



HAL
open science

Etude de la relation entre porosité et étanchéité à l'ultra-vide de dépôts à base d'aluminium obtenus par projection dynamique par gaz froid ("cold spray")

Sébastien Weiller

► To cite this version:

Sébastien Weiller. Etude de la relation entre porosité et étanchéité à l'ultra-vide de dépôts à base d'aluminium obtenus par projection dynamique par gaz froid ("cold spray"). Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLM004 . tel-03222499

HAL Id: tel-03222499

<https://pastel.hal.science/tel-03222499>

Submitted on 10 May 2021

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 PSL

Préparée à MINES ParisTech

Etude de la relation entre porosité et étanchéité à l'ultra-vide de dépôts à base d'aluminium obtenus par projection dynamique par gaz froid ("cold spray")

Soutenue par

Sébastien WEILLER

Soutenue le 16/03/2021

École doctorale n°621

**Ingénierie des Systèmes,
Matériaux,
Mécanique, Énergétique**

Spécialité

**Sciences et génie des
matériaux**

Composition du jury :

Armelle VARDELLE Professeure, Université de Limoges	<i>Rapporteuse</i>
Johan DEBAYLE Professeur, MINES Saint-Etienne	<i>Rapporteur</i>
Sophie COSTIL Professeure, UTBM	<i>Présidente</i>
Mario GUAGLIANO Professeur, Politecnico di Milano	<i>Examineur</i>
Alain THOREL Directeur de recherche, MINES Paris-Tech	<i>Directeur de thèse</i>
Francesco DELLORO Chargé de recherche, MINES ParisTech	<i>Encadrant</i>
Cédric GARION Ingénieur Dr., CERN	<i>Examineur</i>
François WILLOT HDR, MINES ParisTech	<i>Invité</i>

Remerciements

« Merci. » Vous allez retrouver ce mot une myriade de fois dans les quelques paragraphes qui suivent ; quoi de plus normal pour une section qui s'intitule « remerciements » me demanderiez-vous ? La réponse à cette question est toute trouvée (à défaut de celles abordées ça et là dans le manuscrit) : Au delà de son premier emploi, trivial, parfois marqueur d'une politesse machinalement régurgitée dont on oublie le sens, « merci » sert également à expliciter un sentiment profond de gratitude et de reconnaissance envers un personne. Et c'est bien là la raison d'être de cette section.

A ce titre et avant toute chose, j'aimerais profondément te remercier, Michel, pour avoir permis à cette thèse d'exister : ton intuition visionnaire relative à l'emploi applicatif du cold spray y est une fois de plus prouvée et éprouvée. il ne faut pas oublier qu'un feu d'artifice est rendu possible par l'initiation préliminaire d'une étincelle (créative) : sans te jeter de fleurs, en voici le bouquet final.

J'aimerais ensuite remercier tous les membres du jury ayant pris part à l'évaluation de cette thèse : tout d'abord Armelle Vardelle et Johan Debayle, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce manuscrit. Merci pour vos retours instructifs ainsi que pour les discussions intéressantes lors de la soutenance. Merci à Sophie Costil d'avoir présidé ce jury : votre professionnalisme et bonne humeur ont rendu ce moment fluide et agréable. Merci aussi à Mario Guagliano, qui malgré la barrière de la langue à joué le jeu de tout suivre en français, en plus de l'échange passionnant qui a suivi lors de la soutenance.

Merci à Cédric Garion d'avoir également rendu cette thèse possible, en plus d'avoir mis à contribution l'expertise du CERN relative aux questions de vide et d'étanchéité (à ce titre, merci à Hendrik pour la conduite d'essais).

Un immense merci à François Willot, qui a sur faire preuve de patience et de pédagogie et d'une grande disponibilité pour m'initier à l'utilisation de code FFT et à l'homogénéisation : sans toi, mon chapitre 4 aurait pâle figure.

Merci à Alain, qui a su prendre cette thèse au pied levé, et ce malgré les contraintes inhérentes à cet exercice : malgré les bâtons dans les roues, la carriole est arrivée à bon port. Merci pour ta disponibilité, ton expertise sur la microscopie et la porosité, ainsi qu'à ton incorrigible manie du français bien rédigé. Pour un guitariste, ce fût un job dans tes cordes et mené sans fausse note.

Finalement, merci à Francesco pour son encadrement durant ces 3 années de thèse (on va dire que les 6 mois de rab ne comptent pas). Toujours la tête sous l'eau, tu as su être là à des moments critiques : l'initiation à l'analyse d'images, quelques mots sur l'existence de la méthode CEL, une discussion scientifique entre deux cafés, un mot pour me rassurer ... Il n'en fallait pas bien plus pour me garder sur les rails, dans le train-train de la thèse. C'est sans oublier les moments de rigolade, ton flegme à l'italienne, et notre séjour chez Dycomet avec escale à Utrecht.

J'en viens maintenant à vous narrez l'histoire de ma thèse : car toute bonne aventure est basée sur une bonne histoire.

L'option facile serait, des paragraphes durant, de philosopher sur la théorie du chaos appliquée à la thèse, constituée de ses éléments imprévisibles, ou encore sur le temps qui passe, tantôt se dilatant, tantôt s'accéléralant au gré des vagues houleuses animant la vie du thésard. Mais je ne vais pas opter pour cette option : j'aimerais maintenir le lecteur à flots dans un climat de légèreté en plus de vouloir éviter d'appliquer des concepts de physique mal compris à de la philosophie de comptoir : n'est pas Michel Onfrey qui veut.

Non. La thèse, c'est une épopée. Si l'on aime pas les grecs, on peut également l'envisager comme étant une entreprise pharaonique. Ainsi, si je devais vous résumer ma thèse aujourd'hui avec vous, je dirais que c'est d'abord des rencontres. Et c'est assez curieux de se dire que les hasards, les rencontres forgent une destinée.

L'histoire commence donc après ma diplômation en tant qu'ingénieur : que faire une fois ce papelard en main ? Mon ami Alexandre avait trouvé une thèse à Mines ParisTech, et de mon côté, j'avais envie d'être en collocation. « Parfait », me dis-je, « je dois me trouver une thèse à Mines Paris également ». C'est là que je vois cette offre : cold spray, porosité, étanchéité, CERN. Même pas peur ! Je me lance. J'arrive au Centre des Matériaux (CdM), trempé d'une averse prise sur le chemin. Et là, seconde douche froide suite à l'entretien : candidat non retenu. Non sans aversion, je me résigne à rentrer : la version de l'histoire aurait pu s'arrêter là. C'était sans compter sur l'intervention de Michel. Un second entretien ? Je re-signe !

Et c'est là que les rencontres commencent. La première personne que je vois, en entrant au CdM, c'est Catherine : derrière une attitude un peu bougonne se cache une personne gentille et toujours prête à vous aider (si vous avez du temps devant vous !). J'écume ensuite un peu les couloirs, tout en essayant de retenir les noms, les visages, les démarches, les voix.

Une fois l'entrée passée, il y a des chances pour que l'on tombe sur Antoine à l'angle du couloir : toujours en train de courir partout, entre la métallo, le stockage et l'atelier. Merci à toi pour avoir carry la thèse (de l'anglais « tirer vers la victoire », rien à voir avec la dentition) : ton intervention constante sur les problèmes liés à la métallo, les questions sur le MEB, sur le robot du cold spray, sur l'essai plots collés, la salle chimie (et je dois en oublier !) m'ont vraiment permis de mener à bien cette thèse. Ajoutons à cela ta gentillesse à ta disponibilité.

A l'angle de ce couloir donc, plusieurs options s'offrent à moi : je monte les escaliers sur ma gauche. Après quelques marches, il est possible de tomber sur une longue file d'attente s'étalant de la terrasse à la salle calcul : des PC dans les mains et les doigts rongés par le pianotage pour débogger un problème insoluble, pas de doute, ils vont voir Basile ! Cet homme au visage souriant et à la voix grave, s'il n'est pas en train de prendre une pose clope sur la terrasse, attend patiemment ses clients sur une table de la salle calcul. Ici, point de marchandage, uniquement des conseils et des solutions de sa part : merci à toi pour avoir rendu possible l'existence de mon chapitre étude éléments finis en domptant le cluster et Abaqus. Sans toi j'en serai toujours à faire souffrir les PC de la salle calcul, qui n'auraient pas fini de tourner.

Après m'être faufile entre les gens, je me dirige au niveau de l'aile B : il est probable que l'on tombe nez à nez avec Patrice, Greg ou Yann, formant la Sainte Trinité de la DSI. Mieux vaut bien s'entendre avec eux si vous voulez du matos informatique ou un accès internet au labo. En descendant les escaliers de l'aile B au fond du couloir, il est possible que l'on entende, par dessus des vrombissements sourds de machine, ce qui semble être une engueulade : sans doute Fred et Vasco qui se vannent en criant d'un bout à l'autre de l'atelier. A moins que cela ne soit René qui chasse un intrus un peu trop insistant. Merci les gars pour votre disponibilité et votre précision micrométrique.

Deux possibilités ensuite : aller à droite en métallo, on continue tout droit pour rejoindre l'aile C. J'opte pour la seconde option. Avant de monter les escaliers, je vais faire à tour dans le fond de couloir à gauche. On entend ça et là quelques rires et commérages. « Toc, toc ». Les bruits derrière la porte s'arrêtent. J'entre et vois les visages de Maria et Julie, avec des restes de

rigolade sur le coin de la bouche. On échange quelques blagues autour d'un café, et je m'éclipse. Merci à Maria pour les petits dépannages au MEB, au profilo et à la granulo (et sans doute d'autres choses que je dois oublier) et les bons moments de rigolade.

En remontant l'escalier de l'aile C, il est possible de tomber sur Christophe, qui, s'il n'est pas dans l'un de ses deux bureaux, dont un qui est rempli de papelards et de thèses, court d'un bout à l'autre du labo pour une réunion de 14h à 22h avec l'un de ses thésards.

En continuant dans ce couloir de l'aile C, on peut apercevoir Fabrice, toujours sur le qui vive au cas où un thésard casserait un MEB. Nota bene pour les prochains utilisateurs : faire attention quand on déplace la platine, on a vite rentré 1 m au lieu de 1 mm sur le NOVA. Merci Fabrice pour ton expertise MEB, ta disponibilité, et ton aide au FIB. Tu es vraiment une fine lame.

Finalement, en rebouclant par la salle calcul, il reste l'aile A à explorer : c'est là que résident Zak, Saro, Claudine et Véronique. Merci à tous pour votre aide administrative bienvenue, et à Saro pour les discussions super intéressantes que nous avons eu.

Ainsi passent les semaines et les mois ... Non, j'ai dit que je ne parlerais pas du temps qui passe ! Toujours est-il que c'est au passage du temps que l'on apprend à connaître des gens, et que la nature de la relation qui nous unit à eux passe graduellement de collègue, à connaissance, à ami. Et des amis, je m'en suis fait un certain nombre, au CdM (mais ce qui compte, c'est pas les valeurs). En effet, parfois on ne trouve pas l'interlocuteur en face je dirais, le miroir qui vous aide à avancer. Alors ça n'est pas mon cas, comme je disais là, puisque moi au contraire, j'ai pu. Je ne vais pas refaire un tour du labo, ça use les pattes. Allez, quoique. Après tout, c'est une visite virtuelle, et je rédige ces remerciements le cul ancré sur la chaise de mon bureau, et non en arpentant les couloirs du CdM.

Il y a des personnes que j'aurais aimé connaître plus durant ma thèse, et j'espère que j'en aurais l'occasion dans la suite. Je pense notamment à David, qui gravit le Mont Blanc pour se reposer, Hugo D., un mec génial, toujours des trucs hyper intéressants à raconter, ou encore Rossen, la force tranquille et bienveillante, qui arrive toujours à se faire l'avocat du diable de façon très pertinente. Petite pensée également pour Ben, qui a toujours le mot pour rire, et aux thésards cold spray (Glwadys, Laurent) pour les échanges super intéressants au cours de la thèse.

Alexandre, tu étais déjà mon ami avant le CdM, donc ça ne compte pas vraiment. Mais les 3 ans de coloc' avec toi étaient très cool. Je me souviens de nos premières arrivées au CdM : à la même heure le matin, on mangeait le même truc à midi (plus pratique pour faire la bouffe, notamment des lentilles corail en quantité maximale !) et on partait à la même heure le soir pour aller dans la même salle de sport en arborant les mêmes T-shirts Décathlon. Il n'y eu besoin de rien de plus pour que le CdM entier croit qu'on sorte ensemble ! Dommage que l'on ne soit pagaie, notre truc c'est plutôt le canoë. Et puis, il y a les soirées Mario Kart, la musique ensemble, les pancakes du samedi matin, sans oublier les jeux de mots pourris. Soit dit en passant, sans toi, j'aurais sans doute pagayé autrement. Merci.

Une chose qui m'a frappée (pas dans la figure, mais au sens figuré) lors de l'arrivée de tous les doctorants de 1A au CdM dans la grande salle de cours, c'est « un petit acceng chantang du sude de la Fran'ce ». Je parle, bien sûr, de Bastien (ou Bastieng), le sudiste du « vrai sud cong », là où les cigales chantent toute l'année. L'aventurier qui a fait trois fois le tour du Mont Blanc à l'envers (et à cloche pieds sur les mains), qui a tué des crocodiles au cure dent en Australie, et qui a lustré la guitare de B.B King au plus grand festival de blues du monde. Lui, il tourne au Perrier, et j'aime autant vous dire qu'il est pas là pour trier les lentilles, ça va chier des bulles (fines, les bulles) ! Mec, c'est pas que je t'aime bien, mais là, faut que je te remercie. Pour les moments de rigolade, d'entraide, ton amitié, et le (presque) tour des Aiguilles Rouges, inachevé au moment de la rédaction de ces lignes.

Dans mon bureau, C133, traînait une certaine Liliana, curieuse de tout mais qui ne veut rien savoir. Toujours un truc à bouffer dans le coffre de sa voiture (patate, tarte aux poireaux et cake), à croire que son but ultime était de me transformer en panda, son animal totem. Merci à

toi pour tout les super moments qu'on y a passé.

De manière éparse dans les couloirs, il était également possible de croiser une italienne, qui, malgré son court passage au CdM, y a laissé une empreinte qui fleure bon la Sicile : Federica (ou Frederica pour les nuls qui ont pas retenu son prénom). Fougueuse, véhémence, impitoyable, les cheveux en bataille avec un accent qui rrrrrroule les r. La Sicile quoi. Outre notre activité principale, se résumant à s'envoyer des fions dans une ambiance bonne enfant, on a également eu des discussions intéressantes qui m'ont ouvert l'esprit. Grazie a te.

En restant dans le registre italien, je ne peux passer à côté de Patrizio dit Lollico, aussi connu sous le nom d'il cavallo pazzo. La folie incarnée. La définition de l'imprévisibilité. Au delà d'un excellent partenaire scientifique, nous nous sommes épanouis au travers d'une entraide mutuelle durant toute la thèse, notamment au travers de la gestion de galères rencontrées ça et là. Nous avons développés un goût non dissimulé pour la création de surnoms et d'alias : FC, Spy der Man, Light Blue, the bellies gang, Godzilla and so on ... Merci à toi pour tout, tout au long de la thèse. On devrait se refaire des carbonara (au guanciaie bien sûr) à l'occasion.

Vous vous rappelez de la longue file, devant la salle calcul, pour y faire réparer son PC (forcément, si le code ne marche pas, c'est que le problème vient du PC) ? Si jamais vous arrivez à vous y faufiler, il y a des grandes chances pour que vous tombiez sur un petit bout de femme *a priori* inoffensif : Chiraz, la tunisienne manbouz. Si elle semble calme, c'est sans doute qu'elle vient de passer ses nerfs sur son 5e clavier de la journée (elle prend sa pause) : elle prépare son esprit pour aller casser d'autres trucs (des éprouvettes cette fois) dans l'après-midi. Je me souviens, la première fois que je l'ai vue : elle disait pouvoir déterminer à 100% la personnalité des gens sur la simple connaissance de leur couleur préférée. Ca m'a fait rigoler. Chiraz est un excellent professeur de tunisien (faut le savoir) en plus de faire des couscous d'enfer (hot fi nar). Merci pour tout ce que j'ai appris et partagé avec toi. Ah, et aussi : lssissa umuk bnin barcha.

Au rez-de-chaussée de l'aile C existe un endroit, domaine de l'impression 3D, où rôde un amateur de métal et hard rock des années 80 (la vraie musique de la vraie époque quoi) : Sylvain, qu'on appelle parfois papi. Derrière un air bougon et je m'en foutiste se cache une personne extrêmement généreuse et soucieuse des autres. Preuve en est, lorsqu'on lui demande quelque chose : après son classique « Putain, les gars ! Mais j'ai pas le temps » et un petit coup de vapoteuse pour rendre le tout crédible, il se pointe 2h plus tard dans votre bureau avec la pièce demandée et un petit mot sympa sous forme de post-it. Généreux, car il ne rechigne jamais à faire des gros repas chez lui, nous accueillant de bon cœur. Merci pour tout les petits coups de main et les discussions musique super intéressantes.

J'aimerais également remercier mes autres amis, car on n'a jamais assez dit mille fois merci à mille amis. Non, une fois merci à mille amis. Non, mille fois merci à un ami. Bref, vous avez compris. Bien qu'ils ne m'aient pas aidé directement pour la thèse, ils ont été présent tout au long du périple.

Une petite pensée à Pierrick Zimmer, dit Zizi, cascadeur, randonneur, monteur, blagueur, chieur, et tous les trucs qui finissent en « eur » (même son nom de famille), dont catalyseur lorsqu'il s'agit de métaboliser de l'éthanol. Est ce qu'un nain portier il risque de faire n'importe quoi ? Si on lui fait remarquer, est ce qu'on risque de le nain portuner ?

Une autre pensée à Gwénola, qui est bretonne ou normande (je sais plus trop). Enfin, le pays où y'a tous les bleds qui finissent en « ac », et où tout se cuisine au caramel au beurre salé au beurre. Merci pour les super moments passés ensemble, les bonnes bouffes, les hébergements gratos quand j'étais en galère de stage sur Paris, et les aprèm jeux de société.

Il y a aussi Laurent, force tranquille, toujours dans l'espace, toujours un mot pour rire, de la motivation et de la bienveillance. Un pilote Mario Kart en herbe, avec qui j'ai passé des soirées stupéfiantes ! Merci à toi.

Tant que l'on reste sur Mario Kart, je ne peux m'empêcher d'avoir une pensée pour les deux membres manquants du quatuor, Thomas et Olivier, dit Olive et Tom (toujours en forme). J'ai trouvé en eux deux amis géniaux.

Olivier pour ton flegme, tes talents de rappeur, ta pertinence, ton adaptabilité : un véritable Caméléon. Les bons délires passés ensemble, les moments de soutien et d'entraide. Le stage périple de la sècheresse à Manchester, et tant d'autres épisodes de type qualitatif. Merci à toi.

Thomas, la première fois qu'on s'est vu on était déjà en train de se boire un whisky en refaisant le monde. Le hasard a bien fait les choses, de t'avoir en voisin de palier en résidence étudiante. On a fait tellement de choses ensemble que je devrais écrire un 7e chapitre pour toutes les consigner (j'avoue avoir un peu la flemme). Les après-midi passées à phaser sur ton canap', les parties de foot, les virées sur le toit du gymnase, les treks, les BB, les soirées MKW et tout le reste ... Merci à toi lô (j'espère que ce manuscrit obtiendra 1 000 000 de vues).

J'aimerais également avoir une pensée pour ma famille, ma mère, ma sœur et mes grands-parents, qui même s'ils n'ont pas toujours compris ce que je faisais, ont manifesté leur soutien et leur intérêt tout au long de ma thèse.

Enfin, j'aimerais remercier une personne toute particulière : Aurélie. Aurélie, c'est mon Amour. Tu m'as soutenu dans les moments de stress, tu m'as encouragé, rassuré, compris. Tu as été là jusqu'au bout. Tu as fait beaucoup pour moi et m'a aidé à m'épanouir. Merci. Je t'aime.

Ainsi s'achève la rédaction de mes remerciements. J'ai bien sûr édulcoré certains passages, dû oublier d'en compléter d'autres, mais c'est pas une autobiographie, c'est juste des remerciements (je peux lancer un crowdfunding si jamais ça vous dit). « Juste des remerciements ». C'est pas rien quand même. Vous m'avez tous aidé pour m'amener jusqu'ici. Merci.

PS : Si ce manuscrit peut sembler extrêmement rébarbatif et répétitif, c'est normal. Il a été rédigé en écoutant les deux mêmes playlists de 2h de Monk on Acid, A "trippy" trip to Pluto (# 183 et # 169). Autant vous dire que j'ai fortement contribué à augmenter leur nombre de vues sur YouTube.

*« J'ai pas d'idée de citations, mais ça fait classe quand même. Alors, voilà. »
Sébastien Weiller*

Table des matières

Introduction	1
Liste des acronymes	7
1 Etat de l'art	9
1.1 Introduction	11
1.2 Le procédé cold spray	11
1.2.1 Dans la famille des procédés de projection thermique, je demande le cold spray	11
1.2.2 Principe du procédé cold spray	12
1.2.3 Applications du cold spray	13
1.2.4 Utilisation de l'aluminium pour l'élaboration de revêtements étanches par cold spray	14
1.3 Microstructure d'un dépôt cold spray	14
1.3.1 Phénoménologie de l'impact	14
1.3.2 Mécanisme d'adhésion	16
1.3.3 Rôle de la couche d'oxyde	18
1.3.4 Du splat au dépôt	18
1.4 Métallisation de substrats composites à matrice polymère	20
1.5 Simulation numérique d'impact en cold spray	20
1.5.1 Simulation par éléments finis	21
1.5.2 Autres approches	22
1.5.3 Comparaison des différentes approches	23
1.5.4 Modèles matériaux pour le cold spray	23
1.6 Caractérisation de la porosité en cold spray	25
1.6.1 La porosité : toujours des petits trous ?	25
1.6.2 La mesure de la porosité	26
1.7 Percolation, fuite et étanchéité	27
1.7.1 Définition de la percolation	27
1.7.2 Généralités sur l'étanchéité des systèmes	28
2 Matériaux et procédés	33
2.1 Introduction	35
2.2 Caractérisation des poudres	35
2.2.1 Morphologie des poudres	35
2.2.2 Propriétés cristallographiques et composition chimique des poudres	38
2.2.3 Granulométrie des poudres	39
2.2.4 Microdureté des poudres	40
2.3 Caractérisation des substrats	40
2.3.1 Substrat Al2017	41
2.3.2 Substrat PEEK/C	42
2.4 Le procédé cold spray	45
2.4.1 Installation cold spray	45
2.4.2 Plan d'expérience cold spray haute pression	46
2.5 Essai d'étanchéité	48
2.6 Caractérisation expérimentale de la porosité et de l'adhérence	50

2.6.1	Préparation des échantillons	50
2.6.2	Observation des échantillons en coupe	50
2.6.3	Préparation de lame mince	51
2.6.4	Tomographie par rayons X	52
2.6.5	Essais d'adhérence par plots collés	52
2.7	Conclusions du chapitre	54
3	La porosité dans les dépôts cold spray : une question d'échelle	55
3.1	Introduction	57
3.2	Quelques notions pratiques de morphologie mathématique	57
3.2.1	Opérateurs morphologiques usuels	58
3.2.2	Autres opérateurs et mesures courantes	60
3.3	Production contrôlée de microstructures	62
3.3.1	Calcul de la porosité 2D par analyse d'image à seuil adaptatif	63
3.4	La porosité à l'échelle macroscopique	70
3.4.1	Influence des paramètres de projection	70
3.4.2	Caractérisation morphologique de la porosité	76
3.4.3	Distribution de la porosité dans un dépôt cold spray	81
3.5	La porosité à l'échelle nanoscopique	86
3.5.1	Poudre irrégulière	86
3.5.2	Poudre sphéroïdale	91
3.6	La porosité sous le prisme de la microtomographie par rayons X	94
3.6.1	Méthode de segmentation en 3D	96
3.6.2	Comparaison avec la caractérisation 2D	99
3.6.3	Des pores qui percolent ?	105
3.6.4	Echelle critique pour déterminer la percolation	112
3.7	Conclusions du chapitre	116
4	Étanchéité et porosité	117
4.1	Introduction	119
4.2	Notions introductives sur le Volume Elementaire Représentatif (VER)	119
4.3	Le taux de fuite : indicateur de l'étanchéité des dépôts cold spray	120
4.3.1	Corrélation avec la porosité 2D	121
4.3.2	Corrélation avec la porosité 3D	122
4.3.3	Volume élémentaire représentatif (VER) pour la porosité	124
4.4	À l'origine des fuites : simulation numérique d'écoulement dans la porosité 3D	126
4.4.1	Hypothèses de calcul et présentation du modèle numérique	126
4.4.2	Estimation de la perméabilité des dépôts cold spray par simulation numérique	130
4.4.3	Calculs complémentaires	137
4.5	Conclusions et perspectives du chapitre	141
5	Étude éléments finis des mécanismes de formation de la porosité	143
5.1	Introduction	145
5.2	Présentation du modèle numérique	145
5.2.1	L'approche Coupled Eulerian Lagrangian	145
5.2.2	Hypothèses du modèle	147
5.3	Impact d'une particule élémentaire	152
5.3.1	Présentation du modèle	152
5.3.2	Étude de la taille du maillage : exemple avec une particule de rayon de $20\mu m$	153
5.4	Impact de plusieurs particules	160
5.4.1	Présentation du modèle	160
5.4.2	Calcul du taux de porosité	161
5.4.3	Mécanisme de formation de la porosité	167
5.4.4	Influence des conditions initiales sur la création locale de porosité	173
5.5	Conclusions et perspectives du chapitre	182

6	Elaboration de dépôts adhérents sur composite PEEK/C à fibres continues	183
6.1	Élaboration de dépôts adhérents	185
6.1.1	Choix des matériaux	185
6.1.2	Choix des paramètres de projection	185
6.1.3	Étude des interfaces dépôts/substrats	189
6.2	Caractérisation des dépôts	191
6.2.1	Essais d'adhérence par plots collés	191
6.2.2	Caractérisation de la microstructure des dépôts	196
6.3	Perspectives pour optimiser l'adhérence des dépôts sur CFCC	198
6.3.1	Cold spray basse pression	198
6.3.2	Autres perspectives	202
6.4	Conclusions et perspectives sur le chapitre	203
	Conclusion générale et perspectives	204
A	Correction pratique des artefacts d'anneau en tomographie par rayons X	211

Introduction générale

La projection thermique par gaz froid (ou cold spray), découverte dans les années 1980 et développée depuis lors, consiste en la projection de particules de poudre à l'état solide au moyen d'un gaz vecteur sur un substrat. Ces particules se déforment lors de l'impact, sous l'effet de leur vitesse supersonique, pour former un dépôt, par empilements élémentaires successifs. Le phénomène est analogue à un lancer de boule de neige sur un mur : elle peut, sous l'effet de sa vitesse, y adhérer. Après une quantité suffisante de boules lancées à la bonne vitesse avec un espacement régulier, le mur sera entièrement recouvert.

Le cold spray, arrivant à sa phase de maturation en tant que procédé, intéresse de plus en plus le monde industriel pour les applications auxquelles il donne accès. On peut en distinguer trois familles principales : la fabrication additive, la réparation *in situ* de pièces techniques et les revêtements fonctionnels (propriétés thermiques, électriques etc...). C'est dans le cadre de cette dernière gamme d'applications que le Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire (CERN), fondé en 1954 par 12 Etats membres de l'Union Européenne en vue de capitaliser la recherche en physique des particules, y voit un intérêt.

Le CERN est notamment reconnu pour les expériences qu'il conduit avec l'accélérateur de particules Large Hadron Collider (LHC), lequel a par exemple permis de valider en 2013 l'existence du désormais célèbre boson de Higgs.

Dans le LHC, les particules circulent le long du collisionneur dans des chambres à vide tubulaires. Les particules se rencontrent violemment au niveau des détecteurs où le produit de ces collisions est étudié. La figure 1 montre une chambre tubulaire au niveau d'un détecteur.

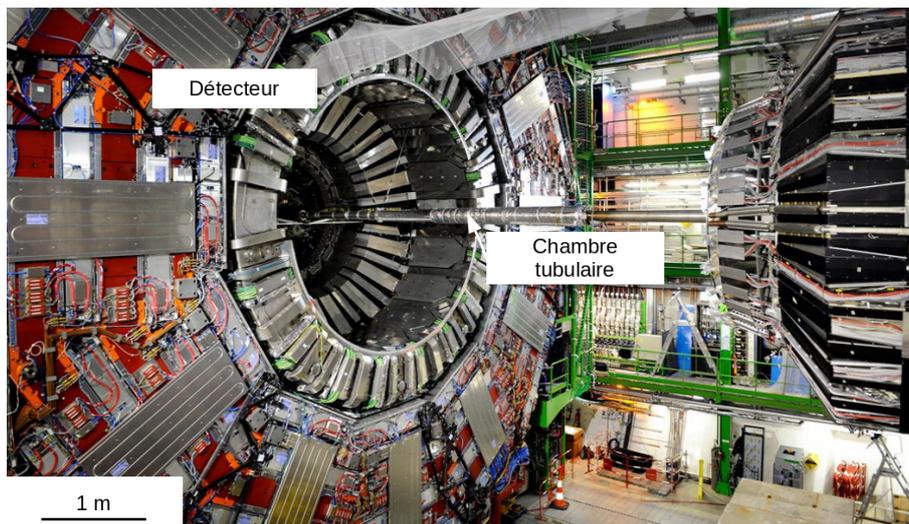


FIGURE 1 – Chambre tubulaire du LHC au CERN. Crédit : CERN.

Les chambres, installées au cœur des détecteurs, requièrent deux caractéristiques principales : elles doivent être suffisamment transparentes aux particules secondaires pour la collecte de données d'une part, et présenter des propriétés d'étanchéité à l'ultra-vide (abrégié UHV pour ultra-high vacuum) d'autre part. L'UHV est atteint lorsque la pression dans une chambre est inférieure à 10^{-6} Pa. Les chambres des expériences LHC doivent permettre une opération avec un niveau de vide de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-9} Pa.

L'étanchéité peut être quantifiée par la mesure d'une grandeur, le taux de fuite, qui correspond à la quantité de matière perdue (souvent un gaz) par un système par unité de temps. Cette grandeur s'exprime en $Pa.m^3.s^{-1}$, bien que le $mbar.l.s^{-1}$ soit également utilisé. Les mesures dépendent de la nature du fluide utilisé pour l'essai ; de fait, l'hélium, plus petit gaz inerte existant, monoatomique, est un candidat privilégié pour celles requérant une caractérisation fine de l'étanchéité. On considère l'étanchéité atteinte lorsque le taux de fuite est $\leq 10^{-10} mbar.l.s^{-1}$. Pour donner un ordre de grandeur, à ce niveau d'étanchéité, une bulle de 1 ml de gaz mettrait environ 317 ans à se former, pour un système soumis à une différence de pression de 1 bar. C'est ce niveau que le CERN requiert pour les chambres tubulaires sous UHV.

La chambre doit également remplir d'autres critères, thermo-mécaniques cette fois, notamment lors de sa mise sous vide : la tenue mécanique sous son propre poids sur 50 cycles de 24h à $250^{\circ}C$

est requise.

Le béryllium massif est actuellement utilisé comme matériau constituant les chambres tubulaires UHV des expériences. Sa transparence aux rayonnements électromagnétiques de haute énergie, ses propriétés mécaniques ainsi que sa tenue à l’UHV en font un candidat de choix pour cette application. Cependant, il pose des problèmes majeurs : sa rareté, sa difficulté d’usinage inhérente à son caractère fragile, ainsi que sa haute toxicité pour la santé humaine et l’environnement font reconsidérer la position du CERN sur son emploi.

Cette thèse s’inscrit dans la recherche d’un matériau de substitution pour le béryllium, qui doit présenter des propriétés similaires à ce dernier en terme de transparence au rayonnement et d’étanchéité à l’UHV, en plus d’assurer une tenue thermo-mécanique remplissant le cahier des charges présenté ci-dessus. La figure 2 présente la longueur d’absorption, définie comme étant la longueur pour laquelle $\frac{1}{e} \simeq 36\%$ d’un signal incident est transmis, en fonction de l’énergie photonique pour différents matériaux candidats à la substitution du béryllium : plus le ratio épaisseur du matériau sur longueur d’absorption est faible, meilleure est la transparence. On remarque que l’absorption est directement liée au numéro atomique du matériau rencontré par les particules, et que le carbone se démarque des autres matériaux présentés. La figure 3 présente quant à elle les facteurs de mérite de divers matériaux, normalisés par ceux du béryllium, pour différents critères thermo-mécaniques ainsi que de transparence dans le cas d’un rayonnement de haute énergie. Un facteur supérieur à 1 dénote une meilleure performance que celle du béryllium pour le critère examiné. La considération de ces facteurs de mérite est cruciale, dans la mesure où le matériau candidat à la substitution du béryllium se doit de présenter des propriétés thermo-mécaniques et de transparence similaires à ce dernier.

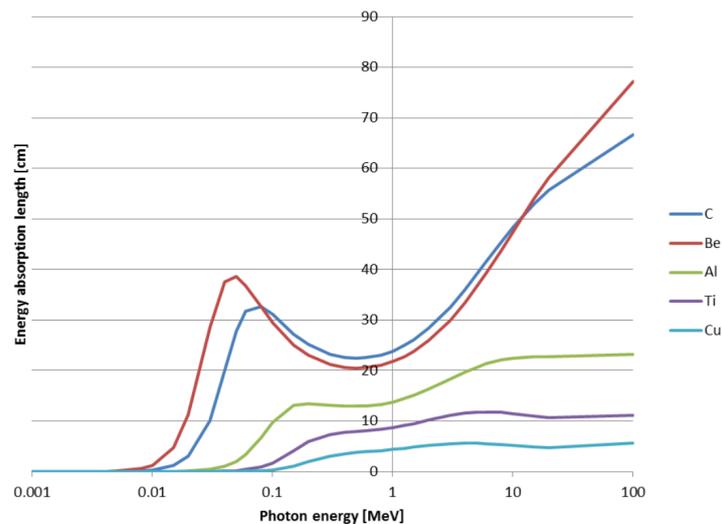


FIGURE 2 – Longueur d’absorption en fonction de l’énergie de rayonnement pour différents matériaux, d’après [Gar14].

Partant de ces observations, le carbone est un excellent candidat à la substitution du béryllium, en se référant au critère de transparence au rayonnement. De plus, il peut assurer, conditionné sous forme de matériau composite (matrice organique avec renforts en fibre de carbone), des propriétés remplissant le cahier des charges thermo-mécaniques des chambres tubulaires UHV. Le problème réside en ses mauvaises propriétés UHV et en son fort taux de dégazage en particulier.

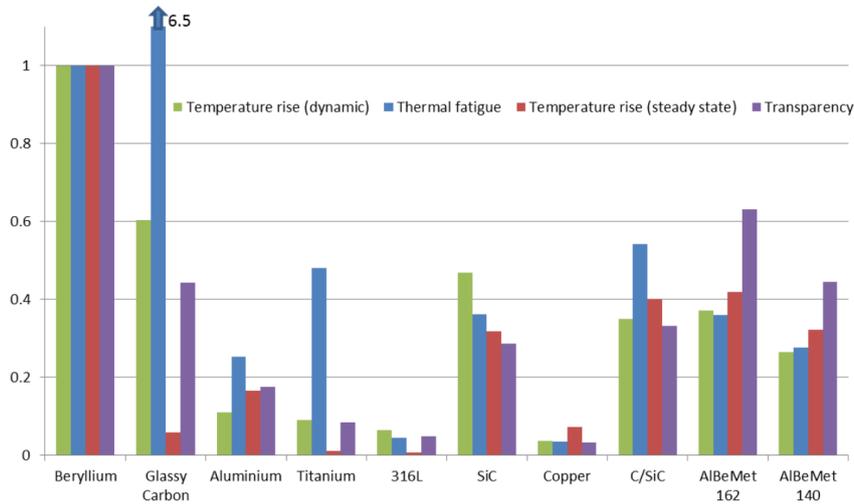


FIGURE 3 – Facteurs de mérite pour différents matériaux, normalisés par ceux du béryllium, d’après [Gar14].

C’est là qu’entre en jeu le cold spray. Ce procédé a démontré sa versatilité d’utilisation, en permettant l’élaboration de revêtements avec des couples poudre/substrat de matériaux très hétérogènes. La projection d’aluminium, en particulier, possède la propriété d’offrir des revêtements extrêmement denses, en plus de présenter des bonnes propriétés de transparence aux rayonnements pour l’application recherchée au CERN.

Lors de la mise en oeuvre du procédé, il se peut cependant que des défauts, appelés porosité, apparaissent et se propagent dans le dépôt, dégradant potentiellement ses propriétés vis-à-vis de l’application recherchée. Dans le cadre de ces travaux de thèse, on appellera « microstructure » la structure du dépôt liée à l’empilement de splats.

Se pose alors la question, cruciale pour cette étude, relative à la nature du lien entre porosité et étanchéité. Existe-t-il une taille de porosité critique faisant émerger un lien de cause à effet vis-à-vis de l’étanchéité d’une microstructure ? Si oui, quels sont les mécanismes mis en jeu ? Peut-on prédire l’étanchéité d’un dépôt sur la base de sa microstructure ? Ces questions mènent à devoir caractériser la microstructure des dépôts de la manière la plus fine possible, notamment au travers de techniques d’imagerie 3D à haute résolution.

Avant de s’intéresser à l’élaboration de dépôts étanches, se pose la question du choix du substrat. En cold spray, la nature de ce dernier influence les propriétés du dépôt, notamment son adhérence. Il peut alors être possible d’élaborer un revêtement adhérent et présentant les caractéristiques souhaitées sur un matériau A, sans pour autant y parvenir sur un autre matériau B dans les mêmes conditions de projection. En cela, le choix a été fait de découpler l’étude entre porosité et étanchéité dans le dépôt d’une part, des propriétés d’adhérence de ce dernier d’autre part. Ainsi, tout l’étude entre porosité et étanchéité s’est faite sur un matériau pour lequel il est aisé d’élaborer un dépôt cold spray d’aluminium adhérent, à savoir un alliage d’aluminium. La projection cold spray d’aluminium sur matériaux composites à base de carbone, ayant été identifiés bons candidats par le CERN pour leurs propriétés thermo-mécaniques et de transparence au rayonnement, fera l’objet d’une étude à part entière dans ces travaux de thèse. Se poseront notamment des questions sur le choix du substrat composite, ainsi que sur l’optimisation des paramètres de projection cold spray pour maximiser l’adhérence du dépôt ; ces derniers pouvant se diviser en deux catégories : une liée au procédé (dispositif cold spray, nature du gaz, pression, température, etc.) et l’autre liée aux matériaux (poudre, substrat).

La distinction sur le substrat étant faite se repose la question principale, et cruciale pour l’application proposée, de la possibilité d’élaborer des microstructures étanches vis à vis des critères du CERN, et de la relation entre porosité et étanchéité dans les dépôts cold spray. Y a-t-il causalité ou bien uniquement corrélation ?

Cette question amène à la problématique de maîtrise de la microstructure. Pour établir une

possible causalité entre porosité et étanchéité, il faut être en mesure de pouvoir élaborer des microstructures d'aluminium sur un large spectre de porosité, et en maîtriser la répétabilité. Ainsi, il conviendra d'identifier l'influence des paramètres de projection cold spray sur la microstructure. Émerge alors un questionnement sur les mécanismes de formation de la porosité en cold spray, auquel la simulation numérique par éléments finis peut apporter des réponses.

Afin d'aborder ces problématiques, le présent manuscrit est divisé en 6 parties :

Le premier chapitre fait un tour d'horizon sur la place du procédé cold spray dans le domaine de la projection thermique, ses caractéristiques particulières, ainsi que sur les mécanismes impliqués dans la création d'un dépôt. Un état de l'art est fait sur les différentes techniques de simulation numérique du cold spray, sur les méthodes expérimentales de caractérisation de la porosité, ainsi que sur celles à disposition pour mesurer l'étanchéité.

Le second chapitre présente les matériaux utilisés pour l'étude, à savoir les poudres et les substrats, dont la morphologie, les propriétés mécaniques et la composition chimique sont caractérisées. Des techniques plus spécifiques à la caractérisation expérimentale des dépôts cold spray, notamment en imagerie, sont présentées. L'élaboration d'éprouvettes adaptées pour la mesure d'étanchéité est discutée.

Le troisième chapitre se concentre sur la perspective d'élaboration maîtrisée de microstructures et leurs caractérisations morphologiques à différentes échelles, en 2D et 3D, via des méthodes d'analyse d'image. L'influence des paramètres de projection y est étudiée, et une méthode originale de segmentation de la porosité est proposée. La question de la résolution des images et de son influence sur le type de porosité détectable est également abordée.

Le quatrième chapitre présente les résultats des essais de fuite, qui sont mis en regard de la porosité, caractérisée au chapitre précédent. Une étude numérique de simulation d'écoulement est proposée, afin d'évaluer l'influence de la porosité sur l'étanchéité des dépôts cold spray.

Le cinquième chapitre se focalise sur la modélisation par éléments finis d'impact de particules en cold spray, via l'utilisation d'une approche *Coupled Eulerian Lagrangian* (CEL). Dans un premier temps, une étude de maillage est proposée, en considérant l'impact d'une particule élémentaire. Dans un second temps, des simulations d'impacts multi-particules sont réalisées, avec deux objectifs : identifier les mécanismes de création de la porosité d'une part, et estimer numériquement le taux de porosité dans un amas de particules écrasées, afin de comparer l'effet des conditions initiales de la simulation sur la microstructure, d'autre part. Une méthode originale, basée sur le calcul d'enveloppes convexes successives, a été développée pour calculer le taux de porosité des microstructures simulées.

Enfin, le sixième chapitre présente l'optimisation des conditions de projection pour la métallisation de composites à matrice organique renforcée en fibres de carbone. Une fois cette optimisation faite, une mesure de l'adhérence des dépôts est présentée, ainsi qu'une caractérisation de leurs microstructures.

Liste des acronymes

MEB : Microscope Electronique à Balayage ; SE : Electrons secondaires (Secondary Electrons). Permet un contraste topographique d'une surface ; BSE : Electrons rétrodiffusés (Back Scattered Electrons) permet un contraste chimique d'une surface.

FIB : Focused Ion Beam. Technique de préparation de lame mince.

MET : Microscope Electronique à Transmission. Permet d'inspecter la matière à l'échelle nanométrique ; STEM-HAADF : Scanning Transmission Electron Microscopy High Angle Annular Dark Field Detector. Permet un d'afficher un contraste chimique à l'échelle nanométrique.

EF : Eléments Finis.

CEL : Coupled Eulerian Lagrangian.

FFT : Fast Fourier Transform.

CFCC : Composite renforcé en Fibres de Carbone Continues.

CdM : Centre des Matériaux.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1	Introduction	11
1.2	Le procédé cold spray	11
1.2.1	Dans la famille des procédés de projection thermique, je demande le cold spray	11
1.2.2	Principe du procédé cold spray	12
1.2.3	Applications du cold spray	13
1.2.4	Utilisation de l'aluminium pour l'élaboration de revêtements étanches par cold spray	14
1.3	Microstructure d'un dépôt cold spray	14
1.3.1	Phénoménologie de l'impact	14
	Ancrage mécanique	15
	Liaison métallique	15
	Diffusion	15
1.3.2	Mécanisme d'adhésion	16
1.3.3	Rôle de la couche d'oxyde	18
1.3.4	Du splat au dépôt	18
1.4	Métallisation de substrats composites à matrice polymère	20
1.5	Simulation numérique d'impact en cold spray	20
1.5.1	Simulation par éléments finis	21
	Approche lagrangienne	21
	Approche eulerienne	21
	Approche ALE (Arbitrary Lagrangian Eulerian)	22
1.5.2	Autres approches	22
	SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics)	22
	MD (Molecular Dynamics)	22
1.5.3	Comparaison des différentes approches	23
1.5.4	Modèles matériaux pour le cold spray	23
1.6	Caractérisation de la porosité en cold spray	25
1.6.1	La porosité : toujours des petits trous ?	25
1.6.2	La mesure de la porosité	26
1.7	Percolation, fuite et étanchéité	27
1.7.1	Définition de la percolation	27
1.7.2	Généralités sur l'étanchéité des systèmes	28
	Les différents types de fuite : sauve qui peut !	28
	Définitions	28
	Le débit de fuite	29
	Quelques méthodes de détection des fuites	30

1.1 Introduction

Le présent chapitre a pour but d'apporter dans un premier temps une vue générale sur le procédé cold spray, ses applications, ainsi que les mécanismes lui étant associés. Dans un second temps, un état de l'art est proposé sur d'autres thématiques touchées dans la thèse, notamment concernant la métallisation des composites, les techniques de simulation numériques utilisées en cold spray, la mesure de la porosité et les techniques du vide.

1.2 Le procédé cold spray

1.2.1 Dans la famille des procédés de projection thermique, je demande le cold spray

La projection dynamique par gaz froid, « cold spray » en anglais, découverte par hasard dans les années 80 par Papyrin et son équipe lors d'essais en soufflerie [GGZ+86] [PKK+07] et développée par la suite, s'inscrit dans la famille des procédés de projection thermique (voir figure 1.1). Ces derniers sont caractérisés par l'accélération de particules par un flux de gaz, venant former un dépôt sur un substrat, par effet de l'énergie cinétique et/ou thermique. Les particules peuvent être plus ou moins ramollies, voire fondues, en fonction de la température du gaz utilisé. La projection plasma, la projection à arc électrique, la projection à la flamme classique ou l'HVOF (High Velocity Oxy-Fuel spray), ainsi que le cold spray, font partie des procédés les plus courants [VMA+16]. Ce dernier gagne en intérêt ces dernières années tant au niveau de sa présence dans des publications, comme montré sur la figure 1.2, qu'à l'intérêt grandissant du monde industriel à son égard [Vil15], [Cav18], [PS20]. Une reconstruction de l'histoire du procédé cold spray est proposée par [SSKK13].

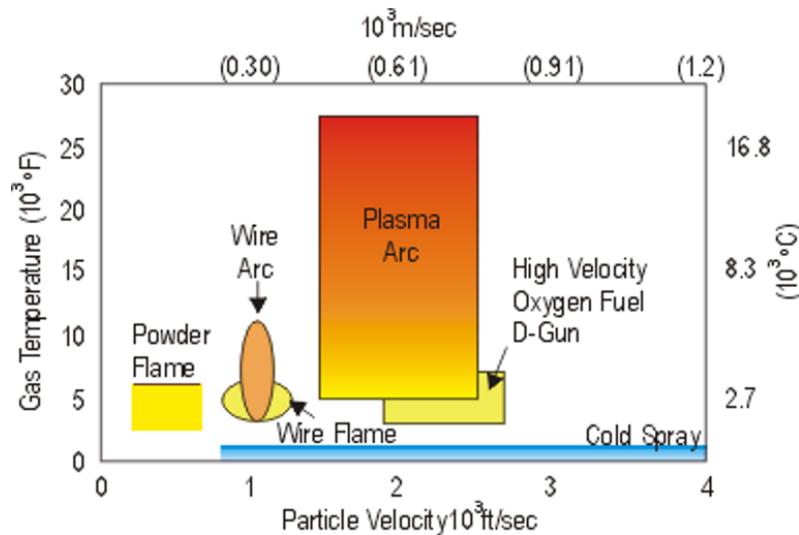


FIGURE 1.1 – Plage des températures de gaz et vitesse des particules réalisables pour quelques procédés de projection thermique, d'après [Cha07].

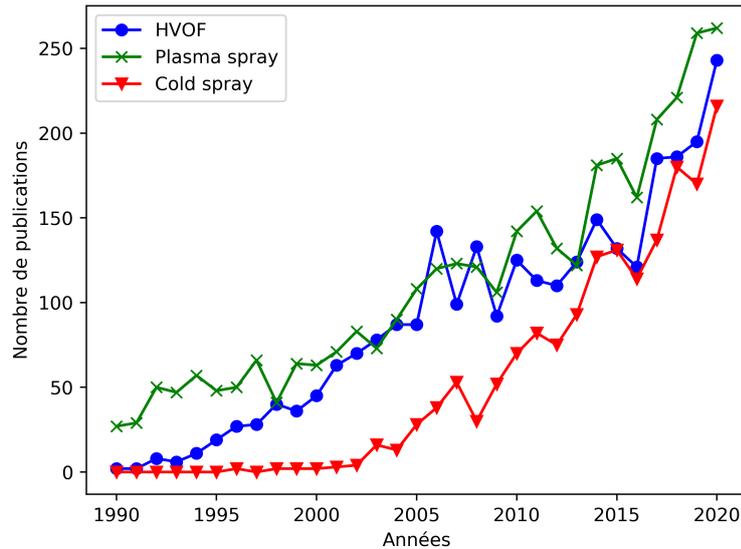


FIGURE 1.2 – Nombre de publications contenant "cold spray", "plasma spray" et "HVOF" dans leurs titres ou résumés depuis 1990 (données générées avec la base de données disponible sur « dimensions » [DIM]).

1.2.2 Principe du procédé cold spray

La caractéristique principale du cold spray est fondée sur la projection de particules de taille micrométrique à l'état solide. La figure 1.3 présente un schéma de principe du dispositif cold spray, dont le fonctionnement est détaillé ci-après.

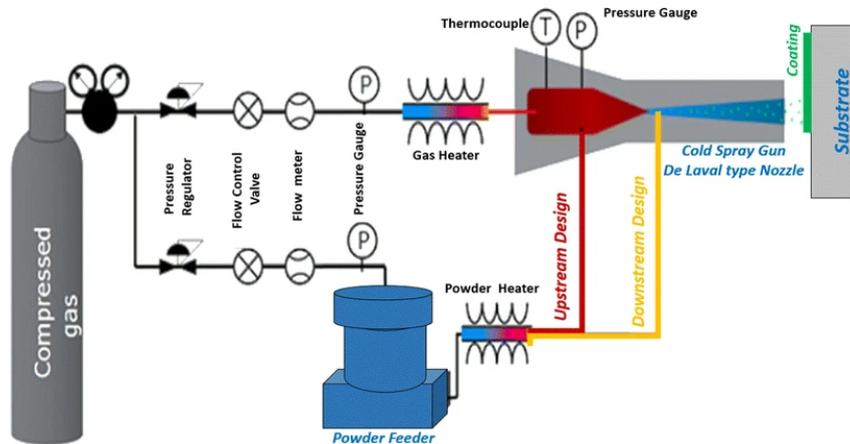


FIGURE 1.3 – Schéma de principe du cold spray, d'après [VMA⁺16].

Un gaz sous pression, généralement de l'azote ou, plus rarement de l'hélium, sert de vecteur d'accélération aux particules. Une partie de ce gaz est chauffée, jusqu'à 1200 °C, tandis qu'une autre est acheminée au distributeur de poudre. Les deux flux de gaz se rejoignent à un point d'injection, situé dans une buse convergente-divergente dite de DeLaval. En fonction des dispositifs, il est possible de chauffer la poudre avant injection, ainsi que de choisir dans quelle partie de la buse elle est apportée. La forme de cette dernière permet l'expansion du gaz, accompagnée par une chute de sa pression et de sa température qui résulte en une augmentation du nombre de Mach (supérieur à 1 dans la partie divergente) et donc de sa vitesse [SR92].

En prenant des hypothèses simplificatrices, notamment d'isentropie sur le gaz, considéré parfait, compressible, et de débit constant, sa vitesse v en sortie de buse s'exprime [SR92] :

$$v = \sqrt{\frac{T_0 R}{M} \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{P_s}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right)} \quad (1.1)$$

avec R la constante des gaz parfaits, M la masse molaire du gaz, γ le coefficient de Laplace ($\frac{5}{3}$ pour un gaz parfait monoatomique, $\frac{7}{5}$ pour un diatomique), T_0 la température en entrée de buse, P_s et P_0 les pressions en sortie et entrée de buse, respectivement. Le tableau 1.1 donne les valeurs des vitesses de gaz calculées avec l'éq. 1.1 pour plusieurs températures et pressions d'entrée, en prenant une pression en sortie de buse de 1 bar.

Pression (MPa)	Température (K)	Gaz	Vitesse ($m.s^{-1}$)
2.5	573	He	2076
2.5	573	N ₂	846
3	623	He	2193
3	623	N ₂	897

Tableau 1.1 – Valeurs de vitesses de gaz en sortie de buse en fonction des températures et pressions d'entrée.

Les particules prises dans le gaz sont alors accélérées dans une plage de vitesse classiquement comprise entre 300 et 1 000 $m.s^{-1}$ [MHGG13] [RVE06].

Lors de l'impact, l'énergie cinétique des particules est transformée en déformation plastique et en chaleur, permettant leur adhésion au substrat. Un impact dure environ 100 ns, et les vitesses de déformation atteignent $10^7 - 10^9 s^{-1}$ [KZJ09]. On peut donner un ordre de grandeur du nombre de particules qui sortent de la buse par unité de temps N_p , en considérant le débit massique de poudre d_p et des particules de volume V_p et de masse volumique ρ_p : $N_p = \frac{d_p}{\rho_p V_p}$. En considérant une particule d'aluminium sphérique pleine de diamètre 30 μm et un débit de l'ordre de 10 $g.min^{-1}$ (classique en cold spray), $N_p \simeq 0.54 \cdot 10^6 s^{-1}$. L'ordre de grandeur à avoir en tête est donc le million de particules par seconde.

Une particule déformée, qu'elle soit isolée ou faisant partie du dépôt, est désignée par le terme de « splat ». Les dépôts cold spray sont constitués d'un empilement de splats.

Il existe plusieurs catégories de cold spray, souvent désignées d'après les pressions de gaz que le système peut supporter : basse pression (< 1.5 MPa), moyenne pression (de 1 à 3 MPa) et haute pression (> 2.5 MPa).

Les paramètres procédé clés du cold spray se distinguent en deux groupes. D'une part, on regroupe les paramètres liés à la machine, à savoir la nature du gaz, sa pression ainsi que sa température, la forme de la buse et la distance de projection (distance entre la sortie de buse et le substrat nu). D'autres paramètres peuvent entrer en compte, vitesse et inclinaison de la buse notamment par rapport au substrat, ou encore pré-chauffage du substrat ou de la poudre. D'autre part, on regroupe les paramètres liés aux matériaux utilisés pour la projection : poudre et substrat, variables au travers de leur composition chimique, granulométrie, morphologie ou état de surface entre autres.

1.2.3 Applications du cold spray

Le cold spray possède de nombreuses applications grâce à sa versatilité et sa facilité de mise en oeuvre. En effet, même si son principal défaut est de présenter une perte de ductilité du dépôt au bénéfice de sa résistance mécanique [OII⁺08], il présente de nombreux avantages en comparaison d'autres membres de sa famille : les dépôts présentent un faible taux de porosité et une bonne adhérence, ainsi que de bonnes propriétés de conductivité thermique et électrique, en plus d'une résistance à la corrosion et à l'oxydation, sans oublier une dureté élevée [Vil15].

Le cold spray trouve une application dans trois domaines : en réparation de pièce in situ, en fabrication additive [BHAL⁺20], ou dans l'élaboration de revêtements fonctionnels, notamment dans des applications de barrière anti-corrosion, de protection contre la foudre, de conception de dépôts étanches à l'ultra-vide ou encore dans la protection contre les agents pathogènes [KKJ20]. Les couples poudre/substrat qu'il est possible d'utiliser avec ce procédé sont de plus en plus nombreux et variés. En partant de dépôts métal sur métal, il a été possible de projeter des mélanges de poudre métal/céramique sur du métal, puis des choses plus exotiques, comme des céramiques sur du métal, ou encore du polymère sur du polymère, les projections sur matériaux

composites ayant le vent en poupe [JDL⁺18]. Il est également possible de projeter du métal sur du bois via cold spray [LDD⁺19].

Dans une étude récente (au moment de la rédaction) [ZSL⁺21], les auteurs comparent la projection d'Inconel 718 par cold spray et par plasma, en vue d'une application de réparation. Le dépôt obtenu par cold spray, moyennant un traitement thermique pour l'adoucir, est plus dense, aussi adhérent et moins oxydé que son homologue obtenu par projection plasma.

1.2.4 Utilisation de l'aluminium pour l'élaboration de revêtements étanches par cold spray

L'aluminium, grâce à sa facilité de déposition octroyée par sa ductilité, est un matériau de choix pour le cold spray. Il est utilisé de multiples façons, que ce soit sous sa forme pure [FWM⁺12] [HVV⁺18] [BDN⁺17] [KZJF10], sous forme d'alliages classiques [GLCW18] [NNV⁺18] ou exotiques [KCP⁺20], ou bien mélangé à d'autres poudres [LSD⁺17].

En décembre 2020, aucune publication à comité de lecture n'est référencée avec les mots clés "cold spray" and "leak tight" ou "cold spray" and "gas tight" sur Science Direct ou sur l'outil de recherche « dimensions » [DIM]. L'outil de recherche bibliographique Scoopus, avec les mêmes mots clés dans la catégorie « Article title, Abstract, Keywords » a uniquement mis un article de conférence, rédigé dans le cadre de la thèse [SDJ⁺19]. Cependant, le sujet commence à susciter de l'intérêt : les auteurs de [NHR⁺20] considèrent évaluer l'étanchéité de pièces élaborées par cold spray et SLM (Selective Laser Melting).

1.3 Microstructure d'un dépôt cold spray

1.3.1 Phénoménologie de l'impact

L'adhésion d'une particule à un substrat dépend au premier ordre de sa vitesse et de sa température. En raisonnant par analogie, lorsqu'on souhaite faire adhérer une boule de neige sur un mur, elle éclate si elle est jetée trop fort, et rebondit si sa vitesse initiale est trop faible. Cependant, il existe une plage de vitesse pour laquelle la boule adhère bien. La même problématique se présente dans le cadre du cold spray.

La vitesse critique désigne la vitesse minimum permettant l'adhérence d'une particule [SGAK06] [SAG⁺09]. A contrario, la vitesse d'érosion en désigne la vitesse maximale. La fenêtre de déposition correspond à l'ensemble des vitesses permettant à la particule d'adhérer à un substrat, borné par la vitesse critique et la vitesse d'érosion. La figure 1.4 illustre ces deux concepts, tandis que la figure 1.5 montre des ordres de grandeurs de vitesses critiques pour plusieurs matériaux.

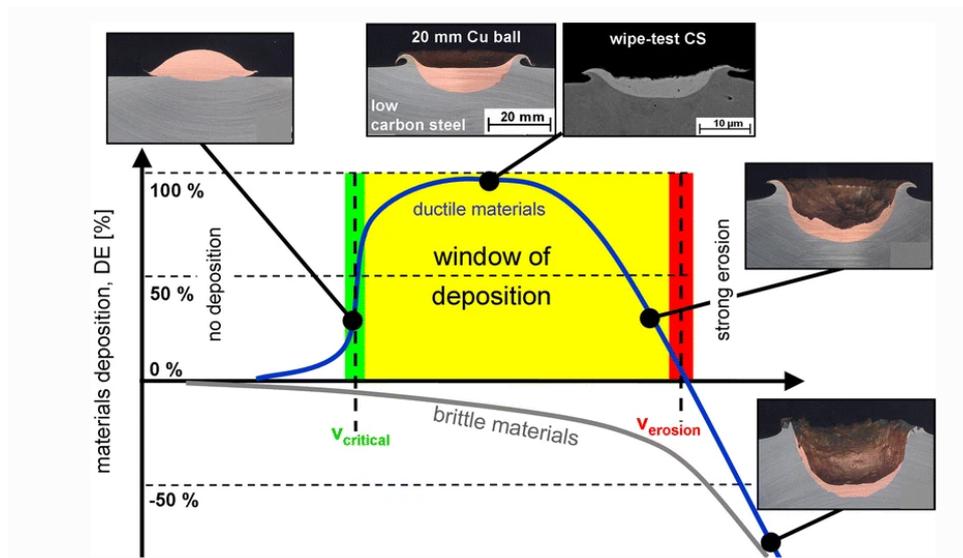


FIGURE 1.4 – Schéma de la corrélation entre vitesse de particule, rendement et effets de l'impact à température constante, d'après [SAG⁺09]

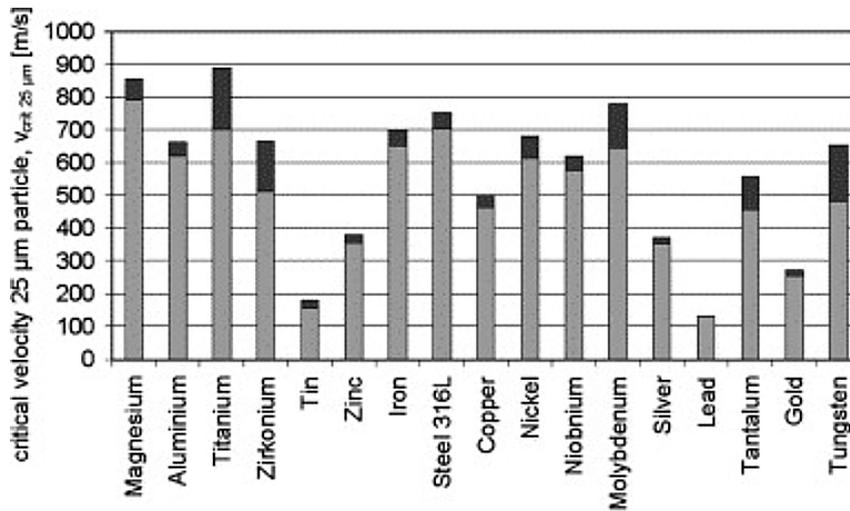


FIGURE 1.5 – Vitesses critiques pour une particule sphérique de $25 \mu\text{m}$ pour différents matériaux. Les erreurs sont représentés par les barres en gris foncé. D'après [SGAK06].

Deux phénomènes sont identifiés comme étant principalement responsables de l'adhésion d'une particule à un substrat : l'ancrage mécanique et la liaison métallique [DCF03]. La diffusion d'éléments chimiques est également possible.

Ancrage mécanique

L'état de surface du substrat influence la capacité d'un splat à y adhérer. En effet, la présence d'aspérités permet à une particule de se déformer sur le substrat lors de l'impact, celle-ci se voyant y être piégée. Dans le cas d'un substrat plus mou que la particule, ce dernier se déforme à l'impact pour enrober cette dernière. De manière générale, une rugosité de substrat plus grande que la taille caractéristique des particules favorise l'ancrage mécanique, tandis que l'adhésion est moins bonne dans le cas d'une surface faiblement rugueuse [BDN⁺17]. La figure 1.6 montre un cliché MEB illustrant le phénomène d'ancrage mécanique.

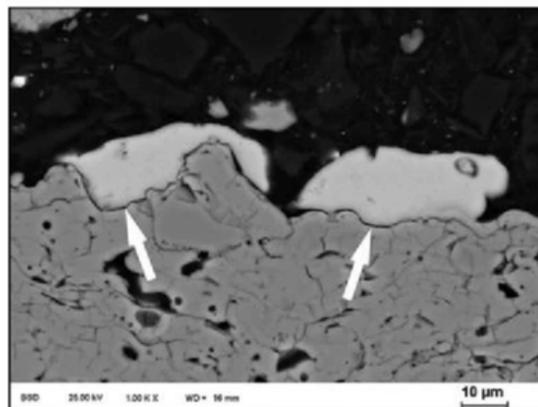


FIGURE 1.6 – Mise en évidence de l'ancrage mécanique d'un splat d'aluminium sur substrat Al_2O_3 , d'après [DGL⁺14]

Liaison métallique

Il existe plusieurs types de liaisons physico-chimiques pouvant se créer lors d'un contact intime entre deux matériaux : covalente, ionique et métallique, cette dernière étant la plus faible des trois ($\approx 260 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Elle intervient dans l'adhésion des particules métalliques en cold spray, et se manifeste par l'émergence d'intermétalliques à l'interface splat/substrat lorsque les matériaux sont différents [HMSZ09].

Diffusion

La diffusion, fondée sur la loi de Fick, peut se manifester en cold spray sous l'effet de la forte

sollicitation dynamique lors de l'impact. Cette dernière peut provoquer la fusion locale de la particule à l'interface avec le substrat (comme montré sur la figure 1.7). Une diffusion à l'état liquide peut alors s'y opérer.

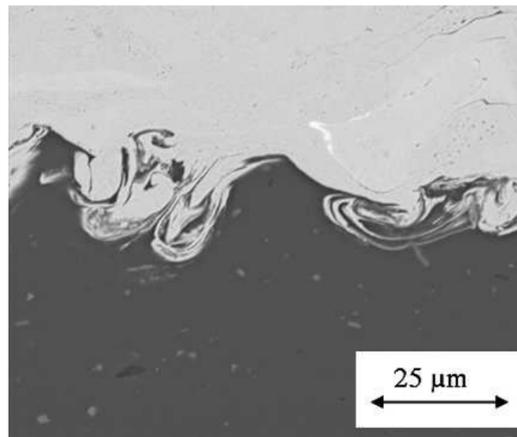


FIGURE 1.7 – Fusion locale d'un dépôt de cuivre sur substrat aluminium, d'après [CHL⁺05].

1.3.2 Mécanisme d'adhésion

Il est constaté que le phénomène de « jetting », correspondant à l'éjection de matière lors de l'impact, apparaît à partir de la vitesse critique du couple particule/substrat [TSNS21]. La figure 1.9 illustre ce phénomène. La détection de sa présence est donc un indicateur de l'adhésion de la particule. Un consensus tacite a été établi, par de nombreuses publications, que le phénomène de cisaillement adiabatique, pouvant expliquer l'apparition du jetting, est donc le mécanisme principal impliqué dans l'adhésion de la particule, par effet de transmissivité [HMSZ09], [GZDH04], [AGSK03], [SGAK06], [BKY⁺09].

Dans le cas d'un impact de très courte durée, l'énergie cinétique de la particule n'a pas le temps d'être évacuée sous forme de chaleur. En résulte une augmentation locale de la température, adoucissant le matériau. La limite d'élasticité de ce dernier diminue alors fortement, et y provoque un cisaillement local.

Le cisaillement adiabatique se manifeste par la formation de bandes de cisaillement (dans les matériaux métalliques) dans le plan perpendiculaire à l'axe de projection de la particule (voir 1.8).

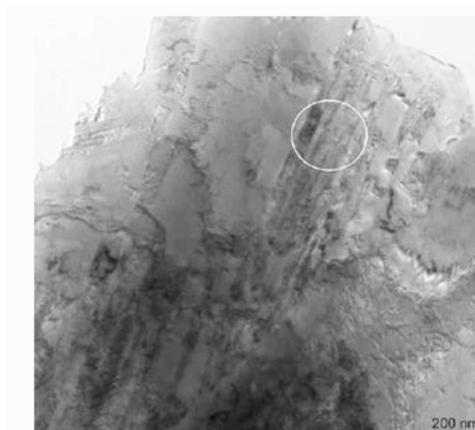


FIGURE 1.8 – Cliché MET champ clair de bandes de cisaillement (cercle blanc) dans un dépôt cold spray de cuivre, d'après [LK15].

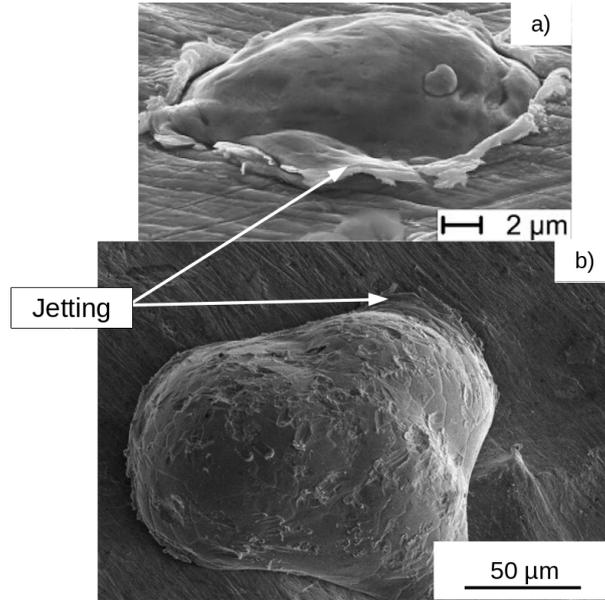


FIGURE 1.9 – Cliché MEB-SE de splats, mise en évidence du phénomène de jetting. (a) Cu sur Cu, d'après [AGSK03]; (b) Al sur Al 2017.

Cependant, les travaux d'Hassani *et al.* [HVV⁺18] réfutent ce mécanisme comme étant celui attribuable à l'adhésion en cold spray, mais le débat fait rage [AGKK19] [HGVC⁺19]. Comme le fait remarquer [AGKK19], le cold spray fonctionne sans que l'on ne sache encore exactement pourquoi.

Dans son modèle, [HVV⁺18] présente l'apparition du jetting comme étant une condition de l'adhésion en se fondant sur des arguments d'hydrodynamique, ces derniers étant déjà utilisés dans d'autres champs de la science, comme le soudage par explosion [WSW53], la dynamique des fluides [Rei93] ou encore la collision d'astéroïdes [JBM14] pour expliquer les éjections de matières.

[HVV⁺18] part du principe que la pression de choc relâchée après impact est proportionnelle à la pression source. Dans ce cas, la vitesse critique v_{cr} d'une particule s'exprime de la façon suivante :

$$v_{cr} = \left(\frac{\sqrt{1 + \frac{4s\alpha f(T)g(d)}{k}} - 1}{s} \right) \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (1.2)$$

En considérant uniquement le premier terme du développement en série entière de la fonction $\sqrt{1+x}$, en posant $x = \frac{4s\alpha f(T)g(d)}{k}$, on abouti à la relation suivante :

$$v_{cr} = \frac{2\alpha f(T)g(d)}{k} \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (1.3)$$

avec s une constante matériau, $f(T)$ et $g(d)$ des fonctions de la température et du diamètre de la particule respectivement, α un coefficient dépendant du matériau, k un facteur de proportionnalité entre les pressions avant et après impact, ρ la masse volumique du matériau et B le module d'élasticité isostatique, relié au module d'Young E et au coefficient de Poisson ν du matériau via la relation $B = \frac{1}{3} \frac{E}{1-2\nu}$.

On remarque que dans le cas des métaux purs, la vitesse du son dans le matériau c_0 est égale au rapport $\sqrt{\frac{B}{\rho}}$.

1.3.3 Rôle de la couche d'oxyde

Les métaux ont tendance à naturellement se doter d'une couche d'oxyde à leur surface, appelée couche de passivation. Cette dernière joue un rôle dans l'adhésion de la particule, qu'elle soit présente sur cette dernière ou sur le substrat.

En effet, lors de l'impact, la couche d'oxyde se brise sous l'effet de l'énergie cinétique apportée par la particule (voir 1.10 (A)). [IO15] a montré, dans le cas de projection de CoNiCrAlY sur de l'Inconel 625, que la couche d'oxyde présente sur le substrat agit comme un inhibiteur de l'adhésion des particules : la figure 1.10 (B) montre la présence d'un interstice dans la zone où de l'oxyde est présent. Cette assertion est complétée par les travaux de [HGVNS19], qui ajoute que les aspérités de surface du substrat sont un frein supplémentaire pour fracturer la couche d'oxyde présente sur les particules.

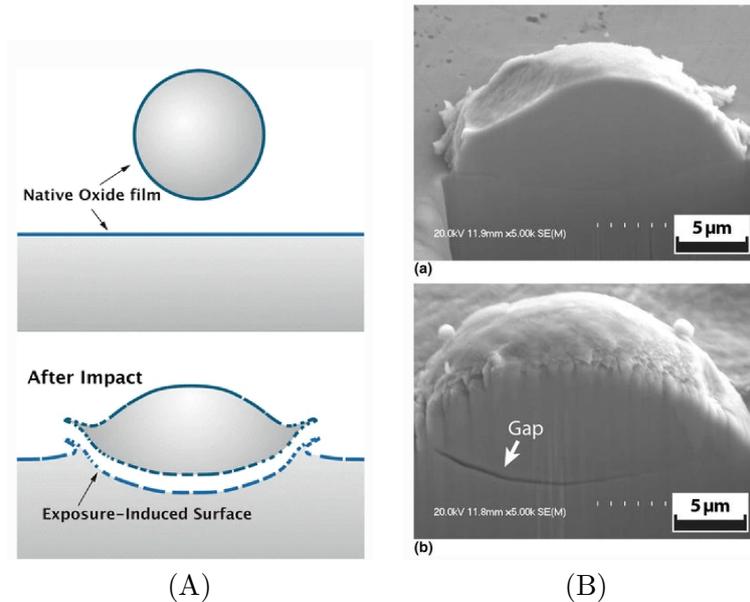


FIGURE 1.10 – (A) Schéma du rôle de la couche de passivation lors de l'impact, d'après [IO17] ; (B) influence de la couche d'oxyde sur le substrat : (a) substrat poli sans couche de passivation, (b) substrat poli avec couche de passivation, d'après [IO15].

1.3.4 Du splat au dépôt

Un dépôt cold spray se construit par empilements successifs de splats. Ces derniers sont envoyés sur le substrat par déplacement de la buse de projection, généralement à altitude Z fixe, dans un plan XY. En cold spray, on appelle « microstructure » la structure du dépôt liée à cet empilement de splats. La figure 1.11 schématise le déplacement d'une buse de projection lors de la création d'un dépôt. Cette dernière se déplace à vitesse constante suivant l'une des deux directions, X sur la figure, et vient en bout de course se déplacer d'une distance appelée pas de projection suivant l'axe Y.

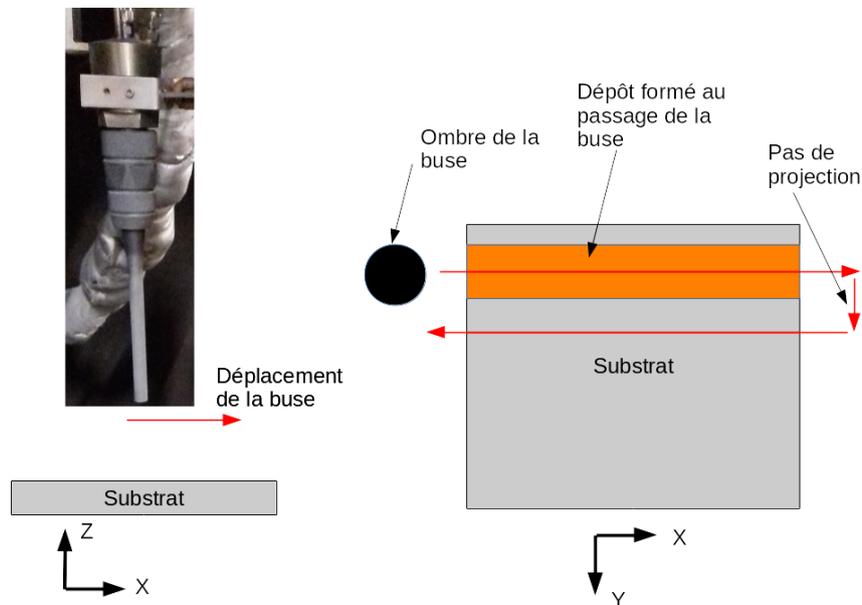


FIGURE 1.11 – Schéma du déplacement de la buse cold spray lors de la formation d'un dépôt.

Les microstructures ainsi générées dépendent alors fortement du couple poudre/substrat. La figure 1.12 montre quelques vues en coupe de différentes microstructures produites par cold spray.

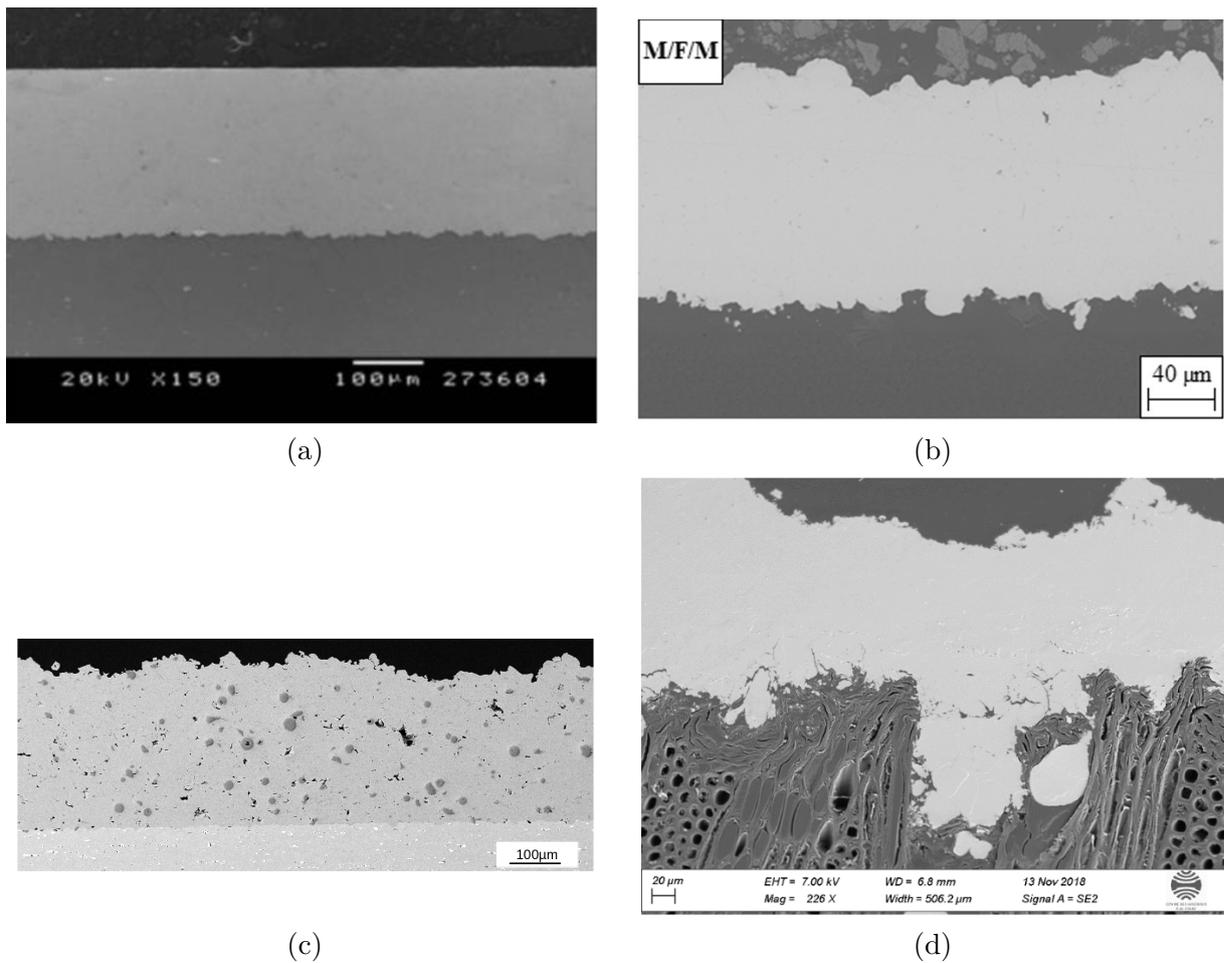


FIGURE 1.12 – Micrographies MEB en coupe des dépôts cold spray. (a) Ti sur AlMgSi, d'après [ABV⁺18]; (b) Cu sur PEEK fibres de carbone, d'après [GAC⁺19]; (c) Al+Al₂O₃ sur Al 2017; (d) Sn sur érable, d'après [LDD⁺19].

1.4 Métallisation de substrats composites à matrice polymère

Un matériau composite est constitué d'au moins deux matériaux non miscibles, dont l'assemblage résulte en un matériau ayant des propriétés physico-chimiques très différentes de ceux de base. Les matériaux constituant le composite restent donc discernables après fabrication, *a contrario* des solutions solides par exemple. Un composite est constitué d'une matrice, d'un renfort et éventuellement d'additifs. Le béton armé en est un bon exemple, le béton étant la matrice et les fils métalliques le renfort [RE13]. La figure 1.13 illustre certaines des orientations possibles pour le renfort. Le matériau, la proportion et la taille des fibres du renfort ont une forte influence sur les propriétés mécaniques du composite.

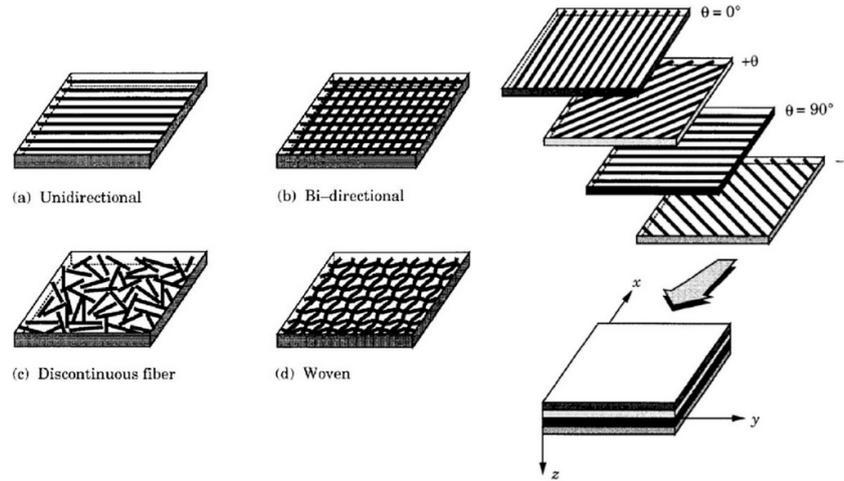


FIGURE 1.13 – Types et orientations du renfort dans un composite, image de gauche (a) unidirectionnel (b) bidirectionnel (c) discontinu (d) tissé, image de droite orientations multiples, d'après [TLEE16].

Les matériaux composites peuvent présenter certaines caractéristiques avantageuses en comparaison de matériaux « simples » (en opposition à composite), notamment pour leurs propriétés d'allègement de structures tout en conservant des bonnes propriétés mécaniques. Cela se fait cependant au détriment d'autres propriétés, comme la conductivité électrique ou thermique, la protection contre les agressions de l'environnement (corrosion par exemple) ou encore le dégazage et la tenue au vide.

L'ajout d'un revêtement métallique permet de les doter de ces propriétés. La première étude portant sur la métallisation de composites par cold spray date du milieu des années 2000 [SDCON06], avec un essai de projection d'aluminium sur composite PolyEtherEtherKetone (PEEK)/fibres de carbone. Depuis, de nombreuses études ont été menées, notamment la projection d'aluminium sur polyamide 6,6 [Gir14], de mélange d'aluminium/alumine sur PLA/fibres de chanvre [PVA⁺19], d'aluminium sur PolyEtherKetoneKetone(PEKK)/fibres courtes de carbone [FRN20] ou encore aluminium sur PC/ABS, polyamide-6, polypropylène, polystyrène et un composite renforcé en fibres de verre [LO10]. Il est possible d'obtenir des dépôts adhérents d'aluminium, cuivre-PEEK et cuivre-zinc sur du PEEK/fibres courtes de carbone [LWF⁺19]. Cependant, des problèmes persistent, notamment concernant le délaminage du dépôt et le faible rendement, même lorsque l'on projette sur du polymère pur [KRCX20].

1.5 Simulation numérique d'impact en cold spray

Le cold spray rend techniquement compliquée l'observation *in situ* des interactions entre particules dans la construction d'un dépôt, notamment à cause de la grande vitesse de déformation des particules, de leur très grand nombre en sortie de buse, de la courte durée de chaque impact et, entre autres, de la présence du flux de gaz chaud. Bien que, les travaux de [KRC20] et [HGVNS19] ont permis de respectivement visualiser un flux de particules et l'impact d'une particule seule, la simulation numérique reste une méthode de choix pour investiguer les mécanismes impliqués

dans la déformation et l'adhésion d'une particule projetée par cold spray sur un substrat, ainsi que ceux intervenant durant la construction d'un dépôt.

1.5.1 Simulation par éléments finis

La méthode de simulation par éléments finis (EF) se fonde sur la résolution d'équations aux dérivées partielles (EDP) avec des conditions aux limites, sur un domaine discrétisé par un découpage polyédrique de l'espace, dont les constituants sont appelés éléments finis ; l'ensemble des éléments constitue le maillage du domaine. Ce dernier doit respecter deux critères : les éléments doivent être disjoints, et ils doivent deux à deux posséder un sommet, une arête ou une face commune. Les sommets des éléments sont nommés noeuds. Les éléments peuvent prendre plusieurs formes suivant la nature du problème considéré (1D,2D,3D).

Sur chaque élément, l'EDP est discrétisée sous forme de matrice, et est résolue sur chaque noeud du maillage ; elle est interpolée sur le reste du domaine, généralement par des polynômes, pour en obtenir une solution générale. Un élément est alors caractérisé par sa forme et sa fonction d'interpolation. [Vel18]

La méthode des éléments finis est largement utilisée pour modéliser l'impact de particules en cold spray [LZH⁺14]. Plusieurs approches sont possibles pour décrire le problème.

Approche lagrangienne

L'approche lagrangienne se fonde sur la description du mouvement du matériau au cours du temps. Le maillage est figé à la matière : il se déplace et se déforme en même temps qu'elle. Bien que plutôt adaptée à des matériaux solides pour de faibles déformations, cette approche a été largement utilisée pour le cold spray [LSD⁺17], citeSCH06, [KLG15], [LKR⁺14]. La figure 1.14 montre le maillage lagrangien d'une particule.

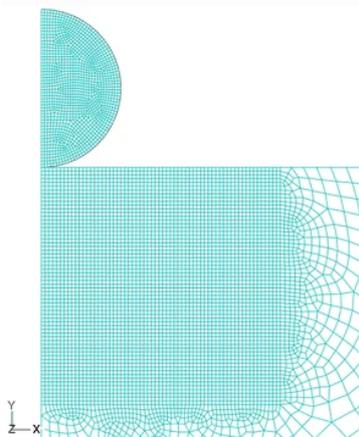


FIGURE 1.14 – Maillage lagrangien d'une particule en cold spray, représentation axisymétrique, d'après [LZLL09].

Approche eulerienne

Dans l'approche eulérienne, le maillage est fixe dans l'espace et le matériau s'écoule à l'intérieur. Un élément contient donc une information sur la fraction volumique de matériau le traversant : elle varie de 0 à 1. Un matériau appelé vide, de masse volumique nulle et n'exerçant pas de contrainte, est défini pour décrire les endroits où le matériau de référence ne se trouve pas. Plusieurs matériaux peuvent occuper un élément de manière simultanée. Les frontières du matériau ne coïncident pas avec les frontières du domaine maillé [Sim14]. L'approche eulérienne est largement utilisée dans des problèmes de dynamique des fluides.

Il est possible de coupler l'approche eulérienne avec l'approche lagrangienne dans une méthode appelée Coupled Eulerian Lagrangian (CEL). Cela permet un contact eulerien-lagrangien, notamment pour décrire certaines interactions fluide-solide. Cette méthode commence à gagner de l'intérêt en cold spray [Xie14], [SNC⁺20].

Approche ALE (Arbitrary Lagrangian Eulerian)

L'approche ALE combine les caractéristiques des méthodes lagrangiennes et eulériennes pures. Elle propose un outil d'adaptation du maillage au cours du calcul lui permettant de se déformer indépendamment du matériau. Cette approche est utilisée pour la simulation de procédés induisant des larges déformations, comme les procédés d'extrusion, ou bien le cold spray [RJ20]. L'efficacité de la méthode est cependant tributaire de certains paramètres, comme la zone de remaillage, la fréquence de remaillage, ou encore le nombre de balayages du maillage par incrément de temps [NCA09].

1.5.2 Autres approches

D'autres approches que la méthode par éléments finis existent, et ont été explorées pour simuler l'impact de particules en cold spray [LKR⁺14], [Sch20].

SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics)

La méthode SPH est une variante sans maillage de l'approche lagrangienne. Le domaine est représenté par un ensemble non connecté de particules élémentaires, possédant chacune leur propre propriété matériau. Le matériau se déplace et se déforme au cours du temps par l'interaction entre particules. Il est à noter que celle-ci ne se fait pas par collision, mais par le biais d'une convolution du type :

$$f(x) = \int_{\Omega} f(x')W(x-x',h)dx' \quad (1.4)$$

Avec f la fonction du champ à approcher (température, déplacement etc...), Ω un sous domaine du domaine du problème (généralement une sphère de rayon $2h$), x et x' des points de Ω et W la fonction de lissage (smoothing kernel, d'où le nom de la méthode) [LKR⁺14]. La figure 1.15 illustre l'impact d'une particule en 3D avec cette méthode.

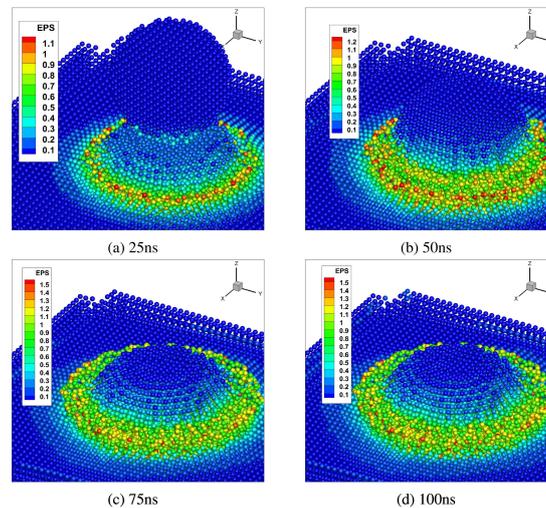


FIGURE 1.15 – Déformation plastique d'une particule en SPH pour plusieurs pas de temps, d'après [GLF⁺19].

MD (Molecular Dynamics)

La méthode MD est totalement différente de celles présentées jusqu'à présent. Elle se fonde sur la simulation du mouvement de quelques centaines à quelques milliers d'atomes ou groupes d'atomes dans un environnement donné, en s'appuyant sur les équations de la mécanique newtonienne [BP10] :

$$m\mathbf{a}(t) = \Sigma\mathbf{f}_i(t) \quad (1.5)$$

Avec m la masse d'une particule, \mathbf{a} son accélération, et \mathbf{f}_i les forces extérieures s'appliquant sur elle, comprenant celles appliquées par les particules voisines. \mathbf{f}_i peut être calculée, soit par les

équations de la mécanique quantique, soit par la dynamique moléculaire classique, en fonction du problème considéré et de la puissance de calcul disponible.

Cette approche possède des applications dans tous les domaines de la science et a trouvé également sa place dans la simulation d'impact en cold spray [JJ18] [Sch20].

1.5.3 Comparaison des différentes approches

Xie a comparé de manière détaillée les méthodes ALE, SPH, lagrangienne et CEL dans ses travaux de thèse [Xie14]. Ses résultats principaux sont compilés dans sa publication [XNB⁺15], où elle se focalise sur l'impact d'une particule avec les couples de matériaux Al/Al, Al/Cu, Cu/Cu et Cu/Al, utilisant le logiciel de calcul par éléments finis Abaqus/Explicit. Il en ressort que la méthode eulérienne (et par extension, CEL) est plus robuste (c'est à dire ne présente pas de problèmes de convergence) que les autres méthodes dans les zones de large déformation, notamment dans la région de jetting. De plus, la méthode CEL semble être plus à même de décrire précisément des grandeurs comme la température dans la particule après impact, ou encore sa déformation plastique équivalente, ainsi que sa forme après écrasement. Cela se fait cependant au détriment du temps de calcul, lui-même dépendant du maillage et donc de la précision de la simulation : en effet, il faut calculer les fractions volumiques de chaque matériau dans l'ensemble du domaine maillé à chaque pas de temps.

L'utilisation de la méthode MD est plutôt nouvelle en cold spray, bien qu'une étude la mettant en oeuvre date de 2009 [GZZG09], et les publications sont peu nombreuses. Un travail de master [Sch20] s'est concentré plus en détails sur les mécanismes d'adhésion et de déformation qui rentrent en jeu en cold spray en employant cette méthode. Il en ressort que l'utilisation de la MD est une bonne alternative à la simulation EF pour décrire finement le comportement de la particule lors de l'impact, notamment concernant les questions du rôle de la couche d'oxyde, ou encore les conditions d'apparition du jetting, semblant confirmer la relation entre son existence et la propagation d'un champ de pression dans la particule proposée par [HVV⁺18]. Bien que des problèmes liés à l'approche en elle-même restent à résoudre, notamment ceux liés à la transition d'échelle (les particules font quelques centaines de nm dans l'étude), ou ceux liés à la température (quand on considère quelques milliers d'atomes, la température du domaine est difficilement dissociable de leur énergie cinétique), la méthode est prometteuse pour décrire l'évolution de la microstructure d'une particule lors de l'impact, et ainsi affiner la compréhension des mécanismes d'adhésion de cette dernière [RZJV20].

1.5.4 Modèles matériaux pour le cold spray

Les grandes vitesses de déformation en cold spray nécessitent l'emploi de lois de comportement adéquates pour décrire l'évolution de la forme d'une particule durant l'impact. Beaucoup de lois de comportement utilisées en cold spray sont communes au domaine de la balistique ou encore de l'usinage rapide.

La plus utilisée d'entre elle est le modèle semi-empirique visco-plastique de Johnson-Cook [JC83], qui décrit la contrainte d'écoulement σ_y du matériau comme étant le produit de trois fonctions dépendant respectivement de la déformation ϵ , la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ et la température T : $\sigma_y = f_1(\epsilon)f_2(\dot{\epsilon})f_3(T)$. Sa facilité d'implémentation, sa bonne description du comportement dynamique du matériau pour certaines plages de vitesses de déformation et son nombre réduits de paramètres par rapport à d'autres lois de comportement en font un modèle fortement plébiscité en cold spray. Cependant, il est souvent optimisé pour des vitesses de déformations de l'ordre de 10 à 10^3 s^{-1} [Ber14], très inférieures à celles rencontrées en cold spray. Cela peut conduire à des imprécisions concernant la morphologie de la particule déformée [RG13]. Une thèse en cours à MINES ParisTech, menée par H. Durand, se propose de combler cette lacune.

D'autres modèles matériaux peuvent être employés, comme celui de Preston-Tonks-Wallace [PKB13]. Ce dernier, plus complexe, relie la contrainte d'écoulement du matériau à la contrainte plastique maximale normée par le module de cisaillement, en fonction de la température. Ce modèle possède 13 paramètres, et peu sont précisément déterminés expérimentalement pour le moment. Cependant, il est plus à même de décrire le comportement dynamique d'un matériau

soumis à des vitesses de déformations allant jusqu'à 10^{11} s^{-1} .

Dans une étude, [RG13] compare 6 modèles visco-plastiques utilisés en cold spray. Il en ressort que chaque modèle, que ce soit par la précision de ses prédictions (morphologie après impact, jetting, déformation plastique), sa facilité d'implémentation, ou encore la mesure de ses paramètres, possède des avantages et inconvénients. Cette étude est cependant à nuancer : en effet, la comparaison de modèles par le biais de grandeurs mesurables (déformation plastique équivalent, température après impact etc...) est nécessaire pour faire émerger une hiérarchie, mais il faut aussi comparer la qualité des méthodes d'obtention expérimentales des paramètres des différents modèles. Par exemple, l'essai des barres d'Hopkinson [Ber14] semble peu pertinent pour déterminer les paramètres matériaux du modèle de Johnson-Cook pour une utilisation en cold spray, d'une part parce que l'essai est conduit sur des matériaux massifs et non sur des particules, d'autre part car les vitesses de déformation mises en jeu ne sont pas du même ordre de grandeur.

La figure 1.16 montre une comparaison entre la prédiction de la forme simulée d'une particule après impact pour différents modèles visco-plastiques, et une forme mesurée expérimentalement.

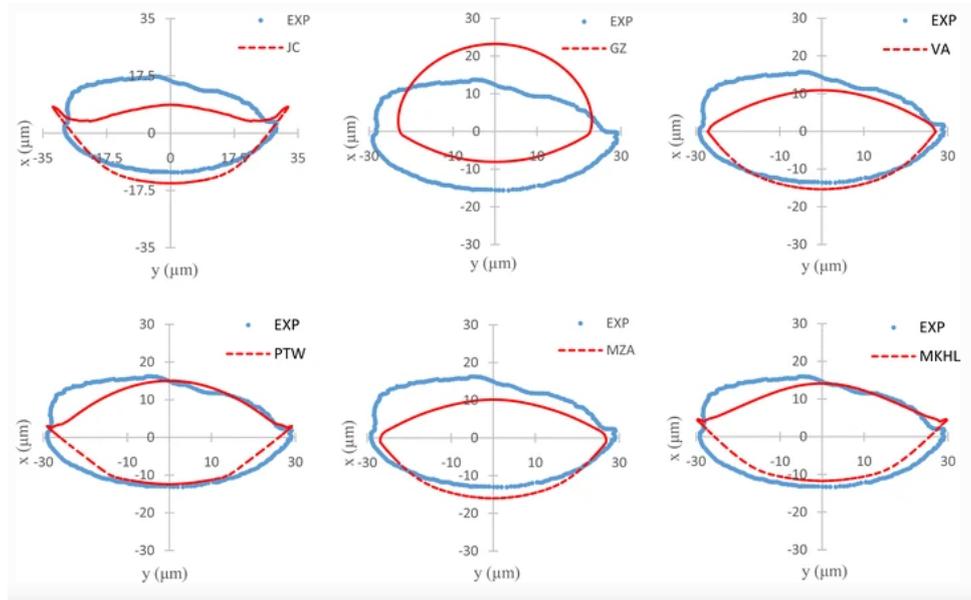


FIGURE 1.16 – Comparaison de la morphologie d'une particule écrasée entre une mesure expérimentale et différents modèles matériaux, JC : Johnson-Cook, MZA : Modified Zerilli-Armstrong, VA : Voyiadjis-Abed, PTW : Preston-Tonks-Wallace, MHKL : Modified Khan-Huang-Liang, GZ : Gao-Zhang, d'après [RG13].

Récemment (au moment de la rédaction du manuscrit), Ma et Wang [WMT⁺20] ont proposé un nouveau modèle matériau. Il est fondé sur celui de JC, en ajustant la réponse plastique du matériau en fonction de la vitesse de déformation par le biais de fonctions $\sigma_i, i \in \{I, II, III\}$. La contrainte d'écoulement s'exprime alors comme suit : $\sigma_y = (\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III})f(T)$. σ_I correspond à la réponse statique, σ_{II} à celle des vitesses de déformation modérées $10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$, et σ_{III} à celle des vitesses de déformation $\geq 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Les modèles visco-plastiques sont complétés par un modèle élastique adapté aux chocs solides, comme l'équation d'état de Mie-Grüneisen [LL99].

1.6 Caractérisation de la porosité en cold spray

1.6.1 La porosité : toujours des petits trous ?

La porosité est définie comme étant la fraction volumique de vide (de gaz en réalité) dans un matériau, et est comprise entre 0 et 1. Elle conditionne en partie de nombreuses propriétés du dépôt, que ce soit son adhérence [LSD⁺17], ses propriétés anti-corrosion [BS17], ses propriétés de conductivité électrique [Bor16] ou encore sa résistance à l'écoulement [Abd15].

Comme montré sur la figure 1.17, elle suscite un intérêt non négligeable, en figurant dans environ 12% des résumés et mots-clés des publications en cold spray.

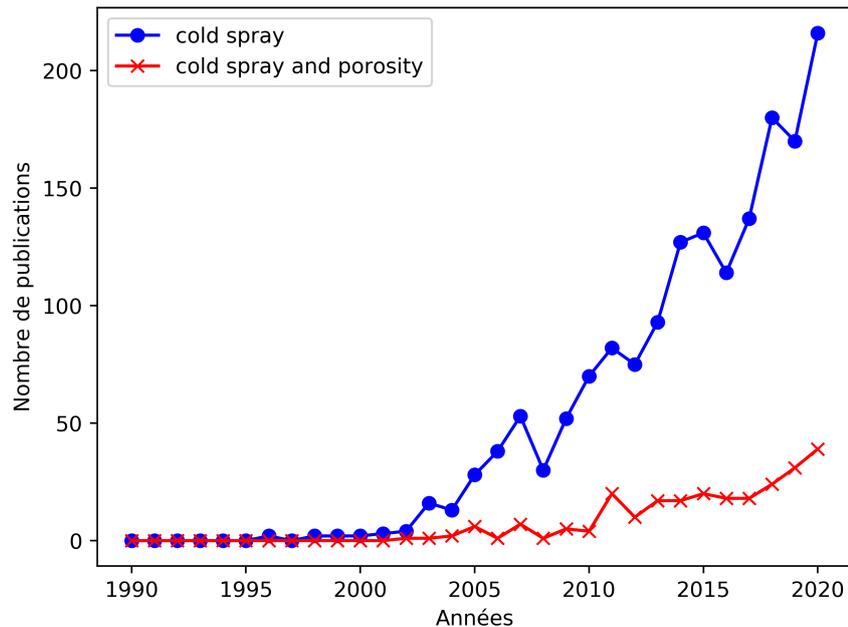


FIGURE 1.17 – Nombre de publications à comité de lecture contenant "cold spray" ou "cold spray" and "porosity" depuis 1990, données générées avec dimension.ai

En cold spray, la porosité se forme par défaut d'empilement des particules, et il n'y a *a priori* pas de manière précise de prévoir sa répartition spatiale à l'avance dans un dépôt. Elle est cependant fortement dépendante des paramètres procédés, ainsi que de la morphologie de la poudre utilisée [ZFGJ06].

Il existe plusieurs types de porosités :

1. porosité fermée, qui est prisonnière du dépôt et ne communique pas avec l'extérieur ;
2. porosité ouverte, dont au moins une partie débouche sur l'extérieur ;
3. porosité traversante, qui relie une partie du substrat au milieu extérieur.

1.6.2 La mesure de la porosité

Ce paragraphe s'appuiera de manière extensive sur les travaux très synthétiques de [Ila10], qui s'est intéressé aux différentes méthodes et techniques employées dans la mesure de la porosité en cold spray.

Caractériser la porosité d'un dépôt fait se poser de nombreuses questions. Anisotrope, connectée ou non, dotée d'un large spectre de taille, de morphologie variable, accessible uniquement par coupe, la porosité peut se vêtir de multiples facettes, non décelables par une seule technique d'observation.

