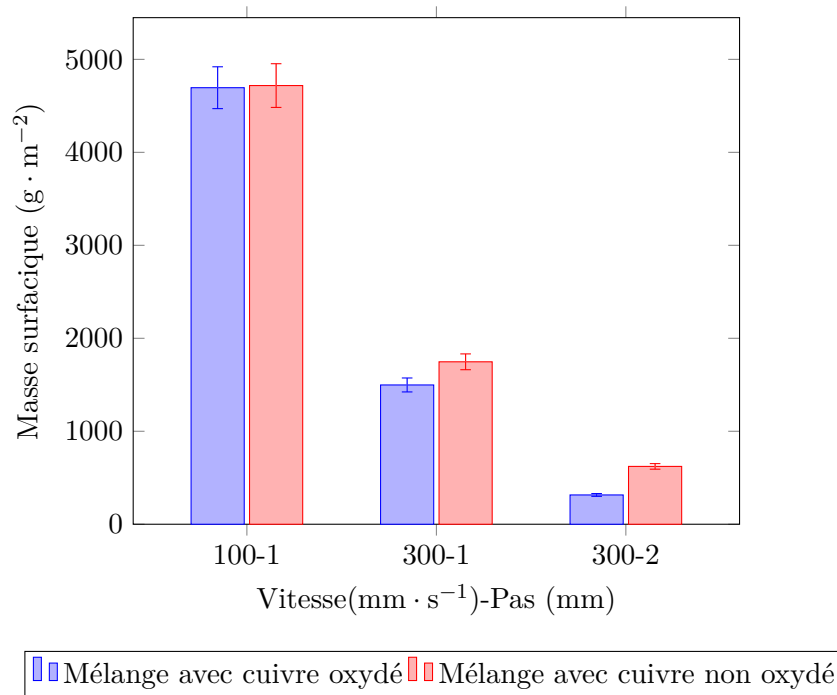


FIGURE 3.17 – Masse surfacique des dépôts composites contenant du cuivre oxydé et non oxydé

rapport aux paramètres de projection classique cuivre sur cuivre, les particules n'arrivent pas assez vite et ne se déforment pas. Cependant, avec une couche d'oxyde moindre ou absente, la vitesse critique est revue à la baisse. En combinant les effets du PEEK et de la faible oxydation des particules, il a donc été possible de projeter des dépôts fins de mélange avec une teneur en cuivre élevée.

De plus, la masse surfacique obtenue aux débits les plus bas était légèrement supérieure à celle obtenue pour du cuivre oxydé dans les mêmes conditions montrant en cela un rendement un peu meilleur avec cette poudre. Ce phénomène était accentué aux faibles épaisseurs, signifiant que la difficulté à déposer le cuivre oxydé disparaît au-delà d'une certaine épaisseur (figure 3.17).

3.4 Optimisation des mélanges de poudre et des paramètres de projection optimaux

3.4.1 Introduction

La conductivité des dépôts de mélange a été hypothétiquement considérée comme optimale pour une bonne homogénéité de surface et une forte teneur en cuivre dans le mélange. Les résultats de l'étude précédente (partie 3.3) montraient que le rendement ne dépendait que de la capacité à déposer le cuivre. En effet, au vu de la microstructure du PEEK (partie 3.2.4), on a supposé que l'intégralité des particules étaient déposée. Cependant, le cuivre n'adhérait au dépôt que dans certaines conditions, détaillées précédemment (partie 3.3). Le rendement, représenté ici par la masse surfacique, dépendait de plusieurs paramètres, dépendant eux-mêmes les uns des autres (température et pression du gaz, taille et forme des particules, oxydation, débit surfacique, teneur métallique du mélange). Les résultats de l'étude précédente sont ici synthétisés autour des paramètres suivants : état du gaz, débit surfacique de particules, teneur métallique du mélange, oxydation des particules de cuivre. De ces résultats sont issus des paramètres de projection optimaux pour une conductivité hypothétiquement maximale.

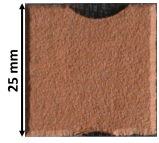
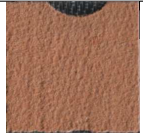
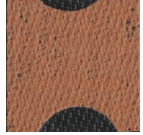
Vitesse d'éclairement (mm · s ⁻¹)	Pas de surfaçage (mm)	Masse surfacique (g · m ⁻²)	Dépôt
100	1	4718 (±5%)	
300	1	1747 (±5%)	
300	2	622 (±5%)	

FIGURE 3.18 – Vue de dessus de dépôts contenant du cuivre non oxydé à différentes vitesses et pas de surfaçage

3.4.2 Synthèse des résultats

Premièrement, il a été montré que la fenêtre de déposition des mélanges était particulièrement étroite. Les hautes pressions étaient inadaptées et la formation du dépôt très sensible à la température. Le couple pression-température le plus adapté dépendait de la morphologie des poudres projetées. Ainsi, les poudres irrégulières requéraient une température de gaz plus élevée, mais une pression identique par rapport aux poudres sphériques. L'observation des effets du couple pression-température a montré qu'il existait des conditions favorables à la formation du dépôt de cuivre et de PEEK. Or, l'adhérence des particules de cuivre passait par la possibilité du PEEK à les accueillir. Ces conditions ont donc une influence sur la déformation du PEEK et à son adhérence sur les fibres de carbone. Cependant, la pression et la température n'étaient pas les seuls facteurs influençant l'homogénéité du dépôt.

Deuxièmement, le rendement et l'homogénéité étaient particulièrement sensibles à la quantité de particules reçues par unité de surface et par seconde. Il a ainsi été possible d'obtenir des dépôts homogènes et épais avec des paramètres de gaz en dehors de la fenêtre de projection, en ajustant le débit surfacique de particule. Il est aussi apparu que les paramètres dont dépend ce flux pouvaient avoir entre eux une influence similaire sur la masse surfacique. Il a été supposé que l'augmentation du débit surfacique de particules pouvait pallier la trop faible quantité de PEEK dans les mélanges. En augmentant le nombre de particules projetées sur la surface, le nombre de particules de PEEK augmentait, assurant ainsi la formation du dépôt sur les fibres de carbone. C'est pour cela qu'il a été possible d'obtenir des dépôts homogènes contenant du cuivre sphérique. L'opération était plus compliquée avec le cuivre irrégulier car les particules étaient plus grosses, nécessitant donc plus de particules de PEEK. La solution fut donc de diminuer la vitesse d'éclairement, mais toujours avec une homogénéité moyenne.

Troisièmement, une teneur en cuivre de 80% (vol.) semble être la limite à partir de laquelle il était encore possible d'obtenir des dépôts homogènes. Au-delà, les dépôts se formaient majoritairement sur les bosses de PEEK car les particules de PEEK n'étaient pas assez nombreuses dans le mélange.

Quatrièmement, à paramètres identiques, les dépôts contenant du cuivre sphérique non oxydé

présentaient une masse surfacique un peu supérieure à ceux contenant du cuivre oxydé, particulièrement à faible débit surfacique.

3.4.3 Paramètres optimaux d'élaboration des dépôts composites

Pour les 3 poudres de cuivre, les paramètres optimaux pour la réalisation de dépôt capables de présenter une conductivité électrique élevée étaient donc :

- un mélange cuivre-PEEK avec 80% (vol.) de cuivre et 20% (vol.) de PEEK
- une pression de gaz de 1,5 MPa
- une température de 400 °C, voire 500 °C dans le cas du cuivre irrégulier

En fonction de la poudre, le débit surfacique de particule devait être ajusté pour obtenir à la fois un dépôt homogène et l'épaisseur visée.

Enfin, la phase de mise au point a révélé une forte diminution de la teneur en cuivre entre le mélange et le dépôt final. Cependant cette teneur devait être maximale. Si les mélanges 80%/20% (vol.) de chaque poudre ont été considérés comme optimaux, la teneur réelle après projection a dû être vérifiée grâce à des observations en coupe de la microstructure des dépôts.

3.5 Étude de la microstructure des dépôts composites

3.5.1 Introduction

Les mélanges 80%/20% (vol.) de chaque poudre de cuivre ont été projetés avec les paramètres de gaz optimaux et un débit surfacique de particules élevé pour assurer une bonne épaisseur de dépôt. Les échantillons produits ainsi ont été préparés et observés suivant les méthodes décrites dans la partie 2.6. L'objectif était d'observer l'influence de la forme, de la taille et de l'oxydation des particules de cuivre sur la microstructure des dépôts. En effet, dans des matériaux hétérogènes comme ces dépôts composites, la morphologie de la phase de cuivre est responsable de la conductivité électrique du matériau, le PEEK étant isolant. L'étude de la microstructure des dépôts à travers des données quantitatives a nécessité l'utilisation de méthodes d'analyses d'images. Ces méthodes et leurs objectifs sont présentées en annexe A. Seules les données issues de ces traitements sont présentées dans cette partie.

3.5.2 Description qualitative de la microstructure des dépôts

Les dépôts de mélanges 80%/20% (vol.) présentaient tous les mêmes caractéristiques, déjà observées sur les dépôts de bronze-PEEK :

- des particules de cuivre relativement peu déformées
- des particules indiscernables de PEEK formant une matrice autour du cuivre
- une répartition aléatoire du cuivre dans le PEEK

Néanmoins, la morphologie de la phase de cuivre était différente entre les 3 poudres : sphérique oxydée, irrégulière et sphérique non oxydée. La poudre sphérique oxydée présentait un grand nombre de petites particules de cuivre agglomérées mais ne formant pas de chemin continu (figure 3.19). Beaucoup de particules se sont déchaussées, conséquence d'un ancrage mécanique faible. De plus, la plupart des particules n'étaient pas totalement en contact les unes avec les autres mais souvent séparées par du PEEK. La phase formée par la poudre irrégulière présentait des particules beaucoup plus grosses et irrégulières. Malgré la densité de la phase de cuivre, les particules étaient toujours pour la plupart séparées par du PEEK. Néanmoins, cette microstructure semblait d'offrir des chemins continus (figure 3.20).

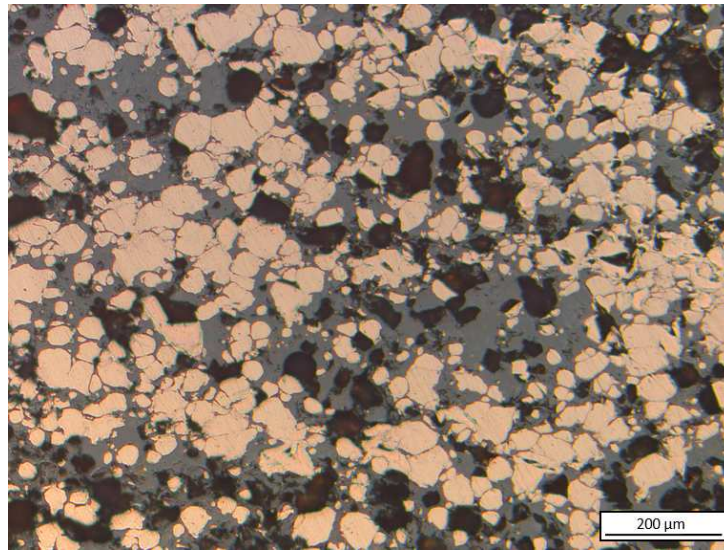


FIGURE 3.19 – Vue en coupe au microscope optique d'un dépôt contenant initialement 80% (vol.) de cuivre sphérique oxydé

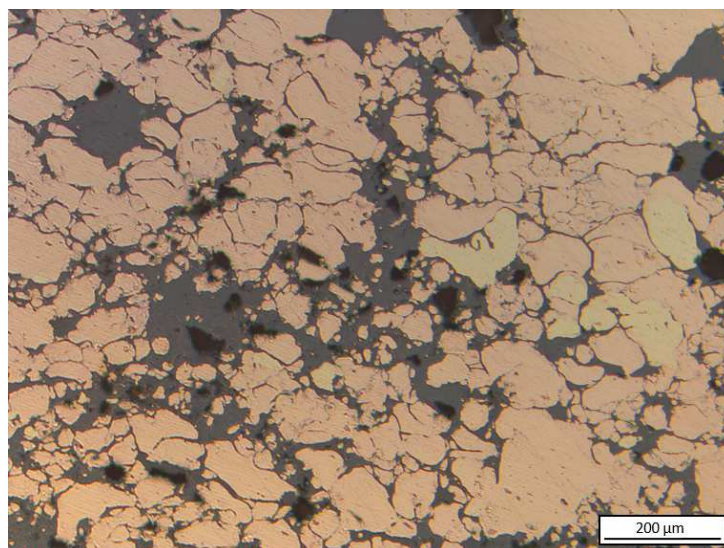


FIGURE 3.20 – Vue en coupe au microscope optique d'un dépôt contenant initialement 80% (vol.) de cuivre irrégulier

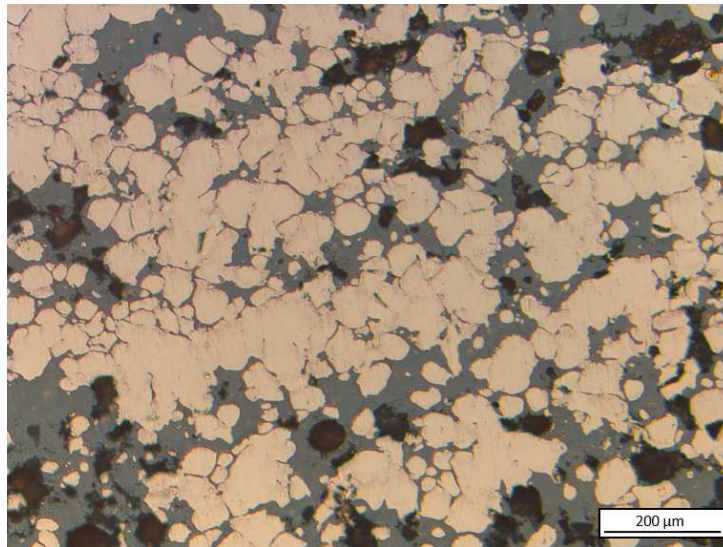


FIGURE 3.21 – Vue en coupe au microscope optique d'un dépôt contenant initialement 80% (vol.) de cuivre sphérique non oxydé

La microstructure formée par la poudre sphérique non oxydée était plus proche de la précédente (figure 3.21). La phase de cuivre était très dense et, pour le majorité des particules, il n'était plus possible de les distinguer les unes des autres. Le nombre de particules déchaussées était aussi très faible, conséquence d'un meilleur ancrage mécanique.

3.5.3 Teneur finale en cuivre dans les dépôts

A partir de séries d'images similaires aux figure 3.19, figure 3.20 et figure 3.21, il a été possible de mesurer la fraction surfacique de cuivre dans les dépôts. Compte tenu du nombre d'images utilisées pour chaque dépôt (13 images) et de la faible dispersion, les fractions surfaciques ont pu être comparées à la fraction volumique initialement introduite (tableau 3.3).

Dans un premier temps, des comparaisons ont été réalisées entre des dépôts 80%/20% (vol.) de cuivre sphérique oxydé projetés à 300 °C et à 400 °C. Ces échantillons ont aussi été observés dans le sens longitudinal (parallèle aux passages de la buse) et dans le sens transversal (parallèle au pas de surfacage).

Les résultats semblaient montrer une fraction surfacique légèrement supérieure dans le sens longitudinal, quelle que soit la température. La fraction surfacique était globalement plus élevée à 400 °C mais avec un écart inférieur à 5% (tableau 3.2). L'influence de la température semblait donc relativement faible au vue de ces mesures. Dans un deuxième temps, la teneur en cuivre

Tableau 3.2 – Teneur surfacique en cuivre des différents dépôts

Teneur volumique initiale en cuivre	Température °C	Sens observé	Fraction surfacique	Écart-type
80% (vol.)	300	Trans	62%	4%
		Longi	63%	5%
	400	Trans	65%	5%
		Longi	67%	4%

Tableau 3.3 – Teneur surfacique en cuivre des différents dépôts

Teneur volumique initiale en cuivre	Poudre de cuivre	Fraction surfacique	Écart-type
80%	sphérique oxydée	66%	3%
	irrégulière	69%	5%
	sphérique non oxydée	69%	4%

des dépôts contenant les différentes poudres de cuivre a été mesurée sur des images en coupe des microstructures. Ces dépôts étaient projetés à 1,5 MPa et 400 °C.

Les fractions surfaciques mesurées étaient assez élevées en comparaison de ce qui avait été obtenu avec le bronze, cependant elles étaient toujours inférieures d’au moins 10% à la valeur volumique initiale (tableau 3.3). Cela venait soit d’un problème de méthode : la fraction surfacique est très différente de la volumique, soit il y avait réellement un volume de 10% de particules qui ont rebondi à l’impact.

Comme cela aurait pu être déduit visuellement, la poudre irrégulière offrait une microstructure contenant le plus de cuivre. La microstructure contenant de la poudre non oxydée présentait des valeurs très proches de celle contenant de la poudre irrégulière.

Ces mesures ont mis en avant le rôle de la morphologie de la poudre dans la formation du dépôt. Le PEEK est venu enrober le cuivre et a servi de couche d’accrochage sur les fibres de carbone et la matrice du substrat. Cependant, la construction d’un dépôt de cuivre nécessitant des paramètres plus élevés (2,0 MPa-400 °C), l’adhésion entre les particules de cuivre était limitée par leur déformation insuffisante et leur morphologie sphérique. Les particules sphériques ne se sont pas assez déformées pour créer des liaisons mécaniques ou métallurgiques (partie 1.4.1). Les interfaces entre particules étaient globalement planes. La morphologie irrégulière a permis de faciliter l’ancrage mécanique entre les particules de cuivre : elles se sont déformées plus facilement et ont pu s’ancrer les unes aux autres. Les rebonds seraient donc moins nombreux dans le cas de la poudre irrégulière. Enfin, si le débit surfacique de particules avait été plus élevé, alors les particules de PEEK supplémentaires aurait pu assurer l’ancrage des particules de cuivre sphériques.

La haute teneur en cuivre des microstructures qui contenaient du cuivre non oxydé pourrait être due à la plus forte déformation des particules et à la réactivité des surfaces non oxydées. A l’impact celles-ci ont pu former des liaisons métallurgiques interparticulaires, assurant alors leur adhésion. Cependant, cet aspect n’a pas été étudié dans ces travaux.

3.6 Modèle phénoménologique de construction du dépôt

3.6.1 Introduction

L'étude de l'influence des poudres et des paramètres de projection sur l'homogénéité et la microstructure des dépôts a permis de mettre en lumière un certain nombre de phénomènes relatifs à la construction des dépôts de mélanges cuivre-PEEK. Ces phénomènes ont été regroupés et synthétisés pour décrire qualitativement la construction de ces dépôts projetés par cold spray. Ce modèle est purement théorique et fondé sur les observations et des hypothèses. Cependant, certaines questions demeurent et la description ne prend pas en compte les aspects mécaniques. L'ensemble du processus menant à la formation des dépôts est décrit chronologiquement ci-dessous.

3.6.2 Impact des particules de cuivre et de PEEK

Le mélange de poudres se dépose sur le substrat à une certaine vitesse et à une certaine température. Cependant, on ne sait pas si l'adhésion du mélange est due à l'interaction cuivre-PEEK ou à la déformation du PEEK seul. En effet, les paramètres optimaux sont trop bas pour que le cuivre s'écrase et s'empile correctement. C'est donc le PEEK qui assure la liaison mécanique. Cependant, celui-ci adhère-t-il aux fibres de carbone en raison de sa propre déformation à l'impact ou parce que les particules de cuivre viennent le déformer ? On a pu imaginer trois cas (figure 3.22) :

- le PEEK entre en collision avec le substrat, se déforme en formant un splat (cas (1))
- le PEEK accompagné de particules de cuivre entre en collision avec le substrat et se déforme sous la pression des particules de cuivre rigides qui le pénètrent (cas (2))
- le PEEK entre en collision avec le substrat et est ensuite fortement déformé par l'impact de particules de cuivre (cas (3))

La vitesse et la température des particules et du substrat dépendent directement des paramètres du gaz de projection et ce sont eux seuls qui régissent la quantité de déformation des particules. Du fait de la taille de la buse et de leur capacité thermique, la température des particules de PEEK était possiblement faible comparée à celle du gaz. Il aurait été intéressant d'étudier la projection de PEEK seul pour évaluer l'influence de la température des particules sur leur capacité à former un dépôt. En effet, pour les polymères il est préconisé de projeter à pression faible (pour limiter la vitesse d'impact) et à haute température pour encourager la formation de liaisons chimiques [Alh12]. Les résultats présentés dans la partie 3.3 montraient qu'à haute pression les dépôts se formaient moins bien, confortant ainsi ces préconisations.

3.6.3 Ancrage des particules de cuivre sur le substrat

Pour le cuivre sphérique oxydé se déposant sur le substrat, plusieurs cas peuvent encore être envisagés, et des inconnus demeurent. Les cas où les particules de cuivre n'arrivent pas à la vitesse optimale n'ont pas été pris en compte : les particules rebondissent.

- une particule de cuivre entre en collision avec une bosse de PEEK du substrat : elle pénètre puis s'ancre dans le PEEK (figure 3.23)
- une particule de cuivre entre en collision avec une fibre de carbone : elle la brise puis rebondit
- une particule de cuivre entre en collision avec une fibre de carbone et est immédiatement recouverte par une particule de PEEK
- une particule de cuivre entre en collision avec une particule de PEEK et s'y ancre

Il est toujours difficile de savoir si les particules de cuivre et de PEEK se déposaient sur le substrat une à une ou si elles formaient déjà des agglomérats en sortie de buse. Pour le polyéthylène

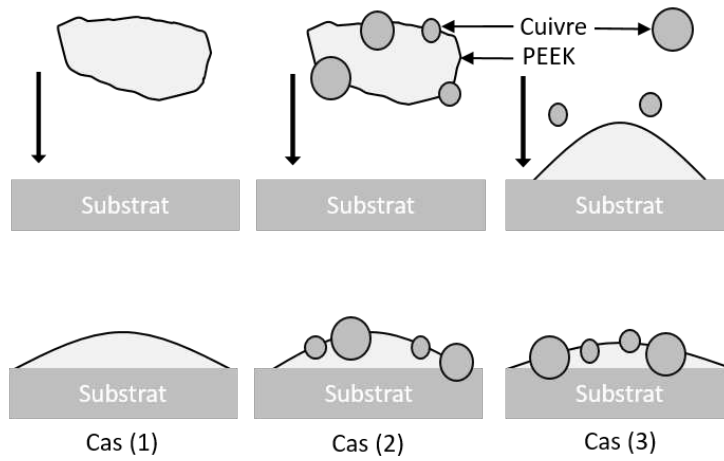


FIGURE 3.22 – Schéma des cas d'impact des particules sur le substrat

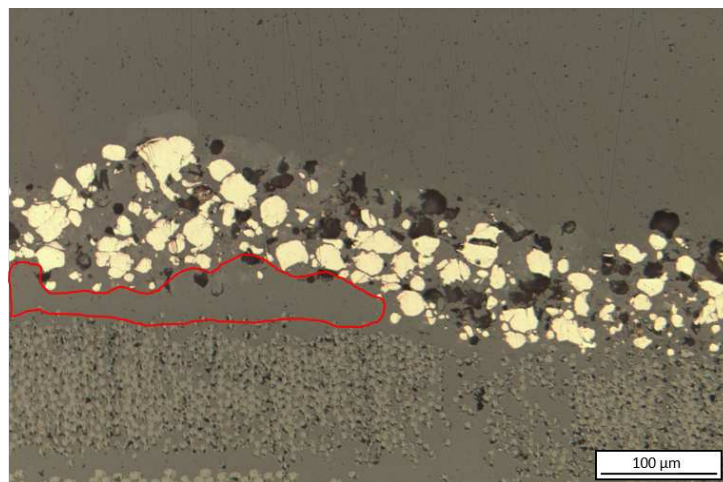


FIGURE 3.23 – Vue en coupe (MO) d'un dépôt de mélange sur une bosse de PEEK (en rouge)

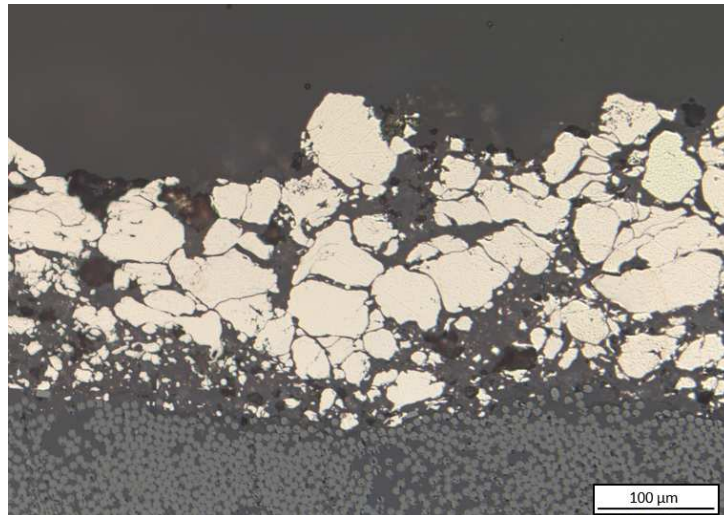


FIGURE 3.24 – Vue en coupe (MO) de l’interface entre un dépôt de mélange et le substrat

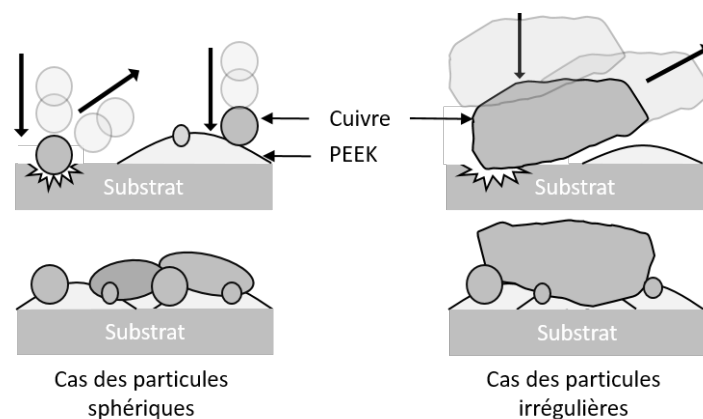


FIGURE 3.25 – Schéma de formation du dépôt à la surface du substrat

lène, il semble que les particules d’alumine viennent s’ancrer dans le polymère lors du passage dans la buse [Rav15]. Ici il est probable que les petites particules de cuivre s’ancraient dans les grosses particules de PEEK au cours du passage dans la buse, voire dans la conduite du distributeur de poudre vers la buse. Du fait de leur vitesse et de leur masse volumique ce sont peut-être elles qui entraînaient le PEEK dans la buse, évitant ainsi tout bouchage. Enfin, les observations optiques ont rarement permis de déterminer si le PEEK de l’interface appartenait au substrat ou au dépôt.

Au-dessus des fibres de carbone, les premiers $20\mu\text{m}$ étaient majoritairement composés de PEEK avec de très fines particules de cuivre et, par endroits, des plus grosses (figure 3.24). Le PEEK aurait donc formé une couche d’accroche composée de petites particules de cuivre (avec de plus grosses par endroit), sur laquelle le dépôt est venu se construire. Cela expliquerait donc pourquoi il était nécessaire d’augmenter le débit surfacique de particules avec la teneur en cuivre. Le PEEK étant présent en trop petite quantité dans le flux de poudre, il fallait donc attendre qu’assez de particules de PEEK aient formé la couche d’accroche. Il fallait attendre d’autant plus longtemps que les particules de cuivre étaient grosses et donc ne pouvaient s’ancrer ni dans la matrice ni dans le PEEK déjà déposé en dessous d’un certain seuil (figure 3.25).

3.6.4 Ancrage des particules de cuivre dans le dépôt

En fonction de la poudre de cuivre, à nouveau plusieurs cas se présentent :

- pour du cuivre sphérique et oxydé, la déformation est minimale, les particules ne s'empilaient pas, les liaisons mécaniques entre elles étaient minimales et le PEEK assurait donc la liaison ;
- pour du cuivre irrégulier, la déformation dépendait de la forme des particules, les ancrages mécaniques étaient nombreux en raison de la rugosité et de la surface de contact, le PEEK assurait toujours en grande partie la liaison mécanique ;
- pour des particules peu oxydées, l'adhésion entre elles à l'impact crée des liaisons mécaniques et métallurgiques

Il est probable qu'en raison de la vitesse d'impact trop faible des particules de cuivre, la rigidité de leur couche d'oxyde les empêchait de se déformer, conformément à la bibliographie (partie 1.2). Les résultats obtenus avec les poudres non oxydées tendent à montrer que sans elle, la déformation est suffisante pour lier les particules entre elles.

3.7 Conclusion

Cette partie de l'étude à d'abord consisté en une étape de mise au point de la méthode de métallisation des substrats composites par cold spray. Elle a permis de mettre en lumière les phénomènes et mécanismes généraux relatifs à la formation des dépôts métal-polymère. Des paramètres de projection satisfaisants ont aussi été identifiés.

Cette étape a été suivie par une étude de l'influence des différents paramètres relatifs au procédé. Elle a permis d'identifier des paramètres de projection optimaux en fonction de la teneur en cuivre mais aussi en fonction de la morphologie des poudres. Il a aussi été possible d'affiner la compréhension des phénomènes menant à la formation des dépôts.

A partir de cette étude, un mélange et des paramètres optimaux ont été identifiés pour chaque morphologie de poudre de cuivre. Les microstructures de chaque mélange optimal ont ensuite été observées pour en extraire les teneurs volumique finales en cuivre. Il est apparu que celles-ci avait diminué par rapport à la valeur initiale. La morphologie des microstructures était différente, mais les teneurs relativement proches.

Les projections à différents paramètres et morphologies ont montré le rôle crucial joué par le PEEK dans la formation des dépôts, et particulièrement son interaction mécanique avec le cuivre. En effet, c'est lui qui garantit l'adhésion sur les fibres de carbone mais aussi entre une partie des particules de cuivre. Sa capacité à former une matrice autour du cuivre est le premier critère requis pour la formation du dépôt. En effet, on a vu qu'il était possible d'obtenir des dépôts où le PEEK garantissait majoritairement l'ancrage mécanique des particules de cuivre. Cependant, sa présence entre les particules peut se révéler négative pour la conductivité des dépôts. Enfin, la connaissance des transformations et des déformations subies par le PEEK permettrait alors de réaliser une modélisation plus poussée et plus complète de la construction du dépôt que celle proposée dans la partie 3.6.

Chapitre 4

Étude de la formation du dépôt : déformation du PEEK sous l'impact d'une particule de cuivre

Sommaire

4.1	Introduction	89
4.2	Étude expérimentale de l'impact	90
4.3	Etude numérique de l'impact	99
4.4	Comparaison entre impacts expérimentaux et simulés	110
4.5	Discussion du choix de la modélisation du comportement du PEEK	113
4.6	Conclusion	115

4.1 Introduction

A partir des analyses et observations effectuées dans la partie 3.6, un modèle phénoménologique assez simpliste de la formation du dépôt a pu être proposé. Il ne prenait pas en compte les aspects thermomécaniques relatifs à la déformation des particules et du substrat à l'impact notamment. Les moyens de calculs et la compréhension actuelle de la mécanique des matériaux permettent de simuler de façon réaliste les impacts cold spray de particules métalliques sur substrats métalliques. Néanmoins, les puissances de calculs sont insuffisantes pour simuler la formation d'un dépôt par impacts successifs de particules. En outre, une approche de la formation globale d'un dépôt est aussi possible et a été proposée par Francesco Delloro [Del15] : la simulation d'empilement. C'est une approche statistique de la formation du dépôt, décrite plus en détail dans la partie 1.4.3. Cette méthode nécessite, dans un premier lieu, de simuler un certain nombre d'impacts de particules pour en extraire la morphologie d'impact et le champ de déplacement de la matière du substrat et de la particule. La simulation des impacts doit donc être la plus fidèle possible pour que la simulation d'empilement soit représentative. Cela passe par l'utilisation de lois de comportement des matériaux sélectionnées et calibrées avec précaution et la connaissance des conditions d'impact.

Ce modèle de construction pourrait permettre de simuler la construction et la microstructure des dépôts composites métal-polymère présentés dans le chapitre 3. Dans ce chapitre, on s'est intéressé à la première partie du processus de modélisation : la simulation d'impact de particules. En effet, dans le cas des dépôts étudiés ici, les particules sphériques de cuivre ne se déformaient que très peu, et seulement aux contacts entre elles. Mais comme expliqué précédemment, le PEEK joue un rôle très important dans la construction et la structure finale du dépôt en formant une

matrice autour du cuivre. Cette matrice est obtenue après une grande déformation à très haute vitesse du PEEK. C'est ce comportement du PEEK lors de l'impact du cuivre qu'il convient d'être à même de simuler pour pouvoir l'intégrer dans la méthode d'empilement statistique.

L'objectif des travaux décrits dans ce chapitre a été d'étudier la modélisation du comportement thermomécanique du PEEK sous l'impact d'une particule de cuivre projetée par cold spray. Le modèle d'impact a été alimenté par des mesures physiques effectuées sur les particules en cours de projection. Le modèle de comportement du PEEK a été choisi et calibré sur la base d'essais thermomécaniques et de données bibliographiques. Enfin, les simulations d'impact ont été comparées à des impacts réels de particules dans du PEEK. Les substrats, conditions de projections et matériaux diffèrent de ceux utilisés dans le chapitre 3. Cette étude est une première étape dans la simulation de la construction des dépôts : aussi des simplifications ont-elles été appliquées.

La première partie présente donc les projections cold spray de particules isolées : les splats, ainsi que les mesures physiques effectuées en cours de projection : température du substrat, vitesse et granulométrie des particules. La deuxième partie présente le modèle de simulation d'impact, les grandeurs étudiées et les paramètres du modèle. Les essais mécaniques et les données bibliographiques concernant le comportement du PEEK en grande déformation à grande vitesse sont présentés et intégrés dans un modèle mécanique. Enfin les simulations d'impact sont comparées avec les résultats expérimentaux, puis les hypothèses et les choix sont discutés.

4.2 Étude expérimentale de l'impact

4.2.1 Impact d'une particule de cuivre

Le choix d'étudier seulement l'impact d'une particule de cuivre dans du PEEK et non l'impact du PEEK sur un substrat a été motivé par le fait que le cold spray utilisé se prête difficilement à la projection de PEEK pour cause de colmatage de la buse. Il aurait été intéressant d'étudier le comportement du mélange cuivre-PEEK au cours du trajet entre le distributeur et le substrat afin de savoir comment le PEEK et le cuivre interagissaient : s'agglomérant ou restants séparés. Cependant, là encore les équipements et le principe intrinsèque du cold spray et les équipements limitaient la réalisation de telles expérimentations. La solution retenue a donc été de projeter des particules de cuivre isolées sur un substrat en PEEK et d'étudier sa déformation.

4.2.1.1 Projection de splats

Les splats de cuivre ont été projetés dans des conditions différentes de celles présentées comme optimales dans la partie 3.4. En effet, cette étude s'est concentrée d'abord sur la déformation du PEEK en cold spray et non sur la reproduction par simulation des dépôts réalisés sur substrat composite. Les conditions choisies avaient été préalablement optimisées pour la projection de dépôts de cuivre : 2,0 MPa et 400 °C. Les splats ont été projetés à des débits surfaciques de particules les plus faibles possibles afin de limiter le nombre d'impact en surface du substrat et obtenir des particules isolées les unes des autres.

Les substrats utilisés étaient les échantillons de PEEK 450G (partie section 2.3). Cette nuance est différente de celle utilisée dans la matrice des substrats composites et différente de celle des poudres projetés. Cette étude visait à étudier la déformation du PEEK lors de son impact par une particule de cuivre lors de la projection de mélanges métal-polymère. Il aurait donc été nécessaire d'utiliser comme substrat la même nuance de PEEK que celle projetée dans les mélanges. Cependant cela aurait nécessité la fabrication de substrat de cette nuance de PEEK. Par simplicité on a donc employé des substrats en PEEK 450G.

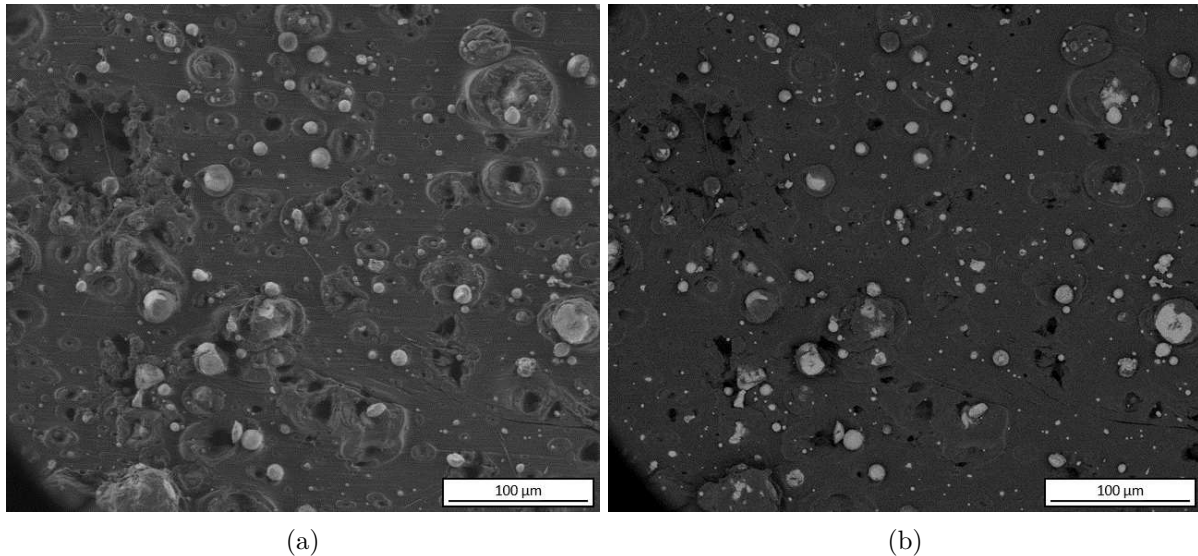


FIGURE 4.1 – Vue MEB en surface d'un substrat en PEEK 450G recouvert de splats de cuivre, (a) en électrons secondaires, (b) en électrons rétrodiffusés

4.2.1.2 Morphologie d'impact

Après projection, les échantillons obtenus ont été observés en surface au microscope électronique à balayage sans préparation pour s'assurer de la qualité des splats (pas de recouvrement, distance entre les splats) et observer les morphologies d'impacts, (figure 4.1). En surface des substrats on observait :

- des cratères avec une particule au centre
- des cratères sans particules
- des particules posées en surface sans cratère visible

Les impacts formaient de larges cratères, traduisant une déformation très sévère. En comparant les vues en électrons secondaires et rétrodiffusés, on pouvait observer que les particules pénétraient dans le PEEK qui venait ensuite les recouvrir. Certaines particules n'étaient pas observables directement et se retrouvaient piégées sous une couche de PEEK, refermant les cratères. Malgré la forte densité de particules en surface, les splats ont été considérés comme valables.

Les échantillons ont ensuite été découpés en plusieurs morceaux dans le sens du passage de la buse et au milieu de la trainée de particules. L'objectif était d'observer les particules se trouvant au centre du flux car celles-ci étaient a priori les plus rapides. Après préparation, les échantillons ont été observés en coupe au microscope optique.

Trente-six splats ont pu être observés. Pour beaucoup d'autres les particules avaient été arrachées à la préparation. Pour la majorité des splats observés, les particules étaient ancrées assez profondément dans le PEEK et recouvertes d'une couche de PEEK. Au dessus des particules on pouvait voir en coupe le profil du cratère laissé à l'impact (figure 4.2).

