



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Mines Paris-PSL

Projection de céramiques par cold spray : *influence de l'architecture de poudres agglomérées sur le comportement à l'impact et l'élaboration des dépôts*

Soutenue par

Geoffrey CÉLESTE

Le 28 mars 2023

Ecole doctorale n° 621

**Ingénierie des Systèmes,
Matériaux, Mécanique,
Energétique (ISMME)**

Spécialité

**Sciences et Génie
des Matériaux**



Composition du jury :

Thierry, CUTARD Professeur IMT Mines Albi	<i>Président</i>
Marie-Pierre, PLANCHE Professeure des Universités Université Technologique Belfort-Montbéliard	<i>Rapporteure</i>
Sylvain, MEILLE Professeur des Universités INSA Lyon	<i>Rapporteur</i>
Guillaume, KERMOUCHE Professeur Ecole des Mines Saint-Etienne	<i>Examineur</i>
Alain, DENOIRJEAN Directeur de recherche CNRS Université de Limoges	<i>Examineur</i>
Djamel, MISSOUM-BENZIANE Ingénieur de recherche Mines Paris - PSL	<i>Examineur</i>
Vincent, GUIPONT Chargé de recherche Mines Paris - PSL	<i>Directeur de thèse</i>

A mon père,

Remerciements

Chère lectrice, cher lecteur, je ne sais pas si c'est votre première thèse ou bien la nième, mais ce qu'il faut savoir c'est que derrière ces mots, il y a trois années de travail, de ma part certes, mais aussi de beaucoup d'autres personnes. Il est important pour moi de les remercier, de leur accorder ce temps et toute l'attention qu'ils méritent. Dire « merci » paraît souvent anodin, pourtant, cela à toute son importance.

Les premières personnes que j'aimerais remercier sont l'ensemble des membres du jury, en commençant par le président, M. Cutard, expert en céramique, qui a dans un premier temps était mon professeur à l'IMT Mines Albi et a accepté d'être membre de ce jury, un bel honneur pour moi. Merci à Mme. Planche, connue pour l'ensemble de ces travaux dans le domaine de la projection thermique et M. Meille reconnu dans le domaine des propriétés mécaniques des céramiques qui leur incomber la lourde tâche de rapporter cette thèse. Aussi, merci à M. Kermouche que j'avais contacté une première fois pour savoir s'il pourrait m'aider sur des essais mécaniques un peu étrange et qui, au fil de la discussion a bien voulu collaborer avec nous au sein du laboratoire de l'école des Mines de Saint-Etienne. Il a suivi le projet et a finalement accepté d'être membre du jury. Merci à M. Denoirjean, membre de ce jury mais surtout membre du projet, c'est une personne avec un grand savoir d'une part, sur la projection thermique et la céramique, et surtout une personne avec un grand cœur, prêt à aider quand il le peut et ça a été plaisir de collaborer. Merci aussi aux deux invités de ce jury, M. Tourenne et M. Sourice, qui ont été des soutiens lors de cette soutenance mais aussi pendant les trois ans du projet, en apportant les matières premières mais aussi par leurs connaissances et leur appui lorsque cela était nécessaire.

Si vous pensiez que j'avais oublié les deux dernières personnes de ce jury vous vous trompez. D'ailleurs, je pense que je ne les oublierai jamais. Une thèse c'est trois années sur un sujet précis, trois années de travail, de discussions, d'expériences, de calculs, de modélisations et bien d'autres choses. Mais pour cela il faut d'une part créer le sujet puis le suivre, l'accompagner, contrôler que cela se passe bien et le terminer. Et ça, je ne l'ai pas fait tout seul. M. Missoum-Benziane, Djamel, merci pour ton accompagnement sur la partie que je maîtrisais le moins, la modélisation. Tu as su être là quand j'en ai eu besoin et ça a été un plaisir de partager avec toi ces moments, de travail, mais aussi ces belles pauses café avec des discussions plus animées les unes que les autres. Tu m'as appris beaucoup et je crois que c'est ça qui m'a le plus plu. Enfin, la dernière personne à m'avoir accompagné pendant ces trois années et qui n'est pas des moindres, c'est M. Guipont, mon directeur de thèse. Vincent, je voudrais te remercier du fond du cœur. Déjà, parce que sans toi toute cette aventure n'aurait pas existé. Tu as créé de toute pièce de projet CERASOL, tu as lancé ma thèse avec un sujet dont on ne savait même pas si on allait réussir à faire quelque chose et surtout, tu m'as fait confiance. Cette confiance je l'ai ressentie pendant ces trois années au laboratoire, tu m'as laissé une grande autonomie pour mon plus grand bonheur, tu m'as écouté sur des problématiques techniques ou moins techniques. Tu as su me transmettre tes connaissances sur la projection thermique et bien d'autres compétences techniques que je n'oublierai pas. J'ai apprécié les moments hors de la thèse aussi, avec des discussions profondes sur ce qui nous entoure, tu es une personne sensible à ce qui t'entoure et j'apprécie cela. Certes, il y a eu des périodes plus dures, comme la rédaction ou des périodes de questionnements mais on l'a fait et ça j'en suis très fier et j'espère que toi aussi tu es content de l'ensemble de ces travaux. Pour ces trois années qui me marqueront probablement à vie, merci.

Je profite aussi de ce moment pour remercier l'ensemble des collaborateurs du projet CERASOL : V. Guipont, D. Missoum-Benziane (Centre des matériaux), F. Rossignol, A. Denoirjean, N. Tessier-Doyen, D. Châtelain (IrCer), F. Tourenne (MediCoat), G. Decalan, J. Sourice, B. Brethez (Nanoe). Ce projet a été pour moi l'occasion de belles rencontres, de superbes échanges de travail. Je crois que ce sont les réunions que j'ai préférées, discuter technique avec vous a toujours été un vrai plaisir, vous avez tous votre domaine d'expertise et vous avez su apporter votre touche à l'ensemble du travail. Bravo à vous et merci. J'ai aussi aimé les échanges

Remerciements

informels que nous avons pu avoir, autour d'un café, d'un verre ou lors de nos déplacements. J'ai apprécié apprendre à vous connaître et partager tout cela avec vous. Merci de m'avoir accordé ces temps précieux.

En parlant de collaboration, j'aimerais remercier G. Kermouche, S. Sao-Joao et S. Girard-Insardi de l'école des mines de Saint-Etienne d'avoir accepté de réaliser puis suivre ces essais d'indentations in-situ peu communs dans le domaine de la mécanique des céramiques. Vous avez un savoir-faire qui est précieux et j'ai aimé pouvoir en bénéficier. Vous avez apporté des résultats importants de ma thèse et j'ai toujours eu plaisir à échanger avec vous sur ce sujet. Merci à vous trois.

Une thèse c'est aussi trois années dans un environnement de travail particulier, un laboratoire, un centre de recherche, on s'imagine souvent pleins de personnes avec des blouses blanches, des masques, des lunettes et des gants de protections... Mais bien souvent ça ressemble plus à des personnes habillées normalement qui travaillent derrière un ordinateur. Ces personnes, elles nous apportent beaucoup au quotidien, elles nous forment, elles nous soutiennent, elles nous encouragent, elles participent aux travaux de la thèse ou simplement à la vie du laboratoire. Oui parce qu'une thèse c'est trois années, trois années avec des hauts et des bas, avec des périodes calmes et très chargées, des doutes, des problématiques techniques et humaines alors heureusement qu'elles sont là toutes ces personnes et ces rencontres. Alors, j'aimerais les remercier. Merci à l'équipe du centre des matériaux que j'ai rejoints, FAHMES puis GEM, qui regroupe des personnes plus intéressantes les unes que les autres. Anne-Françoise, qui été à mon écoute lorsque j'avais des soucis lors de ma thèse, merci pour ton temps, ton soutien et ta rigueur. Marie-Hélène, très attentionnée, souriante et attentive aux autres, experte céramique aussi, merci pour ton aide lorsque je l'ai sollicité et l'ensemble des moments de partage. Et puis, il y a aussi Christophe, pilier de la fabrication additive qui prend le temps d'expliquer les choses et de partager son savoir, Vladimir, expert dans les comportements à chaud mais aussi dans les observations et caractérisations, merci de m'avoir formé sur certains points et de m'avoir redonné des notions complètes en plasticité. Je n'oublie pas Sylvain, avec qui j'ai aimé partager des discussions riches, Cécilie qui a toujours le mot pour rire, Francesco qui travaille lui aussi sur le cold spray. Merci à Fabrice, Maria, Charlotte, Kévin, Gérard, Antoine, Mohamed, Lynh-Thy pour les formations aux caractérisations diverses, votre accompagnement et les résultats que vous m'avez permis d'obtenir. Vous êtes une chouette équipe et vous faites un super travail. Et au-delà, j'ai apprécié passer du temps avec vous : Fabrice à discuter course à pied, Maria, à parler du Berry, le midi après une séance de sport, Charlotte autour d'un café.

Il y a aussi les personnes avec qui j'ai moins travaillé mais avec qui j'ai aimé partager des moments : Jérôme, directeur accessible ; Julie, Franck, toujours là pour plaisanter, partager un bon moment, faire du miel, du sport ou juste discuter, Fred, Vasco, René qui effectuent un travail formidable à l'atelier et dans une bonne ambiance. J'ai apprécié manger des gâteaux avec vous. Yann qui veille à la sécurité, François et Mehand à la projection thermique, Greg, Basile et Laurent sans qui le laboratoire n'aurait probablement même pas d'ordinateur ou de moyen de faire des calculs, et Catherine bien sûr, incontournable, qui nous accueille chaque matin, qui prend le temps d'apprendre nos noms, de nous connaître, de discuter avec nous. Ça a été un vrai plaisir de passer ces trois années avec vous.

Et après, il y a des personnes avec qui on passe beaucoup de temps dans le travail, trop de temps ? Non, je crois que si on le fait c'est parce que finalement ça devient petit à petit des amis et on s'attache à eux. Merci à vous deux, Lylia et Jean-Dominique. Jean-Do, heureusement que tu as été là pendant cette thèse. Je ne sais pas si elle se serait finie sinon. Tu m'as apporté un soutien technique et m'a donné beaucoup de ton temps précieux de responsable pour mener à bien ces travaux. Tu es quelqu'un de très attentionné qui aime transmettre. Tu as une personnalité que j'apprécie beaucoup, pleins d'idées, pleins d'entrains et toujours souriant et pleins d'énergie. Je pense que tu m'as plus appris que ce que tu crois et notamment dans la manière de travailler et en dehors, merci pour tous ces moments. LyliaTH, ce n'est pas souvent qu'on rencontre une personne aussi douce. Heureusement que tu as été là toi aussi, merci pour ton soutien, notamment lorsque ça a été dur. On n'a pas énormément travaillé ensemble si ce n'est avec des poudres, mais qu'est-ce qu'on a

Remerciements

ri. J'ai apprécié passer du temps au laboratoire avec toi, tu as un regard critique sur beaucoup de chose et une vision de la vie que j'apprécie. Tu es quelqu'un de vrai et ça, je crois que c'est le plus important. Merci pour ces moments de partage, de discussions, de potins, de rigolade et aussi de m'avoir fait goûter une gastronomie que je ne connaissais pas beaucoup. Merci aussi de m'avoir accompagné dans mes moments de solitudes dans la navette ou dans le métro. Merci infiniment d'avoir rendu les moments de manips plus joyeux.

Et finalement, il y a aussi ceux qui vivent la même chose que toi, en même temps, tous ces doctorants, de la même promotion ou pas, avec qui tu peux partager tes galères, un café (ou pleins de café), un repas, des moments plus joviaux, tu rigoles, tu t'amuses, tu partages et c'est finalement ça notre vie de doctorant. Merci à ceux que je n'ai croisé que trop peu des promotions précédentes ou d'après, je pense à Alexandre, Sébastien, Bastien, Benjamin, Luc notamment ou encore Thomas, Agnès, Niama, Clémence ou Elisa. Et ensuite j'aimerais remercier sincèrement mes camarades de promotions : Abderrahman, Nicolas, Clément R., Boualem, Baptiste, Deyo, Nesrine pour tous les moments où on a pu se croiser au laboratoire. Merci à Clément C., qui m'a supporté dans son bureau pendant ces trois années et qui est vite devenu quelqu'un que j'admire, pour son travail et sa personnalité. Merci aussi à Jorge, Lili, Axel que j'ai appris à connaître un peu plus en dehors du travail aussi, et qui sont de belles personnes, pleines de ressources, toujours là pour les autres et avec qui j'ai beaucoup rigolé. Et enfin, il y a ceux avec qui j'ai tissé une amitié encore plus forte : Zacharie et Nathan. Vous deux, au-delà du fait que vous soyez super intelligents, vous êtes des personnes incroyables. Pendant ces trois années, je crois qu'on s'est autant vu au laboratoire que sur un mur d'escalade ou autour d'une bière et vous êtes vite devenus des personnes importantes pour moi. On a partagé nos galères, vécu des histoires similaires parfois, on s'est soutenu, on a rigolé, on a partagé de superbes moments et vous êtes devenus des vrais amis. Alors pour tout ça, merci infiniment d'être vous et j'ai beaucoup de gratitude de vous avoir rencontrés.

Me voilà à parler d'amis alors je crois qu'il est temps de parler un peu de moi et des personnes qui m'ont entouré pendant ces trois années en dehors du laboratoire. C'est fou de se dire que j'ai passé trois années de ma vie à travailler sur un sujet. Trois années, c'est à la fois court et à la fois long. C'est intense aussi : une thèse, un semi-marathon, un marathon, des soirées, des week-ends, des rencontres, des voyages à l'étranger... Il s'en passe des choses en trois ans. Il y a des moments calmes, stimulants, doux, joyeux, d'euphorie même et il y a aussi eu des moments de doute, de tristesse, de stress et d'angoisse. Heureusement, j'ai rarement été seul.

D'abord je tiens à te remercier, toi, Agathe, qui pendant cette dernière année a été à mes côtés. Tu m'as soutenu comme tu as pu malgré mes humeurs, le temps que j'ai consacré à ma thèse, le stress, les nuits à peu dormir... Merci d'être toi, ce petit rayon de soleil, cette douce mélodie et parfois cette tempête qui me réveille. Merci de me faire voir autre chose, de me faire voir le monde à travers un autre regard, merci d'être rentré dans ma vie à ce moment si particulier et de continuer cette aventure à mes côtés encore maintenant. J'espère que tu me supporteras encore longtemps.

Ensuite j'aimerais remercier ma meilleure amie, Aude, qui me suit depuis un long moment, le lycée... On s'est vu évolué, on a bien grandi et tu m'as toi aussi soutenu dans les moments plus difficiles. Alors merci, merci pour tous les moments partager avec toi, même à distance. Merci à toi aussi, Tanguy, pour les moments où tu es passé à Paris, où tu m'as soutenu, où tu as été présent pour moi pendant ces trois ans. Tu es quelqu'un de génial qui sait trouver les mots et donner des coups de boost.

Merci aussi à ma famille, mon père, Guy, ma mère, Denise et mes deux grands frères Gérald et Gildas. Papa, sans toi je ne serais pas qui je suis maintenant, je n'aurais probablement pas pu faire cette thèse alors j'espère que tu es fier de moi et à défaut de pouvoir te le dire, je te l'écris ici, merci pour tout ce que tu m'as donné. Maman, merci d'être là à ta manière pour moi. Tu m'as transmis la culture créole réunionnaise, la joie de vivre, la simplicité des choses et ta bonne humeur. Merci de m'avoir transmis ton sourire et ta tendresse qui me sont utiles au quotidien. Gildas, merci pour les moments que l'on a partagés ensemble. On ne s'est pas beaucoup vu en trois ans, mais chaque moment passé avec toi ont été une bouffée d'air fraîche qui m'a fait le

Remerciements

plus grand bien. Gérald, toi, tu as une place toute particulière dans ma vie, un grand frère à qui je me confie beaucoup et qui a probablement suivi l'ensemble des périples de cette thèse. Merci d'être là pour moi et merci à ta petite famille, Marine, Basile et Coline pour tous les moments de bonheur partagés avec vous.

Et bien sûr, j'aimerais remercier l'ensemble des copains qui m'ont suivi pendant cette aventure. Vous m'avez permis de lâcher prise, de me détendre et de lever la tête du guidon et ça c'était très important. De plus ou moins loin, vous avez su être présents. J'ai vécu des choses incroyables avec certains d'entre vous lors de mes trois années à Paris. Mention spéciale pour les copains d'Albi, merci pour toutes ces soirées, ces week-ends, ces moments de détente et de partages, ça m'a fait tellement de bien.

Enfin, merci à toi qui lis ces mots, qui continues à faire vivre cette aventure. Il est maintenant tant de la clôturer pour moi. J'aurai tellement de choses à vous raconter sur ces années de ma vie mais c'est ainsi que s'achève mes remerciements. Certains passages ont été écartés, écourtés ou oubliés c'est sûr. J'espère aussi n'avoir omis personne. Sachez qu'après ces trois ans je me sens grandi, enrichi par ce parcours, ces rencontres, ces moments. Vous avez, toutes et tous, fait partie de cette tranche de ma vie intense et je crois que même ces mots ne sont pas suffisants pour vous exprimer toute ma gratitude. Désormais une nouvelle aventure commence, j'ai hâte de la continuer à vos côtés.

Geoffrey

Table des matières

Remerciements	5
Table des matières	9
Liste des figures	13
Liste des tableaux	18
Introduction générale	19
Chapitre 1. Eléments bibliographiques	25
Introduction.....	28
I. Procédé cold spray	28
I. 1. Domaine de la projection thermique	28
I. 2. Cold spray : généralités	29
I. 3. Dispositifs et variantes du procédé	29
I. 4. Mise en œuvre du procédé	31
I. 5. Notions de vitesses.....	32
II. Cas des céramiques par cold spray.....	37
II. 1. Matériaux céramiques projetés à l'état solide par cold spray	38
II. 2. Influence de l'architecture des poudres.....	40
II. 3. Influence du traitement thermique des poudres.....	45
II. 4. Influence du substrat.....	46
II. 5. Mesure de l'adhérence des dépôts céramiques	48
II. 6. Mécanismes d'adhésion et de formation de dépôts céramiques.....	49
III. Evaluation du comportement en compression d'une poudre micrométrique	54
III. 1. Compression de particules de poudre	55
III. 2. Expériences d'impact de particule propulsée par choc laser	55
IV. Simulation de l'impact d'une particule par cold spray.....	56
IV. 1. Simulation de vol d'une particule.....	56
IV. 2. Simulation de l'impact d'une particule	57

Chapitre 2. Matériaux, procédés et techniques de caractérisation.....	61
Introduction.....	65
I. Poudres céramiques agglomérées nanostructurées.....	65
I. 1. Elaboration des poudres.....	66
I. 2. Poudres céramiques étudiées	68
I. 3. Architecture agglomérée poreuse.....	71
I. 4. Aspects morphologiques et de structure cristalline	73
I. 5. Conclusion sur l'échantillonnage de poudre	76
II. Substrat A2017	77
II. 1. Substrat A2017	77
II. 2. Préparation du substrat.....	78
III. Dispositifs de projection cold spray.....	78
III. 1. Trois installations cold spray	78
III. 2. Paramètres de projection	81
III. 3. Mesure de vitesses des particules en vol	84
IV. Méthodes de caractérisations des poudres, du substrat et des revêtements.....	86
IV. 1. Préparation des échantillons	86
IV. 2. Mesures physiques sur les poudres	87
IV. 3. Caractérisation d'élaboration et microstructurale.....	89
Conclusion	90
Chapitre 3. Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray	91
Introduction.....	95
I. Vitesses et flux de poudres céramiques par cold spray	95
I. 1. Analyse complète dans le cas d'une alumine en LPCS	96
I. 2. Influence des paramètres des dispositifs cold spray et des poudres.....	99
I. 3. Influence du substrat et contribution de l'arc de choc	104
II. Mise en œuvre de cordons de dépôts céramiques par cold spray	107
II. 1. Cordons réalisés en HPCS	108
II. 2. Cordons réalisés en LPCS.....	113
II. 3. Cordons réalisés en V-LPCS	116

III. Etude morphologique de splats céramiques par cold spray	122
III. 1. Etude de splats céramiques en LPCS	122
III. 2. Etude de splats céramiques en V-LPCS.....	127
III. 3. Phénoménologie de l'impact de particules agglomérées céramiques	130
Conclusion	131
Chapitre 4. Comportement en compression d'une poudre agglomérée céramique	133
Introduction.....	137
I. Essais de compression sur poudre céramique agglomérée	137
I. 1. Essais expérimentaux : comportement mécanique des particules.....	137
I. 2. Modèle matériau : Drücker-Prager Cap	144
I. 3. Identification des paramètres matériaux.....	147
II. Etude numérique de l'impact d'une particule isolée	150
II. 1. Présentation du modèle numérique	151
II. 2. Simulation d'un impact.....	153
Conclusion	155
Chapitre 5. Elaboration de dépôt cold spray de céramiques	157
Introduction.....	160
I. Cas d'un revêtement de zircone yttrée (3YSZ) par cold spray	160
I. 1. Influence de la nature du substrat	160
I. 2. Influence de la rugosité du substrat.....	162
I. 3. Influence du nombre de passe et de la cinématique	163
I. 4. Conclusions sur les projections de zircone yttrée Z2	165
II. Cas d'un revêtement d'oxyde d'yttrium par cold spray.....	166
II. 1. Projection LPCS.....	166
II. 2. Projection V-LPCS	170
II. 3. Conclusion sur les projections de d'oxyde d'yttrium Y1 et sur l'effet du vide	175
III. Retour sur la phénoménologie et les mécanismes mis en jeu.....	176
Conclusion	176
Conclusion générale et perspectives.....	179

Références 187

Annexe A. Détails des travaux sur le cold spray de particules fragiles.....200

A. I. Phases MAX..... 200

A. II. Hydroxyapatite 201

A. III. Céramiques de type oxyde 202

Liste des figures

Figure 1-1. Situation du cold spray dans les procédés de projection thermique, d'après [Villafuente, 2015] .	28
Figure 1-2. Schéma de principe du cold spray haute pression – HPCS (a) et du cold spray basse pression – LPCS (b)	30
Figure 1-3. Schéma général de l'Aerosol Deposition Method [d'après R. Moos, 2015]	30
Figure 1-4. Evolution du coefficient de traînée avec le nombre de Mach relatif en fonction de Re [d'après Nastic, Jodoin, 2018]	33
Figure 1-5. Schéma de la zone d'impact supersonique au niveau du substrat [d'après Pattison et al., 2008].	34
Figure 1-6. Vitesse critique en fonction de la vitesse et la température d'impact [d'après Schmidt et al., 2006b]	35
Figure 1-7. Vitesse critique de fragmentation du diamant mesurée par LIPIT [Yin et al., 2021]	36
Figure 1-8. Notion de vitesse critique et de RTIC en ADM [Akedo, 2006]	37
Figure 1-9. (a) Poudre dense angulaire Ti_2AlC (d_{50} 34,3 μm) et (b) dépôt CS sur substrat cuivre (1000 °C/4 MPa/1 passe) [Gutzmann et al., 2013a].....	41
Figure 1-10. (a) Poudre dense sphérique et (b) dépôt CS de TiO_2 [Kliemann et al., 2011]	41
Figure 1-11. (a) Poudre angulaire fine (d_{50} 7,6 μm) et (b) dépôt CS de phase MAX Cr_2AlC [Go et al., 2019] ..	42
Figure 1-12. (a) Poudre agrégée fine (d_{50} 20 μm) et (b)dépôt CS de TiO_2 [Yamada et al., 2010].....	42
Figure 1-13 (a) Poudre agrégée ultrafine (d_{50} 100 nm) et (b) dépôt CS de TiO_2 [Hajipour et al., 2018]	43
Figure 1-14. (a) Poudre poreuse sphérique (d_{50} 50 μm) et (b) dépôt CS de TiO_2 [Chen et al., 2019a]	43
Figure 1-15. (a) Poudre poreuse sphérique (d_{50} 80 μm) et (b) dépôt CS de TiO_2 [Hajipour et al., 2018].....	44
Figure 1-16. (a) Poudre et (b) dépôt d' Al_2O_3 projetée en ADM sur un substrat verre [Exner et al., 2015b]	44
Figure 1-17. (a) Poudre agglomérée après dispersion US et (b) dépôt de 8YSZ projetée en ADM [Mishra et al., 2021].....	45
Figure 1-18. Poudres HAP et de leurs dépôts respectifs : (a)-(b) brute d'atomisation, (c)-(d) traitée à 700 °C et (e)-(f) traitée à 900 °C [Chatelain et al., 2022]	45
Figure 1-19. Poudres de TiO_2 et de leurs dépôts respectifs : (a)-(b) brute de synthèse, (c)-(d) recuite et (e)-(f) traitée par hydrothermie [Salim et al., 2011].....	46
Figure 1-20. Revêtements de TiO_2 sur cuivre pur : (a) brut, (b) recuit 400 °C et sur aluminium pur : (c) brut, (d) recuit 400 °C [Omar et al., 2021].....	47
Figure 1-21. (a) Poudre HAP et état après CS (b) sur PVA gonflé à l'eau, (c) PVA sec et (d) micrographie en coupe MEB. [Moreau et al., 2017]	47
Figure 1-22. (a) Poudre de TiO_2 et micrographies MEB présentant l'influence de la rugosité du substrat Al sur le dépôt : (b) brut ($R_a = 0,9 \mu m$), (c) sablé avec de l'alumine fine ($R_a = 1,51 \mu m$)et (d) sablé avec de l'alumine grossière ($R_a = 7,85 \mu m$) [d'après Winnicki, 2021].....	48
Figure 1-23. (a) Poudre HAP et (b) micrographies optiques du revêtement HAP obtenu par LPCS [Vilardell et al., 2018].....	48
Figure 1-24. Images au microscope optique de la rayure après le test sur le dépôt de TiO_2 amorphes sur un substrat acier (en rouge : lieu de détachement) [Winnicki, 2021].....	49
Figure 1-25. Force d'adhésion du revêtement de TiO_2 sur C1020 et AA1050 à différentes températures [Omar et al., 2021].....	49
Figure 1-26. Schéma de différents scénarios de liaison : (a) fragmentation et enchâssement partiel, (b) création d'un « halo » après impact [d'après Kliemann et al., 2011].....	50
Figure 1-27. Splat d'hydroxyapatite à partir d'une poudre agglomérée (N_2 , 4,0 MPa, 400 °C) [Vilardell et al., 2017b].....	50
Figure 1-28. Schéma de l'impact d'une particule agglomérée poreuse [d'après Chen et al., 2019]	51
Figure 1-29. Schéma de la formation d'un dépôt cold spray (cas d'un dépôt HA sur un substrat SS) [d'après Chen et al., 2019b]	52

Figure 1-30. (a) Image MEB, (b) image MET de la couche d' Y_2O_3 sur AlN [d'après Wi et al., 2018]	52
Figure 1-31. Coupe transversale de particules HAP de 3 nm déposées sur un substrat de Ti à (a) 350 m.s^{-1} , (b) 500 m.s^{-1} et (c) 700 m.s^{-1} [Jami, Jabbarzadeh, 2020]	53
Figure 1-32. Visualisation des ions zirconium dans la particule YSZ de 12 nm projetée à 100 m.s^{-1} (a) Avant impact, (b) au maximum de pénétration et (c) à la température globale maximale [d'après Song et al., 2022]	53
Figure 1-33. Phénomènes à l'interface particule/substrat en fonction de l'énergie cinétique des particules [d'après Hanft et al., 2015].....	54
Figure 1-34 Courbe de charge en compression pour une particule d'hydroxyapatite isolée [d'après Cinca et al., 2016].....	55
Figure 1-35. LASHPOL (a) 2 ^{ème} image (5,5 μs après le choc laser) et (b) 3 ^{ème} image (11,1 μs après le choc laser) [d'après Durand et al., 2021].....	56
Figure 1-36. Comparaison du jet de gaz avec une charge de particules de 3 g.s^{-1} à la sortie de la buse Cold Spray (a) par simulation numérique et (b) par prise de vue de Schlieren [Samareh et al., 2009].....	57
Figure 1-37. Vue isométrique du modèle d'impact EF [d'après Ghelichi et al., 2011].....	57
Figure 1-38. Vues en 3D et en coupe transversale d'une simulation d'impact multi-particulaires par éléments finis en CEL sur Abaqus/Explicit aux (a) états initiaux et (b) finaux [d'après Weiller et al., 2019].....	58
Figure 1-39. Distribution de l'énergie élastique au moment de l'impact entre la particule d'aluminium de $30 \mu\text{m}$ et le substrat pour une vitesse initiale de 770 m/s [Rahmati, Jodoin, 2020].....	58
Figure 2-1. Schéma d'une poudre agglomérée	65
Figure 2-2. Schéma de principe du système d'atomisation séchage [d'après Bastan et al., 2017]	67
Figure 2-3. Effet de la cinétique de séchage sur la formation de poudre granulée pendant l'atomisation (en noir : partie sèche, en gris : partie humide)	68
Figure 2-4. Vues MEB d'ensemble des poudres d'alumine - (a) A1, (b) A1S1T2, (c) A1S2T1	69
Figure 2-5. Vues MEB d'ensemble des poudres de zircon (a) Z1, (b) Z2	69
Figure 2-6. Vue MEB d'ensemble de la poudre d'yttrine - Y1	69
Figure 2-7. Répartition volumique de la granulométrie des poudres d'alumine	70
Figure 2-8. Répartition volumique de la granulométrie des poudres de zircon	70
Figure 2-9. Répartition volumique de la granulométrie de la poudre d'yttrine.....	70
Figure 2-10. Vue MEB en coupe des poudres d'alumine - (a) A1, (b) A1S1T2, (c) A1S2T1	72
Figure 2-11. Vue MEB en coupe des poudres de zircon (a) Z1, (b) Z2.....	72
Figure 2-12. Vue MEB en coupe de la poudre d'yttrine - Y1	72
Figure 2-13. Diffractogrammes X des poudres d'alumine.....	73
Figure 2-14. Diffractogrammes X des poudres de zircon	74
Figure 2-15. Diffractogramme X de la poudre d'yttrine	74
Figure 2-16. Vue MET des grains et cristallites des poudres d'alumine - (a) A1, (b) A1S1T2 - 100°C , (c) A1S2T1- 800°C	75
Figure 2-17. Vue MET des cristallites des poudres de zircon - (a) Z1, (b) Z2.....	75
Figure 2-18. Vue MET des cristallites de la poudre d'yttrine- Y1	75
Figure 2-19. Diffraction de rayon MET sur (a) un échantillon de la poudre de zircon Z2, (b) un grain monoclinique et (c) un grain tétragonal (monoclinique : $a = 5.31 \text{ \AA}$, $b = 5.21 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$ et tétragonale : $a = 3.60 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$)	76
Figure 2-20. Diffractogramme X du substrat A2017.....	78
Figure 2-21. (a) Installation cold spray haute pression (HPCS) « Kinetic 3000 », (b) enceinte CAPS et (c) montage de la buse cold spray sur le robot	79
Figure 2-22. (a) Installation cold spray basse pression (LPCS) « Dycomet D523 » et (b) montage de la buse cold spray dans l'enceinte.....	80
Figure 2-23. (a) Enceinte CAPS en fonctionnement et (b) Schéma du V-LPCS [Muehlberger, 2004]	81

Figure 2-24. (a) Disque troué du distributeur de poudres HPCS et (b) disque à rainure du distributeur de poudres LPCS	82
Figure 2-25. (a) Buse 24TC – HPCS, (b) buse CK35 – LPCS et (c) dimensions caractéristiques.....	83
Figure 2-26. Schéma de principe (a) d'un spot, (b) d'un cordon, (c) d'un surfaçage et (d) des splats.....	84
Figure 2-27. (a) Représentation schématique de la mesure de vitesse des particules de poudres en vol par le DPV-2000© et (b) montage dans la cabine de projection cold spray	84
Figure 2-28. Cartographie du jet de particules (a) en nombre de particules détectées, (b) en vitesse sans seuillage (c) en diamètre de particules après seuillage et (d) en vitesse après seuillage	86
Figure 2-29. Représentation schématique de la découpe d'un échantillon	87
Figure 2-30. Représentation schématique (a) du milling (b) de l'observation MEB-SE	87
Figure 2-31. Exemple d'empreinte de microdureté	89
Figure 3-1. Cartographie (a) et (b) de la vitesse moyenne, (c) et (d) du nombre total, (e) et (f) du diamètre moyen des particules de la poudre A1S1T2	97
Figure 3-2. (a) Répartition volumique de la granulométrie de la poudre A1S1T2 en fonction de la technique de mesure et (b) diamètres caractéristiques correspondants	98
Figure 3-3. Vitesse moyenne des particules par classe de taille de particules	98
Figure 3-4. Cartographies de la vitesse moyenne des particules pour des intervalles de diamètres.....	99
Figure 3-5. Vitesse moyenne de l'alumine A1S1T2 à différentes distances de projection en fonction du dispositif HPCS (N ₂ /1 MPa/250 °C) ou LPCS (Air/0,5 MPa/250 °C)	100
Figure 3-6. Cartographies des vitesses de l'alumine A1S1T2 HPCS (N ₂ /1 MPa/250 °C) et LPCS (Air/0,5 MPa/250 °C) selon la distance de projection.....	101
Figure 3-7. Cartographies des vitesses des poudres d'alumine A1S1T2 en HPCS et A1S1 en LPCS (2 pressions de gaz différentes).....	101
Figure 3-8. Cartographies des vitesses des poudres d'alumine A1S1T2 en HPCS et A1S1 en LPCS (2 températures de gaz différentes).....	102
Figure 3-9. Evolution de la vitesse maximale des particules en fonction de la distance de projection (HPCS – N ₂ /1 MPa/250 °C vs LPCS – Air/0,5 MPa/250 °C).....	102
Figure 3-10. Cartographie des vitesses des particules en vol des différentes poudres à 80 mm (HPCS – N ₂ /1 MPa/250 °C vs LPCS – Air/0,5 MPa/250 °C).....	103
Figure 3-11. Expériences spots de différentes poudres (a), (b) A1S1 et (c), (d) Z1 en HPCS ; (e), (f) A1S1 et (g), (h) Y1 en LPCS à une distance de projection de 40 et 80 mm (HPCS – N ₂ /1 MPa/250 °C vs LPCS – Air/0,5 MPa/250 °C)	104
Figure 3-12. Schéma des zones "spot"	104
Figure 3-13. Expériences spots pour la poudre d'yttrine Y1 en LPCS (haut) et V-LPCS (bas) (Air/0,5 MPa/250 °C, D _{proj} = 10, 40, 80 mm)	106
Figure 3-14. Profils de rugosité d'un cordon aluminium/alumine réalisé en (a) LPCS et (b) V-LPCS (LPCS et V-LPCS – Air/0,5 MPa/250 °C).....	107
Figure 3-15. Influence des paramètres de projection sur les cordons HPCS d'alumine A1S1 : photos de cordons	109
Figure 3-16. Schéma des zones "cordon"	109
Figure 3-17. Vue de dessus MEB d'un cordon d'alumine A1S1 sur A2017 en HPCS (a) 1 MPa, 250 °C, 80 mm (b) 1 MPa, 350 °C, 160 mm	110
Figure 3-18. Influence de la poudre de projection sur les cordons cold spray HPCS : zircon Z1 : photo de cordons	111
Figure 3-19. Vue de dessus MEB d'un cordon de zircon Z1 sur A2017 (HPCS – 1 MPa/250 °C, 80 mm)	112
Figure 3-20. Cordons cold spray LPCS : alumine A1S1 : photo de cordons.....	114
Figure 3-21. Cordons cold spray LPCS : zircon Z2 : photo de cordons	114

Figure 3-22. Vue en coupe MEB d'un cordon de zircone Z2 sur A2017 (LPCS – 0,5 MPa/250 °C, $D_{proj} = 80$ mm)	115
Figure 3-23. Cordons cold spray LPCS : yttrine Y1 : photo de cordons	115
Figure 3-24. Vue en coupe MEB de cordons d'yttrine Y1 sur A2017 (a) LPCS – 0,5 MPa, 250 °C, 10 mm et (b) LPCS – 0,5 MPa, 250 °C, 80 mm.....	116
Figure 3-25. Poudre de zircone yttrée Z2 après un premier passage dans le distributeur	117
Figure 3-26. Cordons cold spray V-LPCS (sous vide dynamique) : alumine A1S1 : photo de cordons	117
Figure 3-27. Vue en coupe MEB de cordons d'alumine A1 sur A2017 à une distance de projection de (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (V-LPCS – 0,5 MPa/250 °C)	118
Figure 3-28. Cordons cold spray V-LPCS (sous vide dynamique) : zircone Z2 : photo de cordons.....	118
Figure 3-29. Vue en coupe MEB de cordons de zircone Z2 sur A2017 à une distance de projection de (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C).....	119
Figure 3-30. Diffractogrammes X de la poudre de zircone Z2 avant et après dépôt normalisés.....	119
Figure 3-31. Cordons cold spray V-LPCS : yttrine Y1 : photo de cordons.....	120
Figure 3-32. Vue en coupe MEB de cordons d'yttrine Y1 sur A2017 à une distance de projection de (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C).....	121
Figure 3-33. Diffractogrammes X de la poudre d'oxyde d'yttrium Y1 avant et après dépôt normalisés.....	121
Figure 3-34. Splats d'alumine A1S1 à une distance de projection de 40 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)	123
Figure 3-35. Splats de zircone Z2 à différentes distances de projection (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)	124
Figure 3-36. Cross-section d'un splat de zircone Z2 à une distance de projection de 40 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)	125
Figure 3-37. Splats d'yttrine Y1 à différentes distances de projection (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)	126
Figure 3-38. Cross-sections de deux splats d'yttrine Y1 à des distances de projection de (a) 10 mm et (b) 40 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)	127
Figure 3-39. Splats d'alumine A1S1 à une distance de projection de 40 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C).....	128
Figure 3-40. Splats d'yttrine Y1 à différentes distances de projection (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C).....	129
Figure 3-41. Cross-sections de deux splats d'yttrine Y1 à des distances de projection de (a) 10 mm et (b) 40 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C).....	130
Figure 3-42. Schéma de la déformation d'un splat d'une particule agglomérée nanostructurée de céramique pure sur un substrat (a) dans le cas d'un rebond avec « halo », (b) dans le cas d'une fragmentation à l'impact et (c) dans le cas d'une fragmentation en vol	131
Figure 4-1. Représentation du critère Drücker-Prager Cap avec différents chemins et domaines de contrainte représentés [Molnár et al., 2017].....	137
Figure 4-2. (a) Schéma de principe d'une compression d'un grain de poudre et (b) Vue MEB de l'essai	138
Figure 4-3. Courbe force-déplacement typique d'une compression d'un grain de poudre à $100 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$	138
Figure 4-4. (a) Schéma de principe d'une indentation flatpunch et (b) Vue MEB de l'essai.....	140
Figure 4-5. Courbes déformation-contrainte de l'indentation flatpunch des grains de zircone Z2 et d'yttrine Y1	140
Figure 4-6. Vue MEB du grain d'yttrine Y1 pendant l'essai d'indentation simple.....	141
Figure 4-7. (a) Schéma de principe de la compression d'un micro-pilier et (b) Vue MEB de l'essai.....	142
Figure 4-8. Vue MEB des piliers avec leur dimension caractéristiques (a) Z2 et (b) Y1	142
Figure 4-9. Courbes déformation-contrainte de la compression des micro-piliers de zircone Z2 et d'yttrine Y1	143
Figure 4-10. Vue MEB du pilier d'yttrine Y1 pendant l'essai de compression simple	143

Figure 4-11. Comparaison des surfaces de charge des critères de Mohr-Coulomb et Drücker-Prager dans le plan déviatorique	144
Figure 4-12. Représentation (a) de la surface de charge du critère Drücker-Prager et (b) de la règle d'écoulement dans le plan $p-q$	145
Figure 4-13. Surface de charge du modèle Drücker-Prager Cap.....	145
Figure 4-14. Durcissement typique du cap d'un modèle Drücker-Prager Cap.....	146
Figure 4-15. Schéma principe de la méthode inverse	148
Figure 4-16. Modèles éléments finis pour les essais de micro-compression (a) indentation flatpunch et (b) micro-pilier	149
Figure 4-17. Courbes de force-déplacement expérimentale VS simulée de l'indentation flatpunch des grains de (a) zircone Z2 et (b) d'yttrine Y1.....	150
Figure 4-18. Courbes de force-déplacement expérimentale VS simulée de la compression d'un micro-pilier de (a) zircone Z2 et (b) d'yttrine Y1.....	150
Figure 4-19. Représentation schématique de la méthode de dessin en CEL.....	151
Figure 4-20. Exemple de maillage sur une particule	153
Figure 4-21. Eulerian Volume Fraction des particules après impact.....	154
Figure 4-22. PEEQ des particules à la fin de l'impact	155
Figure 5-1. Coupes transversales MEB d'un dépôt de Z2 sur (a) A2017 sablé et (b) SS316L sablé.....	161
Figure 5-2. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt de Z2 sur (a) A2017 sablé à 300 μm et (b) A2017 sablé à 700 μm et (c) sous-couche NiCrAlY.....	163
Figure 5-3. Trois conditions de cinématiques de projection.....	164
Figure 5-4. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt de Z2 sur A2017 avec les conditions(a) I, (b) II et (c) III	165
Figure 5-5. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sur (a) A2017 et (b) SS316L.....	167
Figure 5-6. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt deux couches de Y1 sur (a) A2017 et (b) SS316L.....	167
Figure 5-7. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sur A2017 avec un pas de (a) 2 mm et (b) 10 mm.....	169
Figure 5-8. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt de Y1 sur A2017 avec une seconde couche dans (a) les conditions II et (b) les conditions III	170
Figure 5-9. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sur A2017 réalisé (a) à pression atmosphérique et (b) sous vide dynamique	171
Figure 5-10. Vue MEB de la poudre Y1 et des dépôts LPCS et V-LPCS	172
Figure 5-11. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt deux couches de Y1 sur A2017 réalisé (a) à pression atmosphérique et (b) sous vide dynamique	173
Figure 5-12. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sur A2017 sous vide dynamique à une pression de (a) 0,41 MPa et (b) 0,5 MPa	174
Figure 5-13. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sous vide dynamique sur (a) A2017 et (b) TA6V	175
Figure 5-14. Schéma de la création d'un revêtement à partir de particules agglomérées de céramique sur un substrat (a) monocouche et (b) multicouche.....	176

Liste des tableaux

Tableau 2-1. Caractéristiques des poudres d'alumine	76
Tableau 2-2. Caractéristiques des poudres de zircon	77
Tableau 2-3. Caractéristiques de la poudre d'yttrine.....	77
Tableau 2-4. Composition nominale (% atomique) de l'aluminium 2017A	77
Tableau 2-5. Paramètres de rugosité du substrat	78
Tableau 2-6. Paramètres DPV-2000©	85
Tableau 3-1. Rappel des valeurs de D50 et de densité He des poudres étudiées avec le DPV2000.....	103
Tableau 3-2. Paramètres du procédé de projection cold spray haute pression pour la réalisation de cordons	108
Tableau 3-3. Taille de cristallites avant et après projection des poudres projetées en HPCS – 1 MPa, 250 °C, 80 mm.....	112
Tableau 3-4. Paramètres du procédé de projection cold spray basse pression pour la réalisation de cordons	113
Tableau 3-5. Composition et taille moyenne de cristallites de la poudre Z2 avant et après dépôt (par DRX)	120
Tableau 3-6. Composition et taille moyenne de cristallites de la poudre Y1 avant et après dépôt (par DRX)	121
Tableau 3-7. Paramètres du procédé de projection cold spray basse pression pour la réalisation de splats	122
Tableau 4-1. Tailles des micro-piliers de cette étude.....	142
Tableau 4-2. Paramètres du durcissement Drücker-Prager	147
Tableau 4-3. Paramètres matériaux pour Z2.....	149
Tableau 4-4. Paramètres matériaux pour Y1.....	149
Tableau 4-5. Paramètres matériaux pour l'aluminium A2017	152
Tableau 5-1. Paramètres du procédé de projection cold spray basse pression pour la réalisation de revêtements Z2.....	160
Tableau 5-2. Composition nominale (% atomique) de l'acier inoxydable 316L.....	161
Tableau 5-3. Paramètres de rugosité des substrats A2017.....	162
Tableau 5-4. Paramètres de rugosité du substrat NiCrAlY	162
Tableau 5-5. Paramètres du procédé de projection LPCS pour la réalisation de revêtements Y1	166
Tableau 5-6. Paramètres du procédé de projection V-LPCS pour la réalisation de revêtements Y1.....	171

Introduction générale

Introduction générale

Le procédé cold spray consiste en la projection à haute vitesse de particules de poudre au moyen d'un gaz neutre sur un substrat. Ces particules se déforment plastiquement lors de l'impact sous l'effet de leur vitesse élevée pour former un dépôt par empilements successifs. Ce qui fait l'originalité de ce procédé qui utilise des gaz chauds sous pression est la possibilité de projeter de la poudre à l'état solide en conservant la nature chimique de celle-ci. C'est cet attribut assez unique du procédé cold spray qui caractérise son caractère « froid » qui ne conduit pas à la fusion en vol contrairement aux autres procédés de projection thermique.

Le domaine des procédés de projection thermique connaît ces dernières années un regain d'attention avec de nouveaux développements qui introduisent de nouvelles variantes pour l'obtention de revêtements céramiques à partir de poudres. Les principaux développements se font avec le Plasma Spray (PS) et l'injection sous air de poudres ultra fines par voie de suspension liquide (Air Suspension Plasma Spray – A-SPS) ou sous vide poussé par le biais de poudres fines en voie sèche (Plasma Spray – Physical Vapor Deposition – PS-PVD) pour la création de dépôts poreux ou denses selon les applications visées (barrières thermiques, électrolytes pile à combustible). Avec le procédé à la flamme High Velocity Air-Fuel (HVOF) ou « warm spray », l'évolution récente par rapport au procédé existant High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) est marquée par l'obtention d'une flamme dont la température est plus « froide ». Il s'agit de limiter les effets d'oxydation des métaux lors de la projection tout en maintenant les hautes vitesses de flamme et donc des poudres à l'impact. Ces développements du HVOF rejoignent directement ceux qui ont porté le Cold Spray (CS) comme procédé de projection « à froid » avec un gaz neutre supersonique, mais cette fois sans aucune fusion de la poudre métallique. Selon cette approche d'un gaz « froid » supersonique, une autre variante venue du Japon que l'on appelle Aerosol Deposition Method (ADM) ou Vacuum Cold Spray (VCS) a rejoint récemment la famille des procédés de projection avec l'utilisation de poudres ultrafines généralement céramiques introduites par une buse dans une enceinte sous pression réduite. Ces développements montrent que les innovations récentes portent à la fois sur la nature des précurseurs (composition, forme, taille) et sur la capacité à maîtriser leur état au moment de l'impact sur un substrat. C'est dans ce contexte que se situent ces travaux de thèse pour l'obtention de couches céramiques par projection de poudre à l'état solide.

Le procédé de projection dynamique par gaz froid ou Cold Spray apparaît de manière industrielle dans les années 2000 et se développe de manière importante depuis lors. Arrivant à maturation du point de vue des équipements, il intéresse de plus en plus le monde industriel pour les applications auxquelles il donne accès. On peut distinguer quatre axes principaux : les revêtements fonctionnels (anti-corrosion, conducteurs thermiques et/ou électriques, magnétiques, biocompatibles), l'ajout de fonction, la réparation et plus récemment la fabrication additive. Dans ces quatre cas, la projection dynamique par gaz froid s'est largement développée pour les matériaux métalliques ductiles et est déjà industrialisée dans certains domaines (aéronautique, aérospatiale, outillage, automobile). En effet, le cold spray permet une vitesse de construction élevée associée généralement à un rendement de matière important, un jet de matière directionnel qui peut prémunir du masquage et du sablage et la possibilité de robotiser une cinématique très reproductible. Ainsi, le cold spray est un procédé original et attractif qui complète avantageusement la gamme des procédés existants pour l'obtention de revêtement ou la fabrication de pièces auto-portées métalliques.

Le projet CERASOL (ANR-19-CE08-0009), dans lequel s'inscrit cette thèse, a pour objet de valoriser cet avantage sur des céramiques de type oxyde dont les propriétés sont très sensibles aux effets thermiques (décomposition, changements de phases, eutectiques, écarts stœchiométriques). En pratique, le cas du cold spray de céramique dont on souhaite aborder ici la généralisation dans le cas de céramiques de type oxyde, repose sur des notions assez peu étudiées du comportement en déformation à l'impact d'un matériau fragile pulvérulent. Cette ambition fondée sur de premiers résultats acquis et ceux issus de la littérature récente

est fortement soutenue dans le projet CERASOL par la possibilité d'intervenir directement et à différentes échelles sur les architectures des poudres à projeter et de faire varier en parallèle les conditions d'impacts. L'utilisation du cold spray pour la projection de matériaux fragiles pourrait ouvrir une branche particulière et serait source d'innovation du point de vue des matériaux sensibles à la fusion et de cette famille de procédé pour la création de revêtements.

L'étude de dépôts céramiques purs par cold spray est une question peu abordée dans la littérature malgré son intérêt industriel évident. L'explication de cela réside dans l'originalité de l'idée, à priori contre intuitive, de créer un revêtement avec un matériau fragile en utilisant un procédé basé sur la déformation plastique. Le procédé le plus proche et qui connaît un déploiement actuel assez important au Japon et en Allemagne est l'ADM qui utilise des poudres ultrafines et submicroniques. Le cas du cold spray de céramique s'adresse à des poudres micrométriques, autour de 50 μm , pour le surfacage de pièces de grandes dimensions si possible dans un environnement ouvert. Le but de la thèse est d'aborder l'influence de la nature et de l'architecture de poudres micrométriques céramiques si possible adaptées à la projection dynamique par gaz froid. Pour arriver à cela, les objectifs principaux sont: de mettre en évidence et améliorer la compréhension et la maîtrise des mécanismes mis en jeu lors de l'impact supersonique (fragmentation, déformation, compaction, adhérence, consolidation) ; d'établir l'influence de la nature, de l'architecture et des différentes propriétés physico-chimiques de la poudre sur ces mécanismes et sur les caractéristiques particulières des microstructures et interfaces formées ; d'optimiser les poudres pour favoriser la projection à l'état solide par gaz froid ; et enfin réaliser un revêtement épais.

L'une des particularités revendiquées de la thèse est d'une part d'étudier l'influence des paramètres des procédés de projection cold spray (pression, température, atmosphère de projection) sur les caractéristiques du dépôt, mais surtout se concentrer sur les paramètres matériaux par l'étude des poudres projetées. En effet, développer des caractéristiques spécifiques de poudre est devenue cruciale pour le développement de nouvelles microstructures cold spray. Ainsi, élargir le choix des précurseurs céramiques à projeter par cold spray a été la première piste d'exploration de cette thèse. Fondé sur des résultats préliminaires et corroboré par des indications dans la littérature, le choix de poudres agglomérées, par conséquent poreuses, a été fait avec la volonté de travailler sur leurs architectures, si possible pour les rendre projetables en faisant appel à différents dispositifs de procédé cold spray afin de varier les conditions d'impact. La portée nouvelle de la thèse réside donc sur la mise en évidence et la compréhension des effets de cohésion et d'adhérence mis en œuvre à travers l'examen de plusieurs poudres céramiques agglomérées pour différents oxydes comme l'alumine, la zircone et l'yttrine aux propriétés intrinsèques différentes et pour lesquels l'obtention d'un dépôt à l'état solide peut avoir des applications intéressantes par rapport au procédé à chaud avec fusion. Peu, voire aucune, poudre de ce type développée ou adaptée aux applications cold spray ne sont disponibles aujourd'hui. En effet, les paramètres liés à la poudre sont nombreux : les propriétés mécaniques intrinsèques au matériau céramique (nature, dureté, ténacité, élasticité, plasticité), les propriétés architecturales (morphologie et taille de cristallites, porosité, architecture interne) et les propriétés physico-chimiques (stœchiométrie, densité, cristallinité, etc.). Leurs rôles sur la microstructure et les propriétés des dépôts cold spray possiblement réalisés ne sont pas entièrement établis ni même compris afin de pouvoir envisager une optimisation des paramètres poudres pour la réalisation de dépôts intéressants. C'est pourquoi, le choix de se concentrer en premier lieu sur les poudres en les caractérisant, par des observations et des mesures physiques mais aussi des essais mécaniques à l'échelle des particules a été fait. Cette voie d'analyse est assez nouvelle et utile pour l'étude de la compaction et du comportement de la poudre lors d'une compression qui permet d'approcher expérimentalement et numériquement la phénoménologie observée en cold spray de céramique. Pour ce faire, on analyse des particules isolées avant et après impact puis les couches formées. Pour chaque matériau céramique, l'objectif est de relier la gamme de vitesse et

les paramètres matériau, aux modifications de la morphologie externe et interne des particules impactées observées. Du point de vue procédé, en sus de l'emploi de différents dispositifs cold spray, on aborde l'effet d'arc de choc qui affecte l'environnement de l'impact et la vitesse des particules à proximité de la cible par l'étude de l'influence de la distance de projection et aussi par la mise en place d'expériences de projection cold spray sous vide dynamique.

La définition du rôle des paramètres matériau sur la microstructure d'un impact de particule isolée ou d'un dépôt nécessite de comprendre les processus à l'origine de la création d'un dépôt cold spray. Or ces derniers ne peuvent être observés au cours de la projection du fait des vitesses très élevées. La simulation numérique est donc un outil à privilégier pour explorer des effets de déformation à l'impact et ce, dans le cas d'une particule poreuse comme celles étudiées dans cette thèse. Une autre piste d'étude de la thèse est donc de simuler l'impact d'une particule isolée en recherchant un comportement mécanique global au niveau de la particule agglomérée qui puisse dans un premier temps figurer une déformation plastique par compaction. La comparaison des morphologies obtenues expérimentalement et numériquement permettrait peut-être de confirmer les choix du modèle matériau utilisé et aider à aborder la phénoménologie de l'impact à l'échelle d'une particule de plusieurs dizaines de micromètre.

Dans le cadre des expériences de projection, l'un des objectifs fixés pour cette thèse et le projet ANR CERASOL est la réalisation de dépôts cold spray de céramique oxyde pure à partir de poudre agglomérée. Après l'examen des différents paramètres procédé et matériau étudiés, la réalisation et l'optimisation de dépôts monocouches et multicouches est donc le jalon suivant permettant d'exposer le potentiel du procédé cold spray à partir des poudres les plus intéressantes sélectionnées.

Ce mémoire est découpé en cinq chapitres pour explorer le problème scientifique soulevé.

Le premier chapitre **bibliographique** apportera les premiers éléments sur le procédé cold spray appliqué aux céramiques et son procédé analogue qu'est l'ADM. Il porte sur l'élaboration et la microstructure des premiers dépôts céramiques obtenus par cold spray. Il décrit les premières avancées sur les mécanismes connus d'adhérence de particule réputées fragiles puis de construction d'un dépôt céramique par cold spray ainsi que l'influence de certains paramètres de projection. Après avoir décrit brièvement les premiers travaux sur la caractérisation mécanique des poudres cold spray, il présente enfin des travaux sur la simulation de projection de particules isolées.

Le deuxième chapitre aborde la **caractérisation des poudres céramiques** de type oxyde agglomérées : alumine, zircone yttrée, oxyde d'yttrium et leurs évolutions possibles avant projection. La technique d'élaboration ainsi que les différentes caractérisations y sont développées ainsi que les **techniques de caractérisation** des revêtements. Il propose aussi une explication des **différents dispositifs de projection cold spray** utilisés lors de la thèse : cold spray haute pression, basse pression et basse pression sous vide dynamique ainsi qu'un éclaircissement sur les différentes expérimentations réalisées.

Le troisième chapitre s'attache à **définir les mécanismes lors de l'impact d'une particule**. En premier lieu, l'analyse du jet de particules cold spray y est menée. Puis, une première sélection de paramètres de projection et matériau y est proposée par l'intermédiaire d'essais de projection pour la réalisation de cordons monocouches. Enfin, l'étude expérimentale de projection de particules isolées en relation avec l'influence des poudres, des paramètres de projection puis de l'atmosphère de projection y est menée.

Dans le quatrième chapitre, pour corroborer les résultats expérimentaux précédents d'impacts de particules isolées (splats), la **modélisation et la simulation numérique de l'impact d'une particule isolée** est proposée. La caractérisation de la poudre par des essais flatpunch et de compression de micro-pilier permet d'obtenir

Introduction générale

son comportement mécanique ainsi que la loi matériau nécessaire pour le modèle. Des simulations numériques d'impact de particules isolées y sont ensuite développées et analysées.

Le cinquième chapitre présente les résultats de la réalisation de dépôts monocouches et de multicouches dans le cadre de l'**élaboration de revêtements cold spray de céramique pure**. La caractérisation des dépôts obtenus est détaillée. La phénoménologie de la création d'un dépôt céramique sera développée à partir d'observation des microstructures et des interfaces créées.