Il convient d'avoir en tête les principaux descripteurs de la porosité, et de se demander s'il est pertinent de les mesurer dans le cadre d'une étude donnée. Une liste non exhaustive présente les plus importants :

- fraction volumique de pores, ou porosité, définie par la norme [Int17] comme étant $\phi = \frac{V_p}{V_p + V_m}$ avec V_p le volume de pores et V_m le volume de matériau. C'est un descripteur commun, largement utilisé en cold spray, principalement sur des coupes 2D ;
- granulométrie des pores. Le choix de l'échelle d'observation est à adapter en fonction de la gamme de taille que l'on veut décrire ;
- morphologie des pores. Plusieurs descripteurs peuvent rendre compte de la morphologie des pores : sphéricité, convexité, allongement etc... Ils sont notamment utiles pour la simulation de microstructures ;
- connectivité des pores. Certains pores peuvent être connectés entre eux et/ou avec l'extérieur.
- surface spécifique des pores. Elle correspond au ratio entre la surface réelle d'un pore et son volume. Cette quantité est importante dans le cas de matériaux granulaires ou de mousses, ou lorsque l'on s'intéresse à des phénomènes d'adsorption ou encore d'écoulement dans une structure (liés à des effets de surface) ;
- anisotropie de la phase poreuse. Elle renseigne sur la répartition spatiale des pores.

Il est à noter qu'il peut exister d'autres descripteurs, à utiliser en complément de ceux présentés, comme par exemple la tortuosité des pores, qui sera introduite plus tard.

Une fois cet état des lieux fait, un panel de techniques permettant la mesure de la porosité s'offre à l'utilisateur. Certaines sont directes, à l'instar de la porosimétrie à mercure, et d'autres nécessitent un post-traitement, par exemple la microscopie électronique à balayage (MEB). Certaines sont simples à mettre en oeuvre, comme la microscopie optique, alors que d'autres sont plus lourdes, comme la tomographie aux rayons X. Le tableau 1.2 résume les principales techniques disponibles pour la caractérisation de la porosité, en fonction des descripteurs présentés avant. Les techniques de mesures sont abrégées comme suit. MO : microscopie optique, MEB : microscopie électronique à balayage, MET : microscopie électronique en transmission, PIM : porosimétrie à intrusion de mercure, AD : adsorption de gaz, PA : porosimétrie archimède, TRX : tomographie par rayons X.

Tech.	min	max	Dis. 3D	V	Dis. taille	Forme	Co.	An.	Su.Spé	Lim.
MO	300	/	/	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	L	Résolution, prépa- ra- tion
MEB	5	/	/	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	L	Préparation
MET	0.1-1	100-1 000	Non	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Petit vo- lume, pré- pa- ra- tion
PIM	10	100	/	Oui	L	Non	L (o)	Non	Oui (o)	Dépend du dis- po- si- tif, grand vo- lume d'échan- tillon
AD	0.1	/	/	Oui	Non	Non	L (o)	Non	Oui (o)	Grand vo- lume d'échan- tillon
PA	Var.	Var.	/	Oui	Non	Non	L (o)	Non	Non	Grand vo- lume d'échan- tillon
TRX	1 000	Var.	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Résolution, pré- pa- ra- tion, coût

Tableau 1.2 – Techniques principales disponibles en fonction des descripteurs de la porosité, d'après [Ila10]. Abréviations : Tech. : technique, min : taille minimum (nm), max : taille maximum (μm), Dis. : distribution, V : volume, Co. : Connectivité, An. : anisotropie, Su.Spé : surface spécifique, Lim. : Limitations, Var. : variable, L : limité, o : ouverte

1.7 Percolation, fuite et étanchéité

1.7.1 Définition de la percolation

Du latin *percolare* (filtrer, passer), la percolation désigne la propriété d'un milieu aléatoire à transmettre une information par le biais de liens ou de sites. Certains voient l'origine de son développement dans les travaux de Darcy sur la perméabilité [Dar56], mais la théorie de la percolation a été formalisée dans un contexte mathématique dans les années 50 par [BH57], notamment grâce à la théorie des graphes.

De manière plus pratique, la théorie de la percolation permet de formaliser les phénomènes d'écoulement en milieu poreux, la simulation de propagation d'incendies ou de maladies. On la retrouve également dans la théorie de l'économie.

La percolation émerge à partir d'un seuil p_c , dit de percolation. Ce dernier se définit comme

étant la fraction volumique à partir de laquelle une phase peut constituer un amas connexe de taille infini dans un milieu de taille infinie [Gri99]. Lors que la concentration d'une phase dans un milieu est inférieure à p_c , alors la probabilité que cette phase constitue un chemin connexe au sein du milieu est nulle. La probabilité de percolation est une fonction non-décroissante de la fraction volumique, continue en dimension ≤ 3 à partir du seuil de percolation [Gri99].

Dans la pratique, les milieux, qu'ils soient simulés ou acquis par imagerie, sont de taille finie. On peut cependant négliger d'éventuels effets de bords liés à la finitude lorsque la taille des constituants du milieu est très inférieure à la taille caractéristique du milieu. La figure 1.18 illustre ce phénomène : dans un domaine 2D constitué de carrés de taille unitaire, la probabilité de percolation se rapproche du seuil théorique à mesure que l'on augmente la taille du domaine. Dans la pratique, il suffit que la longueur caractéristique du milieu soit plus grande d'au moins 2 à 3 ordres de grandeur par rapport à un constituant élémentaire (pixel ou diamètre de pore moyen par exemple).

Le seuil de percolation détermine grandement les propriétés d'un milieu, comme par exemple sa perméabilité pour l'écoulement en milieu poreux [AWJ15].

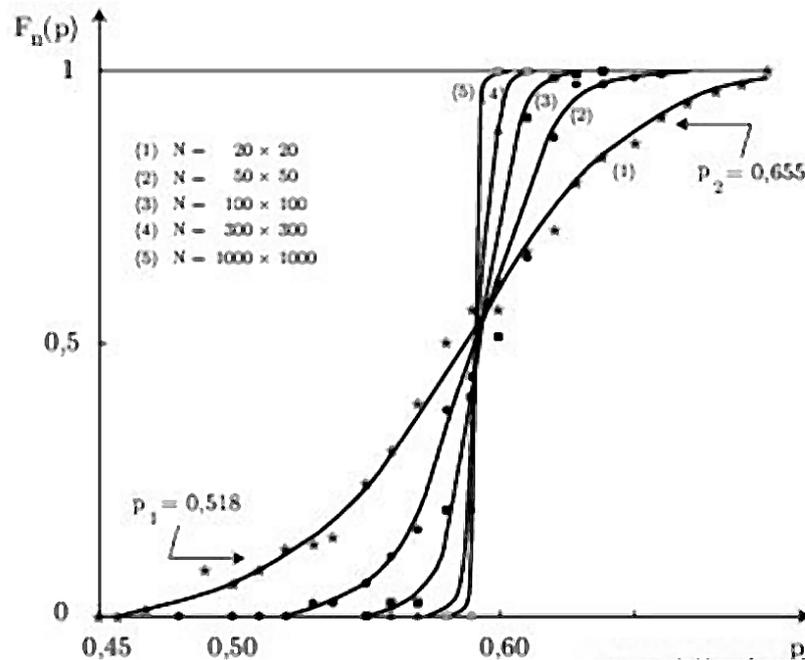


FIGURE 1.18 – Influence de la taille du milieu sur la probabilité de percolation et, par conséquent, sur le seuil de percolation, d'après [CGRB83].

1.7.2 Généralités sur l'étanchéité des systèmes

L'étanchéité d'un milieu représente sa capacité à confiner un liquide, gaz, ou particules solides en suspension en son sein [Mar04]. Cette propriété est très recherchée dans de nombreux domaines de l'ingénierie, que ce soit dans les systèmes frigorifiques, en mécanique, dans les systèmes de propulsion de fusées ou encore dans des accélérateurs de particules. Toutes les informations relatives aux fuites présentées ci-après sont tirées de [Mar04].

Les différents types de fuite : sauve qui peut !

Définitions

L'étanchéité est perdue dès qu'un système présente une fuite. On définit cette dernière comme étant l'échange d'un fluide entre deux milieux au travers d'une paroi sous l'effet d'un gradient de pression, de température ou de concentration.

La fuite peut avoir deux origines :

- perméabilité de la matière. Des phénomènes physico-chimiques de diffusion, adsorption, désorption ou encore de mise en solution peuvent permettre à la matière de se déplacer à

travers une paroi. Dans la pratique, ces fuites sont suffisamment négligeables pour ne pas être prises en compte pour certaines applications ;

- défauts débouchant dans la matière. Il se peut que dans certains milieux la porosité soit percolante. La percolation peut être naturellement présente ou se créer par le biais d'agressions induisant des modifications du système, comme par exemple la corrosion ou la sollicitation mécanique. La sévérité de la fuite dépendra de l'application voulue et de la probabilité de percolation du milieu. Ce sont les fuites les plus courantes.

Un système peut se découper en un ensemble de sous-systèmes unitaires, dont l'union se fait par l'intermédiaire de liaisons. On distingue alors deux types d'étanchéités : l'étanchéité volumique (système unitaire) et l'étanchéité aux liaisons.

Le débit de fuite

Une fuite peut être caractérisée par le débit de matière sortant du système qu'elle induit. Dans le cas d'un liquide, le débit de fuite correspond directement au débit volumique.

La définition mérite une précision concernant les gaz. En effet, parler du volume d'un gaz n'a pas vraiment de sens, ce dernier occupant tout l'espace lui étant offert. On peut en revanche parler de sa pression à volume donné. Le débit de fuite pour un gaz correspondra donc à sa perte de pression par unité de temps dans un volume donné, ce qui correspond à un débit énergétique. Son unité S.I. est le $Pa.m^3.s^{-1}$, même si d'autres sont utilisées, à l'instar du $mbar.l.s^{-1} = 0.1 Pa.m^3.s^{-1}$. Le débit de fuite est parfois appelé taux de fuite.

Dans la pratique, l'étanchéité absolue n'existe pas : au bout d'un temps suffisamment long, de la matière arrivera à s'échapper d'un système. On tolère alors certains seuils d'étanchéité en fonction de l'application recherchée. On peut les classer dans les trois catégories suivantes.

1. Etanchéité absolue ou rigoureuse : correspond à la limite de sensibilité des appareils les plus performants actuellement, à savoir $10^{-12} Pa.m^3.s^{-1}$, à plus ou moins un ordre de grandeur en fonction des modèles.
2. Etanchéité à fuite contrôlée : une fuite peut être admissible quand la valeur du débit est connue. L'utilisation du système est donc adaptée en fonction de cette valeur prévisible et constante dans le temps. Cela se rencontre par exemple pour les jonctions dynamiques entre deux systèmes.
3. Etanchéité relative : une fuite qui n'est pas critique pour l'utilisation ou la sécurité du système peut être également admise. Le débit toléré est variable, de $10^{-10} - 10^{-4} Pa.m^3.s^{-1}$ en général, et déterminé par l'application.

Pour donner une image de ce que représente l'étanchéité absolue ($10^{-12} Pa.m^3.s^{-1}$), considérons un gaz parfait, confiné à $20\text{ }^\circ C$ dans un réservoir de $100\text{ }m^3$.

Le comportement d'un gaz parfait est décrit par la relation $PV = nRT$, avec P sa pression (Pa), V le volume occupé par le gaz (m^3), n sa quantité de matière (mol), T sa température (K) et R la constante des gaz parfaits ($\simeq 8.314\text{ }J.K^{-1}.mol^{-1}$).

Pour cette fuite, le débit de matière sortant du réservoir est alors :

$$\frac{n}{t} = \frac{10^{-12}}{(20 + 273)8.314} = 4.1\text{ }10^{-15}\text{ }mol.s^{-1} \quad (1.6)$$

Sur 100 ans, le réservoir aura laissé s'échapper $n = 3600 \times 24 \times 365 \times 100 \times 4.1\text{ }10^{-15} = 1.29\text{ }10^{-5}\text{ }mol$ de gaz. Cela correspond à une perte de pression de $3.1\text{ }10^{-4}\text{ }Pa$.

Il est donc possible d'être extrêmement performant sur la détection de fuite. Cependant, [Mar04] fait remarquer que le gain en étanchéité n'est pas proportionnel au coût monétaire de l'installation nécessaire à ce gain.

Quelques méthodes de détection des fuites

Il existe plusieurs techniques permettant de mesurer le taux de fuite d'un système. Elles sont à choisir en fonction de la taille du système, la précision voulue sur la mesure, ainsi qu'en fonction de restrictions physico-chimiques, comme la sensibilité à la radiation ou à un fort gradient de pression. Le tableau 1.3 fait un état des lieux des méthodes principales. Il est commun d'utiliser un gaz pour la mesure, appelé gaz traceur.

Méthode	Gaz	Principe	Restrictions	Sensi.	Observations
A la bulle	Air ou N_2	Badigeonner la surface avec un liquide + produit moussant, récipient mis sous pression	Pièce ne supportant pas le vide	10^{-5}	Détection locale, pression minimale nécessaire pour vaincre la pression capillaire
Immersion	Air ou N_2	Immerger dans un liquide et recueillir le gaz dans une cloche graduée	Pièce ne supportant ni immersion ni pression	10^{-6}	Détection globale, pression minimale pour vaincre la pression superficielle
Chute de pression	Air	Isoler sous pression et mesurer la chute de pression pendant un temps donné	Pièce ne supportant pas la pression	10^{-5}	détection globale, influence néfaste des variations de température
NH_3	NH_3	Placer sur la surface extérieure des bandes réactives à l'ammoniac et remplir de NH_3	Pièce grasse, ou contenant du cuivre	10^{-8}	Détection plutôt locale, problèmes de sécurité (asphyxie, explosion)
Gaz halogène	Fréon 12 ou 22	Remplir le système de Fréon à basse pression et promener un détecteur à l'extérieur	Problème de pollution si autre halogène déjà présent	10^{-7}	Détection locale et globale, spécifique à l'industrie frigorifique
Gaz radioactif	^{85}Kr	Système rempli par du ^{85}Kr , détecteur radioactif placé à l'extérieur	Radioactivité interdite	10^{-10}	Détection locale ou globale, précaution contre les radiations
Aspersion	He ou He + N_2	Le système est mis sous vide et en communication avec un spectromètre de masse. De l'hélium est envoyé depuis l'extérieur	Aucune	10^{-13}	Détection locale, globale si renifleur sur le détecteur

Reniflage	He ou He + N ₂	Le système est gonflé d'hélium, on aspire avec une ventouse branchée sur un spectromètre de masse	Aucune	10 ⁻¹¹	Détection locale, globale par intégration
Ressuage	He ou He + N ₂	Système immergé dans l'He puis remis à l'air, puis mis sous vide avec pompe sur un spectromètre de masse	Pièce ne supportant ni pression ni vide	10 ⁻¹⁰	Méthode globale, petites pièces en grandes séries
Ultrason	Air	Un émetteur à ultrasons de 40kHz est placé dans le système. Un micro est promené à l'extérieur	Possibilité de placer un émetteur d'ultrasons	10 ⁻²	Détection locale

Tableau 1.3 – Techniques principales utilisées pour les essais d'étanchéité, d'après [Mar04].
 Abréviations : Sensi. Sensibilité maximale en $Pa.m^3.s^{-1}$.

Chapitre 2

Matériaux et procédés

2.1	Introduction	35
2.2	Caractérisation des poudres	35
2.2.1	Morphologie des poudres	35
	Poudres d'aluminium	35
	Poudre sphéroïdale	35
	Poudre irrégulière	36
	Poudre sphérique	36
	Poudre d'alumine	37
	Poudres composites	37
2.2.2	Propriétés cristallographiques et composition chimique des poudres	38
	Poudres d'aluminium	38
	Poudre d'alumine	38
2.2.3	Granulométrie des poudres	39
2.2.4	Microdureté des poudres	40
2.3	Caractérisation des substrats	40
2.3.1	Substrat Al2017	41
2.3.2	Substrat PEEK/C	42
2.4	Le procédé cold spray	45
2.4.1	Installation cold spray	45
	Cold spray haute pression	45
	Cold spray basse pression	46
2.4.2	Plan d'expérience cold spray haute pression	46
	Paramètres procédés fixes	47
2.5	Essai d'étanchéité	48
2.6	Caractérisation expérimentale de la porosité et de l'adhérence	50
2.6.1	Préparation des échantillons	50
2.6.2	Observation des échantillons en coupe	50
	Préparation de surface	50
	Conditions d'observation	51
2.6.3	Préparation de lame mince	51
2.6.4	Tomographie par rayons X	52
2.6.5	Essais d'adhérence par plots collés	52
2.7	Conclusions du chapitre	54

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter plus en détail les différents matériaux utilisés pour réaliser les dépôts : poudres et substrats. La caractérisation de ces matériaux est essentielle pour comprendre les microstructures obtenues par projection, car la porosité est fortement influencée par la nature et la morphologie de la poudre, ainsi que par les propriétés de surface du substrat. Il conviendra également de détailler l'installation cold spray utilisée. La thèse se focalisant aussi sur les propriétés d'étanchéité des dépôts, le dispositif permettant de réaliser les essais de fuite sera présenté. Enfin, les méthodes de préparation des échantillons, d'observation et de caractérisation seront étayées.

2.2 Caractérisation des poudres

Dans cette section sont présentées les caractéristiques générales des poudres : morphologie, composition, granulométrie et microdureté.

Quatre poudres commerciales ont été utilisées pour cette thèse. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.1.

Producteur	Poudres Hermillon	Ecka Granules	Toyol	Saint Gobain
Référence	ULT02065	AS081	40B5	En développement
Abréviation	H	E	T	SG
Matériau	Al 1080	Al 1050	Al 1070	Al ₂ O ₃
Pureté	99.8%	99.5%	99.7%	/
Fabrication	Atom. N ₂	Atom. N ₂	N.C.	Sphéroïdisation Plasma

Tableau 2.1 – Poudres utilisées pour la projection. Abbreviations utilisées : Atom., Atomisation ; N.C., Non Communiqué

La granulométrie des poudres est détaillée plus loin dans le chapitre. Une granulométrie consiste à classer les tailles des particules en déciles. On note d_{10} , d_{50} et d_{90} les diamètres mesurés correspondant respectivement au 1^{er}, 5^{eme} et 9^{eme} déciles. Une granulométrie se note $[-d_{90}, +d_{10}]$ par convention.

2.2.1 Morphologie des poudres

Poudres d'aluminium

Poudre sphéroïdale

La poudre dite Hermillon est atomisée par la société Poudres Hermillon (Cavaillon, France) et est vendue sous la référence ULT02065. C'est une poudre d'aluminium 1080 sphéroïdale, présentant de petits satellites autour des particules les plus grosses. La figure 2.1 montre un cliché MEB-BSE en vue de dessus. Sa granulométrie, de $[-55 + 5\mu m]$ au catalogue, et sa composition chimique sont classiques des poudres utilisées en cold spray. Les satellites présents dans la poudre ont tendance à créer des agglomérats, dégradant ses propriétés de coulabilité, à cause de l'humidité ambiante due à son stockage.

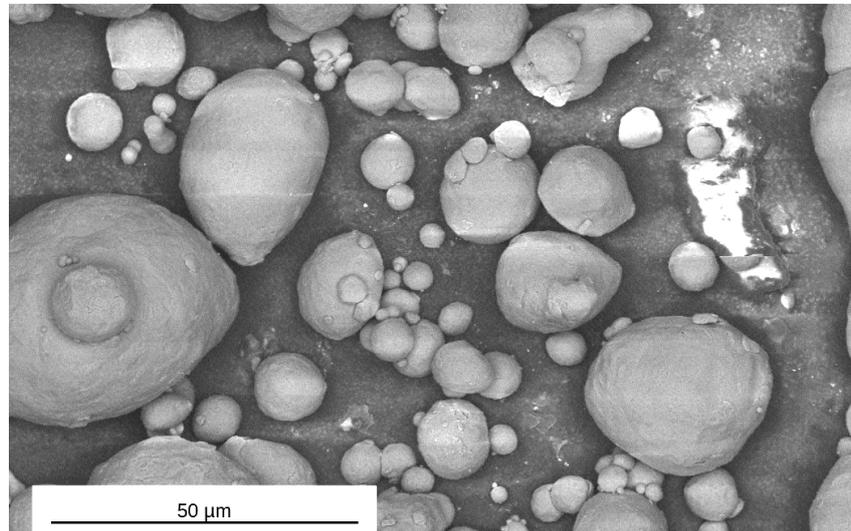


FIGURE 2.1 – Cliché MEB-BSE en vue de dessus de la poudre Hermillon.

Poudre irrégulière

La poudre dite Ecka est atomisée par la société Ecka Granules (Velden, Allemagne). C'est une poudre d'aluminium 1050 irrégulière. On ne constate pas de satellites ou de structures dendritiques, qui peuvent apparaître lors de la phase de solidification, formant une structure type « flocons de neige » en observation MEB-BSE (figure 2.2). Sa granulométrie au catalogue est $[-45 + 11\mu m]$.

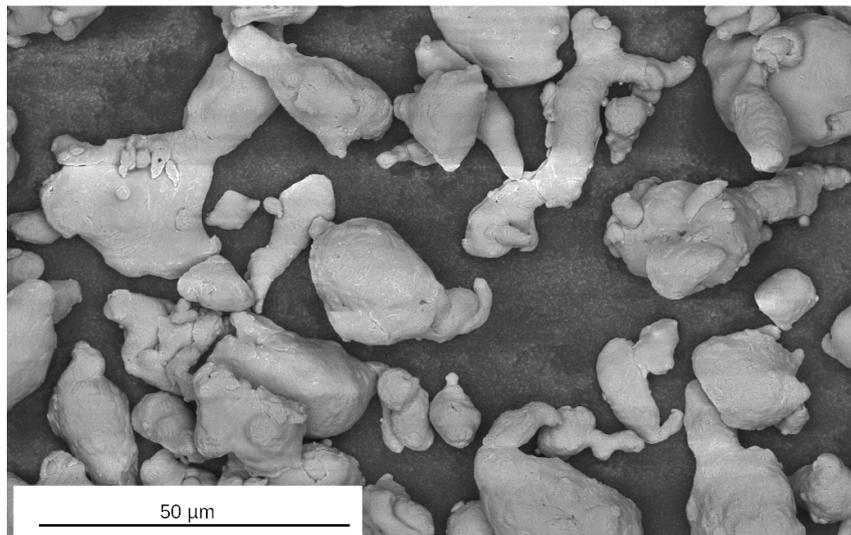


FIGURE 2.2 – Cliché MEB-BSE vue du dessus de la poudre Ecka.

Poudre sphérique

La poudre dite Toyal est fabriquée par la société Toyo Aluminium (Osaka, Japon) par atomisation, en conditions particulières et non communiquées, pour obtenir une sphéricité très élevée. C'est une poudre d'aluminium 1070 sphérique, vendue sous la référence 40B5, de granulométrie au catalogue plutôt élevée de $[-72 + 40\mu m]$. La poudre, bien qu'annoncée ultra-sphérique, présente certaines particules sphéroïdales en observation MEB-SE (figure 2.3), sans doute à cause du procédé de fabrication.

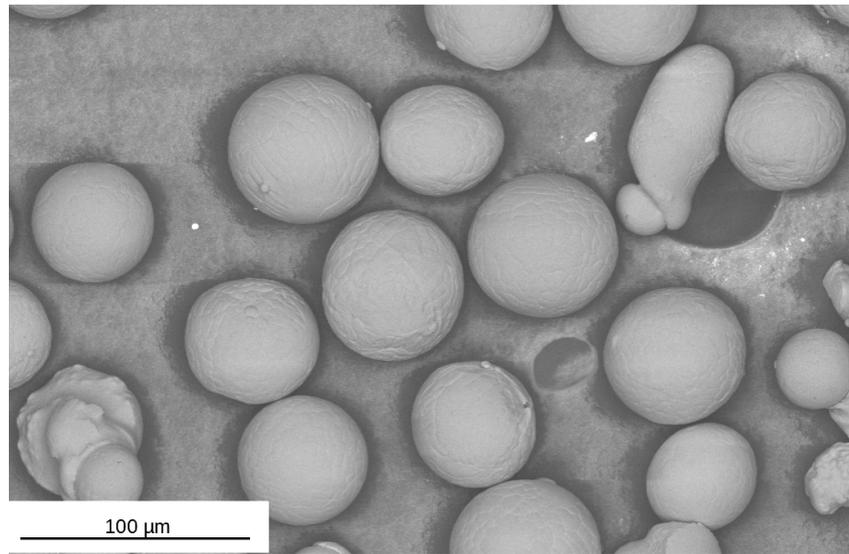


FIGURE 2.3 – Cliché MEB-BSE en vue du dessus de la poudre Toyal.

Poudre d'alumine

La poudre d'alumine utilisée, développée par Saint-Gobain et commercialisée sous la référence #184, est obtenue par sphéroïdisation plasma d'une poudre d'alumine anguleuse. La poudre, globalement sphérique, présente des restes d'alumine anguleuse, le rendement du procédé n'étant pas de 100%. Des porosités ouvertes sont visibles sur des particules (voir 2.4), certaines sont creuses et d'autres sont fracturées.

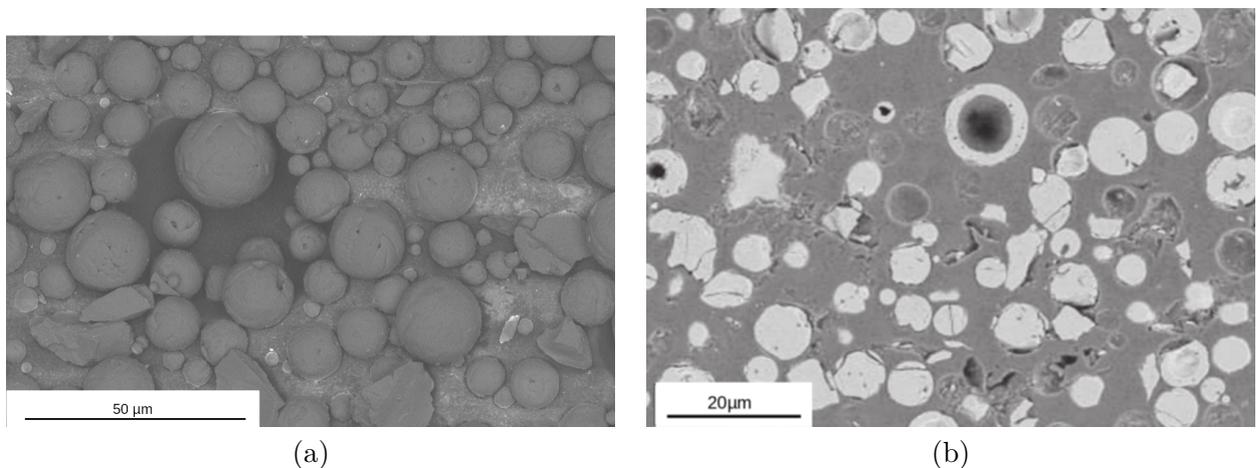


FIGURE 2.4 – Cliché MEB de la poudre d'alumine Saint-Gobain (a) BSE vue du dessus (b) en coupe.

Poudres composites

Des mélanges ont été effectués entre les poudres d'aluminium pur et la poudre d'alumine, afin d'élargir la gamme de microstructures réalisables par cold spray. Ces mélanges ont été réalisés à hauteur de 20% massique d'alumine, ce qui est l'optimal entre teneur en alumine, rendement et densité du dépôt [LSD⁺17] [FJ18]. Les mélanges ont été réalisés dans un mélangeur *Turbula*[®] pendant 8h. Une poudre de PEEK, Vicote 702 (Vicatex, Royaume-Uni) de granulométrie $[-88 + 26\mu m]$, a également été utilisée pour réaliser des dépôts sur composite. Elle avait déjà été servi dans une étude précédente [Bor16]. La figure 2.5 montre un cliché MEB-BSE de cette poudre en vue du dessus. On remarque que certaines particules sont en fait des petits agglomérats de PEEK fondu.

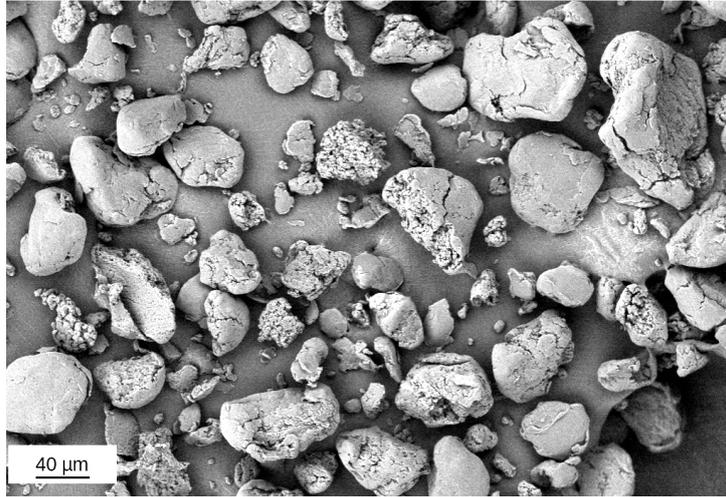


FIGURE 2.5 – Cliché MEB-BSE en vue du dessus de la poudre PEEK Vicote 702.

Des mélanges ont été réalisés à hauteur de 10% massique de PEEK et 17% massique d'alumine. Les motivations de ces choix seront étayées dans le chapitre 6.

2.2.2 Propriétés cristallographiques et composition chimique des poudres

Poudres d'aluminium

L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) des poudres d'aluminium a mis en évidence les éléments majoritairement présents : aucune autre espèce chimique que Al n'a été détectée. La figure 2.6 présente le diffractogramme des poudres métalliques.

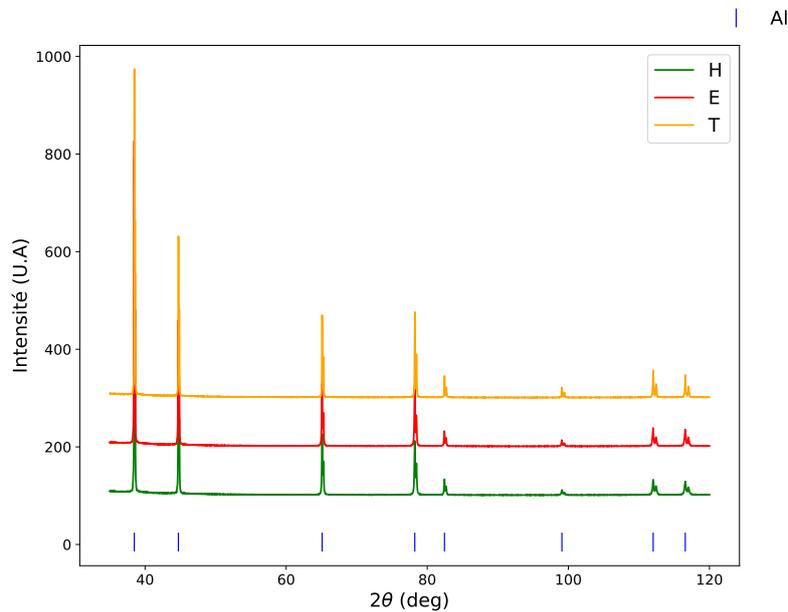


FIGURE 2.6 – Diffractogramme X des poudres d'aluminium, indexation : aluminium.

Poudre d'alumine

L'analyse DRX a mis en évidence une majorité d'alumine dans sa phase α , aussi appelée corindon (voir figure 2.7). Une autre phase (métastable) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \delta$ est présente. Elle est probablement apparue lors du processus de sphéroïdisation plasma [LB05].

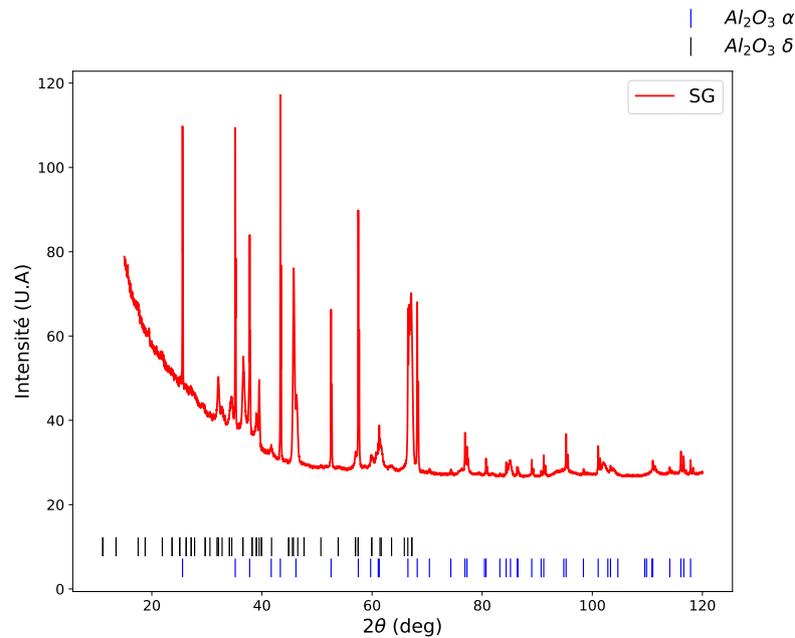


FIGURE 2.7 – Diffractogramme de la poudre d'alumine, indexations bleues : alumine α , indexations noires : alumine δ

2.2.3 Granulométrie des poudres

L'étude de la granulométrie des poudres a consisté en un classement des particules par leur taille. Si les particules sont parfaitement sphériques, la taille correspond au diamètre, dans le cas contraire on considère le diamètre de la sphère de même volume. Les mesures ont été effectuées par granulométrie laser en voie sèche, fondée sur la diffraction de la lumière [HOR20]. Le dispositif utilisé était un granulomètre laser Masterizer 3000[©] de la société MALVERN. Les granulométries mesurées des poudres d'aluminium sphéroïdales et irrégulières sont proches et présentent le même étalement autour du d_{50} . La poudre sphérique, quant à elle, est caractérisée par une distribution de tailles des particules très resserrée. La figure 2.8 présente les distributions volumiques et cumulées des tailles de particules pour les différentes poudres d'aluminium pur. La poudre d'alumine, quant à elle, présente une granulométrie avec un d_{50} inférieur à celui des poudres d'aluminium. (2.9).

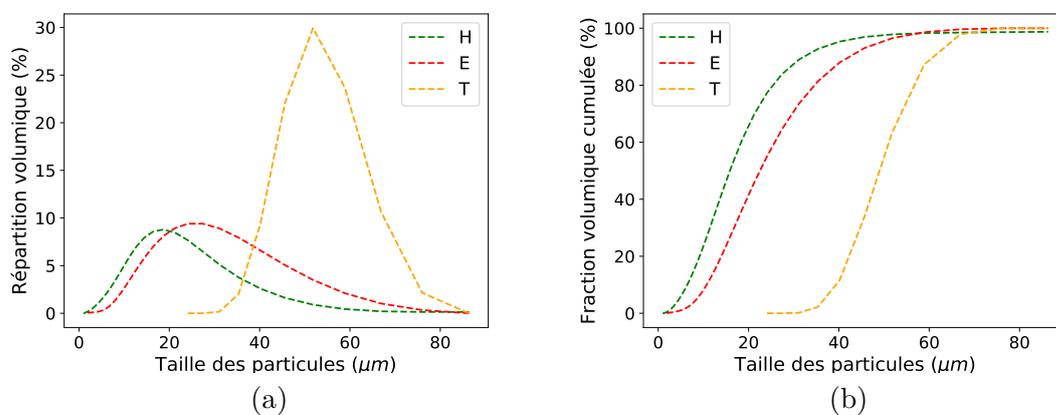


FIGURE 2.8 – Granulométries (a) volumiques en fréquence et (b) volumiques cumulées des poudres d'aluminium pur.

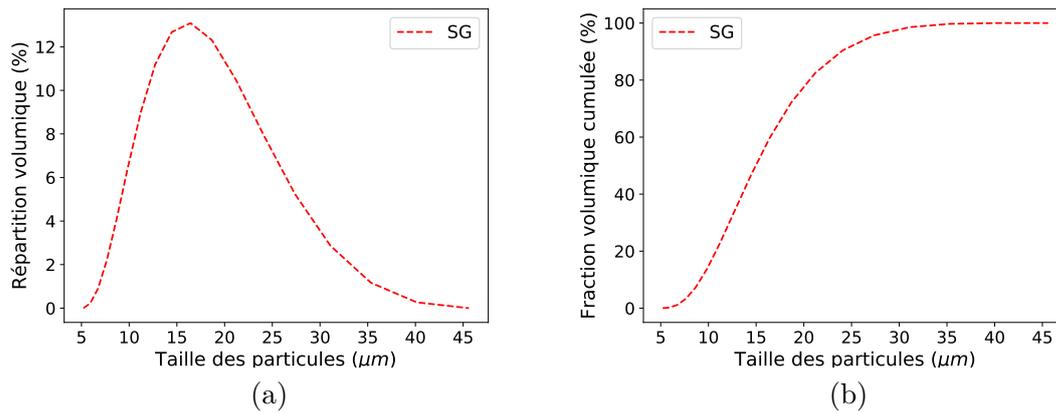


FIGURE 2.9 – Granulométrie (a) volumique en fréquence et (b) volumique cumulée de la poudre d'alumine.

2.2.4 Microdureté des poudres

La dureté des poudres a été caractérisée par micro-dureté Vickers. Un charge de 0.02 kg a été utilisée pour réaliser les indents. La dureté a été évaluée en moyennant les valeurs obtenues avec 10 indents sur des particules distinctes, enrobées dans de la résine époxy. Le microduremètre utilisé, de la gamme *HZ*, est fabriqué par *PRESI*. Les résultats sont montrés dans la figure 2.10. Les trois poudres présentent une dureté similaire, avec la poudre Toyal légèrement moins dure que les autres, cette différence étant statistiquement significative (p valeur < 0.01).

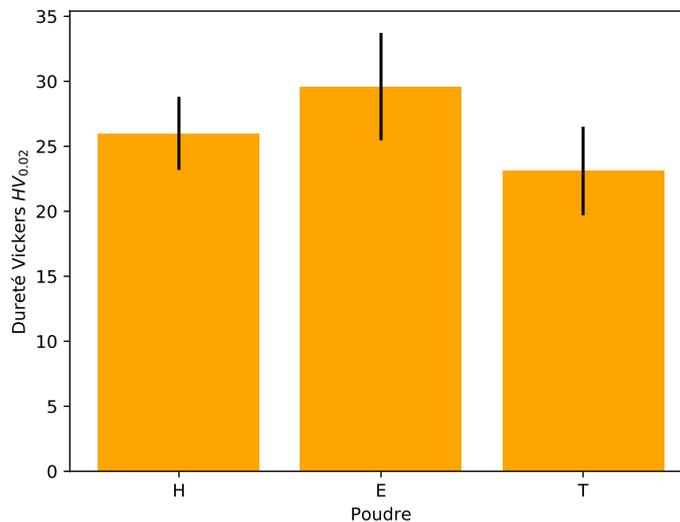


FIGURE 2.10 – Microdureté $HV_{0.02}$ des poudres d'aluminium.

2.3 Caractérisation des substrats

Deux types de substrats ont été utilisés dans l'étude, l'un, en alliage d'aluminium, pour étudier la porosité des dépôts cold spray, l'autre, en composite, pour l'application du CERN. Cette section vise à présenter les différentes caractéristiques : rugosité de surface, composition chimique et dureté.

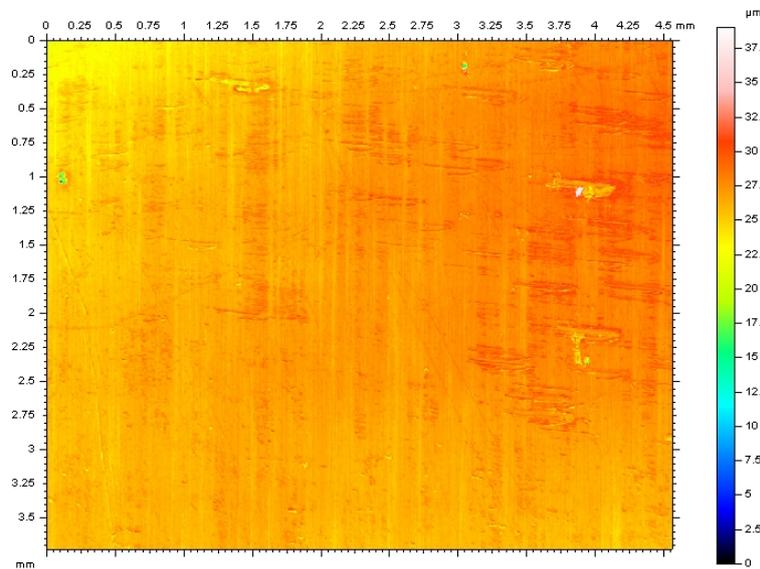
2.3.1 Substrat Al2017

L'aluminium 2017A-T3 est un alliage avec pour élément d'addition principal le cuivre. Sa composition nominale (2.2), selon la norme EN 573-1 [AFN20] est la suivante :

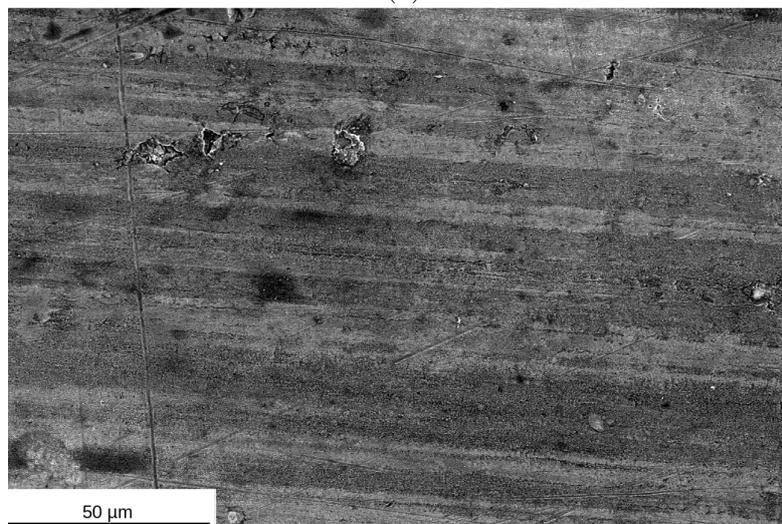
Cu	Fe	Mn	Mg	Si	Zn	Cr	Al
3.5-4.5	0.7	0.4-1	0.4-1	0.2-0.8	0.25	0.1	reste

Tableau 2.2 – Composition nominale (% atomique) de l'aluminium 2017A.

Le substrat Al2017 n'a pas subi de traitement de surface et a été utilisé brut de laminage pour les projections. Les données ont été acquises avec un profilomètre laser Altisurf[®] 500 de la société Altimet (Marin, France). La figure 2.11 montre l'état de surface du substrat avant projection. La surface ne présente pas de rugosité particulière, hormis quelques traces résiduelles d'usinage. On constate des bandes associées à la direction de laminage de la tôle sur la profilométrie (2.11 (a)). Un cliché MEB-SE (2.11 (b)) vient compléter ces observations, en mettant en évidence la présence de rayures sur le substrat. On y constate également les bandes de laminage.



(a)



(b)

FIGURE 2.11 – Etat de surface du substrat Al2017 avant projection. (a) montre la profilométrie. (b) est un cliché MEB-SE.

Le protocole de mesure de la microdureté du substrat métallique était le même que celui des poudres (moyenne sur 10 indents), excepté pour la charge d'indentation, qui a été augmentée à 0.1 kg, l'indent étant trop petit pour une mesure de dureté à 0.02 kg. La dureté du substrat est de $127 \pm 6HV_{0.1}$.

2.3.2 Substrat PEEK/C

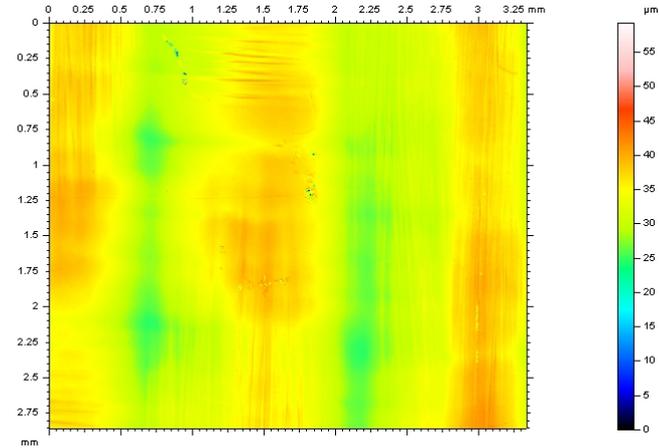
Le substrat composite est constitué d'une matrice en PEEK (polyetheretherketone) et de fibres continues de carbone, tissées et orientées à 0-90° entre les plis. Il est fabriqué par la société Ensinger plastics (Nufrigen, Allemagne). Une discussion avec le fabricant a orienté le choix du substrat composite sur ce matériau, sa tenue thermo-mécanique étant assurée dans les conditions requises par le CERN, à savoir une tenue au fluage sous vide pour 50 cycles de 24h à 250°C.

Le volume des fibres de carbone dans le composite a été mesuré par pyrolyse, en pesant la masse de substrat restant après enfournage à 600°C pendant 1h. Après la pyrolyse, seules les fibres restent et leur masse peut être mesurée. En notant m_i la masse initiale du composite, m_C la masse de fibres de carbone, ρ_C et ρ_P les masses volumiques du carbone et du PEEK, le taux de fibres T_{fibres} est donné par :

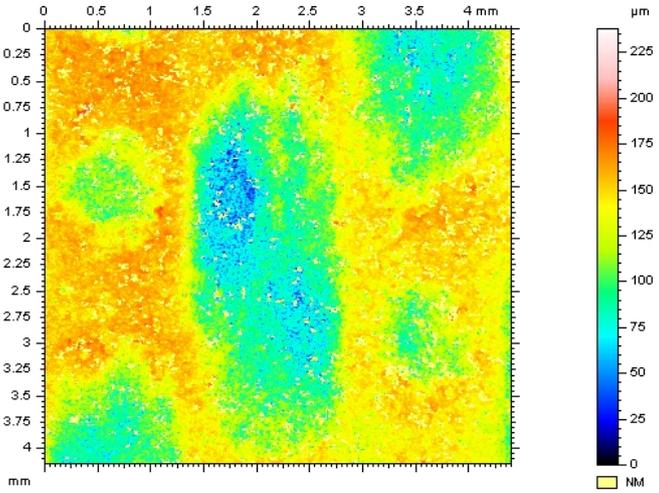
$$T_{fibres} = \frac{1}{1 + \frac{(m_i - m_C)\rho_C}{m_C\rho_P}} \quad (2.1)$$

Les mesures ont été faites sur 4 creusets, contenant respectivement une masse initiale en composite de 7.7g, 7.2g, 7.8g et 9.7g. Un taux volumique de fibres de 25.8% \pm 4.4% a été mesuré.

Deux états de surface ont été utilisés pour la projection sur composite : brut de fabrication et sablé au corindon (grains de 300 μm). La figure 2.12 montre les profilométries de surface pour les deux cas. Le substrat brut de projection présente un état de surface relativement homogène (2.12 (a)). Le sablage, en revanche, semble attaquer les fibres de carbone, par érosion de ces dernières (2.12 (b)). Des observations complémentaires au MEB viennent confirmer ce phénomène. La figure 2.13 montre deux clichés MEB-SE d'un substrat sablé. On remarque sur 2.13 (a) la différence d'altitude entre la matrice et les fibres. En zoomant sur la zone de la matrice (2.13 (b)), on constate que le sablage a un effet de compaction sur le PEEK. Peu d'érosion est constatée, et aucune particule de corindon n'est piégée dans la matrice. La figure 2.14 montre deux clichés MEB, un SE, et un autre BSE, de la zone des fibres. Le sablage a fortement érodé, creusé et endommagé la zone, sous l'effet de l'impact du corindon. On remarque sur le cliché BSE 2.14 (b) que de la poussière de corindon reste déposée sur les fibres de carbone.

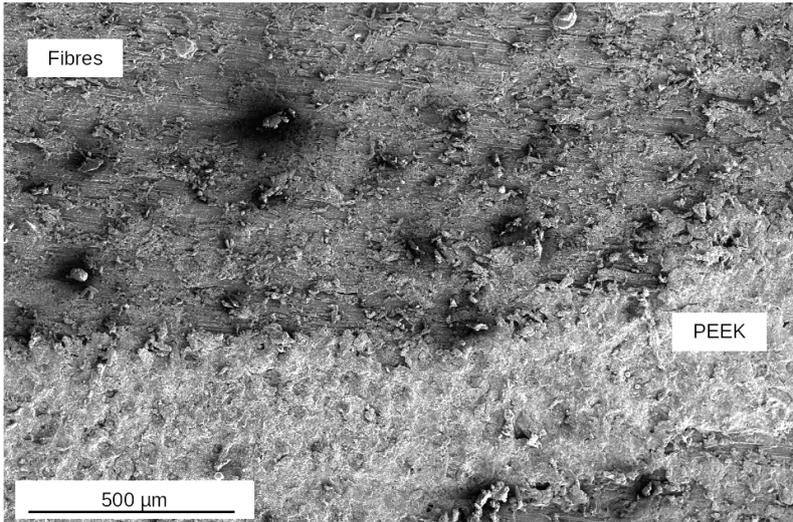


(a)

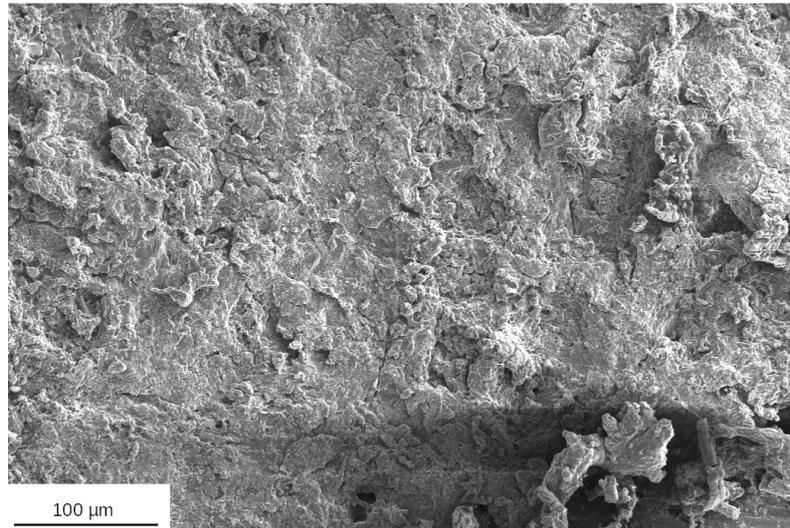


(b)

FIGURE 2.12 – Substrat composite (a) brut de fabrication et (b) sablé.

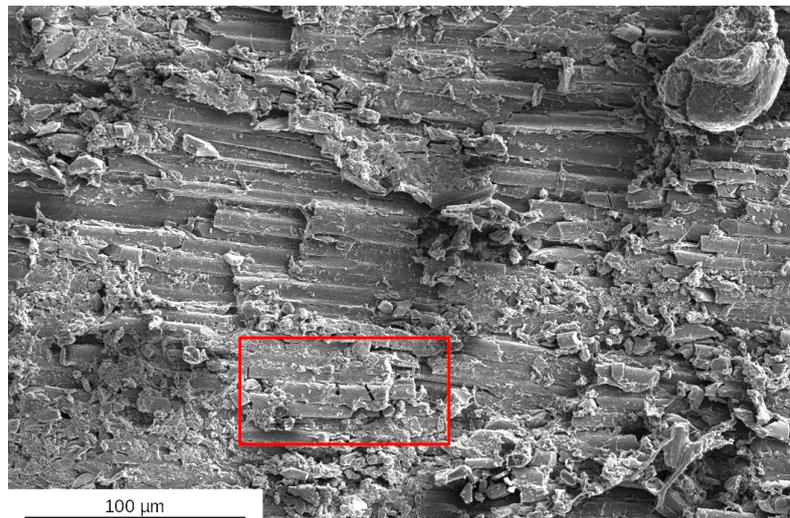


(a)

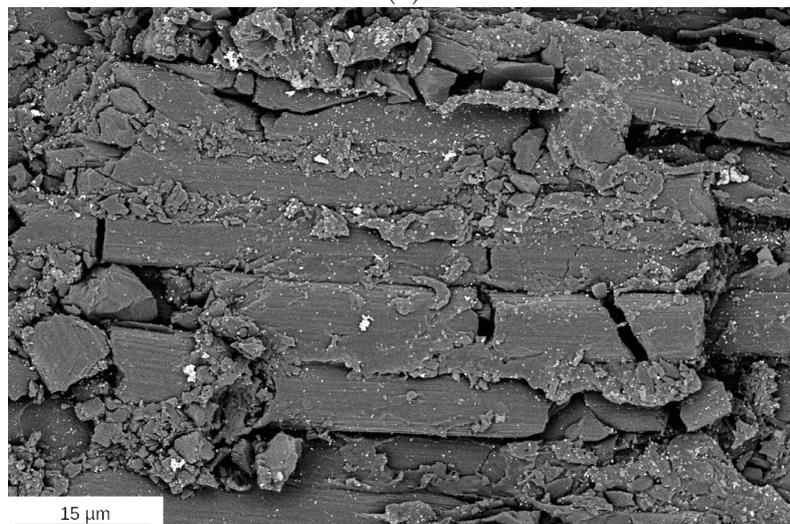


(b)

FIGURE 2.13 – Clichés MEB-SE du substrat composite sablé. (a) montre la zone intermédiaire en la matrice et les fibres. (b) zoom sur la matrice.



(a)



(b)

FIGURE 2.14 – Cliché MEB du substrat composite sablé. (a) montre avec les fibres en SE. (b) zoom sur zone rouge en BSE.

Le protocole de mesure de la microdureté du substrat composite était le même que celui des poudres et du substrat Al2017, excepté la charge d'indentation, qui a été portée à 0.3 kg, à cause de la présence des fibres de carbone. La dureté moyenne du substrat est de $39 \pm 14HV_{0.3}$, avec cependant une grande variation en fonction de la position de l'indent, en fonction de si la mesure est faite sur des fibres ou de la matrice. La figure 2.15 montre la dureté en fonction de la position sur le substrat. Les endroits plus durs coïncident avec la présence de fibres en surface.

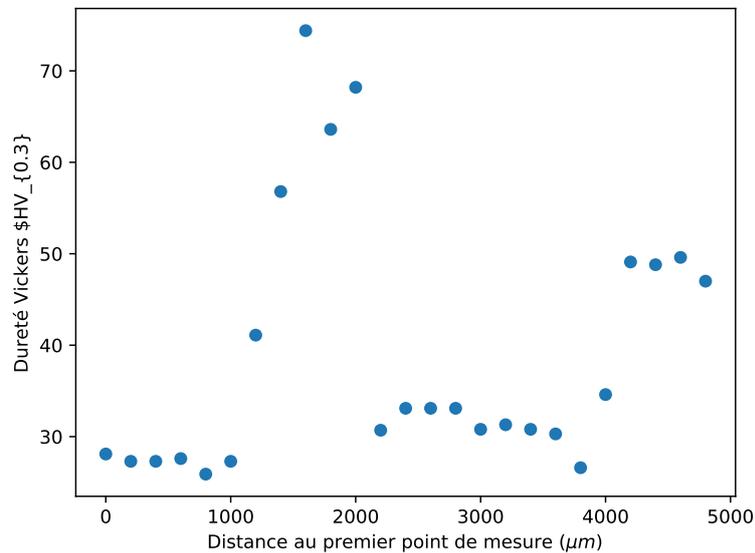


FIGURE 2.15 – Dureté Vickers du substrat composite en fonction de la position des indents sur une ligne.

2.4 Le procédé cold spray

2.4.1 Installation cold spray

Cold spray haute pression

Le Centre des Matériaux est équipé d'un cold spray Kinetic 3000 (acheté chez CGT, appartenant maintenant à Oerlikon Metco), dit moyenne pression. Il peut être utilisé de 1 à 3 MPa, et de 200 à 600°C, avec de l'azote ou de l'hélium. La figure 2.16 montre les 4 éléments de l'installation cold spray, avec de gauche à droite : l'armoire de commande, le distributeur de poudre, le réchauffeur et le pistolet de projection.



FIGURE 2.16 – Elements de l'installation cold spray, photo Oerlikon Metco.

Les projections ont été faites dans une cabine insonorisée et hermétique, également destinée à la projection plasma. Le pistolet cold spray était fixé sur un bras robotique programmable. Les échantillons carrés, découpés sur une tôle d'Al 2017A-T3 étaient placés sur une plaque et

maintenus par un système de vis (voir figure 2.17), pouvant accueillir jusqu'à 5 échantillons de taille $30 \times 30 \text{ mm}^2$.

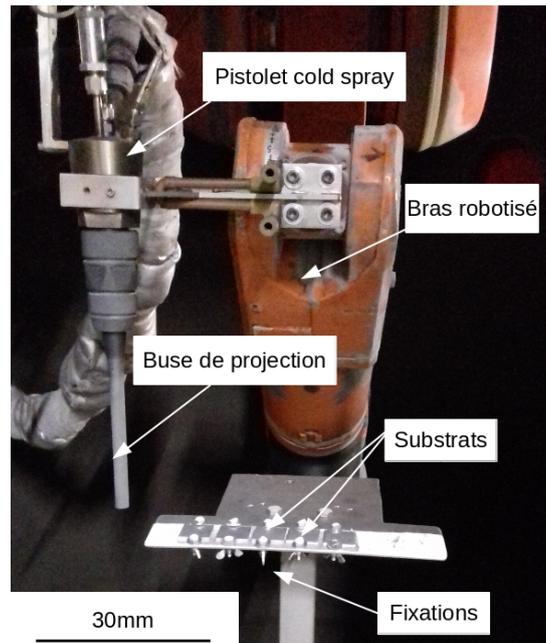


FIGURE 2.17 – Photographie de l'intérieur de la cabine cold spray.

Cold spray basse pression

Une installation à basse pression a également été utilisée à des fins exploratoires pour réaliser des dépôts sur composite PEEK/C. Il s'agit d'un système cold spray de chez Dycomet (Akkrum, Pays Bas), modèle 523, qui peut être utilisé de 0,4 à 0,6 MPa sur une plage de température allant de 100°C à 600°C . Les détails des paramètres de projections choisis seront détaillés dans le Chapitre 6. La figure 2.18 montre une photographie commerciale du dispositif.

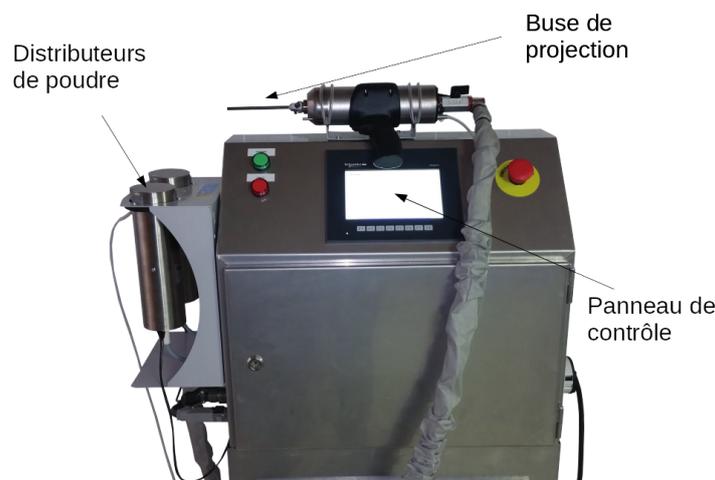


FIGURE 2.18 – Cold spray basse pression Dycomet 523.

2.4.2 Plan d'expérience cold spray haute pression

Plusieurs campagnes de projection ont été effectuées : une sur substrat Al 2017 et une sur substrat composite PEEK/C. Un choix a été fait sur la variabilité des paramètres procédés : les paramètres ayant supposément une influence au premier ordre (voir chapitre 1) sur la microstructure du dépôt ont été choisis comme variables : température et pression du gaz, morphologie et composition de la poudre. Les autres ont été fixés pour tout la durée de l'étude.

Il est à noter que le débit de poudre est par nature fluctuant, mais qu'il est resté dans la gamme $5-10 \text{ g.mn}^{-1}$, et que la buse n'est changée que pour les projections avec alumine, afin d'éviter d'abîmer la buse en polymère, et pour être utilisée à 400°C .

Paramètres procédés fixes

Les paramètres fixes ont été choisis d'après plusieurs études précédentes [Leg18], [Blo15], [Gir14], [RVE06]. Ils sont résumés dans le tableau 2.3, et seront détaillés dans la suite du paragraphe.

Gaz	Azote
% de gaz porteur	10
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200
Débit de poudre (g.mn^{-1})	5 à 10
Distance de projection (mm)	30
Pas de la projection (mm)	1
Buses	33 PBI et 24 TC

Tableau 2.3 – Paramètres de projection fixes

Vitesse d'éclairement et pas : Ces grandeurs sont schématisées sur la figure 2.19. La vitesse d'éclairement correspond à la vitesse de balayage de la buse suivant l'axe x. Le pas de la projection correspond à la distance que la buse va parcourir suivant l'axe y à la fin de sa course en x. Les flèches rouges représentent le sens de déplacement de la buse.

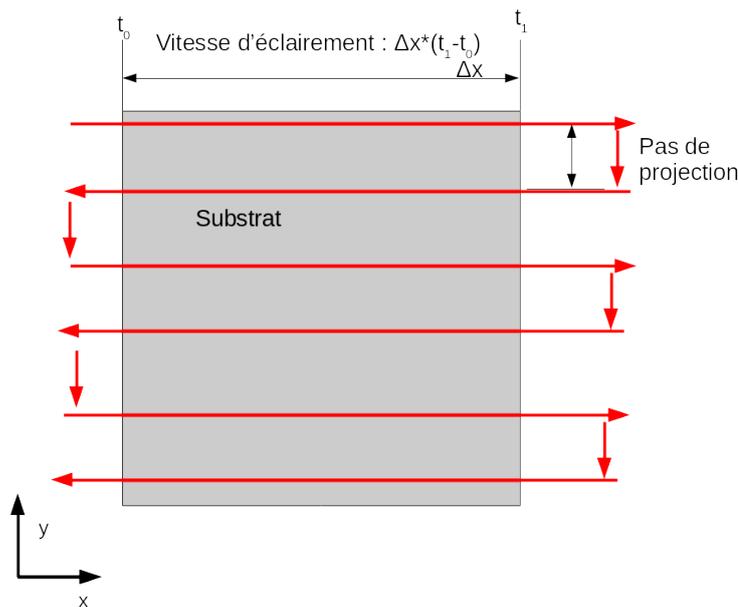


FIGURE 2.19 – Schéma de principe du surfacage.

Buses : Les buses de projection en cold spray ont un profil convergent-divergent, dit de DeLaval. La figure 2.20 montre les deux buses utilisées pour la projection, fabriquées par Oerlikon Metco (Kelsterbach, Allemagne).

- Une buse en polymère, notée 33 PBI, composée de polybenzimidazole de formule chimique $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4)_n$. Elle a été utilisée pour la projection d'aluminium pur jusqu'à 3 MPa et 350°C . L'alumine ayant tendance à éroder le PBI, elle n'a pas été utilisée pour les mélanges.
- Une buse en carbure de tungstène WC, notée 24 TC, utilisée pour la projection des mélanges $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Son utilisation pour l'aluminium pur n'était pas possible à cause du colmatage de l'intérieur de la buse.

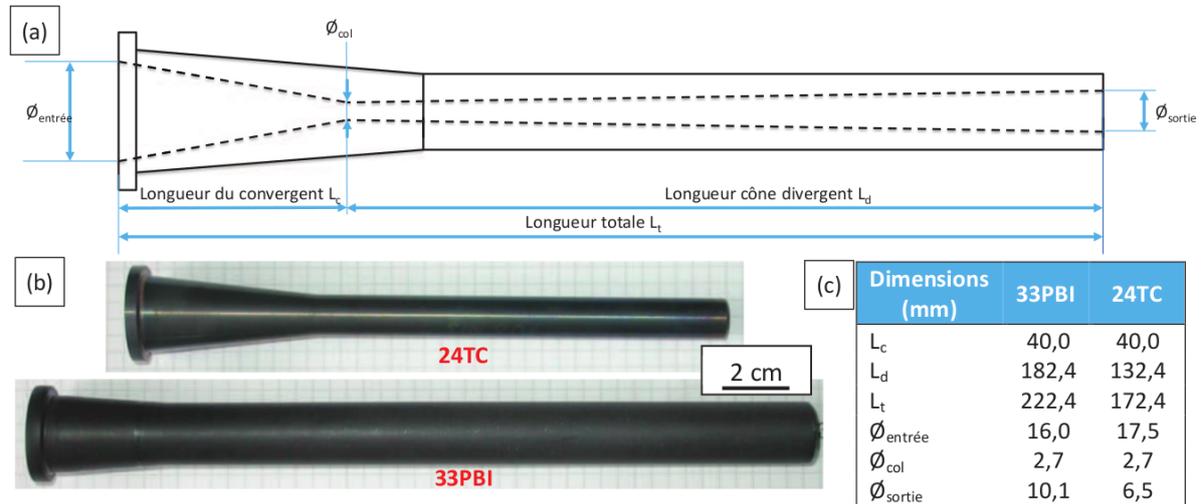


FIGURE 2.20 – a) Schéma d'une buse cold spray. b) Photographie des buses 24TC et 33PBI. c) Dimensions des buses. D'après [Leg18].

2.5 Essai d'étanchéité

Les essais d'étanchéité ont été effectués au CERN, avec un système de mesure par spectrométrie de masse calé sur l'hélium de marque Phoenix l300i, de chez Oerlikon Leybold (Bourg-lès-Valence, France). La sensibilité du détecteur est de $5.10^{-12} \text{ mbar.l.s}^{-1}$. Une photographie commerciale montre le dispositif en entier (2.21). On appellera ce dispositif détecteur de fuite.

Pour les essais, le détecteur a été utilisé en mode aspersion, dont le détail du montage est donné ci-après.

Un vide (de l'ordre de 10^{-5} Pa) est fait par une pompe turbomoléculaire entre l'échantillon et le détecteur. Le spectromètre mesure la quantité d'hélium traversant l'échantillon, permettant de calculer un taux de fuite. La figure 2.22 montre un schéma de principe de l'essai, ainsi que des clichés du montage expérimental. En pratique, le vide est fait entre l'échantillon et le détecteur par l'intermédiaire d'une tube. Un système de fixation complété par des joints « O-rings » en élastomère (visibles sur les éléments 2 et 4 de la figure 2.22 (b)) et un joint en indium (n'apparaissant pas sur les figures) viennent assurer l'étanchéité latérale de l'échantillon. Ce dernier est placé dans la zone circulaire montrée sur la figure 2.23 (a).

Sur la figure 2.22 (b), l'élément 2 est placé sur l'échantillon connecté à l'élément 1. Un joint indium est placé entre la surface de l'échantillon et l'élément 2, pour s'affranchir d'éventuelles fuites latérales dues à la rugosité de surface du dépôt. La grille de l'élément 2 est prévue pour recevoir un carré de 3 cm de côté.

Ensuite l'élément 3 est placé sur le système 1+2. Le tout est vissé, comme montré sur la figure 2.22 (c). On fixe ensuite 1+2+3 sur l'élément 4. Le tout est ensuite mis en connexion avec le détecteur, moyennant encore un autre système de serrage (2.22).

Afin de déterminer l'étanchéité d'un échantillon, une procédure en trois étapes est menée :

- Mesure avec l'hélium naturellement présent dans l'air (dit résiduel). Si l'échantillon présente un taux de fuite $< 10^{-10} \text{ mbar.l.s}^{-1}$ au résiduel, un premier test par aspersion est effectué, en ouvrant une bouteille d'hélium à proximité de l'échantillon ;
- Si l'échantillon présente un taux de fuite $< 10^{-10} \text{ mbar.l.s}^{-1}$ au premier test par aspersion, un second est réalisé, en plaçant une poche saturée en hélium (1 bar) au dessus de l'échantillon ;
- Si, au bout de 2 mn, l'échantillon présente un taux de fuite $< 10^{-10} \text{ mbar.l.s}^{-1}$ au test avec poche saturée, alors il est considéré étanche.



FIGURE 2.21 – Détecteur de fuite Oerlikon Phoenix 1300i.

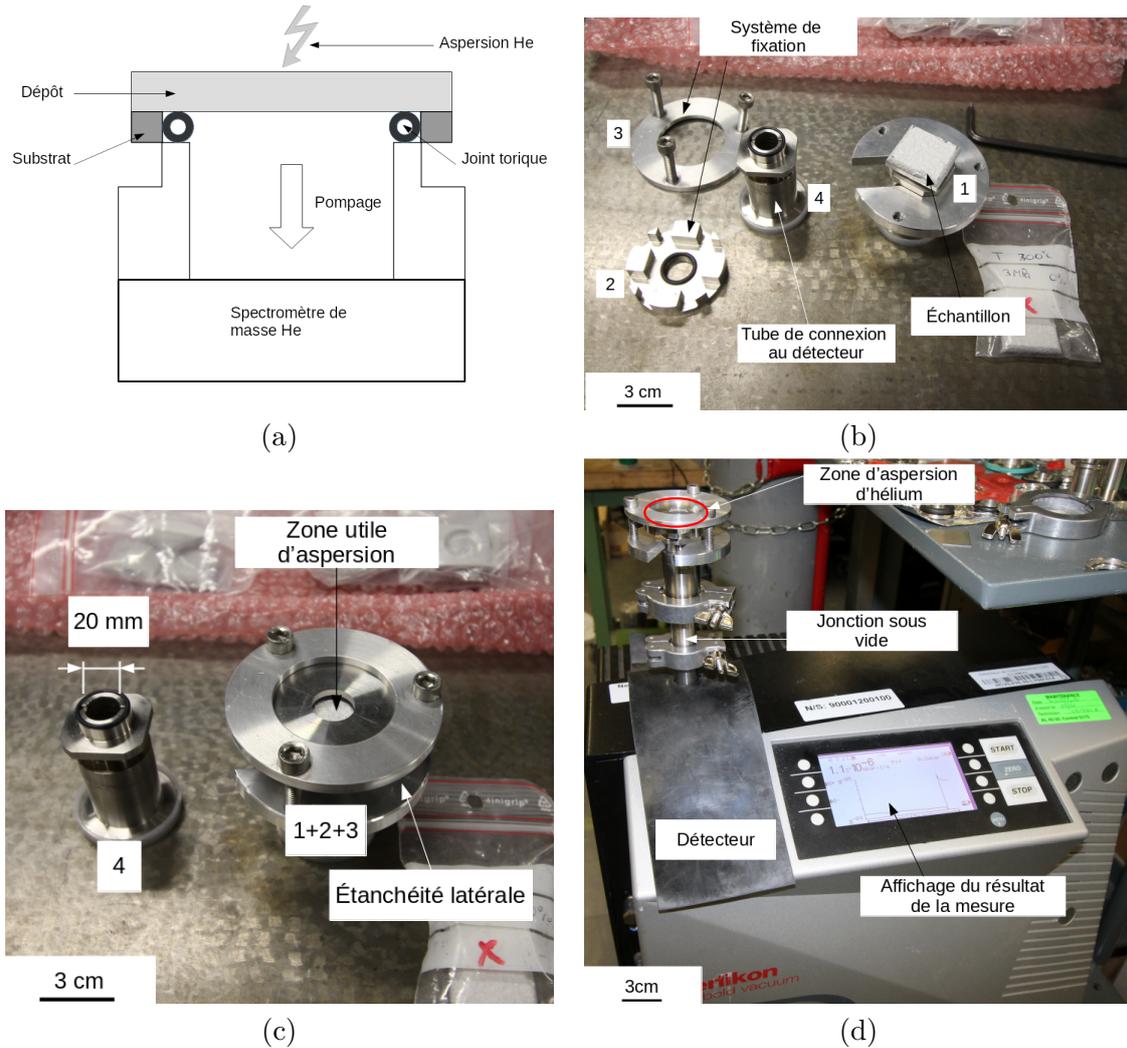


FIGURE 2.22 – (a) Schéma de principe de l'essai d'étanchéité. Montage expérimental : (b) avant montage, (c) étape intermédiaire de montage, (d) montage final sur détecteur.

Comme montré sur les figures, le détecteur permet d'accueillir une éprouvette de fuite de diamètre 20 mm pour réaliser l'essai. Il faut également s'assurer que l'on mesure l'étanchéité du dépôt seul, et non celle du couple dépôt/substrat. Pour ce faire, un usinage par fraisage tournage (avec une précision de 0.1 mm) a été effectué sur le substrat après projection. La figure 2.23 montre un substrat revêtu après fraisage. Il a été vérifié au MEB que ce procédé permet bien d'atteindre le dépôt (2.23).

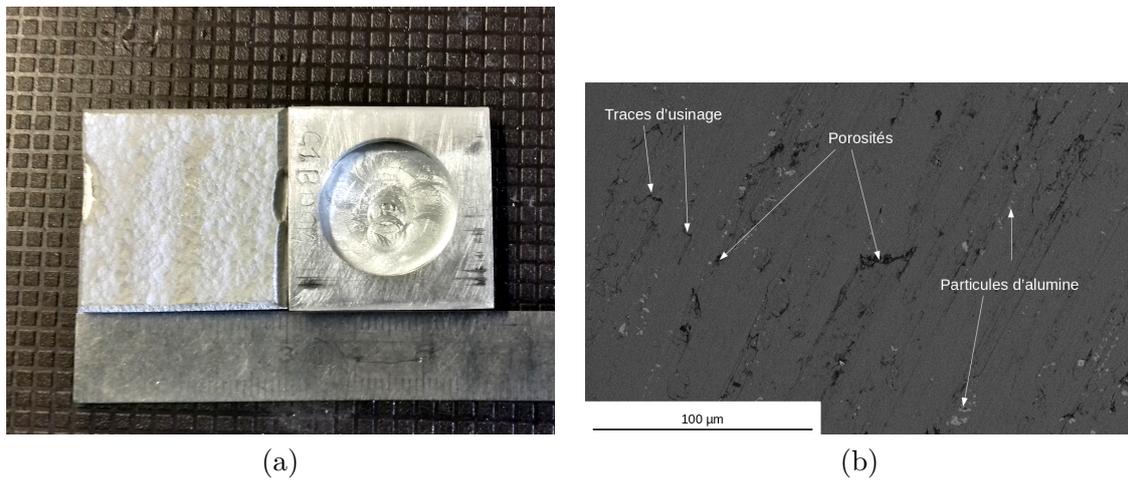


FIGURE 2.23 – Images d'un échantillon fraisé (a) photographie et (b) vue par dessus au MEB.

2.6 Caractérisation expérimentale de la porosité et de l'adhérence

2.6.1 Préparation des échantillons

Dans cette partie seront détaillées les méthodes de préparation des échantillons pour la caractérisation de la porosité des dépôts. Le détail des méthodes de caractérisation par analyse d'image de la porosité sera donnée dans le chapitre 3.

2.6.2 Observation des échantillons en coupe

Préparation de surface

Afin de préparer les échantillons pour observation en coupe, le protocole suivant a été réalisé :

- enrobage à froid des échantillons (durée de 8 à 12h), dans un mélange de résine epoxy avec durcisseur (8 volume de résine pour 1 volume de durcisseur) fourni par *Struers*[©] sous le nom d'*EpoFix*[©] ;
- découpe à la tronçonneuse, dans l'axe de la projection (voir figure 2.24, à faible vitesse ($0.1 - 0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$)) ;
- polissage mécanique au papier SiC : grain 400, 600 puis 1200 ;
- polissage mécanique sur drap en tissu tressé avec liquide à pâte diamantée $3 \mu\text{m}$, puis sur drap en poils synthétiques avec liquide à pâte diamantée $1 \mu\text{m}$;
- métallisation des échantillons par déposition cathodique d'une couche Au – Pd de 3 nm.

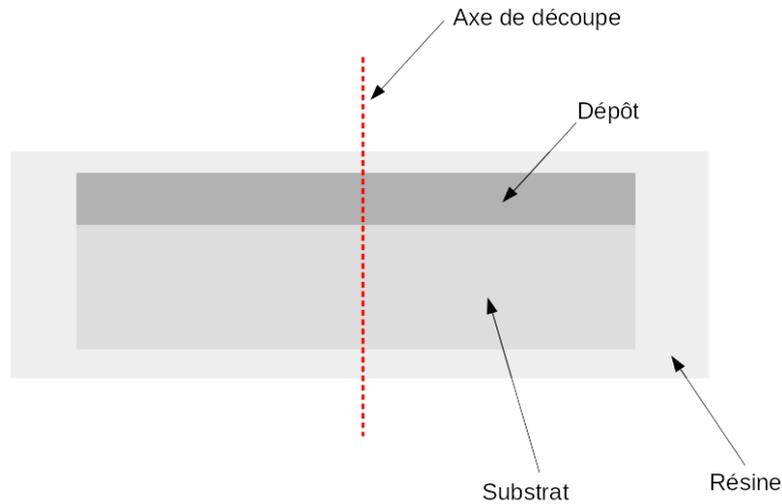


FIGURE 2.24 – Schéma du plan de découpe d'un échantillon enrobé.

Conditions d'observation

Après la préparation de surface, les échantillons projetés E et H ont été observés sur un MEB LEO 1450VP avec un détecteur BSE, afin d'obtenir un bon contraste chimique et d'éviter les artefacts topographiques dus à la préparation de surface, à un grandissement de 100. Suite à une panne sur ce MEB, un MEB FEI Nova NanoSEM 450 a été utilisé pour les échantillons T, dans les mêmes conditions d'observation.

2.6.3 Préparation de lame mince

Une lame mince est un échantillon d'environ 100 nm d'épaisseur, ayant pour but d'être observée au MET. Un MEB muni d'une colonne FIB (Focused Ion Beam), disponible à l'école Centrale/Supélec grâce au consortium MATMECA, a été utilisé pour la préparation. La technologie FIB permet d'envoyer des ions Ga^+ sur une surface. Les ions cassent les liaisons entre atomes, permettant une usinage fin de surface. Afin d'éviter toute pollution, un détecteur recueille les ions et les électrons émis pendant l'abrasion. Avant l'utilisation du FIB, une couche de carbone a été déposée sur la zone d'intérêt, pour la protéger des effets des ions Ga^+ . La lame a été ensuite prélevée par un micromanipulateur à moteurs piézoélectriques, et déposée sur un porte échantillon en cuivre. Elle a été affinée, par abrasion avec le faisceau ionique Ga^+ , jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 100 nm. La figure 2.25 montre un cliché MEB d'une lame mince après affinage. Les zones d'intérêt sont celles qui sont observables au MET, et leur surface est d'environ $30 \mu\text{m}^2$.

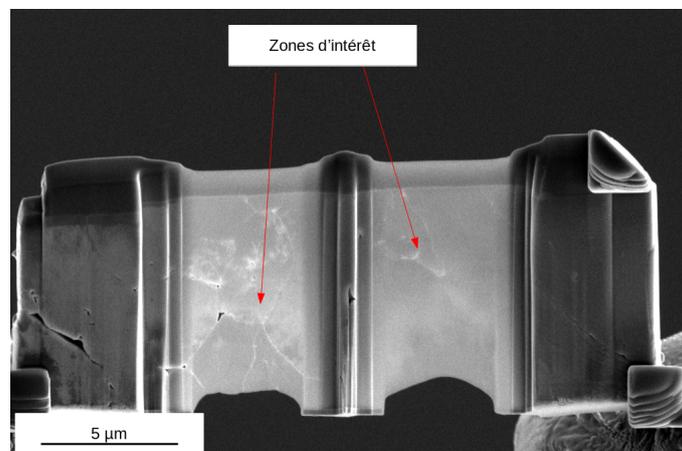


FIGURE 2.25 – Cliché MEB d'une lame mince usinée par FIB.

2.6.4 Tomographie par rayons X

Afin d'inspecter la microstructure des dépôts cold spray dans le volume, une campagne d'observation a été menée au synchrotron Soleil, administré par le CEA. Les acquisitions ont été faites sur la ligne Anatomix (Advanced Nanotomography and Imaging with coherent X rays), en faisceau parallèle monochromatique à 20 keV. La résolution spatiale était de $0.325\mu\text{m}/\text{voxel}$. A cette résolution, la largeur du champ du détecteur permet d'acquérir, dans le cas de l'aluminium, des échantillons de largeur $600\mu\text{m}$ au plus.

Les échantillons ont été découpés en bâtonnets de $500 \times 500\mu\text{m}^2$ à l'aide d'une scie à fil. Ils ont ensuite été montés sur des porte-échantillons de 12 mm de haut, afin de s'adapter à la course en Z limitée du détecteur de la ligne Anatomix. La figure 2.26 montre les échantillons avant montage, et puis montés sur la ligne avant acquisition. Les acquisitions ont été faites sur des dépôts produits avec les paramètres de projection suivants :

Poudre	T	E	H
(Pression (MPa), Temperature ° C, % Al_2O_3)	(3,300,20), (3,300,0), (3,350,20), (3,400,20), (2.5,350,20)	(3,300,20), (3,300,0), (2.5,300,0), (3,350,0), (3,350,20), (2.5,350,20), (2.5,300,20), (2.5,350,0)	(3,300,20), (3,300,0), (2.5,300,20), (3,350,20), (2.5,350,20)

Tableau 2.4 – Paramètres de projections des dépôts utilisés pour la tomographie par rayons X. Légende : (Pression, Température, % massique en alumine).

Les images ont été post-traitées avec les bibliothèques python SMIL (Simple Morphological Image Library), développée par Matthieu Faessel [FAE19], et Sarepy ((S)tripe (A)rtifacts (RE)moval in (PY)thon) à partir d'une méthode de correction d'artefacts développée par Vo et al. [VAD18]. Le détail des méthodes numériques est donné dans le chapitre 3.

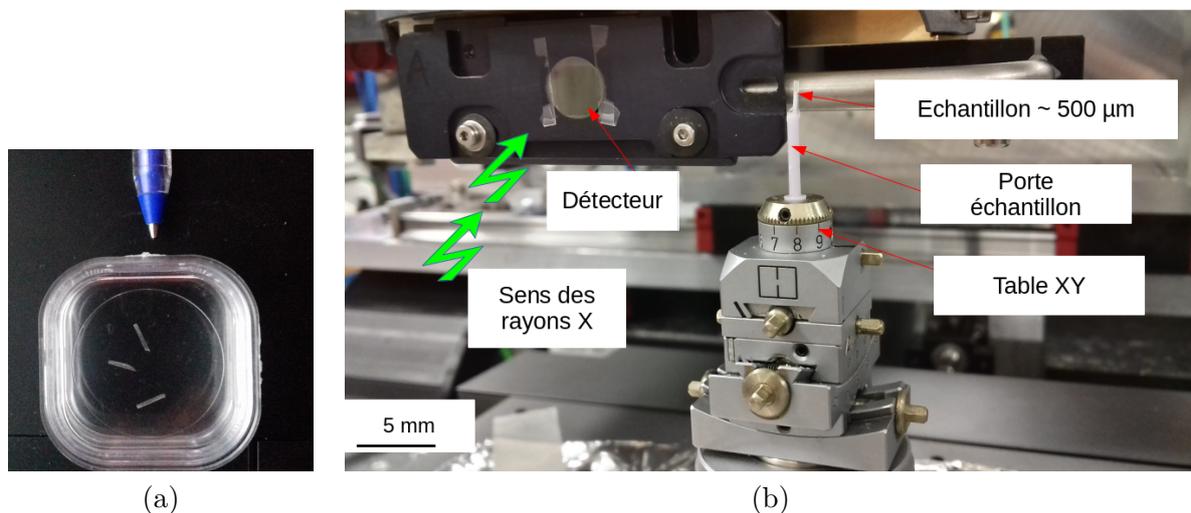


FIGURE 2.26 – Photographie d'un échantillon pour tomographie (a) avant montage et (b) monté avant acquisition.

2.6.5 Essais d'adhérence par plots collés

Des essais de type « plots-collés » ont été effectués pour mesurer l'adhérence des dépôts cold spray sur substrats composites. L'essai plots collés est normé [Int20] : l'échantillon à tester est collé entre deux plots de diamètre 25 mm, à l'aide d'une colle polymère à séchage lent. L'excédent

de colle est raboté après séchage. Un essai de traction, piloté en déplacement, est fait jusqu'à rupture, afin de déterminer la contrainte d'adhérence. Une moyenne est faite sur cinq mesures. Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction Instron 5982 100kN, avec une cellule de charge de 10 kN, à une vitesse de 0.1mm.mn^{-1} . La figure 2.27 montre le dispositif avant l'essai de traction.

Afin de s'assurer de recouvrir toute la surface du substrat, et uniquement sa surface, pendant la projection un masque de projection pour plots collés a été utilisé 2.28. Ce dernier a également pour but d'empêcher la formation de dépôt entre les substrats. Sans masque, un dépôt continu et connexe se forme sur toute la surface.

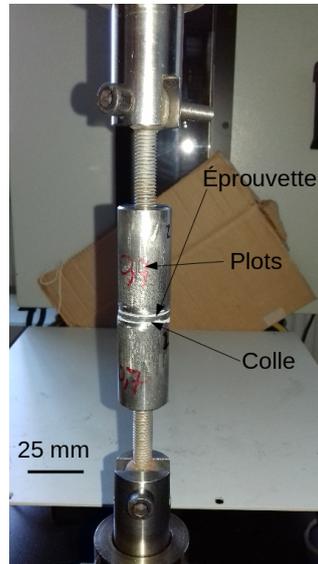


FIGURE 2.27 – Montage pour l'essai de plot-collé.

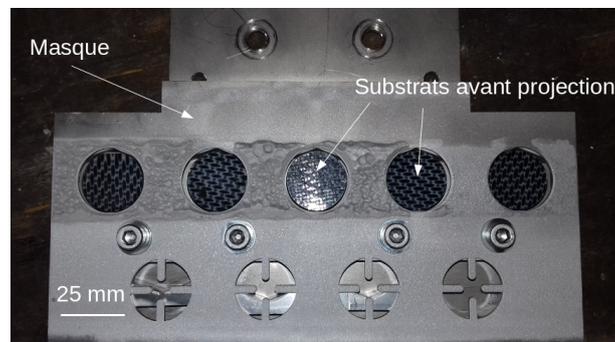


FIGURE 2.28 – Masque pour la production d'éprouvettes pour l'essai de plot-collé.

Lors de la production d'éprouvettes « plots collés », il est possible que de la colle s'infilte dans le dépôt. Il est alors nécessaire de s'assurer que l'on ne réalise pas l'essai sur un composite dépôt/colle. Dans ce but, des observations MEB-BSE post mortem ont été réalisées, montrées sur la figure 2.29. On remarque que la colle reste bien en surface sur dépôt et n'y pénètre pas. Certaines particules d'aluminium sont déchaussées du dépôt pendant la phase de polissage, à cause de l'abrasion mécanique du papier SiC.

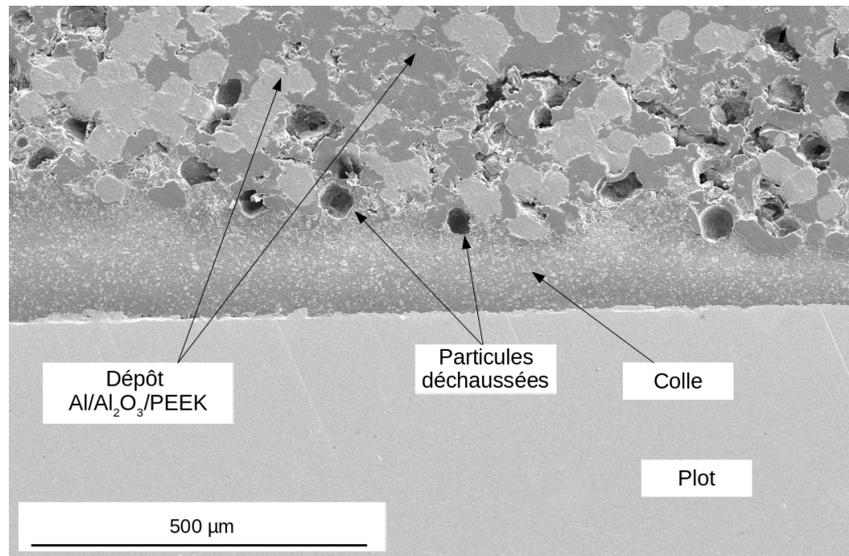


FIGURE 2.29 – Cliché MEB-BSE côté dépôt après essai plot collé.

2.7 Conclusions du chapitre

L'ensemble des poudres utilisées a été présenté dans ce chapitre. Elles ont été caractérisées en terme de granulométrie, composition chimique et morphologie. Les caractéristiques des différents substrats y ont également été détaillées. Une présentation des installations cold spray utilisées, ainsi que le plan d'expérience pour l'élaboration de dépôts. Dans un dernier temps, les différentes techniques de caractérisation employées pour l'étude des dépôts ont été étayées.

Chapitre 3

La porosité dans les dépôts cold spray : une question d'échelle

3.1	Introduction	57
3.2	Quelques notions pratiques de morphologie mathématique	57
3.2.1	Opérateurs morphologiques usuels	58
	Notion d'image	58
	Élément structurant	58
	Erosion et dilatation	58
	Ouverture et fermeture	58
	Gradient morphologique	58
3.2.2	Autres opérateurs et mesures courantes	60
	Labelisation	60
	Watershed	60
	Covariance	60
	Distance géodésique	61
3.3	Production contrôlée de microstructures	62
3.3.1	Calcul de la porosité 2D par analyse d'image à seuil adaptatif	63
	Principe de la méthode	63
	Des microstructures à taux de porosité contrôlé	69
3.4	La porosité à l'échelle macroscopique	70
3.4.1	Influence des paramètres de projection	70
	Les quatre grands déterminants	70
	Analyse de sensibilité	72
3.4.2	Caractérisation morphologique de la porosité	76
	Analyse granulométrique de la porosité	76
	Sphéricité des pores	78
3.4.3	Distribution de la porosité dans un dépôt cold spray	81
	Calcul du gradient de porosité	81
	Estimation de l'isotropie de la porosité : calcul de la covariance	84
3.5	La porosité à l'échelle nanoscopique	86
3.5.1	Poudre irrégulière	86
3.5.2	Poudre sphéroïdale	91
3.6	La porosité sous le prisme de la microtomographie par rayons X	94
3.6.1	Méthode de segmentation en 3D	96
3.6.2	Comparaison avec la caractérisation 2D	99
	Taux de porosité en 3D	99
	Granulométrie des pores en 3D	101
	La covariance pour estimer l'anisotropie de la porosité 3D	102
3.6.3	Des pores qui percolent ?	105
	A la recherche de percolation : la méthode des labels	105
	Des pores qui percolent ! Caractérisation de la percolation	105
	Observation directe	107
	Taux de percolation	111
	Tortuosité	112
3.6.4	Echelle critique pour déterminer la percolation	112
3.7	Conclusions du chapitre	116

3.1 Introduction

Est-il possible de maîtriser le taux porosité dans les dépôts cold spray ? Jusqu'à quelle échelle ? Sur quels critères peut-on quantifier la porosité ? Quelles sont les limites des approches classiques (observation en coupe) pour caractériser la porosité ? C'est à ces questions que ce chapitre propose d'apporter des éléments de réponse.

Avant de développer ces problématiques, une brève introduction à la morphologie mathématique est proposée, cette dernière trouvant un champ d'application en analyse d'image, qui sera utilisée de manière extensive dans ce chapitre.

Dans le chapitre 1, nous avons montré que la microstructure d'un dépôt cold spray est dépendante des paramètres procédés (température, pression, nature du gaz, type de buse, etc.), difficiles à découpler, et des paramètres matériaux (nature de la poudre, morphologie, granulométrie, mélanges composites, etc.). Il sera vu, dans un premier temps, qu'il est possible d'avoir un contrôle sur la microstructure (au sens de la porosité). Cette étape est cruciale, car, si la mesure de l'étanchéité d'un dépôt est corrélée à sa porosité (point développé au chapitre 4), alors la maîtrise de la porosité induit, *de facto*, la maîtrise de l'étanchéité. On rappelle que l'aluminium est un matériau très ductile et a tendance à produire des dépôts très denses ($\leq 1\%$).

Dans un deuxième temps, la question de la caractérisation plus fine de la porosité sera abordée. Dans un troisième temps, le caractère multi-échelle de la porosité sera étudié.

Enfin, les limites des méthodes classiques de la caractérisation de la porosité en 2D seront discutées, et l'intérêt d'utiliser une approche en volume sera étayé.

On rappelle que l'on nomme « microstructure » la structure de la phase poreuse dans le dépôt cold spray. Dans ce chapitre, on désignera par « macroscopique » la porosité observable avec la méthode présentée dans la partie 3.3.1. On qualifiera de « nanoscopique » l'échelle d'observation du MET.

3.2 Quelques notions pratiques de morphologie mathématique

La morphologie mathématique est une discipline récente, née au courant des années 1960 dans les laboratoires de l'Ecole des Mines de Paris, portée par Matheron et Serra [Ser86]. Mélangeant mathématique et informatique, elle est au carrefour de l'algèbre, les probabilités, la topologie et la théorie des treillis.

Son champ d'application principale est le traitement d'image, même si elle trouve une place en traitement du signal. Elle est aujourd'hui largement utilisée en science des matériaux [Abd15], imagerie médicale [NHAND20] ou encore dans la caractérisation des milieux aléatoires [Jeu12]. Des livres d'utilisation dans divers langages informatiques lui sont dédiés [GD19], et une bibliothèque python/java/ruby/octave/C++ spécifique, SMIL (Simple Morphological Image Library) a été développée par le Centre de Morphologie Mathématique de MINES ParisTech à Fontainebleau. Le coeur de la morphologie mathématique se base sur l'utilisation de briques élémentaires, appelées les éléments structurants (ES). L'ES sert à sonder un ensemble : les informations concernant l'intersection d'un ES avec un ensemble sont évaluées en chaque point de l'espace. En combinant ces informations, il est possible de construire des opérateurs morphologiques, ou encore des méthodes de segmentation. La figure 3.1 montre un exemple d'élément structurant disponible dans la bibliothèque SMIL.

	2	
3	0	1
	4	

FIGURE 3.1 – Element strucutrant croix disponible dans la bibliothèque SMIL

3.2.1 Opérateurs morphologiques usuels

Seules une partie des opérateurs usuels seront présentés ici. Une liste plus exhaustive est disponible dans le cours d'introduction à la morphologie mathématique Jean Serra [Ser00].

Notion d'image

De manière générale, une image \mathcal{I} est une fonction de \mathbb{R}^d dans \mathbb{R}^n . En pratique, elle est définie de manière discrète, sur un ensemble fermé borné, classiquement sur un sous-ensemble $E \subset \mathbb{Z}^d$. Une image dite à niveau de gris a valeurs dans \mathbb{Z} . Pour la plupart des images, $d \in \{2, 3\}$. On appelle seuillage de niveau N la fonction \mathcal{S} telle que :

$$\forall x \in E, \mathcal{S}(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathcal{I}(x) \geq N \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.1)$$

Élément structurant

Un élément structurant est un sous-ensemble E_s d'un ensemble E . On appelle $E_s^x = \{x+e, e \in E_s\}$ son translaté suivant $x \in E$. Dans la suite, on désignera par X un sous ensemble quelconque de E .

Erosion et dilatation

Ce sont les opérations de base de la morphologie mathématique. Elles sont combinables, au sens de la combinaison de fonctions, pour former d'autres opérateurs, plus complexes. On définit l'érosion comme étant :

$$\epsilon_{E_s}(X) = \{x \in X \mid E_s^x \subset X\} \quad (3.2)$$

Et la dilatation :

$$\delta_{E_s}(X) = \{x + e \in X \mid x \in X, e \in E_s\} \quad (3.3)$$

Ouverture et fermeture

Erosion et dilatation peuvent être combinées pour créer l'ouverture morphologique :

$$\gamma_{E_s}(X) = \delta_{E_s} \circ \epsilon_{E_s}(X) \quad (3.4)$$

et la fermeture morphologique :

$$\phi_{E_s}(X) = \epsilon_{E_s} \circ \delta_{E_s}(X) \quad (3.5)$$

On remarque que ces opérateurs sont idempotentes. D'un point de vue géométrique, l'ouverture permet de « nettoyer » l'image des objets plus petits que l'ES, tandis que la fermeture permet d'associer les objets entre eux, s'ils sont éloignés d'une distance inférieure au diamètre de l'ES.

Gradient morphologique

Le gradient morphologique est défini comme étant :

$$grad_{E_s}(X) = \delta_{E_s}(X) - \epsilon_{E_s}(X) \quad (3.6)$$

Il est notamment utilisé pour la détection de contour sur une image.

Les figures 3.2 et 3.3 illustrent les différents opérateurs présentés, pour respectivement un élément carré et un élément croix. On note le caractère altérant des opérations morphologiques sur l'information contenue dans l'image de base, ainsi que l'influence du choix de l'élément structurant sur ses opérations.

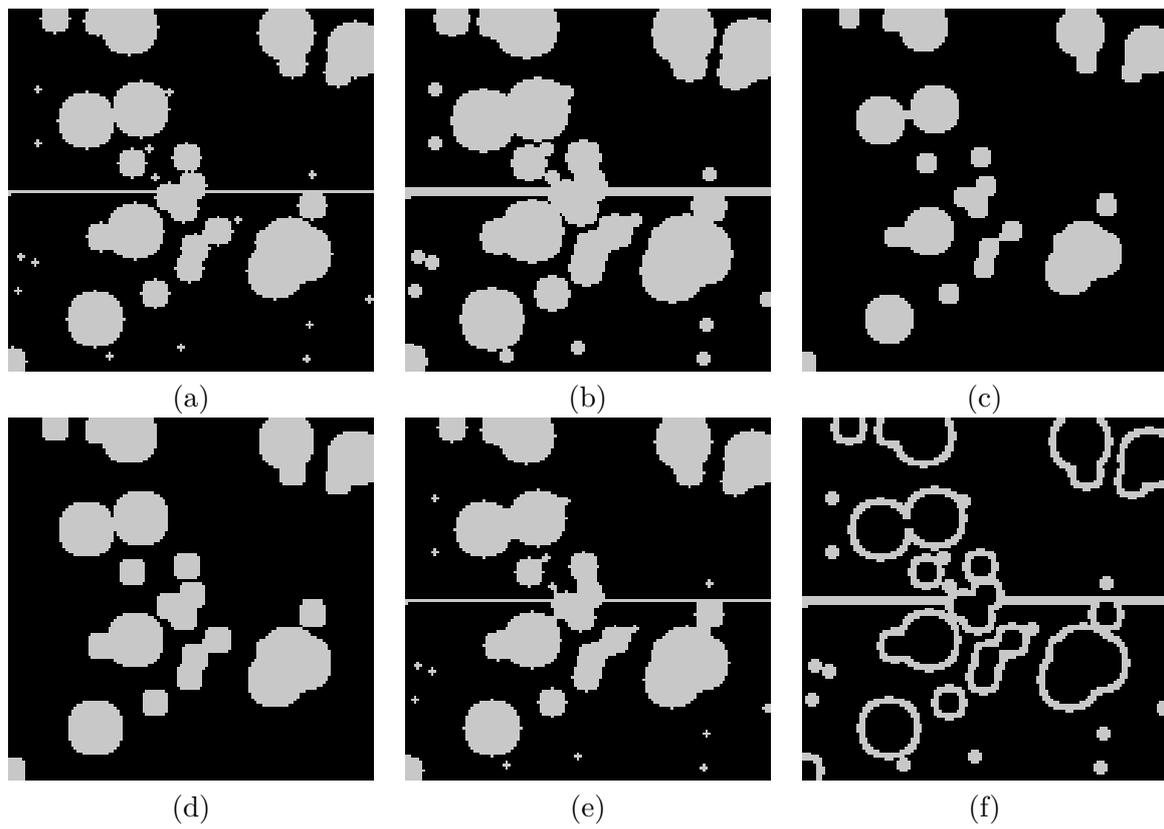


FIGURE 3.2 – Illustration des opérateurs morphologiques de base sur une image 128×128 pixels² avec un élément structurant 2D carré 3×3 pixels². (a) image de base, (b) dilatation, (c) érosion, (d) ouverture, (e) fermeture, (f) gradient morphologique. Le traitement d'image a été fait avec SMIL.

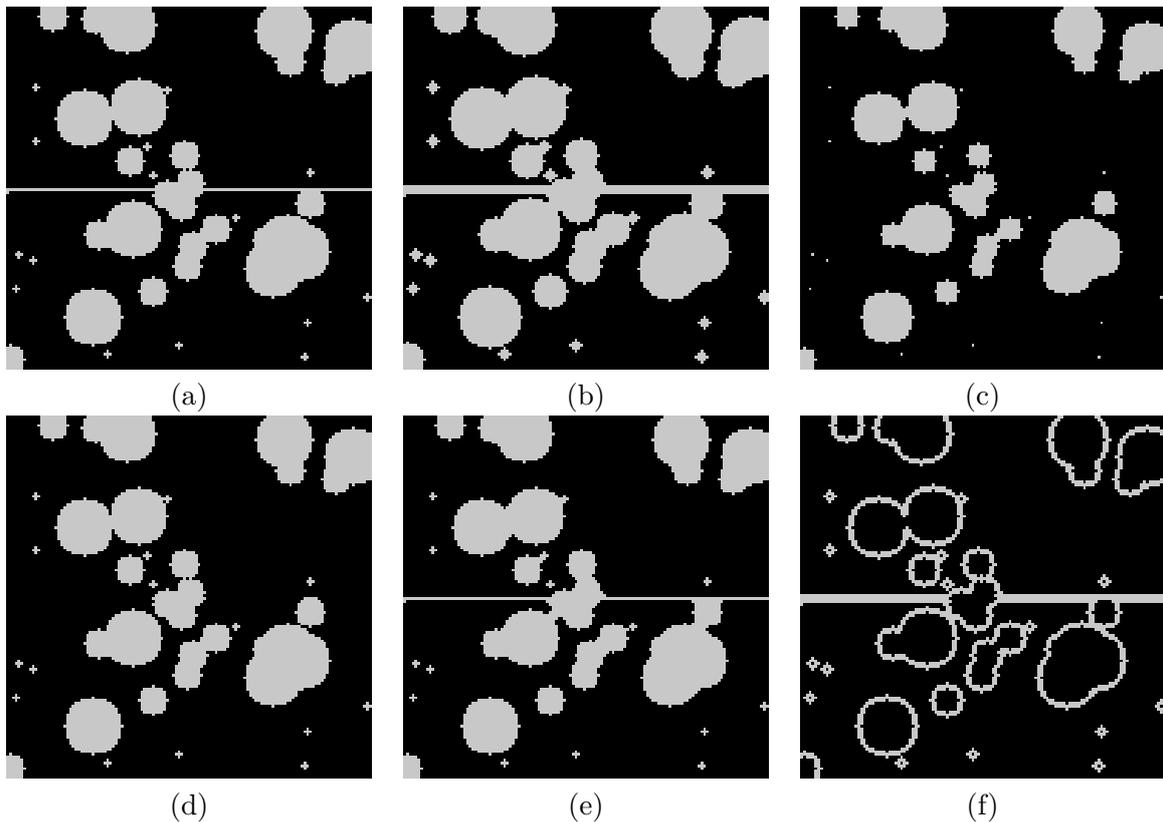


FIGURE 3.3 – Illustration des opérateurs morphologiques de base sur une image 128x128 pixels² avec un élément structurant 2D croix. (a) image de base, (b) dilatation, (c) érosion, (d) ouverture, (e) fermeture, (f) gradient morphologique. Le traitement d'image a été fait avec SMIL.