Les images en coupe des splats ont été traitées et analysées pour en extraire le diamètre équivalent de la particule et la profondeur de pénétration : l'épaisseur de PEEK entre le sommet des particules et la surface. La répartition des profondeurs en fonction des diamètres a été reportée sur la figure 4.3. La méthode de traitement des images est présentée en annexe A. Dans le cas où les particules affleuraient à la surface, les profondeurs apparaissaient négatives. Malgré le faible nombre de points, la profondeur de pénétration des particules semblait diminuer lorsque leur diamètre équivalent augmentait. De plus, pour un diamètre apparent donné, les écarts de

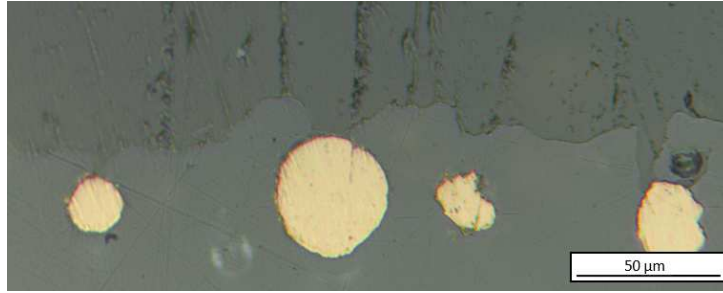


FIGURE 4.2 – Vue en coupe de splats dans un substrat en PEEK 450G

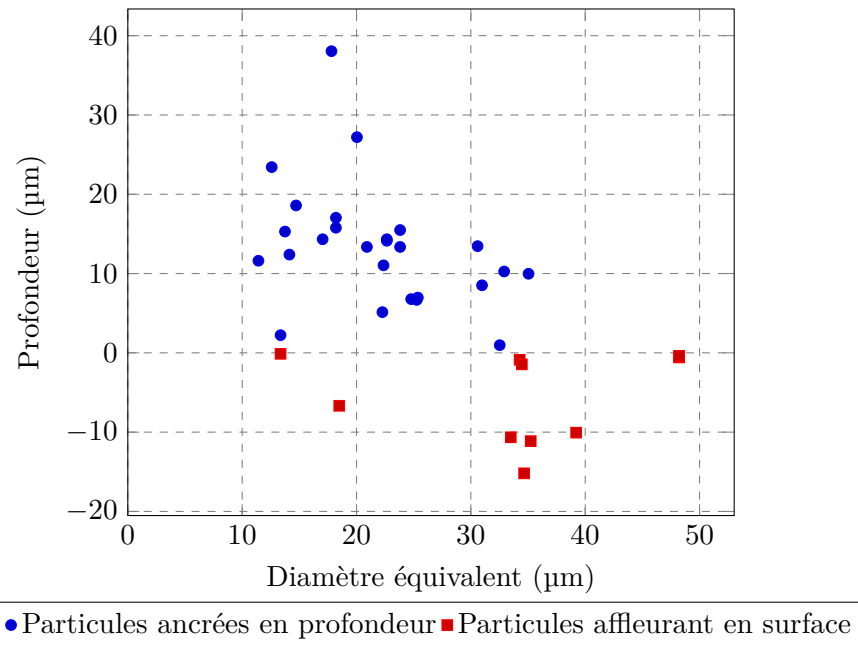


FIGURE 4.3 – Profondeur d'ancrage des splats en fonction de leur diamètre

profondeur entre les particules pouvaient atteindre 30 μm . Cela laisse supposer que les particules de même taille pouvaient atteindre des vitesses différentes. A vitesse identique, la particule la plus grosse était censée pénétrer dans le PEEK plus profondement en raison de son énergie cinétique plus élevée. Ces résultats montrent l'inverse, signifiant que la vitesse des particules dépend de leur diamètre. Ces profondeurs ont donc dû être mises en regard avec la vitesse des particules à l'impact.

4.2.2 Conditions d'impact

4.2.2.1 Vitesses des particules

La vitesse des particules a été mesurée avec le DPV 2000 ColdSprayMeter. Le capteur optique du DPV 2000 balayait une tranche du flux de poudre située à 80 mm de la buse. Les conditions étaient strictement identiques à une opération de surfaçage. Cependant, les vitesses sont mesurées sur un débit de poudre plus élevé que celui utilisé pour la projection des splats. Il aurait été nécessaire de s'assurer que la distribution des vitesses et des diamètres des particules projetées étaient identiques dans les deux cas pour pouvoir relier les mesures de diamètres et de vitesses aux splats.

La répartition des vitesses moyennes, des diamètres moyens et du nombre de particules détectées (valides pour le DPV) dans le flux ont été présentées sous forme de cartographies en 2

et 3 dimensions (figure 4.4). La forme des cartographies en vitesses moyennes et en diamètres moyens étaient similaires. En revanche, ce n'est pas le cas de celle de la répartition en nombre qui était orientée dans le sens opposé. La densité de particules au centre du flux était la plus élevée et les particules les plus rapides atteignaient en moyenne $650 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Sur ces cartographies, la granulométrie moyenne de la grande majorité des particules détectées était comprise entre $20 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$. L'analyse du flux à travers les cartographies a seulement permis de conclure sur la taille du flux : $10 \times 12 \text{ mm}^2$ avec une répartition des vitesses moyennes resserée autour de $550 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. L'analyse des données complètes plutôt que des moyennes a été plus révélatrice.

Premièrement, la répartition granulométrique des particules au centre et sur les bords du flux étaient proches (figure 4.5). Les particules se situant sur les bords semblaient néanmoins un peu plus grosses. Deuxièmement, comparée, à la granulométrie donnée par le granulomètre Laser, celle donnée par le DPV 2000 était assez éloignée, (figure 4.6). Les particules les plus fines n'étaient, soit pas détectées soit pas présentes dans le flux. Du fait de la méthode de mesure très différente, de la vitesse des particules ou d'une calibration approximative, il était très probable qu'une partie des particules dans le flux ne soit pas prise en compte par le DPV 2000. Les petites particules ($< 10 \mu\text{m}$) n'apparaissaient donc pas dans les mesures de vitesses dans le flux. Troisièmement, concernant les vitesses des particules, elles étaient concentrées entre 400 et $600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, (figure 4.7). Au-delà, pour chaque vitesse, le nombre de particules était moindre et l'appareil donnait des vitesses identiques au mètre par seconde près pour plusieurs particules de diamètre différents. Cela aurait pu provenir d'une mauvaise calibration ou des limites de l'appareil. Entre 400 et $600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ aucune réelle tendance ne se dégageait : pour une même vitesse on pouvait trouver des particules d'un diamètre allant de 10 à $40 \mu\text{m}$. Pour chaque taille de particules, un histogramme des vitesses a été tracé. De cet histogramme ont été extraits :

- la vitesse minimale
- la vitesse moyenne
- la vitesse maximale
- la vitesse la plus représentée (vitesse représentative dans la suite)

L'écart entre les vitesses minimales et maximales augmente avec le diamètre (figure 4.8). La limite haute de vitesse détectable par le DPV2000 semble être $1240 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. En effet, cette vitesse a aussi été considérée comme maximale dans d'autres travaux utilisant d'autres poudres. Les vitesses moyennes et représentatives étaient aussi toujours plus proches des vitesses minimales. Elles se situaient d'ailleurs entre 400 et $600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats tendent à montrer quatre choses :

- la vitesse maximale extraite des mesures n'est pas du tout représentative, très élevée et sujette à caution
- comme vu sur les cartographies, la majorité des vitesses des particules se situe entre 400 et $600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- la majorité des particules détectées présentent un diamètre apparent de 10 à $40 \mu\text{m}$
- pour cette majorité de particules, leur vitesse semble indépendante de son diamètre

Néanmoins, l'objectif de ces travaux n'était pas d'analyser le comportement des particules dans le flux, mais de simuler leur impact. Ainsi, les mesures de vitesses ont permis d'alimenter le modèle en vitesses d'impact caractéristiques pour chaque taille de particule.

4.2.2.2 Température du substrat

Le PEEK étant un polymère, il est très sensible à la vitesse de déformation donc à la vitesse d'impact des particules. Cependant, son comportement mécanique est aussi très influencé par sa température. Si la température des particules était impossible à mesurer correctement avec les moyens existants, le flux de gaz cold spray était supposé jouer un rôle bien plus important que

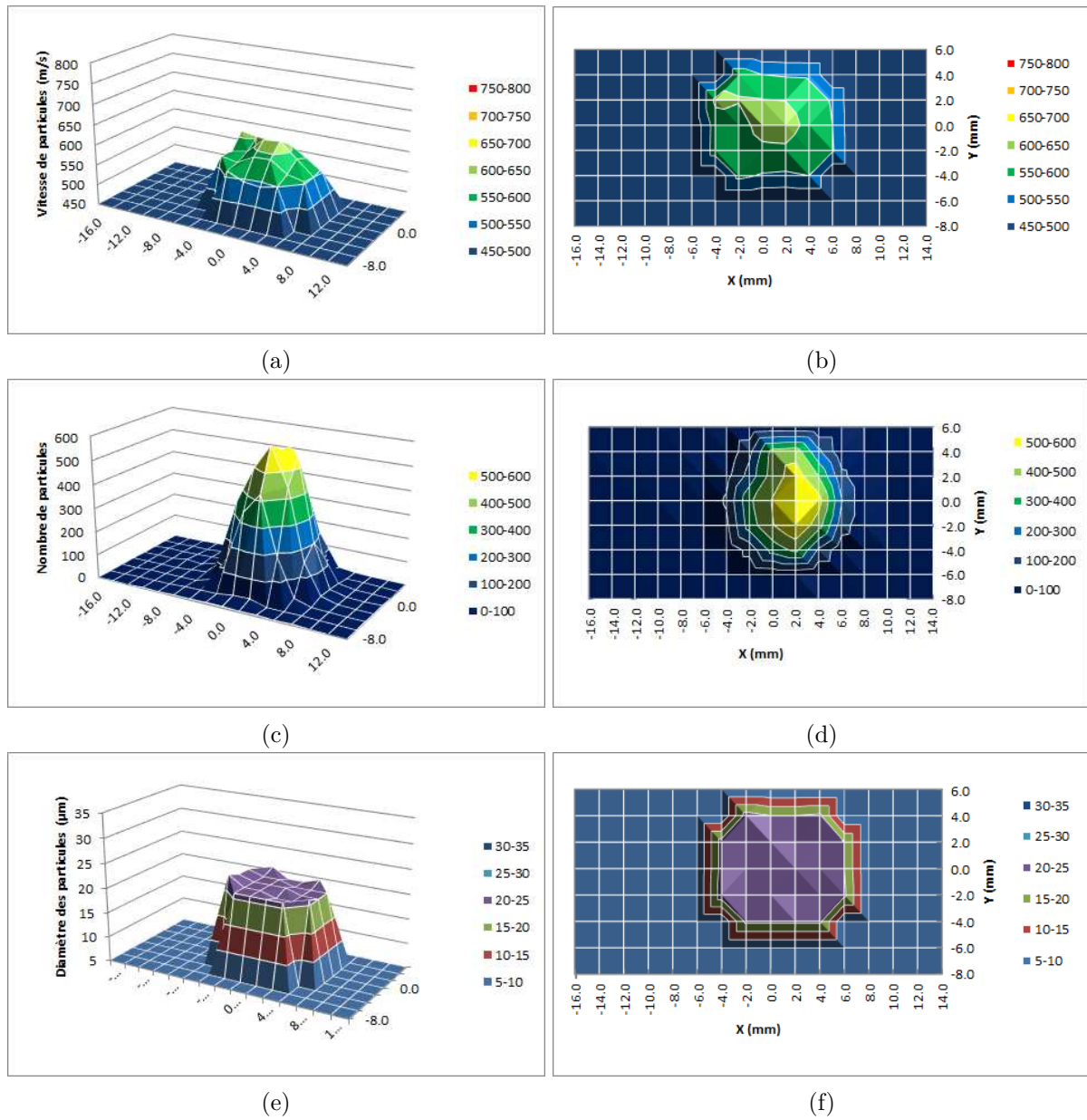


FIGURE 4.4 – Cartographie en coupe du flux de particules (a,b) distribution des vitesse, (c,d) distribution en nombre, (e,f) distribution en diamètres

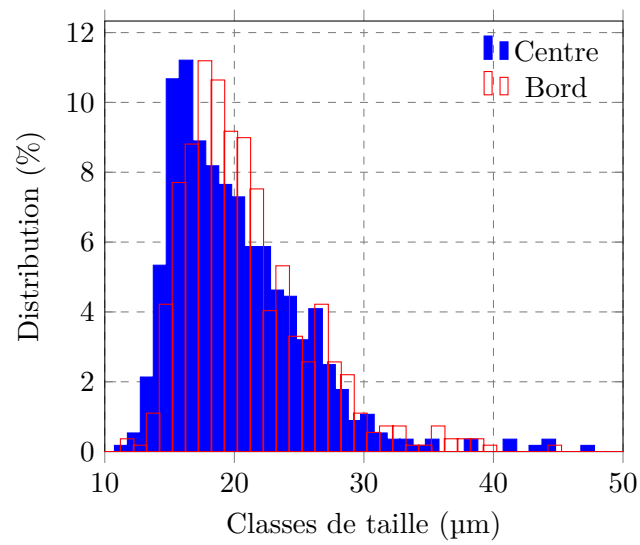


FIGURE 4.5 – Granulométrie au centre (2,0) et sur un bord du flux (4,0)

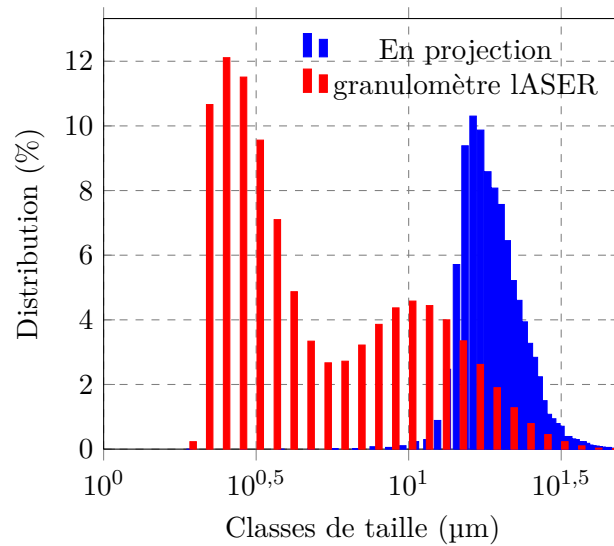


FIGURE 4.6 – Granulométries en nombre dans le flux de poudre projetée avec le DPV2000 et avec le granulomètre LASER

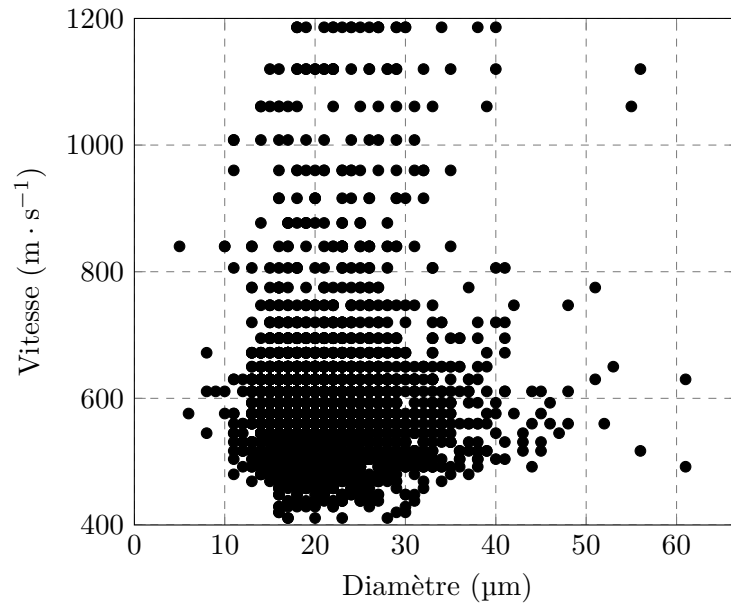


FIGURE 4.7 – Vitesses des particules dans le flux en fonction de leur diamètre

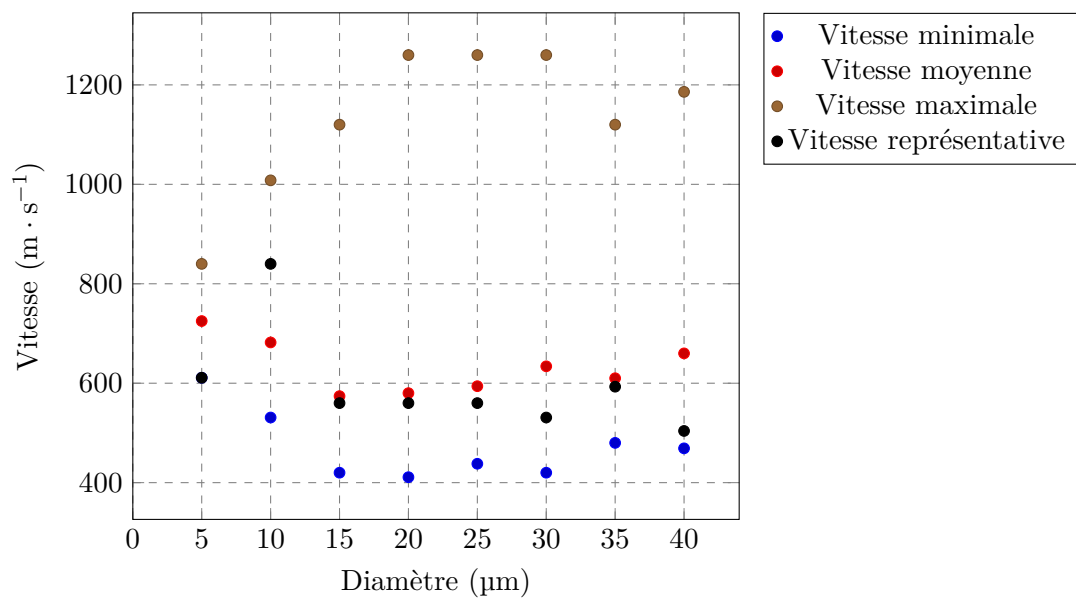


FIGURE 4.8 – Vitesses caractéristiques pour chaque taille de particules dans le flux

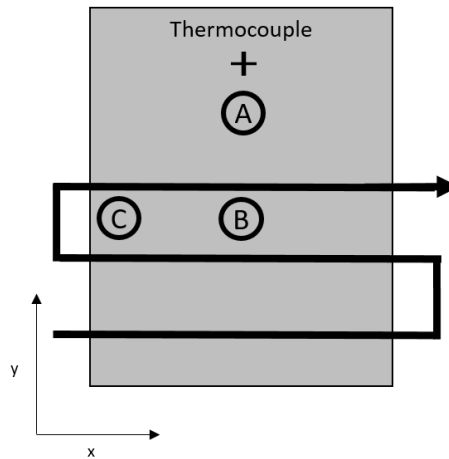


FIGURE 4.9 – Position des points de mesures de température sur l'échantillon pendant le surfacage

les particules dans l'échauffement du substrat. Le PEEK a pu s'échauffer lors de la déformation rapide engendrée par l'impact des particules. Cet aspect, de même que l'échange thermique entre les particules et le substrat n'ont, cependant, pas été traités ici. L'échange thermique entre les particules et le substrat a été supposé négligeable. Aussi, seule l'évolution de la température de la surface de l'échantillon due au flux de gaz chaud a-t-elle été étudiée à travers des mesures de température de surface.

La température du substrat en PEEK en cours de projection a été mesurée avec une caméra thermique avec la méthode et la calibration présentées dans le chapitre 2. Les conditions de projection correspondaient à celles d'un surfacage : 2,0 MPa, 400 °C, vitesse d'éclairement de $300 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, et un pas de surfacage de 1 mm. Cependant, la mesure a été effectuée en ne projetant que du gaz (sans particules donc). Sinon, la caméra thermique aurait filmé le dépôt recouvrant le substrat donc la température du dépôt métallique, différente de celle du substrat polymère. Cette dernière étant différente de ces matériaux de part leurs natures et les propriétés thermiques. La caméra ne pouvait être calibrée que pour l'émissivité d'un seul matériau, pas deux en même temps.

Les mesures de température de surface par caméra thermique ont été couplées à des mesures par thermocouples. Leur utilisation a été complexifiée par l'environnement dynamique de l'expérience, aussi ces mesures étaient-elles a priori moins fiables. Les mesures de température avaient pour but d'évaluer la température maximale atteinte par l'échantillon. La température a donc été évaluée globalement à travers les mesures effectuées avec la caméra et le thermocouple. La température a été mesurée en 3 points, A, B et C, avec la caméra et en 1 point avec le thermocouple. La position de ces points sur l'échantillon est représentée sur la figure 4.9 et l'évolution de la température au cours du temps sur la figure 4.10.

Plusieurs constatations ont été faites : les températures maximales aux points A et B étaient identiques mais atteintes à des instants différents. De plus, la température maximale au bord était inférieure de 30 °C à la température maximale au centre qui était de 192 °C, le gradient thermique entre bord et centre était donc élevé. Le signal du thermocouple aurait dû présenter une évolution similaire à celui mesuré au point A, les deux étant à proximité. Cependant, il n'a pas pu être garanti que le thermocouple touchait vraiment la surface de l'échantillon pendant l'expérience.

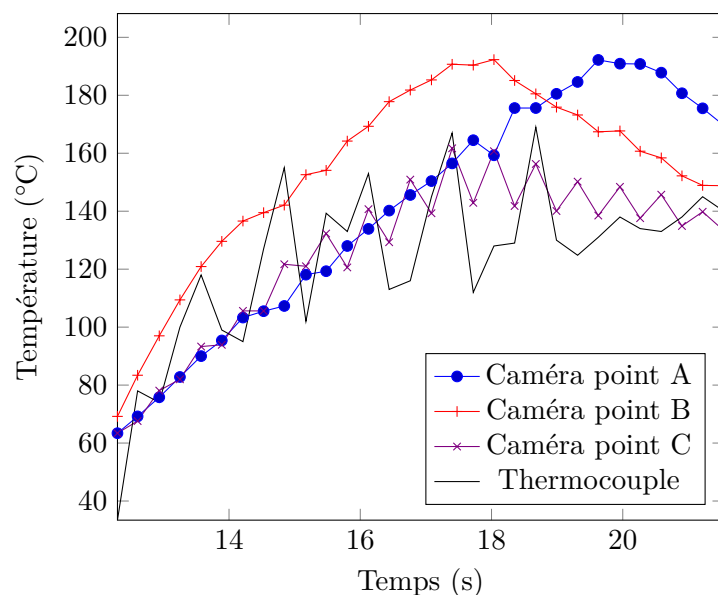


FIGURE 4.10 – Évolution de la température de surface du PEEK 450G au cours du temps

Le maximum de température aux points A et B correspondait au passage de la buse au-dessus d'eux. L'évolution de la température au point A montre un échauffement quasi linéaire, mais lent dû à la très faible conductivité thermique du PEEK 450G. D'ailleurs, l'évolution de la température au point C est identique à celle au point A jusqu'à 18 secondes, ce qui correspond au passage de la buse au-dessus du point C. Cependant, cette température maximale est plus basse qu'aux autres points. En réalité, il aurait fallu considérer les flux de chaleur et non la température. Le flux de gaz chaud apportait le même flux de chaleur en tout point de l'échantillon, mais cette quantité de chaleur n'était pas évacuée de manière homogène à partir de la surface. Au début du cycle, les point A et C étaient très éloignés de la buse, leur température peut être supposée avoir augmenté grâce à la conduction de la chaleur par le PEEK. Plus la buse se rapprochait, plus la chaleur augmentait. La chaleur au point C était dissipée bien plus vite qu'au point A car il voyait moins souvent le passage de la buse. La température au point C évolue, d'ailleurs, en dents de scie. Elle devient maximale au passage sous la buse mais la chaleur accumulée était plus rapidement dissipée par rapport à celle qui pouvait s'observer au point A.

En conclusion, la température maximale atteinte par le substrat était de 192°C , soit 200°C de moins que la température du gaz dans la buse. La température du PEEK lors de l'impact considérée dans la simulation fut donc prise à 200°C (partie sous-section 4.3.1).

Cette étude expérimentale a permis de mieux connaître les conditions d'impact des particules en projection cold spray. Des relations ont tenté d'être établies entre vitesse des particules, température du substrat et profondeur de pénétration. Néanmoins, la simulation apportait plus d'informations. Ces conditions de vitesses de particules et de température du substrat ont donc été intégrées dans la simulation numérique de l'impact d'une particule de cuivre sur du PEEK 450G.

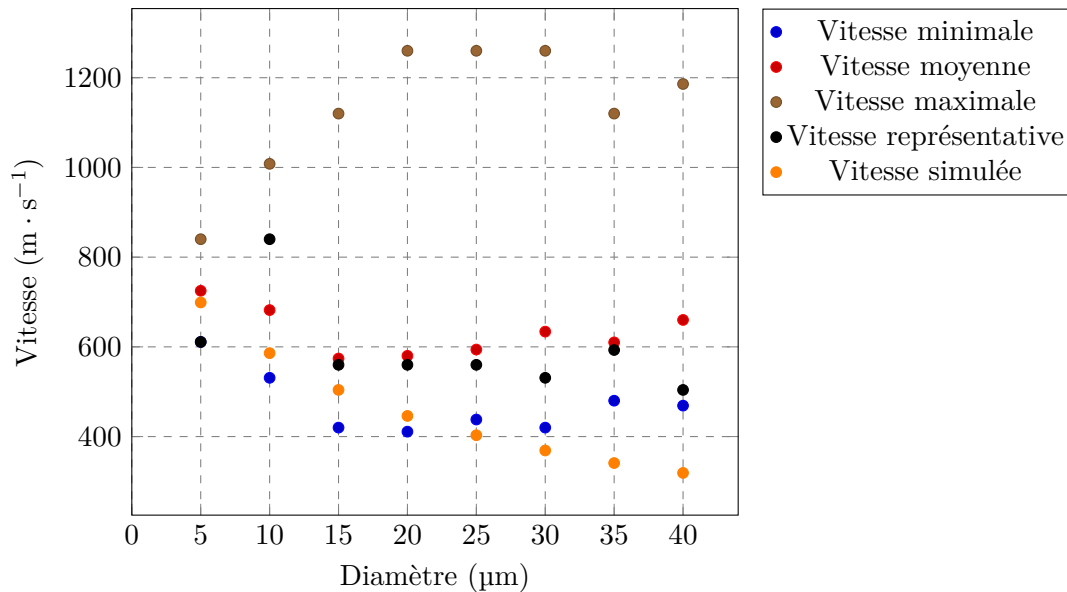


FIGURE 4.11 – Vitesses expérimentales et simulées pour chaque taille de particules dans le flux

4.3 Etude numérique de l'impact

L'étude expérimentale de l'impact des particules de cuivre sur du PEEK, à travers la profondeur de pénétration des particules, a permis d'évaluer implicitement la déformation du PEEK. Ces données ont servi ensuite de référence pour valider la simulation numérique d'impact.

La simulation d'impact visait à reproduire la déformation du PEEK dans les mêmes conditions que celles mesurées expérimentalement. Une modélisation d'impact fidèle aurait garanti une représentation fidèle de la simulation d'empilement. Néanmoins, de nombreux paramètres du modèle d'impact restaient inconnus.

La simulation d'impact s'est concentrée sur la phase où la particule entre en contact avec le substrat. Néanmoins, l'existence d'outils numériques permettant de simuler le vol des particules a permis, dans un premier temps de comparer les vitesses des particules obtenues expérimentalement avec celles des particules simulées. Ensuite, le modèle d'impact a été développé sur la base des travaux de F. Delloro [Del15] et avec les données expérimentales. Le comportement thermomécanique du PEEK en vitesse de déformation élevée demeurerait la principale inconnue.

4.3.1 Simulation de la projection d'une particule de cuivre

La simulation de la projection d'une particule a été réalisée à l'aide d'un modèle analytique de mécanique des fluides en une dimension [Hel06]. Les données d'entrée étaient les caractéristiques physiques et dimensionnelles de la particule de cuivre, les dimensions de la buse, la pression et la température du gaz. La simulation a été réalisée pour plusieurs tailles de particules. Les données de vitesses ont été comparées à celles mesurées, (figure 4.11). En dessous d'un diamètre de 25 μm, les vitesses simulées étaient proches des vitesses minimales mesurées. Au-delà, elles devenaient inférieures. Bien que la dépendance de la vitesse au diamètre ait été correctement prise en compte avec l'outil de simulation, la simulation n'était pas en accord avec les mesures expérimentales. En effet, la dépendance de la vitesse avec le diamètre des particules n'était pas apparue dans les mesures. De plus, les vitesses simulées demeuraient en dessous des vitesses moyennes. Cela mettait en cause soit la méthode de mesure avec un appareil mal calibré, soit la méthode de simulation avec trop de phénomènes non considérés et des hypothèses trop

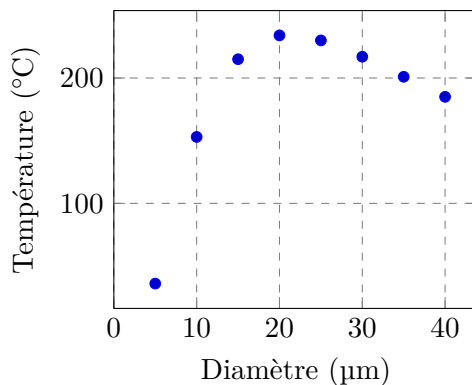


FIGURE 4.12 – Températures simulées pour chaque taille de particules dans le flux

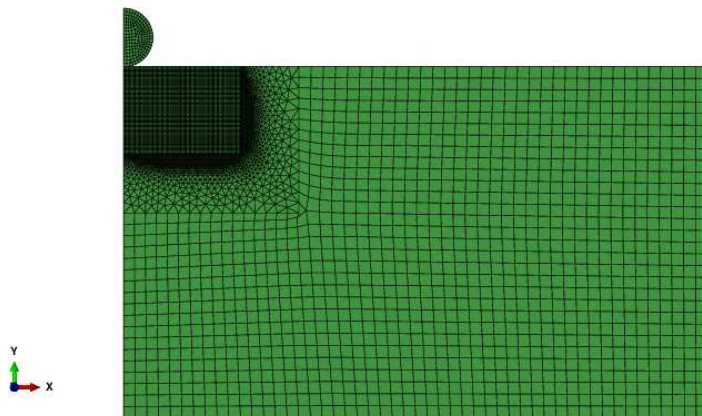


FIGURE 4.13 – Modèle d'impact axisymétrique

fortes.

Cette simulation a aussi fourni la température des particules au moment de l'impact, (figure 4.12). Celle-ci augmentait avec le diamètre des particules jusqu'à 20 μm , puis diminuait. Compte tenu de l'incertitude qui demeurerait sur la température des particules, dans la simulation d'impact la température a été fixée à 200 $^{\circ}\text{C}$ pour toutes les particules.

4.3.2 Modélisation et simulation de l'impact d'une particule de cuivre

L'impact d'une particule de cuivre sur un substrat en PEEK a, ensuite, été étudié numériquement avec la méthode des éléments-finis sur le code de calcul Abaqus/Explicit. L'objectif premier était de reproduire la morphologie d'impact ainsi que les profondeurs de pénétration pour plusieurs diamètres de particule.

4.3.2.1 Modèle numérique

Le modèle utilisé ici est fondé sur les travaux présentés dans la thèse de F. Delloro [Del15]. Le modèle était axisymétrique donc en deux dimensions. Il représentait une particule de cuivre de diamètre D arrivant verticalement en contact avec un substrat en PEEK à une vitesse V . La modélisation axisymétrique permettait de ne simuler qu'une tranche de la particule et du substrat afin de diminuer le temps de calcul, (figure 4.13).

4.3.2.1.1 Particule de cuivre La particule de cuivre a été considérée rigide, donc non déformable. Au regard des observations de la partie 4.2.1.2, cette hypothèse semblait tout à fait

Tableau 4.1 – Paramètres physiques du cuivre

Grandeur	Valeur classique	Valeur dans le système SI ABAQUS
Masse volumique	$8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$8,96 \times 10^{-9}$
Conductivité thermique	$400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	400
Capacité thermique massique	$385 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	385×10^6

Tableau 4.2 – Vitesse des particules dans les simulations d'impact

Diamètre (μm)	Vitesse minimale ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Vitesse moyenne ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Vitesse maximale ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Vitesse représentative ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
5	611	640	725	611
10	531	682	1000	840
15	420	574	1112	574
20	411	580	1260	560
25	438	594	1260	560
30	420	634	1260	531
35	480	610	1120	593
40	469	660	1186	504

acceptable. Le cuivre a été modélisé avec les paramètres physiques donnés dans le tableau 4.1.

Des particules de diamètre 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40 μm ont été modélisées. Pour chaque taille de particule, 4 simulations ont été réalisées, chacune à une vitesse caractéristique mesurée précédemment (tableau 4.2). Toutes les particules ont été modélisées avec une température initiale de 200 °C.

Le maillage utilisé pour la particule était composé d'éléments CAX4RT : quadrilatères à 4 noeuds avec interpolation linéaire et couplage température-déplacement. Comme la particule était rigide, ce maillage n'intervenait que pour les calculs thermiques. Les éléments ne pouvaient pas se distordre.

4.3.2.1.2 Interaction particule-substrat L'interaction entre la particule et le substrat était définie par une interaction de contact : surface-to-surface. Cette interaction avait les propriétés suivantes :

- Comportement tangentiel (Tangential behavior dans Abaqus) : coefficient de frottement de 0,2
- Comportement normal (Normal behavior) : hard contact
- Échauffement (Heat generation) : échauffement dû aux frottements, par défaut

La valeur de 0,2 du coefficient de frottement a été choisie arbitrairement, aucune donnée expérimentale n'existait. Néanmoins, une comparaison des profondeurs de pénétration a été réalisée pour une taille de particule avec différents coefficients (figure 4.14). Il apparaissait que l'effet était négligeable (0,2 μm d'écart entre un coefficient de 0,2 et 0,9).

Le modèle d'interaction entre la particule et le substrat a été pris de façon extrêmement simplifié, et ce pour plusieurs raisons : la méconnaissance des phénomènes intervenant entre les deux surfaces à l'impact à cette vitesse et l'impossibilité de les observer et de les mesurer. A cette échelle, la microstructure locale du PEEK était assez variable, étant donné qu'il était semi-cristallin. Cette hétérogénéité de microstructure aurait pu avoir une influence sur les frottements

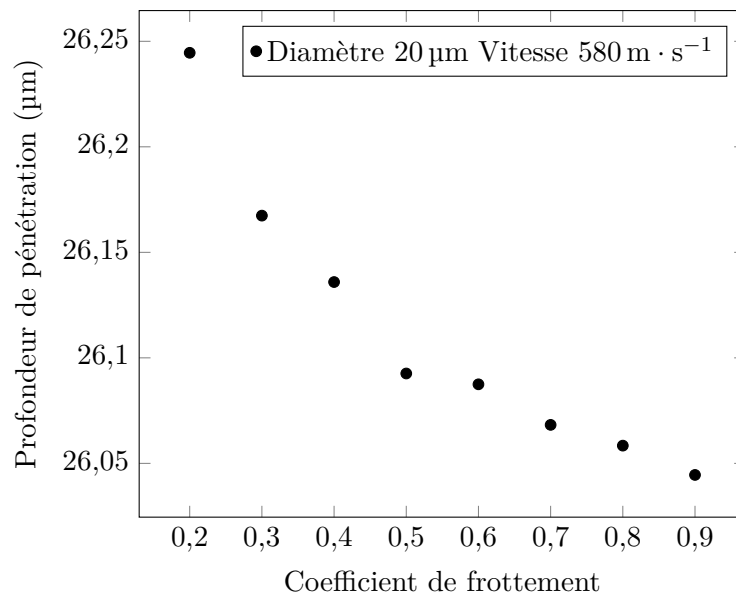


FIGURE 4.14 – Profondeur de pénétration pour une même particule avec différents coefficients de frottement

Tableau 4.3 – Paramètres physiques du PEEK

Grandeur	Valeur classique	Valeur dans le système SI ABAQUS
Masse volumique	$1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1,2 \times 10^{-9}$
Conductivité thermique	$0,25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0,25
Capacité thermique massique	$2180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	218×10^9

à l'échelle des particules. Néanmoins faute de données expérimentales, ces considérations n'ont pas été poussées plus loin.

4.3.2.1.3 Substrat en PEEK Le substrat en PEEK était une tranche de $400 \times 240 \mu\text{m}^2$. Le PEEK a été modélisé avec les paramètres physiques présentés dans le tableau 4.3.

Le maillage du substrat a été divisé en 3 parties : la zone d'impact faite de petits quadrilatères, la zone de transition faite de triangles et la zone saine faite de gros quadrilatères. La taille des petits quadrilatères était de $1 \mu\text{m}^2$ et les gros d'environ $8 \times 8 \mu\text{m}^2$. Les éléments quadrilatères étaient aussi du type CAX4RT.

Comme la vitesse d'impact était très élevée et la déformation très grande, les éléments de la zone d'impact avaient tendance à se distordre, ce qui arrêta le calcul. Aussi un maillage adaptatif (Arbitrary Lagrangian Eulerian) a-t-il été ajouté sur les éléments de la zone d'impact, avec une fréquence de remaillage tous les 5 incréments et 2 remaillages par incrément. Dans l'approche eulérienne, le maillage est indépendant du matériau alors que c'est l'inverse dans l'approche lagrangienne. La conjonction des deux peut engendrer des erreurs de déformation et de contraintes en certains points si le remaillage a été trop important mais aussi des variations d'énergie. Cependant, c'était la méthode la plus simple pour éviter les trop fortes distorsions.

Afin de simuler l'impact, il ne manquait à ce modèle que la loi de comportement mécanique du PEEK. L'approche utilisée a été d'effectuer d'abord des essais mécaniques et des analyses permettant de caractériser le PEEK dans les conditions du cold spray : compression dynamique

et température élevée. Ensuite, ces résultats ont été synthétisés pour permettre de choisir un modèle mécanique approprié.

4.3.3 Comportement mécanique du PEEK en compression dynamique

La bibliographie présentait plusieurs articles complets et récents traitant du comportement en sollicitation rapide du PEEK [Rae07,EQ15,GG15]. Si leurs données auraient pu être utilisées telles quelles, les nuances de PEEK étudiées étaient différentes de celle employée ici. Ainsi, certains essais ont tout de même, été nécessaires du fait des différences de propriétés entre les différentes nuances et les différents fabricants. Néanmoins, de nombreux résultats expérimentaux issus de la bibliographie ont été employés pour modéliser le comportement mécanique du PEEK.

Le PEEK étant un polymère thermoplastique semi-cristallin, ses propriétés mécaniques dépendent fortement de sa température et du processus de mise en forme. Les conditions de mise en forme et particulièrement le refroidissement influencent le taux de cristallinité du PEEK. Les propriétés physiques : température de transition vitreuse, température de fusion et cristallinité ont donc été évaluées pour faire le lien entre la physico-chimie du PEEK 450G et ses propriétés mécaniques. Le but était de pouvoir resituer cette étude par rapport à la bibliographie.

4.3.3.1 Propriétés physiques du PEEK 450G

Les températures de transition vitreuse et de fusion ont été mesurées par Analyse Calorimétrique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry ou DSC en anglais). La température de transition vitreuse a été mesurée à 151 °C et la température de fusion à 338 °C.

La cristallinité du PEEK peut être calculée à partir de mesures de DSC en connaissant l'enthalpie de fusion du PEEK cristallin à 100%. La bibliographie donne cette enthalpie à 130 J · g⁻¹ [Jon91]. En comparant les enthalpies de fusion des différents échantillons en DSC, on a pu donner leur cristallinité en supposant une relation linéaire. Sur 3 échantillons, elle était en moyenne de 31%.

Cette mesure globale de la cristallinité a été comparée à des mesures réalisées par déconvolution de diffractogrammes de rayons-X. Cette méthode était locale et la déconvolution manuelle, avec l'aide du logiciel Topaz. Malgré des incertitudes, la cristallinité a ainsi été évaluée à 35%.

Les deux méthodes présentaient de nombreuses différences : la DSC faisait légèrement augmenter la cristallinité lorsque l'échantillon chauffait. De plus la méthode était globale, la cristallinité était mesurée sur 2 g de PEEK 450G. Dans le cas de la diffraction des rayons-X, l'appareil utilisé manquait de précision du fait de son âge, la déconvolution était subjective, et enfin la mesure était locale et limitée à la surface. Néanmoins, les deux valeurs étant assez proches, elles ont permis de supposer que la cristallinité du PEEK utilisé se situait entre 31% et 35%.