Chapitre 1. Éléments bibliographiques

Chapitre 1. Eléments bibliographiques	25
Introduction.....	28
I. Procédé cold spray	28
I. 1. Domaine de la projection thermique	28
I. 2. Cold spray : généralités	29
I. 3. Dispositifs et variantes du procédé	29
I. 3. 1. Cold spray haute pression VS cold spray basse pression	29
I. 3. 2. Vacuum cold spray ou Aerosol Deposition Method.....	30
I. 4. Mise en œuvre du procédé	31
I. 4. 1. Gaz de projection.....	31
I. 4. 2. Buse de projection.....	31
I. 4. 3. Cinématique	31
I. 4. 4. Poudres projetées.....	32
I. 4. 5. Substrat.....	32
I. 5. Notions de vitesses	32
I. 5. 1. Vitesse d’envol.....	32
I. 5. 2. Vitesse d’impact	33
I. 5. 2. 1. Effet de l’angle d’incidence.....	34
I. 5. 2. 2. Effet “bow-shock”	34
I. 5. 3. Vitesse critique	35
I. 5. 3. 1. Cas des métaux	35
I. 5. 3. 2. Cas des céramiques.....	36
II. Cas des céramiques par cold spray.....	37
II. 1. Matériaux céramiques projetés à l’état solide par cold spray	38
II. 1. 1. Phases MAX	38
II. 1. 2. Phosphate de calcium : hydroxyapatite (HAP)	39
II. 1. 3. Céramiques oxydes.....	39
II. 1. 3. 1. Dioxyde de titane TiO_2	39
II. 1. 3. 2. Alumine Al_2O_3	40
II. 1. 3. 3. Zircone stabilisée à l’yttrine $ZrO_2-Y_2O_3$	40
II. 1. 3. 4. Yttrine Y_2O_3	40
II. 2. Influence de l’architecture des poudres.....	40
II. 2. 1. Cas de poudres micrométriques denses et de taille moyenne	41
II. 2. 2. Cas de poudres micrométriques fines et ultra-fines	42
II. 2. 3. Cas de poudres micrométriques poreuses.....	43

Chapitre 1 : Eléments bibliographiques

II. 2. 4. Cas de l'ADM : poudre fine et ultrafine divisée.....	44
II. 3. Influence du traitement thermique des poudres.....	45
II. 4. Influence du substrat.....	46
II. 4. 1. Nature du substrat.....	46
II. 4. 2. Rugosité du substrat.....	47
II. 5. Mesure de l'adhérence des dépôts céramiques	48
II. 6. Mécanismes d'adhésion et de formation de dépôts céramiques.....	49
II. 6. 1. Ancrage mécanique dans le substrat	49
II. 6. 2. Déformation des particules de poudre céramique	50
II. 6. 3. Formation du dépôt.....	51
II. 6. 4. Analogie avec l'ADM.....	52
II. 6. 5. Approche généralisée autour de la projection de particules fragiles	54
III. Evaluation du comportement en compression d'une poudre micrométrique.....	54
III. 1. Compression de particules de poudre.....	55
III. 2. Expériences d'impact de particule propulsée par choc laser.....	55
IV. Simulation de l'impact d'une particule par cold spray.....	56
IV. 1. Simulation de vol d'une particule.....	56
IV. 2. Simulation de l'impact d'une particule	57
IV. 2. 1. Simulation par éléments finis.....	57
IV. 2. 1. 1. Approche lagrangienne.....	57
IV. 2. 1. 2. Approche eulérienne	57
IV. 2. 1. 3. Approche ALE (Arbitrary Lagrangian Eulerian)	58
IV. 2. 2. Autres approches.....	58
IV. 2. 2. 1. Approche SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics)	58
IV. 2. 2. 2. Approche MD (Molecular Dynamics).....	59
IV. 2. 3. Comparaison des différentes approches.....	59

Introduction

Ce chapitre apporte les éléments bibliographiques et théoriques essentiels pour aborder la problématique de la thèse. Il reste néanmoins général tout en focalisant se sur l'état de l'art actuel. Des précisions bibliographiques seront apportées également tout au long du manuscrit afin de compléter les discussions sur les résultats et les analyses présentées. La première partie de ce chapitre décrit rapidement les procédés de projection thermique avant de détailler le principe de la projection dynamique par gaz froid ou « cold spray » (CS). L'influence des principaux paramètres de projection sur l'élaboration de dépôts par CS est aussi introduite dans le cadre de projection de matériaux métalliques dont les principes fondamentaux sont dorénavant bien établis. La seconde partie décrit les différents dépôts de matériaux céramiques créés par projection à froid jusqu'à présent pour enfin faire un bilan des mécanismes de formation et d'adhésion proposés pour cette application particulière du procédé cold spray. La dernière partie fait état des outils de simulation numérique qui sont utilisés pour la modélisation du cold spray, notamment la simulation de l'impact dynamique de poudres.

I. Procédé cold spray

Cette partie s'attache à définir la projection cold spray dans le cadre de la famille des procédés de projection thermique. Elle détaille le principe de ce procédé de projection ainsi que ces principaux paramètres.

I. 1. Domaine de la projection thermique

Il existe différents procédés de projection utilisant des flux gazeux pour former un dépôt sur un substrat. L'objectif de ces procédés est d'accélérer des particules afin de leur conférer une énergie cinétique suffisante au moment de l'impact avec le substrat. Mais, suivant la technique utilisée, les particules peuvent être plus ou moins chauffées pour atteindre un état fondu ou pâteux au moment de l'impact. Cet état liquide et la vitesse associée permettent un étalement important des particules avant qu'elles ne se solidifient et adhèrent au substrat. La combinaison des énergies cinétiques et thermiques sont directement reliées à la vitesse et à la température des particules ce qui permet de classer facilement les différentes technologies des procédés de projection thermique et parmi celles-ci, de positionner les procédés dits « froids » qui peuvent dorénavant rentrer et agrandir cette famille de procédés (Figure 1-1). Les procédés actuellement les plus utilisés [Villafuerte, 2015] sont la projection plasma, la projection à l'arc électrique et la projection à la flamme subsonique ou flamme rapide comme l'HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) et, comme petit dernier, le cold spray.

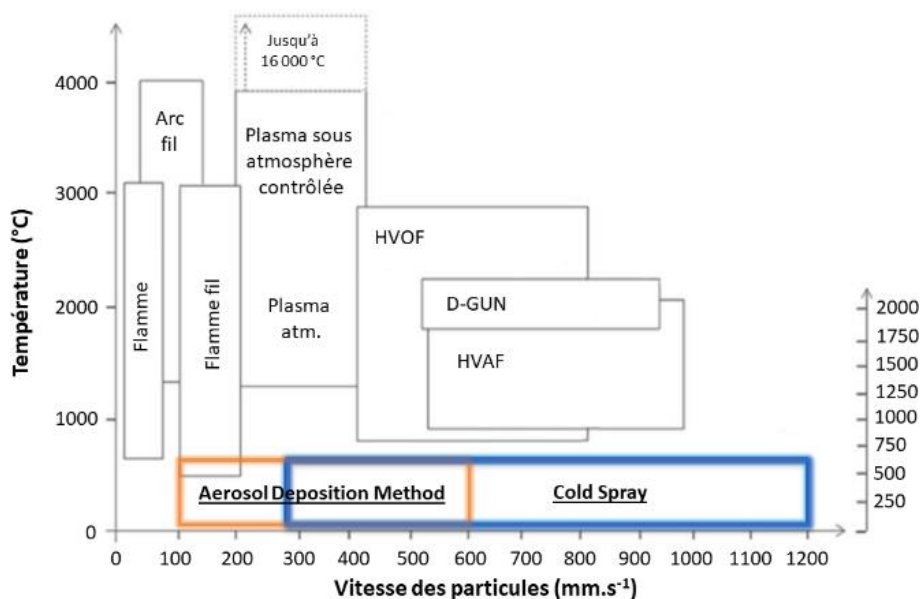


Figure 1-1. Situation du cold spray dans les procédés de projection thermique, d'après [Villafuerte, 2015]

I. 2. Cold spray : généralités

Découvert dans les années 1980 par A. Papyrin et son équipe à « l'Institut de Mécanique Théorique et Appliqué de l'Académie des Science Russe de Novosibirsk » [Papyrin, 2007] ce procédé fut ensuite breveté en 1994 et se développe beaucoup surtout depuis le milieu des années 2000. Ce procédé, toujours en développement et en amélioration du point de vue des équipements commercialisés, suscite l'attention de la communauté scientifique et des industriels, notamment en Europe, en Amérique du Nord (Etats-Unis et Canada) et au Japon.

On peut distinguer différentes installations de cold spray en fonction de leurs géométries, leurs pressions et de leurs températures de gaz maximales applicables. Les principaux dispositifs sont les suivants:

- cold spray « basse pression » à injection radiale, inférieur à 1 MPa et 400-500 °C: commercialisé par exemple par Centerline (Canada) et Dycomet (Pays-Bas),
- cold spray « moyenne pression » à injection axiale, de 1 à 4 MPa jusque 800 °C: par Centerline (Canada) et auparavant par Oerlikon (Suisse) et CGT GmbH (Allemagne)
- cold spray « haute pression », jusqu'à 5 MPa et 1100 °C : vendu par Impact Innovation (Allemagne) et Plasma Giken (Japon) qui sont les équipements les plus commercialisés actuellement.

Les dépôts métalliques obtenus par cold spray présentent des caractéristiques et des spécificités intéressantes. En effet, le cold spray permet de projeter des particules avec une température de flux de gaz généralement inférieure à la température de fusion de la poudre et surtout compte tenu du temps de séjour très court de la particule dans le jet, cela permet de maintenir la poudre « froide » et solide. Cette dernière n'est donc pas soumise à une oxydation prononcée pendant le temps de vol ce qui permet de limiter la quantité d'oxydes et de phases étrangères dans le dépôt. De plus, ce procédé, contrairement aux autres procédés thermiques, a l'avantage de conserver la nature des matériaux dans le dépôt qui sont cependant soumis à un écrouissage important du fait de la déformation plastique sévère subie à l'impact. Dans certains cas de métaux et alliages ductiles, le cold spray permet d'obtenir des dépôts épais (quelques millimètres d'épaisseur), denses et avec un faible taux de porosité (inférieur à 1 %). Désormais, plusieurs ouvrages spécifiques sont disponibles sur ce procédé et ses applications [Champagne, 2007; Fauchais et al., 2014; Kay, 2016; Villafuerte, 2015] mais sont destinés à la projection de poudres métalliques éventuellement en mélange avec des particules dures céramiques pour l'obtention de dépôts composites. La littérature sur la projection à froid de particules céramiques seules reste encore peu publiée avec cependant des articles récents montrant l'investissement actuel et grandissant pour cette voie originale de mise en forme de matériaux céramiques fragiles à partir de poudres.

I. 3. Dispositifs et variantes du procédé

Le cold spray est un procédé de projection avec un gaz neutre porté à vitesse supersonique [Dykhuisen et al., 1999]. Différents dispositifs existent mais le principe général reste le même. Un gaz (air, diazote ou hélium) est mis sous pression jusqu'à 5 MPa et chauffé jusqu'à 1100 °C pour les dispositifs haute pression. Le gaz est alors détendu à travers une buse de Laval (convergente-divergente) pour atteindre des vitesses supersoniques en sortie.

La poudre à projeter est introduite dans le pistolet grâce à un gaz porteur pouvant être identique au gaz propulseur pour atteindre des vitesses de vol comprises entre 200 m.s⁻¹ et 1200 m.s⁻¹ tout en subissant une montée en température cependant inférieure à la température du gaz. Certains dispositifs utilisent cependant des chambres de préchauffage pour les poudres. Les particules propulsées à de très fortes vitesses entrent en collision avec le substrat et se déforment pour former un revêtement par empilements successifs des « splats » formés à l'impact.

I. 3. 1. Cold spray haute pression VS cold spray basse pression

Le cold spray se différencie généralement en deux grandes catégories : le cold spray haute pression (HPCS), pouvant atteindre des pressions jusqu'à 5MPa et le cold spray basse pression (LPCS), avec une pression

maximale à 0.6MPa. Mais, même si leur nom paraît être basé sur la valeur maximale de la pression, ces dispositifs sont principalement différents par leur injection de poudre. En effet, comme le montre la Figure 1-2, l'injection de poudre pour le cold spray haute pression est axiale dans le convergent alors qu'elle est radiale dans le divergent pour le LPCS.

Ainsi, au-delà des énergies moins élevées engendrées par le cold spray basse pression, c'est une nouvelle géométrie de la buse qui est installée. Elle permet d'une part de limiter l'usure du col de la buse cold spray, mais aussi d'injecter la poudre dans la zone de la détente du gaz propulseur. L'inconvénient est alors la perturbation du flux du gaz lorsque les particules et leur gaz porteur se mélangent à celui-ci. Cette géométrie de buse a aussi tendance à induire des jets de particules plus larges.

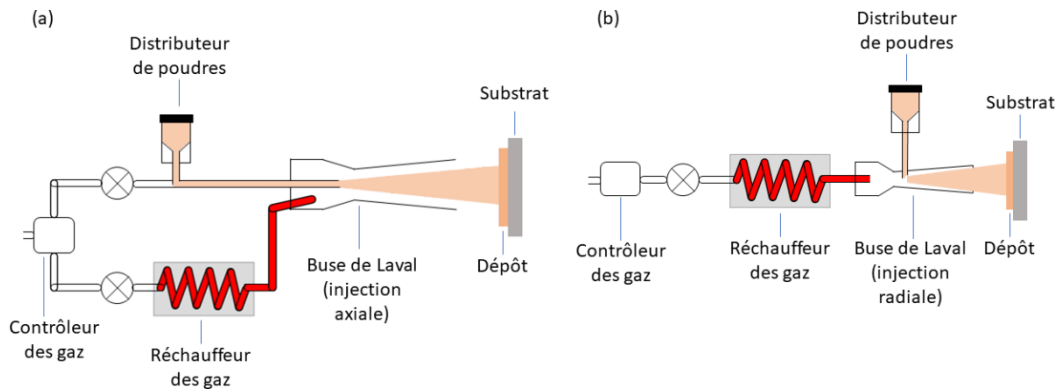


Figure 1-2. Schéma de principe du cold spray haute pression – HPCS (a) et du cold spray basse pression – LPCS (b)

I. 3. 2. Vacuum cold spray ou Aerosol Deposition Method

Une variante du procédé cold spray est parfois mentionnée comme le « Vacuum Cold Spray » (VCS) [Li et al., 2018; Pradhan, Sukla, 2017] ou encore le « Vacuum Kinetic Spray » (VKS) [Kwon et al., 2021; Park et al., 2015a] mais s'apparente en fait à l'«Aerosol Deposition Method » (ADM) introduit au Japon par Akedo pour l'obtention de films céramiques [Akedo, 2008, 2020; Exner et al., 2018]. Le principe d'un dispositif ADM est présenté Figure 1-3. Malgré une similitude avec le cold spray conventionnel, le procédé ADM comporte des particularités très spécifiques. Tout d'abord ce sont des fines particules nanométriques ou de quelques microns qui sont vibrées sur une table et mises en suspension dans une atmosphère gazeuse. La pression du réservoir de l'aérosol formé est maintenue entre 20 Pa et 100 kPa et comme la chambre de dépôt est placée à une pression inférieure, la dépression active le convoyage des particules au travers d'une buse de Laval où elles sont accélérées comme dans le cas du cold spray conventionnel. Du fait de l'emploi d'un gaz (Air, N₂, O₂, Ar, He) non chauffé et uniquement accéléré par dépression, les vitesses de particules sont données entre 100 et 600 m.s⁻¹ [Hanft et al., 2015a].

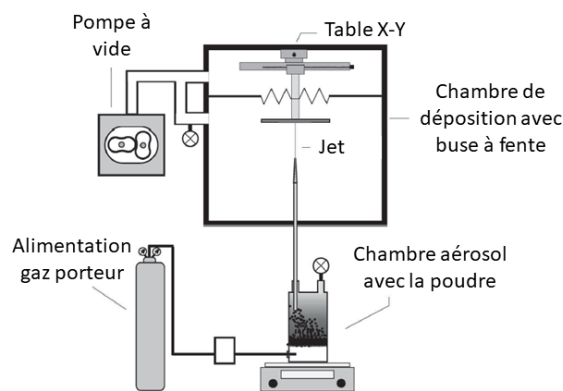


Figure 1-3. Schéma général de l'Aerosol Deposition Method [d'après R. Moos, 2015]

Ainsi, en confrontant les expériences et travaux dans le domaine de l'ADM menés essentiellement pour des céramiques, la projection à froid de céramique paraît atteignable et constitue un domaine de recherche

Chapitre 1 : Éléments bibliographiques

déployé actuellement dans plusieurs laboratoires dans le monde s'appuyant conjointement sur l'étude et la projection de poudres céramiques nanométriques.

I. 4. Mise en œuvre du procédé

Les paramètres de projection peuvent se diviser en deux catégories : les paramètres procédé, ceux liés au gaz, la buse de projection, la cinématique, l'environnement et les paramètres matériaux, ceux liés aux caractéristiques de la poudre et du substrat. Ils sont décrits de manière succincte dans cette partie afin de considérer la démarche pratique de la mise en œuvre d'une projection cold spray.

I. 4. 1. Gaz de projection

Différents gaz porteurs peuvent être utilisés (air, hélium, azote et leurs mélanges). Ils sont alors mis à une certaine pression et chauffés à une température donnée pour propulser les particules de poudres insérées dans le flux supersonique créé par le passage dans la tuyère. L'utilisation de l'azote réduit l'oxydation du matériau projeté et des systèmes radiants de chauffage du gaz par rapport à l'air, ce qui permet par ailleurs de porter le gaz propulseur à plus haute température. Mais c'est la vitesse du gaz qui distingue notablement l'azote de l'hélium. En effet, l'hélium a une plus petite masse moléculaire et, de par sa propriété monoatomique, a un plus grand coefficient adiabatique (rapport des chaleurs spécifiques C_p/C_v). Par conséquent, pour une même paramétrie de projection, la vitesse de l'hélium et son débit massique seront bien plus élevés [Suo et al., 2015]. Même s'il est onéreux par rapport aux autres gaz, il est utilisé dans certains cas spécifiques, comme pour densifier les dépôts créés avec un alliage d'aluminium 1100 [Balani et al., 2005]. Cependant, industriellement, c'est l'azote porté à haute température et haute pression qui permet de remplacer l'hélium.

I. 4. 2. Buse de projection

Les buses utilisées en cold spray sont de type de Laval, c'est-à-dire comportant un convergent-divergent dont la géométrie conditionne la vitesse supersonique du gaz atteinte dans le divergent et en sortie de buse. Généralement, les buses sont cylindriques, mais il existe aussi d'autres géométries, avec des angles, des sections rectangulaires et d'autres technologies comme du refroidissement pour éviter le colmatage des buses par l'agglomération de particules proposées par certains fabricants. Dans ces buses et comme précisé précédemment, l'injection se fait de manière radiale ou axiale selon les procédés cold spray.

I. 4. 3. Cinématique

Afin d'obtenir un dépôt le plus homogène possible sur toute la surface du substrat, il est nécessaire de déplacer la buse ou le substrat lors de la projection. Pour cela, l'un des deux (ou parfois les deux) est placé sur un robot, ce qui permet d'implémenter une cinématique de déplacement. Elle permet de régler :

- Les paramètres de déplacement de la buse par rapport au substrat : le trajet et le pas de recouvrement.
- La vitesse du pistolet par rapport au substrat, appelée vitesse d'éclairement ou de déplacement.
- La distance et l'angle entre la sortie de la buse et le substrat.

Ces différents paramètres cinématiques vont exercer une influence directe sur le dépôt. Plus la distance de projection est élevée, plus la divergence du faisceau affectera la surface recouverte par les particules projetées et limitera l'effet bow-shock, mais, en contrepartie, la vitesse d'impact moyenne des particules sera plus faible et leurs trajectoires s'écarteront de la normale à la direction de la buse. Diminuer la distance de projection peut donc permettre d'augmenter les vitesses de particules ce qui favorise généralement le rendement de projection (rapport entre la masse de poudre déposée et celle projetée) et l'épaisseur déposée par passe [Li et al., 2008].

Le substrat est généralement plan, le robot suit une trajectoire en créneaux avec superposition des cordons de matière déposée [Chen et al., 2016] mais des trajectoires en spirale à vitesse de robot variables sont aussi étudiées pour le cas de la réparation de pièce présentant des manques de matière à combler. Des formes plus complexes de substrat peuvent aussi être revêtues. Elles nécessitent en revanche une optimisation de

trajectoire du robot pour suivre la forme de la pièce à revêtir et maîtriser en tous points la distance et l'angle d'incidence du jet de poudre [Chen et al., 2017; Wu et al., 2022].

I. 4. 4. Poudres projetées

Le procédé cold spray permet de projeter des particules de taille micrométrique typiquement dans la gamme 20-50 μm . Au commencement, les matériaux étaient choisis en fonction de leur ductilité et de leur température de fusion. Les matériaux métalliques sont donc préférés et historiquement l'aluminium et le cuivre sont les deux matériaux les plus étudiés [Dykhuisen, Smith, 1998; Gilmore et al., 1999]. Mais, au fur et à mesure du développement technologique du procédé vers des pressions et des températures maximales plus élevées, d'autres matériaux purs ont pu être projetés : le tantale [Kumar et al., 2016], le niobium [Kumar, Rao, 2017], le cobalt [Cavaliere et al., 2016a], le nickel [Cavaliere et al., 2016b], le zinc [Chavan et al., 2013] ou encore des alliages comme l'acier [Dikici et al., 2016] ou l'inconel 718 [Singh et al., 2017]. Pour combiner les propriétés de différents matériaux, des mélanges de poudres ont été réalisés puis projetés. Une charge céramique comme renforts durs peut alors être ajoutée à une poudre métallique ce qui favorise d'une part l'écoulement des poudres dans la buse, mais aussi la préparation de surface par élimination des oxydes et la déformation des particules à l'impact. Les dépôts métalliques/céramiques créés sont alors plus réfractaires [Chakrabarty, Song, 2017; Feng et al., 2012; Kim et al., 2005]. Des mélanges de différentes poudres métalliques peuvent aussi être réalisés [AL-Mangour et al., 2013] ou encore, des mélanges de polymères et de métaux [Sanpo et al., 2009] afin d'obtenir des revêtements composites aux caractéristiques et propriétés améliorées. Les céramiques qui ne présentent pas de ductilité du fait de leur comportement fragile semblent proscrites mais des dépôts ont été obtenus mettant en jeu d'autres mécanismes. Cela fera l'objet de la seconde section de ce chapitre.

I. 4. 5. Substrat

Le procédé cold spray permet de projeter de la poudre sur une grande variété de substrats de natures métalliques, polymères, verres ou céramiques. Les substrats métalliques sont souvent préférés du fait de leur capacité à se déformer et ainsi faciliter un ancrage mécanique [Jeandin et al., 2015]. Différentes propriétés d'un substrat métallique peuvent influencer sur l'adhésion de la particule projetée. Sa déformabilité, via sa dureté superficielle, influence la déformation ou l'enfoncement de la poudre lors de l'impact [Bae et al., 2008]. Sa rugosité de surface favorise l'ancrage mécanique de la particule lorsqu'elle est plus élevée [Blochet et al., 2017]. Sa température de surface peut influencer car une augmentation de ce celle-ci peut provoquer un adoucissement bénéfique du substrat mais également entraîner une oxydation plutôt néfaste. En effet, la présence d'un film oxyde en surface va influencer sur le contact de la particule avec le substrat à l'impact. On considère qu'il faut favoriser un contact direct métal/métal pour entraîner un accrochage métallurgique. La couche d'oxyde, toujours présente, peut être fragmentée et le métal ainsi mis à nu lors des premiers impacts de particules. Cette préparation de surface *in-situ* est primordiale et peut être aussi favorisée par l'ajout de particules dures céramiques abrasives dans la poudre de métal.

I. 5. Notions de vitesses

I. 5. 1. Vitesse d'envol

Pour comprendre la projection cold spray, il est important de se rendre compte des divers paramètres qui vont influencer sur la vitesse d'envol de la particule, première caractéristique lors du trajet de celle-ci. Quelques nombres clés significatifs sont données ici afin de clarifier la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la projection. Le gaz propulseur entraîne les particules de poudre qui sont donc accélérées. Leur force d'inertie (accélération) peut être estimée en établissant le bilan des forces agissant sur la particule. Ce bilan est proposé en détail par Nastic et al. [Nastic, Jodoin, 2018] :

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = \frac{1}{2} C_D \rho_g A_p (v_g - v_p)^2 + F_b \quad 1$$

Le premier terme de force, la plus prépondérante correspond à la force d'entraînement visqueux avec m_p , v_p , C_D , A_p qui sont respectivement la masse, la vitesse, le coefficient de trainée, l'aire de la section de la

Chapitre 1 : Éléments bibliographiques

particule et ρ_g, v_g la densité et la vitesse du gaz. Les autres forces (F_b) souvent négligées peuvent inclure la gravité, la portance et le gradient de pression dû à l'arc de choc sur le substrat. Cette dernière est parfois prise en compte sous forme d'un abattement de vitesse pour calculer la vitesse d'impact.

Ainsi, le milieu de transport en lui-même influe sur les forces d'inerties. Le coefficient de trainée qui relie la force d'entraînement visqueux aux caractéristiques du gaz, de la particule et de la vitesse relative de celle-ci dépend du nombre de Reynolds. Ce dernier traduit le rapport des forces d'inertie avec les forces de viscosité et permet de caractériser le milieu de propulsion :

$$Re = \frac{\rho_g |v_g - v_p| d_p}{\mu_g} = \frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces de viscosité}} \quad 2$$

Où d_p est le diamètre de la particule et μ_g et ρ_g la viscosité et la densité du gaz au niveau de la couche limite.

Dans le procédé cold spray, les particules atteignent des vitesses supersoniques après leur sortie dans la buse de Laval. Il y a donc de forts effets de compression sur la particule. Pour traduire cela, le nombre de Mach exprime le rapport de la vitesse locale d'un fluide sur la vitesse du son dans ce même fluide (elle-même quadratiquement proportionnelle à la pression dans le gaz) :

$$M_p = \frac{|v_g - v_p|}{c} = |\Delta v| \sqrt{\frac{\rho_g}{\gamma P_g}} = \frac{|\Delta v|}{\sqrt{\gamma R_g T_g}} \quad 3$$

Où c est la vitesse du son dans le gaz, $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, le ratio des chaleurs spécifiques, P_g , la pression du gaz, R_g , la constante des gaz parfaits et T_g la température du gaz. Si $M_p \ll 1$, le flux est considéré comme incompressible, or dans le cas du cold spray, ce n'est pas le cas. La 1-4 montre les variations de C_D avec M_p pour des différentes valeurs de Re .

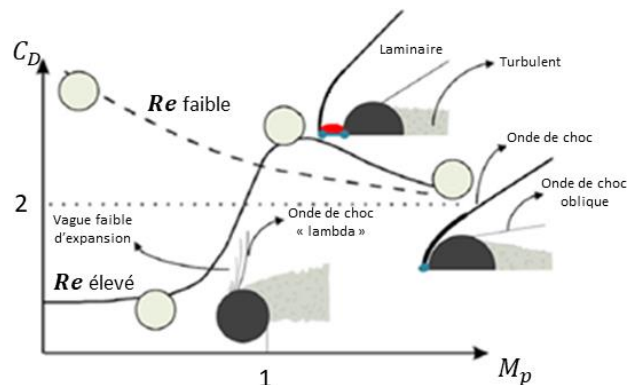


Figure 1-4. Evolution du coefficient de trainée avec le nombre de Mach relatif en fonction de Re [d'après Nastic, Jodoin, 2018]

Ainsi, suivant la valeur de M_p , le coefficient de trainée sera différent. Dans la plupart des études alliant l'expérimental et la modélisation dans le cold spray, la loi et les coefficients de Henderson sont utilisés. Ils permettent de tenir compte de la compressibilité du fluide ainsi que des turbulences au niveau de la particule. L'importance des caractéristiques de la particule est aussi marquée dans ces équations. En effet, sa masse (dépendant de la taille et de la densité) ainsi que la vitesse de la particule vont directement influer son comportement dans le gaz.

I. 5. 2. Vitesse d'impact

Après la vitesse d'envol de la particule, il faut considérer la vitesse d'impact de celle-ci. Elle est majoritairement conditionnée par deux effets : l'effet de l'angle d'incidence et l'effet de « bow-shock ».

I. 5. 2. 1. Effet de l'angle d'incidence

Lors de la projection, les particules impactent le substrat de manière perpendiculaire dans la majorité des cas. Cependant, du fait de la rugosité du substrat, les particules ne rencontrent pas un plan mais une infinité d'angle. De plus, certains utilisateurs du procédé étudient l'influence de l'inclinaison de la buse avec le substrat. On nomme alors l'angle formé par la buse et la normale à la surface du substrat l'angle d'incidence.

Même si celui-ci est peu étudié, il reste un paramètre important, notamment pour certaines applications aux géométries complexes où l'angle à 90° ne peut être respecté. Différentes études ont observé l'influence de ce paramètre, comme C.-J. Li qui en projetant du cuivre sur des surfaces inclinées d'un certain angle à analyser les vitesses et rendements obtenus ainsi que les propriétés microstructurales et morphologiques obtenues après projection. Il montre que la vitesse tangentielle que subit la particule engendre un étalement de cette dernière d'autant plus prononcé que l'angle d'incidence est éloigné de la normale et conclue qu'un angle de 90° permet un rendement maximal [Li et al., 2006]. Q. Blochet vérifie ces résultats et propose une étude de cet effet à partir de projection d'aluminium pure sur un substrat d'alliage A2024. Il montre que le rendement est maximal lorsque que la buse est perpendiculaire à la surface du substrat à revêtir. Le rendement devient même quasiment nul lorsque l'angle devient trop faible [Blochet et al., 2017]. Il existe donc une fenêtre de projection délimitée par les angles de projection. Une chute du rendement est observée passant de 100 % à 0 % respectivement à 90° et en deçà de 30° . En dessous de cette valeur les rebonds sont majoritaires car leur vitesse est insuffisante.

I. 5. 2. 2. Effet "bow-shock"

Pour considérer la vitesse d'impact de la particule, celle-ci va subir l'effet « bow-shock ». Ce phénomène est caractérisé par des perturbations engendrées par la présence du substrat qui génère une singularité au sein du fluide supersonique sous la forme d'un arc de choc ou « bow shock » [Morgan et al., 2004]. Cette singularité peut provoquer le ralentissement et la déviation des particules présentant les quantités de mouvement les plus faibles, notamment les particules fines ou d'une faible densité.

La Figure 1-5 montre un schéma de la zone d'impact dans le cas du cold spray entre le jet de gaz supersonique et le substrat. Lorsque le gaz entre en collision avec le substrat, un changement brutal de l'énergie et de la quantité de mouvement du gaz se produit, sa vitesse devient nulle. Un ajustement de la pression et de l'écoulement s'effectue à proximité du substrat : une déviation radiale du jet vers l'extérieur et une zone de surpression au-dessus du substrat. L'arc de choc formé enferme une région de fluide recirculant, de haute densité et de faible vitesse. C'est cette zone de stagnation (« stagnation bubble ») qui peut affecter la vitesse et la trajectoire des particules entraînées [Pattison et al., 2008]. Lorsque la distance de projection augmente, la vitesse de gaz diminue au niveau du substrat et l'effet de l'arc de choc diminue : il devient moins large et moins haut. En effet, la vitesse du gaz est la plus élevée au centre du jet, c'est là que la vitesse du gaz reste supersonique le plus longtemps. À mesure que la distance à la buse augmente, la vitesse du gaz diminue et devient finalement subsonique.

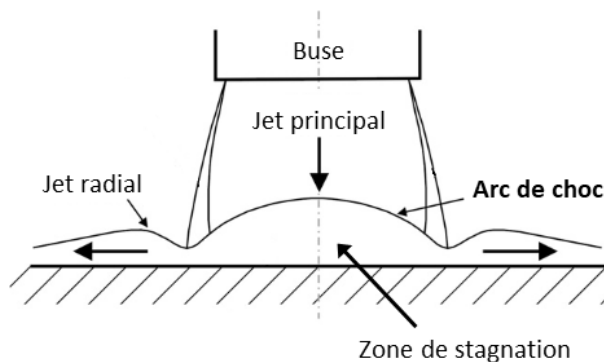


Figure 1-5. Schéma de la zone d'impact supersonique au niveau du substrat [d'après Pattison et al., 2008]

I. 5. 3. Vitesse critique

I. 5. 3. 1. Cas des métaux

Lorsque la particule entre en collision avec le substrat, elle peut alors adhérer si sa vitesse à l'impact est suffisante. Les travaux de H. Assadi [Assadi et al., 2003a] et de T. Schmidt [Schmidt et al., 2006a] sur le cold spray de particules métalliques, ont permis de proposer une notion de vitesse critique pour statuer sur ce seuil d'adhérence correspondant. En dessous de ce seuil de vitesse, on obtient seulement des rebonds de particules. En cold spray, la vitesse de déformation de la particule peut aller facilement de 10^6 à 10^9 s⁻¹. Dans la zone de contact, la déformation plastique du métal entraîne une augmentation locale de température qui n'a pas nécessairement le temps de se dissiper par conduction. Dès lors, à partir d'une certaine vitesse d'impact, le phénomène adiabatique qui s'ensuit peut générer une instabilité locale du comportement en déformation avec le passage par un état visqueux et très malléable du métal. Il peut même générer des éjectas de matière dans les zones les plus cisailées. En plus de l'ancrage mécanique et avec la fragmentation de la couche d'oxyde, un contact direct métal/métal s'opère et est à l'origine d'une liaison métallurgique (Assadi *et al.*, 2006). Cette approche permet d'introduire la notion de vitesse critique associée à ce seuil d'instabilité de cisaillement adiabatique. Dans le cas des métaux, une vitesse critique minimale ($v_{critique}$) est donc nécessaire à l'adhésion des particules mais ne doit pas dépasser une vitesse maximale qui entrainerait l'érosion ($v_{érosion}$) du dépôt. La fenêtre de dépôt entre ces deux vitesses peut être tracée en fonction de la température et de la vitesse d'impact d'une particule dans le diagramme suivant (Figure 1-6).

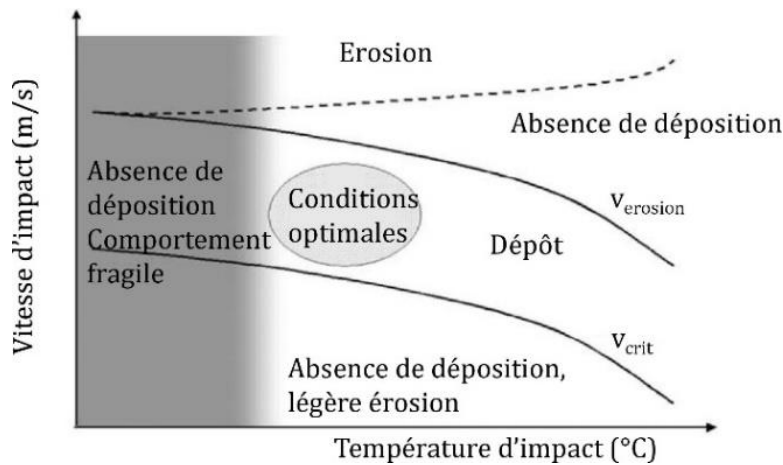


Figure 1-6. Vitesse critique en fonction de la vitesse et la température d'impact [d'après Schmidt et al., 2006b]

H. Assadi et al. [Assadi et al., 2016] propose une généralisation de la notion de fenêtre de dépôt avec ce concept d'instabilité en présentant l'énergie d'une particule comme la somme de ses énergies cinétique et thermique. L'accroche peut être alors obtenue dès lors qu'une énergie totale critique propre au matériau est atteinte. Cette condition permet d'introduire le rapport η qui définit un ratio de l'énergie totale sur l'énergie totale critique avec $\eta > 1$ pour déclencher le phénomène d'adhésion. Si l'effet thermique de la température de particule est avéré, une simplification de la notion de vitesse critique est souvent proposée en ne considérant que la contribution cinétique de la vitesse d'impact avec $\eta_{cinétique} = \frac{v_{impact}}{v_{critique}}$. Il ne faut cependant pas négliger la température de particule qui diminue la vitesse critique à atteindre et également la taille de particule qui conduit à des vitesses critiques d'autant plus faibles que les particules sont grosses. Ce sont donc les particules les plus petites qui sont accélérées et chauffées le plus pour une même paramétrie mais ce sont elles qui requièrent les vitesses critiques les plus élevées. Des effets extrinsèques de morphologie peuvent intervenir aussi sur l'adhérence et le rendement de dépôt notamment dans le cas de substrats non métalliques. Une relation analytique simplifiée indépendante du diamètre de la particule est souvent proposée pour les métaux :

$$v_{crit} = 667 - 0,014\rho_p + 0,08(T_m - T_R) + 10^{-7}\sigma_u - 0,4(T_i - T_R) \quad 4$$

Où ρ_p est la densité de la particule, T_m est la température de fusion de la particule, T_R est la température de référence (293K), σ_u est la limite d'élasticité de la particule et T_i la température d'impact de la particule. Elle ne s'applique qu'aux poudres de métaux denses.

Si l'on compare le cold spray avec l'ADM, la notion de vitesse critique respectivement pour des poudres micrométriques (15-60 μm) ou microniques (0,2-5 μm), on établit qu'en ADM la vitesse critique à atteindre pour un métal sera plus élevée qu'en cold spray car en conditions ADM la température de particule reste peu élevée. Il faut donc envisager des vitesses d'impact importante qui concernent a priori les particules les plus fines, celles-là même qui sont le plus sensibles aux phénomènes de bow-shock. Bien qu'en ADM, ce phénomène de bow-shock soit a priori moins important du fait des conditions de gaz. La fenêtre de dépôt sera beaucoup moins étendue qu'en cold spray.

I. 5. 3. 2. Cas des céramiques

Dans le cas des céramiques, la notion de vitesse critique est à revisiter du fait des mécanismes à appréhender. La projection dynamique de poudre céramique fragile est beaucoup moins étudiée et c'est l'étude de dépôts fins céramiques oxydes et non-oxydes par ADM à partir de poudres ultrafines qui présentent des études les plus abouties avec des applications dans différents domaines [Hanft et al., 2015a; Akedo, 2020]. Si l'emploi de poudres ultrafines est une différence majeure entre les deux procédés, il existe cependant des similarités de l'ADM avec le procédé cold spray, notamment si l'on considère des poudres agglomérées nanostructurées et les possibilités de mécanismes de déformation et de consolidation de matériaux céramiques à l'impact. Dans le cas d'une poudre dense fragile de taille micrométrique (cas du diamant d'une taille moyenne de 53+47 μm), S. Yin et al. [Yin et al., 2021] mesurent une vitesse critique à 317 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec des expériences LIPIT qui mettent en évidence un domaine de vitesses avec rebond et une vitesse seuil à partir de laquelle la fragmentation macroscopique intervient (Figure 1-7). Cette fragmentation, reliée avec la vitesse d'impact, paraît être limitante dans le cas de dépôts de céramique pure. En effet, les effets d'abrasion et de fragmentation de la poudre fragile micrométrique paraissent prépondérante.

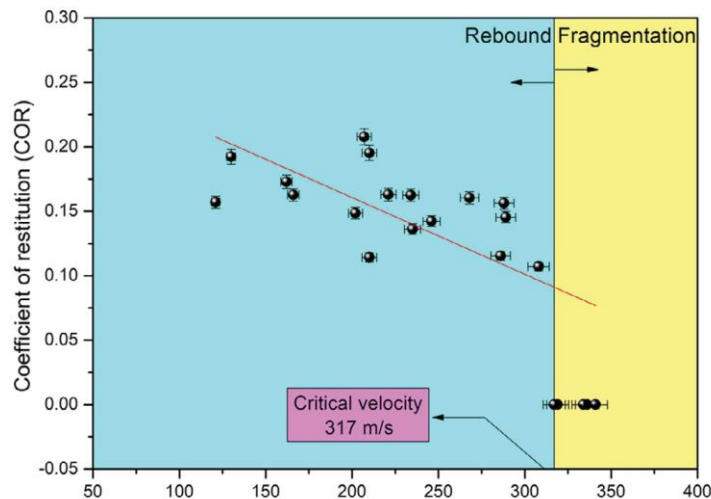


Figure 1-7. Vitesse critique de fragmentation du diamant mesurée par LIPIT [Yin et al., 2021]

Dans le cas des poudres ultrafines en ADM, les vitesses et températures atteintes sont plus basses qu'en cold spray. J. Akedo indique une vitesse critique de 150 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ mesurée pour des particules d'alumine ou PZT de l'ordre de 0,3 μm projetées à différentes vitesses selon des choix de conditions de gaz (Figure 1-8)

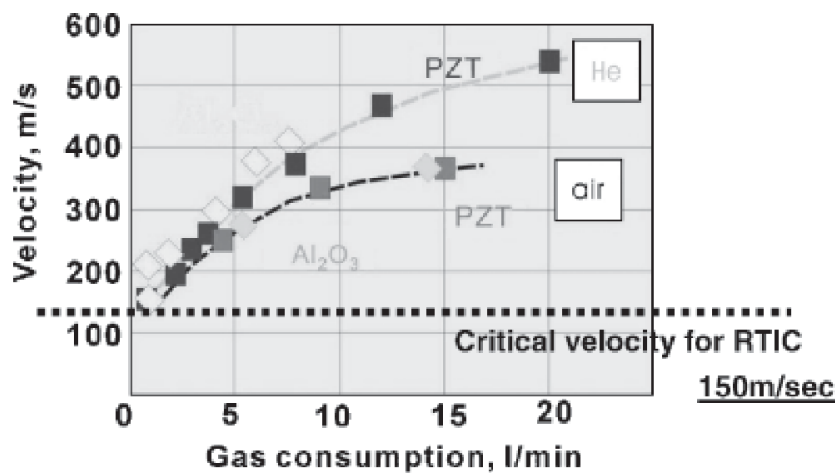


Figure 1-8. Notion de vitesse critique et de RTIC en ADM [Akedo, 2006]

Cette notion de vitesse critique en ADM traduit la vitesse seuil à partir de laquelle un dépôt est constitué par le biais d'un mécanisme proposé par J. Akedo. Ce mécanisme de « consolidation par impact à température ambiante » ou « Room Temperature Impact » (RTIC) traduit une déformation des particules par des phénomènes de micro-plasticité en lien avec la taille réduite des particules et leur vitesse de déformation élevée. Des mécanismes de fragmentation à l'impact sont également envisagés pour expliquer ce mécanisme RTIC. Même si celui-ci est encore mal élucidé, il est mis en avant pour expliquer une première étape d'adhérence (avec déformation du substrat) puis par l'obtention de couche densifiée tandis que les températures à l'impact calculées sont très nettement en dessous des températures de frittage (<600 K) [Hanft et al., 2015a]. Des effets d'émission optique produits en ADM ont été analysés récemment par spectroscopie [Matsubayashi et al., 2021]. Il est montré que la tribo-émission ou la fracto-émission produite par l'impact de particules de 0,38 μm conduit à des températures mesurées de l'ordre de 300K ce qui corrobore la démonstration d'un procédé « froid » qui maintient la céramique à l'état solide. Ces effets optiques traduisent cependant des effets physiques et mécaniques dans le solide qui peuvent peut-être jouer un rôle sur le mécanisme de consolidation des couches. En général, il est montré que cela conduit à un affinement de la taille des cristallites dans le dépôt de céramique par ADM [Exner et al., 2018].

Comme en cold spray, les très petites particules à faible énergie cinétique sont les plus ralenties par la singularité de « bow-shock » et la zone de stagnation de l'écoulement du gaz à proximité du substrat. C'est pourquoi en ADM, il semble que des particules de taille suffisante (200 nm – 5 μm) soient nécessaires pour activer le mécanisme de fracturation et déformation plastique RTIC pour promouvoir l'adhérence au substrat puis la consolidation sous forme d'un film dense [Akedo, 2008b; Hanft et al., 2015a]. Cette approche dépend bien entendu des propriétés du matériau considéré telles que la dureté, la résistance à la rupture et la densité. Si des particules micrométriques denses conduisent plutôt à un décapage abrasif et une fracturation sans déformation en cold spray, on peut avantageusement proposer des particules fines mais sous la forme de granules agglomérées. Même si les agglomérats vont absorber une partie de l'énergie cinétique incidente et affecter le transfert d'énergie entre la particule et la surface lors de l'impact, on peut espérer un bilan favorable pour engendrer un mécanisme de type RTIC en lien avec une architecture de poudre poreuse nanostructurée.

II. Cas des céramiques par cold spray

Aujourd'hui, fort de la maîtrise accrue et d'une certaine maturité dans le cas de la projection cold spray des métaux et alliages, les développements récents visent à élargir le champ des possibles pour le cold spray. La projection à l'état solide de matériaux fragiles comme les céramiques pour l'obtention de revêtements fonctionnels est donc un nouvel enjeu. Il s'agit d'un domaine relativement peu exploré mais qui suscite un intérêt dans la communauté de la projection thermique car il peut contribuer à la mise en œuvre de matériaux céramiques sensibles aux effets thermiques à haute température : décomposition ou un changement d'état par un état fondu voire vapeur. Le dépôt par cold spray de poudres céramiques sans liant

est considéré comme un défi en raison du caractère fragile de ces matériaux. En effet, parmi les mécanismes attendus, les céramiques sont plutôt sujet à la fissuration qu'à la déformation plastique. Et, compte tenu des duretés généralement élevées, l'abrasion de surface est généralement attendue. Néanmoins, ces dernières années sont marquées par l'emploi de dispositifs cold spray et aussi d'aerosol deposition method pour l'obtention de dépôts de céramiques à partir de poudres. En effet, les avantages de la projection dynamique à froid de poudres céramiques ont poussé la conduite d'études pour certaines applications : biomédicale, optique, tribologique ou encore électrolyte, car le maintien à l'état solide de la poudre au cours du procédé peut être très bénéfique par rapports aux procédés conventionnels existants. Dans cette section, on s'attache à relever les différents matériaux fragiles pour lesquels des travaux sont proposés pour l'étude de la projection à froid de poudres. Puis, lorsque c'est mentionné, il est proposé d'examiner les caractéristiques des architectures des poudres étudiées éventuellement avec les traitements thermiques qu'elles peuvent subir. De même, l'examen de l'influence du substrat sur la mise en œuvre de tels dépôts est rapporté. Cette revue permet de revenir sur les hypothèses de mécanismes d'adhérence et de formation d'un dépôt céramique par cold spray qui sont proposés par les auteurs. Compte tenu de l'analogie évidente avec l'ADM, à chaque fois que cela a été possible les résultats sur le cold spray de céramique sont mis en regard de ceux issus d'étude de l'ADM.

II. 1. Matériaux céramiques projetés à l'état solide par cold spray

Cette partie s'attache à répertorier l'ensemble des travaux concernant la projection dynamique par gaz froid des phases MAX, de l'hydroxyapatite et des oxydes suivant : dioxyde de titane, alumine, zircone yttrée et yttrine. L'analogie avec l'ADM sur des matériaux de même nature est également rapportée à travers certaines références représentatives des travaux effectués. Les cas d'étude de matériaux et références associées de projection cold spray de céramiques sont rassemblés dans l'annexe A. Les résultats en termes de dépôts et microstructures créées en relation avec l'architecture des poudres utilisées sont présentés dans le paragraphe suivant.

II. 1. 1. Phases MAX

Un métal de transition (M), du groupe trois au groupe six, un élément du groupe 12-16 (A), et du carbone/azote (X) forment une structure lamellaire en nano-couches, appelée phase MAX (M_nAX_{n-1}). Ces phases à base de carbures et nitrures présentent à la fois des caractéristiques métalliques et céramiques et offrent une combinaison de propriétés chimiques, physiques, électriques et mécaniques particulières et très intéressantes notamment en température. Sous forme de films minces ou de revêtements, les phases MAX sont utilisées comme barrière thermique, contacts électriques à haute température, substrats microélectroniques, blindage contre les radiations pour les applications dans le domaine de l'énergie nucléaire, couches de protection contre l'oxydation, la corrosion et l'érosion, la protection balistique, le blindage magnétique ou encore comme matériaux optiques, ou matériaux biocompatibles. L'oxydation et les transformations de phase pendant la projection thermique à chaud réduisent les performances contre la corrosion par gaz chauds. En général, le matériau phase MAX est sensible à la décomposition thermique et à l'oxydation subie lors d'une projection à chaud, par exemple par HVOF [Gutzmann et al., 2013a].

Tous les dépôts obtenus en cold spray sont réalisés avec un dispositif haute pression. Les auteurs s'accordent sur l'importance d'une vitesse d'impact élevée pour créer de l'adhésion, autour de $800\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Autrement dit, lorsque la pression et la température sont plus élevées, des dépôts plus épais et plus adhérents sont créés sur des métaux avec deux matériaux principalement : Ti_2AlC ou Ti_3AlC [Gutzmann et al., 2013a; Ion et al., 2021; Loganathan et al., 2018; Maier et al., 2015; Rech et al., 2013] et Cr_2AlC [Elsenberg et al., 2021a; Go et al., 2019].

Quelques travaux existent aussi en aerosol deposition method sur la projection de Ti_3SiC_2 . Selon tous ces travaux, cette phase MAX se comporte comme un matériau céramique, sans influence particulière détectable des couches cristallisées métalliques. Les taux de dépôt dépendent des conditions du procédé, mais des

dépôts d'un dizaine de microns ont été obtenus [Elsenberg et al., 2021b; Manokhina, 2019; Piechowiak, 2014].

II. 1. 2. Phosphate de calcium : hydroxyapatite (HAP)

L'hydroxyapatite (HAP) est de la famille des phosphates et de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dont le rapport Ca/P est analogue à celui de l'os. L'HAP peut être utilisée comme substance de comblement osseux ou déposer sur des implants métalliques pour activer et favoriser la repousse osseuse grâce à la dissolution d'espèce ioniques compatibles avec le milieu physiologique humain. Sous forme de dépôts macroporeux généralement réalisés par projection plasma, la poudre HAP très pure subit inévitablement une décomposition thermique qui entraîne l'apparition de différentes phases ayant des plages de solubilité différentes. Ce sont les phases les plus décomposées voire amorphisées les plus chauffées qui sont le plus solubles. Une phase de décomposition ultime comme CaO doit même être proscrite dans la poudre et dans le dépôt car une dissolution trop rapide dans le corps humain peut entraîner une décohésion très néfaste du revêtement [Heimann, 2016]. Réaliser ces dépôts grâce à un procédé de projection à froid permettrait de conserver les phases à base de phosphates biocompatibles les plus adaptées, éventuellement dopées, sans les altérer par les effets thermiques du plasma pour mieux contrôler la dissolution in vivo et la repousse osseuse qui s'ensuit. De nombreuses études sur l'hydroxyapatite ont permis de montrer la faisabilité de revêtement par le procédé cold spray. [Cinca et al., 2016]

Il semble a priori difficile de déposer de l'hydroxyapatite pure sur des métaux en utilisant le cold spray haute pression, c'est pourquoi les auteurs utilisent le cold spray basse pression pour réaliser des dépôts HAP sur des substrats métalliques [Châtelain et al., 2022; Chen et al., 2019a; Cinca et al., 2016; Hasniyati et al., 2015; Ion, 2021; Kergourlay et al., 2016; Lee et al., 2013; Noorakma et al., 2013; Paterlini et al., 2022; Vilardell et al., 2017a, 2019] ou polymères [Lee et al., 2013; Moreau et al., 2017].

En ADM, les travaux de Hahn et al. montrent un revêtement HAP nanostructuré dense et sans fissure réalisé sur des substrats de titane avec une contrainte d'adhérence de 30,5 MPa et une densité de 98,5 % [Hahn, 2020; Hahn et al., 2011]. Sur ce matériau utilisé pour le biomédical, des travaux de modélisation en dynamique moléculaire présentent les effets thermiques, mécaniques et de déformation lors de l'impact afin d'établir les modes possibles de déformation et d'adhésion [Jami, 2009].

II. 1. 3. Céramiques oxydes

Les céramiques de type oxyde sont moins présentes dans la littérature qui traite de projection cold spray. Ces céramiques aux propriétés physiques diverses (optiques, diélectriques, mécaniques, ...) sont cependant beaucoup plus présentes dans les travaux en ADM. On relève ici les cas des oxydes abordés par les deux procédés.

II. 1. 3. 1. Dioxyde de titane TiO_2

Les premiers travaux de projection cold spray de matériau céramique de type oxyde ont été réalisés avec du dioxyde de titane. L'objectif d'une projection à l'état solide est de conserver la phase TiO_2 anatase qui est sensible à la transition de phase sous la forme rutile et qui confère son activité photo-catalytique. Cela fut étudié notamment pour la conception et le développement de nouveaux réacteurs pour l'épuration des eaux et gaz usés [Burlacov et al., 2007]. Historiquement, les dépôts ont été réalisés en cold spray haute pression [Burlacov et al., 2007; Gutzmann et al., 2017a; Hajipour et al., 2018; Kliemann et al., 2011; Salim et al., 2011; Toibah et al., 2016; Yamada et al., 2010; Yang et al., 2008] mais les récentes études utilisent le dispositif basse pression [Gibas et al., 2022; Winnicki et al., 2019]. En ADM, les travaux semblent peu nombreux mais Fan et al. étudient des dépôts nanocristallins de TiO_2 sur des substrats conducteurs en verre et en acier inoxydable et Yang et al. étudie l'influence de la vitesse des particules de dioxyde de titane sur la création de dépôt poreux [Fan et al., 2006; Yang et al., 2012].

II. 1. 3. 2. Alumine Al_2O_3

L'alumine est un composé chimique possédant plusieurs polymorphes. Le plus stable et le plus étudié est l'alumine α , rhomboédrique utilisé notamment pour ses propriétés de résistance à l'usure, d'inertie chimique, d'isolant électrique et thermique ou réfractaire (résistant aux fortes températures). Le problème est de conserver cette phase qui peut être altérée par une élévation de la température. Habituellement, des phases γ , δ ou autres se forment après la projection thermique à chaud, tandis que la phase α est souvent la plus souhaitable en raison de sa résistance à la corrosion et de sa dureté élevée. Aucune étude montre des dépôts d'alumine pure en cold spray. Néanmoins, différents chercheurs étudient la création de dépôt d'alumine grâce au procédé d'aerosol deposition method, comme D.-W. Lee, J. Exner, M. Hahn, R. Moos, D. Hanft ou encore M. Schubert [Exner et al., 2015a; Lee et al., 2011; Schubert et al., 2014; Wang et al., 2017].

II. 1. 3. 3. Zircone stabilisée à l'yttrine $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

La zircone pure peut être produite en poudre mais en général elle est disponible sous forme stabilisée par l'ajout de phases oxydes comme CaO , MgO ou avec des oxydes de terres rares Y_2O_3 ou CeO_2 . Ces ajouts permettent de prévenir des transitions de phase allotropiques généralement associées à des changements de volume aux températures élevées ($>1000^\circ\text{C}$) lors de la réalisation ou l'utilisation de dépôts par projection thermique ou de pièces par frittage. Dans le cas de la zircone stabilisée à l'yttrine, selon le pourcentage d'ajout on aura des zircons partiellement stabilisés sous forme tétragonale avec 2-3 %_{mol.} d'yttrine (3Y-TZP) et des zircons mixtes stabilisés cubiques avec typiquement 6-8 %_{mol.} d'yttrine (YSZ). Dans le cas de 3Y-TZP, la céramique présente, en plus d'une biocompatibilité élevée, des propriétés chimiques, physiques, mécaniques, et thermiques qui sont d'un grand intérêt pour l'implantologie dentaire. Elle est aussi utilisée dans des barrières thermiques pour ses propriétés réfractaires sous forme de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8YSZ) qui est aussi un électrolyte solide couramment utilisé dans les piles à combustible à oxyde solide. Le procédé cold spray n'a pas été étudié dans le cas de la zircone yttrée. En revanche en ADM, certains auteurs ont abordé la réalisation et l'étude de films de zircone yttrée à 8 %_{mol.} [Bredikhin et al., 2019; Erilin et al., 2020; Mishra et al., 2021; Pradhan, Sukla, 2017; Song et al., 2021].

II. 1. 3. 4. Yttrine Y_2O_3

L'oxyde d'yttrium généralement projeté par plasma est cubique et ne subit que très peu de changement de phases. J. Kitamura a notifié dans ces travaux la possibilité d'obtenir une phase monoclinique en faible quantité lors de projections plasma par suspension à très haute température [Kitamura et al., 2011]. Cependant, la caractéristique intéressante dans les dépôts d'yttrine permettant de créer des dépôts résistants et isolants réside dans la densité de celui-ci. Les dépôts actuellement créés en projection plasma peuvent présenter des propriétés indésirables du revêtement, telles qu'une structure poreuse et des effets thermiques délétères. Utilisé dans des revêtements pour des applications à haute température, ou en revêtement des chambres intérieures d'un équipement de gravure au plasma, la réalisation de dépôt dense paraît intéressante. Des premiers dépôts ont été obtenus en 2004 à l'aide d'un cold spray basse pression [Lee et al., 2004]. Puis, L. Kong a étudié la possibilité de revêtement avec cette poudre et le procédé haute pression [Kong et al., 2019]. Des films minces d' Y_2O_3 réalisés en aerosol deposition method existent aussi [Ashizawa, Yoshida, 2021; D.-S. Park, 2011; Iwasawa et al., 2007; Kim et al., 2015a; Wi et al., 2018].

II. 2. Influence de l'architecture des poudres

La morphologie de la poudre est un paramètre important de la projection dynamique par gaz froid, et encore plus dans le cas d'un matériau fragile. En effet, les mécanismes d'adhésion et de déformation des particules ne peuvent se baser sur une plasticité généralisée. Des aspects de micro-plasticité et de micro-fissuration de la matière sont envisagés à une échelle fine au sein de la poudre, où l'architecture de la particule peut jouer un rôle déterminant pour la mise en œuvre de ces mécanismes. Cette section rapporte des éléments disponibles dans la bibliographie autour des poudres employées pour le cold spray de céramiques. Pour rappel, la taille des particules en cold spray est micrométrique, généralement comprises entre 20 et 60 μm qui favorisent le convoyage jusqu'à la buse. Dans le cas de l'ADM, il est possible d'utiliser des poudres plus fines.

II. 2. 1. Cas de poudres micrométriques denses et de taille moyenne

Classiquement les poudres métalliques utilisées pour le cold spray sont généralement obtenues par atomisation. Elles sont denses et d'allures sphériques plus ou moins régulières. Pour les céramiques, les procédés de synthèse sont différents selon la méthode d'extraction ou de synthèse généralement suivie par une étape de calcination ou de frittage ou encore de broyage. Des travaux avec des poudres d'allure dense existent en cold spray. On peut distinguer cependant ces poudres selon les plages des tailles de particules employées. Dans le cas de poudres dont la taille médiane est de l'ordre de 30-40 μm on peut faire état de travaux sur les phases MAX dont la synthèse généralement utilisée est la mise en température d'un mélange des poudres des éléments constitutifs puis broyage. Dans le cas d'une poudre commerciale Ti_2AlC (Maxstall 211), il en résulte des particules avec des formes anguleuses irrégulières (Figure 1-9-a). Certaines des particules présentent déjà des déformations et des fissures en raison de la structure lamellaire des phases MAX. Avec cette poudre présentant une certaine déformabilité, des dépôts relativement épais de l'ordre de 50 μm ont été projetés en cold spray haute pression (Figure 1-9-b). Ces dépôts ont une allure dense mais en présence de fissures inter-splats [Gutzmann et al., 2013b].