3.2.2 Autres opérateurs et mesures courantes

Labelisation

La labelisation est une méthode permettant d'étiqueter les composantes connexes d'une image binaire. Elle est utile pour caractériser des objets (volume, forme, granulométrie) après des opérations de traitement morphologique. On note que le fond de l'image est considéré comme un objet et, par conséquent, labelisé.

Watershed

L'algorithme de watershed, en français « ligne de partage des eaux », est une méthode de segmentation. Elle se base sur le principe qu'une image possède une topographie relative à son niveau de gris, qui fait office de relief. Des marqueurs, définis par l'utilisateur, servent de départ pour le remplissage des bassins. Les objets sont alors segmentés au niveau de la rencontre des lignes de partage. Le gradient morphologique est souvent pris comme lignes de partage. Des détails concernant l'algorithme sont donnés par [BM93].

Covariance

Dans un ensemble binaire E , dont A est un sous ensemble, la covariance C suivant un vecteur h , $\forall x \in E$, est définie comme la probabilité :

$$C(x, x + h) = P\{x \in A, x + h \in A\} \quad (3.7)$$

On appelle covariogramme l'ensemble des valeurs de covariance suivant une direction h .

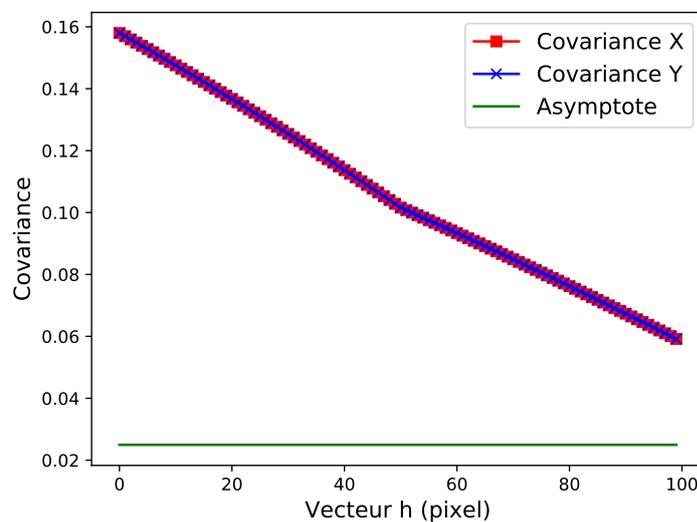
On note que la covariance suivant le vecteur nul est directement la fraction volumique de A dans E . Cette grandeur renseigne sur plusieurs caractéristiques du milieu :

- le milieu est stationnaire (suivant une direction) si la covariance atteint de manière asymptotique une valeur correspondant à p^2 , avec p la fraction volumique de A dans E . On peut interpréter la stationnarité comme étant de l'invariance par translation ;

- si la covariance est périodique, alors le milieu est périodique ;
- le milieu est anisotrope si les covariogrammes suivant deux vecteurs distincts ne se superposent pas. Cela ne signifie pas pour autant que le milieu est isotrope s'il y a superposition des covariogrammes (voir la figure 3.4 pour un contre-exemple). En pratique, le milieu sera considéré isotrope si les covariogrammes suivant plusieurs directions se superposent, l'exemple proposé étant un cas mathématique particulier.



(a)



(b)

FIGURE 3.4 – Milieu non stationnaire, anisotrope, dont les covariogrammes se superposent (a) image du milieu (b) covariogrammes.

La covariance est également utile pour calculer la surface spécifique γ d'une phase. La surface spécifique d'un objet représente le ratio entre sa surface réelle (en opposition à la surface apparente) et son volume. Elle est régulièrement utilisée comme grandeur caractéristique dans les milieux poreux. Elle s'exprime comme suit [Mat71] :

$$\gamma = -4 \frac{\partial C(\mathbf{h})}{\partial \mathbf{h}}_{\mathbf{h}=0} \quad (3.8)$$

Distance géodésique

La distance géodésique D_g est une généralisation de la notion de distance sur les espaces non euclidiens pourvus d'une métrique. Elle est le plus petit chemin connexe entre deux points A et B d'un ensemble E. Elle est toujours supérieure ou égale à la distance euclidienne D_e , dans le cas où de telles distances peuvent être définies. On peut l'exprimer comme suit [PJ13] :

$$D_g(A, B) = \min_{C \subset E} \int_{C(A, B)} I_E dx \quad (3.9)$$

Avec $C(A, B)$ l'ensemble des chemins connexes reliant A à B et I_E la fonction indicatrice, définie comme :

$$I_E(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.10)$$

On peut alors définir la tortuosité τ d'une phase connexe $P \subset E$, caractérisant sa sinuosité, comme étant :

$$\tau = \min_{(x,y) \in P} \frac{D_g(x, y)}{D_e(x, y)} \quad (3.11)$$

3.3 Production contrôlée de microstructures

Dans cette section seront présentées la phase d'élaboration des dépôts, ainsi que la méthode employée pour le calcul de la porosité. Le tableau 3.1 rappelle les paramètres du cold spray et les poudres de l'étude. Le tableau 3.2 détaille les combinaisons poudre, pression, température et pourcentage massique d'alumine utilisées pour l'élaboration de dépôts : il y en a 27 en tout.

Poudres	Al, Al + Al ₂ O ₃ 20% massique
Morphologie	Sphérique (T), sphéroïdale (H), irrégulière (E)
Gaz	N ₂
Température du gaz	300, 350 et 400° C
Pression du gaz	2, 2.5 et 3 MPa

Tableau 3.1 – Principaux paramètres de projection pour l'élaboration des dépôts cold spray.

	2MPa	2.5MPa	3MPa
300°C	E 0%, H 0%	E 0 et 20%, H 0%	E 0 et 20%, H 0 et 20%, T 0 et 20%
350°C	E 0%, H 0%	E 0 et 20%, H 0 et 20% T 20%	E 0 et 20%, H 0 et 20%, T 20%
400°C		E 20%, H 20%	E 20%, T 20%

Tableau 3.2 – Combinaisons utilisées pour l'élaboration des dépôts cold spray. Le pourcentage correspond à la fraction massique d'alumine.

Afin de rendre la caractérisation de la porosité plus représentative, 3 échantillons sont produits pour chaque paramètres cold spray du tableau 3.2. On rappelle que le taux de porosité s'exprime de la manière suivante, pour une image 2D ou 3D [Int17] :

$$p = \frac{V_p}{V_{tot}} \quad (3.12)$$

où p est le taux de porosité, V_p est le volume des pores, et V_{tot} le volume total de l'image. En 2D, le volume est remplacé par la surface.

Le MEB est la technique d'observation privilégiée pour l'analyse de la porosité en cold spray : elle permet un bon contraste entre porosité et alumine, et le mode d'observation en électrons rétrodiffusés (BSE) permet de diminuer l'influence de la topologie de surface de la matrice sur l'analyse.

Le choix du grandissement joue alors un rôle crucial : il peut aller de 20 à 10 000 en BSE sur les MEB présentés au chapitre 2. S'il est trop faible, les porosités les plus petites ne sont plus discernables du bruit, et des aberrations (effet de bord des détecteurs) détériorent la qualité générale des images. Un grandissement trop élevée, quant à lui, induirait des détails non voulus, faussant le calcul du taux de porosité (comme la présence de particules écrasées à l'intérieur de pores). La figure 3.5 illustre ces biais, en montrant un cliché MEB-BSE considéré comme trop grand pour l'analyse de la porosité.

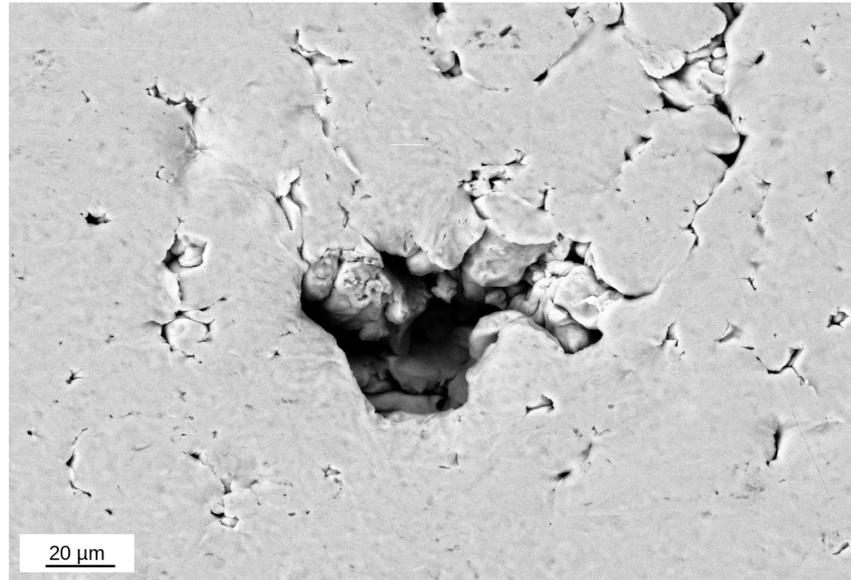


FIGURE 3.5 – Vue MEB-BSE de l'intérieur d'une porosité, apparaissant lors de grossissements trop importants.

Les images en coupe ont alors été acquises de telle sorte que la taille du pixel soit de $1\mu m$, qui est un compromis entre niveau de détails de l'image et taille de la surface prise en cliché.

Par soucis de lisibilité, la lecture des paramètres de projection prendra la convention suivante : Poudre Pression (MPa) Température ($^{\circ}C$) Composition en alumine (% massique). Ainsi, H 2.5 300 20 se lira : dépôt obtenu avec la poudre sphéroïdale, pour une pression et une température de gaz de 2.5 MPa et $300^{\circ}C$ comprenant 20% massique d'alumine.

Toutes les analyse d'image 2D ont été effectuées avec la bibliothèque Python SMIL [FAE19]. On rappelle que l'analyse d'image par morphologie mathématique se base sur l'utilisation d'éléments structurants, ensembles élémentaires utilisés pour réaliser des opérations de base comme la dilatation ou l'érosion. L'élément structurant choisi est l'élément croix de la bibliothèque (voir figure 3.6).

	2	
3	0	1
	4	

FIGURE 3.6 – Element structurant croix de la bibliothèque SMIL.

Dans le cadre de la thèse, une image contiendra soit des porosités et de la matrice, soit des porosités, de l'alumine et de la matrice. L'analyse portera donc uniquement sur des images à 2 ou 3 phases.

3.3.1 Calcul de la porosité 2D par analyse d'image à seuil adaptatif

Principe de la méthode

Avant de rentrer dans le détail de la méthode segmentation, il faut bien insister sur le fait que la qualité d'une image est inversement proportionnelle aux moyens à mettre en oeuvre pour la segmenter. Par exemple, une rayure ou un faible contraste entre les phases à segmenter peut fortement compliquer la tâche. Ainsi, il conviendra d'apporter un soin particulier à la préparation des échantillons, ainsi qu'à l'obtention d'un bon contraste chimique.

En analyse d'image, la segmentation permet d'isoler des objets les uns des autres, sur des critères morphologiques, de connexité, ou encore de contraste. Pour isoler une phase ou un

ensemble d'objets en particulier, il est commun de procéder à un seuillage après segmentation. On obtient alors une image à deux niveaux de gris : on dit qu'elle est binarisée.

Bien qu'il existe certaines méthodes de seuillage automatique [Ots79], le seuil est régulièrement choisi de manière grossière, à la main (à l'oeil en l'occurrence). Cette méthode présente plusieurs écueils :

- le choix du seuil est totalement dépendant de l'utilisateur. Le calcul du taux de porosité peut donc grandement varier d'une personne à l'autre. La figure 3.7 montre qu'en fonction du seuil choisi, le résultat n'est pas le même, bien que dans les deux cas le résultat puisse sembler correct à l'oeil. Cependant, le taux de porosité varie de presque 2% entre les deux images ;
- quand beaucoup d'images sont acquises, brillance et contraste peuvent varier ; le choix d'un seuil fixe semble alors compliqué.

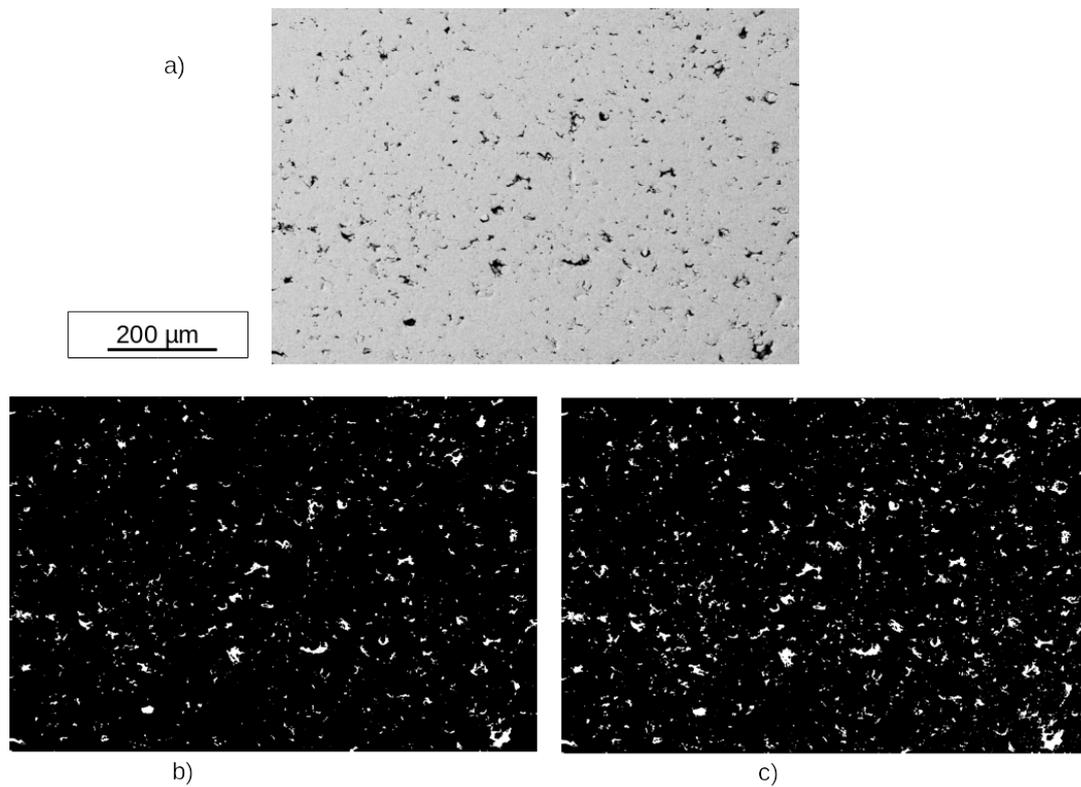


FIGURE 3.7 – Exemple de seuillage arbitraire : a) image originale à 8 bits b) seuil à 126, 2.8% de porosité c) seuil à 161, 4.7% de porosité.

Les méthodes de seuillage automatique, bien qu'optimisées, sont parfois trop généralistes dans leur approche, et ne sont pas adaptées à certaines des images acquises. C'est par exemple le cas de la méthode d'Otsu, qui détermine le seuil optimal en maximisant la variance inter-classes sur l'histogramme d'une image [Ots79]. Quand l'image contient deux phases, la méthode fonctionne bien, même s'il est possible de rencontrer des aberrations, comme montré sur la figure 3.8, où l'on constate que de la matrice est également segmentée.

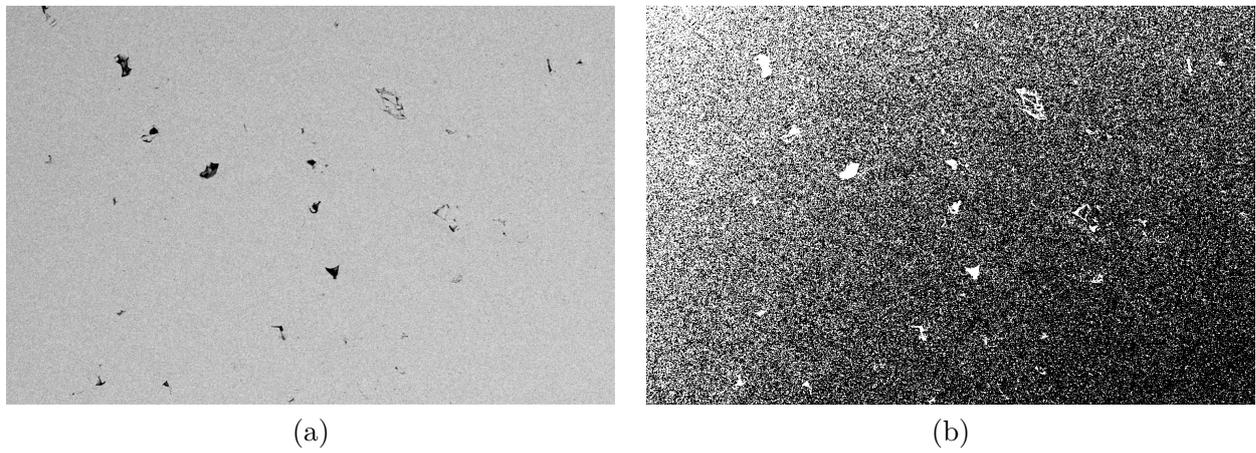


FIGURE 3.8 – (a) Image MEB-BSE de T 3 300 0 (b) Segmentation avec la méthode Otsu.

Des problèmes apparaissent systématiquement dans le cas d'une image avec trois phases (voir figure 3.9), où l'on constate que la phase d'alumine est comptée comme étant de la porosité. Afin de pallier ces problèmes, une méthode de seuillage a été développée, dans le but d'obtenir un seuil indépendant de l'utilisateur et qui soit optimal pour segmenter la phase poreuse.

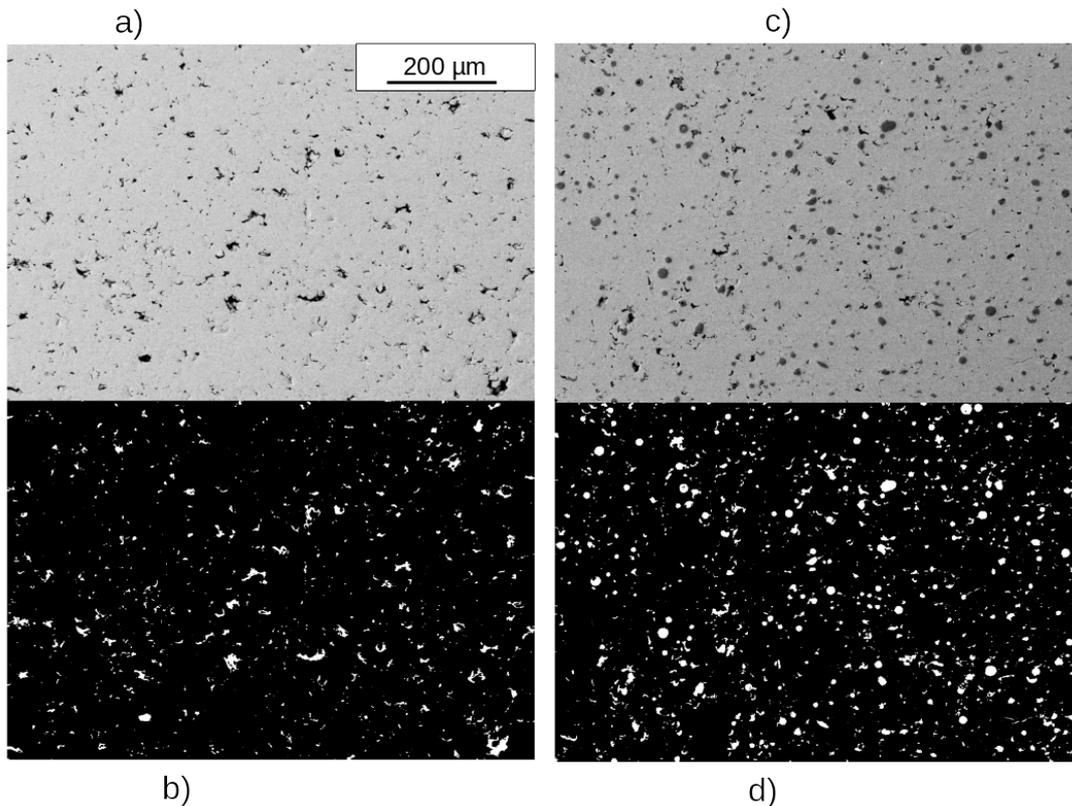


FIGURE 3.9 – Exemple de seuillage avec la méthode d'Otsu sur deux images à 8 bits : a) image originale avec deux phases ; b) seuillage bon ; c) image originale avec trois phases ; d) seuillage mauvais.

On rappelle que l'on peut considérer une image 2D comme possédant trois dimensions : X, Y et le niveau de gris, ce dernier étant assimilable à une altitude. Un seuil correspond, dans ce cas, à une saturation de bassins en deçà d'une certaine altitude. Le but de la méthode est de trouver le seuil qui sature le maximum de bassins de la phase poreuse, sans déborder sur les autres phases. La figure 3.10 schématise le principe de la méthode : le seuil rouge est sous optimal, car il ne remplit pas suffisamment de surface poreuse. Le seuil vert, quant à lui, remplit toutes les phases poreuses, mais déborde sur la phase alumine. Finalement, le meilleur compromis est le seuil bleu.

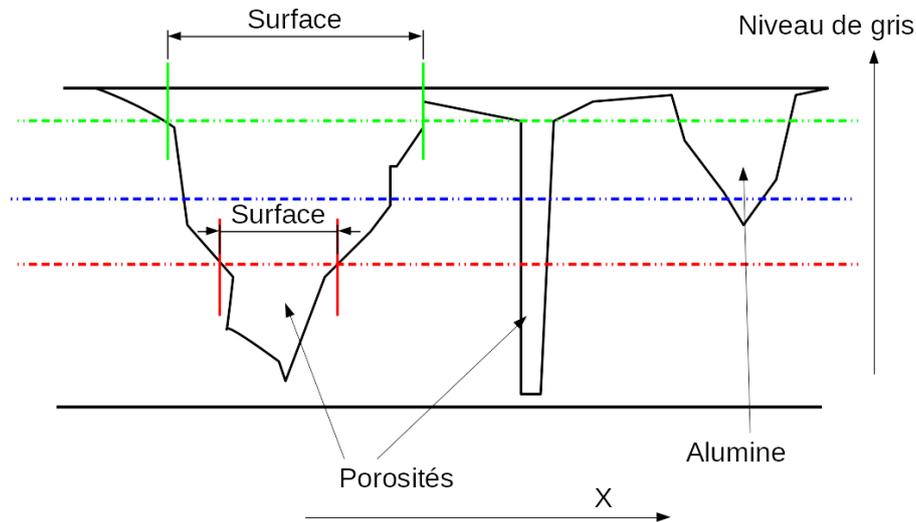


FIGURE 3.10 – Schéma du principe de la méthode par seuil adaptatif.

De manière pratique, le seuil optimal se détermine via l'observation de la courbe de porosité associée à une image. Cette dernière s'obtient en calculant le taux de porosité par seuillage pour chaque niveau de gris. On obtient alors une fonction monotone croissante variant entre 0 et 1. S'il y a N phases dans l'image, alors la courbe présentera $N-1$ paliers, chacun d'entre eux correspondant à la saturation d'une phase. La figure 3.11 montre la courbe de porosité, ainsi que sa courbe dérivée, d'une image de la microstructure T 3 300 0.

Le seuil optimal est déterminé en considérant la courbe dérivée comme une gaussienne du type $f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$. On obtient alors σ en évaluant f en μ , ce dernier correspondant à l'abscisse du maximum de f .

En pratique, comme ici $\int f dx \neq 1$, σ se calculera :

$$\sigma = \frac{\sum_{i=0}^{255} f(i)}{\max_{i \in [0,255]} f(i) \sqrt{2\pi}} \quad (3.13)$$

On peut résumer la méthode de la façon suivante :

1. Calculer la courbe de porosité de l'image, la lisser (avec une moyenne glissante par exemple) pour éliminer le bruit, puis calculer sa courbe dérivée.
2. Déterminer l'espérance μ de la courbe dérivée avec un algorithme de détection de pic et calculer σ .
3. Seuiller l'image à la valeur $\mu - 4\sigma$. Cela permet de prendre en compte le maximum de porosités sans segmenter la matrice.

On obtient alors une image dont la porosité est segmentée (voir 3.11 (b)).

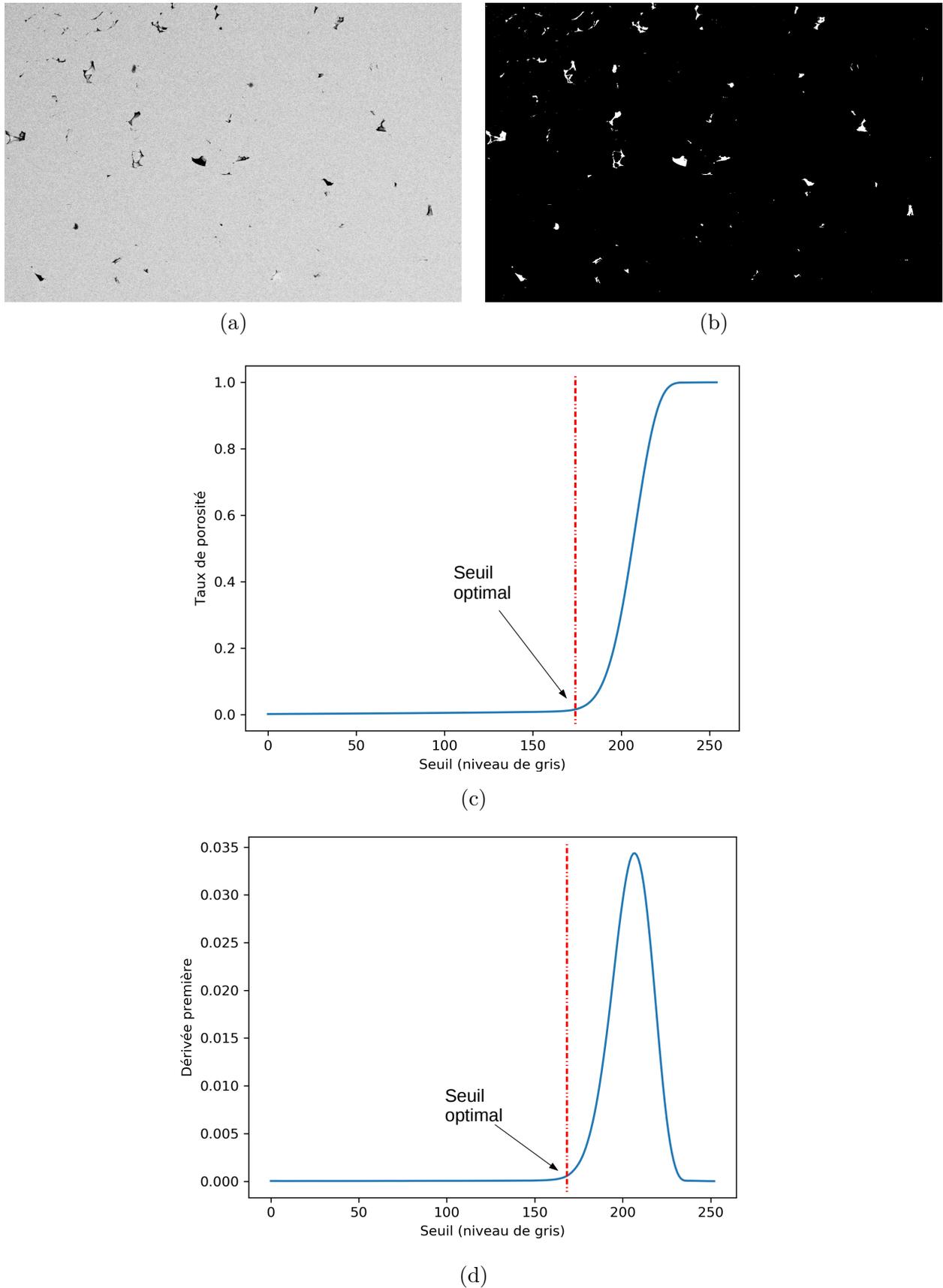


FIGURE 3.11 – (a) Image à analyser (b) Porosité segmentée (c) Courbe de porosité lissée (d) Dérivée de la courbe de porosité. En pointillés rouges : $\mu - 4\sigma$

La démarche est la même dans le cas de 3 phases, à une subtilité près : en effet, le pic de la phase d'alumine n'apparaît pas clairement sur la courbe dérivée, sa fraction volumique étant faible dans le dépôt après projection. La première étape consiste, comme précédemment, à déterminer un premier seuil S_1 pour la phase pore+alumine. On détermine ensuite le pic μ_1 de

la phase alumine sur la plage $[0, S_1]$. On seuille finalement l'image à la valeur de d'abscisse de $\frac{\mu_1}{2}$, le contraste entre les pores et l'alumine n'étant pas aussi bon qu'entre l'alumine et la matrice. En seuillant à cette valeur, aucune porosité n'est occultée. En contrepartie, il est possible qu'un peu d'alumine soit prise en compte dans le calcul du taux de porosité, mais cette valeur est négligeable comparée à la fraction volumique de pores. La figure 3.12 illustre graphiquement la méthode quand il y a 3 phases.

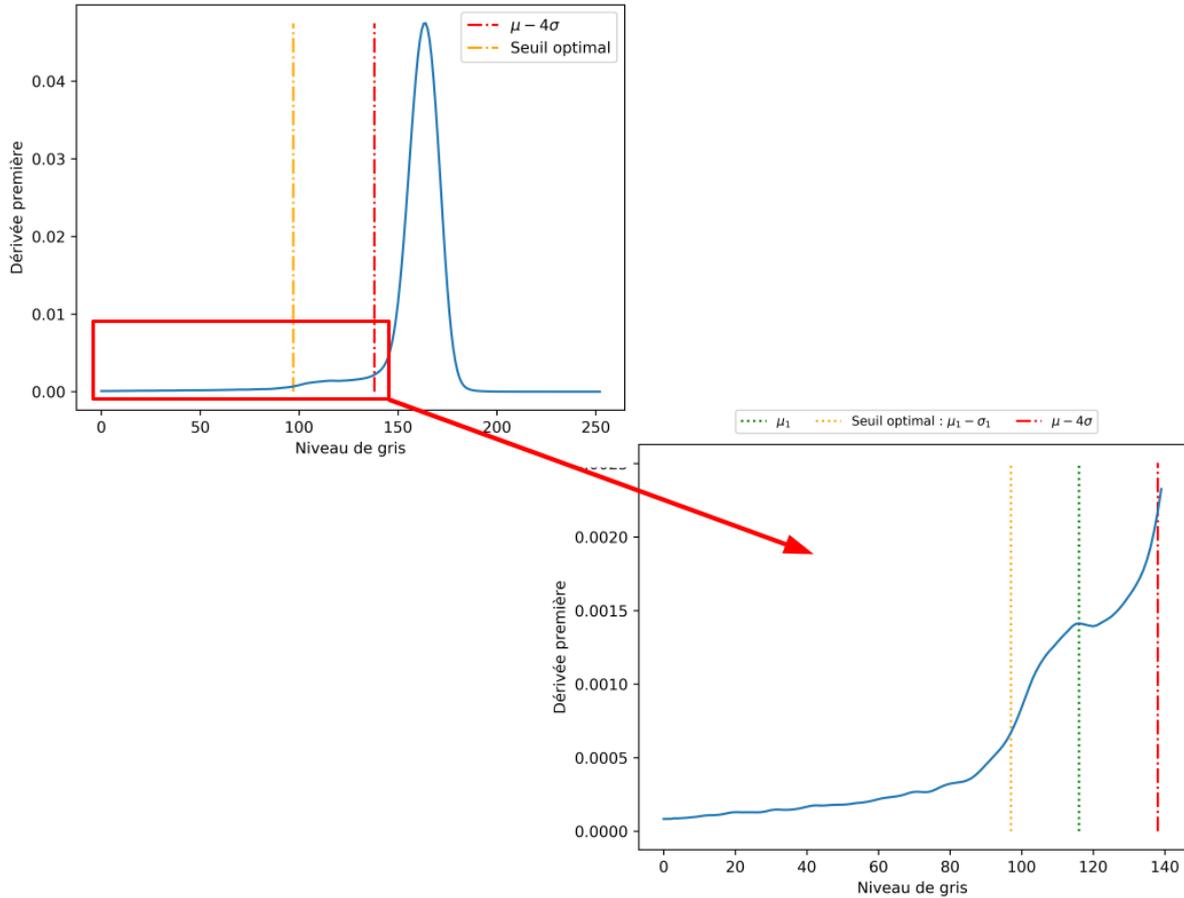


FIGURE 3.12 – Détermination du seuil optimal dans le cas de 3 phases. Rouge : $\mu - 4\sigma$; Vert : μ_1 ; Orange : seuil optimal.

Dans le cas où l'image contiendrait de la résine ou du substrat, une segmentation par watershed ([BM93]) est faite, afin d'appliquer la méthode du seuil adaptatif dans un masque (voir figure 3.13). Des marqueurs sont placés en haut et en bas de l'image, et le gradient morphologique de l'image de base sert de délimitation pour le watershed.

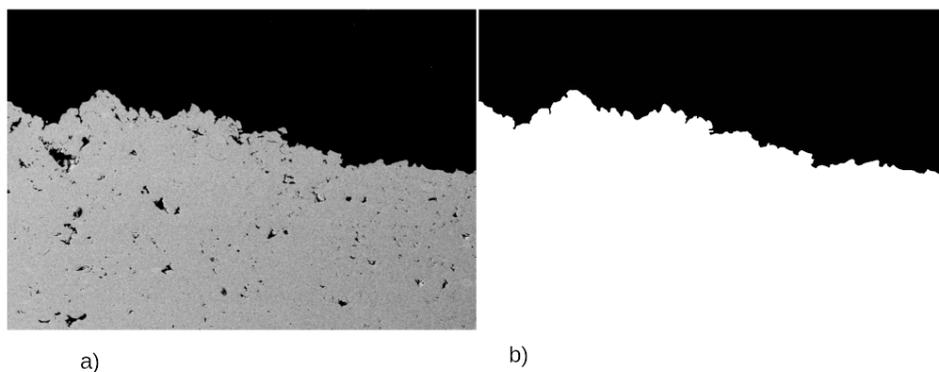


FIGURE 3.13 – (a) Image originale, (b) masque de mesure.

Des microstructures à taux de porosité contrôlé

La méthode du seuil adaptatif a été appliquée sur 264 images, issues de 27 conditions de projection différentes. Il y a donc environ 10 images par paramètre pour le calcul du taux de porosité. La figure 3.14 montre le taux de porosité pour chaque paramètres de projection. Les flèches montrent les tendances de répartition des taux de porosité en fonction de la morphologie des particules, ou de la composition en alumine du mélange poudre.

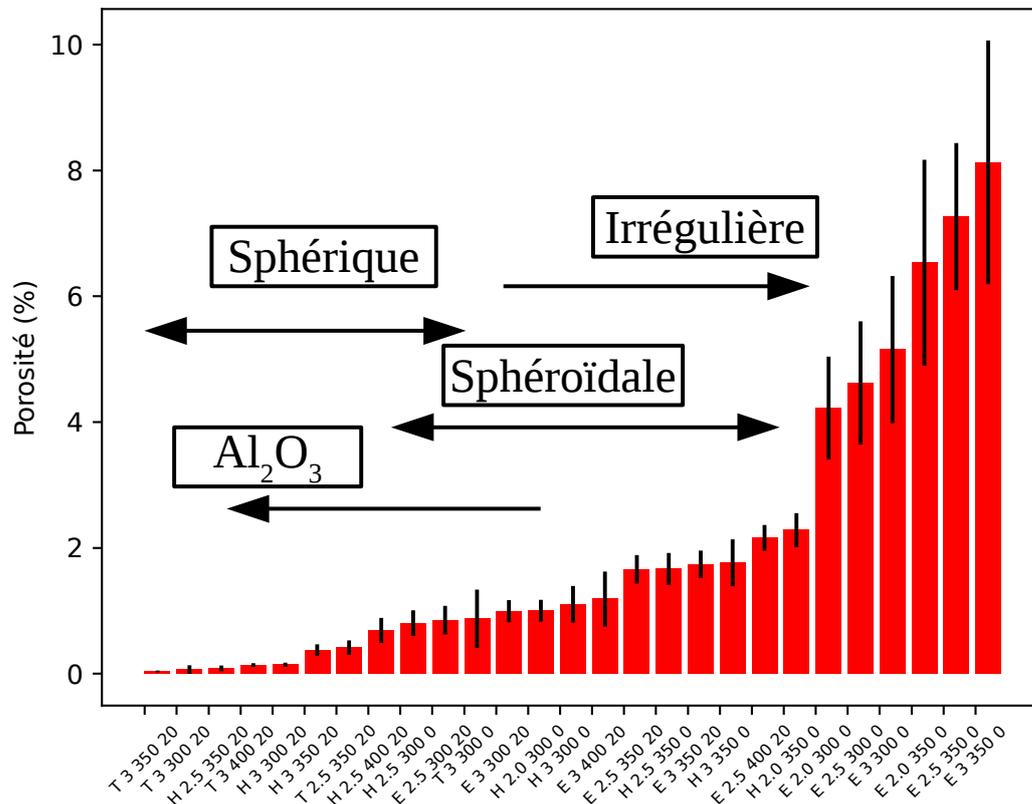


FIGURE 3.14 – Taux de porosité en fonction des paramètres de projections. Rappel de la nomenclature : poudre, pression (MPa), température (°C) et taux massique d’alumine. Exemple : H 2.5 300 20 se lit : dépôt obtenu avec la poudre sphéroïdale, pour une pression et une température de gaz de 2.5 MPa et 300°C contenant 20% massique d’alumine.

Des microstructures avec une porosité allant de 0.03 à 8% ont pu être élaborées de manière maîtrisée. Des taux intermédiaires, dans la plage 1 à 4% sont également atteints. Les taux les plus bas (< 1%) sont obtenus pour les poudres sphériques et sphéroïdales avec ajout d’alumine, les taux intermédiaires (2 à 4%) principalement pour les poudres irrégulières avec alumine et sphéroïdale sans alumine, et les forts taux sont obtenus avec la poudre irrégulière sans alumine. La poudre sphérique sans alumine correspond à un cas, avec un taux de porosité de 0.9 %.

Au vu de ces observations, la forme des particules semble avoir une forte influence dans la création de porosité : Plus une particule est de forme irrégulière, plus le taux de porosité est élevé. On remarque également que les conditions de projection avec 20% massique d’alumine conduisent à des taux de porosités de la première moitié du graphique (les plus bas). Cela est dû au fait que la fonction première de l’ajout d’alumine est de marteler le dépôt, permettant ainsi de le densifier [LSD⁺17].

Cela se confirme en considérant les masses volumiques des matériaux massifs ($2.7g.cm^{-3}$ pour l’aluminium et $3.95g.cm^{-3}$ pour l’alumine), le mélange de poudre à hauteur de 20% massique d’alumine correspond à 14.6% volumique. Or, on retrouve en moyenne $2.6 \pm 1.6\%$ volumique d’alumine dans les dépôts : une bonne partie de l’alumine rebondit lors de l’impact.

3.4 La porosité à l'échelle macroscopique

Cette section propose, dans un premier temps, d'analyser l'influence des paramètres de projection sur le taux de porosité. Cependant, ce dernier, bien qu'étant un indicateur courant, est globalement insuffisant quand il s'agit de discriminer finement deux microstructures, en apparence identiques. La seconde partie de cette section visera à développer, à l'échelle macroscopique, des indicateurs morphologiques en complément du calcul du taux de porosité.

3.4.1 Influence des paramètres de projection

Les quatre grands déterminants

La microstructure d'un dépôt cold spray d'aluminium sur alliage d'aluminium dépend, au premier ordre, de quatre composantes : la pression du gaz, sa température, la composition de la poudre et sa morphologie. On peut, à l'observation des microstructures, avoir une première idée sur les paramètres les plus influents. La figure 3.15 montre comment la composition et la morphologie de la poudre peuvent radicalement changer la microstructure d'un dépôt cold spray, pour une pression et une température de gaz constantes. L'alumine confirme son rôle dans la densification des dépôts, et la morphologie de poudre irrégulière produit des microstructures plus poreuses en comparaison de la morphologie sphéroïdale.

La figure 3.16 montre, quant à elle, comment la température, la pression ou la composition influent sur la microstructure, pour une morphologie de poudre donnée. Le pourcentage indiqué sur les deux figures correspond à la mesure du taux de porosité.

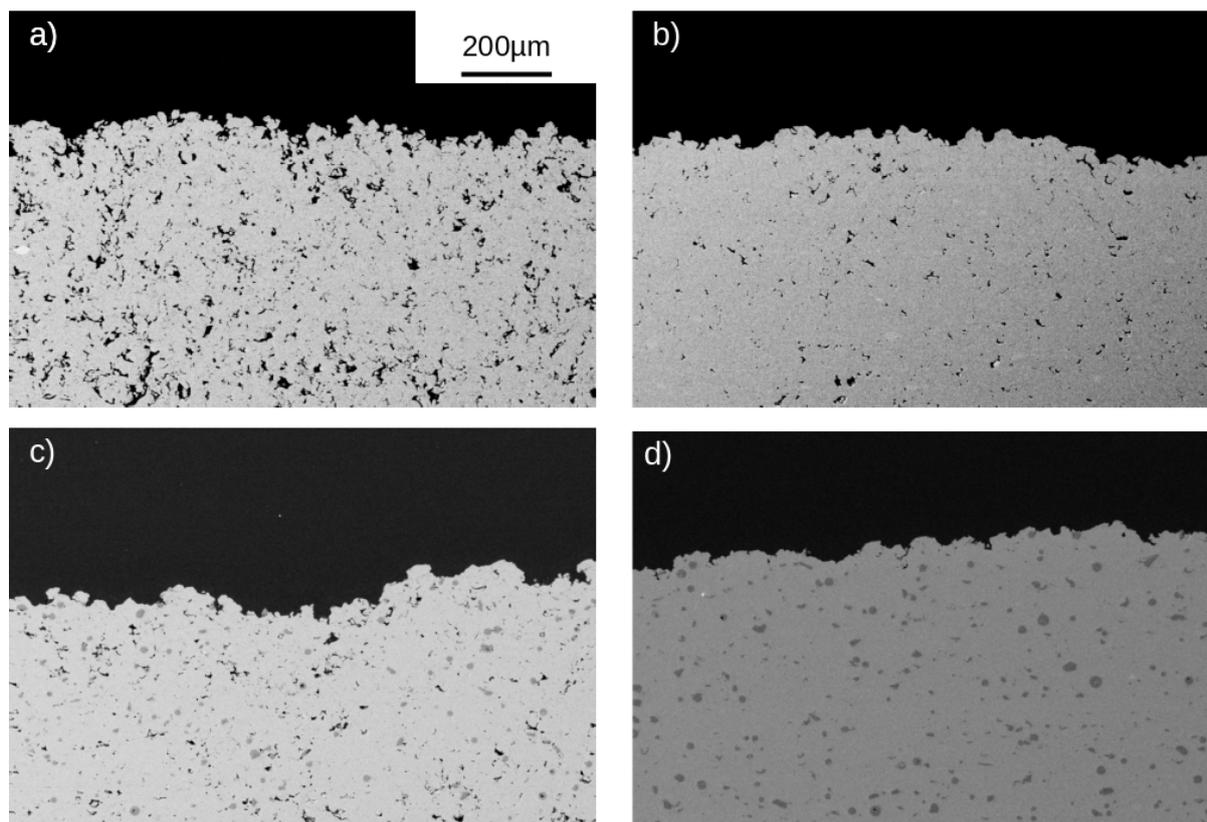


FIGURE 3.15 – Clichés MEB-BSE de dépôts cold spray (a) E, por. 8.63% (b) E 20% alumine, por/ 2.18% (c) H, por. 2% (d) H 20% alumin, por. e 0.18%. Les conditions température et pression sont identiques, 2.5 MPa, 350°C, entre les images. Abréviations : por. pour taux de porosité.

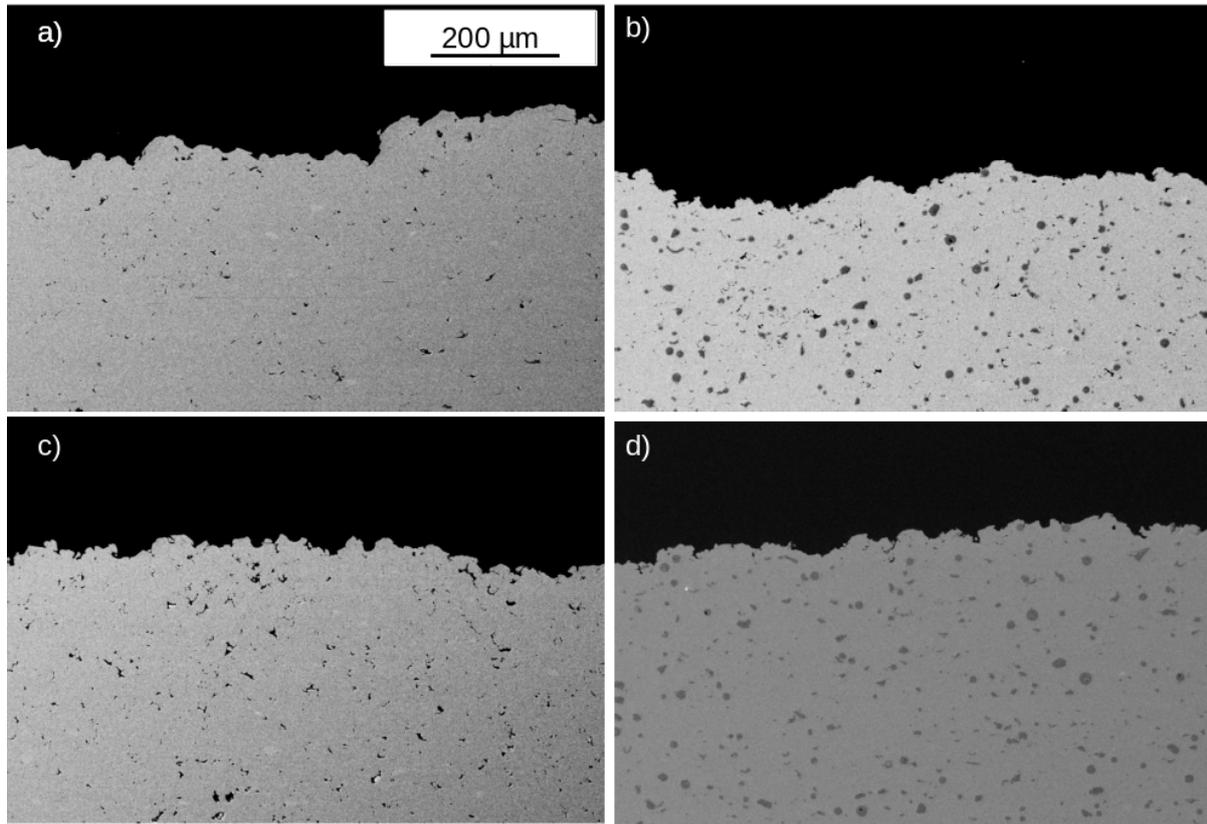


FIGURE 3.16 – Clichés MEB-BSE de dépôts cold spray avec la poudre H (a) 2.5MPa 300°C, por. 0.65% (b) 3MPa 350°C 20% alumine, por. 0.26% (c) 2.5MPa 350°C, por. 1.37% (d) 2.5MPa 350°C 20 % alumine, por. 0.14%. Abréviations : por. pour taux de porosité.

Au vu de ces clichés, il est pertinent de regarder plus avant le taux de porosité en fonction de la température à pression constante, ainsi qu'en fonction de la pression à température constante, pour différentes compositions et morphologies de poudre. La figure 3.17 présente ces résultats. La lettre correspond à la morphologie de la poudre et le nombre à sa teneur massique en alumine.

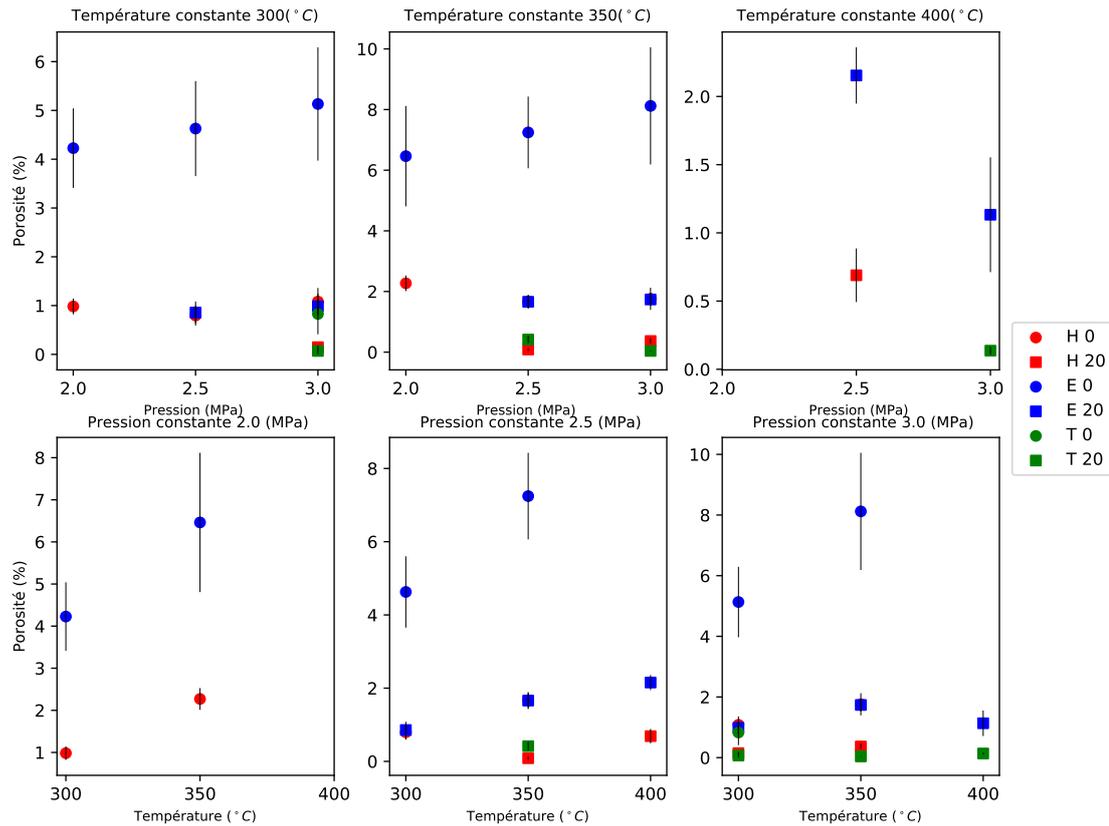


FIGURE 3.17 – Porosité en fonction de la température à pression constante, ou en fonction de la pression à température constante.

A température constante

La pression ne semble pas avoir d'effet significatif à 300 et 350 ° C sur la porosité. Il y a cependant un clair effet de la composition de la poudre : les mélanges avec alumine présentent un taux de porosité plus bas que leurs homologues sans alumine. La poudre irrégulière donne les taux de porosité les plus élevés. Il n'y a pas assez de points de mesures à 400° pour statuer sur l'influence de la pression.

A pression constante

La température semble avoir un rôle plus déterminant sur le taux de porosité : à 2 et 2.5 MPa, la porosité augmente avec la température. A 3 MPa cependant, l'augmentation de température n'a plus le même effet. Le taux de porosité stagne pour H 20 et T 20, même si la tendance à 2 et 2.5 MPa se vérifie pour E 0. Les mélanges avec alumine, une fois encore, présentent les taux de porosité les plus bas.

Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité permet d'estimer des indices qui quantifient l'influence d'une entrée (ici les paramètres de projection) sur une sortie (le taux de porosité)[IL15]. Il existe plusieurs façon de mener une analyse de sensibilité : un choix s'est porté sur une méthode par décomposition de la variance, via le calcul d'indices de Sobol. Ce type d'analyse permet de prendre en compte les interactions entre les variables d'entrée en plus d'être valide pour des systèmes non linéaires [HS96]. La bibliothèque Python SALib (Sensitive Analysis Library) sera utilisée pour les calculs. Une sortie Y dépendant de p entrées $X = (X_1, \dots, X_p)$ peut s'exprimer de la manière suivante [SAA⁺10] :

$$Y = f_0 + \sum_{i=0}^p f_i(X_i) + \sum_{i<j}^p f_{ij}(X_i, X_j) + \dots + f_{1,\dots,p}(X_1, \dots, X_p) \quad (3.14)$$

avec $f_i, f_{ij}, \dots, f_{1,\dots,p}$ des fonctions d'interaction entre les paramètres $X = (X_1, \dots, X_p)$. Chaque terme est d'ordre croissant. On appelle cette décomposition la décomposition de Hoeffding. Cela signifie que pour mener l'analyse de sensibilité, une expression analytique fonctionnelle de Y est nécessaire.

L'indice de Sobol de premier ordre, permettant d'expliquer la proportion de variance de la sortie Y attribuable à une entrée X_i , s'exprime de la manière suivante :

$$S_i = \frac{V(\mathbb{E}[Y|X_i])}{V(Y)} \quad (3.15)$$

avec V la variance et \mathbb{E} la fonction espérance, $\mathbb{E}[Y|X_i]$ correspondant à l'espérance conditionnelle. Pour prendre en compte l'interaction d'une entrée avec les autres, on peut calculer l'indice de Sobol total de la variable X_i :

$$S_i^T = 1 - \frac{V(\mathbb{E}[Y|X_{\sim i}])}{V(Y)} \quad (3.16)$$

avec $X_{\sim i} = (X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_p)$.

Si l'indice total est significativement plus grand que l'indice de premier ordre, alors il y a des interactions couplées sur les entrées. Cela signifie que des entrées sont corrélées et peuvent s'influencer entre elles.

Afin de mener l'analyse de sensibilité, il est également nécessaire de créer un échantillonnage. Cette étape a pour fonction d'évaluer Y en des points répartis de manière indépendante et uniforme sur l'hypercube $\llbracket 0, 1 \rrbracket^p$.

Plusieurs algorithmes existent, mais dans le cas de l'utilisation des indices de Sobol, l'échantillonnage de Saltelli est le plus adapté [SAA⁺10].

Il faut pour cela avoir une expression analytique du taux de porosité en fonction des conditions de projection : les fonctions les plus facilement manipulables sont les polynômes. Elles seront donc utilisées dans ce but. Une régression polynômiale multivariable est faite sur les paramètres suivants : pression, température et teneur massique en alumine. La figure 3.18 montre les scores de corrélation de la régression, obtenus par la méthode des moindres carrés en fonction du degré du polynôme. Ils en quantifient la qualité : plus le score est proche de 1, meilleure est la régression (au sens des moindres carrés). Ils s'expriment comme suit :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=0}^n (y_i - \tilde{y}_i)^2}{\sum_{i=0}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.17)$$

Avec y_i les points expérimentaux, \bar{y} la moyenne des y_i et \tilde{y}_i les points estimés par la régression. Des régressions ont été faites pour quatre groupes : la poudre irrégulière, la poudre sphérique, la poudre sphéroïdale, et les trois poudres en même temps.

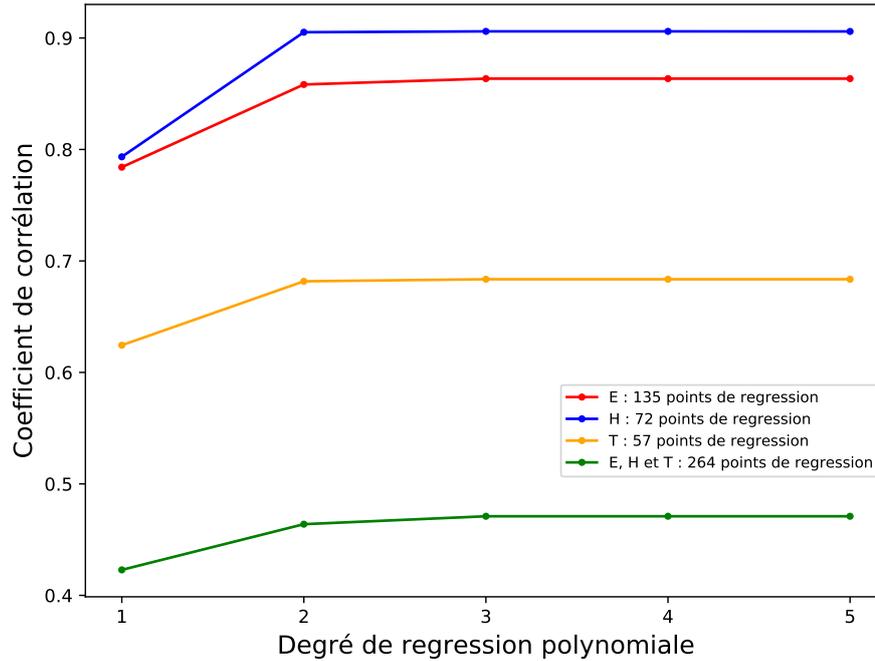


FIGURE 3.18 – Coefficients de corrélation en fonction du degré du polynôme de régression.

Les mauvais coefficients de corrélation pour les régressions sans distinction sur la morphologie de la poudre confirment l'intérêt d'effectuer l'analyse poudre par poudre. Quand la distinction sur la morphologie est faite, les coefficients de corrélation stagnent à partir du degré deux, entre 0.85 et 0.9 pour H et E, et autour de 0.67 pour T. Cette dernière valeur peut être due au fait qu'ils y ait moins de points de régression pour T, estimés sur un intervalle resserré. En effet, T 3 300 0 est la seule microstructure T élaborée sans alumine, et aucune n'a été élaborée à 2 MPa avec cette poudre. La fonction retenue pour l'analyse de sensibilité est donc un polynôme de degré deux, de la forme :

$$F_{\chi}(P, T, \tau) = a_{1,\chi}P^2 + a_{2,\chi}T^2 + a_{3,\chi}\tau^2 + a_{4,\chi}PT + a_{5,\chi}P\tau + a_{6,\chi}T\tau + a_{7,\chi}P + a_{8,\chi}T + a_{9,\chi}\tau + a_{10,\chi} \quad (3.18)$$

Avec P la pression en MPa, T la température en °C, τ le taux massique en alumine en %, $\chi \in \{E, H, T\}$ la poudre et $a_{i,\chi}$ les coefficients des polynômes. Ces fonctions, purement construites pour les besoins de l'analyse de sensibilité, n'ont *a priori* aucun sens physique.

Les résultats de l'analyse de sensibilité sont présentés dans le tableau 3.3. S1 et ST sont respectivement les indices de Sobol de premier ordre et totaux, le suffixe "conf" correspond à \pm la valeur l'intervalle de confiance à 95%, standard en analyse de sensibilité. Cela permet de borner les valeurs des indices de sensibilité. Plus l'indice d'une variable est proche de 1, plus elle a d'influence sur la variance du taux de porosité. Si S1 est du même ordre de grandeur que ST (à quelques pourcents près), alors les variables agissent de manière indépendante sur la fraction volumique de pores.

Poudre irrégulière				
Paramètre	S1	S1 conf	ST	ST conf
P	0.034	0.01	0.06	0.003
T	0.45	0.03	0.48	0.02
% Al_2O_3	0.48	0.02	0.50	0.02
Poudre sphéroïdale				
Paramètre	S1	S1 conf	ST	ST conf
P	0.004	0.004	0.009	0.0005
T	0.13	0.02	0.2	0.008
% Al_2O_3	0.83	0.04	0.86	0.03
Poudre sphérique				
Paramètre	S1	S1 conf	ST	ST conf
P	0.026	0.006	0.027	0.001
T	0.36	0.02	0.41	0.02
% Al_2O_3	0.57	0.03	0.62	0.03

Tableau 3.3 – Indices de Sobol de premier ordre et totaux pour les trois poudres, avec P la pression, T la température, et % Al_2O_3 le pourcentage massique d'alumine

Pour chacune des poudres, la valeur de S1 est proche de la valeur ST, ce qui indique qu'il n'y a pas d'interaction entre les paramètres. Dans chacun des cas, la proportion de variance liée à la pression est extrêmement faible. Dans tous les cas, c'est la teneur en alumine qui a l'influence la plus forte, suivie par la température.

L'influence de l'alumine a déjà été expliquée, via la densification du dépôt qu'elle induit par effet de martelage. La forte influence de la température sur la porosité nécessite une discussion. On suppose que la vitesse des particules est proportionnelle à la vitesse du gaz porteur. La figure 3.19 montre la vitesse d'un gaz de N_2 en sortie de buse en fonction de sa température et pression d'entrée. Les calculs sont faits en reprenant le modèle simple isentropique de gaz parfait compressible présenté en début de chapitre 1. On constate que dans la plage de conditions de projection considérée (2 à 3MPa, 300 à 400 °C), la vitesse du gaz augmente plus vite en fonction de la température à pression fixe, qu'en fonction de la pression à température fixe. Cela induit qu'une variation de la température du gaz a plus d'impact qu'une variation de sa pression sur l'énergie cinétique des particules, et donc de leur capacité à se déformer plastiquement. Plus une particule est capable de se déformer plastiquement, plus elle est à même de venir boucher un pore existant. Également, plus la température d'une particule est élevée, plus sa contrainte d'écoulement diminue par adoucissement thermique, plus la déformation plastique est grande, chose sur laquelle la pression du gaz n'a pas d'action.

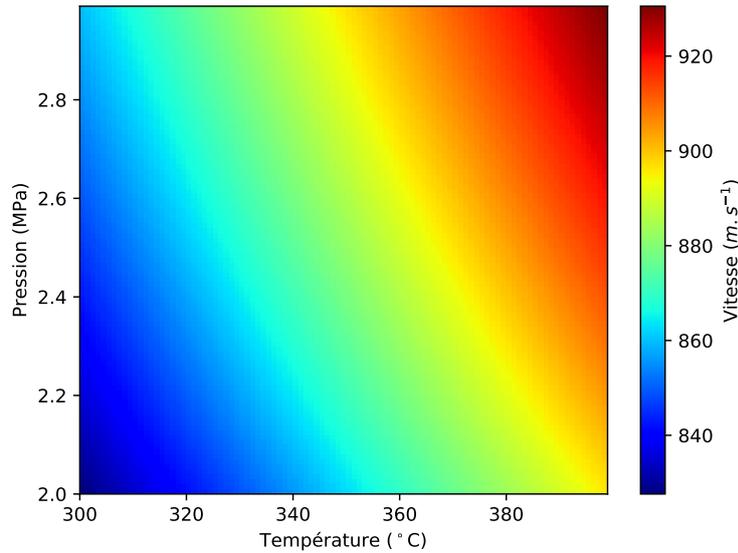


FIGURE 3.19 – Vitesse d'un gaz de N_2 en sortie de buse dans le cas d'une modèle isentropique de gaz parfait compressible en fonction de sa température et pression en entrée de buse.

Au final, on peut classer les paramètres de projection par ordre d'influence sur le taux de porosité, en considérant l'indice de Sobol de premier ordre :

1. la morphologie de la poudre ;
2. la teneur massique en alumine (0 ou 20%) de la poudre ;
3. le température du gaz ;
4. la pression du gaz.

3.4.2 Caractérisation morphologique de la porosité

Le taux de porosité donne une information globale sur la microstructure d'un dépôt cold spray. Cependant, bien qu'étant un outil de caractérisation incontournable, il ne donne qu'une information globale : comment discriminer plus finement des microstructures qui présentent le même taux de porosité ?

Analyse granulométrique de la porosité

L'analyse granulométrique permet de regrouper des objets par classe de taille, suivant une mesure : longueur, surface, volume, sphéricité etc ... Dans cette partie, l'analyse granulométrique est faite sur la mesure des surfaces des porosités d'un dépôt cold spray.

On assigne une classe de taille C_i à un objet comme suit :

1. On définit une plage croissante de mesures $S = (S_1, \dots, S_n)$ avec S_1 et S_n les mesures, respectivement, du plus petit et du plus grand objet de la collection ;
2. Pour chaque objet de la collection, on compare sa mesure S_{obj} avec les mesures de S ;
3. Dès que $S_i \leq S_{obj} < S_{i+1}$, $i \in \llbracket 1, n-1 \rrbracket$, on assigne la classe C_i à l'objet de mesure S_i .

La classification en taille permet de calculer la fraction volumique des objets d'une part, et la fraction en nombre (ou fraction numérique) d'autre part dans un milieu :

$$\begin{aligned}
 F_{V,C_i} &= \frac{N_i S_i}{\sum_{j=1}^p N_j S_j} \\
 F_{Nb,C_i} &= \frac{N_i}{\sum_{j=1}^p N_j}
 \end{aligned}
 \tag{3.19}$$

avec F_{V,C_i} et F_{Nb,C_i} les fractions volumiques et numériques, N_i le nombre d'éléments de la classe C_i , et S_i la mesure associée à la classe C_i .

La figure 3.20 montre deux granulométries réalisées pour des dépôts à 1.08% (H 3 300 0) et à 1.13% (E 3 400 20) de porosité. L'intérêt du calcul des fractions numériques s'avère limité : les petits objets, largement représentés, viennent polluer la mesure. La granulométrie volumique, en revanche, se montre plus pertinente : la fraction volumique des gros pores est plus importante dans le dépôt sans alumine. À l'inverse, les petits pores occupent un volume plus important dans les dépôts avec alumine. Deux microstructures peuvent alors être différenciées sur la base des fractions volumiques des porosités qui les constituent.

La distribution en volume des tailles de pores pour les dépôts sans alumine présente un pic centré autour de la taille moyenne, avec un étalement large sur les valeurs extrêmes, et ce indépendamment du taux de porosité. L'ajout d'alumine, en contrepartie, a tendance à lisser la courbe des fractions volumiques, en favorisant l'apparition de petits pores dans les dépôts avec H et T, comme montré sur la figure 3.21. Cette effet n'est cependant pas visible sur les dépôts avec E, où l'ajout d'alumine décale juste le pic vers des valeurs de tailles plus faibles (figure 3.22). Les mécanismes de formation de la porosité, présentés dans le chapitre 5, permettront d'apporter des éléments de réponse quant à l'influence de la morphologie de la poudre sur la taille des pores.

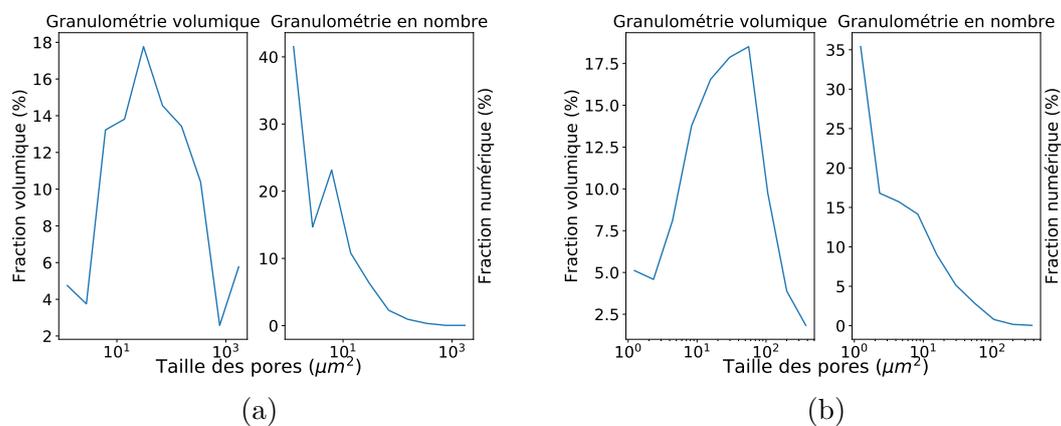


FIGURE 3.20 – Granulométrie volumique et numérique (a) H 3 300 0, porosité 1.08% (b) E 3 400 20 porosité 1.13%.

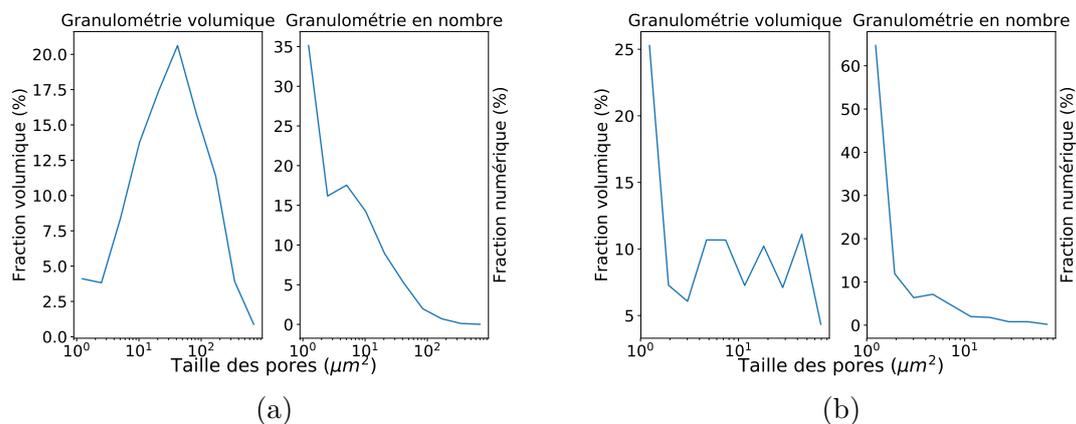


FIGURE 3.21 – Granulométrie volumique et numérique H 2.5 350 (a) 0% Al_2O_3 , porosité 1.67% (b) 20% Al_2O_3 , porosité 0.85%.

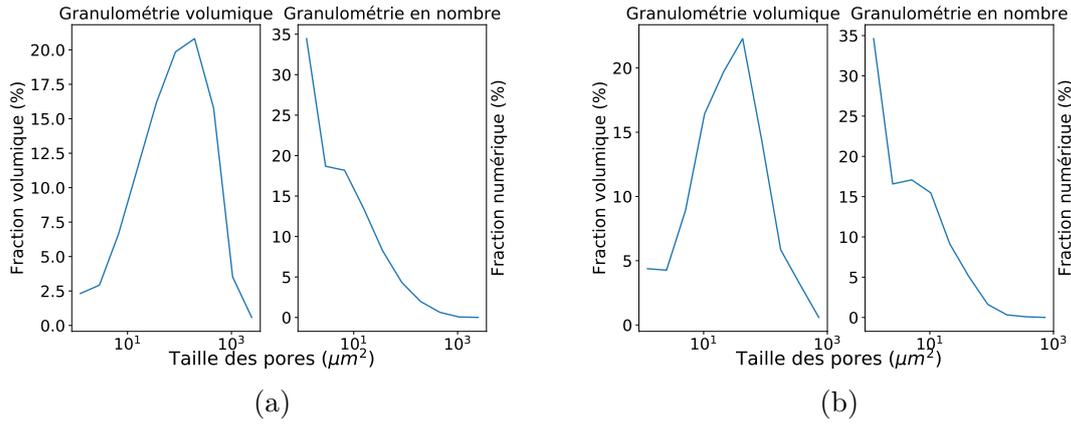


FIGURE 3.22 – Granulométrie volumique et numérique E 2.5 350 (a) 0% Al_2O_3 , porosité 7.27% (b) 20% Al_2O_3 , 1.66%.

Sphéricité des pores

On définit la sphéricité d'un pore comme suit :

$$Sph = \frac{S(D_p \cap P_o)}{S(P_o)} \quad (3.20)$$

Avec Sph la sphéricité et $S(P_o)$ la surface du pore. $S(D_p \cap P_o)$ correspond à la surface de l'intersection entre le pore et son disque de diamètre équivalent. On définit le disque de diamètre équivalent d'un pore comme étant un disque de surface $S(P_o)$ placé au barycentre du pore. Son rayon s'exprime comme suit :

$$R_{eq} = \sqrt{\frac{S(P_o)}{\pi}} \quad (3.21)$$

Plus la sphéricité d'un pore est proche de 1, plus ce dernier est confondu dans son disque équivalent. Au contraire, plus elle s'approche de 0, plus le pore est de forme irrégulière.

En comparant les sphéricités des pores en fonction de leurs classes de taille, on constate une différence statistiquement significative entre les dépôts avec et sans alumine : les pores des dépôts avec alumine sont en moyenne plus sphériques que leurs homologues dans les dépôts sans alumine. La figure 3.23 (a) montre les p-valeurs obtenues pour chaque classe de taille, obtenues par test de Student bilatéral, en supposant les variances entre classes comme étant différentes, et en considérant l'hypothèse H_0 : "Les sphéricités moyennes sont identiques entre les deux populations étudiées". Le seuil des p-valeurs est fixé à 0.01 : cela signifie que si une p-valeur est au dessus, alors on ne peut pas rejeter H_0 en faveur de l'hypothèse alternative. Si elle est en dessous, alors la différence est statistiquement significative.

La figure 3.23 (b) montre les sphéricités moyennes pour chaque classe de taille. Il en ressort que sur la majorité des classes de taille (mis à part 24, 370 et 493 μm), les différences de sphéricités moyennes sont statistiquement significatives entre les dépôts obtenus avec et sans alumine. Mis à part pour les pores de petites tailles ($\leq 61\mu\text{m}$), l'ajout d'alumine a tendance à rendre les pores moins sphériques : cela peut être expliqué par le martelage des particules céramiques. Lors de l'impact, elles viennent compacter le dépôt selon l'axe de projection. Il en résulte que les pores « s'affaissent » selon ce même axe, se déformant sous l'action de l'alumine.

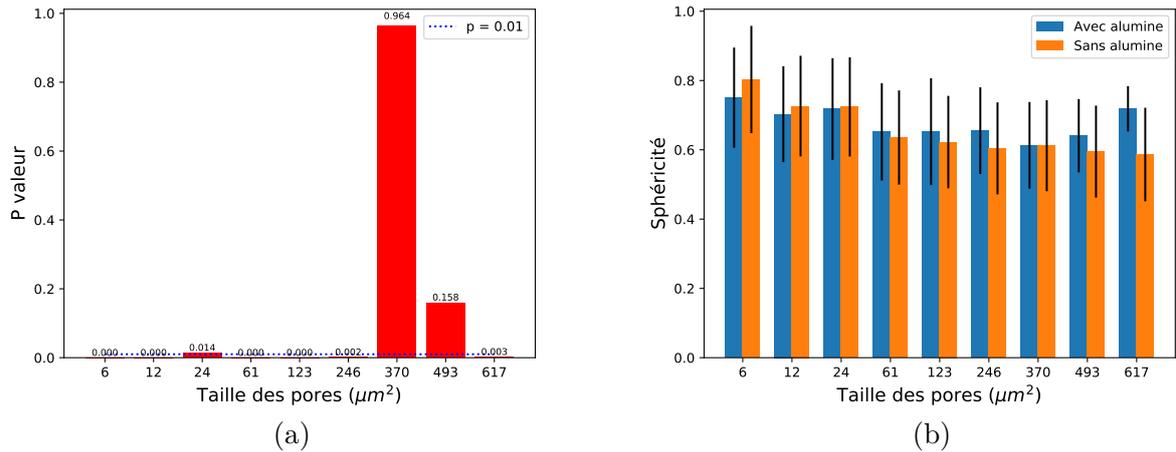
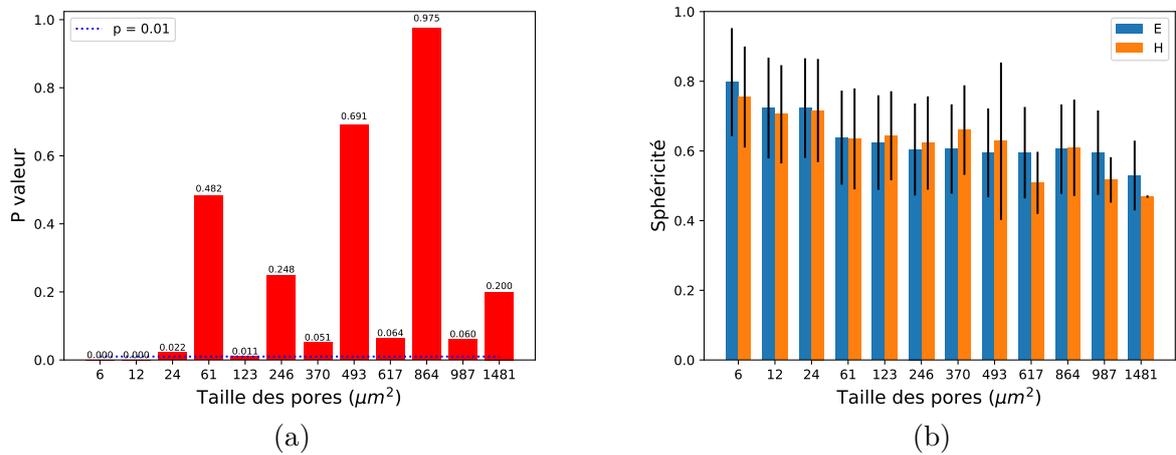


FIGURE 3.23 – (a) p-valeurs pour chaque classe de taille, obtenues par test de Student pour l'hypothèse nulle ; (b) sphéricités moyennes avec et sans alumine pour chaque classe de taille.

En appliquant la même méthode à la morphologie des poudres, la figure 3.24 montre les p-valeurs pour chaque classe de taille vis à vis de la porosité, en comparant les poudres deux à deux, avec et sans alumine.

On remarque que la morphologie de la poudre ne joue pas de rôle statistiquement significatif sur la sphéricité des pores. Une tendance un peu plus nette se dégage cependant lorsque que l'on compare E à T ou E à H : certaines p-valeurs sont proches du seuil de rejet de H_0 . Cela signifie que l'on peut difficilement différencier la porosité de deux microstructures obtenues par deux poudres différentes sur seul critères de sphéricité.



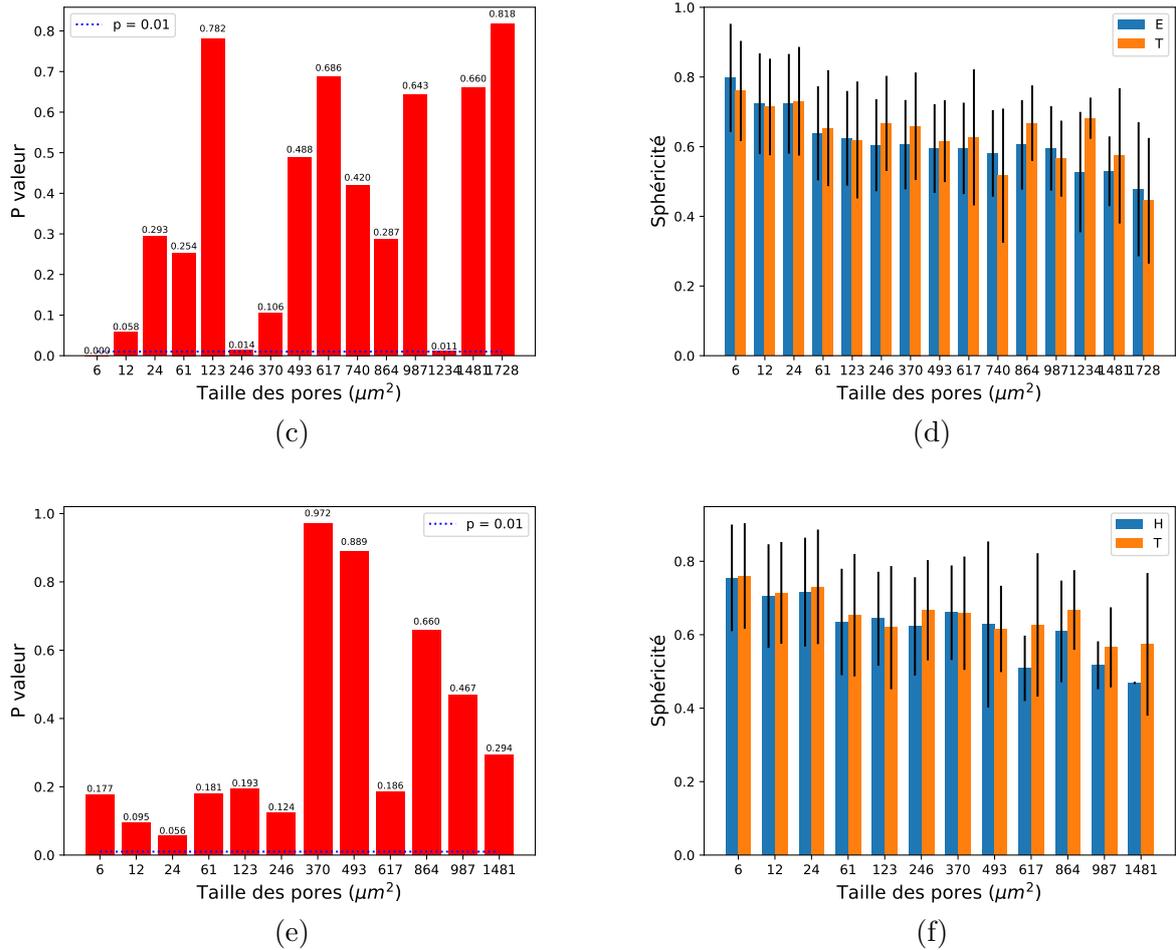


FIGURE 3.24 – (a) (c) et (e) p-valeurs pour chaque classe de taille obtenues par test de Student pour l'hypothèse nulle, sphéricités moyennes pour chaque classe de taille (b) H et E (d) T et E (f) T et H.

Cependant, il est possible de coupler les analyses de granulométrie et de sphéricité. La figure 3.25 montre des histogrammes 2D de la sphéricité des pores en fonction de leurs classes de tailles granulométriques, avec la barre de couleur représentant leur fraction volumique. Des microstructures a priori indiscernables vis à vis de la sphéricité seule se distinguent en ajoutant l'information de la fraction volumique : c'est le cas pour E 3 300 0 et T 3 300 0, qui n'auraient pu se distinguer sur le seul critère de sphéricité (3.25 (a) et (b)).

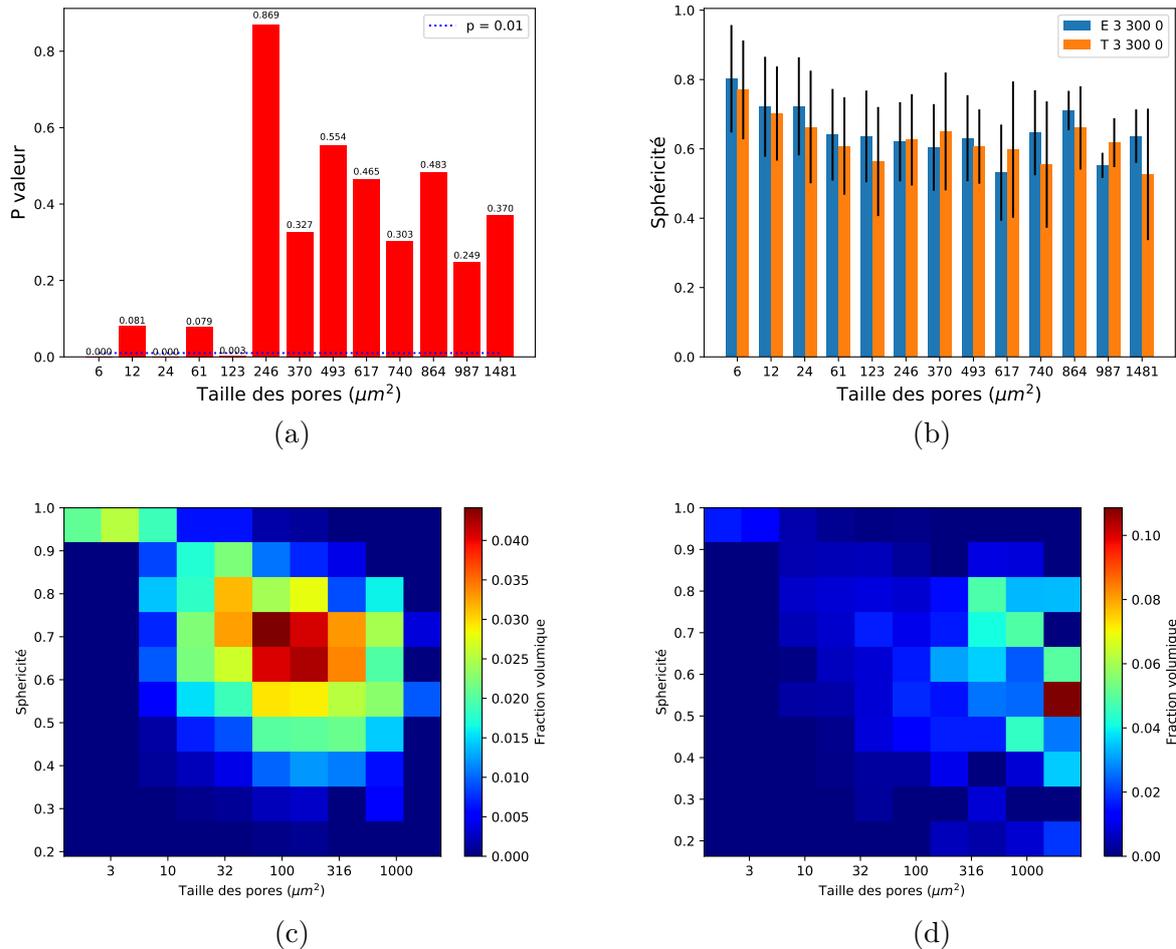


FIGURE 3.25 – (a) p-Valeurs pour chaque classe de taille obtenues par test de Student pour l’hypothèse nulle (b) sphéricités moyennes pour chaque classe de taille, histogramme 2D de la sphéricité des pores en fonction de leur classe de taille granulométrique, pondéré par leur fraction volumique (c) E 3 300 (d) T 3 300.

L’analyse granulométrique et de sphéricité sont complémentaires : elles permettent de différencier des microstructures à taux de porosités équivalents, et mettent en évidence l’effet de l’ajout d’alumine sur la taille et la morphologie des pores. En couplant ces deux analyses dans un histogramme 2D, il est possible d’avoir une granulométrie des pores en fonction de leurs sphéricités : cette caractérisation permet de comparer des microstructures sur deux critères mesurables, qui complète la mesure du taux de porosité.

3.4.3 Distribution de la porosité dans un dépôt cold spray

Au-delà de la caractérisation morphologique de la porosité se pose la question de sa distribution dans un dépôt cold spray. On peut la caractériser via deux indicateurs : le gradient de porosité suivant la direction du flux de gaz (colinéaire à l’axe de la buse), et la covariance moyenne sur un ensemble d’images à iso-conditions de projection.

Calcul du gradient de porosité

Dans la pratique, la plupart des dépôts sont trop étendus pour entrer en une fois dans le champ du détecteur du MEB ; les zones 1 et 2 de la figure 3.26 constituent deux images séparées. Le calcul du gradient se fait en reconstituant l’image du dépôt entier via recollement. Cette image est ensuite découpée en 3 à 5 zones disjointes, du haut du dépôt vers le substrat. Le taux de porosité est calculé dans chacune de ces images, et est ensuite représenté graphiquement pour chaque zone. On a ainsi l’évolution du taux de porosité en fonction de la distance au dépôt du substrat.

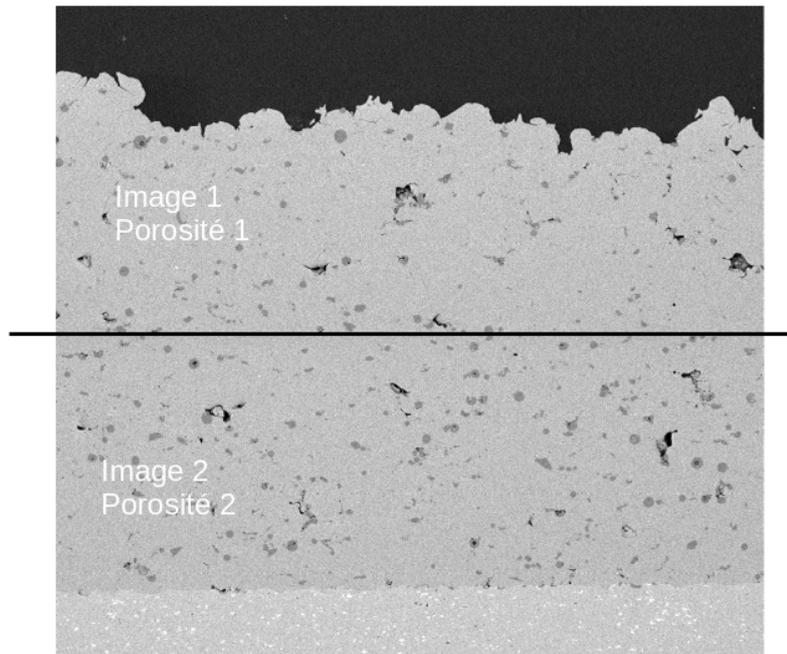


FIGURE 3.26 – Schéma de principe pour le calcul du gradient de porosité.

La figure 3.27 montre le gradient de porosité pour quatre conditions de projection donnant des microstructures à taux de porosité deux à deux comparables : E 2 300 0 (4.21% de porosité) et E 2.5 300 0 (4.55% de porosité) d'une part, E 2.5 250 20 (1.66% de porosité) et H 2.5 350 0 (1.62% de porosité) d'autre part. "Haut" veut dire que la zone observée est en haut du dépôt, "Bas" qu'elle est au niveau du substrat. Si rien n'est indiqué, alors elle est au coeur du dépôt.

On constate plusieurs choses :

1. Pour une condition de projection

- Au sein d'un même échantillon, la porosité est très disparate, et il ne semble pas y avoir de tendance générale. La porosité peut être élevée ou basse à un endroit, sans qu'il y ait de corrélation avec la porosité ailleurs dans le dépôt ; par exemple, une porosité d'interface élevée ne présuppose pas d'une porosité plus ou moins élevée à coeur ou dans le haut du dépôt. On peut prendre en exemple le graphique de l'échantillon 1 de la figure 3.27 (a) ;
- Entre deux échantillons, les mêmes constatations sont faites : en prenant l'exemple de la figure 3.27 (c), on remarque que sur l'échantillon 1, le taux de porosité entre le haut et le bas du dépôt est sensiblement le même, croissant à coeur ; alors que sur l'échantillon 2, le taux de porosité croît entre le haut du dépôt et le coeur, pour se stabiliser à une valeur de 1.8% au niveau du substrat.

2. Entre deux conditions de projection à taux de porosité comparables, les remarques précédentes s'appliquent également : aucune corrélation n'est constatée dans la répartition de la porosité entre E 2.5 300 0 et E 2 300 0 par exemple, les conditions étant pourtant proches.

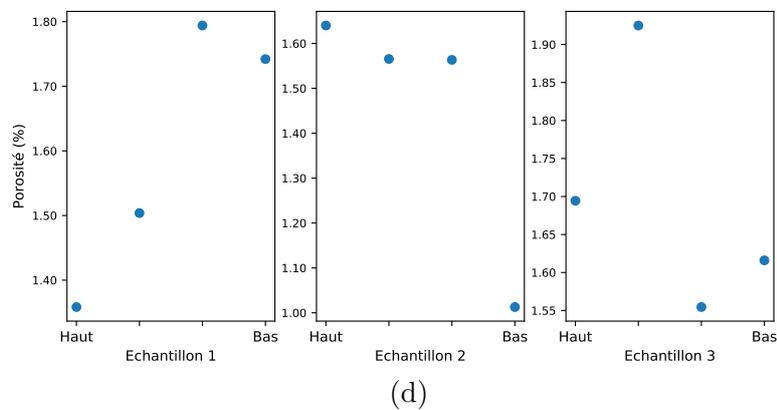
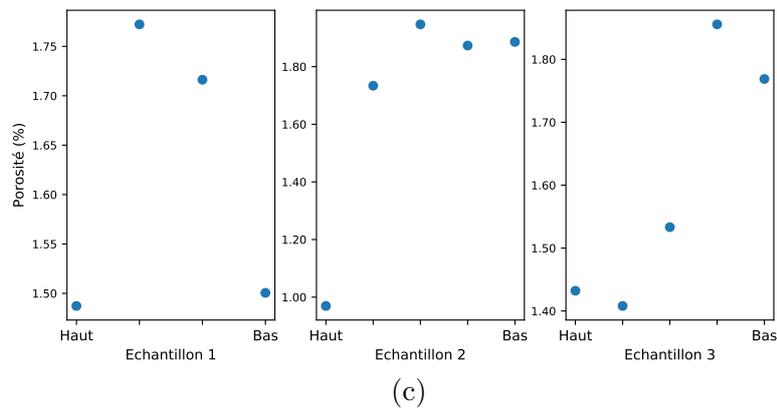
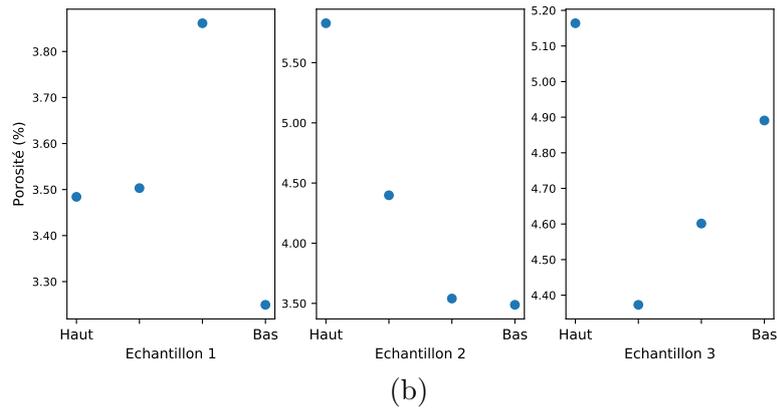
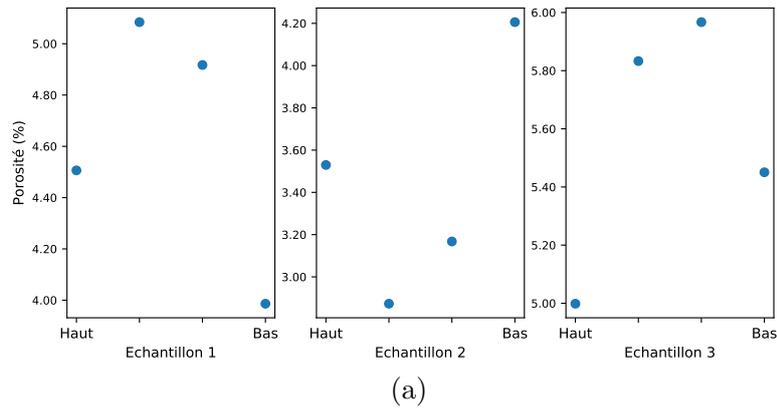


FIGURE 3.27 – Gradient de porosité pour un échantillon (a) à 4.55% (b) à 4.21% (c) à 1.66% (d) à 1.62%.

La porosité semble donc être distribuée de manière aléatoire suivant le sens de projection : aucune tendance claire ne permet de statuer sur la localisation de porosités à quelque endroit du

dépôt. Comme aucune corrélation ne peut être établie entre microstructures issues d'une même condition de projection, ou entre microstructures à taux de porosité comparables, cela confirme l'intérêt de considérer une zone la plus large possible avec un nombre raisonnable d'images par condition de projection (une dizaine) pour calculer un taux de porosité qui soit représentatif.

Estimation de l'isotropie de la porosité : calcul de la covariance

L'analyse précédente est une première approche grossière pour caractériser la répartition de la porosité dans un dépôt cold spray. L'analyse de la covariance, méthode issue de la morphologie mathématique présentée en début de chapitre, permet de quantifier l'isotropie d'une phase dans un milieu, donnant des informations sur sa répartition spatiale.

On rappelle brièvement la covariance : dans un ensemble E , dont A est un sous-ensemble, la covariance C suivant un vecteur h , $\forall x \in E$, est définie comme la probabilité :

$$C(x, x + h) = P\{x \in A, x + h \in A\} \quad (3.22)$$

Toutes les microstructures présentent, sans exception, une anisotropie X/Y plus ou moins élevée. La figure 3.28 montre deux covariogrammes, l'un présentant une faible anisotropie, et l'autre une plus prononcée. De plus, certains dépôts présentent une microstructure non stationnaire : ces derniers sont détaillés dans le tableau 3.4, et la figure 3.29 illustre ce phénomène. L'anisotropie de la porosité peut être inhérente au procédé lui-même. En effet, les dépôts sont élaborés suivant une direction préférentielle, l'axe de la buse. Les défauts d'empilement des particules (mécanismes expliqués dans le chapitre 5), et donc la création de porosité se fait dans cette direction préférentielle.

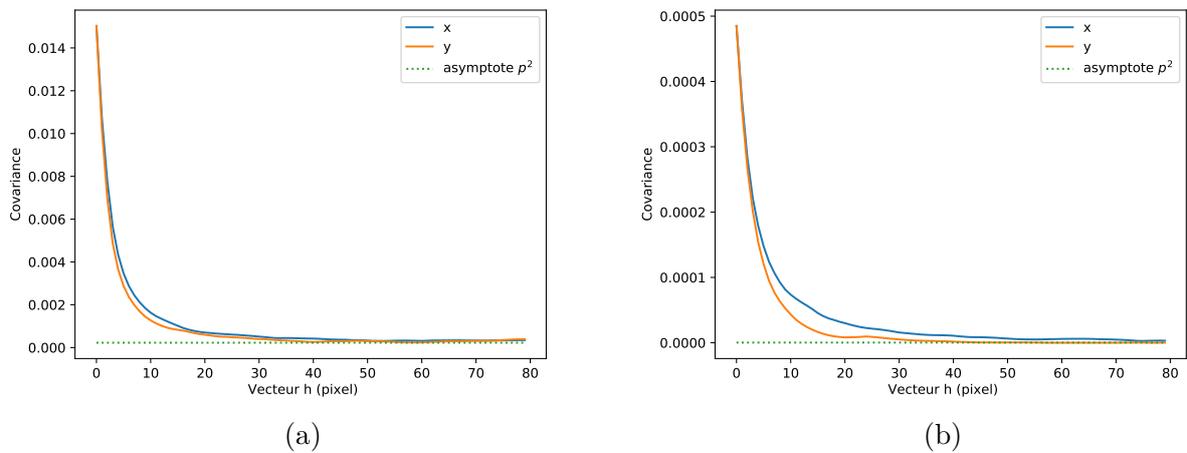


FIGURE 3.28 – Covariogramme d'une microstructure présentant (a) une faible anisotropie X/Y H 2 250 0, (b) une forte anisotropie X/Y T 3 300 20.

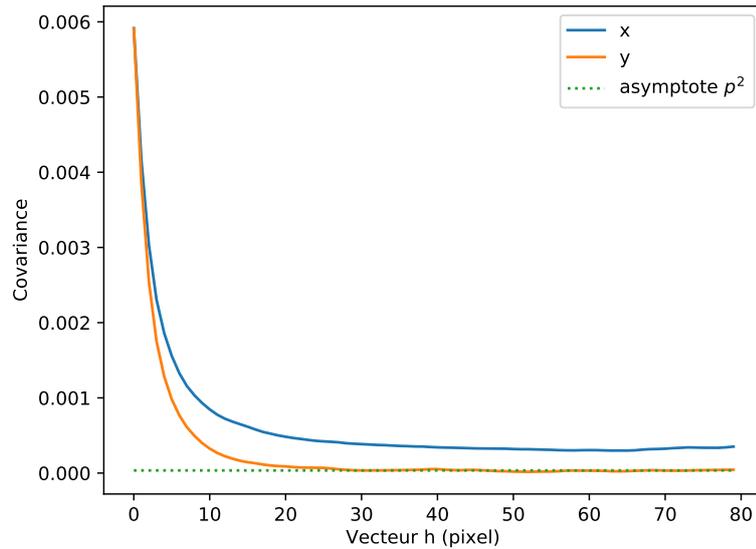


FIGURE 3.29 – Covariogramme de H 2.5 300 0.

Microstructure	Stationnarité X	Stationnarité Y	Taux de porosité (%)
E 2.0 300 A0	Non	Non	4.22
E 2.0 350 A0	Non	Non	6.53
E 2.5 300 A0	Non	Non	4.62
E 2.5 350 A0	Non	Non	7.26
E 3.0 300 A0	Non	Non	5.15
E 3.0 350 A0	Non	Non	8.12
H 2.5 300 A0	Non	Oui	0.80
T 3.0 300 A0	Non	Non	0.87
T 3.0 300 A20	Non	Oui	0.06
T 3.0 350 A20	Oui	Non	0.03

Tableau 3.4 – Microstructures non stationnaires suivant la direction X ou Y.