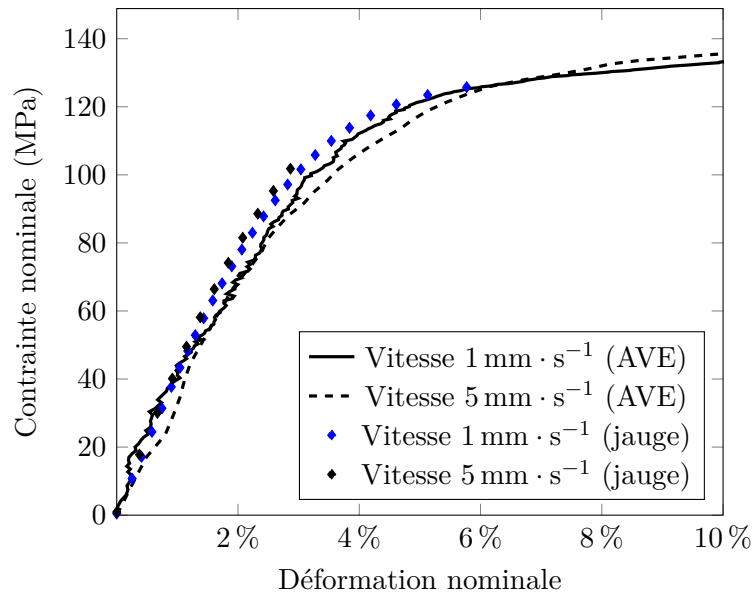


FIGURE 4.15 – Compression quasi statique du PEEK 450G

4.3.3.2 Comportement mécanique en grandes déformations en quasi statique

Les campagnes d'essais mécaniques ne visaient pas à étudier exhaustivement le comportement du PEEK en compression dynamique. Pour plusieurs raisons : le temps, les moyens et l'état des connaissances. En effet, les expérimentations présentées dans la bibliographie étaient très poussées, complètes et réalisées par des spécialistes. Ici, la détermination des propriétés mécaniques du PEEK a donc été centrée sur l'obtention de courbes de contraintes et de déformation sur une plage assez large. Le but était de pouvoir identifier des valeurs caractéristiques de modèles mécaniques par superposition de courbes (module d'Young, limite d'élasticité, coefficient d'écrouissage). En dehors de ces résultats, les autres analyses et données provenaient de la bibliographie.

La modélisation mécanique du PEEK ne pouvait pas n'être fondée que sur son comportement à grande vitesse. Elle nécessitait l'utilisation de modèles mécaniques intégrant le comportement du PEEK à toutes les vitesses. L'identification des paramètres de tels modèles a donc exigé un grand nombre d'essais sur une large plage de vitesses, du statique aux vitesses très rapides.

Une première série d'essais de compression quasi statique a donc été conduite en grande déformation. Des essais ont été réalisés en compression à des vitesses de déplacement de $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ et $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0,00128 \text{ s}^{-1}$) jusqu'à environ 15% de déformation. Les courbes présentées ont été obtenues à partir de l'instrumentation vidéo (partie sous-section 2.7.2), responsable d'oscillations aux basses déformations. Les mesures des jauges ne permettaient pas de dépasser 6% de déformation.

Il est apparu que l'instrumentation vidéo sous-estimait la raideur des éprouvettes par rapport aux jauges (figure 4.15). En pleine échelle, l'écart semblait petit, mais sur la plage de déformation dite élastique ($<2\%$), il était, en fait, de 21% sur le module d'Young (4417 MPa selon les jauges et 3454 MPa selon l'AVE). Dans ces gammes, la vitesse de déformation semblait avoir une influence négligeable, du moins aucune tendance n'apparaissait aux vitesses imposées. Ces essais ont permis de déterminer le comportement mécanique du PEEK en compression quasi statique. La modélisation complète du comportement du PEEK en dynamique a ensuite nécessité l'obtention des courbes de contraintes en fonction de la déformation à hautes vitesses de déformation.

Tableau 4.4 – Conditions d'impact des essais de compression dynamique

Nom de l'échantillon	Épaisseur (mm)	Vitesse de l'impacteur ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Taux de déformation
ALI63	5,95	3,7	2%
ALI21	2,01	7,8	16%
ALI14	0,95	15	45%

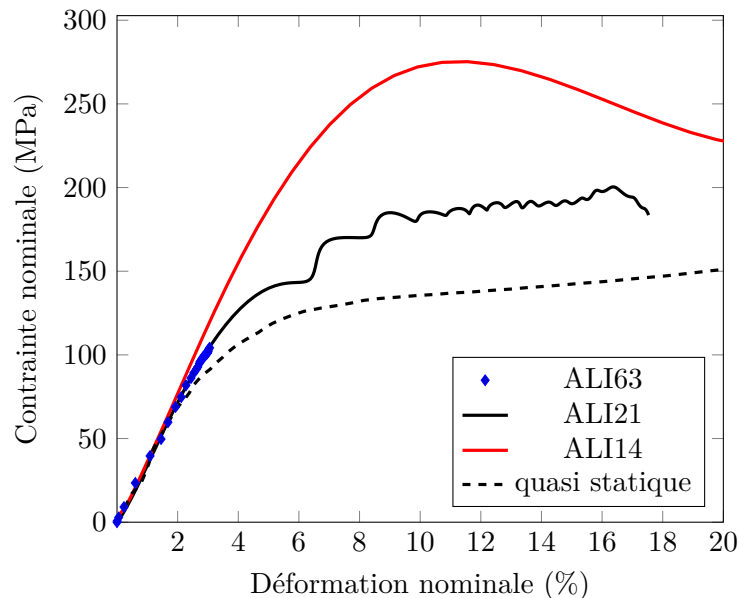


FIGURE 4.16 – Compression dynamique du PEEK 450G à différentes vitesses

4.3.3.3 Comportement mécanique en grandes déformations et à haute vitesse de déformation

Les vitesses de déformation atteintes en cold spray dépassent les $1 \times 10^6 \text{s}^{-1}$. Peu d'essais mécaniques permettent de reproduire ces conditions tout en étant capables de mesurer les contraintes et la déformation précisément. La méthode employée, ici, était celle des barres de compression d'Hopkinson du Laboratoire de Mécanique du Solide (LMS) de l'École Polytechnique. L'équipe du LMS, principalement Vincent de Greef et Philippe Chevalier, avec laquelle cette partie de l'étude a été menée en collaboration, a permis la réalisation d'une campagne d'essais sur des échantillons en PEEK 450G. La campagne avait pour objectif d'obtenir le comportement du PEEK en compression à différentes vitesses et à différentes déformations. La vitesse de déformation visée était la plus élevée possible. Des essais ont été menés sur 20 échantillons. En fonction de la vitesse d'impact, les courbes présentaient plus ou moins d'oscillations.

Trois essais ont été sélectionnés comme représentatifs, pour chaque vitesse de déformation. Les conditions expérimentales se trouvent dans le tableau 4.4.

Les courbes de contraintes en fonction de la déformation présentaient des oscillations, notamment aux plus hautes vitesses (figure 4.16). Cela provenait, en réalité, de la vitesse de déformation au cours de la compression : elle n'était pas stable (figure 4.17). L'utilisation d'une feuille de plomb pour amortir l'impact et endiguer le phénomène n'a pas toujours été suffisante pour complètement supprimer ces oscillations. Aux vitesses les plus élevées, l'amplitude des oscillations était trop importante pour qu'on puisse déterminer une tendance dans la courbe. En comparant les 3 courbes de contraintes-déformation, elles montraient tout de même un mo-

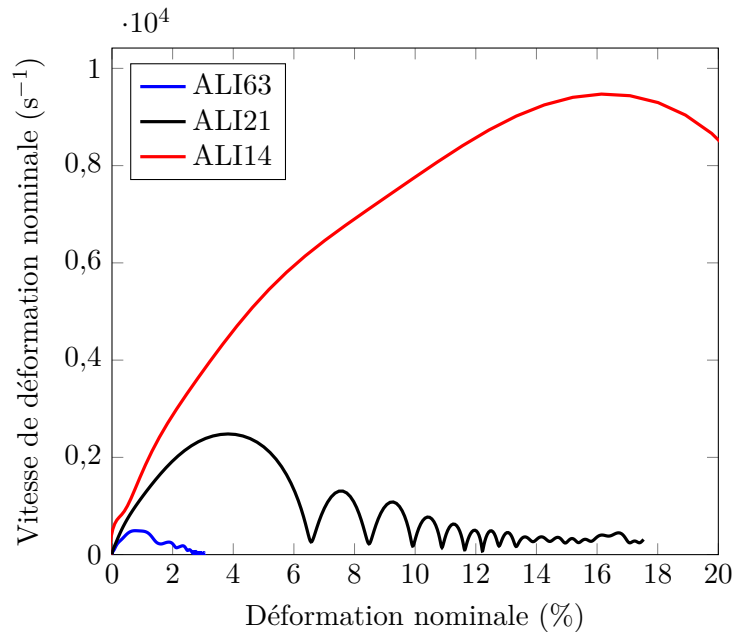


FIGURE 4.17 – Vitesse de déformation du PEEK en compression dynamique

dule d'Young similaire, bien qu'en dehors de l'état d'équilibre. Si une tendance grossière du PEEK dans la zone d'écrouissage pouvait être déduite de l'essai ALI21, ce n'était pas le cas sur ALI14 (tableau 4.4). Néanmoins, ces oscillations n'étaient pas des erreurs de mesures. Le PEEK s'adaptait simplement aux variations de vitesse de déformation. Les courbes n'ont donc pas été corrigées pour en tirer plus de résultats.

En comparant les courbes obtenues en dynamique et en quasi statique, il est apparu que la rigidité était similaire, seules la « limite d'élasticité » augmentait avec la vitesse. L'écrouissage n'a pu être comparé qu'avec une seule courbe dynamique, et la tendance était similaire.

Les essais réalisés soulevaient tout de même de nombreuses questions et les résultats peuvent être soumis à caution pour plusieurs raisons. Premièrement la comparaison des courbes entre quasi statique et dynamique aurait nécessité l'utilisation d'éprouvettes géométriquement similaires. Ce n'était pas le cas, les essais en quasi statique ont été réalisés avec des barreaux et les essais dynamiques avec des pions cylindriques de faible épaisseur. Les éprouvettes utilisées pour les essais quasi statiques n'ont pas été remplacées par des barreaux cylindriques pour des raisons de coûts et de disponibilité de matière. Deuxièmement, la norme suivie pour les essais en quasi statique était normalement adaptée à des polymères renforcés (chapitre 2). Là encore ce choix a été influencé par la forme des éprouvettes disponibles et la rigidité du PEEK. Ainsi, le montage utilisé permettait d'éviter tout flambement des barreaux au cours de la compression. Troisièmement, l'instrumentation vidéo n'était pas très précise, les valeurs caractéristiques (module d'Young, limite d'élasticité) peuvent être remises en causes. Aux petites déformations, le signal de sortie de l'instrumentation vidéo est oscillant et surestime la déformation par rapport aux jauges. Or, au-delà d'une déformation de 6%, les jauges ne sont pas utilisables. L'étude du comportement du PEEK en grande déformation nécessite donc l'utilisation de l'instrumentation vidéo. Quatrièmement, les courbes tirées des essais dynamiques n'ont pas été obtenues en régime établi, mais en régime transitoire. Dans ces conditions, il n'aurait fallu prendre en compte que la partie des courbes où l'amplitude de variation de la vitesse de déformation se situait en dessous d'un certain seuil, par exemple après la première oscillation. Dans ce cadre, le comportement du PEEK dans le domaine élastique ne devrait pas être pris en compte.

Malgré ces biais, les résultats présentés précédemment et les hypothèses qui en découlaient ont été utilisées pour sélectionner un modèle et le calibrer. Les hypothèses, relativement fortes, faites sur le comportement du PEEK en compression dynamique étaient les suivantes (dans les gammes de vitesse et de déformation étudiées) :

- le PEEK ne présentait pas de caractère viscoélastique
- le PEEK présentait un fort caractère viscoplastique
- l'écroutissement était indépendant de la vitesse

4.3.3.4 Sélection et calibration du modèle de Johnson-Cook

Au vu des résultats et des hypothèses décrits précédemment et en tenant compte des approches et des modèles présentés dans la partie 1.5.2, la conservation d'un modèle élastoviscoplastique simple s'est trouvée comme étant le meilleur compromis. Dans l'optique d'une première approche de la simulation d'impact cold spray du PEEK, le modèle d'écoulement plastique de Johnson-Cook a été considéré comme le plus adapté.

4.3.3.4.1 Élasticité Pour modéliser le comportement élastique du PEEK à l'impact, le choix s'est porté sur la modélisation de l'onde de choc à l'impact plutôt qu'une modélisation élastique non linéaire. L'état du solide au passage de l'onde de choc peut être défini par l'équation d'état de Mie-Grüneisen qui relie la pression au volume du solide à température constante. D'après la documentation d'Abaqus [ABA14], l'équation intégrée s'écrit :

$$p - p_0 = \Gamma \rho (E - E_0) \quad (4.1)$$

avec ρ la masse volumique, E et p l'énergie interne spécifique et la pression, et E_0 et p_0 l'énergie interne spécifique et la pression à un état de référence (à 0 K). Γ est le paramètre de Grüneisen défini par

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{\rho_0}{\rho} \quad (4.2)$$

Γ_0 est un paramètre matériau, ρ_0 la masse volumique du matériau. p_0 est lié à E_0 par la relation

$$E_0 = \frac{p_H \eta}{2\rho_0} \quad (4.3)$$

avec

$$\eta = 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \quad (4.4)$$

et

$$p_0 = \frac{\rho_0 c_0^2 \eta}{(1 - s\eta)^2} \quad (4.5)$$

En faisant l'hypothèse que la vitesse de l'onde de choc U_s et la vitesse des particules du matériau U_p sont liées par une relation linéaire, cette relation peut s'écrire :

$$U_s = c_0 + sU_p \quad (4.6)$$

Les paramètres Γ_0 , c_0 (la vitesse du son dans le matériau) et s peuvent alors être obtenus expérimentalement. Ici, ils ont été déterminés à partir de la base de données SESAME [Boe93] et d'une publication de 2012 [Rob12]. Dans Abaqus/Explicit, l'utilisation de cette équation requerrait la spécification du module de cisaillement du PEEK. Il a été calculé à partir des paramètres élastiques de [GG15]. Afin de comparer l'influence du modèle d'élasticité sur la simulation d'impact, le PEEK a aussi été modélisé avec un modèle linéaire élastique et les paramètres proposés par Garcia-Gonzalez [GG15].

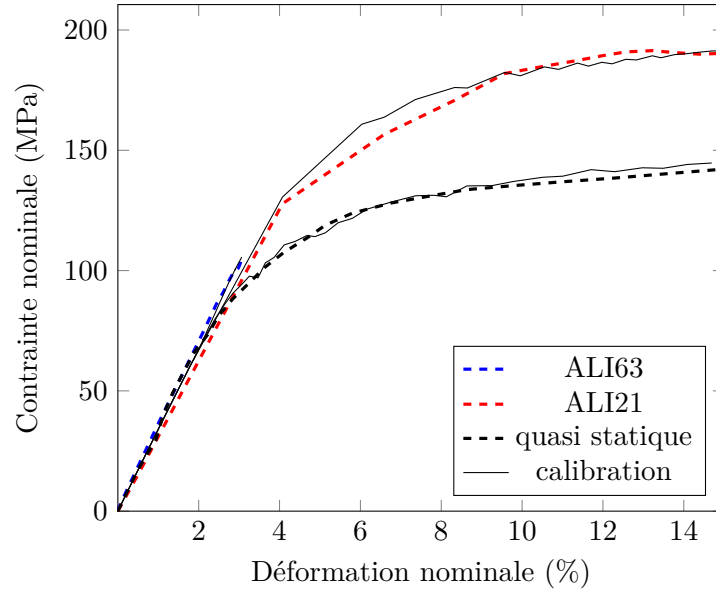


FIGURE 4.18 – Modèle élasto-viscoplastique calibré sur les essais de compression

4.3.3.4.2 Viscoplasticité Le modèle de Johnson-Cook est un modèle analytique simple, matérialisé par une équation reliant l'écoulement plastique σ_y à la déformation plastique ϵ_p , la vitesse de déformation plastique $\dot{\epsilon}_p$ et la température T . L'équation est donc composée de 3 membres, multipliés pour obtenir l'écoulement plastique.

$$\sigma_y(\epsilon_p, \dot{\epsilon}_p, T) = [A + B(\epsilon_p)^n][1 + C \ln(\dot{\epsilon}_p^*)][1 - (T^*)^m] \quad (4.7)$$

$$\dot{\epsilon}_p^* = \frac{\dot{\epsilon}_p}{\dot{\epsilon}_{p0}} \text{ et } T^* = \frac{T - T_0}{T_m - T_0}$$

Avec $\dot{\epsilon}_{p0}$ la vitesse de déformation plastique quasi statique à laquelle A, B et n doivent être calibrés. T_0 est une température de référence en dessous de laquelle la température n'a pas d'effet sur les propriétés mécaniques du matériau, T_m est sa température de fusion. Le coefficient m permet d'ajuster la sensibilité à la température. A est la limite d'élasticité du matériau. L'écrouissage est défini simplement par une loi puissance à deux paramètres : un coefficient multiplicatif, ici B et un coefficient d'écrouissage n. Enfin le paramètre C représente la sensibilité de l'écoulement plastique à la vitesse de déformation plastique.

Les paramètres du modèle viscoplastique de Johnson-Cook ont été déterminés par calibration à l'aide du logiciel commercial MCalibration. Le logiciel venait simuler, en une dimension, le comportement du matériau avec ce modèle et optimiser numériquement les paramètres jusqu'à faire coïncider les courbes de contrainte-déformation expérimentales avec celles données par le modèle.

Le modèle de Johnson-Cook a été capable de représenter correctement le comportement du PEEK en compression dynamique observé expérimentalement (figure 4.18), sauf pour les vitesses les plus élevées, c'est-à-dire l'essai ALI14. Le coefficient de détermination du modèle calibré était de 0,995 pour les 3 courbes présentées. Cependant, les courbes sur lesquelles le modèle a été calibré étaient issues d'essais où les échantillons ont été déformés à environ 2000 s^{-1} ce qui est 3 décades au dessous de la vitesse de déformation supposée en cold spray.

Le modèle viscoplastique de Johnson-Cook n'était donc pas en mesure de modéliser le comportement du PEEK en compression dynamique sur la totalité de l'échelle de vitesse de déformation, et particulièrement celle au niveau qui nous intéresse. Il était aussi possible que les

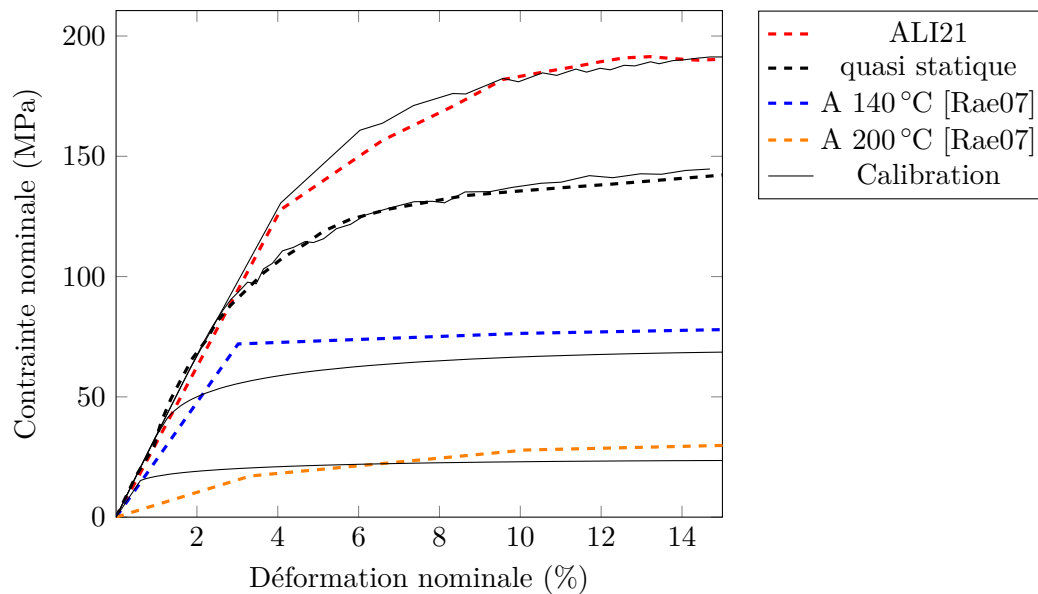


FIGURE 4.19 – Compression dynamique du PEEK 450G à différentes températures

courbes aux plus hautes vitesses et leurs oscillations déformaient trop la courbe de contrainte-déformation réelle à ces vitesses.

4.3.3.4.3 Thermomécanique La simulation d'impact prenait en compte la température du substrat et le modèle de Johnson-Cook intégrait la dépendance à la température dans le caractère visco plastique. Cependant, aucun essai de compression quasi statique ou dynamique n'a été réalisé à une température autre que la température ambiante. Les données utilisées pour calibrer les paramètres traduisant le rôle de la température dans le comportement du PEEK étaient donc issues de la bibliographie.

Le modèle de Johnson-Cook faisait intervenir deux températures caractéristiques : la température de référence T_0 et celle de fusion T_m . Deux possibilités ont été offertes : utiliser les températures de transition vitreuse et de fusion trouvées ou optimiser T_0 et T_m pour reproduire au mieux l'écoulement plastique présenté dans [Rae07] (sans valeur physique). Les deux possibilités ont été étudiées dans la simulation d'impact.

Les valeurs optimisées de T_0 , T_m et m ont été obtenues en numérisant les courbes contraintes-déformation en fonction de la température de [Rae07] puis en les introduisant dans MCalibration pour optimiser les 3 paramètres.

En utilisant ces 3 valeurs ainsi que les autres paramètres optimisés précédemment, il n'a pas été possible de reproduire fidèlement les courbes tirées de la bibliographie avec le modèle de Johnson-cook (figure 4.19). C'était dû au fait que les autres paramètres n'avaient pas été calibrés sur ces courbes. Cela montrait l'intérêt de réaliser les essais de compression en température et les limites du modèle.

Grâce aux essais réalisées et aux données issues de la bibliographie, il a donc été possible de modéliser, de façon acceptable, le comportement du PEEK en compression sur une plage de vitesse de déformation allant du quasi statique à 2000 s^{-1} .

Tableau 4.5 – Jeux 1, 2 et 3 de paramètres de la modélisation mécanique

Paramètres	Jeu 1	Jeu 2	Paramètres	Jeu 3
Élasticité : équation d'état			Élasticité linéaire	
Γ_0	0,33		E	3400 MPa
c_0	$2,54 \times 10^6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		ν	0,4
s	1,57			
G	1300 MPa			
Écoulement plastique de Johnson-Cook				
Paramètres calibrés			Paramètres issus de [GG15]	
A	65 MPa		A	132 MPa
B	178 MPa		B	10 MPa
n	0,286		n	1,2
C	0,035		C	0,034
ϵ_{p0}	$0,001 28 \text{ s}^{-1}$		ϵ_{p0}	$0,001 \text{ s}^{-1}$
Paramètres thermiques	Données issues de [GG15]	Données calibrées depuis [Rae07]	Paramètres issus de [GG15]	
T_0	273 K	339 K	T_0	273 K
T_m	614 K	506 K	T_m	614 K
m	0,7	0.8	m	0,7

4.3.4 Simulation d'impact d'une particule de cuivre sur substrat en PEEK

Des simulations d'impact ont donc été réalisées avec 3 jeux de paramètres différents pour le modèle élastoviscoplastique. L'objectif était d'observer l'influence de chacun lorsque plusieurs possibilités étaient offertes. Chaque jeu comprenait des données calibrées et issues de la bibliographie. Ces paramètres sont présentés dans le tableau 4.5. Les paramètres du jeu 3 sont intégralement issus de [GG15].

La simulation d'impact a été confortée par bilan énergétique. En effet, l'introduction du maillage adaptatif peut faire varier l'énergie totale du modèle, ce qui n'est, physiquement, pas acceptable. Aussi s'est-on assuré que l'énergie cinétique était bien dissipée ou transformée en énergie de déformation. Dans ce cas, l'énergie totale variait très légèrement, supposément à cause du remaillage mais dans des proportions négligeables (ordre de $1 \times 10^{-2} \text{ mJ}$). La quasi totalité de l'énergie cinétique était soit dissipée par frottement, soit transformée en énergie de déformation élastique et plastique (figure 4.20).

Une simulation identique, mais en 3 dimensions a été tentée mais, du fait de la plus grande complexité du modèle et du maillage, les calculs n'ont pas convergé au-delà de 300 incréments. Les erreurs étaient dues à des éléments distordus.

4.4 Comparaison entre impacts expérimentaux et simulés

4.4.1 Comparaison des profondeurs de pénétration

Les simulations d'impact, en deux dimensions, ont ensuite été comparées avec les données expérimentales extraites des splats. La première comparaison effectuée portait sur les profondeurs de pénétration en fonction du diamètre des particules. Une série de 96 simulations d'impact a été réalisée (les temps de calculs étaient inférieurs à 3 minutes sur machines adaptées) : 8 tailles de particules, 4 vitesses caractéristiques, 3 jeux de paramètres. Les profondeurs d'impact simulées et expérimentales sont présentées sur la figure 4.21.

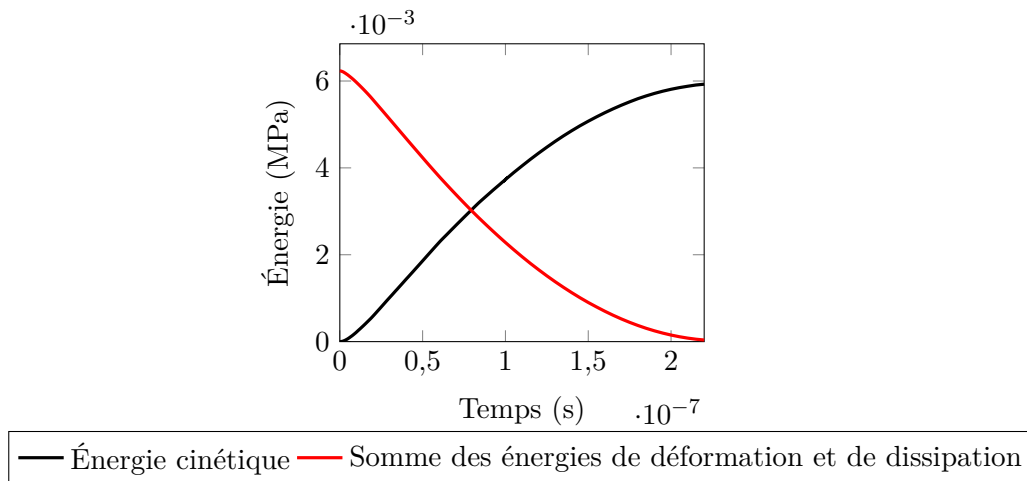


FIGURE 4.20 – Évolution des énergies du modèle au cours de la simulation

Premièrement, l'influence des paramètres du modèle mécanique était plus flagrante sur les vitesses maximales et les diamètres les plus gros : les écarts entre les points étaient plus élevés. Aux vitesses minimales, les différences de profondeur étaient plus faibles pour des paramètres différents. Aux diamètres 5 et 10 μm , le jeu 2 surestimait constamment la profondeur de pénétration, le PEEK n'était donc pas assez rigide. Pour les diamètres plus élevées, il donnait des résultats similaires aux autres jeux. Les profondeurs obtenues avec le jeu 3 se rapprochaient de celles obtenues avec le jeu 1 à mesure que le diamètre augmentait. Pour des diamètres de 15 à 30 μm et les vitesses minimales, le jeu 1 donnait des profondeurs de pénétration en accord avec l'analyse d'image. Les splats observés n'auraient été que les particules les plus lentes, ce qui était improbable. Les paramètres thermiques optimisés (jeu 2) rendaient donc le PEEK beaucoup plus ductile qu'il n'aurait dû l'être. Alors que les paramètres thermiques du jeu 3 étaient identiques à ceux du jeu 1, lui aussi surestimait la ductilité du PEEK mettant alors en cause les paramètres d'écrouissage et le modèle élastique proposés dans [GG15] pour cette application. Le modèle de déformation du PEEK ne permettait donc pas de reproduire correctement la profondeur de pénétration du cuivre dans le PEEK.

Deuxièmement, les mesures de vitesses ont montré que entre 15 et 20 μm , les vitesses minimales, moyennes et représentatives étaient stables (entre 400 et 600 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans les impacts simulés (sans tenir compte des vitesses maximales), la profondeur de pénétration diminuait avec l'augmentation du diamètre. L'influence du diamètre de la particule sur sa profondeur de pénétration était donc bien prise en compte, mais pas dans les bonnes proportions, puisque cette diminution était quasi inexistante expérimentalement.

En résumé, la modélisation de l'impact engendrait une surestimation de la déformation du PEEK. Il a été conclu que certains phénomènes thermomécaniques n'avaient donc pas été pris en compte dans la modélisation du comportement du PEEK. Afin de les identifier, les morphologies des impacts ont été observées.

4.4.2 Comparaison des morphologies de déformation du PEEK

L'étude des contraintes et des déformations engendrées par l'impact de la particule de cuivre dans le PEEK n'avait que peu d'intérêt ici. En effet, aucune mesure ne permettait de les comparer avec le cas réel. Aussi, seule la morphologie de l'impact a été étudiée (figure 4.22) avec le jeu de paramètres 1 et les vitesses minimales.

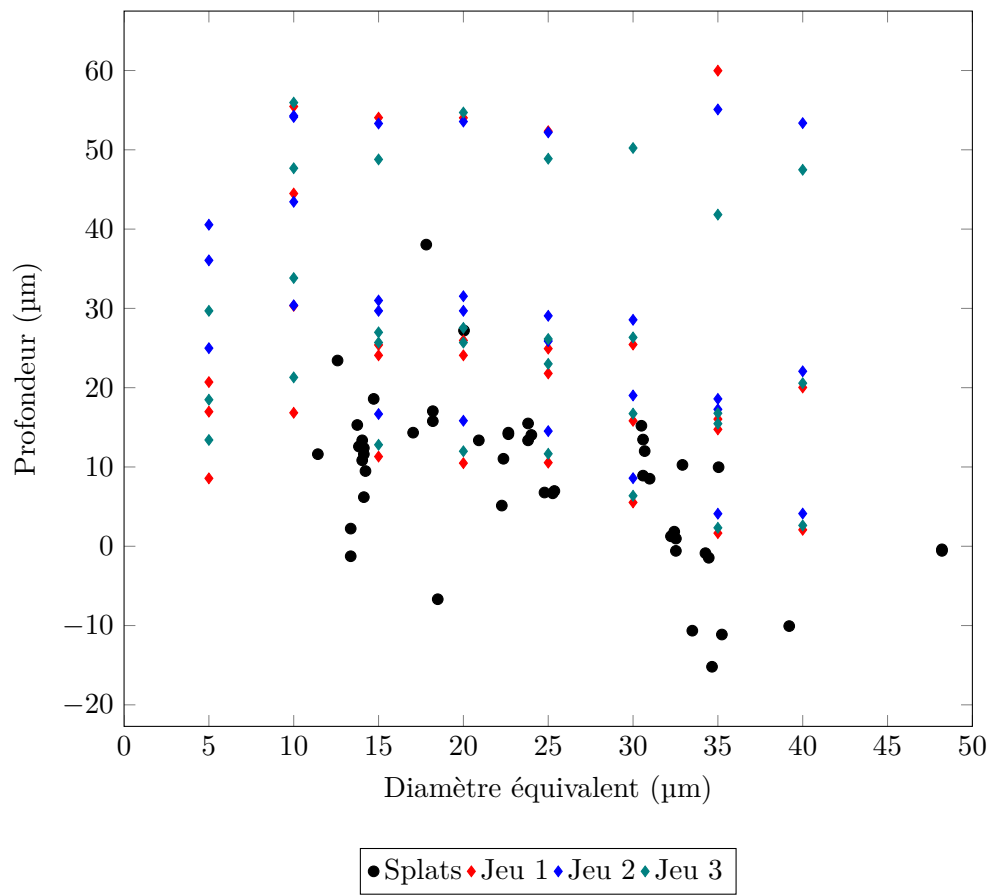


FIGURE 4.21 – Profondeur d'ancrage des splats en fonction de leur diamètre

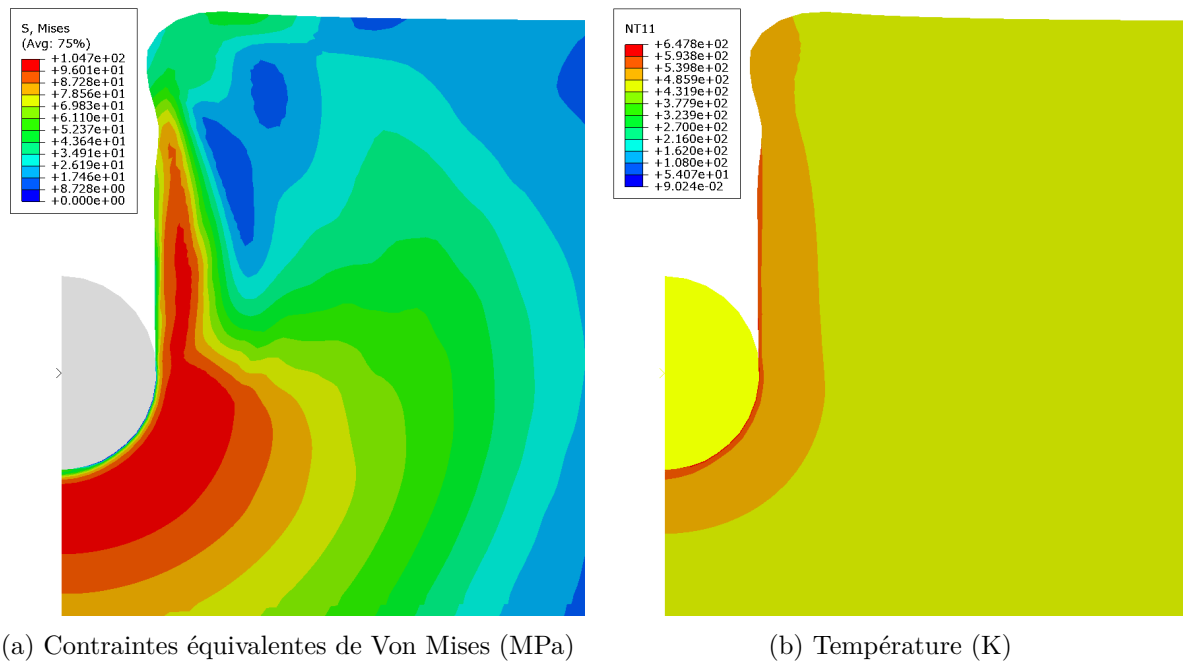


FIGURE 4.22 – Simulation d'impact d'une particule de cuivre de $20\text{ }\mu\text{m}$ à $580\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

La particule pénétrait profondément dans le PEEK, qui ne présentait que peu de résistance (figure 4.23). La traînée laissée par la particule ne se rebouchait pas après son passage contrairement à ce qui avait été observé sur les vues en coupe des splats. La traînée était verticale avec peu d'aspérités sur les bords. Les bords du cratère étaient peu marqués. En réalité, la déformation subie par le PEEK pourrait être due à de la fusion localisée, ce qui n'a pas été simulé ici. Cela expliquerait l'aspect visqueux du PEEK après impact (figure 4.1) et le rebouchage au-dessus de la particule. Les chaînes polymères pourraient reformer des liaisons si la température était localement assez élevée. Les essais ont montré que la rigidité du PEEK augmentait avec la vitesse de déformation. Dans la simulation, cet aspect a été occulté par la thermique : les paramètres rendaient le PEEK trop ductile. Il était plus probable que le PEEK fonde sous le choc, entraînant des mouvements de matière et un amortissement de la particule de cuivre.

D'un point de vue thermique, l'échange thermique entre la particule et le substrat était négligeable (environ $5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pour sa part l'échauffement dû à la déformation était plus important. La zone directement au contact avec la particule était fortement déformée et échauffée, atteignant $474\text{ }^{\circ}\text{C}$ contre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ initialement (figure 4.23). Cette température était bien au-dessus de la température de fusion du PEEK. Cependant, cette température a été obtenue avec un modèle peu adapté et des hypothèses fortes fondées sur peu de données expérimentales. Si cela renforce l'hypothèse de la fusion du PEEK dans la zone d'impact, les valeurs ne sont pas représentatives. Il aurait, enfin, été plus pertinent de modéliser un flux de chaleur vers le substrat plutôt que de fixer sa température globale, alors que la mesure était réalisée en surface.

4.5 Discussion du choix de la modélisation du comportement du PEEK

Le modèle thermomécanique choisi pour représenter le comportement du PEEK sous impact s'est révélé peu adapté, les paramètres ayant pu être déterminés plus rigoureusement. De plus, les données expérimentales ont été comparées avec des simulations en 2 dimensions. Il est pri-

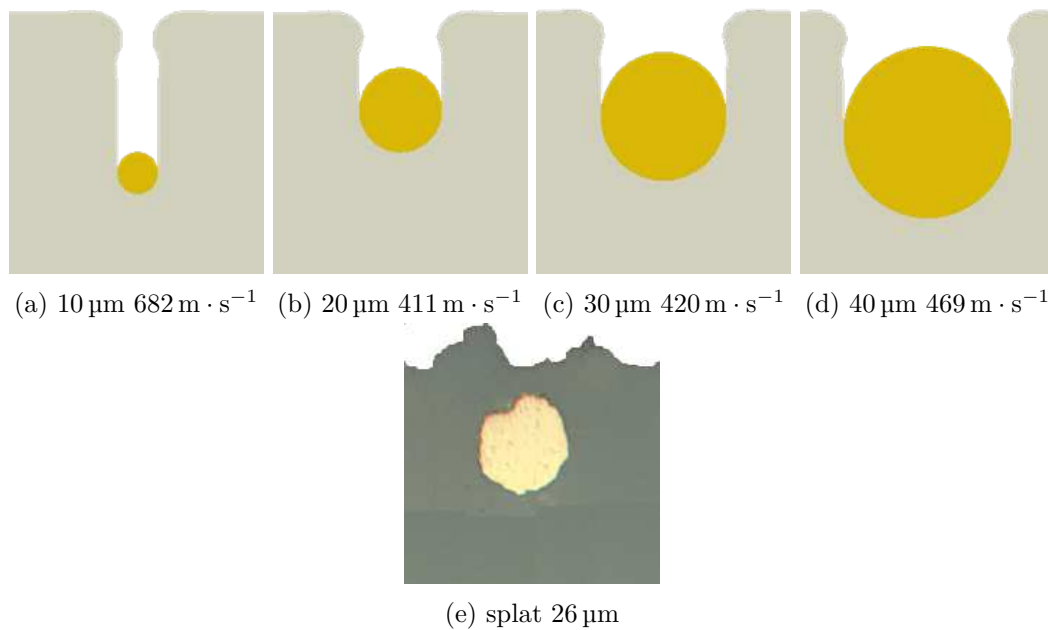


FIGURE 4.23 – Morphologie d’impact simulé pour différents diamètres de particules et à différentes vitesses

mordial de réaliser des simulations d’impact en 3 dimensions pour statuer complètement sur le choix du modèle de comportement mécanique. Cela étant, les résultats obtenus avec le modèle élastoviscoplastique furent trop éloignés des observations et mesures expérimentales pour être validés. Néanmoins, plusieurs améliorations sont possibles : relativement aux essais mécaniques mais aussi par le choix du modèle.

Premièrement, une série d’essais en quasi statique avec des pions cylindriques aurait permis de comparer ces résultats avec ceux obtenus en dynamique. De même, la plage de déformation aurait dû être encore plus grande pour prendre en compte un possible phénomène de durcissement au-delà de 15% de déformation. Ces essais auraient aussi dû être réalisés rigoureusement sur une large plage de température.

Pour ce qui est des essais dynamiques, leur mise en place était plus complexe. Seule une méthode permettant de stabiliser la vitesse de déformation aurait pû améliorer les résultats disponibles. A cause de ce régime transitoire, la partie élastique est soumise à caution, seul l’écoulement plastique devrait être utilisé. Enfin, les vitesses de déformation atteintes restaient tout de même au dessous de celles atteintes en cold spray.

Pour le modèle élastique, l’utilisation d’une équation d’état en lieu et place d’un comportement élastique linéaire paraissait plus indiquée d’après les profondeurs simulées, même si les résultats ne présentaient pas une différence flagrante. De plus, à ces vitesses de déformation, le régime linéaire élastique n’était peut-être pas le plus représentatif du comportement du matériau, contrairement aux effets de l’onde de choc.