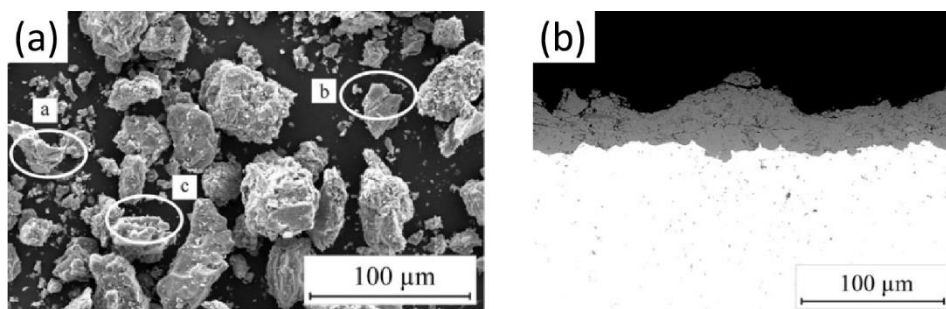


Figure 1-9. (a) Poudre dense angulaire Ti_2AlC (d_{50} 34,3 μm) et (b) dépôt CS sur substrat cuivre (1000 $^{\circ}\text{C}$ /4 MPa/1 passe) [Gutzmann et al., 2013a]

Pour le cas de céramiques de type oxyde avec une plage de taille équivalente, l'exemple d'une poudre dense de TiO_2 anatase projetée par cold spray est donné dans les travaux de J.-O. Kliemann. Une poudre commerciale sphérique agglomérée et traitée thermiquement est employée. Elle semble très dense à l'observation. Dans ce cas, le chauffage de la poudre provoque une diminution de la surface spécifique de 250 à 60 m^2/g qui se traduit aussi par une microdureté mesurée de 100 $\text{HV}_{0,01}$ [Kliemann et al., 2011]. Un dépôt fin inférieur à 20 μm est alors créé avec un système HPCS (800 $^{\circ}\text{C}$ /4,0 MPa).

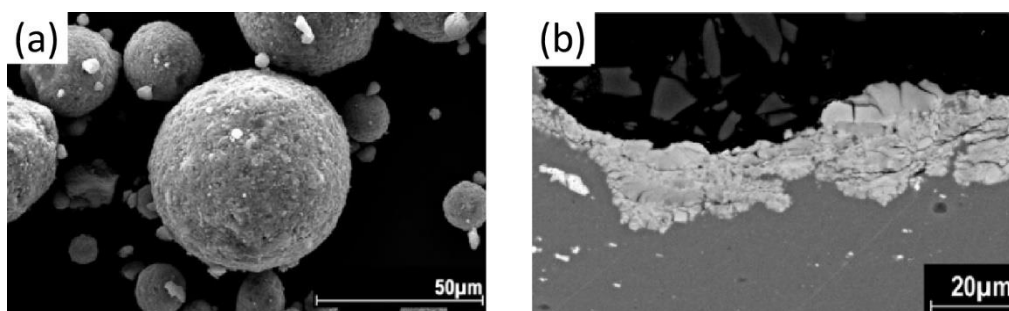


Figure 1-10. (a) Poudre dense sphérique et (b) dépôt CS de TiO_2 [Kliemann et al., 2011]

De ces travaux, il ressort que de nombreuses fissures sont présentes dans les couches formées de particules visiblement fracturées. Cela a pour conséquence une faible cohésion et une faible adhérence sur un substrat en revanche extrêmement déformé en raison probablement de son abrasion. Cette déformation du substrat participe à un enclassement mécanique des particules fracturées. Les particules fragiles qui impactent par la suite se fracturent elles-mêmes et augmentent simultanément le nombre de petits fragments qui subsistent dans les zones de dépôt. Il en résulte un empilement de fragments de différentes tailles, peu cohésifs entre eux. La conséquence directe de ces mécanismes de fragmentation sans déformation est un faible rendement pour un dépôt de faible qualité. Le cas de poudres céramiques denses et compactes de taille moyenne semble donc peu préconisable pour l'obtention de dépôt. Il est peu probable que des

expériences en projection LPCS puisse améliorer le comportement à l'impact de telles poudres céramiques micrométriques dans cette plage de taille.

II. 2. 2. Cas de poudres micrométriques fines et ultra-fines

Toujours dans le cas des poudre céramiques présentant des particules denses, une poudre de phase MAX non commerciale, le Cr_2AlC a été synthétisée en utilisant des poudres de carbure de chrome (Cr_2C_3), de chrome (Cr) et d'aluminium (Al) broyées et mélangées. Après chauffage 2h à 1300°C sous atmosphère contrôlée pour éviter l'oxydation, la phase MAX créée a été broyée de nouveau dans l'éthanol pour créer des poudres avec un d_{50} de $7,6\mu\text{m}$ qui peuvent avoir un agencement sous forme d'agglomérats. Ces particules plus ou moins agglomérées sont projetées à l'aide du dispositif haute pression qui a permis de créer un revêtement de près de $100\mu\text{m}$. Ce dépôt réalisé à $950^\circ\text{C}/4.0\text{MPa}$ apparaît dense, sans défaut visible et adhérent ce qui ouvre des perspectives d'application notamment comme sous-couche de barrière thermique (Figure 1-11). L'auteur spécifie un niveau de contraintes résiduelles élevé du dépôt en compression de -310MPa ce qui peut être bénéfique pour le dépôt mais montrent indirectement les déformations plastiques macroscopiques subies par le matériau phase MAX pendant le procédé [Go et al., 2019]. Ces déformations peuvent être d'origine mécanique et thermique.

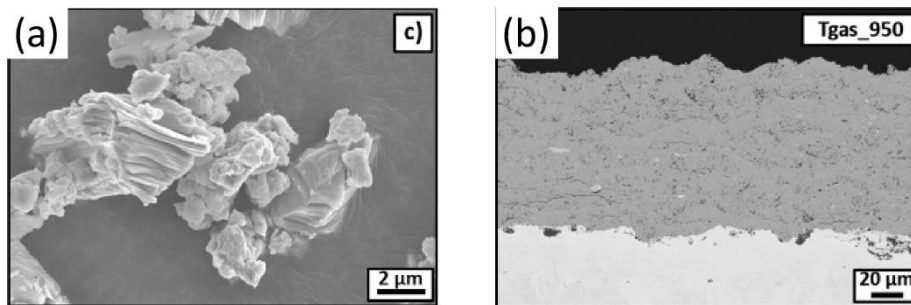


Figure 1-11. (a) Poudre angulaire fine ($d_{50} 7,6\mu\text{m}$) et (b) dépôt CS de phase MAX Cr_2AlC [Go et al., 2019]

Dans le cas de céramiques de type oxyde, ce sont les travaux de Yamada avec du TiO_2 qui montrent en premier des couches relativement épaisses cohérentes et adhérentes. Dans ce cas, la poudre de taille moyenne d'environ $20\mu\text{m}$ présente des agrégats denses constitués de grains de taille $> 1\mu\text{m}$ (Figure 1-12). Certains des grains présentent des fissures intergranulaires. Un dépôt de TiO_2 d'une centaine de microns (Figure 1-12) est obtenu dans le cas d'expériences avec un équipement cold spray basse pression de laboratoire en présence d'azote ou d'hélium jusque 1MPa . Ce revêtement, en plus d'avoir conservé les propriétés de la poudre de phase anatase initiale paraît être dense au MEB [Yamada et al., 2010].

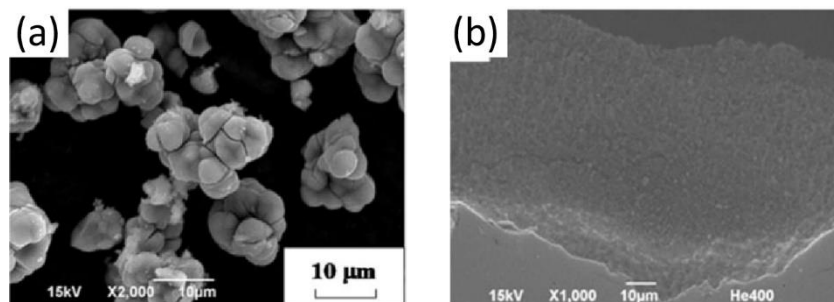


Figure 1-12. (a) Poudre agrégée fine ($d_{50} 20\mu\text{m}$) et (b) dépôt CS de TiO_2 [Yamada et al., 2010]

Dans ces travaux, les auteurs s'accordent sur le fait que le rendement de projection dépend des paramètres de projection : une élévation de la température de gaz entraînerait des dépôts plus épais.

Une poudre commerciale de TiO_2 ultra-fine (Figure 1-13-a) qui rappelle le type de poudre agrégée projetée par Yamada (cf. Figure 1-12) avec des grains agrégés autour de 100nm et utilisée par Hajipour et al. [Hajipour et al., 2018]. Cette poudre projetée à $1,5\text{MPa}$ et 500°C ne permet pas l'obtention d'une couche épaisse (Figure 1-13-b) ce qui incite l'auteur à investiguer la même poudre de TiO_2 agglomérée (cf. II. 2. 3. ci-dessous)

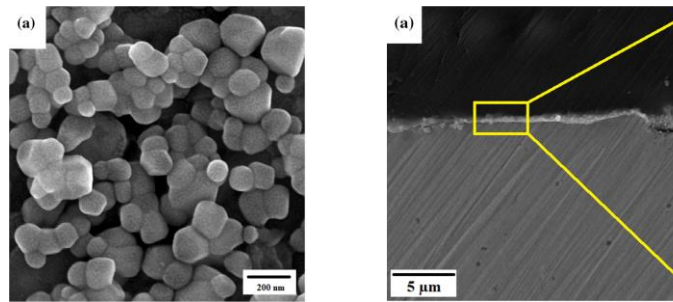


Figure 1-13 (a) Poudre agrégée ultrafine (d_{50} 100 nm) et (b) dépôt CS de TiO_2 [Hajipour et al., 2018]

II. 2. 3. Cas de poudres micrométriques poreuses

Lors d'une projection cold spray, la coulabilité de la poudre est un paramètre important pour favoriser l'injection uniforme et continue de la poudre dans la buse. Pour améliorer la coulabilité d'une poudre, la mise-en-forme de poudres sphériques d'une taille supérieure à $20\ \mu m$ est une solution adéquate.

Pour les céramiques, il faut alors utiliser des procédés pour l'obtention de granules micrométriques sphériques. Fabriquée par précipitation chimique, agglomération séchage puis calcination, la poudre commerciale d'hydroxyapatite 100 % cristalline dans les travaux de Q.-Y. Chen est sphérique avec un d_{50} de $50\ \mu m$ environ [Chen et al., 2019a]. Elle présente une architecture typique de poudre agglomérée poreuse avec des grains fins et des pores micrométriques qui donnent une porosité de 8,5 % mesurée par analyse d'image. A l'échelle des précipités, des tailles de cristallites mesurées par diffraction X sont entre 38,4 à 93,8 nm avec un effet de dimension selon l'orientation cristalline (grains non-équiaxes). Le revêtement cold spray d'HAP obtenu avec un équipement de laboratoire et des conditions de gaz haute pression avec de l'azote à 2 MPa et $300^\circ C$ possède une microstructure homogène et dense qui témoigne d'un effet d'écrasement et de compactage et qui se traduit aussi par une taille de cristallites plus petite. Les phases cristallines du revêtement CS sont les mêmes que celles de la poudre HA originale (Figure 1-14).

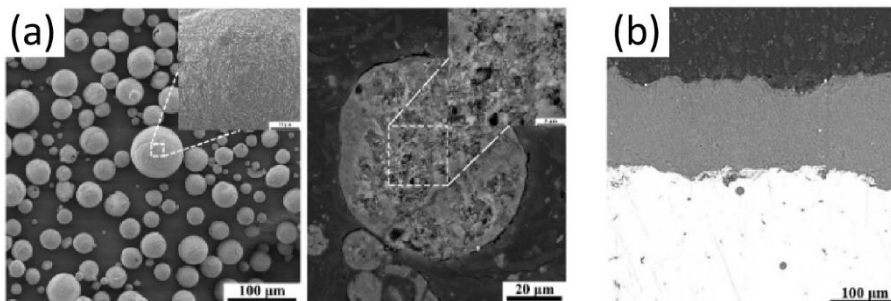


Figure 1-14. (a) Poudre poreuse sphérique (d_{50} $50\ \mu m$) et (b) dépôt CS de TiO_2 [Chen et al., 2019a]

Les mêmes conclusions ont été tirées par H. Hajipour [Hajipour et al., 2018]. A partir d'une poudre préparée par agglomération de particules ultrafines en utilisant de l'alcool polyvinylique comme liant retiré ensuite par calcination. Il s'agit d'une poudre sphérique d'une taille moyenne de $80\ \mu m$ qui présente une architecture poreuse sans la présence de pores micrométriques comme précédemment mais avec une porosité mesurée par analyse d'images de 21 % et une microdureté $Hv_{0,1}$ de 17.5. Au-delà de la création du dépôt de $20\ \mu m$ créé avec cette poudre, l'auteur conclue que la clé de ce résultat est attribuée aux différences de vitesse des particules atteintes selon leurs tailles pendant la projection à froid [Hajipour et al., 2018]. Cette poudre, issue d'une poudre ultrafine agglomérée, serait aussi moins affectée par l'effet d'arc de choc lors de la projection et pourrait alors impacter le substrat à des vitesses plus élevées favorisant ainsi l'adhésion.

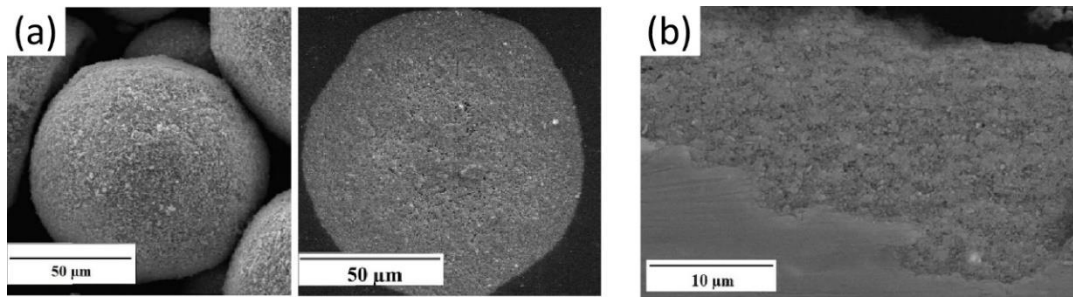


Figure 1-15. (a) Poudre poreuse sphérique (d_{50} 80 μm) et (b) dépôt CS de TiO_2 [Hajipour et al., 2018]

Finalement, grâce à l'optimisation de la structure de la poudre céramiques constituées des grains de matière agrégés et agglomérés selon différentes tailles, les réalisations de déposition sous forme d'un revêtement continu et uniforme même assez fin existent. Ces dépôts présentent une certaine adhérence estimée qualitativement par un traitement dans des ultrasons par exemple [Hajipour et al., 2018]. Les mécanismes proposés pour expliquer ces effets de morphologie lors de l'impact sont détaillés dans le paragraphe II. 5.

II. 2. 4. Cas de l'ADM : poudre fine et ultrafine divisée

Pour la mise en œuvre du cold spray de céramique, la taille des cristallites et des agrégats formés et leur agglomération éventuelle en granule poreux afin de pouvoir les convoier et les projeter jouent un rôle important. La technologie capable de projeter à froid les éléments les plus fins pour évincer la question de la coulabilité est l'ADM qui emploie des poudres fines ($<5 \mu\text{m}$). J. Exner a testé 14 poudres d'alumine α de tailles différentes pour comprendre l'influence de ce paramètre sur les dépôts créés [Exner et al., 2015b]. La plupart des poudres sont des alumines standard fabriquées par le procédé Bayer. Elles ont toutes été broyées pour obtenir des granules d'une taille moyenne comprise entre 0,3 et 4,6 μm et des surfaces spécifiques de 1,5 à 10 m^2/g . Certaines poudres ont permis de créer des films minces d'une dizaine de micromètres (Figure 1-16). Il s'agit des premiers cas de dépôts d'alumine α réalisés en projection par gaz froid par ADM. L'auteur propose de comparer les poudres à travers la taille des particules, leur densité tapée pour définir un index de compressibilité et leur surface spécifique. Différents paramètres majeurs influent sur la faisabilité du dépôt : la taille des particules mais aussi la compressibilité de la poudre et la dureté du substrat.

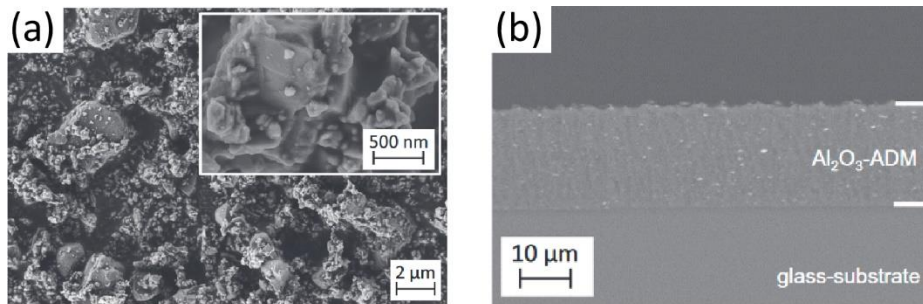


Figure 1-16. (a) Poudre et (b) dépôt d' Al_2O_3 projetée en ADM sur un substrat verre [Exner et al., 2015b]

D'autres poudres ont été projetées en ADM, comme de la zircone yttrée à 8 %mol. Dans l'étude menée par T.-P. Mishra, une poudre agglomérée commerciale fabriquée par atomisation séchage est broyée puis dispersée par ultrasons pour obtenir une distribution de taille de particule résultante avec un d_{50} de 0,17 μm [Mishra et al., 2021]. L'influence de divers paramètres de projection en ADM, notamment le débit de gaz, sur les propriétés du revêtement et la qualité de l'interface a été étudiée afin de définir une fenêtre de dépôt suivant les substrats utilisés. Ces travaux ont démontré la faisabilité de dépôts de 8YSZ d'une épaisseur maximale de 100 μm comportant encore une grande quantité de pores fins.

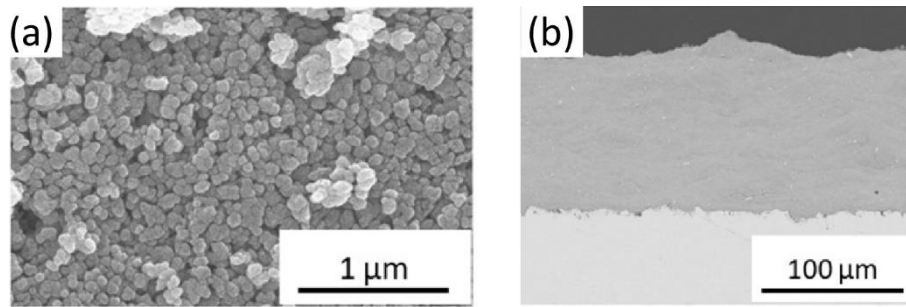


Figure 1-17. (a) Poudre agglomérée après dispersion US et (b) dépôt de 8YSZ projetée en ADM [Mishra et al., 2021]

En aerosol deposition method, des films minces de matériaux fragiles ont donc pu être créés. Ce procédé bien que ressemblant au cold spray diffère par la taille des particules mises en jeu. Cependant, en ADM et en cold spray, la nature, la taille et la morphologie des particules jouent un rôle important sur les phénomènes mis en jeu pour l'obtention des couches. Cela peut être étudié à travers l'influence de pré-traitements des poudres afin de voir leur influence sur la projectibilité et la réalisation de dépôts par cold spray.

II. 3. Influence du traitement thermique des poudres

Les poudres céramiques, fabriquées par des procédés qui leur sont propres, permettent dans certains cas de réaliser des dépôts à l'aide des différents dispositifs cold spray. Cependant, la question de pouvoir faire évoluer une poudre pour améliorer les conditions de projection se pose. Serait-il possible de rendre une poudre plus projetable à l'aide de traitement thermique ou hydrothermique par exemple ? De plus, ces traitements pourraient avoir la bonne conséquence de stabiliser les phases attendues dans le dépôt. D. Châtelain montre dans son étude que le traitement thermique à 700°C pendant 24h d'une poudre d'HAP agglomérée rend les grains aciculaires plus équiaxes et sphériques. Ce phénomène s'accroît lors d'un traitement thermique à 900° pendant 24h (Figure 1-18). De plus, la taille des cristallites augmente, ayant pour conséquence directe de diminuer la surface spécifique des granulats. La dureté des poudres se voit aussi augmenter. Ainsi, les particules n'ayant pas subi de traitement thermique permettent de faire des dépôts plus cohésifs par leur forme et leur propriété. Cependant, une poudre amorphe d'HAP ne comporte pas les propriétés biocompatibles nécessaires à l'implantation sur des prothèses. Il faut donc trouver un compromis entre un traitement thermique suffisant et permettant de créer des dépôts cold spray ou envisager un post-traitement sur les dépôts. Néanmoins, cette étude montre qu'avec une préparation de poudre contrôlée, il est également possible d'obtenir des revêtements de matériaux fragiles [Châtelain et al., 2022].

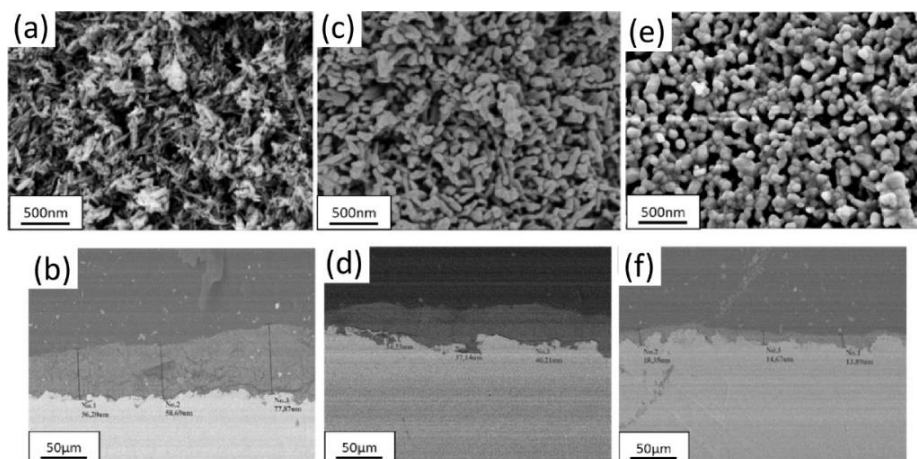


Figure 1-18. Poudres HAP et de leurs dépôts respectifs : (a)-(b) brute d'atomisation, (c)-(d) traitée à 700 °C et (e)-(f) traitée à 900 °C [Chatelain et al., 2022]

La problématique de la cristallinité se retrouve aussi pour la poudre de TiO₂ où la phase anatase doit être stabilisée pour cette application. Dans l'article de N.-T. Salim, la poudre de dioxyde de titane est post-traitée pour améliorer sa cristallinité par deux méthodes : le traitement hydrothermique et le recuit à 600°C pendant

1 h. Le traitement hydrothermique a été réalisé en trempant la poudre de TiO_2 avec de l'eau distillée dans un autoclave et en la traitant thermiquement à $150\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 h. Les poudres obtenues sont présentées Figure 1-19. Les traitements permettent de former des grains plus sphériques. L'effet du traitement hydrothermique aboutit à la structure agglomérée orientée. L'auteur montre que ces structures uniques peuvent être projetées à froid et que le traitement hydrothermique est bénéfique à la création d'un dépôt de plus de $100\text{ }\mu\text{m}$ [Salim et al., 2011].

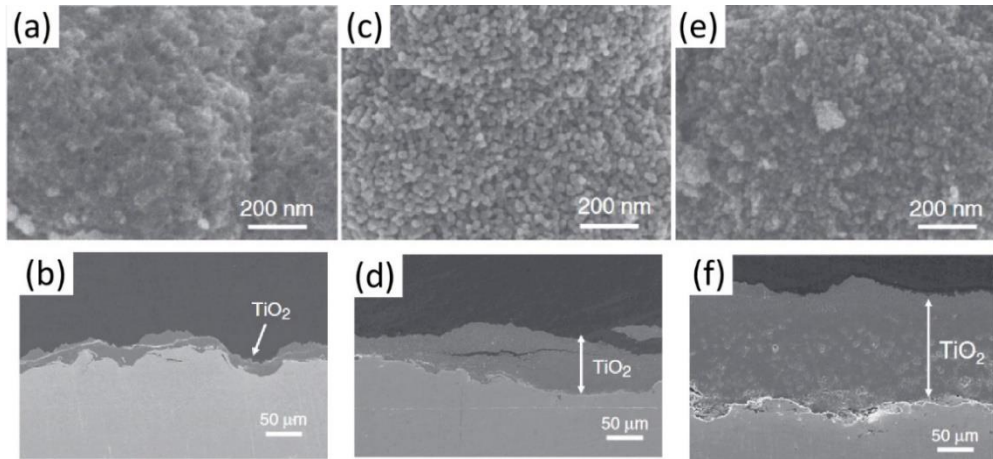


Figure 1-19. Poudres de TiO_2 et de leurs dépôts respectifs : (a)-(b) brute de synthèse, (c)-(d) recuite et (e)-(f) traitée par hydrothermie [Salim et al., 2011]

Des travaux similaires sur une poudre fine de TiO_2 obtenue par hydrolyse et agglomérée naturellement sans ajout de liant puis calcinée à $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ et $400\text{ }^\circ\text{C}$ montrent un effet bénéfique de la calcination sur la formation de dépôt par rapport à la poudre brute avec un optimum à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pour prévenir une densification trop prononcée de la poudre à $400\text{ }^\circ\text{C}$. La porosité des agglomérats semble donc jouer un rôle important tandis que la calcination s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains et des cristallites nanométriques [Abd Rahim et al., 2016].

II. 4. Influence du substrat

II. 4. 1. Nature du substrat

Le substrat est un des paramètres matériau prépondérant pour la mise en œuvre du cold spray. En effet, la nature du substrat et sa dureté traduit son aptitude à se déformer à l'impact pour l'obtention des premières couches en favorisant une accroche mécanique. Même si dans le cas de dépôt de particules fragiles céramiques la contribution mécanique du substrat reste peu étudiée, certains résultats montrent l'influence de la nature du substrat et de sa préparation. Dans les travaux de Omar et al., deux substrats sont utilisés pour les projections de TiO_2 avec la même poudre micrométrique fine que Yamada (cf. Figure 1-12) [Omar et al., 2021]. Du cuivre pur et de l'aluminium pur ont été utilisés. Ils sont préalablement sablés, puis traités thermiquement pour étudier l'effet de l'oxydation de surface à chaque température. Les recuits sont effectués à $100\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ et $400\text{ }^\circ\text{C}$ en atmosphère d'air. La Figure 1-20 présente les dépôts denses réalisés qui sont d'une épaisseur maximale de $300\text{ }\mu\text{m}$. Sur les substrats sans traitements thermiques, une différence de porosité est notable. Le substrat cuivre, le plus dur, présente un dépôt plus poreux que l'aluminium. D'autre part, un processus de recuit par le traitement thermique contribue à augmenter la ductilité des substrats et sont donc devenus plus mous. Cependant, l'auteur montre que lorsque la particule de TiO_2 impacte à grande vitesse les métaux présentant un film d'oxyde, une déformation plastique du substrat est présente, mais une partie de la couche d'oxyde reste. C'est le cas de substrats non oxydés qui favorisent le contact et l'adhésion des particules de TiO_2 au détriment de la ductilité du substrat améliorée par traitement thermique [Omar et al., 2021].

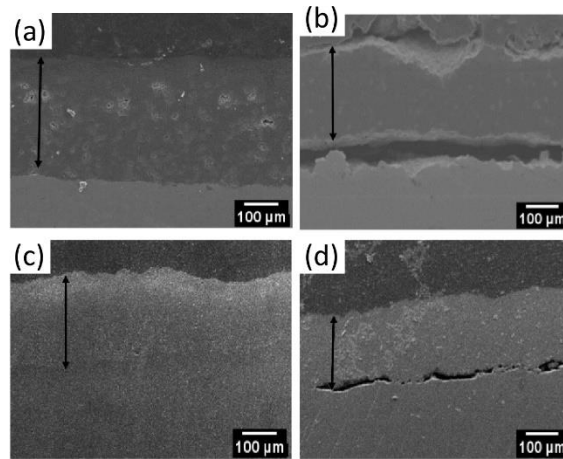


Figure 1-20. Revêtements de TiO_2 sur cuivre pur : (a) brut, (b) recuit $400\text{ }^\circ\text{C}$ et sur aluminium pur : (c) brut, (d) recuit $400\text{ }^\circ\text{C}$ [Omar et al., 2021]

La conclusion serait de dire que plus le substrat est mou, plus il est facile de faire adhérer la poudre. Or, l'expérience de D. Moreau sur un substrat mou polymère permet d'aborder d'autres effets en lien avec la nature du substrat. En projetant une poudre d'hydroxyapatite agglomérée (Figure 1-21-a) sur un substrat en Poly(Vinyl-Alcohol) (PVA) sous forme d'hydrogel gonflé à l'eau (matériau très mou et thermosensible en dessous de $100\text{ }^\circ\text{C}$) ce dernier n'a pas résisté (Figure 1-21-b) sous l'effet du gaz chaud et des particules. En revanche, à l'état sec, le PVA est beaucoup plus rigide et sa température de fusion est sensiblement plus élevée. Ainsi, un cordon de dépôt adhérent est créé sur le matériau mou polymère très déformé par les impacts de particules, elles-mêmes très fragmentées à l'échelle des grains constitutifs (Figure 1-21-c-d). La liaison de ces grains fragmentée d'HAP au substrat PVA est suffisamment forte pour résister au gonflement important et à l'étirement du PVA revêtu puis immergé dans l'eau [Moreau et al., 2017]. Cela traduit une adhésion forte activée par le polymère ayant subi la chaleur du procédé. Ces dépôts, au-delà de montrer qu'il est possible de revêtir des matériaux polymères mous, prouvent que la combinaison poudre-substrat et leur état respectif est à considérer.

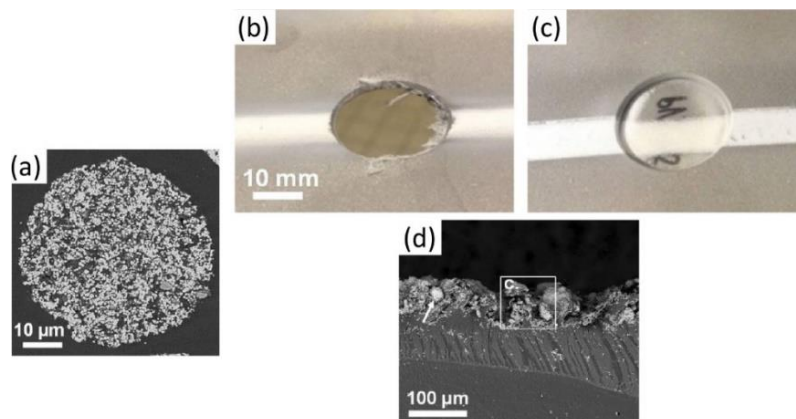


Figure 1-21. (a) Poudre HAP et état après CS (b) sur PVA gonflé à l'eau, (c) PVA sec et (d) micrographie en coupe MEB. [Moreau et al., 2017]

II. 4. 2. Rugosité du substrat

Comme énoncé pour les métaux (Section I. 4. 5.), la rugosité de surface du substrat peut-être un paramètre important lors de la projection cold spray. En effet, elle permet un ancrage mécanique des particules projetées. Dans les travaux de Winnicki et al. qui projette de la poudre de TiO_2 par cold spray, les revêtements créés à l'aide de cette poudre amorphe sur un substrat sablé finement, indépendamment du matériau du substrat, sont exempts de défauts de délamination et de microfissures (Figure 1-22). Les défauts résultent principalement des différences entre les propriétés du substrat métallique et du revêtement céramique, par exemple le coefficient de dilatation thermique. Un sablage plus grossier mène à un dépôt moins cohésif et

fissuré alors que celui réalisé sur le substrat brut s'est délaminé. Une rugosité adaptée à la taille de la poudre est donc nécessaire [Winnicki, 2021].

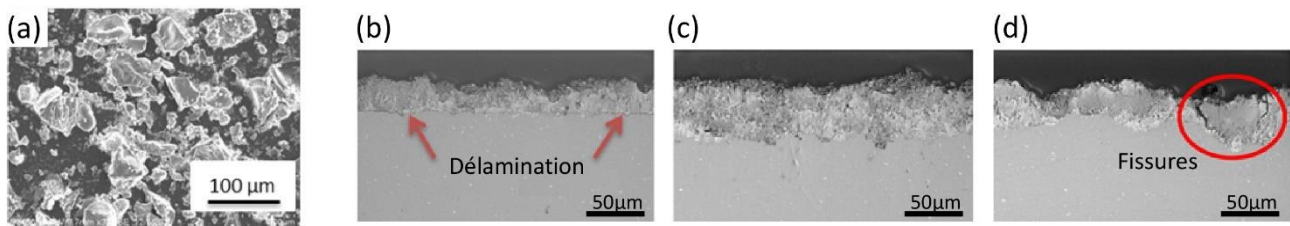


Figure 1-22. (a) Poudre de TiO_2 et micrographies MEB présentant l'influence de la rugosité du substrat Al sur le dépôt : (b) brut ($Ra = 0,9 \mu m$), (c) sablé avec de l'alumine fine ($Ra = 1,51 \mu m$) et (d) sablé avec de l'alumine grossière ($Ra = 7,85 \mu m$) [d'après Winnicki, 2021]

Certains auteurs font même le choix de réaliser des sous-couches pour augmenter davantage la rugosité des substrats. C'est le cas des travaux de Vilardell et al., où une sous-couche cold spray d'un revêtement de titane CP-Ti très rugueux a été réalisée. La poudre d'HAP agglomérée projetée a alors pu se loger dans les cavités poreuses pour y être « emprisonnée » (Figure 1-23). L'adhérence du dépôt est alors mécaniquement plus élevée [Vilardell et al., 2018]. Cette stratégie a aussi été utilisée dans la thèse de D. Châtelain du projet CERASOL avec une sous-couche en polyétheréthercétone (PEEK) aussi dans le cas d'un dépôt HAP. Ces auteurs prouvent que la création d'une rugosité de surface du substrat est nécessaire pour que les premières particules s'ancrent correctement et forment le revêtement, elle permet de piéger les particules au fond des aspérités.

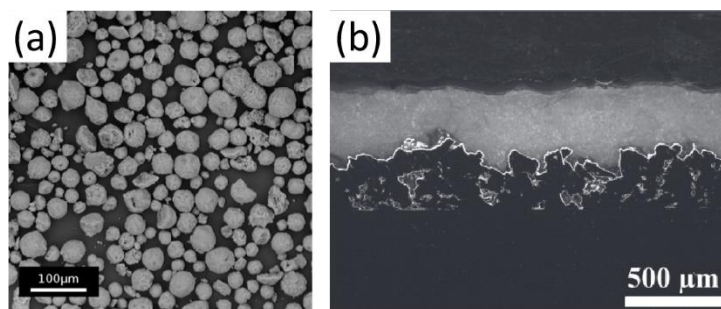


Figure 1-23. (a) Poudre HAP et (b) micrographies optiques du revêtement HAP obtenu par LPCS [Vilardell et al., 2018]

II. 5. Mesure de l'adhérence des dépôts céramiques

L'adhérence est une question primordiale après la réalisation d'un dépôt cold spray. Un revêtement n'ayant pas de tenue mécanique ne peut en effet être satisfaisant. L'observation en coupe transversale des microstructures réalisées ne donne qu'une information qualitative sur le résultat. De plus, la préparation des échantillons peut engendrer des défauts aux interfaces. Même si cette première observation donne généralement une idée de l'adhérence du dépôt, il devient nécessaire de trouver des solutions plus quantitatives. H. Hajipour propose d'observer la morphologie de la surface du revêtement de TiO_2 avant et après le nettoyage par ultrasons [Hajipour et al., 2018]. Ce résultat bien qu'empirique permet de comprendre que la tenue mécanique est qualitativement bonne. Dans certains travaux, des mesures quantitatives ont été tentées pour les dépôts de céramique. Des mesures par test de rayage ont été effectuées par M. Winnicki sur les dépôts de TiO_2 . Une pointe diamantée est déplacée en suivant une ligne avec une charge linéairement croissante. La charge finale apparaissant lorsque le pénétrateur touche le substrat est appelée charge critique. Les dépôts étant très poreux, la courbe de pénétration montrant un changement de pente a été appliquée avec les observations de l'interface au microscope optique (Figure 1-24). Ces essais ont permis de montrer que les défauts microstructuraux du revêtement influencent l'adhésion et la cohésion du dépôt. Ainsi, le revêtement amorphe, exempt de délamination et de microfissures, a montré la plus forte adhésion avec une charge critique de 15,8 N. Un facteur important, qui a augmenté les propriétés mécaniques du revêtement, a été la transition de phase du TiO_2 amorphe à l'anatase qui s'est produite localement dans le revêtement [Winnicki, 2021].

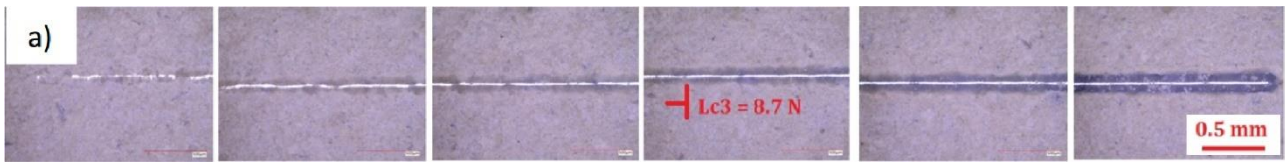


Figure 1-24. Images au microscope optique de la rayure après le test sur le dépôt de TiO_2 amorphes sur un substrat acier (en rouge : lieu de détachement) [Winnicki, 2021]

Pour des dépôts plus épais, il est possible de réaliser des essais de plots collés. Cette technique, largement utilisée pour les dépôts métalliques, a été utilisée par N.-I. Omar sur les dépôts de TiO_2 sur du cuivre et de l'aluminium (Figure 1-25). Les valeurs obtenues sont faibles (1-4 MPa) et c'est le substrat aluminium pris à l'état brut qui est le plus mou des deux matériaux, qui est le plus adhérent en raison de l'ancrage mécanique céramique-métal. L'oxydation peut avoir un rôle néfaste sur l'adhésion (comme pour les métaux) dans ce cas d'étude même si les recuits adoucissent les substrats [Omar et al., 2021].

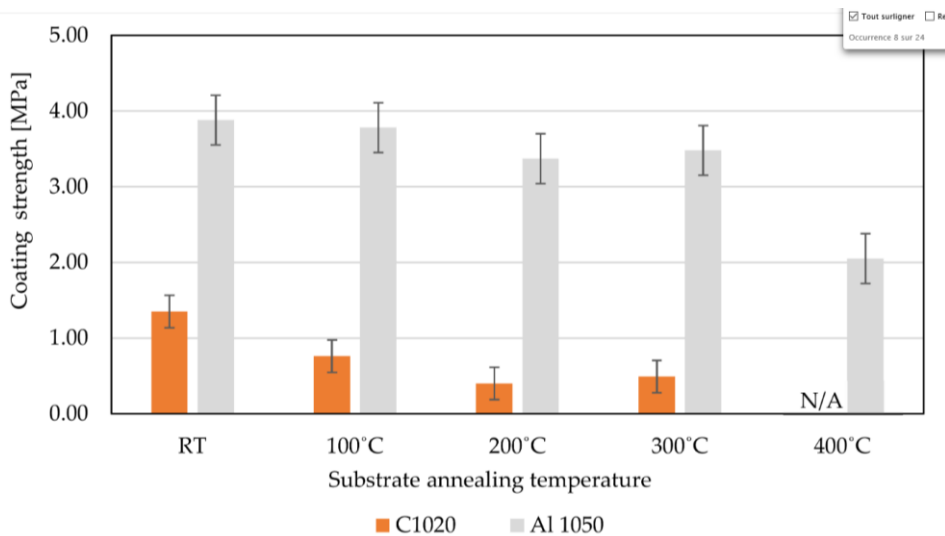


Figure 1-25. Force d'adhésion du revêtement de TiO_2 sur C1020 et AA1050 à différentes températures [Omar et al., 2021]

II. 6. Mécanismes d'adhésion et de formation de dépôts céramiques

Dans le cas de poudres métalliques, la particule ductile adhère au substrat si un cisaillement adiabatique est atteint par déformation plastique au niveau de l'interface. Jusqu'à présent, seuls quelques auteurs ont étudié l'impact dynamique des particules de céramique sur les surfaces métalliques. Ce processus, basé sur la déformation plastique, devient alors contre intuitif avec des particules fragiles. Une céramique ne subit pas de déformation plastique, elle se briserait plutôt. Néanmoins, il est possible de projeter des particules de céramique sur des substrats métalliques.

II. 6. 1. Ancrage mécanique dans le substrat

Lors de la projection d'une particule micrométrique dense de TiO_2 , même si la construction d'une couche est très limitée, Kliemann propose un processus possible pour expliquer le rendu de ses expériences. Sur la base de ses expériences "splats". Il ne propose pas un mécanisme où les particules se briseraient immédiatement en un nuage de fragments adhérents et enchâssés mécaniquement (Figure 1-26-a) car les faciès observés sont tout autres. Ces faciès d'impact présentent des cratères dans le substrat et sont plutôt avec une couronne (« halo ») de céramique déposée en périphérie du cratère (Figure 1-26-b). Cette zone est connue pour être celle où le cisaillement adiabatique dans le métal peut être activé. Le substrat se voit alors déformé par une sphère qui rebondit et la déformation la plus intense provoquée dans le substrat en périphérie peut agir sur l'enchâssement partielle et annulaire de la céramique [Kliemann et al., 2011]. Dès lors il paraît difficile d'envisager un phénomène entretenu au-delà d'une première couche pour la suite du dépôt.

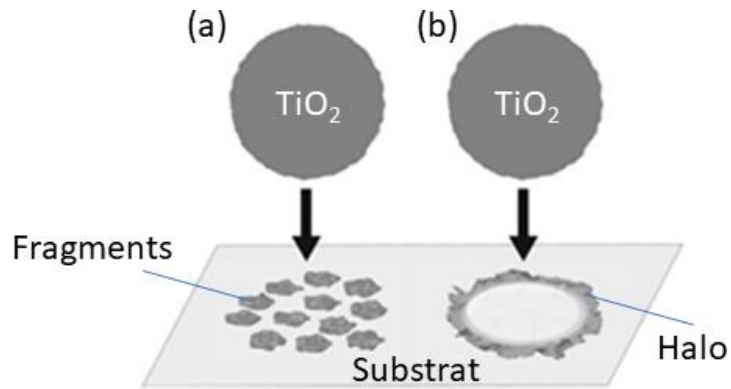


Figure 1-26. Schéma de différents scénarios de liaison : (a) fragmentation et enchâssement partiel, (b) création d'un « halo » après impact [d'après Kliemann et al., 2011]

II. 6. 2. Déformation des particules de poudre céramique

Dans le cas d'une particule agglomérée poreuse, comme cela est étudié par des expériences « splats » sur des poudres d'hydroxyapatite, il est mis en évidence des déformations de poudres micrométriques dont une allure représentative est donnée dans la Figure 1-27 [Vilardell et al., 2017b]. On observe une particule micrométrique qui s'est déformée et probablement divisée avec des fragments adhérents présents autour du splat céramique.

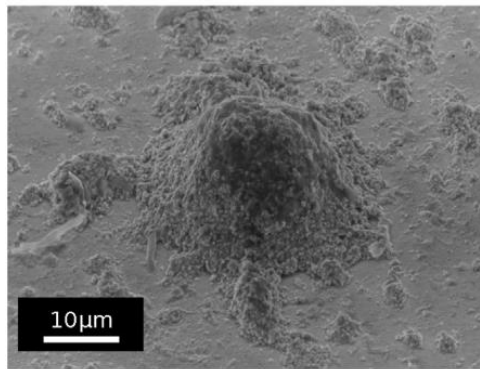


Figure 1-27. Splat d'hydroxyapatite à partir d'une poudre agglomérée (N₂, 4,0 MPa, 400 °C) [Vilardell et al., 2017b]

La déformation des splats, c'est-à-dire le mouvement de matière à l'échelle macroscopique, se produit sous la forme d'un étalement dans les directions radiales de l'impact. A partir de cette morphologie, il est possible de proposer un processus à l'impact qui comprend plusieurs étapes telles que représenté par Chen et al. dans la Figure 1-28 [Chen et al., 2019b]: 1-fissuration et fragmentation des particules, 2-mouvement et fragmentation des agrégats, 3-concassage des agrégats de cristallites et mouvements associés. Ce type de processus mécanique par compression d'un édifice poreux facilitant la séparation et le mouvement de matière paraît plus à même de convenir à la création de dépôt épais céramique en cold spray.

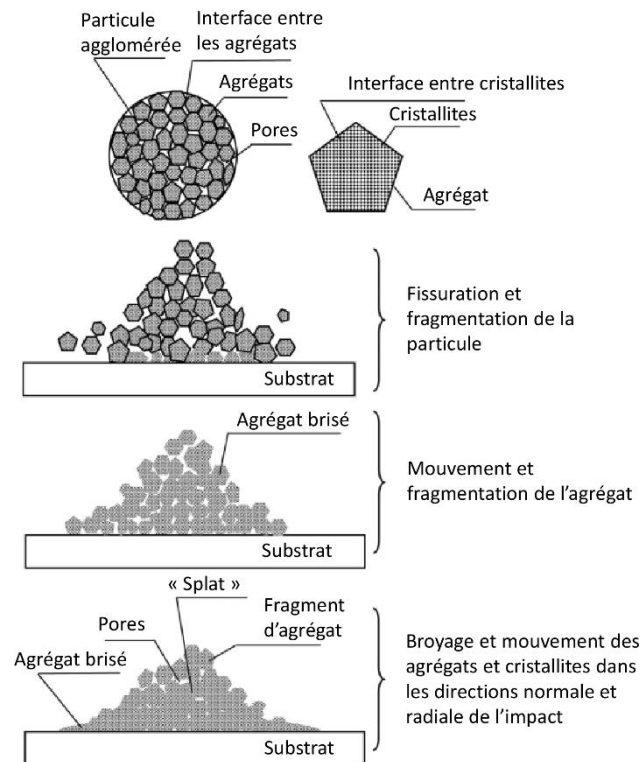


Figure 1-28. Schéma de l'impact d'une particule agglomérée poreuse [d'après Chen et al., 2019]

II. 6. 3. Formation du dépôt

Lors de la réalisation d'un dépôt épais de céramique par cold spray (poudre fine agglomérée naturellement ou micrométrique par agglomération-séchage), les contours des particules initiales ne sont plus observables et il y a une compaction relativement homogène du dépôt. Le processus suggéré pour le dépôt de céramique est décrit en deux étapes à une échelle fine : le mouvement et la fragmentation des agrégats céramiques submicroniques (séparation et déformation éventuelle des cristallites) dus à l'impact puis l'impact successif des particules agglomérées subissant le même processus (cf. Figure 1-29).

Avec ce processus, les couches préalablement déposées sont susceptibles de se densifier et d'absorber une partie de l'énergie de déformation de la particule impactante. Par ailleurs, un des enjeux des dépôts cold spray de céramique est de limiter l'abrasion des couches déposées par les autres particules qui impactent voire par le gaz de projection lui-même. Ainsi, une fenêtre de dépôt doit sans doute être trouvée pour activer la déformation de la particule à l'échelle micrométrique afin que les grains et cristallites subissent une pression de contact la plus élevée grâce à la vitesse élevée (effet de compression dynamique) tout en préservant un effet d'accommodation qui peut être également un effet de consolidation au sein de l'édifice poreux. A l'échelle des grains submicroniques et des cristallites, ce sont des effets de fissuration et de déformation plastique qui sont privilégiés par les auteurs en raison des travaux en ADM.

Cette micro-plasticité et la possibilité de provoquer des mouvements de dislocations et de la fissuration à température ambiante est mise en évidence sur certains cas de céramiques (alumine, zircon, silice) par des essais de micro-compression sur pilier ou par nano-indentation [Cho et al., 2018; Kermouche et al., 2016; Liang et al., 2022; Liu et al., 2017; Masuda et al., 2020,]. Le cas de poudres ultra-fines d'alumine- α est étudié en compression par un nano-indenteur installé dans un MEB et par un pico-indenteur dans un MET par Sarobol et al. [Sarobol et al., 2016]. Il ressort que de grains d'alumine submicroniques denses relativement exempts de défauts peuvent supporter une déformation élevée associée à la nucléation et au mouvement de dislocation qui traduisent une déformation plastique significative par un changement de forme. Ces particules se sont fracturées mais ne se sont pas fragmentées tandis que le cas de particules plus grosses de taille microniques, présentant généralement des défauts des joints de grain, sont moins déformables et fracturent avec la création de plusieurs fragments.

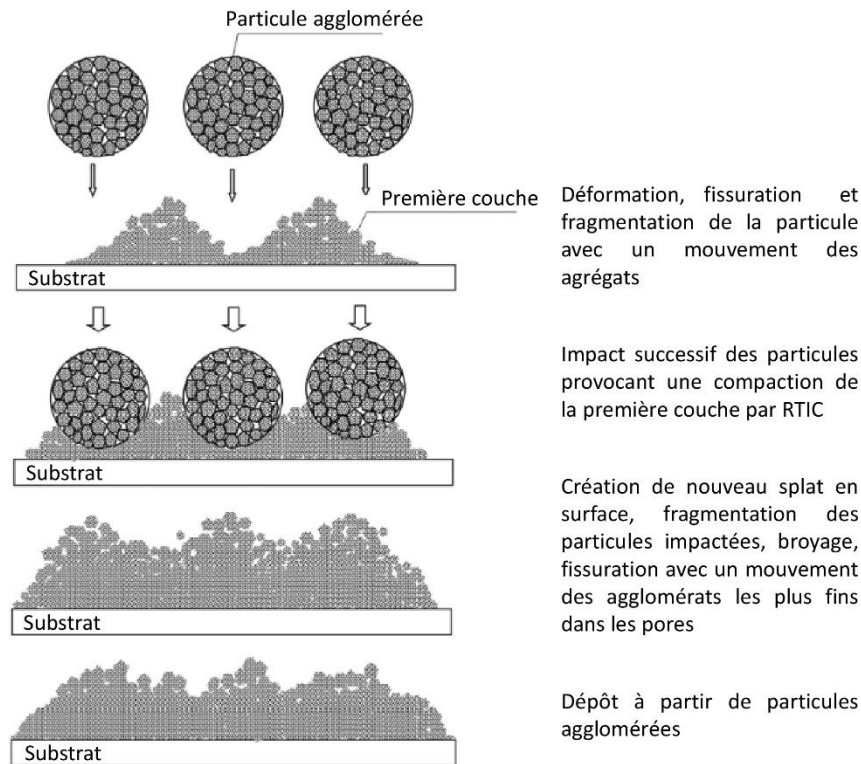


Figure 1-29. Schéma de la formation d'un dépôt cold spray (cas d'un dépôt HA sur un substrat SS) [d'après Chen et al., 2019b]

II. 6. 4. Analogie avec l'ADM

L'ADM est encore un procédé très récent. Néanmoins, les travaux menés montrent des caractéristiques concernant l'adhérence des particules et les phénomènes mis en jeu lors de la construction d'une couche généralement fine peuvent être similaires en cold spray. La Figure 1-30 présente les résultats d'observation MEB, MET et analyse EDS de la zone d'interface d'un revêtement Y_2O_3 sur un substrat AlN. Les caractéristiques de la poudre fine initiale (particule polygonale dense de 5 μm) sont modifiées par fracturation et création de fragments allant de la dizaine à la centaine de nm qui sont déposés sur le substrat. À partir de l'interface entre la couche de revêtement et le substrat, des zones d'ancrage, qui provoquent une déformation plastique du substrat en raison de la collision des particules et du substrat ont été observées. En règle générale, est admis en ADM qu'une première couche fine et adhérente est obtenue par un ancrage mécanique avec une déformation du substrat et un enchâssement des fragments.

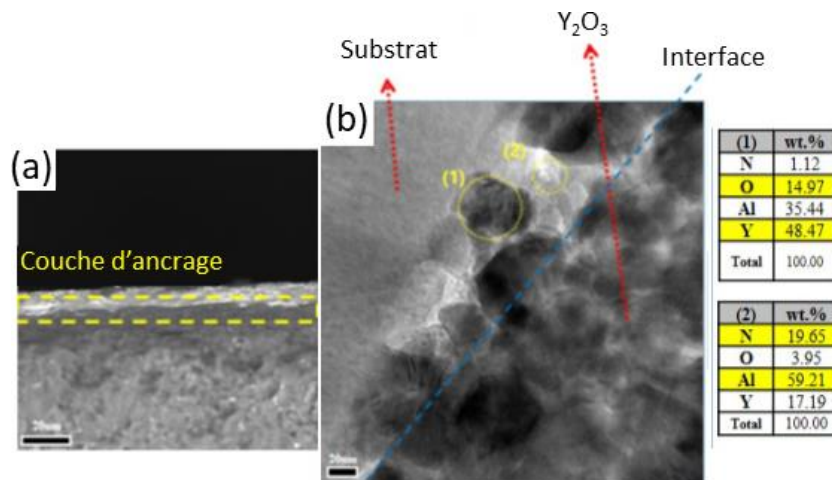


Figure 1-30. (a) Image MEB, (b) image MET de la couche d' Y_2O_3 sur AlN [d'après Wi et al., 2018]

Chapitre 1 : Éléments bibliographiques

Plus récemment Hasegawa et al. et Matsubayashi et al. se sont attachés à la compréhension des mécanismes mis en jeu [Hasegawa et al., 2021; Matsubayashi et al., 2021]. Les premiers auteurs montrent que la déformation plastique des particules contribue à la formation du revêtement d' Al_2O_3 dans l'ADM et qu'une orientation préférentielle de texture peut même être observée. Les seconds confirment quantitativement que l'ADM est un processus à température ambiante par l'observation optique des décharges ioniques dues à la fracto-émission pendant la projection. Ces observations ont été confirmées en modélisation par H. Park [Park et al., 2015b].

Les effets thermiques, mécaniques et de déformation ont été analysés par simulation en dynamique moléculaire [Jami, Jabbarzadeh, 2020] pour établir les modes possibles de déformation et de liaison. Ici, une particule de taille nanométrique est considérée (3 nm). Elle est constituée d'atome, comme sur les représentations de la Figure 1-31. La température globale et locale maximale calculée pour les particules et le substrat était inférieure aux points de fusion de l'hydroxyapatite et du titane étudiés. Cependant, l'augmentation de température a été significative dans la zone d'impact, à l'interface particules/substrat pendant une très courte période. Cela a conduit à une grande déformation de la particule et du substrat. Ces travaux corroborent les observations précédentes concernant les procédés de projections dynamique par gaz froid. Des vitesses de déformations élevées, combinées à des élévations locales de la température très brèves permettent des déformations plastiques dans le cas de dépôt de céramique. L'auteur avance même la possibilité d'un passage à l'état amorphe pouvant favoriser la création de liaison particule-substrat. Une corrélation directe entre la vitesse des particules, la pénétration et la transformation du substrat de titane sous-jacent a été établie (Figure 1-31). D'autres paramètres doivent néanmoins être pris en compte lors de projection en ADM telles que la taille et la température initiales des particules qui peuvent influencer sur les phénomènes présents au moment de l'impact.

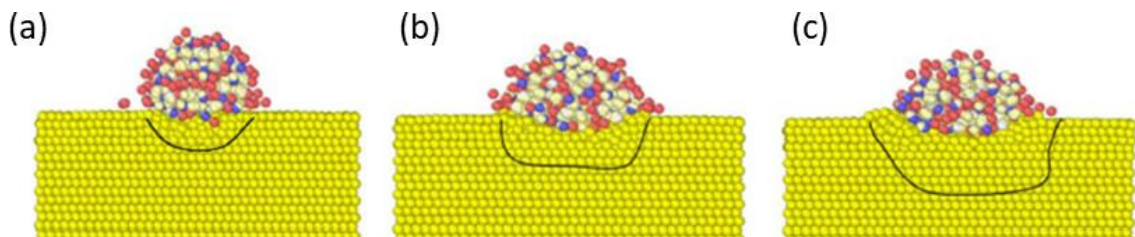


Figure 1-31. Coupe transversale de particules HAP de 3 nm déposées sur un substrat de Ti à (a) 350 m.s^{-1} , (b) 500 m.s^{-1} et (c) 700 m.s^{-1} [Jami, Jabbarzadeh, 2020]

Outre les gradients de température calculés lors de l'impact et les niveaux élevés de déformation, des modifications des structures cristallines des nanoparticules pour la poudre de zircone yttrée à 8 %mol. lors de l'impact à froid peuvent être simulées par dynamique moléculaire. Song et al. [Song et al., 2022] montre que la nanoparticule YSZ est initialement cristalline et que lors de l'impact, une perte de la cristallinité de la particule est possible. Cela suggère que les nanoparticules d'YSZ deviennent amorphes. Une visualisation des structures cristallines est présentée sur la Figure 1-32. Les défauts dans les nanoparticules sont générés dans la zone qui entre directement en contact avec le substrat. Les zones de changements de phases cristallines correspondent aussi aux zones localisées de fortes hausses de la température.

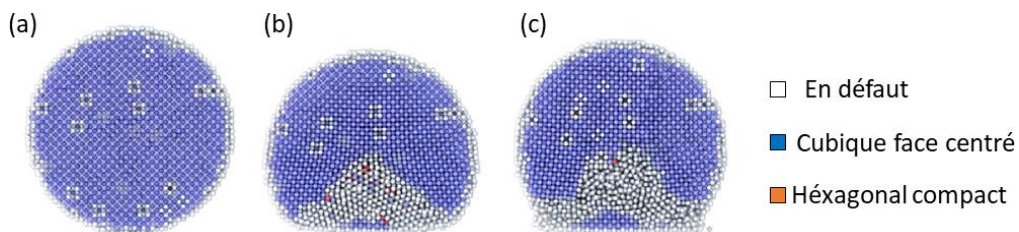


Figure 1-32. Visualisation des ions zirconium dans la particule YSZ de 12 nm projetée à 100 m.s^{-1} (a) Avant impact, (b) au maximum de pénétration et (c) à la température globale maximale [d'après Song et al., 2022]

II. 6. 5. Approche généralisée autour de la projection de particules fragiles

A travers l'examen des expériences en ADM et en cold spray, il ressort que la taille, la vitesse, et l'architecture des poudres à différentes échelles permettraient de promouvoir différents types de mécanismes à l'impact qui sont plus ou moins favorables à la formation de dépôts adhérents, si possible denses. Ces mécanismes ne sont pas encore totalement élucidés et sont très différents de ceux envisagés sur les métaux mais s'appuient cependant sur une notion de vitesse critique démontrée en ADM (cf. I. 5. 3. 2). Une tentative de représentation des effets subis par la poudre à l'impact en fonction de l'énergie cinétique de la particule, de sa taille et selon son état d'agglomération est proposée par Hanft et al. dans la Figure 1-33 [Hanft et al., 2015a]. Si l'auteur s'est surtout intéressé à des travaux sur l'ADM de céramique, il vise à généraliser le concept de projection dynamique de particule fragile en rapprochant le cas de l'ADM et du cold spray même si ce dernier a été beaucoup moins étudié à ce jour.