Les microstructures présentant un très faible taux de porosité ($\ll 1\%$) ne sont, pour la plupart, pas stationnaires : la fraction surfacique de pores est tellement faible qu'une concentration numérique de porosité localement plus haute peut fortement influencer le calcul de la covariance. Dans le cas des microstructures avec un taux de porosité élevé ($\geq 4\%$), qui sont l'apanage des dépôts élaborés avec la poudre irrégulière, l'analyse granulométrique montre que les pores de taille élevée occupent une fraction volumique plus importante que ceux des microstructures avec un taux de porosité $\leq 4\%$: il en résulte que la présence ou l'absence locale d'une grosse porosité, variable d'une image à l'autre, peut mener à une instationnarité.

L'analyse de la covariance de la porosité dans les dépôts cold spray vient appuyer l'analyse faite sur le gradient de porosité, pour mettre en évidence une anisotropie de cette dernière. Bien que répartie de manière a priori aléatoire dans le dépôt, la porosité présente une variation plus forte suivant la direction de projection, du fait du procédé de fabrication. La mise en évidence de l'instationnarité des microstructures vient entériner le choix de l'échelle d'observation et du nombre d'images par conditions de projections pour caractériser la porosité.

3.5 La porosité à l'échelle nanoscopique

Les conditions de projection ont un impact significatif sur la microstructure à l'échelle macroscopique, en particulier la morphologie de la poudre utilisée. Qu'en est-il à des échelles plus petites ? Retrouve-t-on la même influence de la morphologie de la poudre sur la porosité ?

L'échelle d'observation du MET (Microscope Electronique en Transmission) permet une observation privilégiée des interfaces particule/particule. On qualifiera de "porosité d'interface" l'absence de zone cohésive entre deux particules. Une étude précédente de Leger [LSD⁺17] s'est intéressée à l'effet de l'ajout d'alumine sur la porosité d'interface Al/Al₂O₃ : elle met en évidence que, localement, les interfaces Al/Al₂O₃ présentent des zones cohésives plus grandes que les interfaces Al/Al. L'étude ne s'est cependant pas intéressée à l'influence de la morphologie de la poudre sur la porosité d'interface Al/Al.

Dans cette partie, deux nanostructures pour deux morphologies de poudres (E et H), avec les mêmes conditions de projection par ailleurs (3MPa 300°C 0% wt. Al₂O₃), vont être comparées. Les échantillons sont conditionnés sous forme de lames minces, préparées par FIB (Focused Ion Beam), avec la méthode présentée dans le chapitre 2. Sur tous les clichés présentés ci-après, le sens de projection est dans l'axe suivant l'épaisseur de la lame, comme montré sur la figure 3.30.

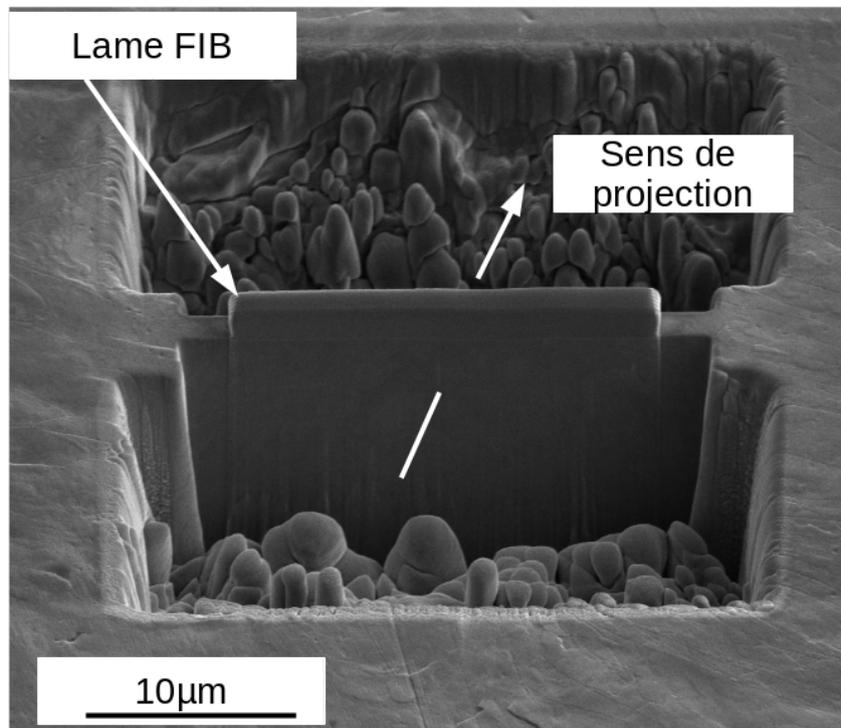
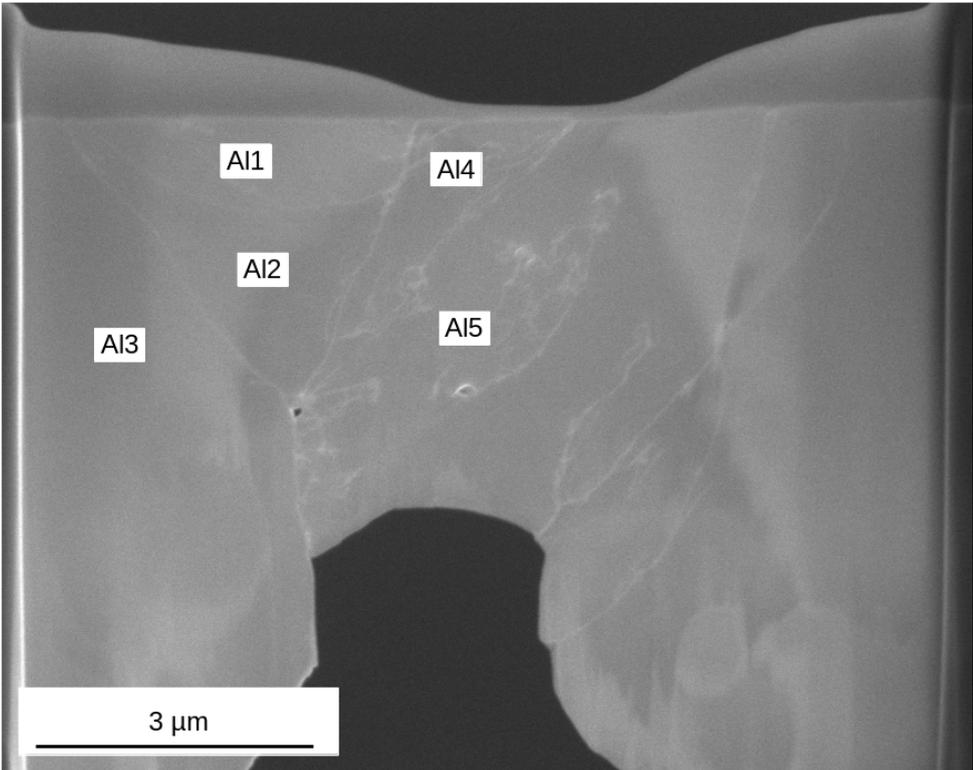


FIGURE 3.30 – Sens de projection vis à vis de la lame FIB.

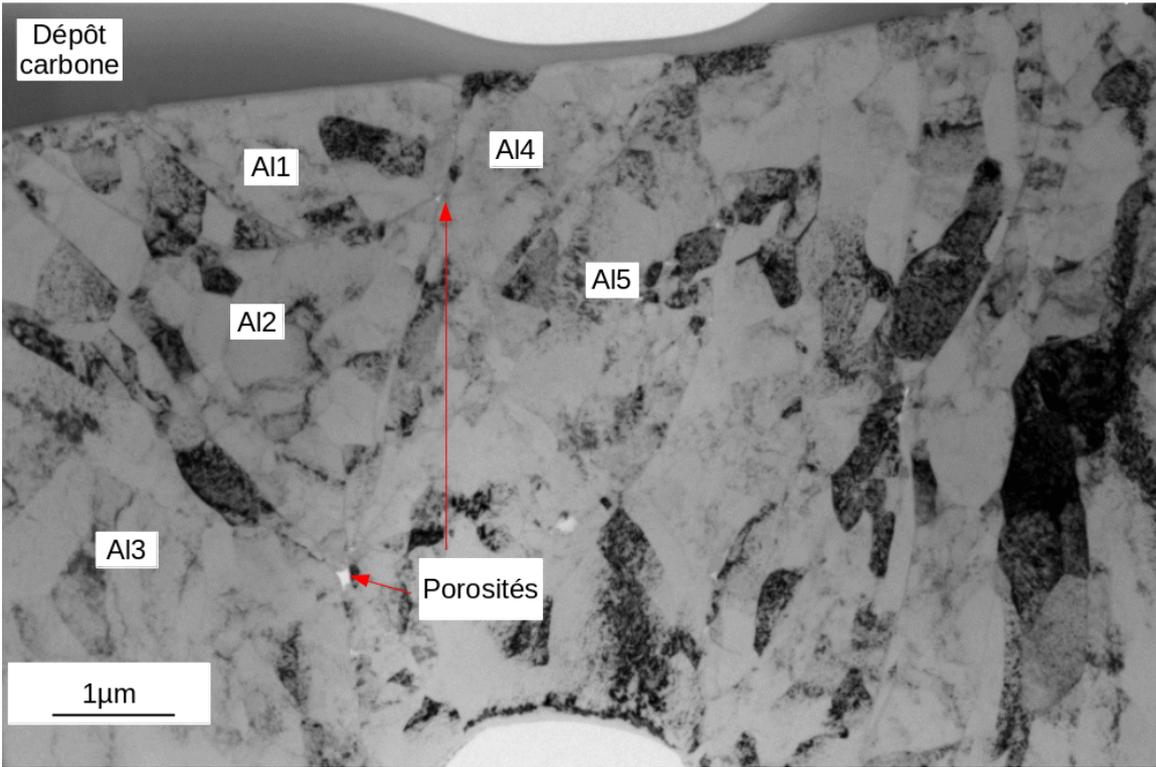
3.5.1 Poudre irrégulière

La figure 3.31 montre la lame FIB utilisée pour l'étude de la porosité sur le dépôt à base de poudre irrégulière, en vue MEB-SE et MET champ clair. Les splats sont délimités par les zones blanches aux interfaces, sur la figure 3.31 (a), noires sur (b). La nomenclature Al_i fait référence au splot d'aluminium numéro i. On constate la présence de quelques micropores ($\sim 0.3\mu m$). Ces derniers n'étaient pas détectables par imagerie MEB au grandissement choisi, la taille du pixel étant de $1\mu m$.

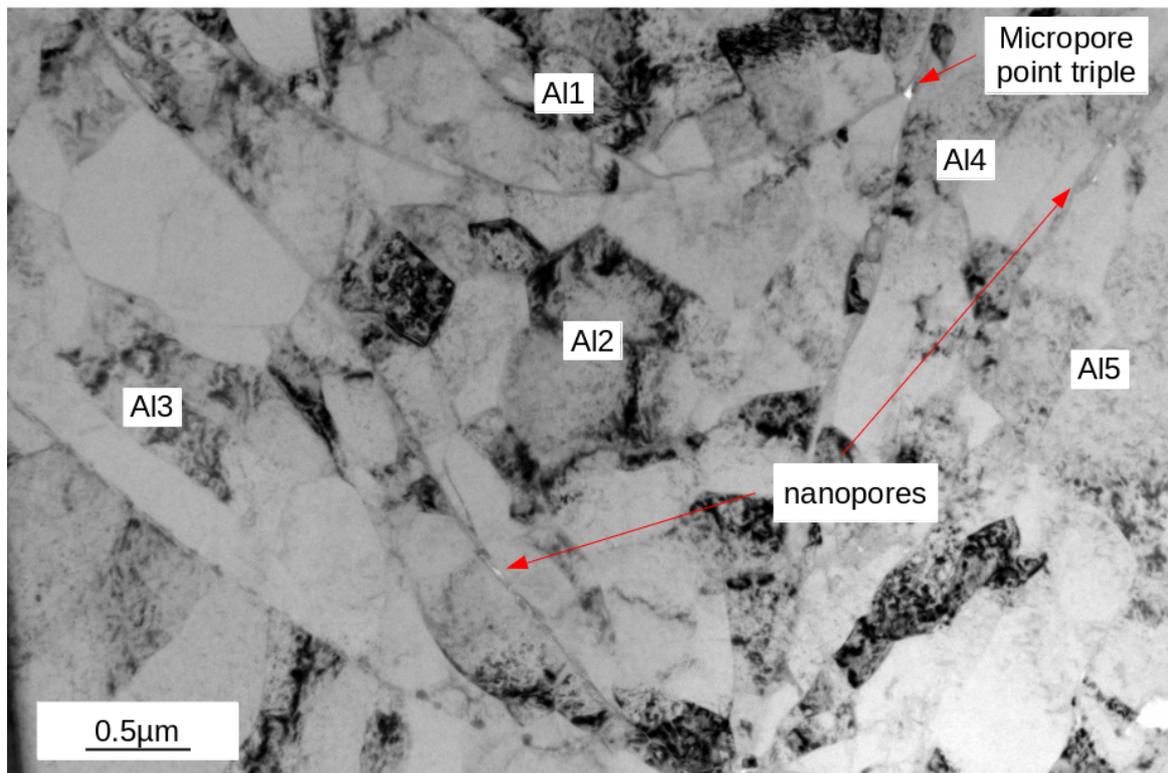
Des micropores se retrouvent à l'interface entre trois particules, que l'on nommera point triple (voir 3.31 (c)). Le champ clair ne permet cependant pas d'obtenir un bon contraste de phase, et donc d'observer des nanoporosités. La figure 3.32 montre un cliché en mode STEM-HAADF, qui est analogue en transmission du mode BSE au MEB (bien que les phénomènes physiques impliqués pour la production des images ne soient pas les mêmes).



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.31 – Lame FIB pour la poudre irrégulière : (a) MEB-SE, (b) MET champ clair, vue globale, (c) MET champ clair, autour du point triple.

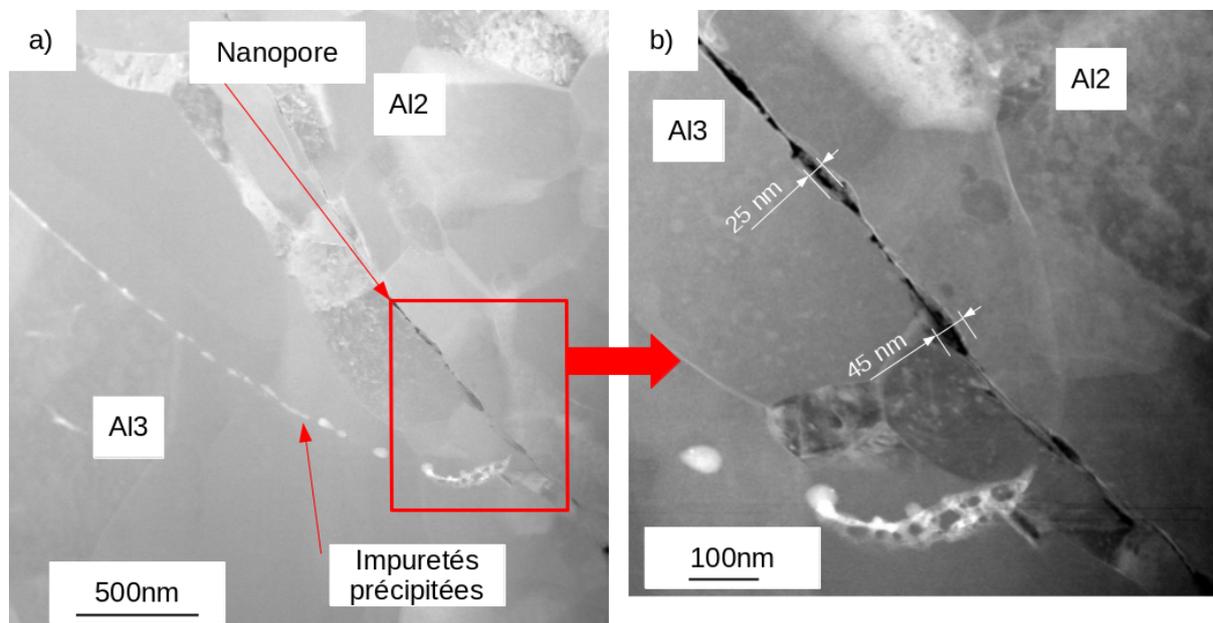
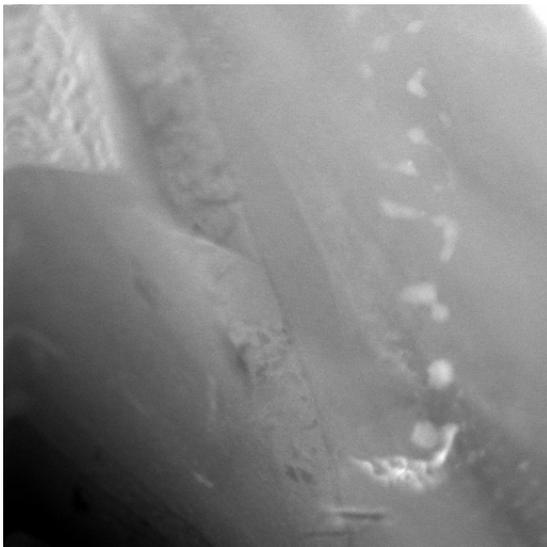


FIGURE 3.32 – Cliché MET STEM-HAADF de la poudre E : (a) présence d'une nanoporosité le long de l'interface Al2/Al3, (b) zoom sur la zone de l'interface.

On constate la présence d'impuretés le long d'un joint de grains au sein du splat Al3. Ce sont des éléments plus lourds que l'aluminium, possiblement du fer, mis également en évidence par [LSD⁺17] sur la même poudre. On remarque également la présence d'un nanopore sur toute la longueur de l'interface. Dans la suite du manuscrit, on fera référence à ce type de pore sous le nom de nano-canal. Dans la zone la plus poreuse, son épaisseur varie jusqu'à 45 nm, avec une moyenne d'une dizaine de nanomètres.

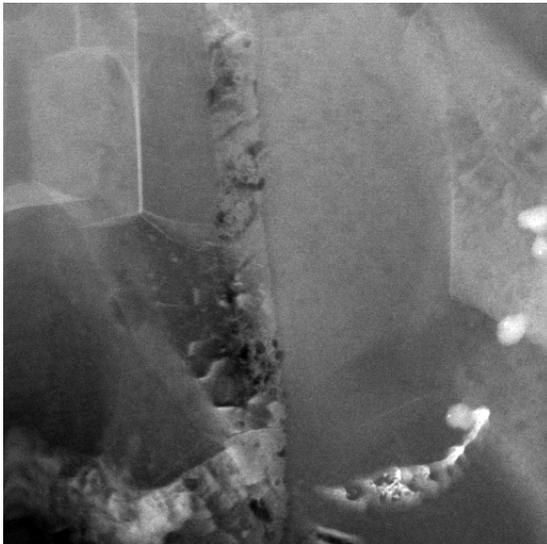
Une observation par inclinaison de la lame, dont les images sont présentées sur la figure 3.33, a mis en évidence la percolation du pore sur l'épaisseur de la lame en certains endroit (phase noire au centre des images). De tels nano-canaux, présents sur la majorité des interfaces Al/Al, ne sont pas détectables via la caractérisation macroscopique développée sur les clichés pris au MEB. Cependant, l'existence de nano-canaux formant un réseau poreux percolant sur l'ensemble de la microstructure pourrait jouer un rôle dans l'étanchéité des dépôts : le rayon de Van Der Waals d'un atome d'hélium, employé pour l'essai d'étanchéité, est de 140 pm, soit deux ordres de grandeurs inférieurs au diamètre des nano-canaux (~ 10 à 40nm). De plus, aucun réseau percolant n'a pu être mis en évidence sur l'analyse des clichés MEB : s'il en existe, il est soit détectable à une échelle inférieure au micron, soit la caractérisation 2D, du fait de l'instationnarité des microstructures, ne permet pas de le dévoiler. La figure 3.33 montre les images acquises pour différents angles. Il est à noter que le volume n'a pas été reconstruit à cause de la mauvaise qualité de certains clichés.



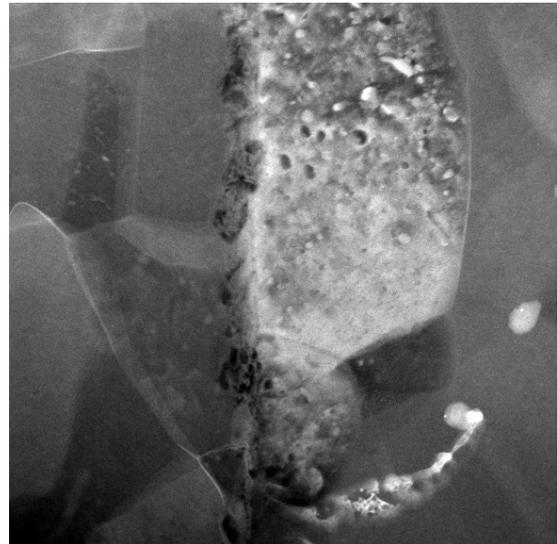
(a)



(b)



(c)



(d)

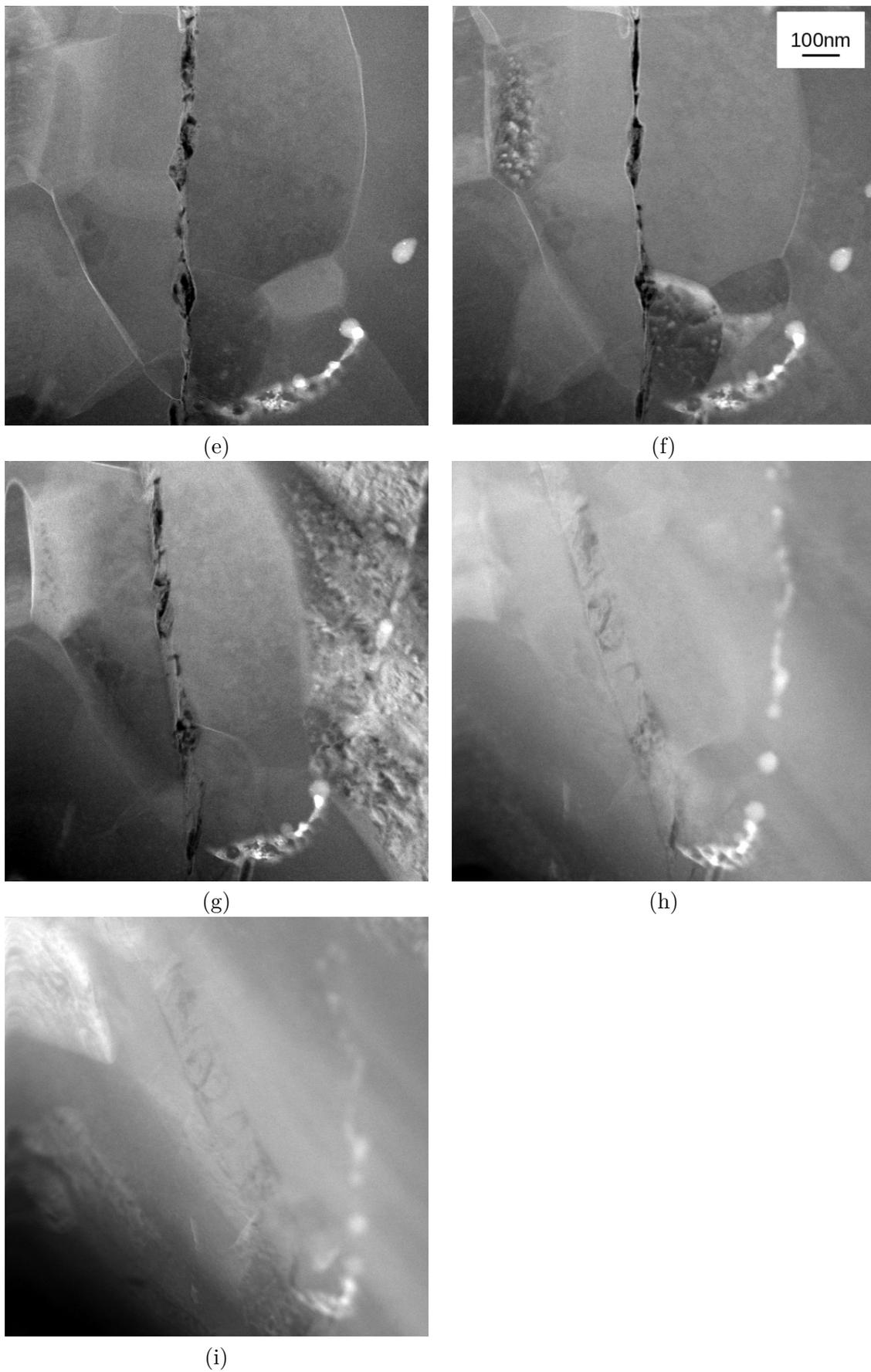


FIGURE 3.33 – Image du nanocanal à l'angle (en degrés) (a) -66 (b) -50 (c) -38 (d) -18 (e) 6 (f) 26 (g) 42 (h) 62 (i) 70

3.5.2 Poudre sphéroïdale

La figure 3.34 montre la lame FIB utilisée pour l'étude de la porosité sur le dépôt à base de poudre sphéroïdale, en contraste MEB-SE et MET champ clair. En substance, les observations sont les mêmes que pour la poudre irrégulière : des micropores se forment aux points triples, et des nano-canaux sont visibles le long des interfaces Al/Al.

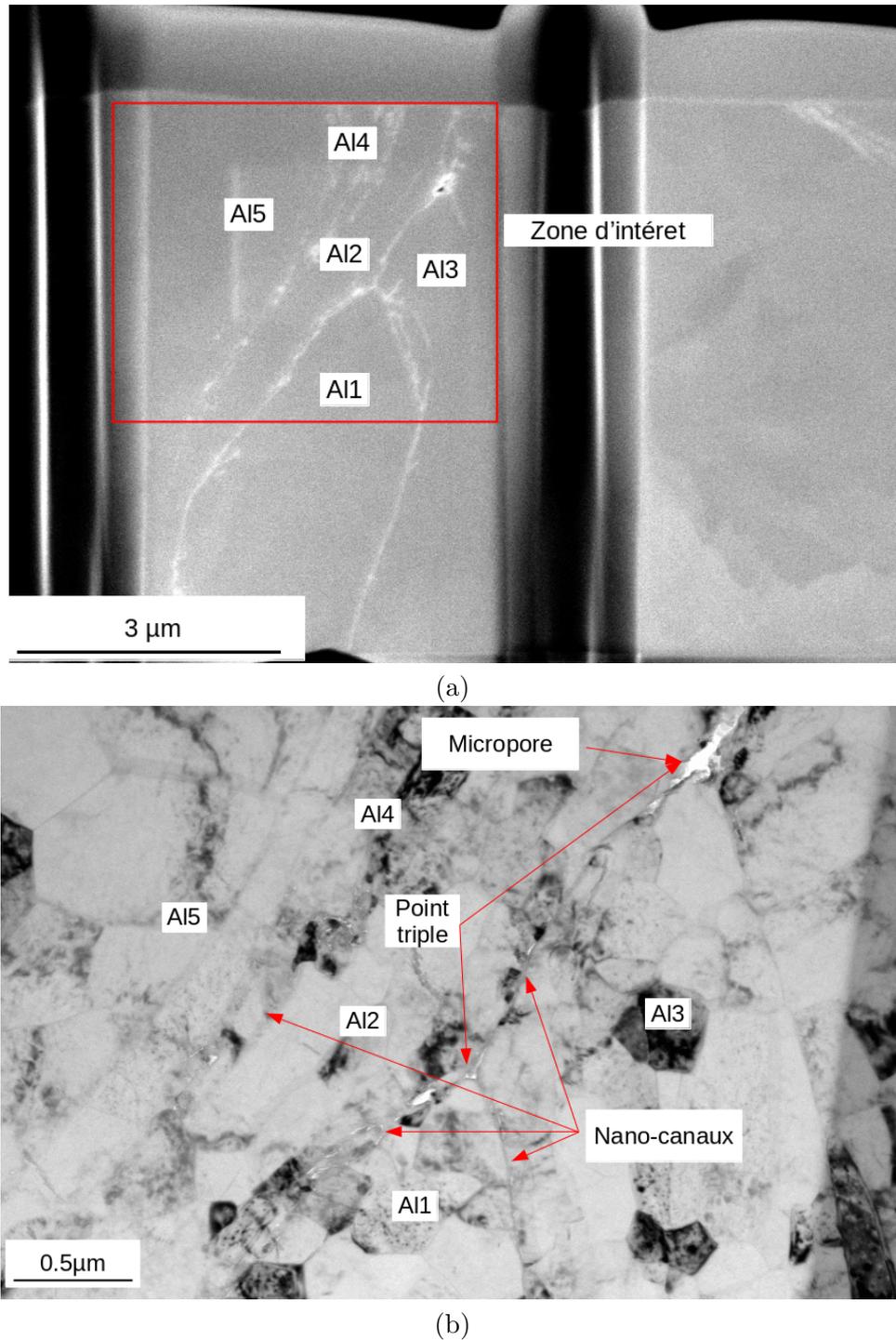


FIGURE 3.34 – Lame FIB pour la poudre sphérique (a) MEB-SE (b) MET champ clair, zone d'intérêt.

Une observation en mode STEM-HAADF permet de donner un ordre de grandeur de la largeur de ces nano-canaux : quelques dizaines de nanomètres, comme pour ceux de la poudre irrégulière. On note que, sur la figure 3.35, des nano-canaux sont visibles sur absolument toutes les interfaces Al/Al.

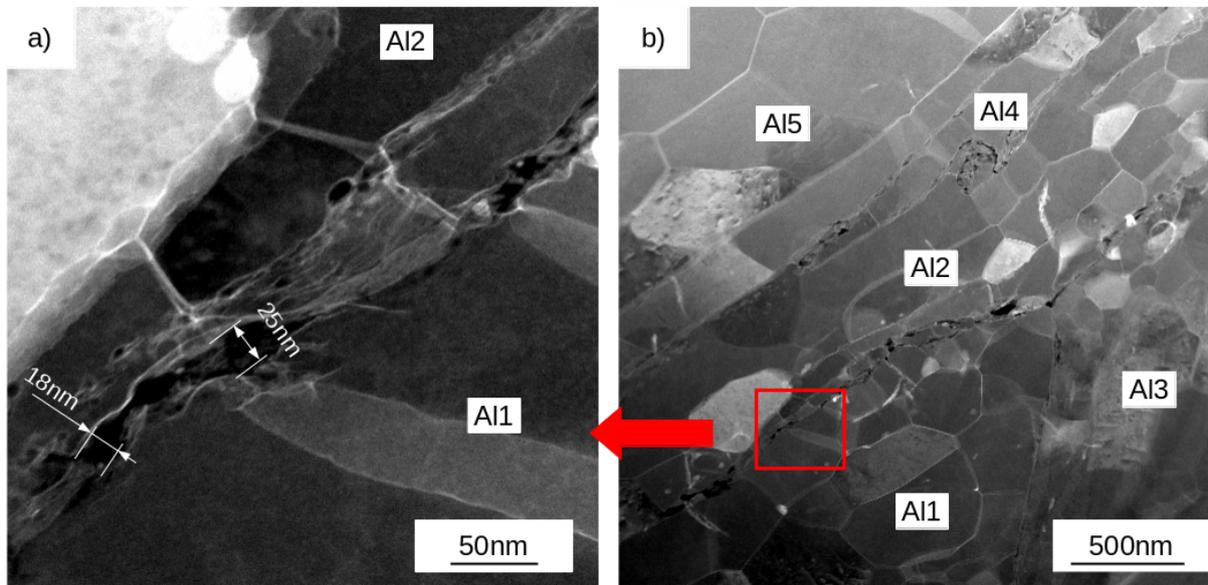
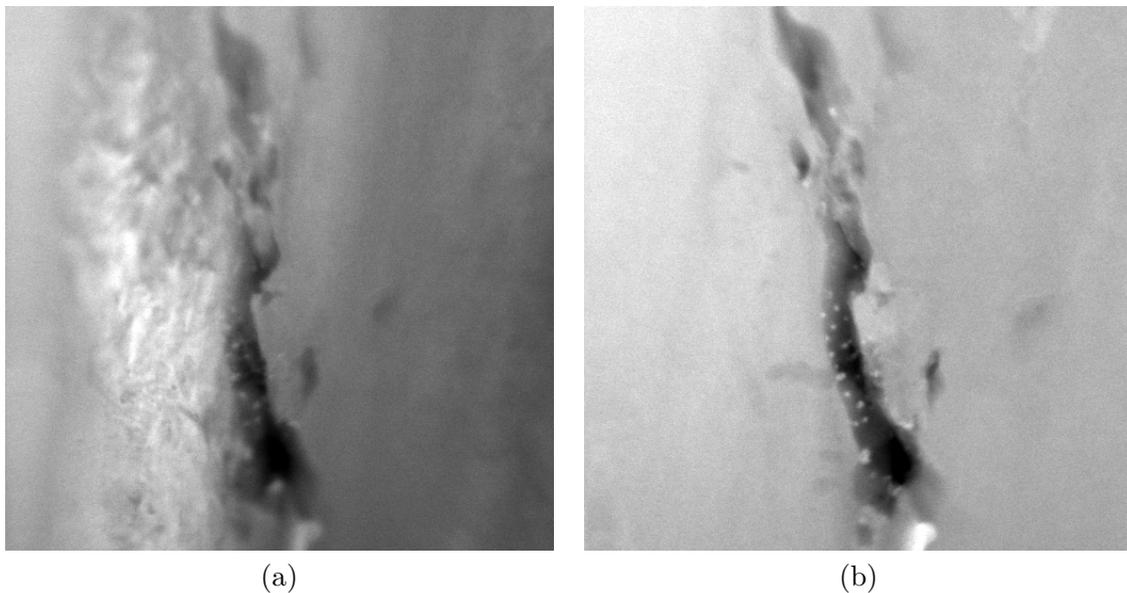


FIGURE 3.35 – Cliché MET STEM-HAADF de la poudre H : (a) zoom sur la zone de l'interface A11/A12, (b) présence d'une nanoporosité le long de l'interface A11/A12.

Une observation par échantillon incliné, dont les images sont présentées dans la figure 3.36, permet de conclure de la même manière que pour la poudre E : les nano-canaux traversent la lame FIB, sans que l'on puisse *a priori* statuer sur leur caractère percolant sur toute l'épaisseur du dépôt. Ici encore, le volume n'a pas été reconstruit, pour les mêmes raisons. Les images ont été acquises sur une amplitude de -68 à 74° .



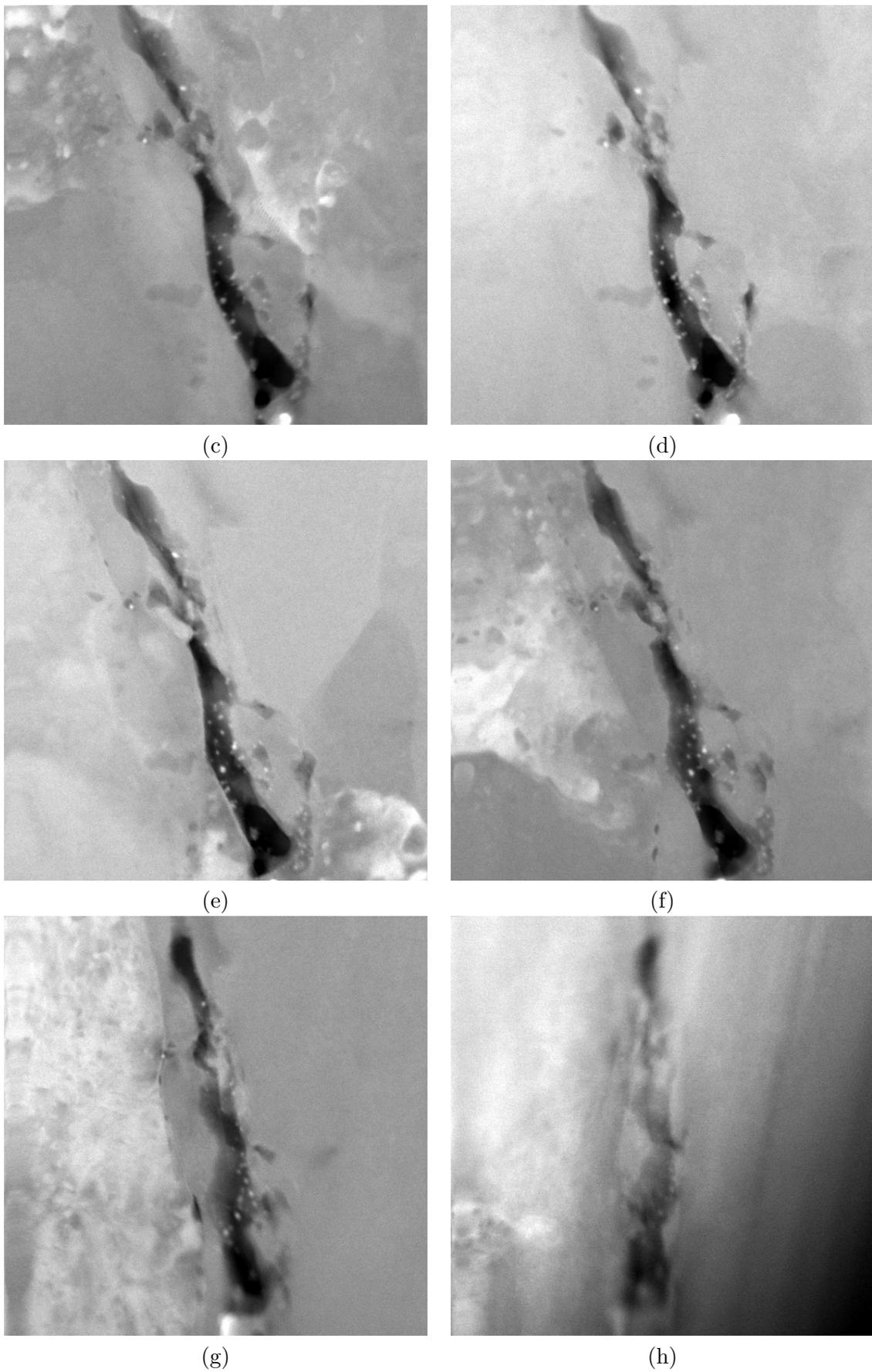


FIGURE 3.36 – Image du nanocanal à l'angle (en degré) (a) -68 (b) -50 (c) -30 (d) -16 (e) 0 (f) 20 (g) 50 (h) 74

A partir de ces observations, on peut conclure que pour deux poudres aux morphologies très différentes, dont on a montré qu'elles ont un impact fondamental sur la microstructure des dépôts à l'échelle macroscopique, la structure à l'échelle nanoscopique est sensiblement la même. Dans les deux cas, des micropores sont présents aux points triples, et l'on trouve des nano-canaux de quelques dizaines de nanomètres de large le long des interfaces entre particules. Il sera montré dans le chapitre 5 que les porosités apparaissant aux points triples résultent d'un défaut d'empilement. Les porosités d'interfaces sont dues à une partie de la couche d'oxyde présente sur les particules, et qui ne rompt pas lors de l'impact [IO15]. Il est également probable qu'une partie de la porosité d'interface trouve son origine dans le retrait élastique des splats après refroidissement. Les nano-canaux sont également connectés aux points triples. Cela signifie que s'il existe un réseau percolant de nano porosités dans une microstructure, alors ces dernières constituent un chemin pour acheminer un fluide de micropore en micropore. Et si eux mêmes constituent un réseau percolant, alors il existe un chemin connexe dans le dépôt pouvant acheminer un fluide. Le chapitre 4 s'attardera sur ces considérations.

3.6 La porosité sous le prisme de la microtomographie par rayons X

L'étude des microstructures en 2D, présente plusieurs désavantages :

- L'analyse d'image 2D ne permet pas de rendre compte de la porosité mésoscopique (entre 0.5 et 3 μm) de façon satisfaisante pour les raisons évoquées en début de chapitre, à savoir : i) le choix d'un compromis entre taille de la zone observable, résolution et apparition de détails non voulus (voir 3.5) au MEB ; et ii) la zone observable extrêmement restreinte au MET, les dimensions d'une lame FIB étant d'environ $20\mu m \times 20\mu m \times 100nm$;
- La préparation pour observation en coupe induit des biais dans les mesures de porosité, notamment à cause de l'effet de beurrage, inhérent au polissage mécanique pour les matériaux ductiles. La figure 3.37 illustre ce phénomène : les pores de quelques microns de diamètre peuvent être affectés ;
- La stéréologie est l'étude des propriétés d'un espace de dimension n à partir d'observations en dimensions $< n-1$ [Pin16]. Il existe des modèles [PM11] [PGU15], bien que ne permettant de rendre compte que de grandeurs globales concernant la microstructure (fraction volumique, granulométrie), tout en ayant des hypothèses fortes sur la distribution de la porosité (pas de gradient, isotropie, distribution aléatoire). Ces modèles peuvent s'avérer utiles si l'accès à la tomographie n'est pas possible, mais certaines informations, notamment la percolation en 3D, ne sont pas déterminables dans le cas de microstructures complexes.

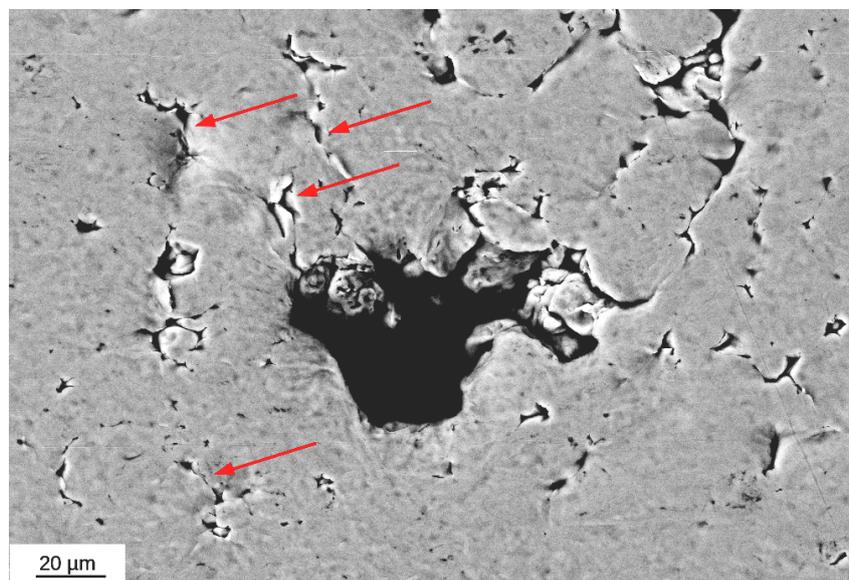


FIGURE 3.37 – Mise en évidence de l'effet de beurrage, indiqué par les flèches rouges, apparaissant lors de la phase de polissage.

La microtomographie par rayons X (MTX) présente pour avantage de pouvoir faire face aux problèmes exposés ci-dessus : des résolutions jusqu'à $0.3\mu\text{m}$ par voxel sont atteignables, permettant de détecter des pores éffacés par le beurrage lors de la préparation MEB. De plus, les images étant en 3D, il est possible d'avoir accès à des informations concernant la percolation de la porosité, difficilement accessibles jusqu'alors, et ce sur un volume pouvant atteindre $700\times 700\times 1000\mu\text{m}^3$. Cependant, l'étude en MTX présente des restrictions :

- une allumette issue d'un dépôt pour étude tomographique peut, à cause du volume de prélèvement, ne pas être représentative de la microstructure dans son entièreté (ce point sera détaillé dans le chapitre 4) ;
- le coût d'une session de tomographie étant élevé, le nombre de microstructures à étudier est alors soumis à un compromis ;
- la présence d'éventuels artefacts à corriger, ainsi que la durée de ce traitement et le volume de données généré peut conduire à devoir faire un compromis sur la zone utile à étudier lors d'une acquisition.

Les images, acquises sur la ligne Anatomix du synchrotron Soleil (voir chapitre 2), représentent des volumes d'environ $600\times 600\times 600\mu\text{m}^3$ avec une résolution de $0.33\mu\text{m}/\text{voxel}$.

Ici, les images ont du être post-traitées pour correction d'artefacts d'anneaux sévères, comme illustré sur la figure 3.38 (voir Annexe A pour le détail) ; seule la zone autour de l'interface avec le substrat, *a priori* plus critique pour l'étude de la porosité, a été conservée. Cela représente une zone de hauteur $170\mu\text{m}$ environ. En effet, s'il existe un réseau de porosité percolant dans une microstructure, alors il devrait se retrouver au niveau du substrat. Le volume des images est alors de $1000\times 1000\times 500\text{ voxels}^3$ en moyenne, et a été compressé sur 8-bits, l'algorithme de traitement des artefacts ne supportant pas des images 16 ou 32 bits.

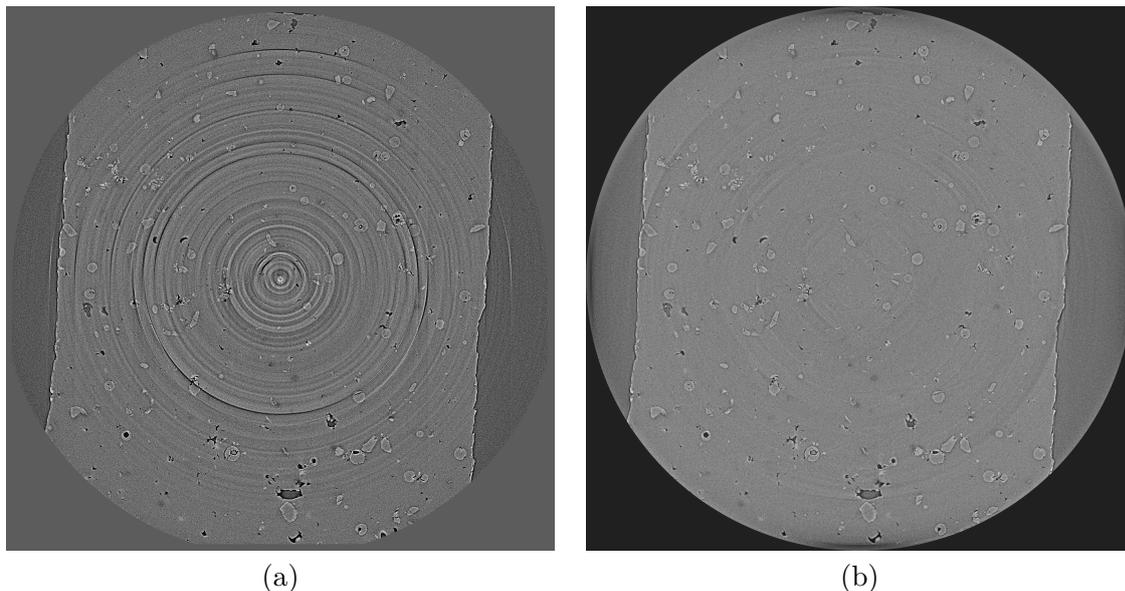


FIGURE 3.38 – Vue en coupe d'une image acquise en MTX $2048\times 2048\text{ pixels}^2$ (a) Artefacts d'anneaux (b) après correction.

Le tableau 3.5 rappelle le tableau du chapitre 2, qui résume les microstructures passées au crible de la MTX.

Poudre	T	E	H
(Pression MPa, Temperature ° C, % Al ₂ O ₃)	(3,300,20), (3,300,0), (3,350,20), (3,400,20), (2.5,350,20)	(3,300,20), (3,300,0), (2.5,300,0), (3,350,0), (3,350,20), (2.5,350,20), (2.5,300,20), (2.5,350,0)	(3,300,20), (3,300,0), (2.5,300,20), (3,350,20), (2.5,350,20)

Tableau 3.5 – Paramètres de projections des dépôts utilisés pour la tomographie rayons X. Lecture : (Pression,Température,% massique en alumine)

L'élément structurant croix 3D de la bibliothèque SMIL a été utilisé pour les opérations morphologiques (voir figure 3.39).

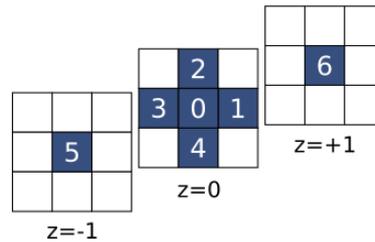


FIGURE 3.39 – Element structurant croix 3D.

3.6.1 Méthode de segmentation en 3D

La méthode par seuillage adaptatif (développée en début de chapitre) peut difficilement s'appliquer sur les images acquises en MTX. En effet, les conditions d'acquisition pour une résolution de 325nm par voxel imposent une énergie de faisceau (20keV) qui a pour désavantage d'abaisser le contraste des pores et des particules d'alumine vis à vis de la matrice. De plus, la présence de bruit sur les images peut biaiser la détermination du seuil. Un pré-traitement par filtrage morphologique pourrait éliminer ce bruit, au détriment de l'effacement des pores les plus petits. Il a donc fallu adapter l'étape de segmentation. Les figures 3.40 et 3.41 illustrent la méthode sur une coupe 2D d'une acquisition tomographique.

1. Soit une image de dimension X,Y,Z (figure 3.40 (a)). Un premier seuillage grossier sur l'image de base (appelée ici ImBase) est effectué à un niveau de gris bas, correspondant à la valeur à 1% du maximum de l'histogramme de l'image. Cela a pour but de créer des marqueurs (figure 3.40 (b)), pour détecter la phase poreuse par watershed ;
2. On calcul le gradient morphologique de ImBase (figure 3.40 (c)) ;
3. Une première segmentation est effectuée par watershed, avec les marqueurs précédemment présentés et le gradient servant de ligne de crête pour le partage des eaux. On appelle cette image ImSeg (figure 3.40 (d)) ;
4. Le contraste faible des petits pores ou des pores n'ayant pas été englobés avec la première segmentation est amélioré par une méthode dite par fenêtre glissante :
 - (a) On définit une taille de fenêtre qui soit un bon compromis entre temps calcul et augmentation du contraste. Ici, la fenêtre est de taille 10% de X,Y,Z (figure 3.41 (a)).
 - (b) Le complémentaire de Imseg, ${}^c\text{ImSeg}$, servira de masque de mesure (figure 3.41 (b)). Au sein de la fenêtre uniquement, on calcule l'image qui correspond à $\inf({}^c\text{ImSeg}, \text{ImBase})$ (figure 3.41 (c)). On appelle cette zone Z_{S1} . On enlève à Z_{S1} son *background*, qui correspond au niveau de gris de la phase aluminium. Le seuil de ce dernier est calculé à partir de l'histogramme de Z_{S1} . De manière analogue à la méthode par seuil adaptatif, on considère l'histogramme comme gaussien, et l'on seuille à $\mu - 2\sigma$ (figure 3.41 (d)). On obtient alors une segmentation des petits pores dans Z_{S0} (figure 3.42 (e)).

- (c) On réitère l'opération en déplaçant la fenêtre sur toute l'image ImBase. On obtient alors N zones $Z_{S1} \dots Z_{SN}$, contenant les pores de faible contraste segmentés (figure 3.42 (f)).
- (d) En seuillant $Z_{S1} \dots Z_{SN}$ à 0, on reconstruit l'image segmentée finale (figure 3.42 (g)).

Cette méthode peut être vue comme une variante de la méthode par seuil adaptatif développée en début de chapitre, à ceci près qu'elle est locale : le seuil est adapté localement, en fonction de la zone de l'image, pour faire ressortir au maximum les pores de faible contraste, en évitant par la même occasion de segmenter trop de bruit.

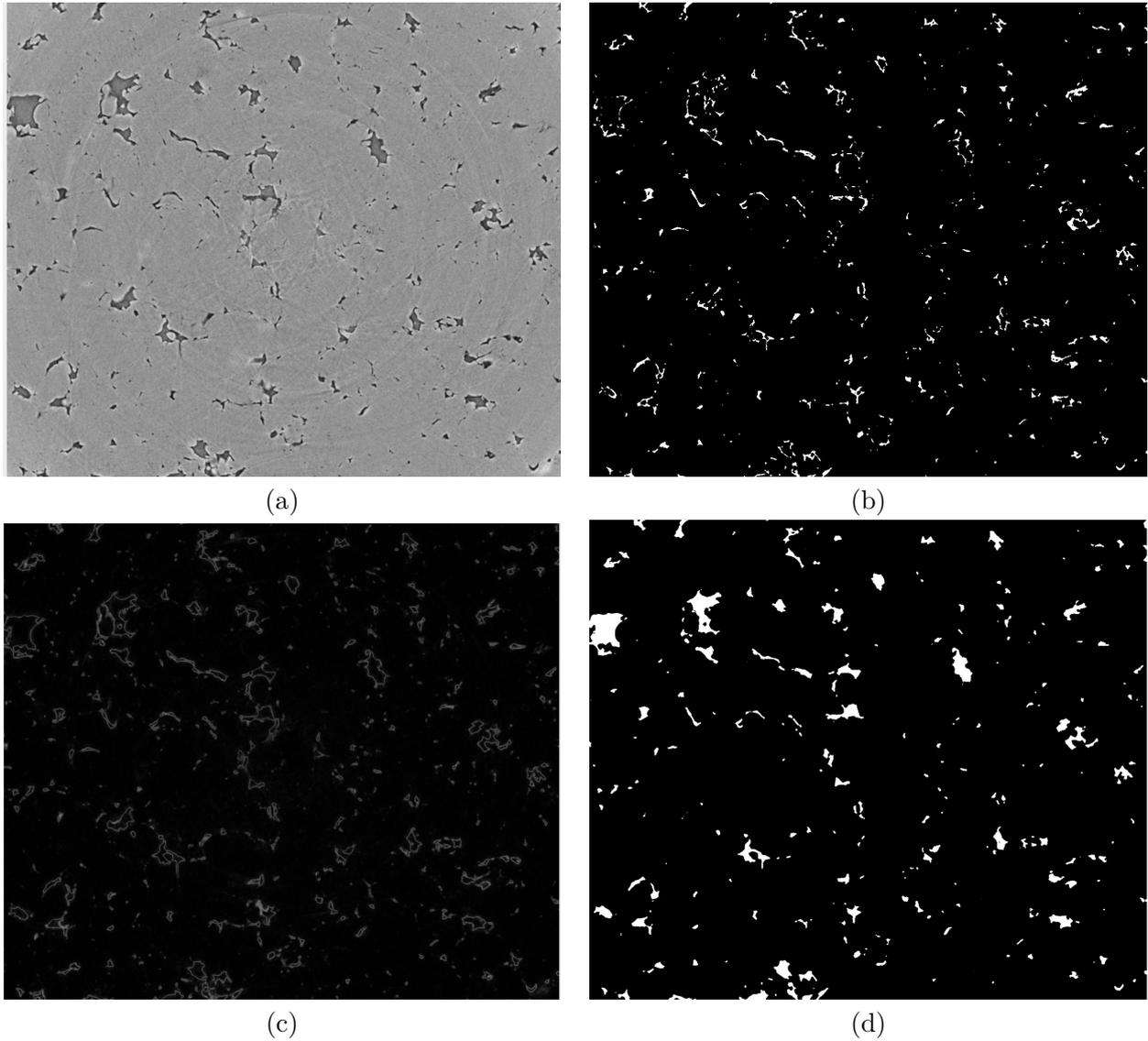


FIGURE 3.40 – Illustration de l'étape de création de ImSeg par watershed. (a) ImBase, (b) Marqueurs, (c) Gradient morphologique, (d) ImSeg.

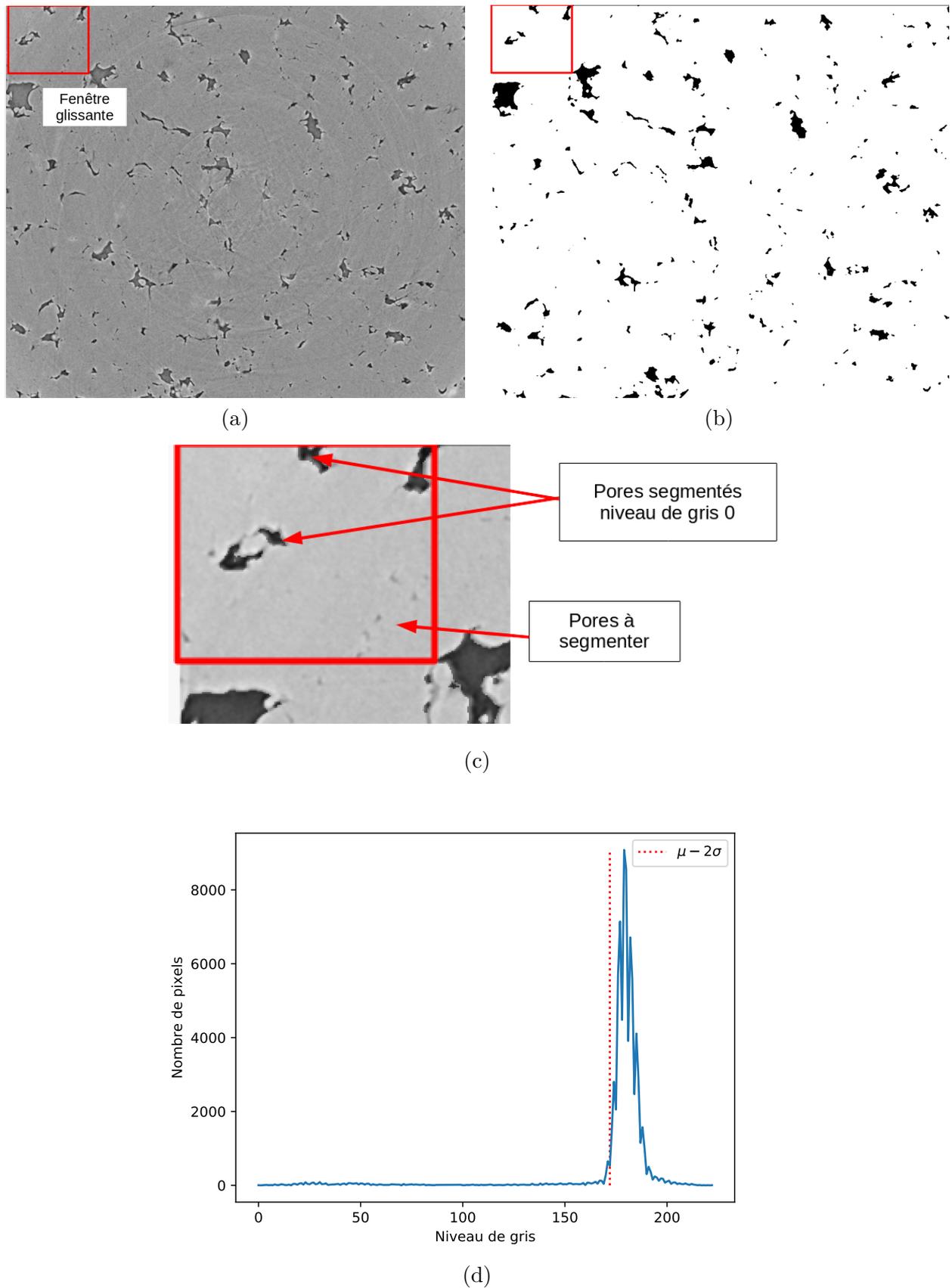


FIGURE 3.41 – Illustration de l'étape de segmentation des pores de faible contraste. (a) mise en de place de la fenêtre glissante sur ImBase, (b) Masque de mesure ${}^c\text{ImSeg}$, (c) Zoom sur Z_{S1} , (d) Histogramme de Z_{S1} .

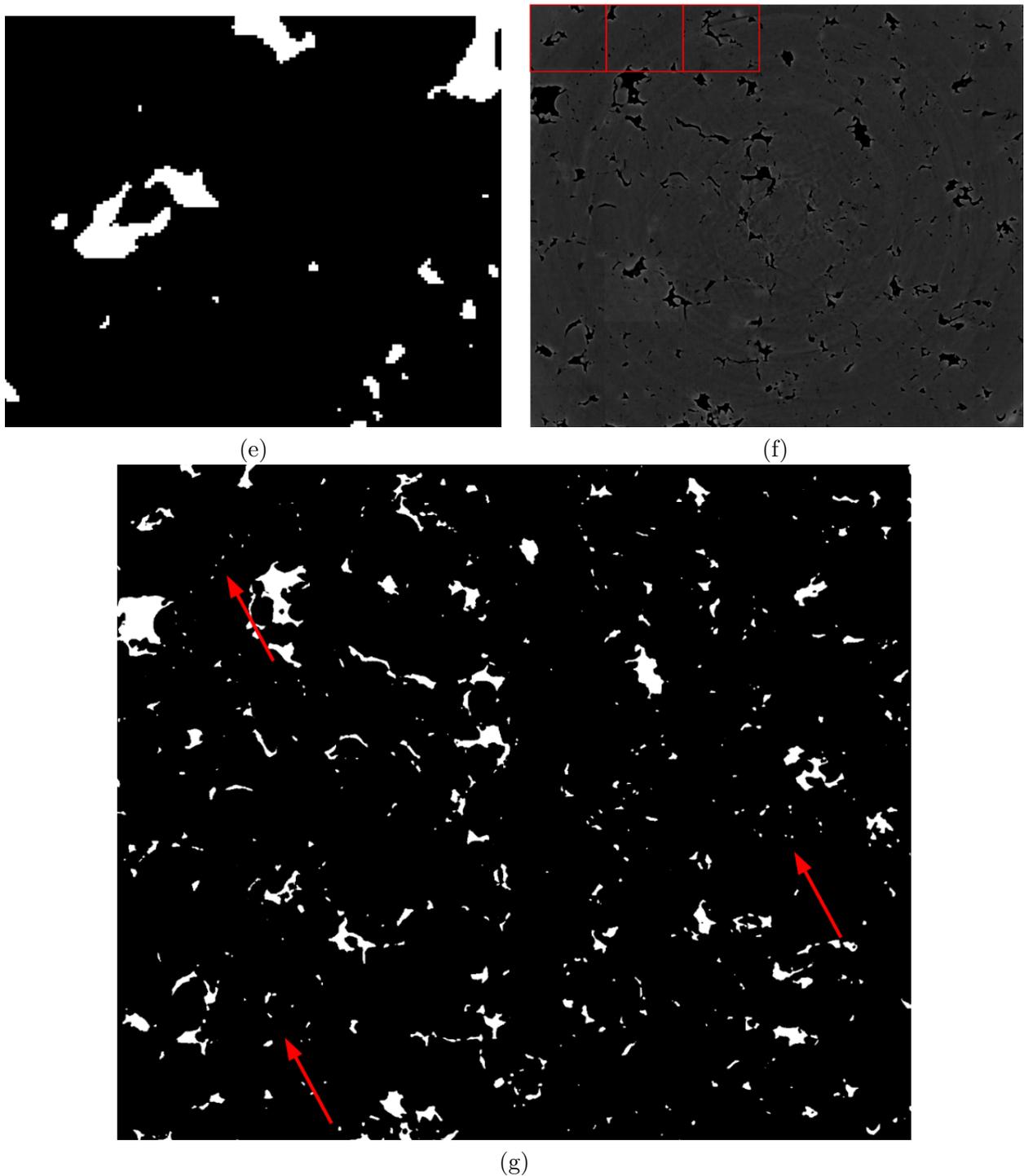


FIGURE 3.42 – Illustration de l'étape de segmentation des pores de faible contraste. (e) Z_{S1} après seuillage, (f) $Z_{S1} \dots Z_{SN}$ après avoir déplacé la fenêtre sur Imbase; Z_{S1} Z_{S2} Z_{S3} sont en rouge (g) Image segmentée finale.

3.6.2 Comparaison avec la caractérisation 2D

Taux de porosité en 3D

Le taux de porosité 3D a été calculé pour chaque image après segmentation finale. La figure 3.43 montre le taux de porosité pour chaque paramètre de projection. Des taux de porosité de 1.1% à 7.8% ont été obtenus.

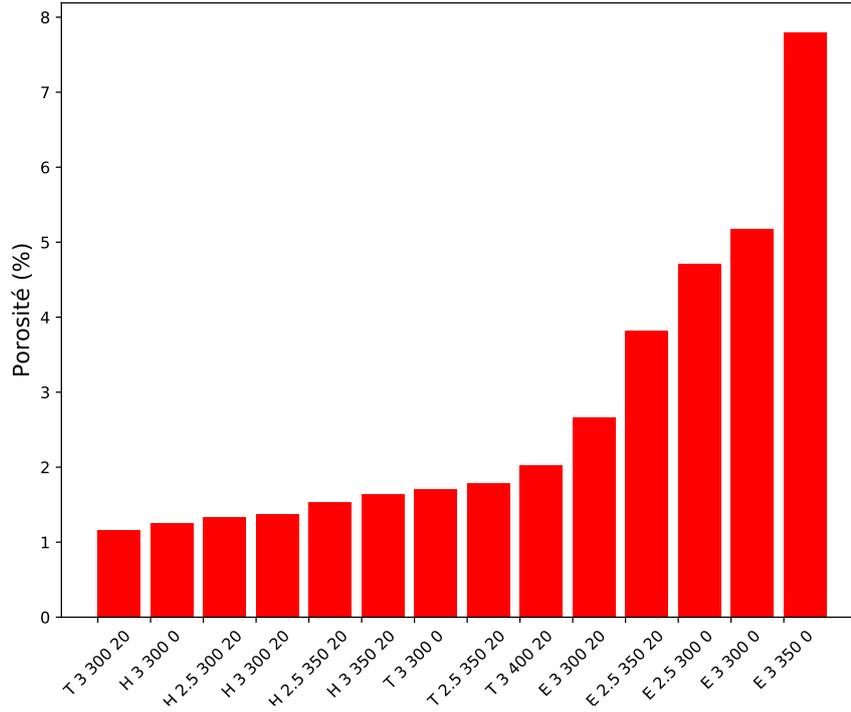


FIGURE 3.43 – Taux de porosité 3D en fonction des paramètres de projection. On rappelle la nomenclature : poudre, pression (MPa), température (°C) et taux massique d'alumine.

Les mêmes tendances que pour la porosité en 2D ont pu être remarquées : l'ajout d'alumine, ainsi que les morphologies de poudres sphérique et sphéroïdale, ont tendance à faire baisser le taux de porosité. Il est à noter que, cependant, les taux les plus bas sont de l'ordre de 1%, bien supérieurs aux 0.1% issus de la caractérisation en 2D. La figure 3.44 montre le taux de porosité 2D et le taux de porosité 3D, chaque point correspondant à une condition de projection. Par exemple, le point de coordonnées (8,8) correspond à E 3 350, avec la barre d'erreur associée à sa mesure du taux de porosité 2D.

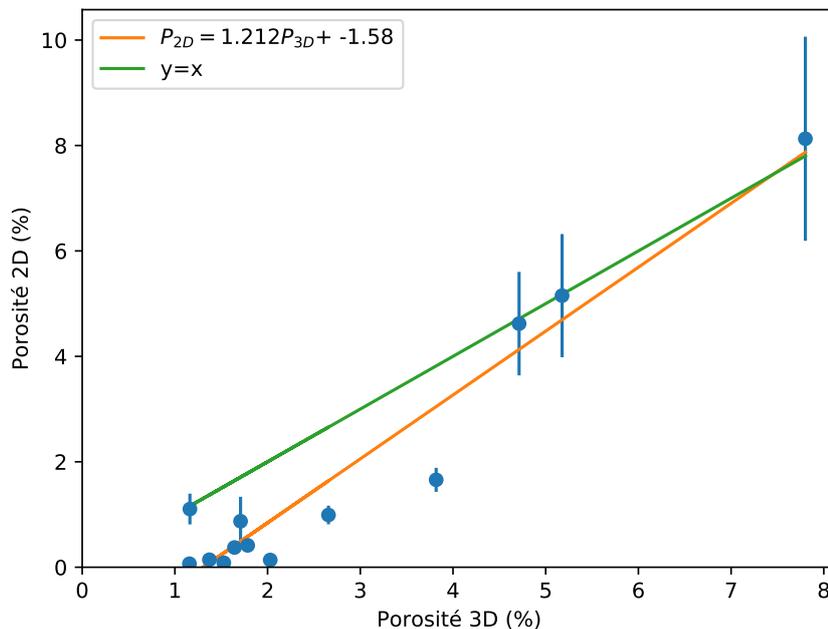


FIGURE 3.44 – Taux de porosité 2D en fonction du taux de porosité 3D.

Les hauts taux de porosités 2D ($\geq 4\%$) présentent une barre d'erreur qui ne permet pas de statuer clairement sur une équivalence 2D/3D. Pour les taux de porosités plus bas ($\leq 2\%$) en revanche, les barres d'erreurs 2D permettent de conclure sur une non équivalence entre le taux de porosité 2D et 3D. Cette non équivalence peut s'expliquer par la combinaison de plusieurs phénomènes, déjà discutés en début de section pour justifier de la pertinence d'une analyse tomographique :

- le beurrage lors de la préparation métallographique gomme les petites porosités (diamètre de quelques microns, correspondant à la taille du papier du polissage en SiC) ;
- l'échelle d'observation utilisée pour les clichés MEB, cache les pores les plus petits ;
- Une coupe en 2D peut ne pas être représentative de la fraction volumique de pores, notamment si le matériau n'est pas stationnaire ;
- l'analyse en MTX prend en compte des pores jusqu'à 0.33 microns. On peut alors s'attendre à ce que ces pores augmentent le taux de porosité pour les microstructures présentant des taux de porosité 2D $\leq 1\%$, où seuls les pores $\geq 1\mu m$ peuvent être segmentés.

Granulométrie des pores en 3D

L'analyse de la granulométrie en nombre des pores présente, dans le cas 3D, un intérêt relatif. En effet, comme pour son homologue 2D, cette dernière est polluée par la présence de petits pores. Elle peut cependant servir à comparer des microstructures à taux de porosité équivalent : le nombre de pores de petite taille est un facteur discriminant.

La granulométrie volumique, quant à elle, est parfois polluée par la présence d'au moins un pore représentant une fraction volumique significative (plusieurs dizaines de pourcents), visible dans 3.45 (c) et 3.45 (d). Aucune granulométrie 2D ne présente cette caractéristique. Cela signifie qu'il existe, au sein de la phase poreuse, une structure significativement plus grande que les autres. En ce sens, cela peut signifier l'existence d'un réseau poreux connecté en 3D, indécélable sur les caractérisations 2D. Cet aspect sera exploré dans la partie 3.6.3. La figure 3.45 montre des granulométries pour des microstructures à taux de porosité équivalent. Le pourcentage indiqué correspond au taux de porosité.

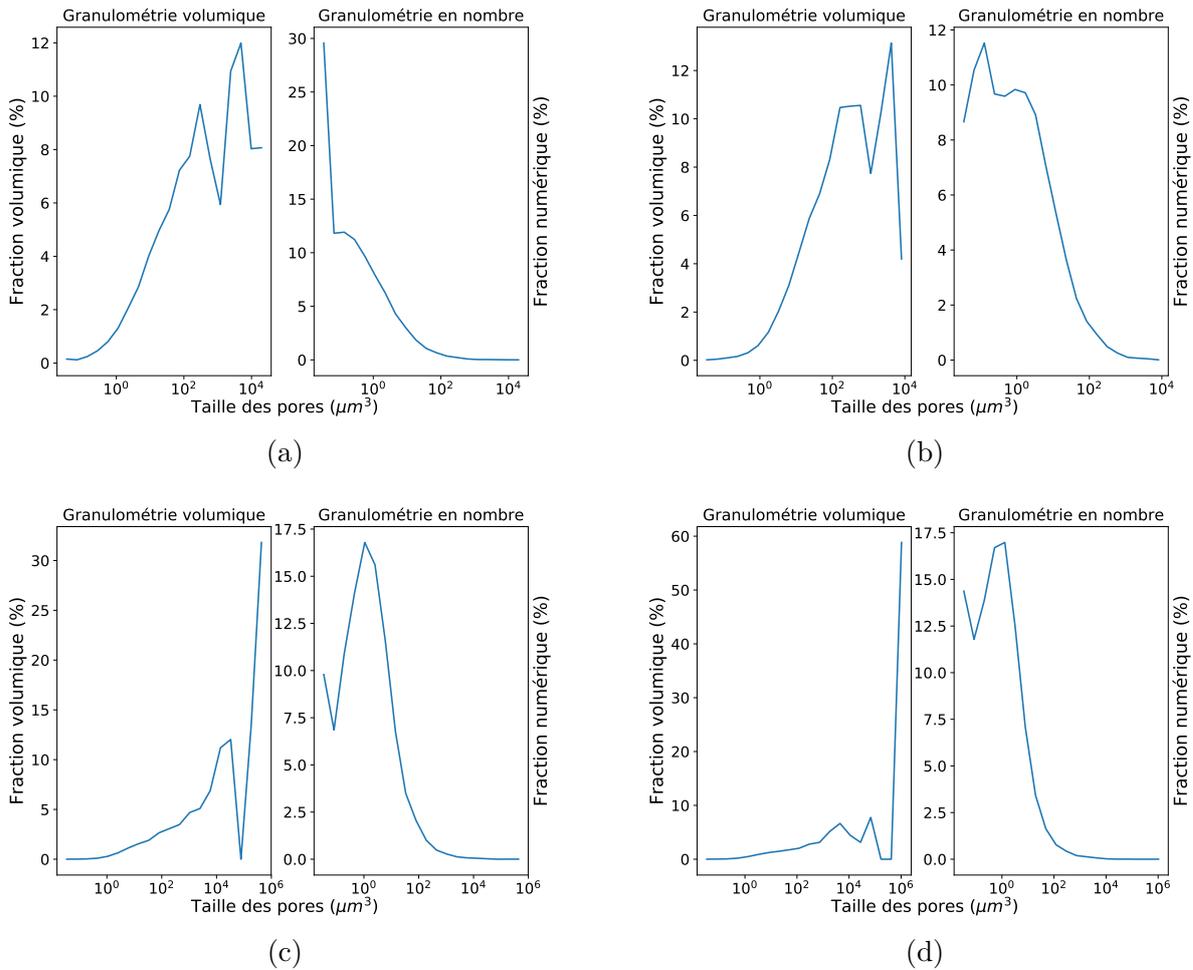


FIGURE 3.45 – Granulométrie (a) T 3 300 20, por. 1.15% (b) H 3 300 0, por. 1.16% (c) E 2.5 300 0, por. 4.71% (d) E 3 300 0, por. 5.18%. Abréviation : por. pour taux de porosité.

La covariance pour estimer l'anisotropie de la porosité 3D

Les covariances ont été calculées sur les images segmentées suivant trois directions : X, Y et Z, cette dernière étant colinéaire à l'axe de projection (assimilable à Y pour la caractérisation 2D). La figure 3.46 montre les covariogrammes de quelques microstructures, le pourcentage correspondant au taux de porosité.

Presque toutes les microstructures présentent une forte anisotropie entre la direction Z et les directions X/Y. Fait exception E 2.5 300 0 (figure 3.46 (c)), qui ne présente qu'une faible anisotropie.

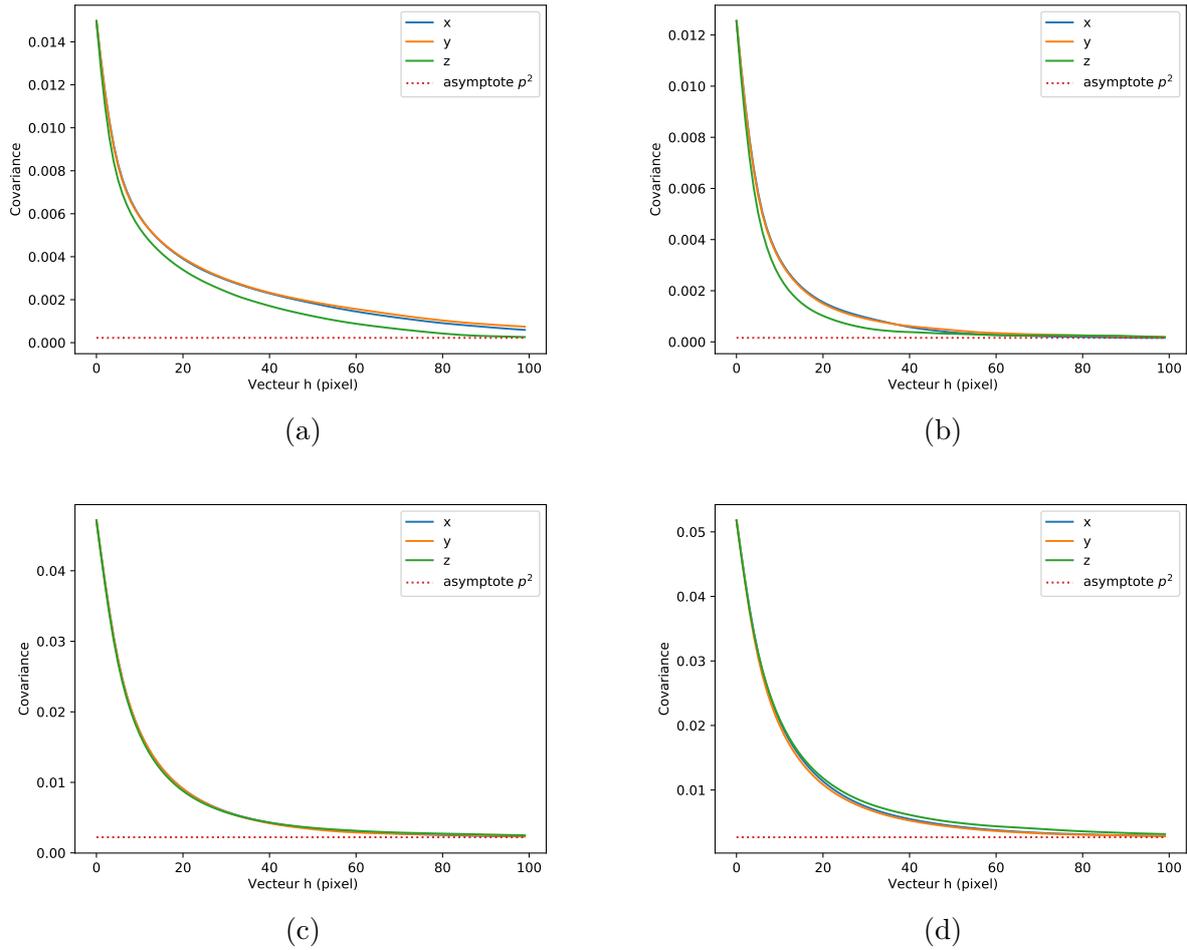


FIGURE 3.46 – Covariogramme (a) T 3 300 20, 1.15% (b) H 3 300 0, 1.16% (c) E 2.5 300 0, 4.71% (d) E 3 300 0, 5.18%

Afin de quantifier plus finement cette anisotropie, on en définit la force comme suit :

$$F_{ij} = \frac{\max_{h \in \text{covariogramme}} |C_i(h) - C_j(h)|}{C_i(0)} \quad (3.23)$$

Avec C la fonction covariance, et (i,j) correspondant aux directions X,Y,Z . Les figures 3.47 et 3.48 montrent les forces de l'anisotropie XZ , YZ et XY respectivement. Plus le taux de porosité est faible, plus l'anisotropie XZ ou YZ est prononcée. L'anisotropie XY , en comparaison, est très faible. Cela vient confirmer l'analyse de l'anisotropie faite en 2D : cette dernière est plus forte dans l'axe de projection des particules, et est inversement proportionnelle au taux de porosité. Nous montrerons dans le chapitre 5 que la porosité en cold spray est issue d'une propagation de défauts d'empilement des particules : dans les structures à faible taux de porosité, il est possible que la propagation soit stoppée par endroit, d'où la plus forte anisotropie. Il est également possible que l'anisotropie soit plus forte pour les microstructures à faible taux de porosité, en raison du plus faible nombre de pores qui les constitue.

L'analyse en 3D montre en outre que la porosité ne dépend que très peu des directions X et Y : les plus forts gradients seront observés suivant Z .

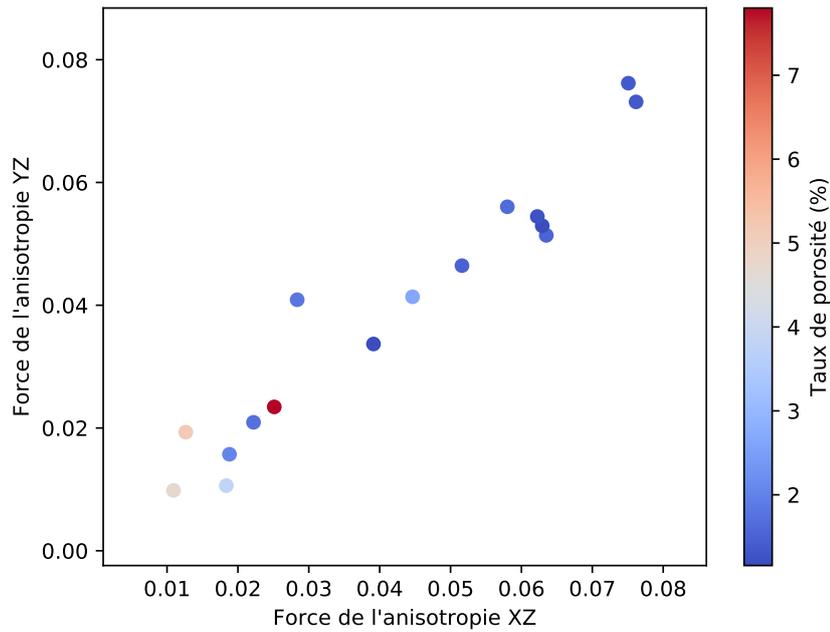


FIGURE 3.47 – Forces de l'anisotropie XZ et YZ.

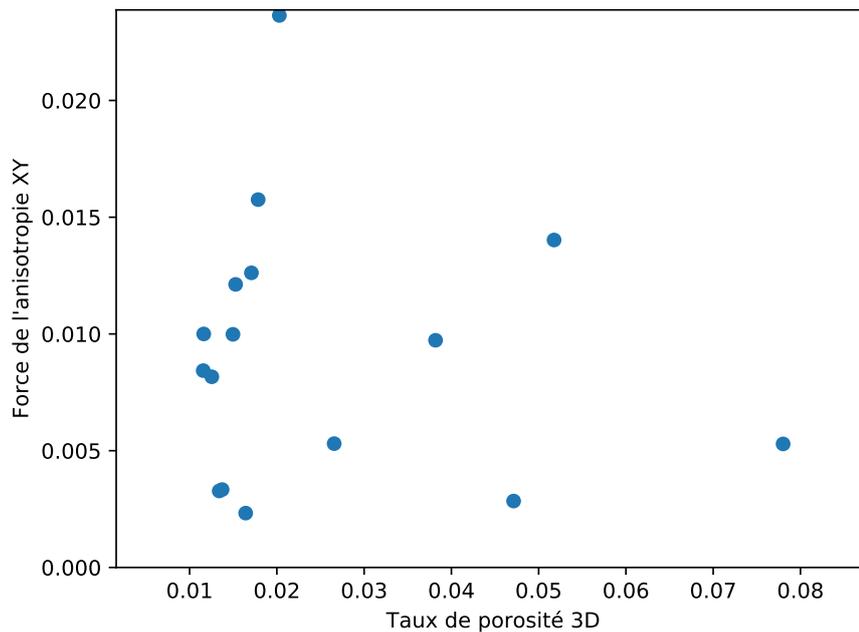


FIGURE 3.48 – Forces de l'anisotropie XY.

Le tableau 3.6 montre les microstructures qui ne sont pas stationnaires en 3D. Sta. 2D précise si la microstructure est stationnaire sur l'analyse des images MEB. L'instationnarité 3D de certaines microstructures peut être, de manière complémentaire à l'analyse granulométrique, révélatrice de l'existence d'une structure plus grande que la taille médiane des pores les constituant. Si une microstructure 3D n'est pas stationnaire, et présente en plus une porosité représentant une part significative dans la granulométrie volumique, alors la présomption sur l'existence d'une structure connectée est forte. C'est pas exemple le cas pour E 3 350 0. De manière analogue au cas 2D, une instationnarité en 3D peut également s'expliquer, dans le cas des taux de porosité les plus faibles, par une concentration locale plus élevée de pores dans la

microstructure.

Microstructure	Sta. X	Sta. Y	Sta. Z	Taux de porosité 3D (%)	Sta. 2D
E 3 350 0	Oui	Oui	Non	7.8	Non
E 3 300 0	Oui	Oui	Non	5.2	Non
E 3 350 A20	Oui	Oui	Non	2.7	Oui
T 2.5 350 A20	Non	Non	Non	1.8	Oui
T 3.0 300 A0	Non	Non	Non	1.7	Non
T 3.0 400 A20	Non	Oui	Non	2.0	Oui
T 3.0 300 A20	Non	Non	Oui	1.2	Non

Tableau 3.6 – Microstructures non stationnaires en 3D suivant la direction X, Y ou Z. Abréviation : Sta. pour stationnarité.

L'analyse en 3D vient compléter et enrichir l'analyse faite en 2D sur la porosité. Les mêmes tendances sont remarquées concernant le taux de porosité : les plus bas sont attribuables aux microstructures élaborées avec de la poudre sphérique ou sphéroïdale, et ajout d'alumine. L'analyse granulométrique de la porosité en 3D met en lumière l'existence de pores représentant une part important de la fraction volumique, indiscernables lors de l'analyse 2D. L'anisotropie des microstructures est également confirmée : la porosité dépend de la direction, a fortiori du sens de projection. La présence d'instationnarités en plus de porosité représentant plusieurs dizaines de pourcent sur les granulométries volumiques amènent à penser qu'il existe des réseaux connectées de pores uniquement détectables en 3D.

3.6.3 Des pores qui percolent ?

A la recherche de percolation : la méthode des labels

On appellera *slice* une coupe tomographique 2D dans le plan XY. L'analyse d'image 3D peut renseigner sur la percolation des pores dans la microstructure. En rappel du chapitre 1, une phase A percole dans un milieu E s'il existe un chemin connexe, strictement à l'intérieur de A, qui relie deux extrémités de E. On considère la percolation suivant l'axe Z. Si de tels pores existent, ils traversent la microstructure de la surface du dépôt jusqu'à l'interface avec le substrat. On peut alors s'attendre à en trouver au niveau du substrat. La recherche de porosités percolantes est effectuée sur des images segmentées, avec la procédure suivante :

- L'image 3D est labellisée : chaque composante connexe se voit attribuée un numéro. La matrice est labellisée à 0 ;
- pn extrait de l'image labellisée la première et la dernière coupe suivant Z, appelées respectivement Z_0 et Z_n ;
- pn calcul les histogrammes de Z_0 et Z_n , appelés H_0 et H_n respectivement ;
- pour chaque valeur v de H_0 , on vérifie si v est dans H_n . Si c'est le cas, alors la composante connexe v percole suivant l'axe Z.

Il est à noter que l'étape de labellisation dépend, a priori, du choix de l'élément structurant. Dans le cas présent, aucune différence n'a été notée entre les éléments structurants croix 3D et cube de la bibliothèque SMIL pour l'étude de la percolation.

Des pores qui percolent ! Caractérisation de la percolation

Sur 15 microstructures, 6 présentent au moins un pore percolant, dont deux qui en présentent deux. Le tableau 3.7 résume les paramètres de projection pour ces dernières.

Microstructure	Nombre de pores percolants
T 3 300 0	1
E 3 350 0	1
E 3 300 0	2
T 3 400 20	1
E 25 350 20	1
E 25 300 0	2

Tableau 3.7 – Nombres de pores percolants pour différents paramètres de projection.

Les pores percolants ont été caractérisés suivant plusieurs critères, notamment via :

1. L'observation directe du pore. Les dimensions de sa boîte englobante (plus petit pavé droit contenant la porosité) sont données en microns.
2. Leur contribution à la porosité totale, ou taux de percolation, qui correspond à leur fraction volumique sur les graphiques de granulométrie.
3. Une estimation de leur tortuosité.

En rappel du chapitre 1, la tortuosité est définie comme étant le rapport entre la distance géodésique D_g entre 2 points d'un milieu et la distance euclidienne D_e entre ces 2 mêmes points. La tortuosité est donc toujours supérieure ou égale à 1. La distance géodésique est ici calculée avec la bibliothèque python SMIL.

La tortuosité d'un pore est calculée de la manière suivante :

- On labelise les surfaces du pore percolant sur la *slice* 1 et N. Il y a alors p_1 surfaces sur la *slice* 1 et p_N sur la *slice* N, appartenant au pore percolant.
- Pour chaque label P_i^1 de la *slice* 1, on calcul pour chaque label P_j^N de la *slice* N, la distance géodésique $D_g(P_i^1, P_j^N)$.
- on calcul alors la tortuosité $\tau_{ij} = \frac{D_g(P_i^1, P_j^N)}{D_e(P_i^1, P_j^N)}$ pour $i, j \in \llbracket 1, p_1 \rrbracket \times \llbracket 1, p_N \rrbracket$.
- La tortuosité du pore est $\tau = \min_{i,j \in \llbracket 1, p_1 \rrbracket \times \llbracket 1, p_N \rrbracket}$.

La figure 3.49 schématise le calcul de la tortuosité dans un cas simple. Les surfaces du pore percolant sur la *slice* 1 et N sont labellisées. Il y a ici 2 surfaces sur la *slice* 1, et 2 sur la *slice* N. Le chemin bleu correspond aux distances géodésiques $D_g(P_1^1, P_1^N)$ et $D_g(P_1^1, P_2^N)$, alors que les rouges correspondent à $D_g(P_2^1, P_1^N)$ et $D_g(P_2^1, P_2^N)$. Les doubles flèches vertes correspondent aux distances euclidiennes.

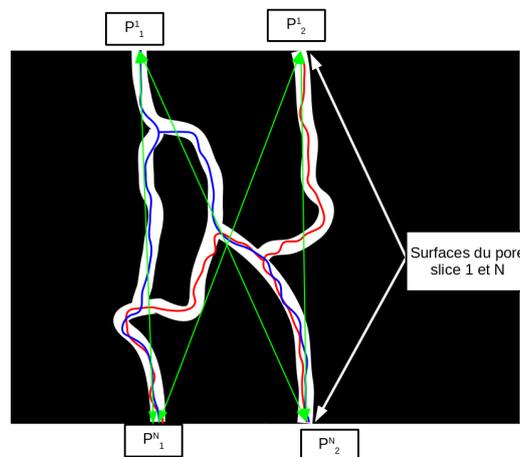


FIGURE 3.49 – Exemple de calcul de la tortuosité dans un cas simple.

A noter que dans certains cas pratiques, la distance $D_g(P_i^1, P_j^N)$ peut ne pas être calculée par analyse d'image, car il faut que l'élément structurant puisse "passer" dans le chemin traversant. Cela a été le cas pour un des pores percolants de E 25 300 0.

Le plus petit élément structurant disponible en 3D, à savoir l'élément croix, possède un rayon de

3 pixels. Si une distance géodésique peut être calculée, cela signifie que le pore, dans sa région la plus étroite, possède un diamètre minimum de $1\mu m$.

Observation directe

Les figures 3.50 à 3.57 montrent une représentation en 3D des pores percolants, avec $XxYxZ$ les dimensions de leur boîte englobante en μm^3 . De manière générale, les pores ont une structure à deux niveaux : des petits amas, discernables également en coupe 2D, sont reliés par des canaux plus ou moins longs, qui se manifestent préférentiellement le long de certaines interfaces particule/particule. Le chapitre 5 proposera une explication à ce phénomène.

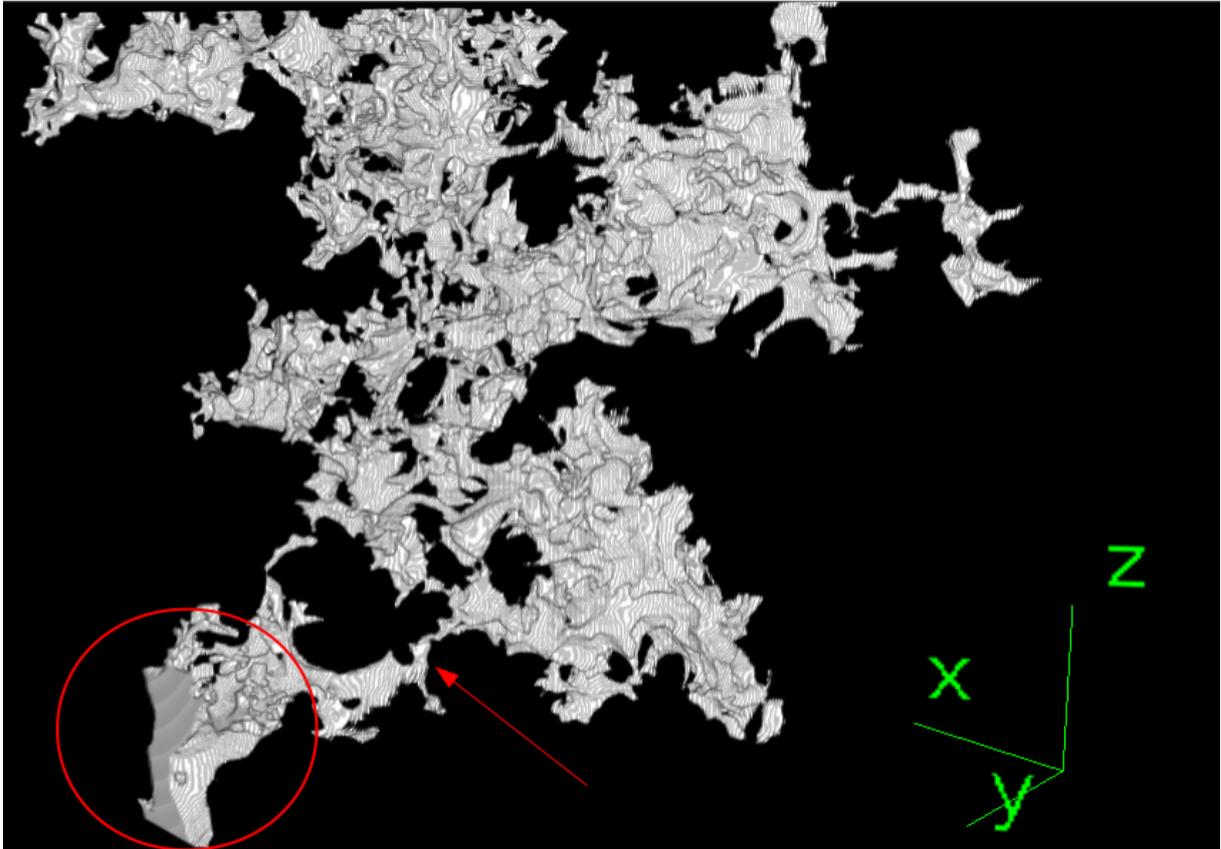


FIGURE 3.50 – Vue 3D de la porosité percolante sur E 3 300 0. Premier pore.

E 3 300 0, $224 \times 183 \times 194 \mu m^3$, premier pore percolant. On remarque que le réseau percolant s'étend suivant l'axe X (flèche rouge) en plus de l'axe Z. Le pore semble continuer à être connecté suivant X (cercle rouge) en dehors de l'image.

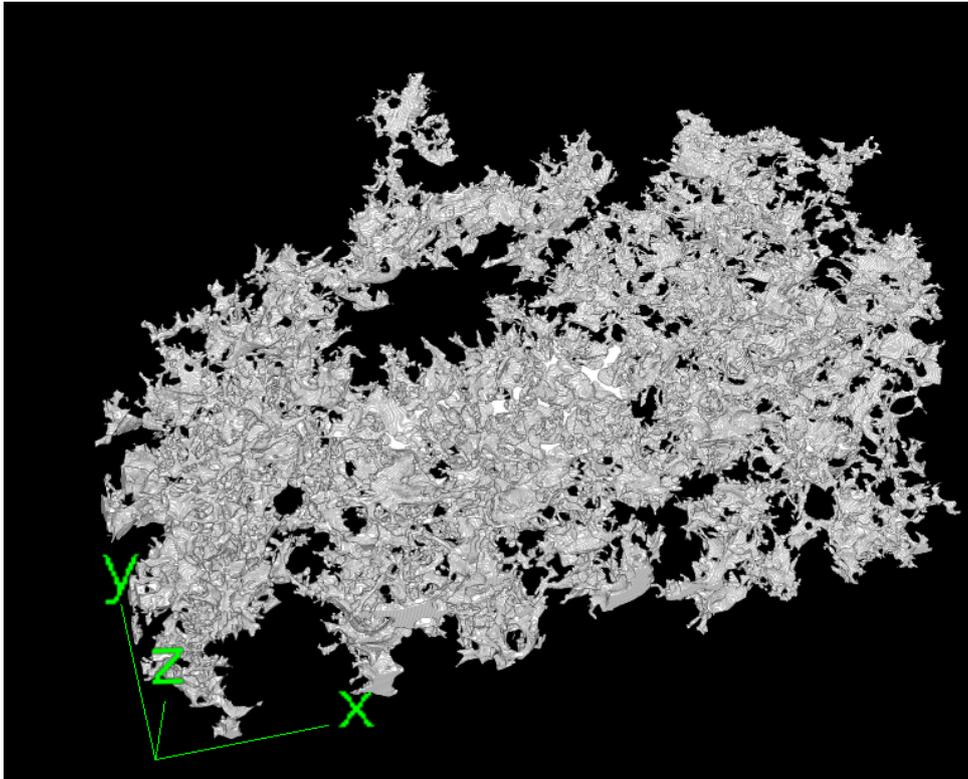


FIGURE 3.51 – Vue 3D de la porosité percolante sur E 3 300 0. Second pore.

E 3 300 0, $478 \times 378 \times 194 \mu\text{m}^3$, second pore percolant. Ce pore peut être qualifié de tentaculaire : il occupe une importante partie du volume, et se propage dans toutes les directions.

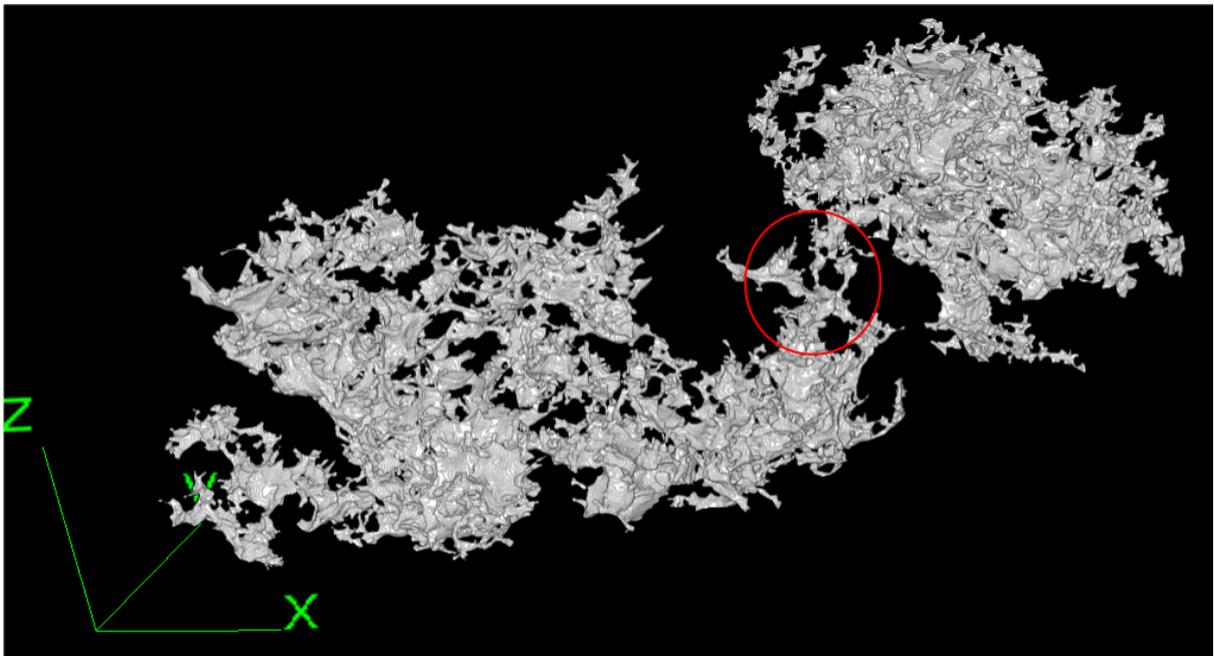


FIGURE 3.52 – Vue 3D de la porosité percolante sur E 2.5 300 0. Premier pore.

E 2.5 300 0, $473 \times 407 \times 162 \mu\text{m}^3$, premier pore percolant. Un autre pore tentaculaire. La différence notable est la liaison entre deux gros amas (cercle rouge) par le biais de canaux plus petits.

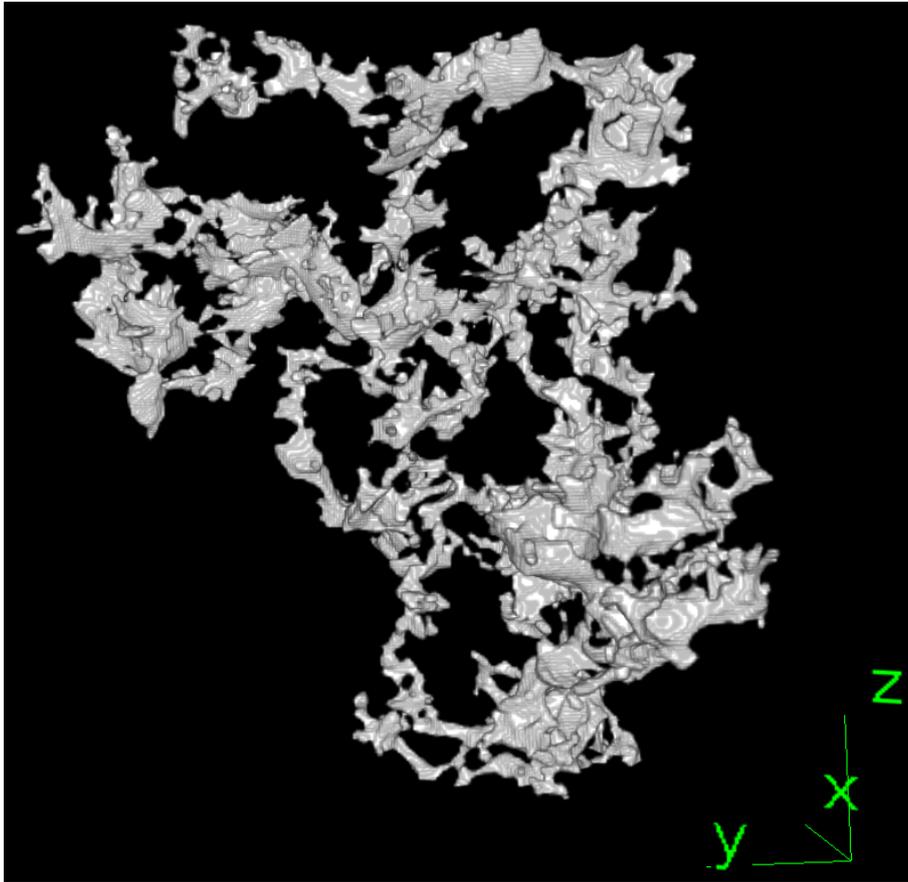


FIGURE 3.53 – Vue 3D de la porosité percolante sur E 2.5 300 0. Second pore.