Pour l’écoulement plastique, le modèle de Johnson-Cook était le plus simple, le plus souple d’emploi. De plus, il avait déjà été appliqué en cold spray. Cependant, il a été créé pour des applications avec des matériaux métalliques. Or, comme on l’a vu dans la partie 1.4, les déformations du substrat et de la particule étaient différentes de celle du PEEK. Ici, la zone déformée apparaissait visuellement beaucoup plus large et le PEEK ne semblait pas figé après l’impact

puisqu'il venait recouvrir le cuivre. L'aspect des bords des cratères laissait penser à une propagation d'onde dans un fluide. La pénétration et le recouvrement par le PEEK du cuivre a donc pu être le fait d'un écoulement visqueux dû à une fusion du PEEK autour de la particule lors de sa pénétration. Cette fusion aurait été due à l'échauffement du PEEK sous la déformation très rapide. Le modèle de Johnson-Cook ne permettait pas de prendre en compte ces aspects. La difficulté reste qu'il était le principal modèle dynamique d'ABAQUS/Explicit. Un code de calcul spécialisé dans les chocs permettra de proposer une approche différente. Enfin, l'utilisation d'un modèle adapté au comportement dynamique des polymères, tel que celui présenté dans [Ber14] ou le développement d'un tel modèle constituerait l'étape suivante pour simuler des impacts de particules métalliques sur du polymère en cold spray. Si le modèle de Johnson-Cook devait être utilisé, il est primordial d'affiner les paramètres thermiques car ils ont une forte influence sur la ductilité du PEEK, si on s'en tient aux profondeurs de pénétration.

La confirmation ou l'infirmer des hypothèses sur les phénomènes conduisant à ces morphologies d'impact nécessiterait une évaluation plus poussée de l'état du PEEK après déformation. Il faudrait, par exemple, s'intéresser à la cristallinité locale du PEEK déformé ainsi qu'à ses propriétés thermiques pour remonter à son histoire. La réalisation d'essais reproduisant des impacts dans les conditions d'impact cold spray représenterait aussi une approche utile pour l'étude des phénomènes mis en jeu. De même des mesures plus locales sur le substrat au cours de la projection auraient, par exemple, permis d'affiner la modélisation thermique.

4.6 Conclusion

Avec l'objectif plus lointain de simuler la construction du dépôt composite par simulation d'empilement, la déformation du PEEK lorsqu'il est soumis à l'impact d'une particule de cuivre a été étudiée expérimentalement et numériquement. Dans un premier temps, des mesures expérimentales ont permis de déterminer les conditions dans lesquelles se trouvaient les particules et le substrat au cours de la projection cold spray : température du substrat, vitesse et répartition granulométrique des particules dans le flux de gaz. Ces données ont alimenté un modèle 2D d'impact de particule, simulé par éléments finis. En plus de ces mesures, des particules de cuivre projetées dans du PEEK ont été analysées. Le diamètre apparent des particules ainsi que leur profondeur de pénétration dans le PEEK ont été extraits d'observations en coupe par analyse d'image.

L'impact d'une particule de cuivre rigide sur un substrat en PEEK déformable a été modélisé à partir des travaux de F. Delloro [Del15]. Le comportement thermomécanique du PEEK a été évalué à partir d'essais de compression quasi statiques et dynamiques et à partir de données issues de la bibliographie. Le modèle viscoplastique de Johnson-Cook a été utilisé pour modéliser l'écoulement plastique du PEEK à différentes vitesses et températures. Plusieurs simulations d'impact ont été réalisées, avec différents paramètres pour le modèle élastoviscoplastique, à plusieurs vitesses et avec des particules de diamètres différents.

La profondeur de pénétration des particules simulées a été comparée avec celle observée expérimentalement. Il s'est avéré que le modèle thermomécanique sous-estimait la rigidité du PEEK et ne prenait pas en compte tous les phénomènes conduisant à la morphologie d'impact originale obtenue en projetant du cuivre sur du PEEK. Cela a été imputé au modèle trop simple, et aux données thermomécaniques expérimentales incomplètes. Une analyse physique du PEEK déformé serait nécessaire pour correctement modéliser des hypothétiques changements d'état ou transformations physico-chimiques (fusion, augmentation de la cristallinité, durcissement). De même, des essais mécaniques sur des plages de vitesse, de déformation et de température plus larges et mieux instrumentés seraient nécessaires pour la calibration du modèle actuel, et

la sélection ou la mise au point d'un modèle thermomécanique plus adapté. Il a été montré que, en plus de jouer un rôle majeur dans la construction du dépôt et l'ancrage des particules métalliques, le PEEK intervenait dans les propriétés physiques du dépôt et particulièrement la conductivité électrique. Les grandes déformations induites par les chocs poussent le PEEK à englober les particules de cuivre, créant ainsi des interfaces entre elles, les empêchant alors de former des contacts. Il était donc primordial de comprendre et d'être capable de reproduire les phénomènes conduisant à cet état du PEEK pour pouvoir simuler sa déformation.

Les travaux présentés ici concluent l'étude de la réalisation des dépôts. Les analyses et conclusions tirées des résultats présentés dans ce chapitre ne constituent qu'un travail préliminaire au développement du modèle d'empilement proposé par F. Delloro. Ce travail de modélisation thermomécanique revêt, néanmoins, toute son importance, car la simulation d'empilement est une méthode statistique, comme vu dans la partie 1.4 ces résultats sont particulièrement sensibles à la déformation simulée du substrat.

D'un point de vue général, la réalisation d'une simulation d'empilement du dépôt composite permettrait d'obtenir une version numérique en 3 dimensions du dépôt dont les propriétés physiques pourraient ensuite être évaluées numériquement.

Chapitre 5

Étude de l'influence de la morphologie de la microstructure des dépôts sur leur conductivité électrique

Sommaire

5.1	Introduction	117
5.2	Caractéristiques de la phase métallique	118
5.3	Modélisation de la microstructure	121
5.4	Simulation en trois dimensions de la microstructure	128
5.5	Mesures expérimentales de la conductivité électrique des dépôts . .	137
5.6	Conclusion et perspectives	146

5.1 Introduction

Les travaux présentés dans les chapitres précédents ont mis en lumière l'influence des paramètres de projection sur les caractéristiques des dépôts. Il a aussi été possible d'identifier des mélanges optimaux et les phénomènes conduisant (partie 3.6) à la formation de la microstructure originale de ces dépôts cold spray. Si le PEEK favorise la construction des dépôts sur les substrats composites, il a été montré qu'il venait aussi se glisser entre les particules métalliques. La présence de PEEK entre les particules et les différentes morphologies que pouvait prendre la phase métallique avaient supposément une grande influence sur la conductivité électrique des dépôts (partie 3.5). S'il était possible de mesurer la conductivité électrique macroscopique des dépôts, il était en revanche plus complexe d'étudier microscopiquement le comportement électrique de la microstructure de façon expérimentale. Il était alors difficile de déterminer expérimentalement comment la morphologie de la phase métallique influençait la conductivité électrique macroscopique du dépôt. Le modèle morphologique ouvre la voie à l'étude des propriétés électriques à travers des simulation. D'autre part, la conductivité de divers dépôts élaborés à partir des paramètres et des mélanges optimaux (partie 3.4) a été mesurée expérimentalement.

Dans le cadre de l'étude numérique du comportement électrique de la microstructure, l'obtention de volumes élémentaires représentatifs s'est révélée complexe. En effet, les dépôts composites étaient peu adaptés à l'analyse tomographique du fait du contraste de propriétés entre leur deux phases (métal et PEEK). Soit le métal absorbait toute l'énergie du faisceau, cachant alors la présence du PEEK, soit le PEEK brûlait sous des énergies trop élevées. La solution privilégiée a

donc été le développement d'un modèle morphologique en 3 dimensions de la microstructure des dépôts composites afin de simuler numériquement des microstructures des dépôts. Ce développement a été le fruit d'une proche collaboration avec le Centre de Morphologie Mathématique de MINES ParisTech grâce à l'aide de Matthieu Faessel, Bruno Figliuzzi et François Willot.

Le premier objectif était donc de caractériser morphologiquement la microstructure des dépôts composites 80%/20% (vol.) pour chacune des poudres utilisées (partie 3.5), puis de développer un modèle en 3 dimensions capable de reproduire des microstructures aux caractéristiques morphologiques similaires. Dans un premier temps, les vues en coupe de la microstructure des dépôts composites ont été traitées puis analysées sur la base de ce qui a été présenté dans la partie 3.5. Plusieurs descripteurs morphologiques ont ensuite été sélectionnés pour définir la microstructure. Dans un deuxième temps, le modèle morphologique en 3 dimensions a été mis au point et ses paramètres ont été optimisés. Enfin, les microstructures simulées ont été comparées avec les microstructures expérimentales à l'aide des descripteurs morphologiques. Ce modèle permettrait alors de simuler numériquement le comportement électrique du matériau. Cet aspect n'a pas été abordé ici.

Un problème similaire été traité par Berlyand et Kolpakov [Ber01b], où les auteurs cherchaient à déterminer la conductivité d'un matériau hétérogène constitué d'une matrice isolante et d'inclusions conductrices. Ils ont inclus dans leur problème le rôle joué par les distances interparticulaires. Ils ont établi que dans un matériau hétérogène où les inclusions sont réparties aléatoirement, les distances interparticulaires ne dépendent pas seulement de la teneur du volume en inclusions, contrairement à des microstructures périodiques. Leur modèle est en 2 dimensions avec des disques conducteurs répartis aléatoirement, mais sans recouvrement, dans une matrice isolante. Le contraste entre les propriétés des deux phases est infini. Les flux entre les particules proches sont pris en compte, tandis que tous les autres sont négligés. D'un point de vue physique, la conductivité du volume homogène est la somme de tous les flux à travers le domaine considéré. Ils ont considéré ici que ces flux n'existent qu'entre les particules proches. Ces flux sont calculés grâce à la méthode de Keller [Kel63]. Pour chaque disque, les voisins les plus proches sont déterminés grâce à une partition aléatoire de Voronoï. Ce modèle est mis en oeuvre numériquement pour déterminer la conductivité de composites en 2 dimensions constitués d'inclusions de même taille ou de deux tailles différentes. Ce modèle présenterait dans notre cas, un certain intérêt pour considérer un possible effet tunnel, où les électrons franchiraient de fines épaisseurs isolantes séparant deux particules. Cependant, cet aspect n'est pas traité ici.

La conductivité électrique macroscopique de dépôts cold spray a été mesurée expérimentalement. Des échantillons en forme de feuille de trèfle (partie 1.6) ont été spécifiquement élaborés avec les paramètres et les mélanges optimaux. Leur conductivité a ensuite été calculée à partir de mesures électriques 4 points par la méthode de Van der Pauw (partie 1.6.4). Le comportement électrique macroscopique de ces dépôts a été analysé et les résultats comparés avec ceux issus des simulations des microstructures.

5.2 Caractéristiques de la phase métallique

Les caractéristiques morphologiques de la phase métallique ont été analysées avec les outils de traitement d'image présentés en annexe A et de la même manière que celle vue dans la partie 3.5. Les dépôts composites avaient des teneurs métalliques différentes en fonction du matériau, de la forme et de l'oxydation de la poudre métallique (partie 3.5). En plus de ces teneurs différentes, la morphologie de la phase métallique était aussi variable. En effet, certaines particules étaient isolées les unes des autres tandis que d'autres étaient impossibles à distinguer entre elles. Cet aspect de la phase métallique a été traduit par le nombre de contacts entre les particules. En effet, en dessous d'une certaine distance entre les particules, l'algorithme de traitement

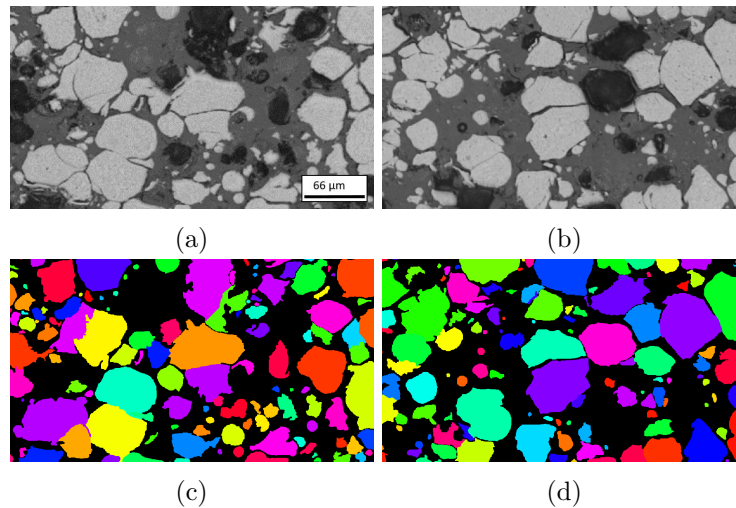


FIGURE 5.1 – (a) et (b) Particules en contact après segmentation, (c) et (d) particules séparées après segmentation

Tableau 5.1 – Teneur surfacique en métal et pourcentage de contacts dans les différents dépôts

Teneur volumique initiale	Poudre	Fraction surfacique	Écart-type	Contacts interparticulaires
80% de bronze	Bronze sphérique oxydé	55%	5%	30%
80% de cuivre	Cuivre sphérique oxydé	66%	3%	73%
	Cuivre sphérique non oxydé	69%	5%	70%
	Cuivre irrégulier	69%	4%	68%

d'image n'était plus capable de prendre en compte le PEEK qui les séparait. Lorsque c'était le cas, les deux particules étaient en contact sur l'image segmentée alors qu'elles étaient séparées sur l'image originale (figure 5.1). L'image labellisée obtenue après segmentation (annexe A) les affichait tout de même avec différents labels, preuve que l'algorithme les traitait bien comme deux particules différentes. Cependant, en binarisant l'image segmentée puis en la relabellisant, toutes les particules en contact étaient alors comptées comme une seule et même particule. En effectuant cette opération sur les images segmentées puis en soustrayant le nombre de particules détectées sur l'image relabellisée de celui de l'image segmentée, on obtenait le nombre de particules qui n'étaient pas en contact (tableau 5.1).

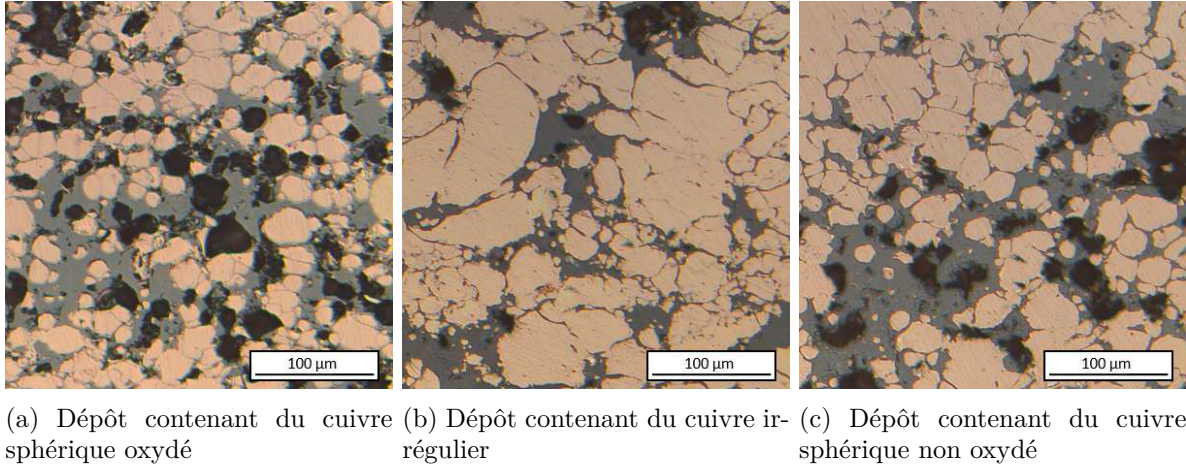


FIGURE 5.2

Bien que cette valeur fût élevée pour les différents dépôts (sauf celui contenant du bronze), le nombre de contacts n'était pas représentatif de la qualité des contacts. En effet, il suffisait que les particules soient trop proches (mais tout de même séparées par du PEEK) ou en contact par l'intermédiaire d'un seul pixel pour que l'algorithme les considère en contact. L'observation des microstructures montrait que, dans les cas du cuivre irrégulier et sphérique non oxydé, les interfaces interparticulaires étaient plus longues ou indiscernables, contrairement aux cas du cuivre oxydé et du bronze où les interfaces étaient plus localisées ou séparées par une plus large bande de PEEK (figure 5.2). Cette qualité de contact pouvait avoir une forte influence sur la conductivité du dépôt. En effet, pour conduire le courant, la phase métallique doit percoler, les contacts doivent donc présenter une résistance électrique minimale. La résistance à l'interface R_i dépend de la surface S et de la longueur du contact L entre les deux particules selon la relation $R_i = \frac{L}{\sigma S}$ avec σ la conductivité du matériau. Donc plus la surface de contact entre les particules est large, plus la résistance à l'interface est faible. Néanmoins, comme l'étude ne se basait que sur des observations en coupe donc en deux dimensions, les surfaces de contact n'ont pas pu être mesurées. Le nombre moyen de contacts, bien qu'avec des écarts-types acceptable, était tributaires de la faible résolution des images. En effet, la faible résolution des images comparée à l'épaisseur des zones de contact a trompé l'algorithme, qui considérait que la majorité des particules étaient en contact. Ces mesures étaient donc approximatives. En outre, plus les contacts étaient bons, moins l'interface était marquée : le gradient de couleur était donc plus faible et donc impossible à segmenter. Le nombre initial de particules s'en trouvait faussé. Ainsi on peut penser que le nombre moyen de particules en contact est supérieur dans la microstructure contenant du cuivre sphérique oxydé, mais c'est parce que dans les autres cas l'algorithme n'a pas détecté les interfaces. Ainsi certaines particules distinctes ont été segmentées comme une seule et même particule. Ce phénomène fausse le calcul du nombre total de particules. Une analyse plus fine de l'influence des contacts dans la microstructure aurait nécessité des images avec une meilleure résolution et de taille représentative. Cependant, cela aurait été coûteux en temps de traitement et en mémoire. Enfin, avec la présence d'interstices remplis de PEEK entre les particules, la probabilité que la phase métallique percole tendait à diminuer, ce qui était très néfaste pour les propriétés électriques du matériau.

En résumé, les dépôts présentaient une teneur métallique variable suivant les caractéristiques de la poudre métallique utilisée. Le nombre de contacts entre les particules semblait élevé (70%). Néanmoins, la mesure a été faussée par la qualité des images et la méthode de segmentation. Qualitativement, les contacts étaient moins bons sur les poudres sphériques oxydées. Enfin l'absence de contacts directs entre les particules empêchait la phase métallique de percoler donc de

conduire efficacement le courant électrique.

5.3 Modélisation de la microstructure

5.3.1 Introduction

Les observations et analyses présentées dans la partie précédente tendaient à montrer que la microstructure contenant des particules sphériques oxydées aurait eu la conductivité électrique la plus faible. En effet, leur fraction métallique était faible ($<70\%$), les particules étaient éloignées les unes des autres, la phase métallique ne percolait pas et les interstices entre les particules les plus proches étaient remplis de PEEK. Les autres microstructures présentaient des agglomérats de particules ou des particules plus grosses, et une teneur métallique plus élevée. Afin de reproduire numériquement la microstructure des dépôts, l'approche adoptée fut donc de modéliser d'abord le cas le moins favorable au passage du courant, pour ensuite le modifier pour atteindre les cas les plus favorables. Il aurait alors suffi d'augmenter le nombre et la taille des particules tout en diminuant les distances les séparant. On a donc fait l'hypothèse réductrice que les caractéristiques des poudres tendaient à faire varier seulement la teneur finale en métal et les distances entre les particules. Il a été supposé qu'à l'échelle des images, en dessous d'une certaine distance (propre à l'algorithme de segmentation et définie implicitement) les particules étaient en contact.

Les images utilisées pour cette étude étaient issues des observations en coupe d'un mélange contenant initialement 80% (vol.) de bronze et 20% (vol.) de PEEK. En effet, c'était ce mélange qui contenait à la fois le moins de métal après projection et les particules les plus dispersées, donc le moins d'agréats. De plus, la phase métallique de cette microstructure ne percolait pas.

5.3.2 Critères morphologiques

5.3.2.1 Introduction

La modélisation morphologique de la microstructure supposait de connaître des caractéristiques morphologiques propres à cette microstructure. Dans notre cas, la microstructure était considérée comme un ensemble aléatoire (partie 1.6). Il a donc été nécessaire de disposer de critères définissant cette microstructure, qui auraient été identiques quelle que soit l'image analysée. Ces critères ont, dans un premier temps, permis de calibrer les paramètres du modèle morphologique puis ont servi de référence pour valider le modèle au travers des microstructures simulées.

Trois critères morphologiques ont été choisis comme représentatifs de la phase métallique dans le cadre de l'étude de la conductivité globale du matériau. Tous les résultats présentés ensuite sont des moyennes calculées sur 13 images sélectionnées aléatoirement sur une tranche de dépôt. En fonction du critère analysé, l'image source était soit la version binaire soit la version avec les particules labellisées (figure 5.3 et annexe A).

5.3.2.2 Covariance

Le premier critère de définition de la microstructure était la covariance (partie 1.6.2). Elle représente la répartition spatiale de la phase métallique : la probabilité que deux points de l'image séparés d'un vecteur $\vec{r}$ soient tous les deux dans la phase métallique. Le premier point de la courbe est défini pour $||\vec{r}|| = 0$, il donne donc la fraction métallique dans l'image.

Ici la covariance a été calculée dans 3 directions des images binaires : verticale, horizontale et diagonale. Les résultats furent identiques, la distribution spatiale était donc isotrope (figure 5.4).

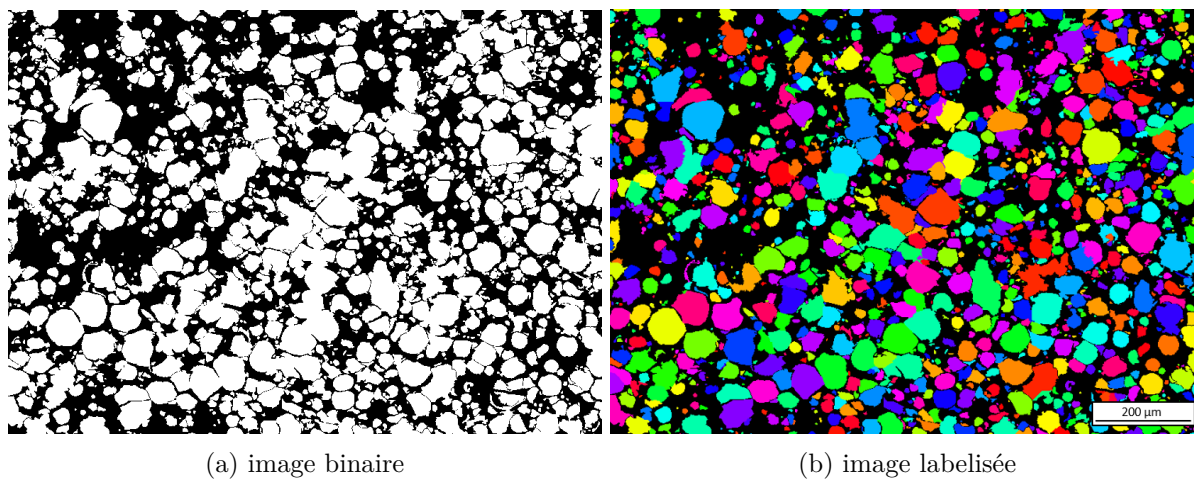


FIGURE 5.3 – Images segmentées d'un dépôt 80%/20% (vol.) de bronze et de PEEK

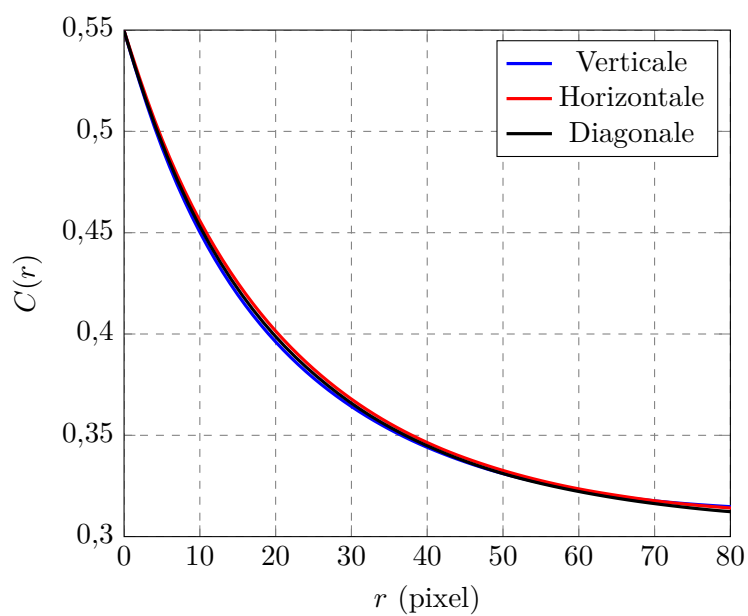


FIGURE 5.4 – Covariances moyennes des images segmentées

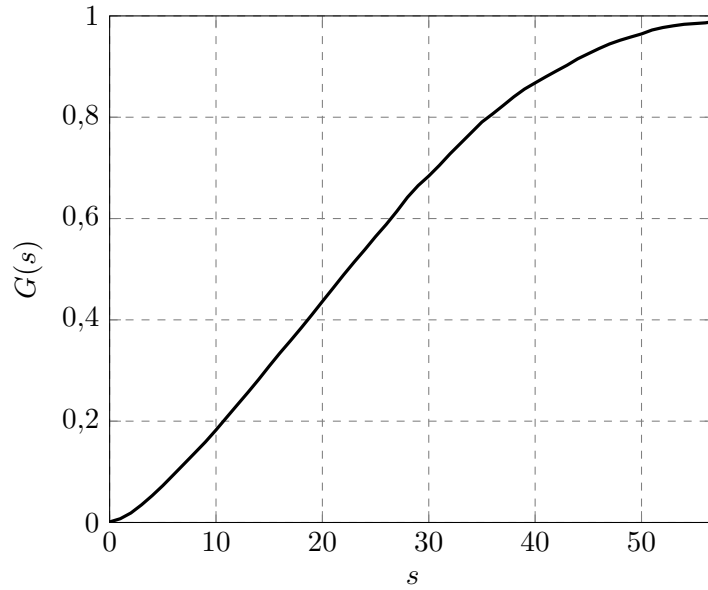


FIGURE 5.5 – Granulométrie moyenne cumulée des images segmentées

5.3.2.3 Granulométrie cumulée

Le deuxième critère était la granulométrie cumulée de la phase métallique. Elle résulte de l'érosion de la phase métallique par des éléments de taille s (partie 1.6.2). Ici, les éléments étaient des pixels. Comme l'algorithme de segmentation n'arrivait pas toujours à faire apparaître les interstices de PEEK entre les particules, la granulométrie était erronée (figure 5.5). La granulométrie a été obtenue sur les images binaires.

5.3.2.4 Distances interparticulaires

Le troisième critère était la distance interparticulaire, pour les particules séparées par moins de $10\text{ }\mu\text{m}$ (40 pixels). La méthode de mesure est détaillée en annexe A. Là encore, cette méthode était fortement dépendante de la capacité de l'algorithme de segmentation à faire apparaître les interstices de PEEK. De plus, elle n'était pas très précise puisque les distances de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$ n'étaient pas prises en compte. La répartition des distances a été modélisée avec une distribution exponentielle (figure 5.6). La fonction de densité de probabilité de cette distribution était :

$$p(x, k) = ke^{-xk} \quad (5.1)$$

avec $k = 4,89$.

La répartition des tailles d'interstice doit être manipulée avec précaution. Sur les images, la distance entre deux sphères dépendait principalement de l'endroit où avait été effectuée la coupe. Il fut donc difficile d'évaluer immédiatement l'influence de la distance minimale entre ces deux sphères dans cette répartition. C'est tout le problème d'étudier une microstructure en 3 dimensions à partir de données issues d'images en deux dimensions.

5.3.2.5 Autres critères

En plus de ces critères représentatifs de la microstructure, deux autres critères ont aussi été évalués. Ces deux autres critères étaient la fraction de métal dans l'image et le périmètre de la phase métallique. Là encore, en raison des interstices rebouchés par l'algorithme, ce critère était très faussé. La fraction de métal correspondait à $C(0)$ du covariogramme. Elle était donc déjà prise en compte dans la covariance mais restait un paramètre structurant de la conductivité

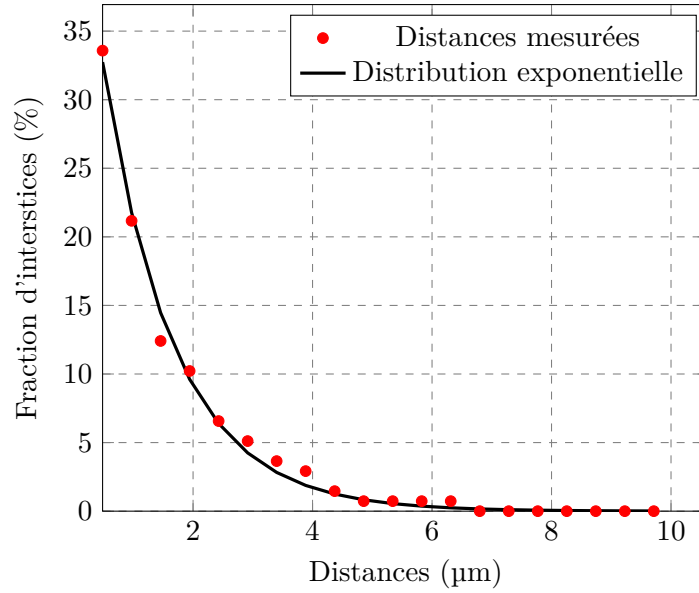


FIGURE 5.6 – Distribution moyenne des tailles d'interstices

de la microstructure. En observant l'échantillon en coupe dans deux directions : longitudinale et transversale (partie 3.5), les fractions métalliques étaient respectivement de 55% (écart-type de 6%) et 59% (écart-type de 5%). Sur les images traitées, le périmètre moyen de la phase métallique était de 5% (écart-type de 0,1%).

5.3.3 Modèle morphologique stochastique à deux échelles

5.3.3.1 Introduction

A partir des observations et des caractérisations morphologiques de la microstructure des dépôts, un modèle morphologique a été développé. Ce modèle avait pour but de simuler numériquement en 3 dimensions la microstructure. Ces simulations devaient ensuite permettre d'évaluer numériquement la conductivité électrique de la microstructure en regard de ces caractéristiques morphologiques. Le modèle devait donc reproduire fidèlement les caractéristiques morphologiques ayant une influence sur la conductivité électrique de la microstructure. Ces caractéristiques ont été regroupées dans les trois critères morphologiques présentés précédemment (partie 5.3.2). Ce modèle a été développé par Bruno Figliuzzi du Centre de Morphologie Mathématique sur la base de deux hypothèses. Ces hypothèses sont les suivantes :

- La phase métallique peut être assimilée à des agrégats de particules sphériques ancrées dans une matrice de PEEK.
- Un certain nombre de particules des agrégats sont séparées par des interstices remplis de PEEK.

La première hypothèse était un peu réductrice puisque les particules de poudre n'étaient pas toutes parfaitement sphériques. La seconde hypothèse était plus réaliste, mais elle impliquait un paramètre difficilement mesurable et maîtrisable : le nombre d'interstices séparant les particules dans les agrégats.

Afin de modéliser la microstructure à partir de ces deux hypothèses, le modèle comprenait deux échelles. La première échelle modélisait les agrégats de particules métalliques sphériques dans la matrice de PEEK. La deuxième échelle représentait les interstices séparant les particules dans les agrégats. La répartition des sphères dans la matrice, leur rayon et la répartition des interstices ont été considérés comme des paramètres aléatoires. Le modèle était donc stochastique.

La difficulté résidait dans le fait que toutes les informations sur la microstructure étaient obtenues à partir d'images, donc des supports en 2 dimensions. Cependant, ces informations devaient permettre de créer une microstructure en 3 dimensions.

5.3.3.2 Première échelle : agrégats de particules

La méthode utilisée pour modéliser les agrégats de particules consistait à utiliser un processus de points de Poisson d'intensité θ (partie 1.6.3) dans un volume défini puis à implanter une sphère sur chacun de ces points. La première échelle était donc modélisée par un modèle booléen (partie 1.6.3). Le rayon des sphères suivait une distribution prédéfinie. Les sphères pouvaient se superposer, formant ainsi les agrégats.

La première échelle emploie donc un modèle booléen de sphères d'intensité θ . Les points de l'espace (voxels) appartenant aux sphères avaient la valeur 1 et les points appartenant à la matrice avaient la valeur 0. Le rayon des sphères suivait une distribution statistique. Pour simuler la microstructure, il était nécessaire de déterminer θ et les paramètres de la distribution statistique. Pour simplifier le travail de détermination de ces paramètres, ils ont été liés entre eux avec des données extraites des images expérimentales. Le paramètre θ correspondait à celui du modèle en 3 dimensions alors que les images analysées étaient en 2 dimensions. Cependant, l'intensité d'un processus de points de Poisson en 3 dimensions n'est pas identique à celle d'un processus en 2 dimensions. Les formules stéréologiques [Chi13,Sch08] permettaient de faire le lien entre le paramètre θ d'un modèle booléen en 3 dimensions et un modèle en 2 dimensions :

$$\theta_3 V_v = \theta_2 \bar{A} \quad (5.2)$$

et

$$\theta_3 S_v = \frac{4}{\pi} \theta_2 \bar{L} \quad (5.3)$$

avec $\bar{A}$ l'aire moyenne des sphères en coupe and $\bar{L}$ leur périmètre. Le rayon de ces sphères suivait ici une distribution de type loi Gamma. La densité de probabilité de la loi Gamma est :

$$p(r, \lambda, a) = \frac{r^{a-1}}{\Gamma(a)\lambda^a} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \quad (5.4)$$

avec Γ la fonction Gamma. Le diamètre moyen des sphères était $a\lambda$ et sa variance $a\lambda^2$. En intégrant la fonction de densité de probabilité de la loi Gamma, on peut montrer que la surface moyenne d'une sphère pour cette distribution est de :

$$S_v = \int_0^{+\infty} \frac{4\pi r^{a+1}}{\Gamma(a)\lambda^a} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr = 4\pi\lambda^2 a(a+1) \quad (5.5)$$

et en 3 dimensions, le volume moyen est de :

$$V_v = \int_0^{+\infty} \frac{4\pi r^{a+2}}{3\Gamma(a)\lambda^a} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr = \frac{4\pi}{3} \pi\lambda^3 a(a+1)(a+2) \quad (5.6)$$

Il s'agissait alors de relier les paramètres du modèle en 3 dimensions aux données mesurées sur les images. Pour cela, on a fait appel aux formules de Miles [Mil72,Chi13,Sch08]

$$\mathcal{A}_A = 1 - e^{(-\theta_2 \bar{A})} \quad (5.7)$$

et

$$\mathcal{L}_A = \theta_2 \bar{L}(1 - \mathcal{A}_A) \quad (5.8)$$

avec A_a la fraction surfacique moyenne de métal sur les images, et L_A le périmètre moyen de la phase métallique divisé par la surface totale des images. Ces deux données étaient accessibles sur les images mais la seconde était considérée comme très erronée. En combinant les formules stéréologiques et les formules de Miles, on obtient :

$$\mathcal{A}_A = 1 - \exp(-\theta V_v) \quad (5.9)$$

et

$$\mathcal{L}_A = \theta \frac{\pi}{4} S_V \exp(-\theta V_v) \quad (5.10)$$

ce qui permettait de lier les trois paramètres du modèle θ , a et λ entre eux

$$\theta = -\frac{3}{4\pi\lambda^3 a(a+1)(a+2)} \ln(1 - \mathcal{A}_A) \quad (5.11)$$

et

$$\lambda = -\frac{3\pi}{4(a+2)\mathcal{L}_A} (1 - \mathcal{A}_A) \ln(1 - \mathcal{A}_A) \quad (5.12)$$

Comme la mesure du périmètre $\mathcal{L}_A$ était trop influencée par la méthode de segmentation, seule la première expression équation 5.11 a été utilisée. Il ne restait qu'à donner une valeur de λ et a pour calculer θ . Cette relation a permis de grandement simplifier la calibration des paramètres du modèle.

5.3.3.3 Deuxième échelle : interstices de PEEK

La deuxième échelle modélisait les interstices séparant les particules au sein des agrégats. L'implantation des interstices était modélisée par un pavage aléatoire de l'espace (tessellation en anglais) de Johnson-Mehl modifié. Le pavage de Johnson-Mehl est une version séquentielle du pavage de Voronoï (figure 5.7 et partie 1.6.2). Le pavage de Voronoï représente des zones d'influences autour de points. Les points de l'espace plus près d'un point i (en noire sur la figure 5.7) que d'un point j appartiennent à la même cellule (zone en couleur).

Pour un volume Ω de $\mathbb{R}^3$, un pavage de Voronoï est un pavage construit à partir d'un processus de points de Poisson $\mathcal{P}$ dont les points sont notés x_n (les germes). Chaque point y de Ω est associé à une classe C_i contenant tous les points y de Ω plus près de x_i que de x_j . Les classes C_i , ($i = 1, \dots, n$) sont définies par

$$C_i = \left\{ y \in \mathbb{R}^3, \forall j \neq i, \|x_i - y\| \leq \|x_j - y\| \right\} \quad (5.13)$$

Le seul paramètre du pavage est l'intensité du processus de points de Poisson.

Le pavage de Johnson-Mehl [Joh39,Møl89,Møl92,Møl94] reprend le même principe mais en faisant intervenir un temps de germination. Il fait apparaître les classes (les cellules de l'espace) de façon séquentielle, puis les fait grossir isotropiquement à la même vitesse de croissance. Le pavage est encore construit à partir du processus de point de Poisson mais les points x_i , ($i = 1, \dots, n$) sont implantés séquentiellement à des temps allant de $t_i, i = 1, \dots, n$. Les classes correspondantes C_i , ($i = 1, \dots, n$) sont définies par l'inéquation

$$C_i = \left\{ y \in \mathbb{R}^3, \forall j \neq i, t_i + \frac{\|x_i - y\|}{v} \leq t_j + \frac{\|x_j - y\|}{v} \right\} \quad (5.14)$$

avec v la vitesse de croissance, ici fixée à 1.

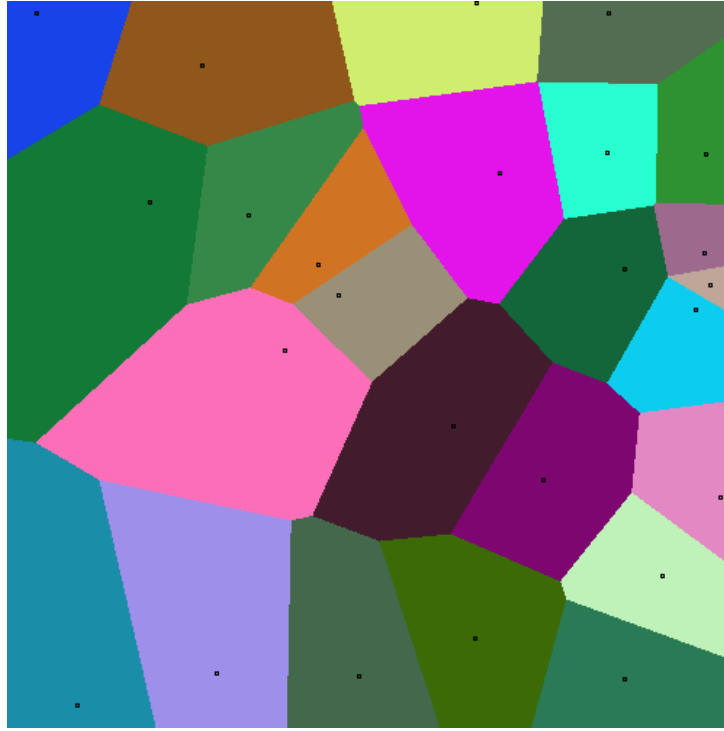


FIGURE 5.7 – Exemple de pavage de Voronoï

Ainsi dans chaque agrégats (groupe de sphères en contact), le pavage de Johnson-Mehl est venu redéfinir les points de l'espace appartenant à chaque sphère. Il crée ainsi un certain nombre de cellules dans chaque agrégat, chaque cellule correspondant à une ou plusieurs sphères. En ajoutant un paramètre ζ_n représentant l'épaisseur de la frontière entre deux cellules et calculé aléatoirement d'après une loi exponentielle, les classes ont été redéfinies tel que pour un agrégat $\mathcal{A}$

$$C_i = \left\{ y \in \mathcal{A}, \forall j \neq i, t_i + \frac{\|x_i - y\|}{v} + \zeta_i \leq t_j + \frac{\|x_j - y\|}{v} \right\} \quad (5.15)$$

Ainsi une partie des points de $\mathcal{A}$ n'appartenaient à aucune classe (à aucune cellule) donc à aucune sphère : ils constituaient les interstices. Leur valeur était alors fixée à 0 pour représenter le PEEK. Ces point étaient situés aux frontières entre les cellules. La figure 5.8 est un exemple pour deux germes x_i et x_j , donc deux cellules. Celles-ci grossissent jusqu'à entrer en contact. La frontière (arc de cercle bleu) entre les deux possède une épaisseur définie par ζ_i (distance entre l'arc plein et l'arc en pointillés) : elle constitue l'interstice entre les deux cellules. Dans l'équation 5.15, la distance $\|\dots\|$ désigne la distance géodésique.