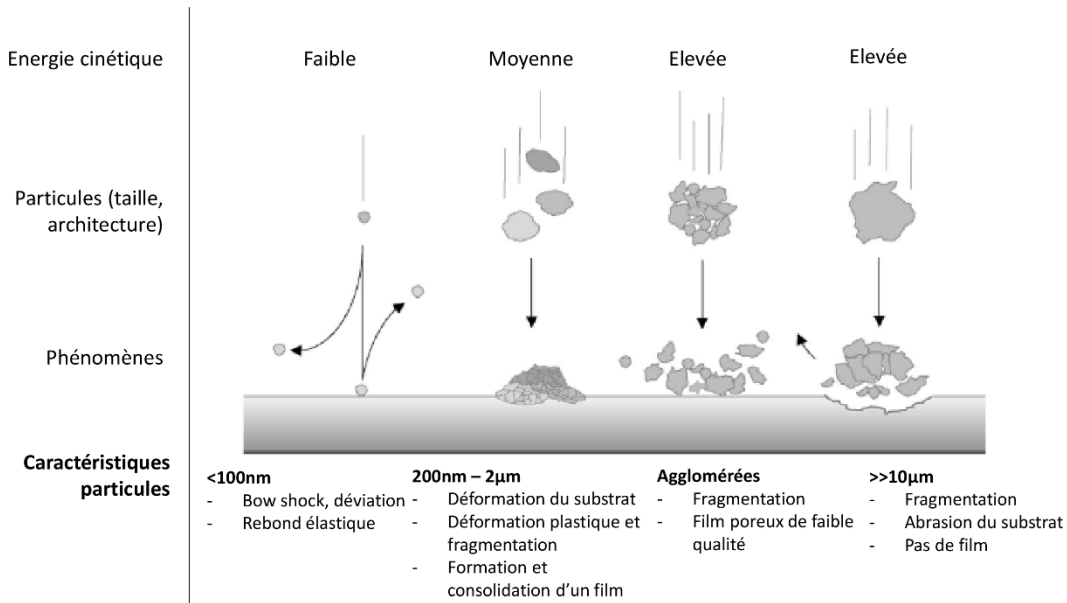


Figure 1-33. Phénomènes à l'interface particule/substrat en fonction de l'énergie cinétique des particules [d'après Hanft et al., 2015]

Il ressort de cette proposition de généralisation que des particules de trop petites tailles et de faible énergie cinétique seront ralenties et déviées par l'arc de choc dues aux conditions de stagnation de gaz devant le substrat. De plus, ces tailles ne permettraient pas d'obtenir la fragmentation nécessaire si l'on considère le mécanisme RTIC. Les particules trop grosses et denses avec une énergie cinétique élevée rebondissent ou se fragmentent et ne peuvent favoriser des liaisons mais plutôt de l'érosion avec un enchâssement limité à la profondeur érodée. Dans le cas d'agglomérats menant à des tailles de poudres micrométriques (possiblement projetables en cold spray), une partie de l'énergie d'impact est absorbée par les mouvements internes et la division des agglomérats qui peuvent être séparés et déviés à l'impact. Dans cette approche, l'obtention de film adhérent et dense n'est possible que si la vitesse est suffisante et si la taille des particules directement au contact du substrat sont plutôt micrométriques comme c'est le cas en général en ADM. Dès lors, on comprend l'intérêt d'examiner le comportement mécanique d'une particule de poudre céramique de taille micrométrique selon son état d'agglomération pour mieux appréhender les effets d'impact dans le cas du cold spray.

III. Évaluation du comportement en compression d'une poudre micrométrique

L'analyse et l'optimisation des caractéristiques de composition, de microstructure et de morphologie de la poudre à projeter en cold spray est une question essentielle pour étendre le procédé vers des nouveaux matériaux réputés difficilement projetables. C'est le cas bien évidemment des céramiques mais cela concerne aussi certains métaux et surtout les alliages [Jeandin et al., 2014]. Même si le cold spray permet de

conserver la microstructure de la poudre initiale dans le dépôt, on comprend que le choix de la poudre est une question primordiale. Surtout on doit considérer que les caractéristiques du matériau sous forme de particule peuvent varier selon la taille de la poudre et donc influencer différemment sur les caractéristiques d'impact. Ainsi, pour la modélisation du comportement à l'impact, il paraît de plus en plus nécessaire de trouver des lois de comportement afin de reproduire au mieux le comportement du matériau dans sa forme et son état microstructural de particule. C'est pourquoi, la caractérisation en déformation de particules unitaires de poudres utilisées pour le cold spray apparaît alors comme très utile notamment pour nourrir le dialogue avec la simulation d'impact. Cependant, ces caractéristiques obtenues sur particules de poudres font appel à des expériences spécifiques du fait de la taille des objets mis en jeu. Cela concerne des essais innovants de micro-compression ou d'envol sur particule isolée.

III. 1. Compression de particules de poudre

Des essais mécaniques de microcompression sur particule isolée peuvent être réalisés pour déterminer les propriétés mécaniques constitutives de la matière à l'état de poudre d'une taille et d'une forme donnée [Assadi et al., 2015]. Dans les travaux d'Assadi et al., une poudre de cuivre pour des diamètres compris entre 13 et 7 μm est comprimée *in-situ* sous MEB par un indenteur plat avec un suivi mécanique force-déplacement. Par calcul inverse via la modélisation de l'essai en éléments finis, les propriétés mécaniques de la particule peuvent être calculées. Les particules de cuivre examinées présentent des propriétés plastiques similaires les unes aux autres, mais différentes de celles du cuivre massif usuellement utilisé pour les calculs. Ce type d'essai sur particule est mené avec des vitesses de déformation très différentes de celles vues par la poudre projetée en cold spray mais il permet d'établir une approche différente plus représentative du matériau dans sa forme réelle. Par ailleurs, le développement de dispositif de nano-indenteur avec des vitesses de déplacement plus élevées pourrait permettre d'augmenter le régime de déformation pour tendre plus vers un régime dynamique.

Avec ce type d'essai « flatpunch » dans le cas d'une particule métallique, le comportement élasto-plastique en compression peut être observé mais, pour une particule céramique agglomérée, les premières expériences réalisées montrent que seule une contrainte de rupture peut être évaluée avec cet essai [Cinca et al., 2016; Ion, 2021]. En effet, lors de la compression de la particule présentant une architecture poreuse, des fissures vont se créer et se propager provoquant des sauts dans la courbe force-déplacement enregistrée. C'est ce qu'on observe dans les travaux de N. Cinca, Figure 1-34, pour une poudre agglomérée d'HAP de 15 μm de diamètre. Il est donc impossible, par calcul inverse, de trouver des paramètres mécanique (élastique et plastique) du matériau avec ces essais.

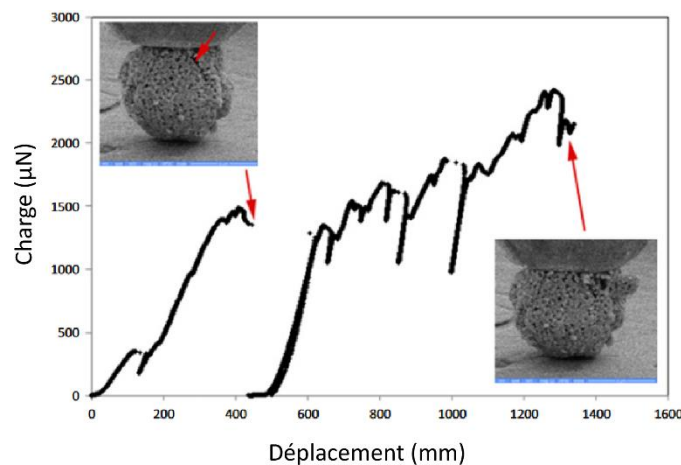


Figure 1-34 Courbe de charge en compression pour une particule d'hydroxyapatite isolée [d'après Cinca et al., 2016]

III. 2. Expériences d'impact de particule propulsée par choc laser

L'un des problèmes des essais précédents reste la vitesse de compression quasi-statique qui n'est pas représentative de celle d'une projection cold spray. En effet, les particules subissent une grande déformation,

lors de l'impact, dans un régime dynamique jusqu'à 10^9s^{-1} . Peu de données sont disponibles pour les poudres lorsqu'elles sont soumises aux conditions de projection cold spray. Actuellement, deux dispositifs de choc laser sont utilisés en configuration de lanceur de poudre micrométrique pour reproduire ces caractéristiques dynamiques en sélectionnant à volonté une particule et sa vitesse (via l'énergie laser appliquée) pour observer l'impact produit [Durand et al., 2021; Hassani-Gangaraj et al., 2018]. Equipé d'une caméra rapide, le vol de la particule peut être capturé par différents clichés afin de mesurer la vitesse et d'observer le comportement à l'impact avec éventuellement la mesure d'une vitesse de rebond. De plus, s'il y a adhésion, le splat réalisé peut-être alors être analysé pour corrélérer sa forme à celle obtenue par modélisation. La Figure 1-35, présente deux images enregistrées lors des expériences LASHPOL (développés au centre des matériaux de Mines Paris). Le lanceur est à droite et le receveur à gauche. La particule est mise en évidence par un cercle rouge, tandis qu'un fragment du matériau support qui s'est détaché est indiqué par des flèches.

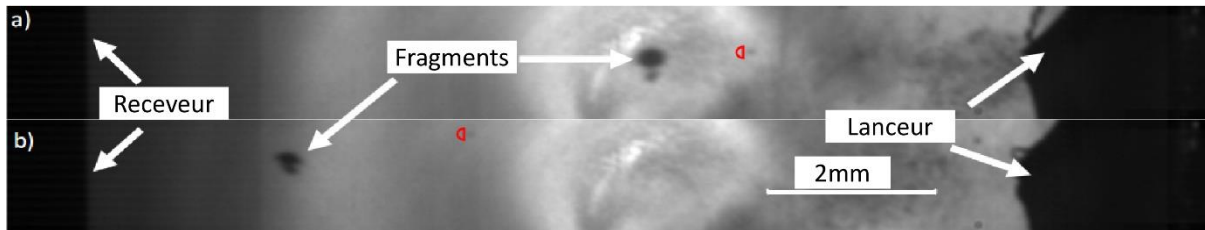


Figure 1-35. LASHPOL (a) 2^{ème} image (5,5 μs après le choc laser) et (b) 3^{ème} image (11,1 μs après le choc laser) [d'après Durand et al., 2021]

IV. Simulation de l'impact d'une particule par cold spray

Le cold spray est un processus dynamique de projection à froid et à très grande vitesse. De ce fait, l'observation *in-situ* des phénomènes de collision et déformation des particules avec le substrat est très difficile. La simulation numérique de ces phénomènes est donc envisagée pour pallier ce manque [Dykhuisen et al., 1999]. Les simulations peuvent être divisées en trois étapes décrivant le procédé complet. La première est la détermination de la vitesse et température d'impact des particules sur le substrat. Elle repose sur des calculs de mécanique des fluides. La seconde est l'étude de l'impact d'une particule sur un substrat pour mettre en évidence les phénomènes de déformation observés en projection cold spray et qui peuvent conduire à définir des vitesses et températures critiques. La troisième s'intéresse au dépôt en lui-même, c'est-à-dire l'empilement de plusieurs particules pour simuler numériquement la construction d'un revêtement cold spray.

IV. 1. Simulation de vol d'une particule

L'écoulement du gaz de projection depuis l'entrée de la buse à la surface du substrat est un problème de mécanique des fluides complexes. L'ajout de particules dans le flux de gaz et la présence de turbulences aux lieux des singularités compliquent aussi ce problème de mécanique des fluides. Les équations pour le résoudre sont connues et résolues en 1D pour le cas d'un fluide compressible. Ainsi, les vitesses et les températures d'impact peuvent être approximées par un modèle 1D proposé par Helfritsch et al. [Helfritsch, Champagne, 2006]. Ce modèle, simple, nécessite en revanche des hypothèses fortes : 1D, pas d'influence des particules sur le jet de gaz, pas de turbulence, etc. Des modèles 1D plus perfectionnés ont été développés afin de conserver la rapidité du calcul tout en s'affranchissant de certaines hypothèses [Ye et al., 2015]. La prise en compte des turbulences dans le jet de gaz requiert un passage à une modélisation et une simulation par éléments finis en deux ou trois dimensions [Yin et al., 2016]. Ces simulations sont comparées avec des clichés par imagerie Schlieren du flux de gaz *in-situ* sans poudre (Figure 1-36).

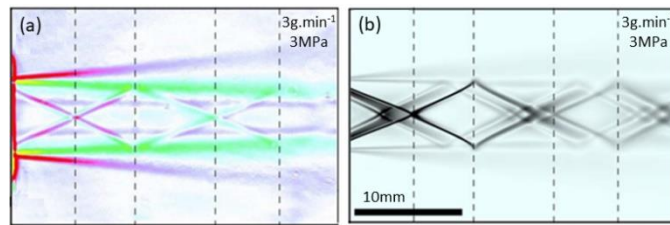


Figure 1-36. Comparaison du jet de gaz avec une charge de particules de 3 g.s^{-1} à la sortie de la buse Cold Spray (a) par simulation numérique et (b) par prise de vue de Schlieren [Samareh et al., 2009]

Les objectifs de ces simulations sont nombreux : prédire la vitesse critique de formation du dépôt [Dykhuizen, Neiser, 2003], optimiser la forme de la buse de Cold Spray [Alkhimov et al., 2001], prédire l'effet du débit de gaz sur le flux de particules dans la buse [Ozdemir et al., 2017] ou prédire l'influence de la granulométrie ou du mode d'injection de la poudre [Prisco, 2015].

IV. 2. Simulation de l'impact d'une particule

L'observation des phénomènes d'interaction des particules avec le substrat et des particules entre elles est difficile vu la durée de l'impact. La simulation numérique est utilisée comme un outil donnant accès au comportement d'une particule à l'impact. Néanmoins, ce comportement dans le cas d'une particule de céramique est encore mal connu, c'est pourquoi il y a peu de littérature à ce sujet.

IV. 2. 1. Simulation par éléments finis

La méthode de simulation par éléments finis (EF) se fonde sur la résolution d'équations aux dérivées partielles avec des conditions aux limites, sur un domaine discrétisé par un découpage de l'espace dont les constituants sont appelés éléments finis ; l'ensemble des éléments constitue le maillage du domaine. Les sommets des éléments sont nommés nœuds. Sur chaque élément, l'équation aux dérivées partielles est discrétisée sous forme de matrice et est résolue sur chaque nœud du maillage. La méthode des éléments finis est largement utilisée pour modéliser l'impact de particules en cold spray [Li et al., 2014]. Plusieurs approches sont possibles pour décrire le problème.

IV. 2. 1. 1. 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 [Assadi et al., 2003a; Ghelichi et al., 2011a; Grujicic et al., 2004; Kim et al., 2015b; Li et al., 2009]. Un exemple de la complexité du modèle est présenté Figure 1-37.

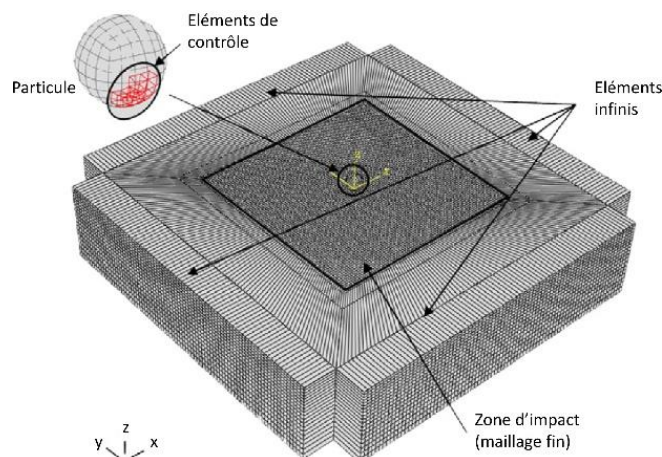


Figure 1-37. Vue isométrique du modèle d'impact EF [d'après Ghelichi et al., 2011]

IV. 2. 1. 2. Approche eulérienne

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 de volume de matériau le traversant : elle varie entre 0 et 1.

Un matériau appelé vide, de masse volumique nulle et n'exerçant pas de contrainte, et défini pour décrire les espaces où le matériau simulé 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. L'approche eulérienne est largement utilisée dans les 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 eulérien-lagrangien, notamment pour décrire certaines interactions fluide-solide. Cette méthode commence à être utilisée pour modéliser les impacts en cold spray [Song et al., 2020; Weiller, 2021; Xie, 2014]. Les travaux de S. Weiller, réalisés au centre des matériaux de Mines Paris, ont permis de modéliser l'impact d'une particule puis de plusieurs afin de modéliser la porosité d'un dépôt (Figure 1-38).

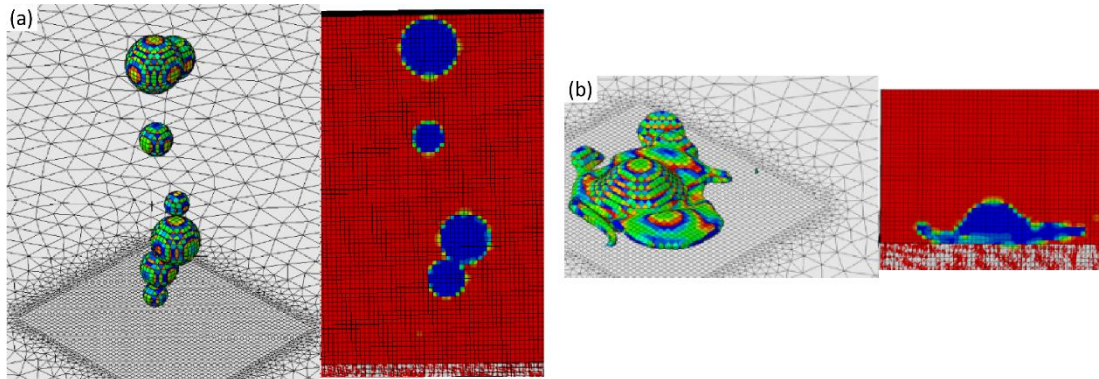


Figure 1-38. Vues en 3D et en coupe transversale d'une simulation d'impact multi-particulaires par éléments finis en CEL sur Abaqus/Explicit aux (a) états initiaux et (b) finaux [d'après Weiller et al., 2019]

IV. 2. 1. 3. Approche ALE (Arbitrary Lagrangian Eulerian)

L'approche ALE combine les caractéristiques des méthodes lagrangiennes et eulérienne pure. 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 [Rahmati, Jodoin, 2020; Wang et al., 2020]. La recherche des paramètres de contact lors de l'impact est toujours menée : température, énergie élastique ou plastique, force de contact, comme dans les travaux de S. Rahmati sur de l'aluminium (Figure 1-39).

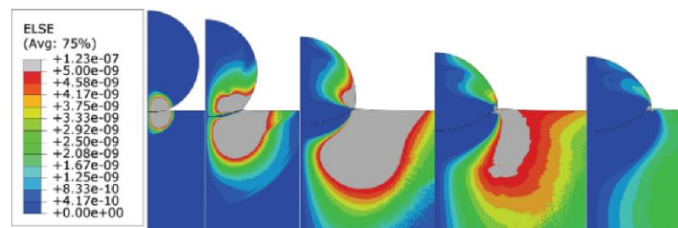


Figure 1-39. Distribution de l'énergie élastique au moment de l'impact entre la particule d'aluminium de 30 µm et le substrat pour une vitesse initiale de 770 m/s [Rahmati, Jodoin, 2020]

IV. 2. 2. Autres approches

Même si les éléments finis sont l'approche la plus courante dans la modélisation des systèmes physiques mécanique, certains auteurs ont exploré d'autres moyens de simuler l'impact de particules.

IV. 2. 2. 1. Approche 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 sphères élémentaires, possédant chacune leur propre matériau. Le matériau se déplace et se déforme au cours du temps par l'interaction entre ces sphères [Gnanasekaran et al., 2019; Lemiale et al., 2014].

IV. 2. 2. 2. Approche 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 groupe d'atomes dans un environnement donné, en s'appuyant sur les équations de la mécanique newtonienne : les forces sont le produit de la masse par l'accélération. Les forces appliquées sur la particule (comprenant celles appliquées par les particules voisines mais aussi les forces extérieures) sont calculées par les équations de la mécanique quantique ou par la dynamique moléculaire. 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 [Joshi, James, 2018; Scherer, 2020]. La méthode MD est cependant très usitée pour modéliser l'impact d'une particule en aerosol deposition method au vue de la taille des particules mises en jeu [Daneshian, 2021; Jami, Jabbarzadeh, 2021; Park et al., 2015b].

IV. 2. 3. Comparaison des différentes approches

Xie a comparé de manière détaillée les méthodes ALE, SPH, lagrangienne et CEL dans ses travaux de thèse [Xie, 2014]. Ses résultats principaux sont compilés dans sa publication [Xie et al., 2015]. L'étude est focalisée sur l'impact d'une particule avec différents couples de matériaux utilisant le logiciel de calcul par éléments finis Abaqus/Explicit. D'après ces travaux, 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 déformations larges pour la modélisation d'une particule projetée en cold spray. De plus, la méthode CEL semble être plus à même de décrire précisément des grandeurs comme sa déformation plastique équivalente ainsi que sa forme d'écrasement.

L'utilisation de la méthode MD est plutôt nouvelle en cold spray, bien que la première étude à ce sujet date de 2007 [Gao et al., 2007] et les publications sont peu nombreuses. Néanmoins, la méthode apparait être une bonne alternative à la simulation par éléments finis pour décrire finement le comportement de la particule lors de l'impact [Gao et al., 2013; Rahmati et al., 2020; Temitope Oyinbo, Jen, 2020]. De même, en aerosol deposition method, la méthode MD est de plus en plus usitée comme dans les travaux de Daneshian. [Daneshian et al., 2022]. Certains problèmes restent cependant à résoudre comme ceux liés à la transition d'échelle (les particules font quelques centaines de nanomètres dans ces études) mais la méthode est prometteuse pour décrire l'évolution de la microstructure de l'impact d'une particule fine et ainsi affirmer la compréhension des mécanismes d'adhésion de cette dernière.

Chapitre 2. Matériaux, procédés et techniques de caractérisation

Chapitre 2. Matériaux, procédés et techniques de caractérisation.....	61
Introduction.....	65
I. Poudres céramiques agglomérées nanostructurées.....	65
I. 1. Elaboration des poudres.....	66
I. 1. 1. Synthèse chimique.....	66
I. 1. 2. Suspension, atomisation/séchage et post-traitements	66
I. 2. Poudres céramiques étudiées	68
I. 2. 1. Nature.....	68
I. 2. 2. Morphologie	69
I. 2. 3. Granulométrie	69
I. 2. 4. Coulabilité.....	70
I. 3. Architecture agglomérée poreuse.....	71
I. 3. 1. Architecture poreuse.....	71
I. 3. 2. Densité et surface spécifique	72
I. 3. 3. Microdureté.....	72
I. 4. Aspects morphologiques et de structure cristalline.....	73
I. 4. 1. Composition.....	73
I. 4. 2. Taille et morphologie des grains et cristallites.....	74
I. 5. Conclusion sur l'échantillonnage de poudre	76
II. Substrat A2017	77
II. 1. Substrat A2017	77
II. 2. Préparation du substrat.....	78
II. 2. 1. Substrats pour expériences « splats ».....	78
II. 2. 2. Echantillons pour expériences de cordons et de revêtements.....	78
III. Dispositifs de projection cold spray.....	78
III. 1. Trois installations cold spray	78
III. 1. 1. Cold spray haute pression (HPCS)	78
III. 1. 2. Cold spray basse pression (LPCS).....	79
III. 1. 3. Cold spray basse pression sous vide (V-LPCS)	80
III. 2. Paramètres de projection	81
III. 2. 1. Gaz de projection.....	81
III. 2. 2. Débit de poudre.....	81
III. 2. 3. Buses de projection	82
III. 2. 4. Cinématique de projection.....	83

III. 3. Mesure de vitesses des particules en vol	84
III. 3. 1. Principe de mesure	84
III. 3. 2. Réglages du dispositif	85
III. 3. 3. Traitement des données	85
IV. Méthodes de caractérisations des poudres, du substrat et des revêtements.....	86
IV. 1. Préparation des échantillons	86
IV. 1. 1. Préparations spécifiques des poudres.....	86
IV. 1. 2. Echantillon enrobé pour les observations en coupe	86
IV. 1. 3. Découpe de sections droites par faisceau d'ions focalisé	87
IV. 2. Mesures physiques sur les poudres.....	87
IV. 2. 1. Granulométrie	87
IV. 2. 2. Densité vraie pycnométrique et mesure d'adsorption	88
IV. 2. 3. Microdureté.....	88
IV. 3. Caractérisation d'élaboration et microstructurale.....	89
IV. 3. 1. Rugosité	89
IV. 3. 2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	89
IV. 3. 3. Analyse des phases par rayons X (DRX).....	89
IV. 3. 4. Microscope électronique à transmission (MET).....	90
Conclusion	90

Introduction

La première partie de ce chapitre présente l'ensemble des matériaux utilisés lors des projections cold spray : les poudres projetées et le substrat. La thèse se concentre en partie sur l'influence des caractéristiques de la poudre agglomérée, la caractérisation de celles-ci est donc essentielle à la compréhension et l'analyse des splats, projection de particules isolées, et des dépôts obtenus. L'ensemble des résultats sur les poudres céramiques sélectionnées à partir de trois oxydes de nature différente (alumine, zircone yttrée et yttrine) est donc détaillé. Un aluminium A2017 est choisi comme matériau de référence pour le substrat. Les procédés et étapes de synthèse et de mise en forme des poudres sont ensuite décrits ainsi que les conditions d'expérimentation et les paramètres du cold spray avec différents dispositifs. Ce chapitre se termine par une description des techniques de caractérisation pour l'observation et l'analyse des matériaux.

I. Poudres céramiques agglomérées nanostructurées

Les poudres utilisées dans ces travaux sont peu communes dans le domaine de la projection thermique et sont plutôt dévolues à la mise en forme de massifs par fusion ou frittage ou comme ajouts pour la réalisation de précurseurs polymère-céramique pour le procédé de fabrication additive de céramique par dépôt de fils. Elles ont été fabriquées par atomisation-séchage par Nanoé (Ballainvillers, France) qui est partenaire du projet CERASOL. Il s'agit de poudres agglomérées, et par conséquent poreuses. La particule de poudre est constituée d'agglomérats de grains de matière ou cristallites de tailles nanométriques agencés sous-forme d'agglomérats plus ou moins agrégés. Ce type d'édifice pulvérulent laisse apparaître des pores inter-agglomérat ou intra-agglomérat (entre cristallites) (Figure 2-1). Ces porosités présentent alors des tailles différentes aux échelles micrométriques, microniques et nanométriques selon le degré d'intrication et la nature des liaisons entre les cristallites. La taille des cristallites est directement liée à la synthèse du matériau précurseur. Elle affecte l'architecture de la poudre agglomérée en fonction également de la nature chimique et de la forme des précipités. Cette architecture peut aussi dépendre du procédé de granulation à partir d'une suspension en présence de liants minéraux ou organiques, de dispersants moléculaires ou des résidus de synthèse éventuels.

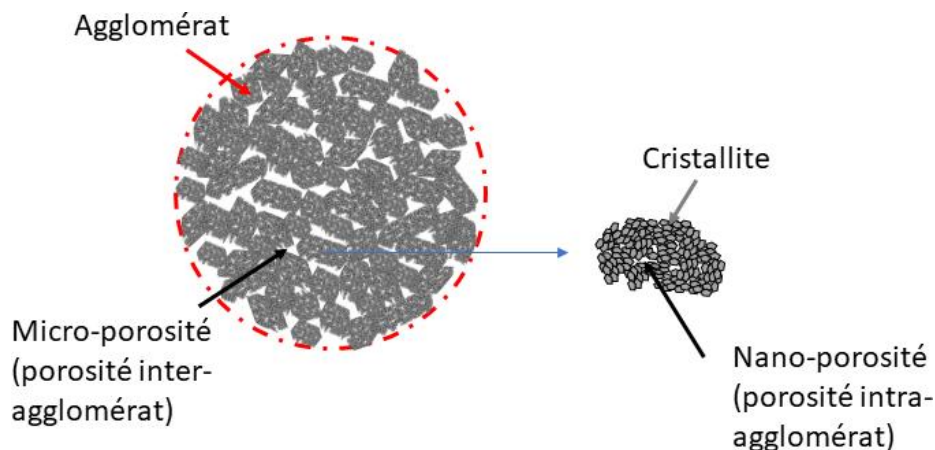


Figure 2-1. Schéma d'une poudre agglomérée

Dans le projet CERASOL (ANR-19-CE08-0009), trois céramiques de type oxydes ont été sélectionnées : l'alumine (Al_2O_3), la zircone yttrée à 3 %mol. (3Y-TZP) et l'yttrine (Y_2O_3), avec la volonté de pouvoir intervenir si possible sur la nature et l'architecture de la poudre, c'est-à-dire du précipité à la particule agglomérée, en maîtrisant les étapes de synthèse, de mise en forme par atomisation-séchage et de post-traitement. Le choix des matériaux est en partie fondé sur l'intérêt de les projeter à froid c'est-à-dire à l'état solide pour certaines applications : tribologique, optique ou de résistance à l'érosion et d'autre part cela permet aussi de balayer des propriétés intrinsèques variées en dureté et ténacité. Cette section permet d'exposer l'ensemble des

caractéristiques obtenues sur les poudres de céramiques oxydes sélectionnées au départ du projet. Les matériaux sont observés, décrits et comparés de l'échelle macroscopique, microscopique jusque l'échelle du réseau atomique par la diffraction de rayons X. L'ensemble des données collectées et détaillées dans ce chapitre sont rassemblées dans des tableaux à la fin de cette partie.

I. 1. Elaboration des poudres

I. 1. 1. Synthèse chimique

En dehors des matériaux naturels, la plupart des poudres utilisées pour les céramiques techniques sont fabriquées par synthèse chimique, afin d'obtenir des phases pures au lieu de mélange de composés. De nombreuses variantes du procédé existent, mais elles reprennent généralement les mêmes principes d'attaque chimique du minerai, puis précipitation/solidification et enfin calcination. Le procédé le plus connu est le procédé Bayer, qui permet de synthétiser des alumines de pureté relativement bonne.

Les matières premières naturelles sont extraites et broyées finement. Elles sont ensuite attaquées chimiquement pour les solubiliser dans de l'eau (pour le procédé Bayer, on attaque de la Bauxite avec de la soude par exemple). Ensuite, par changement de température ou ajout d'additifs, on précipite uniquement le matériau recherché, sans les autres impuretés présentes dans le minerai. Le sel chimique ainsi obtenu peut être purifié par différentes méthodes (solubilisation/précipitation, séparation par tamisage, distillation), et mélangé avec d'autres sels pour obtenir la composition chimique recherchée (dopage au MgO pour l'alumine, au Y_2O_3 pour la zircone). Enfin, cette poudre (pouvant être nanométrique) est calcinée à haute température pour obtenir la phase cristalline recherchée.

I. 1. 2. Suspension, atomisation/séchage et post-traitements

Les précipités séchés et sous forme pulvérulente sont mis en suspension dans l'eau en présence d'un liant organique et d'un dispersant. La suspension liquide est ensuite atomisée par atomisation-séchage (ou spray-drying). Il s'agit d'un procédé qui transforme une suspension ou une émulsion en agglomérats secs formés par la pulvérisation de gouttes de suspension liquide dans un environnement de séchage chaud (air ou gaz inerte tel que l'argon ou l'azote) [Julklang, Golman, 2015; Nandiyanto, Okuyama, 2011]. Il s'agit d'un procédé de granulation pour l'obtention de poudres micrométriques avec une meilleure coulabilité. Le jet atomisé est composé de fines gouttes de 20 à 200 μm qui passent dans le flux d'air chaud. Les gouttes vont ainsi être séchées en vol et collectées pour donner directement des granulés sphériques légèrement liantés. Le procédé d'atomisation séchage est présenté à la Figure 2-2. Ce procédé industriel permet l'obtention de lots de poudre de plusieurs kilogrammes.

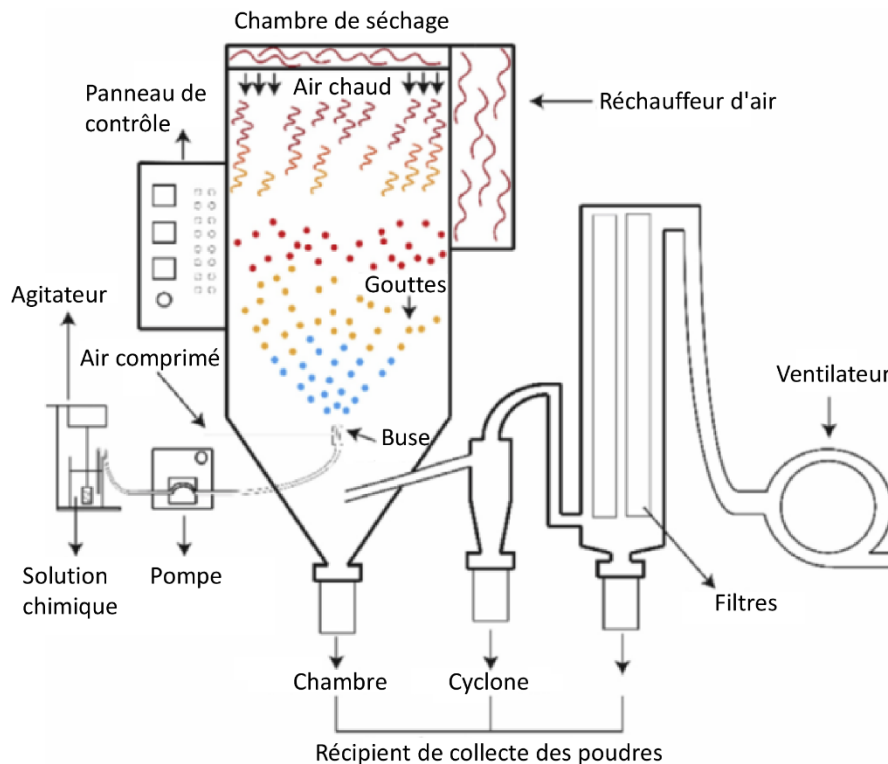


Figure 2-2. Schéma de principe du système d'atomisation séchage [d'après Bastan et al., 2017]

La technique d'atomisation-séchage présente de nombreux avantages, notamment la possibilité de produire des agglomérats d'une taille spécifique, tout en conservant la taille des cristallites élémentaires. De plus, le séchage par atomisation représente un excellent moyen d'améliorer la stabilité physico-chimique des polymères, comme les liants ou dispersants [Silva et al., 2018]. Un autre avantage est la possibilité d'obtenir des poudres composites telles que polymère/céramique, métal/céramique, etc., avec une possibilité considérable de les personnaliser en fonction des besoins individuels. Le processus de séchage par atomisation est généralement influencé par plusieurs paramètres tels que : la formulation de la matière première, le taux de remplissage de la chambre de séchage, la température de l'air d'entrée, la vitesse de l'air de séchage et les spécifications de l'atomiseur [Bastan et al., 2017; Bertrand et al., 2005; Julklang, Golman, 2015].

Mécanisme du processus de séchage par atomisation

Le mécanisme de séchage par atomisation est basé sur l'évaporation de l'humidité de la suspension dans l'environnement de séchage. Le processus de séchage par atomisation peut être décrit de manière simple en trois étapes [Gharsallaoui et al., 2007] :

- Atomisation
- Conversion des gouttelettes en poudre
- Collecte de la poudre

Atomisation : Dans cette première étape, une suspension de particules élémentaires dans un solvant (généralement de l'eau et éventuellement des additifs tels qu'un agent dispersant, un liant ou un plastifiant) est fournie à un atomiseur, qui disperse la solution chimique liquide en fines gouttelettes. Le processus d'atomisation peut être réalisé de différentes manières, notamment sous pression, par voie électrostatique ou centrifuge. Les transferts de chaleur et de masse sont maximisés en raison de la surface spécifique élevée des gouttelettes. La dimension typique des gouttelettes formées est étroitement liée à l'énergie fournie. Pour une même quantité d'énergie, la taille des gouttelettes formées augmente avec un taux de chargement plus élevé. La taille des gouttelettes augmente également lorsque la viscosité et la tension superficielle du liquide initial sont élevées.

Conversion des gouttelettes en poudre : Après atomisation, le mécanisme de séchage par atomisation se poursuit par la phase de formation de la poudre granulée marquée par deux événements : le contact entre les gouttelettes et l'air chaud et le séchage des gouttelettes (c'est-à-dire l'évaporation de l'humidité). Dans la première étape, les gouttelettes atomisées sont exposées à un gaz chaud (air, azote, argon) à l'intérieur de la chambre de séchage, ce qui entraîne une évaporation préliminaire de l'humidité. Dans la seconde étape, une fois que l'équilibre de la phase liquide-solide est établi, le transfert d'eau commence et le granule se forme.

La forme des granules est fortement influencée par les conditions de séchage par atomisation et les propriétés des gouttelettes telles que leur viscosité, leur tension superficielle, etc. Afin d'obtenir la taille et la morphologie souhaitées des granules, la cinétique d'évaporation doit être contrôlée. Le processus de séchage commence à la surface et se propage vers le cœur. Ainsi, pendant le séchage, les gouttelettes forment une structure "cœur-coquille", la surface (coquille) étant "sèche", tandis que le cœur reste humide pendant un certain temps. Dans le cas de petites gouttelettes, la vaporisation de l'humidité est achevée presque instantanément, ce qui donne des particules sphériques adaptées à une bonne coulabilité. En revanche, pour les grosses gouttelettes, le solvant restant au cœur peut générer, pendant l'évaporation, une pression interne accrue susceptible de fracturer l'enveloppe "sèche" déjà formée (Figure 2-3).

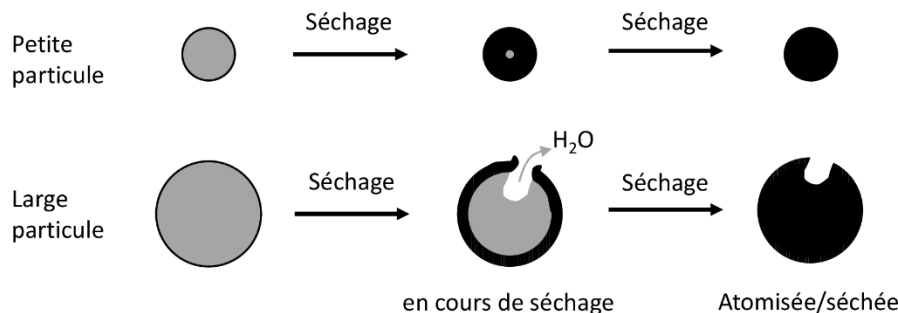


Figure 2-3. Effet de la cinétique de séchage sur la formation de poudre granulée pendant l'atomisation (en noir : partie sèche, en gris : partie humide)

Collecte de la poudre : Après la transformation des gouttelettes en granulés, il est nécessaire de collecter la poudre séchée lors de l'atomisation. Il existe deux façons de récupérer le produit sec : les granules les plus denses sont récupérées à la base de la chambre de séchage, tandis que les granules les plus fines sont séparées par un flux produit par un cycloneur placé à l'extérieur du séchoir. Par la suite, les poudres peuvent encore être tamisées pour obtenir une granulométrie spécifique, ou subir un traitement thermique afin d'obtenir certaines caractéristiques chimiques, physiques ou cristallographiques.

I. 2. Poudres céramiques étudiées

Dans cette section est présentée l'ensemble des caractéristiques des poudres évaluées à l'échelle des granules : nature, morphologie et taille ainsi que le taux d'humidité pour appréhender la problématique du stockage et de la coulabilité des poudres étudiées.

I. 2. 1. Nature

Trois poudres d'alumine (Al_2O_3), deux de zircon stabilisée à 3 %mol. en yttrine ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 3 % mol ou 3YYSZ) et une d'yttrine pure (Y_2O_3) ont été retenues pour cette étude. Ce sont des céramiques techniques de type oxyde. Les poudres de zircon (Z1 et Z2), et d'yttrine (Y1) sont toutes brutes d'atomisation, elles n'ont pas subi de traitement thermique. La poudre de zircon Z2 a été créée spécialement pour cette thèse, c'est une évolution de la poudre Z1. La poudre d'alumine A1S1 (pour Alumina, Size 1) est elle aussi brute d'atomisation alors que A1S1T2 (pour Alumina, Size 1, Temperature 2) et A1S2T1 (pour Alumina, Size 2, Temperature 1) ont subi des traitements thermiques. A1S1T2 a subi un traitement thermique à 1000 °C pendant quatre

heures après une rampe à 200 °C/h puis un refroidissement sans contrôle. La poudre A1S2T1 a subi la même rampe de montée en température mais avec un plateau à 800 °C pendant quatre heures et un refroidissement sans contrôle.

I. 2. 2. Morphologie

Des vues d'ensemble MEB de chaque poudre sont présentées Figure 2-4, Figure 2-5 et Figure 2-6 pour les alumines, les zircons et l'yttrine respectivement. Elles permettent d'apprécier la morphologie et les premières caractéristiques architecturales de la poudre.

Ces poudres céramiques présentent toutes des granules ayant une forme sphérique et une surface lisse en raison de la taille ultrafine des cristallites agglomérées. Cependant, de nombreux granules ont une morphologie dite en « donut » qui est provoquée par des instabilités de séchage pendant l'atomisation. De tels défauts ne sont pas d'une importance majeure pour un procédé de frittage mais devraient probablement être mieux contrôlés pour un procédé de projection afin d'améliorer la coulabilité. Ces caractéristiques n'ont pas été modifiées de manière significative après la calcination dans le cas de l'alumine. Certaines poudres A1S2T1, Z1, Z2 et Y1 présentent des résidus en surface des particules.

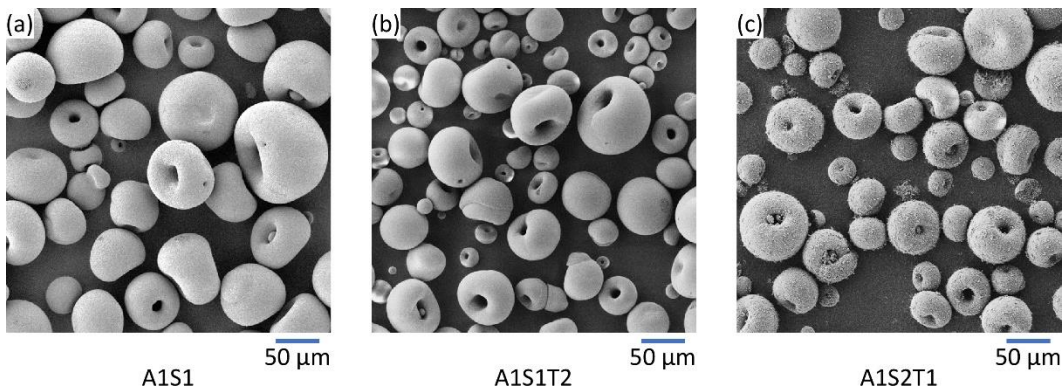


Figure 2-4. Vues MEB d'ensemble des poudres d'alumine - (a) A1, (b) A1S1T2, (c) A1S2T1

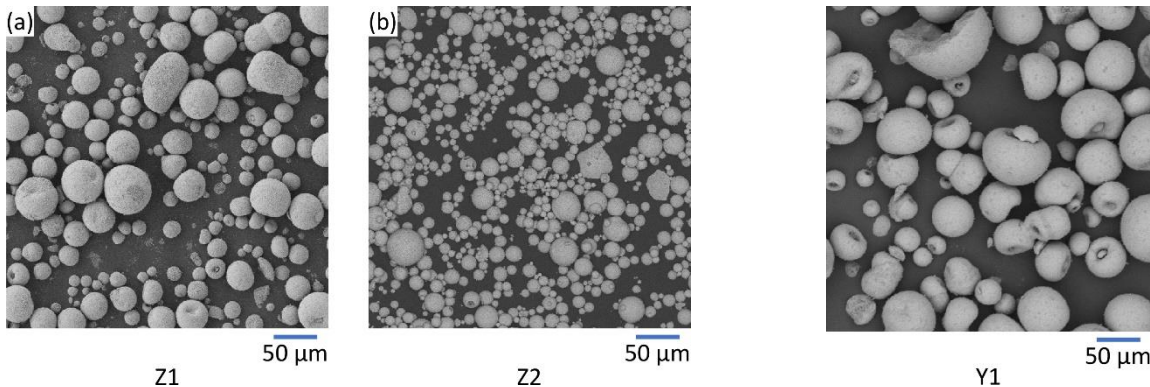


Figure 2-5. Vues MEB d'ensemble des poudres de zircon
(a) Z1, (b) Z2

Figure 2-6. Vue MEB d'ensemble de la poudre d'yttrine - Y1

I. 2. 3. Granulométrie

Les différentes distributions granulométriques des poudres sont rapportées dans ce paragraphe Figure 2-7 à Figure 2-9. Sur chaque graphique est tracée l'historgramme de la fraction volumique par classe de taille.

Deux gammes de granulométrie se distinguent dans les poudres présentées. Une granulométrie fine avec un D_{50} autour de 25 µm pour A1S2T1, Z1 et Y1 et une granulométrie moyenne avec un D_{50} autour de 35-40 µm pour les autres poudres A1S1, A1S1T2 et Z2. Le cas de la poudre Z2 fait apparaître une distribution non monotone avec deux populations de particules mais de taille rapprochée.

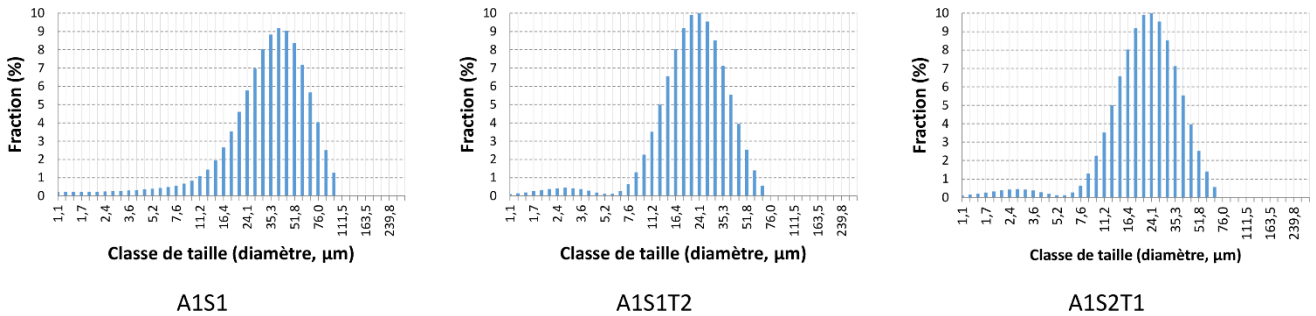


Figure 2-7. Répartition volumique de la granulométrie des poudres d'alumine

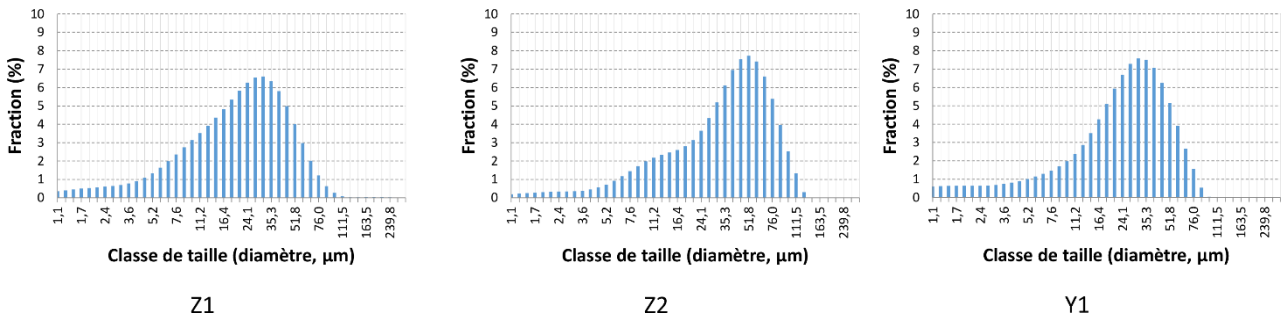


Figure 2-8. Répartition volumique de la granulométrie des poudres de zircon

Figure 2-9. Répartition volumique de la granulométrie de la poudre d'yttrine

Toutes les poudres brutes d'atomisation (A1S1, Z1, Z2 et Y1) ont un D_{10} faible, entre 4,4 et 14,0 μm , ce qui montre que chaque lot possède des fines particules et un D_{90} élevé, entre 54,2 et 82,6 μm , prouvant la présence de grosses particules. Les poudres d'alumine calcinées ont une répartition granulométrique légèrement plus étroite, comprise entre $D_{10}=32,3 \mu\text{m}$ et $D_{90}=84,9 \mu\text{m}$ pour A1S1T2 et entre $D_{10}=11,8 \mu\text{m}$ et $D_{90}=44,0 \mu\text{m}$ pour A1S2T1.

I. 2. 4. Coulabilité

Certains paramètres influent sur la coulabilité des poudres. Un des premiers paramètres qui intervient sur la rhéologie des poudres est sa forme. Une particule sphérique aura un meilleur écoulement qu'une particule angulaire. Dans cette étude, les particules ont une forme de « donut » qui peut être moins bénéfique à un écoulement stable. De plus, de fins résidus de fabrication sont présents en surface de la particule, notamment sur l'yttrine. Ils peuvent affecter le mouvement entre particules en créant d'avantage de frottement et en favorisant l'agglomération des fines particules. Les distributions granulométriques entraînent des conséquences sur la coulabilité de la poudre sphérique. Un nombre de particules fines trop important fera diminuer la coulabilité de la poudre. C'est notamment le cas pour les poudres A1S2T1 et Z1. Enfin, le taux d'humidité de la poudre influe aussi sur la coulabilité. Compris entre 0,20 % pour Z2 et 0,46 % pour A1, ce paramètre permet d'observer que les poudres étudiées ont toute une capacité à absorber l'eau de l'air environnant. Lorsque la poudre interagit avec un environnement humide, elle va alors s'agglomérer et former des petits amas empêchant la poudre de s'écouler correctement. La calcination des poudres d'alumine a réduit de manière significative le taux d'humidité (0,23 % pour A1S1T2 et 0,29 % pour A1S2T1), mais l'étuvage et le réchauffage de toutes les poudres restent nécessaires pour les expériences de projection cold spray afin d'améliorer la coulabilité de la poudre et d'éviter le colmatage pendant le convoyage. Ainsi, mesurées au cône de Hall, les poudres A1S2T1 et Z1 se sont écoulées que trop faiblement pour avoir une valeur montrant ainsi une mauvaise coulabilité. La poudre Z2 s'écoule en 82 s ce qui fait d'elle une poudre avec une coulabilité faible. Pour Y1 (61 s), A1S2T1 (55 s) et A1 (50 s) la coulabilité reste convenable.

I. 3. Architecture agglomérée poreuse

De la morphologie externe on s'oriente vers l'examen de l'architecture poreuse à une échelle méso et microscopique. Des vues en coupe des particules sont observées pour apprécier la porosité interne et la corrélérer à des mesures physiques comme la densité pycnométrique du matériau et la surface spécifique. Enfin, une partie sur la microdureté permettra d'apprécier une caractéristique plus mécanique en lien avec la cohésion des granules.

I. 3. 1. Architecture poreuse

Les coupes transversales des poudres des particules observées au MEB à faible et fort grossissement montrent l'homogénéité et la grande compacité de la structure agglomérée des poudres d'alumine (Figure 2-10). A cette échelle, aucune différence notable n'est observée après calcination de la poudre d'alumine. Quelques micropores sont présents mais sont difficiles à évaluer systématiquement par analyse d'image simple et métallographie conventionnelle. Cependant sur la poudre A1S1T2 par exemple, on estime le niveau de porosité est de l'ordre de 5 % avec des pores de tailles submicroniques. La poudre zircon Z1 (Figure 2-11-a) et Z2 (Figure 2-11-b) présentent également une architecture très compacte avec des caractéristiques proches de la poudre d'alumine mais une architecture sensiblement plus poreuse avec des micropores de tailles supérieures. A fort grossissement, on voit que la porosité plus importante permet à la résine d'enrobage (en gris foncé) de mieux pénétrer certains pores. Dans le cas de la poudre d'oxyde d'yttrium Y1 (Figure 2-12), on constate que des agglomérats de différentes tailles sont distribués au sein de la poudre qui présente une structure très fine d'allure beaucoup plus diffuse pour laquelle on envisage une porosité nanométrique impossible à évaluer par analyse d'image. Certains agglomérats bien visibles sont assez grossiers sous forme de particules denses et angulaires de 2-5 μm et d'autres de tailles plus petites de l'ordre du micron. On observe également des pores dans la même gamme de taille que ces agglomérats denses.

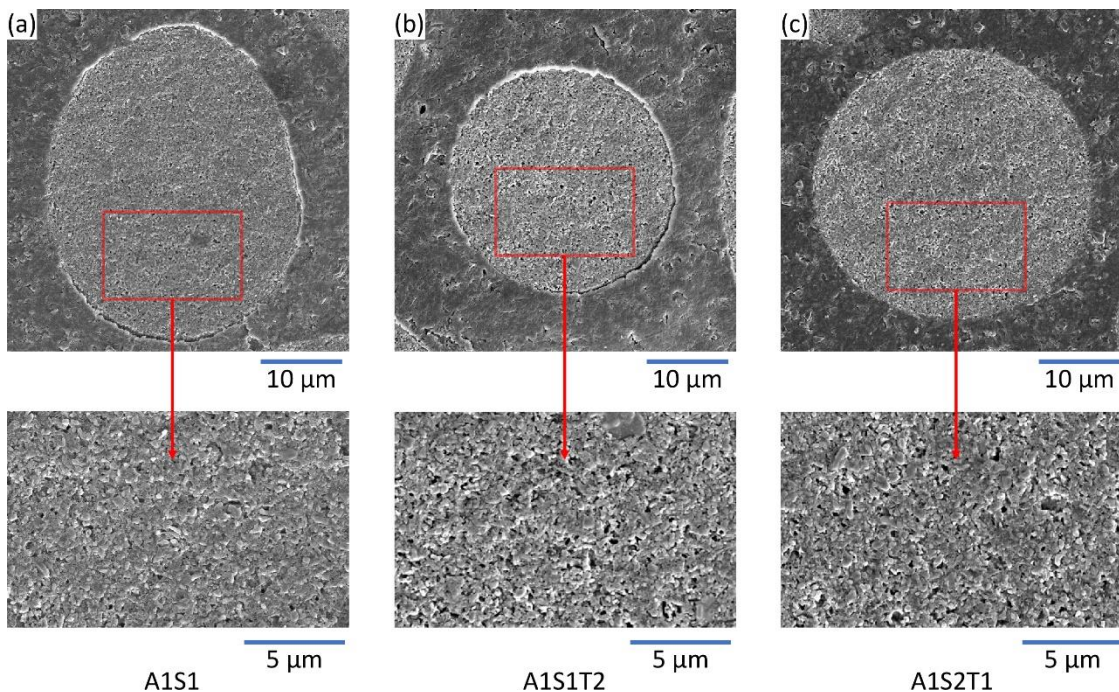


Figure 2-10. Vue MEB en coupe des poudres d'alumine - (a) A1, (b) A1S1T2, (c) A1S2T1

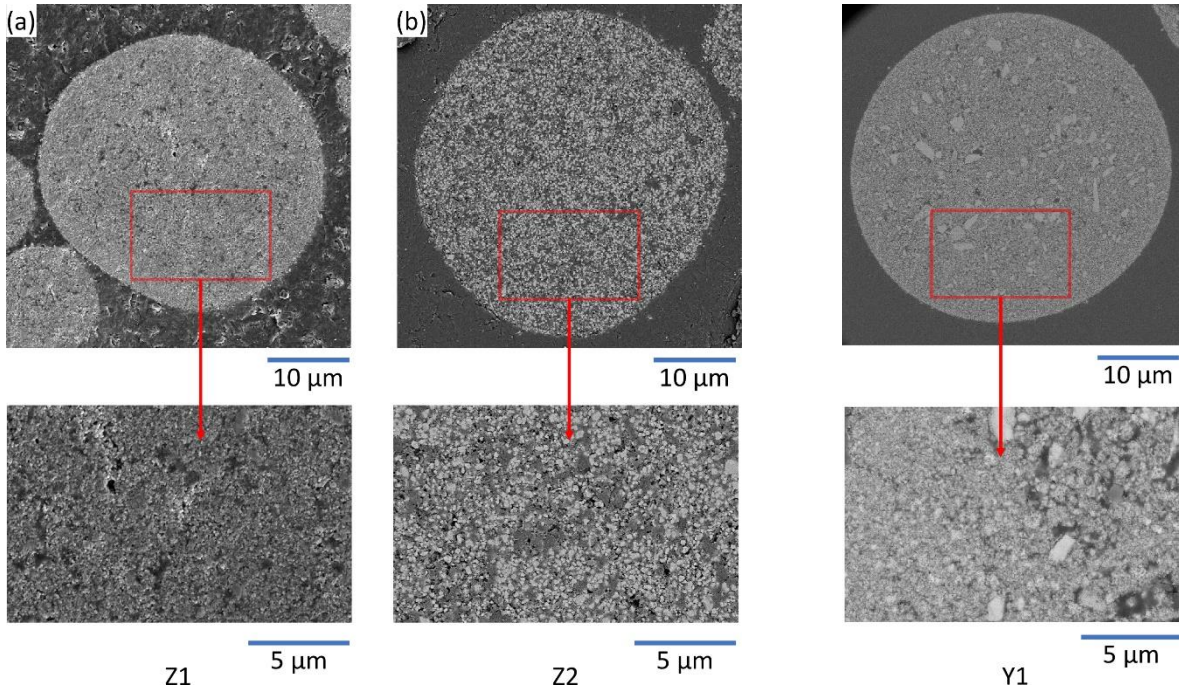


Figure 2-11. Vue MEB en coupe des poudres de zircone
(a) Z1, (b) Z2

Figure 2-12. Vue MEB en coupe de la poudre d'yttrine - Y1

I. 3. 2. Densité et surface spécifique

Dans ces travaux, aucune analyse d'image n'a été effectuée pour calculer les taux de porosité. En effet, les contrastes de la poudre ne permettaient pas d'atteindre une distinction suffisante poudre-résine. Des méthodes physiques ont été préférés. En effet, de telles architectures poreuses entraînent des conséquences sur les caractéristiques physiques de la poudre. La densité vraie par pycnométrie des différents matériaux est de $3,8 \text{ g/cm}^3$ pour l'alumine, $5,9 \text{ g/cm}^3$ pour la zircone 3YSZ et $4,4 \text{ g/cm}^3$ pour l'yttrine. Ces densités sont toutes inférieures de quelques pourcents à la densité théorique des matériaux. Ces différences de densité s'expliquent par l'architecture même des matériaux. Pour l'alumine, qui a subi des traitements thermiques, un réarrangement microstructural permet également d'expliquer la diminution significative de la surface spécifique à 1000 °C . En effet de $12,5 \text{ m}^2/\text{g}$ à $12,3 \text{ m}^2/\text{g}$ à 800 °C on mesure $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$ à 1000 °C . La surface spécifique de la poudre de zircone Z1 la plus fine est de $15,3 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que celle de la poudre moyenne Z2 est nettement plus petite avec $10,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette mesure est en adéquation avec les observations qualitatives au MEB. De même, la poudre d'yttrine Y1 dont on a vu une architecture hétérogène mais la présence d'un édifice poreux très finement divisé a une surface spécifique la plus élevée mesurée avec $19,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Les différentes poudres analysées permettent d'avoir des surfaces spécifiques variées d'environ 8 à $20 \text{ m}^2/\text{g}$ traduisant des états d'agglomération bien différents à étudier.