E 2.5 300 0, $125 \times 156 \times 162 \mu m^3$, second pore percolant. Ce pore présente une propagation de défauts suivants l'axe Z, en quasi ligne droite.

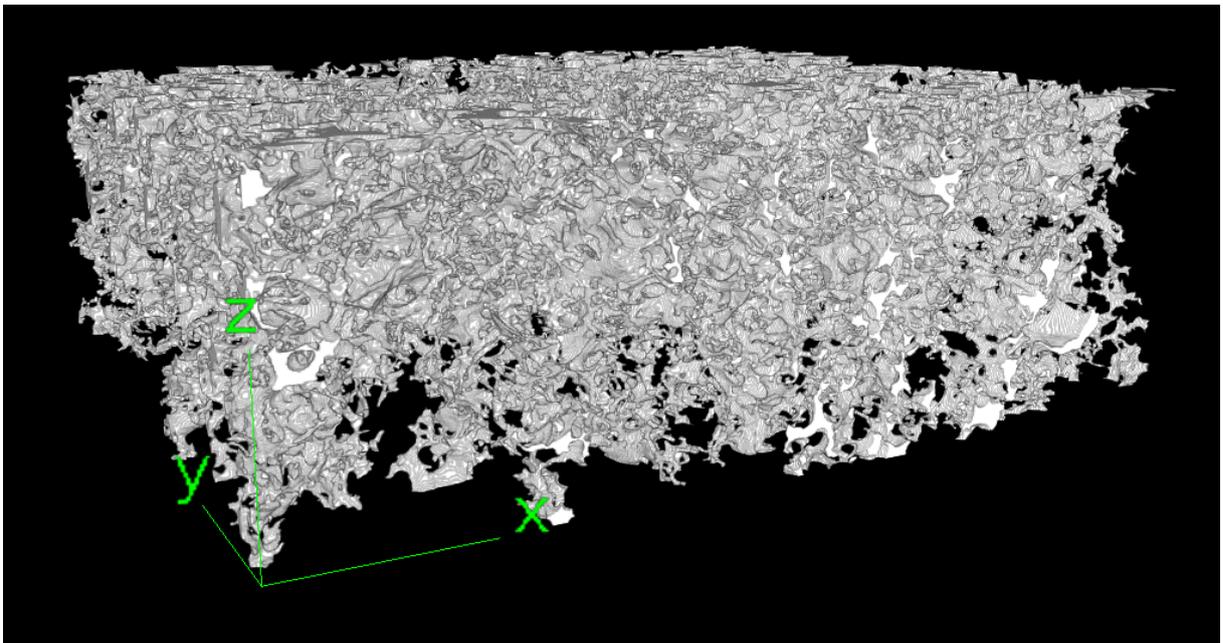


FIGURE 3.54 – Vue 3D de la porosité percolante sur E 3 350 0.

E 3 350 0, $484 \times 427 \times 162 \mu m^3$. Un autre pore tentaculaire, qui apparaît dans une microstructure à fort taux de porosité (7.8%).

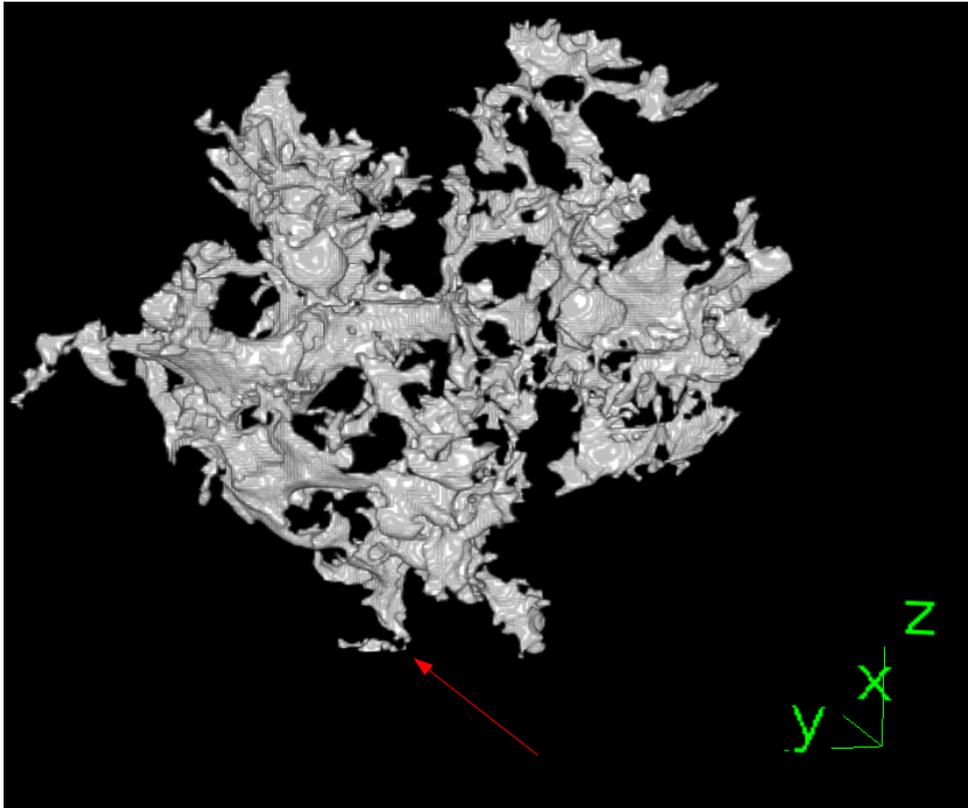


FIGURE 3.55 – Vue 3D de la porosité percolante sur E 3 350 20.

E 3 350 20, $95 \times 166 \times 145 \mu\text{m}^3$. ce pore percolant présente une petite surface en Z, avec des canaux très fins ($\leq 1 \mu\text{m}$). C'est sur ce pore que l'on ne peut pas calculer de tortuosité morphologique par analyse d'image. On imagine que cette petite surface est un autre amas, coupé juste à son sommet.

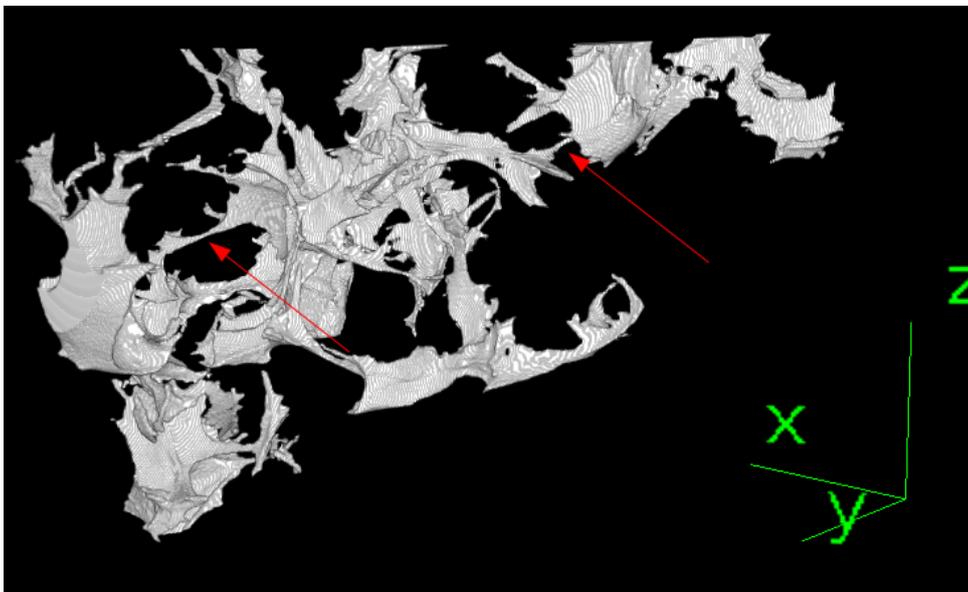


FIGURE 3.56 – Vue 3D de la porosité percolante sur T 3 300 0.

T 3 300 0, $317 \times 279 \times 162 \mu\text{m}^3$. Ce pore est représentatif du phénomène de canaux percolants (flèches rouges) : on devine les formes des splats, connectés par ces derniers.

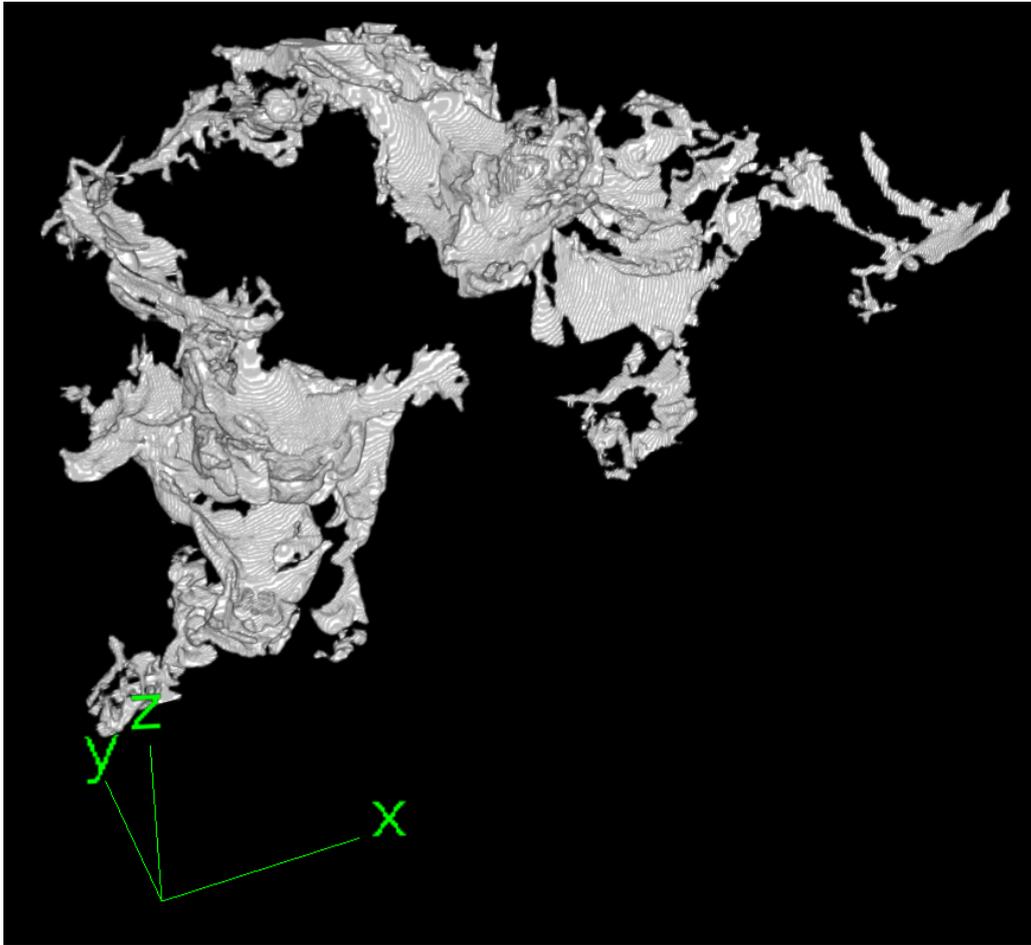


FIGURE 3.57 – Vue 3D de la porosité percolante sur T 3 400 20.

T 3 400 20, $205 \times 119 \times 145 \mu\text{m}^3$. Ce pore présente la même morphologie. Les surfaces les plus demi-sphériques peuvent être le lieu d'impact de particules d'alumine.

Taux de percolation

Le tableau 3.8 précise le volume des pores percolants, ainsi que leurs taux de percolation, définis comme le rapport entre le taux de porosité percolante et le taux de porosité globale. Un taux de 100% signifie que toute la porosité est percolante. Plus ce nombre est proche de 0, plus la porosité percolante est rare dans la microstructure. Dans les cas des microstructures présentant 2 pores percolants, P_1 et P_2 font référence aux pores 1 et 2.

Microstructure	Taux de percolation (%)	volume (μm^3)
T 3 300 0	29.3	$1.7 \cdot 10^5$
E 3 350 0	88	$2.3 \cdot 10^6$
P1 E 3 300 0	6.6	$1.4 \cdot 10^5$
P2 E 3 300 0	47.1	10^6
T 3 400 20	13.1	$7.6 \cdot 10^4$
E 25 350 20	4.81	$5.4 \cdot 10^4$
P1 E 25 300 0	27.4	$4.3 \cdot 10^5$
P2 E 25 300 0	3.5	$5.6 \cdot 10^4$

Tableau 3.8 – Taux de percolation et volume des pores percolants.

Les taux de percolation varient grandement en fonction des microstructures, de 4.8 à 88%. Celles comprenant de l'alumine présentent les taux de percolation les plus faibles, alors que celles élaborées avec la poudre irrégulière, les plus élevées. Le taux de percolation est positivement corrélé au taux de porosité. On peut alors s'attendre à ce qu'une microstructure à taux de

porosité élevé soit plus à même de présenter une capacité d'étanchéité plus faible qu'une à bas de taux de porosité. Ce point sera développé au chapitre 4.

Tortuosité

Le tableau 3.9 présente les valeurs de tortuosité de chacun des pores.

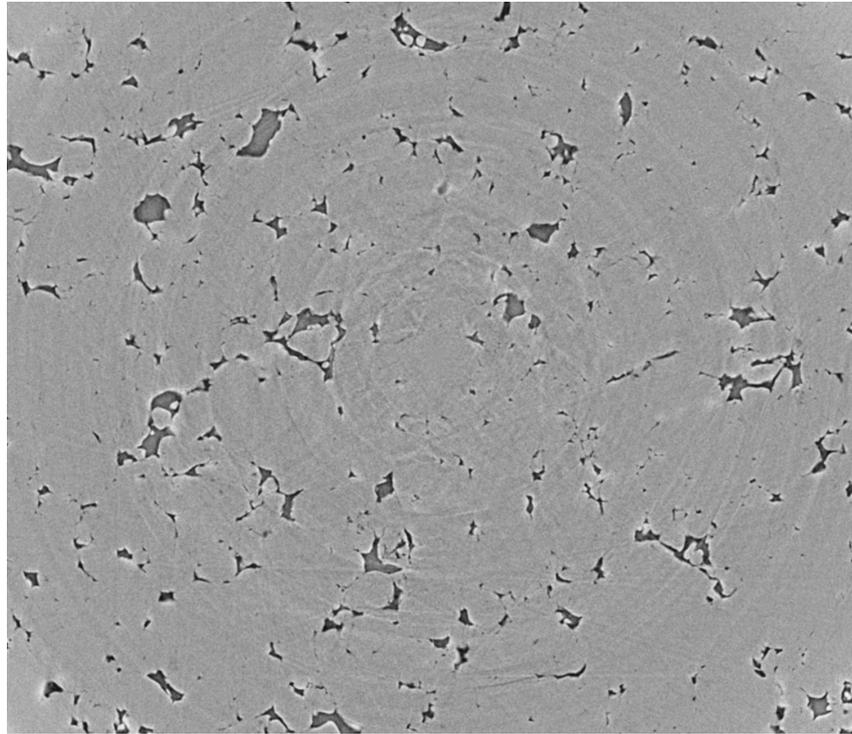
Microstructure	Tortuosité
T 3 300 0	1.65
E 3 350 0	1.30
P1 E 3 300 0	1.77
P2 E 3 300 0	1.66
T 3 400 20	2.03
E 25 350 20	N.C
P1 E 25 300 0	1.67
P2 E 25 300 0	2.38

Tableau 3.9 – Tortuosité des pores percolants. N.C signifie non calculable.

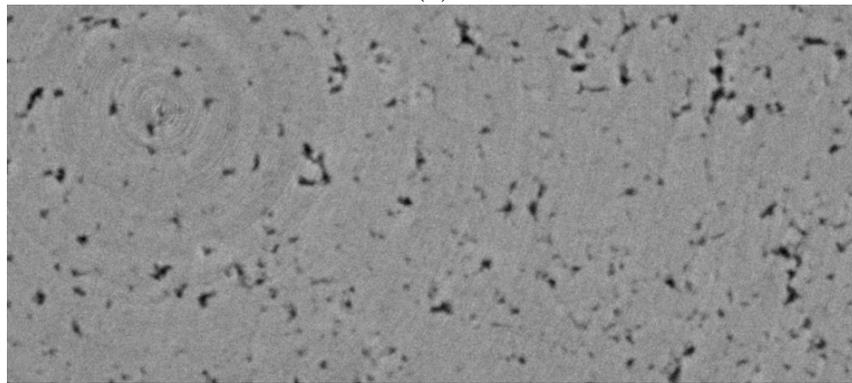
La tortuosité est inversement proportionnelle à la porosité des microstructures étudiées. En effet, le taux de porosité étant corrélé au taux de percolation, les pores présentant des valeurs élevées sont plus à même d'être traversés "en ligne droite". A l'inverse, quand le taux de percolation est faible, le nombre de chemins possibles pour traverser le pore est beaucoup plus faible.

3.6.4 Echelle critique pour déterminer la percolation

Une autre acquisition de E 2.5 300 0 a pu être effectuée, à une résolution de $1.3 \mu m$ par voxel. La taille de l'image exploitée est de $1216 \times 543 \times 508 \mu m^3$. La figure 3.58 montre une coupe MTX pour E 2.5 300 0 aux résolutions de 0.33 et 1.3μ par voxel. Les dimensions de l'image de E 2.5 300 0 à $0.33 \mu m$ par voxel sont de $497 \times 430 \times 165 \mu m^3$, soit un volume environ 10 fois plus petit que son équivalent à $1.3 \mu m$ par voxel. Par soucis d'allègement, on appellera 1p3m la microstructure de E 2.5 300 0 à de $1.3 \mu m$ par voxel, et 0p33 celle à $1.3 \mu m$ par voxel. On remarque que le gain réalisé sur le volume se fait au détriment de la qualité de l'image. Il semble beaucoup plus compliqué de segmenter les pores de 1p3m par rapport à 0p33. En outre, la différence de résolution sur le niveau de détail des pores est flagrante : sur 1p3m, ils semblent tous sphéroïdaux, alors qu'une angulosité plus nette apparaît sur ceux de 0p33. Le taux de porosité de 0p33 est de 4.8%, et celui de 1p3m de 5.7%, ils peuvent être considérés du même ordre de grandeur, si l'on se réfère à la barre d'erreur sur la porosité 2D pour E 2.5 300 0.



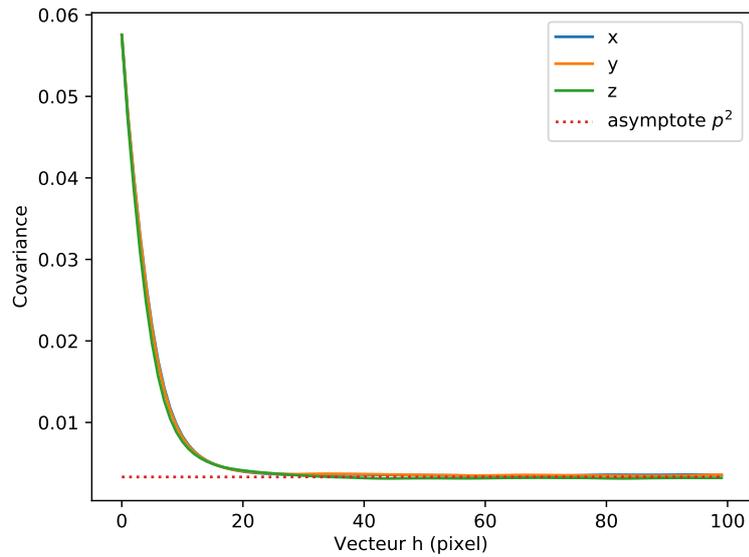
(a)



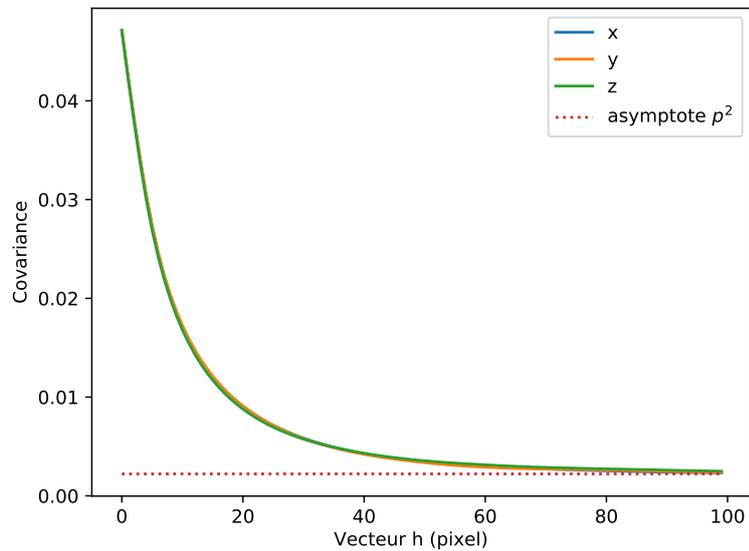
(b)

FIGURE 3.58 – Vue en coupe d’une acquisition MTX de (a) 0p33 (b) 1p3m.

Les deux images présentent les mêmes propriétés lors du calcul de la covariance : isotropie de la porosité et stationnarité, comme montré sur la figure 3.59. La résolution ne semble pas avoir d’impact sur le calcul de la covariance.



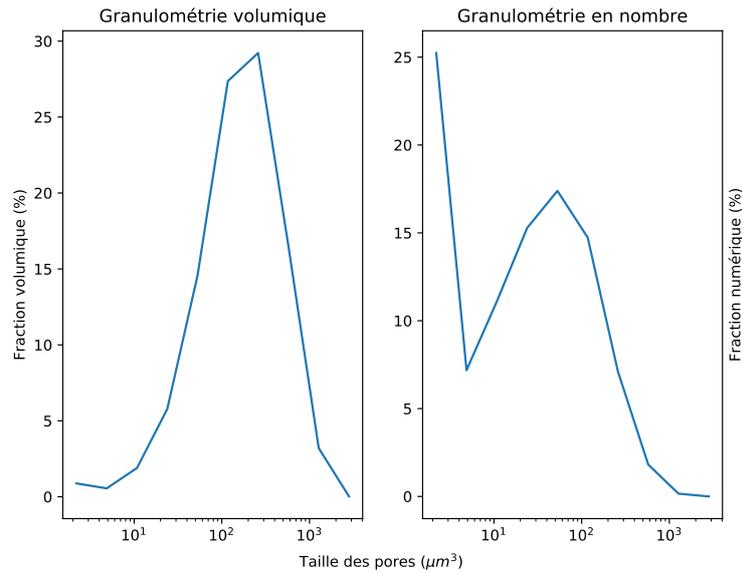
(a)



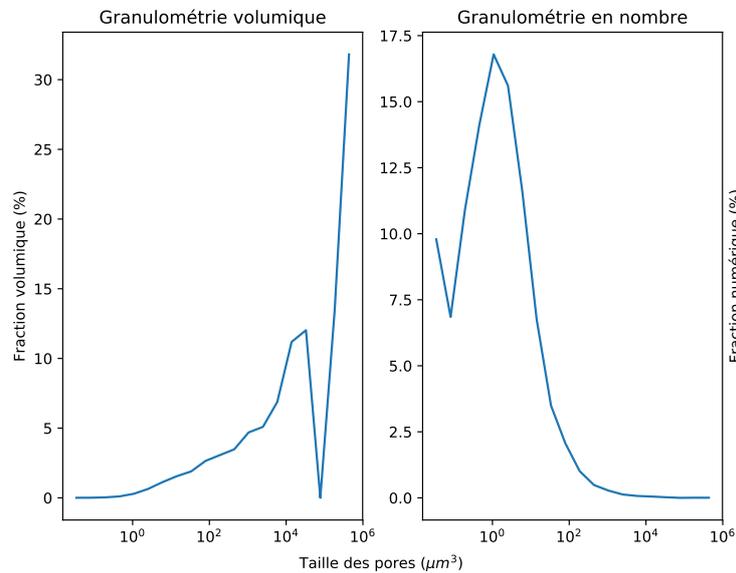
(b)

FIGURE 3.59 – Covariogrammes de (a) 1p3m (b) 0p33.

Cependant, l'analyse granulométrique met en évidence une information de taille : là où 0p33 présente une porosité occupant une portion significative de la fraction volumique des pores, 1p3m présente une granulométrie classique, homologue à son analyse en 2D. Elles sont présentées sur la figure 3.60.



(a)



(b)

FIGURE 3.60 – Granulométries de (a) 1p3m (b) 0p33.

En allant plus avant, et en essayant de déterminer la présence de percolation dans 1p3m, on se rend compte que cette dernière n'en présente pas, sur un volume pourtant 10 plus grand. Cette analyse montre que le choix de la résolution en tomographie a une importance capitale lorsqu'il s'agit de mettre en évidence la percolation dans les dépôts cold spray : pour une microstructure présentant les mêmes propriétés par ailleurs (taux de porosité, isotropie, stationnarité), le passage de 0.33 à 1.3 μm cache l'information de percolation, supposée jouer un rôle critique dans l'étanchéité des dépôts.

3.7 Conclusions du chapitre

Ce chapitre s'est concentré sur l'élaboration contrôlée de microstructures et sur l'étude multi-échelle de la porosité dans les dépôts cold spray.

En ajustant de manière fine quatre paramètres clés, respectivement la morphologie de la poudre, la température du gaz, sa pression, ainsi que la composition de la poudre (composite ou non), il a été possible d'élaborer des microstructures à taux de porosité contrôlé. Ces quatre paramètres, dits de premier ordre, n'ont pas le même effet : la morphologie et la composition de la poudre ont un rôle déterminant sur la porosité en 2D. Le chapitre 5 tentera de proposer, via une étude de simulation par éléments finis, l'explication des mécanismes de formation de la porosité.

Une méthode originale de segmentation par seuillage adaptatif a été développée pour l'analyse de la porosité en 2D. Des microstructures avec un même taux de porosité peuvent être différenciées par une analyse morphologique plus fine, fondée sur l'étude de la granulométrie de leurs pores, leur sphéricité, et leur covariogramme calculé pour plusieurs directions.

A l'échelle nanoscopique, la morphologie de la poudre a une influence mineure sur la nanostructure. Les clichés MET en champ clair et STEM HAADF, complétés par des acquisitions d'images inclinées, mettent en évidence la présence de nano-canaux de plusieurs dizaines de nanomètres de longueur aux interfaces particules/particules, indépendamment de la morphologie de la poudre. Ces canaux jouent un rôle pour connecter des macro-porosités entre elles, et ainsi former un réseau de porosité percolante.

Ces caractérisations 2D, à deux échelles, ont été enrichies par une étude à une échelle intermédiaire, en 3D : la microtomographie par rayons X permet de rendre compte d'une information essentielle, la percolation, qui n'est pas accessible via la caractérisation classique en coupe. Des pores percolants ont été mis en évidence, avec des morphologies variées. Il a été montré que des acquisitions à $0.33\mu m$ sont nécessaires pour mettre en évidence cette percolation, et qu'il est vraisemblable que la porosité détectable entre 0.33 et $1.3\mu m$ joue un rôle critique dans l'étanchéité des dépôts.

Le chapitre qui suit a pour but d'articuler la discussion sur la porosité, développée dans le présent chapitre, autour de la propriété d'étanchéité des dépôts cold spray dans des conditions d'ultra-vide. L'étude de la percolation aura un rôle important à jouer sur les mécanismes liés à cette propriété.

Chapitre 4

Étanchéité et porosité

4.1	Introduction	119
4.2	Notions introductives sur le Volume Elementaire Reprantatif (VER)	119
4.3	Le taux de fuite : indicateur de l'étanchéité des dépôts cold spray	120
4.3.1	Corrélation avec la porosité 2D	121
4.3.2	Corrélation avec la porosité 3D	122
4.3.3	Volume élémentaire représentatif (VER) pour la porosité	124
4.4	À l'origine des fuites : simulation numérique d'écoulement dans la porosité 3D	126
4.4.1	Hypothèses de calcul et présentation du modèle numérique	126
	Régime d'écoulement	126
	Modèle numérique	128
4.4.2	Estimation de la perméabilité des dépôts cold spray par simulation numérique	130
	Choix du critère de convergence	131
	Ajustement de la portée intégrale pour la perméabilité	134
	Comparaison avec les données expérimentales	135
4.4.3	Calculs complémentaires	137
4.5	Conclusions et perspectives du chapitre	141

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, de la porosité percolante en volume a été mise en évidence, via l'étude d'images acquises en tomographie. On peut supposer que la porosité influe sur l'étanchéité dans les dépôts cold spray. Le présent chapitre propose d'investiguer la nature de ce lien. Dans un premier temps, les valeurs de taux de fuite des dépôts cold spray, mesurées via la méthode présentée au chapitre 2, seront mises en regard de la porosité caractérisée dans le chapitre 3. Dans un second temps, des simulations d'écoulement effectués sur les images 3D tenteront d'expliquer le rôle qu'a la porosité sur l'étanchéité des dépôts cold spray, à des échelles microniques.

4.2 Notions introductives sur le Volume Elementaire Représentatif (VER)

Afin de pouvoir appréhender ce chapitre dans son entièreté, il est nécessaire de poser les notions mathématiques qui y seront utilisées.

On rappelle la fonction covariance, introduite au chapitre 3, ainsi que ses propriétés principales.

Dans un ensemble E , dont A est une phase, la covariance C suivant un vecteur h , $\forall x \in E$, est définie comme la probabilité :

$$C(x, x+h) = P\{x \in A, x+h \in A\} \quad (4.1)$$

On appelle covariogramme l'ensemble des valeurs de covariance suivant une direction h .

La valeur de C en 0 correspond à la fraction volumique de la phase en question. Si cette dernière est stationnaire, alors C atteint un pallier correspondant à $C(0)^2$. On appelle la norme de h nécessaire pour atteindre ce pallier la longueur de corrélation.

La covariance est utile pour caractériser l'isotropie d'une phase, en déterminer l'échelle caractéristique, ou encore en calculer la surface spécifique γ . La surface spécifique d'un objet représente le ratio entre sa surface réelle (en opposition à la surface apparente) et son volume. Elle est régulièrement utilisée comme grandeur caractéristique dans les milieux poreux.

Elle peut s'exprimer de la manière suivante, dans le cas d'une variable aléatoire isotrope [Mat71] :

$$\gamma = -4 \frac{\partial C(\mathbf{h})}{\partial \mathbf{h}}_{\mathbf{h}=0} \quad (4.2)$$

L'homogénéisation est un champ des mathématiques et de la physique qui s'intéresse à la simplification (ou homogénéisation) d'équations aux dérivées partielles intervenant dans des systèmes multi-échelles hétérogènes. La notion de volume élémentaire représentatif (VER) est une notion largement utilisée en homogénéisation, notamment pour caractériser les propriétés des milieux aléatoires.

Le VER d'un milieu, associé à une propriété scalaire \mathcal{P} (porosité, perméabilité, conductivité thermique etc ...), est le plus petit volume pour lequel il est possible de réaliser une mesure de \mathcal{P} qui soit représentative du milieu, moyennant une erreur relative $\epsilon_{\mathcal{P}}$.

Pour définir le VER, il faut supposer que \mathcal{P} est une variable aléatoire stationnaire et ergodique. [Lan91] définit l'ergodicité d'une variable aléatoire sur un domaine de taille V comme étant :

$$\lim_{V \rightarrow \infty} E[\mathcal{P}(V) - \mu]^2 = 0 \quad (4.3)$$

avec E la fonction espérance et μ la moyenne de \mathcal{P} .

[Mat71] introduisit la notion de portée intégrale $A_{\mathcal{P}}^n$ en dimension n :

$$A_{\mathcal{P}}^n = \int_{\mathbb{R}^n} \frac{C_{\mathcal{P}}(\mathbf{h}) - C_{\mathcal{P}}(0)^2}{C_{\mathcal{P}}(0) - C_{\mathcal{P}}(0)^2} \partial \mathbf{h} \quad (4.4)$$

avec C la fonction covariance. [Lan91] la définit de manière encore différente :

$$\lim_{V \rightarrow \infty} |V| \frac{Var(\mathcal{P}(V))}{\sigma^2} \quad (4.5)$$

avec σ l'écart type.

Pour des sous-volumes indépendants de V , de taille V' , il est possible d'approximer la portée intégrale :

$$\frac{D_{\mathcal{P}}^2(V')}{D_{\mathcal{P}}^2} \sim A_{\mathcal{P}}^3 \left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V} \right) \quad (4.6)$$

avec $D_{\mathcal{P}}^2(V')$ la variance des sous volumes V' et $D_{\mathcal{P}}^2$ la variance ponctuelle de \mathcal{P} , qui correspond à $\langle \mathcal{P}^2 \rangle - \langle \mathcal{P} \rangle^2$, $\langle \cdot \rangle$ correspondant à la moyenne spatiale.

L'erreur relative associée à \mathcal{P} sur k réalisation de V' peut s'exprimer :

$$\epsilon_{\mathcal{P}} = \frac{2D_{\mathcal{P}}(V')}{\sqrt{k}\langle \mathcal{P} \rangle} \quad (4.7)$$

En pratique, lorsque $V' \ll V$, on prend $k = 1$. On peut alors définir le VER $V_{\mathcal{P}}$ associé à \mathcal{P} , ainsi que l'erreur associée comme suit :

$$\begin{aligned} V_{\mathcal{P}} &= \frac{4D_{\mathcal{P}}^2 A_{\mathcal{P}}^3}{\epsilon_{\mathcal{P}}^2 \langle \mathcal{P} \rangle^2} \\ \epsilon_{\mathcal{P}} &= \frac{2D_{\mathcal{P}}}{\langle \mathcal{P} \rangle} \sqrt{\frac{A_{\mathcal{P}}^3}{V_0}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Une erreur courante utilisée en homogénéisation des milieux poreux est 5 %.

Lorsqu'une variable \mathcal{P} présente une très grande longueur de corrélation (cela donne une impression visuelle de non homogénéité), l'équation 4.2 n'est plus valable : sa variance tend vers 0 moins vite qu'en $\frac{1}{V}$. Il convient alors d'ajuster le modèle, en introduisant un paramètre α tel que [Lan91] le propose, pour éviter une portée intégrale infinie :

$$\frac{D_{\mathcal{P}}^2(V)}{D_{\mathcal{P}}^2} \sim \left(\frac{A_{\mathcal{P}}^3}{V} \right)^{\alpha} \quad (4.9)$$

4.3 Le taux de fuite : indicateur de l'étanchéité des dépôts cold spray

On appelle étanchéité la capacité d'un système à faire barrière entre deux milieux face à un fluide (liquide ou gaz). Elle peut être caractérisée expérimentalement via la mesure d'une grandeur appelée taux de fuite. Cette dernière correspond à la quantité de matière perdue par unité de temps par un système [Mar04]. Quand un gaz est utilisé pour caractériser l'étanchéité, il faut prendre en compte sa variation de pression de part et d'autre du système. En effet, la quantité de matière d'un gaz est proportionnelle au produit de sa pression et de son volume. Le taux de fuite associé s'exprimera donc comme le débit volumique du gaz multiplié par la différence de pression appliquée au système. L'unité S.I. est le $Pa.m^3.s^{-1}$, mais on utilise aussi régulièrement le $mbar.l.s^{-1}$. Par exemple, si une enceinte perd $3 m^3.s^{-1}$ de gaz, et que la différence de pression est de $10^5 Pa$ entre l'intérieur et l'extérieur, alors le taux de fuite sera de $3 \cdot 10^5 Pa.m^3.s^{-1}$

Une fuite peut avoir deux causes :

- perméabilité de la matière. Le fluide, via diffusion à l'état solide, provoque une fuite. C'est le cas de certains polymères, ou encore de métaux utilisés pour confiner du dihydrogène ;
- défauts percolants. Comme mis en évidence dans le chapitre précédent, il est possible que la matière présente des chemins traversants, permettant au fluide de se déplacer d'un bout à l'autre du système.

L'étanchéité absolue n'existe pas : n'importe quel système, au bout d'un temps suffisamment long, de par la structure de la matière, laissera passer une quantité non nulle de fluide. On peut cependant définir une étanchéité rigoureuse [Mar04], qui ne conduit à aucune fuite décelable par les appareils de mesure. Les taux de fuite correspondants sont $\leq 10^{-10} mbar.l.s^{-1}$ [Mar04]. Lorsque l'on parle de taux de fuite, l'ordre de grandeur a plus d'importance que la valeur en elle-même. Il est courant de raisonner par plage d'ordre de grandeur : ainsi, des taux de fuites de 10^{-7} et $10^{-6} mbar.l.s^{-1}$ sont considérés comme étant équivalents.

Le fluide utilisé a également son importance : il peut plus ou moins interagir avec le matériau et

son régime d'écoulement diffère selon sa nature, toutes choses étant égales par ailleurs. Le CERN visant un fort niveau d'étanchéité, à savoir $\leq 10^{-10} \text{mbar.l.s}^{-1}$, l'hélium a été choisi comme fluide pour les essais : il n'interagit pas avec l'aluminium des dépôts, et sa taille permet de rendre compte des défauts débouchants à petite échelle.

Dans la suite de ce chapitre, les résultats expérimentaux présentés correspondent aux essais réalisés par aspersion avec poche saturée en hélium à pression atmosphérique. Les valeurs mesurées sont moyennées par le nombre d'échantillons : de 1 à 3. En effet, lors du procédé de préparation des échantillons, certains se sont décollés du substrat, par propagation de fissure à cause de la violence de l'usinage. Cela s'est surtout présenté pour les échantillons à porosité élevée ($\geq 6\%$). On rappelle que les échantillons présentent une surface utile au test de $\pi(\frac{20\text{mm}}{2})^2 \simeq 314\text{mm}^2$, ce qui correspond au diamètre du disque usiné dans le substrat, présenté au chapitre 2.

Dans ce chapitre, on désignera par porosité percolante les pores percolants mis en évidence en tomographie par rayons X à la résolution de 325nm/voxel dans le chapitre 3.

4.3.1 Corrélation avec la porosité 2D

La figure 4.1 montre les valeurs des taux de fuite obtenus pour plusieurs paramètres de projections, en fonction de leur porosité caractérisée en coupe. On dira des échantillons dont le taux de fuite mesuré est de $10^{-10} \text{mbar.l.s}^{-1}$ qu'ils passent le test. S'il est supérieur à cette valeur, on dira qu'ils fuient. La valeur du taux de fuite associé est précisée au besoin.

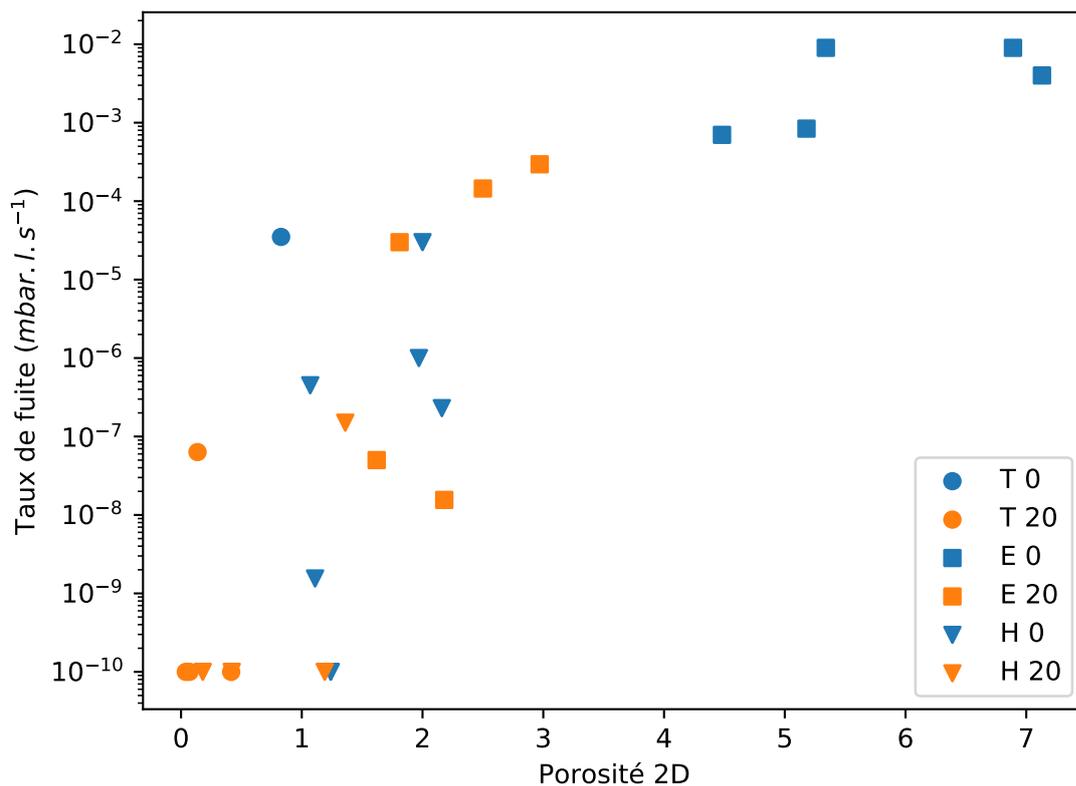


FIGURE 4.1 – Taux de fuite en fonction de la porosité 2D pour plusieurs paramètres de projection.

Sept échantillons ont passé le test : H 2.5 350 20, H 3 300 20, H 3 250 20, H 3 300 0, T 2.5 350 20, T 3 300 20 et T 350 20. Ce sont tous des dépôts élaborés avec de la poudre sphérique ou sphéroïdale et de l'alumine, à l'exception de l'un d'entre eux. Ils ont la particularité de présenter de faibles taux de porosité ($\leq 1.3\%$).

On remarque cependant que d'autres échantillons fuient à des taux de porosité similaires, comme par exemple T 3 400 20 à $6.3 \cdot 10^{-8} \text{mbar.l.s}^{-1}$ avec 0.13% de porosité.

Pour le reste, les échantillons fuient sur une large plage de valeurs : de 10^{-9} à presque

$10^{-2} \text{mbar.l.s}^{-1}$. Les dépôts élaborés avec de la poudre irrégulière et sans alumine présentent les taux les plus élevés.

En posant le coefficient de corrélation linéaire entre deux variables X et Y :

$$r = \frac{\text{Cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (4.10)$$

la valeur $r = 0.784$ a été obtenue entre la porosité 2D et le taux de fuite.

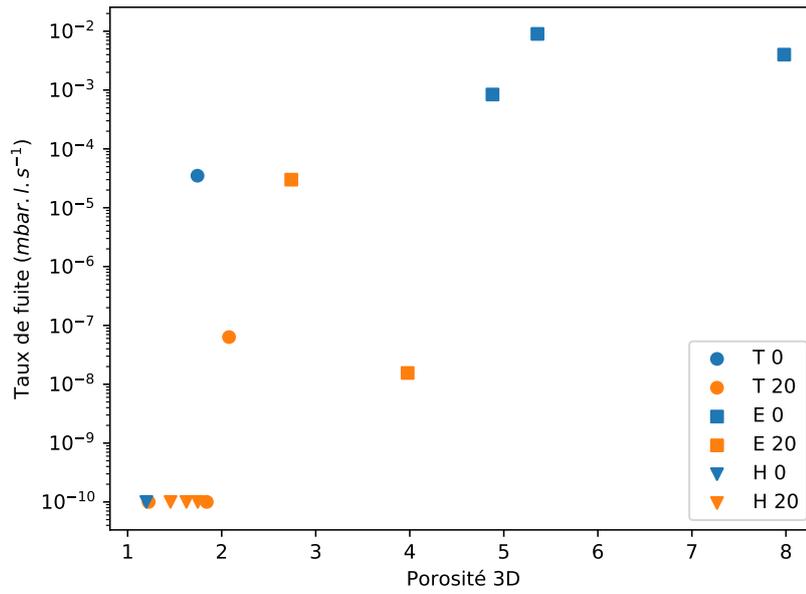
Bien qu'une corrélation puisse être établie, le lien de cause à effet ne peut être mis en évidence avec la seule mesure du taux de porosité, cet indicateur étant limité, pour caractériser la porosité. Les valeurs présentées ci-dessus sont moyennées sur 1 à 3 mesures. Bien qu'une statistique ne puisse pas être établie au vu du faible nombre d'échantillons par condition de projection, la dispersion sur les valeurs mesurées peut donner une idée de la répétabilité du test. Le tableau 4.1 présente ces valeurs en mbar.l.s^{-1} . Pour une même condition de projection, aucun écart supérieur à 1 ordre de grandeur n'est constaté d'une mesure à l'autre. On peut alors supposer l'essai suffisamment fiable pour confirmer les valeurs de taux de fuite des microstructures considérées.

Microstructure	Valeur 1	Valeur 2	Valeur 3
H 2.5 350 20	10^{-10}	10^{-10}	/
H 2.5 350 0	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	/
E 2.5 350 20	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$	/
H 2 300 0	10^{-10}	$3 \cdot 10^{-9}$	/
H 3 350 20	10^{-10}	10^{-10}	/
H 3 300 0	10^{-10}	10^{-10}	/
H 2.5 400 20	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	/
H 3 350 0	10^{-6}	10^{-6}	/
H 2 350 0	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	/
E 3 350 20	$9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	/
E 2.5 400 20	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	/
T 2.5 350 20	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}
T 3 400 20	$2 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}	$7 \cdot 10^{-8}$
T 3 300 0	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	/
T 3 350 20	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}
T 3 300 20	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}

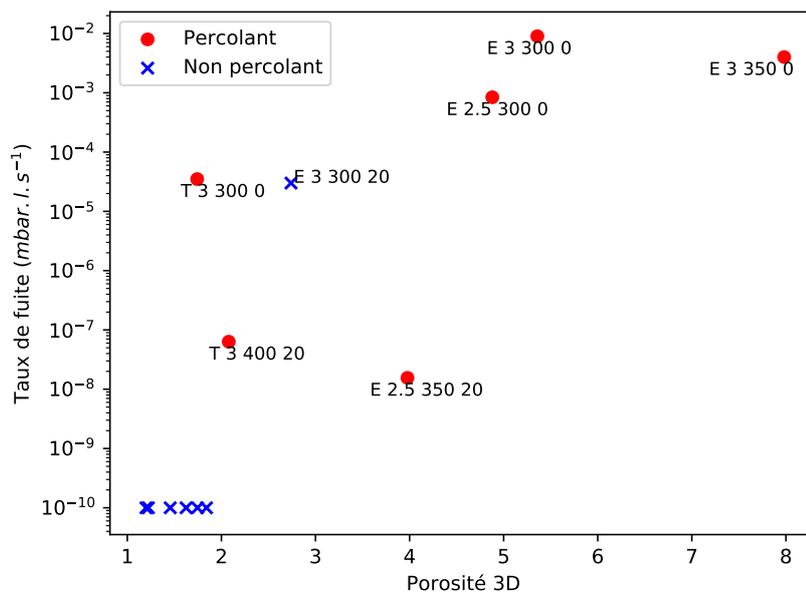
Tableau 4.1 – Dispersion sur les mesures de taux de fuite.

4.3.2 Corrélation avec la porosité 3D

La figure 4.2 (a) montre les valeurs des taux de fuite obtenus pour plusieurs paramètres de projection, en fonction de leur porosité 3D. La figure 4.2 (b) donne l'information complémentaire, indiquant si ladite acquisition présentait un ou plusieurs pores percolants.



(a)



(b)

FIGURE 4.2 – Taux de fuite en fonction de la porosité 3D pour plusieurs paramètres de projection. (a) Conditions de projection, (b) Présence ou non de pore percolant.

Le coefficient de corrélation linéaire entre la porosité 3D et le taux de fuite r égal 0.733. A l'instar de la porosité 2D, la porosité 3D est bien corrélée au taux de fuite. Tous les échantillons qui fuient, à l'exception d'un (E 3 300 20), présentent une porosité percolante sur les acquisitions de tomographie. Le taux de fuite est corrélé au taux de porosité 3D, lui-même corrélé au taux de percolation. On peut alors supposer que, plus une microstructure présente un taux de fuite bas, plus l'on se rapproche du seuil de percolation. On rappelle que le seuil de percolation est la valeur du taux de porosité pour lequel il y a une probabilité non nulle de trouver un pore percolant dans la microstructure. Si cela est avéré, on peut alors supposer que pour le cas E 3 300 20, qui présente un taux de fuite de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar.l.s}^{-1}$, le prélèvement de l'allumette pour la tomographie s'est fait dans une zone sans pore percolant. En effet, si l'on regarde où est placée la porosité percolante (phase blanche) pour T 3 300 0 (figure 4.3), qui

présente un taux de fuite similaire à E 3 300 20, on constate qu'elle n'est pas homogène. Il est probable qu'un prélèvement quelques centaines de microns à côté n'ait également pas révélé de percolation pour cette microstructure.

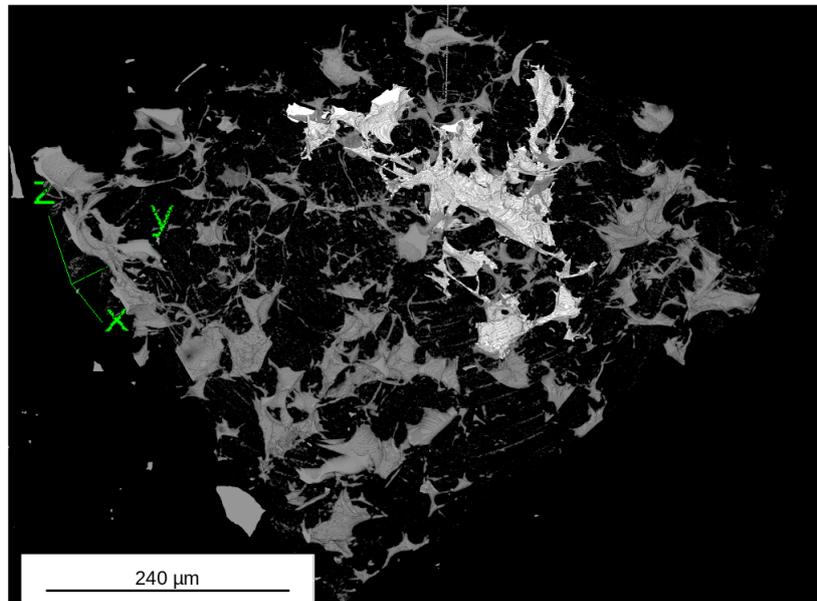


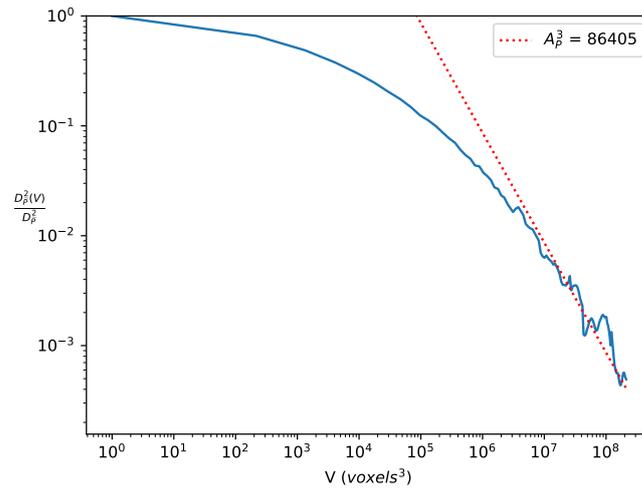
FIGURE 4.3 – Position de la porosité percolante (phase blanche) dans le dépôt T 3 300 0. En gris, porosité non percolante.

Cependant, la mise en évidence de la présence de pores percolants en tomographie dans les échantillons qui fuient donne un indice sur l'échelle d'observation à laquelle la porosité semble critique pour l'étanchéité, à savoir 325 nm/voxel. En effet, l'analyse sur E 2.5 300 0 à la fin du chapitre 3 a montré qu'aucune porosité percolante n'était détectée à 1.3 μm /voxel, sur un volume de 1216x543x508 μm^3 .

La porosité de taille $\leq 1.3 \mu\text{m}$ joue alors un rôle dans l'étanchéité des dépôts cold spray. Dans la suite du manuscrit, on s'intéresse plus précisément aux microstructures 3D ne passant pas le test.

4.3.3 Volume élémentaire représentatif (VER) pour la porosité

Dans la suite du chapitre, on appellera V_0 le volume des images tomographiques étudiées. On suppose que la porosité dans les dépôts cold spray satisfait les hypothèses nécessaires à l'équation 4.2 pour le calcul de la portée intégrale. Il faut cependant garder à l'esprit que l'hypothèse d'isotropie n'est pas vérifiée dans le cas général, comme montré au chapitre 3. Également, il faut s'assurer que la variance normée soit dans un régime linéaire en $\frac{1}{V}$, sans quoi l'équation 4.2 n'est plus valable. La figure 4.4 montre les variances normées pour la porosité en fonction du sous-volume V pour une microstructure. On y constate que, pour des volumes suffisamment grand, il est possible d'ajuster une droite dans le diagramme log-log. On peut alors déterminer une valeur pour la portée intégrale, et donc un VER.



(a)

FIGURE 4.4 – Variance normée en fonction de la taille des sous-volumes V pour E 3 300 0.

Concernant la porosité, ce régime est atteint pour chacune des microstructures étudiées. Le tableau 4.2 montre le VER pour la porosité avec une erreur de 5%, ainsi que l'erreur sur la porosité du volume V_0 acquis en tomographie pour toutes les microstructures. On se sert de l'équation 4.2 pour calculer le VER et l'erreur.

Microstructure	VER (μm^3) pour $\epsilon = 5\%$	V_0 (μm^3)	ϵ (%) pour la porosité sur V_0
E 3 300 20	478^3	343^3	8.22
E 3 300 0	448^3	348^3	7.29
T 3 400 20	645^3	306^3	15.33
T 3 300 0	776^3	327^3	18.21
E 3 350 0	463^3	323^3	8.6
E 2.5 350 20	419^3	308^3	7.92
E 2.5 300 0	419^3	323^3	7.39

Tableau 4.2 – VER pour une erreur de 5%, volume V_0 et erreur pour la porosité sur V_0 pour la porosité.

L'étude du VER pour la porosité permet de statuer sur l'erreur que l'on commet en mesurant le taux de porosité sur V_0 . Ces dernières varient de 7% à 18%. On peut les considérer acceptables, le VER étant donné pour une erreur de 5%. Les volumes prélevés sont alors représentatifs, en terme de taux de porosité 3D, de la microstructure entière du dépôt.

Il ne semble cependant pas y avoir de corrélation entre le VER et la présence de percolation. Par exemple, E 3 300 20 présente une erreur modérée, de l'ordre de 8%, sans qu'aucune porosité percolante soit détectée. A l'inverse, T 3 300 0 présente une erreur de 18%, alors que de la porosité percolante est mise en évidence en 3D. L'erreur sur la porosité ne semble pas non plus être corrélée au taux de percolation : cette dernière est similaire pour E 2.5 300 0 et E 3 300 0, alors que les taux de percolation respectifs sont de 29.9% et 53.7% .

L'étude du VER pour la porosité ne permet alors pas de déterminer si une microstructure présentera de la porosité percolante ou non : elle peut être représentative du dépôt en terme de taux de porosité 3D et ne pas en présenter.

4.4 À l'origine des fuites : simulation numérique d'écoulement dans la porosité 3D

Des dépôts cold spray étanches ont pu être élaborés. Une corrélation entre la porosité et le taux de fuite a été établie, sans toutefois expliquer la nature de ces fuites. On se propose, dans cette partie, d'estimer la contribution de la porosité détectable à l'échelle du micromètre à l'étanchéité des dépôts cold spray. On utilisera pour cela la simulation numérique d'écoulement dans les microstructures 3D, dont les résultats seront comparés avec les données expérimentales.

4.4.1 Hypothèses de calcul et présentation du modèle numérique

Régime d'écoulement

La détermination du régime d'écoulement d'un fluide permet de modéliser son comportement en fonction de la nature des interactions qui prédominent et agissent sur son évolution : on utilise pour cela des nombres adimensionnés, faisant intervenir des grandeurs caractéristiques du milieu, qu'elles soient physiques (température, masse volumique etc...) ou géométriques (taille caractéristique). Le régime d'écoulement peut faire allusion à la nature continue ou discrète du comportement d'un fluide, mais aussi, dans le cas continu, au comportement des lignes de flux de ce dernier (laminaire, transitoire, turbulent). Les écoulements les plus simples à considérer d'un point de vue mathématique sont les écoulements de Stokes : ils sont continus, laminaires, et en régime permanent. [And04]

Pour statuer sur la nature continue ou moléculaire d'un écoulement, on utilise le nombre de Knudsen K_n . En fonction de sa valeur, l'écoulement est soit continu (on ignore la nature discrète et moléculaire du fluide), soit moléculaire (l'interaction entre les particules doit être régie de manière statistique), soit raréfié (continu en certains endroits de l'espace). On définit ce nombre comme suit :

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \quad (4.11)$$

Avec λ le libre parcours moyen des molécules dans le milieu, et d une longueur caractéristique du système. On prendra ici l'inverse de la surface spécifique γ^{-1} , définie à l'équation 4.2.

En fonction de la valeur de K_n , l'écoulement Si $K_n < 0.01$, on peut utiliser les équations de Navier-Stokes pour décrire le fluide de manière continue. Bien que non applicables au delà de $K_n = 0.1$, [Had06] montre qu'elles permettent d'approximer des champs moyens, notamment les vitesses du fluide. Pour $0.01 < K_n < 0.1$, des conditions de glissement du fluide sur les parois ($\mathbf{v}_{paroi} \neq \mathbf{0}$) doivent être prises en compte. On peut cependant négliger cet effet pour l'hélium jusqu'à $K_n \leq 0.3$ [MTJW03] [MCB16].

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut exprimer le libre parcours moyen λ comme suit [JFU07] [MHJ84] :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\pi \sqrt{2} P \delta^2} \quad (4.12)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température du gaz, P la pression, et δ le diamètre des molécules constituant le gaz.

La figure 4.5 montre les valeurs du nombre de Knudsen pour les microstructures présentant de la porosité percolante, avec T=293K, P = 101325 Pa et $\delta = 140$ pm, rayon de Van Der Waals de l'hélium [Bon64].

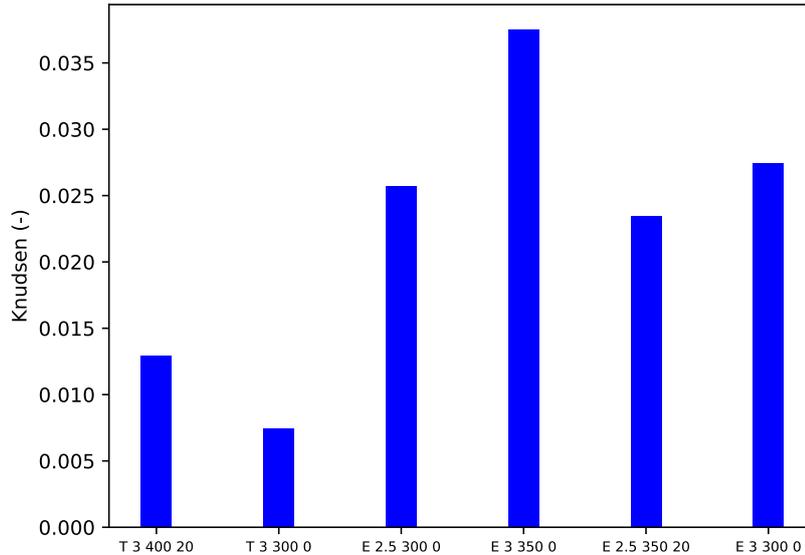


FIGURE 4.5 – Nombre de Knudsen pour différentes microstructures.

Ici, $K_n < 0.1$ et est en moyenne égal à 0.022, et varie de 0.0075 à 0.038, à la limite entre les régimes d'écoulement continu et raréfiés. On peut néanmoins décrire le comportement du fluide en utilisant les équations de Navier-Stokes, si l'on considère des grandeurs moyennes comme le champ de vitesses ou de pression [Had06].

Les équations de Navier-Stokes s'écrivent comme suit :

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right) = \rho \mathbf{f} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \left(\mu_1 + \frac{\mu}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (4.13)$$

Avec \mathbf{u} champ de vitesses, p champ de pression, \mathbf{f} champ de forces extérieures, μ, μ_1 viscosité dynamique et volumique, ρ masse volumique du fluide. On considère ici que μ, μ_1 ne varient pas dans l'espace.

Un écoulement continu est dit incompressible si la variation de masse volumique du fluide est constante au cours du temps. Les gaz sont évidemment compressibles. Cependant, on peut les supposer incompressibles si leur nombre de Mach ≤ 0.3 . On rappelle que le nombre de Mach correspond au ratio entre la vitesse du fluide et la vitesse du son dans le fluide.

La vitesse du son dans l'hélium à température et pression ambiantes étant approximativement 1 000 $m.s^{-1}$, on supposera l'écoulement incompressible dans notre cas. Alors, $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$.

Les équations de Naviers-Stokes peuvent encore se simplifier. On introduit pour cela le nombre de Reynolds Re , qui correspond au ratio entre le terme inertiel $\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}$ et le terme visqueux $\mu \nabla^2 \mathbf{u}$ dans un fluide. Lorsque $Re \ll 1$, alors le terme inertiel devient négligeable devant le terme visqueux. Cette simplification est possible lorsque ce nombre $\ll 1$. On dira dans ce cas que l'écoulement est laminaire. Il s'exprime comme suit :

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (4.14)$$

Avec ρ la masse volumique du fluide, v la vitesse du fluide dans le milieu, L une grandeur caractéristique du milieu, ici l'inverse de la surface spécifique γ^{-1} et μ la viscosité dynamique.

On estimera la vitesse en fonction des épaisseurs e et tortuosités morphologiques τ des échantillons. On suppose que la tortuosité des pores d'un échantillon est égale, en première approximation, à la tortuosité morphologique mesurée sur les images de tomographie. Si l'échantillon présente deux pores percolants, on prend la moyenne des deux tortuosités. Les épaisseurs ont été mesurées au pied à coulisse. Le tableau 4.3 montre les tortuosités et épaisseurs pour chaque échantillon. Dans le cas E 2.5 350 20, une tortuosité égale à la moyenne des tortuosités des autres pores est prise,

cette dernière n'ayant pu être mesurée. Le détecteur donnant une réponse quasi-instantanée, on prendra 1 s comme valeur pour calculer la vitesse.

La vitesse de l'hélium dans un pore est alors $v = \frac{e\tau}{l}$.

Echantillon	Épaisseur (mm)	Tortuosité (-)
E 3 300 0	3.3	1.71
T 3 300 0	3.5	2.03
E 2.5 300 0	2.9	2.02
E 3 350 0	3.5	1.30
T 3 400 20	4.1	1.64
E 2.5 350 20	3.1	1.74

Tableau 4.3 – Épaisseurs et tortuosités des échantillons utilisés pour l'essai de fuite.

La figure 4.6 montre les nombres de Reynolds estimés pour les échantillons présentés dans le tableau 4.3. Toutes les valeurs de Reynolds sont $\ll 1$, variant dans la plage $10^{-4} - 10^{-3}$. On peut alors négliger le terme inertiel devant le terme visqueux : l'écoulement est laminaire.

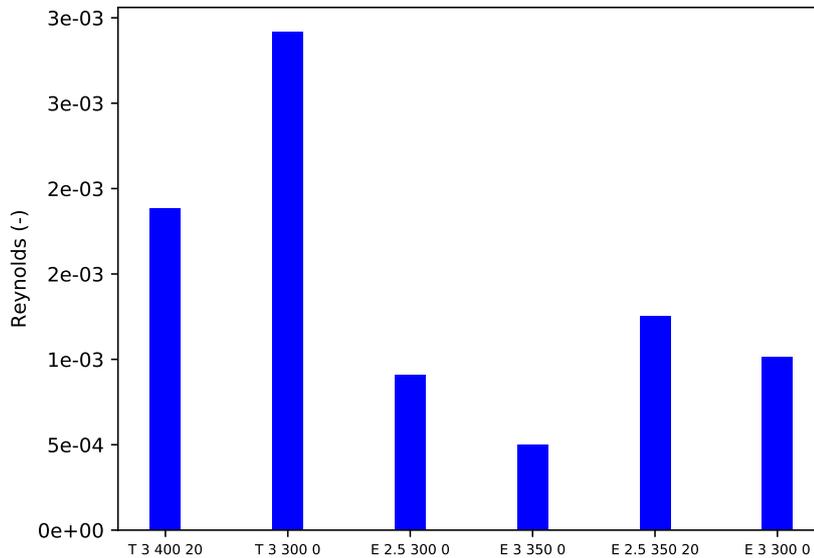


FIGURE 4.6 – Nombre de Reynolds pour différentes microstructures.

Les valeurs de taux de fuite sont retenues après stabilisation de la mesure sur le détecteur. On peut également supposer le régime permanent atteint.

Finalement, le problème se résume à l'équation suivante, qui correspond à un écoulement de Stokes :

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p - \rho \mathbf{f} \quad (4.15)$$

Modèle numérique

Le régime d'écoulement a été déterminé dans la partie précédente. Cette partie visera à détailler la mise en données des simulations d'écoulement dans les microstructures 3D, ainsi qu'à présenter succinctement l'idée sous-tendant l'algorithme utilisé.

Il existe plusieurs méthodes permettant de résoudre l'équation de Stokes : l'une d'entre elles s'appuie sur la transformée rapide de Fourier (FFT). La méthode est appelée FFT-Stokes, développée par [Wie07].

[Wie07] montre que résoudre l'équation de Stokes revient à considérer quatre équations de Poisson indépendantes. En appelant u, v et w les composantes du champ de vitesses suivant x, y et z , \mathcal{S} le

domaine de la phase solide, et \mathcal{P} celui de la phase poreuse et $\Omega_{\mathcal{S},\mathcal{P}}$ la frontière entre les deux domaines, le problème revient à résoudre :

$$\begin{aligned}\nabla^2 p &= \nabla \cdot \mathbf{f}, \text{ sur } \mathcal{P} \\ \mu \nabla^2 u &= \frac{\partial p}{\partial x} - f_x, \text{ sur } \mathcal{P} \\ \mu \nabla^2 v &= \frac{\partial p}{\partial y} - f_y, \text{ sur } \mathcal{P} \\ \mu \nabla^2 w &= \frac{\partial p}{\partial z} - f_z, \text{ sur } \mathcal{P} \\ \mathbf{u} &= \mathbf{0}, \text{ sur } \Omega_{\mathcal{S},\mathcal{P}}\end{aligned}\tag{4.16}$$

La résolution se fait ensuite en discrétisant le milieu, et en résolvant le problème par FFT discrète avec des conditions de pression aux bords périodiques.

La simulation s'arrête lorsque l'une des conditions suivantes est vérifiée, respectant un critère de convergence arbitraire $\eta < 1$:

1. $\max_{\mathbf{x} \in \mathcal{S}} \|\mathbf{u}(\mathbf{x})\| \leq \eta \max_{\mathbf{x} \in \mathcal{P}} \|\mathbf{u}(\mathbf{x})\|$;
2. $\langle \|\mathbf{u}(\mathbf{x})\| \rangle_{\mathbf{x} \in \mathcal{S}} \leq \eta \langle \|\mathbf{u}(\mathbf{x})\| \rangle_{\mathbf{x} \in \mathcal{P}}$.

La méthode FFT-Stokes présente des avantages, comparativement à une méthode de calcul par éléments finis (FEM) :

- les images peuvent être directement utilisées pour les calculs. Il n'y a pas besoin de mailler, étape nécessaire en FEM, gourmande en temps et en ressources [Abd15] ;
- les effets de bord (comportement du fluide aux frontières du domaine) sont généralement plus petits qu'en FEM [KFG⁺03].

Le logiciel morph-hom [Wil] a été utilisé pour simuler l'écoulement d'hélium dans les microstructures 3D. La méthode FFT-Stokes y est implémentée. Dans morph-hom, les grandeurs sont adimensionnées et normalisées. Par exemple, la viscosité du fluide est de 1. Les calculs ont été parallélisés sur 12 coeurs d'un processeur Intel(R) Xeon(R) E5-2650 v4 à 2.20GHz. Sur une image de 1500x1300x500 voxels, un calcul dure environ 1h pour un critère de convergence de 10^{-3} , 4h30 pour 10^{-4} , et de 18h à 2.7 jours pour 10^{-5} .

Les données principales à préciser en entrée de la simulation sont :

- le fichier image de la microstructure 3D ;
- la viscosité (égale à 1) ;
- la valeur du voxel en m (égal à 1) ;
- la valeur et la direction du gradient de pression (en $\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$) appliqué à l'image, pour déterminer la direction de l'écoulement ;
- le critère de convergence η .

Sur les images utilisées pour la simulation, on applique un gradient de pression $\|\nabla p\| = 1$ suivant la direction de percolation (axe Z).

Le modèle de Stokes, qui décrit le comportement local d'un fluide, peut, par prise moyenne volumique des champs, passer à une description globale ; c'est la loi de Darcy [Whi99] [Sla67] :

$$\langle \mathbf{u} \rangle = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p\tag{4.17}$$

Avec κ (m^2) le tenseur de perméabilité, représentant la capacité de résistance à l'écoulement d'un fluide dans un milieu, et $\langle \cdot \rangle$ la valeur moyenne.

On peut donc obtenir la perméabilité suivant l'axe Z du gradient de pression, de la manière suivante :

$$\kappa_Z = \frac{\langle w(x) \rangle \mu}{\|\nabla p\|}\tag{4.18}$$

Avec w le champ de vitesse suivant Z.

Les équations de Stokes et Darcy étant linéaires, on peut calculer les champs dimensionnés après simulation grâce au tableau de conversion 4.4.

La conversion se fait en considérant les valeurs utilisées pour l'essai de fuite :

- le vide est de l'ordre de 10^{-5} Pa à l'intérieur du détecteur. Le gradient de pression g_p que l'échantillon subit est alors le ratio entre la pression atmosphérique et la longueur moyenne d'une porosité percolante, approximée par τe , avec τ la tortuosité morphologique et e l'épaisseur de l'échantillon (valeurs données dans le tableau 4.3), $g_p = \frac{1}{\tau e} atm.m^{-1}$;
- $\mu = 1.9846 \cdot 10^{-5}$ Pa.s, la viscosité de l'hélium à pression et température ambiante ;
- $h = 325 \cdot 10^{-9}$ m la taille du voxel.

Resultat morph-hom	Conversion
Champ de vitesse \mathbf{u}	$\frac{g_p h}{\mu} \mathbf{u}$
Gradient de pression $\ \nabla p\ $	$g_p \ \nabla p\ $
Perméabilité κ	$h^2 \kappa$

Tableau 4.4 – Tableau de conversion pour le code de calcul morph-hom.

Le passage de l'équation de Stokes à la loi de Darcy permet alors de comparer la perméabilité calculée sur les images acquises en tomographie, d'une part, et la perméabilité mesurée par essai de fuite, d'autre part.

En effet, si la loi de Darcy s'applique dans les conditions de mesure du taux de fuite, alors la perméabilité des dépôts peut être estimée en reprenant l'équation 4.17 :

$$\begin{aligned} \kappa_{ech,Z} &= \frac{w_{ech} \mu}{g_p} \\ w_{ech} &= \frac{\Theta}{S_{ech} \Delta P} \end{aligned} \quad (4.19)$$

avec $\kappa_{ech,Z}$ la perméabilité de l'échantillon suivant la direction de percolation, Θ le taux de fuite mesuré, S_{ech} la surface filtrante de l'échantillon, perpendiculaire à l'écoulement, égale à $\simeq 314 mm^2$ (disque de diamètre 20mm), et ΔP la différence de pression entre la poche en hélium et le détecteur, égale à $1 atm$.

4.4.2 Estimation de la perméabilité des dépôts cold spray par simulation numérique

Après avoir présenté l'algorithme utilisé, ainsi que la mise en données pour les simulations, cette partie visera à déterminer le critère de convergence η pour le calcul de la perméabilité sur les microstructures. Les résultats des simulations seront ensuite comparées aux mesures expérimentales.

Les calculs du VER pour la porosité montrent qu'il va être compliqué, pour certaines microstructures, de mener une analyse pertinente pour le VER en perméabilité : en effet, ce dernier est significativement plus grand que celui en porosité [KFG⁺03] [Abd15].

[AWJ15] montre, dans le cas d'un modèle Booléen de sphères inter-pénétrables, que le VER pour une erreur de 5%, pour une fraction volumique des pores 5% au delà du seuil de percolation, est environ 80 fois supérieur à une grandeur caractéristique du milieu, ici le rayon des sphères.

En admettant que l'on soit dans les mêmes conditions, et en prenant l'inverse de la surface spécifique γ^{-1} (équation 4.2) de la porosité percolante comme longueur caractéristique, un calcul grossier d'ordre de grandeur permet d'estimer les VER pour la perméabilité. Le tableau 4.5 montre les résultats du calcul, avec les indices κ pour la perméabilité, et P pour la porosité :

Microstructure	VER_P (μm^3)	VER_κ (μm^3)
E 3 300 0	448 ³	1336 ³
T 3 400 20	645 ³	2844 ³
T 3 300 0	776 ³	4952 ³
E 3 350 0	463 ³	977 ³
E 2.5 350 20	419 ³	1563 ³
E 2.5 300 0	419 ³	1428 ³

Tableau 4.5 – Estimation de l'ordre de grandeur des VER pour la perméabilité avec une erreur de 5%.

On peut donc s'attendre à des erreurs conséquentes sur l'estimation de la perméabilité sur les images acquises en tomographie. Les résultats de simulation seront alors à interpréter de manière précautionneuse.

Choix du critère de convergence

Les simulations d'écoulement de Stokes ont été effectuées sur un domaine contenant uniquement la porosité percolante. Cela consiste à réduire le domaine de calcul à la boîte englobante des pores percolants, dans le but de gagner en temps calcul.

La figure 4.7 illustre ce principe sur une section 2D de l'image tomographique, aussi appelée *slice*. Le calcul a été effectué dans le volume délimité par le domaine rouge, dans la phase blanche uniquement. On appellera ce domaine M_s . En opposition, on appellera M_t le domaine délimité par les bords de l'image, contenant tous les pores. On utilisera la convention $M_i \eta = X$ avec $i \in \{s, t\}$ pour désigner le résultat du calcul d'une microstructure sur le domaine M_s ou M_t en ayant utilisé X pour critère de convergence.

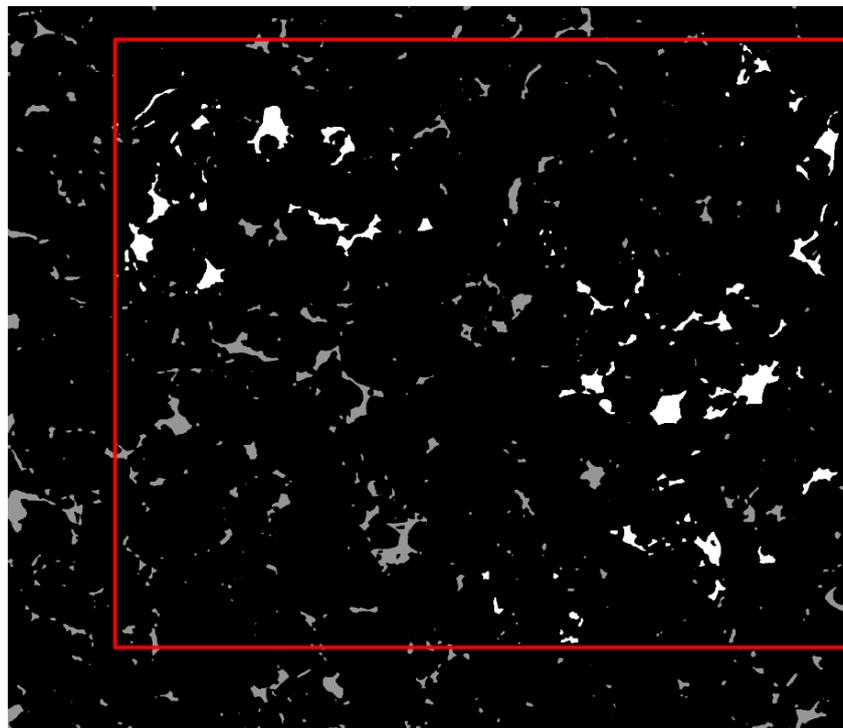


FIGURE 4.7 – Exemple de réduction du volume de calcul, E 2.5 300 0, slice 329. Le calcul se limite à M_s , la phase blanche (porosité percolante) dans le domaine délimité par la frontière rouge. En gris, porosité non percolante. M_t correspond à l'image entière, avec la phase grise et blanche.

Le choix du critère de convergence détermine grandement la précision du calcul du champ de vitesse, et donc de la perméabilité. Trois critères de convergence ont été utilisés : 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} . Le tableau 4.6 résume le temps de calcul pour ces critères. On dénomme microstructure par

Mstr et porosité par P. W fait référence à la vitesse adimensionnée suivant l'axe Z.

Pour choisir le critère de convergence avec lequel la perméabilité est calculée, on se base sur deux critères : la vitesse du fluide dans la phase solide $\langle \mathbf{w}_S \rangle$ doit être proche de 0, et le ratio entre les vitesses du fluide dans la phase poreuse et solide $\frac{\langle \mathbf{w}_P \rangle}{\langle \mathbf{w}_S \rangle}$ doit être le plus grand possible. Si deux critères de convergence ne peuvent se départager sur ces deux grandeurs, alors celui donnant un temps calcul le plus faible est privilégié.

Mstr	V_0 (μm^3)	P(%)	η	Temps calcul	$\langle \mathbf{w}_S \rangle$	$\frac{\langle \mathbf{w}_P \rangle}{\langle \mathbf{w}_S \rangle}$
E 2.5 350 20	132 ³	3.81	10 ⁻³	26mn	1.9 10 ⁻²	28.4
			10 ⁻⁴	1h 48mn	2.5 10 ⁻³	41.9
			10 ⁻⁵	7h 38 mn	3.1 10 ⁻⁴	144
E 3 350 0	323 ³	7.8	10 ⁻³	4h 21mn	1.7 10 ⁻²	13
			10 ⁻⁴	16h 56mn	2.4 10 ⁻²	24
			10 ⁻⁵	66h 22 mn	4.1 10 ⁻²	20.8
T 3 300 0	243 ³	1.7	10 ⁻³	47mn	2 10 ⁻²	68.5
			10 ⁻⁴	2h 13mn	2.8 10 ⁻³	115.3
			10 ⁻⁵	11h 41 mn	3.5 10 ⁻⁴	281.9
T 3 400 20	153 ³	2.02	10 ⁻³	1h 19mn	3.1 10 ⁻²	43.7
			10 ⁻⁴	5h 55mn	3.7 10 ⁻³	75.9
			10 ⁻⁵	17h 39 mn	4 10 ⁻⁴	170
E 3 300 0	328 ³	5.17	10 ⁻³	2h 17mn	4.1 10 ⁻²	26.7
			10 ⁻⁴	9h 15mn	5.4 10 ⁻³	52.5
			10 ⁻⁵	41h 7 mn	6.6 10 ⁻⁴	150.4
E 2.5 300 0	316 ³	4.71	10 ⁻³	/	4 10 ⁻²	33.9
			10 ⁻⁴	/	4.8 10 ⁻³	72.5
			10 ⁻⁵	/	7.8 10 ⁻⁴	146.5

Tableau 4.6 – Temps de calcul, vitesse moyenne dans la phase solide et ratio des vitesses moyennes dans la phase solide et poreuse pour les écoulements de Stokes dans M_s .

Le critère de convergence $\eta = 10^{-5}$ semble le plus adapté, bien que présentant des temps de calcul considérablement plus longs : la vitesse w dans la phase solide est réduite d'un facteur 100 entre $\eta = 10^{-3}$ et $\eta = 10^{-5}$. De plus, le rapport $\frac{\langle \mathbf{w}_P \rangle}{\langle \mathbf{w}_S \rangle}$ passe en moyenne de 35.6 pour $\eta = 10^{-3}$ à 152.3 pour $\eta = 10^{-5}$, en passant par 63.6 pour $\eta = 10^{-4}$.

Les figures 4.8 4.9 et montrent le champ de vitesse W sur deux coupes dans le plan XY, pour les trois critères de convergences sur M_s . La colorbar représente la valeur de W adimensionné. On constate que dans le cas $\eta = 10^{-3}$, le calcul n'a pas suffisamment convergé : il y a dans la phase solide un champ de vitesse qui peut encore être localement conséquent.

En comparant le champ de vitesse W avec la microstructure, on remarque la présence de bras morts au sein de la porosité percolante, dans lesquels le fluide ne circule pas.

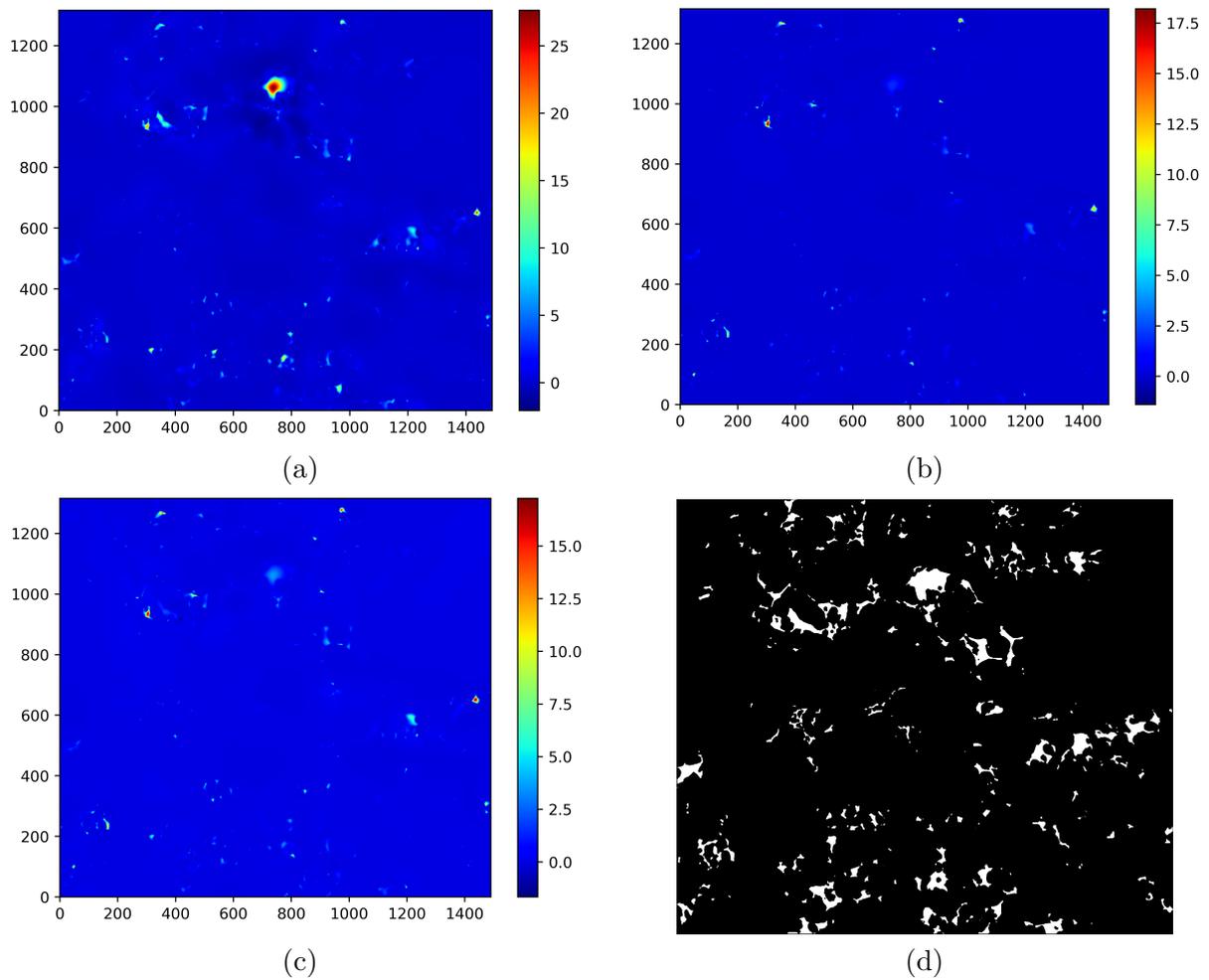


FIGURE 4.8 – Vue en coupe pour E 3 350 0 sur M_s à la slice 110. (a) (b) et (c) montrent les champs de vitesse W , pour $\eta = 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$ respectivement. (d) Illustre la microstructure correspondante.

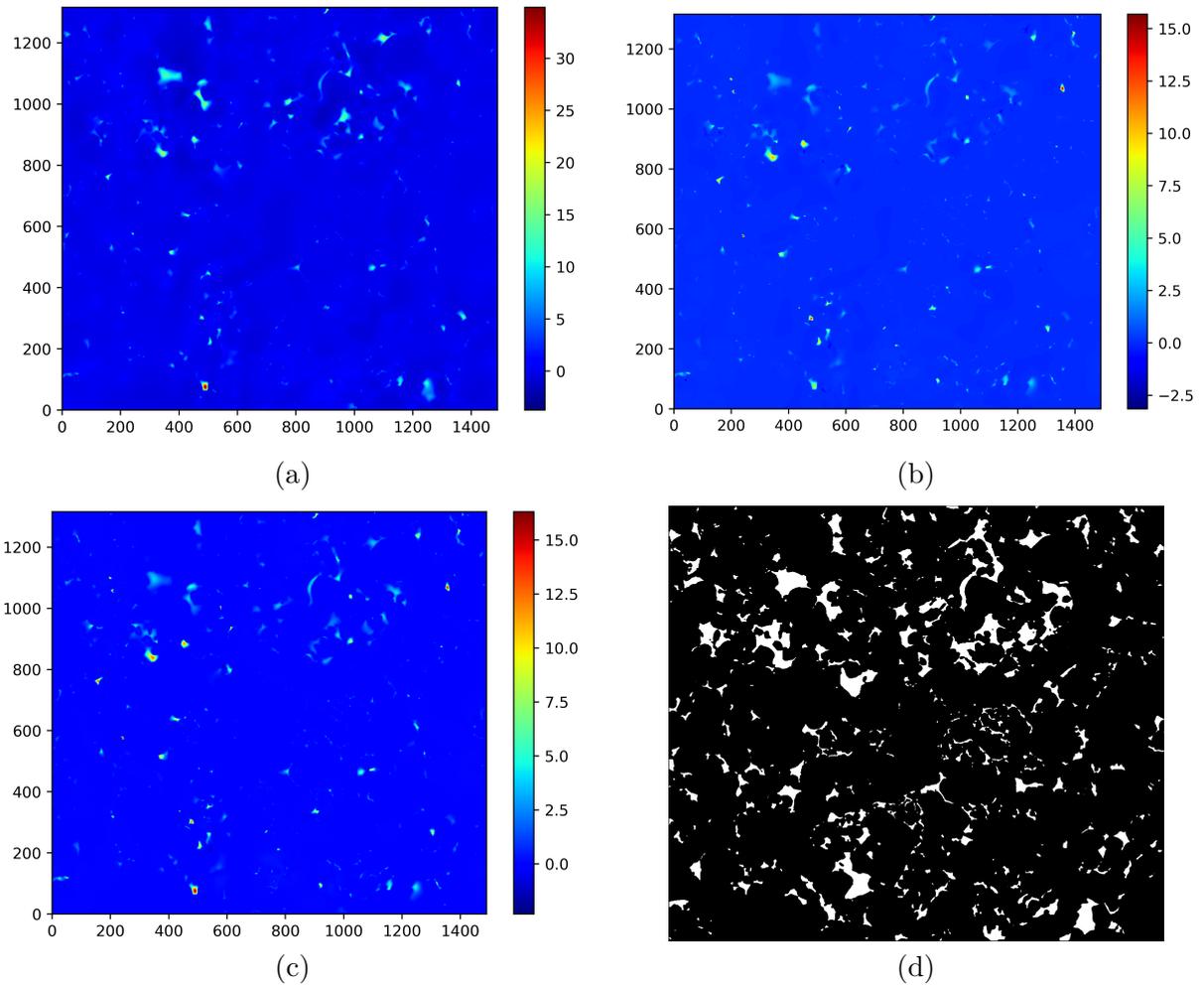


FIGURE 4.9 – Vue en coupe pour E 3 350 0 sur M_s à la slice 387. (a) (b) et (c) montrent les champs de vitesse W pour $\eta = 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$ respectivement. (d) Illustre la microstructure correspondante.

Ajustement de la portée intégrale pour la perméabilité

Dans certains cas, la portée intégrale nécessite un ajustement avec une loi puissance, pour éviter qu'elle ne devienne infinie lorsqu'un milieu présente une grande longueur de corrélation pour une propriété P [Lan91].

C'est le cas pour la perméabilité dans des conditions où une seule structure percolante est présente dans le domaine. En reprenant les images du champ de vitesse w , présenté dans les figures 4.8 et 4.9, on constate cette impression visuelle de "non homogénéité". Un ajustement de la portée intégrale par une loi puissance est alors nécessaire.

La figure 4.10 montre un ajustement pour la microstructure E 3 350 0. Un paramètre $\alpha = 0.63$ rend mieux compte de la décroissance de la variance.

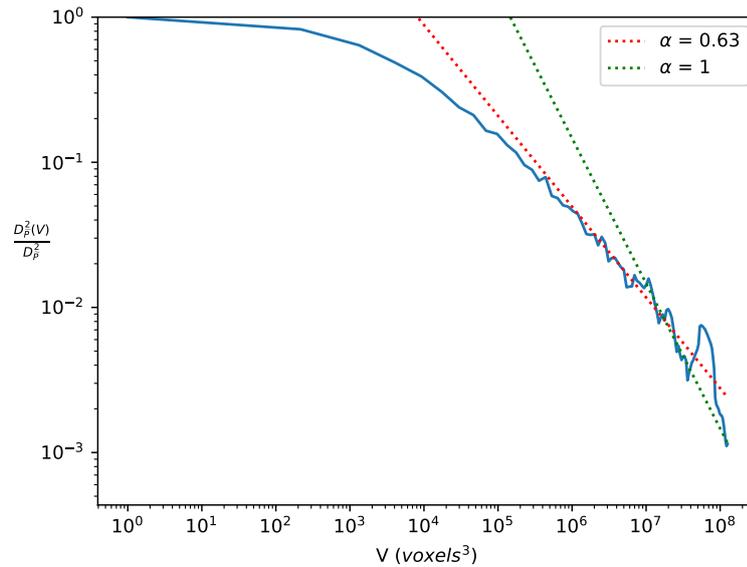


FIGURE 4.10 – Ajustement de la portée intégrale pour E 3 350 0.

Le tableau 4.7 donne les valeurs de perméabilité calculées sur le volume V_0 (volume de M_s), ainsi que l'erreur associée, pour $\eta = 10^{-5}$. On appelle taux de percolation τ_c le rapport entre le taux de porosité percolante et le taux de porosité total (résultats présentés dans le chapitre 3).

Microstructure	α	κ (m^2)	ϵ_{V_0} (%)	VER_κ (μm^3) pour $\epsilon = 5\%$	τ_c (%)
E 3 350 0	0.63	$4.71 \cdot 10^{-15}$	51.94	3916^3	88
T 3 300 0	0.67	$8.46 \cdot 10^{-17}$	162.02	7718^3	29.3
E 2.5 300 0	0.58	$1.47 \cdot 10^{-16}$	113.06	11150^3	30.9
T 3 400 20	0.83	$9.08 \cdot 10^{-17}$	58.88	1111^3	13.1
E 2.5 350 20	0.63	$3.2 \cdot 10^{-17}$	221.97	7551^3	4.81
E 3 300 0	0.57	$2.59 \cdot 10^{-16}$	81.74	8862^3	53.7

Tableau 4.7 – Calcul des perméabilités pour M_s $\eta = 10^{-5}$, estimation de l'erreur de κ sur V_0 , VER pour $\epsilon = 5\%$ et taux de percolation.

Dans la plupart des cas, l'erreur sur κ dépasse les 100% : le volume de calcul est trop faible ou le critère de convergence n'est pas assez sévère. Cela peut aussi être imputable à la restriction du calcul sur M_s au lieu de M_t : la différence de volume entre les deux domaines peut avoir un effet non négligeable sur la perméabilité, *a fortiori* sur les microstructures à faible taux de percolation.

On a cependant une erreur raisonnable sur la perméabilité pour E 3 350 0, E 3 300 0 et T 3 400 20, et une borne supérieure peut être déterminée pour le calcul de la perméabilité.

Comparaison avec les données expérimentales

Les perméabilités calculées ont été comparées avec les perméabilités expérimentales, déduites à partir du taux de fuite (équation 4.19) sur la figure 4.11, avec la valeur du taux de percolation correspondant pour chaque microstructure précisée sur les barres de couleur. Les barres d'erreur sur la figure correspondent à celles calculées dans le tableau 4.7.

D'un point de vue expérimental, on peut qualifier les dépôts de très faiblement perméables : les ordres de grandeurs de perméabilités mesurées correspondent à celles des grès ou des calcaires [Lar02].

Les calculs de perméabilité sur les microstructures T 3 300 0, E 2.5 300 0 et E 2.5 350 20 ne permettent pas de conclure sur le rôle de la porosité percolante à l'échelle micrométrique dans l'étanchéité des dépôts : les barres d'erreurs sont supérieures à 100%, ce qui ne permet pas de convenablement comparer la simulation aux mesures. On peut toutefois remarquer que les valeurs

moyennes de ces perméabilités calculées sont très peu éloignées des valeurs expérimentales : 1 ordre de grandeur les sépare. Il faudrait alors affiner les barres d'erreurs pour conclure sur la contribution de la porosité percolante à la perméabilité des ces microstructures.

En ce qui concerne les autres microstructures, à savoir T 3 400 20 et E 3 300 0, les perméabilités mesurées sont éloignées de plusieurs ordres de grandeur des perméabilités calculées par simulation (3 à 4). Cela peut être dû au fait que l'on est très proche du seuil de percolation, surtout dans le cas T 3 400 20, et que l'allumette prélevée dans le dépôt ne soit à la base pas représentative en terme de porosité percolante. En ce qui concerne E 3 300 0, il est possible que le critère de convergence sur M_s n'ait pas été assez sévère.

Pour E 3 350 0, qui possède un microstructure très similaire à E 3 300 0, et dont on peut raisonnablement penser que l'on se situe bien au delà du seuil de percolation, les perméabilités mesurées et calculées sont d'un ordre de grandeur similaire : la porosité percolante de cette microstructure peut provoquer une fuite du même type que celle mesurée sur le dépôt via l'essai d'étanchéité.

A noter que l'on ne dispose pas de statistique solide sur les mesures de taux de fuite, ce qui laisse indéterminées les barres d'erreurs expérimentales. Les éprouvettes pour essai de fuite étant délicates à produire, beaucoup d'échantillons ont été détruits durant le procédé.

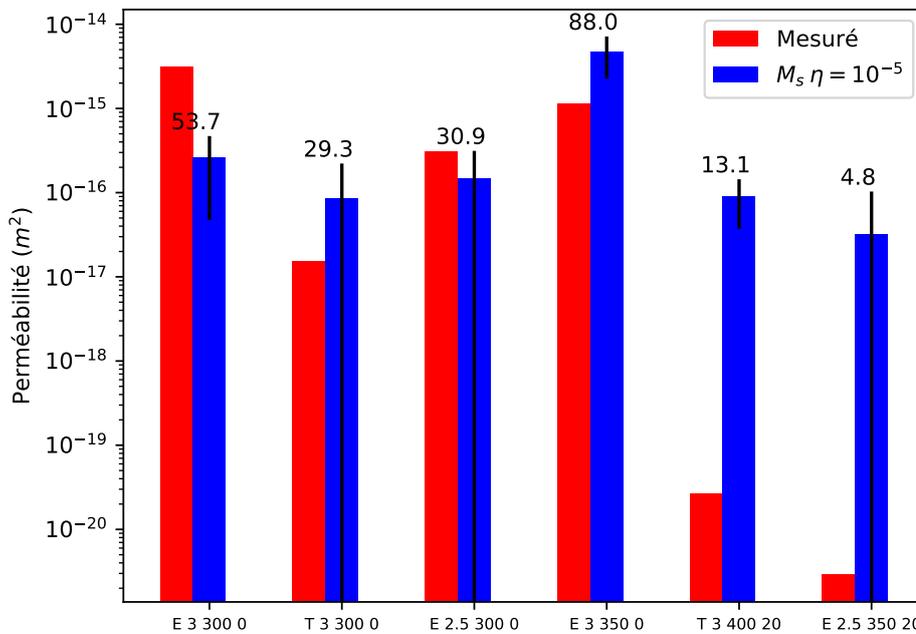


FIGURE 4.11 – Perméabilités mesurées et calculées pour les échantillons qui fuient, avec les taux de percolation sur les images acquises en tomographie précisés sur les barres de couleur. M_s : pores percolants seuls.

[Abd15] montre que la perméabilité augmente grandement à mesure que l'on s'éloigne du seuil de percolation. Également, il remarque qu'entre deux microstructures présentant un taux de percolation supérieur à 99% et des taux de porosité similaires, la perméabilité peut varier jusqu'à 20%. Dans notre cas, les taux de percolation varient grandement, atteignant au maximum 88%. Il a été vu dans le chapitre 3 qu'à iso-conditions de projection, le taux de porosité reste, dans une gamme maîtrisée, et qu'il est positivement corrélé au taux de percolation : ce dernier est alors inhérent à une microstructure. Par exemple, le taux de percolation de T 3 400 20 restera toujours dans le même ordre de grandeur. Il est alors délicat d'estimer l'influence du taux de percolation sur la perméabilité en cold spray.

4.4.3 Calculs complémentaires

Afin d'affiner les barres d'erreurs sur l'estimation de la perméabilité et de lever le voile sur l'influence de la porosité non percolante sur son calcul, des simulations complémentaires ont été effectués sur M_s avec un critère de convergence de 10^{-6} , et également sur M_t , avec un critère de convergence de 10^{-5} .

En effet, il est possible que $\eta = 10^{-5}$ n'ait pas été suffisant pour la convergence des calculs sur M_s . Egalement, le choix de se restreindre à M_s pour gagner en temps calcul a pu se faire au détriment du volume du domaine sur le calcul des les valeurs de perméabilité. Effectivement, la perméabilité dépend de la valeur moyenne du champ de vitesses dans la phase poreuse. L'ajout de pores et l'augmentation de la taille du domaine (passer de M_s à M_t) provoque de facto un changement sur le champ de vitesses, et donc sur la perméabilité.

Les raisonnements menés sur l'ajustement de la portée intégrale (équation 4.9) sont également valables dans ce cas.

Le tableau 4.8 montre, à l'instar du tableau 4.6, les temps calculs, ainsi que les ratios entre la vitesse dans la phase solide et poreuse. Les notations et abréviations sont les mêmes que pour le tableau 4.6.

Mstr	V_0 (μm^3)	η	Temps calcul	$\langle w_S \rangle$	$\frac{\langle w_P \rangle}{\langle w_S \rangle}$
E 2.5 350 20	M_s 132 ³	M_s 10^{-5}	7h 38mn	$3.1 \cdot 10^{-4}$	144
	M_s 132 ³	M_s 10^{-6}	273h 54mn	$3.6 \cdot 10^{-5}$	558
	M_t 309 ³	M_t 10^{-5}	102h 24mn	$7.9 \cdot 10^{-4}$	43.9
E 3 350 0	M_s 323 ³	M_s 10^{-5}	66h 22mn	$4.1 \cdot 10^{-2}$	20.8
	M_s 323 ³	M_s 10^{-6}	137h 7mn	$4.5 \cdot 10^{-4}$	452
	M_t 324 ³	M_t 10^{-5}	82h 39mn	$4.3 \cdot 10^{-3}$	57.9
T 3 300 0	M_s 243 ³	M_s 10^{-5}	11h 41mn	$3.5 \cdot 10^{-4}$	181.9
	M_s 243 ³	M_s 10^{-6}	/	$5.4 \cdot 10^{-5}$	199
	M_t 328 ³	M_t 10^{-5}	/	$1.4 \cdot 10^{-3}$	75.4
T 3 400 20	M_s 153 ³	M_s 10^{-5}	17h 39mn	$4 \cdot 10^{-4}$	170
	M_s 153 ³	M_s 10^{-6}	86h 28mn	$6.2 \cdot 10^{-5}$	537
	M_t 307 ³	M_t 10^{-5}	25h 3mn	$8.3 \cdot 10^{-4}$	45.8
E 3 300 0	M_s 328 ³	M_s 10^{-5}	41h 7mn	$6.6 \cdot 10^{-4}$	150.4
	M_s 328 ³	M_s 10^{-6}	300h 21mn	$3.6 \cdot 10^{-4}$	175
	M_t 329 ³	M_t 10^{-5}	156h 32mn	$1.5 \cdot 10^{-3}$	63.9
E 2.5 300 0	M_s 316 ³	M_s 10^{-5}	/	$7.8 \cdot 10^{-4}$	146.5
	M_s 316 ³	M_s 10^{-6}	/	$2.0 \cdot 10^{-4}$	161
	M_t 324 ³	M_t 10^{-5}	132h 40m	$1.2 \cdot 10^{-3}$	48.9

Tableau 4.8 – Temps calcul, vitesse moyenne dans la phase solide et rapport des vitesses moyennes dans la phase solide et poreuse pour les écoulements de Stokes dans M_s et M_t .

Le fait d'avoir durci le critère de convergence pour M_s , ou bien avoir augmenté le volume de calcul en passant de M_s à M_t a radicalement augmenté le temps calcul : il va d'une journée pour T 3 400 20 M_t $\eta = 10^{-5}$ à presque 2 semaines pour E 3 300 0 M_s $\eta = 10^{-6}$.