Cependant, toutes les particules n'étaient pas séparées par des interstices remplis de PEEK (partie 5.2). Afin de ne pas séparer toutes les particules, certaines ne contenaient pas de germes associés au pavage. Ainsi, certaines cellules englobaient plusieurs sphères. La méthode de sélection des germes était la suivante :

- la fonction distance était appliquée à chaque agrégat (partie 1.6.2)
- un germe était placé au barycentre des polygones obtenus après avoir appliqué la fonction h-maxima à la fonction distance

Ainsi, en fonction de la valeur du maximum fixé, certaines sphères d'un agrégat n'avaient pas de germe.

Il s'agissait ensuite, de s'assurer que les plus grosses sphères étaient associées à des cellules de tailles équivalentes. En effet, en fonction de l'ordre de germination, à la fin du processus, toutes

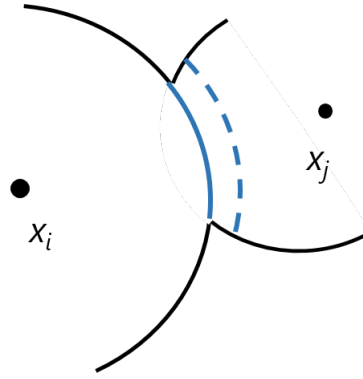


FIGURE 5.8 – Schéma de principe du pavage de Johnson-Mehl modifié pour deux points

les cellules n’avaient pas la même taille. Cependant, il était nécessaire que les cellules aient une taille équivalente à la taille de la sphère à laquelle elles étaient associées. Il fut donc nécessaire de maîtriser l’ordre de germination associé à chaque germe. Pour chaque germe n , la valeur de la fonction distance associée à ce germe était d_n et son temps de germination a été calculé avec la relation

$$t_n = \max_m d_m - d_n \quad (5.16)$$

Ainsi, les germes avec la valeur de la fonction distance la plus élevée étaient au centre des plus grosses particules, ils germaient donc en premier.

Ce modèle à deux échelles a été mise en oeuvre dans un algorithme de simulation en langage Python permettant ainsi de simuler des microstructures en 3 dimensions. Les paramètres des deux échelles du modèle ont ensuite été optimisés pour reproduire au mieux les caractéristiques morphologiques des microstructures expérimentales.

5.4 Simulation en trois dimensions de la microstructure

5.4.1 Introduction

La simulation du modèle présenté précédemment (partie 5.3.3) nécessitait de posséder les méthodes et les moyens numériques aptes à générer des microstructures en 3 dimensions selon les règles dictées par le modèle. Deux aspects étaient primordiaux dans la simulation en 3 dimensions des microstructures : le temps de calcul et la fidélité de la simulation par rapport aux images expérimentales. En fonction du langage de programmation, des outils numériques disponibles, de la structure des algorithmes et des machines utilisées, les temps nécessaires à la simulation allaient de la minute à plusieurs jours. Dans un premier temps, le modèle a été mis en oeuvre numériquement. Puis dans un deuxième temps, les paramètres du modèle ont été calibrés numériquement. Enfin, des microstructures ont été simulées en 3 dimensions et leur caractéristiques morphologiques comparées à celles des images segmentées (partie 5.3.2).

5.4.2 Mise en oeuvre numérique

Cette partie présente rapidement les méthodes numériques de simulation des deux échelles du modèle. L’implémentation a été réalisée en langage Python par Bruno Figliuzzi au Centre de Morphologie Mathématique de MINES ParisTech.

Les méthodes présentées ici ont fait l’objet d’un gros travail de développement de la part de Bruno Figliuzzi. En effet, il fallait environ 3 jours aux premières versions de l’algorithme pour

généraliser des microstructures de $500 \times 500 \times 500$ voxels. La méthode présentée ici a permis de généraliser ces microstructures en approximativement 15 minutes sur un ordinateur personnel.

5.4.2.1 Première échelle : Modèle booléen

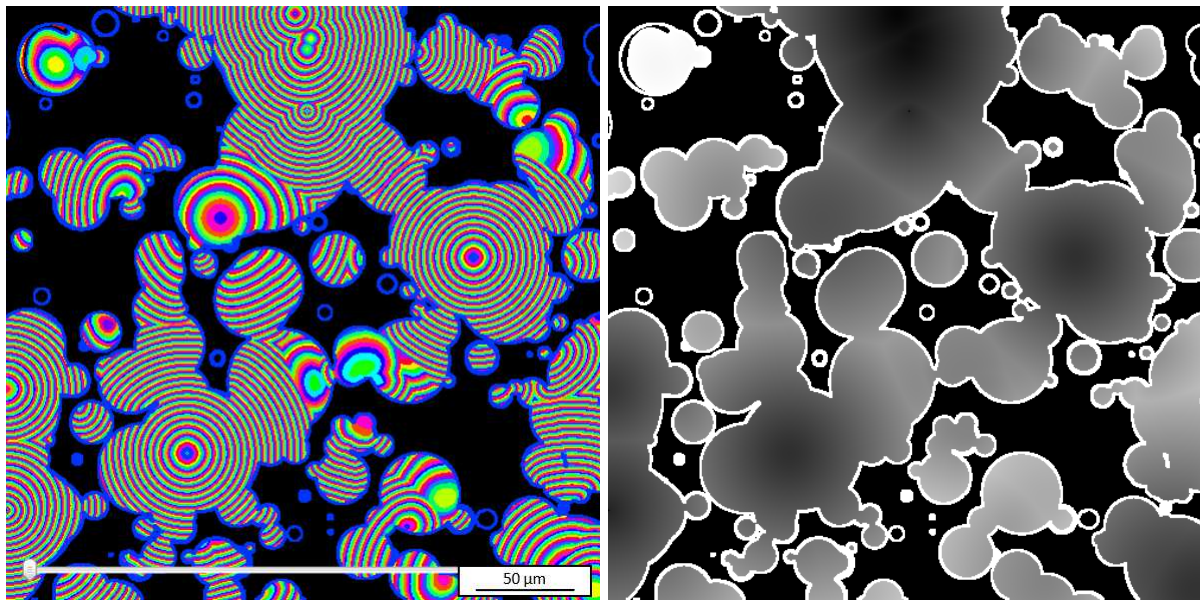
Le modèle booléen a été simulé à l'aide de la bibliothèque de simulation 3D vectorielle `vtkSim` développée par Matthieu Faessel sur la base de `Vtk` (The Visualisation ToolKit) [Fae16,Fae11]. L'algorithme vient générer un certain nombre de points de Poisson (dépendant de l'intensité θ du processus) dans un espace de taille donnée. Un grain primaire, ici une sphère de rayon r est ensuite implantée sur chaque point. La taille du rayon r suit une distribution Gamma de paramètres λ et a .

Le temps nécessaire à la simulation du schéma booléen est court mais le temps nécessaire à la construction du volume évolue en $O(N^2)$ où N est le nombre de voxels du volume. Pour chaque voxel, on calcule en effet la distance à chacun de points du processus de Poisson. Le nombre de points de Poisson est lui-même proportionnel à la taille N du volume. Pour des microstructures en trois dimensions il peut rapidement devenir grand. Pour maintenir des temps de calcul bas, le volume de la microstructure est subdivisé en petit sous-volumes ($100 \times 100 \times 100$ par exemple) construits les uns après les autres, puis rassemblés pour former l'image finale. Dans chaque sous-volume l'algorithme vient vérifier quels voxels appartiennent aux sphères (même si la sphère n'est pas entièrement comprise dans le sous-volume).

5.4.2.2 Deuxième échelle : pavage de Johnson-Mehl

La complexité de la mise en oeuvre du modèle de Johnson-Mehl résidait dans la détermination des positions des frontières des cellules du pavage (les interstices)(partie 5.3.3.3). Les frontières ne sont pas des plans comme dans le pavage de Voronoï mais des surfaces convexes. La méthode la plus simple consiste à propager des fronts depuis chaque germe et interroger les voxels voisins pour déterminer quand arrêter la propagation, conformément à l'équation 5.15. Là encore, pour des volumes de grandes dimensions, la propagation peut être très longue. La méthode employée pour accélérer la détermination de la position des frontières est la méthode dite « Fast Marching » [Set96]. Cette méthode permet de propager une surface convexe dans l'espace et de calculer le temps à partir duquel elle atteint n'importe quel point x de l'espace. Dans le cas présent, des surfaces sphériques étaient propagées depuis les germes du pavage. Cependant, la vitesse initiale de propagation (proche des germes) a été adaptée à chaque germe pour prendre en compte la taille des particules associées (partie 5.3.3.3). Ainsi, les fronts se propageant depuis des germes situés au milieu de gros agrégats peuvent atteindre les emplacements supposés des interfaces, alors que les autres fronts sont ralentis. La propagation des fronts dans les agrégats a été réalisée avec la bibliothèque Python `scikit-fmm`. On obtient ainsi une cartographie des temps de propagation des fronts depuis chaque germe (figure 5.9a où chaque couronne de couleur représente un temps de propagation pour un front). Il est possible d'appliquer un partage des eaux [Beu79] (annexe A) sur la cartographie en niveaux de gris (figure 5.9b) pour extraire les endroits où les fronts de propagation se rejoignent. Ces frontières sont ensuite lissées puis dilatées suivant une épaisseur tirée sur la distribution exponentielle (partie 5.3.3.3).

Une version optimisée du modèle permet d'obtenir des microstructures visuellement plus fidèles aux images expérimentales. Cette mise en oeuvre ne retient que 50% des interstices implantés, les autres étant supprimés. Au vu des résultats supérieurs de cette modélisation (figure 5.10 et figure 5.11) elle servira de fondement à tout travaux et développements ultérieurs de ce modèle.



(a) Cartographie

(b) Niveau de gris

FIGURE 5.9 – Vue en coupe des temps de propagation des fronts depuis chaque germes sur une microstructure $500 \times 500 \times 500$ voxels

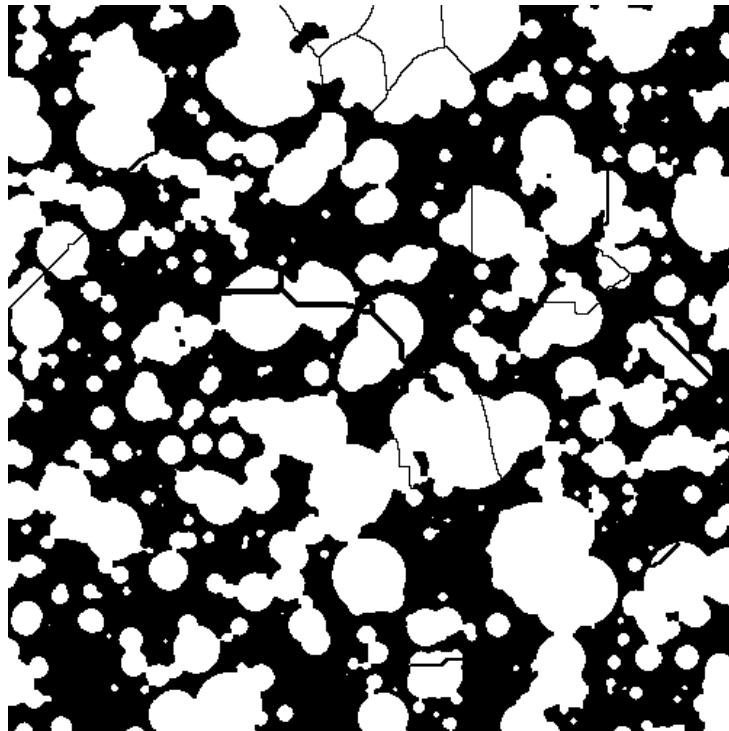


FIGURE 5.10 – Coupe 500×500 pixels d'une microstructure générée avec la version optimisée et une résolution de $0,484 \mu\text{m}$

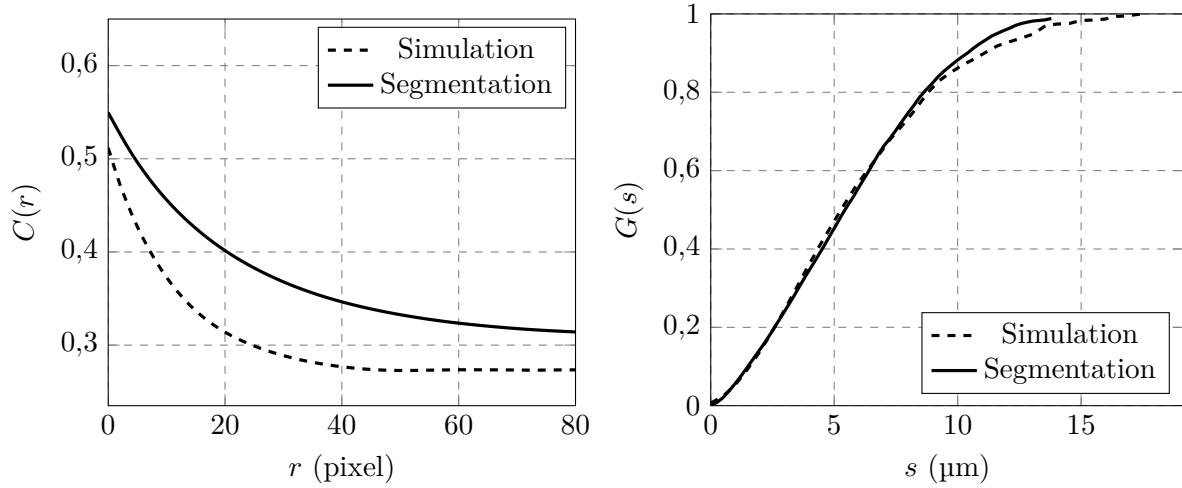


FIGURE 5.11 – Covariances et granulométries de la figure 5.10

5.4.2.3 Temps de calcul

La simulation du modèle booléen avec la méthode optimisée limitait le temps de calcul processeur à 400 secondes (134 secondes en temps réel) sur un ordinateur personnel (Ubuntu 6.14, Intel Core i7 2.20 GHz, 6 Go RAM). La génération des interstices (deuxième échelle) requérait un temps processeur de 690 secondes soit environ 710 secondes en temps réel sur la même machine. Cette méthode est, cependant, très gourmande en mémoire vive (>6 GB). L'utilisation d'un cluster est donc recommandée pour des microstructures plus grandes que $500 \times 500 \times 500$ voxels.

5.4.3 Comparaison des critères morphologiques des microstructures expérimentales et simulées

5.4.3.1 Optimisation des paramètres du modèle

La modélisation de la microstructure supposait avoir identifié les paramètres du modèle permettant d'obtenir des caractéristiques morphologiques identiques à celles obtenues sur les images. En somme, des microstructures devaient être simulées en 3 dimensions avec une épaisseur mince, puis les 3 critères morphologiques être extraits de coupes de ces simulations. Ils étaient ensuite comparés aux données extraites des images expérimentales. Cette calibration a été effectuée sur de petites images (500×500 pixels) afin de la rendre rapide. Cependant, cette calibration devait ensuite être vérifiée sur des microstructures de plus grande taille.

La première étape de la calibration consistait à obtenir des valeurs de θ , a et λ , les paramètres de la première échelle du modèle (partie 5.3.3.2). L'optimisation de ces paramètres avait été simplifiée par l'obtention de la relation 5.11. La procédure consistait à supposer une valeur de a et λ , calculer θ et générer des sphères booléennes en 3 dimensions (avec une épaisseur réduite), en observer une tranche (figure 5.12) et en extraire la covariance et la granulométrie (figure 5.13).

Les paramètres a et λ étaient ensuite optimisés à l'aide d'un algorithme de Nelder-Mead faisant appel à la méthode du simplexe [Nel65]. L'algorithme tentait de minimiser la distance des moindres carrés entre les courbes de covariance et de granulométrie expérimentales et simulées. La calibration nécessitait environ 40 itérations pour converger vers une solution acceptable. La procédure employait des poids pour maximiser la corrélation de la covariance puisque la granulométrie était sensible à la présence ou non d'interstices. En effet, la segmentation de ceux-ci

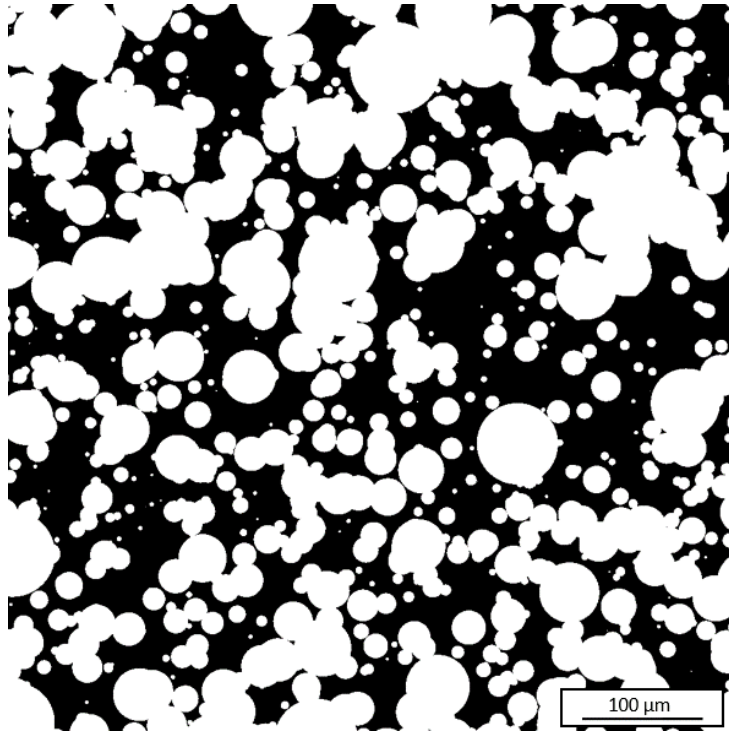


FIGURE 5.12 – Coupe 1000×1000 pixels du modèle booléen (première échelle) après optimisation

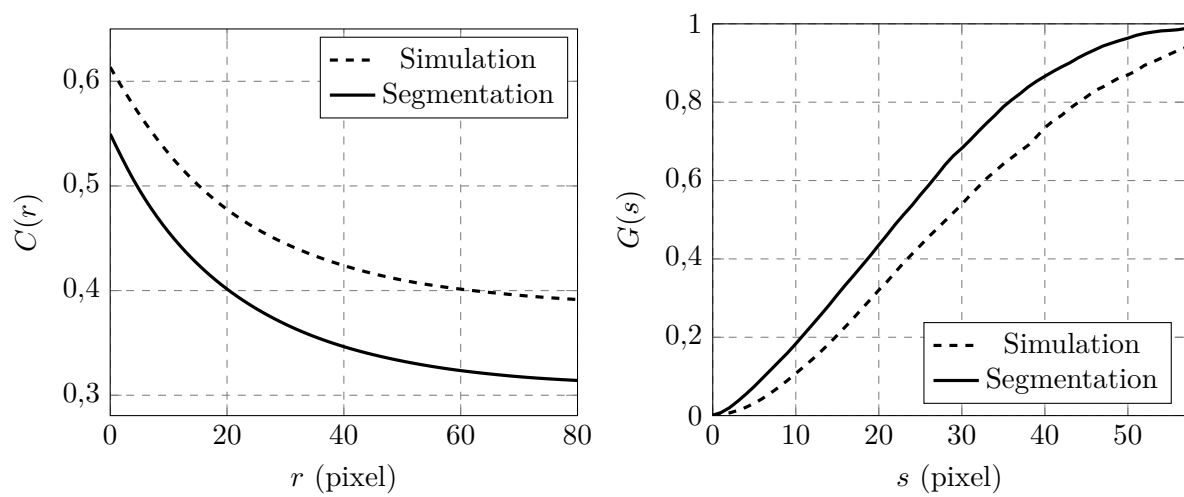


FIGURE 5.13 – Covariances et granulométries de la figure 5.12 après optimisation

Tableau 5.2 – Paramètres du modèle après calibration

Aa	θ	λ	a	k	h
63%	$4,8 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-3}$	$2,3 \mu\text{m}$	0,8	$1,2 \mu\text{m}$	$7,26 \mu\text{m}$

n'était pas toujours optimale.

Dans la deuxième étape, les paramètres de la deuxième échelles du modèle ont été calibrés (partie 5.3.3.3). La modélisation des interstices requérait une loi exponentielle pour la distribution des épaisseurs d'interstices : le paramètre ζ_i du pavage de Johnson-Mehl modifié. La loi utilisée modélisait la distribution mesurée des tailles d'interstices (équation 5.1). Enfin, le dernier paramètre était le seuil (h) de la fonction h-maxima utilisé pour placer les germes du pavage de Johnson-Mehl modifié. Tous les paramètres calibrés sont présentés dans le tableau 5.2.

La génération des interstices entraînait une baisse de la fraction surfacique de cuivre dans les images. Celle-ci a donc dû être surestimée lors de la simulation du modèle booléen pour compenser les pertes lors de l'implantation des interstices. Si la valeur Aa issue des images expérimentales était de 55%, la calibration a prouvé qu'il fallait utiliser une valeur de 63%.

5.4.3.2 Caractéristiques morphologiques des microstructures simulées

Deux tailles de microstructures ont été simulées : $500 \times 500 \times 500$ voxels et $1000 \times 1000 \times 1000$ voxels. La résolution des microstructures était identique à celle des images expérimentales. Les images expérimentales étant grandes (2560×1920 pixels), il était nécessaire de disposer de microstructures de taille équivalente pour pouvoir comparer leurs caractéristiques morphologiques. La phase d'optimisation et les paramètres identifiés pour les deux échelles du modèle (tableau 5.2) ont permis de générer des microstructures jugées assez fidèles par rapport aux microstructures expérimentales (figure 5.15). La fidélité du modèle a été évaluée en comparant les covariances, granulométries et répartitions des interstices des microstructures simulées et expérimentales. Ces mesures ont toutes été réalisées sur des coupes 2D des microstructures simulées et comparées avec les données issues des images expérimentales. Les méthodes d'extraction de ces données étaient identiques à celles appliquées aux images expérimentales (partie 5.3.2).

La covariance moyenne de la microstructure simulée était très proche de celle issue des images (figure 5.16). La répartition spatiale et la fraction surfacique de la phase métallique étaient donc correctement modélisées. La granulométrie était un peu surestimée (figure 5.16), Cependant, l'ajustement des paramètres a été difficile à réaliser car la granulométrie était très sensible à la présence des interstices. De plus, les difficultés rencontrées dans la segmentation rendaient la granulométrie extraite des images expérimentales approximative. Enfin, la répartition des interstices était aussi proche de celle observée sur les images expérimentales (figure 5.17). Pour les interstices les plus petits, elle était sous-estimée, mais cette valeur était très sensible à la taille de l'image. L'utilisation d'images de tailles identiques aux observation microscopiques aurait été peut-être une méthode plus précise. Enfin, les microstructures générées ne percolaient pas. Au regard de ces 3 critères et des images extraites des microstructures simulées, le modèle a été jugé propre à représenter la microstructure des dépôts cold spray composites métal-polymère étudiés. La figure 5.14 donne un aperçu de la microstructure du métal générée en 3 dimensions sans la matrice de PEEK (a) et avec la matrice de PEEK en blanc, (b).

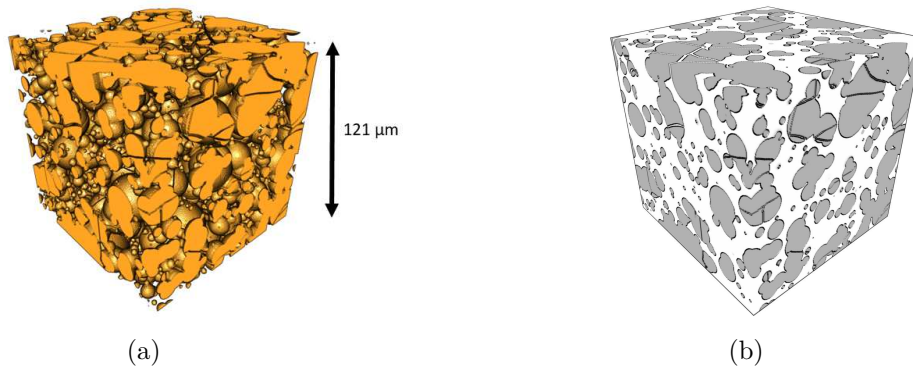


FIGURE 5.14 – Microstructure simulée en 3 dimensions $500 \times 500 \times 500$ voxels : (a) Particules, (b) Particules dans la matrice

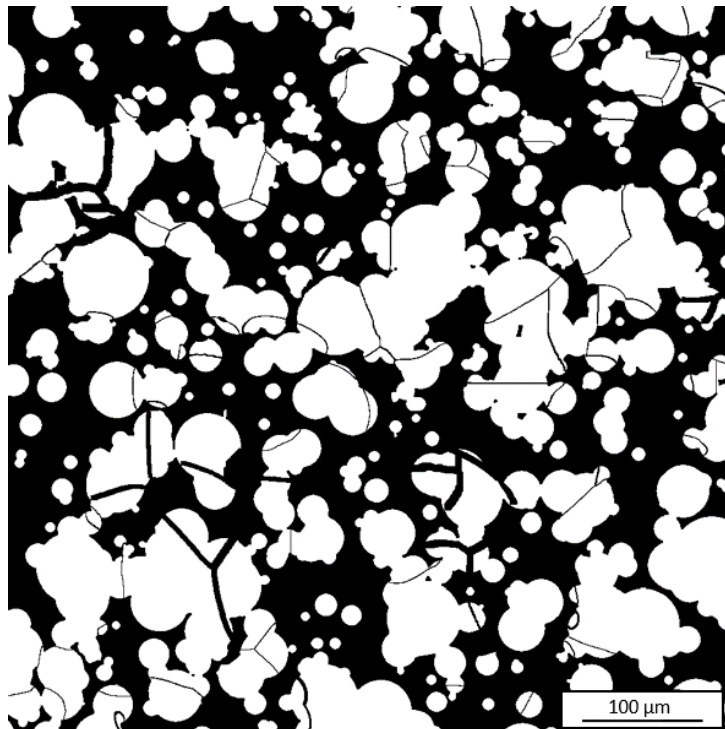


FIGURE 5.15 – Coupe 1000×1000 pixels d'une microstructure simulée

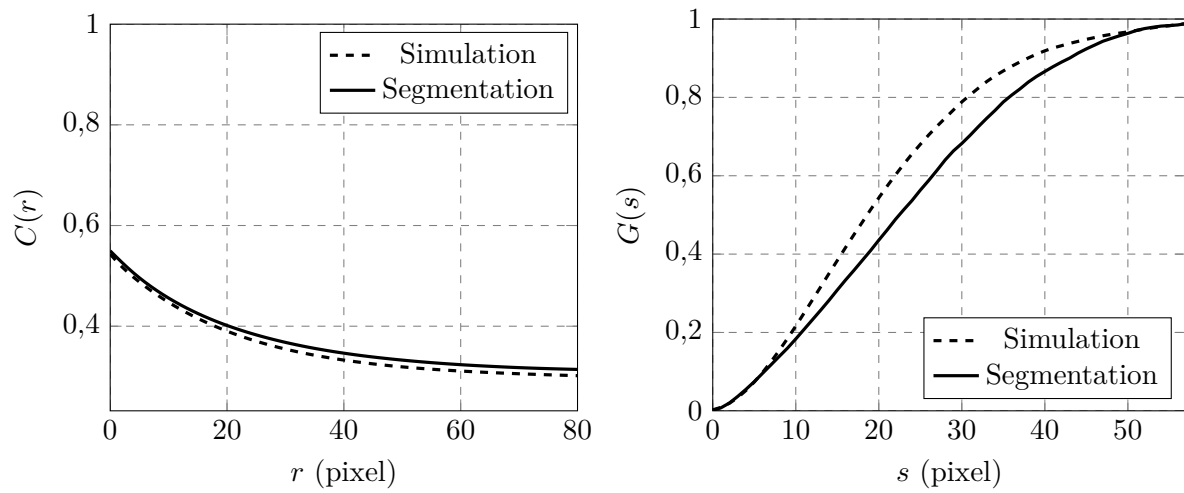


FIGURE 5.16 – Covariance et granulométrie moyennes d’une microstructure $1000 \times 1000 \times 1000$ voxels simulée et des images expérimentales

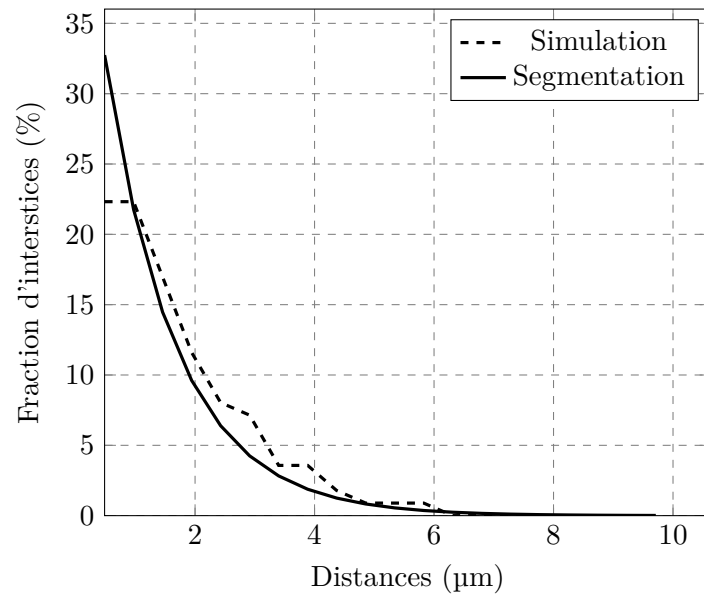


FIGURE 5.17 – Distributions moyennes des tailles d’interstices moyennes d’une microstructure $1000 \times 1000 \times 1000$ voxels simulée et sur images expérimentales

5.4.4 Conclusion sur le modèle morphologique

Le modèle développé spécialement pour cette étude a permis de simuler des microstructures jugées fidèles par rapport aux images expérimentales. Les paramètres du modèle peuvent encore être ajustés plus précisément pour correspondre au mieux aux caractéristiques morphologiques des images expérimentales. La méthode de segmentation utilisée pour extraire ces caractéristiques pourrait être améliorée, ainsi que la qualité des images. De même, des critères morphologiques plus élaborés pourraient être retenus pour caractériser ces images. La plus grande difficulté de ce travail de modélisation reposait sur le fait que l'on a cherché à simuler des microstructures en 3 dimensions en ne connaissant que les caractéristiques en 2 dimensions de leur pendants expérimentaux. En tenant compte de cette difficulté, les résultats obtenus sont donc extrêmement satisfaisants. Le modèle pourrait d'ailleurs être validé en ayant accès à des moyens de reconstruction numérique en 3 dimensions de la microstructure des dépôts tel que la tomographie.

Enfin, le gros travail d'optimisation des méthodes de simulation a rendu possible la génération rapide de microstructures de grande taille. Cet aspect a été primordial dans l'étude numérique des propriétés de ce matériau hétérogène, où le volume traité se doit d'être représentatif. Le modèle a donc permis de générer des microstructures représentatives qui pourraient servir de support pour la détermination numérique des propriétés de ces matériaux. Les méthodes d'homogénéisation par transformée de Fourier rapide [Mou98] seraient indiquées pour traiter un tel problème. Ces méthodes sont adaptées au traitement de microstructures complexes et permettent d'obtenir des champs de propriétés. Les codes de calculs peuvent prendre en entrée des images, segmentées directement à partir des observations expérimentales en 2 ou 3 dimensions. Cela permet donc d'étudier le comportement local et global de matériaux hétérogènes complexes. Ces méthodes ne nécessitent pas l'ajout d'un maillage, contrairement aux éléments finis, le maillage correspondant en réalité aux pixels (ou voxels) de l'image.

5.5 Mesures expérimentales de la conductivité électrique des dépôts

5.5.1 Introduction

Bien que morphologiquement considérées comme représentatives, les microstructures simulées étaient d'un volume bien inférieur à celui des dépôts. Il était donc difficile de prendre en compte d'éventuels effets d'épaisseur ou de rugosité de la surface. Afin d'étudier l'influence de ces paramètres structurels mais aussi celle des caractéristiques des poudres, la conductivité macroscopique des dépôts a été calculée à partir de mesures expérimentales. Pour ce faire, la méthode de Van der Pauw a été appliquée à des mesures de résistance 4 points de surface (partie 1.6.4). Les valeurs mesurées étaient macroscopiques mais permettaient de mettre en lumière l'influence des différentes microstructures obtenues sur la conductivité macroscopique du dépôt en fonction de la poudre métallique utilisée.

Le matériel utilisé pour la réalisation des mesures de résistance 4 points de surface est décrit dans la partie 2.5. Les échantillons utilisés étaient des dépôts de mélanges contenant initialement 80% (vol.) cuivre et 20% (vol.) de PEEK projetés avec les paramètres optimaux présentés dans la partie 3.4. Les mélanges contenaient les trois types de poudres de cuivre : sphérique oxydée, sphérique non oxydée et irrégulière. Une attention particulière a été portée à la réalisation d'échantillons fins mais homogènes en surface.

Les premières mesures destinées à prendre en main la méthode ont mis en lumière un problème majeur : les fibres de carbone des substrats composites étaient électriquement très conducteurs. Bien que cette caractéristique fût connue, il s'est avéré que le courant traversait le dépôt, se propageait dans les fibres et ressortait en retraversant le dépôt. Aussi nous mesurons la conductivité du couple dépôt-substrat. Sur ces mesures, les fibres étaient plus conductrices que les dépôts.

Des échantillons particuliers ont été réalisés pour contourner l'influence des fibres dans la mesures, puis leur conductivité a été mesurée. L'influence des diverses caractéristiques de chaque dépôt sur la conductivité a été analysée.

5.5.2 Analyse préliminaire de la conductivité électrique

En amont des mesures, une brève étude théorique de la conductivité de matériaux biphasés a été réalisée. Le modèle auto-cohérent de Bruggeman permettait d'estimer un seuil de percolation à partir duquel la conductivité électrique d'un milieu biphasé devait croître rapidement (partie 1.6.4). Le comportement électrique des dépôts composites a donc été estimé grossièrement avec ce modèle et encadré par les bornes supérieure et inférieure de Hashin et Shtrikman (partie 1.6.4).

Bien qu'il ait été montré que le seuil de percolation prévu par le modèle était généralement faux, le modèle auto-cohérent ainsi que la borne supérieure de Hashin et Shtrikman prédisait une conductivité élevée au-delà de 50% volumique de cuivre dans le mélange (figure 5.18). Cependant, la borne inférieure donnait une conductivité nulle en dessous de 90% (vol.) de cuivre. Cet énorme écart s'expliquait par le fait que les propriétés électriques du PEEK et du cuivre étaient antagonistes : l'un était parfaitement isolant et l'autre très bon conducteur. Or ces modèles n'étaient pas adaptés pour prédire le comportement homogène d'un matériau formé de phases avec des contrastes de propriétés presque infinis. Ces prédictions ont été vérifiées avec des mesures de résistances des échantillons.

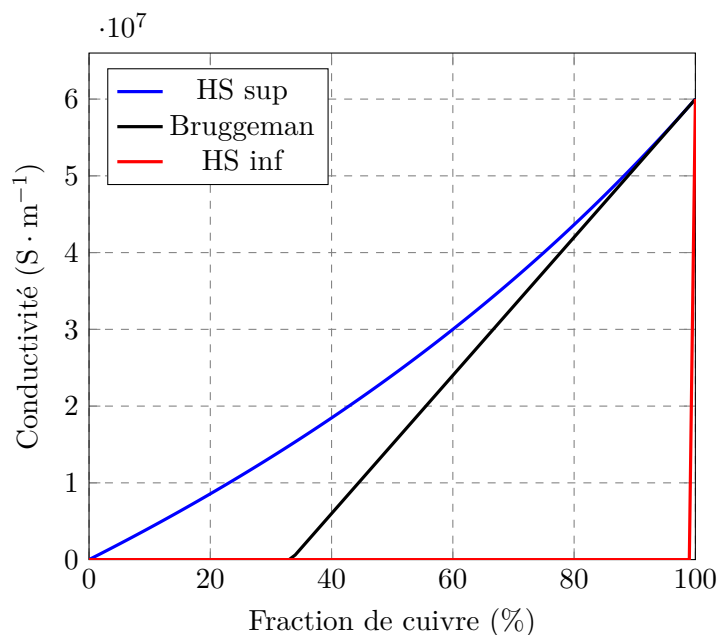


FIGURE 5.18 – Conductivité théorique des mélanges

Tableau 5.3 – Comportement électrique des dépôts composites

Teneur en cuivre	Poudre de cuivre	Dépôt conducteur
80% (vol.) de cuivre	Sphérique oxydée	✗
	Sphérique non oxydée	✓
	Irrégulière	✓

La résistance électrique des échantillons élaborés avec les mélanges et les paramètres optimaux a donc été dans un premier temps mesurée grossièrement afin de vérifier les prédictions des modèles théoriques. Les mesures ont été effectuées avec un ohmmètre portatif et deux pointes. Ces mesures étaient grossières du fait du manque de précision de l'appareil mais elles ont permis d'identifier quels dépôts étaient ou n'étaient pas conducteurs. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.3.

Les résistances mesurées étaient faibles ($< 0,1 \Omega$), sauf dans le cas des dépôts contenant du cuivre sphérique oxydé où le courant ne passait pas, quelles que soit l'épaisseur de l'échantillon et la distance entre les pointes. Ces dépôts n'étaient donc pas conducteurs, ils n'ont pas fait l'objet d'analyses plus poussées contrairement aux autres dépôts. Le comportement électrique des mélanges semblait donc dépendre particulièrement de la microstructure des dépôts en plus de leur teneur métallique.

5.5.3 Élaboration d'échantillons représentatifs

Après avoir vu que les dépôts contenant du cuivre sphérique oxydé n'étaient pas conducteurs, ils ont été écartés de la suite de l'étude. Elle s'est concentrée sur la mesure de la conductivité des dépôts contenant du cuivre non oxydé et du cuivre irrégulier.

Afin d'éviter l'influence des fibres de carbone sur la conductivité électrique mesurée, les dépôts de mélange ont été projetés sur des substrats en PEEK 450G qui, lui, était parfaitement isolant. Le PEEK favorisait la construction des dépôts composites. En effet, celui-ci garantissait l'ancrage des premières particules métalliques, qui rebondissaient sur les fibres de carbone. Aussi

Tableau 5.4 – Teneur en cuivre et épaisseur des dépôts sur différents substrats

Poudre de cuivre	Substrat	Fraction surfacique moyenne	Écart-type	Épaisseur moyenne (μm)	Écart-type
Irrégulière	PEEK APC2/AS4	72%	4%	781	3%
		69%	4%	739	4%
Sphérique non oxydée	PEEK APC2/AS4	73%	4%	1058	2%
		69%	5%	1037	3%

l'utilisation de substrats en PEEK aurait pu augmenter la teneur métallique des dépôts. Il a donc été nécessaire de s'assurer que les caractéristiques microstructurales des dépôts étaient similaires quel que soit le substrat.

Des dépôts de forte épaisseur (environ $800\mu\text{m}$) projetés sur du PEEK ont été comparés avec des dépôts de forte épaisseur projetés sur les substrats composites. Pour chaque mélange, deux caractéristiques ont été comparées : l'épaisseur moyenne du dépôt et la teneur métallique obtenues à paramètres identiques (tableau 5.4).

Cette comparaison n'a été réalisée que pour les dépôts les plus épais. En dessous d'une certaine épaisseur il devenait difficile de réaliser, à la même échelle, des images en coupe représentatives du dépôt. Les épaisseurs déposées sur les substrats PEEK et composites étaient, en moyenne, très proches. Cependant, ces épaisseurs étaient assez importantes, les écarts auraient peut-être été significatifs sur des dépôts moins épais. Néanmoins, cela tendait à confirmer un rendement de projection indépendant du substrat pour chacun des dépôts. Pour ce qui est des teneurs métalliques, elles étaient plus éloignées, avec un avantage pour les dépôts projetés sur les substrats en PEEK. Le cuivre s'ancrait probablement plus facilement dans le PEEK que sur les fibres de carbone. Mais cela n'expliquait pas pourquoi globalement la teneur était plus élevée alors que les paramètres de projection ne favorisaient pas l'adhésion des particules métalliques les unes sur les autres. Malgré tout, les dépôts ont été considérés comme similaires sur ces deux substrats : PEEK ou composite. Les mesures de conductivité ont donc pu être réalisées sur des échantillons spécifiques projetés sur du PEEK. Dans la suite, toutes les valeurs de conductivité ont été obtenues à partir de mesures effectuées sur des dépôts projetés sur du PEEK.