I. 3. 3. Microdureté

Dans cette étude du cold spray de céramique, le contact mécanique de la particule avec le substrat joue un rôle important et en général la connaissance de la dureté de la poudre et de celle du substrat est un des éléments de compréhension du phénomène d'impact. Par ailleurs, une mesure de microdureté est une mesure simple qui renseigne indirectement sur la cohésion interne de la particule agglomérée. C'est pourquoi il est judicieux de pouvoir caractériser la microdureté des poudres afin de pouvoir les comparer entre elles. La méthode est simple mais la limite principale concerne le faible volume de matière analysé (charge 10 g) qui ne respecte pas les recommandations usuelles pour la conduite d'un essai de dureté.

L'alumine brute d'atomisation à une dureté de $57 \text{ Hv}_{0,01}$ et lorsque traitée à 800 °C il n'y a pas d'évolution de la microdureté. C'est seulement après calcination-frittage à 1000 °C de la poudre d'alumine qu'une

augmentation légère mais significative de la microdureté à 65 $Hv_{0,01}$ est obtenue. Ceci corrobore les mesures de surface spécifique faites sur les poudres d'alumine. Pour la zircone et l'yttrine, qui sont deux céramiques moins dures que l'alumine dans le cas des matériaux massifs, les microdureté mesurées sur poudres sont aussi plus faibles mais assez proches quel que soit la nuance. Ainsi, les deux poudres fines Z1 et Y1 donnent 39 $Hv_{0,01}$ tandis que la dureté la plus faible mesurée, 34 $Hv_{0,01}$, correspond à la poudre Z2 de taille moyenne. Ces mesures de microdureté restent entachées d'erreur du simple fait de la mise en œuvre de la méthode sur poudre. C'est pourquoi le lien avec la surface spécifique et la compacité apparente des poudres n'est pas facilement corrélé par ces mesures mécaniques. Une approche systématique par nano-indentation pourrait aider à corréliser mieux les caractéristiques physiques, morphologiques et mécaniques des poudres agglomérées céramiques mais requiert un équipement et une expertise approfondie de la technique peu employée dans le cas de matériaux poreux. Des essais faisant appel à un indenteur ont cependant été réalisés dans cette thèse afin d'explorer cette voie de caractérisation avancée (cf. Chapitre 4).

I. 4. Aspects morphologiques et de structure cristalline

Après avoir observé et analysé l'architecture des poudres dans leur état aggloméré, il est important d'analyser la composition, la nature cristalline, la morphologie, l'agencement, et la taille des cristallites qui sont à l'origine de la structure poreuse. Ces analyses sont menées par microscopie électronique en transmission sur poudres désagglomérées et par DRX sur poudre libre dans un porte échantillons.

I. 4. 1. Composition

Une analyse de phase DRX avec un dosage par la méthode de Rietveld a été effectuée sur toutes les poudres afin d'obtenir la nature et le taux des phases cristallines. Les diffractogrammes correspondant sont présentés Figure 2-13 à Figure 1-15.

La poudre d'alumine brute (A1) est principalement de l' α - Al_2O_3 avec une teneur en masse de 98,3 % et quelques résidus d' $Al(OH)_3$ comme sous-produit de synthèse. Après calcination à 800 °C ou 1000 °C, les poudres A1S1T2 et A1S2T1 étaient entièrement cristallisées en α - Al_2O_3 .

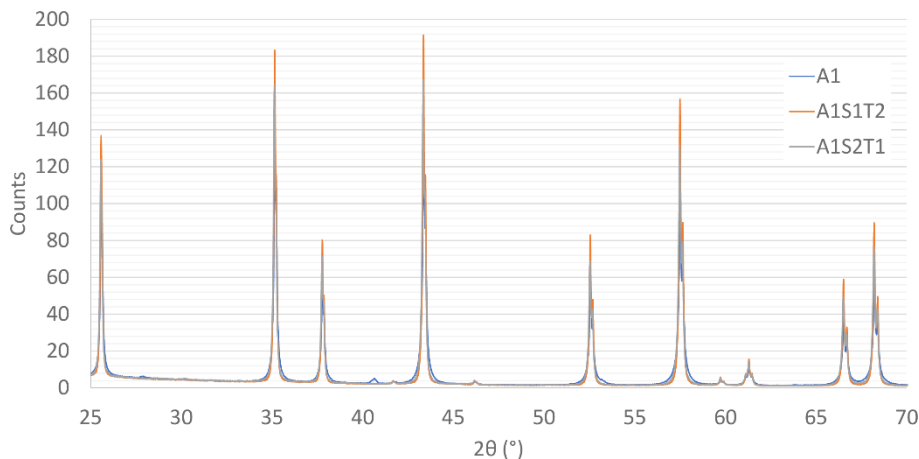


Figure 2-13. Diffractogrammes X des poudres d'alumine

La poudre de zircone Z1 avec ajout d'oxyde d'yttrium (3 %mol.) est 43,0% tétragonale (t) et 57,0 % monoclinique (m) alors que Z2, stabilisée à l'identique est moins riche (38,4 %) en phase tétragonale (t) et donc plus riche (61,6 %) en phase monoclinique (m).

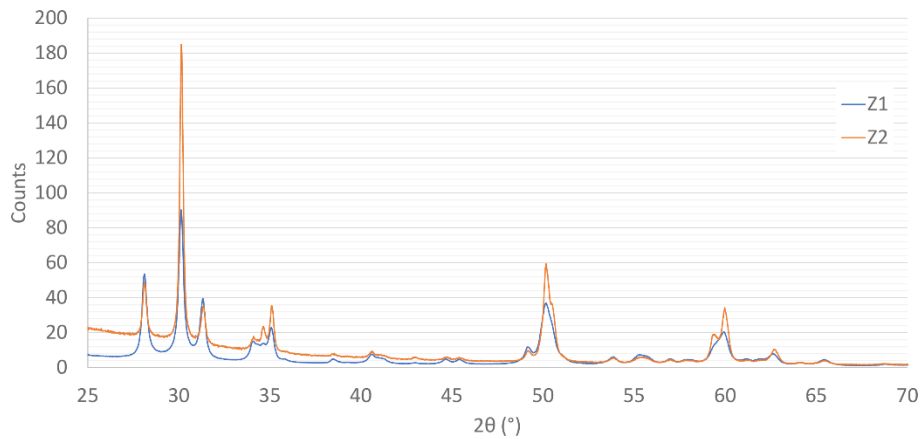


Figure 2-14. Diffraction X des poudres de zircon

La poudre d'oxyde d'yttrium pur est monophasée et de structure cubique (c).

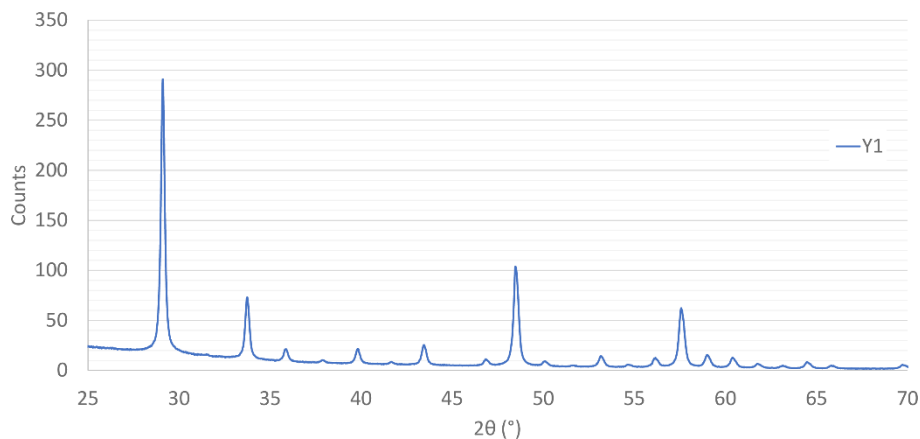


Figure 2-15. Diffraction X de la poudre d'yttrine

I. 4. 2. Taille et morphologie des grains et cristallites

Pour les poudres étudiées ici, la taille des cristallites évaluées par DRX varie en fonction de la nature du matériau mais aussi en fonction des traitements thermiques qu'elle a subi. Les alumines traitées à 800 °C et 1000 °C ont des tailles de cristallites plus élevées, respectivement 117 nm et 146 nm que leur homologue brute d'atomisation (96 nm). Les zircons ont-elles des tailles de cristallites plus fines que les alumines, 32 nm pour Z1 et 37 nm pour Z2 tout comme l'yttrine qui possède des cristallites d'une taille moyenne de 51 nm.

Au MET, les contrastes en champ clair permettent de montrer les contours de grains dont il est difficile souvent de voir s'il concerne un ou plusieurs cristallites selon le chevauchement ou l'imbrication à cette échelle. Pour les différentes alumines brute et calcinées (Figure 2-16), deux morphologies typiques des grains peuvent être observées. La première correspond à des agrégats aux contours peu marqués, souvent de petite taille, au contraste non homogène, enfermant des nanopores et composés de nano-grains d'alumine. Le second correspond à des grains à bords facettés avec des contrastes de diffraction réguliers au sein d'un seul grain. Les porosités présentes peuvent s'expliquer par la différence de densité entre l'alumine de transition et l' α -alumine. Pour la zircon (Figure 2-17) et l'yttrine (Figure 2-18), les morphologies sont quasiment similaires sauf en ce qui concerne la présence de nanopores. Les tailles de cristallites plus fines sont tout de même confirmées. Les tailles pour ces matériaux sont plus homogènes et les grains semblent plus agglomérés.

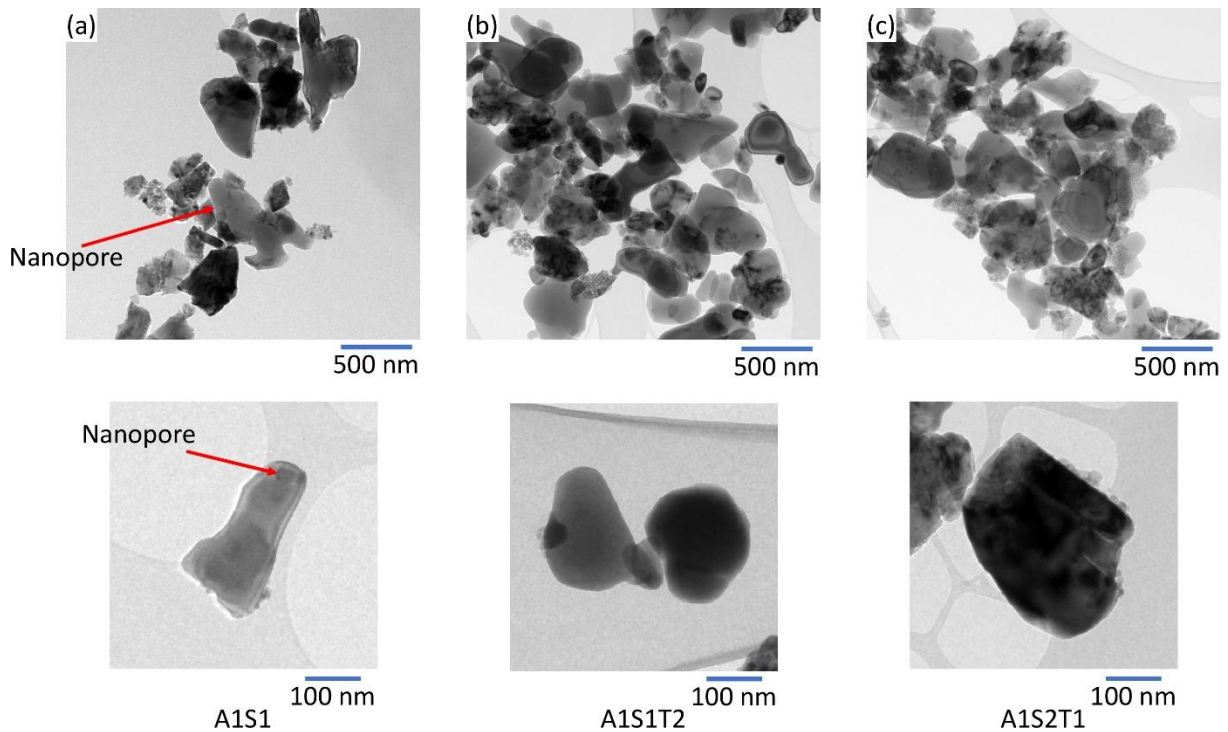


Figure 2-16. Vue MET des grains et cristallites des poudres d'alumine - (a) A1, (b) A1S1T2 -100°C, (c) A1S2T1-800°C

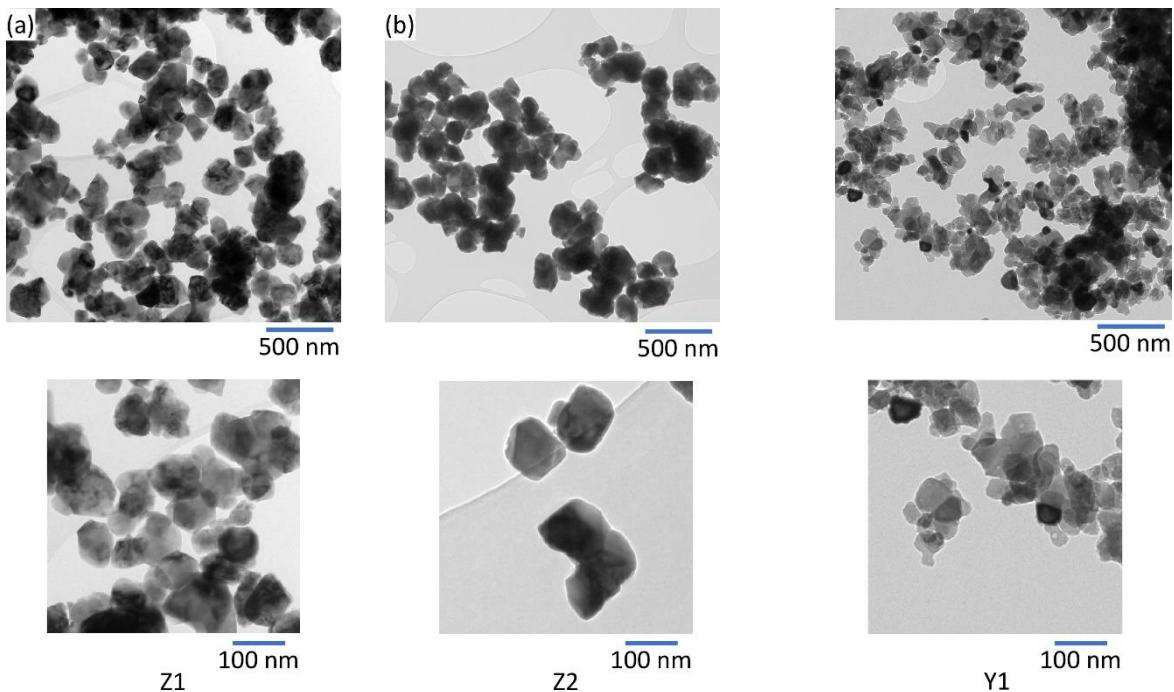


Figure 2-17. Vue MET des cristallites des poudres de zircon - (a) Z1, (b) Z2

Figure 2-18. Vue MET des cristallites de la poudre d'yttrine- Y1

Une analyse de diffraction au microscope électronique à transmission a été réalisée sur la poudre de Z2. L'objectif était de comprendre si les grains élémentaires composant la poudre était polyphasé ou non. Avant tout, la Figure 2-19 (cercles de diffraction sur un échantillon de poudre broyée) confirme la présence des deux phases dans la poudre Z2 (les cercles notés « M » correspondant à la phase monoclinique et ceux notés « T » à la tétragonale). Pour comprendre la répartition de ces phases dans la poudre, des pointés locaux sont réalisés sur différents grains (Figure 2-19-b et c). Ces observations confirment que chaque grain élémentaire est monophasé. En effet, un pointé sur un unique grain permet de ne détecter qu'une seule phase.

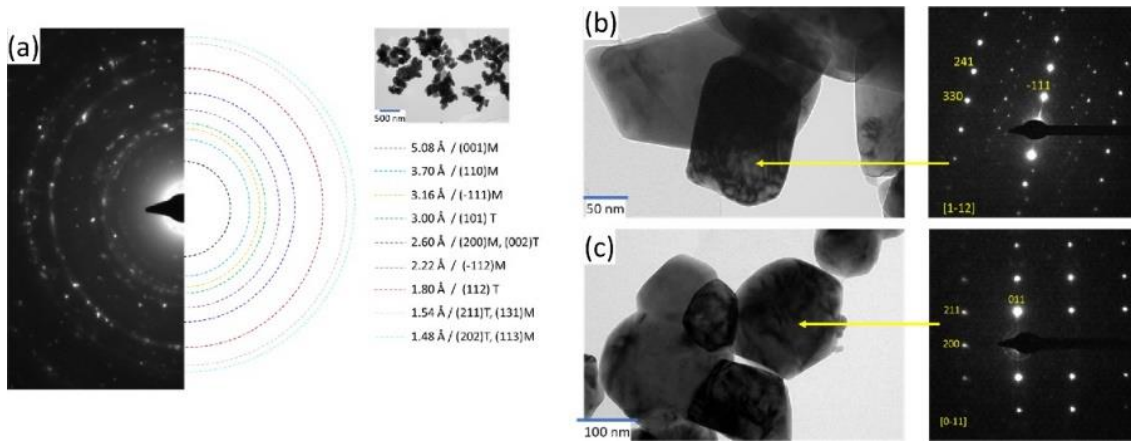


Figure 2-19. Diffraction de rayon MET sur (a) un échantillon de la poudre de zircon Z2, (b) un grain monoclinique et (c) un grain tétragonal (monoclinique : $a = 5.31 \text{ \AA}$, $b = 5.21 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$ et tétragonale : $a = 3.60 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$)

I. 5. Conclusion sur l'échantillonnage de poudre

Ces poudres, fabriquées à partir de la synthèse chimique jusqu'à l'atomisation-séchage, le tamisage par le savoir-faire de Nanoéo, ont été créées pour la thèse. Le choix initial de trois natures de poudre différentes permet d'avoir des duretés et ténacités intrinsèques différentes. Mais c'est l'architecture de la poudre agglomérée qui rend cette étude unique. Les cristallites de tailles différentes et une agglomération plus ou moins forte permettent d'obtenir une poudre plus ou moins compacte. Pour les poudres ayant des tailles de cristallites fines, leurs surfaces spécifiques et leur densités vraies sont plus élevées. Il en résulte aussi des poudres avec une dureté supérieure. Tous ces paramètres sont rassemblés dans la Tableau 2-1 pour les alumines, Tableau 2-2 pour les zircons et Tableau 2-3 pour l'yttrine.

Tableau 2-1. Caractéristiques des poudres d'alumine

Poudre		Alumine		
Nom		A1S1	A1S1T2	A1S2T1
Traitement thermique		-	1000 °C	800 °C
Granulométrie, μm	D ₁₀	14,0	32,3	11,79
	D ₅₀	38,6	36,6	23,8
	D ₉₀	72,4	84,9	44,0
Taux d'humidité, %		0,46	0,23	0,29
Coulabilité, s/25g		50	55	Faible
Densité He ρ , g/cm ³		3,76	3,89	3,86
Densité théorique ρ_{th} , g/cm ³		3,96	3,96	3,96
$\rho/\rho_{théorique}$, %		94,3	97,6	96,9
Surface spécifique, m ² /g		12,5	7,9	12,3
Hv _{0,01}		57±9	65±12	56±10
Composition, %		98,28 : alumine α 1,72 : Al(OH) ₃	100 : alumine α	100 : alumine α
Taille moyenne de cristallites, nm		96 (α) 160 (Al(OH) ₃)	146	117

Tableau 2-2. Caractéristiques des poudres de zircone

Poudre		Zircone	
Nom		Z1	Z2
Granulométrie, μm	D ₁₀	4,6	7,4
	D ₅₀	23,0	39,9
	D ₉₀	54,2	82,6
Taux d'humidité, %		0,44	0,20
Coulabilité, s/25g		Faible	82
Densité He ρ , g/cm ³		5,62	5,93
Densité théorique ρ_{th} , g/cm ³		5,89	5,89
$\rho/\rho_{théorique}$, %		94,2	99,4
Surface spécifique, m ² /g		15,3	10,7
Hv _{0,01}		39±4	34±4
Composition, %		42,99 : tétragonale (t) 57,01 : monoclinique (m)	38,4 : tétragonale (t) 61,6 : monoclinique (m)
Taille moyenne de cristallites, nm		32 (t) 29 (m)	37 (t) 35 (m)

Tableau 2-3. Caractéristiques de la poudre d'yttrine

Poudre		Yttrine
Nom		Y1
Granulométrie, μm	D ₁₀	4,4
	D ₅₀	27,1
	D ₉₀	57,0
Taux d'humidité, %		0,39
Coulabilité, s/25g		61
Densité He ρ , g/cm ³		4,48
Densité théorique ρ_{th} , g/cm ³		5,01
$\rho/\rho_{théorique}$, %		89,4
Surface spécifique, m ² /g		19,8
Hv _{0,01}		39±5
Composition, %		100 : cubique
Taille moyenne de cristallites, nm		51

II. Substrat A2017

Un type de substrat est présenté dans le manuscrit. Il s'agit d'un alliage d'aluminium de séries 2000. Ce type d'alliage est principalement utilisé en mécanique générale. Cette section vise à présenter les différentes caractéristiques : composition, rugosité et dureté, ainsi que les préparations du substrat effectuées.

II. 1. Substrat A2017

L'aluminium 2017A est un alliage avec pour élément d'addition principal le cuivre. Sa composition nominale selon la norme EN 573-1 est présentée Tableau 2-4 et vérifiée par un dosage en diffraction de rayon X (Figure 2-20).

Tableau 2-4. Composition nominale (% atomique) de l'aluminium 2017A

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

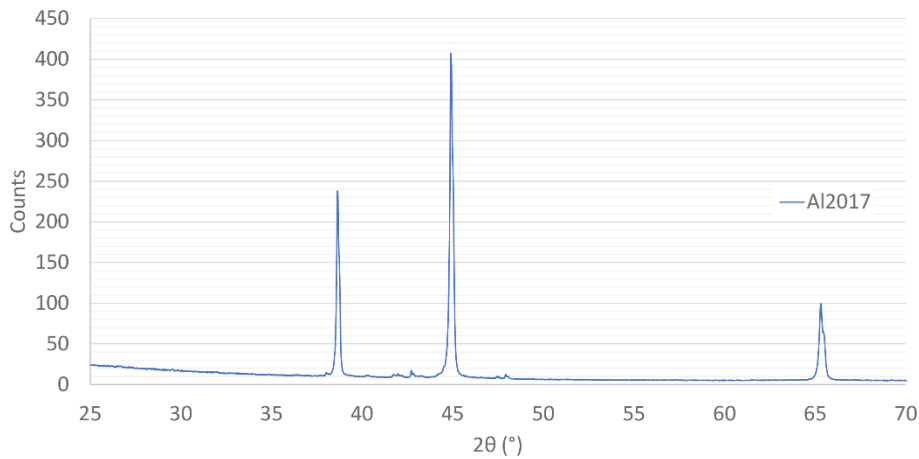


Figure 2-20. Diffractogramme X du substrat A2017

Le protocole de mesure de la microdureté du substrat métallique est le même que celui des poudres (moyenne sur 20 indentations), 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 0,01kg. La dureté du substrat est de $127 \pm 6 HV_{0,1}$.

II. 2. Préparation du substrat

II. 2. 1. Substrats pour expériences « splats »

Des échantillons de dimension $20 \times 20 \text{ mm}^2$ sont massicotés dans une plaque brute d'A2017. Ces substrats sont ensuite polis au papier SiC (du grade 400 au grade 1200) puis sur draps enduits d'une solution diamantée $3 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$. Entre chaque polissage, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol.

II. 2. 2. Echantillons pour expériences de cordons et de revêtements

De dimension $30 \times 30 \text{ mm}^2$, la surface de ces échantillons est sablée avec du corindon d'une granulométrie de $400 \mu\text{m}$. Cela a pour objectif de nettoyer et d'augmenter la rugosité du substrat pour avoir un état de référence. Le surplus de corindon est ensuite soufflé grâce à de l'air comprimé. Finalement, la rugosité est mesurée au moyen d'un profilomètre Altisurf 500. Les paramètres de rugosité sont donnés (Tableau 2-5).

Tableau 2-5. Paramètres de rugosité du substrat

Paramètres de rugosité	Rp (μm) Hauteur maximale des pics	Rv (μm) Profondeur maximale des vallées	Ra (μm) Ecart moyen arithmétique
A2017	12,2	24,7	4,1

III. Dispositifs de projection cold spray

Les caractéristiques des installations cold spray et les paramètres de projection sont indiqués dans cette section ainsi que les informations relatives aux mesures de vitesses des particules en vol.

III. 1. Trois installations cold spray

Dans cette section, deux dispositifs cold spray conventionnels haute et basse pression sont présentés puis une cabine cold spray permettant un changement d'atmosphère de projection afin de réaliser un vide dynamique autour du dispositif cold spray.

III. 1. 1. Cold spray haute pression (HPCS)

La première installation de projection dynamique par gaz froid ou « cold spray » de la plateforme Elaboration, Procédé et Matériaux (EPROM) du Centre des Matériaux est une installation « Kinetic 3000 » (Figure 2-21-a). Elle fut achetée en 2006 à la société CGT depuis rachetée par le groupe Oerlikon Metco.

Chapitre 2 : Matériaux, procédés et techniques de caractérisation

Cette installation permet de projeter un gaz (azote, hélium ou un mélange des deux) sous une pression comprise entre 1 MPa et 3 MPa et une température comprise entre 200 °C et 600 °C. Elle est qualifiée de cold spray haute pression dans l'ensemble du document ou HPCS (pour High Pressure Cold Spray). Elle se compose de quatre éléments :

- Une armoire de commande qui régule le gaz de projection et d'injection de poudre en température et pression.
- Un distributeur de poudre qui contient la poudre à projeter. C'est un distributeur sous pression où la poudre est entraînée par dépression via un disque troué dont la vitesse de rotation est contrôlable afin de régler le débit de poudre.
- Un réchauffeur qui chauffe le gaz de projection jusqu'à sa valeur consigne définie par l'opérateur.
- Un pistolet cold spray avec sa buse de Laval où le gaz chaud sous pression et la poudre sont injectés. La poudre est injectée axialement et dans la partie convergente de la buse de Laval.

L'ensemble des projections réalisés avec le cold spray haute pression se déroule dans une enceinte de 18m³ robotisée de type CAPS (Control Atmosphere Plasma Spraying), Figure 2-21-b. Dans cette disposition l'échantillon est fixe et le pistolet est positionné sur un robot six axes de la marque ABB (Figure 2-21-c).

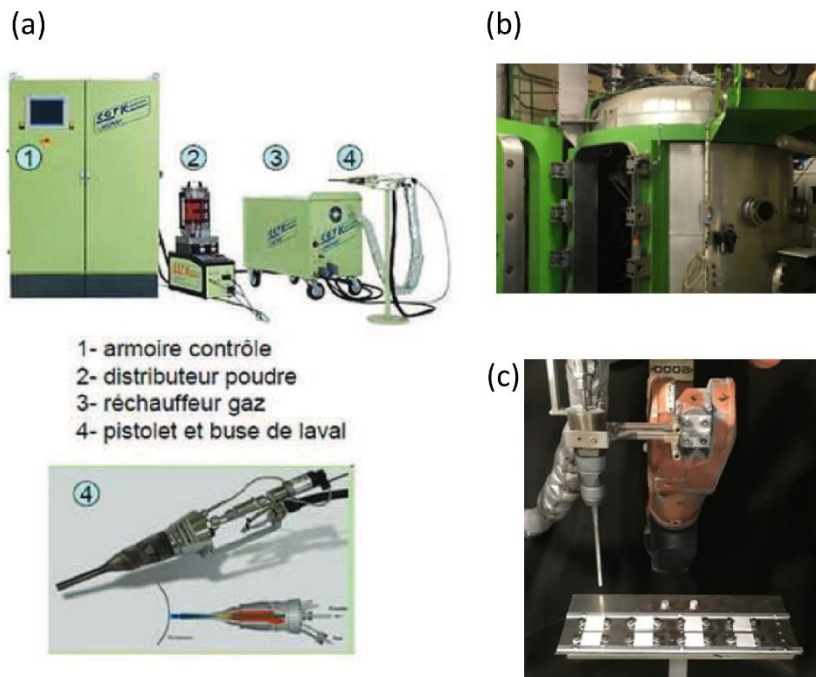


Figure 2-21. (a) Installation cold spray haute pression (HPCS) « Kinetic 3000 », (b) enceinte CAPS et (c) montage de la buse cold spray sur le robot

III. 1. 2. Cold spray basse pression (LPCS)

La seconde installation cold spray de la plateforme est un cold spray dit basse pression ou LPCS (pour Low Pressure Cold Spray) de la marque Dycomet, modèle D523 (Figure 2-22-a). Ce dispositif a été installé pendant la thèse dans une nouvelle enceinte de projection. Cette installation permet de projeter un gaz sous une pression comprise entre 0,42 MPa et 0,8 MPa et une température comprise entre 25 et 600 °C. Elle se compose elle aussi de trois éléments de base :

- Un contrôleur qui régule le gaz de projection en pression et température
- Un distributeur de poudre de conception simple dit « par gravité »
- Un pistolet cold spray où le gaz sous pression arrive et est chauffé via une résistance chauffante dans le pistolet. La poudre est injectée de manière radiale dans le divergent de la buse de Laval.

Lors de la thèse, un distributeur de poudre de la marque Dycomet, modèle PB95 a été installé. Ce distributeur possède une enceinte sous pression et permet un mélange de la poudre constant dans le réservoir par un

mélangeur mécanique à rotation. La poudre est entraînée via une rainure sur un disque dont la vitesse de rotation est contrôlable afin de régler le débit de poudre. De plus, une ceinture chauffante a été ajoutée (avec un thermostat) afin de pouvoir réguler la température de la poudre dans l'enceinte pour limiter les problèmes de réhydratation de la poudre lors de la projection.

La majorité des projections cold spray basse pression à pression atmosphérique se déroule dans une enceinte insonorisée dans laquelle est placée le pistolet (Figure 2-27-b). Le substrat à revêtir est placé sur le chariot d'un bras de robot XY. Ce dernier peut se déplacer jusqu'à $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, suivant les axes X et Y. Dans cette configuration, l'échantillon se déplace et la buse reste immobile au cours de la projection. Pour certaines projections où les conditions atmosphériques ont été modifiées, le pistolet cold spray a été placé dans l'enceinte CAPS présentée précédemment (Figure 2-22-c). C'est alors la buse qui se déplace et l'échantillon est immobile.

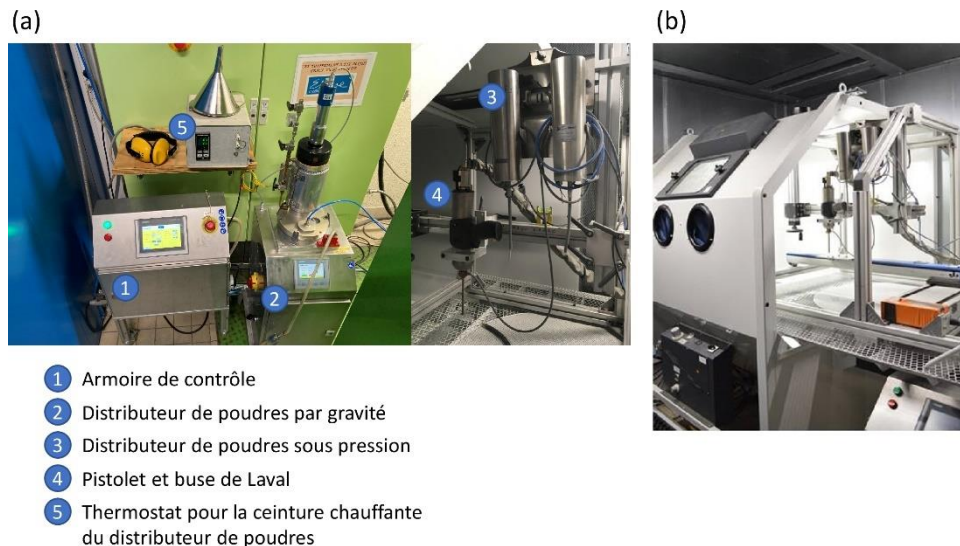
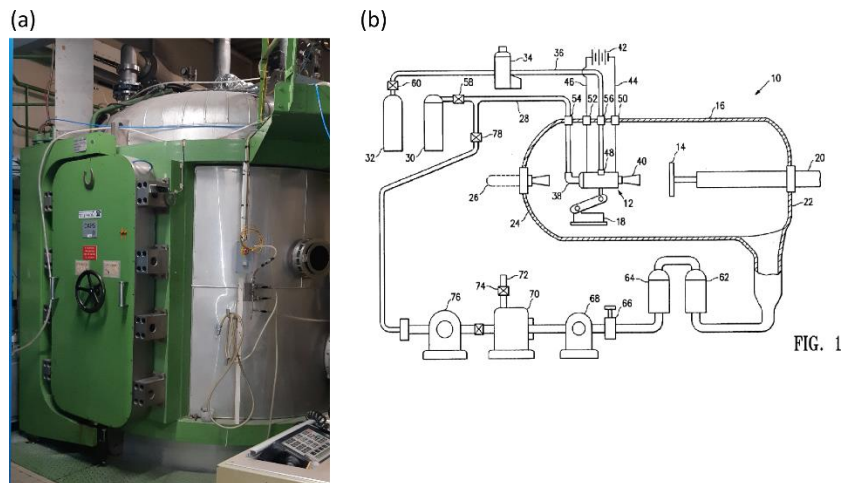


Figure 2-22. (a) Installation cold spray basse pression (LPCS) « Dycomet D523 » et (b) montage de la buse cold spray dans l'enceinte

III. 1. 3. Cold spray basse pression sous vide (V-LPCS)

Lors de la thèse, le dispositif cold spray basse pression a été installé dans l'enceinte CAPS (Figure 2-23-a). L'objectif de ce transfert était de pouvoir changer l'environnement de projection d'une pression atmosphérique à une pression sous vide dynamique (Figure 2-23-b). Après une remise à niveau de l'enceinte qui servait précédemment à la projection plasma, il a été possible de remettre en service les pompes à vide qui permettent de mettre l'enceinte à une pression minimale de 0,7 kPa en condition de pompage sans procédé de projection.



Lors des projections cold spray sous vide dynamique ou V-LPCS (pour Vacuum-Low Pressure Cold Spray), un gaz sous pression est introduit dans l'enceinte en même temps que les pompes aspirent l'air, on parle alors de vide dynamique. Pour le LPCS à une pression de 0,5 MPa et 250 °C correspondant à un débit d'air de 430 l.min⁻¹, la pression de l'enceinte était d'environ 3 kPa.

III. 2. Paramètres de projection

Seuls les paramètres liés au procédé cold spray sont définis dans cette section. Ils se divisent en quatre sous catégories : les paramètres du gaz de projection, les paramètres de débit de poudre, les paramètres de buse et les paramètres de cinématique de projection.

III. 2. 1. Gaz de projection

Pour l'installation Kinetic 3000 l'azote est retenue. Pour l'installation de cold spray basse pression, les gaz projetables sont l'air comprimé et l'azote. La plupart des expériences de projection en LPCS sont réalisées à l'air. On considèrera alors ce gaz pour la suite du manuscrit sauf mention du contraire. La pression et la température du gaz sont contrôlées respectivement au moyen de capteur de pression et de thermocouples placés en différents endroits du cold spray. Pour le HPCS, ils sont disposés à l'entrée de l'armoire de commande, à la sortie du réchauffeur et dans le pistolet cold spray. Pour le LPCS, ils se trouvent uniquement dans le pistolet. Ces points de contrôle permettent de réguler la température et la pression du gaz. Ils sont tous vérifiés lors des premières projections de l'étude. La régulation du gaz est réalisée en pression et non en débit. La pression et la température du gaz sont régulées par rapport aux valeurs mesurées au niveau du pistolet dans les deux cas.

III. 2. 2. Débit de poudre

Paramètres de débit de poudre

Le débit de poudre ne peut pas être défini directement au niveau des contrôleurs de chaque dispositif. Plusieurs paramètres permettent de réguler le débit de poudre : le type de disque pour le distributeur de poudre, sa vitesse de rotation et la proportion de gaz porteur (Figure 2-24).

Pour le cold spray haute pression, le disque présente 120 trous de 2.9 mm de diamètre et une vitesse de rotation du disque jusque 8,5 tr.min⁻¹ permet le contrôle du débit de poudre. Le distributeur de poudre est mis en surpression lors de la projection (+1 MPa par rapport à la pression de travail). En effet, une proportion du gaz de projection, choisie par l'utilisateur, passe par le distributeur de poudre pour emporter la poudre jusqu'à l'injecteur dans le pistolet cold spray dans la zone à haute pression. Cette proportion peut varier entre 0 et 100 % de gaz et est fixée à 30 % dans toute l'étude.

Chapitre 2 : Matériaux, procédés et techniques de caractérisation

Pour le cold spray basse pression, un disque possédant une rainure est utilisé. A l'instar des trous, la poudre coule dans la rainure du disque qui tourne et lorsqu'elle arrive en face de la sortie du distributeur, elle est aspirée pour être convoyée jusqu'au pistolet. De la même manière, l'augmentation de la vitesse de rotation du disque augmente le débit de poudre avec une vitesse jusque 10 tr.min^{-1} . Ce distributeur peut-être mis également sous pression, mais la pression choisie pour cette étude est de 100 kPa.

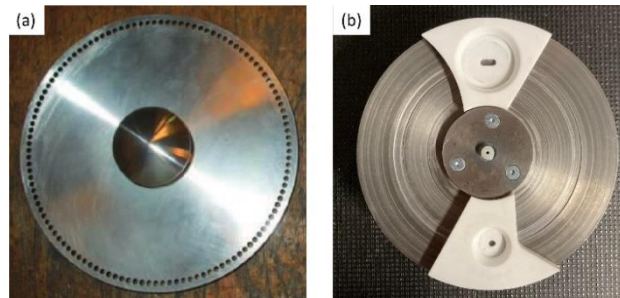


Figure 2-24. (a) Disque troué du distributeur de poudres HPCS et (b) disque à rainure du distributeur de poudres LPCS

Mesure du débit de poudre

Bien que le débit de poudre ne puisse être fixé, il peut être mesuré et étalonné pour chaque poudre en fonction de la vitesse de rotation du disque. Une mesure de débit de poudre est effectuée par pesée avant et après l'ensemble des projections. Le différentiel de masse mesurée correspond à la masse de poudre projetée pendant une minute. Le débit de poudre correspond à la moyenne de trois mesures. Avec les mesures réalisées, l'incertitude peut varier de quelques pourcents à plus de deux cents pourcents. En effet, au début de l'étalonnage, le débit de poudre projetée est toujours plus élevé. Il est nécessaire de laisser couler la poudre pendant un ou deux minutes afin d'obtenir un débit stable. De plus, pour le HPCS, d'étalonnage se fait à la pression atmosphérique avec un débit de gaz porteur fixé à $2,0 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ alors qu'il est généralement proche de $5-6 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ lors des projections à haute pression. Une pression de gaz aussi élevée ne peut pas être utilisée pendant l'étalonnage. Le débit en cours de projection est alors probablement différent que celui mesuré lors de l'étalonnage. Pour le LPCS, les mesures sont réalisées indépendamment du système de projection car le gaz porteur est indépendant du gaz de projection, l'erreur est donc uniquement dû à la mesure. Cette dernière peut néanmoins être affectée par la coulabilité de la poudre dans les deux cas. Une poudre ayant une mauvaise coulabilité aura un débit non constant, il sera donc plus difficile d'obtenir une valeur de débit précise.

III. 2. 3. Buses de projection

Type de buses

Une buse cold spray est un convergent-divergent de type tuyère de Laval. Cette géométrie permet d'accélérer le gaz, donc les particules, jusqu'à des vitesses supersoniques. Différents types de buse, en termes de matériaux et géométries, existent suivant les procédés. Pour le HPCS, une buse nommée « 24TC » (Figure 2-25-a), fabriquée par Oerlikon Metco est utilisée. Elle est en carbure de tungstène. Pour le LPCS, la buse notée « CK35 » (Figure 2-25-b) est une buse céramique à base d'alumine fabriquée par Dycomet. Ces buses sont capables de résister à des hautes pressions et des hautes températures. De plus, le choix de ces buses dépend de la poudre projetée. En effet, les poudres céramiques de type oxyde de cette étude peuvent éroder les buses. Afin de prévenir cela, des buses d'une dureté élevée ont été retenues.

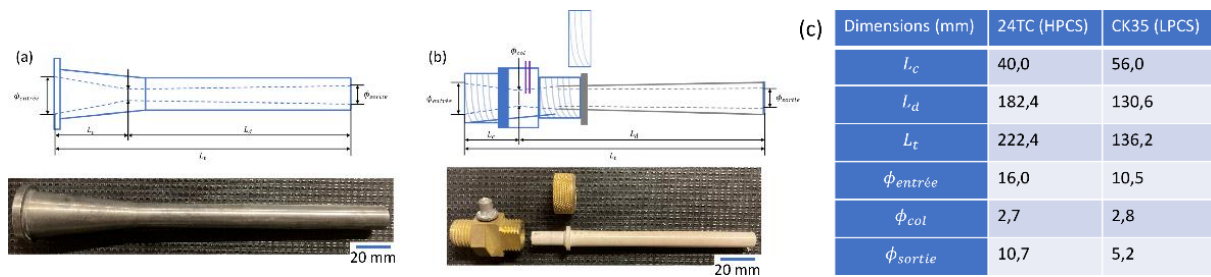


Figure 2-25. (a) Buse 24TC – HPCS, (b) buse CK35 – LPCS et (c) dimensions caractéristiques

Paramètres de positionnement de la buse

Le positionnement de la buse par rapport au substrat à revêtir est aussi essentiel. Deux paramètres interviennent pour régler la position de la buse : la distance de projection entre la buse et le substrat et l'angle entre la surface du substrat et la buse. Pour tous les essais et avec les deux moyens de projection, l'angle de projection est choisi à 90 °C. Q. Blochet a montré dans sa thèse [Blochet, 2015] que le rendement d'une poudre d'aluminium diminuait lorsque l'angle de la buse diminuait jusqu'à devenir nul en-dessous de 50°. La distance de projection quant à elle pourra varier de 40 mm à 160 mm en HPCS et 10 mm à 160 mm en LPCS.

III. 2. 4. Cinématique de projection

Pour réaliser le dépôt cold spray, il est nécessaire de placer l'échantillon sous la buse cold spray. Si l'échantillon et la buse reste immobile, un jet statique divergent de particules se forme. C'est d'ailleurs une des configurations de tir utilisées dans ces travaux pour l'étude et l'observation du jet de poudre ; on parlera alors d'expériences « spot » (Figure 2-26-a). Pour cette configuration, la pression et la température du gaz ainsi que la poudre sont stabilisées en position d'attente avant de déplacer rapidement la buse en position fixe au-dessus d'un échantillon de 80×80 mm² pendant une durée d'exposition de soixante secondes.

Pour qu'un dépôt soit homogène, il est nécessaire d'avoir soit un déplacement de l'échantillon, comme dans l'enceinte cold spray (Figure 2-22-b), ou un déplacement de la buse comme dans l'enceinte CAPS (Figure 2-22-c). Une expérience « cordon » correspond à un passage unique du substrat sous la buse (Figure 2-26-b). Une expérience « surfacage » correspond à plusieurs passes de l'échantillon sous la buse qui se déplace en créneau suivant le schéma de la Figure 2-26-c. Un surfacage est défini par quatre paramètres : les dimensions de l'échantillon, le pas de recouvrement, la vitesse de déplacement (ou d'éclairement) et le nombre de passes. Les dimensions de l'échantillon sont de 30×30 mm². Le pas de recouvrement dépend de la largeur du cordon. Il est, en général, de l'ordre de quelques millimètres. La vitesse de déplacement correspond à la vitesse relative entre la buse et l'échantillon. Elle est comprise entre 10 mm.s⁻¹ et 100 mm.s⁻¹. Pour les cordons et les surfacages, elle est fixée à 10 mm.s⁻¹ dans cette étude. Le nombre de passes dépend du pas de recouvrement et des dimensions de l'échantillon.

Le débit de poudre définit le nombre de particules de poudre à la minute. Si ce débit est suffisant, un surfacage du substrat permet d'obtenir un dépôt à la surface du substrat. Ce débit peut être volontairement réduit pour ne projeter que quelques particules de poudre à la surface de l'échantillon. Ce type de projection se nomme projection de particules élémentaires ou projection « splat » (Figure 2-26-d). L'objectif de cette projection est d'étudier l'accroche et la déformation de particules à la surface du substrat. Pour s'assurer d'un nombre de particules élémentaires suffisant, un cordon à débit de poudre réduit, 1 g.min⁻¹ est systématiquement réalisé. De plus, lors de ces expériences la vitesse de déplacement est aussi plus élevée, fixée à 100 mm.s⁻¹.

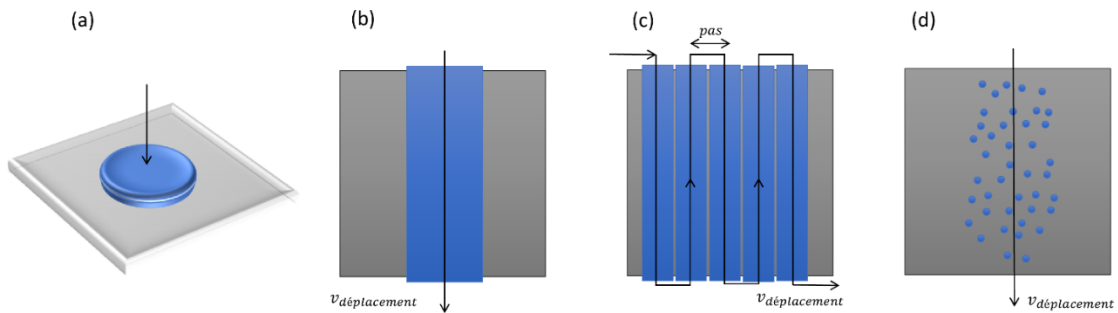


Figure 2-26. Schéma de principe (a) d'un spot, (b) d'un cordon, (c) d'un surfacage et (d) des splats

III. 3. Mesure de vitesses des particules en vol

La vitesse des particules en vol régit en partie leur impact sur le substrat. Caractériser ces vitesses est primordial pour investiguer les mécanismes de déformation à l'impact. Cette partie détaille la caractérisation expérimentale de la mesure de vitesse des particules en vol.

III. 3. 1. Principe de mesure

La vitesse des particules est mesurée au moyen d'un dispositif DPV-2000© produit par TECNAR. Le principe de fonctionnement de cet appareil (Figure 2-27-a) est décrit ci-dessous :

- Un flux de particules passe à travers la buse cold spray.
- Un laser vient éclairer les particules à une distance donnée de la buse.
- Les particules réfléchissent une partie de la lumière durant leur déplacement.
- L'intensité de la lumière réfléchie est mesurée par un capteur optique à travers deux fentes situées à 210 μm l'une de l'autre. Deux pics d'intensité du signal vont donc être enregistrés et le délai temporel de mesure entre les deux pics permet de calculer la vitesse de la particule identifiée.

Trois types d'informations peuvent être obtenus avec cet appareil : la vitesse des particules, leur nombre et leur diamètre. Grâce au bras XY du DPV-2000© (Figure 2-27-b), le boîtier capteur optique-laser peut se déplacer dans le plan (X, Y) perpendiculaire à la direction de vol. Des cartographies de 8x8 points² ou 16x8 points² dans le plan (X, Y) à Z constant (Z=distance à la sortie de buse) sont ainsi réalisées avec un pas de 2 mm entre deux points de mesure.

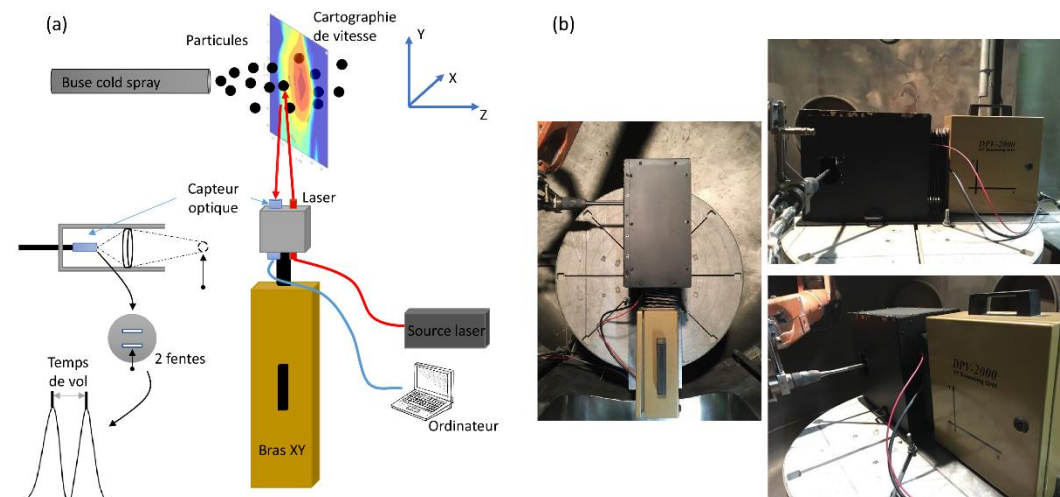


Figure 2-27. (a) Représentation schématique de la mesure de vitesse des particules de poudres en vol par le DPV-2000© et (b) montage dans la cabine de projection cold spray

III. 3. 2. Réglages du dispositif

Paramètres d'acquisition

Cinq paramètres d'acquisition du dispositifs DPV-2000© doivent être calibrés en fonction du type de matériau projeté : le « trigger level », le « capture depth », le « continuous sampling », le « diameter coefficient » et le « laser diameter ». Le premier paramètre permet de régler le seuil de détection des particules par rapport au bruit de fond. Le deuxième détermine la profondeur de détection des particules suivant l'axe Y. Le troisième paramètre peut être activé pour mesurer les particules en continu. Cette option n'est pas activée car elle génère beaucoup de bruit sur le signal mesuré par le capteur. Et les deux derniers servent respectivement à compenser le fait que l'on ne peut pas mesurer en temps réel l'émissivité du matériau et la réflectivité des particules dans le jet durant la projection.

En pratique, pour chaque poudre, la granulométrie des particules de poudre détectée par le DPV-2000© est comparée avec celle mesurée par granulométrie laser. Après optimisation des deux derniers paramètres, on obtient une granulométrie du même ordre de grandeur. Enfin, les paramètres de « trigger level » et « capture depth » sont fixés pour optimiser le signal i.e. obtenir le meilleur pourcentage de signal valable possédant deux pics d'intensité suffisante pour une particule. L'ensemble des paramètres est résumé Tableau 2-6 pour les poudres dont les vitesses ont été mesurées de cette étude.

Tableau 2-6. Paramètres DPV-2000©

Poudre	Alumine			Zircone	Yttrine
	A1	A1S1T2	A1S2T1	Z1	Y1
Nom	A1	A1S1T2	A1S2T1	Z1	Y1
Trigger level (mv)	400	400	400	400	400
Capture depth (µs)	20	20	50	40	40
Diameter coefficient	300 000	300 000	300 000	300 000	300 000
Laser diameter	100 000 000	150 000 000	250 000 000	105 000 000	55 000 000

Ces paramètres de mesures étant fixés, en chaque point de mesure, la mesure de vitesse des particules dure au maximum 10 s ou s'arrête dès qu'au moins 2000 particules sont détectées. La vitesse moyenne est calculée sur une période de temps d'au moins 5 s. Chaque mesure dure donc entre 5 s et 10 s.

Centrage du jet de particules

Un centrage automatique du repère local du bras XY est proposé dans le logiciel du DPV-2000©. Ce centrage est imparfait. En effet, le jet de particules est systématiquement coupé suivant l'axe X sur les cartographies 8x8 points² du fait du mauvais centrage du capteur du DPV-2000©. Une cartographie 16x8 points², plus grande suivant l'axe X, permet de récupérer la mesure de l'intégralité du jet de particules.

Paramètres de projection

Lors de ces mesures, les poudres sont projetées avec les paramètres utilisés lors de la réalisation de dépôt à l'exception du débit de poudre. Celui-ci est fixé autour de 1 g/min afin de limiter le nombre de particule devant le capteur optique. Si le débit de poudre est trop important, le capteur optique sera obstrué et la mesure ne sera pas possible.

III. 3. 3. Traitement des données

En sortie du DPV-2000©, trois types de mesures sont obtenus : la vitesse moyenne, le diamètre moyen et le nombre de particules détectées en chaque point. La cartographie en nombre de particules détectées (Figure 2-28-a) permet d'apprécier les dimensions et la forme du jet de particules dans le plan de mesure. En revanche, il n'est pas possible de reconnaître la morphologie de ce jet sur la cartographie du diamètre ni sur celle en vitesse (Figure 2-28-b) à cause du bruit mesuré. Un seuillage en fonction du nombre de particules est réalisé. La vitesse et le diamètre de chaque point où moins de 100 particules sont détectées sont fixés à

leur valeur minimale. Par exemple, ce seuillage révèle la répartition des diamètres des particules (Figure 2-28-c) et des vitesses des particules (Figure 2-28-d) suivant le plan (X, Y).

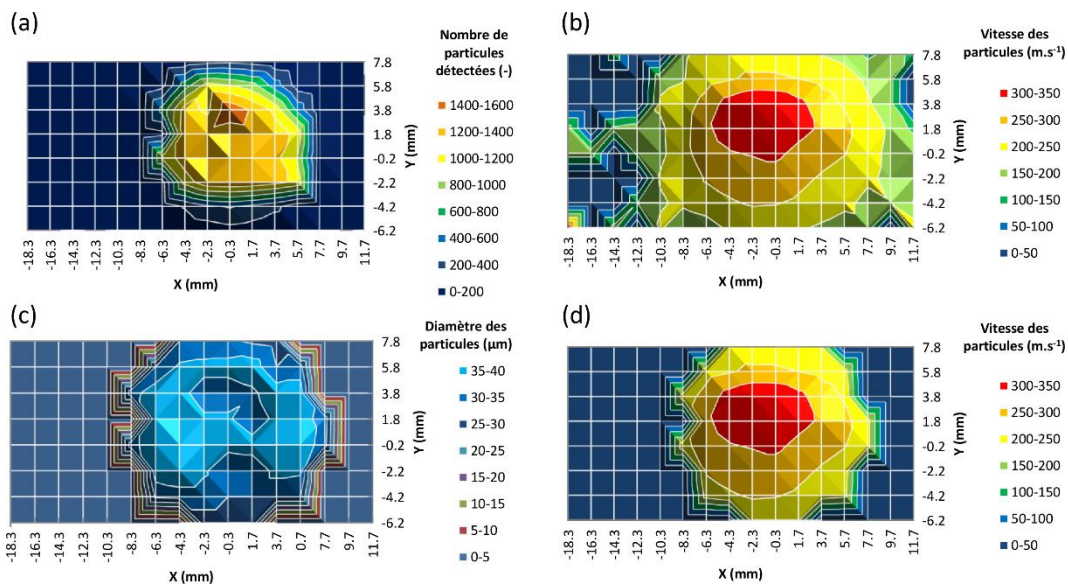


Figure 2-28. Cartographie du jet de particules (a) en nombre de particules détectées, (b) en vitesse sans seuillage (c) en diamètre de particules après seuillage et (d) en vitesse après seuillage

Les cartographies en vitesse présentées par la suite ont été retracées à l'aide de Python (bibliothèque Matplotlib).

IV. Méthodes de caractérisations des poudres, du substrat et des revêtements

Les poudres, le substrat et les dépôts sont caractérisés grâce à différentes techniques qui sont détaillées dans cette partie.

IV. 1. Préparation des échantillons

IV. 1. 1. Préparations spécifiques des poudres

Deux préparations spécifiques sont réalisées pour l'observation des poudres. La première, pour l'observation des poudres au MEB en vue de dessus consiste à coller de la poudre libre sur un ruban adhésif carboné déjà positionné sur un porte échantillon métallique. L'échantillon est ensuite métallisé par une couche d'Au-Pd de 2nm.

IV. 1. 2. Echantillon enrobé pour les observations en coupe

Pour observer les poudres ou les revêtements en coupe, ces derniers sont, tout d'abord, enrobés dans une résine époxy à prise lente (8 h minimum) transparente produite par Struers® sous le nom d'Epofix. Cette dernière polymérise à froid avec une faible réaction exothermique et un faible retrait. Pour la poudre, elle est mélangée à la résine puis placée dans un moule cylindrique de petite taille. Pour les revêtements, chaque échantillon est placé dans un moule cylindrique de taille adaptée, de telle sorte que le revêtement soit perpendiculaire à la base du moule (Figure 2-29). Lorsque la résine est dure, un tronçonnage lent perpendiculaire au revêtement est effectué au moyen d'une tronçonneuse Isomet 5000 Buehler réglée une vitesse d'avance de 0,1 mm.s⁻¹. Cette vitesse lente évite, en théorie, une dégradation du revêtement à cause du tronçonnage. Le sens de rotation du disque diamanté de la tronçonneuse est choisi de manière à plaquer le dépôt sur le substrat. Sa vitesse de rotation est aussi lente, 2000 tr.min⁻¹.