Les valeurs de $\langle w_S \rangle$ et de $\frac{\langle w_P \rangle}{\langle w_S \rangle}$ pour M_t $\eta = 10^{-5}$ amènent à des réserves quant à la représentativité du calcul de la perméabilité. Cependant, les ratios étant ≥ 40 , on peut considérer ces calculs comme viables.

La figure 4.12 vient compléter la figure 4.11, en ajoutant les valeurs de perméabilité pour M_t $\eta = 10^{-5}$ et M_s $\eta = 10^{-6}$ à celles pour M_s $\eta = 10^{-5}$. Le tableau 4.7 est également complété avec ces données, consignées dans le tableau 4.9.

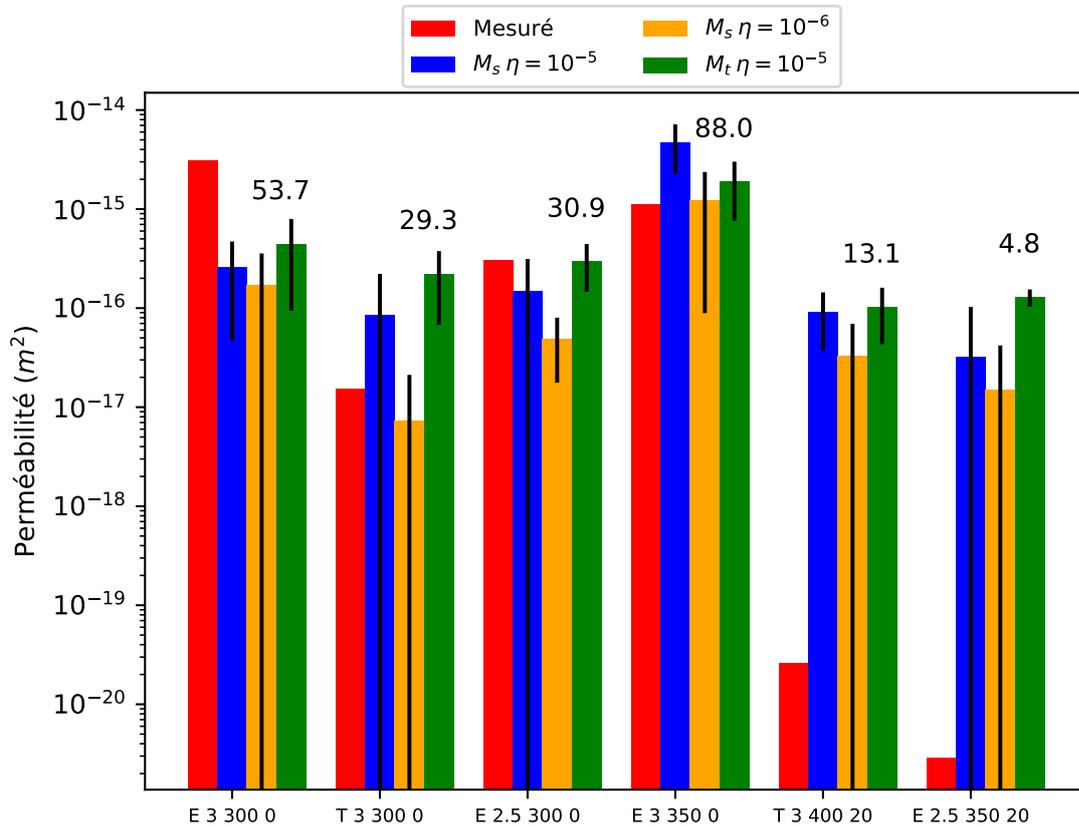


FIGURE 4.12 – Perméabilités mesurées et calculées pour $M_s \eta = 10^{-5}$, $M_s \eta = 10^{-6}$ et $M_t \eta = 10^{-5}$, avec les taux de percolation sur les images acquises en tomographie.

Mstr	η	$\kappa(m^2)$	ϵ_{V_0} (%)	VER_κ (μm^3) pour $\epsilon = 5\%$	τ_c (%)
E 3 350 0	$M_s 10^{-5}$	$4.71 \cdot 10^{-15}$	52	3916^3	88
	$M_s 10^{-6}$	$1.23 \cdot 10^{-15}$	89	7707^3	
	$M_t 10^{-5}$	$1.88 \cdot 10^{-15}$	60	5053^3	
T 3 300 0	$M_s 10^{-5}$	$8.46 \cdot 10^{-17}$	162	7718^3	29.3
	$M_s 10^{-6}$	$7.24 \cdot 10^{-18}$	192	9211^3	
	$M_t 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-16}$	58	4137^3	
E 2.5 300 0	$M_s 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-16}$	113	11150^3	30.9
	$M_s 10^{-6}$	$4.89 \cdot 10^{-17}$	63	2912^3	
	$M_t 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-16}$	20	762^3	
T 3 400 20	$M_s 10^{-5}$	$9.08 \cdot 10^{-17}$	59	1111^3	13.1
	$M_s 10^{-6}$	$3.33 \cdot 10^{-17}$	108	3719^3	
	$M_t 10^{-5}$	$2.22 \cdot 10^{-16}$	70	4424^3	
E 2.5 350 20	$M_s 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-17}$	222	7551^3	4.8
	$M_s 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-17}$	184	5654^3	
	$M_t 10^{-5}$	$4.44 \cdot 10^{-16}$	79	6091^3	
E 3 300 0	$M_s 10^{-5}$	$2.59 \cdot 10^{-16}$	82	8862^3	53.7
	$M_s 10^{-6}$	$1.71 \cdot 10^{-16}$	111	22774^3	
	$M_t 10^{-5}$	$2.95 \cdot 10^{-16}$	51	4054^3	

Tableau 4.9 – Calcul des perméabilités pour $M_s \eta = 10^{-5}$, $M_s \eta = 10^{-6}$, $M_t \eta = 10^{-5}$, estimation de l'erreur sur V_0 , VER pour $\epsilon = 5\%$ et taux de percolation.

Passer de $M_s \eta = 10^{-5}$ à $M_s \eta = 10^{-6}$ a pour effet de diminuer les valeurs de perméabilités calculées (barres bleues et oranges sur la figure 4.12). Dans le cas de E 2.5 300 0, cela permet également de diminuer l'erreur. Cependant, les perméabilités calculées avec $M_s \eta = 10^{-6}$ s'éloignent

également des valeurs expérimentales pour E 3 300 0 et E 2.5 300 0. Elles s'en rapprochent pour T 3 400 20, T 3 300 0, E 2.5 350 20 et E 3 350 0. Pour E 3 350 0, le volume des domaines M_s à M_t sont quasiment identiques, et le taux de percolation est élevé (88%). Pour cette microstructure, $M_s \eta = 10^{-6}$ et $M_t \eta = 10^{-5}$ donnent des valeurs de perméabilité similaires, en plus d'être du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale.

Le taux de percolation joue un rôle prédominant dans l'estimation de la perméabilité par calcul. Un taux de percolation trop faible, ici $< 88\%$, nécessiterait l'étude de plusieurs images pour estimer correctement la perméabilité d'une microstructure cold spray. Cela est appuyé par les calculs sur T 3 400 20 et E 2.5 350 20, où l'écart entre les valeurs calculées et mesurées varie de 3 à 4 ordres de grandeurs. Pour ces deux microstructures, le seuil de percolation est supposément très bas, et il est possible le taux de percolation estimé sur les images de tomographie soit sur-représentatif de celui de la microstructure entière. Les figures 4.13 et 4.14 montrent respectivement où se situe la porosité percolante (phase blanche) dans les microstructures T 3 400 20 et E 2.5 350 20. Elle est dans les deux cas située sur le bord de l'image, est très allongée suivant Z, et peu étendue suivant les axes X et Y. Cette visualisation confirme que le taux de porosité mesuré des images est très proche du seuil de percolation, et qu'il est probable que le taux de percolation soit surestimé, menant aux différences montrées sur les valeurs de perméabilité dans la figure 4.12.

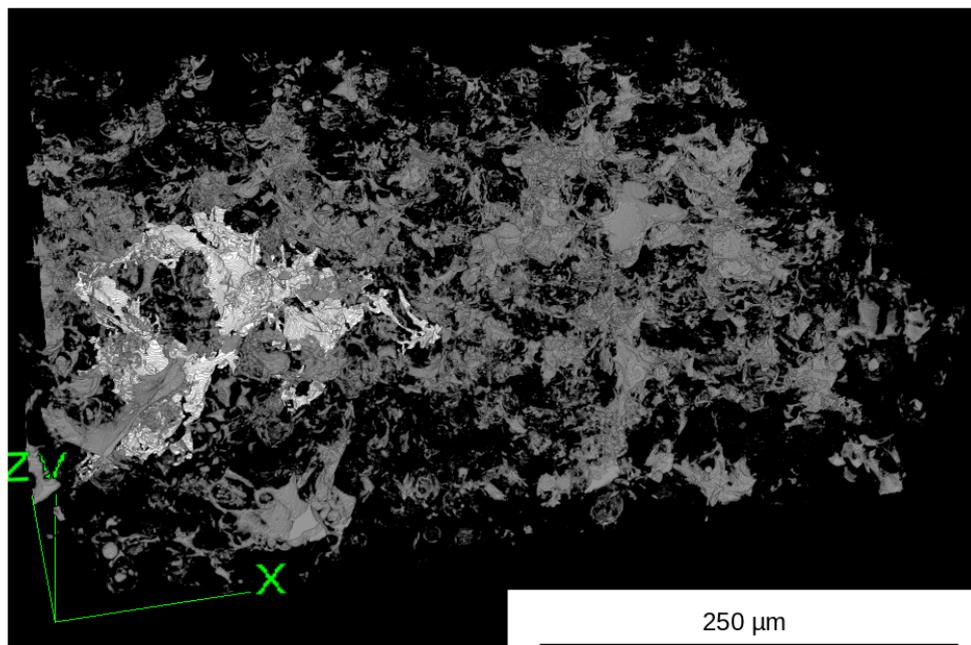


FIGURE 4.13 – Position de la porosité percolante (phase blanche) dans le dépôt T 3 400 20. En gris, porosité non percolante.

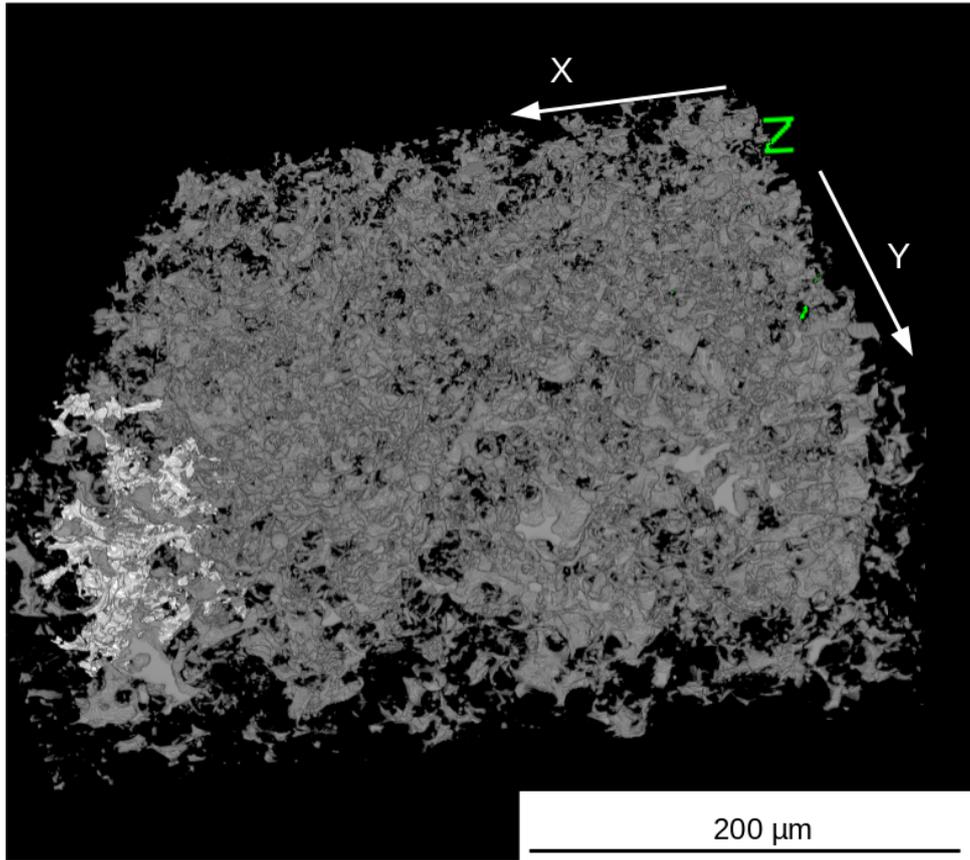


FIGURE 4.14 – Position de la porosité percolante (phase blanche) dans le dépôt E 2.5 350 20. En gris, porosité non percolante.

Malgré tout, les valeurs de perméabilité calculées pour $M_t \eta = 10^{-5}$ sont, T 3 400 20 et E 2.5 350 20 mises à part, peu éloignées des valeurs mesurées : la perméabilité des dépôts cold spray peut être estimée à partir de l'étude de la porosité percolante en 3D, appuyant la nature causale du lien entre porosité et étanchéité.

Il reste d'autres options pour estimer plus finement l'impact de la porosité à l'échelle du micron sur l'étanchéité des dépôts cold spray :

- augmenter le volume d'étude. Cette solution, bien que séduisante, pose un problème de taille (au sens premier du terme) : en tomographie la nature du matériau limite le volume d'acquisition maximal. En ordre de grandeur, si l'on veut récupérer un bon signal (de l'ordre de 50% du faisceau transmis), et en se plaçant à 20 keV, correspondant à l'énergie de faisceau de la ligne Anatomix, et en considérant la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_{Al}(20keV)\rho_{Al}\sqrt{2}\ell} \quad (4.20)$$

avec $\frac{I}{I_0}$ le ratio des signaux incidents et transmis, μ le coefficient d'atténuation massique pour l'aluminium à 20 keV ($\simeq 3.441 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [NIS16]), ρ la masse volumique de l'aluminium, et ℓ le côté de l'allumette. Le coefficient $\sqrt{2}$ rend compte de la diagonale de l'échantillon. Ceci conduit à $\ell = 527 \mu\text{m}$ de côté pour une allumette si l'on veut acquérir une image d'une microstructure aluminium à 325 nm/voxel. On peut, en conditions dégradées, doubler cette valeur, mais cela ne multiplie le volume total que par 8. Il est également possible d'effectuer, sur une allumette de côté ℓ , n acquisitions à des Z différents, et reconstruire une image de taille $\ell \times \ell \times nZ$, mais le problème se pose alors quant au traitement des données, notamment en terme de mémoire vive : une image raw 32 bits de 2048^3 voxels pèse une trentaine de Go. Un stack d'images peut alors vite peser plusieurs centaines de Go. D'autant plus que la porosité peut percoler suivant Z sans suivre une simili ligne droite, auquel cas il faudrait également augmenter ℓ proportionnellement à Z , ce qui est techniquement compliqué si l'on souhaite conserver une bonne résolution spatiale ;

- effectuer plusieurs acquisitions (10 au moins) par microstructure, afin d’avoir une meilleure statistique sur la porosité et la percolation de cette dernière. Ce sont cependant des questions de coûts financiers concernant le temps d’utilisation de faisceau qui sont maintenant mises en jeu.

4.5 Conclusions et perspectives du chapitre

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux des mesures de taux de fuite ont été présentés : le taux de porosité d’un dépôt cold spray est fortement corrélé à son étanchéité. Des échantillons passent le test et rentrent dans les critères du CERN.

Afin d’estimer l’impact de la porosité percolante, dévoilée à l’échelle micrométrique par la tomographie, sur l’étanchéité des dépôts cold spray, une étude numérique a été proposée. Face à un gradient de pression d’hélium, le comportement de ce dernier dans les microstructures considérées peut être modélisé par un écoulement de Stokes. La perméabilité, qui permet de mesurer la capacité d’un milieu à se laisser traverser par un fluide, a été choisie comme grandeur de référence pour comparer les résultats expérimentaux de mesure de taux de fuite et les simulations.

L’étude du VER a montré que les volumes prélevés en tomographie sont pour la plupart insuffisants pour rendre compte de la perméabilité avec une erreur raisonnable.

Malgré ces écueils, cette étude a mis en évidence que lorsqu’un gradient de pression est appliqué à une microstructure contenant de la porosité percolante (détectable à 325 nm/voxel) à haut taux de percolation (88%), la simulation numérique donne une valeur de perméabilité similaire à celle mesurée expérimentalement dans le cadre d’un essai d’aspersion à l’hélium. Dans le cas des microstructures à faible taux de percolation $\leq 15\%$, l’influence qu’a la zone de prélèvement de l’allumette en tomographie sur l’estimation de la perméabilité est conséquent. Pour les autres microstructures (taux de percolation de 30 à 50%), la perméabilité moyenne calculée est éloignée d’un facteur 10 à 100 de la perméabilité mesurée. Cependant, certaines barres d’erreur ne permettent pas clairement de conclure si leur porosité percolante identifiée est la seule cause de leur étanchéité.

Il n’est pas exclu que de la porosité plus petite, mise en évidence à l’échelle nanoscopique dans le chapitre 3, puisse jouer un rôle dans l’étanchéité des échantillons. Il est, en revanche, peu probable qu’elle soit critique sur les échantillons les plus perméables (taux de fuite $\geq 10^{-5} \text{ mbar.l.s}^{-1}$), l’écoulement semblant être régi par des canaux percolants de diamètre supérieur au demi-micron.

De nombreux points restent encore à développer. Dans un premier temps, même si l’essai d’étanchéité était répétable, il a manqué une statistique solide pour placer des barres d’erreurs sur les données expérimentales. La méthode de production des éprouvettes peut être mise en cause : délicate à mettre en oeuvre, elle a conduit à la destruction ou au décollement d’une bonne partie des dépôts.

Le souci de la résolution spatiale pour l’acquisition d’images en 3D est également de taille : il est nécessaire d’avoir des volumes beaucoup plus conséquents que ceux acquis dans cette étude, sans dégrader la résolution. Ce problème pourrait être pondéré par l’acquisition d’un grand nombre d’images pour une microstructure donnée, mais des aspects financiers entrent alors en jeu.

Il est également probable que les hypothèses menant à modéliser l’écoulement d’hélium dans la porosité percolante avec les équations de Stokes soient trop fortes ou trop simplificatrices. Ainsi la modélisation de l’écoulement du fluide pourrait nécessiter de devoir prendre en compte des conditions de glissement aux parois ($\mathbf{u} \neq \mathbf{0}$), de considérer le fluide compressible en certains endroit de la microstructure, ou bien encore de se placer en conditions d’écoulement raréfié.

Le chapitre suivant propose d’identifier, via une étude par éléments finis, les mécanismes mis en jeu dans la formation de porosité en cold spray, et plus particulièrement la porosité percolante.

Chapitre 5

Étude éléments finis des mécanismes de formation de la porosité

5.1	Introduction	145
5.2	Présentation du modèle numérique	145
5.2.1	L'approche Coupled Eulerian Lagrangian	145
5.2.2	Hypothèses du modèle	147
	Modèle matériau pour l'aluminium	148
	Equation d'état de Mie-Grüneisen	148
	Le modèle viscoplastique de Johnson-Cook	149
	Modèle matériau pour l'alumine	150
	Modèle matériau pour le substrat	150
	Maillage et types d'éléments	151
	Eulérien	151
	Lagrangien	151
5.3	Impact d'une particule élémentaire	152
5.3.1	Présentation du modèle	152
5.3.2	Étude de la taille du maillage : exemple avec une particule de rayon de $20\mu m$	153
	Température maximale et moyenne	153
	Température maximale	153
	Température moyenne	154
	PEEQ maximale et moyenne	155
	Taux d'écrasement	157
	Choix de la taille de maille	158
5.4	Impact de plusieurs particules	160
5.4.1	Présentation du modèle	160
5.4.2	Calcul du taux de porosité	161
	La méthode des enveloppes convexes successives	162
	Choix du nombre de particules pour la simulation	164
5.4.3	Mécanisme de formation de la porosité	167
5.4.4	Influence des conditions initiales sur la création locale de porosité	173
	Effet de la taille initiale du confinement	173
	Exemple avec T 412 V 550 Al_2O_3 1	173
	Cas général	177
	Effet de la composition initiale des particules pour un confinement donné	178
	Simulation numérique du procédé cold spray	180
5.5	Conclusions et perspectives du chapitre	182

5.1 Introduction

Il est techniquement compliqué, dans le cadre du cold spray, d'observer *in situ* la formation d'un dépôt : la sortie de la buse voit passer plusieurs millions de particules par seconde, dans un flux de gaz chaud. De fait, la simulation numérique est un outil puissant pour pallier ce problème, avec pour autre avantage de pouvoir retracer, entre autre, la température, la déformation plastique équivalente cumulée et la position des particules à chaque pas de temps du calcul.

Avec l'aide du logiciel commercial de simulation par éléments finis Abaqus/Explicit v6.14, ce chapitre propose d'apporter des éléments de réponse sur la création locale de porosité, à partir de l'étude de l'effet de paramètres mesurables ou calculables : températures et vitesses initiales, ainsi que rayons des particules. Des simulations prennent également en compte l'ajout d'alumine, pour estimer son influence locale sur la création de porosité, notamment via les effets d'enrobage et de martelage qu'elle apporte.

Les objectifs de ce chapitre sont multiples. Dans un premier temps, une étude est faite sur une simulation d'impact mono-particule, afin d'apprécier l'influence du maillage sur différentes grandeurs : température finale de la particule, déformation plastique équivalente après impact, taux d'écrasement et éjection de matière (« jetting »). Dans un second temps, des simulations d'impact multi-particules sont réalisées, avec deux finalités : proposer un mécanisme de formation de la porosité dans les dépôts cold spray d'une part, et évaluer l'influence des paramètres procédés sur le taux de porosité d'autre part.

5.2 Présentation du modèle numérique

5.2.1 L'approche Coupled Eulerian Lagrangian

La littérature concernant la simulation numérique du cold spray est très fournie [LZH⁺14] [LYYG16]. Exception faite des méthodes très locales de dynamique moléculaire, il existe deux grandes familles d'approche : FEM (Finite Element Method), divisée en trois catégories, lagrangienne, eulérienne et ALE (Adaptative Lagrangian Eulerian) d'une part, et SPH (Smooth Particule Hydrodynamics) d'autre part. Bien que les approches ALE et lagrangienne soient largement usitées, [XNB⁺15] suggère que la méthode eulérienne est plus adaptée dans le cadre de la simulation numérique du cold spray, notamment par ses avantages de robustesse (pas de problème de convergence) et de précision sur les méthodes lagrangiennes.

Dans l'analyse par éléments finis lagrangienne classique, les noeuds sont fixés sur le matériau, et les éléments se déforment en même temps qu'elle. Les frontières du matériau et des éléments coïncident.

En opposition à cela, la méthode eulérienne fixe les noeuds dans l'espace, et le matériau se déplace à travers les éléments, qui ne se déforment pas. Ce faisant, les éléments eulériens peuvent être constitués, partiellement ou totalement, de vide, étant modélisé par un matériau de masse volumique nulle. Les frontières du matériau doivent donc être recalculées à chaque pas de temps et ne coïncident pas nécessairement avec les frontières des éléments. Le domaine eulérien est typiquement une grille rectangulaire, bien plus grande que les dimensions caractéristiques du matériau, dans laquelle ce dernier peut évoluer. Si le matériau sort du domaine eulérien, alors il est perdu de la simulation.

La méthode CEL (Coupled Eulerian Lagrangian) prévoit l'interaction d'un matériau eulérien avec des éléments lagrangiens. Cela permet de répondre à des besoins de modélisation complexes tel que, par exemple, l'interaction entre un fluide et un solide de géométrie quelconque.

ABAQUS est un progiciel de calcul par éléments finis développé par Dassault Systèmes. Il se compose de trois produits principaux : ABAQUS/Standard, ABAQUS/Explicit et ABAQUS/CAE. Le solveur ABAQUS/Explicit emploie un schéma d'intégration explicite pour résoudre des problèmes dynamiques ou quasi-statiques non linéaires. On précise que la formulation explicite consiste à déterminer la solution d'une fonction f en $t + \delta t$ à partir de sa valeur en t : $f(t + \delta t) = \mathcal{F}(f(t))$.

La formulation du contact entre le domaine eulérien et lagrangien est une extension de la formulation générale du contact sous Abaqus. La documentation officielle ne donne pas plus de précisions sur la formulation mathématique de ce contact. Pour que cette interaction soit prise en compte, il faut qu'une partie du domaine eulérien (au moins une couche d'éléments) soit immergée dans le domaine lagrangien. L'algorithme de contact suit alors l'évolution de l'interface entre les deux domaines au cours du temps. Il n'y a pas besoin d'avoir un maillage particulier du domaine eulérien dans le voisinage du domaine lagrangien. [Sim14]

Dans le cadre de cette thèse, la méthode CEL a été utilisée pour simuler l'impact de particules sur un substrat. A cause des vitesses de déformation trop grandes, la méthode lagrangienne n'est pas adaptée aux simulations d'impact en cold spray : les éléments se distordent trop, et les calculs ne convergent pas. De plus, la formulation eulérienne d'Abaqus/Explicit permet aux particules d'adhérer entre elles, mécanisme qui apparaît grâce à l'hypothèse d'un champ de déformation unique appliqué à tous les matériaux au sein de chaque élément : la contrainte est transmise à l'interface entre deux matériaux eulériens, dans des conditions de non-glissement (vitesse tangentielle nulle) [Sim14].

Abaqus permet de dessiner des pièces dans le domaine eulérien via le Volume Fraction Tool. La figure 5.1 illustre le principe de la méthode.

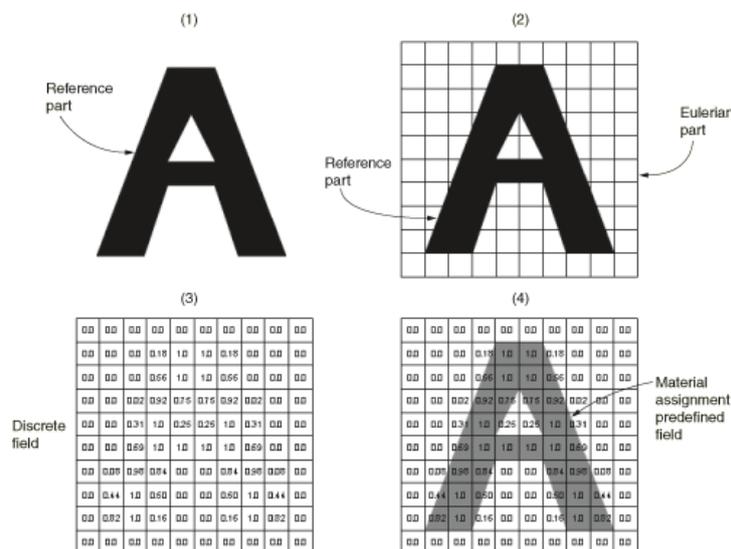


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de la méthode Volume Fraction Tool, d'après [Sim16].

Le principe de l'algorithme Volume Fraction Tool se résume de la manière suivante :

1. une pièce est créée, soit dans l'interface graphique d'Abaqus, soit par script ;
2. la pièce est placée dans le domaine eulérien, préalablement défini et maillé. De manière générale, un pavé droit suffit pour décrire le domaine ;
3. l'outil Volume Fraction Tool crée un champ discret, qui correspond à l'intersection de la pièce et du domaine eulérien. Cela revient à calculer localement la fraction volumique de la pièce dans le domaine eulérien. 1 correspond à une intersection totale entre une partie de la pièce et un élément, 0 à une intersection vide ;
4. on assigne à ce champ discret un matériau préalablement défini.

On notera que la résolution de la pièce est directement dépendante du maillage du domaine eulérien. En effet, un maillage trop grossier donnera une impression de pièce « pixelisée ». Il conviendra donc de choisir un maillage adapté au problème (voire partie 5.3.2).

5.2.2 Hypothèses du modèle

Sauf mention contraire, les hypothèses suivantes sont adoptées pour le modèle dans toute la suite de ce chapitre.

Pour éviter les problèmes de convergence, inhérents à la formulation lagrangienne en cold spray lors de la déformation des particules, le comportement des ces dernières est décrit avec une formulation eulérienne, tandis que le comportement du substrat est décrit avec une formulation lagrangienne.

Afin de rendre la comparaison de la mesure du taux de porosité possible avec les résultats expérimentaux obtenus par projection la poudre Toyal, dite ultra-sphérique, les hypothèses suivantes sont prises :

- Les simulations sont faites en 3D.
- Les particules d'aluminium et d'alumine sont supposées parfaitement sphériques.
- Le substrat utilisé est un alliage d'aluminium 2017.
- La direction des vitesses des particules est donnée suivant l'axe normal au substrat.

Afin de simplifier le problème sur des aspects étant difficilement modélisables aux échelles considérées, ou bien délicats à quantifier, les hypothèses suivantes sont prises :

- Le substrat est plan, sans rugosité de surface.
- La température initiale est supposée homogène dans les particules et dans le substrat.
- Les particules sont considérées comme non oxydées.
- Les particules d'alumine sont supposées pleines.
- Aucun mécanisme d'adhésion entre les particules et le substrat n'est proposé. L'adhésion est possible entre particules, de par la formulation eulérienne du modèle.
- Le frottement particule/substrat est modélisé par une loi de Coulomb modifiée :

$$\tau = \mu N \quad (5.1)$$

où τ est la force de frottement, μ un coefficient de friction, fixé à 0.3, et N la pression de contact.

τ est majorée par une valeur seuil, fixée à 950 MPa [Leg18], au delà de laquelle la valeur de la contrainte de frottement ne peut augmenter. Le coefficient de glissement est celui par défaut, préconisé à 0.005 [Sim14].

Abaqus/Explicit ne possède pas de système d'unité prédéfini pour les grandeurs physiques (m, s, K, kg etc...). Il convient donc à l'utilisateur de le définir lui même. Par soucis de commodité, et au vu des échelles mises en jeu, l'unité de longueur sera le mm. Afin de conserver l'unité de force homogène au Newton, les masses sont exprimées en tonne. Les autres unités sont celles du S.I. Il conviendra de convertir toutes les données exprimées en S.I. avec la table de conversion suivante 5.1.

Quantité	S.I.	Unité sur Abaqus
Distance	m	mm
Masse	kg	tonne
Force	N	N
Energie	J	mJ
Temps	s	s
Contrainte	Pa ($N.m^{-2}$)	MPa ($N.mm^{-2}$)
Densité	$kg.m^{-3}$	$tonne.mm^{-3}$
Température	K	K
Puissance	W	mW

Tableau 5.1 – Table de conversion du système S.I. au système d'unité pour Abaqus.

Par exemple, une masse volumique de $2.7 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ se notera $2.7 \cdot 10^{-9}$ sur Abaqus.

Modèle matériau pour l'aluminium

En cold spray, lorsqu'une particule subit un impact, elle se déforme de manière très rapide, avec des vitesses de déformations allant de $10^7 s^{-1}$ à $10^9 s^{-1}$ [KZJ09].

Il existe plusieurs modèles matériau utilisés en cold spray permettant de rendre compte de la phénoménologie de l'impact. [RG13] en compare 6 dans une étude par éléments finis d'impact mono-particule 2D avec Abaqus, chacun présentant des avantages et des inconvénients. Le modèle de Johnson-Cook (JC) est un modèle visco-plastique [JC83] largement utilisé pour la simulation du cold spray, d'une part pour son nombre réduits de paramètres matériaux, et, d'autre part, pour sa capacité à prédire le phénomène de jetting, qui correspond à une éjection de matière lors de l'impact, révélatrice de l'adhésion de la particule au le substrat. Cependant, le modèle de JC a tendance à surestimer la déformation des particules lors de mono-impacts. Ce chapitre se focalisant sur les simulations multi-impacts de particules, et pour la facilité d'implémentation précédemment mentionnée, le modèle de JC a été adopté. Ce dernier a été couplé avec le modèle de Mie-Grüneisen, qui permet de rendre compte de la réponse hydrostatique de matériaux en conditions de choc dans les solides, avec une équation d'état [LL99].

Equation d'état de Mie-Grüneisen

L'équation d'état de Mie-Grüneisen relie plusieurs grandeurs thermodynamiques entre elles, en rendant compte du comportement élastique du matériau au passage d'une onde de choc. En supposant que la réponse du matériau est adiabatique, la relation qui lie la pression à l'énergie interne massique s'exprime :

$$p - p_H = \Gamma \rho (E - E_H) \quad (5.2)$$

Avec p la pression, E l'énergie interne massique, ρ la densité du matériau, p_H et E_H la pression et l'énergie interne massique de Hugoniot et Γ le ratio de Grüneisen défini par :

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{\rho_0}{\rho} \quad (5.3)$$

Avec Γ_0 et ρ_0 une constante matériau et la densité dans un état de référence (en général 0K). L'énergie et la pression de Hugoniot sont reliées par la relation :

$$E_H = \frac{p_H \eta}{2\rho_0} \quad (5.4)$$

Avec $\eta = 1 - \frac{\rho_0}{\rho}$. La pression p peut s'écrire de la manière suivante :

$$p = p_H \left(1 - \frac{\Gamma_0 \eta}{2\rho_0}\right) + \Gamma_0 \rho_0 E \quad (5.5)$$

La formulation de l'équation d'état utilisée dans ce chapitre, dite « $U_s - U_p$ », est fondée sur l'hypothèse que la vitesse de l'onde de choc soit liée à la vitesse d'une particule par la relation suivante :

$$U_s = c_0 + s U_p \quad (5.6)$$

Avec U_s et U_p les vitesses du choc et de la particule, c_0 la vitesse du son dans le matériau et s la pente de la relation déterminée expérimentalement (et donc dépendante du matériau). La pression d'Hugoniot est corrélée aux données expérimentales via la relation :

$$p_H = \frac{\rho_0 c_0^2 \eta}{(1 - s\eta)^2} \quad (5.7)$$

Moyennant toutes ces hypothèses, on peut finalement relier la pression à l'énergie interne massique par la relation :

$$p = \frac{\rho_0 c_0^2 \eta}{(1 - s\eta)^2} \left(1 - \frac{\Gamma_0 \eta}{2\rho_0}\right) + \Gamma_0 \rho_0 E \quad (5.8)$$

L'équation d'état de Mie-Grüneisen nécessite donc quatre paramètres matériaux : ρ_0 , Γ_0 , c_0 et s .

Le modèle viscoplastique de Johnson-Cook

Le modèle semi-empirique de Johnson-Cook est largement usité dans les simulations d'impact en cold spray [LKR⁺14]. Il relie la limite d'élasticité d'un matériau, au sens de Von Mises, à son taux de déformation, sa déformation plastique équivalente et sa température absolue. Il est mis en équation de la façon suivante :

$$\sigma = (A + B\epsilon^n)(1 + C \ln(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}))(1 - T^{*m})$$

$$T^* = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_0 \\ \frac{T-T_0}{T_f-T_0} & \text{si } T_0 \leq T \leq T_f \\ 1 & \text{si } T_f \leq T \end{cases} \quad (5.9)$$

Avec :

- ϵ , $\dot{\epsilon}$ et $\dot{\epsilon}_0$ la déformation plastique équivalente, la vitesse de déformation (s^{-1}) et une vitesse de déformation de référence ;
- A la limite d'élasticité initiale (MPa) ;
- B et n les coefficients d'écrouissage linéaire (MPa) et non linéaire (-) ;
- C le coefficient de sensibilité à la déformation (-) ;
- T_0 , T_f et m , respectivement, une température de référence (K), la température de fusion (K) et le coefficient d'adoucissement thermique (-).

Au total, 8 paramètres matériaux sont nécessaires pour décrire le comportement viscoplastique du matériau. Ce modèle néanmoins présente certains désavantages :

- il a tendance à surestimer la déformation des particules dans le cas mono-impact [RG14] ;
- les paramètres matériaux sont déterminés par des essais de barres de Hopkinson, pour lesquelles les vitesses de déformation sont de l'ordre de $10^2 s^{-1}$ à $10^4 s^{-1}$, bien inférieures à celles du cold spray.

Malgré les points évoqués ci-dessus, le modèle de JC a été validé dans le cadre de simulations d'usinage par méthode CEL [BO04], utilisé dans d'autres simulations de ce type [DARL⁺17], ainsi qu'en cold spray avec la méthode CEL [XNB⁺15], [SNC⁺20]. De plus, des travaux récents [HVS⁺20] ainsi qu'une thèse en cours à MINES Paristech - PSL menée par H. Durand sont encourageants quant à la détermination des paramètres Johnson-Cook dans des conditions proches à celles du cold spray. Cela permettrait alors une meilleure comparaison des modèles entre eux.

Le tableau 5.2 montre les différents paramètres matériaux utilisés pour la modélisation du comportement de l'aluminium à l'impact : les données pour Johnson-Cook sont tirées de [JAM⁺13], m étant généralement égal à 1 [LSD⁺17], celles pour Mie-Grüneisen étant tirées de [BDN⁺17]. Soit dit en passant, les paramètres obtenus par l'ajustement expérimental de Johnson-Cook ne sont pas uniques, et il est possible de trouver d'autres paramètres très différents dans la littérature. Du reste, n'importe quel jeu de paramètres validé expérimentalement peut être utilisé dans des simulations [SB10].

Quantité	SI
Paramètres thermo-mécaniques	
Masse volumique ρ	2700 $kg.m^{-3}$
Module de cisaillement G	26.4 GPa
Conductivité thermique λ	229 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Capacité calorifique massique C_p	889 $J.K^{-1}.kg^{-1}$
Johnson-Cook	
A	110 MPa
B	150 MPa
n	0.36
C	0.014
$\dot{\epsilon}$	1
m	1
T_0	293 K
T_f	931 K
Mie-Grüneisen	
c_0	5300 $m.s^{-1}$
s	1.34
Γ_0	2.16

Tableau 5.2 – Paramètres matériaux pour l'aluminium

Modèle matériau pour l'alumine

L'alumine est une céramique avec un comportement fragile. Bien qu'elle puisse se fissurer à l'impact, un modèle élasto-plastique parfait a été utilisé, notamment car la méthode CEL d'Abaqus ne supporte pas de modèle d'endommagement et de rupture fragile pour la partie eulérienne. Cette limitation est cependant peu gênante, dans la mesure où l'ajout d'alumine dans la modélisation a pour but de rendre compte de son influence sur la création de porosité. Le tableau 5.3 montre les paramètres matériaux utilisés pour l'alumine, issus de [VMC06].

Quantité	SI
Paramètres thermo-mécaniques	
Masse volumique ρ	3890 $kg.m^{-3}$
Conductivité thermique λ	18 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Capacité calorifique massique C_p	880 $J.K^{-1}.kg^{-1}$
Module d'Young E	350 GPa
Coefficient de Poisson (-)	0.22
Résistance mécanique Rm	600 MPa

Tableau 5.3 – Paramètres matériaux pour l'alumine.

Modèle matériau pour le substrat

Les lois de comportement JC et Mie-Grüneisen ont également été utilisées pour le substrat d'alliage d'aluminium 2017A-T3. Le tableau 5.4 montre les paramètres matériau pour ce dernier [Hor11].

Quantité	SI
Paramètres thermo-mécaniques	
Masse volumique ρ	2700 $kg.m^{-3}$
Module de cisaillement G	26.4 GPa
Conductivité thermique λ	229 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Capacité calorifique massique C_p	889 $J.K^{-1}.kg^{-1}$
Johnson-Cook	
A	279.2 MPa
B	398 MPa
n	0.198
C	0.0138
$\dot{\epsilon}$	0.01
m	1.2619
T_0	293 K
T_f	943 K
Mie-Grüneisen	
c_0	5386 $m.s^{-1}$
s	1.339
Γ_0	2.09

Tableau 5.4 – Paramètres matériaux pour l’aluminium 2017, tirés de [Hor11].

Maillage et types d’éléments

Eulérien

Le domaine eulérien est délimité par un pavé droit. La taille du maillage est conditionnée par le rayon de la plus petite particule. Ces deux grandeurs sont mises en relation via le « mesh factor » (ou mf), défini de la manière suivante :

$$m = mf \min_{Part \in \Omega_{Part}} R(Part) \quad (5.10)$$

Avec m la taille de la maille, R le rayon, et Ω_{Part} l’ensemble des particules de la simulation. Ainsi, on peut adapter la taille du maillage par ajustement direct du mesh factor, dépendant du rayon de la plus petite particule.

Des éléments 3D à huit noeuds sont utilisés, permettant un couplage thermomécanique (code EC3D8RT dans la librairie d’éléments de Abaqus/Explicit).

Le domaine eulérien inter-pénètre le domaine lagrangien sur une distance correspondant à 10% de la hauteur de ce dernier. Cette valeur, arbitraire, assure que le domaine eulérien soit toujours plongé dans le domaine lagrangien, même après d’éventuelles grandes déformations de ce dernier.

Lagrangien

Le substrat, quant à lui, est découpé en trois zones : une maillée finement, une de maillage transitoire et une maillée grossièrement.

- Maillage fin : cette zone est celle de l’impact des particules. Ici la taille de maille coïncide avec celle du domaine eulérien. Des éléments hexaédriques 3D permettant un couplage thermique, C3D8RT de la librairie EXPLICIT, ont été utilisés.
- Zone grossière : cette zone est éloignée de la zone d’impact. Les valeurs des champs n’y étant pas intéressantes dans le cadre de cette étude. Le taille de la maille choisie était $m = \frac{\min\{X_{Sub}, Y_{Sub}, Z_{Sub}\}}{10}$, avec $X_{Sub}, Y_{Sub}, Z_{Sub}$ les dimensions du substrat. Afin de minimiser le temps de calcul dans cette zone, une maille tétraédrique est choisie, avec les éléments C3D4T de la librairie EXPLICIT.
- Zone transitoire : elle permet de conserver la structure carrée du maillage de la zone fine et de la relier à la zone grossière. Une maille tétraédrique a taille variable est choisie, avec les éléments C3D4T de la librairie EXPLICIT.

La figure 5.2 montre deux exemples de maillage, pour une particule, avec deux mesh factors différents.

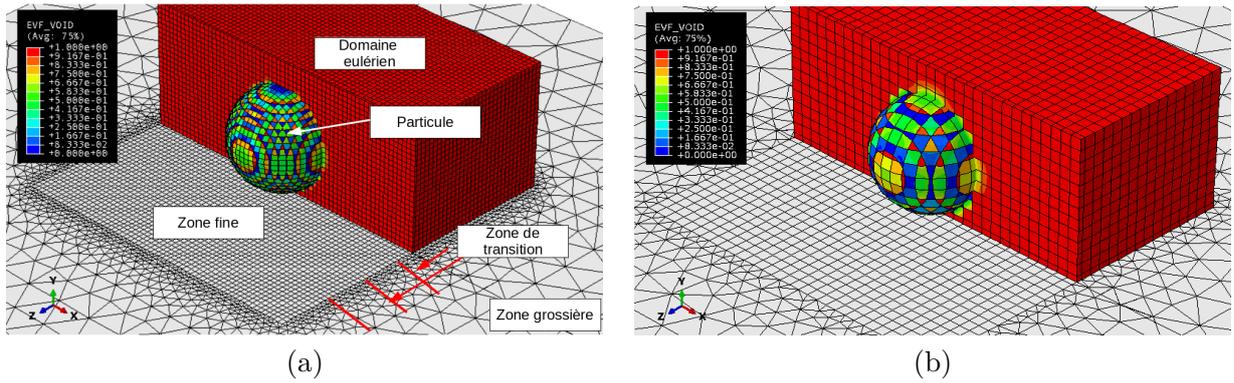


FIGURE 5.2 – Exemple de maillage sur une particule (a) $mf = 0.1$ (b) $mf = 0.2$.

5.3 Impact d'une particule élémentaire

5.3.1 Présentation du modèle

Des simulations d'impact de particule élémentaire ont été effectuées, afin de déterminer le mesh factor optimal entre temps calcul et précision, pour ensuite être utilisé dans les simulation d'impacts multi-particules. Un rayon de particule de $20 \mu m$ a été choisi pour étayer la méthode. Un tableau récapitulatif de l'étude de maillage pour une particule 5.6 sera présenté à la fin de la partie. Les valeurs suivantes ont été extraites des simulations, pour une particule dans l'état déformé après impact. Sur Abaqus, PEEQ désigne la déformation plastique équivalente.

- température moyenne ;
- température maximale ;
- PEEQ moyenne ;
- PEEQ maximale ;
- Taux d'écrasement de la particule, $\tau_{ecr} = \frac{2r-h}{2r}$, avec r le rayon de la particule avant impact et h sa hauteur après impact. Cette définition du taux d'écrasement permet de mieux rendre compte de la déformation de la particule dans le cas où elle est supposée sphérique [KZJF10].

La PEEQ est calculée de la manière suivante [Sim14] :

$$PEEQ = \int \frac{\bar{\sigma} : d\bar{\epsilon}^{pl}}{(1-f)\sigma_y} \quad (5.11)$$

avec $\bar{\sigma}$ le tenseur des contraintes, $\bar{\epsilon}^{pl}$ le tenseur des déformations plastiques, f la fraction volumique du vide et σ_y la limite d'élasticité. La PEEQ est donc un champ scalaire.

Le tableau 5.5 résume les paramètres utilisés pour les simulations. Toutes les combinaisons possibles ont été simulées.

mesh factor	Rayon (μm)	Vitesse ($m.s^{-1}$)	Température (K)
0.5, 0.2, 0.1	5, 10, 20, 30	500, 600, 700, 800	373, 473, 573

Tableau 5.5 – Tableau des conditions initiales pour le calcul d'impact d'une particule élémentaire.

Cela représente en tout 144 simulations. 36 en seront présentés plus en détail dans la sous partie qui suit, ce qui correspond à une variation de tous les paramètres à rayon fixé. Les calculs ont été effectués sur 3 coeurs du cluster de calcul Cristal du Centre des Matériaux (Intel(R) Xeon(R) Gold 5118 CPU cadencés à 2.3GHz).

Les calculs pour $mf = 0.5, 0.2$ et 0.1 ont respectivement duré 20 secondes, 2 minutes et 15 minutes, pour un couple (T_{ini}, V_{ini}) .

On dénommera parfois initiale par *init.*, maximal par *max.*, moyen par *moy.*, température par *Temp.* ou *T.* et vitesse par *V.*

On fera référence à la quantité « écart moyen » pour une grandeur C entre $mf=0.1$ et $mf=x$ ζ rayon fixe comme suit :

$$e_{mf=x,C} = 1 - \frac{1}{n_{T_{ini}} n_{V_{ini}}} \sum_{i \in T_{ini}} \sum_{j \in V_{ini}} \left| \frac{C_{i,j,mf=x}}{C_{i,j,mf=0.1}} \right| \quad (5.12)$$

avec $x=0.2$ ou 0.5 , C pouvant être un des champs préalablement présentés, T_{ini} et V_{ini} l'ensemble des températures et vitesses initiales et $n_{T_{ini}}, n_{V_{ini}}$ leur nombre. En l'occurrence, $n_{T_{ini}} n_{V_{ini}} = 12$. Plus cette grandeur est proche de 0, plus les valeurs des champs sont similaires.

5.3.2 Étude de la taille du maillage : exemple avec une particule de rayon de $20\mu m$

Température maximale et moyenne

Les figures 5.3 et 5.4 montrent respectivement la température maximale et moyenne dans la particule, pour plusieurs vitesses et températures initiales, en fonction du mesh factor.

Température maximale

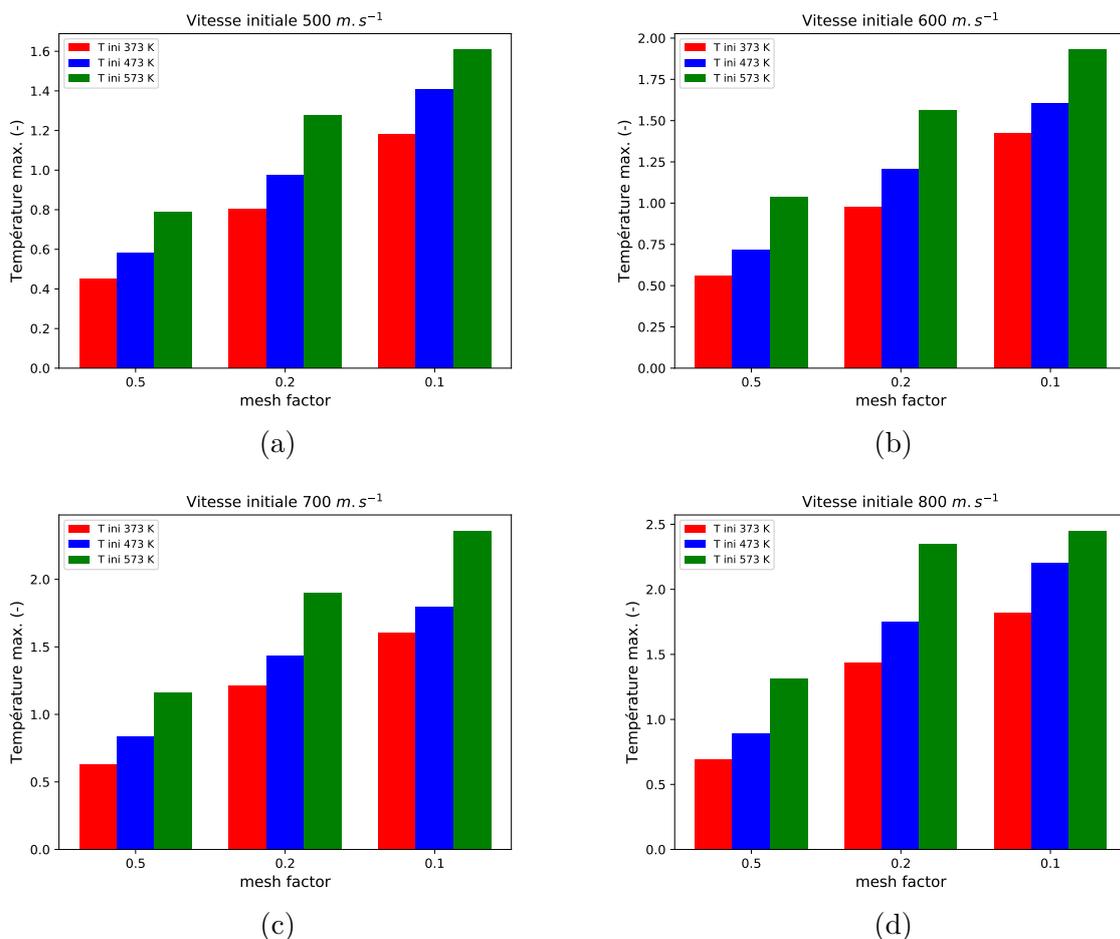


FIGURE 5.3 – Température maximale dans la particule après impact, avec différentes vitesses initiales ($m.s^{-1}$) (a) 500 (b) 600 (c) 700 (d) 800.

Pour toutes les vitesses inférieures ou égales à 700 m.s^{-1} et températures initiales inférieures ou égales à 473 K , un palier est atteint pour $\text{mf} = 0.2$. Ce même palier est atteint à 800 m.s^{-1} pour $T = 373 \text{ K}$.

Dans des conditions plus extrêmes, où $T = 573 \text{ K}$ et/ou $V = 800 \text{ m.s}^{-1}$, les valeurs maximales sont atteintes pour $\text{mf} = 0.1$, sans qu'aucun palier ne soit atteint.

Les écarts moyens entre $\text{mf} = 0.5$ et $\text{mf} = 0.1$ sont de $23.8\% \pm 10\%$, contre $9.1\% \pm 10\%$ en comparant $\text{mf} = 0.2$ à $\text{mf} = 0.1$. La variabilité étant expliquée pour les valeurs à $T = 573 \text{ K}$ et/ou $V = 800 \text{ m.s}^{-1}$.

Température moyenne

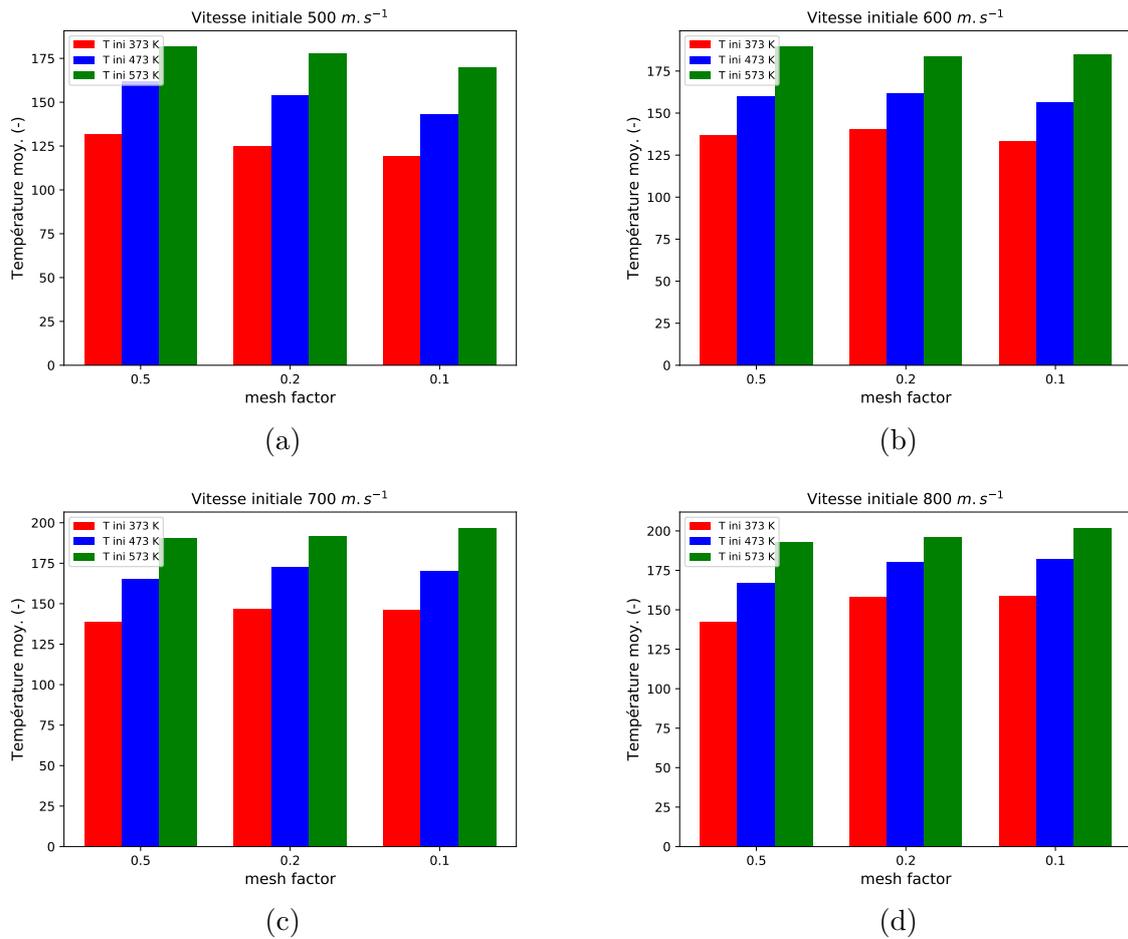


FIGURE 5.4 – Température moyenne dans la particule après impact, avec différentes vitesses initiales (m.s^{-1}) (a) 500 (b) 600 (c) 700 (d) 800.

Aucun palier n'est atteint pour la température moyenne. Cependant, les valeurs pour $\text{mf} = 0.2$ sont proches de celles pour $\text{mf} = 0.1$: $7.9\% \pm 2.2\%$. Si l'on compare $\text{mf} = 0.5$ à $\text{mf} = 0.1$, les écarts sont de $27.5\% \pm 5.5\%$.

PEEQ maximale et moyenne

Les figures 5.5 et 5.6 montrent respectivement la déformation plastique équivalente maximale et moyenne dans la particule, pour plusieurs vitesses et températures initiales, en fonction du mesh factor.

Déformation plastique équivalente maximale

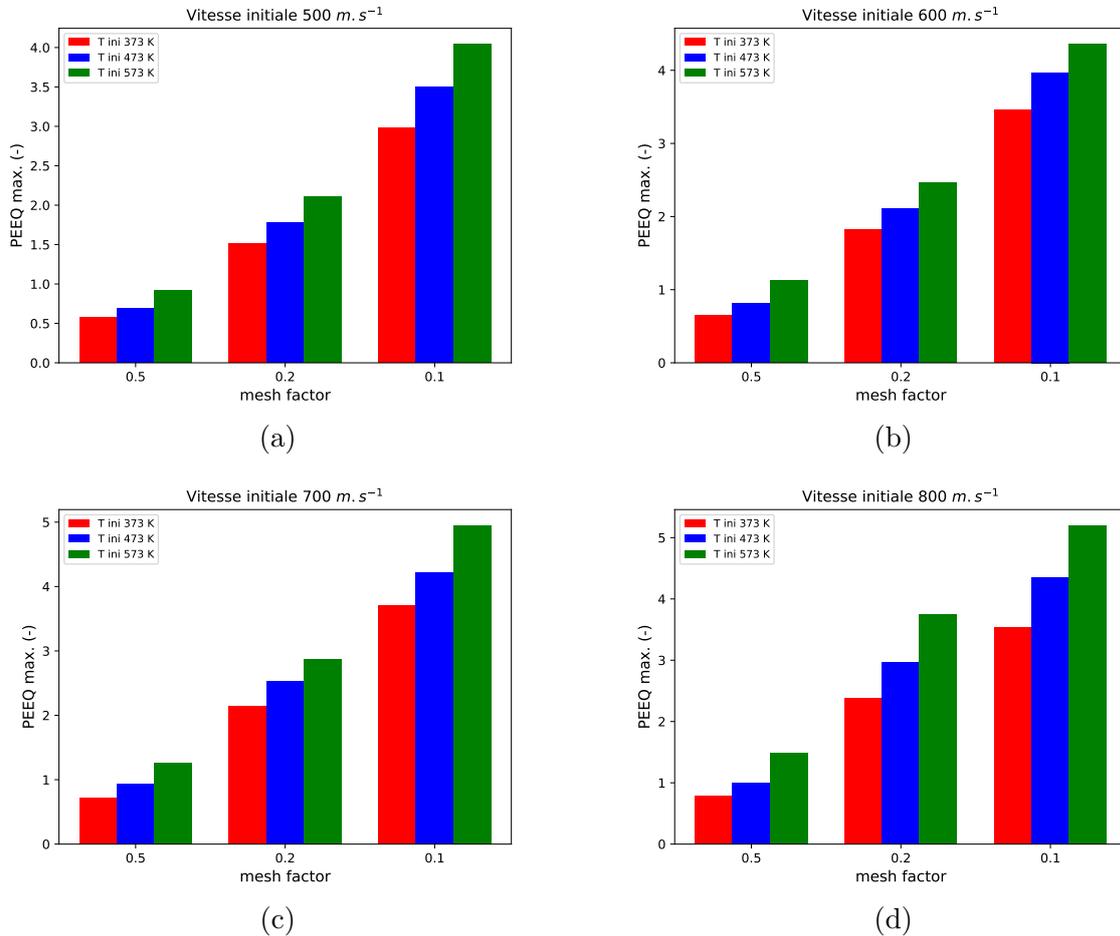


FIGURE 5.5 – Déformation plastique équivalente maximale dans la particule après impact, avec différentes vitesses initiales ($m.s^{-1}$) (a) 500 (b) 600 (c) 700 (d) 800.

Dans toutes les configurations de température et vitesse initiales, la PEEQ maximale est inversement proportionnel au mesh factor, avec des grands écarts moyens : $77.6\% \pm 2.9\%$ en comparant $mf = 0.5$ à $mf = 0.1$, et $41.7\% \pm 7\%$ entre $mf = 0.2$ et $mf = 0.1$.

Déformation plastique équivalente moyenne

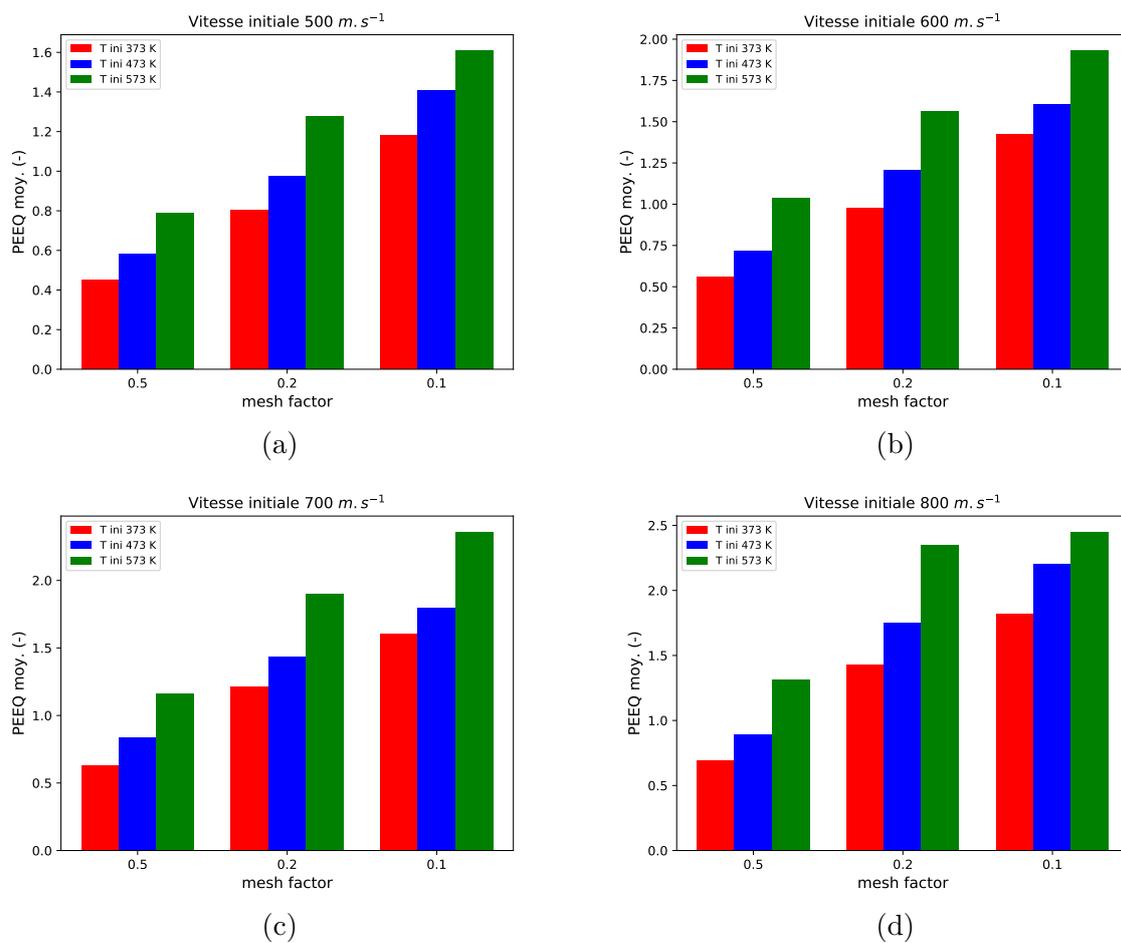


FIGURE 5.6 – Déformation plastique équivalente moyenne dans la particule après impact, avec différentes vitesses initiales ($m.s^{-1}$) (a) 500 (b) 600 (c) 700 (d) 800.

De grands écarts, quoique plus faibles que pour la PEEQ maximale, ont également été constatés : $55.6\% \pm 5.6\%$ pour $mf = 0.5$ et $mf = 0.1$, $22.4\% \pm 7.2\%$ avec $mf = 0.2$ et $mf = 0.1$.

Taux d'écrasement

La figure 5.7 montre le taux d'écrasement de la particule, pour plusieurs vitesses et températures initiales, en fonction du mesh factor.

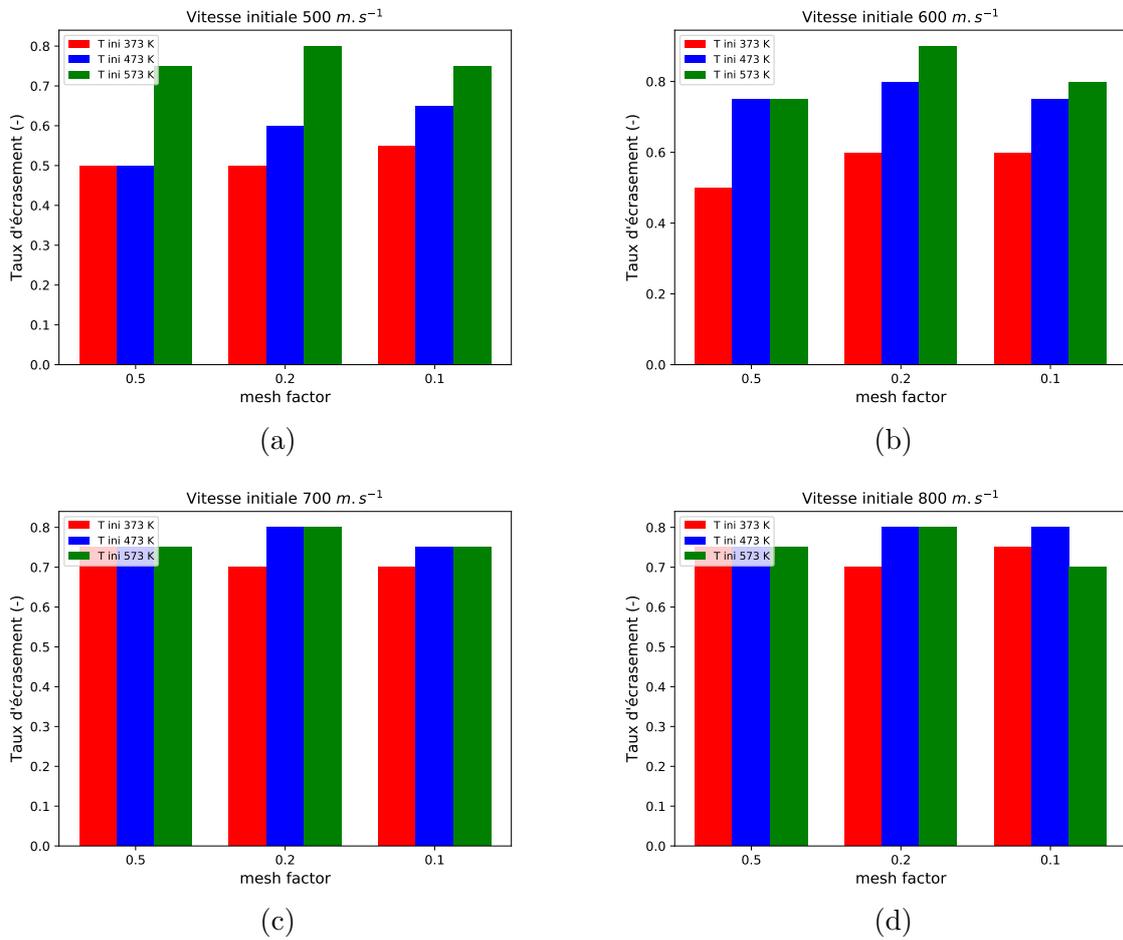


FIGURE 5.7 – Taux d'écrasement de la particule, avec différentes vitesses initiales ($m.s^{-1}$) (a) 500 (b) 600 (c) 700 (d) 800.

Dans le cas des températures et/ou vitesses initiales élevées (≥ 473 K et $600 m.s^{-1}$), un palier est atteint pour $mf = 0.2$. Le taux d'écrasement varie entre 0.5 et 0.85 pour $mf = 0.1$. On note un écart de $8.6\% \pm 6.6\%$ entre $mf = 0.1$ et $mf = 0.5$, et de $2.5\% \pm 3.5\%$ entre $mf = 0.2$ et $mf = 0.1$.

Choix de la taille de maille

Le tableau 5.6 résume les écarts moyens entre $mf = 0.1$ et $mf = 0.2$ ou $mf = 0.5$, pour la température moyenne, la température maximale, la PEEQ moyenne, la PEEQ maximale et le taux d'écrasement.

Ecarts moyens					
rayon = $5\mu m$					
	Temp. moy.	Temp. max.	PEEQ moy.	PEEQ max.	Taux d'écrasement
mf = 0.5	23.9% ± 3%	16.7% ± 10.4%	42.4% ± 5.9%	63.7% ± 4.8%	13.4% ± 8.6%
mf = 0.2	7% ± 1.3%	9.5% ± 9.9%	12.9% ± 4.4%	35.3% ± 7.8%	2.1% ± 5.6%
rayon = $10\mu m$					
	Temp. moy.	Temp. max.	PEEQ moy.	PEEQ max.	Taux d'écrasement
mf = 0.5	25.8% ± 4.5%	21/4% ± 9.3%	49.9% ± 6.7%	72% ± 4.3%	10% ± 7.9%
mf = 0.2	8% ± 1.5%	11.5% ± 9.3%	20% ± 4.8%	40.6% ± 5.8%	3.8% ± 9%
rayon = $20\mu m$					
	Temp. moy.	Temp. max.	PEEQ moy.	PEEQ max.	Taux d'écrasement
mf = 0.5	27.5% ± 5.5%	23.8% ± 10.7%	55.6% ± 5.6%	77.6% ± 3%	8.6% ± 6.6%
mf = 0.2	7.9% ± 2.2%	9.1% ± 10.5%	22.4% ± 7.2%	41.7% ± 7%	2.5% ± 3.5%
rayon = $30\mu m$					
	Temp. moy.	Temp. max.	PEEQ moy.	PEEQ max.	Taux d'écrasement
mf = 0.5	28.4% ± 5.3%	25.6% ± 10.83%	56.7% ± 4.4%	79.5% ± 2.6%	7.3% ± 8.4%
mf = 0.2	8.8% ± 2.5%	9% ± 13.2%	21.2% ± 6.3%	40.9% ± 7%	3.5% ± 3.5%

Tableau 5.6 – Résumé des écarts moyens pour différents grandeurs, en fonction du mesh factor

Dans tous les cas de figure, un maillage avec $mf = 0.5$ est hors des clous : quel que soit le rayon, les grandeurs sont mal estimées, avec des écarts moyens, par rapport au cas $mf = 0,1$, $\geq 20\%$, allant jusqu'à $\geq 50\%$ dans le cas du PEEQ.

Un maillage avec $mf = 0.2$ estime mieux les champs de manière générale. Les températures moyennes et maximales le sont dans une plage de 7 à 11.5 %, avec cependant des fortes variabilités sur la température maximale. La PEEQ est mieux estimé également, avec tout de même de gros écarts : entre 20 et 40%. Néanmoins, le taux d'écrasement est bien estimé, avec au maximum un écart moyen de 5.5%.

Il est évident qu'un maillage plus fin permette une plus grand précision sur les grandeurs thermo-mécaniques, au prix d'un temps de calcul relativement long. En revanche, un maillage plus grossier, comme ici $mf=0.2$, permet de limiter le temps de calcul et, en même temps, de bien rendre compte du taux d'écrasement, qui est important dans le cas d'une simulation d'impact multi-particules, si l'on veut mettre en avant un mécanisme de formation de la porosité. Il est aussi à noter que dans une telle simulation, seules les particules les plus petites seront maillées avec le mesh factor donné en entré. Les plus grosses, en fait, contiendront plus d'éléments, car la taille de maille est constante dans le domaine eulérien. Ainsi, si une particule de rayon R est maillée avec un mesh factor de 0.2, elle contiendra environ 523 éléments. Une de $2R$ en contiendra 4188 (mf équivalent de 0.1) et une de rayon $3R$ en contiendra 14 137 (mf équivalent de $\frac{1}{15}$).

Le phénomène de jetting, attendu pour le modèle de JC, apparaît également pour $mf = 0.1$, pour des températures initiales de 573K indépendamment de la vitesse initiale, et de 473K pour des vitesses initiales $\geq 700m.s^{-1}$. On constate du jetting dans le cas $mf = 0.2$, mais uniquement pour $T_{ini} = 573K$ et $V_{ini} \leq 700m.s^{-1}$. L'apparition de ce phénomène dépend de la taille du maillage [HVV⁺18].

La figure 5.8 montre l'émergence du jetting ou non pour $mf = 0.2$ et $mf = 0.1$.

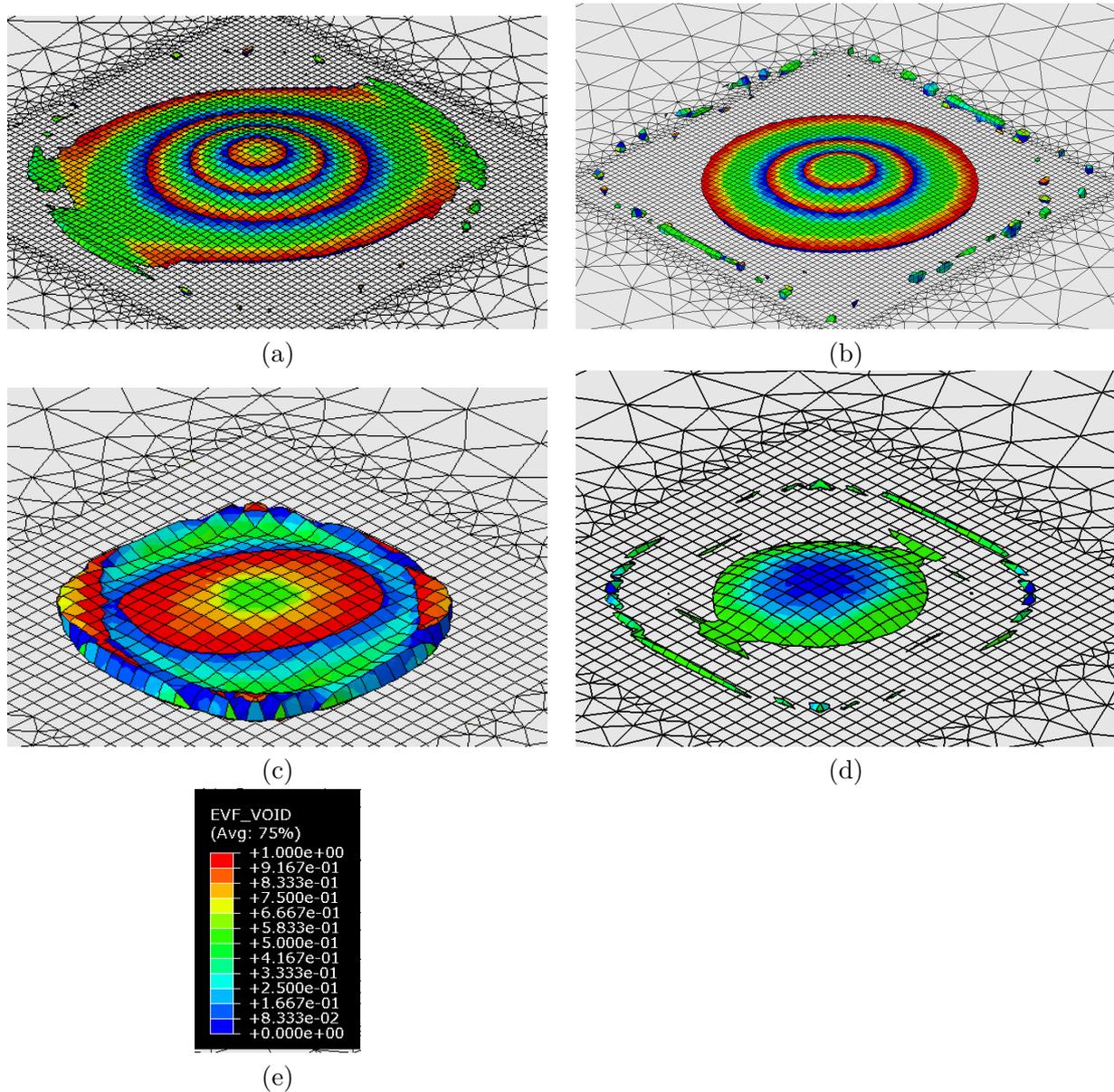


FIGURE 5.8 – Mise en évidence du jetting pour une particule de rayon $20\mu\text{m}$, $T=573\text{ K}$ (a) $\text{mf}=0.1$, $V\ 600\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) $\text{mf}=0.1$, $V\ 700\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (c) $\text{mf}=0.2$, $V\ 600\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (d) $\text{mf}=0.2$, $V\ 700\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (e) Echelle.

Dans le cadre de cette étude, un mesh factor intermédiaire entre 0.2 et 0.1 a été jugé un bon compromis entre précision et temps de calcul. Il sera donc fixé à $\frac{1}{6}$, sauf mention contraire, dans la suite du manuscrit.

5.4 Impact de plusieurs particules

5.4.1 Présentation du modèle

Plusieurs hypothèses ont été définies dans le cas des simulations d'impacts de plusieurs particules. On les supposera toujours respectées, sauf mention contraire.

1. Mesh factor : pris égal à $\frac{1}{6}$. La taille de la maille sera donc le rayon de la plus petite particule divisé par 6.
2. Température initiale : elle est supposée homogène au sein d'une particule et indépendante de sa taille ;
3. Vitesse initiale : également supposée homogène et indépendante de la taille de la particule ;
4. Taille des particules : les particules d'aluminium ont un rayon $R \in \{10, 12, 17\} \mu m$, avec une fréquence de $[0.1, 0.8, 0.1]$ (ce qui signifie que 10% des particules d'aluminium ont un rayon de $10 \mu m$ par exemple). Les particules d'alumine, si incluses dans la simulation, ont un rayon $R = 5 \mu m$. Ces valeurs sont choisies pour approximer de manière grossière une granulométrie, avec 10% de petites particules, 80% de taille moyenne et 10% de grosses. Les rayons sont divisés par 2 par rapport à une granulométrie type poudre Toyal, pour gagner en temps calcul.
5. Placement initial des particules : il est effectué de manière aléatoire dans un pavé droit de taille prédéfinie, en respectant trois conditions : la non intersection (les particules ne peuvent pas s'inter-pénétrer), la distance minimale, qui vient compléter la non intersection et éviter qu'elles soient collées l'une à l'autre, et la distance maximale, pour empêcher les particules d'être trop éloignées les unes des autres. On nommera D_e la distance euclidienne, m_D et M_D des distances minimales et maximales à respecter. m_D a été fixée à $1 \mu m$ et M_D a été calculée (voir les conditions de placements). On nommera un placement aléatoire de N particules une configuration.

L'algorithme qui permet de réaliser une configuration peut se décrire comme suit.

- On place aléatoirement une particule de rayon R_p et de coordonnée C_p dans un volume, dans lesquels il y a déjà n particules de rayons R_j et de coordonnées C_j , $j \in \llbracket 1, n \rrbracket$, parmi les N à placer totalement.
- Si les conditions suivantes sont remplies, alors la particule est placée et l'on passe à la suivante. Sinon on réitère l'opération de placement aléatoire.
 - (a) Non intersection : $1.05R_p + \max_{j \in \llbracket 1, n \rrbracket} R_j < \min_{j \in \llbracket 1, n \rrbracket} D_e(R_p, R_j)$.
 - (b) Distance minimale entre particules : $m_D < \min_{j \in \llbracket 1, n \rrbracket} D_e(R_p, R_j)$.
 - (c) Distance maximale entre les particules : $\max_{j \in \llbracket 1, n \rrbracket} D_e(C_p, C_j) < M_D$ avec $M_D = n(D(C_p, \sum_{j=1}^n \frac{R_j C_j}{\sum_{k=1}^n R_k}) + R_p + \max_{j \in \llbracket 1, n \rrbracket} R_j)$.

On appellera « confinement » le pavé droit dans lequel les particules ont été placées aléatoirement. Il sera noté $[x, y, z]$, avec x , y et z les dimensions en mm.

Le nombre de particules à choisir pour la simulation est également critique. Ce choix sera discuté dans la partie 5.4.2. La figure 5.9 montre des configurations pour plusieurs nombres initiaux de particules.

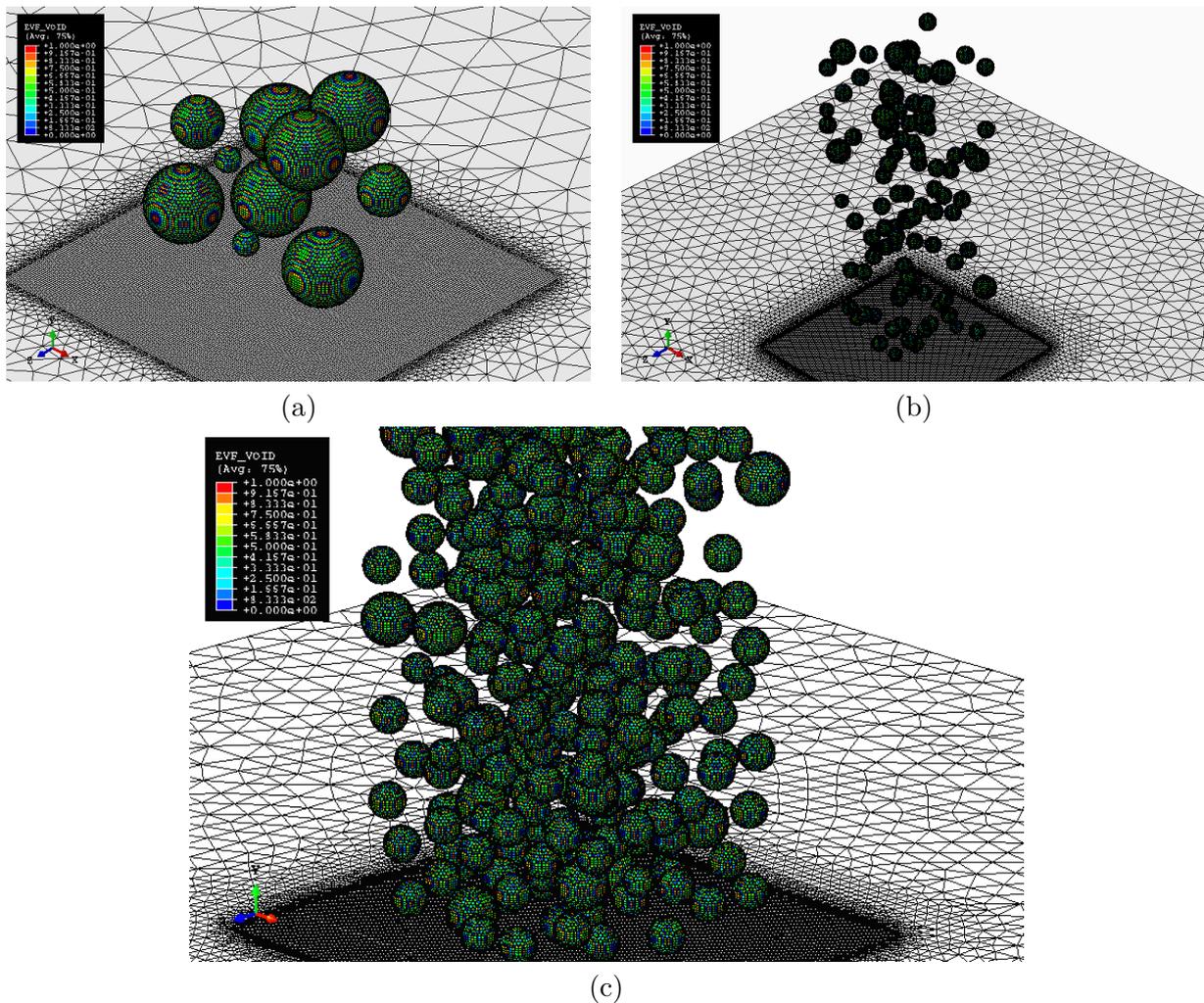


FIGURE 5.9 – Situation initiale pour une configuration avec : (a) 10 particules, (b) 100 particules, (c) 500 particules.

5.4.2 Calcul du taux de porosité

Le calcul du taux de porosité, comme développé durant le chapitre 3, est défini comme étant la fraction volumique des pores sur l'ensemble de la microstructure. La représentativité de la valeur de porosité calculée dépend du volume observé, comme le montrent les calculs de VER (Volume Elementaire Représentatif) du chapitre 4. Pour des microstructures dont il est possible d'obtenir une image, si le volume de cette dernière est suffisamment grand, il est en général possible de convenablement la binariser pour en calculer un taux de porosité.

Dans les cas des calculs par éléments finis, les images ont une taille et une résolution qui dépend du maillage, trop souvent limitées. Par exemple, un calcul avec 500 particules produit une image de taille typique $150 \times 150 \times 60$ voxels³, donc seulement un sous-volume est exploitable pour le calcul de la porosité ($\simeq 120 \times 120 \times 40$ voxels³). L'utilisation de l'analyse d'image est donc compromise.

Certains auteurs [XNB⁺15] [SNC⁺20] ont choisi de prendre un sous-volume parallélépipède de taille prédéfinie au voisinage de l'interface dépôt substrat. Cette méthode présente deux écueils : le volume est très faible, et rien ne dit que la porosité soit répartie de manière isotrope dans le dépôt (c'est d'ailleurs l'inverse, comme vu au chapitre 3), auquel cas elle peut être localement plus élevée ou plus faible. Ces deux biais peuvent mener à une mauvaise estimation du taux de porosité de la microstructure simulée. Une méthode permettant de maximiser le volume disponible tout en prenant en compte les effets inhérents au caractère anisotrope de la

porosité dans la microstructure a été développée. Elle se base sur le calcul d'enveloppes convexes successives.

La méthode des enveloppes convexes successives

L'enveloppe convexe E_c d'un ensemble E est le plus petit ensemble convexe qui contient E . Cet ensemble a pour avantage de contenir toute l'information de la porosité d'un amas de particules, en plus de pouvoir être calculé de manière rapide. Cependant, si l'on considère uniquement l'enveloppe convexe, des effets de bords peuvent apparaître et fausser l'estimation de la porosité. Une méthode par enveloppes convexes successives a été développée. Les enveloppes convexes sont calculées avec la librairie Python ConvexHull de `scipy.spatial`. Elle est basée sur l'algorithme de Chan [Cha96] pour le calcul en dimension 3. On procède comme suit : soit A un amas de points.

1. Définir une taille d'amas qui arrête le calcul, par exemple 1% du nombre de points initiaux. En effet, il n'est pas intéressant d'aller au delà d'un nombre minimum de points, le volume devenant mathématiquement très petit.
2. Calculer l'enveloppe convexe $E_{c,A}$ de A . Appellons $\mathcal{S}_{E_{c,A}}$ ses sommets.
3. Construire un sous ensemble A_i de A , qui contient tous les points de A moins les points constituant les sommets de l'enveloppe $E_{c,A}$. $A_i = E_{c,A} - \mathcal{S}_{E_{c,A}}$
4. Répéter l'étape 2 sur A_i jusqu'à ce que le cardinal $CardA_i \leq 0.01CardA$ (si on reprend l'exemple de l'arrêt à 1%).

On obtient au final un ensemble d'enveloppes convexes successives E_{c,A_i} strictement incluses l'une dans l'ordre : $E_{c,A_n} \subset E_{c,A_{n-1}} \dots \subset E_{c,A}$.

Les enveloppes convexes successives ont été calculés à partir des noeuds des éléments contenant 95% de matière ou plus. Pour savoir si un élément elt contenant $x\%$ de matière est dans une enveloppe convexe E_c , le test suivant peut être effectué :

- On appelle $F = \cup F_i$ l'ensemble des faces F_i de E_c , et \vec{n}_i un vecteur normal à F_i sortant de E_c .
- On calcul le projeté orthogonal du barycentre de l'élément sur F_i , et on nomme son vecteur directeur $p_{F_i}(elt)$, pour chaque F_i .
- Si pour chaque F_i le produit scalaire $\vec{n}_i \cdot p_{F_i}(elt) \geq 0$, alors elt est dans E_c , sinon il est en dehors.

La figure 5.10 illustre ce test au travers d'un exemple simple en 2D. Le point $elt1$ est à l'intérieur de l'enveloppe convexe : le produit scalaire de chacun des vecteurs directeurs de ses projetés orthogonaux sur les faces avec les normales sortantes est positif ou nul. En revanche, Le point $elt2$ est en dehors : $\vec{n}_2 \cdot p_{F_2}(elt) < 0$.

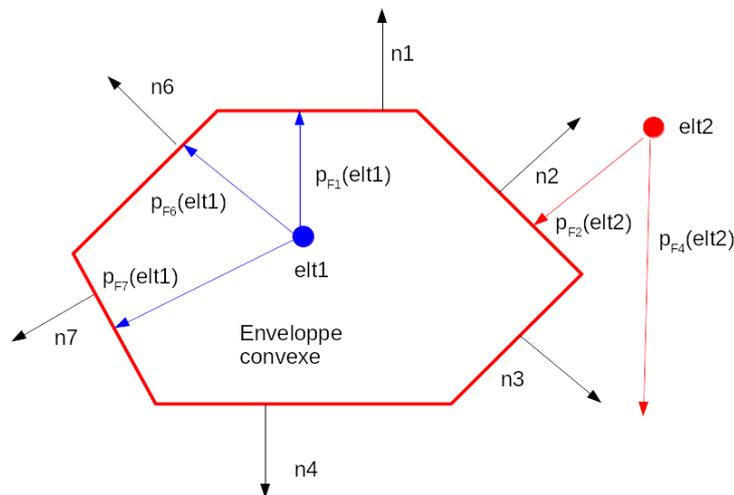


FIGURE 5.10 – Exemple schématisé en 2D du test de l'appartenance d'un point à une enveloppe convexe.

La porosité p dans chaque enveloppe convexe a été calculée de la manière suivante :

$$p_i = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} v_j \quad (5.13)$$

avec p_i la porosité dans l'enveloppe convexe $E_{c,i}$, N_i le nombre d'éléments dans l'enveloppe convexe et v_j la fraction volumique de vide dans l'élément j .

Des courbes de porosité ont été ainsi obtenues en fonction du volume des enveloppes convexes successives. La figure 5.11 montre un exemple, sur une coupe 2D d'un calcul effectué avec 500 particules, des enveloppes convexes successives calculées. On remarque qu'il y a une enveloppe convexe faisant office de meilleur compromis entre nombre de porosités capturées d'une part, et volume de calcul d'autre part. Dans ce cas, elle correspond à l'enveloppe convexe dont le numéro est compris entre # 100 et # 150. On appellera l'ensemble des taux de porosité pour chaque enveloppe convexe *courbe de porosité*. La figure 5.12 montre la courbe de porosité associée sur ce même calcul.

La méthode de calcul de la porosité par enveloppes convexes successives présente plusieurs avantages. D'une part, comme la méthode développée pour le calcul de la porosité sur les images 2D dans le chapitre 3, le choix du volume ne dépend pas de l'utilisateur. D'autre part, le taux de porosité calculé correspond au premier minimum local de la courbe de porosité, en partant de la première enveloppe. En effet, après avoir atteint ce minimum local, il y a deux possibilités.

- Le volume de calcul devenant de plus en plus petit, le taux de porosité remonte. La courbe à une allure de cuvette.
- La porosité atteint un palier après le minimum local, et augmente très légèrement ensuite.

Dans les deux cas, ce minimum local correspond à un taux de porosité optimal vis à vis du volume de calcul.

La méthode présente cependant des risques : dans certains cas, le taux de porosité décroît de manière monotone, sans passer par un minimum local, ou bien se stabilise à un palier avec une valeur très élevée (plus de 30%). Cela peut se produire quand le confinement n'est pas assez sévère et les particules, malgré les conditions de placement énoncées plus haut, sont trop éloignées les une des autres. Il est également possible que le nombre de particules soit trop faible, auquel cas l'amas final est trop étalé dans l'une ou l'autre direction. De la porosité indésirable ou bien des effets de bords entrent alors en considération, et sont capturés dans les enveloppes.

Cependant, cette méthode peut être un indicateur que, dans les cas énoncés plus haut, le calcul d'un taux de porosité n'est pas vraiment pertinent, et qu'une révision des conditions initiales de placement des particules peut être judicieuse.

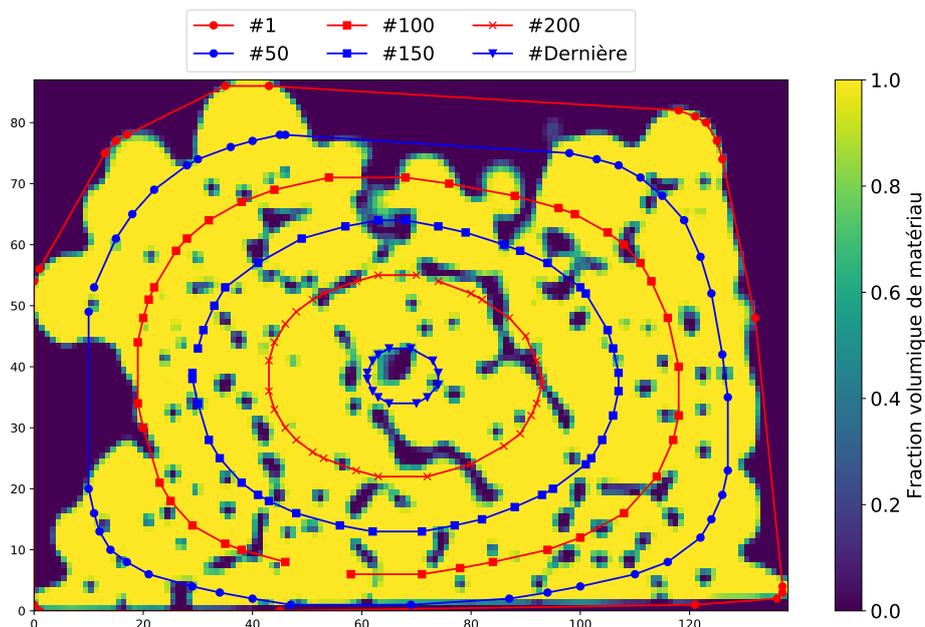


FIGURE 5.11 – Vue en coupe d’enveloppes convexes successives calculées sur un amas de 500 particules après impact.

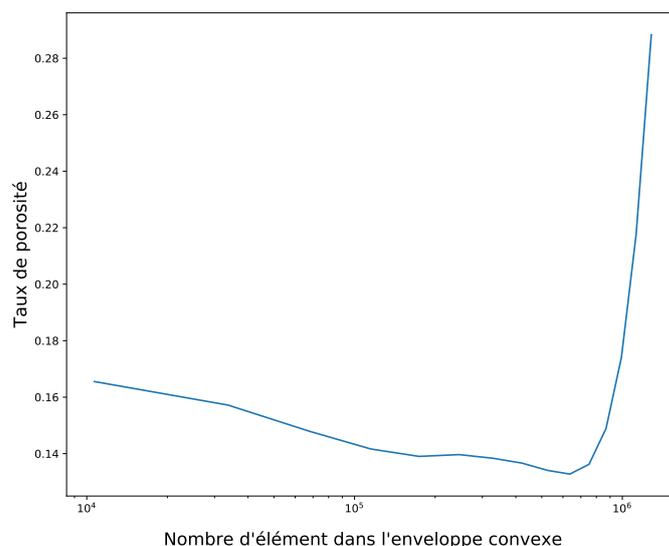


FIGURE 5.12 – Courbe de porosité pour 500 particules T 412 V 550 Al_2O_3 0.

Choix du nombre de particules pour la simulation

Le choix du nombre de particules pour la simulation conditionne fortement le temps de calcul d’une part, ainsi que la précision sur l’estimation du taux de porosité d’autre part. Il conviendra alors de choisir le meilleur compromis entre ces deux contraintes, pour évaluer l’influence des paramètres de projection sur la porosité et arriver, enfin, à proposer un mécanisme de formation de la porosité.

Trois nombres de particules ont été considérés pour les simulations multi-impact : 10, 100 et 500 particules. Les calculs ont été parallélisés sur 35 à 40 cœurs Intel(R) Xeon(R) Gold 5118 CPU cadencés à 2.3GHz. Dans ces conditions, les calculs avec 10 particules ont pris quelques heures, ceux avec 100 particules une vingtaine d’heures, et ceux avec 500 entre 60 et 150 heures. L’ajout d’alumine double à quadruple cette durée. Ces temps sont donnés pour un confinement

de $[0.17, 0.17, 0.4]$ pour 10 particules, $[0.17, 0.17, 0.65]$ pour 100 particules, et $[0.19, 0.19, 0.72]$ pour 500 particules.

La figure 5.13 montre des courbes de porosités pour les trois nombres initiaux de particules, avec T la température initiale (K), V la vitesse initiale ($m.s^{-1}$) et Al_2O_3 le nombre initiales de particules :

- 0 : aucune particule d'alumine.
- 1 : 2 particules d'alumine sur les 10 au total, ou 15 particules d'alumine sur les 100 au total. L'alumine n'a pas été ajoutée dans les calculs avec 500 particules. Cela a pour but de grossièrement rendre compte de la fraction massique de 20%, utilisée pour les projections.

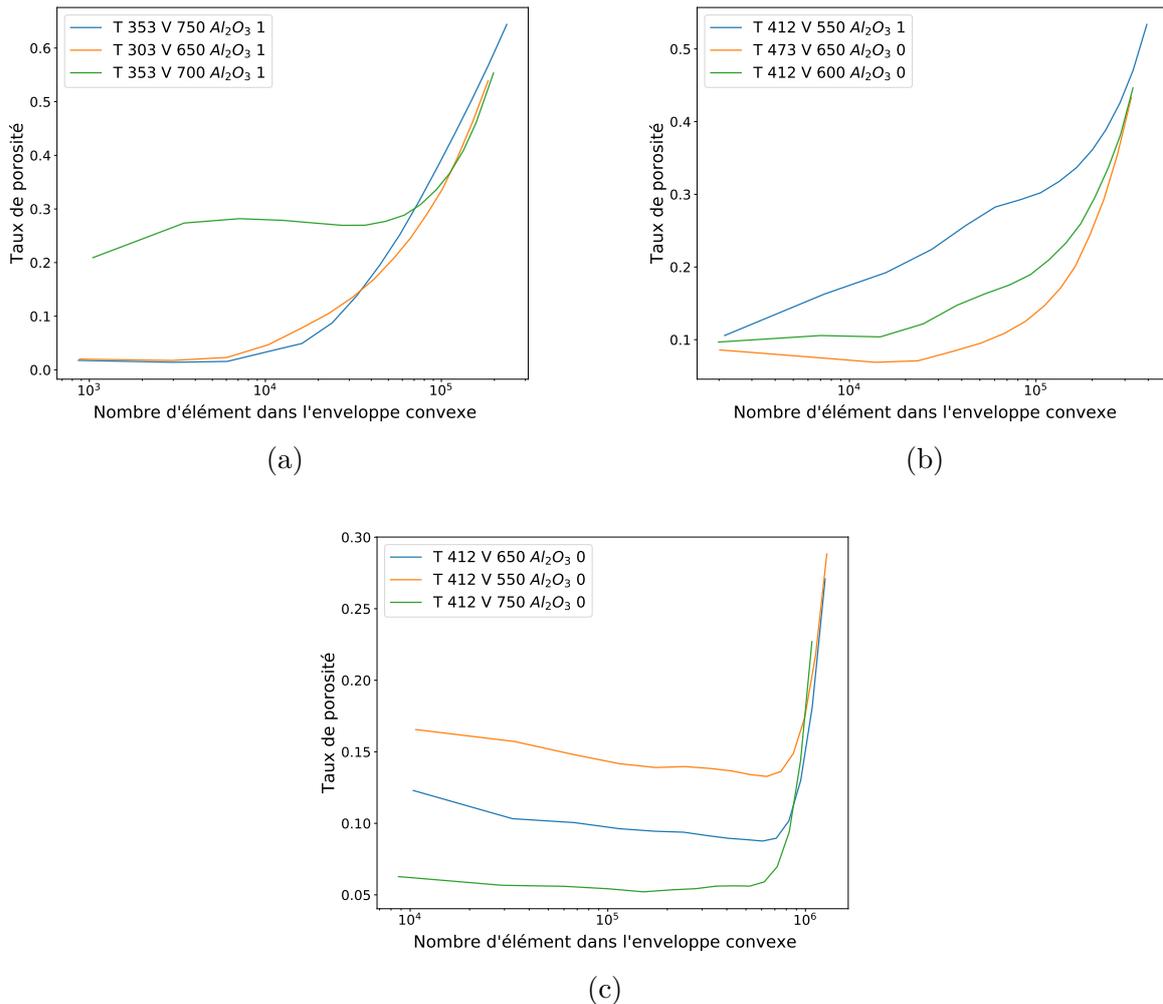
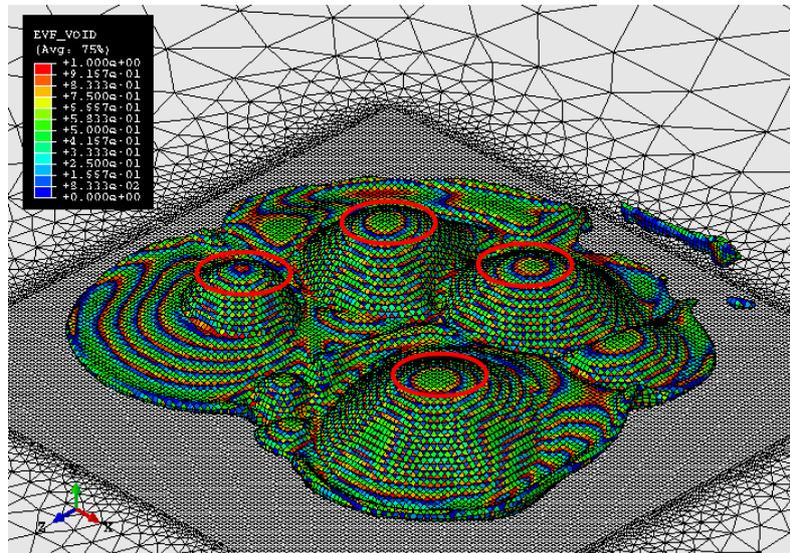
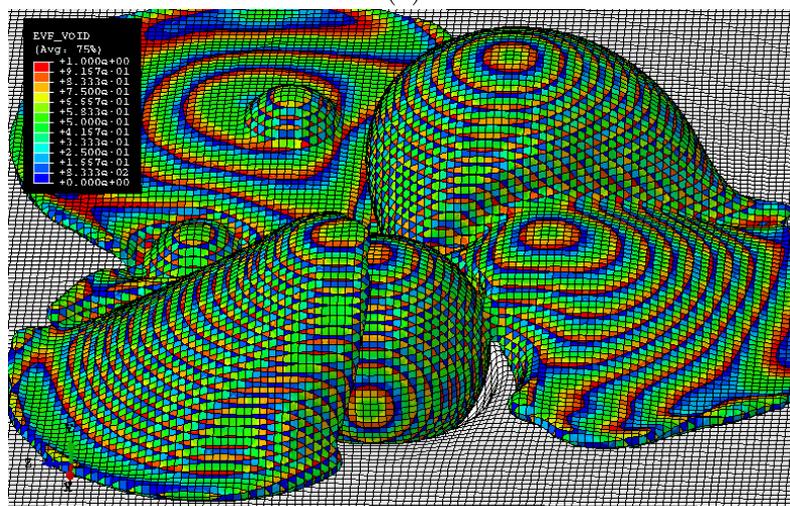


FIGURE 5.13 – Courbes de porosité pour différents paramètres initiaux (a) 10 particules (b) 100 particules (c) 500 particules.