Les échantillons réalisés pour les mesures de résistance étaient des disques de diamètre 20 mm, en forme de feuille de trèfle, adaptés à la méthode de Van der Pauw (partie 1.6.4). Cette forme a été réalisée en plaçant un masque sur les substrats. Ainsi, aucun usinage ou rectification n'a été nécessaire entre l'élaboration et les mesures. De plus, le masquage assurait aux dépôts des bords francs.

5.5.4 Influence des caractéristiques des dépôts sur la conductivité électrique

Les échantillons élaborés pour les mesures ont ensuite été placés dans l'appareil de mesure de résistance 4 points de surface. Les échantillons de mélange contenant du cuivre sphérique oxydé ne permettaient pas de réaliser de mesures car leur résistance était plus élevée que la gamme admise par l'appareil. Des mesures ont tout de même été tentées de 1 mA à 1 A. A cette intensité, ces dépôts « brûlaient » en raison de l'effet Joule.

La conductivité des dépôts n'était pas mesurée directement mais était calculée à partir de la résistance de surface des dépôts. La méthode de Van der Pauw permettait de calculer cette résistance de surface en faisant l'hypothèse que les dépôts étaient des films fins. La résistance

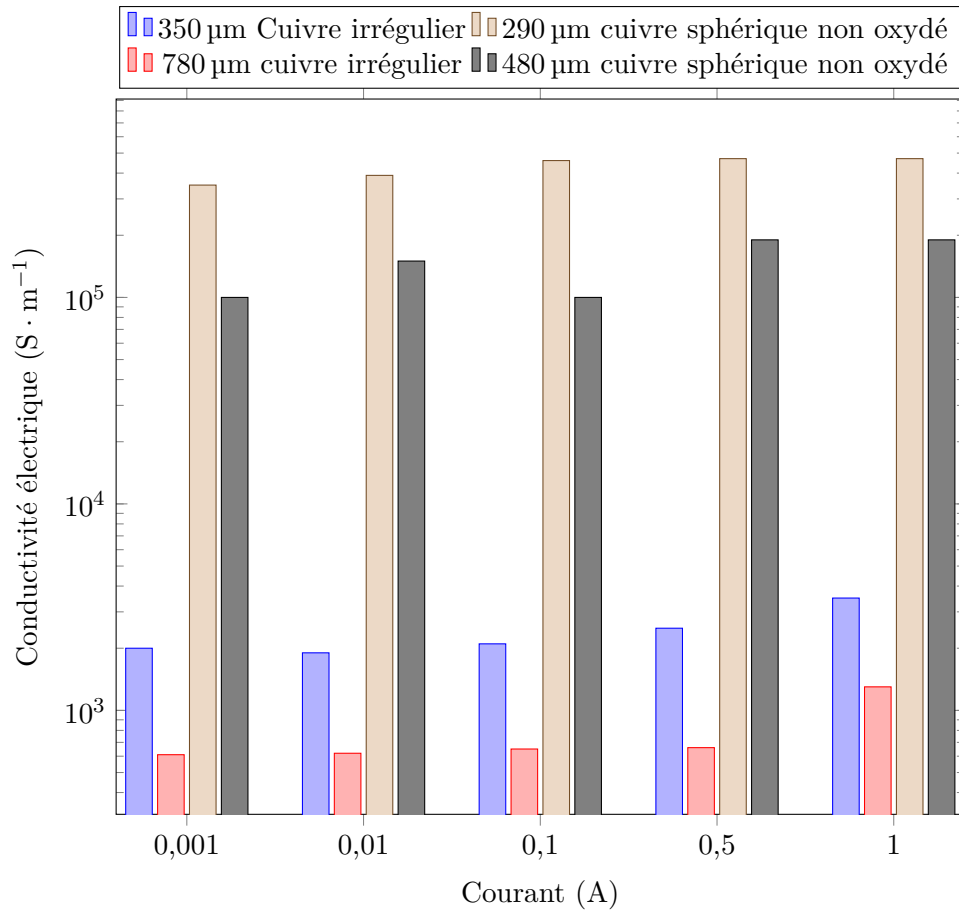


FIGURE 5.19 – Conductivité électrique des dépôts de mélanges de diverses épaisseurs

de surface était calculée à partir des mesures de résistance 4 points présentées dans la partie 1.6.4.

Les résistances ont été mesurées avec plusieurs intensités de courant, jusqu'à 1 A. Un total de 4 configurations de dépôt ont été analysées : 2 épaisseurs et 2 poudres de cuivre.

5.5.4.1 Influence des caractéristiques des poudres

La conductivité des dépôts contenant du cuivre irrégulier et du cuivre sphérique non oxydé a été comparée pour plusieurs épaisseurs (figure 5.19). Les dépôts contenant du cuivre irrégulier présentaient une conductivité inférieure d'environ deux décades par rapport aux dépôts contenant du cuivre sphérique. Ce résultat est supposément lié à la morphologie de la microstructure du cuivre. Les particules de cuivre non oxydé étaient plus déformées, formant de meilleurs contacts interparticulaires, assurant ainsi la percolation de la phase de cuivre (partie 3.5 et partie 5.2). Lors des mesures, les échantillons contenant du cuivre irrégulier avaient tendance à chauffer et à se dégrader aux plus hautes intensités. Cela était le témoignage d'un fort effet Joule et donc d'une résistance élevée, probablement aux interfaces interparticulaires. Ces phénomènes n'apparaissaient pas dans le cas des dépôts contenant du cuivre sphérique non oxydé. Les contacts entre les particules peuvent être supposés les meilleurs. Ces observations confirment les hypothèses sur les contacts interparticulaires exposés dans la partie 5.2. La poudre de cuivre non oxydé forme de meilleures interfaces aptes à conduire le courant. Les interfaces sont moins bonnes avec le cuivre oxydé (sphérique ou irrégulier) car les particules se sont moins déformées et n'ont pas conduit à des liaisons (parties 1.2 et 1.4.1).

5.5.4.2 Influence de la méthode de mesure

Les résultats présentés dans la figure 5.19 ne sont pas des moyennes, même si, pour chaque configuration, 2 échantillons ont été analysés. Du fait que certains échantillons se détérioraient au-delà d'une certaine intensité, tous les échantillons étaient considérés comme non-réutilisables faute de pouvoir s'assurer que la mesure n'ait pas modifié la microstructure des échantillons. Aussi le nombre de mesures était-il dépendant du nombre d'échantillons disponible. Le nombre de mesures donc d'échantillons, ici, est faible : des mesures complémentaires seraient nécessaires. De plus, les valeurs des résistances mesurées étaient assez dispersées d'un échantillon à l'autre.

La dispersion des mesures de résistance s'explique par plusieurs phénomènes. Tout d'abord, les dépôts n'étaient pas réellement des films fins, leur épaisseur atteignait 700 μm pour certains. De plus, la rugosité des dépôts n'était pas négligeable, avec un R_a d'environ 12 μm pour les dépôts contenant du cuivre sphérique non oxydé et 30 μm pour les dépôts contenant du cuivre irrégulier. Ensuite, la microstructure des dépôts était biphasée et complexe. Au vu de la microstructure de la phase de PEEK, on a supposé que le chemin parcouru par le courant dans le dépôt était tortueux et les contacts entre particules loin d'être parfaits. Enfin, la position des pointes de mesure en surface de l'échantillon affectait grandement la mesure. La pointe devait se trouver en contact avec un amas de particules de cuivre pour assurer une bonne surface de contact électrique, particulièrement aux plus hautes intensités. De plus, la répartition des pointes sur la surface de l'échantillon devait être symétrique.

En plus de la dépendance aux mesures de résistance, le calcul de la conductivité dépendait de la précision de la mesure de l'épaisseur de l'échantillon. Deux méthodes ont été employées, avec une bonne corrélation : des mesures d'épaisseur sur des vues en coupe et des mesures sur les échantillons par profilométrie. Dans le cas des mesures sur les vues en coupe, l'épaisseur moyenne était calculée sur 5 mesures prises aléatoirement sur plusieurs images. Cependant, la mesure manquait parfois de précision. Dans le cas de la profilométrie, on mesurait la hauteur de marche entre le substrat et le dépôt sur un profil d'environ 5 mm passant par le centre de l'échantillon. Cependant, les échantillons n'étaient pas toujours parfaitement plans ou avaient été déformés lors de la projection. Ainsi, sur un échantillon l'écart entre l'épaisseur moyenne mesurée par les deux méthodes atteignait 12%. Sur les autres échantillons, cet écart était de l'ordre de 1%. Les écarts de conductivité calculés étaient similaires aux écarts d'épaisseur puisque la relation était linéaire. Les conductivités restaient tout de même du même ordre de grandeur avec les épaisseurs mesurées par les deux méthodes.

5.5.4.3 Influence de la méthode de projection

La réalisation de dépôts cold spray par surfacage (partie 2.4) a été supposée avoir engendré une anisotropie dans la microstructure donc dans les propriétés électriques des dépôts. La conductivité de 4 échantillons a donc été calculée de façon à mettre en valeur une anisotropie dépendant du sens de passage de la buse (figure 5.20 et figure 5.21). Ces échantillons ne différaient que par leur épaisseur, les deux premiers présentant une épaisseur de 289 μm et les deux derniers de 481 μm . Mis à part pour l'échantillon 3, la résistance R_{32} qui correspondait à la direction de passage de la buse était toujours inférieure à la résistance de la direction perpendiculaire. Ces écarts restaient tout de même faibles mais ils tendaient à augmenter avec l'épaisseur des dépôts.

Comme vu dans la partie 1.6.4, chaque calcul de conductivité a d'abord nécessité le calcul par optimisation du coefficient de forme f avec les relations suivantes :

$$\rho = \frac{\pi e(R_{13} + R_{24})}{2 \ln 2} f \quad (5.17)$$

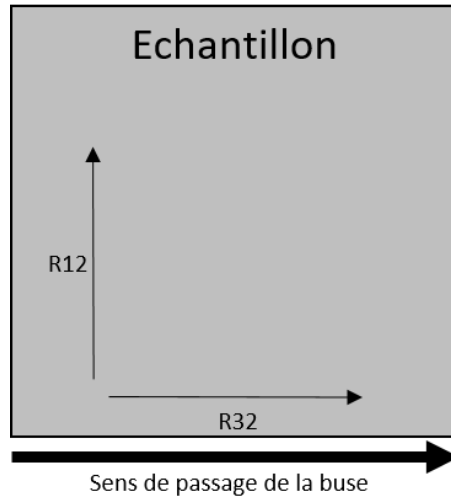


FIGURE 5.20 – Schéma de mesure des résistances sur les échantillons réalisés en cold spray

$$\cosh \left\{ \frac{\frac{R_{13}}{R_{24}} - 1}{\frac{R_{13}}{R_{24}} + 1} \frac{\ln 2}{f} \right\} = \frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{f} \quad (5.18)$$

avec ρ la résistivité de l'échantillon calculée selon la méthode de Van der Pauw et e l'épaisseur de l'échantillon. Dans l'équation 5.18, f vaut 1 si et seulement si $R_{13} = R_{24}$. Or pour la quasi-totalité des échantillons, le coefficient f calculé était égal à 1. L'anisotropie était donc faible voire négligeable. Néanmoins, les effets de l'anisotropie étaient peut-être cachés par les effets de la microstructure complexe et l'épaisseur des dépôts. Cet aspect a donc été abordé plus tard avec des dépôts cold spray monophasés.

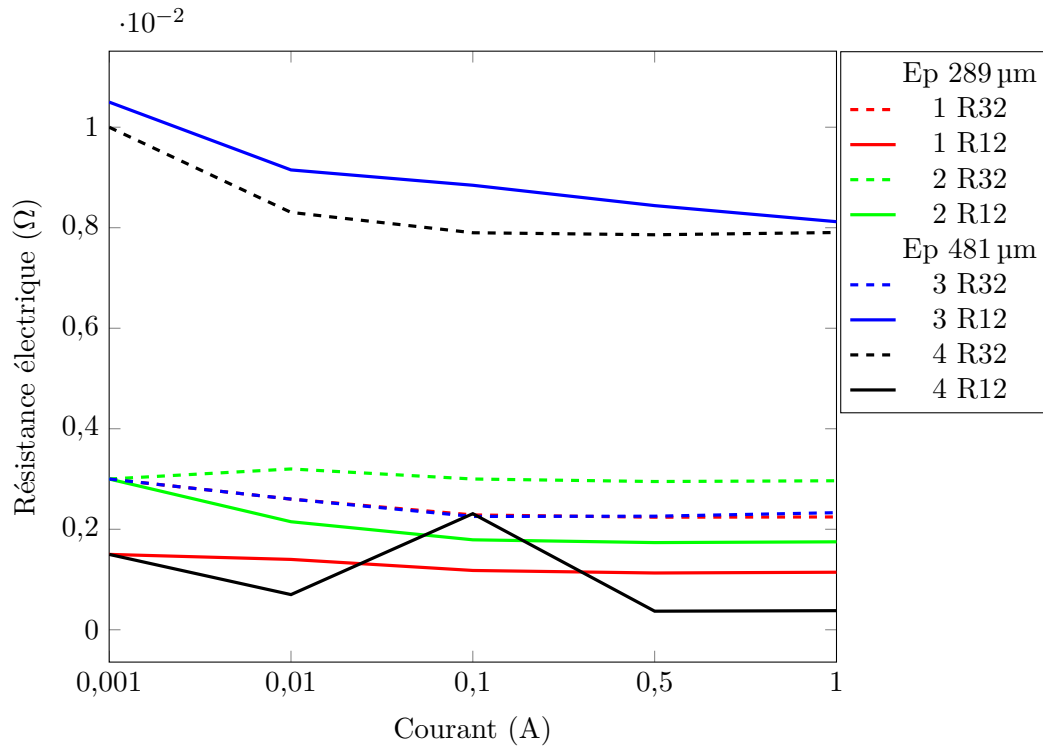


FIGURE 5.21 – Influence de la direction de passage de la buse sur la résistance électrique des dépôts

5.5.4.4 Influence de l'épaisseur des dépôts

Pour les mélanges contenant du cuivre sphérique non oxydé et du cuivre irrégulier, deux épaisseurs de dépôt ont été réalisées. Ces épaisseurs n'ont pas eu à être maîtrisées, l'objectif étant d'obtenir des dépôts fins avec une bonne homogénéité de surface (absence de cratères et de zones non revêtues). Aussi seule la vitesse d'éclairement a été modifiée, pour atteindre ces deux épaisseurs.

Il apparaissait que la conductivité électrique calculée diminuait lorsque l'épaisseur des dépôts augmentait avec les différents types de poudre de cuivre dans le mélange (figure 5.19). Il est possible que la complexité de la microstructure ait pu tendre à faire augmenter la résistance de l'échantillon avec sa taille. Par exemple, dans le cas des dépôts contenant du cuivre sphérique non oxydé, une diminution de l'épaisseur de 40% entraînait une augmentation de 74% de la conductivité. Néanmoins, les mesures n'étant pas assez nombreuses, il n'a pas été possible de conclure à l'existence d'une relation linéaire entre l'épaisseur et la conductivité des échantillons de dépôts composites uniquement à partir de ces résultats.

La conductivité a été calculée à partir de la résistance de surface des dépôts (partie 1.6.4). Pour étudier correctement l'influence de l'épaisseur, il aurait fallu mesurer la résistance d'un échantillon parallélépipédique du dépôt. Dans ce cas, la résistance du dépôt dépend de sa résistivité ρ , sa longueur L et sa section S selon la relation :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (5.19)$$

Cependant, le courant ne passe qu'à travers une fraction de S et de L , là où il y a du cuivre. Les mesures effectuées sur les échantillons ont montré ici que la résistance augmentait avec l'épaisseur. Soit les mesures sur les échantillons parallélépipédiques montraient l'inverse et

cela invaliderait l'hypothèse des films minces. Soit les mesures montraient le même phénomène, mettant alors en lumière une influence de la microstructure. Celle-ci aurait pu se traduire par une variation de L ou de S en fonction de la teneur en cuivre et en PEEK ou une variation de la résistivité, là encore dépendante de la microstructure complexe.

Ces analyses et questionnements ont mis en évidence la difficulté à faire le lien entre mesures macroscopiques et morphologie microscopique, renforçant l'intérêt de l'étude de la conductivité à l'échelle de la microstructure.

5.5.4.5 Influence de l'intensité du courant

Un des effets visibles de la microstructure sur le comportement électrique des dépôts est leur sensibilité à l'intensité du courant. En effet, les dépôts les moins conducteurs : ceux contenant du cuivre irrégulier, avaient tendance à chauffer fortement à partir de 500 mA. Cela avait plusieurs effets : la conductivité d'un métal augmente linéairement avec sa température et à partir d'un ampère, le dépôt se détériorait. Le dépôt brûlait au passage du courant et on pouvait observer les lignes de courant par les zones altérées. L'effet de l'intensité sur la température des dépôts n'a pas été mesurée. Cependant, il est apparu que ce phénomène de chauffe puis de dégradation n'apparaissait que sur les dépôts contenant du cuivre irrégulier. Les dépôts contenant du cuivre sphérique non oxydé restaient, en apparence, sains et leur température globale n'augmentait pas. Cela pourrait s'expliquer par des interfaces interparticulaires présentant une forte résistance électrique donc de mauvais contacts, une forte oxydation ou l'absence de liaisons métallurgiques.

5.5.4.6 Comparaison avec des dépôts cold spray de cuivre

Les dépôts composites contenant du cuivre sphérique non oxydé ont pu atteindre une conductivité de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Les dépôts composites contenant du cuivre irrégulier atteignaient $2 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ sans se dégrader. Ces valeurs étaient inférieures à la conductivité du cuivre massif ($6 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) mais il était plus représentatif de les comparer à la conductivité de dépôts de cuivre réalisés en cold spray. Le but était d'évaluer si la microstructure de dépôts monophasés projetés par cold spray avait une influence significative sur leur conductivité. On pouvait supposer que les interfaces entre les particules, qui plus est fortement déformées plastiquement, pouvaient avoir une influence sur le passage du courant dans le dépôt.

Des dépôts de cuivre sphérique non oxydé ont donc été élaborés sur des substrats en PEEK. Là encore, plusieurs épaisseurs différentes ont été réalisées en maintenant une homogénéité de surface satisfaisante. Les mesures n'ont révélé aucune anisotropie due à la méthode de surfacage. Compte tenu de la très faible résistance de surface de ces dépôts, l'épaisseur mesurée avait une très forte influence sur la conductivité calculée. La difficulté dans le calcul de l'épaisseur de ces dépôts était que le cuivre avait tendance à pénétrer dans le PEEK. Le dépôt était formé de deux couches : une d'accrochage et une dense (partie 6.3.3, figure 6.10). Dans la couche d'accrochage, des particules de cuivre étaient enchâssées, de façon plus ou moins isolée, dans le PEEK. Au dessus se trouvait une couche dense de cuivre formant le dépôt. La couche d'accrochage était nécessaire à la formation de la couche dense. Le dépôt n'était donc pas tout simplement « posé » en surface du substrat mais il s'opérait une véritable pénétration du cuivre, entraînant des mouvements de matière du PEEK comme décrit dans le chapitre 4. Il était logique de considérer que seule la couche dense conduisait le courant. Les deux méthodes de mesure d'épaisseur donnaient donc des résultats différents (tableau 5.5).

La conductivité calculée en ne tenant compte que des épaisseurs mesurées par analyse d'image était aussi élevée, voire plus élevée, que celle donnée pour le cuivre massif. Cependant, ces mesures d'épaisseur devaient être fortement relativisées. En effet, l'épaisseur considérée correspon-

Tableau 5.5 – Épaisseur moyenne de dépôts de cuivre mesurée de divers manières

Pas de surfaçage (mm)	Épaisseur couche dense (μm)	Épaisseur totale (μm)	Épaisseur profilomètre (μm)
3	53	134	165
4	49	144	104

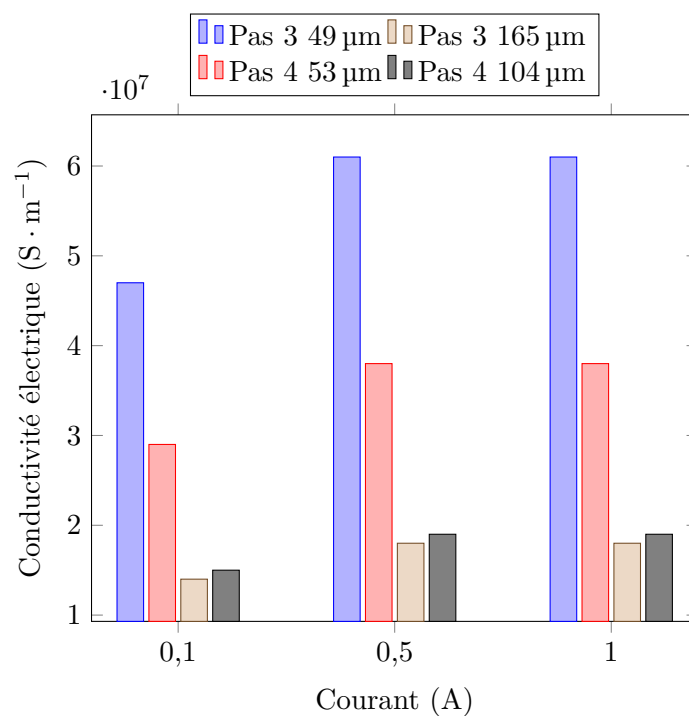


FIGURE 5.22 – Influence de la mesure d'épaisseur sur la conductivité des dépôts de cuivre

dait à la zone où la densité de cuivre sur l'image était égale à 1. La largeur de cette zone était donc réduite par rapport à sa largeur réelle en raison de l'interface très irrégulière avec le substrat. La mesure de l'épaisseur de cette couche a été réalisée par analyse d'image. Cependant, cette méthode sous-estimait l'épaisseur du dépôt. Il n'était donc pas surprenant que la conductivité calculée soit supérieure à la conductivité théorique du cuivre.

Les conductivités calculées avec les épaisseurs mesurées par profilométrie restaient très élevées : $2 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Cette conductivité augmentait avec l'intensité du courant. La conductivité diminuait aussi avec l'épaisseur des dépôts mais dans de façon bien moindre que sur les dépôts composites : une épaisseur plus haute de 39% équivalait à une diminution de la conductivité de 4%. Le cold spray était donc tout à fait adapté à l'élaboration de revêtements de cuivre pour des applications électriques.

5.6 Conclusion et perspectives

L'analyse de la morphologie des microstructures des dépôts cuivre-PEEK couplée aux mesures de conductivité ont mis en lumière le rôle majeur joué par les contacts entre les particules ou les interstices les séparant dans le caractère conducteur ou non des dépôts composites. La formation de bons contacts entre les particules est conditionnée par plusieurs facteurs. D'une part, les microstructures présentant une teneur métallique faible et des particules éparses n'étaient pas conductrices : les particules forment moins d'agrégats, elles ont moins de chances d'aboutir à une microstructure percolante. D'autre part, les microstructures constituées de cuivre irrégulier présentaient une forte teneur métallique, mais avec une conductivité faible. Le cuivre irrégulier étant oxydé en surface (partie 2.2), il se déforme moins à l'impact, limitant ainsi la formation de contacts interparticulaires de bonne qualité (des liaisons métallurgiques par exemple, partie 1.2). Ainsi les dépôts constitués de cuivre sphérique non oxydé présentent une forte teneur métallique associée à de bons contacts interparticulaires, garantissant ainsi une conductivité électrique élevée : $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Cette conductivité reste tout de même deux décades en dessous de celle obtenue sur des dépôts cold spray de cuivre non oxydé. Enfin, l'épaisseur des dépôts composites semble avoir une influence négative sur leur conductivité. Sur la base de ces observations et résultats peu de pistes permettant une grande amélioration se dégagent. Des poudres non oxydées mais plus grossière pourraient hypothétiquement former une phase métalliques plus dense et plus conductrice. Comme vu dans le chapitre 3, les paramètres de projection ont déjà été globalement optimisés afin d'obtenir des dépôts homogènes.

D'un point de vue numérique, le modèle morphologique a démontré sa capacité à reproduire fidèlement des microstructures de dépôt en 3 dimensions. La mise en oeuvre numérique permet de simuler des volumes représentatifs de microstructures en des temps courts. Le petit nombre de paramètres permet aussi de modéliser diverses morphologies de microstructures. Enfin la fidélité du modèle a été validée à travers les critères morphologiques sélectionnés. Ces résultats montrent à nouveau l'intérêt majeur de la morphologie mathématique dans la modélisation des matériaux hétérogènes, pas toujours propres à être étudiés microscopiquement. Concernant la validation du modèle, les critères morphologiques pourraient être améliorés, de même que la qualité des images expérimentales. Les simulations ne pourraient s'en trouver que plus fidèles. Enfin, l'étape finale de validation du modèle pourrait être la comparaison entre un volume simulé et un volume acquis en tomographie.

Le modèle de microstructure devrait permettre, à terme, de simuler des microstructures de dépôts pour en prédire les propriétés à l'aide de la méthode d'homogénéisation par transformée de Fourier rapide. L'étape suivante serait d'obtenir par calculs les mêmes niveaux de conductivité mesurés sur les microstructures contenant du cuivre non oxydé. Cela nécessiterait de simuler

ces microstructures avec le modèle morphologique et calculer numériquement la conductivité de ces microstructures. Avant d'aboutir à un outil de prédiction des propriétés électriques de ce type de dépôts, il serait nécessaire d'arriver à obtenir numériquement les mêmes niveaux de conductivité sur des microstructures identiques aux microstructures conductrices mesurées expérimentalement.

Chapitre 6

Revêtements cold spray de matériaux composites à matrice organique : applications industrielles

Sommaire

6.1	Introduction	149
6.2	Projet industriel	149
6.3	Revêtements cold spray sur substrats à matrice thermoplastique . .	154
6.4	Revêtements cold spray sur substrats à matrice thermodurcissable	159
6.5	Conclusion	160

6.1 Introduction

L'ensemble des travaux présentés dans les chapitres précédents a montré qu'il était possible de projeter des dépôts cold spray électriquement conducteurs sur des substrats composites à matrice PEEK renforcée de fibres de carbone. Les dépôts projetés étaient composés d'un mélange de cuivre et de PEEK. La conductivité électrique de ces dépôts atteignait, dans les meilleurs cas, $4,4 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (partie 5.5). Cependant, l'utilisation de ces dépôts originaux dans des applications industrielles requérait un certain nombre d'autres conditions : poids, épaisseur, comportement sous impact de foudre, résistance à la corrosion.

6.2 Projet industriel

6.2.1 Introduction

Le développement de méthodes de métallisation de matériaux composites à matrice organique dans l'industrie aéronautique française a abouti au financement d'un projet F.U.I (Fond Unifié Interministériel). Ce projet nommé C.O.MET (Composites à matrice Organique METallisés) rassemblait des grands groupes industriels du secteur de l'aéronautique, des PME et des laboratoires de recherche. Les grands groupes partenaires étaient Dassault Aviation (coordinateur du projet), Airbus Group Innovation et Airbus Safran Launchers. L'expérience industrielle de la métallisation reposait sur les PME Pegastech et TCPP. Enfin la recherche scientifique sur les méthodes de métallisation était menée par le laboratoire IRTES-LERMPS de l'UTBM et par ARMINES via le Centre des Matériaux de MINES ParisTech. Chaque PME et laboratoire apportait une compétence dans un procédé supposé apte à métalliser les matériaux composites

à matrice organique. Pour chacun des procédés, une méthode de métallisation devait être mise au point. Les grands groupes ont rédigé le cahier des charges des revêtements, fournissaient les substrats et prenaient en charge les essais de caractérisation. Cette organisation a permis de mettre en concurrence plusieurs procédés possédant chacun des avantages et des inconvénients en regard de l'application visée pour l'industrie aéronautique.

Si les travaux présentés ici ne traitent que de la projection cold spray de cuivre, le projet C.O.MET a fait intervenir d'autres procédés et matériaux employés par le LERMPS, Pegastech et TCPP. Les matériaux de revêtements et les procédés se répartissaient ainsi :

- LERMPS : projection de cuivre et d'aluminium par arc-fil et cold spray haute pression.
- TCPP : projection de cuivre, de bronze et d'aluminium par canon à détonation et cold spray basse pression.
- Pegastech : revêtement de cuivre, de bronze et d'aluminium par voie chimique (galvanoplastie).

Chacun des procédés et des revêtements était appliqué à une gamme de substrats issus des matériaux composites utilisés dans les pièces de structure des avions.

Dans ce chapitre ne sont présentés que les résultats obtenus au Centre des Matériaux en projection cold spray de mélanges cuivre-PEEK et de cuivre seul sur les différents substrats à revêtir.

6.2.2 Cahier des charges

6.2.2.1 Introduction

Chacun des grands groupes a transmis un cahier des charges pour les dépôts métalliques. Ces dépôts devant remplacer des solutions existantes, les spécifications étaient donc identiques ou proches des caractéristiques des solutions actuelles. La métallisation est aujourd'hui majoritairement assurée par l'utilisation de grilles métalliques posés en surface des pièces composites (partie 1.3). Les cahiers des charges présentés par chacun des grands groupes étaient très complets. Cependant, on ne présentera ici que les caractéristiques qui ont pu être évaluées à l'heure de la rédaction de ces travaux : le poids et la conductivité de ces dépôts. De même, les spécifications présentées ici ne correspondent qu'à des dépôts contenant du cuivre. Les spécifications différaient en fonction des applications : avions civils, militaires, fusées, missiles, etc.

6.2.2.2 Spécifications de poids, d'épaisseur et de conductivité

Les spécifications en poids, épaisseur et conductivité électrique pour chaque industriel ont été regroupées dans le tableau 6.1. Les conductivités sont données en $\text{m}\Omega/\square$, une unité hors du système international. Pour des films (pièces dont l'épaisseur est homogène et largement inférieure aux autres dimensions) on utilise la conductivité de film ou de surface notée R_s . Elle peut être calculée à partir de mesures de résistance 4 points de surface (partie 1.6). La résistance de surface R_s dépend de l'épaisseur e de la pièce et de sa résistivité ρ par la relation $R_s = \frac{\rho}{e}$. On peut remonter à la conductivité σ par la relation $\sigma = \frac{1}{\rho}$.

Les spécifications de résistance de surface d'Airbus Group Innovation étaient données en $\text{S} \cdot \square^{-1}$, qui correspond à la conductivité du matériau multipliée par l'épaisseur de la pièce. Elles ont été retranscrites en $\text{m}\Omega/\square$ dans le tableau 6.1. Les dépôts produits devaient donc satisfaire ces spécifications pour tous les substrats sur lesquels ils étaient projetés.

Tableau 6.1 – Spécifications des dépôts pour chaque application

Industriel	Masse surfacique ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	Épaisseur (μm)	Résistance de surface ($\text{m}\Omega/\square$)
Dassault Aviation	73	30-150	<10
Airbus Safran Launchers	Non spécifiée	Variation <0,5	Structure interne : <10 Structure externe : <2,5
Airbus Innovation Group	Fuselage : 180 Voilure : 720	20 80	1 0,25

FIGURE 6.1 – Vue en coupe (MO) d'un film de 100 μm de PEEK sur un substrat APC2/AS4

6.2.3 Substrats à revêtir

6.2.3.1 Substrats à matrice thermoplastique renforcée par des fibres de carbone

Les substrats à revêtir étaient des matériaux composites classiques utilisés dans l'industrie aéronautique. Le premier type était le substrat APC2/AS4 (chapitre 2). Cependant, il ressortait de la bibliographie qu'il était difficile d'obtenir des dépôts cold spray de métal sur des composites renforcés par des fibres de carbone continues (partie 1.3). En revanche, il était possible de réaliser de tels dépôts par cold spray sur des substrats renforcés par des fibres courtes [Stu06,Zho11]. Cela revenait globalement à projeter sur la matrice polymère, la fraction de fibre étant assez basse. Ces conclusions et la possibilité d'obtenir des dépôts cold spray de cuivre sur des substrats en PEEK (partie 5.5) ont encouragé l'utilisation de substrats APC2/AS4 avec une couche de PEEK en surface. Cette couche de PEEK était issue d'un film ajouté sur les préimprégnés avant mise en forme du composite.

Deux épaisseurs de film de PEEK ont été utilisées : 50 μm et 100 μm . Après observation au microscope optique, il apparaissait que l'épaisseur de la couche en surface était correcte mais que les fibres du premier pli étaient remontées à l'intérieur de la couche de PEEK placé au-dessus d'eux. Cela créait une certaine hétérogénéité dans la couche de PEEK, puisque certaines fibres atteignaient quasiment la surface (en rouge sur figure 6.1). Cela était valable pour les deux épaisseurs de couche. Cependant, l'effet était accentué pour la couche de 50 μm . Ces deux substrats présentaient une surface tout à fait lisse, sans motif.

6.2.3.2 Substrats à matrice thermodurcissable renforcée par des fibres de carbone

Le deuxième type de substrat à revêtir était des composites à matrice epoxy renforcée par des fibres de carbone (figure 6.2 et figure 6.3). Le drapage des fibres était identique à celui utilisé dans les substrats APC2/AS4. La dénomination commerciale de ces substrats est M21/T800S, respectivement pour la matrice et les fibres. Ils présentaient aussi un motif rugueux en surface, toujours dû au tissu d'arrachage placé en surface. On retrouvait donc des bosses de matrice à la surface de ces substrats.

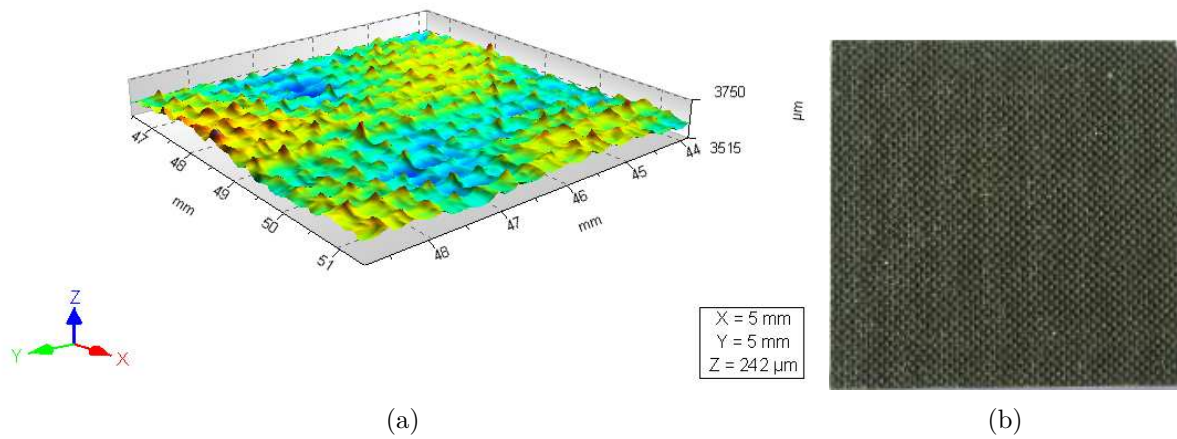


FIGURE 6.2 – Topographie (a) et vue de dessus (b) d'un substrat M21/T800S

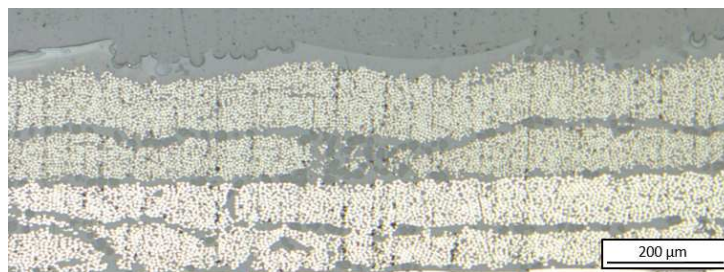


FIGURE 6.3 – Vue en coupe (MO) du substrat M21/T800S

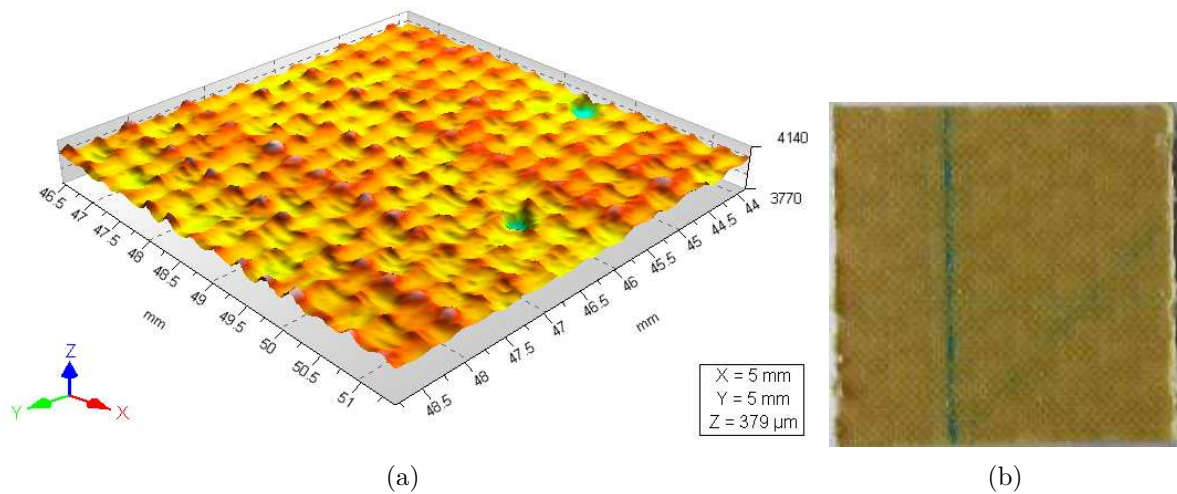


FIGURE 6.4 – Topographie (a) et vue de dessus (b) d'un substrat M26TE/K285



FIGURE 6.5 – Vue en coupe (MO) du substrat M26TE/K

6.2.3.3 Substrats à matrice thermodurcissable renforcée par des fibres de Kevlar

Le troisième type de substrat était un composite à matrice epoxy M26TE renforcée par des fibres de Kevlar K285 (figure 6.4 et figure 6.5). Cette fois-ci, dans chaque pli, les fibres de Kevlar étaient tissées. On trouvait une couche de matrice d'épaisseur irrégulière en surface, avec un motif rugueux très léger en comparaison des substrats présentés précédemment.

Pour protéger les fibres lors de l'impact des particules métalliques, une partie des substrats M21/T800S et M26TE/K285 se sont vus recevoir une couche d'époxy en surface. Cette couche avait pour objectif de permettre aux particules métalliques de s'ancrer en surface des substrats pour aider à la construction des dépôts. Deux films différents ont été utilisés pour obtenir cette couche. Le premier était un film Surface Master 905 produit par Cytech de couleur gris clair destiné à garantir un bon état de surface, éliminant creux et défauts. La deuxième version était un film EA 9845SF AERO produit par Loctite. Comme on peut le voir sur les vues en coupe des substrats revêtus de ces films, ils étaient assez difficiles à distinguer du reste du substrat (figure 6.6). Cela s'explique par la similarité de leurs constituants. On notera aussi que ces films étaient composés de plusieurs phases : epoxy, fibres et particules. Les porosités étaient probablement des particules arrachées au polissage ou de vrais pores de gaz oclus. Les fiches de données de sécurité ne permettaient pas de connaître la composition exacte des films. La présence de particules inconnues, supposément des particules de carbone ou de silice, était handicapante dans la mesure où ces films devaient servir de couche d'accrochage pour les particules projetées.