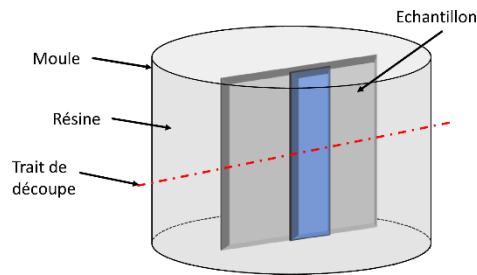


Figure 2-29. Représentation schématique de la découpe d'un échantillon

On applique la même procédure sur la poudre enrobée. Entre chaque polissage, les échantillons sont nettoyés dans un bain d'éthanol pendant 1 min aux ultrasons pour ne pas créer de nouvelle rayure ou porosité artificielle. Les échantillons observés au MEB sont collés sur des porte-échantillons métalliques avec du ruban adhésif carboné. La surface de l'échantillon est ensuite métallisée par une couche d' Au-Pd de 2 nm.

IV. 1. 3. Découpe de sections droites par faisceau d'ions focalisé

Grâce au projet CERASOL, des coupes de cross-sections sont fabriquées par la méthode de « milling » (Figure 2-30 -a) dans un MEB muni d'une colonne « Focused Ion Beam », ou FIB de 30 kV équipé d'une source gallium, de la marque Zeiss (CrossBeam 500). Cet équipement se trouve dans les locaux du laboratoire de l'IrCer à Limoges. Il permet d'usiner des échantillons à une échelle fine grâce à l'émission d'un flux d'ion Ga^+ focalisé. En effet, ce flux d'ions permet de couper les liaisons entre les atomes donc une abrasion de la surface de l'échantillon. La zone à découper est d'abord métallisée puis la surface est ensuite creusée jusqu'à la zone souhaitée. Des images MEB-SE sont ensuite réalisées dans ce même équipement avec un angle de 54° (Figure 2-30 -b).

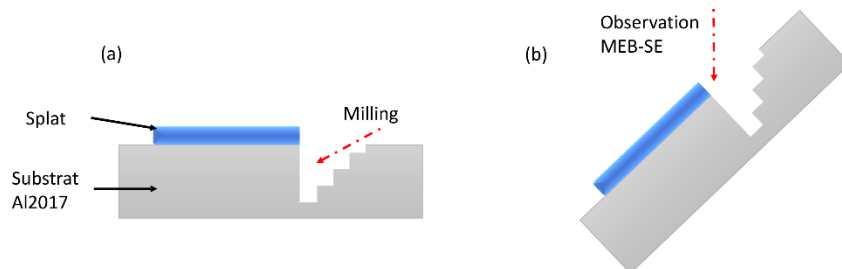


Figure 2-30. Représentation schématique (a) du milling (b) de l'observation MEB-SE

IV. 2. Mesures physiques sur les poudres

IV. 2. 1. Granulométrie

La mesure de la distribution de tailles des poudres est réalisée à l'aide d'un granulomètre laser (Mastersize 3000© de MALVERN©). Le granulomètre laser compte le nombre de particules éclairées en fonction de leur diamètre. Il donne ensuite une répartition volumique de la granulométrie des particules en fonction de classes granulométriques prédéfinies. Cette répartition peut alors être tracée sous la forme d'un histogramme ou d'une courbe. Le volume moyen de chaque classe de particules peut être calculé à partir du diamètre moyen de chaque classe. Ce volume permet d'accéder à une répartition en nombre des particules de poudre. Cette dernière est calculée pour chacune des poudres de cette étude. En nombre de particules, les particules de faible volume (c'est-à-dire de faible diamètre) représentent une part élevée du nombre totale de particules de la poudre. En revanche, en volume, ces particules sont négligeables. La répartition en nombre et en volume sont donc complémentaires pour évaluer la granulométrie d'une poudre. Par souci de clarté, la répartition en nombre n'est pas montrée dans le manuscrit car certaines poudres présentent un grand nombre (qui représente un faible volume) de fines particules (résidus ou fragments). Ce dernier gêne les comparaisons entre plusieurs poudres à partir de la répartition en nombre de la granulométrie.

IV. 2. 2. Densité vraie pycnométrie et mesure d'adsorption

Les mesures de densité ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre à gaz AccuPyc II de la marque Micromeritics®. Ce pycnomètre à hélium permet de mesurer à température déterminée, la masse volumique des matériaux sous forme de poudres. Celui-ci détermine de façon précise le volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux) de masse connue. Un gaz est injecté à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis détendu dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte. Le volume réellement occupé par le solide peut alors être déterminé et permet de calculer la masse volumique et la densité vraie pycnométrique.

La surface spécifique de la poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle Brunauer, Emmett et Teller (la méthode BET). Les molécules du gaz peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores, fissures et dans la texture de surface, pour obtenir une mesure de la surface microscopique de l'échantillon. Pour cela, un analyseur d'adsorption ASAP 2020 produits par Micromeritics® est utilisé. Une quantité connue de poudre est insérée dans la cellule de mesure. Un dégazage puis une augmentation de la pression est réalisée avec la mesure du taux d'adsorption sur la surface de l'échantillon. Une courbe isotherme d'adsorption est alors obtenue permettant grâce, à la méthode BET, d'obtenir la surface spécifique.

IV. 2. 3. Microdureté

Les mesures de microdureté sur poudres sont effectuées sur des échantillons enrobés puis polis jusqu'à 1 µm. La microdureté est mesurée à l'aide d'un microduremètre AZ50-4 de la marque Presi. Lors d'une mesure, un indenteur en diamant de type Vickers (pointe de type pyramidale à base carré) s'applique sur la surface du matériau à analyser pendant 10s. La charge de l'indenteur, exprimée en grammes, est choisie pour laisser une empreinte suffisamment grande dans le matériau mais pas trop grande, ne profonde pour éviter que la résine n'affecte la mesure de dureté (Figure 2-31). La charge est fixée à 10g. Connaissant la force F en Newton utilisée et la moyenne d des longueurs diagonales de l'empreinte en mm, la dureté HV est calculée par la relation (Eq. 1) :

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \cong 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (Eq. 1)$$

Vingt empreintes de l'indenteur sont réalisées dans vingt particules différentes pour chaque poudre. Chaque empreinte est suffisamment espacée des autres pour éviter que cette empreinte ne soit affectée par les autres. La dureté de la poudre correspond à la dureté moyenne mesurée sur ces vingt empreintes.

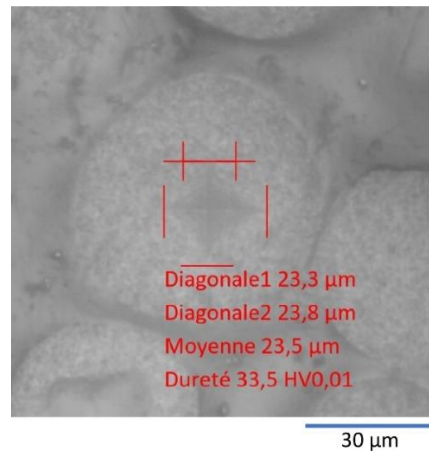


Figure 2-31. Exemple d'empreinte de microdureté

IV. 3. Caractérisation d'élaboration et microstructurale

IV. 3. 1. Rugosité

La rugosité des échantillons est mesurée au moyen d'un profilomètre spectral Altisurf© 500. Les profils de rugosité ainsi obtenus sont ensuite analysés grâce au logiciel AltiMap Topography XT©. Ce profilomètre permet d'acquérir des profils 2D et des surfaces 3D de rugosité. Sur chaque surface à étudier, des profils selon l'axe X et selon l'axe Y sont acquis, puis comparés. La rugosité est moyennée suivant ces profils. Pour les échantillons revêtus, la topographie d'une surface adaptée à l'observation de l'échantillon est également étudiée pour obtenir une visualisation surfacique de la rugosité et du profil de dépôt.

IV. 3. 2. Microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation des poudres et des microstructures des dépôts à fort grossissement nécessite l'utilisation de microscope à balayage (MEB). Deux microscopes à balayage et à émission de champ (MEB-FEG) sont utilisés dans cette étude : le MEB-FEG FEI© Nova NanoSEM et le MEB-FEG ZEISS© SIGMA 300. Tous ces microscopes sont équipés de détecteurs d'électrons secondaire (SE) et d'électrons rétrodiffusés (BSE). Ils sont aussi équipés d'un système de microanalyse X (EDS) et d'un détecteur « in Lens » situé à l'intérieur du canon d'électron. Ces deux ME-FEG permettent d'ailleurs de mélanger les différents signaux BSE et SE in Lens sont parfois ainsi combinés pour obtenir un compromis entre une information topographique et une autre chimique.

Les électrons secondaires donnent une bonne appréciation de la topographie de surface des échantillons. Le détecteur « in Lens » possède une meilleure profondeur de champs que le détecteur SE placé dans la chambre mais les informations sur la topographie sont moins bonnes. La détection des électrons rétrodiffusés est privilégiée pour l'analyse des microstructures.

IV. 3. 3. Analyse des phases par rayons X (DRX)

Acquisition des données

Chaque phase cristallographique d'un matériau peut être caractérisée par diffraction X. Le rayonnement $K_{\alpha 1}$ utilisé est obtenu à partir d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$). L'appareil utilisé est un D8 Discover Bruker monté en configuration Bragg-Brentano muni d'un détecteur LynxEye XE. Pour toutes les acquisitions, les paramètres d'acquisition (pas et durée par pas notamment) sont optimisés en fonction du matériau analysé. Lorsque ce rayon traverse le matériau à sonder, il peut être diffracté par le (ou les) plan(s) cristallographique(s) du matériau suivant la loi de Bragg $2d \cdot \sin \theta = n \lambda$. L'intensité du signal des rayons X diffractés est alors tracée en fonction de l'angle 2θ . Ce graphique, appelé diffractogramme, présente des pics caractéristiques d'une ou plusieurs phases cristallographiques du matériau. Il permet donc d'identifier ces phases dont les diffractogrammes sont connus.

Traitement des diffractogrammes

Dans cette étude, la structure des phases cristalline des échantillons est connue. La diffraction de rayon X permet alors de vérifier que la phase présumée est bien celle présente dans l'échantillon. En particulier, l'indexation des diffractogrammes acquis par DRX est réalisée par comparaison avec une base de données grâce au logiciel DIFFRAC.EVA de Brucker.

Des affinements structuraux peuvent aussi être réalisées afin d'affiner les paramètres de maille (position de pics de diffraction), le profil des pics (intensité et largeur des pics de diffraction). Les méthodes Rietveld puis Le Bail sont utilisés dans ces travaux. La première [Rietveld, 1969], permet un affinement structural. En plus des paramètres microstructuraux, les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs de déplacements atomiques (agitations thermiques) peuvent alors être affinés pour chaque atome. Cet affinement permet de quantifier les proportions de chaque phase cristalline. La seconde [Le Bail et al., 1988], permet de déterminer la taille de cristallites analysées. L'affinement est alors réalisé en mode « paramètres fondamentaux », c'est-à-dire que l'affinement est réalisé en prenant en compte la contribution instrumentale dans la largeur des pics de diffraction dont le profil est affiné, permettant de discriminer celle-ci de l'effet de taille et de contrainte. Dans ce travail, les affinements sont réalisés par l'intermédiaire du logiciel DIFFRAC.TOPAS de Brucker.

IV. 3. 4. Microscope électronique à transmission (MET)

La poudre est placée dans un mortier afin d'y être broyée à l'aide d'un pilon. Cette action permet de réduire la taille des cristallites (< 100 nm) pour les rendre transparents aux électrons et donc observables au MET. Il en résulte une poudre fine qui est dispersée dans l'alcool absolu sous ultrasons, ce qui permet de séparer les agglomérats et isoler les cristallites les unes des autres. Enfin, quelques gouttes sont déposées sur une grille en cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film de carbone à trous. Une fois séchée à l'air libre, la grille est montée sur le porte échantillons du MET. Afin de s'affranchir du film de carbone pendant les observations, seuls les cristallites suspendues dans le vide au bord des trous de la grille sont analysées.

Les observations ont été réalisées sur un microscope électronique à transmission (MET) de type Tecnai F20-ST (Thermo Fisher Scientific©) opérant à 200 kV et doté d'un canon à émission de champ. Le mode d'imagerie utilisé est le mode conventionnel "champ clair" en sélectionnant par un diaphragme uniquement le faisceau transmis. Les images ont été acquises sur une caméra CCD grand angle de type Orius (Gatan©) montée au-dessus de la chambre d'observation du microscope et pilotée par le logiciel Digital Micrograph© (Gatan©).

Conclusion

L'ensemble des poudres de la thèse sont présentées dans ce chapitre. Leur morphologie, leur architecture et les propriétés physiques tels que la granulométrie, la densité ou encore leur dureté sont détaillées. Les principales caractéristiques du substrat à base d'aluminium sont aussi décrites. A partir de ces matériaux, divers dépôts sont élaborés par projection cold spray. Les différents paramètres d'élaboration, ainsi que la caractérisation de la vitesse des particules en vol ont été abordés dans ce chapitre. Enfin, les techniques de caractérisation des poudres, des microstructures et des propriétés de revêtements y sont résumées.

Chapitre 3. Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

Chapitre 3. Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray 91

Introduction.....	95
I. Vitesses et flux de poudres céramiques par cold spray	95
I. 1. Analyse complète dans le cas d'une alumine en LPCS	96
I. 1. 1. Distribution spatiale du jet	96
I. 1. 2. Granulométrie mesurée dans le jet.....	97
I. 1. 3. Vitesses en fonction de la taille des particules.....	98
I. 2. Influence des paramètres des dispositifs cold spray et des poudres.....	99
I. 2. 1. Comparaison des procédés HPCS et LPCS	99
I. 2. 2. Influences comparées des paramètres procédés HPCS et LPCS	101
I. 2. 2. 1. Influence de la pression de gaz.....	101
I. 2. 2. 2. Influence de la température de gaz.....	101
I. 2. 2. 3. Influence de la distance de projection.....	102
I. 2. 3. Influence des poudres sur le jet	103
I. 3. Influence du substrat et contribution de l'arc de choc	104
I. 3. 1. Cas des dispositifs HPCS et LPCS en milieu ouvert	104
I. 3. 1. Cas du dispositifs V-LPCS sous vide dynamique	106
II. Mise en œuvre de cordons de dépôts céramiques par cold spray	107
II. 1. Cordons réalisés en HPCS	108
II. 1. 1. Influences des paramètres de projection : cas de l'alumine.....	108
II. 1. 2. Influence de la poudre : cas de la zircone Z1.....	111
II. 1. 3. Synthèse sur la projection HPCS.....	112
II. 2. Cordons réalisés en LPCS	113
II. 2. 1. Choix des paramètres LPCS et poudres projetées.....	113
II. 2. 2. Influence de la poudre.....	114
II. 2. 2. 1. Réalisation de cordons d'alumine A1S1.....	114
II. 2. 2. 2. Réalisation de cordons de zircone Z2	114
II. 2. 2. 3. Réalisation de cordons d'yttrine Y1	115
II. 2. 3. Synthèse sur la projection LPCS.....	116
II. 3. Cordons réalisés en V-LPCS.....	116
II. 3. 1. Réalisation de cordon d'alumine, A1S1.....	117
II. 3. 2. Réalisation de cordons de zircone, Z2	118
II. 3. 3. Réalisation de cordons d'yttrine, Y1.....	120
II. 3. 4. Synthèse sur la projection V-LPCS	122
III. Etude morphologique de splats céramiques par cold spray	122

III. 1. Etude de splats céramiques en LPCS	122
III. 1. 1. Splats d'alumine, A1S1	123
III. 1. 2. Splats de zircon, Z2	123
III. 1. 3. Splats d'yttrine, Y1	125
III. 1. 4. Synthèse sur les splats réalisés en LPCS	127
III. 2. Etude de splats céramiques en V-LPCS.....	127
III. 2. 1. Splats d'alumine, A1S1	128
III. 2. 2. Splats d'yttrine, Y1.....	128
III. 2. 3. Synthèse sur les splats réalisés en V-LPCS.....	130
III. 3. Phénoménologie de l'impact de particules agglomérées céramiques	130
Conclusion	131

Introduction

En cold spray, même si l'on met en avant la vitesse et la taille de poudres comme guide principal pour l'obtention d'un dépôt, les paramètres cold spray restent interdépendants et donc difficiles à optimiser dans le but d'élaborer des dépôts avec des microstructures contrôlées. Cela nécessite des études paramétriques autour des conditions du procédé d'un côté et autour des matériaux sous forme de poudre de l'autre côté. A partir des différentes poudres choisies et passées en revue dans le chapitre précédent, on souhaite évaluer l'influence des paramètres matériaux à partir de la nature et de l'architecture de poudres céramiques agglomérées. Les paramètres du procédé sont abordés dans ce chapitre à travers l'emploi de deux dispositifs cold spray haute pression (HPCS) ou basse pression (LPCS) permettant de générer des flux de particules avec des gamme de vitesse et température de fluide très différentes. Les conditions d'impact de la poudre céramique sur le substrat métallique intègrent la vitesse et la trajectoire de la particule selon sa taille ou encore l'effet de l'arc de choc et plus généralement l'effet du flux de gaz au niveau du substrat. Dans un premier temps, on s'attache à définir les gammes de vitesse d'envol des particules et leurs distributions spatiales au sein d'un jet HPCS ou LPCS pour différentes distances représentatives de distances de projection envisagées. L'influence du substrat sur le jet gazeux et le flux de particules est appréhendée également dans la première partie de ce chapitre à travers des expériences « spots » qui permettent d'avoir une première analyse de l'influence de la projection cold spray sous vide dynamique sur le jet de poudre. Les tentatives de mesures de vitesses de poudre sous vide se sont avérées impossible dans l'enceinte actuelle.

A partir de la connaissance améliorée du jet de poudre céramique en conditions HPCS et LPCS, l'approche paramétrique du procédé est poursuivie pour appréhender les effets d'impact à travers la réalisation de cordons mono-passes. Avec ces expériences sans recouvrements successifs, il s'agit d'isoler mieux l'influence des paramètres de tir sur l'apport de matière pour les deux types de dispositifs cold spray, différents paramètres de gaz et distances de projection et différentes poudres. L'objectif est de statuer sur les domaines de projection qui sont les plus prometteurs ou les plus à même d'aider à comprendre le comportement en cold spray d'une poudre céramique agglomérée. L'apport du vide dynamique sur la projection des trois natures de poudre est comparé uniquement dans le cas des expériences avec le dispositif LPCS qui est alors disposé dans l'enceinte CAPS. Finalement, cette section expérimentale permet de faire converger les premiers choix sur les dispositifs, paramètres et conditions de projection les plus adaptés aux poudres céramiques agglomérées.

Sur cette base et dans le but d'aborder le comportement élémentaire des particules à l'impact, en troisième partie, ce chapitre propose d'examiner des splats isolés. Avec les paramètres définis précédemment, l'objectif est d'observer et d'analyser la déformation, la fragmentation des particules et dans certains cas les plus représentatifs ou intéressants d'examiner les microstructures poreuses internes pour évaluer la compaction éventuelle et les interfaces par le biais de coupes FIB. Comprendre ce qui se passe à l'impact au sein d'une particule est à l'interface avec le substrat est un challenge compte tenu de la taille des objets et leur porosité. Les morphologies caractéristiques observées dans cette partie pourront être mises au regard de celles produites par la simulation numérique d'un impact d'une particule poreuse qui est l'objet du chapitre suivant.

I. Vitesses et flux de poudres céramiques par cold spray

Lors de la projection, les particules sont entraînées dans la buse cold spray en direction du substrat au sein d'un jet de gaz. Elles entrent en collision avec le substrat ou avec d'autres particules déjà déposées. Elles peuvent alors adhérer ou rebondir. Pour les poudres céramiques, il existe peu de données sur les vitesses critiques et d'érosion classiquement données en cold spray pour des matériaux métalliques. Enoncé dans le Chapitre 1, les mesures et calculs numériques de vitesse en aerosol deposition method permettent

d'entrevoir de telles valeurs. A l'image de ces travaux, pouvoir mesurer les vitesses de projections des particules et caractériser le flux de gaz paraît alors primordial.

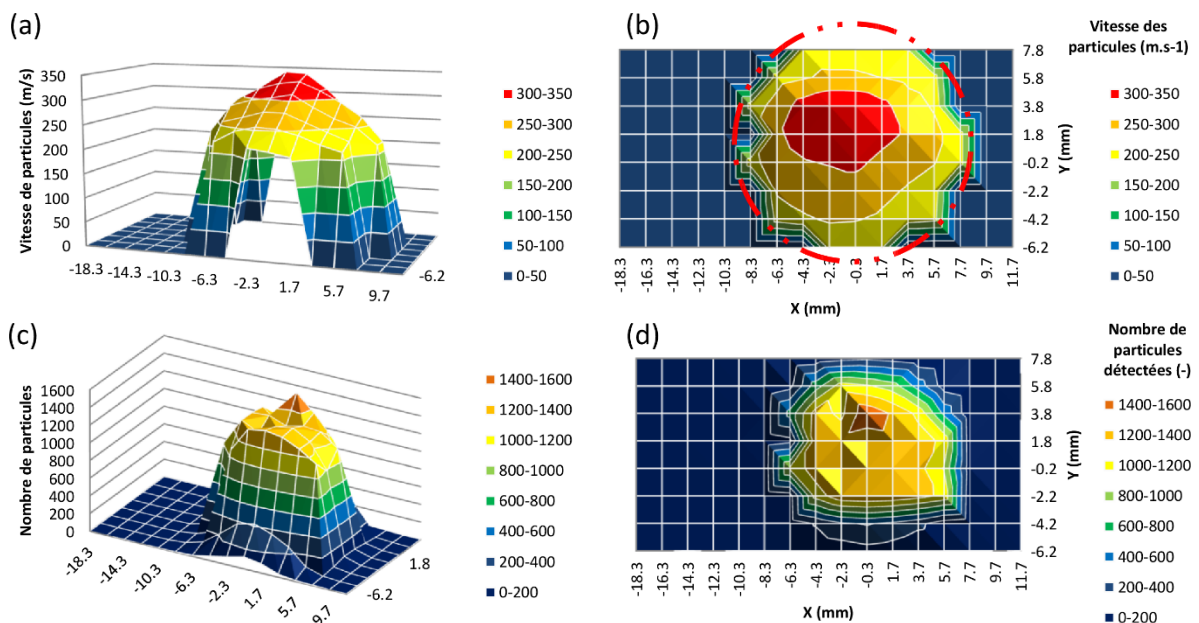
Les vitesses des particules en vol sont mesurées afin de les comparer en fonction de la poudre, du dispositif cold spray utilisé ainsi que des paramètres du gaz et de distances à la sortie de buse. Chaque poudre est donc projetée dans les mêmes conditions que celles envisagées pour réaliser un dépôt, excepté le débit de poudre qui est réduit à $2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ et l'absence de substrat. Les distributions spatiales des vitesses moyennes, du nombre total, du diamètre moyen des particules dans le plan perpendiculaire à la projection et à une distance de 80 mm seront données. Elles ont subi un traitement numérique afin de les rendre lisibles et des cartographies seront ainsi présentées. La première section détaille l'ensemble des données disponibles grâce à une mesure DPV 2000© à travers un exemple complet de mesure. Puis, l'influence des paramètres de projection et du substrat sera observée.

I. 1. Analyse complète dans le cas d'une alumine en LPCS

Afin d'illustrer une analyse complète d'un jet de poudre céramique, la poudre d'alumine A1S1T2 ($D_{50} = 36,6 \mu\text{m}$) projetée à l'aide du cold spray basse pression (Air/0,5 MPa/250 °C) avec des mesures réalisées à 80mm après la sortie de la buse a été choisie. Le jet des particules présente visuellement une forme divergente conique et chaque cartographie représente une distribution spatiale dans le plan transverse à la direction de projection à la distance de tir choisie.

I. 1. 1. Distribution spatiale du jet

Les cartographies de vitesses moyennes des particules, de leurs diamètres moyens et du nombre total de particules détectées sont tracées et présentées dans la Figure 3-1 pour toutes les particules de poudre et non en fonction de leur diamètre. On parle de valeur moyenne car le dispositif moyenne les données en un point de mesure en fonction du nombre de particules détectées. Chaque point de mesure forme la cartographie.



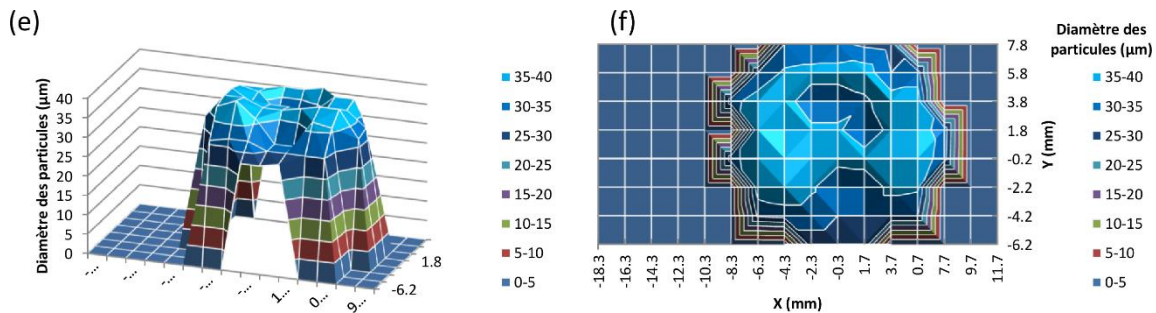


Figure 3-1. Cartographie (a) et (b) de la vitesse moyenne, (c) et (d) du nombre total, (e) et (f) du diamètre moyen des particules de la poudre A1S1T2

Le diamètre de sortie de la buse céramique CK35 mesure 5,25 mm. A 80 mm de cette sortie, le diamètre du flux de particules reste assez circulaire avec un diamètre d'environ 18 mm (entre -10,3 et 7,7 mm) pour la poudre d'alumine A1S1T2 (voir cercle sur la Figure 3-1-b). Le nombre de particules détectées est assez homogène dans cette zone circulaire (autour de 1000-1500) mais diminue rapidement jusqu'à une centaine de particules seulement 1 mm au-delà (Figure 3-1-a). Le comptage en nombre est dans la même gamme qu'un poudre métallique avec le même dispositif [Léger, 2018] ce qui atteste d'une mesure représentative malgré le caractère semi-transparent des céramiques. Le quadrillage de points de mesure choisi est aussi suffisant pour apprécier l'allure homogène et très directionnelle du jet de particules pour cette poudre. De la même façon, le diamètre moyen des particules mesuré à l'aide du DPV-2000© est de 34,3 µm. Il est très proche du D_{50} de la poudre et ce sont en effet des particules entre 30 et 35 µm les plus nombreuses qui composent la majorité du flux (Figure 3-1-b). Au centre du jet, sur une zone d'environ 40 mm² la vitesse moyenne des particules est entre 300 et 350 m.s⁻¹ (max 348m.s⁻¹). Au-delà de cette zone centrale les vitesses dans la zone homogène sont entre 200 et 300m.s⁻¹ (Figure 3-1-c). En général, cette distribution radiale de vitesse est d'allure gaussienne qui traduit bien un gradient de vitesse et la déviation des trajectoires en périphérie du jet [Raletz et al., 2006].

I. 1. 2. Granulométrie mesurée dans le jet

La granulométrie des particules détectées est comparée à celle mesurée par le granulomètre laser (Figure 3-2). Les D_{50} mesurés par les deux techniques sont comparables bien que la position de la valeur médiane de la courbe granulométrique du DPV-2000© (Figure 3-2-a) soit légèrement décalée vers les diamètres plus élevés. Le DPV-2000 présente donc des difficultés à mesurer les populations de particules présentes en faible nombre dans la poudre initiale. Ces particules ne sont soit pas détectées optiquement et statistiquement avec l'échantillonnage de la mesure, soit ces particules sont peu nombreuses avec des vitesses et des trajectoires telles qu'elles ne participent plus au jet à cette distance. Il est connu aussi que ce dispositif détecte difficilement les petites particules en dessous de 10 µm [Huang et al., 2006]. Pour ce genre de poudre on peut aussi suspecter une fragmentation lors du stockage ou en cours de mesure. Ce peut être dans le granulomètre qui détecte une quantité non négligeable de petites particules tandis que dans le jet ce sont peut-être les particules les plus grosses manquantes dans l'analyse du jet qui seraient possiblement sujet à de la fragmentation en vol. Cette dernière hypothèse reste cependant difficile à vérifier compte tenu des vitesses plus faibles de ces particules peu nombreuses.

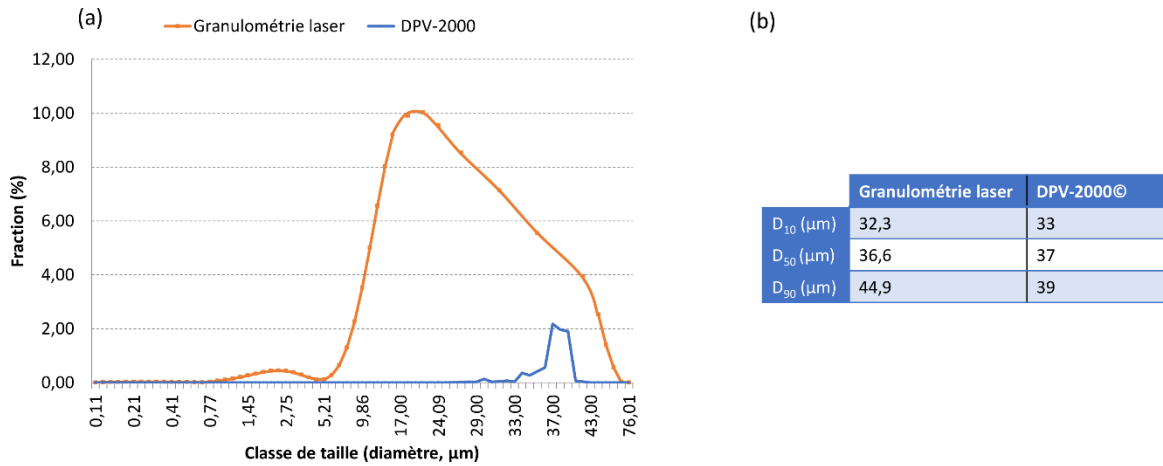


Figure 3-2. (a) Répartition volumique de la granulométrie de la poudre A1S1T2 en fonction de la technique de mesure et (b) diamètres caractéristiques correspondants

I. 1. 3. Vitesses en fonction de la taille des particules

Les vitesses mesurées de la poudre d'alumine A1S1T2 peuvent être échantillonnées selon quatre classes de taille allant de 10 à 50 μm par plage de 10. Pour chaque classe, la vitesse moyenne des particules est calculée pour chaque diamètre moyen (Figure 3-3). Le diamètre de la plus grosse particule détectée est de 46 μm . L'incertitude sur les mesures de vitesse, donné par le DPV-2000© est assez grande (entre 25 et 38 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) alors que l'écart entre la plus faible et la plus forte vitesse moyenne n'est que de 98 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. En revanche, plusieurs cartographies effectuées sur la même poudre donnent des résultats similaires ce qui montre une bonne reproductibilité des mesures et une stabilité du jet avec cette poudre.

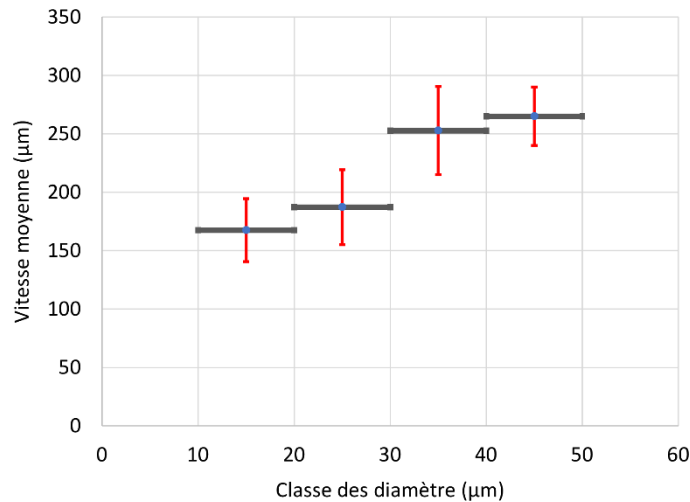


Figure 3-3. Vitesse moyenne des particules par classe de taille de particules

Pour les intervalles de granulométrie [10-30] μm et [30-50] μm afin d'avoir un nombre de particules suffisant, une cartographie (distribution spatiale) de la vitesse moyenne des particules en vol est tracée (Figure 3-4). La forme circulaire du jet est identifiable sur chacune des cartographies. Une évolution de la répartition spatiale des particules en fonction de leur diamètre est observée. Les particules plus fines, entre 10 et 30 μm , sont principalement détectées en bordure du jet. Lorsque le diamètre des particules augmente, ces dernières se concentrent au centre du jet et cela concerne les poudres majoritaires en nombre qui sont aussi les plus véloces avec des vitesses supérieures à 300 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

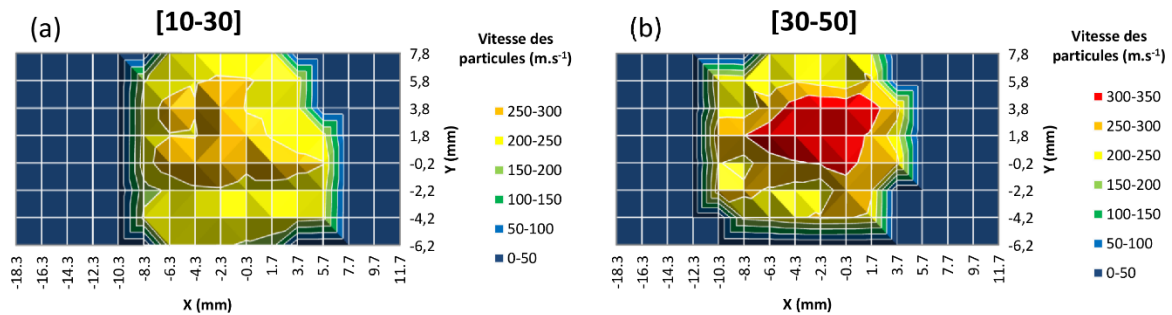


Figure 3-4. Cartographies de la vitesse moyenne des particules pour des intervalles de diamètres

I. 2. Influence des paramètres des dispositifs cold spray et des poudres

La distribution et les niveaux de vitesses des particules en vol à une distance donnée de la sortie de buse peuvent être drastiquement influencés par différents facteurs : le dispositif lui-même (buse, modalités d'injection), les gammes de température et pression employées ainsi que la nature du gaz propulseur choisis, les poudres (masse volumique, forme et taille) et le niveau de cohésion de la poudre si l'on envisage une éventuelle fragmentation en vol. Il est important de bien analyser l'influence de ces paramètres pour pouvoir par la suite contrôler la nature du jet de particules et le corréliser aux expériences de dépôts réalisées. Dans cette section, les cartographies d'iso-valeurs de vitesses présentées sont tracées à partir des points expérimentaux donnés par le logiciel de mesure mais sont traités par la fonction « contour » dans la librairie Matplotlib de Python pour plus de lisibilité.

Ainsi pour les dispositifs HPCS et LPCS, différentes poudres ont été projetées. En revanche, une utilisation du DPV 2000© dans une enceinte sous vide n'est pas usuelle et par précaution pour le matériel aucune mesure n'a été réalisée dans le cadre du procédé V-LPCS. Il faudrait pour cela prévoir un dispositif de hublot pour que le capteur puisse être à l'extérieur de la chambre. En revanche, les mesures de vitesses de toutes les poudres d'alumine ont été effectuées avec les deux dispositifs cold spray pour différentes distances de projection et paramètres de gaz. L'influence de la poudre pour un même dispositif a été investiguée uniquement avec la zircone Z1 projetée en cold spray haute pression et la poudre d'yttrine Y1 projetée en cold spray basse pression. L'ensemble des six poudres n'a pas été analysée sur tous les dispositifs mais les mesures réalisées doivent cependant permettre d'établir les connaissances nécessaires pour quantifier les effets de vitesses et d'allure de jet pour l'ensemble des expériences réalisées en environnement ouvert.

I. 2. 1. Comparaison des procédés HPCS et LPCS

Les principales différences entre les deux dispositifs cold spray LPCS et HPCS sont la nature, la pression et température maximale du gaz, ainsi que le mode d'injection de la poudre (radial et en aval du col de buse en LPCS, axial et en amont du col de buse en HPCS) et la géométrie de buse.

Si l'on considère à nouveau la poudre d'alumine A1S1T2, les vitesses moyennes mesurées en HPCS (N₂/1 MPa/250 °C) et en LPCS (Air/0,5 MPa/250 °C) pour des distances de projection de 40, 80, 120 et 160 mm sont comparées sur le diagramme de la 3-5. Le HPCS est utilisé dans une gamme pression/température basse afin de pouvoir comparer au mieux avec le LPCS. Comme attendu, les vitesses de vol diminuent lorsque la distance de projection augmente pour les deux dispositifs. Pour chaque distance de projection, la vitesse moyenne atteinte par les particules est supérieure en HPCS. Notamment sur la plus petite distance étudiée (40 mm) où les particules d'A1S1T2 ont une vitesse moyenne de 359 m.s⁻¹ en HPCS pour 281 m.s⁻¹ en LPCS. En revanche, si un écart est toujours favorable à une vitesse la plus élevée en HPCS, cet écart est d'autant moins significatif que la distance de projection est grande. Cela peut être expliqué par la différence significative de pression de gaz entre les deux paramétrisations d'une part, mais aussi par la différence de géométrie de buse entre les deux dispositifs. Cela se mesure surtout pour la distance la plus courte mesurée. Au-delà, finalement les conditions sont assez proches en termes de vitesses moyennes. Il

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

ressort aussi qu'en HPCS des vitesses de l'ordre de 300-400 m.s⁻¹ peuvent être atteintes beaucoup plus facilement tandis qu'en LPCS le système paraît plus limité. Des mesures avec une température de gaz plus élevées en LPCS et une étude pour des distances plus rapprochées pour les deux procédés pourraient aider peut-être à différencier mieux les deux dispositifs. Mais, dans le cas des céramiques, la plage des distances courtes (<40 mm) n'a pas été privilégiée pour le plan d'expérience car il paraissait plus judicieux d'investiguer des distances longues et beaucoup moins conventionnelles en cold spray de métal.

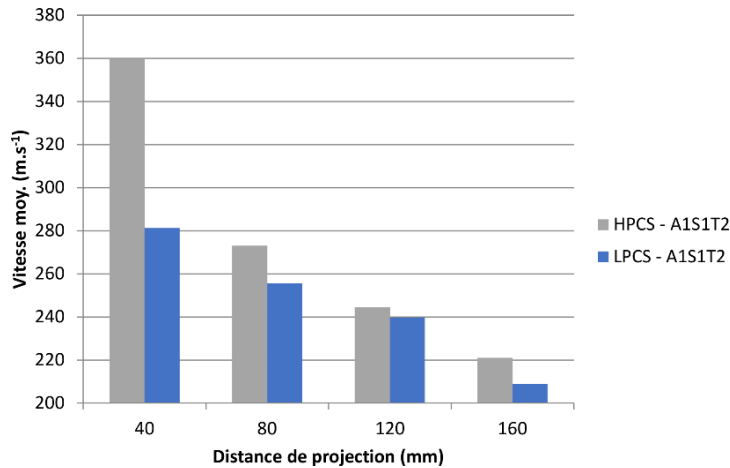


Figure 3-5. Vitesse moyenne de l'alumine A1S1T2 à différentes distances de projection en fonction du dispositif HPCS (N₂/1 MPa/250 °C) ou LPCS (Air/0,5 MPa/250 °C)

Les cartographies de vitesses selon différents plans transverses de 40 à 160 mm de la poudre d'alumine A1S1T2 projetées avec les deux dispositifs sont présentées Figure 3-6. Le diamètre de sortie de la buse HPCS (10,70 mm) étant supérieur à celui de la buse LPCS (5,25 mm), le jet de poudre en haute pression est de manière générale plus large que celui des poudres projetées en basse pression. Si l'on compare l'ouverture du jet de poudre dans la direction de projection, le diamètre du flux de particules en HPCS s'ouvre plus, à savoir d'un facteur 1,4 (de 21,9 mm à plus de 30 mm) contre 1,2 (de 16,2 mm à 19,7 mm) pour le LPCS entre les distances de projection 40 et 80 mm. La zone centrale des jets contenant les particules aux vitesses les plus élevées (supérieures à 350 m.s⁻¹) est aussi plus petite pour le jet de particules projeté en LPCS, à 40 mm par exemple, le diamètre moyen de cette zone est de 15,8 mm pour le HPCS contre 4,9 mm pour le LPCS. A plus grande distance, la zone disparaît même pour le cold spray basse pression, confirmant la diminution drastique de vitesse entre 120 et 160 mm. Par conséquent, le jet HPCS forme un cône plus droit dont le centre est enrichi en particules très rapides, par rapport au jet plus étalé du LPCS.

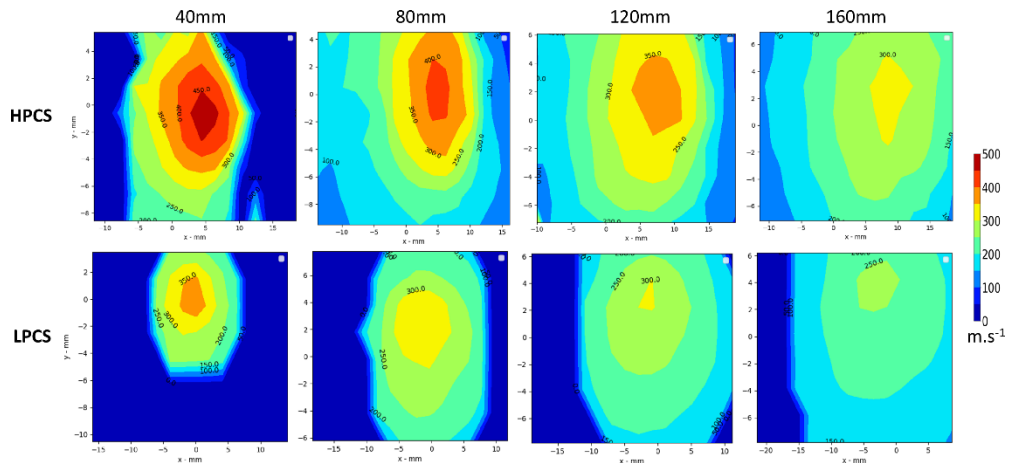


Figure 3-6. Cartographies des vitesses de l'alumine A1S1T2 HPCS ($N_2/1\text{ MPa}/250\text{ °C}$) et LPCS ($Air/0,5\text{ MPa}/250\text{ °C}$) selon la distance de projection

I. 2. 2. Influences comparées des paramètres procédés HPCS et LPCS

Les paramètres que sont la pression, la température du gaz exercent une influence directe sur les vitesses de particules en vol. Il convient donc d'analyser de manière comparative comment le choix des paramètres gaz peut affecter les vitesses d'une poudre céramique et leur évolution selon la distance de projection.

I. 2. 2. 1. Influence de la pression de gaz

Des cartographies de vitesses de deux poudres d'alumine : A1S1T2 projetée en cold spray haute pression et A1S1 projetée en cold spray basse pression permettent de comparer différentes conditions de pression de gaz porteur (Figure 3-7). La température de gaz et la distance de projection sont identiques ($D_{proj}=80\text{ mm}$) pour tous les cas, seule la pression est modifiée : de 1 à 3 MPa pour le HPCS et de 0,42 à 0,5 MPa pour le LPCS. Ces pressions correspondent aux pressions maximales des équipements. Comme attendu, les vitesses moyennes maximales atteintes sont supérieures à plus haute pression. L'alumine A1S1T2 a une vitesse maximale de 554 m.s^{-1} à 3 MPa alors qu'elle était de 425 m.s^{-1} à 1 MPa. De même en LPCS, A1S1 gagne plus de 100 m.s^{-1} en augmentant la pression de 0,08 MPa. Pour les deux dispositifs, la zone contenant les particules les plus rapides au centre du jet est aussi d'un diamètre supérieur. Le jet de particules est donc plus large et le front de particules plus étalé.

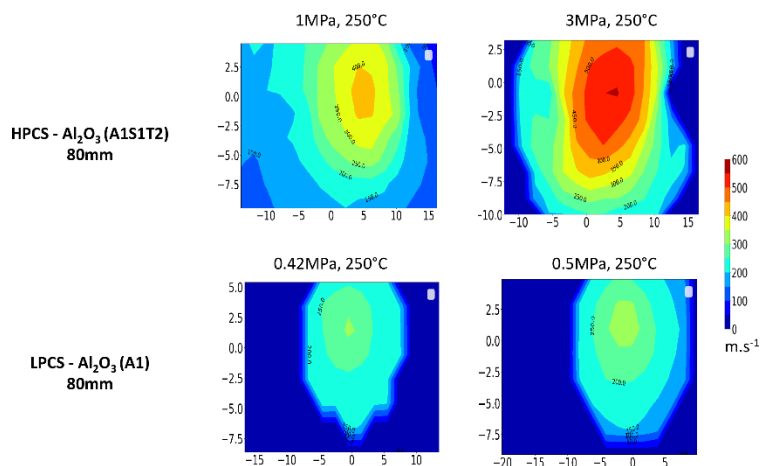


Figure 3-7. Cartographies des vitesses des poudres d'alumine A1S1T2 en HPCS et A1S1 en LPCS (2 pressions de gaz différentes)

I. 2. 2. 2. Influence de la température de gaz

Les deux mêmes poudres que précédemment ont été projetées à nouveau à la même distance de projection et chacune par un des deux dispositifs mais cette fois en modifiant uniquement la température du gaz, à savoir de 250 à 450 °C pour le HPCS et de 50 à 450 °C pour le LPCS. Des évolutions similaires, également

attendues, sont enregistrées si l'on augmente la température du gaz (Figure 3-8). Dans ces conditions, la vitesse maximale de l'alumine A1S1T2 en HPCS augmente de 68 m.s^{-1} et celle de A1S1 projetées en LPCS passe de 282 m.s^{-1} à 372 m.s^{-1} . Augmenter la température de projection permet donc d'augmenter aussi assez drastiquement la vitesse maximale des poudres mais aussi la température de celle-ci. Il n'existe pas de méthode de mesure *in-situ* de température de particule « froide » mais une approche calculatoire pourrait être entreprise. Chaque contour de vitesse possède un diamètre plus grand à plus haute température. Cependant, à cette distance de projection le diamètre global (ouverture du jet) ne varie pas de manière significative.

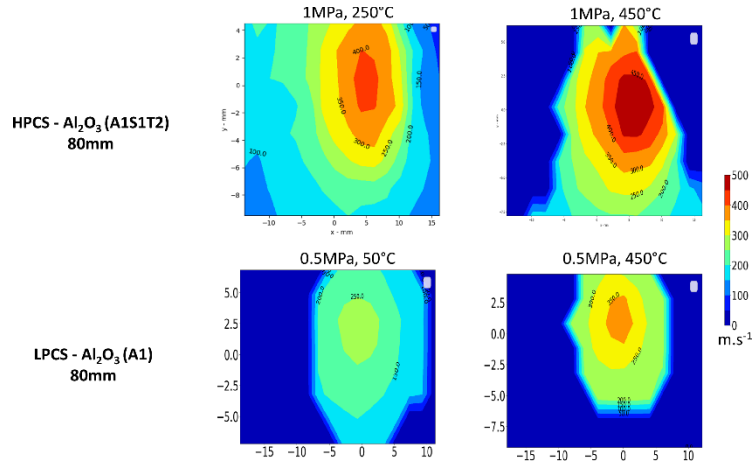


Figure 3-8. Cartographies des vitesses des poudres d'alumine A1S1T2 en HPCS et A1S1 en LPCS (2 températures de gaz différentes)

I. 2. 2. 3. Influence de la distance de projection

Dans cette analyse de vitesses, la distance de projection a pu être variée entre 40 mm et 160 mm pour les deux dispositifs et dans chaque cas pour 4 poudres avec une condition de gaz la plus proche possible. Ces résultats rassemblés dans le diagramme de la Figure 3-9 viennent conforter les résultats de la 3-5 précédent pour la poudre d'alumine de référence. On retrouve une diminution systématique de la vitesse maximale des particules lorsque la distance de projection augmente. En effet, l'entraînement visqueux du gaz diminue avec l'atténuation de sa vitesse due aux frottements avec l'atmosphère environnante. Chaque particule va avoir tendance à ralentir et devenir plus sensible aux effets de gravité. Certaines particules sont néanmoins moins sensibles à cela : notamment Y1 en LPCS et Z1 en HPCS.

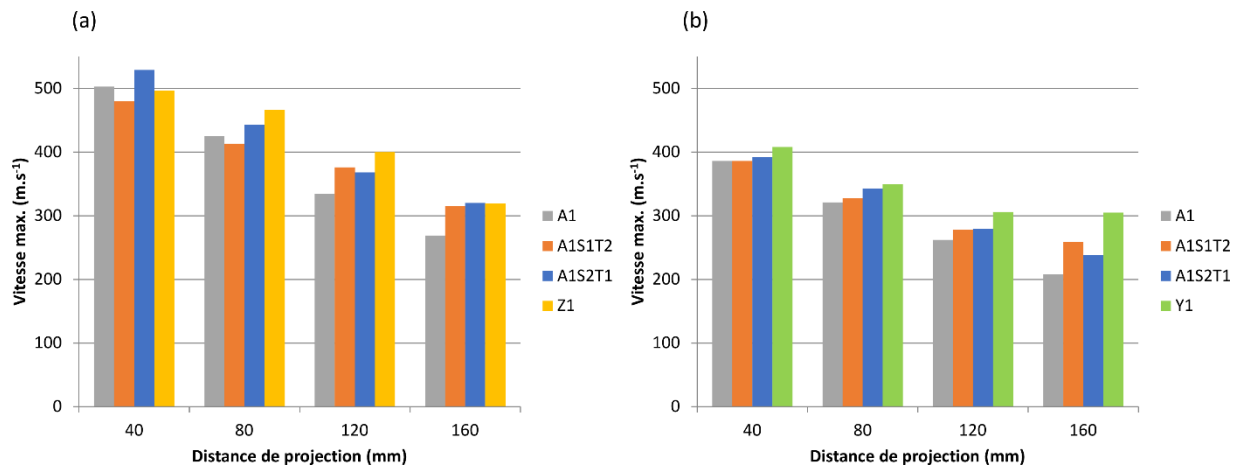


Figure 3-9. Evolution de la vitesse maximale des particules en fonction de la distance de projection (HPCS – N₂/1 MPa/250 °C vs LPCS – Air/0,5 MPa/250 °C)

La distance de projection sera dans cette étude un paramètre important. En effet, pour un dispositif cold spray donné, c'est le paramètre qui permet de faire varier la vitesse des particules de manière la plus

drastique. Pour Z1 en HPCS, la vitesse maximale des particules évolue de 497 m.s^{-1} à 319 m.s^{-1} en 120 mm. De même, Y1, projetée en LPCS voit sa vitesse maximale diminuée de 408 m.s^{-1} à 305 m.s^{-1} . La distance de projection permettra donc de voir indirectement l'effet de la vitesse sur les dépôts créés, tout autre paramètre fixé. Cela joue également sur le phénomène de bow-shock. On voit que pour la distance étudiée la plus grande, les vitesses restent assez élevées y compris en LPCS.

I. 2. 3. Influence des poudres sur le jet

Avec la Figure 3-9 précédente, pour appréhender mieux l'influence des poudres sur les vitesses et la morphologie du jet, on souhaite examiner des cartographies de vitesses, par exemple à $D_{\text{proj}}=80 \text{ mm}$, pour les deux dispositifs (Figure 3-10).

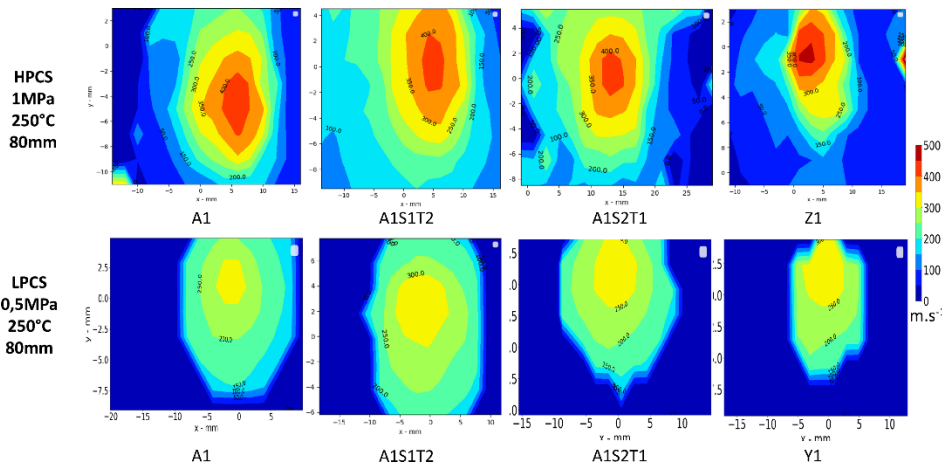


Figure 3-10. Cartographie des vitesses des particules en vol des différentes poudres à 80 mm (HPCS – $N_2/1 \text{ MPa}/250 \text{ °C}$ vs LPCS – Air/ $0,5 \text{ MPa}/250 \text{ °C}$)

La poudre d'alumine A1S2T1, de zircon Z1 ainsi que celle d'yttrine Y1 présente une granulométrie fine alors que A1S1 et A1S1T2 possèdent une granulométrie « medium ». A ces différences de taille selon les poudres s'ajoute également des différences en termes de densité que l'on rappelle dans le Tableau 3-1 ci-dessous.

Tableau 3-1. Rappel des valeurs de D_{50} et de densité He des poudres étudiées avec le DPV2000

	A1S1	A1S1T2	A1S2T1	Z1	Y1
D_{50} (μm)	38,6	36,6	23,8	23,0	27,1
Densité He (g.cm^{-3})	3,76	3,89	3,86	5,62	4,48

En comparant les cartographies de vitesses de A1S2T1 à celle de A1S1, on ne constate pas de différence importante entre les allures de jet pour les deux procédés ce qui contredit un peu les effets attendus en général au sujet de l'influence des tailles de poudre. Cependant, les vitesses maximales atteintes par la première est bien supérieure avec 443 m.s^{-1} alors que A1S1 atteint 425 m.s^{-1} à 80 mm en HPCS et respectivement 343 m.s^{-1} et 321 m.s^{-1} en LPCS. L'étalement du jet cependant reste très similaire. Comme attendu, la vitesse maximale est donc influencée par la granulométrie de la poudre mais l'influence reste limitée dans le cas de l'alumine.

Les densités des poudres fines Z1 et Y1 sont plus élevées que celles des poudres d'alumine. La zircon projetée en HPCS et l'yttrine projetée en LPCS possèdent toutes les deux des vitesses maximales de projection plus élevées que les poudres d'alumine. Surtout, chaque contour de vitesse pour ces poudres est plus petit que pour les poudres d'alumine. Les iso-valeurs de vitesse comparées ont un diamètre moyen d'ouverture à 80 mm plus petit (par exemple 11,2 mm pour Y1 en LPCS, contre 18,9 mm pour A1S1). Cela se voit aussi au centre du jet, où les particules ont les vitesses les plus élevées et dont le contour est beaucoup plus petit. Le jet de particules est donc plus étroit et plus directionnel pour ces poudres dont la granulométrie est plus fine et la densité plus élevée.

I. 3. Influence du substrat et contribution de l'arc de choc

Toutes les vitesses mesurées précédemment correspondent aux vitesses en vol et non à l'impact. Au niveau du substrat, avec l'arrêt brusque du gaz, une figure d'onde de choc, aussi appelée « bow-shock » (arc de choc) se forme (cf. Chapitre 1.I. 5. 2. 2). Avec ce phénomène et la présence d'une zone de stagnation des gaz juste au-dessus du substrat, les particules ont nécessairement une vitesse à l'impact plus faible que celle mesurée par le DPV-2000©. L'arc de choc ralentit les particules en fonction de leur diamètre au détriment des petites particules qui ont les inerties les plus faibles. De plus, un écoulement radial du flux de gaz dévié au niveau du substrat peut entraîner et dévier les particules de faible inertie sous l'effet de cette discontinuité du fluide à l'endroit de l'arc de choc. Cet effet est proportionnel à la vitesse des gaz et donc d'autant moins intense que le substrat est éloigné et que le gaz rejoint un régime d'écoulement sonique ou subsonique.

I. 3. 1. Cas des dispositifs HPCS et LPCS en milieu ouvert

Les expériences dites « spot » ont pour but d'essayer de caractériser ce phénomène en observant les perturbations du gaz sur l'apport de matière à défaut de pouvoir mesurer les vitesses et suivre les trajectoires des particules *in-situ* et en présence d'un substrat. Pour ce faire, différentes poudres céramiques ont été projetées avec les deux dispositifs cold spray. Les poudres A1S1 et Z1 servent d'exemple ici pour le HPCS ($N_2/1\text{ MPa}/250\text{ °C}$) et A1S1 et Y1 pour le LPCS (air/ $0,5\text{ MPa}/250\text{ °C}$). La poudre d'alumine sert de référence tandis que les autres permettent d'avoir des poudres plus fines mais de densité plus élevée. Deux distances de projection sont présentées (40 mm et 80 mm) afin de pouvoir tableur sur différentes vitesses de particules et deux effets d'arc de choc distincts (Figure 3-11).