Dans le cas de 10 particules initiales, les effets de bord sont très importants. La figure 5.14 (a) montre un étalement trop important des particules dans le plan XY : 4 points, entourés en rouge sur la figure, sont surélevés par rapport au reste de l'amas. Ils seront donc toujours pris dans l'enveloppe convexe, et vont contribuer à surestimer le taux de porosité. On voit, sur la figure 5.14 (b), une particule d'alumine non enrobée. Cela crée localement une porosité énorme, au bord de la microstructure, venant perturber la courbe de porosité.



(a)



(b)

FIGURE 5.14 – Amas de 10 particules écrasées pour deux conditions de simulation différentes : (a) T 303 V 650 Al₂O₃ 0 (b) T 353 V 700 Al₂O₃ 1.

Dans le cas de 100 particules, le volume de l'amas était plus conséquent, comme montré sur la figure 5.15. Les effets de bords étaient donc moins importants, en comparaison des calculs avec 10 particules. Dans certains cas, le taux de porosité atteint un minimum local et augmente à mesure que le volume diminue. Cependant, Il arrive que certaines courbes décroissent de manière monotone, signe d'un effet du confinement. Un nombre de 100 particules semble alors seuil pour le calcul du taux de porosité avec le méthode des enveloppes convexes. L'influence du confinement sera discutée dans la partie 5.4.4.

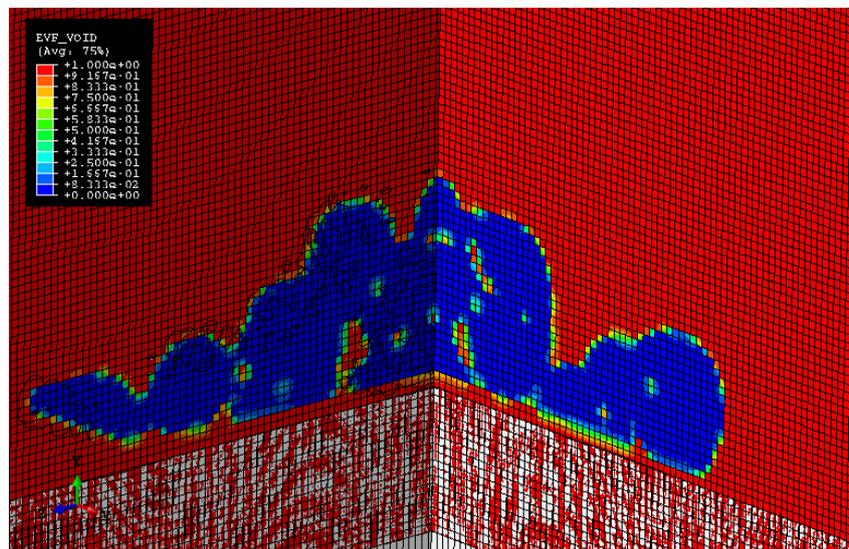


FIGURE 5.15 – Vue en double coupe d'un impact avec 100 particules, T 412 V 550 Al_2O_3 0.

Pour 500 particules, chaque courbe de porosité atteint un minimum local, validant le seuil des 100 particules pour le calcul de la porosité. Aucun effet de bord n'est à déplorer, comme le montre la figure 5.16. Cependant, un nombre restreint de simulations a été fait, le temps de calcul étant élevé.

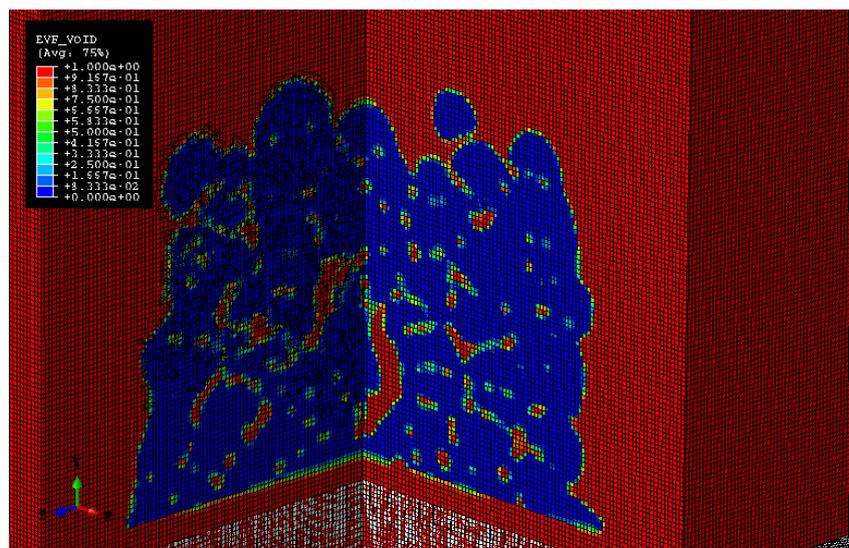


FIGURE 5.16 – Impact final pour 500 particules, T 412 V 550 Al_2O_3 0.

En conclusion de l'étude sur le choix du nombre de particules pour la simulation, il a été montré que 10 ne suffit pas. Un seuil acceptable pour le calcul de la porosité commence à apparaître à 100. 500 serait idéal du point de vue de la méthode des enveloppes convexes, mais le temps calcul est trop élevé. 100 sera donc choisi comme compromis. Le confinement sera optimisé dans la suite, pour éviter les effets de bord. Les simulations à 500 particules seront utilisées pour proposer un mécanisme de formation de la porosité.

5.4.3 Mécanisme de formation de la porosité

Deux phénomènes sont identifiés dans le mécanisme de formation de la porosité en cold spray : les défauts d'interface et les défauts d'empilement.

Les défauts d'interface se manifestent lors de l'impact d'une particule sur une surface irrégulière. Au point de contact particule-surface, un effet géométrique peut rendre la déformation plastique de la particule anisotrope : elle n'enrobe pas toute la surface à sa disposition. Ainsi, de la porosité peut se créer localement. Ces défauts se manifestent principalement sur les axes transverses

au sens de projection, mais peuvent se propager sur l'axe colinéaire également. Les grosses particules, présentant une surface de contact plus grande, sont plus à même de générer des défauts d'interface.

Les défauts d'empilement, quant à eux, peuvent avoir plusieurs causes. D'une part, ils peuvent être une conséquence d'une zone localement moins dense en particules. Cette zone du dépôt ne se construit pas à la même vitesse que le reste, et peut se voir être bouchée plus tard par des particules plus grosses ou un second passage de buse. D'autre part, ils peuvent être créés par des particules qui ne viennent pas boucher un défaut, à cause d'un décalage par rapport à l'axe vertical de ce dernier.

La création de ces défauts est illustrée au travers de l'exemple d'une simulation d'impact à 500 particules, T 412 V 550 sans alumine. La figure 5.17 montre la configuration spatiale des particules à l'instant initial.

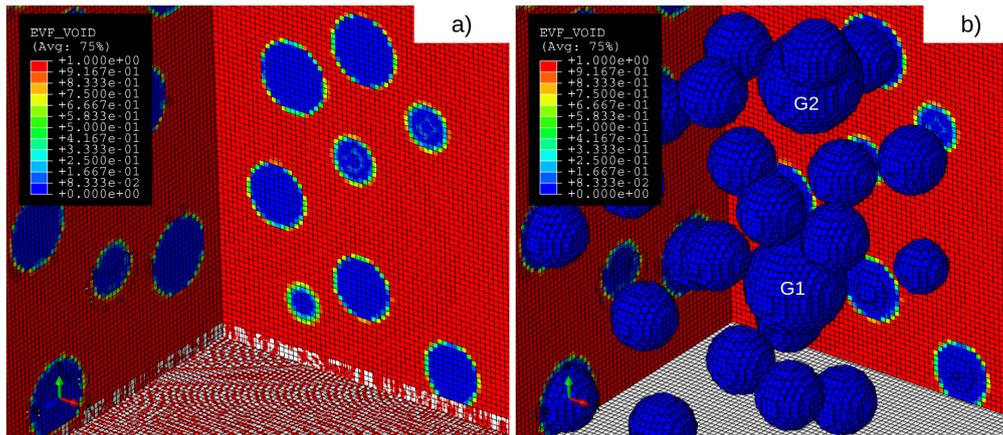


FIGURE 5.17 – Configuration spatiale à $t=0$, 500 particules T 412 V 550 Al_2O_3 0 (a) vue en triple coupe (b) vue en double coupe avec particules, G1 et G2 étant des grosses particules.

Les figures 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 et 5.23 montrent comment un défaut d'empilement peut se créer et être propagé, pour devenir une porosité colonnaire, au cours du temps.

1. 5.18 $t = 150$ ns : on constate la présence d'une zone moins dense en particules sur le cliché (a). La vue en triple coupe sur le cliché (b) montre que G1 amorce des défauts d'interface dans son voisinage.
2. 5.19 $t = 300$ ns : La zone moins dense est toujours visible sur le cliché (a). Elle mène à la formation d'un défaut d'empilement sur le cliché (b), indiqué par une flèche blanche. Les grosses particules G1 et G2 ont généré des défauts d'interface dans leur voisinage. Un autre défaut d'empilement se forme dans la zone peu dense.
3. 5.20 $t = 375$ ns : Le défaut d'empilement grandit, suivant l'axe d'arrivée des particules.
4. 5.21 $t = 450$ ns : Des particules s'empilent sur les bords du défaut, contribuant à sa croissance.
5. 5.22 $t = 600$ ns : Les défauts d'interface du cliché 5.21 (a) n'ont pas été influencés par l'arrivée des particules à $t = 600$ ns (cliché (a) de 5.22).
6. 5.23 $t = 3.6 \mu\text{s}$: (a) Le défaut d'empilement a été bouché et devient une porosité colonnaire. Cette dernière est connectée à certaines porosités d'interface. Le dépôt semble dense en extérieur (b).

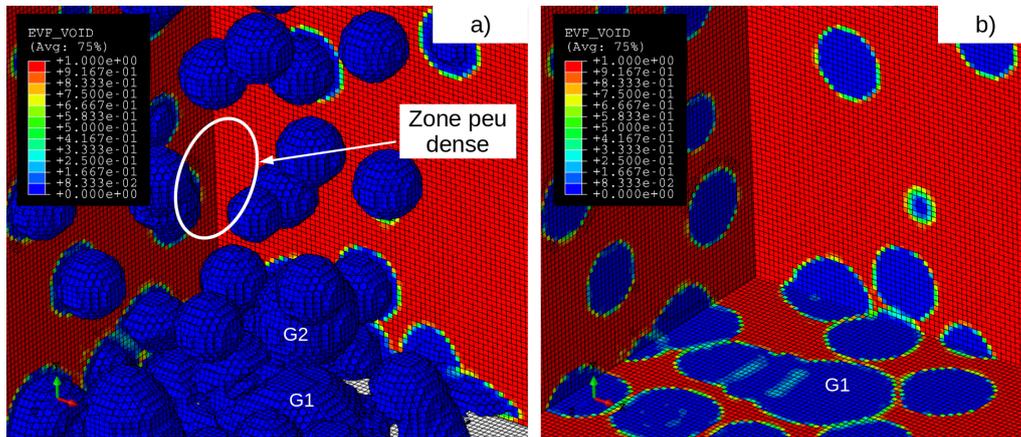


FIGURE 5.18 – $t = 150$ ns, 500 particules T 412 V 550 Al_2O_3 0 (a) vue en double coupe avec particules (b) vue en triple coupe avec défauts d'interfaces. Zone peu dense en particules entourée en blanc.

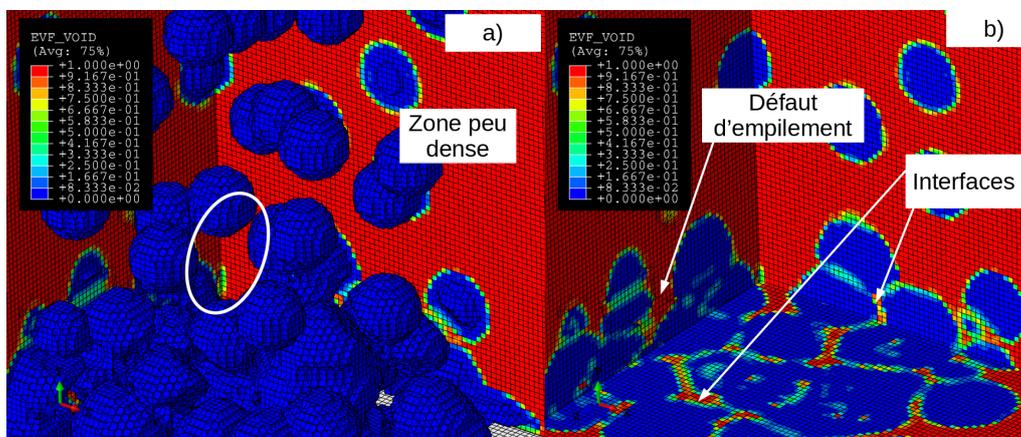


FIGURE 5.19 – $t = 300$ ns, 500 particules T 412 V 550 Al_2O_3 0 (a) vue en double coupe avec particules (b) vue en triple coupe. Zone peu dense en particules entourée en blanc.

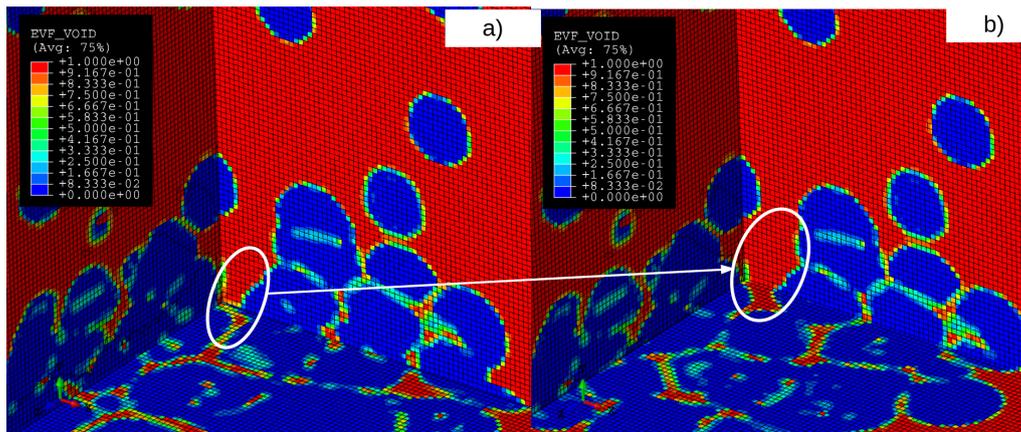


FIGURE 5.20 – $t = 375$ ns, 500 particules T 412 V 550 Al_2O_3 0 (a) vue en triple coupe à une altitude A (b) vue en triple coupe à une altitude $A' < A$. Zone peu dense en particules entourée en blanc.

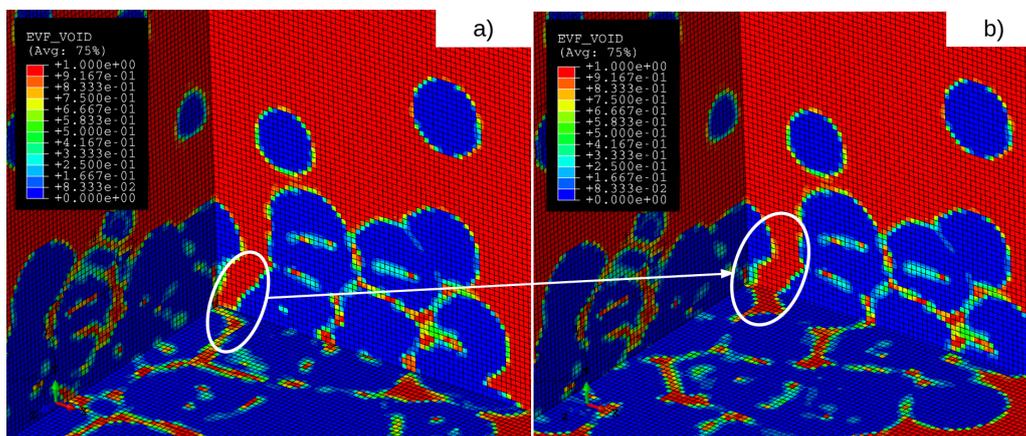


FIGURE 5.21 – $t = 450$ ns, 500 particules T 412 V 550 Al_2O_3 0 (a) vue en triple coupe à une altitude A (b) vue en triple coupe à une altitude $A < A'$. Zone peu dense en particules entourée en blanc.

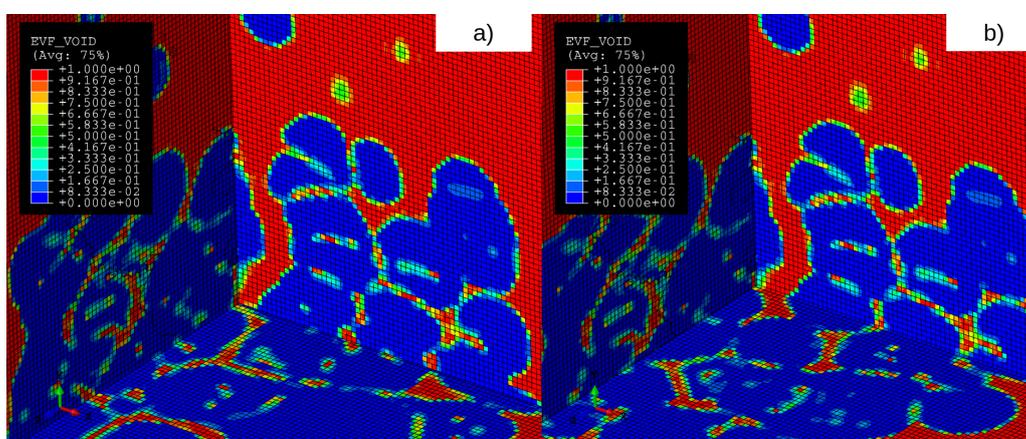


FIGURE 5.22 – $t = 600$ ns, 500 particules T 412 V 550 Al_2O_3 0 (a) vue en triple coupe à une altitude A (b) vue en triple coupe à une altitude $A < A'$.

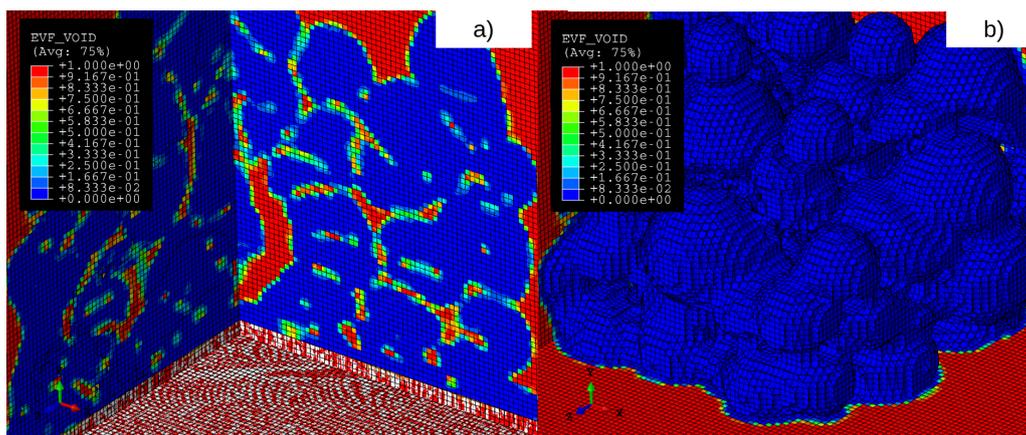


FIGURE 5.23 – $t = 3.6$ μs , 500 particules T 412 V 550 Al_2O_3 0 (a) vue en triple coupe (b) vue en double coupe avec particules.

On La figure 5.24 montre un cliché de tomographie pour T 3 300 0 en coupe dans le plan XZ. On y retrouve les mêmes morphologies de porosités colonnaires que dans les simulations.



FIGURE 5.24 – Vue en coupe dans le plan XZ d’un cliché de tomographie de Toyal 3 300 0.

Le mécanisme de formation de la porosité proposé ici ne tient pas compte du rôle de la couche d’oxyde : des effets purement géométriques sont mis en jeu. On peut cependant supposer qu’aux échelles considérées pour la simulation, la couche d’oxyde a un effet négligeable, masqué par la formulation eulérienne qui permet l’adhésion des particules entre elles.

En revanche, ce mécanisme permet de mettre en évidence la création de porosité percolante : on peut retracer un chemin de porosité ouverte suivant l’axe de projection dans le dépôt. Les porosités d’interface sont généralement des points d’entrée. Elles débouchent parfois dans des porosités colonnaires, qui servent de pont connecteur dans le dépôt et permettent de relier des porosités d’interfaces spatialement éloignées. La figure 5.25 montre comment ces dernières sont inter-connectées.

- (a) Les porosités d’interface connectent le point 1 au point 2 suivant l’axe de projection.
- (b) Le point 2 est relié au point 3 suivant l’axe transverse à la projection.
- (c) Le point 3 est connecté au point 3’ via une porosité d’interface, lui même connecté au point 4 via une porosité colonnaire.
- (d) La porosité colonnaire agit comme un carrefour connectant les porosités d’interface. 3’ est relié à 4’.
- (e) Les points restent connexes 4 et 4’.
- (f) 4 et 4’ sont liés à 5 et 5’ suivant l’axe de projection.
- (g) et (h) Les points 5 et 5’ arrivent à l’interface dépôt-substrat.

La porosité percolante dans les dépôts cold spray semble donc naître de l’action conjointe de la formation de porosités colonnaires et de porosités d’interface. La fréquence de formation trop faible de l’une ou l’autre de ces porosités pourrait donc expliquer le caractère non percolant, aux échelles de la tomographie, de certains dépôts.

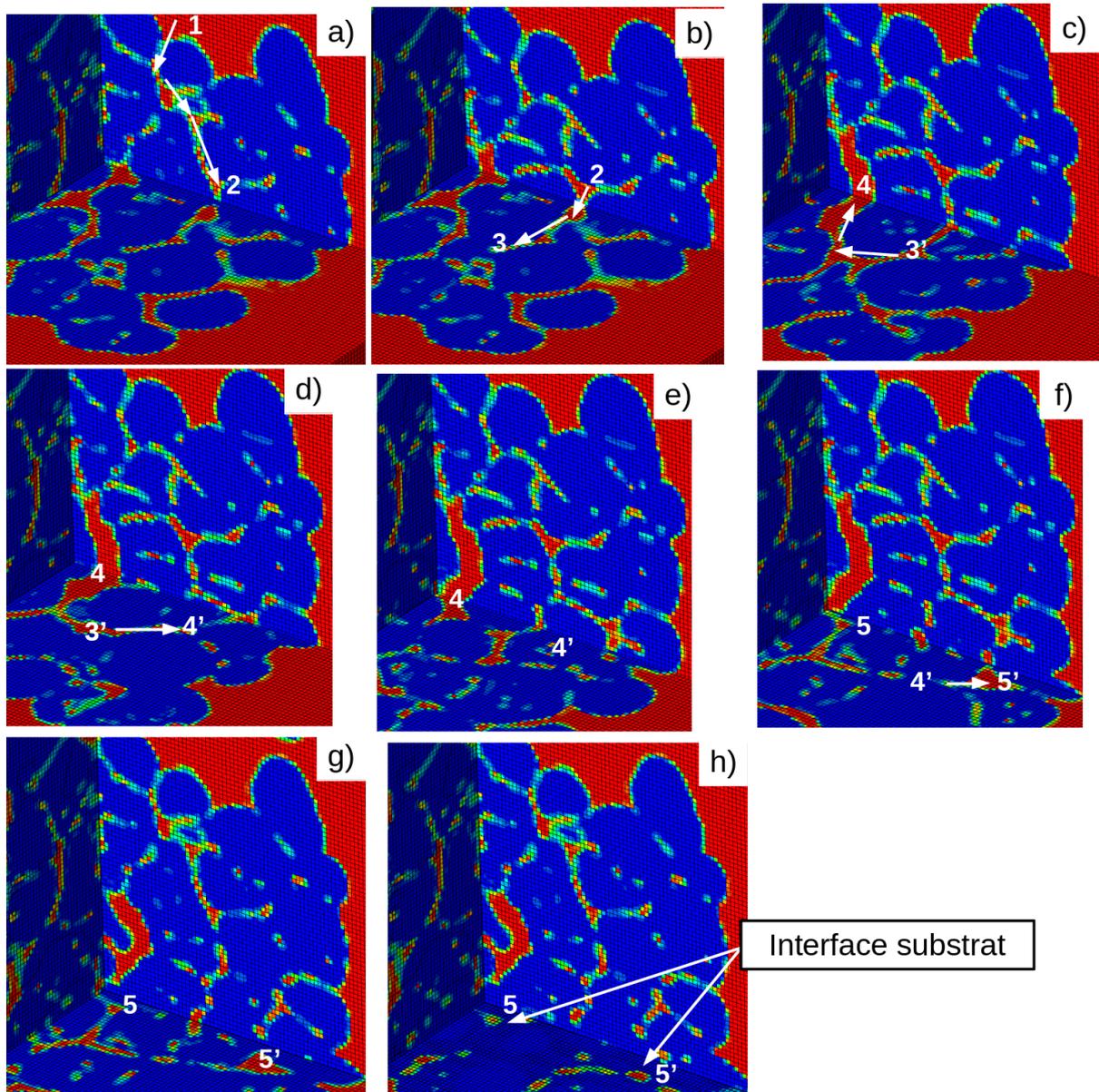


FIGURE 5.25 – Suivi d'une porosité traversant le dépôt, du haut jusqu'à l'interface avec le substrat.

5.4.4 Influence des conditions initiales sur la création locale de porosité

Après avoir proposé un mécanisme de formation de la porosité dans les dépôts cold spray, il est possible d'évaluer l'influence des conditions initiales sur le calcul du taux de porosité, notamment pour comparer le modèle numérique avec les résultats du chapitre 3. Pour rappel, ces derniers ont montré que l'ajout d'alumine influence le plus le taux de porosité, bien avant la température et la pression. La morphologie de la poudre est le premier facteur d'influence, mais ce paramètre est fixé pour toute la partie simulation de l'étude (particules sphériques). On se concentrera sur l'effet de l'ajout d'alumine, second effet le plus déterminant.

Afin de mieux jauger l'influence de l'ajout d'alumine, les températures et vitesses initiales des particules ne sont pas calculées à partir de la pression et température de consigne du procédé cold spray : par exemple, le couple température/vitesse initiales de 473K et 550 $m.s^{-1}$ pour une particule de 10 μm de rayon peut ne correspondre à aucun couple pression/température de consigne du procédé.

Effet de la taille initiale du confinement

L'étude sur le choix du nombre de particules pour les simulations a mise en évidence que, dans certains cas, le confinement n'était pas adapté pour la méthode dans enveloppes convexes, dans le cas de 100 particules. Avec 500 particules pour un confinement de [0.19,0.19,0.72], la méthode était efficace de façon systématique. Les deux premiers termes du confinement définissent l'espacement des particules sur le plan XY. Dans la configuration à 500 particules, il y a $\frac{500}{0.19^2} = 13850$ particules. mm^{-2} , alors que ce nombre descend à 3460 pour 100 particules avec un confinement de [0.17,0.17,0.65]. En prenant une valeur de 10 000 particules. mm^{-2} , on trouve un confinement de [0.1,0.1,0.65], avec 100 particules initiales. En abaissant la valeur de Z, pour limiter le temps de calcul, le confinement peut se réduire à [0.1,0.1,0.4]. Une comparaison sur les courbes de porosité obtenues pour ce confinement avec celles obtenues pour [0.17,0.17,0.65] est proposée dans la suite de cette partie.

Dans un premier temps, on prendra en exemple le cas T 412 V 550 Al_2O_3 , pour illustrer visuellement l'impact du confinement sur les effets de bords. Les courbes de porosités seront ensuite comparées entre les deux confinements pour les valeurs suivantes : $T \in \{373, 412, 473\}$ (K), $V \in \{550, 600, 650\}$ ($m.s^{-1}$) et $Al_2O_3 \in \{0, 1\}$.

Exemple avec T 412 V 550 Al_2O_3 1

Les figures 5.26 et 5.27 montrent des vues en double coupe à différents endroits de la microstructure pour la porosité et la phase alumine, pour le confinement [0.17,0.17,0.65] et [0.1,0.1,0.4] respectivement.

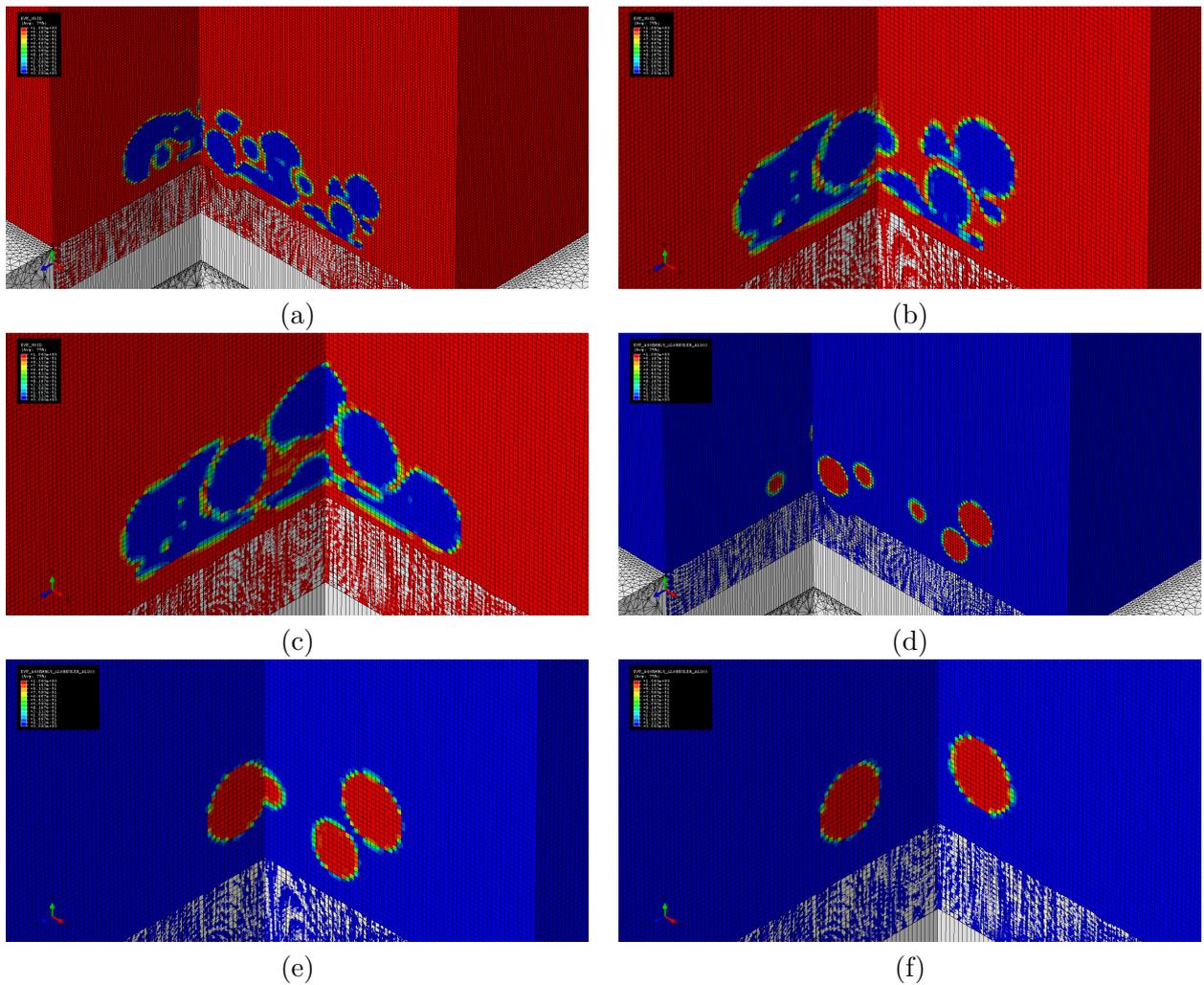


FIGURE 5.26 – Localisation de la porosité dans trois coupes, confinement $[0.17,0.17,0.65]$, T 412 V 550 Al_2O_3 1. (a) coupe 1, (b) coupe 2, (c) coupe 3. Fraction d'alumine dans : (d) coupe 1, (e) coupe 2 et (f) coupe 3.

Les effets de bords sont frappants sur les figures 5.26 (a) et (b) : le voisinage des particules d'alumine est très peu enrobé (clichés (e) et (f)), ce qui crée des creux au milieu de la microstructure, qui sont pris en compte par la méthode des enveloppes convexes. La figure 5.26 (c) met en évidence une porosité colonnaire, dans le voisinage de deux particules d'alumine (5.26 (g)). Cette porosité occupe un volume important au centre de la microstructure, et sera de facto comptabilisée par la méthode des enveloppes convexes.

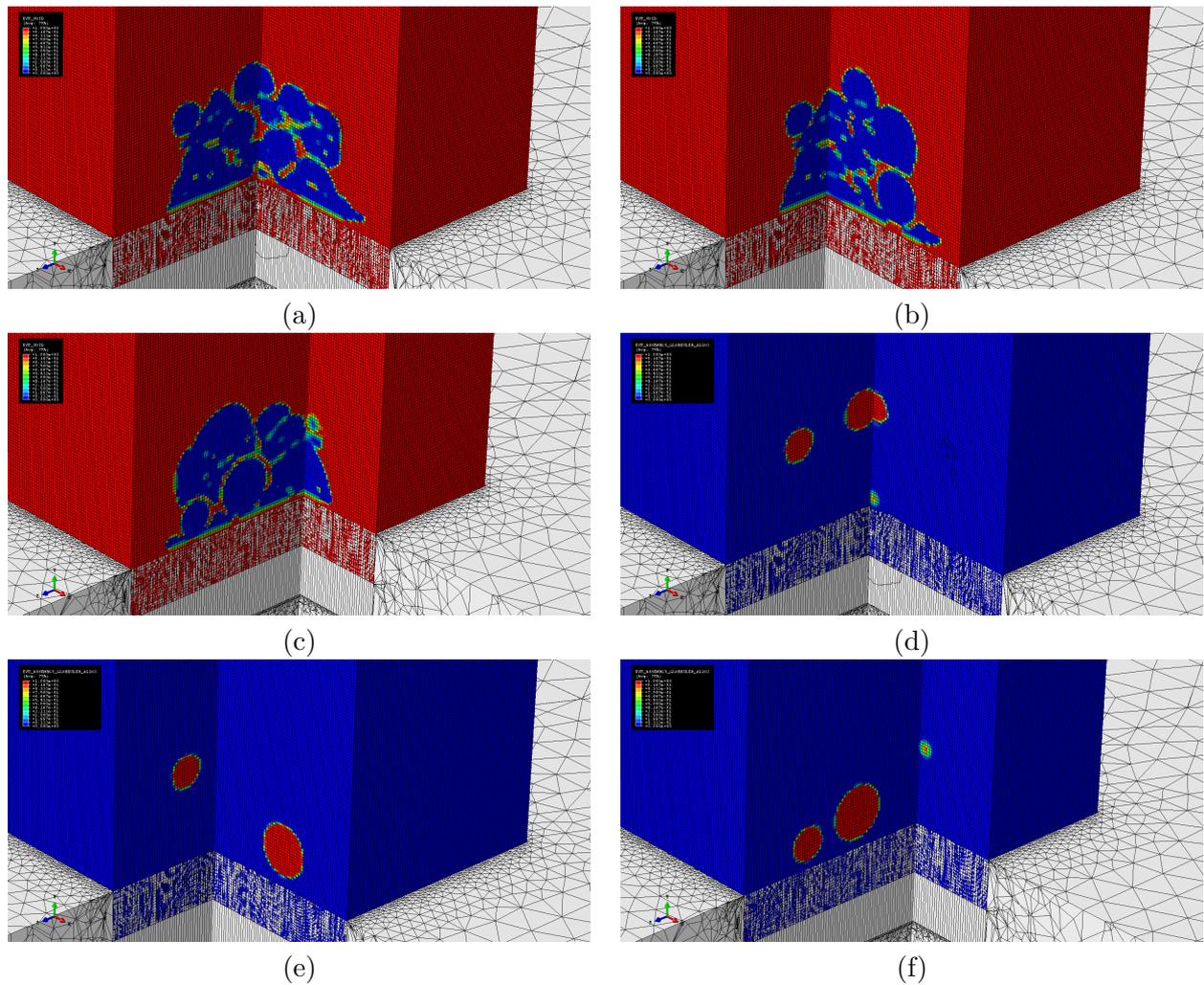


FIGURE 5.27 – Localisation de la porosité dans 3 coupes, confinement $[0.1, 0.1, 0.4]$, T 412 V 550 Al_2O_3 1. (a) coupe 1, (b) coupe 2, (c) coupe 3. Fraction d'alumine dans : (d) coupe 1, (e) coupe 2 et (f) coupe 3.

En revanche, en restreignant l'espace entre les particules sur le plan transverse à l'axe de projection, les effets de bords sont moins prononcés. Aucun des artefacts énoncés précédemment n'est présente sur la figure 5.27. La porosité d'interface apparaît notamment autour des particules d'alumine.

Tous ces effets visuels se traduisent sur les courbes de porosité. La figure 5.28 montre celles associées à T 412 T 550 Al_2O_3 1 pour les deux confinements introduits plus haut. Des effets de bords négligeables se traduisent par le passage par un minimum local pour le confinement $[0.1, 0.1, 0.4]$. Pour les premières enveloppes convexes, la courbe $[0.17, 0.17, 0.65]$ est nettement au dessus de $[0.1, 0.1, 0.4]$, ce qui est également révélateur des effets de bords.

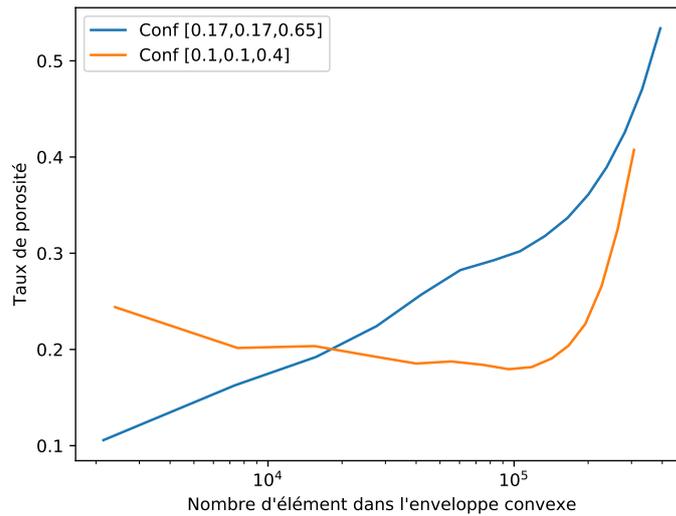
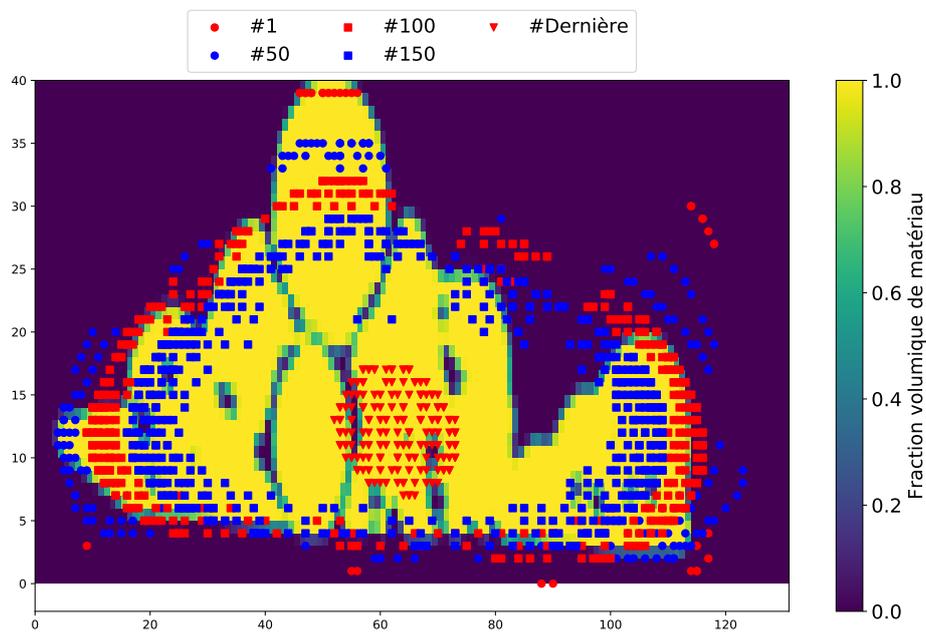
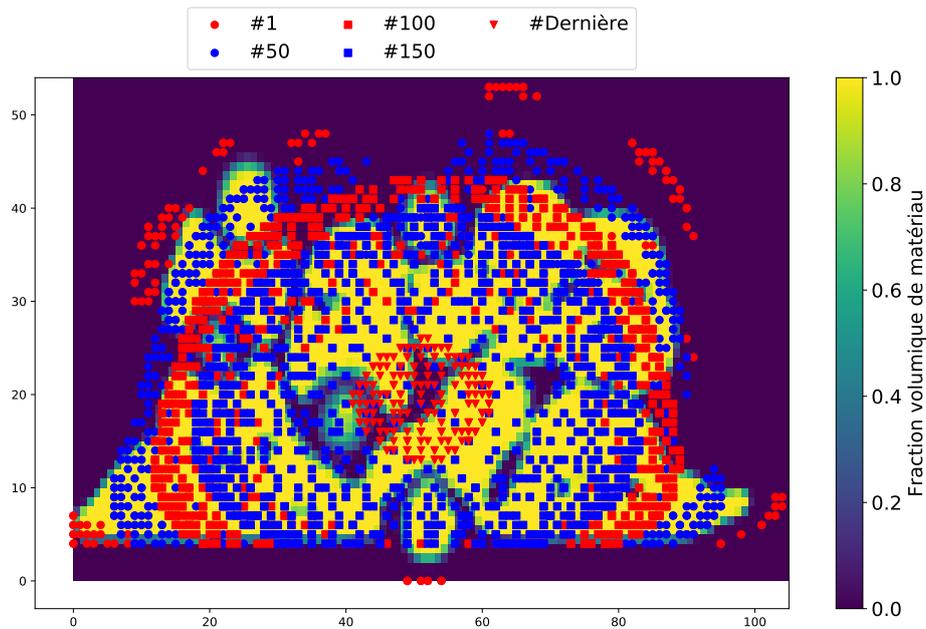


FIGURE 5.28 – Courbe de porosité pour T 412 V 550 Al₂O₃ 1 pour deux confinements.

La figure 5.29 montre, pour ces deux microstructures, les sommets des enveloppes convexes 1, 50, 100, 150 et la dernière sur la coupe S_c au coeur de la microstructure, avec la projection des sommets de ces mêmes enveloppes 30 coupes réparties de part et d'autre de S_c . On constate la manifestation des effets de bords sur les courbes de porosité : l'enveloppe convexe 150 englobe une fraction significative de vide n'étant pas de la porosité sur la figure 5.29 (a), tandis que sur la figure 5.29 (b), les effets de bords deviennent négligeables à partir de cette enveloppe.



(a)



(b)

FIGURE 5.29 – Projection des sommets des enveloppes convexes, 30 coupes de part et d’autre du coeur T 412 V 550 Al_2O_3 1; (a) confinement $[0.17,0.17,0.65]$, 262 enveloppes convexes; (b) confinement $[0.1,0.1,0.4]$, 249 enveloppes convexes.

Cas général

Les courbes de porosités pour toutes les simulations énoncées en début de partie sont présentées dans la figure 5.30. Les résultats pour T 473 V 600 Al_2O_3 1 avec confinement $[0.1,0.1,0.4]$ n’ont pas pu être récupérés, mais cela ne change rien à la tendance générale.

Dans toutes les simulations, les phénomènes détaillés dans l’exemple précédent se vérifient : les courbes de porosité pour le confinement $[0.1,0.1,0.4]$ présentent toutes un minimum local et se situent en dessous des celles pour le confinement $[0.17,0.17,0.65]$. On en conclut que plus l’on contraint fortement les particules dans le plan transverse à l’axe de projection, plus les effets de bords deviennent négligeables pour la méthode des enveloppes convexes.

Les résultats obtenus avec le confinement $[0.1,0.1,0.4]$ seront donc retenus pour l’analyse présentée à la partie 5.4.4.

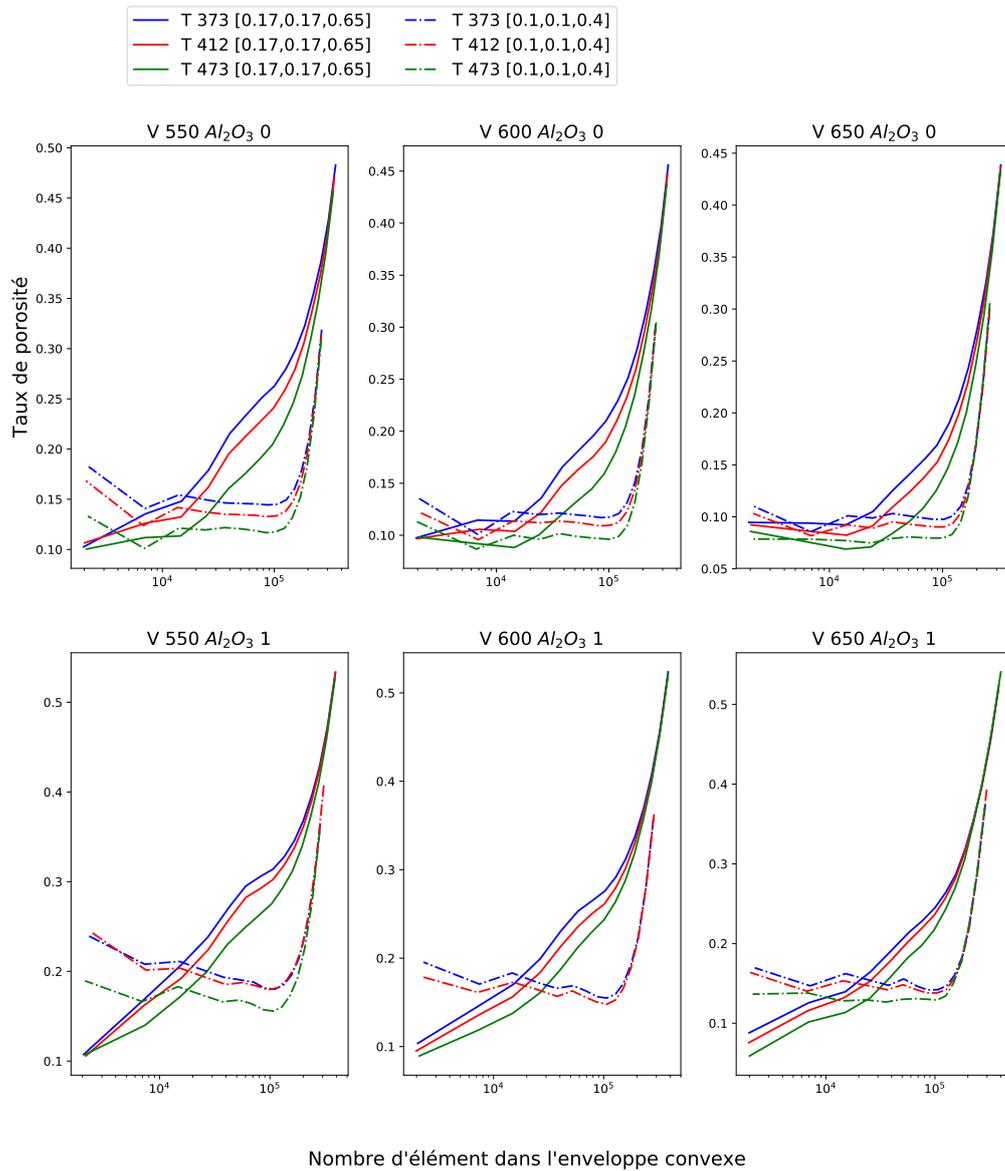


FIGURE 5.30 – Comparaison des courbes de porosités pour les confinements [0.1,0.1,0.4] et [0.17,0.17,0.65], pour plusieurs conditions initiales.

Effet de la composition initiale des particules pour un confinement donné

La figure 5.31 montre les courbes de porosité obtenues pour des configurations initiales différentes en termes de température, vitesse et composition de la poudre. Les valeurs des taux de porosités correspondant sont reportées dans le tableau 5.7.

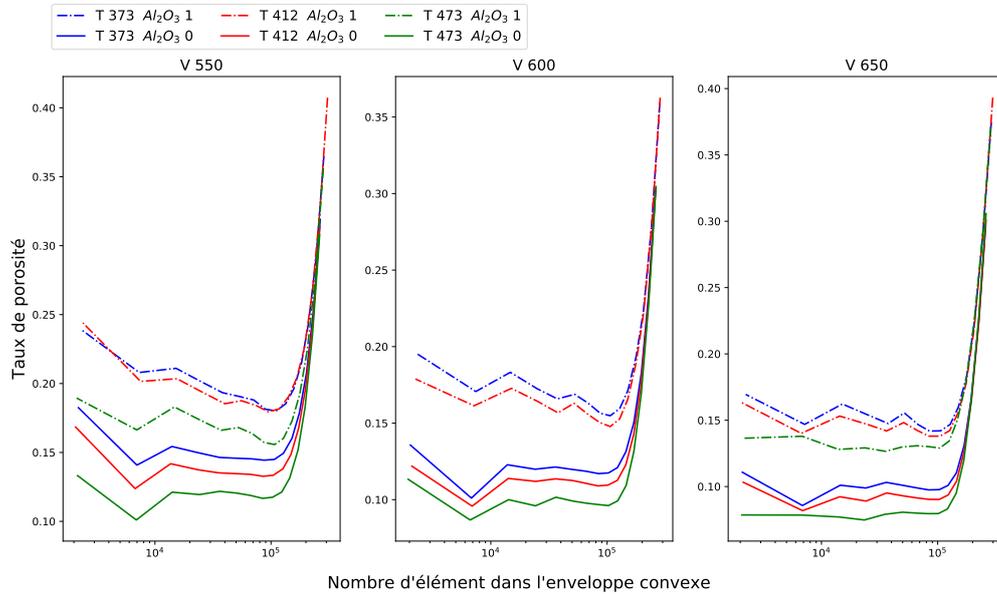


FIGURE 5.31 – Courbes de porosité pour plusieurs conditions initiales dans une configuration donnée, confinement $[0.1,0.1,0.4]$, 100 particules.

Température (K)	Vitesse $m.s^{-1}$	Al_2O_3	Taux de porosité (%)
373	550	1	18.0
373	550	0	14.5
373	600	1	15.5
373	600	0	11.7
373	650	1	14.2
373	650	0	9.8
412	550	1	18.2
412	550	0	13.3
412	600	1	14.8
412	600	0	11.0
412	650	1	13.8
412	650	0	9.0
473	550	1	15.6
473	550	0	11.7
473	600	0	9.6
473	650	1	12.9
473	650	0	8.0

Tableau 5.7 – Taux de porosité obtenus avec la méthodes des enveloppes convexes pour différentes conditions initiales.

De manière systématique, le taux de porosité des microstructures avec l'alumine est plus élevé que pour leurs homologues sans, ce qui est contraire aux observations expérimentales présentées dans le chapitre 3. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat.

- L'hypothèse d'attribution d'une vitesse et température unique à toutes les particules, indépendamment de leur taille et surtout de leur nature chimique, est extrêmement simplificatrice. L'alumine et l'aluminium possèdent des masses volumiques et capacités calorifiques massiques très différentes : en considérant un modèle fluide 1D isentropique avec des hypothèses fortes, proposé par [CHDL11] et implémenté en Python par F. Delloro pour calculer la vitesse et la température des particules à une distance D en sortie de buse pour une pression et température de gaz données, on remarque déjà qu'il y a une différence significative entre l'alumine et l'aluminium. La figure 5.32 montre la vitesse et la température des particules sphériques à 25mm après la sortie de la buse 24TC présentée au chapitre

2, en fonction de leur diamètre pour une pression et une température du gaz (azote) de respectivement 2.5 MPa et 350 °C.

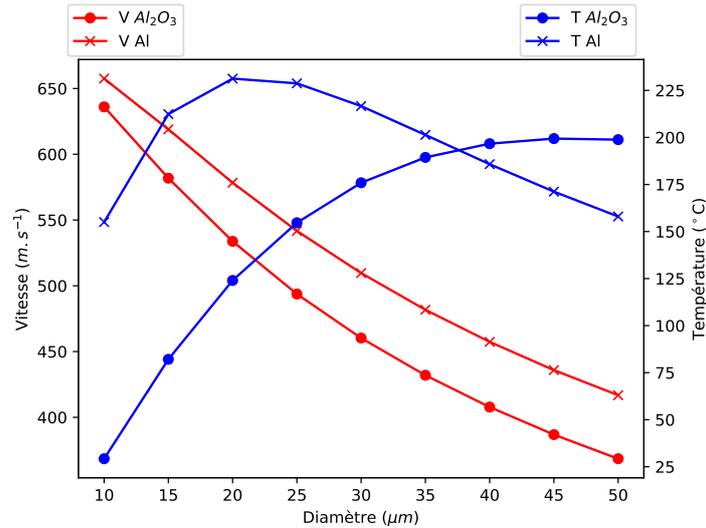


FIGURE 5.32 – Vitesse et température des particules d’aluminium et d’alumine en fonction de leur diamètre, pour un modèle 1D isentropique développé par [CHDL11].

Ces différences de vitesse et température peuvent avoir une influence sur l’effet de martelage de l’alumine et sur la déformation plastique de l’aluminium.

- Le nombre de particules est trop faible. L’effet de martelage de l’alumine pourrait donc avoir une influence négligeable, surtout si les particules de ce matériau sont placées, dans les calculs, à une altitude inférieure à celles d’aluminium. De plus, le rebond de l’alumine n’est pas pris en compte dans les simulations.
- Le modèle matériau de Johnson-Cook ne rend pas bien compte de la déformation plastique à très haute vitesse de déformation. Cela peut avoir un effet sur l’enrobage des particules d’alumine par les particules d’aluminium et pourrait contribuer à une création de porosité supplémentaire. Un autre modèle pourrait être plus adapté pour décrire le comportement plastique d’un matériau à haute vitesse de déformation, comme celui de Preston-Tonks-Wallace [KS09], [PKB13].

Simulation numérique du procédé cold spray

Des calculs préliminaires en conditions « réelles » ont été considérés, afin de préciser les pistes de réflexion à privilégier pour le développement d’une simulation du procédé par éléments finis évoquées ci-dessus. Le modèle 1D isentropique de Champagne [CHDL11] a été utilisé pour calculer vitesse et température des particules en sortie de buse. 100 particules ont été générées, avec l’algorithme présenté en début de chapitre, suivant la granulométrie des poudres sphériques et d’alumine présentées au chapitre 2. Cinq simulations ont été menées pour une même configuration spatiale et un même confinement. Quatre d’entre elles ont incorporé de l’alumine (15 particules sur les 100), avec les pressions et températures de gaz suivantes, pour la géométrie de buse 24TC : 3 MPa 300°C, 3 MPa 350°C, 3 MPa 400°C et 2.5 MPa 350°C. La dernière simulation, en considérant la buse 33PBI, a été menée avec 100 particules d’aluminium en prenant un couple pression/température de 3 MPa et 300°C pour le gaz. La figure 5.33 montre les courbes de porosité issues de ces simulations. La température du gaz est en °C, la pression en MPa, et Al_2O_3 1 signifie que la buse 24TC a été considérée, tandis que Al_2O_3 0 signifie que la 33PBI l’a été.

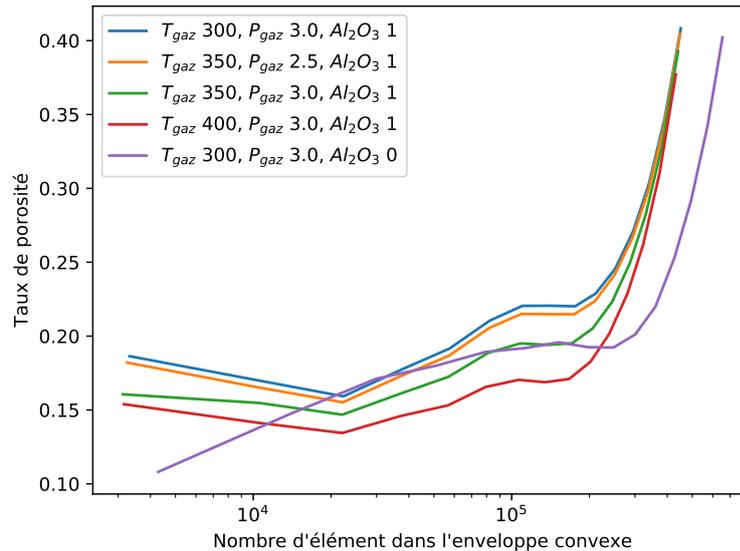


FIGURE 5.33 – Courbes de porosité pour des conditions « réelles » de projection.

L'influence de l'ajout d'alumine ne se constate pas non plus ici : la courbe de porosité 3 MPa 300°C Al_2O_3 1 est au dessus de 3 MPa 300°C Al_2O_3 0, alors que les données expérimentales montrent le contraire. Cela semble confirmer les hypothèses sur les effets de bords induits par la présence d'alumine. Une étude sur la taille du confinement et sur le nombre initial de particules est à considérer pour élucider la situation. De plus, il faudrait prendre en compte le rebond des particules d'alumine.

On remarque cependant que le fait d'avoir calculé les vitesses et températures des particules à partir des paramètres procédés (pression et température du gaz) permet de rendre compte de l'influence respective de ces dernières sur la porosité, également mise en évidence par l'analyse de sensibilité menée au chapitre 3. Une variation de température à plus d'effet sur le taux de porosité qu'une variation de pression. Cette analyse est malgré tout à relativiser, dans la mesure où seulement un calcul par condition de projection a été mené. Une campagne de calcul en faisant varier les configurations spatiales initiales des particules permettrait d'affiner ces observations.

5.5 Conclusions et perspectives du chapitre

Dans ce chapitre, une étude par éléments finis ayant pour but, d'une part, de mettre en évidence les mécanismes de création de la porosité dans les dépôts cold spray et, d'autre part, d'évaluer numériquement l'impact des paramètres de projection a été menée.

La méthode dite CEL (Coupled Eulerian Lagrangian) a été utilisée, palliant les problèmes majeurs rencontrés lors des modélisations lagrangiennes, notamment concernant la convergence des calculs. Le modèle matériau de Johnson-Cook a été choisi, complété par l'équation d'état de Mie-Grüneisen, pour rendre compte du comportement des particules en dynamique rapide.

Dans un premier temps, une étude de maillage a été effectuée : elle avait pour but d'optimiser la taille de maille du domaine eulérien pour trouver le meilleur compromis possible entre le temps calcul et la précision de grandeurs moyennes en fin de calcul, comme la température, la déformation plastique équivalente et le taux d'écrasement de la particule. Pour cela, le mesh factor, variable liant la taille de maille et le rayon de la particule, a été introduite. Il a été trouvé que le meilleur compromis pour ce dernier se situe entre 0.2 et 0.1 : une valeur de $\frac{1}{6}$ a été choisie.

Dans un second temps, une étude sur le nombre de particules à introduire dans les simulations pour expliquer les mécanismes de formation de la porosité et pour rendre compte du calcul de la porosité a été conduite. En effet, ce nombre est directement lié au temps de calcul des simulations. Une méthode de calcul par enveloppes convexes successives a été développée, permettant de maximiser le volume utilisé pour l'estimation du taux de porosité, tout en réduisant les effets de bords induits par la microstructure.

Il été montré que le confinement, c'est-à-dire le volume dans lequel les particules sont générées, à une influence de premier ordre sur les effets de bords, perturbant la mesure de la porosité par enveloppes convexes.

Au final, des simulations avec 500 particules ont été utilisées pour proposer un mécanisme de formation de la porosité, tandis que celles à 100 particules avec un confinement bien choisi ont été suffisantes pour discuter de l'influence des paramètres de projection sur la porosité.

Un mécanisme de formation de la porosité a été étayé : des défauts d'interfaces apparaissant au contact particule/particule, par un effet géométrique. Ils sont combinés à des défauts d'empilement, se manifestant dans des zones moins denses en particules dans le flux de gaz, pour créer des porosités colonnaires, qui servent de carrefour connectant les porosités d'interfaces.

L'ajout d'alumine dans les simulations a l'effet inverse de ce que l'on observe expérimentalement : cette dernière a tendance à augmenter le taux de porosité d'un amas de particules écrasées, en comparaison à une simulation strictement identique sans alumine.

Plusieurs axes d'ouverture sont considérés et fortement suggérés, notamment sur le modèle matériau : d'une part, explorer d'autres modèles matériaux développés pour la dynamique rapide, d'autres part affiner les paramètres matériaux de l'aluminium pour le modèle de Johnson-Cook dans la plage de vitesses de déformation rencontrées en cold spray. Également, une étude plus poussée que la perspective proposée en fin de chapitre, en incluant des granulométries mesurées de poudres, ainsi que des vitesses et températures calculées sur la base d'un modèle de dynamique des fluides en prenant en compte la géométrie de la buse, la température et la pression du gaz, permettrait de valider plus avant le modèle numérique. Finalement, il serait pertinent d'apporter une statistique au calcul du taux de porosité, en considérant des simulations pour plusieurs configurations spatiales, tous les autres paramètres étant fixés. Cela devrait cependant se faire en considérant le temps de calcul potentiellement très élevé d'une telle étude.

Chapitre 6

Elaboration de dépôts adhérents sur composite PEEK/C à fibres continues

6.1	Élaboration de dépôts adhérents	185
6.1.1	Choix des matériaux	185
6.1.2	Choix des paramètres de projection	185
	Projection avec les paramètres optimaux sur Al2017	186
	Projection du mélange M2	188
6.1.3	Étude des interfaces dépôts/substrats	189
6.2	Caractérisation des dépôts	191
6.2.1	Essais d'adhérence par plots collés	191
	Valeurs d'adhérence	191
	Caractérisation des faciès de rupture	192
	Observation macroscopique	192
	Observations MEB des faciès de rupture de $D_{0,7}$	194
6.2.2	Caractérisation de la microstructure des dépôts	196
6.3	Perspectives pour optimiser l'adhérence des dépôts sur CFCC . . .	198
6.3.1	Cold spray basse pression	198
6.3.2	Autres perspectives	202
6.4	Conclusions et perspectives sur le chapitre	203

Comme mentionné dans l'introduction de ce manuscrit, l'objectif de la thèse est double : d'une part, réussir à réaliser des dépôts à taux de porosité contrôlé, étanches sous des conditions d'ultra-vide, et comprendre les mécanismes sous-jacents à la formation de porosité (chapitres 3, 4 et 5) ; d'autre part, élaborer des dépôts adhérents sur des substrats en composite à matrice polymère et fibres continues de carbone. Il a été vu dans les chapitres 3 et 4 qu'il est possible de réaliser des dépôts cold spray denses et étanches à des niveaux de vide poussés, sur des substrats métalliques. Ce chapitre se focalise sur l'étude des dépôts cold spray sur substrats composites. Comme développé dans le chapitre 1, très peu d'études ont été réalisées concernant l'élaboration de dépôts cold spray d'aluminium adhérents sur composites renforcés en fibres continues de carbone (CFCC), contrairement à celles avec des fibres courtes [LWF⁺19] [ZCL⁺11] [CCVY17]. Bortolussi s'était intéressé aux dépôts de cuivre et de bronze sur CFCC dans ses travaux de thèse [Bor16]. Il a montré qu'un mélange à hauteur de 20% vol. de PEEK était optimal pour construire un dépôt par cold spray, avec un couple pression-température de l'ordre de 1,5 MPa et 400 à 500°C. Il préconisait également des vitesses d'éclairement de buse plus faibles par rapport aux standards utilisés en cold spray, de l'ordre de 100 $mm.s^{-1}$. Cette étude a donné un point de départ pour des projections de mélanges aluminium-PEEK.

La première partie de ce chapitre se concentre sur l'élaboration des dépôts, notamment sur le choix des paramètres de projection. La seconde partie se focalise sur la caractérisation de la microstructure des dépôts, ainsi que sur leur adhérence par essais de plots collés, et finalement sur la caractérisation des faciès de rupture de ces derniers.

6.1 **Élaboration de dépôts adhérents**

Cette section a pour but de présenter les étapes qui ont motivé le choix des mélanges de poudres pour la projection sur CFCC, ainsi que les paramètres procédé et la caractérisation des interfaces dépôt/substrat après projection. Des caractérisations complémentaires des dépôts et de leur adhérence seront données dans la section 6.2.

6.1.1 **Choix des matériaux**

La poudre d'aluminium retenue pour l'élaboration de dépôts sur CFCC était la poudre Toyal, présentée dans le chapitre 2. Cette poudre, en combinaison avec de l'alumine, a permis d'élaborer des dépôts présentant les propriétés d'étanchéité au vide requises par le CERN (voire chapitre 3 et 4). Deux mélanges avec de la poudre Toyal ont été utilisés : un à 20% massique d'alumine (mélange M1) et un à base de PEEK et d'alumine (mélange M2) dans les proportions qui suivent.

- Mélange à hauteur de 20% volumique de PEEK avec l'aluminium. La masse de PEEK à ajouter au mélange a été calculée comme suit :

$$m_P = \frac{F_P \rho_P m_{Al}}{F_{Al} \rho_{Al}} \quad (6.1)$$

avec F_P et F_{Al} les fractions volumiques de PEEK et d'aluminium, ρ_P et ρ_{Al} les masses volumiques de PEEK et d'aluminium, et m_P et m_{Al} les masses de PEEK et d'aluminium. 20% volumique de PEEK correspond à environ 10.8% massique, dans un mélange avec de l'aluminium.

- A ce premier mélange, 20% massique d'alumine a été ajouté, ce qui a donné un mélange final, en massique, à environ 74% d'aluminium, 9% de PEEK et 17% d'alumine.

Le substrat CFCC a déjà été présenté au chapitre 2. On rappelle qu'il a été utilisé avec deux préparations de surfaces : brut de fabrication et sablé au corindon ; on rappelle également que le substrat, indépendamment de sa préparation, présente une surface hétérogène avec des zones où la matrice est en surface et d'autres où les fibres émergent.

6.1.2 **Choix des paramètres de projection**

Le choix des paramètres de projection pour réaliser des dépôts adhérents demande, au vu du peu de littérature disponible sur le sujet, de mener un travail exploratoire. Certaines études

suggèrent l'utilisation de pressions comprises entre 0,4 et 1,2 MPa, mais elles ont été menées sur des composites renforcés avec des fibres courtes de carbone. Cela donne cependant un point de départ pour le choix des paramètres de projection. Une seconde façon de faire est de partir des paramètres de projection qui ont mené à l'élaboration des dépôts les plus étanches et les moins poreux sur substrat Al2017. Ces deux pistes ont été explorées. En rappel du chapitre 2, les mélanges projetés contenant de l'alumine nécessitent l'utilisation de la buse 24TC en WC. Une vitesse d'éclairement de 100 mm.s^{-1} a été choisie.

Projection avec les paramètres optimaux sur Al2017

Les paramètres identifiés comme étant optimaux, vis à vis de la production de dépôts étanches, se situaient dans la gamme de température 300-350°C pour une pression de 2,5 MPa pour le mélange de poudre M1. La figure 6.1 montre un dépôt réalisé à 2,5 MPa et 350°C. Le dépôt n'était pas continu sur le substrat, mais homogène sur toute la matrice PEEK. Cependant, le recouvrement des fibres de carbone ne s'effectue pas dans cette gamme de température et pression. D'autres tentatives ont été faites avec le mélange M1 pour des températures plus élevées (jusqu'à 500°C) avec le même résultat : la première couche ne se dépose pas sur les fibres. Il ne semble alors pas possible de revêtir un CFCC de façon homogène pour ces conditions de projection.

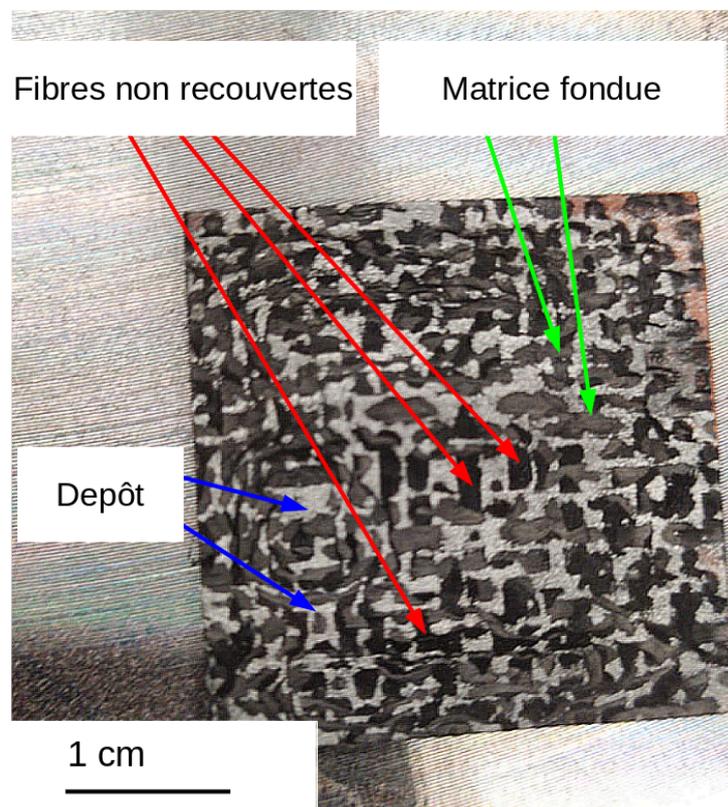


FIGURE 6.1 – Cliché d'un dépôt cold spray sur CFCC, 2,5MPa, 350°C.

Une des explications pourrait être la présence d'alumine, provoquant une rupture fragile des fibres, à cause de sa trop grande dureté. Cette explication a été écartée, après projection d'aluminium pur dans les mêmes conditions. C'est donc la vitesse des particules qui est probablement trop élevée et qui peut provoquer la rupture des fibres. Un calcul en ordre de grandeur permet d'étayer cette explication, en comparant l'énergie nécessaire à apporter à une fibre pour la casser et l'énergie cinétique d'une particule en fonction de son diamètre et de sa vitesse. L'énergie de rupture d'un matériau est proportionnelle au produit de sa résilience et de sa surface utile (section exposée au choc) :

$$E_r = KS \quad (6.2)$$

avec K la résilience du matériau en $J.m^{-2}$ et S la surface utile en m^2 .

L'énergie cinétique d'une particule sphérique pleine, de diamètre D et vitesse v , est donnée par

la relation :

$$E_c = \frac{1}{2} \rho \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 v^2 \quad (6.3)$$

Avec ρ la masse volumique du matériau en $kg.m^{-3}$.

Si l'énergie apportée à une fibre est supérieure à E_r , alors elle casse. La grandeur appelée « coefficient de restitution » peut être utilisée pour estimer l'énergie transmise entre deux matériaux lors d'un choc solide. Le coefficient de restitution est propre à chaque couple de matériaux et nécessite une mesure expérimentale [HVS⁺20] ou une étude numérique [MHGG13]. Ne pouvant être déterminé de manière triviale à partir des propriétés des matériaux mis en jeu, on se propose alors un raisonnement simplifié, pour dégager des ordres de grandeurs : les cas où respectivement 30, 50 et 70% de l'énergie cinétique de la particule était transmise à la fibre ont été considérés. La vitesse de la particule a été calculée d'après un modèle de dynamique des fluides 1D, proposé par Champagne [CHDL11] (implémenté en Python par F. Delloro). On considère les dimensions de la buse 24TC présentée au chapitre 2 pour la simulation, ainsi qu'un gaz d'azote de température 350°C et de pression 2,5 MPa.

La figure 6.2 montre ces pourcentages en fonction du diamètre de la particule, ainsi que le seuil d'énergie nécessaire pour casser une fibre de carbone cylindrique, en prenant une résilience de $10 J.cm^{-2}$ [VT19]. La section des fibres du CFCC étudié a été estimée entre $5 \mu m$ et $10 \mu m$, par analyse d'image au MEB. Les diamètres des particules étaient du même ordre de grandeur que la granulométrie de la poudre d'aluminium sphérique.

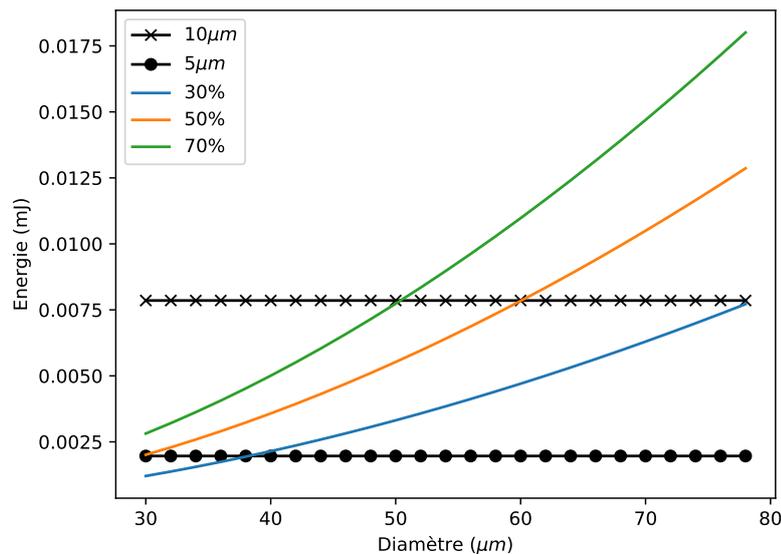


FIGURE 6.2 – Pourcentage de l'énergie cinétique d'une particule d'aluminium sphérique en fonction de son diamètre, comparée avec l'énergie de rupture d'une fibre de carbone.

Les résultats montrent que les fibres de $5 \mu m$ de section cassent, peu importe le pourcentage d'énergie cinétique transmise. Dans le cas d'une section de $10 \mu m$, des particules de diamètres supérieur à $50 \mu m$ et $60 \mu m$ pour respectivement 70% et 50% d'énergie cinétique transmise, suffisent à provoquer la rupture de la fibre.

Ce raisonnement en ordre de grandeur est en accord avec les résultats d'un article de Lupoi *et al.* [LO10], qui a déterminé un seuil similaire pour caractériser l'érosion et la rupture des fibres et de la matrice lors de projections cold spray sur des substrats composites.

Pour obtenir un revêtement sur le substrat CFCC deux stratégies peuvent alors être mises en oeuvre : d'une part, changer la composition de la poudre, d'autre part, modifier les conditions d'impact des particules par ajustement des paramètres procédé. Afin de diminuer la vitesse des particules, agir sur la variation de pression semble plus pertinent : une variation de température, bien qu'ayant également un impact sur la vitesse des particules, joue également sur leur capacité à se déformer plastiquement. Il est alors préférable que les particules continuent de bénéficier

de l'effet adoucissant de la température, pour maximiser leur probabilité d'adhésion. Les deux stratégies sont explorées et les résultats sont présentés dans la suite.

Projection du mélange M2

La première stratégie a été mise en œuvre par l'emploi du mélange M2, caractérisé par l'ajout de poudre de PEEK (Vicote 702, présentée au chapitre 2), dans le but de limiter l'érosion du substrat provoqué par l'impact des particules d'aluminium et d'alumine. Le PEEK, pour des températures de gaz supérieures à 300°C, va fortement se ramollir, ayant une température de fusion aux alentours de 340°C, augmentant ainsi sa probabilité d'adhésion aux fibres. Cela peut permettre de proposer un ancrage mécanique aux particules d'aluminium, potentiellement facilité par l'effet de martelage induit par les particules d'alumine. Dans un premier temps, des projections ont été faites à 1 MPa et 350°C avec le mélange M2 (voir figure 6.3). Une amélioration du recouvrement de la matrice a été constaté. Cependant cela n'était pas suffisant, le substrat n'étant pas totalement recouvert. Le taux de recouvrement était de l'ordre de 75%. La figure 6.4 montre des dépôts obtenus par projection à 0,9, 0,8 et 0,7 MPa. Le cold spray Kinetics 3000 présente des difficultés à se stabiliser en température pour des pressions inférieures à 1 MPa. A ces pressions, la température du gaz oscille entre 330 et 340°C. Cependant, il a été possible d'obtenir une surface totalement recouverte pour 0,8 et 0,7 MPa. Ces paramètres ont donc été retenus pour la caractérisation de l'adhérence. Cela semble également confirmer que diminuer la vitesse des particules par ajustement de la pression, en gardant une température la plus élevée possible, fonctionne pour élaborer des dépôts homogènes d'aluminium sur CFCC.

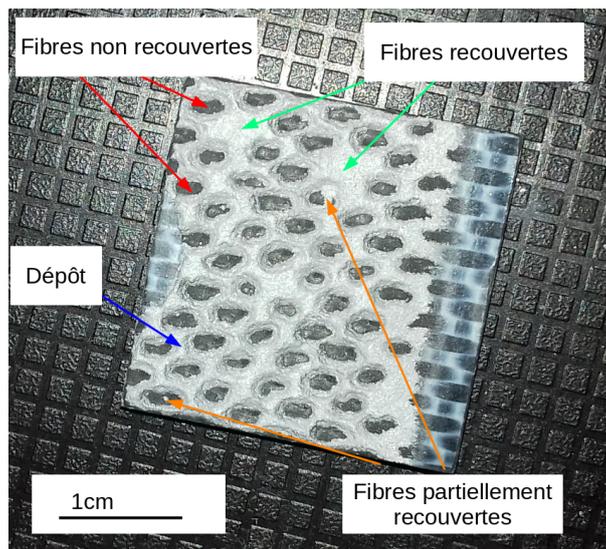


FIGURE 6.3 – Dépôt obtenu par la projection du mélange M2 à 1 MPa et 350°C.

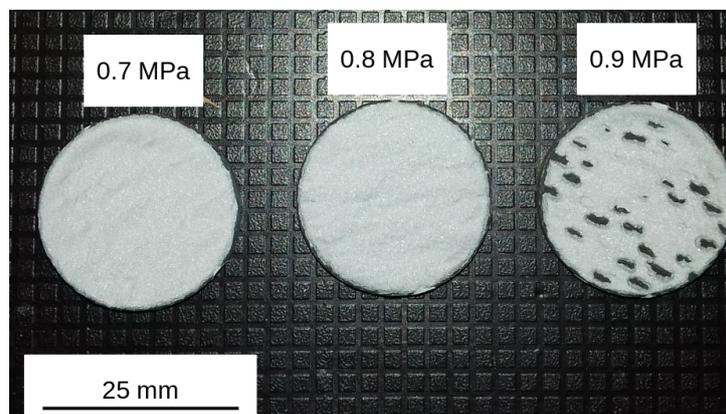


FIGURE 6.4 – Dépôts obtenus par la projection du mélange M2 à 330-340°C et, respectivement, de gauche à droite, 0,7 MPa, 0,8 MPa et 0,9 MPa.

6.1.3 Étude des interfaces dépôts/substrats

Les interfaces, pour tous les dépôts dits « recouvrants » (0,7 et 0,8 MPa), sont sensiblement similaires. On appellera $D_{0,7}$ et $D_{0,8}$ les dépôts élaborés avec le mélange M2 à 330-340°C et 0,7 MPa ou 0,8 MPa respectivement. La figure 6.5 montre une observation au MEB-SE en coupe illustrant une interface typique pour ces dépôts (en l'occurrence $D_{0,8}$). Aucune délamination suite au processus de préparations des échantillons n'a été constatée, ce qui est déjà signe d'une certaine adhérence. Seul le PEEK a pu se déposer sur les fibres. Ce dernier a également proposé un ancrage mécanique pour les particules métalliques, en plus de les enrober : on remarque que les particules d'aluminium sont totalement enveloppées de PEEK. L'alumine a sans doute permis aux particules de PEEK une meilleure déformation, par effet de martelage, en plus de proposer un ancrage mécanique pour l'aluminium : on remarque beaucoup de particules d'alumine autour de ces dernières. Le rôle de l'alumine est mis en évidence plus loin dans cette partie.

On remarque cependant que malgré la vitesse relativement faible des particules d'aluminium, estimée entre 212 et 389 $m.s^{-1}$ (médiane à 270) par le modèle 1D de Champagne pour la granulométrie de la poudre sphérique, certaines fibres étaient cassées, comme montré sur la figure 6.6 (a). La figure 6.6 (b) montre que l'ancrage mécanique des particules métalliques est relativement faible dans la matrice, et que certaines particules d'alumine y pénètrent profondément.

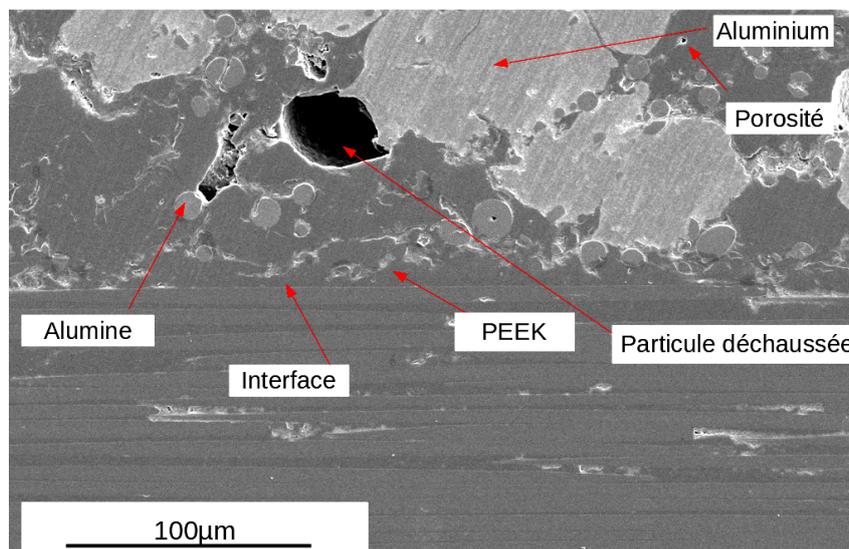


FIGURE 6.5 – Cliché MEB-SE de l'interface de $D_{0,8}$.

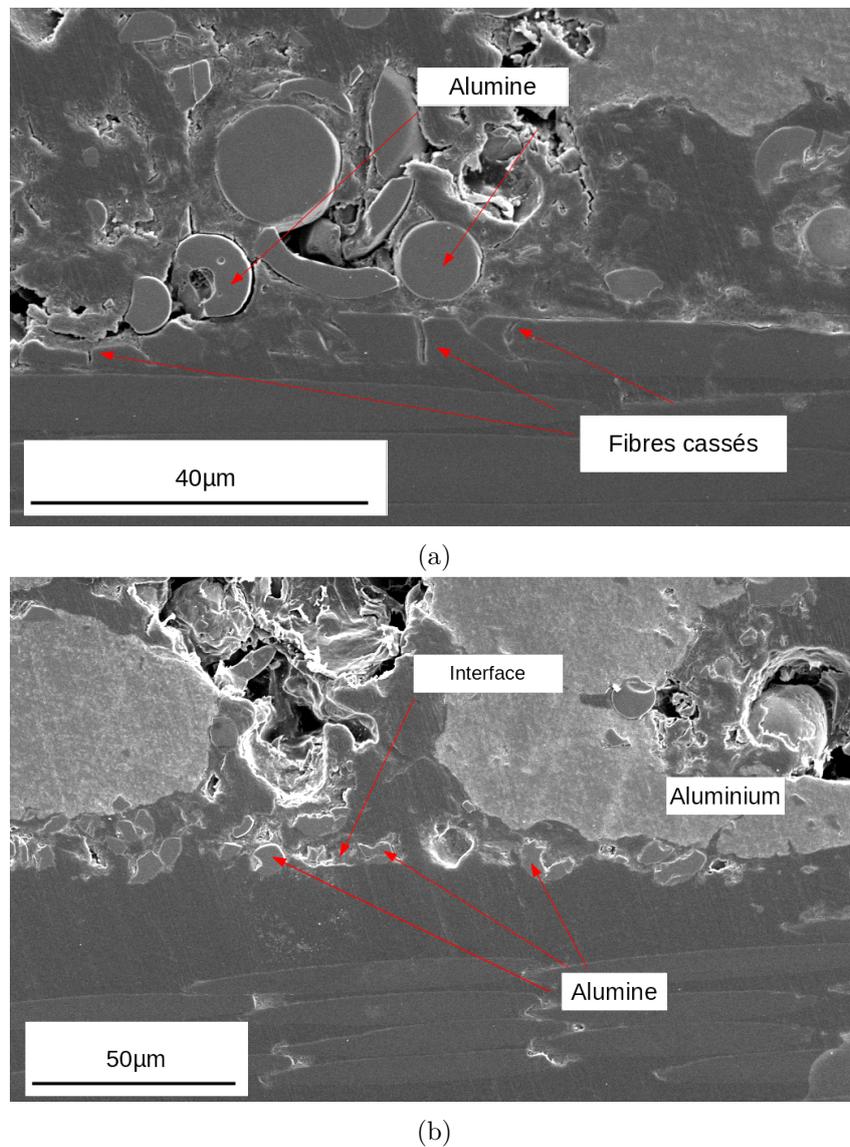


FIGURE 6.6 – Cliché MEB-SE (a) d'une fibre cassée, (b) de l'ancrage mécanique des particules à l'interface de $D_{0,8}$.

En résumé, seules les particules de PEEK et, dans une moindre mesure celles d'alumine, semblent jouer un rôle dans l'adhérence du dépôt. On se propose de l'expliquer avec le raisonnement suivant, sans pour autant avancer un mécanisme fin de l'adhésion, en distinguant plusieurs cas de figures en fonction de la nature de la particule (PEEK, alumine, aluminium) et du substrat (matrice PEEK, fibre de carbone).

1. Adhérence sur la matrice PEEK.

- une particule de PEEK vient s'écraser et forme un splat ;
- une particule de PEEK, accompagnée de particules métalliques ou céramiques, vient s'écraser et forme un splat sous l'effet de martelage des ces dernières ;
- une particule d'alumine vient s'enfoncer dans la matrice ramollie ou fondue par le passage du gaz chaud, permettant un ancrage de particules d'aluminium ou de PEEK venant s'écraser dessus (voir la figure 6.7).

2. Adhérence sur une fibre de carbone.

- aucune particule métallique, encore moins céramique, n'a adhéré sur une fibre. Même à faible pression, leur vitesse doit être trop élevée, ce qui provoque la rupture de la fibre et empêche l'adhésion ;
- une particule de PEEK vient s'écraser sur une fibre, y forme un splat (avec éventuellement un effet de martelage des particules métalliques ou céramiques) et vient protéger

la fibre en offrant une couche d'ancrage mécanique pour les particules successives (voir la figure 6.5).

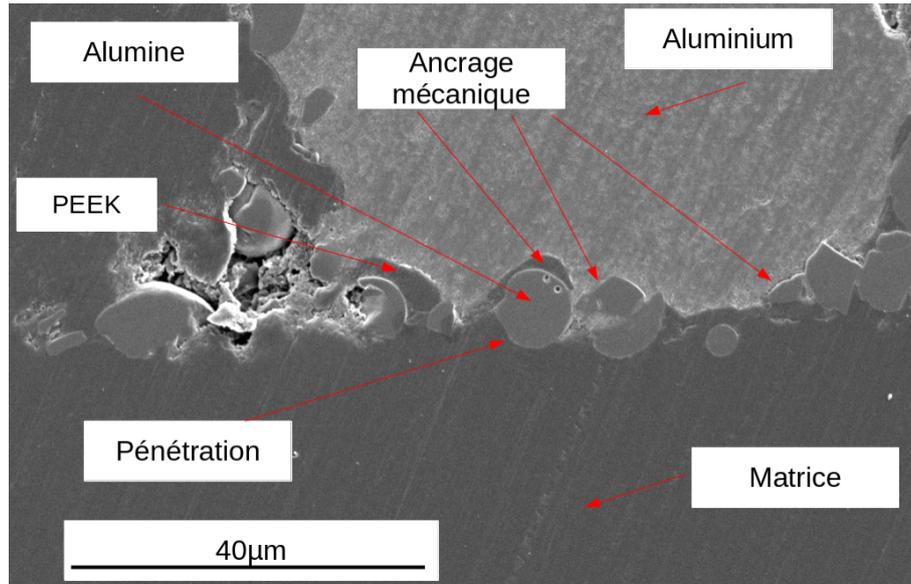


FIGURE 6.7 – Cliché MEB SE de l'interface de $D_{0,8}$, qui met en évidence l'ancrage mécanique.

6.2 Caractérisation des dépôts

6.2.1 Essais d'adhérence par plots collés

Valeurs d'adhérence

Les essais ont été réalisés sur les dépôts $D_{0,7}$ et $D_{0,8}$. La figure 6.8 montre les valeurs d'adhérence de ces dépôts, obtenues comme moyennes sur 5 essais. Ces dernières sont sensiblement les mêmes (p-valeur $\gg 0.01$) : 1.87 ± 0.24 MPa pour $D_{0,7}$, et 1.81 MPa ± 0.19 pour $D_{0,8}$.

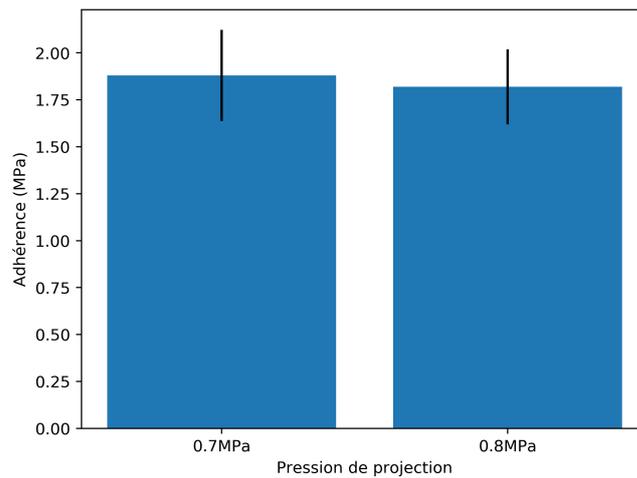
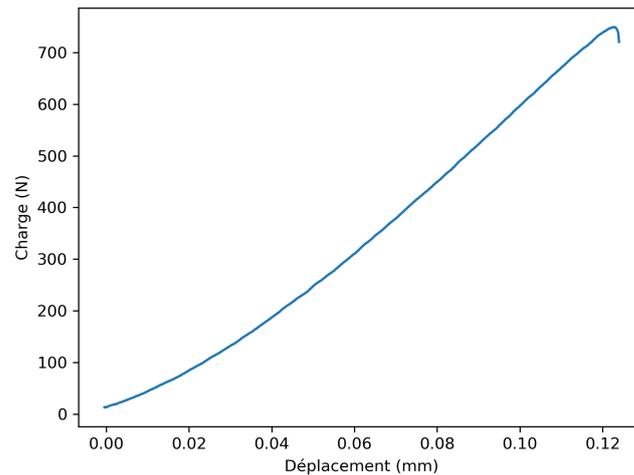


FIGURE 6.8 – Adhérence des dépôts cold spray sur CFCC.

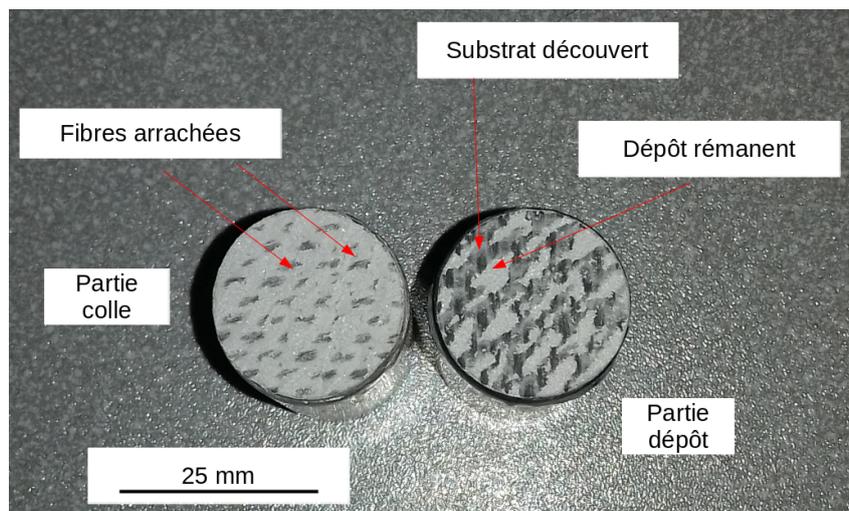
Le mode de rupture des dépôts peut être en partie déterminé à partir des courbes expérimentales de traction (6.9) : l'absence de domaine plastique atteste d'une rupture fragile.

FIGURE 6.9 – Courbe force - déplacement pour un essai de plot collé pour $D_{0,7}$.

Caractérisation des faciès de rupture

Observation macroscopique

La figure 6.10 montre un cliché en vue dessus d'un faciès de rupture pour $D_{0,8}$. Une partie du revêtement est restée sur le substrat, signe que la rupture ne s'est pas faite intégralement à l'interface avec ce dernier. La fraction surfacique de substrat encore recouvert a été estimée, par analyse d'image, à 45%.

FIGURE 6.10 – Cliché photographique en vue de dessus d'un échantillon $D_{0,8}$ après l'essai plot collé.

Le dépôt rémanent apparaissait sous forme de bandes alignées dans la même direction, sans distinction entre fibres et matrice. Il est probable que ce phénomène soit corrélé à la valeur du pas de surfaçage (1 mm dans cette étude) : lors de l'étape de surfaçage, une partie du dépôt déjà déposé était partiellement recouvert une seconde fois par le passage de la buse, comme illustré sur la figure 6.11.

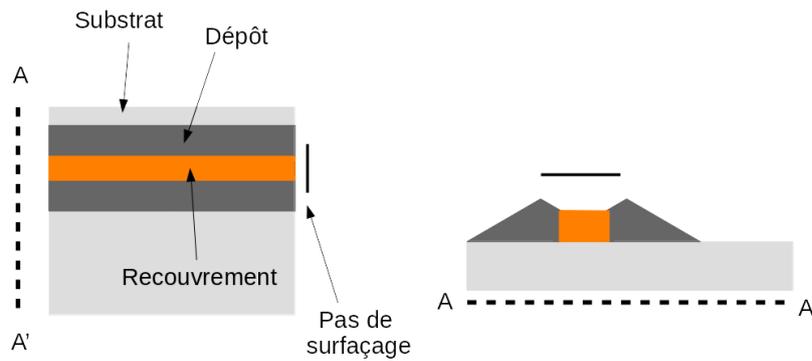


FIGURE 6.11 – Schéma illustratif du recouvrement en cold spray.

On se propose de mettre en évidence l'influence que le pas de projection a sur l'apparition de ce phénomène, en calculant la covariance suivant la direction X , définie sur la figure 6.12 (b), de l'image optique segmentée . On rappelle brièvement la définition de la covariance.

Dans un ensemble E , dont A est un sous-ensemble, la covariance C suivant un vecteur h , $\forall x \in E$, est définie comme la probabilité :

$$C(x, x + h) = P\{x \in A, x + h \in A\} \quad (6.4)$$

Le covariogramme, présenté sur la figure 6.12 (c), est périodique : le premier minimum local de la courbe de covariance donne l'épaisseur moyenne de la phase blanche (ici les bandes de dépôt rémanent), et le premier maximum donne l'épaisseur moyenne de la phase blanche et noire [Ser00]. L'épaisseur moyenne de la phase noire, correspondant à la différence de ces deux abscisses, est alors de 1.07 mm : l'ordre de grandeur est le même que celui du pas de projection.

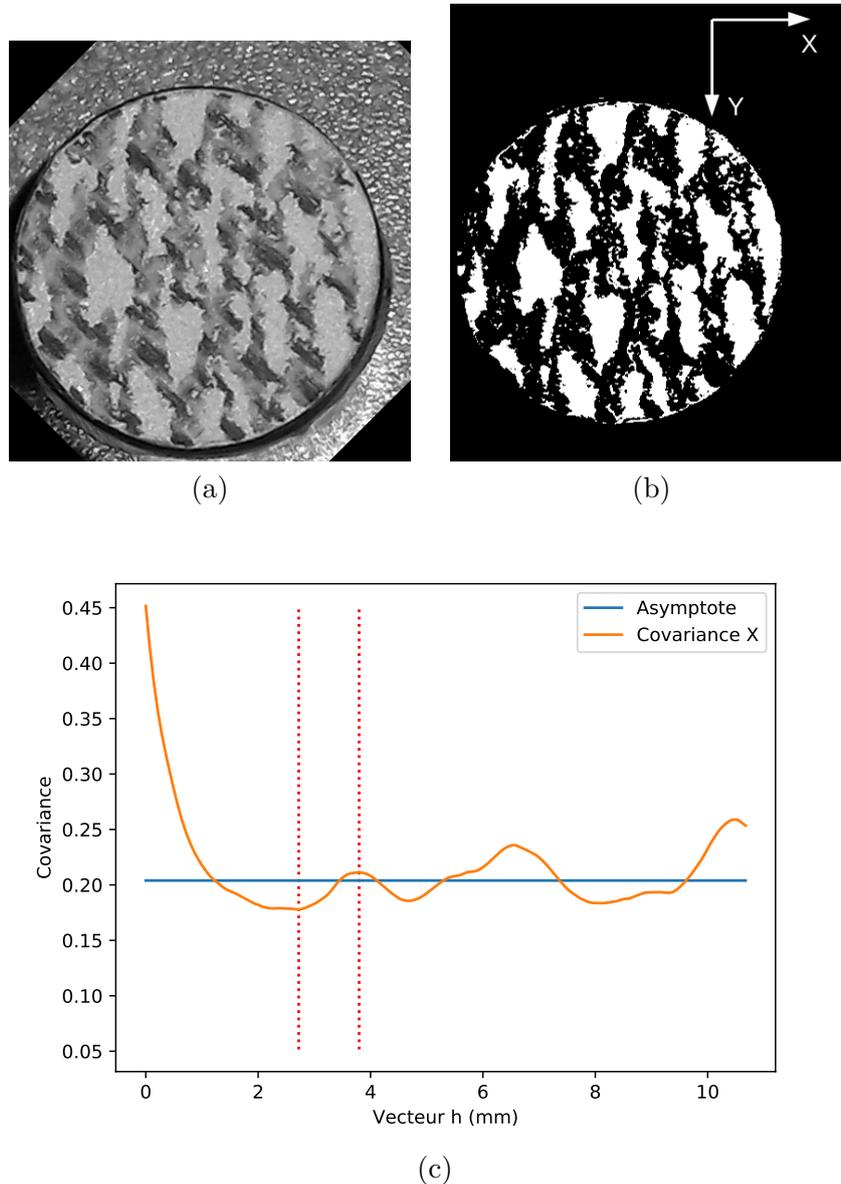


FIGURE 6.12 – Image du faciès de rupture après essai de plot collé. (a) avant segmentation du dépôt et (b) après segmentation du dépôt. (c) covariance de l'image segmentée suivant l'axe X.

Observations MEB des faciès de rupture de $D_{0,7}$

Afin de caractériser plus finement la rupture, des observations au MEB ont été faites en vue de dessus. La figure 6.13 (a) montre une vue en champ large du faciès d'un échantillon $D_{0,7}$, la ligne rouge délimitant matrice et fibres. La figure 6.13 (b) montre un zoom dans la zone du rectangle rouge. On y observe deux zones sur la figure 6.13 (a) : le dépôt rémanent et le substrat dénudé.

Au niveau du substrat dénudé, on observe dans la partie matrice (figure 6.13 (b)) qu'il ne restait que peu de particules d'aluminium, avec cependant la présence de particules céramiques y étant incrustées. Les particules d'aluminium se sont très peu déformées, voire pas du tout, et la tenue mécanique du dépôt ne semble qu'être du fait des particules de PEEK écrasées et/ou fondues.