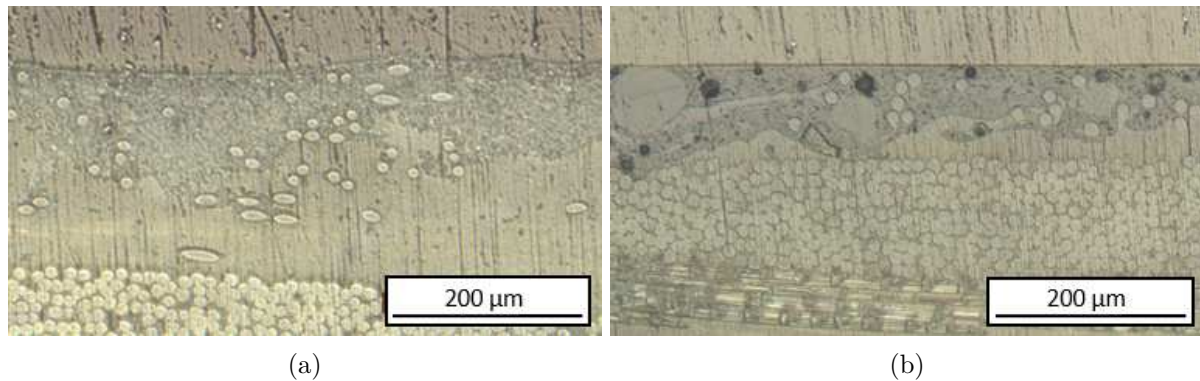


FIGURE 6.6 – Vue en coupe (MO) des couches d'époxy (a) Cytech et (b) Loctite

6.3 Revêtements cold spray sur substrats à matrice thermoplastique

6.3.1 Introduction

Deux types de dépôts cold spray ont été réalisés : des dépôts de mélanges cuivre-PEEK sur les substrats APC2/AS4 bruts et des dépôts de cuivre sur les substrats APC2/AS4 avec couche de PEEK. Le premier objectif des travaux présentés dans cette partie était de prouver la reproductibilité des dépôts cold spray et la possibilité de recouvrir de larges surfaces sans défaut. Le deuxième objectif était d'atteindre les spécifications d'épaisseur et de masse surfacique ou, du moins, les diminuer le plus possible sans nuire à l'homogénéité des dépôts. Le troisième objectif était d'atteindre les spécifications de conductivité électriques ou du moins atteindre les niveaux les plus élevés possible.

6.3.2 Dépôts de mélanges cuivre-PEEK

6.3.2.1 Introduction

Les mélanges contenant initialement 80% (vol.) de cuivre sphérique non oxydé et 20% (vol.) de PEEK formaient les dépôts les plus conducteurs parmi les différents mélanges projetés. Les paramètres de projection de 1,5 MPa et 400 °C permettaient d'obtenir des dépôts homogènes, même aux débits surfaciques de particules les plus faibles (partie 3.2.2). Il était donc hypothétiquement possible d'atteindre des épaisseurs faibles tout en conservant l'homogénéité des dépôts. Ces mélanges ont été projetés sur des substrats mesurant $125 \times 80 \text{ mm}^2$ (figure 6.7). La reproductibilité de ces dépôts a été évaluée sur 24 éprouvettes.

L'endommagement des substrats lors de la projection des mélanges n'a pas été étudié, néanmoins, il existe réellement. Les observations en coupe ont régulièrement montré l'existence de fibres de carbone brisées par les particules de cuivre dans le premier pli.

6.3.2.2 Poids des dépôts

Pour les 24 éprouvettes revêtues, la masse surfacique moyenne du dépôt était de $1731 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ avec un écart-type de 5%. Sur les échantillons de $25 \times 25 \text{ mm}^2$, la masse surfacique était d'environ $1600 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Il y a donc un léger effet d'échelle avec l'augmentation de la surface à revêtir. Cette masse surfacique est très au-dessus des spécifications (2,3 fois la spécification). Cependant, une baisse du débit surfacique entraîne ensuite l'apparition de défauts en surface : certaines zones ne sont pas revêtues. L'épaisseur des dépôts réalisés sur les grandes plaques n'a pas été mesurée. Cependant, celle des dépôts utilisés pour les mesures de conductivité a été mesurée et

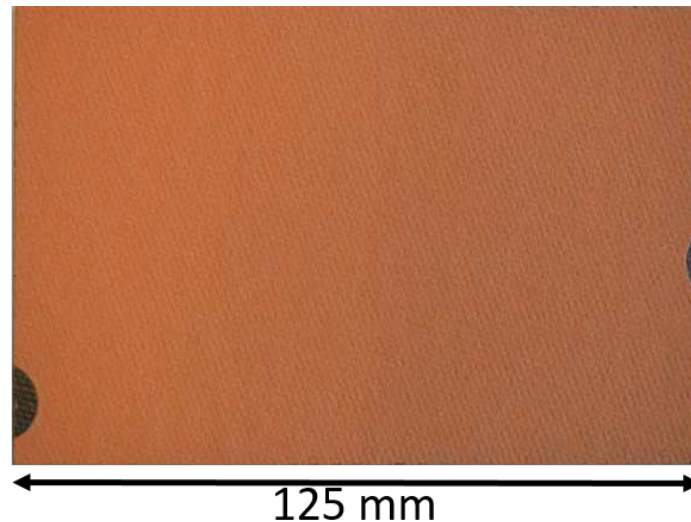


FIGURE 6.7 – Vue optique de dessus d’un substrat APC2/AS4 revêtu d’un dépôt de mélange

est présentée dans la partie suivante.

La parade consisterait ici à ne pas recouvrir toute la surface mais à effectuer un quadrillage. Cependant, les noeuds de la grille seraient plus épais si le quadrillage était réalisé en plusieurs passes. Une méthode plus coûteuse consisterait à réaliser un surfacage mais avec un masque sur le substrat.

6.3.2.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique des dépôts de mélange a été calculée avec la méthode de Van der Pauw à partir de mesures de résistances 4 points de surface (partie 5.5). Les dépôts ont été projetés sur des substrats en PEEK 450G afin de s’affranchir de la conductivité des fibres de carbone. La conductivité réelle des dépôts sur les grandes plaques d’APC2/AS4 est donc inconnue mais elle est supposée proche, voire identique, à celle des dépôts projetés sur le PEEK.

L’épaisseur des dépôts projetés sur les substrats en PEEK a été mesurée de deux manières : sur des vues en coupe au microscope optique et par profilométrie. Les deux épaisseurs étaient proches. L’épaisseur moyenne mesurée sur les vues en coupe était de $289\text{ }\mu\text{m}$. Avec le profilomètre, sur deux échantillons, la hauteur de marche moyenne entre le substrat et le dépôt était respectivement de 301 et $306\text{ }\mu\text{m}$ avec un écart-type de $0,5\%$ sur les deux échantillons. La conductivité a été calculée à partir des épaisseurs et des résistances mesurées pour deux échantillons (tableau 6.2).

Dans ce cas, la méthode de mesure de l’épaisseur a une influence négligeable sur la conductivité. On voit aussi que la reproductibilité des mesures était limitée. Les deux échantillons ont été réalisés en même temps. Les différences de conductivité sont dues aux écarts entre les résistances mesurées avec la méthode des 4 points. Si une valeur exacte de la conductivité était difficile à donner, son ordre de grandeur de $3 \times 10^5\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Pour rappel, la conductivité électrique du cuivre est de $5,9 \times 10^7\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. La conductivité de ces dépôts était donc deux décades en dessous de celle du cuivre. Cet écart était assez important mais à mettre en perspective avec le fait que ces dépôts avaient été réalisés directement sur les matériaux composites sans préparation et que le PEEK présent dans le dépôt présente une conductivité de $10^{-14}\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Enfin, durant

Tableau 6.2 – Conductivité électrique des dépôts de mélanges

Échantillon 1			Échantillon 2	
Intensité du courant (A)	Conductivité ($S \cdot m^{-1}$)		Conductivité ($S \cdot m^{-1}$)	
	épaisseur 289 μm	épaisseur 301 μm	épaisseur 289 μm	épaisseur 306 μm
0,001	$2,5 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$	$3,5 \times 10^5$	$3,5 \times 10^5$
0,01	$2,9 \times 10^5$	$2,8 \times 10^5$	$3,9 \times 10^5$	$3,7 \times 10^5$
0,1	$3,3 \times 10^5$	$3,1 \times 10^5$	$4,6 \times 10^5$	$4,3 \times 10^5$
0,5	$3,3 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	$4,7 \times 10^5$	$4,5 \times 10^5$
1	$3,3 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	$4,7 \times 10^5$	$4,4 \times 10^5$

les mesures de résistance aux plus hautes intensités, les échantillons restaient froids. L'effet joule était donc limité, preuve d'une bonne conduction du courant dans le milieu hétérogène.

La résistance de surface des dépôts de mélange a pu être calculée à partir des mesures de résistances 4 points de surface. Pour une intensité de 1 A, elle était de $10 m\Omega/\square$ pour le premier échantillon et de $7,4 m\Omega/\square$ pour le second.

6.3.3 Dépôts de cuivre

6.3.3.1 Introduction

La poudre de cuivre sphérique non oxydé a été projetée sur les substrats APC2/AS4 possédant une couche de PEEK. Les substrats avec une couche de $50 \mu m$ ne permettaient pas d'obtenir des dépôts de cuivre. En effet, les fibres de carbone remontaient trop dans la couche de PEEK. Les particules de cuivre entraient donc souvent en collision avec les fibres de carbone. Cela aboutissait à des zones non revêtues. Ce phénomène n'apparaissait pas sur les plaques possédant une couche de $100 \mu m$, sauf sur les bords de la plaque. En effet, à la mise en forme, les bords de la plaque en composite présentaient une épaisseur de PEEK plus faible. Une surface de $120 \times 80 mm^2$ a été projetée sur des plaques de $120 \times 100 mm^2$ (figure 6.8).

6.3.3.2 Poids des dépôts

La poudre de cuivre sphérique non oxydé a été projetée sur 24 éprouvettes APC2/AS4 possédant une couche de $100 \mu m$ de PEEK à la surface. La masse surfacique moyenne des 24 éprouvettes était de $909 g \cdot m^{-2}$ avec un écart-type de 6%. La masse surfacique des dépôts allait de $857 g \cdot m^{-2}$ pour la première plaque revêtue à $995 g \cdot m^{-2}$ pour la dernière. Ce phénomène est dû au fait que plus le niveau de poudre dans le distributeur de poudre diminue plus la coulabilité de la poudre augmente. Ainsi, à paramètres de projection identiques, les derniers dépôts projetés étaient donc plus épais car le débit de poudre était plus élevé.

Une solution possible pour éviter ce problème est de maintenir le niveau de poudre dans le distributeur au plus haut niveau possible. L'augmentation de la coulabilité n'est pas un phénomène linéaire, elle fonction de la granulométrie, de la forme des poudres et du matériau. La meilleure analogie est l'écoulement du sable dans un entonnoir. Cependant, cette méthode n'est pas toujours adaptée à la réalisation de très grandes pièces. Il est donc nécessaire d'optimiser la méthode d'extraction de la poudre du distributeur pour maintenir un écoulement constant dans le temps.

Ces dépôts étaient moins épais que les dépôts de mélanges mais il faut ajouter la masse de la couche de PEEK de $100 \mu m$. Avec une masse volumique de $1300 kg \cdot m^{-3}$ pour le PEEK, il faut ajouter $130 g \cdot m^{-2}$ à la masse surfacique du dépôt. L'épaisseur de la couche de PEEK pourrait

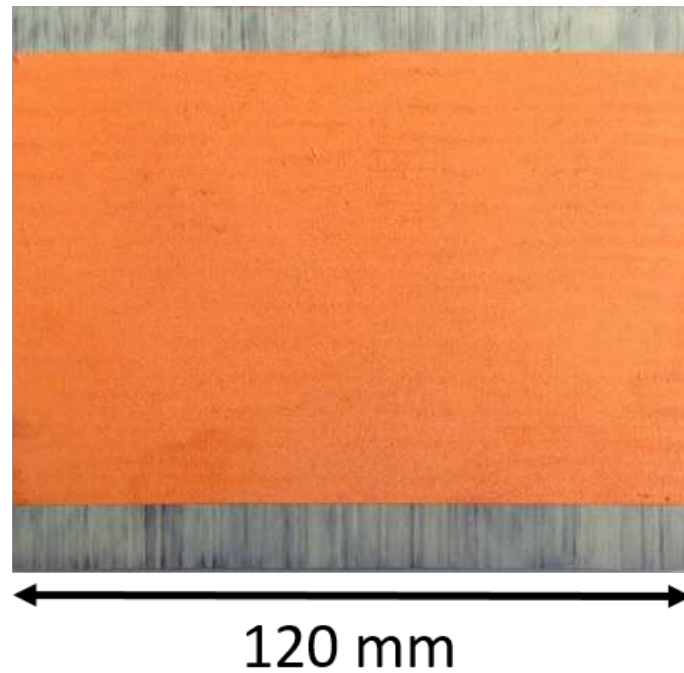


FIGURE 6.8 – Vue de dessus d'un substrat APC2/AS4 avec une couche de 100 μm revêtu d'un dépôt de cuivre

probablement être diminuée s'il était possible de s'assurer que les fibres de carbone ne remontent pas dans la couche de PEEK.

6.3.3.3 Conductivité électrique

La conductivité des dépôts de cuivre a été calculée avec la méthode de Van der Pauw à partir des mesures de résistance. Les mesures de résistance ont été réalisées avec la méthode 4 points de surface sur des dépôts de cuivre projetés sur des échantillons en PEEK 450G. Malgré la présence de la couche de 100 μm au-dessus des fibres de carbone, toutes les précautions ont été prises pour éviter l'influence des fibres de carbone dans la mesure.

L'épaisseur des dépôts a été mesurée sur des vues en coupe au microscope optique et par profilométrie. Les épaisseurs mesurées étaient très différentes. En effet, sur les vues en coupe, seule l'épaisseur de la zone du dépôt considérée comme dense et continue a été prise en compte. Dans le cas de la profilométrie, l'appareil mesurait la hauteur de marche moyenne entre le substrat et le dépôt. Les résultats étaient donc assez différents. Sur les vues en coupe, l'épaisseur moyenne de la zone dense et continue du dépôt a été évaluée à 49 μm alors que la profilométrie donne une épaisseur moyenne de 165 μm (figure 6.10). Enfin, pour la réalisation d'essais de foudre, une plaque composite de $670 \times 650 \text{ mm}^2$ a été revêtu d'un dépôt cold spray de cuivre sur $600 \times 600 \text{ mm}^2$ (figure 6.9).

La conductivité électrique calculée en fonction des deux épaisseurs présentait un écart élevé (tableau 6.3). Aux intensités les plus élevées, la conductivité calculée était de $6,1 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, supérieure à la conductivité électrique du cuivre de $5,9 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. La méthode n'était donc peut être pas assez précise mais surtout l'épaisseur de 49 μm était sûrement surestimée.

La conductivité des dépôts cold spray de cuivre sur du PEEK 450G atteignait donc $10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, proche de la conductivité électrique du cuivre massif. Ces dépôts n'ont pu être obtenus qu'en

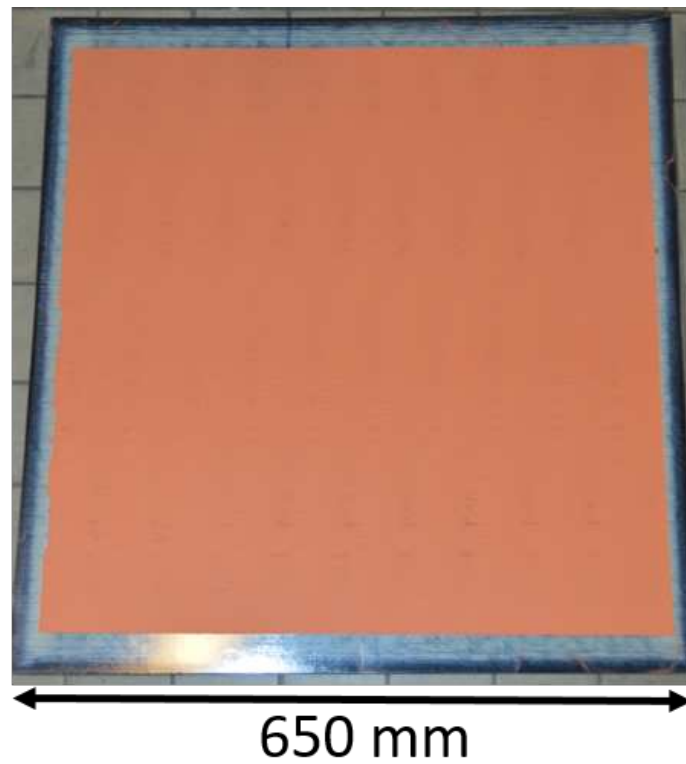


FIGURE 6.9 – Vue optique de dessus d'un substrat APC2/AS4 avec une couche de 100 μm revêtu d'un dépôt de cuivre

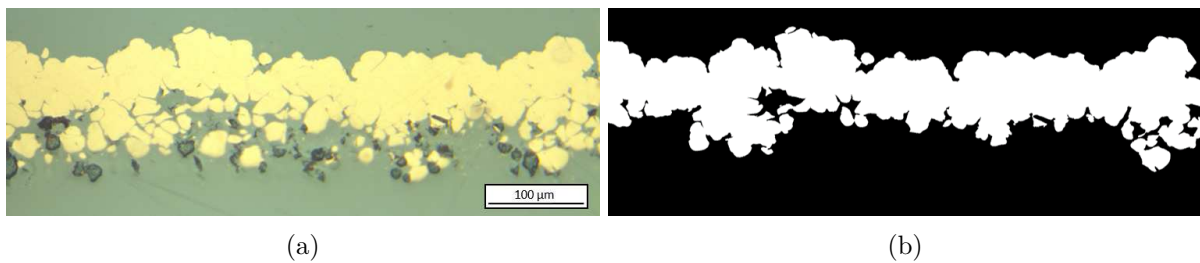


FIGURE 6.10 – Dépôt de cuivre sur du PEEK 450G (a) et zone continue et dense du dépôt (b)

Tableau 6.3 – Conductivité électrique des dépôts de cuivre

Intensité du courant (A)	Conductivité ($S \cdot m^{-1}$)	
	épaisseur 49 μm	épaisseur 165 μm
0,001	$4,7 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$
0,01	$4,7 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$
0,1	$4,7 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$
0,5	$6,1 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$
1	$6,1 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$

utilisant de la poudre sphérique non oxydée. Enfin, la résistance de surface du dépôt de cuivre a pu être calculée à partir des mesures de résistances 4 points. Pour une intensité de 1 A elle était de 0,34 m $\Omega/\square$.

6.4 Revêtements cold spray sur substrats à matrice thermodurcissable

6.4.1 Projection de cuivre et de mélanges

Tous les types de poudres de cuivre (chapitre 2) ont été projetés sur les substrats à matrice epoxy : M21/T800S et M26TE/K285. Les paramètres de projection étaient les paramètres classiques du cuivre : 2,0 MPa et 400 °C. Aucun dépôt n'a pu être obtenu avec ces poudres et ces paramètres. Les particules venaient systématiquement éroder les substrats. L'augmentation de la pression ou de la température conduisait à une plus grande érosion. Les mêmes projections ont été réalisées sur les substrats à matrice epoxy surmontés d'une couche d'epoxy (film Cytech ou Loctite). Là encore, l'impact des particules érodait fortement le substrat, détruisant la couche d'epoxy au passage (figure 6.11).

Les différents mélanges cuivre-PEEK (partie 3.3) ont aussi été projetés sur les différents substrats à matrice epoxy. Les résultats furent similaires à ceux obtenus avec le cuivre seul : les particules érodaient le composite. Aucun dépôt n'a pu être formé dans ces conditions.

6.4.2 Interprétation et solution

Ces résultats étaient prévisibles. La bibliographie rapporte les difficultés à former des dépôts cold spray métalliques sur les composites à matrice epoxy [Gan13,Che14]. Cela provient du comportement rigide de l'epoxy qui ne se déforme pas sous l'impact des particules. L'énergie cinétique et la rigidité du cuivre étant trop élevées, la matrice se fissure et les particules rebondissent sans se déformer suffisamment. Le comportement rigide de la matrice empêche la formation de cratères susceptibles de retenir les particules de cuivre. Il n'y a donc pas la possibilité pour les particules de cuivre de former des liaisons mécaniques et encore moins métallurgiques. L'utilisation d'une couche d'epoxy permet de ne pas exposer les fibres encore plus fragiles, mais ne permet pas l'ancrage des particules de cuivre.

Dans le cas des mélanges, le PEEK ne se fixe pas sur l'epoxy et ne peut donc pas accueillir les particules de cuivre. Il n'y a, a priori pas d'affinités entre le thermodurcissable et le thermoplastique. De plus, le PEEK est probablement fortement déformé, voire visqueux tandis que l'epoxy reste rigide. Il y a donc peu de chances que les polymères se mélangent.

La meilleure solution face à cette situation est de projeter des matériaux moins rigides, susceptibles de se déformer à l'impact sans pour autant détruire la matrice. La solution proposée

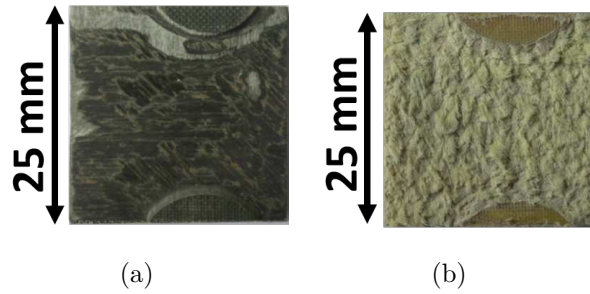


FIGURE 6.11 – Vue optique de dessus d'échantillon M21/T800S (a) et M26TE/K285 (b) après projection cold spray de cuivre

par l'équipe de l'Université de McGill est de projeter de l'étain, un métal beaucoup plus ductile [Che16]. Du cuivre peut être mélangé dans l'étain dans certaines proportions pour améliorer la conductivité électrique sans dégrader la formation du dépôt.

6.5 Conclusion

En résumé, des dépôts électriquement conducteurs ont pu être élaborés sur les substrats composites à matrice thermoplastique renforcée de fibre de carbone. Deux types de dépôts cold spray ont été réalisés : des dépôts optimisés de mélanges cuivre-PEEK à la surface de substrats APC2/AS4 et des dépôts de cuivre sur une couche de PEEK de 100 μm placée au-dessus du premier pli des substrats APC2/AS4.

Ces deux dépôts étaient relativement lourds : 1731 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ pour les dépôts de mélange et 909 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ pour les dépôts de cuivre, auxquels il faut ajouter environ 130 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ pour la couche de PEEK. La spécification la plus élevée, en terme de masse surfacique, était de 700 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ pour les pièces de voilure d'Airbus Group, les autres spécifications étaient plus basses. Pour les deux types de dépôts, leur épaisseur peut encore être diminuée en optimisant le débit surfacique de particules (vitesse d'éclairement, pas de surfacage, débit de poudre). La masse surfacique peut aussi être diminuée en créant un quadrillage et non pas un dépôt sur l'intégralité de la surface.

Les dépôts de mélanges remplissaient les spécifications de résistance électrique de surface de Dassault Aviation et des pièces de structure internes pour Airbus Safran Launchers. Pour une intensité de 1 A, la résistance de surface des dépôts de mélanges était de 10 $\text{m}\Omega/\square$. Les dépôts de cuivre remplissaient toutes les spécifications de résistance électrique de surface sauf pour les pièces de voilure d'Airbus Group. La résistance de surface des dépôts de cuivre était de 0,34 $\text{m}\Omega/\square$.

Enfin, aucun dépôt contenant du cuivre n'a pu être obtenu par cold spray sur les substrats à matrice thermodurcissable. On suppose que les particules de cuivre sont trop rigides pour se déformer à l'impact et ne font qu'éroder la matrice et briser les fibres.

En conclusion, les résultats sont très encourageant pour ce qui est de la métallisation de pièces composites à matrice thermoplastique par cold spray. Des dépôts conducteurs ont pu être élaborés sans ou avec des modifications mineures du substrats (ajout d'une couche de PEEK). Si ces dépôts sont globalement de bons conducteurs électriques, ils demeurent, à ce jour, trop lourds. Néanmoins, une optimisation de la méthode de réalisation de ces dépôts pourrait permettre de diminuer leur masse surfacique. Enfin, un aspect non étudié mais intéressant de ces dépôts est leur capacité à être réparés par cold spray en cas d'impact ou d'endommagement en surface.

Conclusion et perspectives

6.6 Conclusion

Les résultats présentés dans les différents chapitres visaient à démontrer la possibilité de projeter des dépôts cold spray composites métal-polymère sur des substrats composites et apporter des réponses à quelle devait être la microstructure de ces dépôts pour garantir une conductivité électrique satisfaisante ? Ce sujet a donc été traité selon deux axes : la fabrication des dépôts composites et la détermination de leurs propriétés électriques. Les résultats des recherches sur ces deux axes ont été décrits dans 3 chapitres, les deux premiers consacrés à la fabrication et le troisième à la détermination des propriétés.

Les matériaux choisis pour la projection cold spray de dépôts composites étaient 3 poudres de cuivre aux caractéristiques différentes et une poudre de PEEK, un polymère thermoplastique. Les 3 poudres de cuivres étaient chacune mélangées avec du PEEK en proportions connues. Les substrats étaient des matériaux composites à matrice PEEK renforcée par des fibres de carbone. Si ces matériaux se révélaient très fragiles face à la projection cold spray de métal, la projection de dépôts cuivre-PEEK a abouti à des dépôts épais et homogènes avec un endommagement limité du substrat. La première partie de l'étude s'est intéressée à l'influence de divers paramètres sur l'homogénéité, la masse surfacique et la teneur en métal des dépôts composites. Les paramètres étudiés pour les poudres étaient : la granulométrie et la morphologie des poudres de cuivre, leur degré d'oxydation et la teneur initiale en métal dans les mélanges. Pour ce qui est du procédé cold spray, les paramètres étudiés étaient la température et la pression, ainsi que le débit surfacique de particules, lui-même dépendant de la vitesse d'éclairement, du pas de surfacage et du débit de poudre. Pour chaque mélange, des paramètres de projection optimaux ont été établis suite à un grand nombre de projections, sur la base des caractéristiques des dépôts.

Les poudres grossières et irrégulières nécessitaient un accroissement de la température de projection par rapport aux poudres fines et sphériques, pour obtenir des dépôts homogènes. De même, le flux surfacique de particules devait être augmenté pour maintenir l'homogénéité. On aboutissait néanmoins à des dépôts contenant une plus haute teneur en cuivre qu'avec les poudres fines et sphériques. L'homogénéité des dépôts était très sensible à la teneur en cuivre dans les mélanges, ainsi elle diminuait lorsque la teneur augmentait. Dans tous les cas, une augmentation du flux surfacique de particules ! permettait de conserver l'homogénéité des dépôts, mais jusqu'à une certaine limite. Enfin, le degré d'oxydation des poudres fines et sphériques avait, à paramètres égales, une très grande influence sur l'homogénéité et la teneur en cuivre des dépôts. Un faible degré d'oxydation engendrait des déformations plus élevées pour les particules de cuivre, aboutissant à la formation de gros agrégats et d'une forte teneur en cuivre ainsi qu'une très bonne homogénéité des dépôts. Cette étude a mis en lumière plusieurs phénomènes primordiaux dans la projection de ce type de mélanges. Premièrement, le PEEK vient amortir les particules métalliques et protéger les fibres de carbone. Il doit donc être en quantité suffisante et de taille aussi grosse, voire plus grosse que les particules de cuivre pour correctement jouer ce rôle. Dans des conditions moins propices, les particules de cuivre rebondissent, il faut donc

augmenter la quantité de PEEK en augmentant le débit surfacique de particules. Le rendement en est alors réduit. En effet, la déformation du PEEK et la construction du dépôt sont aussi influencées par la vitesse des particules de cuivre, qui viennent fortement déformer le PEEK. Cette vitesse doit être maîtrisée pour aboutir à la construction du dépôt. Or la vitesse la plus adaptée pour la projection de cuivre sur du PEEK est en dessous de la vitesse critique pour la projection de cuivre sur du cuivre. Il s'agit donc d'abaisser la vitesse critique du cuivre en utilisant, par exemple, des particules non oxydées ou irrégulières.

Malgré l'influence de la vitesse des particules de cuivre sur la construction des dépôts, c'est le PEEK qui joue le rôle majeur dans cette construction. En effet, on a vu qu'en modifiant le flux surfacique de particules, donc en augmentant le nombre de particules de PEEK, on arrivait à construire des dépôts, même avec des paramètres non optimaux. Il se trouve que le PEEK, initialement sous forme de particules irrégulières, vient former une matrice autour des particules de cuivre. Or, c'est cette matrice qui assure en partie la cohésion des dépôts et leur adhérence au substrat. Des réponses ont tenté d'être apportée quant aux phénomènes conduisant à la formation de cette matrice, principalement due à la très forte déformation du PEEK sous l'impact des particules de cuivre. Compte tenu de la vitesse des phénomènes étudiés, une approche numérique a été privilégiée, sur la base de données expérimentales. La projection de splats de cuivre sur un substrat en PEEK a montré que les particules ne se déformaient pas et pénétraient profondément dans le PEEK qui venait souvent les recouvrir. Une telle morphologie d'impact est inhabituelle en cold spray et est synonyme de très grandes déformations et supposément de fusion. Cependant, aucun phénomène d'endommagement ou de porosité n'apparaissaient sur les observations effectuées. On s'est alors tourné vers la modélisation du comportement du PEEK en dynamique, tout d'abord à travers des essais de compression puis en simulant l'impact d'une particule. Il est apparu que le modèle de Johnson-Cook employé pour modéliser le comportement thermomécanique du PEEK était inadapté. Il fut aussi montré que modéliser et simuler ce comportement à des vitesses dépassant 10^6 s^{-1} était difficile. Si certaines études se penchaient sur ce problème, peu apportaient des modèles aptes à reproduire cette déformation à ces vitesses. Par exemple, la prise en compte d'une hypothétique fusion localisée, ou la modélisation du PEEK comme un fluide pourraient permettre de simuler les mouvements de matière.

L'étude en microscopie des dépôts composites a révélé que le PEEK, sous l'effet de la très forte déformation, entraînaient la matière entre les particules de cuivre et limitaient les contacts interparticulaires. Il a été difficile de quantifier précisément le nombre de particules en contact en fonction de la morphologie et des caractéristiques des poudres de cuivre utilisées en raison de la faible résolution des images. Néanmoins, il est apparu que les poudres sphériques oxydées formaient peu d'agrégats et que, pour la majorité des particules, les contacts étaient faibles. Les dépôts contenant du cuivre irrégulier présentaient plus d'agrégats, une plus forte teneur en cuivre et de meilleurs contacts. Enfin, les poudres sphériques non oxydées formaient de très bons contacts et aboutissaient à une forte teneur en cuivre. Afin d'étudier l'influence de la morphologie de la microstructure des dépôts sur leur conductivité électrique, un modèle morphologique en 3 dimensions a été mis au point en collaboration avec le Centre de Morphologie Mathématique de MINES ParisTech. Cette collaboration a abouti à un modèle à deux échelles représentant les agrégats de particules de cuivre séparés par des interstices remplis de PEEK. Ce modèle a été mis au point par Bruno Figliuzzi. Il permet de reproduire en 3 dimensions les microstructures des dépôts à partir de caractéristiques morphologiques extraites des images expérimentales. Le faible nombre de paramètres et la rapidité de la génération des microstructures a permis d'obtenir des volumes de microstructures de grandes dimensions, là où la tomographie a échoué. La méthode d'homogénéisation par transformée de Fourier rapide permettrait ensuite de déterminer numériquement l'évolution de la conductivité électrique de ces volumes en fonction du nombre d'interstices présents dans la microstructure, voire de prédire les mesures expérimentales.

En parallèle de la modélisation de la microstructure, des échantillons de dépôts composites ont été réalisés avec les 3 poudres de cuivre et les paramètres optimisés issus de l'étude du chapitre 3. La conductivité électrique de ces dépôts a été mesurée expérimentalement avec la méthode de Van der Pauw. Les mesures ont révélé une conductivité nulle pour les dépôts contenant du cuivre sphérique oxydé, une conductivité de l'ordre de $10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le cuivre irrégulier et $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le cuivre sphérique non oxydé. A titre de comparaison, des dépôts cold spray de cuivre sphérique non oxydé ont été réalisés sur les mêmes substrats et leur conductivité atteignait $10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, soit environ la conductivité électrique du cuivre massif. Il est apparu lors des mesures sur les dépôts composites que plusieurs paramètres avaient une certaine influence sur la conductivité. Premièrement, la résistance électrique des dépôts augmentait avec l'épaisseur. L'hétérogénéité de la microstructure et le caractère fortement isolant du PEEK pourraient en être responsables. Deuxièmement, la méthode de mesure n'était pas très précise : la rugosité des dépôts n'était pas négligeable, de même que leur épaisseur et les mesures étaient assez dispersées : cela en raison d'une légère anisotropie, possiblement liée à la méthode de projection ou à la géométrie des échantillons. En effet, les échantillons ont été réalisés directement en projetant les dépôts sur les substrats. Il aurait été plus indiqué de les découper précisément dans un volume plus grand. De même, les mesures ont été effectuées sur des dépôts projetés sur du PEEK et non sur des composites : les fibres de carbone interféraient avec les mesures. Néanmoins, dans le cas des dépôts contenant du cuivre sphérique non oxydé la conductivité plafonnait deux décades en dessous de celle du cuivre massif, ce qui est relativement bon pour un matériau hétérogène fabriqué sans fusion, à partir de poudres et contenant au moins 30% (vol.) d'isolant.

En résumé, il est possible d'obtenir des dépôts cold spray métal-polymère homogènes et épais sur des matériaux composites à matrice organique renforcée par des fibres de carbone. Ces dépôts peuvent être conducteurs à condition de présenter une morphologie de microstructure particulière : une forte teneur en métal, dont les particules sont en contact sur des surfaces larges, tout en minimisant la pénétration du polymère entre les particules. Cette microstructure peut être obtenue en mélangeant 80% (vol.) de particules de cuivre sphérique fin et non oxydé avec 20% (vol.) de PEEK. D'un point de vue plus général, ces travaux mettent en avant le lien fort qui réside, en cold spray, entre les propriétés et les caractéristiques des matériaux initiaux, la microstructure du matériau après projection et les propriétés finales du dépôt.

6.7 Perspectives

Du fait de son caractère exploratoire, cette étude présente de nombreuses perspectives dans divers axes de recherches. Beaucoup de phénomènes restent à étudier, des hypothèses à valider et des preuves à apporter. De plus, beaucoup d'analyses ont été réalisées sur des échantillons faibles, qu'il convient de multiplier pour confirmer certaines observations et/ou affiner les conclusions.

L'étude de la projection des mélanges pourrait être premièrement orientée vers l'utilisation de poudres de PEEK et de cuivre de granulométries ou de formes différentes, tout en conservant la faible oxydation du cuivre. De même, des opérations de désoxydation du cuivre ou de prétraitement des poudres (mise en température) pourraient être envisagée. Les données d'épaisseur et de masse surfacique des dépôts peuvent être précisées en multipliant les projections pour valider la reproductibilité. De même, le rendement de projection pour chaque mélange pourrait aussi être calculé précisément.

D'un point de vue caractérisation en projection, il s'agirait de mesurer la vitesse et la ré-

partition des poudres du mélange en sortie de buse mais aussi d'essayer de déterminer dans quel état sont-elles projetées : formation d'agrégats dans la buse ? Séparement ? L'utilisation d'une caméra rapide pourrait en nous en apprendre plus sur le vol des particules du mélange. De même, il serait utile de déterminer la température des particules à l'impact.

Concernant les installations de projection, ces mélanges pourraient être projetés avec deux distributeurs, l'un contenant le polymère et l'autre le métal. On pourrait s'intéresser à la réalisation de dépôts à gradient de composition. Le polymère pourrait aussi être projeté séparément avec une buse refroidie. Enfin, on pourrait s'intéresser à la projection avec un cold spray basse pression et haute température.

L'étude de l'impact des particules et de la formation des dépôts nécessite une analyse plus approfondie du comportement du polymère : comment et pourquoi se déforme-t-il autant ? Fond-il à cause de la déformation ? Une approche résolument polymériste doit être prise pour étudier la formation de ces dépôts, afin de relier complètement les propriétés thermomécaniques et physico-chimiques du PEEK aux microstructures observées, particulièrement dans le domaine dynamique. Une meilleure caractérisation en cours de projection du comportement du PEEK pourrait se révéler utile, bien que complexe voire impossible à mettre en place : caméra et caméra thermique rapides et à haute résolution, mesures in-situ. De plus, une analyse microstructurale et physico-chimique de la matrice de PEEK obtenue après projection pourrait révéler à travers quelles transformations le polymère est passé. Une base de données thermomécanique plus complète et plus rigoureuse doit aussi être réalisée pour étudier et modéliser le comportement mécanique du PEEK. Une modélisation et une simulation fidèle de la déformation du PEEK ouvrirait la voie à la simulation complète de la formation du dépôt, jusqu'à obtenir des microstructures construites par simulation en 3 dimensions.

De telles données seraient un formidable support pour la détermination des propriétés des dépôts par une approche numérique. Néanmoins, à l'heure actuelle, le modèle morphologique des dépôts remplit parfaitement ce rôle et réussit le tour de force de permettre de simuler rapidement des microstructures en 3 dimensions à partir d'un nombre réduit d'observations en microscopie optique. Le gain de temps et la simplicité du processus permis par la modélisation morphologique permet d'arriver rapidement à l'étape de détermination des propriétés des dépôts par voie numérique. Concernant le modèle morphologique, les données expérimentales utilisées comme bases pourraient être rendues plus précises en réalisant un plus grand nombre d'images, à plus haute résolution, plus grandes et sur des échantillons mieux préparés. Une attaque chimique des échantillons préalable à l'observation permettrait peut-être une meilleure exploitation des clichés. De même, la méthode de segmentation pourrait probablement être encore optimisée.

Concernant l'obtention des propriétés électriques des dépôts, la méthode d'homogénéisation par transformée de Fourier rapide pourrait être la méthode la plus adaptée. Il s'agirait premièrement de simuler des microstructures identiques aux microstructures les plus conductrices, c'est-à-dire celles contenant du cuivre non oxydé. Ces microstructures devraient être périodiques, de grande dimensions et présenter différentes épaisseurs d'interstices. La conductivité de ces microstructures devrait ensuite être calculée puis comparée à celle obtenue expérimentalement. Dans le cas où elles seraient proches, cela ouvrirait la voie vers la mise au point d'une méthode de prédiction des propriétés électriques des dépôts sur la base seule d'observations en coupe en microscopie optique.

D'un point de vue industriel, l'utilisation de tels dépôts dans la protection des structures face à la foudre reste à démontrer. La projection d'un dépôt de cuivre sur un composite recouvert d'une couche de PEEK présente de meilleures propriétés électriques et est beaucoup plus léger.

Dans les conditions actuelles, la conductivité électrique des dépôts composites est probablement trop basse et le PEEK trop isolant et thermosensible. Néanmoins, la très bonne stabilité de la tension du courant observée lors des mesures de conductivité est un atout et permettrait à ces dépôts d'intervenir dans des applications nécessitant la maîtrise de la conductivité. De plus, le PEEK reste un matériau très résistant aux solvants et pourrait servir de protection aux particules de cuivre. Enfin, des dépôts endommagés pourraient être facilement réparés par cold spray et la réalisation de ces dépôts ne nécessite aucune préparation de surface préalable.

Bibliographie

- [ABA14] ABAQUS. 6.14 documentation. *Dassault Systemes Simulia Corporation* (2014).
- [Aff11] J. AFFI, H. OKAZAKI, M. YAMADA et M. FUKUMOTO. Fabrication of aluminum coating onto CFRP substrate by cold spray. *Materials Transactions* 52.9 (2011), p. 1759–1763.
- [Alh12] A. S. ALHULAIFI, G. A. BUCK et W. J. ARBEGAST. Numerical and experimental investigation of cold spray gas dynamic effects for polymer coating. *Journal of Thermal Spray Technology* 21.5 (2012), p. 852–862.
- [Arc16] G. ARCHAMBAULT, B. JODOIN, S. GAYDOS et M. YANDOUZI. Metallization of carbon fiber reinforced polymer composite by cold spray and lay-up molding processes. *Surface and Coatings Technology* 300 (2016), p. 78–86.
- [Ass11] H ASSADI, T SCHMIDT, H RICHTER, J.-O. KLIEMANN, K BINDER, F GÄRTNER, T KLASSEN et H KREYE. On parameter selection in cold spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 20.6 (2011), p. 1161–1176.
- [Bea08] S. BEAUVAIS, V. GUIPONT, M. JEANDIN, D. JEULIN, A. ROBISSON et R. SAENGER. Study of the porosity in plasma-sprayed alumina through an innovative three-dimensional simulation of the coating buildup. *Metallurgical and Materials Transactions A* 39.11 (2008), p. 2711–2724.
- [Ber00] J. BERGSTRÖM et M. BOYCE. Large strain time-dependent behavior of filled elastomers. *Mechanics of Materials* 32.11 (2000), p. 627–644.
- [Ber01a] J. BERGSTRÖM et M. BOYCE. Constitutive modeling of the time-dependent and cyclic loading of elastomers and application to soft biological tissues. *Mechanics of Materials* 33.9 (2001), p. 523–530.
- [Ber01b] L. BERLYAND et A. KOLPAKOV. Network Approximation in the Limit of Small Inter-particle Distance of the Effective Properties of a High-Contrast Random Dispersed Composite. *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 159.3 (2001), p. 179–227.
- [Ber10] J. BERGSTROM et J. BISCHOFF. An advanced thermomechanical constitutive model for UHMWPE. *The International Journal of Structural Changes in Solids* 2.1 (2010), p. 31–39.
- [Ber14] J. BERGSTRÖM, D. ANDERSON, D. QUINN, E. SCHMITT, S. BROWN et S. CHOW. High Strain Rate Testing and Modeling of Polymers for Impact Simulations. *Proceedings of the 13th International LS-DYNA Users Conference*. 2014, p. 7.
- [Ber98] J. BERGSTRÖM et M. BOYCE. Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46.5 (1998), p. 931–954.
- [Beu79] S. BEUCHER et C. LANTUÉJOUL. Use of watersheds in contour detection. *International Workshop on Image Processing, Real-Time Edge and Motion Detection/Estimation*. Rennes, France, 1979, 12 p.