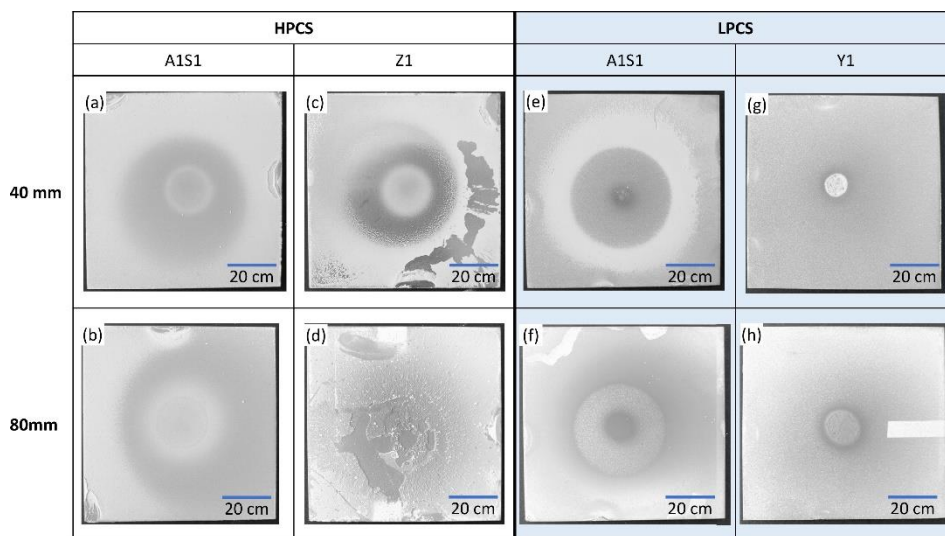


Figure 3-11. Expériences spots de différentes poudres (a), (b) A1S1 et (c), (d) Z1 en HPCS ; (e), (f) A1S1 et (g), (h) Y1 en LPCS à une distance de projection de 40 et 80 mm (HPCS – $N_2/1\text{ MPa}/250\text{ °C}$ vs LPCS – Air/ $0,5\text{ MPa}/250\text{ °C}$)

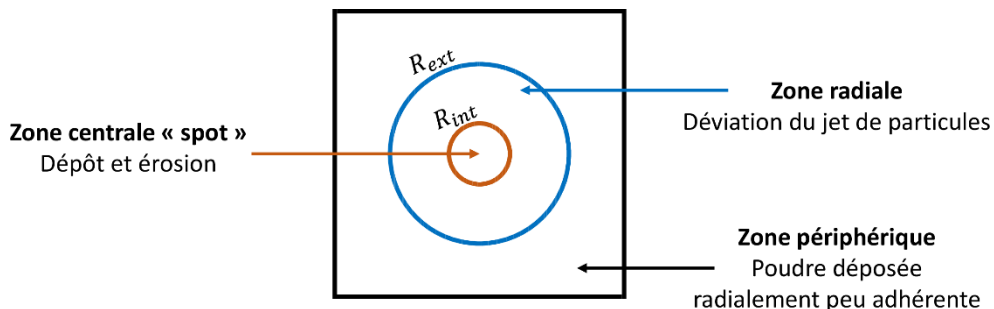


Figure 3-12. Schéma des zones "spot"

Un schéma des différentes zones observables est proposé Figure 3-12. Pour A1S1 (HPCS et LPCS) et Z1 (LPCS), il est évident que deux cercles concentriques délimitent trois zones différentes avec des apports de poudres

différents : une zone centrale avec la présence de dépôt et d'érosion, une zone radiale avec une déviation du jet de particules et une zone périphérique avec de la poudre déposée radialement et peu adhérente.

Pour A1S1 à 80 mm en HPCS par exemple (Figure 3-11-b), dans la zone centrale ($d < 20$ mm), on peut voir un certain dépôt, tandis que les particules de la zone environnante ($20 \text{ mm} < d < 50 \text{ mm}$) ont manifestement été déviées et/ou soufflées et projetées dans la région périphérique par un flux radial. Dans cette dernière région, ces particules sont uniquement collées au substrat, ie. elles ne résistent pas au souffle d'air provoqué lors du passage d'une soufflette. D'après la carte des vitesses mesurées à la même distance de projection sans substrat (voir Figure 3-10), la partie centrale de la couche déposée correspond aux particules possédant des vitesses entre 200 et 300 m.s^{-1} . A plus faible distance (Figure 3-11-a), le même phénomène se produit mais les diamètres des zones sont plus petits en raison du rapprochement de la buse. Les vitesses des particules correspondant à chaque cercle concentrique sont cependant les mêmes. Lorsque cette même poudre A1S1 est projetée en LPCS (Figure 3-11-e et f), les cercles concentriques sont aussi observables. Leurs rayons sont encore plus petits cette fois car la buse utilisée n'est pas la même. Le flux radial de gaz, et donc de poudre est aussi présent. D'autre part, à la plus faible distance, le dépôt est plus érodé au centre du jet pour cette poudre. Il laisse apparaître le substrat qui semble avoir subi une élévation de température et s'être corrodé.

Au-delà de l'observation de l'influence du flux de gaz sur les projections, ces expériences nous apportent des informations complémentaires concernant les différences de comportement des poudres lors de de l'impact. En effet, avec le dispositif cold spray haute pression, si l'on compare Z1 à A1S1, il est évident que le comportement n'est pas le même. A 40 mm, Figure 3-11-c, les cercles concentriques de taille similaire se sont aussi formés et correspondent approximativement aux mêmes vitesses (entre 200 et 300 m.s^{-1}). Cependant, les particules ayant été déviées et/ou soufflées radialement par le jet ont érodé et enlevé celles déjà présentes. Ce phénomène est encore plus flagrant à plus grande distance (Figure 3-11-d) : la zone centrale de dépôt a été partiellement érodée lors de la projection. Le reste du cercle central est encore observable. Dans cette zone, où finalement peu de particules sont restées ancrées dans le substrat, les vitesses mesurées étaient supérieures à 350 m.s^{-1} . La zone centrale de A1S1 à 80 mm paraît plus érodée que celle de Z1. Or, les particules de zircone Z1 sont plus fines et plus denses que celle de l'alumine A1S1. On peut alors supposer qu'à faible distance, les petites particules rebondissent sur l'onde de choc, il y a peu d'érosion au centre. A plus grande distance, l'onde de choc s'atténue laissant pénétrer ces particules à vitesse élevée, provoquant l'érosion des particules déjà déposées.

En cold spray basse pression, le comportement de Y1 avec ces essais de projection statique est intéressant à observer. En effet, il est différent de toutes les autres poudres, même A1S1 projetée dans les mêmes conditions. Y1 est une poudre fine et dense (cf. Tableau 3-1 ci-dessus). C'est la poudre qui a aussi la vitesse la plus élevée mesurée dans ces conditions de projection, notamment à 40 mm avec un faisceau de matière plus concentré (Figure 3-11-g). Pourtant, la figure concentrique d'arc de choc et de gaz dévié n'est pas visible sur cet échantillon. Seule la trace de la zone centrale de même diamètre que les particules en vol ayant une vitesse supérieure ou égale à 200 m.s^{-1} à adhérer au substrat. Ce résultat est confirmé à 80 mm (Figure 3-11-h), les particules de faible vitesse parviennent à adhérer au substrat dans la zone centrale. Les particules d'yttrine Y1 sont moins affectées par la zone de stagnation due à l'arc de choc et adhèrent plus au substrat. De l'érosion de la matière déposée est tout de même visible car le point créé n'est pas épais et ne forme pas de cône. Néanmoins, aucune autre zone n'est visible, comme si Y1 ne subissait pas l'effet d'arc de choc. On peut supposer que c'est probablement faux car certaines particules, les plus fines notamment, doivent rebondir où subir le flux radial dévié.

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

Ces expériences "spot " en HPCS ont montré que le centre du jet de particules peut atteindre le substrat malgré la présence de l'arc de choc et la décélération induite. Cependant, la perturbation générée par le substrat est clairement démontrée dans la région entourant le flux de gaz par la mise en évidence d'un effet de déviation et de souffle. Même si les particules sont plus ou moins sensibles à cet arc de choc, cet effet sera un élément clé lors du déplacement de la buse.

I. 3. 1. Cas du dispositifs V-LPCS sous vide dynamique

Il est intéressant d'analyser si le phénomène lié au gaz est modifié si l'atmosphère de projection est elle-même modifiée, en l'occurrence si l'on tend vers une condition de vide entretenu autour du jet et de la zone d'impact. C'est l'objet de la mise en place du dispositif cold spray basse pression en condition de vide dynamique. Pour ce faire, la poudre d'yttrine Y1 a été projetée sous forme de spots en LPCS et en V-LPCS avec les mêmes conditions de gaz (air/0,5 MPa/250 °C) et à différentes distances de projection (10, 40 et 80 mm). Le débit de poudre est de $3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ et la durée de projection de 1 min. Lors de la projection V-LPCS, l'atmosphère de projection est réduite à une pression ambiante de 3 kPa. Les vues de dessus de échantillons sont données dans la Figure 3-13 et le schéma d'explication précédent reste valable (Figure 3-12).

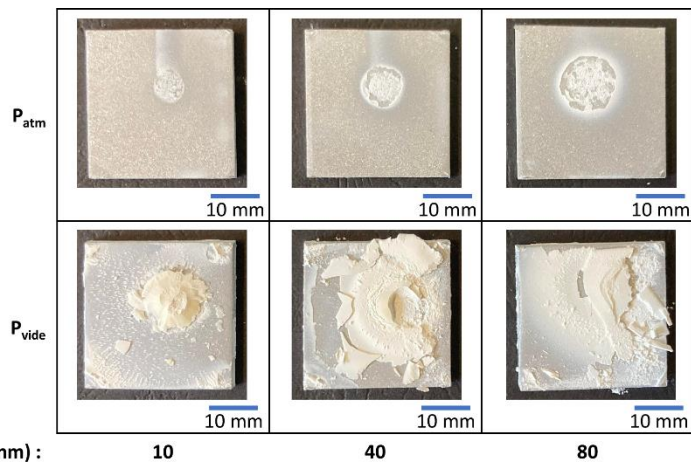


Figure 3-13. Expériences spots pour la poudre d'yttrine Y1 en LPCS (haut) et V-LPCS (bas) (Air/0,5 MPa/250 °C, $D_{proj} = 10, 40, 80 \text{ mm}$)

Les cercles concentriques, preuve de la déviation ou du souffle des particules ne sont pas visibles comme c'était le cas en HPCS. Des traces d'érosion concentriques dans les zones centrales de dépôt sont cependant visibles. Lors de ce type d'expérience, la poudre est projetée constamment pendant une minute, les particules impactent donc nécessairement les premières ayant adhéré au substrat. L'effet de martelage crée de l'érosion. Néanmoins, au centre du jet et pour toutes les distances de projection, la poudre paraît adhérer au substrat.

En présence d'un vide dynamique, le jet et l'apport de poudre au substrat sont manifestement très différents. Premièrement, le jet de poudre est plus large lorsque que l'on projette sous vide dynamique. D'autre part, pour chaque distance étudiée, un empilement épais a été créé sous forme d'un monticule. La hauteur maximale de ce monticule atteignant presque $500 \mu\text{m}$ à une distance de projection de 10 mm au centre du jet. Sur les distances plus élevées, le monticule présente un cratère en son centre. Le sommet a donc été érodé par les particules projetées successivement. A 80 mm, le dépôt a été partiellement détruit par le jet de particules. Pour ces expériences V-LPCS, la trajectoire du souffle de gaz et particules à la surface du substrat est visible. Après la zone centrale de dépôt, les particules sont déviées radialement dans la zone radiale. Sous vide à 10 mm, le cercle de rayon R_{ext} est marqué par un ensemble de particules et de traces radiales.

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

Afin de s'assurer que l'effet d'atmosphère et de pression en V-LPCS est tangible et reproductible, un mélange de poudre aluminium/alumine a été projeté dans des mêmes conditions de projection que la poudre d'yttrine. Il s'agit d'un mélange à 80 % (massique) d'une poudre d'aluminium de Toyal© possédant un D_{50} de 50 μm et à 20 % (massique) d'alumine de Saint-Gobain© avec un D_{50} inférieur à 30 μm . Les deux poudres sont sphériques et denses. Néanmoins, il est à noter que la densité est plus petite ce qui devrait rendre les particules plus sensibles au bow-shock. Cette fois-ci, des cordons ont été réalisés dans une atmosphère à la pression atmosphérique (milieu ouvert) puis à une pression de 3 kPa dans l'enceinte sous vide dynamique. La Figure 3-14 montre deux profils de rugosité de cordons mono-passe aluminium/alumine réalisés en cold spray basse pression et à l'aide du dispositif V-LPCS. Il est flagrant que la hauteur du cordon mono-passe est nettement plus élevée pour la projection sous vide dynamique car elle passe de 40 μm à 200 μm , ce qui traduit un rendement de dépôt beaucoup plus élevé. La largeur du cordon est ainsi plus grande de 1,5 mm en V-LPCS ce qui permet t de montrer que l'ouverture du jet est plus grande en V-LPCS. Finalement, le rendu de ces expériences sur un autre matériau, non céramique, permet de confirmer l'influence du vide dynamique sur les projections.

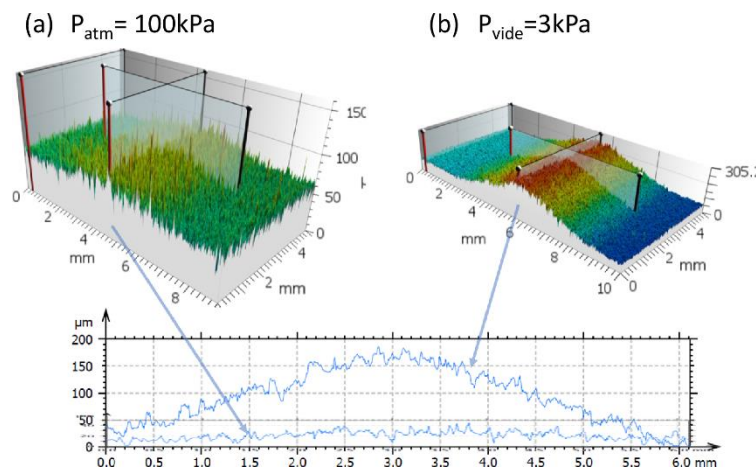


Figure 3-14. Profils de rugosité d'un cordon aluminium/alumine réalisé en (a) LPCS et (b) V-LPCS (LPCS et V-LPCS – Air/0,5 MPa/250 °C)

Ces résultats, assez inattendus, permettent de montrer le rôle important de la pression d'environnement de de projection qui devient un paramètre important dans la projection cold spray. Même si aucune visualisation du jet n'est possible actuellement, ces expériences spots permettent d'observer que le jet de particule est plus large et que le comportement de la poudre à l'impact n'est pas le même. Les hypothèses d'un jet plus ouvert du fait du vide entourant le flux de gaz, d'une vitesse accrue pour le gaz et pour les particules semblent raisonnables mais on peut également envisager un effet important sur le phénomène d'arc de choc possiblement diminué.

II. Mise en œuvre de cordons de dépôts céramiques par cold spray

Dans cette partie est présentée l'élaboration de cordons cold spray obtenus par un passage unique de la buse au-dessus du substrat. C'est l'élément unitaire d'un surfacage à reproduire pour l'obtention d'un dépôt. Il permet donc d'approcher le comportement à l'impact de la poudre en conditions de dépôt et de simplifier l'analyse du jet et de l'apport de matière déposée avec uniquement un recouvrement linéique lié au déplacement de la buse dans une seule direction. Par rapport à des expériences de dépôt complet, on évite la complexité des recouvrements entre deux cordons simples. Avec la mise en œuvre des différents dispositifs, il faut dans un premier temps essayer de cerner le comportement des poudres en ciblant la recherche d'une fenêtre de dépôt en évitant les cas d'érosion généralisée. Par rapport aux travaux de la littérature limités à un seul dispositif, la méthodologie mise en œuvre vise à explorer de manière la plus large possible différents cas de projection et de vitesses correspondantes grâce aux trois dispositifs. Il s'agit de les

discriminer au fur et à mesure du retour d'expérience et au mieux des expertises possibles sur la matière déposée. Tout d'abord, le domaine des vitesses les plus élevées est considéré par l'étude des cordons en HPCS. Sur cette base, on introduit ensuite l'étude de cordons obtenus en LPCS en milieu ouvert puis sous vide dynamique V-LPCS. Cette évaluation des dispositifs avec pour chacun différents paramètres du procédé s'accompagnent de l'examen du comportement des poudres céramiques agglomérées d'architectures variées.

II. 1. Cordons réalisés en HPCS

L'influence de trois paramètres du procédé HPCS : la pression, la température et la distance de projection, est présentée dans cette section. Les autres paramètres sont fixés. L'ensemble des paramètres utilisés est présenté Tableau 3-2. Pour chaque jeu de paramètres, un cordon mono-passe de chaque poudre projetée (A1S1, A1S1T2, A1S2T1 et Z1) avec le dispositif de cold spray haute pression est projetée sur un alliage d'aluminium A2017 sablé. Il permet dans un premier temps d'observer l'influence des paramètres procédés puis celui de la poudre.

Tableau 3-2. Paramètres du procédé de projection cold spray haute pression pour la réalisation de cordons

Nature du gaz de projection	N ₂	Type de buse	24TC
Pression du gaz de projection (MPa)	1 et 3	Angle de projection (°)	90
Température du gaz de projection (°C)	250 et 350	Distance de projection (mm)	40-80-120-160
Débit massique de poudre (g.min ⁻¹)	≅ 10	Vitesse robot (mm.s ⁻¹)	10

II. 1. 1. Influences des paramètres de projection : cas de l'alumine

Les résultats de projections de cordons mono-passes pour l'alumine A1S1 sont présentés Figure 3-15. Ces photos optiques de cordons en vue de dessus montrent les échantillons pour deux pressions de projection : 1 MPa et 3 MPa, ainsi que deux températures : 250 °C et 350 °C. Une matrice d'expérience est ensuite réalisée pour quatre distances de projections : 40, 80, 120 et 160 mm. Ce panel expérimental permet d'atteindre différentes vitesses de projection et différentes conditions de flux de gaz. Les vitesses moyennes des particules, lorsqu'elles ont été mesurées précédemment sont aussi présentes sur cette figure. Il est à noter que seuls les résultats pour cette poudre d'alumine sont présentés car elles sont représentatives de ce qui se passe pour les deux autres. En effet, aucune différence notable n'a été observée pour les deux autres poudres d'alumine dans leur comportement en projection. Afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu lors de ces projections cordon et pour mieux se repérer sur les échantillons, un schéma a été réalisé Figure 3-16. Deux zones sont alors définies (similaire aux expériences spot) : une zone centrale « cordon », avec la largeur de celui-ci et une zone radiale sur les bords de la première zone. Sur la plupart des échantillons ces zones sont visibles mais n'ont pas les mêmes caractéristiques (largeur et aspect).

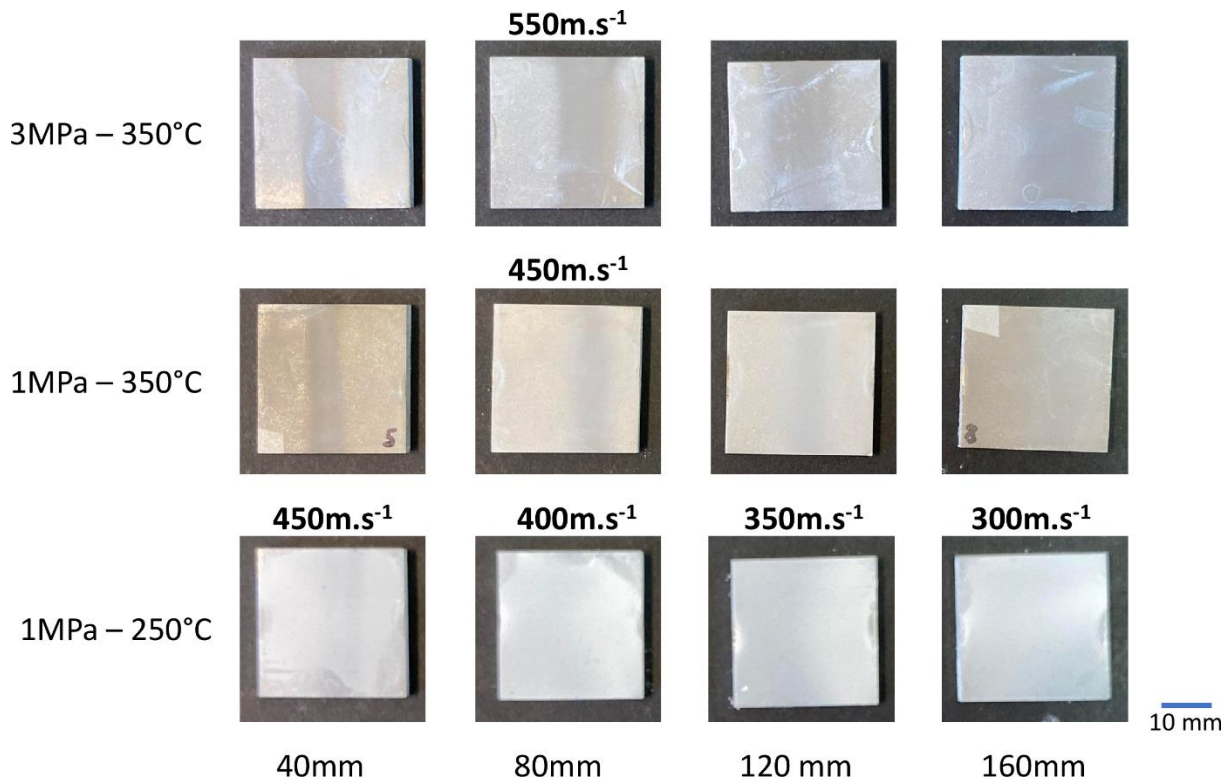


Figure 3-15. Influence des paramètres de projection sur les cordons HPCS d'alumine A1S1 : photos de cordons

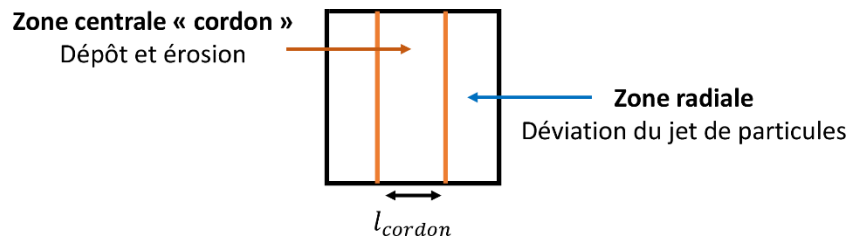


Figure 3-16. Schéma des zones "cordon"

Précédemment, il a été montré que la vitesse des particules augmente lorsque la pression des gaz est plus élevée. Aussi, le jet de particules a tendance à s'élargir. Les lignes 1 et 2 de la figure précédente permettent d'observer ces effets. Premièrement, à 40 mm, le cordon est observable mais ne correspond pas à un dépôt. Il s'agit en fait d'un effet de chaleur (brunissement) et surtout de sablage et d'érosion par l'alumine A1S1. Ce phénomène se retrouve sur l'ensemble de la zone centrale des échantillons avec un effet moins marqué lorsque la distance augmente. Les rebonds sont donc la caractéristique principale de ces essais cordons sur l'alumine brute d'atomisation A1S1 en HPCS. En effet, les particules sont arrivées avec une forte énergie cinétique, ont impacté le substrat, l'ont sablé et ont rebondi sans déposer de matière. L'examen visuel permet tout de même d'observer que de la poudre s'est déposée dans la zone centrale sur certains échantillons avec la pression la plus faible de 1 MPa, notamment à 80, 120 et 160 mm. Une trace blanche est observable. Ces mêmes constatations peuvent être observées lorsqu'à une même pression, la température évolue (ligne 2 et 3 de la figure). Une telle diminution de la température d'azote de 350 °C à 250 °C diminue la vitesse en vol de 450 à 400 m.s⁻¹ à une distance de projection de 80 mm. A partir de cette distance, les effets de la température peuvent être observés, notamment à 80 mm et 120 mm. Au-delà, la vitesse n'est déjà pas suffisante à 350 °C (tout autre paramètre fixé) pour créer un dépôt, donc l'énergie sera encore plus faible à 250 °C. A 80 mm et 120 mm, le cordon apparaît plus homogène et plus épais à la plus faible température (250 °C). Un film homogène de poudre fragmentée a été créé au centre du cordon. Dans la zone radiale, de la poudre paraît soufflée ou déviée.

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

Finalement, quatre distances de projection sont examinées depuis le début de cette section : 40, 80, 120, 160 mm. La vitesse maximale, à une pression de 1 MPa et une température de 250 °C diminue de 450 m.s⁻¹ à 300 m.s⁻¹ entre 40 et 160 mm. La largeur du cordon quant à elle augmente avec la distance de projection d'environ 20 mm à 35 mm. Visuellement, il paraît difficile d'observer l'augmentation de la largeur du jet. En effet, lors de la projection, les particules sont fragmentées, impactées, soufflées et parviennent à adhérer au substrat avec une adhérence suffisante pour résister à un souffle d'air comprimé. L'adhérence n'est cependant pas si élevée car un simple contact permet de retirer l'excédent de poudre. Les photographies montrent que certaines distances permettent d'obtenir des dépôts homogènes et paraissant plus épais. C'est le cas par exemple du revêtement réalisé à 1 MPa et 250 °C à 80 mm.

Deux vues de dessus MEB prélevées au centre de la zone centrale du cordon sont présentées Figure 3-17. Elles correspondent à deux échantillons représentatifs réalisés en projection HPCS à 1 MPa, 250 °C, le premier à 80 mm et le second à 160 mm. A 80 mm, la poudre apparaît fragmentée. Quelques fragments et particules élémentaires isolées sont impactées et restent parfois entières. Néanmoins, le dépôt est poudreux et l'adhérence faible (celui-ci ne résiste pas ou peu à un souffle d'air comprimé). Une juxtaposition de splats (particules isolées) forme un revêtement « crayeux » qui s'élimine au simple contact. A plus faible distance, des particules isolées impactées et fragmentées sont aussi visibles. Le revêtement paraît plus homogène à la surface du substrat. De la porosité est présente en vue de dessus. Les poudres se sont fragmentées, seuls les agrégats persistent dans ce cordon.

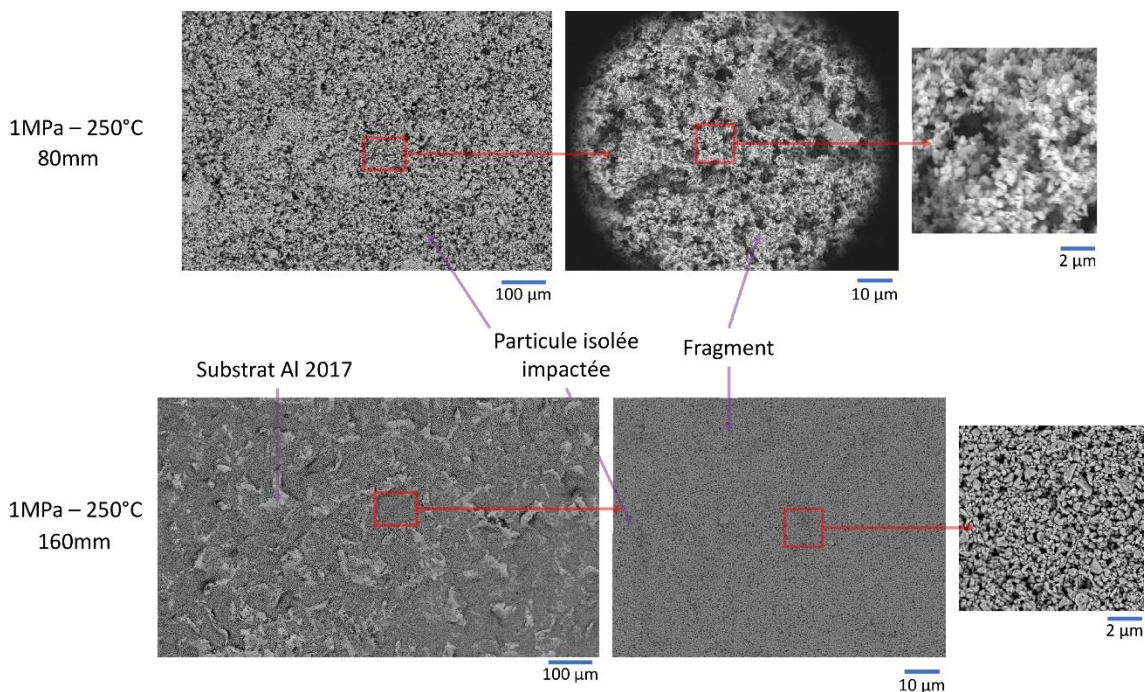


Figure 3-17. Vue de dessus MEB d'un cordon d'alumine A1S1 sur A2017 en HPCS
(a) 1 MPa, 250 °C, 80 mm (b) 1 MPa, 250 °C, 160 mm

Au regard des observations précédentes, en fonction des pressions et des températures de projection, l'effet du gaz lui-même ne peut être négligé. Une pression ou une température élevée avec le dispositif HPCS conduit à une vitesse des particules la plus élevée (plus de 550 m.s⁻¹). Elle entraîne la fracturation mais un très grand nombre de rebonds ou d'érosion de particules donc peu voire pas de particules restent adhérentes. C'est le cas le plus favorable aux perturbations d'arc de choc mais on voit que si l'on éloigne le substrat, il n'y a pas d'évolution très significative sur l'apport de matière et la phénoménologie d'impact envisagée sur cette poudre d'alumine. Avec l'alumine, il apparaît en revanche que réduire la pression permet de créer des mécanismes suffisants de fragmentation et la formation d'un film. En l'état des expériences sur cette poudre, on ne souhaite pas privilégier des pressions élevées telles que possibles en HPCS. On souhaite

donc investiguer une pression de gaz plus basse en HPCS (la plus basse possible). La température de gaz, elle, peut permettre de faire varier la vitesse des particules mais avec des caractéristiques du fluide différentes notamment le débit de gaz nettement plus bas. Or, comme pour la pression, augmenter celle-ci n'a pas un effet favorable sur la réalisation de projection cordon. Au contraire, une température plus faible de 250 °C, permet par exemple d'atteindre une vitesse de 400 m.s⁻¹ (au lieu de 450 m.s⁻¹ à 350 °C) et cela permet d'obtenir un dépôt dans la zone centrale. Il apparaît donc que diminuer la température et ainsi la vitesse des particules à l'impact est bénéfique à la création de cordon.

Finalement, il apparaît difficile de s'affranchir de l'effet d'onde de choc, notamment à faible distance (40 mm surtout). La zone centrale paraît alors érodée et la poudre soufflée ou déviée sur les bords vers la zone radiale. Ce phénomène est d'autant plus visible que la vitesse est élevée. Le choix d'augmenter la distance de projection permet d'une part de diminuer la vitesse, mais aussi d'atténuer l'effet « bow-shock ». Cependant, à partir de 160 mm, la vitesse est alors trop faible (300 m.s⁻¹) pour permettre une adhérence des particules sur le substrat. Il apparaît alors ici une fenêtre de déposition : une vitesse comprise entre 350 et 400 m.s⁻¹. Ces vitesses étant relativement faibles en cold spray, le choix d'utiliser des conditions de projections en pression et température basse a donc été fait par la suite. De plus, la distance de 160 mm, ne permettant pas d'atteindre des vitesses suffisantes a été abandonnée.

II. 1. 2. Influence de la poudre : cas de la zircone Z1

Dans le cas des paramètres HPCS optimisés au fur et à mesure des expériences analysées avec la poudre d'alumine brute d'atomisation, une seconde poudre agglomérée beaucoup plus fine mais d'une composition plus dense que l'alumine sert de comparaison. Il s'agit de la poudre de zircone Z1 (cf. Tableau 3-1 p103). Cette poudre a été projetée sous la forme de cordons mono-passes en HPCS avec les paramètres de température et de pression d'azote les plus bas pour les trois distances de projection retenues. Le débit de poudre est également le même (environ 10 g/min). Les observations optiques en vue de dessus sont données sur la Figure 3-19.

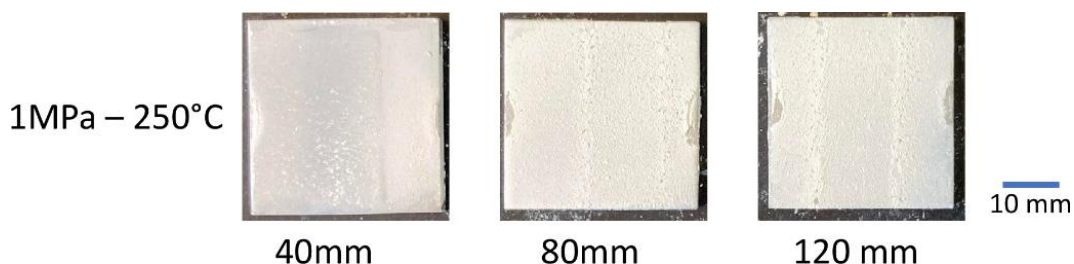


Figure 3-18. Influence de la poudre de projection sur les cordons cold spray HPCS : zircone Z1 : photo de cordons

De manière similaire aux expériences cordons avec la poudre d'alumine, la poudre de zircone est elle aussi affectée par le souffle ou la déviation du gaz avec une zone centrale de cordon et une zone radiale sur ces bords présentant moins de poudre. Cette signature caractéristique attribuée au rôle du flux radial de gaz est visible sur chaque échantillon. Dans la zone radiale, des particules déviées et peu adhérentes sont présentes. Cela donne un aspect très poudreux à cet endroit. Mais à la différence de la poudre précédente, un cordon bien formé est déposé au centre du jet avec une adhérence jugée meilleure (résistance à un jet d'air comprimé). Le cordon à la distance de projection 80 mm est visuellement plus marqué, d'allure homogène et continue avec une largeur d'environ 11 mm et une adhérence certaine.

En vue de dessus MEB de cet échantillon au centre de la zone centrale (Figure 3-19), celui-ci apparaît en effet recouvert d'un épais revêtement d'agrégats agencés entre eux pour former un film continu poreux. En vue de dessus, il est discerné ce qui doit correspondre à des particules isolées qui forment des îlots de poudre agglomérée. Leurs tailles sont comprises entre 40 et 90 µm. Or, la poudre a un D₅₀ autour de 23 µm. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cela : la première est la déformation et l'étalement de

la particule poreuse. La seconde est l'effet de l'arc de choc sur les particules qui viendrait opérer une sélection des plus grosses particules qui parviendraient à atteindre le substrat.

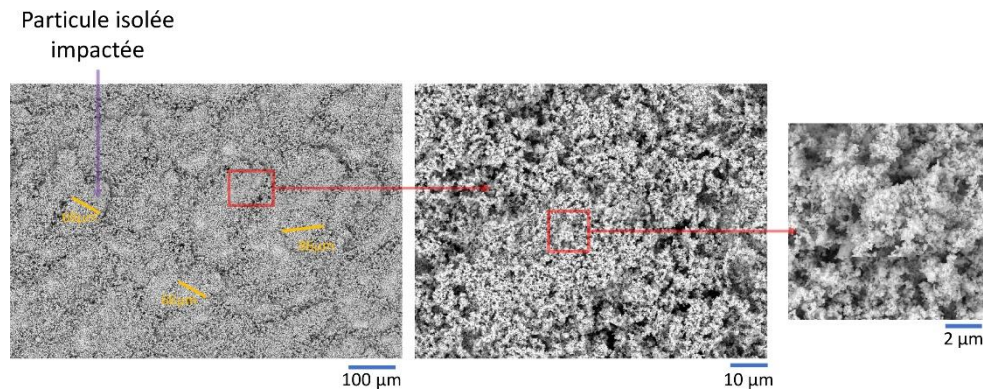


Figure 3-19. Vue de dessus MEB d'un cordon de zircone Z1 sur A2017 (HPCS – 1 MPa/250 °C, 80 mm)

La projection de cette poudre en HPCS permet de montrer l'influence de la poudre sur le rendu de projection à travers l'apport de matière qui est nettement plus prononcé pour la poudre de zircone que pour la poudre d'alumine, toutes deux agglomérées. La zircone apparaît plus apte à la déformation et à l'adhérence caractéristiques importantes lors de la projection cold spray.

II. 1. 3. Synthèse sur la projection HPCS

La projection HPCS de dépôts sous forme de mono-cordons a permis de réaliser des films minces d'alumine et de zircone en faisant varier différents paramètres de gaz (température et pression) et la distance de projection. Cependant, ces revêtements restent minces, peu adhérents et pas toujours homogènes, notamment pour les trois alumines testées. Une des raisons possibles à cela, en plus du flux radial de gaz et l'arc de choc qui peut respectivement dévier et ralentir les poudres est que l'énergie apportée par ce dispositif est trop importante par rapport à l'énergie nécessaire pour enclencher un processus d'impact permettant de faire adhérer ces particules et de les maintenir afin qu'elles supportent les autres impacts. L'hypothèse qu'il favorise le rebond des particules dures comme l'alumine est alors émise. L'apport d'une forte énergie est confirmé par la comparaison, grâce à la diffraction de rayon X, de la taille des cristallites obtenues après projection des cordons par rapport à celle de la poudre initiale (Tableau 3-3). Pour chaque poudre projetée en HPCS, la taille des cristallites a diminué de quelques nanomètres et de manière plus importante pour la poudre de zircone Z1. Le processus d'affinement structural laisse donc supposer une sollicitation mécanique réelle qui augmente la division au sein des cristallites pour les rendre plus petites ou qui opère une sélection des cristallites au profit des plus fins dans le processus d'impact. Ce processus n'a cependant pas permis de créer un dépôt épais et adhérent.

Tableau 3-3. Taille de cristallites avant et après projection des poudres projetées en HPCS – 1 MPa, 250 °C, 80 mm

	A1S1	A1S2T1	A1S1T2	Z1
Poudre initiale	96 nm	117 nm	146 nm	76 nm
Après projection	92 nm	102 nm	140 nm	56 nm

A la vue des résultats, l'influence des paramètres procédés a été abordée dans le cas d'expériences HPCS pouvant mener aux vitesses de particules les plus élevées. Les paramètres de pression et de température de gaz ont été diminués pour réduire l'énergie cinétique apportée aux particules. Cela a pour conséquence de diminuer la vitesse d'une part jusqu'à une vitesse critique (de l'ordre de $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) mais aussi d'augmenter la largeur du cordon et de diminuer l'effet de l'arc de choc. La zone centrale du cordon est alors plus adhérente et plus épaisse et la zone radiale plus pauvre en poudre. Lors de la poursuite de l'analyse du retour expérimental, le choix d'augmenter la distance de projection pour diminuer la vitesse des particules a aussi permis d'améliorer la qualité du cordon jusqu'à une certaine distance (160 mm) visiblement trop grande.

Finalement, l'examen des cordons les plus encourageants et nettement distincts en termes d'homogénéité, d'adhérence et d'épaisseur ont été obtenus à 1 MPa, 250 °C et 80 mm. En effet, à 40 mm, il est possible que la vitesse soit trop élevée et/ou que le flux du gaz et l'effet de l'arc de choc ne permettent pas à l'ensemble des particules d'atteindre le substrat ou si elles l'atteignaient elles peuvent en être chassées par les particules ou par le gaz lui-même. Au-delà des paramètres de projection, la poudre elle-même joue un rôle prépondérant. D'une poudre à l'autre, le comportement à l'impact et lors de projection cordon ne sera pas le même. Ainsi, la zircone aura une tendance à se fragmenter et se déformer. Ces phénomènes favorisent la création de cordons.

Ainsi, le choix de s'orienter vers les projections en cold spray basse pression a été fait pour tenter de balayer des paramètres proches et sensiblement moins élevés en termes de vitesses de flux et de particules. De plus, les différences de comportement n'étant pas significatives entre les différentes alumines, seule l'une d'entre elles (l'alumine A1S1 brute d'atomisation) sera conservée par la suite.

II. 2. Cordons réalisés en LPCS

Le changement de dispositif du cold spray haute pression au cold spray basse pression modifie le flux de gaz (vitesse et ouverture) et donc le flux de particules. En effet, les pressions et températures utilisées sont plus petites, la géométrie de buse est différente et surtout l'injection de la poudre s'opère radialement dans le divergent de la buse. Toutes ces différences vont permettre de créer un jet de particules différent, notamment impliquant une énergie cinétique moins élevée pour les particules et un arc de choc moins prépondérant. Comme vu précédemment, l'emploi de paramètres de gaz plutôt bas était bénéfique pour certaines poudres en HPCS, l'emploi du LPCS est donc une façon d'étendre l'étude paramétrique. Cette partie permet d'établir ces influences à partir de la connaissance des vitesses de vol et de l'analyse de cordons simples obtenus en LPCS pour un jeu de paramètre de gaz (azote dans ce cas), différentes distances de projection et différentes poudres.

II. 2. 1. Choix des paramètres LPCS et poudres projetées

Dans cette étude, les paramètres de pression et température sont choisis afin de compléter les paramètres HPCS les plus bas étudiés (et les plus encourageants) avec une pression plus petite en LPCS mais en conservant la même température de gaz. Les vitesses maximales enregistrées ont déjà été comparées pour les deux procédés dans la Figure 3-9 (p. 102) mais dans le cas de l'air (majoritairement azote) comme gaz de projection LPCS. Afin de faire varier la vitesse des poudres, l'ouverture et l'arc de choc au niveau du substrat, seule la distance de projection sera investiguée pour des valeurs comprises entre 10 et 80 mm. Un débit massique de 3 g.min⁻¹ plus faible qu'en HPCS a été choisi, en comparaison à la thèse d'E. Kergourlay [Kergourlay, 2016] avec cet équipement et une même vitesse de robot à 10 mm.s⁻¹. L'ensemble des paramètres LPCS sont résumés dans la Tableau 3-4.

Tableau 3-4. Paramètres du procédé de projection cold spray basse pression pour la réalisation de cordons

Nature du gaz de projection	N ₂	Type de buse	CK35
Pression du gaz de projection (MPa)	0.5	Angle de projection (°)	90
Température du gaz de projection (°C)	250	Distance de projection (mm)	10-40-80
Débit massique de poudre (g.min ⁻¹)	≅ 3	Vitesse robot (mm.s ⁻¹)	10

Les poudres sélectionnées pour ces essais avec le dispositif cold spray basse pression sont l'alumine et la zircone comme précédemment auxquelles s'ajoute une nouvelle nature de poudre qui est l'yttrine Y1. Pour l'alumine en revanche les expériences concerneront uniquement à la poudre A1S1 et pour la zircone yttriée, la poudre Z2 qui n'a pas été projetée en HPCS est introduite pour une comparaison avec les essais précédents car la poudre Z1 ayant une coulabilité faible, il est apparu impossible de convoyer la poudre jusqu'à la buse LPCS. Cette poudre Z2 de même composition que Z1 a été développée lors de la thèse avec un diamètre

moyen plus grand que Z1 pour se rapprocher des poudres avec un D_{50} proche de A1S1. À la vue des expériences précédentes, cette poudre Z2 a été confectionnée de manière à être aussi plus poreuse. L'yttrine Y1 fait son entrée dans ces expériences basses pression. Cette poudre est onéreuse en raison du prix des précurseurs, elle a été utilisée uniquement après une première optimisation avec les autres poudres disponibles en plus grande quantité.

II. 2. 2. Influence de la poudre

II. 2. 2. 1. Réalisation de cordons d'alumine A1S1

Trois cordons sont réalisés sur substrat A2017 (Figure 3-20). Aux distances de 10 mm et 40 mm qui correspondent à une vitesse maximale supérieure ou égale à 386 m.s^{-1} , un sablage fin est observé ce qui traduit à nouveau un rebond des particules. La largeur du trait sablé est plus large à 40 mm conformément aux observations du jet réalisé précédemment. A 80 mm, où la vitesse maximale est de 321 m.s^{-1} , un film mince est formé mais il apparaît poudreux sur toute la surface et est facilement soufflé par un jet d'air.

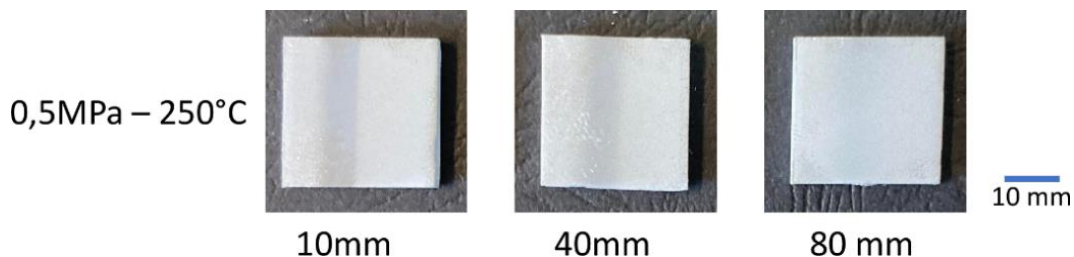


Figure 3-20. Cordons cold spray LPCS : alumine A1S1 : photo de cordons

L'alumine, qui est la moins poreuse et la plus dure des poudres de cette étude ($HV_{0,01} \sim 58$), n'apparaît pas non plus comme une poudre adaptée à la création d'un dépôt avec le dispositif cold spray basse pression. Il apparaît difficile d'activer des mécanismes d'adhérence et d'accumulation.

II. 2. 2. 2. Réalisation de cordons de zircone Z2

De la même manière, trois cordons de zircone Z2 ont été réalisés (Figure 3-21). Cette poudre, d'une dureté plus faible d'une part, plus poreuse et avec une taille de cristallite plus fine que l'alumine était, selon nos hypothèses, supposée se comporter différemment à la projection. Ainsi, lorsque la zircone a été projetée à 10 mm et 40 mm, une trace de sablage fin comportant quelques résidus de zircone a été obtenue. A 80 mm en revanche, la trace du passage de la buse est d'une part plus large, mais a permis de créer un film mince de zircone.

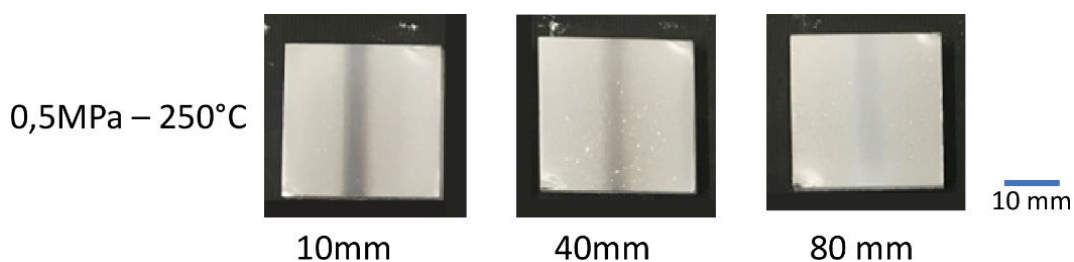


Figure 3-21. Cordons cold spray LPCS : zircone Z2 : photo de cordons

Une observation en coupe au MEB est proposée Figure 3-22. Un film mince homogène d'une dizaine de micromètres d'épaisseur est mis en évidence. Il paraît cohérent et adhérent à la surface sablée. La poudre Z2 s'est fragmentée et la matière divisée s'est ainsi déformée et étalée de manière compacte et homogène à la surface du substrat en épousant et remplissant la forme rugueuse du substrat. La rugosité paraît favoriser l'ancrage mécanique de la poudre et donc son adhérence. L'épaisseur est ainsi supérieure dans les creux de la rugosité. L'architecture agglomérée de la poudre initiale est reconnaissable. Néanmoins, certaines porosités visibles sur les coupes des poudres se sont écrasées ou ont été remplacées par des particules qui

ont subi un déplacement de matière dans l'édifice poreux. Le dépôt est donc plus dense que la poudre. Quelques fissures se sont créées à l'intérieur du dépôt, mais l'ensemble reste homogène et cohérent même si des différences d'épaisseur subsistent.

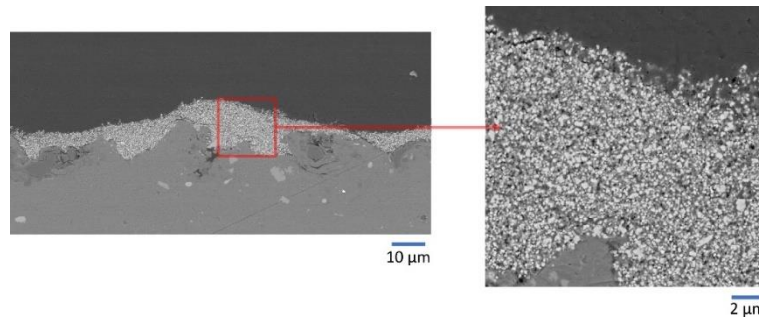


Figure 3-22. Vue en coupe MEB d'un cordon de zircone Z2 sur A2017 (LPCS – 0,5 MPa/250 °C, $D_{proj} = 80$ mm)

II. 2. 2. 3. Réalisation de cordons d'yttrine Y1

L'yttrine Y1 est la poudre qui se différencie le plus des autres. Elle possède une taille de cristallite très fine (51 nm) et ainsi une surface spécifique très élevée de l'ordre de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sa dureté est équivalente à celle de la zircone mais sa densité est plus faible ($4,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Elle a aussi la particularité d'avoir des agglomérats plus grossiers dans son architecture. Les mêmes paramètres que précédemment ont donc été utilisés pour réaliser trois cordons d'yttrine (Figure 3-23).

L'observation des échantillons à l'œil permet de voir de manière évidente que cette poudre n'a pas le même comportement en projection avec un dépôt créé à chaque distance de projection. Les cordons obtenus sont homogènes et adhérents. Ces photos permettent clairement d'identifier l'augmentation de la largeur du jet de poudre d'yttrine avec la distance. Ainsi, du fait de l'ouverture du jet, le cordon réalisé à 80 mm est plus diffus et moins épais. A 10 mm, le cordon apparaît dense et d'une épaisseur la plus prononcée. De l'érosion est observable dans la zone centrale du cordon. A cette vitesse de déplacement du robot, il est possible que certaines particules impactent les premières qui sont déjà ancrées dans le substrat et viennent éroder les premiers splats déposés. Un comportement intermédiaire est observé à 40 mm.

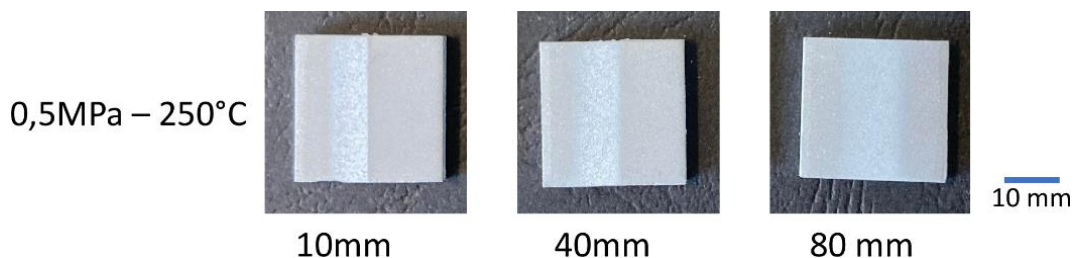


Figure 3-23. Cordons cold spray LPCS : yttrine Y1 : photo de cordons

Les observations en coupe MEB des échantillons à 10 mm et 80 mm confirment les observations macroscopiques en vue de dessus (Figure 3-24). Dans les deux cas, l'architecture de la poudre est reconnaissable. Les agglomérats sont encore visibles même s'ils paraissent moins présents et plus petits après projection à 10 mm. A cette distance, la vitesse est plus élevée et doit permettre de fragmenter la poudre et ses agglomérats. Les agrégats peuvent alors s'étaler sur le substrat et remplir chaque rugosité avant d'être compactés. A la surface du dépôt, une partie de la poudre n'est pas entièrement compactée. En-dessous, le film créé est dense et la porosité initialement visible dans la poudre a été réduite. Cependant, de nombreuses fissures se sont créées et propagées. En effet, lorsque des particules s'impactent entre elles un effet de martelage apparaît : des impacts successifs compactent les poudres et peuvent engendrer de nouvelles contraintes. A cette échelle, des fissures peuvent alors apparaître.

C'est le cas aussi à une distance de projection de 80 mm, même si les fissures sont moins présentes sur la coupe présentée. Cependant, la poudre d'yttrine apparaît moins compactée. Ce constat est logique : moins d'énergie cinétique a été apportée, les porosités de la poudre se sont donc moins écrasées et la possibilité de mouvement de matière dans l'architecture est réduite. Le contact et l'adhérence à cette distance de projection entre la poudre et le substrat paraissent par ailleurs plus intimes, avec moins de décohésion. L'adhésion paraît alors meilleure à une plus grande distance de projection. La fissure, initialement entre le dépôt et le substrat, s'est propagée dans celui-ci plutôt que de suivre l'interface.

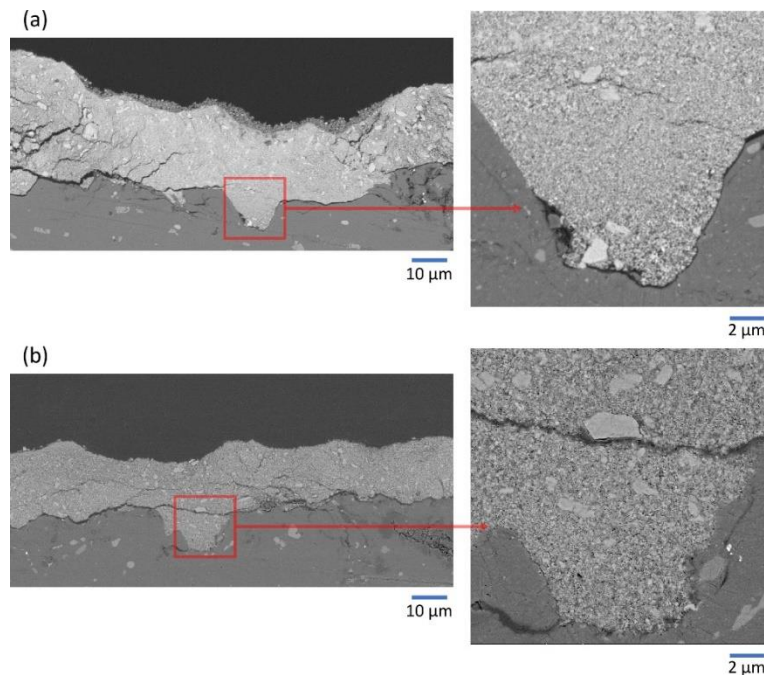


Figure 3-24. Vue en coupe MEB de cordons d'yttrine Y1 sur A2017
(a) LPCS – 0,5 MPa, 250 °C, 10 mm et (b) LPCS – 0,5 MPa, 250 °C, 80 mm

Cette poudre d'yttrine Y1 n'a donc pas le même comportement que les autres poudres de l'étude. Elle apparaît plus apte à la compression et compaction.

II. 2. 3. Synthèse sur la projection LPCS

Exceptée pour la poudre d'alumine, aux particules les plus dures, la projection cold spray par le dispositif basse pression paraît plus adaptée pour les poudres céramiques agglomérées présentées dans cette étude. Les résultats expérimentaux sur la poudre de zircon ytrié et sur l'yttrine montrent qu'il existe des déformations des particules pendant la projection cold spray. La déformation s'est produite sous la forme d'un étalement radial et d'une compaction dans la direction de l'impact. Il est noté que le rendement n'est pas de 100 % car une partie des particules rebondit ou est déviée et une autre participe parfois à l'érosion des couches créées. La poudre d'yttrine permet d'obtenir le cordon le plus épais dans ces conditions de projection malgré de la fissuration et des décohésions. Il apparaît alors que la réalisation de projection cordon est directement liée à l'architecture et aux caractéristiques physico-chimique de la poudre. Une poudre plus poreuse, avec des cristallites plus fines paraît alors plus adaptée à ces expériences

II. 3. Cordons réalisés en V-LPCS

Lors de cette étude, la question de l'atmosphère de projection a été soulevée pour deux raisons : se rapprocher des conditions de projection de « l'aerosol deposition method » dont les projections se font sous vide et aussi parce que le cold spray basse pression pouvait être installé sans modification de l'équipement dans une cabine CAPS disponible au centre des matériaux. Il y avait ainsi une manière directe d'évaluer un effet de pression d'environnement pour le même équipement. Les premiers essais sous vide dynamique avec

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

des expériences spots et cordons à 3 kPa ($N_2/0,5$ MPa/250 °C) ont montré un flux de particules plus large et un taux de matière déposée plus important conduisant à une consolidation plus importante pour un métal comme l'aluminium (avec 20 % d'alumine) et pour l'yttrine Y1 (Section I. 3. 1.). Les vitesses n'ont pas pu être mesurées dans le CAPS sous vide dynamique mais l'hypothèse d'une vitesse plus élevée est plausible. Afin d'étoffer ces observations, trois poudres ont été projetées en V-LPCS : l'alumine A1S1 qui sert de référence, l'yttrine Y1 et la poudre de zircon Z2. Cependant, cette dernière n'a pu être projetée qu'une seule fois lors de ces expériences et avec des problèmes de coulabilité. En effet, elle s'est révélée très friable dans le temps (Figure 3-25). Autrement dit, elle s'est fragmentée dans le récipient du distributeur de poudre lors des premières utilisations en LPCS et n'a pu être renvoyée correctement lors des projections suivantes. Sur la vue de la poudre libre au MEB, les particules ne sont plus sphériques mais apparaissent comme brisées avec plus de petits fragments.

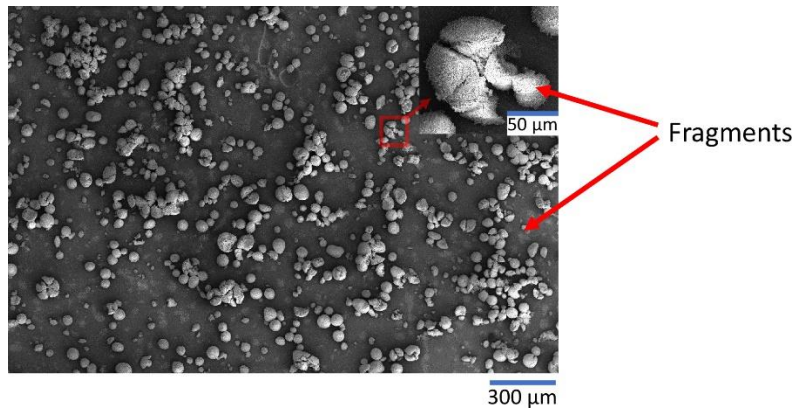


Figure 3-25. Poudre de zircon ytrié Z2 après un premier passage dans le distributeur

II. 3. 1. Réalisation de cordon d'alumine, A1S1

Jusqu'à présent, l'alumine A1S1, poudre d'une dureté élevée et dense s'est révélée peu adhérente. Il paraissait donc intéressant de voir si un changement d'atmosphère pouvait améliorer ou créer les phénomènes responsables de la fragmentation puis de l'adhérence des particules. Ainsi, trois cordons sont réalisés sur substrat A2017 (Figure 3-26). A 10 mm et 40 mm, correspondant à une vitesse maximale supérieure à 386 m.s⁻¹, un sablage fin est observé. A 80 mm, la trace du flux de particules n'est pas visible.