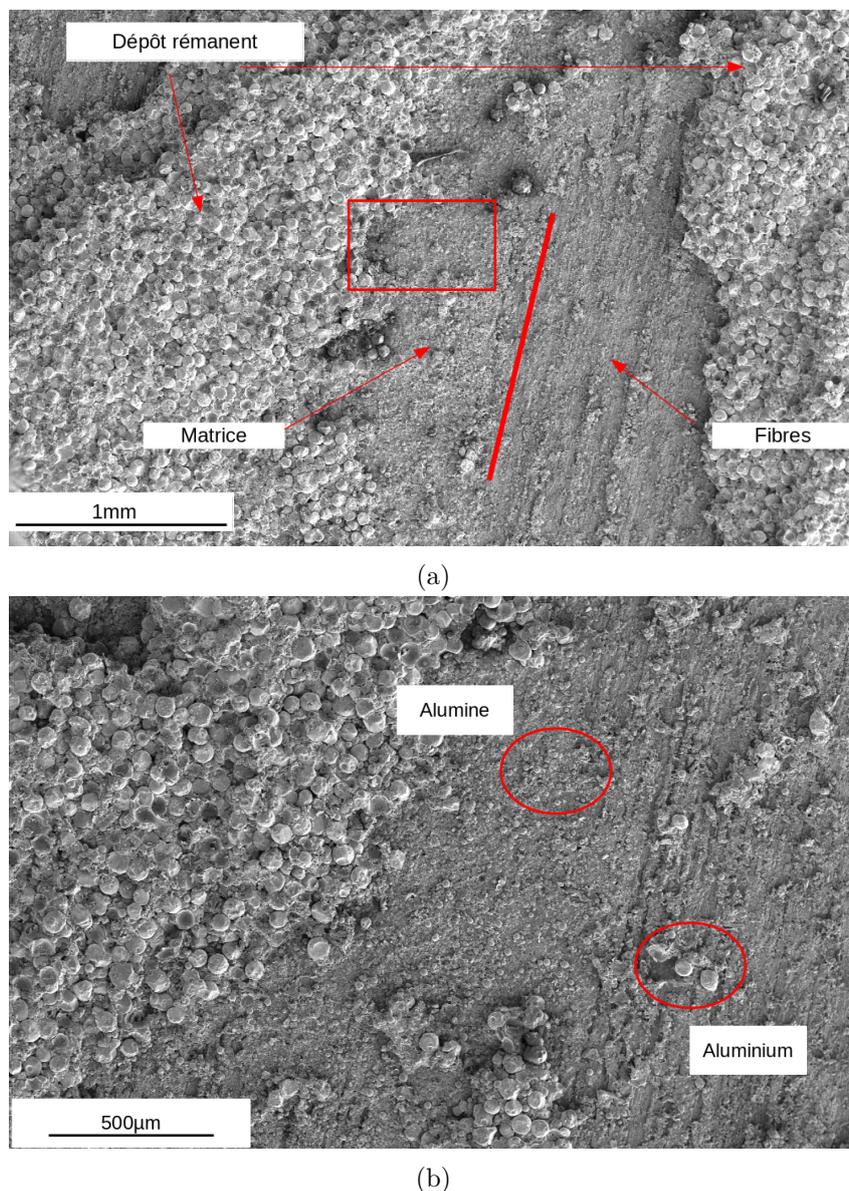


FIGURE 6.13 – Cliché MEB-SE d'un faciès de rupture en vue de dessus. (a) montre une vue large de la zone, (b) un zoom sur le rectangle rouge, au niveau la zone de transition dépôt rémanent/zone dénudée.

La figure 6.14 montre une zone agrandie du dépôt rémanent. Les cavités présentes sur le cliché sont révélatrices d'une décohésion entre les particules métalliques et celles de PEEK : cela confirme que ce dernier a assuré la tenue mécanique au sein du dépôt. En effet, on remarque qu'en plus d'être peu déformées (en dehors des traces d'impacts), les particules d'aluminium ne présentaient pas d'interface cohésive (cercles rouges sur la figure 6.14) : les liaisons métallurgiques n'ont pas eu lieu.

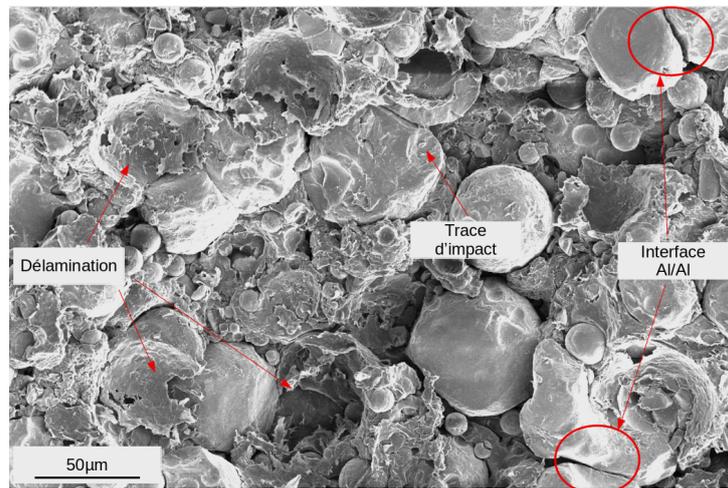


FIGURE 6.14 – Cliché MEB-SE du dépôt rémanent, mise en évidence de la décohésion dans le dépôt.

Les observations de la zone dénudée, montrées sur la figure 6.15, mettent en évidence la présence de PEEK sur les fibres et sur les particules de céramique. La présence de fibres cassées, déjà visibles à l'interface dépôt/substrat (figure 6.6 (a)), montre que malgré la présence de particules de PEEK supposées offrir une protection à ces dernières, les particules d'alumine ont endommagé le composite.

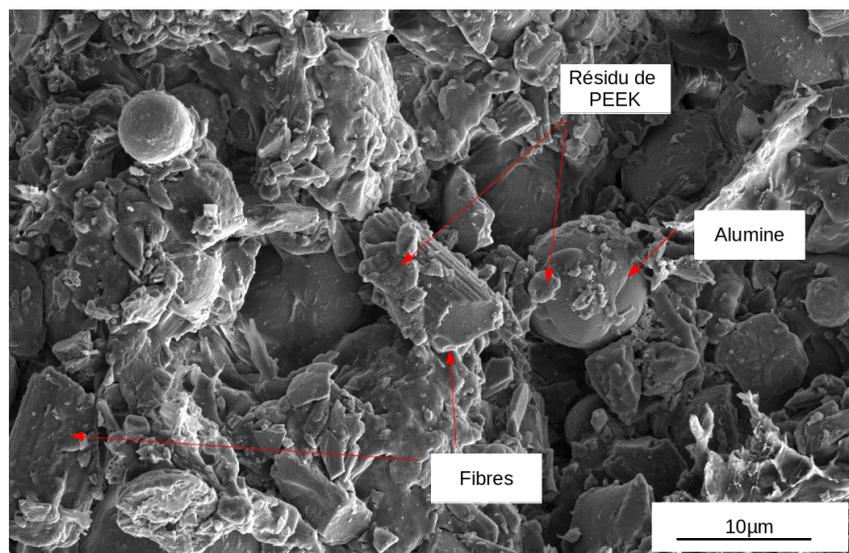
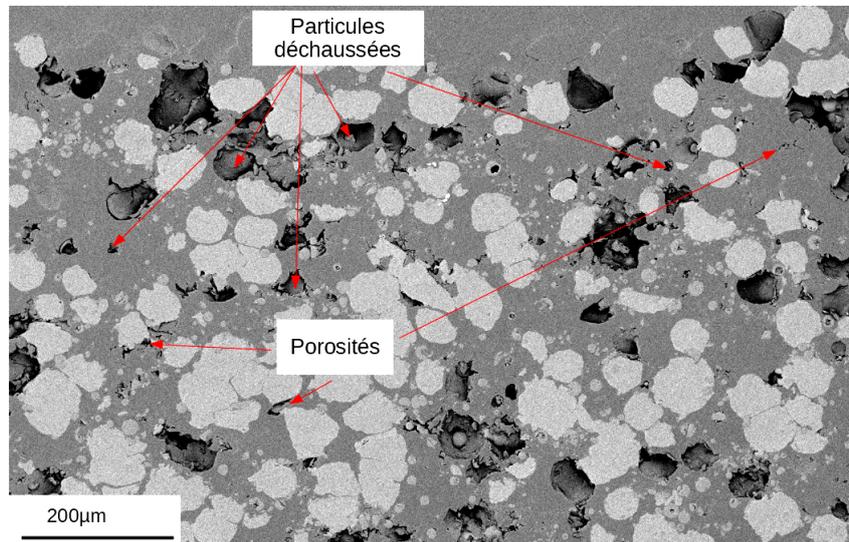


FIGURE 6.15 – Cliché MEB SE du dépôt rémanent.

6.2.2 Caractérisation de la microstructure des dépôts

Dans cette partie, on appelle Y l'axe colinéaire au sens de projection (flux de gaz et de particules), et X l'axe orthogonal à Y.

La porosité dans les dépôts Al/Al₂O₃/PEEK semble difficilement quantifiable aux échelles d'observations employées (taille du pixel : 1.27 µm). La figure 6.16 présente une vue en coupe de D_{0,8}. La présence des cavités, causée par le déchaussement de particules pendant la préparation de surface, fausseraient la mesure : elles sont de même contraste que les pores. De plus, la fraction surfacique de ces cavités est de l'ordre de 15% : la mesure de taux de porosité inférieurs à quelques % ne serait alors pas discernable. Une distinction cavité/porosité sur des critères de taille ou morphologiques semble également compromise, car l'on pourrait prendre en compte les petites cavités, ou bien exclure des pores plus gros dans le calcul de la porosité.

FIGURE 6.16 – Cliché MEB-BSE en coupe de $D_{0,8}$.

Il est en revanche pertinent de s'attarder sur l'étude de la fraction surfacique de PEEK dans le dépôt. Si les proportions du mélange M2 y sont conservées, alors on devrait retrouver entre 17 et 18% volumique de PEEK. L'équation suivante détaille le calcul de la fraction volumique de PEEK dans la poudre M2, à partir des fractions massiques définies en début de chapitre.

$$F_P = \frac{\frac{m_P}{\rho_P}}{\frac{m_{Al}}{\rho_{Al}} + \frac{m_P}{\rho_P} + \frac{m_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}}} \quad (6.5)$$

avec F_P la fraction volumique de PEEK, m_X et ρ_X les masses et masses volumiques des différents composants.

La phase céramique et métallique (dénommée CerMet) a été segmentée en considérant les cavités comme étant des particules d'aluminium. La figure 6.17 montre une image de $D_{0,8}$ avant et après binarisation. La fraction surfacique de PEEK était de l'ordre de 50%, bien supérieure aux 17% attendus. Cela veut dire que les particules métalliques et céramiques, bien que bénéficiant des particules de PEEK pour s'ancrer mécaniquement, rebondissaient en partie lors de l'impact. Jodoin et Fernandez ont montré que dans le cas d'un mélange de poudre de matériaux hétérogènes et/ou de formes différentes (de l'aluminium et alumine dans l'étude), le rendement relatif de chacune des phases variait en fonction des conditions de projection [FJ19]. C'est vraisemblablement le cas ici où, dans les conditions considérés, le PEEK présentait un rendement relatif plus élevé que les CerMet.

L'étude de la covariance (figure 6.18 de la fraction surfacique de la phase CerMet dans les dépôts a mis en évidence son caractère anisotrope : la distribution de CerMet dépend de la direction (normale ou parallèle à la surface du substrat), venant appuyer l'hypothèse du rebond des particules lors de la construction du dépôt.

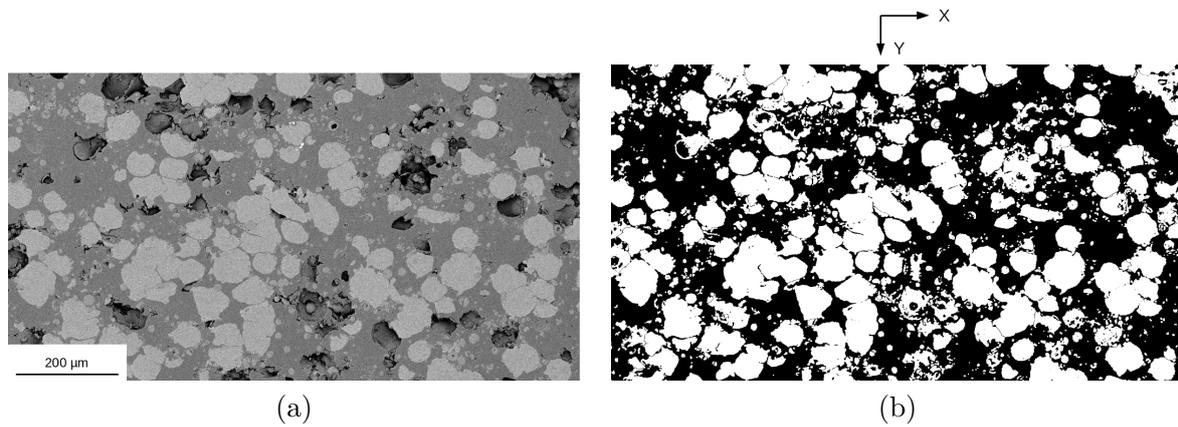


FIGURE 6.17 – Cliché MEB-BSE de $D_{0,8}$ en coupe : (a) avant segmentation et (b) après segmentation.

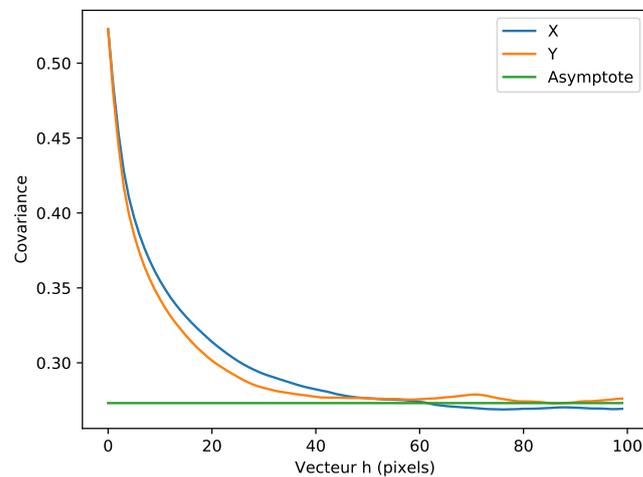


FIGURE 6.18 – Covariogramme de la phase CerMet dans $D_{0,8}$.

6.3 Perspectives pour optimiser l'adhérence des dépôts sur CFCC

6.3.1 Cold spray basse pression

Le système cold spray à basse pression permet d'élaborer des revêtements sur des matériaux fragiles, sensibles aux grandes vitesses induites par le cold spray haute pression [CAL⁺18] [DGV⁺21]. Des essais exploratoires ont été menés, avec l'installation à basse pression décrite dans le chapitre 2. Le tableau 6.1 présente les différents paramètres utilisés pour les projections.

Poudre	Aluminium Toyal + 20% vol PEEK
Pression	0,55 MPa
Température	200, 450, 550 ° C
Distance de projection	20 mm

Tableau 6.1 – Paramètres de projection cold spray basse pression.

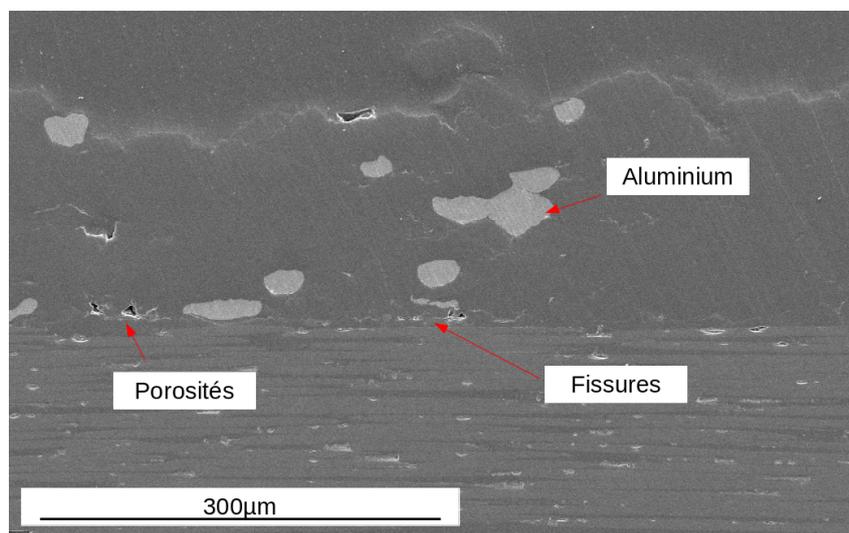
Si le rendement relatif du PEEK était équivalent à celui de l'aluminium, on aurait pu s'attendre à retrouver une fraction surfacique de métal de l'ordre de 66%, avec un raisonnement similaire à celui présenté dans l'équation 6.5.

Les projections faites à 200° ont permis d'obtenir un dépôt, cependant presque dépourvu

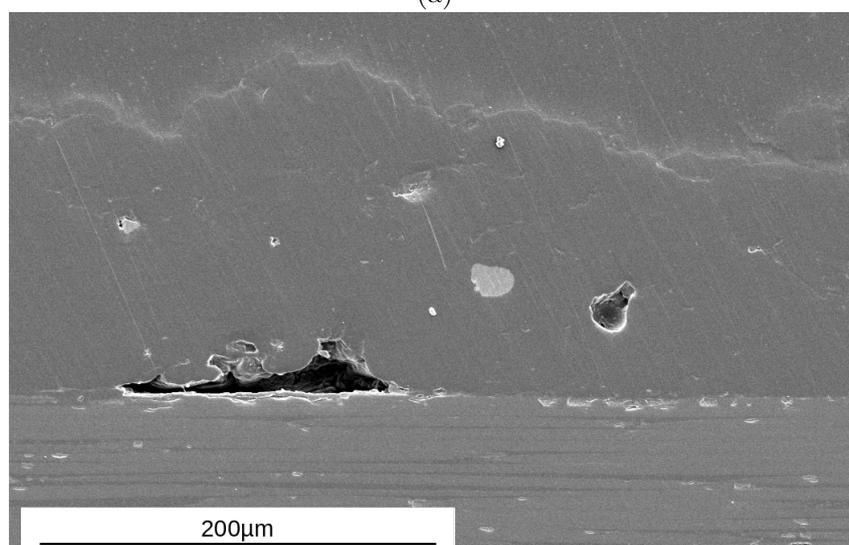
d'aluminium, présentant porosités et fissures à l'interface avec le substrat. La figure 6.19 (a) et (b) illustre cette observation. Il est possible qu'à cette condition de projection, le rendement de l'aluminium soit trop faible, notamment à cause de sa basse température, rendant sa déformation plastique difficile. La présence de porosités et de fissures peut être due aux particules de PEEK pour les mêmes raisons.

Les figures 6.20 et 6.21 montrent les dépôts élaborés respectivement à 0,55 MPa 450°C et 0,55 MPa 550°C. Sur les deux figures, (a) montre une vue d'ensemble des dépôts. Ils apparaissent épais et denses, ne présentant que peu de porosités. La fraction surfacique de particules métalliques était de l'ordre de 60%, bien plus élevée que pour les dépôts $D_{0,7}$ et $D_{0,8}$. Cela laisse suggérer que pour ces deux conditions de projection à basse pression, la quasi totalité de l'aluminium présent dans le mélange de poudre se retrouve dans le dépôt : il est alors possible de doter le revêtement des propriétés que les particules d'aluminium peuvent lui apporter. Cela laisse suggérer une possible propriété d'étanchéité du dépôt, sans que cette hypothèse n'ait pu être éprouvée par l'expérience.

Les sous-figures (b) se focalisent sur la zone de l'interface dépôt/substrat : certaines particules d'aluminium ont pu se déposer sur des fibres. La morphologie des splats d'aluminium laisse suggérer que ces dernières ont pu bénéficier d'un adoucissement thermique permis par la haute température de projection, provoquant ainsi une forte déformation plastique, minimisant la part de la restitution élastique à l'impact. Cet adoucissement thermique semble avoir apporté un autre effet, la diminution de la part d'énergie cinétique des particules transmise aux fibres lors de l'impact, par augmentation de leur ductilité : il en résulte une meilleure préservation des fibres de carbone.



(a)



(b)

FIGURE 6.19 – Cliché MEB-SE d'un dépôt obtenu par basse pression, 0,55MPa, 200°C (a) et (b) montrent deux interfaces.

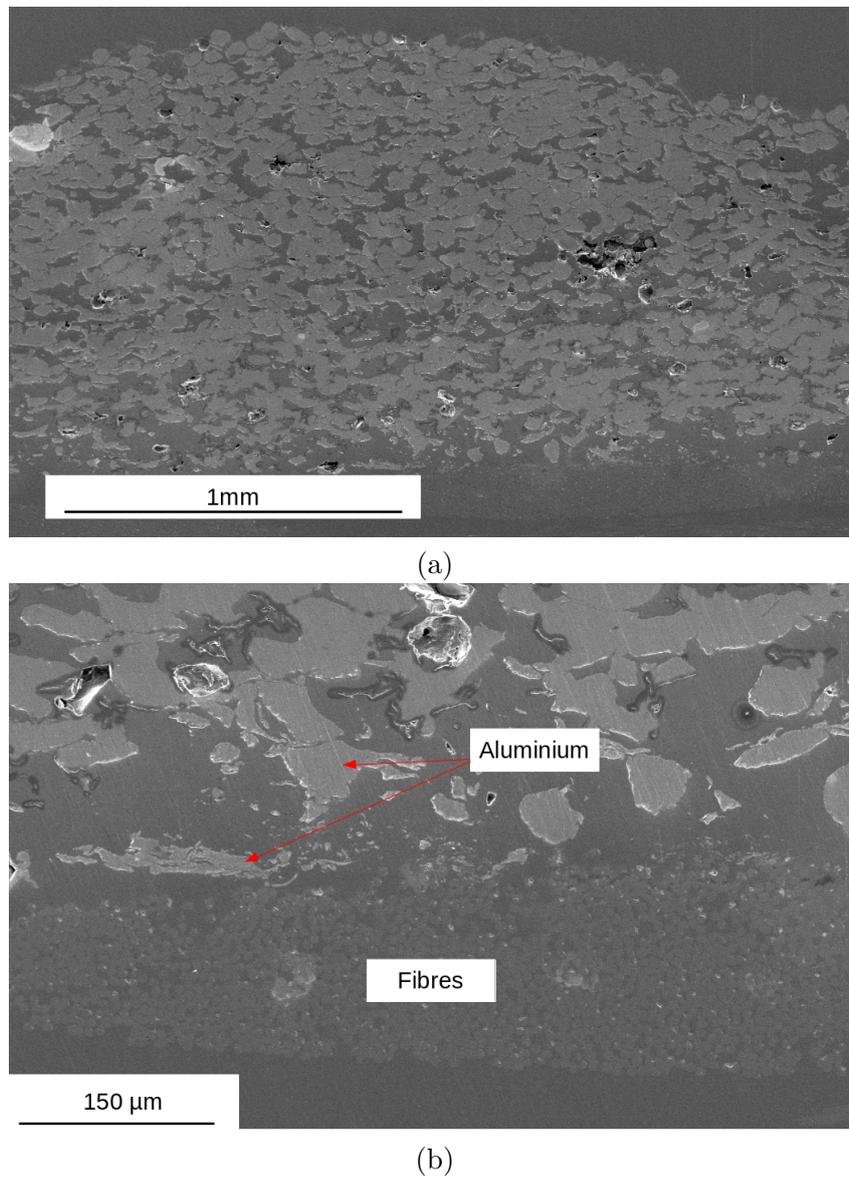


FIGURE 6.20 – Cliché MEB-SE d'un dépôt obtenu par basse pression, 0,55MPa, 450°C (a) et (b) montrent deux interfaces.

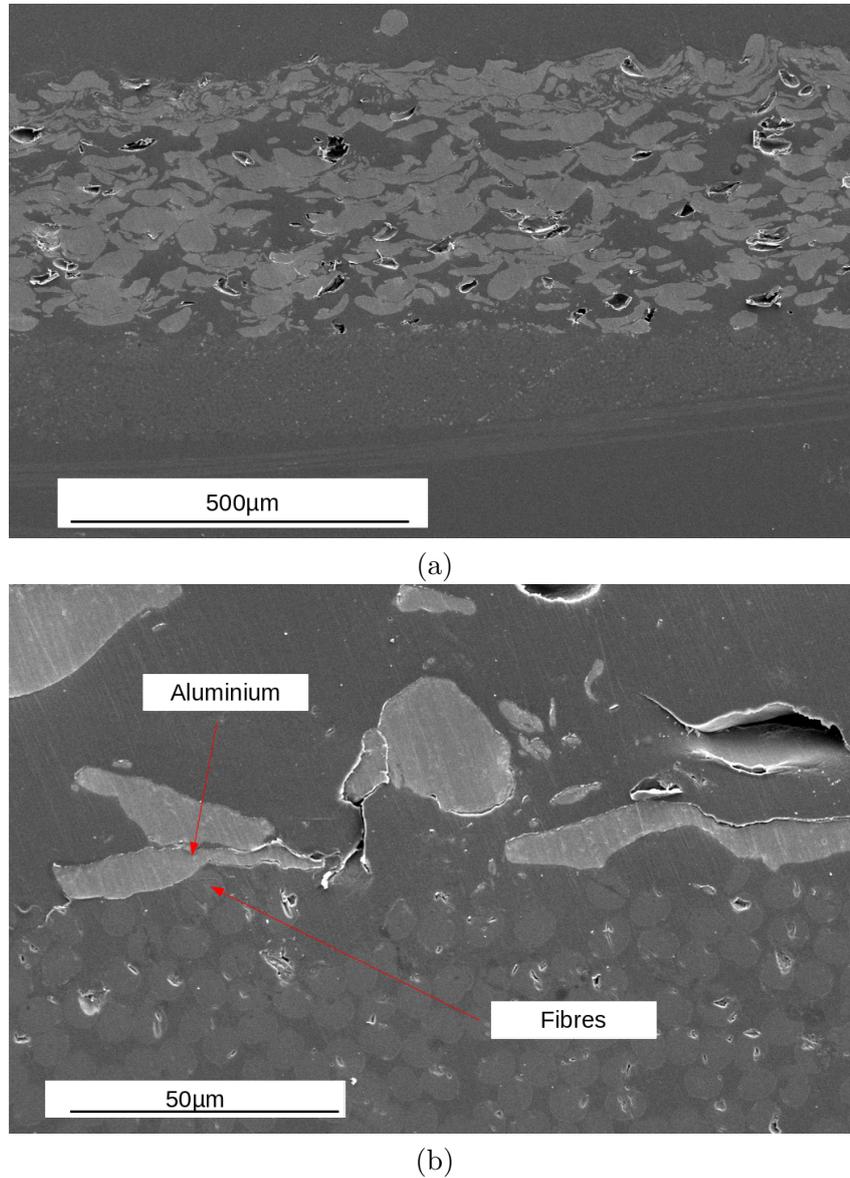


FIGURE 6.21 – Cliché MEB-SE d'un dépôt obtenu par basse pression, 0,55MPa, 550°C (a) et (b) montrent deux interfaces.

La métallisation de CFCC par cold spray basse pression assoit alors le rôle de la température comme paramètre à maximiser pour obtenir un dépôt homogène et adhérent, tout en minimisant la pression, afin d'abaisser la vitesse des particules CerMet. L'effet qu'aurait température sur l'adhérence des dépôts est donc la piste la plus prometteuse pour poursuivre l'étude de la métallisation de CFCC par projection basse pression.

6.3.2 Autres perspectives

Plusieurs pistes, autres que celles présentées jusqu'alors dans ce chapitre, peuvent être explorées afin d'améliorer l'adhérence sur CFCC :

- Développer un plan d'expérience optimisé avec le cold spray basse pression, réaliser des essais plots collés, et comparer les valeurs d'adhérence avec celles obtenues par projection haute pression. La température et la vitesse semblent en effet être les points critiques pour la déposition des particules métalliques.
- Mener une analyse sur l'influence du pas de projection sur l'adhérence générale des dépôts.
- Changer la composition de la poudre. D'autres mélanges composites peuvent être envisagées, en restant cependant sur une base d'aluminium et de matériau organique, pour assurer la transparence au rayonnement de haute énergie, requise par le CERN. On pourra par

exemple changer la morphologie de la poudre, la pureté des particules d'aluminium, ou encore la nature du polymère.

- Réaliser un traitement de surface sur le CFCC. Dans ce chapitre, il a été montré que ce sont majoritairement les fibres de carbone en surface qui présentent le plus de problèmes quant à l'adhérence. Il est alors envisageable de déposer, par cold spray, une couche de quelques dizaines de μm de PEEK afin de protéger les fibres. Il pourrait également être possible de s'affranchir du cold spray dans un premier temps. On pourrait par exemple déposer une couche fine d'aluminium de quelques dizaines de μm sur le CFCC par un procédé du type dépôt phase vapeur, et ensuite projeter de l'aluminium par cold spray, avec les conditions de projections optimisées pour l'étanchéité, dont on sait qu'elles fonctionnent sur substrat aluminium. La tenue mécanique du dépôt serait ensuite évaluée.

6.4 Conclusions et perspectives sur le chapitre

Ce chapitre a présenté les différentes étapes de l'élaboration de dépôts adhérents sur CFCC. Tout d'abord, les conditions de projection optimisées pour l'élaboration de dépôts étanches sur substrat aluminium ont été démontrées comme étant non adaptées pour la métallisation de CFCC. Un raisonnement en ordre de grandeur sur l'énergie cinétique des particules a montré que la rupture des fibres s'est faite sous l'effet de la vitesse de la poudre projetée. Il est cependant nécessaire de conserver l'effet de la température sur l'adoucissement thermique des particules, facilitant leur déformation plastique à l'impact. En cela, une revue à la baisse de la pression du gaz d'entrée a été tentée : des dépôts homogènes ont pu être réalisés avec un mélange aluminium/PEEK/alumine, à 0,7 et 0,8 MPa pour une température de 340° C.

Les dépôts ainsi obtenus présentaient une faible tenue mécanique, caractérisée par une adhérence de l'ordre de 1,8 MPa. L'étude des faciès de rupture a montré que l'adhérence et la cohésion des dépôts étaient principalement assurées par les particules de PEEK, avec l'aide de particules d'alumine pénétrant dans la matrice, proposant un ancrage mécanique pour les particules d'aluminium. La rupture était mixte : adhésive sur certaines parties du revêtement et cohésive à d'autres. La présence de bandes de dépôt rémanent et la mesure de leur espacement ont suggéré que le pas de projection avait une influence sur l'adhérence.

La caractérisation microstructurale en coupe des dépôts a montré que le rendement des particules céramiques et métalliques (CerMet) était inférieur à celui des particules de PEEK. Cela peut être imputable, encore une fois, à la vitesse excessive des particules CerMet.

Pour faire face à ce problème, tout en conservant le rapport température sur vitesse des particules le plus élevé possible, une étude préliminaire a été menée en considérant la projection basse pression de poudre aluminium/PEEK. Le rendement relatif des particules métalliques a été amélioré et certaines se sont déposées même sur les fibres, lorsque la température du gaz était supérieure à 450°C.

Des questions d'ouverture restent néanmoins en suspens, nécessitant sans doute une approche plus axée sur le comportement dynamique des polymères : les particules de PEEK fondent-elles à cause de la déformation ? De la température du gaz ? Quels sont les mécanismes d'adhérence du PEEK sur le CFCC ? Et ceux des particules d'aluminium dans le cas du cold spray basse pression ? Comment le PEEK assure-t-il la tenue mécanique de dépôt ?

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Le contexte applicatif des expériences du LHC (Large Hadron Collider) au CERN donne aux résultats de ces travaux un caractère original d'une part, et la complexité multi-paramètre associée à la problématique du remplacement du béryllium pour les chambres tubulaires sous ultra-vide (UHV) rend leur mise en œuvre très ambitieuse d'autre part.

Le carbone et l'aluminium se sont avérés être de bons candidats, d'abord pour leur bonne transparence au rayonnement de haute énergie, puis pour le premier, quand il se présente sous la forme d'un composite, pour ses excellentes propriétés thermo-mécaniques. L'aluminium, lorsque projeté par cold spray, présente des dépôts denses, supposés pallier les problèmes liés à la tenue à l'UHV et au dégazage des matériaux composites à base organique. Grâce à la capacité d'élaboration de revêtements pour des couples de matériaux très hétérogènes de ce procédé, une dichotomie de l'étude a pu être proposée : d'une part l'étude de l'élaboration de dépôts étanches à l'UHV, le lien qui relie étanchéité et porosité ainsi que les mécanismes de formation de cette dernière, d'autre part la métallisation de composite renforcé en fibres de carbone continues (CFCC) par cold spray.

Le résultat applicatif fort de ces travaux de thèse est d'avoir pu produire des revêtements étanches à l'UHV, élaborés à base d'aluminium projeté par cold spray, répondant ainsi aux critères du CERN. Le résultat plus fondamental est que la présence de porosité percolante joue un rôle prédominant sur l'étanchéité des dépôts : un lien causal les relie.

La possibilité de métallisation par cold spray d'un composite remplissant le cahier des charges thermo-mécaniques du CERN a été démontrée expérimentalement. Ainsi, l'élaboration de revêtement à base d'aluminium par cold spray sur composite s'avère être une solution viable à considérer plus avant pour l'application recherchée par le CERN.

Les étapes menant à ces résultats sont résumées ci-après.

1. Maîtrise et caractérisation multi-échelle de la porosité. Afin d'établir un lien entre porosité et étanchéité, il a été nécessaire d'élaborer des dépôts à base aluminium dans une gamme de porosité large et maîtrisée. Cette étape a été réalisée par l'ajustement de la morphologie des poudres d'aluminium utilisées, ainsi que de la composition de mélanges, via l'ajout d'alumine sphérique à hauteur de 20% massique. Des observations MEB, à une échelle qualifiée de « macroscopique », ont permis d'établir que des taux de porosité 2D variant de 0,2 à 9% ont pu être élaborés. Une caractérisation fine de cette porosité a été proposée, via le développement d'une méthode originale de segmentation : des dépôts présentant le même taux de porosité, et donc indiscernables sur la base de ce seul critère, peuvent se démarquer quant à la sphéricité et granulométrie des pores qui les constituent. De plus, la porosité 2D en cold spray est anisotrope et non stationnaire : il faut alors être prudent quant aux extrapolations au 3D que l'on peut tirer d'une analyse en 2D, notamment sur la présence de percolation. Un nombre important d'échantillons a alors été nécessaire pour mener à bien cette caractérisation. Une analyse de sensibilité a été menée sur les conditions de projection, à savoir morphologie de la poudre, sa composition, la température et la pression du gaz ; il en ressort que la forme des particules d'aluminium et la présence d'alumine ont une forte influence sur le taux de porosité. Des observations à l'échelle nanoscopique ont complété les analyses 2D au MEB. L'influence de la morphologie de la poudre sur la porosité, premier facteur discriminant à l'échelle macroscopique, ne se retrouve pas aux échelles du MET. En revanche, la présence systématique de porosités aux interfaces particule/particule, connectées à des micropores, constitue un chemin privilégié pour l'acheminement d'un fluide sur l'ensemble de la microstructure.

Afin de compléter ces analyses, pour le moment limitées (et limitantes) au 2D, des acquisitions par microtomographie par rayons X (MTX), à 325 nm/voxel de résolution, ont été faites sur les dépôts. Une comparaison entre 2D et 3D a montré que la non stationnarité de la porosité en cold spray empêche l'analyse 2D de statuer sur une propriété importante pour sa mise en relation avec l'étanchéité : la percolation de la phase poreuse. En effet, si un échantillon n'est

pas étanche à l'hélium, ce dernier étant un gaz inerte monoatomique et ne diffusant que très peu en phase solide, c'est alors que la fuite, ne pouvant être de nature physico-chimique, est causée par un écoulement dans de la porosité percolante. Par ailleurs, de la porosité percolante a été mise en évidence sur les acquisitions MTX. Cette porosité, qui apparaît avec des morphologies variées, est plus présente dans les dépôts à haut taux de porosité. Une acquisition MTX à $1,3 \mu\text{m}/\text{voxel}$ sur un dépôt percolant à $325 \text{ nm}/\text{voxel}$ a montré que la résolution des images influe fortement sur la possibilité de mettre en évidence la porosité percolante : elle est invisible à des résolutions $\geq 1,3 \mu\text{m}/\text{voxel}$.

2. Essai d'étanchéité et mise en évidence de la causalité porosité/étanchéité. Les taux de fuite des dépôts élaborés ont été mesurés. Certains satisfont les critères du CERN ($10^{-10} \text{ mbar.l.s}^{-1}$), et une causalité entre porosité et taux de fuite a été mise en évidence. Ainsi, afin d'investiguer la nature du lien entre porosité et étanchéité, une étude numérique, portée sur la simulation d'écoulement d'hélium dans les microstructures percolantes en 3D, a été proposée. Cette étude a été réalisée moyennant des hypothèses fortes sur le comportement de l'hélium s'écoulant à l'intérieur de la porosité percolante dans les conditions de l'essai de fuite, à savoir supposer un écoulement de Stokes. Le régime de Stokes permet de calculer une grandeur macroscopique, la perméabilité, caractérisant la résistance d'un milieu face à l'écoulement d'un fluide le traversant.

Bien que ne permettant pas de statuer sur des valeurs précises de perméabilité, les simulations ont permis, en combinaison avec l'étude sur le Volume Elementaire Représentatif (VER), de dégager des ordres de grandeur similaires entre les microstructures acquises en MTX et celles mesurées avec l'essai de fuite. De plus, dans les microstructures présentant à la fois un fort taux de porosité et un fort taux de percolation, c'est bien la porosité percolante décelable en deçà de $1,3 \mu\text{m}/\text{voxel}$ qui est responsable de la perméabilité des dépôts.

3. Appréhension des mécanismes impliqués dans la formation de porosité. Afin de comprendre plus finement les mécanismes de formation de la porosité, une étude par éléments finis (EF) a été proposée. Une approche Coupled Eulerian Lagrangian (CEL), commençant maintenant à percoler dans le monde de la modélisation EF du cold spray, a été utilisée. Cette approche permet de faire face aux principaux problèmes inhérents à la méthode lagrangienne, bien implantée en cold spray, à savoir la convergence et la précision des simulations.

Dans un premier temps, une étude de maillage a été faite sur des impacts élémentaires, en considérant la température, la déformation plastique équivalente, le taux d'écrasement et l'apparition de « jetting » à la fin de l'impact. Un maillage faisant état de compromis entre précision et temps calcul a été choisi.

Dans un second temps, des simulations d'impact multi-particules ont été considérées. Une méthode originale, basée sur le calcul d'enveloppes convexes, a été développée pour estimer le taux de porosité dans un amas de particules écrasées. Une étude sur l'influence du nombre initial de particules, ainsi que de leur répartition spatiale sur le taux de porosité, a été menée : cent particules suffisamment concentrées suffisent à calculer un taux de porosité avec la méthode des enveloppes convexes. Un mécanisme de formation de la porosité a été proposé avec une simulation comprenant 500 particules : des défauts d'interfaces se créent à cause d'un effet géométrique lors de l'impact, et des défauts d'empilement se créent par variation de la densité de particules dans l'espace.

Les taux de porosité calculés dans le cas d'impacts à 100 particules ont donné des résultats inverses aux observations expérimentales : la présence d'alumine augmente le taux de porosité. Cela peut s'expliquer par plusieurs hypothèses, allant du modèle matériau employé, jusqu'au nombre de particules utilisées, en passant par le calcul précis de leur vitesse, température et répartition spatiale.

4. Métallisation de substrat composite. Afin d'évaluer la possibilité d'utiliser le cold spray pour l'application proposée, une étude expérimentale de projection sur composite à matrice

PEEK renforcée en fibres continues de carbone (CFCC) a été proposée. Dans un premier temps, une étude des conditions de projection et de la composition de la poudre a mis en évidence que le CFCC se revêt mieux lorsque la poudre est composée d'un mélange aluminium/alumine/PEEK, à basse pression et haute température. La vitesse et la température des particules jouent un rôle sur la préservation des fibres : un ratio température sur vitesse le plus haut possible est favorable à sauver les fibres.

Des essais plots collés ont révélé une faible adhérence des dépôts. Ces derniers ont rompus de manière fragile. Les particules de PEEK sont responsables de la mauvaise tenue mécanique du dépôt. Un passage au cold spray basse pression a été envisagé. L'adhérence des dépôts obtenus n'a pas été mesurée, mais l'étude des microstructures obtenues par projection cold spray basse pression rend ce procédé prometteur.

Perspectives

Ces travaux de thèse, comme vraisemblablement bien d'autres avant eux, soulèvent plus de questions qu'ils n'apportent de réponses. On tentera ici de dresser les perspectives auxquelles ces travaux aboutissent, en vue de lever le voile sur certains questionnements.

1. Caractérisation de la porosité en 3D. Afin de mieux comprendre et appréhender le lien entre conditions de projection et porosité 3D dans une optique de maîtrise de la microstructure, une caractérisation plus poussée de cette dernière est nécessaire. Cela passe par l'augmentation du nombre d'acquisitions par MTX, ainsi que par celle du nombre de conditions de projection. Ainsi, une étude d'analyse de sensibilité, menée sur un large échantillon de données expérimentales, pourrait préciser ce lien. Le développement d'indicateurs morphologiques supplémentaires pourrait également aider en ce sens.

2. Caractérisation de l'étanchéité. L'essai d'étanchéité proposé dans cette thèse, bien que fondé sur une mesure très précise du taux de fuite, n'est pas complètement satisfaisant. En effet, la durée d'exposition à un gradient de pression d'hélium n'a que très peu été prise en compte durant cette thèse. Il serait alors envisageable de voir si les échantillons considérés comme étanches le restent sur de longues périodes, typiquement plusieurs jours ou semaines. Dans cette même optique, faire varier la surface des éprouvettes ou encore l'épaisseur des dépôts serait pertinent. En effet, l'épaisseur du dépôt d'aluminium a une influence sur la transparence au rayonnement de haute énergie. De plus, à perméabilité et différence de pression de part et d'autre de l'échantillon données, le taux de fuite est *a priori* une fonction décroissante de l'épaisseur, si l'on considère le cas d'un écoulement de Stokes.

3. Lien entre porosité et étanchéité. Les simulations d'écoulement effectuées, bien que permettant de conclure sur le lien causal entre porosité et étanchéité, sont trop sommaires. Pour affiner les hypothèses faites sur le régime d'écoulement dans les dépôts pour les simulations, il serait pertinent d'avoir recours à un dispositif expérimental pouvant faire varier la nature, la pression et la température du gaz lors d'essais d'étanchéité. Indépendamment de cela, certaines hypothèses fortes, et à la limite de leur domaine d'application, ont été prises, notamment concernant la nature continue de l'écoulement. Il faudrait alors vérifier ce que donne un calcul de taux de fuite en considérant les équations de Navier-Stokes avec une vitesse de fluide aux parois non nulle d'une part, et de considérer un régime raréfié d'autre part. En effet, en certains points des microstructures, il existe des « goulots d'étranglement », pouvant localement faire fortement varier la pression et la vitesse du gaz. En parallèle de cela, une étude plus approfondie du VER en perméabilité dans le cas d'un écoulement de Stokes serait à envisager. Elle se ferait en complément de la caractérisation fine de la porosité en 3D développée au point **1.** des perspectives.

4. Simulations par éléments finis. Le modèle mis en place permet de proposer un mécanisme de formation de la porosité, et la méthode des enveloppes convexes de calculer des taux de porosité de manière optimale (en prenant le maximum de volume de l'amas de particules écrasées). Cependant, le problème relatif à la présence d'alumine, qui augmente le taux de porosité au lieu de le diminuer, est contraire aux observations. Ainsi, plusieurs axes d'amélioration s'imposent : le modèle matériau de Johnson-Cook est parfois décrié comme étant imprécis sur les prédictions de déformation lors d'un impact unitaire. Une étude comparative de différentes lois de comportement serait à envisager, lors de simulations d'impacts multi-particules. Il serait également utile de mener une étude comparative plus poussée sur l'influence du nombre de particules sur le taux de porosité en présence d'alumine : cette dernière peut mener à des effets de bords prononcés. En plus de cela, on remarque que le rendement relatif de l'alumine est plus bas que celui de l'aluminium. Ajouter un modèle de rebond pour les particules d'alumine pourrait mieux rendre compte de la phénoménologie de l'impact. Également, l'utilisation d'un modèle de mécanique des fluides précis pour estimer les positions, les vitesses et températures des particules à l'impact permettrait d'affiner les conditions initiales des simulations. Enfin, dans la continuité des travaux de thèse de F. Delloro, il serait intéressant d'élaborer un algorithme de génération de microstructure 3D cold spray, sur la base d'un couplage entre empilement morphologique et bibliothèque d'impacts de n particules. Cela pourrait grandement aider dans l'étude du VER des microstructures cold spray, afin d'évaluer leurs caractéristiques, ici la porosité.

5. Métallisation des CFCC. Bien qu'il ait été possible d'élaborer des dépôts cold spray adhérents sur CFCC, de nombreuses questions, tant fondamentales que pratiques, restent en suspens. Les mécanismes d'adhésion des particules métalliques sur les fibres restent flous pour le moment. Même question concernant la déformation des particules de PEEK dans le dépôt. Ces questions nécessitent une connaissance précise du comportement en dynamique rapide du PEEK. Il serait également pertinent de regarder l'influence du pas de projection, et de manière plus fine celle de la composition de la poudre sur l'adhérence des dépôts. L'utilisation du cold spray basse pression pour la métallisation de composite, bien que commençant à faire ses preuves, appelle à un travail exploratoire immense. En ce sens, les paramètres optimaux pour maximiser l'adhérence sur CFCC restent indéterminés. Enfin, concernant l'application proposée, des dépôts d'aluminium étanches peuvent être élaborés sur substrat aluminium. Il pourrait alors être pertinent d'écarter le cold spray dans un premier temps, pour élaborer des dépôts d'aluminium adhérents sur CFCC avec un autre procédé (plasma, CVD, PVD par exemple) et, dans un second temps, de les revêtir du dépôt étanche. Toute une étude sur l'influence des paramètres du procédé utilisé, de l'épaisseur de la sous-couche adhérente et de la sur-couche cold spray étanche sur les propriétés mécaniques et de tenue au vide du dépôt obtenu serait alors à mener. Finalement, une étude thermo-mécanique du substrat revêtu dans les conditions requises par le CERN permettrait de trancher sur la viabilité du matériau.

Annexe A

Correction pratique des artefacts d'anneau en tomographie par rayons X

Le but de cette annexe n'est pas d'établir un état de l'art des méthodes de corrections des artefacts d'anneau, ni de proposer une revue et analyse détaillée de l'algorithme de correction proposé par Nighia *et al.* [VAD18] utilisé pour corriger les images de MTX (microtomographie par rayon X), mais d'offrir à la personne lisant ce manuscrit une manière pratique de corriger de tels artefacts. Une compréhension fine de la physique sous-jacente aux principes de la MTX, ou du formalisme mathématique permettant la correction des artefacts, n'est pas nécessaire pour utiliser la méthode.

L'exemple est donné en Python, et à ce but, les bibliothèques suivantes seront nécessaires : glob, numpy, re, os, SMIL, Sarepy (développée par [VAD18]) et Astra. Cette dernière est spécialement dédiée au traitement d'acquisitions tomographiques, que ce soit pour le calcul de sinogrammes (défini plus loin) ou encore pour la reconstruction d'une image en faisceau parallèle. Elle peut bénéficier de d'une accélération graphique pour les algorithmes de reconstruction [vAPDB⁺15] [vAPC⁺16] [PBS11].

Posons dans un premier temps quelques notions, non formelles, mais utiles à la compréhension de la méthode de correction. Le principe de la tomographie aux rayons X (TRX) se base sur les propriétés de transparence de la matière à ces niveaux d'énergie. En général, dans les synchrotrons, la source lumineuse est placée suffisamment loin de l'échantillon pour que l'on considère le faisceau comme étant parallèle. La projection de l'échantillon est récupérée sur un capteur 2D, appelé scintillateur. En faisant pivoter l'échantillon sur un angle de 180° , il est possible de combiner l'ensemble des projections 2D pour reconstruire l'image en 3D.

On appelle sinogramme l'ensemble des projections 2D d'une image avant reconstruction. Une opération mathématique permet de passer du volume 3D au sinogramme et vice versa : la transformée de Radon (ou transformée inverse dans le cas de sinogramme vers l'image 3D), dont le formalisme mathématique ne sera pas abordé ici.

Des artefacts, généralement sous forme d'anneaux, peuvent se manifester sur les images reconstruites au fur et à mesure de l'utilisation du scintillateur : présence de pixels morts sur le capteur ou dépôts de poussière en sont les principales causes. [VAD18] montre que la présence d'artefacts d'anneau se manifestent également sur le sinogramme. La figure A.1 illustre ce phénomène : la présence d'une bande blanche horizontale sur le sinogramme est associée à la présence d'anneaux sur l'image reconstruite. Des phénomènes analogues sont visibles sur les clichés acquis en MTX lors de ces travaux de thèse, comme montrés sur la figure A.2 : les bandes verticales sont synonymes d'artefacts. La documentation de la bibliothèque [Sar] propose une revue complète des phénomènes impliqués dans la création d'artefacts, ainsi qu'un bestiaire détaillé de ces derniers.

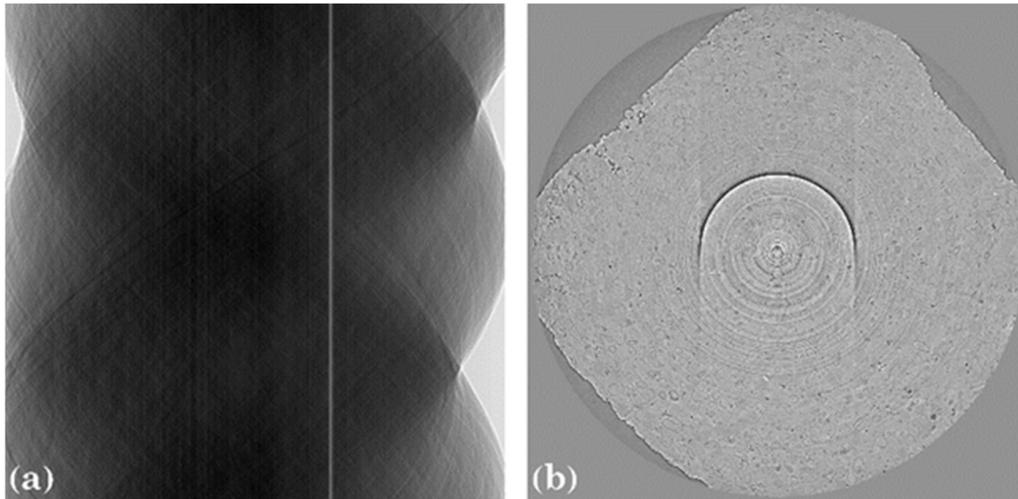


FIGURE A.1 – (a) Bande blanche sur le sinogramme (b) artefacts d'anneaux. D'après [VAD18].

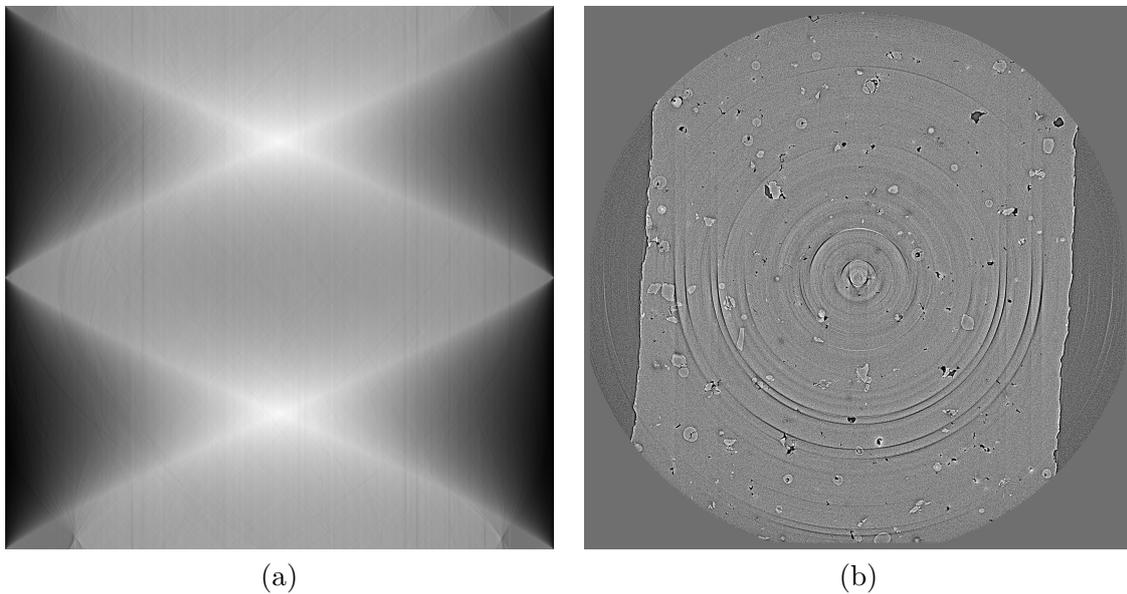


FIGURE A.2 – (a) Sinogramme (b) Image reconstruite.

L'originalité des algorithmes de [VAD18] est de directement traiter le sinogramme, par le biais de filtres, finement ajustés pour le problème, et de ré-arrangements des colonnes de pixels, pour éliminer les artefacts. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, la bibliothèque Sarepy ne traite que les cas formats d'images 8-bits suivant : tif, png, jpeg ou hdf, et les éventuelles opérations de post-traitement ne sont pas implémentées dans la bibliothèque.

A ces fins, il est nécessaire d'extraire les coupes tomographiques du volume reconstruit et de les convertir aux formats supportés par Sarepy. Ici, le format png a été privilégié. Les images 3D de tomographie sont généralement au format raw. Il est à noter qu'il faut préciser, dans le nom de l'image raw, ses dimensions, nécessaires pour l'utilisation de la fonction de lecture readRAW de SMIL.

Ainsi, image-X-Y-Z.raw est une image raw codée sur 8-bits non signés de dimension X Y Z. Si l'image raw n'est pas au format 8-bits, il faudra prendre garde d'effectuer la conversion avant l'utilisation de la méthode. Le logiciel gratuit ImageJ/Fiji est une solution convenable pour le faire.

Les algorithmes A.1 et A.2 présentent respectivement la préparation de coupes 2D en vue de la correction des artefacts d'anneaux et de la reconstruction de l'image 3D corrigée à partir de

coupes 2D exemptes d'artefacts. Les coupes 2D avant reconstruction sont nommées S_i . On leur ajoutera le préfixe « rec after correction » après correction.

```

1 def MakeSlice(im_name):
2     '''This function produces n slices in png format of a 3D raw image
3     and put them in a dedicated directory'''
4     #Getting slices count given that im_name is written like blabla_X_Y_Z.raw
5     s = im_name.split('.raw')
6     s1 = s[0].split('_')
7     nb_slices = int(s1[-1])
8     #Reading the image
9     im = sm.Image_UINT8(2048,2048,nb_slices)
10    sm.readRAW(im_name,2048,2048,nb_slices,im)
11    #Creating a directory with the n slices in png format
12    newpath = 'dir_'+re.sub(".raw", "", im_name)
13    if not os.path.exists(newpath):
14        os.makedirs(newpath)
15    #Extracting slices and saving in png format
16    for i in range(nb_slices):
17        S = im.getSlice(i)
18        S.save('./'+newpath+'S_'+str(i)+'.png')
19    #Writing number of slices in a txt file for reconstruction purposes
20    fout = open('./'+newpath+'nb_slices.txt','w')
21    fout.write('%i'%(nb_slices))
22    fout.close()
23    return newpath

```

Algorithme A.1 – Production de coupes 2D au format png à partir d'une image 3D au format raw

```

1 def RecoVolume():
2     '''this function reconstructs a 3D raw file in a given directory
3     which contains n corrected png images'''
4     #Getting the number of slices to reconstruct in 3D
5     fin = open('nb_slices.txt','r')
6     nb_slices = int(fin.readline())
7     fin.close()
8     #Creating an empty 3D image
9     im = sm.Image_UINT8(2048,2048,nb_slices)
10    #Getting the slices and reconstruct
11    for i in range(nb_slices):
12        im_tmp = sm.Image_UINT8('rec_after_correction_S_'+str(i)+'.png')
13        #Putting the corrected slice into the 3D image at the right place
14        S = im.getSlice(i)
15        S.fromNumArray(im_tmp.getNumArray())
16    #Writing reconstructed raw file in parent directory
17    sm.writeRAW(im,'./'+dir_name+'_reconstructed.raw')
18    return

```

Algorithme A.2 – Reconstruction d'une image 3D au format raw à partir de coupes 2D au format png

Le coeur de l'implémentation de l'algorithme de correction, qui peut être retrouvé dans la documentation de Sarepy [Sar], n'est pas détaillé ici. On se contentera d'appeler différents modules des bibliothèques Sarepy et Astra.

La structure du code générale, adaptée aux besoins de la thèse, est celle proposée dans le fichier exemple de l'utilisation de Sarepy : « loadsersaver » permet de charger et d'écrire en mémoire des images 2D et de les convertir en numpy array pour les opérations mathématiques ; « rec » permet d'appliquer la transformée de Radon inverse d'un sinogramme pour obtenir une image 2D en se basant sur la bibliothèque Astra ; « cen » permet de calculer le centre de rotation d'une image dans le cas d'un faisceau parallèle en tomographie.

L'algorithme A.3 présente la marche à suivre pour corriger un ensemble d'images 2D au format png issues d'une image 3D.

```

1 import os
2 import numpy as np

```

```

3 import sarepy.prep.autocentering as cen
4 import sarepy.losa.loadersaver as losa
5 import sarepy.reco.reconstruction as rec
6 from glob import glob
7 import astra
8
9 import sarepy.prep.stripe_removal_original as srm1
10
11 def correct_artefact():
12     file_path = os.getcwd()
13     #Getting images to be corrected
14     image_list = glob('S*.png')
15     #Getting images already corrected (if exist)
16     rec_list = glob('rec*')
17     #If an image is already corrected, no need to do it again
18     for rec_im in rec_list:
19         a = rec_im.split('.png')
20         i = a[0].split('_')[-1]
21         if 'S_'+i+'.png' in image_list:
22             image_list.remove('S_'+i+'.png')
23     #Loop over all the images to be corrected
24     for im_name in image_list:
25         #print('treating image {}'.format(im))
26         # Load image
27         im = losa.load_image(im_name)
28
29         #Computing sinogram
30         #Specify dimensions
31         vol_geom = astra.create_vol_geom(im.shape[0], im.shape[1])
32         angles = np.linspace(0, np.pi, im.shape[1], endpoint=False)
33         #Specify location and trajectory of ray source and detector
34         proj_geom = astra.create_proj_geom('parallel', 1., im.shape[0], angles)
35         #Create a projector object. Projectors determine the (implicit) weight
36         #matrix of the geometries
37         projector_id = astra.create_projector('linear', proj_geom, vol_geom)
38         #Compute sinogram
39         sinogram_id, sinogram = astra.create_sino(im, projector_id)
40
41         # Calculate center of rotation
42         #center = 0.0
43         (nrow, ncol) = sinogram.shape
44         if center == 0.0:
45             search_range = 50
46             print("Calculate center of rotation.....")
47             center = cen.find_center_vo(
48                 sinogram, ncol // 2 - search_range, ncol // 2 + search_range)
49             print("Center of rotation ---> {}".format(center))
50         ratio = (min(center, abs(ncol - center))) / (ncol * 0.5)
51
52         # Reconstruction without ring artifact removal
53         #Uncomment if needed
54         '''
55         rec_image = rec.recon_astra(
56             -np.log(sinogram), center, ratio=ratio, pad=50)
57         # rec_image = rec.recon_gridrec(-np.log(sinogram), center, ratio=ratio)
58         losa.save_image(out_path + "/rec_before_correction_" + file_name, rec_image)
59         '''
60         # Apply ring artifact methods.
61         # Parameters based on the size of a sinogram ~ 2k x 2k
62         # ->>> Uncomment one of following methods
63
64         # Using original methods
65         # Arguments of the functions are default ones advised by the authors
66         # Do not hesitate to change them to assess better correction
67         sinogram = srm1.remove_all_stripe(sinogram, 3.0, 81, 31)
68         sinogram = srm1.remove_stripe_based_fitting(sinogram, 2, 10, 60)
69         sinogram = srm1.remove_stripe_based_filtering(sinogram, 3, 31)
70         #sinogram = srm1.remove_stripe_based_sorting(sinogram, 31)

```

```

71 #sinogram = srml.remove_large_stripe(sinogram, 3.0, 81)
72 #sinogram = srml.remove_unresponsive_and_fluctuating_stripe(sinogram, 3.0,
73 81)
74
75 # Reconstruction with ring artifact removal
76 #FBP stands for Filtered Back Projection
77 #Other methods might be used depending on the case considered
78 rec_image = rec.recon_astra(
79     sinogram, center, method='FBP', ratio=ratio, pad=50)
80 #Save the reconstructed image
81 losa.save_image(file_path + "/rec_after_correction_" + im_name, rec_image)
return

```

Algorithme A.3 – Algorithme de correction d'un ensemble d'images 2D au format png

On obtient l'algorithme final A.4, présenté ci-après, en combinant les algorithmes A.1, A.2 et A.3.

```

1 #Absolute path of the root directory containing the 3D raw images
2 root_dir = 'my_root_dir'
3 #Getting 3D raw images to be corrected
4 raw_list = glob('*.raw')
5 for raw_file in raw_list:
6     os.chdir(root_dir)
7     #Creating png files to be corrected
8     png_path = MakeSlice(raw_file)
9     #Going to the directory containing png files to be corrected
10    os.chdir(root_dir+'/' +pgn_path)
11    correct_artefact()
12    RecoVolume()

```

Algorithme A.4 – Algorithme final de correction et reconstruction

Les reconstructions ont été effectuées sur la carte graphique NVIDIA Tesla M10 du cluster de calcul Cristal du Centre des Matériaux. Le traitement complet pour la correction d'une image 3D raw 8-bits de 2048x2048x600 voxels³ prend environ 8h avec cette méthode, les étapes prenant le plus de temps étant le calcul de la transformée de Radon, ainsi que la transformée inverse. La figure A.3 montre une coupe 2D avant et après correction des artefacts.

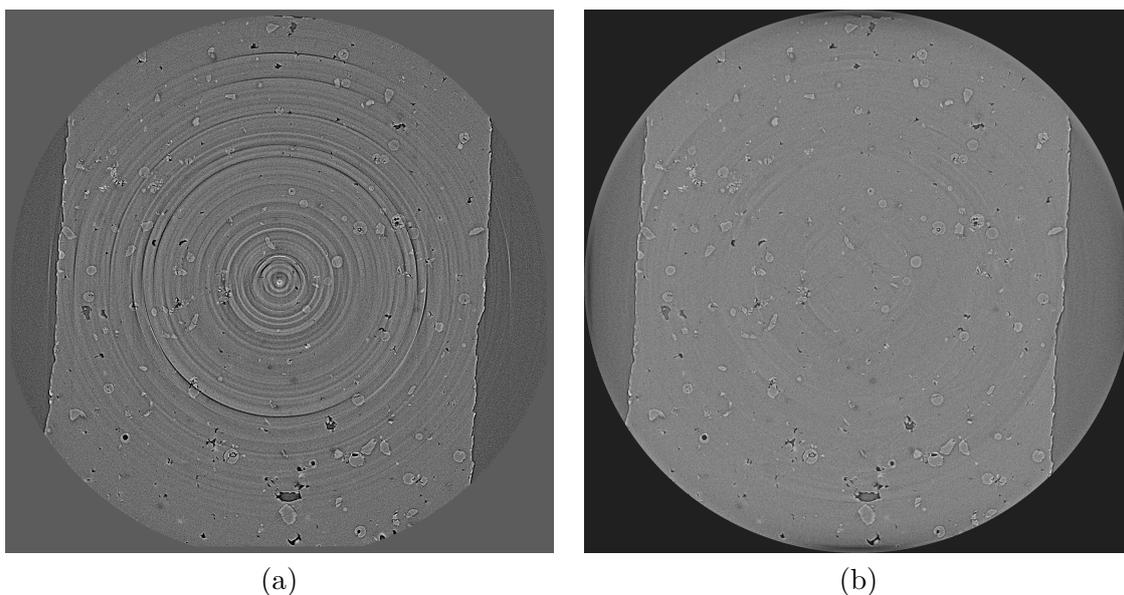


FIGURE A.3 – Coupe 2D (a) avant correction (b) après correction des artefacts.

Bibliographie

- [Abd15] Bassam Abdallah. *Analyse morphologique et modélisation pour l'optimisation structurelle d'électrodes*. Paris, ENMP, Paris, France, Nov 2015.
- [ABV⁺18] O. Alvarez, A. Barba, Raul Valdez, R. Gonza'lez, A. Covelo, M. Hernández, and A. Rojas. Applications and Contributions of Physics to the Surface Treatment Process of Materials Part I : Thermal Spray Processes. *undefined*, 2018.
- [AFN20] AFNOR. Nf en 573-1, Jul 2020. [Online; accessed 15. Jul. 2020].
- [AGKK19] H. Assadi, F. Gärtner, T. Klassen, and H. Kreye. Comment on 'Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray'. *Scr. Mater.*, 162 :512–514, Mar 2019.
- [AGSK03] Hamid Assadi, Frank Gärtner, Thorsten Stoltenhoff, and Heinrich Kreye. Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Mater.*, 51(15) :4379–4394, Sep 2003.
- [And04] J.D Anderson. *Fundamentals of Aerodynamics 4th Edition (Book Only)*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, Oct 2004.
- [AWJ15] Bassam Abdallah, François Willot, and Dominique Jeulin. Stokes flow through a Boolean model of spheres : Representative volume element. *Transp. Porous Media*, 109(3) :711–726, 2015.
- [BDN⁺17] Quentin Blochet, Francesco Delloro, Franck N'Guyen, Dominique Jeulin, François Borit, and Michel Jeandin. Effect of the Cold-Sprayed Aluminum Coating-Substrate Interface Morphology on Bond Strength for Aircraft Repair Application. *J. Therm. Spray Technol.*, 26(4) :671–686, Apr 2017.
- [Ber14] Hopkinson Bertram. A method of measuring the pressure produced in the detonation of high explosives or by the impact of bullets. *Proc. R. Soc. London A*, 89(612) :411–413, Jan 1914.
- [BH57] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley. Percolation processes : I. Crystals and mazes. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 53(3) :629–641, Jul 1957.
- [BHAL⁺20] Sara Bagherifard, Asghar Heydari Astaraee, Matteo Locati, Ali Nawaz, Stefano Monti, Ján Kondás, Reeti Singh, and Mario Guagliano. Design and analysis of additive manufactured bimodal structures obtained by cold spray deposition. *Addit. Manuf.*, 33 :101131, May 2020.
- [BKY⁺09] Gyuyeol Bae, S. Kumar, Sanghoon Yoon, Kicheol Kang, Hyuntaek Na, Hyung-Jun Kim, and Changhee Lee. Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings. *Acta Mater.*, 57(19) :5654–5666, Nov 2009.
- [Blo15] Quentin 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")*. PhD thesis, Mines Paristech, 2015.
- [BM93] S. Beucher and F. Meyer. The morphological approach to segmentation : the watershed transformation. *Mathematical Morphology in Image Processing*, pages 433–481, 1993.
- [BO04] David J. Benson and Shigenobu Okazawa. Contact in a multi-material Eulerian finite element formulation. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 193(39) :4277–4298, Oct 2004.
- [Bon64] A. Bondi. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.*, 68(3) :441–451, Mar 1964.

- [Bor16] 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*. PhD thesis, PSL Research University, Dec 2016.
- [BP10] Charlotte Becquart and Michel Perez. Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux. *Techniques de l'Ingénieur*, Jan 2010.
- [BS17] Niraj Bala and Harpreet Singh. Fundamentals of Corrosion Mechanisms in Cold Spray Coatings. In *Cold-Spray Coatings : Recent Trends and Future perspectives*, pages 351–371. Springer, Cham, Switzerland, Nov 2017.
- [CAL⁺18] S. Costil, E. Aubignat, C. Langlade, V. Gillet, B. Courant, P. Casari, and W. Knapp. *Organic composite metallization using low Pressure cold Spraying*, volume 2018-May. ASM International, 2018.
- [Cav18] Pasquale Cavaliere. *Cold-Spray Coatings*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2018.
- [CCVY17] Hanqing Che, Xin Chu, Phuong Vo, and Stephen Yue. Cold spray of mixed metal powders on carbon fibre reinforced polymers. *Surf. Coat. Technol.*, 329 :232–243, Nov 2017.
- [CGRB83] J.P Clerc, G. Giraud, J; Roussenq, and R. Blanc. *La Percolation : Modèles, simulations analogiques et numériques*, volume 8. 1983.
- [Cha96] T. M. Chan. Optimal output-sensitive convex hull algorithms in two and three dimensions. *Discrete Comput. Geom.*, 16(4) :361–368, Apr 1996.
- [Cha07] V. K. Champagne. Introduction. In *The Cold Spray Materials Deposition Process*, pages 1–7. Woodhead Publishing, Buckingham, England, UK, Jan 2007.
- [CHDL11] Victor K. Champagne, Dennis J. Helfritsch, Surya P. G. Dinavahi, and Phillip F. Leyman. Theoretical and Experimental Particle Velocity in Cold Spray. *J. Therm. Spray Technol.*, 20(3) :425–431, Mar 2011.
- [CHL⁺05] Victor K. Champagne, Dennis Helfritsch, Phillip Leyman, Scott Grendahl, and Brad Klotz. Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process. *J. Therm. Spray Technol.*, 14(3) :330–334, Sep 2005.
- [Dar56] Henry Darcy. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau : Ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes, au filtrage des eaux et à la fabrication des tuyaux de fonte, de plomb, de tôle et de bitume*. V. Dalmont, 1856.
- [DARL⁺17] F. Ducobu, P.-J. Arrazola, E. Rivière-Lorphèvre, G. Ortiz de Zarate, A. Madariaga, and E. Filippi. The CEL Method as an Alternative to the Current Modelling Approaches for Ti6Al4V Orthogonal Cutting Simulation. *Procedia CIRP*, 58 :245–250, Jan 2017.
- [DCF03] Evelyne Darque-Ceretti and Eric Felder. *Adhésion et Adhérence*. CNRS Editions, Apr 2003.
- [DGL⁺14] R. Drehmann, T. Grund, T. Lampke, B. Wielage, K. Manygoats, T. Schucknecht, and D. Rafaja. Splat Formation and Adhesion Mechanisms of Cold Gas-Sprayed Al Coatings on Al₂O₃ Substrates. *J. Therm. Spray Technol.*, 23(1) :68–75, Jan 2014.
- [DGVP⁺21] R. Della Gatta, A. Viscusi, A. S. Perna, A. Caraviello, and A. Astarita. Feasibility of steel powder deposition on composites through cold spray. *Mater. Manuf. Processes*, 36(3) :281–291, 2021.
- [DIM] Dimensions.
- [FAE19] Matthieu FAESSEL. licence simple morphological image library, 2019.

- [FJ18] Ruben Fernandez and Bertrand Jodoin. Cold spray aluminum - alumina cermet coatings : Effect of alumina content. *J. Therm. Spray Technol.*, 27(4) :603–623, Apr 2018.
- [FJ19] Ruben Fernandez and B. Jodoin. Cold Spray Aluminum–Alumina Cermet Coatings : Effect of Alumina Morphology. *J. Therm. Spray Technol.*, 28(2), Mar 2019.
- [FRN20] P. Feng, M. R. Rokni, and S. R. Nutt. Depositing Aluminum onto PEKK Composites by Cold Spray. *J. Therm. Spray Technol.*, pages 1–9, Nov 2020.
- [FWM⁺12] Shengqiang Feng, Cunlong Wang, Bing Ma, Guoping Ling, and Ziyun Zheng. *Study on Effects of Heat Treatment on Morphology of Al Coating on the Surface of Mg Alloy by Cold Spray*. Atlantis Press, The Netherlands, Sep 2012.
- [GAC⁺19] V. Gillet, E. Aubignat, S. Costil, B. Courant, C. Langlade, P. Casari, W. Knapp, and M. P. Planche. Development of low pressure cold sprayed copper coatings on carbon fiber reinforced polymer (CFRP). *Surf. Coat. Technol.*, 364 :306–316, Apr 2019.
- [Gar14] Cédric Garion. New Materials for Vacuum Chambers in High Energy Physics. *World Journal of Mechanics*, 4(3) :71–78, Mar 2014.
- [GD19] Y. Gavet and J. Debayle. *Image Processing Tutorials with Python*. Spartacus-Idh, 2019.
- [GGZ⁺86] T. P. Gavrilenko, V. V. Grigoriev, S. A. Zhdan, Yu. A. Nikolaev, V. M. Boiko, and A. N. Papyrin. Acceleration of solid particles by gaseous detonation products. *Combust. Flame*, 66(2) :121–128, Nov 1986.
- [Gir14] Damien Giraud. *Étude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes «Aluminium/Polyamide6,6» et «Titane/TA6V»*. PhD thesis, Mines Paristech, 2014.
- [GLCW18] Anastasios G. Gavras, Diana A. Lados, Victor K. Champagne, and Robert J. Warren. Effects of processing on microstructure evolution and fatigue crack growth mechanisms in cold-spray 6061 aluminum alloy. *Int. J. Fatigue*, 110 :49–62, May 2018.
- [GLF⁺19] Balachander Gnanasekaran, Gui-Rong Liu, Yao Fu, Guangyu Wang, Weilong Niu, and Tao Lin. A Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) procedure for simulating cold spray process - A study using particles. *Surf. Coat. Technol.*, 377 :124812, Nov 2019.
- [Gri99] Geoffrey R. Grimmett. *Percolation*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1999.
- [GZDH04] M. Grujicic, C. L. Zhao, W. S. DeRosset, and D. Helfritsch. Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process. *Mater. Des.*, 25(8) :681–688, Dec 2004.
- [GZZG09] Hong Gao, Liangju Zhao, Danling Zeng, and Lijuan Gao. Molecular Dynamics Simulation of Au Cluster Depositing on Au Surface in Cold Gas Spray. *American Society of Mechanical Engineers Digital Collection*, pages 195–202, Jun 2009.
- [Had06] Nicolas G. Hadjiconstantinou. The limits of Navier-Stokes theory and kinetic extensions for describing small-scale gaseous hydrodynamics. *Phys. Fluids*, 18(11) :111301, Nov 2006.
- [HGVC⁺19] Mostafa Hassani-Gangaraj, David Veysset, Victor K. Champagne, Keith A. Nelson, and Christopher A. Schuh. Response to Comment on “Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray”. *Scr. Mater.*, 162 :515–519, Mar 2019.
- [HGVNS19] Mostafa Hassani-Gangaraj, David Veysset, Keith A. Nelson, and Christopher A. Schuh. Impact-bonding with aluminum, silver, and gold microparticles : Toward understanding the role of native oxide layer. *Appl. Surf. Sci.*, 476 :528–532, May 2019.
- [HMSZ09] T. Hussain, D. G. McCartney, P. H. Shipway, and D. Zhang. Bonding Mechanisms in Cold Spraying : The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components. *J. Therm. Spray Technol.*, 18(3) :364–379, Sep 2009.

- [Hor11] Anis Hor. *Simulation physique des conditions thermomécaniques de forgeage et d'usinage : caractérisation et modélisation de la rhéologie et de l'endommagement*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, Jan 2011.
- [HOR20] HORIBA. Fundamental Principles of Laser Diffraction - HORIBA, May 2020. [Online ; accessed 25. May 2020].
- [HS96] Toshimitsu Homma and Andrea Saltelli. Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, 52(1) :1–17, Apr 1996.
- [HVS⁺20] Mostafa Hassani, David Veysset, Yuchen Sun, Keith A. Nelson, and Christopher A. Schuh. Microparticle impact-bonding modes for mismatched metals : From co-deformation to splatting and penetration. *Acta Mater.*, 199 :480–494, Oct 2020.
- [HVV⁺18] Mostafa Hassani, David Veysset, Champagne Victor, Jr., Keith Nelson, and Christopher Schuh. Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray. *Acta Mater.*, 158(Acta Materialia 158) :ActaMaterialia158, Jul 2018.
- [IL15] Bertrand Iooss and Paul Lemaître. A Review on Global Sensitivity Analysis Methods. In *Uncertainty Management in Simulation-Optimization of Complex Systems : Algorithms and Applications*, pages 101–122. Springer, Boston, MA, 2015.
- [Ila10] J. Ilavsky. Characterization of Complex Thermal Barrier Deposits Pore Microstructures by a Combination of Imaging, Scattering, and Intrusion Techniques. *J. Therm. Spray Technol.*, 19(1) :178–189, Jan 2010.
- [Int17] ASTM International. Astm e 2109 - 01 standard test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings, 2017.
- [Int20] ASTM International. ASTM D4541 - 17 Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, Jul 2020. [Online ; accessed 17. Jul. 2020].
- [IO15] Yuji Ichikawa and Kazuhiro Ogawa. Effect of Substrate Surface Oxide Film Thickness on Deposition Behavior and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process. *J. Therm. Spray Technol.*, 24(7) :1269–1276, Oct 2015.
- [IO17] Yuji Ichikawa and Kazuhiro Ogawa. Critical Deposition Condition of CoNiCrAlY Cold Spray Based on Particle Deformation Behavior. *J. Therm. Spray Technol.*, 26(3) :340–349, Feb 2017.
- [JAM⁺13] Anne-Claire Jeanson, Gilles Avrillaud, Gilles Mazars, François Bay, Elisabeth Massoni, Nicolas Jacques, and Michel Arrigoni. Identification du comportement mécanique dynamique de tubes d'aluminium par un essai d'expansion électromagnétique, May 2013. [Online ; accessed 3. Oct. 2020].
- [JBM14] B. C. Johnson, T. J. Bowling, and H. J. Melosh. Jetting during vertical impacts of spherical projectiles. *Icarus*, 238 :13–22, Aug 2014.
- [JC83] G.R. Johnson and W.H. Cook. A Constitutive Model and Data for Metals Subjected to Large Strains, High Strain Rates, and High Temperatures, Proceedings 7th International Symposium on Ballistics, The Hague, 19-21 April 1983, 541-547 1983.
- [JDL⁺18] Michel Jeandin, Francesco Delloro, P. Léger, V. Bortolussi, and M. Sennour. Cold spray under the banner of thermal spray in the whirlwind of additive manufacturing. *Surf. Eng.*, 941 :1–6, May 2018.
- [Jeu12] Dominique Jeulin. Morphology and effective properties of multi-scale random sets : A review. *C. R. Méc.*, 340(4) :219–229, Apr 2012.
- [JFU07] F. Javadpour, D. Fisher, and M. Unsworth. Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments. *J. Can. Pet. Technol.*, 46(10), Oct 2007.
- [JJ18] Aneesh Joshi and Sagil James. Molecular dynamics simulation study of cold spray process. *J. Manuf. Processes*, 33 :136–143, Jun 2018.
- [KCP⁺20] M. Khomutov, A. Chereshneva, P. Petrovskiy, D. Daubarayte, V. Cheverikin, A. Sova, A. Travyanov, and I. Smurov. Microstructure of Al–Mg–Sc–Zr alloy cold spray deposits after heat treatment and hot isostatic pressing. *J. Alloys Compd.*, page 157644, Oct 2020.

- [KFG⁺03] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin. Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *Int. J. Solids Struct.*, 40(13) :3647–3679, Jun 2003.
- [KKJ20] Santosh Kumar, Manoj Kumar, and Neeru Jindal. Overview of cold spray coatings applications and comparisons : a critical review. *World Journal of Engineering*, ahead-of-print(ahead-of-print), Jan 2020.
- [KLG15] KeeHyun Kim, Wenya Li, and Xueping Guo. Detection of oxygen at the interface and its effect on strain, stress, and temperature at the interface between cold sprayed aluminum and steel substrate. *Appl. Surf. Sci.*, 357 :1720–1726, Dec 2015.
- [KRC20] Libin Lalu Koithara, Rija Nirina Raoelison, and Sophie Costil. Flow phenomenon of micron-sized particles during cold spray additive manufacturing : High-speed optic observation and characterization. *Adv. Powder Technol.*, 31(3) :1060–1079, Mar 2020.
- [KRCX20] Libin Lalu Koithara, Rija Nirina Raoelison, Sophie Costil, and Xinliang Xie. High deposition efficiency and delamination issues during high-pressure cold spraying metallization of PEEK using spherical copper powders. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 107(11) :4427–4436, Apr 2020.
- [KS09] Jong-Bong Kim and Hyunho Shin. Comparison of plasticity models for tantalum and a modification of the PTW model for wide ranges of strain, strain rate, and temperature. *Int. J. Impact Eng.*, 36(5) :746–753, May 2009.
- [KZJ09] Peter C. King, Saden H. Zahiri, and Mahnaz Jahedi. Microstructural Refinement within a Cold-Sprayed Copper Particle. *Metall. Mater. Trans. A*, 40(9) :2115–2123, Sep 2009.
- [KZJF10] Peter C. King, Saden Zahiri, Mahnaz Jahedi, and James Friend. Aluminium coating of lead zirconate titanate—A study of cold spray variables. *Surf. Coat. Technol.*, 205(7) :2016–2022, Dec 2010.
- [Lan91] Ch. Lantuéjoul. Ergodicity and integral range. *J. Microsc.*, 161(3) :387–403, Mar 1991.
- [Lar02] Elodie Larive. *Etude expérimentale des roches à très faible perméabilité par la mise en oeuvre d'un perméamètre de précision*. Montpellier 2, Montpellier, France, Jan 2002.
- [LB05] Igor Levin and David Brandon. Metastable alumina polymorphs : Crystal structures and transition sequences. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(8) :1995–2012, Jan 2005.
- [LDD⁺19] Patrizio Lomonaco, Antoine Debray, Francesco Delloro, Michel Jeandin, and Bernardo Favini. Cold spray metal coating of wood for cabinet making applications, May 2019. [Online ; accessed 12. Dec. 2020].
- [Leg18] Pierre-Emmanuel Leger. *Rôle de la microstructure sur les mécanismes de corrosion marine d'un dépôt à base d'aluminium élaboré par projection dynamique par gaz froid (« cold spray »)*. PhD thesis, Mines Paristech, 2018.
- [LK15] Changhee Lee and Jaeick Kim. Microstructure of Kinetic Spray Coatings : A Review. *J. Therm. Spray Technol.*, 24(4) :592–610, Apr 2015.
- [LKR⁺14] V. Lemiale, P. C. King, M. Rudman, M. Prakash, P. W. Cleary, M. Z. Jahedi, and S. Gulizia. Temperature and strain rate effects in cold spray investigated by smoothed particle hydrodynamics. *Surf. Coat. Technol.*, 254 :121–130, Sep 2014.
- [LL99] Don S. Lemons and Carl M. Lund. Thermodynamics of high temperature, Mie–Grüneisen solids. *Am. J. Phys.*, 67(12) :1105, Nov 1999.
- [LO10] R. Lupoi and W. O'Neill. Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray. *Surf. Coat. Technol.*, 205(7) :2167–2173, Dec 2010.
- [LSD⁺17] P. E. Leger, M. Sennour, F. Delloro, F. Borit, A. Debray, F. Gaslain, M. Jeandin, and M. Ducos. Multiscale experimental and numerical approach to the powder particle shape effect on al-al2o3 coating build-up. *J. Therm. Spray Technol.*, 26(7) :1445–1460, Oct 2017.

- [LWF⁺19] Patrizio Lomonaco, Sebastien Weiller, Imen Feki, Antoine Debray, Francesco Delloro, Michel Jeandin, Bernardo Favini, and Claude Rossignol. Cold Spray Technology to Promote Conductivity of Short Carbon Fiber Reinforced Polyether-Ether-Ketone (PEEK). *Key Eng. Mater.*, 813(Key Engineering Materials 813 :459-464) :459–464, Jul 2019.
- [LYYG16] Wenya Li, Kang Yang, Shuo Yin, and X. Guo. Numerical Analysis of Cold Spray Particles Impacting Behavior by the Eulerian Method : A Review. *J. Therm. Spray Technol.*, Journal of Thermal Spray Technology(Journal of Thermal Spray Technology) :JourlofThermalSprayTechlogy, Aug 2016.
- [LZH⁺14] Wenya Li, D. Zhang, Chunjie Huang, Shuo Yin, M. Yu, Feifan Wang, and Hanlin Liao. Modelling of impact behaviour of cold spray particles : Review. *Surf. Eng.*, 30(5) :299–308, Jun 2014.
- [LZLL09] Wen-Ya Li, Chao Zhang, Chang-Jiu Li, and Hanlin Liao. Modeling Aspects of High Velocity Impact of Particles in Cold Spraying by Explicit Finite Element Analysis. *J. Therm. Spray Technol.*, 18(5) :921–933, May 2009.
- [Mar04] Jean Martin. Étanchéité en mécanique. *Techniques de l'Ingénieur*, Oct 2004.
- [Mat71] Georges Matheron. *The Theory of Regionalized Variables and Its Applications*. École nationale supérieure des mines, 1971.
- [MCB16] Abdelhamid Maali, Stéphane Colin, and Bharat Bhushan. Slip length measurement of gas flow. *Nanotechnology*, 27(37) :374004, Sep 2016.
- [MHGG13] A. Moridi, S. M. Hassani-Gangaraj, and M. Guagliano. A hybrid approach to determine critical and erosion velocities in the cold spray process. *Appl. Surf. Sci.*, 273 :617–624, May 2013.
- [MHJ84] M. F. Mohtadi, R. A. Heidemann, and A. A. Jeje. An introduction to the properties of fluids and solids. *University of Calgary Press, Calgary, Alberta*, Jan 1984.
- [MTJW03] Jean Maurer, Patrick Tabeling, Pierre Joseph, and Herve Willaime. Second-order slip laws in microchannels for helium and nitrogen. *Phys. Fluids*, 15(9) :2613–2621, Sep 2003.
- [NCA09] M. Nazem, J. P. Carter, and D. W. Airey. Arbitrary Lagrangian–Eulerian method for dynamic analysis of geotechnical problems. *Comput. Geotech.*, 36(4) :549–557, May 2009.
- [NHAND20] A. Nugroho, R. Hidayat, H. Adi Nugroho, and J. Debayle. Cancerous object detection using morphological region-based active contour in ultrasound images. *J. Phys. Conf. Ser.*, 1444(1) :012011, Feb 2020.
- [NHR⁺20] Heiko Neuberger, Francisco Hernandez, Joerg Rey, Simon Bonk, Michael Rieth, Jonas Koch, Bianca Schmalisch, Oliver Müller, Kai-Uwe Volker, Dominique Volker, Stefan Leyh, Reinhard Niewöhner, and Andreas Brenner. Fabrication of HCPB breeding blanket components using the additive manufacturing processes of selective laser melting and cold spray. *Fusion Eng. Des.*, 160 :112026, Nov 2020.
- [NIS16] NIST. NIST : X-Ray Mass Attenuation Coefficients - Aluminum, Sep 2016. [Online ; accessed 25. Nov. 2020].
- [NNV⁺18] Sieglind Ngai, Tungwai Ngai, Florian Vogel, William Story, Gregory B. Thompson, and Luke N. Brewer. Saltwater corrosion behavior of cold sprayed AA7075 aluminum alloy coatings. *Corros. Sci.*, 130 :231–240, Jan 2018.
- [OII⁺08] K. Ogawa, K. Ito, K. Ichimura, Y. Ichikawa, S. Ohno, and N. Onda. Characterization of low-pressure cold-sprayed aluminum coatings. *J. Therm. Spray Technol.*, 17(5-6) :728–735, 2008.
- [Ots79] Nobuyuki Otsu. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Trans. Syst., Man, Cybern.*, 9(1) :62–66, Jan 1979.
- [PBS11] W. J. Palenstijn, K. J. Batenburg, and J. Sijbers. Performance improvements for iterative electron tomography reconstruction using graphics processing units (GPUs). *J. Struct. Biol.*, 176(2) :250–253, Nov 2011.

- [PGU15] Willi Pabst, Eva Gregorová, and Tereza Uhlířová. Microstructure characterization via stereological relations — A shortcut for beginners. *Mater. Charact.*, 105 :1–12, Jul 2015.
- [Pin16] Jean-Charles Pinoli. Stéréologie. *Techniques de l'Ingénieur*, Oct 2016.
- [PJ13] Charles Peyrega and Dominique Jeulin. ESTIMATION OF TORTUOSITY AND RECONSTRUCTION OF GEODESIC PATHS IN 3D. *Image Analysis & Stereology*, 32(1) :27–43, Mar 2013.
- [PKB13] M. C. Price, A. T. Kearsley, and M. J. Burchell. Validation of the Preston–Tonks–Wallace strength model at strain rates approaching $\sim 10^{11}$ s⁻¹ for Al-1100, tantalum and copper using hypervelocity impact crater morphologies. *Int. J. Impact Eng.*, 52 :1–10, Feb 2013.
- [PKK⁺07] Anatolii Papyrin, Vladimir Kosarev, Sergey Klinkov, Anatolii Alkimov, and Vasily Fomin. Chapter 1 - Discovery of the cold spray phenomenon and its basic features. In *Cold Spray Technology*, pages 1–32. Elsevier, Waltham, MA, USA, Jan 2007.
- [PM11] E. J. Payton and M. J. Mills. Stereology of backscatter electron images of etched surfaces for characterization of particle size distributions and volume fractions : Estimation of imaging bias via Monte Carlo simulations. *Mater. Charact.*, 62(6) :563–574, Jun 2011.
- [PS20] Sunil Pathak and Gobinda C. Saha. *Cold Spray in the Realm of Additive Manufacturing*. Springer, Cham, Switzerland, 2020.
- [PVA⁺19] Alessia Serena Perna, Antonio Viscusi, Antonello Astarita, Luca Boccarusso, Luigi Carrino, Massimo Durante, and Raffaele Sansone. Manufacturing of a Metal Matrix Composite Coating on a Polymer Matrix Composite Through Cold Gas Dynamic Spray Technique. *J. Mater. Eng. Perform.*, 28(6) :3211–3219, Jun 2019.
- [RE13] Valeria La Saponara Rani Elhajjar. *Smart Composites :Mechanics and Design*. Taylor & Francis, Andover, England, UK, Dec 2013.
- [Rei93] Martin Rein. Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces. *Fluid Dynam. Res.*, 12(2) :61, Aug 1993.
- [RG13] Saeed Rahmati and A. Ghaei. The Use of Particle/Substrate Material Models in Simulation of Cold-Gas Dynamic-Spray Process. *J. Therm. Spray Technol.*, 23(3), Nov 2013.
- [RG14] Saeed Rahmati and Abbas Ghaei. The Use of Particle/Substrate Material Models in Simulation of Cold-Gas Dynamic-Spray Process. *J. Therm. Spray Technol.*, 23(3) :530–540, Feb 2014.
- [RJ20] Saeed Rahmati and Bertrand Jodoin. Physically Based Finite Element Modeling Method to Predict Metallic Bonding in Cold Spray. *J. Therm. Spray Technol.*, 29(4) :611–629, Apr 2020.
- [RVE06] François Raletz, Michel Vardelle, and Guillaume Ezo'o. Critical particle velocity under cold spray conditions. *Surface and Coatings Technology*, 201(5) :1942 – 1947, 2006. The 2nd International Meeting on Thermal Spraying.
- [RZJV20] S. Rahmati, A. Zúñiga, B. Jodoin, and R. G. A. Veiga. Deformation of copper particles upon impact : A molecular dynamics study of cold spray. *Comput. Mater. Sci.*, 171 :109219, Jan 2020.
- [SAA⁺10] Andrea Saltelli, Paola Annoni, Ivano Azzini, Francesca Campolongo, Marco Ratto, and Stefano Tarantola. Variance based sensitivity analysis of model output. Design and estimator for the total sensitivity index. *Comput. Phys. Commun.*, 181(2) :259–270, Feb 2010.
- [SAG⁺09] Tobias Schmidt, Hamid Assadi, Frank Gärtner, Horst Richter, Thorsten Stoltenhoff, Heinrich Kreye, and Thomas Klassen. From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. *J. Therm. Spray Technol.*, 18(5) :794–808, Aug 2009.
- [Sar] Sarepy's documentation — Sarepy 1.0 documentation.

- [SB10] Aviral Shrot and Martin Bäker. Is it possible to identify Johnson-Cook law parameters from machining simulations? *Int. J. Mater. Form.*, 3(1) :443–446, Apr 2010.
- [Sch20] Lukas Scherer. COLD GAS DYNAMIC SPRAY PROCESS, AN MD SIMULATION SINGLE PARTICLE IMPACT ANALYSIS, Jun 2020. [Online ; accessed 16. Dec. 2020].
- [SDCON06] A. Sturgeon, B. Dunn, S. Celotto, and B. O Neill. *Cold Spray Coatings for Polymer Composite Substrates, 10th ; INTERNATIONAL SYMPOSIUM, Materials in a space environment*. ESA Publications Division, ;, 2006.
- [SDJ⁺19] Weiller Sebastien, Francesco Delloro, Michel Jeandin, Antoine Debray, Cédric Garion, Fabrice Galsin, and Mohamed Sennour. Cold spray as an innovative process to develop ultrahigh vacuum gas-tight aluminum coatings for applications in a large particle collider, Aug 2019. [Online ; accessed 17. Dec. 2020].
- [Ser86] Jean Serra. Introduction to mathematical morphology. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing*, 35(3) :283–305, Sep 1986.
- [Ser00] Jean Serra. Cours de morphologie mathématique, 2000.
- [SGAK06] Tobias Schmidt, Frank Gärtner, Hamid Assadi, and Heinrich Kreye. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Mater.*, 54(3) :729–742, Feb 2006.
- [Sim14] DS Simulia. Abaqus Analysis User’s Guide (6.14), Apr 2014. [Online ; accessed 1. Oct. 2020].
- [Sim16] DS Simulia. Using the volume fraction tool, Sep 2016. [Online ; accessed 1. Oct. 2020].
- [Sla67] John C. Slattery. Flow of viscoelastic fluids through porous media. *AIChE J.*, 13(6) :1066–1071, Nov 1967.
- [SNC⁺20] Xu Song, Kai Lin Ng, Jerome Ming-Kai Chea, Wen Sun, Adrian Wei-Yee Tan, Wei Zhai, Feng Li, Iulian Marinescu, and Erjia Liu. Coupled Eulerian-Lagrangian (CEL) simulation of multiple particle impact during Metal Cold Spray process for coating porosity prediction. *Surf. Coat. Technol.*, 385 :125433, Mar 2020.
- [SR92] George P. Sutton and Donald M. Ross. *Rocket Propulsion Elements : An Introduction to the Engineering of Rockets*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, USA, Jun 1992.
- [SSKK13] Harminder Singh, T. S. Sidhu, Sukhminderbir Kalsi, and J. Karthikeyan. Development of cold spray from innovation to emerging future coating technology. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, 35(3), Oct 2013.
- [TLEE16] Bassem Tawfik, Heba Leheta, Ahmed Elhewy, and Tarek Elsayed. Weight reduction and strengthening of marine hatch covers by using composite materials. *Int. J. Nav. Archit. Ocean Eng.*, 9(2), Sep 2016.
- [TSNS21] Ahmed A. Tiamiyu, Yuchen Sun, Keith A. Nelson, and Christopher A. Schuh. Site-specific study of jetting, bonding, and local deformation during high-velocity metallic microparticle impact. *Acta Mater.*, 202 :159–169, Jan 2021.
- [VAD18] Nghia T. Vo, Robert C. Atwood, and Michael Drakopoulos. Superior techniques for eliminating ring artifacts in X-ray micro-tomography. *Opt. Express*, 26(22) :28396–28412, Oct 2018.
- [vAPC⁺16] Wim van Aarle, Willem Jan Palenstijn, Jeroen Cant, Eline Janssens, Folkert Bleichrodt, Andrei Dabravolski, Jan De Beenhouwer, K. Joost Batenburg, and Jan Sijbers. Fast and flexible X-ray tomography using the ASTRA toolbox. *Opt. Express*, 24(22) :25129–25147, Oct 2016.
- [vAPDB⁺15] Wim van Aarle, Willem Jan Palenstijn, Jan De Beenhouwer, Thomas Altantzis, Sara Bals, K. Joost Batenburg, and Jan Sijbers. The ASTRA Toolbox : A platform for advanced algorithm development in electron tomography. *Ultramicroscopy*, 157 :35–47, Oct 2015.

- [Vel18] Vincent Velay. Introduction à la méthodes des éléments finis. Cours dispensé à IMT Mines Albi, 2018. <https://campus.mines-albi.fr/>.
- [Vil15] Julio Villafuerte. *Modern Cold Spray*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2015.
- [VMA⁺16] Armelle Vardelle, Christian Moreau, Jun Akedo, Hossein Ashrafizadeh, Christopher C. Berndt, Jörg Oberste Berghaus, Maher Boulos, Jeffrey Brogan, Athanasios C. Bourtsalas, Ali Dolatabadi, Mitchell Dorfman, Timothy J. Eden, Pierre Fauchais, Gary Fisher, Frank Gaertner, Malko Gindrat, Rudolf Henne, Margaret Hyland, Eric Irissou, Eric H. Jordan, Khiam Aik Khor, Andreas Killinger, Yuk-Chiu Lau, Chang-Jiu Li, Li Li, Jon Longtin, Nicolaie Markocsan, Patrick J. Masset, Jiri Matejcek, Georg Mauer, André McDonald, Javad Mostaghimi, Sanjay Sampath, Günter Schiller, Kentaro Shinoda, Mark F. Smith, Asif Ansar Syed, Nickolas J. Themelis, Filofteia-Laura Toma, Juan Pablo Trelles, Robert Vassen, and Petri Vuoristo. The 2016 Thermal Spray Roadmap. *J. Therm. Spray Technol.*, 25(8) :1376–1440, Dec 2016.
- [VMC06] T. Vanichayangkuranont, K. Maneeratana, and N. Chollacoop. Numerical Simulations of Level 3A Ballistic Impact on Ceramic/Steel Armor, 2006. [Online ; accessed 3. Oct. 2020].
- [VT19] Alexandre Vivet and Etonam Tossou. Comparaison des performances techniques de composites hybrides carbone/lin en fonction de la séquence d’empilement, 21eme Journées Nationales sur les Composites, École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers (ENSAM), Bordeaux 2019. hal-02423985.
- [Whi99] S. Whitaker. *The Method of Volume Averaging*. Springer Netherlands, Springer Science+Business Media B.V., 1999.
- [Wie07] Andreas Wiegmann. Computation of the Permeability of Porous Materials from Their Microstructure by FFF-Stokes. *Berichte des Fraunhofer ITWM*, 129(Source) :Source, Jan 2007.
- [Wil] François Willot. Morph-hom, <http://cmm.enscm.fr/morphom>.
- [WMT⁺20] Qian Wang, Ninshu Ma, Makoto Takahashi, Xiaotao Luo, and Changjiu Li. Development of a material model for predicting extreme deformation and grain refinement during cold spraying. *Acta Mater.*, 199 :326–339, Oct 2020.
- [WSW53] J. M. Walsh, R. G. Shreffler, and F. J. Willig. Limiting Conditions for Jet Formation in High Velocity Collisions. *J. Appl. Phys.*, 24(3) :349–359, Mar 1953.
- [Xie14] Jing Xie. *Simulation of cold spray particle deposition process*. Lyon, INSA, May 2014.
- [XNB⁺15] Jing Xie, Daniel Nelias, Helene Berre, Kazuhiro Ogawa, and Yuji Ichikawa. Simulation of the Cold Spray Particle Deposition Process. *J. Tribol.*, 137(4) :041101, Oct 2015.
- [ZCL⁺11] X. L. Zhou, A. F. Chen, J. C. Liu, X. K. Wu, and J. S. Zhang. Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray. *Surf. Coat. Technol.*, 206(1) :132–136, Oct 2011.
- [ZFGJ06] Saden H. Zahiri, Darren Fraser, Stefan Gulizia, and Mahnaz Jahedi. Effect of processing conditions on porosity formation in cold gas dynamic spraying of copper. *J. Therm. Spray Technol.*, 15(3) :422–430, Sep 2006.
- [ZSL⁺21] Zheng Zhang, Debbie Hwee Leng Seng, Ming Lin, Siew Lang Teo, Tzee Luai Meng, Coryl Jing Jun Lee, Zhi-Qian Zhang, Te Ba, Junyan Guo, Kannan Sundaravadivelu, Poh Koon Aw, and Jisheng Pan. Cold spray deposition of Inconel 718 in comparison with atmospheric plasma spray deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 535 :147704, Jan 2021.

RÉSUMÉ

La projection dynamique par gaz froid (« cold spray ») est un procédé de projection thermique dont l'un des atouts majeurs est de pouvoir conduire à des dépôts très denses. C'est cet atout qui sera prioritairement exploité dans cette étude pour la réalisation d'un revêtement métallique dont l'application lui requiert de présenter une haute étanchéité au gaz, dans des conditions de vide poussé. Le travail proposé porte sur la réalisation de ce type de revêtement dont il faudra étudier la porosité susceptible de se former à la projection. L'un des objectifs est de déterminer la taille critique de pore au-delà de laquelle le niveau d'étanchéité exigé n'est plus respecté ainsi que tous les autres critères de porosité susceptibles d'intervenir (répartition, géométrie, etc.). Plus fondamentalement, il s'agira d'associer, y compris à l'aide de la simulation numérique, ces caractéristiques aux mécanismes de formation des pores en fonction des conditions de projection. L'influence du substrat (métal ou polymère) sur la porosité, via les modifications dans le processus de construction du dépôt sera examinée. Son adhérence, au substrat sera aussi déterminée, sachant que la propriété première sur laquelle il convient de se pencher est l'étanchéité au gaz. Des mesures seront effectuées sur éprouvettes adaptées.

MOTS CLÉS

cold spray, porosité, étanchéité, ultra-vide, composite, éléments finis, simulation d'écoulement

ABSTRACT

Cold Spray is a thermal spray process, a key advantage of which is its capability to achieve highly-dense coatings. The practical objective of the study is to fully exploit this asset to obtain a metallic coating which exhibit gas-tightness in ultra-high vacuum conditions as requested for the targeted application. The thesis work consists in studying cold spray conditions to result in suitable properties. The study will focus on porosity formation mechanisms when spraying. A major objective is to determine a critical size for porosity above which gas-tightness no more meets the required specifications for the application. For this, relevant characteristics of pores (size, distribution, shape, ...) will be assessed. More basically, the work aims to correlate, including using numerical simulation, these characteristics with the previously-mentioned formation mechanisms as a function of spraying conditions. The influence of the substrate (a metal or a polymer) on porosity will be studied in particular, through the study of modifications in the coating build-up. Coating-substrate bond strength will be determined, based on the study of adhesion mechanisms since an influence of these on gas-tightness can be expected.

KEYWORDS

cold spray, porosity, gas tightness, ultra-high vacuum, finite elements, flow simulation