- [Bil14] N. BILLON. *Chapitre XVII : comportement mécanique des polymères*. 2014. URL : http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/deformation/polycop/Ch_17_Cpt_Polymeres.pdf.
- [Bil15] N. BILLON et J.-L. BOUVARD. Propriétés et comportement mécanique des polymères thermoplastiques. *Techniques de l'Ingénieur : Propriétés générales des plastiques* (2015), AM 3115.
- [Blo15] Q. BLOCHET. Influence de la rugosité de surface du substrat sur l'adhérence de revêtements à base d'aluminium élaborés par projection dynamique par gaz froid ("cold spray"). Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- [Boe93] J. BOETTGER et J. JOHNSON. *SESAME equation of state number 8020 : Poly(Ether-Ether-Ketone) (PEEK)*. Rapp. tech. LA-12684 MS, Los Alamos National Lab., (United States), 1993.
- [Bor01] M. BORNERT, T. BRETHERAU et P. GILORMINI. Homogénéisation en mécanique des matériaux, Tome 1 : Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques. Hermes science, 2001.
- [Bru35] V. D. BRUGGEMAN. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der physik* 416.7 (1935), p. 636–664.
- [Cam10] F. C. CAMPBELL. *Structural Composite Materials*. ASM international, 2010.
- [Can13] S. CANTOURNET. *Mécanique des matériaux solides : Notes de cours*. Mécanique Matériaux Structure Mines Paristech. 2013.
- [Che14] H. Q. CHE et S. YUE. Cold Spray of Carbon Fiber Reinforced Polymer for Lightning Strike Protection. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2014*. DVS. Barcelone, Espagne, 2014, p. 497–499.
- [Che16] H. Q. CHE, S. YUE et P. VO. Cold spray onto carbon fiber reinforced polymers for lightning strike protection. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2016*. DVS. Shanghai, Chine, 2016.
- [Chi13] S. N. CHIU, D. STOYAN, W. S. KENDALL et J. MECKE. Stochastic geometry and its applications. John Wiley & Sons, 2013.
- [Cho13] M. CHOIRA, K. ROCHE, G. SURDON, M. JEANDIN, V. GUIPONT et F. BORIT. "Pièce composite présentant une couche comportant une poudre fonctionnelle et un liant polymère, et procédé de fabrication associé". Brev. 2013, n°3 006 914.
- [Dec97] F. DECLA. Métallisation de matériaux composites à matrice organique (carbone/epoxy) par projection plasma. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1997.
- [Del14] F. DELLORO, M. FAESSEL, H. PROUDHON, D. JEULIN, M. JEANDIN, E. MEILLOT et L. BIANCHI. A morphological approach to the modeling of the cold spray process. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2014*. DVS. Barcelone, Espagne, 2014, p. 221–226.
- [Del15] F. DELLORO. Méthodes morphologique et par éléments finis combinées pour une nouvelle approche de la modélisation 3D du dépôt par projection dynamique par gaz froid («cold spray»). Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- [Des13] L.-L. DESCURNINGES. Influence de l'oxydation des particules de poudres de tantale sur les propriétés des dépôts cold spray. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.

- [Dyk98] R. DYKHUIZEN et M. SMITH. Gas dynamic principles of cold spray. *Journal of Thermal Spray Technology* 7.2 (1998), p. 205–212.
- [Dyk99] R. DYKHUIZEN, M. SMITH, D. GILMORE, R. NEISER, X. JIANG et S. SAMPATH. Impact of high velocity cold spray particles. *Journal of Thermal Spray Technology* 8.4 (1999), p. 559–564.
- [Elr16] A. ELRIKH, M. DOLHEN, S. GOUTIER, G. ARMSTRONG et A. VARDELLE. Effect of chemical surface treatment of polymer composites on the formation of erosion-resistant coatings. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2016*. DVS. Shanghai, Chine, 2016.
- [EQ15] Z. EL-QOUBAA et R. OTHMAN. Characterization and modeling of the strain rate sensitivity of polyetheretherketone's compressive yield stress. *Materials & Design* 66 (2015), p. 336–345.
- [Fae11] M. FAESSEL et D. JEULIN. 3D multiscale vectorial simulations of random models. *Proceedings of International Congress of Stereology* (2011), p. 19–22.
- [Fae14] M. FAESSEL et M. BILODEAU. Smil simple morphological image library. *Séminaire Performance et Généricité, LRDE*. 2014.
- [Fae16] M. FAESSEL. *vtkSim software*. 2016. URL : <http://cmm.ensmp.fr/~faessel/vtkSim/demo/>.
- [Gan12] A. GANESAN, J. AFFI, M. YAMADA et M. FUKUMOTO. Bonding behavior studies of cold sprayed copper coating on the PVC polymer substrate. *Surface and Coatings Technology* 207 (2012), p. 262–269.
- [Gan13] A. GANESAN, M. YAMADA et M. FUKUMOTO. Cold spray coating deposition mechanism on the thermoplastic and thermosetting polymer substrates. *Journal of Thermal Spray Technology* 22.8 (2013), p. 1275–1282.
- [GG15] D. GARCIA-GONZALEZ, A. RUSINEK, T. JANKOWIAK et A. ARIAS. Mechanical impact behavior of Poly(Ether-Ether-Ketone) (PEEK). *Composite Structures* 124 (2015), p. 88–99.
- [Gir12] D. GIRAUD, F. BORIT, V. GUIPONT, M. JEANDIN et J. MALHAIRE. Metallization of a polymer using cold spray : application to aluminum coating of polyamide 66. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2012*. ASM International. Houston, États-Unis, 2012, p. 265–270.
- [Gir14] D. GIRAUD. Étude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes «Aluminium/Polyamide6, 6» et «Titane/TA6V». Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- [Gru04] M. GRUJICIC, C. ZHAO, W. DEROSSET et D. HELFRITCH. Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process. *Materials & Design* 25.8 (2004), p. 681–688.
- [Gue10] S. GUETTA. Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l'aluminium. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [Has62] Z. HASHIN et S. SHTRIKMAN. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *Journal of Applied Physics* 33.10 (1962), p. 3125–3131.
- [Hel06] D. HELFRITCH et V. CHAMPAGNE. Optimal particle size for the cold spray process. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2006*. ASM International. Seattle, États-Unis, 2006.

- [Hir15] J. HIRSCHBECK. *Kinetic Spray Solution*. 2015. URL : <https://kinetic-spray-solutions.com/>.
- [Iri07] E. IRISSOU, J.-G. LEGOUX, B. ARSENAULT et C. MOREAU. Investigation of Al-Al₂O₃ cold spray coating formation and properties. *Journal of Thermal Spray Technology* 16.5-6 (2007), p. 661–668.
- [Jea11] A. JEAN, D. JEULIN, S. FOREST, S. CANTOURNET et F. N’GUYEN. A multiscale microstructure model of carbon black distribution in rubber. *Journal of Microscopy* 241.3 (2011), p. 243–260.
- [Jea14] M. JEANDIN, G. ROLLAND, L. L. DESCURNINGES et M.-H. BERGER. Which powders for cold spray ? *Surface Engineering* 30.5 (2014), p. 291–298.
- [Joh39] W. A. JOHNSON et R. F. MEHL. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the AIME* 135.8 (1939), p. 396–415.
- [Joh83] G. R. JOHNSON et W. H. COOK. A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures. *Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics*. T. 21. International Ballistics Society. The Hague, The Netherlands, 1983, p. 541–547.
- [Jon91] A. JONAS, R. LEGRAS et J.-P. ISSI. Differential scanning calorimetry and infrared crystallinity determinations of Poly-(aryl-Ether-Ether-Ketone). *Polymer* 32.18 (1991), p. 3364–3370.
- [Kau01] H.-H. KAUSCH. Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. T. Traité des matériaux ; 14. PPUR Presses Polytechniques, 2001.
- [Kel63] J. B. KELLER. Conductivity of a medium containing a dense array of perfectly conducting spheres or cylinders or nonconducting cylinders. *Journal of Applied Physics* 34.4 (1963), p. 991–993.
- [Lan78] R. LANDAUER. Electrical conductivity in inhomogeneous media. *Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media*. T. 40. AIP Conference proceedings. Columbus, États-Unis, 1978, p. 2–45.
- [Lee04] H. Y. LEE, Y. H. YU, Y. C. LEE, Y. P. HONG et K. H. KO. Cold spray of SiC and Al₂O₃ with soft metal incorporation : a technical contribution. *Journal of Thermal Spray Technology* 13.2 (2004), p. 184–189.
- [Li02] J. LI, H. LIAO et C. CODDET. Friction and wear behavior of flame-sprayed PEEK coatings. *Wear* 252.9 (2002), p. 824–831.
- [Li06] W.-Y. LI, H. LIAO, C.-J. LI, G. LI, C. CODDET et X. WANG. On high velocity impact of micro-sized metallic particles in cold spraying. *Applied Surface Science* 253.5 (2006), p. 2852–2862.
- [Li10] C.-J. LI, H.-T. WANG, Q. ZHANG, G.-J. YANG, W.-Y. LI et H. LIAO. Influence of spray materials and their surface oxidation on the critical velocity in cold spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 19.1-2 (2010), p. 95–101.
- [Liu06] A. LIU, M. GUO, M. ZHAO, H. MA et S. HU. Arc sprayed erosion-resistant coating for carbon fiber reinforced polymer matrix composite substrates. *Surface and Coatings Technology* 200.9 (2006), p. 3073–3077.
- [Lup10] R. LUPOI et W. O’NEILL. Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray. *Surface and Coatings Technology* 205.7 (2010), p. 2167–2173.
- [Mal15] A. MALACHOWSKA. The possibility of application of cold sprayed coatings as conducting paths on polymers. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2015*. ASM International. 2015.

- [Mam02] Y. P. MAMUNYA, V. DAVYDENKO, P. PISSIS et E. LEBEDEV. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal* 38.9 (2002), p. 1887–1897.
- [Mam95] E. MAMUNYA, V. DAVIDENKO et E. LEBEDEV. Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler. *Polymer Composites* 16.4 (1995), p. 319–324.
- [Mam96] E. MAMUNYA, V. DAVIDENKO et E. LEBEDEV. Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black. *Composite Interfaces* 4.4 (1996), p. 169–176.
- [Mat75] G. MATHERON. Random sets and integral geometry. John Wiley & Sons, 1975.
- [McL90] D. S. MCLACHLAN, M. BLASZKIEWICZ et R. E. NEWNHAM. Electrical Resistivity of Composites. *Journal of the American Ceramic Society* 73.8 (1990), p. 2187–2203.
- [Mil04] J. MILLETT, N. BOURNE et G. GRAYIII. The response of polyether ether ketone to one-dimensional shock loading. *Journal of Physics D : Applied Physics* 37.6 (2004), p. 942–947.
- [Mil72] R. E. MILES. The random division of space. *Advances in Applied Probability* (1972), p. 243–266.
- [Mou98] H. MOULINEC et P. SUQUET. A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 157.1 (1998), p. 69–94.
- [Møl89] J. MØLLER. Random tessellations in $\mathbb{R}^d$. *Advances in Applied Probability* 21 (1989), p. 37–73.
- [Møl92] J. MØLLER. Random Johnson-Mehl tessellations. *Advances in Applied Probability* 24 (1992), p. 814–844.
- [Møl94] J. MØLLER. Lectures on random Voronoi tessellations. Springer, 1994.
- [Na09] H. NA, G. BAE, S. SHIN, S. KUMAR, H. KIM et C. LEE. Advanced deposition characteristics of kinetic sprayed bronze/diamond composite by tailoring feedstock properties. *Composites Science and Technology* 69.3 (2009), p. 463–468.
- [Nel65] J. A. NELDER et R. MEAD. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal* 7.4 (1965), p. 308–313.
- [Nov06] T. NOVOSELOVA, P. FOX, R. MORGAN et W. O’NEILL. Experimental study of titanium/aluminium deposits produced by cold gas dynamic spray. *Surface and Coatings technology* 200.8 (2006), p. 2775–2783.
- [Ohm91] A. OHMORI, K.-C. PARK, M. INUZUKA, Y. ARATA, K. INOUE et N. IWAMOTO. Electrical conductivity of plasma-sprayed titanium oxide (rutile) coatings. *Thin Solid Films* 201.1 (1991), p. 1–8.
- [Ots79] N. OTSU. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* 9.1 (1979), p. 62–66.
- [Pap06] A. PAPYRIN, V. KOSAREV, S. KLINKOV, A. ALKHIMOV et V. M. FOMIN. Cold spray technology. Sous la dir. d’A. PAPYRIN. Elsevier, 2006.
- [Pat10] K. PATEL, C. S. DOYLE, D. YONEKURA et B. J. JAMES. Effect of surface roughness parameters on thermally sprayed PEEK coatings. *Surface and Coatings Technology* 204.21 (2010), p. 3567–3572.
- [Pau58] L. Van der PAUW. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.* 13 (1958), p. 1–9.

- [Qui13] D. J. QUINN, J. BERGSTRÖM et S. CHOW. Development and Experimental Validation of an Advanced Nonlinear, Rate-Dependent Constitutive Model for Poly(Ether-Ether-Ketone) (PEEK). *Journal of Medical Devices* 7.4 (2013), p. 040908.
- [Rae07] P. RAE, E. BROWN et E. ORLER. The mechanical properties of Poly(Ether-Ether-Ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response. *Polymer* 48.2 (2007), p. 598–615.
- [Rav15] K. RAVI, Y. ICHIKAWA, T. DEPLANCHE, K. OGAWA, O. LAME et J.-Y. CAVAILLE. Development of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Coating by Cold Spray Technique. *Journal of Thermal Spray Technology* 24.6 (2015), p. 1015–1025.
- [Rav16] K. RAVI, Y. ICHIKAWA, K. OGAWA, T. DEPLANCHE, O. LAME et J.-Y. CAVAILLE. Mechanistic Study and Characterization of Cold-Sprayed Ultra-High Molecular Weight Polyethylene-Nano-ceramic Composite Coating. *Journal of Thermal Spray Technology* 25.1-2 (2016), p. 160–169.
- [Rob12] A. ROBERTS, G. J. APPLEBY-THOMAS et P. HAZELL. Experimental determination of Grüneisen gamma for Poly(Ether-Ether-Ketone) (PEEK) using the shock-reverberation technique. *AIP Conf proceedings*. T. 1426. AIP Publishing. 2012, p. 824–827.
- [Rol10] G. ROLLAND. Élaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid («cold spray») : application aux contacts électriques. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [Saf08] K. SAFA. Mise au point d'un essai de compaction dynamique. Application au béton. Thèse de doctorat. École Polytechnique X, 2008.
- [Sch06] T. SCHMIDT, F. GÄRTNER, H. ASSADI et H. KREYE. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Materialia* 54.3 (2006), p. 729–742.
- [Sch08] R. SCHNEIDER et W. WEIL. Stochastic and integral geometry. Springer, 2008.
- [Sch09] T. SCHMIDT, H. ASSADI, F. GÄRTNER, H. RICHTER, T. STOLTENHOFF, H. KREYE et T. KLASSEN. From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 18.5-6 (2009), p. 794–808.
- [Ser82] J. SERRA. *Image Analysis and Mathematical Morphology, Vol. 1 Academic Press*. 1982.
- [Set96] J. A. SETHIAN. A fast marching level set method for monotonically advancing fronts. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 93.4 (1996), p. 1591–1595.
- [Sto02] T. STOLTENHOFF, H. KREYE et H. RICHTER. An analysis of the cold spray process and its coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 11.4 (2002), p. 542–550.
- [Str94] L. STRAIT et R. JAMISON. Application of PEEK coatings to C/PEEK substrates by plasma-spray process. *Journal of Composite Materials* 28.3 (1994), p. 211–233.
- [Stu06] A. STURGEON, B. DUNN, S. CELOTTO et W. O'NEILL. Cold spray coatings for polymer composite substrates. *10th International Symposium on Materials in a Space Environment and The 8th International Conference on Protection of Materials and Structures in a Space Environment, ESA SP 616*. Collioure, France, 2006.
- [Tri11] A. TRINCHI, Y. YANG, A. TULLOH, S. ZAHIRI et M. JAHEDI. Copper surface coatings formed by the cold spray process : simulations based on empirical and phenomenological data. *Journal of Thermal Spray Technology* 20.5 (2011), p. 986–991.
- [VH94] J. VAN HERLE, A. MCEVOY et K. R. THAMPI. Conductivity measurements of various yttria-stabilized zirconia samples. *Journal of Materials Science* 29.14 (1994), p. 3691–3701.

- [Vya06] S. M. VYAWAHARE. Protective thermal spray coatings for polymer matrix composites. Mémoire de master. Wichita State University, 2006.
- [Wal87] S. WALLEY, J. FIELD et M. GREENGRASS. An impact and erosion study of polyetheretherketone. *Wear* 114.1 (1987), p. 59–72.
- [Wan08] M. WANG et N. PAN. Predictions of effective physical properties of complex multi-phase materials. *Materials Science and Engineering : R : Reports* 63.1 (2008), p. 1–30.
- [Wil55] M. L. WILLIAMS, R. F. LANDEL et J. D. FERRY. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical society* 77.14 (1955), p. 3701–3707.
- [Wu12] X.-k. WU, X.-l. ZHOU, H. CUI, X. ZHENG et J.-S. ZHANG. Deposition behavior and characteristics of cold-sprayed Cu-Cr composite deposits. *Journal of Thermal Spray Technology* 21.5 (2012), p. 792–799.
- [Xu06] Y. XU et I. HUTCHINGS. Cold spray deposition of thermoplastic powder. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), p. 3044–3050.
- [Xue03] Q. XUE. A percolation model of metal–insulator composites. *Physica B : Condensed Matter* 325 (2003), p. 195–198.
- [Xue04] Q. XUE. The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal–polymer composites. *European Polymer Journal* 40.2 (2004), p. 323–327.
- [Yin16] S. YIN, M. MEYER, W. LI, H. LIAO et R. LUPOI. Gas Flow, Particle Acceleration, and Heat Transfer in Cold Spray : A review. *Journal of Thermal Spray Technology* 25.5 (2016), p. 874–896.
- [Yok06] K. YOKOYAMA, M. WATANABE, S. KURODA, Y. GOTOH, T. SCHMIDT et F. GÄRTNER. Simulation of solid particle impact behavior for spray processes. *Materials Transactions* 47.7 (2006), p. 1697–1702.
- [Zha11] Y. ZHANG, X. WU, H. CUI et J. ZHANG. Cold-spray processing of a high density nanocrystalline aluminum alloy 2009 coating using a mixture of as-atomized and as-cryomilled powders. *Journal of Thermal Spray Technology* 20.5 (2011), p. 1125–1132.
- [Zho11] X. ZHOU, A. CHEN, J. LIU, X. WU et J. ZHANG. Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray. *Surface and Coatings Technology* 206.1 (2011), p. 132–136.

Publications

V. BORTOLUSSI, F. BORIT, A. CHESNAUD, M. JEANDIN, M. FAESSEL, B. FIGLIUZZI, F. WILLOT, K ROCHE et G SURDON. Cold spray of metal-polymer composite coatings onto carbon fiber-reinforced polymer (CFRP). *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2016*. DVS. Shanghai, Chine, 2016

V. BORTOLUSSI, B. FIGLIUZZI, F. WILLOT, M. FAESSEL et M. JEANDIN. Morphological modeling of cold spray coatings. *Pour être soumis dans Journal of Microscopy* En préparation (2016)

V. BORTOLUSSI, F. BORIT, M. FAESSEL, B. FIGLIUZZI, F. WILLOT et M. JEANDIN. Electrical conductivity of metal-polymer cold spray composite coatings onto Carbon Fiber-Reinforced Polymer (CFRP). *Pour être soumis dans Journal of Thermal Spray Technology* En préparation (2016)

Annexes

Annexe A

Analyse et traitement d'images

A.1 Introduction

Beaucoup de résultats obtenus et présentés dans ces travaux sont issus de l'analyse d'images des dépôts élaborés par cold spray. Deux systèmes de traitement et d'analyse ont été employés : le logiciel gratuit ImageJ et la librairie Simple Morphological Image Library (SMIL) [Fae14] développé au Centre de Morphologie Mathématique MINES ParisTech par Matthieu Faessel et utilisé en langage Python.

L'intérêt d'ImageJ est sa facilité de prise en main et la possibilité de réaliser des programmes afin d'automatiser les méthodes de traitement. Cependant, les fonctions offertes sont parfois limitées. L'intérêt de SMIL est multiple : les fonctions communes avec ImageJ présentent plus d'options et de paramètres ajustables, les fonctions morphologiques sont nombreuses et la librairie est utilisable dans un environnement Python, multipliant donc les possibilités d'automatisation et de traitement numérique. A l'inverse, la simplicité relative d'ImageJ permet une utilisation plus souple et rapide lorsque les besoins en traitements et en analyses sont simples contrairement à SMIL plus adapté à la création de programmes.

Malgré des possibilités théoriquement infinies, l'extraction de données quantitatives d'images nécessite un nombre de traitements inversement proportionnel à la qualité des images analysées. Par exemple, la segmentation de phases multiples est plus aisée en présence de forts contrastes ou de formes géométriques simples. Ainsi, un grand soin doit être apporté à la prise des images, tant dans la préparation des échantillons que dans le choix de la méthode d'acquisition des images. Dans le cas présent, la majeure partie des images provenaient du microscope optique présenté dans le chapitre 2. Le MEB est plus adapté à la production des images de par son rendu en niveaux de gris. Malheureusement, dans ces travaux, les échantillons observés se prêtaient mal à l'observation en microscopie électronique.

Les méthodes de traitements présentées ci-dessous étaient donc adaptées à des images initialement en couleur et passées en niveaux de gris. Enfin, chaque traitement présenté ici a été spécifiquement développé pour extraire une donnée quantitative particulière.

A.2 Analyse de la microstructure des dépôts composites

A.2.1 Segmentation des particules métalliques

L'objectif de la méthode présentée ici était de traiter les images des microstructures des dépôts composites afin de séparer les particules métalliques entre elles (labélisation de chaque particule) et de les séparer de la matrice en PEEK. De plus, les prises de vue des microstructures

des dépôts composites devaient répondre à deux impératifs contraires : avoir une résolution élevée qu'on puisse observer finement la morphologie des deux phases et être de grande taille pour qu'on ait une image représentative de la microstructure. La prise en compte de ces deux impératifs aurait nécessité la réalisation de cartographies, de recollages des images et enfin des fichiers lourds donc longs à traiter numériquement. Il a donc été nécessaire de trouver un compromis et d'adopter un grossissement moyen satisfaisant. La segmentation des particules métalliques a nécessité l'utilisation d'un seuillage automatique de type Otsu [Ots79]. Les petites particules isolées (surface inférieure à $1\mu\text{m}^2$) ont ensuite été supprimées car elles n'intervenaient pas ou que peu dans le comportement électrique des dépôts.

La résolution des images étant trop grossière, les particules les plus proches n'étaient pas segmentées car les interfaces entre elles n'étaient pas assez marquées. Il a donc été nécessaire de passer par la méthode de partage des eaux [Beu79] pour les séparer. Les cellules du partage des eaux ont été déterminées à partir de deux données. La première était des marqueurs placés au centre des particules. Ces marqueurs ont été obtenus en appliquant un seuil sur la fonction distance. Ce seuil est appelé h-maxima. La deuxième donnée était le contour des particules obtenu par la fonction gradient appliquée sur l'image initiale.

Le partage des eaux a permis de séparer toutes les particules associées à un marqueur et dont le contour était bien défini. Chaque cellule du partage des eaux (les particules) a été labellisée. La phase polymère apparaissait alors en noir (figure A.1) avec un label 0. Cependant, les contours des particules n'étaient pas toujours bien définis : le gradient était faible si les particules étaient trop proches. Dans ce cas là, la cellule issue du partage des eaux comprenait plusieurs particules. La segmentation de chaque particule était donc difficile et il n'a pas été possible de toutes les séparer. Cependant, une bonne préparation des échantillons a permis de limiter au maximum ce phénomène. Ce phénomène était plus limité dans le cas où les particules étaient séparées par une fine bande de PEEK que dans le cas où les particules étaient en contact. Il était possible de labéliser 65536 particules par image avec des images en 16 bits. Les images segmentées ont aussi été binarisées : les particules en blanc et la matrice en noir afin de pouvoir appliquer les mesures morphologiques : covariance et granulométrie.

A.2.2 Mesure de la fraction surfacique de métal dans les dépôts composites

Une fois les images segmentées, la fraction surfacique de métal a pu être mesurée sur ces images. La fraction surfacique de métal dans les images a été obtenue à partir des particules segmentées simplement en comptant le nombre de pixels possédant un label non nul sur les images traitées avec la méthode précédente (figure A.1b) (il existe évidemment une fonction spécifique déjà implémentée dans smil).

A.2.3 Distances interparticulaires

Sur les images segmentées, il a aussi été possible de mesurer les distances (en 2 dimensions) séparant les particules. Ces distances ont été calculées pour les particules qui n'apparaissent pas en contact à l'issue de l'opération de segmentation. L'opération consistait dans un premier temps à compter le nombre de particules segmentées, puis à binariser l'image et à la relabelliser. Ainsi chaque agrégat de particules en contact sur l'image binarisée avait un label. Cela permettait de ne compter que les particules séparées par du polymère (figure A.2a).

Une opération de dilatation est réalisée avec un élément carré de taille n (partie 1.6.1). Ainsi, les particules séparées par une épaisseur de $2n$ de PEEK se sont retrouvées raccordées. La distance minimum entre ces particules étaient donc de deux éléments. Pour compter le nombre de particules alors en contact, il a suffi de relabelliser la phase métallique après dilatation et

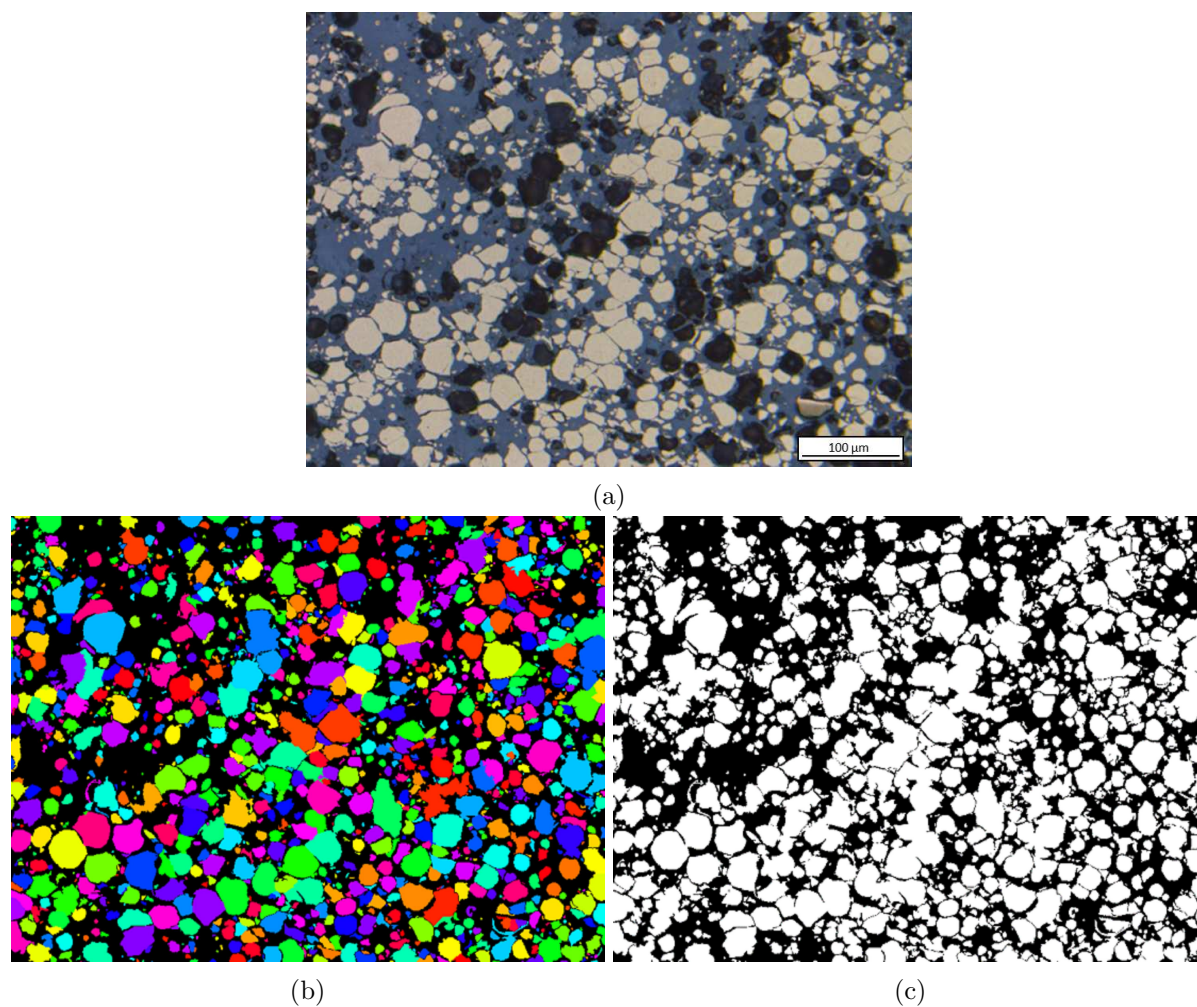


FIGURE A.1 – (a) : Vue en coupe d’une microstructure. (b) : Image avec les particules segmentées. (c) : Image binarisée

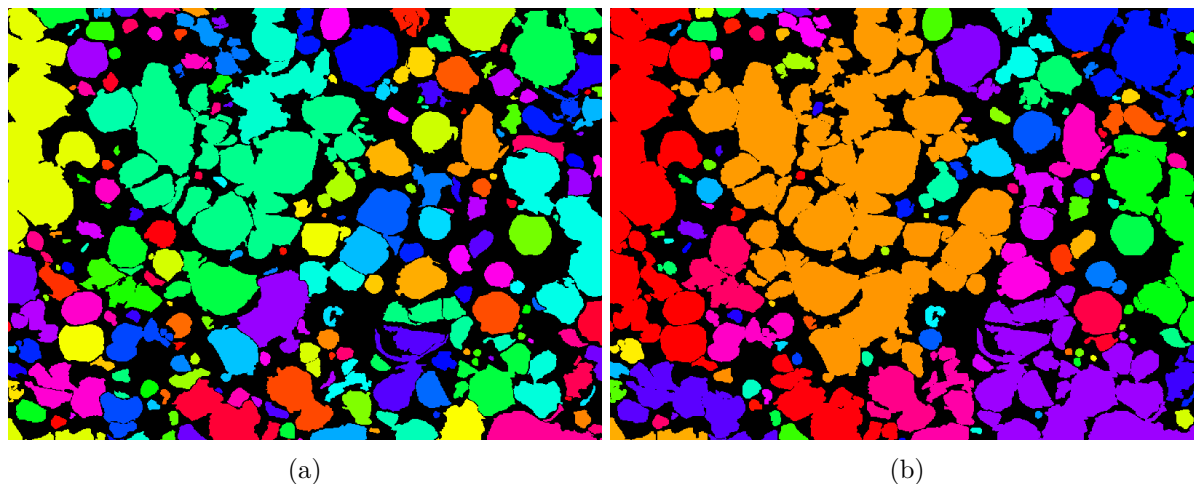


FIGURE A.2 – (a) : Particules labelisées avant dilatation. (b) : Particules labelisées après dilatation.

soustraire le nombre de particules comptées à celui des particules comptées sur l'image originale, voir figure A.2b. En répétant ce processus pour n allant de 1 à 20, il a été possible d'obtenir une répartition des distances séparant les particules.

A.3 Analyse des splats

L'étude du comportement du PEEK sous l'impact de particules métalliques (chapitre 4) a nécessité d'extraire des données quantitatives d'images en coupe de splats. Les images en coupe des splats ont été segmentées et analysées pour déterminer et corréler deux données : la profondeur de pénétration et le diamètre des particules (figure A.3a). La méthode a nécessité de segmenter chaque particule d'une part, et le profil de la surface du substrat d'autre part. Cette méthode visant à obtenir des distances mesurées en pixels, elle nécessite un repère. Ainsi le pixel en haut à gauche de l'image avait les coordonnées $(0, 0)$, l'axe vertical étaient orienté vers le bas, le point en bas à gauche avait donc les coordonnées $(n, 0)$ et celui en haut à droite $(0, n)$.

La première étape consistait à segmenter les particules et le substrat à l'aide d'un seuillage automatique. Les trous et l'empreinte de la particule dans le substrat étaient ensuite entièrement rebouchés et la surface du substrat lissée par opérations de fermeture. La même opération était effectuée sur la particule pour lisser sa surface et faciliter la mesure du diamètre (figure A.3b). Le diamètre de la particule était ensuite déterminé en mesurant la distance verticale entre le pixel le plus haut dans l'image appartenant à la particule et le pixel le plus bas. La profondeur de pénétration était mesurée en évaluant la distance entre la hauteur moyenne du profil et soit le pixel le plus haut dans l'image appartenant à la particule, soit le pixel le plus bas. Un script en Python a permis de traiter automatiquement 36 particules, avec plusieurs particules par image.

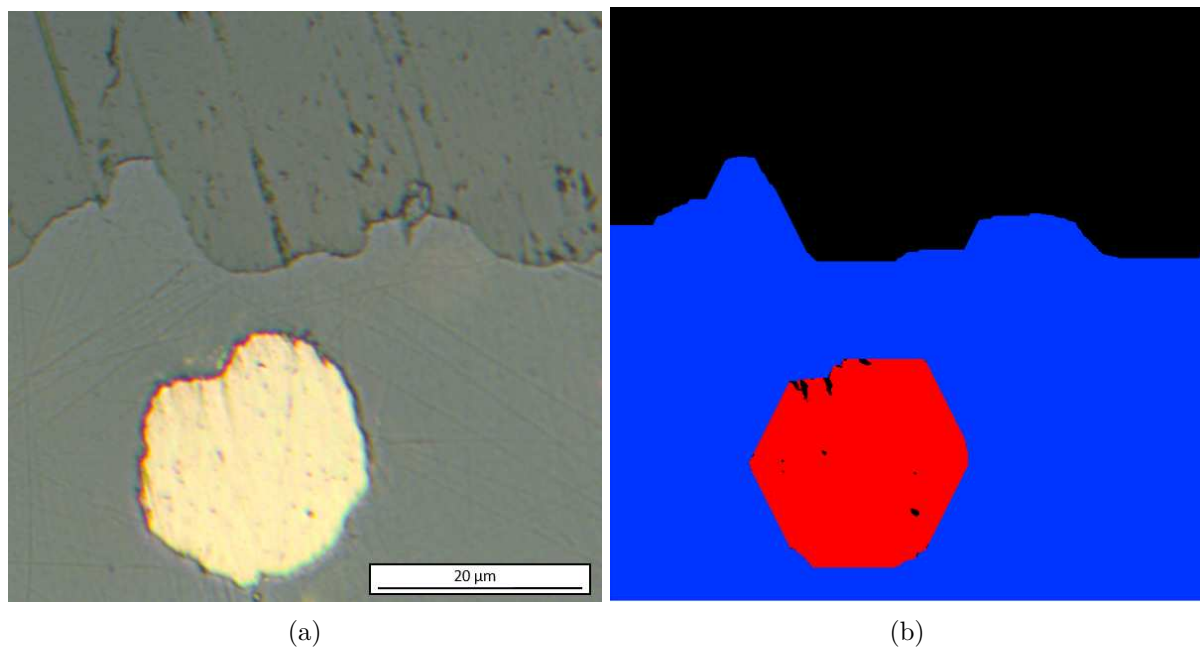


FIGURE A.3 – (a) : Vue en coupe d'un splat. (b) : Particule (rouge) et substrat (bleu) segmentés.

Résumé

La réalisation de revêtements métalliques en surface de matériaux composites à matrice organique est possible par le procédé cold spray. La construction de tels revêtements à partir de particules de cuivre sur un substrat contenant des fibres de carbone n'a pu aboutir que grâce à l'ajout d'une poudre polymère. Malgré son rôle dans la construction des dépôts, le polymère présente le désavantage d'être un très bon isolant électrique ayant, de ce fait, une influence très néfaste sur la conductivité des dépôts cold spray. Ces travaux ont donc été concentrés sur l'étude de l'influence de la microstructure de ces dépôts sur leur conductivité électrique. Plusieurs poudres de cuivre ont été mélangées dans diverses proportions avec du PEEK, un polymère thermoplastique. La projection cold spray de ces mélanges a abouti à la formation de dépôts homogènes sur les substrats composites. L'influence des caractéristiques des poudres et des paramètres de projection sur les caractéristiques des dépôts a été étudiée. De même, la déformation du PEEK lors de la projection a été analysée car elle joue un rôle important dans la construction du dépôt. L'étude des propriétés mécaniques du PEEK et des conditions de projection ont permis de simuler sa déformation. Dans la microstructure du dépôt, la présence du PEEK limite les contacts entre les particules de cuivre, abaissant fortement la conductivité électrique des dépôts. Un modèle morphologique de la microstructure a été développé afin d'étudier l'influence de la morphologie de la phase de cuivre sur la conductivité des dépôts. Ce modèle a permis de simuler des microstructures présentant diverses morphologies en 3 dimensions. Il ouvre ainsi la possibilité d'étudier numériquement l'influence de la morphologie de la microstructure des dépôts sur leur conductivité électrique. La conductivité a été mesurée expérimentalement sur des échantillons de dépôt. Un mélange de poudre et des paramètres optimaux ont alors pu être identifiés pour obtenir un dépôt cold spray sur un substrat composite à matrice organique avec une conductivité satisfaisante mais encore inférieure à celle du cuivre massif.

Mots Clés

Cold spray, composite, revêtement, métallisation, simulation éléments finis, modèle morphologique

Abstract

The Cold Spray process allows to manufacture metallic coatings onto Carbon Fiber-Reinforced Composite (CFRP). This process relies on the spraying of high-velocity powder particles to result in high deformation and build up to form a dense coating. However, forming a coating made of copper particles onto a substrate containing carbon fibers was achieved only by mixing metallic powder with a polymer powder. Although the polymer allows to build up the coating onto CFRP, it is highly electrically insulating. It would therefore decrease the electrical conductivity of the coating drastically. Investigations were carried out on the influence of the coatings microstructure on electrical conductivity. Various copper powders, with different morphologies, granulometry and oxygen contents were mixed with PEEK powder, i.e. a thermoplastic polymer. Cold spray of these powders leads to homogeneous coatings onto CFRP. The characteristics of these coatings were studied as a function of the influence of powder characteristics and spraying parameters. The deformation of the PEEK was also investigated as it governed the build up of the coating. Mechanical testing of PEEK samples and in-situ spraying measurements were performed to feed impact simulations. Then, simulated and experimental impact morphologies of copper particles onto PEEK were compared. The PEEK behavior under impact also prevented sound contacts between copper particles, which decreased the coatings electrical conductivity significantly. A morphological model of the microstructure of the coating was developed to reproduce microstructures in 3D numerically. It would allow to investigate numerically the influence of the copper phase morphology on coating conductivity. This conductivity was measured experimentally for various starting copper powders. A carefully selected blend of copper and PEEK powders and optimized spraying parameters lead to homogeneous coatings onto CFRP with an acceptable electrical conductivity but still below bulk copper conductivity.

Keywords

Cold spray, composite, coating, metallization, finite elements simulation, morphological model