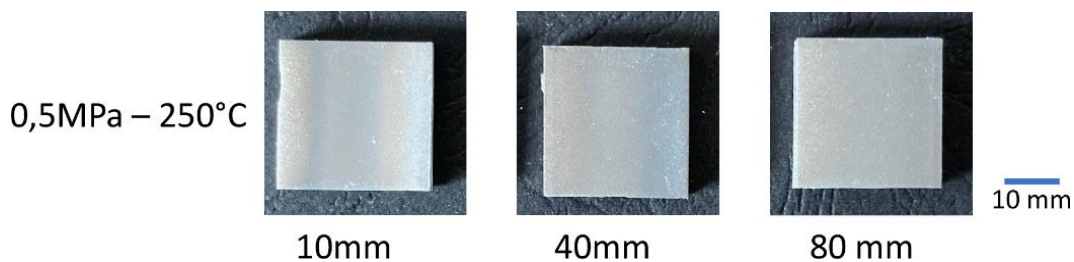


Figure 3-26. Cordons cold spray V-LPCS (sous vide dynamique) : alumine A1S1 : photo de cordons

Afin d'observer une potentielle interface fine entre des particules d'alumine et le substrat en A2017, des coupes transverses de chaque échantillon ont été visualisées au MEB (Figure 3-27). Les vues présentées sont prises au centre du cordon créé. La rugosité du substrat a été modifiée par rapport à l'état de surface initiale : d'un Ra à $4,1$ µm, il est, pour l'échantillon réalisé à 10 mm, de $3,4$ µm. Un sablage fin est donc réalisé lors de la projection sous vide dynamique de l'alumine A1S1. Il en est de même pour chaque distance de projection. Sur les coupes transverses, aucune trace de poudre déposée n'est observable. Seules quelques résidus sont parfois présents dans des cavités, mais aucun dépôt n'a pu être réalisé avec cette poudre. Elle ne paraît pas adaptée à ce genre de réalisation. Sa capacité à se déformer, se fragmenter et adhérer paraît inexistante. Sa dureté et densité élevées provoquent uniquement le rebond sous l'effet d'une grande vitesse

de projection. Néanmoins, ces essais montrent que la poudre, même fine, parvient à atteindre le substrat malgré l'arc de choc sous vide créé à la surface du substrat.

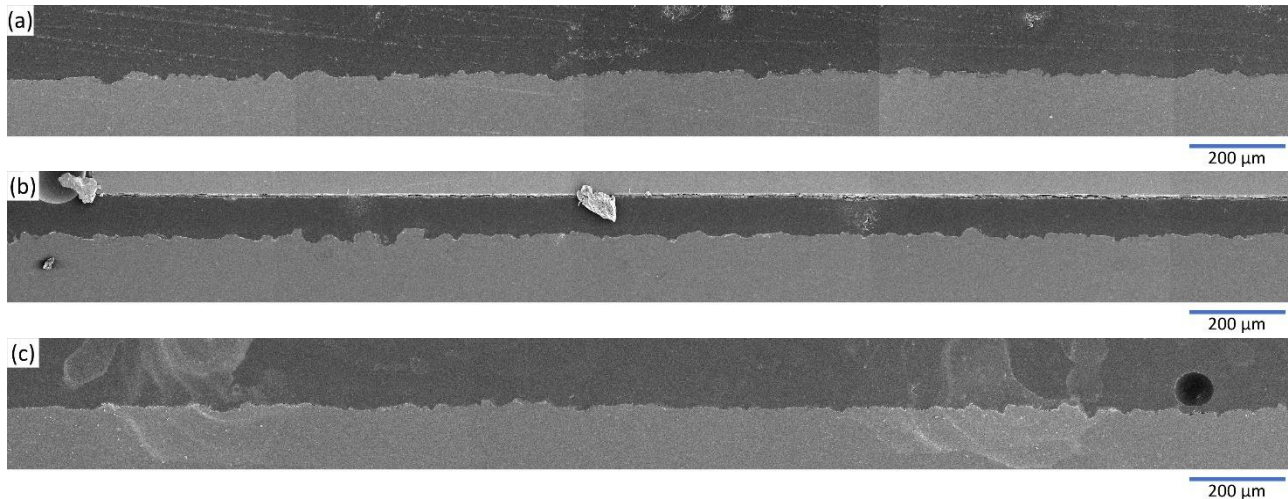


Figure 3-27. Vue en coupe MEB de cordons d'alumine A1 sur A2017 à une distance de projection de (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (V-LPCS – 0,5 MPa/250 °C)

II. 3. 2. Réalisation de cordons de zircon, Z2

Des cordons de zircone yttrée ont été réalisés en cold spray basse pression sous vide dynamique. La reproductibilité de ses résultats n'a pu être vérifiée. En effet, la poudre de zircon s'est fragmentée et des problématiques de coulabilité ont été observées lors de ces projections. La buse ou les tuyaux ont pu être momentanément bouchés. Il faut donc prendre en considération que le débit de poudre devait être alors moins élevé et peu constant. Néanmoins, la zircon Z2, déjà prometteuse en LPCS conventionnel paraît adhérer au substrat. En effet, un film mince est déposé à la surface du substrat. Trois cordons ont donc été obtenus à 10, 40 et 80 mm (Figure 3-28). Ces observations optiques en vue de dessus permettent de voir que plus la distance de projection est grande, moins les particules adhèrent au substrat. Là où la trace du flux est visible, elle apparaît plus large qu'en LPCS conformément aux expériences spots en V-LPCS avec la poudre de zircon Z1.

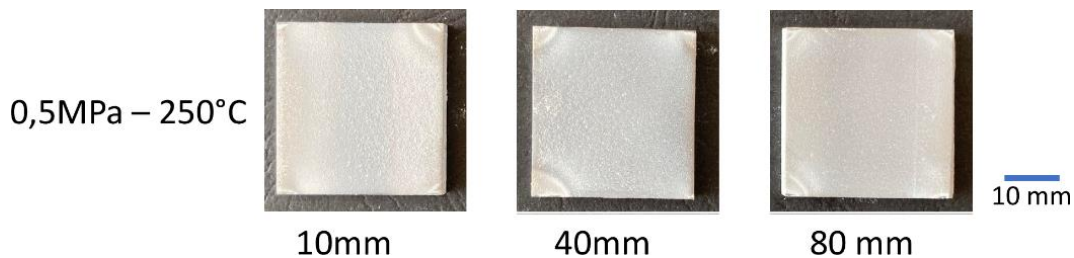


Figure 3-28. Cordons cold spray V-LPCS (sous vide dynamique) : zircon Z2 : photo de cordons

Du fait de la problématique d'écoulement de la poudre, il est impossible de comparer ces projections avec toutes celles réalisées précédemment. Les problématiques inhérentes à la poudre (fragmentation, coulabilité) et au cold spray expliquent le fait que les dépôts soient très fins par rapport à celui présenté en LPCS (Figure 3-29). Des agrandissements de certaines zones permettent tout de même de comprendre qu'un film très mince a été formé ($\leq 10 \mu\text{m}$). Il est continu et adhérent. L'ancrage mécanique et l'enchâssement de la poudre dans les creux de chaque rugosité du substrat est observable. De plus, la poudre de zircon s'est bien fragmentée, déformée et compactée. Malheureusement, il n'a pas été possible de montrer que le vide pouvait avoir un quelconque bénéfice sur la croissance du dépôt avec cette poudre. La seule conclusion possible à la vue de ces vues en coupe MEB est que le vide, en modifiant les conditions d'apport de matière, paraît bénéfique car cela a permis de limiter les décohésions et les fissures dans l'épaisseur déposée. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer cela : moins d'impacts successifs (car moins de poudre qui coule)

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

signifient moins d'érosion mais aussi moins d'effet de martelage pouvant générer des contraintes créant des décohésions et fissures. Mais aussi, il est possible qu'un meilleur ancrage mécanique soit réalisé avec cette poudre qui a une densité plus élevée que les autres donc des énergies cinétiques et d'impact plus élevées pouvant créer une déformation locale plus importante du substrat.

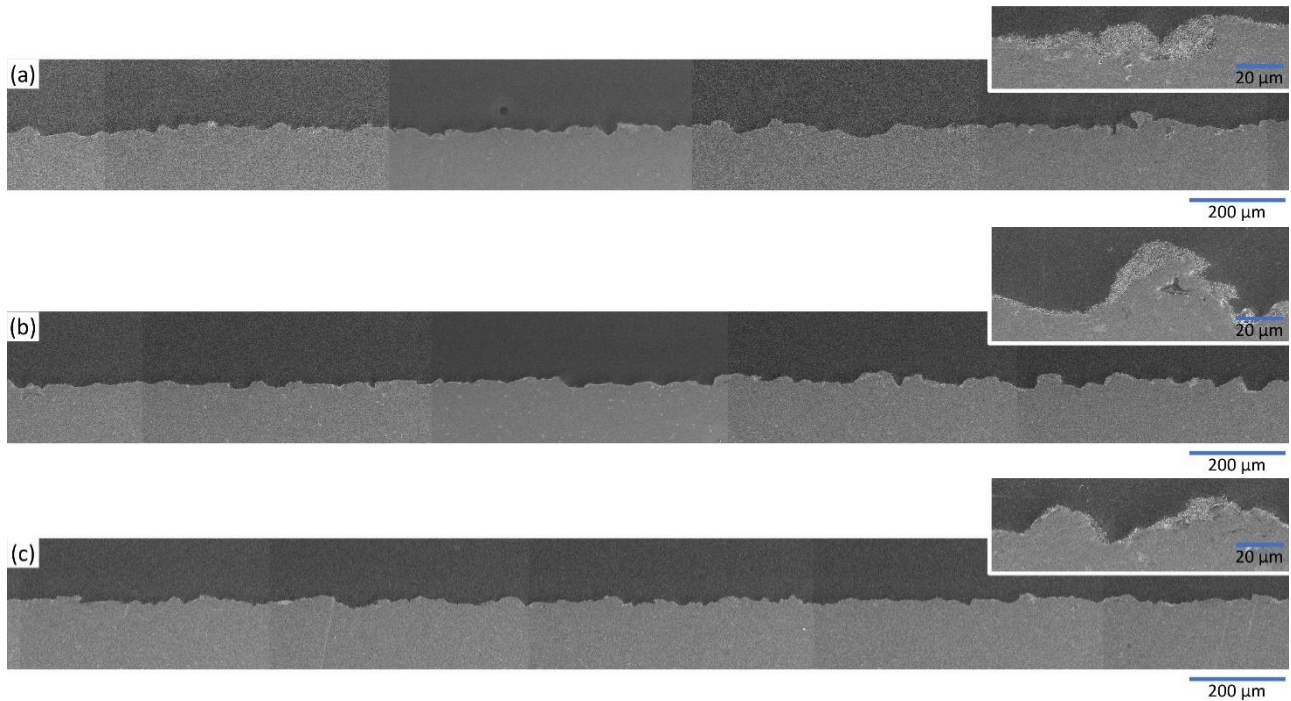


Figure 3-29. Vue en coupe MEB de cordons de zircone Z2 sur A2017 à une distance de projection de (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

Le diffractogramme normalisé de la poudre de zircone yttrée Z2 avant et après dépôt, Figure 3-30, montre les deux phases présentes dans la poudre ainsi que le substrat A2017 dans le cas du dépôt. En effet, le revêtement étant peu épais, le faisceau de rayon X va pénétrer le substrat qui va lui aussi diffracter. Mais ce qui est intéressant, c'est qu'une différence notable d'intensité sur les différents pics identifiés de la zircone yttrée pour la phase monoclinique ainsi que pour la phase tétragonale est observable. La largeur des pics quant à elle, est presque identique, légèrement plus resserrée pour le dépôt.

Afin de pousser l'analyse de la diffraction de rayon X jusqu'au maximum, une quantification des phases ainsi qu'une mesure de la taille des cristallites a été réalisée grâce au logiciel Brucker®. Les résultats sont présentés Tableau 3-5. D'après cette analyse, une augmentation de la proportion de la phase tétragonale serait obtenue ainsi qu'une augmentation de la taille des cristallites jusqu'à un facteur 17 pour la phase monoclinique.

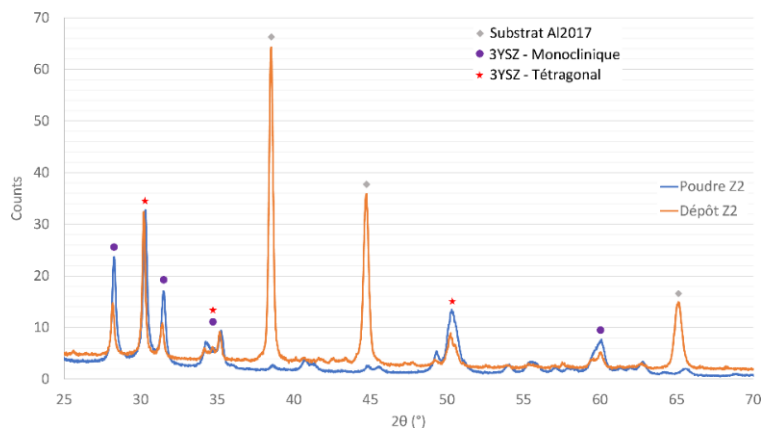


Figure 3-30. Diffractogrammes X de la poudre de zircone Z2 avant et après dépôt normalisés

Tableau 3-5. Composition et taille moyenne de cristallites de la poudre Z2 avant et après dépôt (par DRX)

Poudre	Zircone Z2	
	Avant projection	Après projection
Etat		
Composition, %	42,99 : tétragonale (t) 57,01 : monoclinique (m)	53,30 : tétragonale (t) 46,7 : monoclinique (m)
Taille moyenne de cristallites, nm	37 (t) 35 (m)	260 (t) 600 (m)

Il est difficile à ce stade de la réflexion de statuer sur l'origines de ces différences observées en DRX. Ces évolutions pourraient être attribuées à des changements structuraux sous l'effet d'un choc dynamique : taille de cristallite, création de dislocations à l'échelle cristalline par exemple. Les hypothèses de croissance des grains, sélection de phases, changement de phases, de plasticité, densification ou encore orientation préférentielle seraient à approfondir. De plus, les dépôts étant très fin, un travail préliminaire sur les diffractogrammes serait à faire afin d'éliminer la contribution du substrat. Ce type de travaux requiert une approche plus locale avec des outils comme le MET qui se heurte cependant à ce stade à la production de lames prélevées aux endroits d'intérêt et qui soient exploitables.

II. 3. 3. Réalisation de cordons d'yttrine, Y1

Lors des projections avec le dispositif de cold spray basse pression, l'yttrine est apparue plus apte à la création de dépôt. Elle a adhéré et un réarrangement des agglomérats a permis de créer un cordon continu présentant des défauts comme un manque d'homogénéité sur sa largeur, des fissures et encore des décohésions. Lors des comparaisons des projections spots, sous atmosphère et sous vide dynamique, une région de dépôt a été créée sous forme d'un monticule épais. Pour confirmer que l'atmosphère de projection a un effet bénéfique sur le rendement de déposition du dispositif cold spray avec la poudre d'yttrine Y1, trois cordons cold spray V-LPCS ont donc été réalisés à différentes distances de projection : 10, 40 et 80 mm (Figure 3-31). Comme lors des projections sous pression atmosphérique, un cordon d'environ 50 µm est observable à la distance de projection de 10mm. Sur cet échantillon, à une distance de projection de 10 mm, il apparait dense et continu. Un défaut de fabrication lié à la buse de projection est aussi observable : la zone centrale du cordon est plus épaisse sur la partie droite que la partie gauche, cela est probablement dû à une buse partiellement usée et/ou bouchée. Néanmoins, ce dépôt est adhérent et possède une bonne cohésion. A 40 mm et 80 mm, un cordon a aussi pu être créé. Il est plus diffus, apparait moins épais (respectivement 30 µm et 10 µm environ) mais d'une largeur plus grande (10 mm contre 5 mm à plus faible distance de projection) avec l'effet du vide dynamique et de la distance de projection plus élevée. Ces cordons sont tous adhérents.

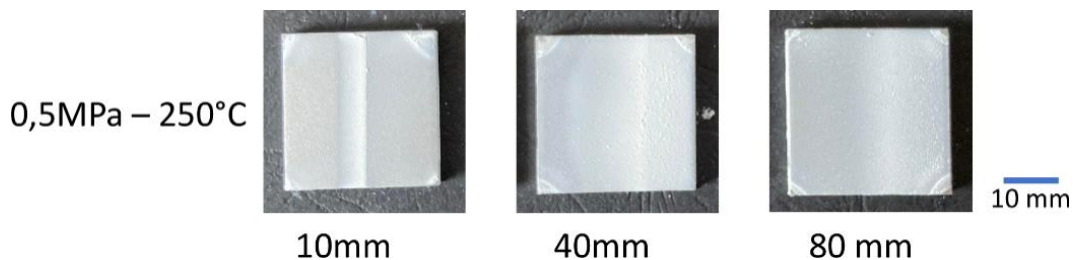


Figure 3-31. Cordons cold spray V-LPCS : yttrine Y1 : photo de cordons

Les vues MEB en coupe transverse des cordons, présentées Figure 3-32, confirment ces observations qualitatives. Un cordon d'une épaisseur maximale de 140 µm a été obtenu en une passe cold spray sous vide dynamique à une distance de projection de 10 mm. En LPCS, ce cordon avec les mêmes paramètres cold spray de pression et température avait une épaisseur de 20 µm environ. Le rendement a donc été multiplié par sept dans ce cas. Des dépôts sont aussi observables à 40 mm et 80 mm de distance, ils sont moins épais mais apparaissent cependant moins fissurés que celui à 10 mm. Ces défauts pouvant aussi avoir été créés

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

lors de la préparation de l'échantillon. Dans tous les cas, aucune décohésion n'est visible et l'interface témoigne d'un contact proche avec le substrat dont toutes les aspérités sont comblées par l'apport de matière.

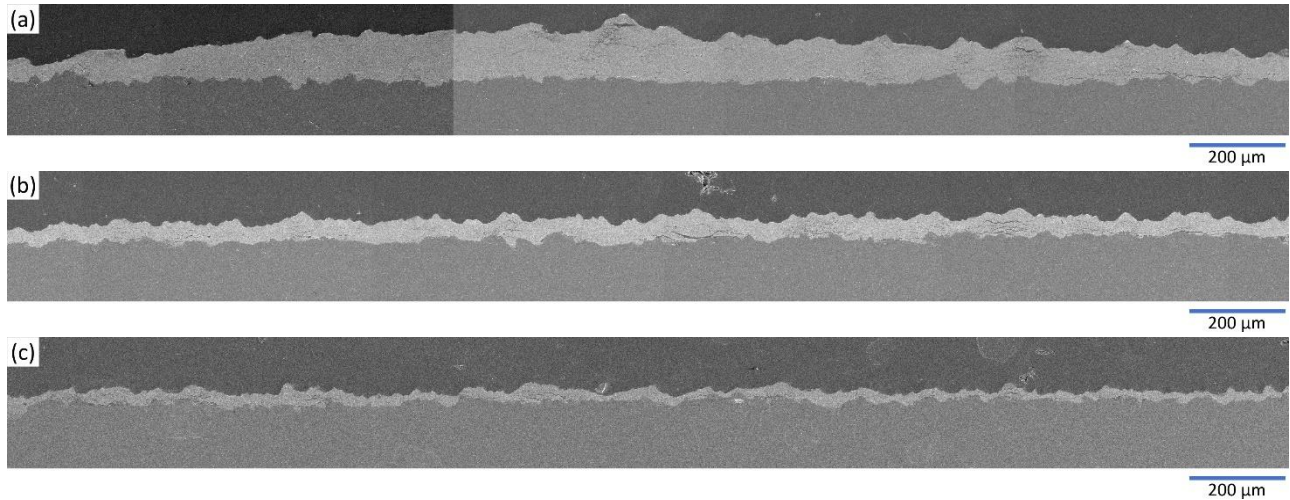


Figure 3-32. Vue en coupe MEB de cordons d'yttrine Y1 sur A2017 à une distance de projection de (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

Les analyses de diffraction par rayon X pour la poudre d'oxyde d'yttrium avant et après projection pour un échantillon réalisé à 4,1 MPa, 400 °C et 80 mm sont présentées dans le diffractogramme Figure 3-33. Celui-ci permet de constater que la structure cristalline de la poudre est restée inchangée après la projection. La structure cubique de la poudre a été conservée et les pics sont quasiment identiques. Le dépôt étant relativement épais (~ 100 μm), le substrat d'A2017 n'apparaît pas sur le diffractogramme. La taille moyenne des cristallites semble elle avoir diminuée de 2 nm (Tableau 3-6). Ce phénomène était déjà observé avec le dispositif HPCS mais dans des proportions plus importantes. Cette faible différence peut s'expliquer par une déformation et/ou une fragmentation des cristallites lors de l'impact.

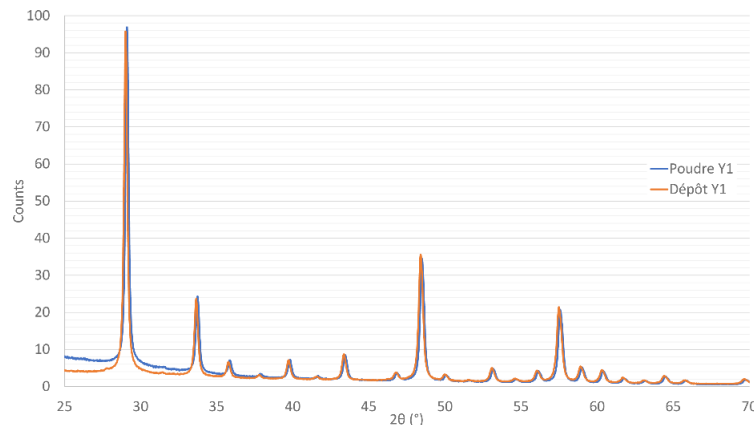


Figure 3-33. Diffractogrammes X de la poudre d'oxyde d'yttrium Y1 avant et après dépôt normalisés

Tableau 3-6. Composition et taille moyenne de cristallites de la poudre Y1 avant et après dépôt (par DRX)

Poudre	Yttrine Y1	
	Avant projection	Après projection
Etat	Avant projection	Après projection
Composition, %	100 : cubique (c)	100 : cubique (c)
Taille moyenne de cristallites, nm	51 (c)	49 (c)

II. 3. 4. Synthèse sur la projection V-LPCS

La projection cold spray basse pression sous vide dynamique a permis de créer des cordons de zircone yttrée Z2 et d'yttrine Y1. Dans le cas d'une particule plus dure, l'alumine A1S1 brute d'atomisation, un sablage est observé : la particule a déformé plastiquement le substrat et a rebondi. Ces essais ont permis de constater que le vide dynamique permettait d'augmenter le rendement de dépôt. En effet, pour une même paramétrie et des atmosphères de projection différentes, l'épaisseur atteinte est plus élevée en V-LPCS. En augmentant la distance de projection, la hauteur du dépôt est réduite (jusqu'à un facteur 5). Cela s'explique par un jet de particule plus large pour un même débit de poudre et aussi un effet de martelage moins intense du fait de la diminution de la densité du jet. Les dépôts réalisés dans cette section sont plus denses, moins fissurés et plus adhérents que ceux réalisés en LPCS. De plus, il n'y a pas de décohésion dans les dépôts créés. Cela montre une nouvelle fois les bénéfices du vide dynamique. Le comportement du jet de particules est différent dû à une atmosphère environnante moins contrainte et potentiellement une diminution de l'effet « bow-shock ». Le jet de poudre est plus large et pour chaque distance étudiée, un cordon plus épais a été obtenu. Le vide dynamique favoriserait ainsi la compaction de la poudre lors de la projection. Les analyses par diffraction de rayon X n'ont pas permis de statuer sur l'évolution microstructurale et les potentielles modifications de la matière après projection. Des analyses sur des lames MET découpées à l'interface particule-substrat aurait peut-être permis de conclure sur la question.

III. Etude morphologique de splats céramiques par cold spray

Lors de la projection cold spray de céramiques pour l'obtention d'un dépôt, plusieurs phénomènes interviennent que ce soit au contact du substrat puis entre les particules elles-mêmes si un premier film est constitué. A cela s'ajoute également le rôle du flux radial de gaz dont il a été vu qu'il pouvait interagir avec le flux de particules en vol ou même déjà déposées. Toujours dans un esprit de cerner les phénomènes à l'origine d'un apport dynamique de particules fragiles, l'objectif est d'examiner le comportement de particules isolées ou « splats » céramiques générées par cold spray sur des substrats préparés par polissage. Les cas ayant conduit à des retours d'expérience les plus explicites lors de la réalisation de cordons simples sont approfondis permettant de comparer les poudres et les dispositifs.

III. 1. Etude de splats céramiques en LPCS

Pour les projections en LPCS, trois poudres sont présentées dans cette partie : l'impact de l'alumine A1S1, de la zircone Z2 et de l'yttrine Y1 sur le substrat d'aluminium A2017 poli jusqu'à 1 µm. La zircone Z2 n'ayant pas pu être projetée sous vide dynamique, elle ne fera pas partie de la seconde section concernant l'effet de l'atmosphère de projection sur ces expériences splats. Différentes distances de projections sont choisies (10, 40, 80 mm) afin d'étudier l'influence de la vitesse d'impact. Ces différentes morphologies de particules fragiles après impact visent à établir les mécanismes mis en jeu dans le cas d'une poudre agglomérée pour chaque nature de céramique et différentes architectures. L'idée est de tenter de distinguer et corroborer les poudres qui seraient les plus aptes à créer des dépôts ainsi que les conditions les plus favorables à cela. Pour certaines céramiques, dont le comportement est propice à la création de revêtement, les observations de splats en coupe sont présentées afin d'analyser l'interface particule-substrat ainsi que la microstructure interne de la particule élémentaire impactée. Les principales caractéristiques de l'expérience sont rappelées Tableau 3-7.

Tableau 3-7. Paramètres du procédé de projection cold spray basse pression pour la réalisation de splats

Nature du gaz de projection	N ₂	Type de buse	CK35
Pression du gaz de projection (MPa)	0,5	Angle de projection (°)	90
Température du gaz de projection (°C)	250	Distance de projection (mm)	10-40-80
Débit massique de poudre (g.min ⁻¹)	≅ 1	Vitesse du robot (mm.s ⁻¹)	100

Les mesures de vitesse de particules ont été réalisées sur différentes poudres d'alumine agglomérées avec la même installation LPCS et les mêmes paramètres CS. Selon ces mesures, les vitesses des poudres céramiques étaient toujours supersoniques (>350 m/s) dans la partie centrale du jet pour des distances de projection allant de 40 à 80 mm. A une distance de projection de 40 mm, les particules pouvaient même atteindre un maximum de 400 m.s^{-1} . Par conséquent, il est supposé dans ce travail qu'une vitesse minimale de $350\text{-}400 \text{ m.s}^{-1}$ est atteinte pour une projection de 10 mm à 80 mm.

III. 1. 1. Splats d'alumine, A1S1

Trois distances de projection ont été retenues à 10, 40 et 80 mm. A la plus faible distance, les splats étaient très peu nombreux, mais pour les deux dernières, la population de particules collectées était beaucoup plus grande et assez proche. Ainsi, nous nous sommes attachés à examiner les splats obtenus à la distance de 40mm représentative du comportement de cette poudre d'alumine brute d'atomisation.

Les impacts de particules isolées d'alumine A1S1 projetées à 40 mm sont montrés dans la Figure 3-34. La première observation est que le substrat a été recouvert de fines particules d'alumine. Ce constat permet d'affirmer que les particules d'alumine se sont fragmentées. Cependant, ces fins fragments sont peu adhérents, un simple toucher permet de les enlever. A plus fort grossissement, les splats d'alumine paraissent peu épais. La particule s'est fragmentée, étalée et déformée pour former une unique fine couche. Le diamètre moyen de splats est inférieur à celui du D_{50} de la poudre.

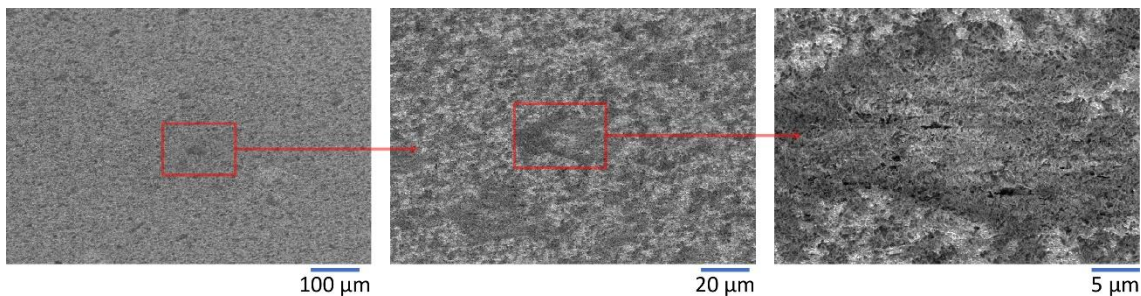


Figure 3-34. Splats d'alumine A1S1 à une distance de projection de 40 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

III. 1. 2. Splats de zircone, Z2

Des particules isolées de zircone ont été déposées sur des substrats polis A2017 en utilisant les mêmes paramètres de projection cold spray et trois distances de projection, respectivement 10, 40 et 80 mm. Les vues d'ensemble MEB des splats de zircone yttrée Z2 sont données dans la Figure 3-35 pour chaque distance de projection. Des grossissements montrant certaines particularités y figurent aussi.

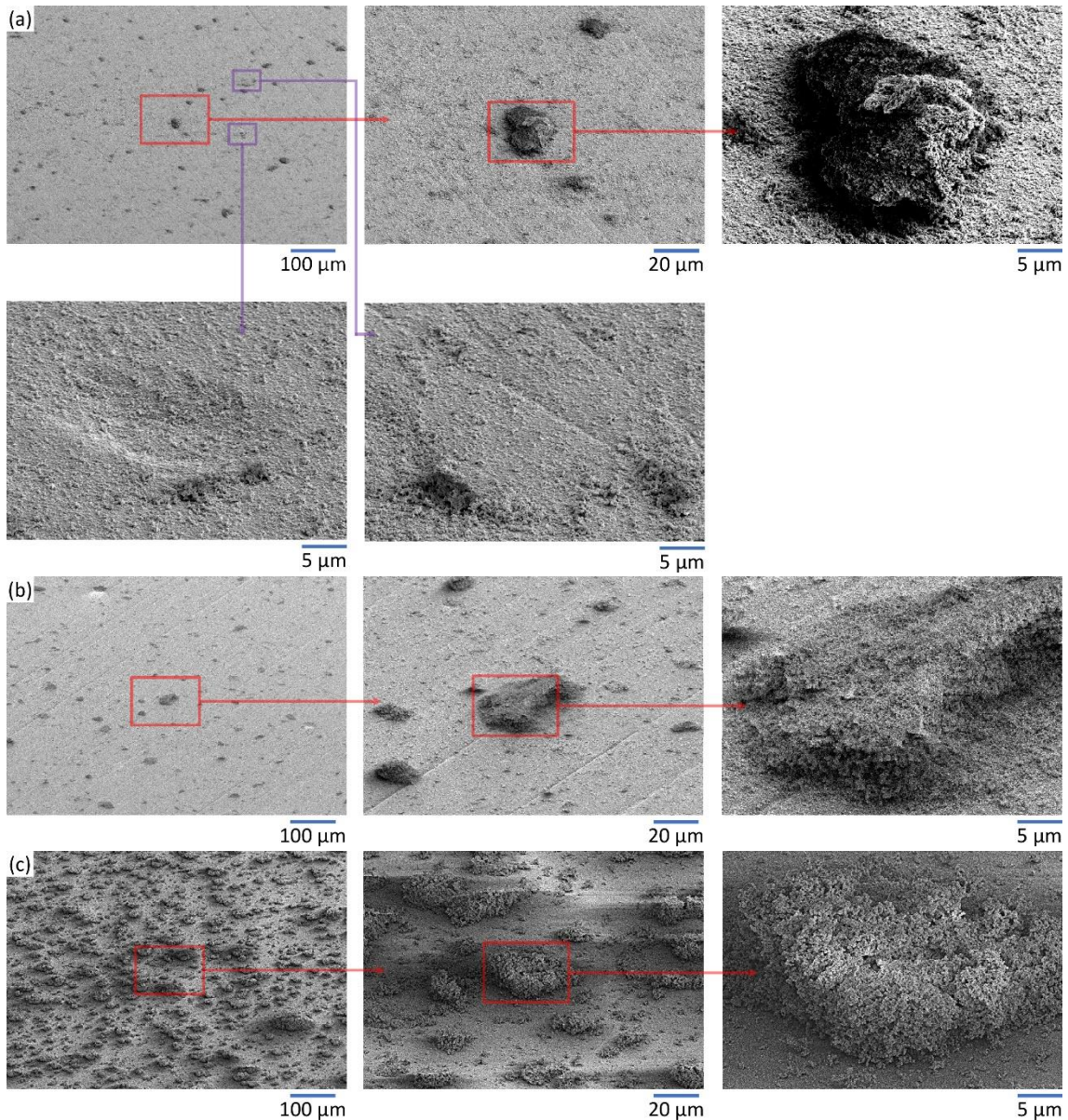


Figure 3-35. Splats de zircon Z2 à différentes distances de projection (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

D'après les vues MEB, il a été démontré que les splats ne présentait pas le même comportement de dépôt lorsque l'on faisait varier la distance de projection. Tout d'abord, les particules de zircon isolées projetées à 10 mm étaient généralement beaucoup moins présentes que celles projetées à 40 mm et encore moins que celles à 80 mm. Cependant, dans les deux cas, il a été mis en évidence que les particules de zircon ont été fragmentées avec la présence de petits fragments adhérents près des plus grands splats. Il en résulte une forme déformée pour les splats fragmentées qui ont en général une taille inférieure au D_{50} de la poudre avant projection. De ces caractéristiques, il est déduit que la plupart des splats de zircon sont faiblement adhérents à 10 mm par rapport aux plus grandes distances. Cette différence pourrait s'expliquer par l'effet d'arc de choc qui est plus dissipatif pour les courtes distances de projection, mais plus probablement aussi par le flux gazeux lui-même qui peut "nettoyer" la surface et éliminer certaines particules faiblement adhérentes, en particulier les fragments fins. À 40 mm, le rôle du flux gazeux pourrait être moins préjudiciable et des particules de zircon plus nombreuses, plus grandes et plus adhésives ont été ancrées dans le dépôt et la fragmentation (c'est-à-dire des petits monticules autour d'un plus grand) est plus visible. De plus, lors des manipulations d'échantillons, les particules déposées à 80 mm étaient moins adhérentes que celles des plus petites distances.

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

A 10 mm, des traces de rebonds sont aussi visibles. Des cratères se sont formés après rebond de certaines particules. Dans certains cas, des résidus de poudres ont adhéré en périphérie de la particule de poudre formant un cercle de poudre adhérent. Cet effet de « halo » montre que la répartition des contraintes et le comportement à l'impact n'est pas homogène dans le grain de poudre. Un comportement différent s'exerce au cœur et en périphérie de la sphère.

Pour les particules qui semblent avoir la plus forte adhésion, projetées à 40 mm, il est donc intéressant d'observer les interfaces mais aussi d'analyser si la poudre est compactée lors de l'impact. A cet effet, des coupes transversales de splats ont été réalisées à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCer) de Limoges, Figure 3-36.

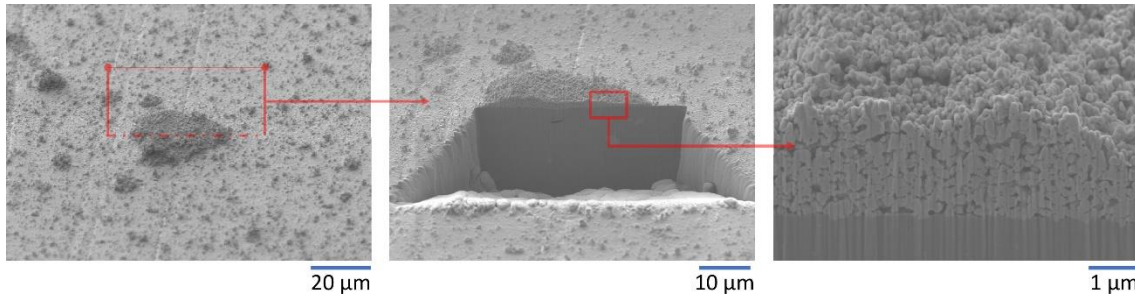


Figure 3-36. Cross-section d'un splat de zircone Z2 à une distance de projection de 40 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

Il est à noter que le faisceau d'ions focalisés peut altérer la microstructure. Cependant, les dimensions des splats restent du même ordre de grandeur et aucune fissure n'est visible. Un « artefact de rideau » est observé dû à la rugosité de surface du splat inhérent à l'architecture de la poudre elle-même. Les particules semblent être compactées sur la surface en raison de la compression subie, ce qui peut être corrélé avec l'effondrement des particules. A l'interface, les grains sont ancrés dans le substrat. L'énergie mécanique élevée de l'impact a permis de déformer plastiquement le substrat afin que la zircone puisse s'incruster. Une certaine cohésion mécanique est présente, aucune décohésion n'est observée à l'interface. Cependant, aucune analyse structurale ou mécano-chimique qui seraient à mener au MET n'ont été effectuées pour analyser plus précisément la nature de la liaison à l'interface.

III. 1. 3. Splats d'yttrine, Y1

Les mêmes expériences ont été reproduites dans le cas de l'yttrine Y1. Pour cette poudre, des mesures de vitesses ont été réalisées avec ce dispositif LPCS. Les vitesses maximales à 80 mm et 40 mm sont respectivement $350 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $406 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. A 10 mm, même si la mesure n'a pas été effectuée, elle est supposée supérieure à cette dernière valeur. Ici encore, l'arc de choc peut diminuer la vitesse des particules au moment de l'impact avec le substrat. L'ensemble des vues MEB de ces essais splats est présenté Figure 3-37.

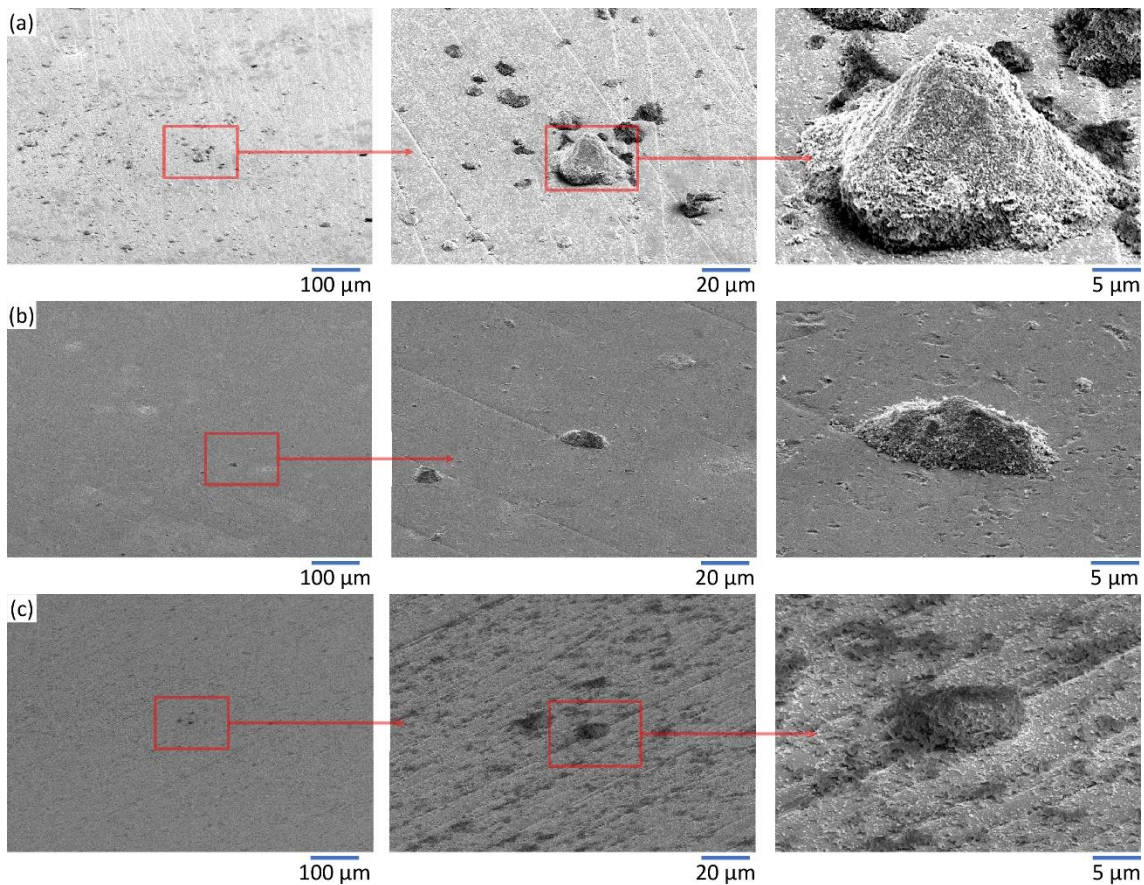


Figure 3-37. Splats d'yttrine Y1 à différentes distances de projection (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

Pour chaque distance de projection, le comportement est différent. La première morphologie observée à une distance de projection de 10 mm, est un monticule d'une trentaine de micromètres. Même si sa taille est inférieure au D_{50} de la poudre et sa forme non sphérique, l'architecture de la particule initiale peut-être reconnue. Ce monticule permet d'observer la capacité à la fragmentation, déformation et compaction de la poudre. A 40 mm, une morphologie de splat plus étalé est observée. Cette particule a aussi subi de la fragmentation et a adhéré. Autour de ce splat, et c'est une différence par rapport aux poudres précédentes, il n'y a pas de fragment de poudre déposé. Néanmoins, des petits cratères de la taille des agglomérats se sont créés dans le substrat, preuve de l'impact de ces particules. Ils ont pu, par la suite, être soufflés par le gaz ou une mauvaise manipulation de l'échantillon. Des traces d'impacts de particules sont d'ailleurs visibles sur l'ensemble de l'échantillon. A la plus grande distance de projection, une dernière morphologie est observée. Ce splat, moins adhérent que les précédents est entouré de plusieurs fragments de particules. Le substrat présentant des défauts de polissage à améliorer l'adhérence des particules. Ce dernier splat est aussi plus petit et moins épais. A cette distance de projection, l'énergie cinétique est plus faible et ne paraît pas favoriser la création d'un monticule et l'adhérence d'impact d'yttrine isolée.

Pour les particules présentant la meilleure adhérence, projetée à 10 mm et 40 mm, des observations de l'interface ont été menées afin d'analyser le contact entre la poudre et le substrat ainsi que de comprendre les mécanismes mis en jeu pendant l'impact. Les coupes FIB de la Figure 3-38 ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles de la zircone Z2.

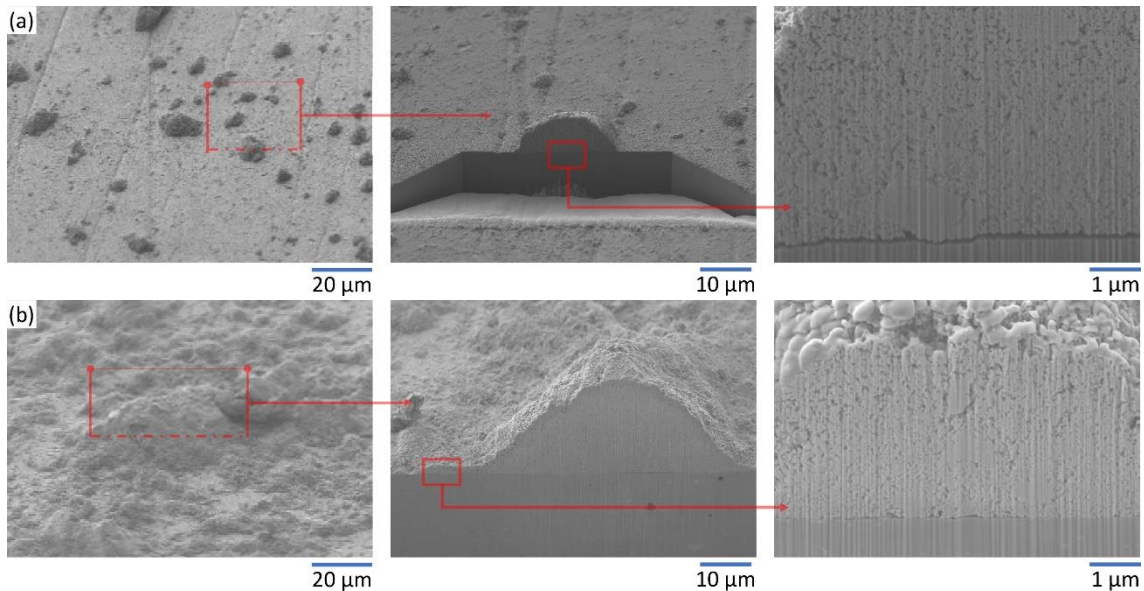


Figure 3-38. Cross-sections de deux splats d'yttrine Y1 à des distances de projection de (a) 10 mm et (b) 40 mm (LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

Les mêmes remarques sur les défauts possibles sont donc toujours valables. Ici aussi, l'architecture de la poudre est toujours visible avec ces agrégats notamment. D'autre part, la poudre a été compactée dans la zone la plus proche du substrat. Au-dessus, la poudre paraît plus poreuse. Un effet de compaction est donc observé. Pour le splat à 10 mm, une décohésion est apparue. Cependant, celui-ci est tout de même adhérent au substrat. Deux hypothèses sont alors plausibles : la décohésion est apparue pendant la découpe à cause d'une altération du faisceau ionique, soit elle n'est pas continue sur l'ensemble du splat. Dans ce dernier cas, des zones de contact entre la poudre et le substrat seraient alors obtenus. A 40 mm, la poudre est ancrée dans le substrat et l'interface paraît plus « propre ». Comme précédemment, le substrat montre une déformation plastique à l'impact permettant un ancrage mécanique. L'adhérence mécanique de cette particule est présente.

III. 1. 4. Synthèse sur les splats réalisés en LPCS

L'étude morphologie des particules élémentaires, ou splats, de plusieurs poudres sur un substrat A2017 poli améliore la compréhension des interactions particule-substrat et les mécanismes mis en jeu pendant la projection cold spray. L'impact d'une particule dure et peu poreuse, l'alumine A1S1 s'enfonce dans le substrat, le sable puis rebondi. Quelques particules se fracturent et se fragmentent pour former des splats plats, de tailles fines et peu adhérents. Une particule dense mais plus poreuse et moins dure que l'alumine, la zircone Z2, elle peut rebondir lorsque l'énergie cinétique apportée est trop importante, comme à une distance de projection de 10 mm, puis, à plus grande distance, des splats caractéristiques d'une fragmentation et d'une déformation sous forme d'un monticule se forment avec une bonne adhérence. Pour l'yttrine Y1, de caractéristiques plus proches de la zircone yttrée, les mêmes observations sont valables. Les observations en coupe transversales permettent de comprendre comment la poudre se compacte au niveau du substrat et comment ce dernier se déforme plastiquement afin de permettre un ancrage mécanique.

III. 2. Etude de splats céramiques en V-LPCS

A l'image de ce qui a été réalisé avec le dispositif cold spray basse pression, et afin de comprendre le meilleur rendement obtenu avec la poudre d'yttrine avec le CS basse pression sous vide dynamique, deux poudres céramiques ont été projetées en expérience splats en V-LPCS : l'alumine A1S1 comme référence et l'yttrine Y1. La poudre de zircone Z2 ayant vu sa coulabilité diminuée à la suite des premières expériences, elle ne fait pas partie de cette étude. Chaque comportement de poudre à l'impact sous vide dynamique à une pression de 3 kPa est étudié dans cette section pour mettre en avant les différences obtenues par rapport au LPCS.

III. 2. 1. Splats d'alumine, A1S1

Les mêmes expériences pour la poudre A1S1 sont répétées mais cette fois sous vide dynamique. Le comportement était identique à toutes les distances de projection entre 10, 40 et 80 mm. Seules les observations à 40 mm sont donc présentées Figure 3-39.

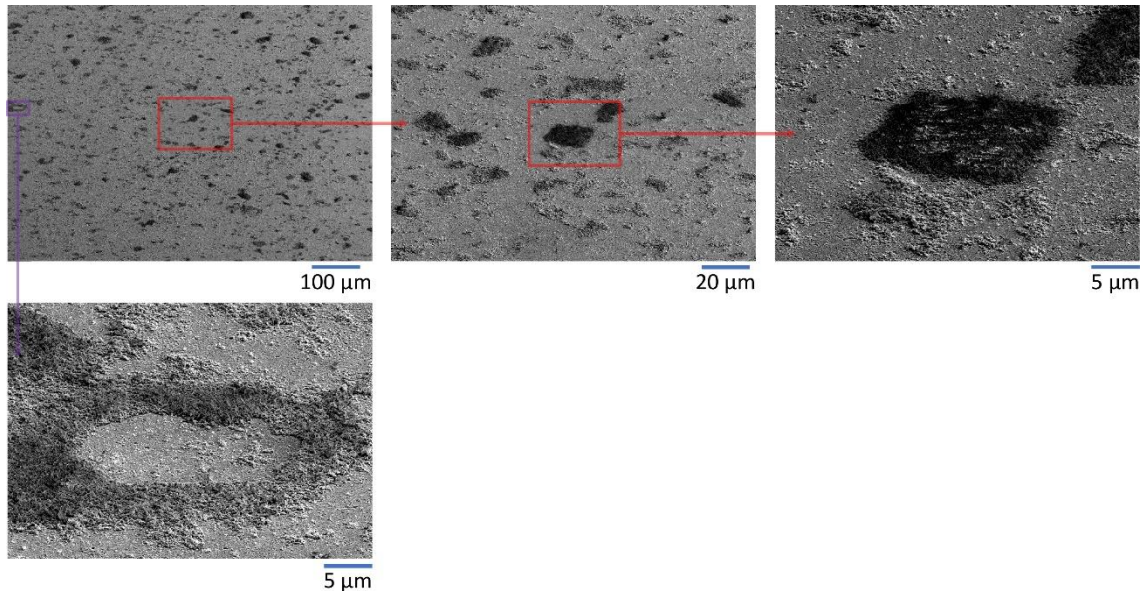


Figure 3-39. Splats d'alumine A1S1 à une distance de projection de 40 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

A la différence du LPCS, moins de particules sont présentes à la surface du substrat et les splats apparaissent plus larges. Néanmoins, l'adhésion de ces derniers restent faibles. De plus, ni l'épaisseur ni la taille n'ont significativement été améliorées. Un splat plat s'est formé après fragmentation de la particule. Des rebonds sont aussi observables. Un halo de particules s'est formé et a adhéré tandis que la partie centrale de la particule a rebondi. Au centre de ce cercle, des cratères de la taille des grains agglomérés sont observables au MEB. Ainsi, le vide dynamique, dans le cadre des particules d'alumine A1S1 et dans ces conditions de projections, ne paraît pas bénéfique à la formation de splats pouvant mener à la création d'un dépôt.

III. 2. 2. Splats d'yttrine, Y1

Le cas de l'yttrine sous vide dynamique est intéressant à étudier. En effet, les expériences spots et cordons réalisées précédemment ont montré un effet bénéfique du vide dynamique sur cette poudre. Les effets connus jusqu'à présent d'un vide dynamique assez poussé (30 mbar) sont l'augmentation significative de l'ouverture du jet de particule et un meilleur rendement de matière déposée. De plus, les hypothèses d'une énergie cinétique plus élevée et d'une diminution des effets néfastes de l'arc de choc sont toujours émises. L'ensemble des vues d'ensembles et des vues des microstructures des splats d'yttrine sont exposées Figure 3-40. Trois distances de projection ont été utilisées : 10, 40 et 80 mm.

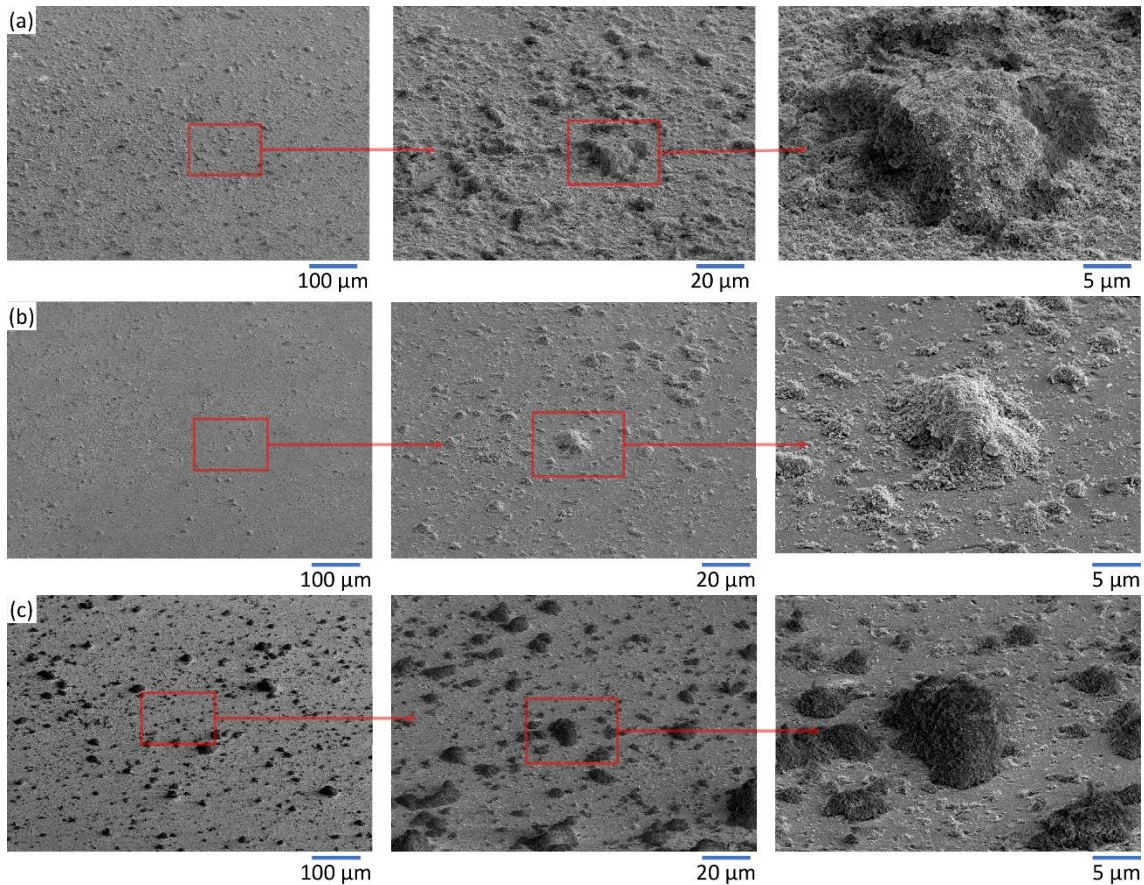


Figure 3-40. Splats d'yttrine Y1 à différentes distances de projection (a) 10 mm, (b) 40 mm et (c) 80 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 °C)

Des différences notables par rapport aux mêmes expériences réalisés en LPCS sont mises en avant. La première concerne toutes les distances de projections avec la présence avérée de particules isolées en nombre plus élevé à la surface du substrat. Il en est de même pour les fragments issus de poudres fracturées, qui sont plus présents et plus adhérents. La seconde est la morphologie des splats. Pour les trois distances, les splats sont étalés et la forme du monticule est moins conique. Leurs tailles restent néanmoins plus petites que le D_{50} de la poudre, ce qui prouve que la fragmentation de celle-ci a tout de même eu lieu. Le vide dynamique a donc pour effet d'aplatir les splats, d'augmenter leur nombre et a tendance à favoriser la fragmentation de la particule.

Pour les particules projetées à 10 mm et 40 mm, des coupes FIB ont été réalisées pour observer les coupes transverses de ces splats (Figure 3-41).

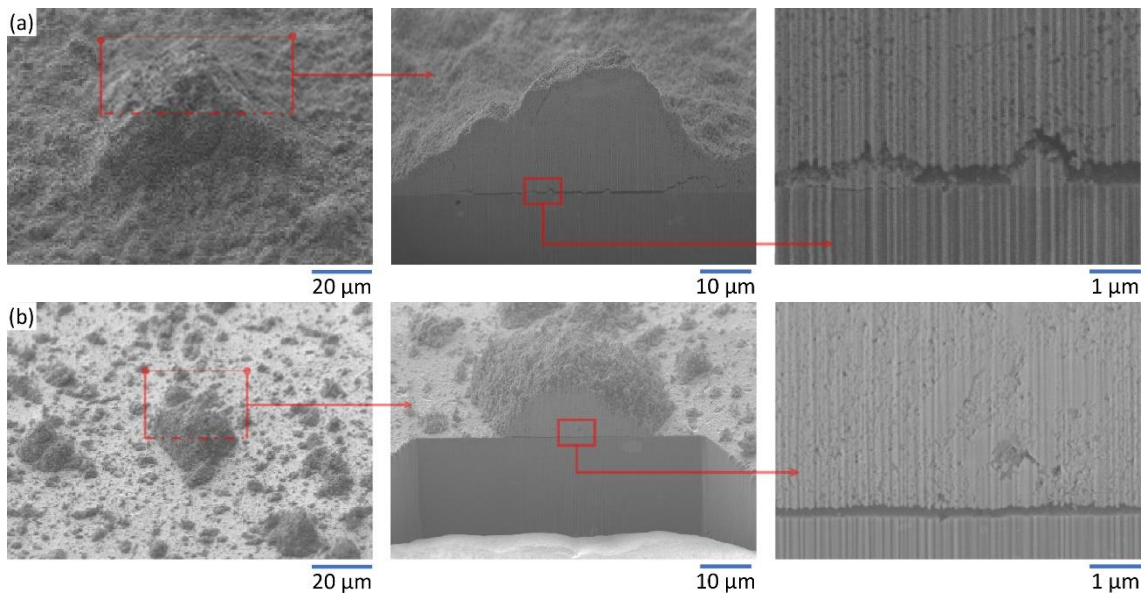


Figure 3-41. Cross-sections de deux splats d'yttrine Y1 à des distances de projection de (a) 10 mm et (b) 40 mm (V-LPCS – 0,5 MPa, 250 C)

Ces observations permettent de constater que les splats peuvent être plus épais que ceux des expériences précédentes. La particule a donc moins tendance à se fragmenter et le rendement est donc amélioré. De plus, à la vue de ces microstructures, l'architecture de la poudre est reconnaissable mais a été déformée. Les porosités se sont écrasées et les grains se sont déplacés au sein de la particule pour former un splat plus dense dans ces conditions de projection. L'impact de la particule permet donc une compaction de celle-ci encore plus importante. Des décohésions sont néanmoins visibles comme précédemment. Le substrat a tout de même été déformé plastiquement et la particule n'a pas rebondi, preuve d'une adhésion existante et d'un ancrage mécanique au moment de l'impact.

III. 2. 3. Synthèse sur les splats réalisés en V-LPCS

Les effets de l'atmosphère de projection sur la réalisation d'expérience spots ou cordon ont déjà été étudiés et ont permis de montrer l'influence sur le jet de particule. L'étude morphologique des splats réalisés sous vide dynamique de plusieurs poudres sur le substrat A2017 permet d'analyser le comportement à l'impact de la particule et plus particulièrement les différences entre le LPCS et V-LPCS. L'amélioration du rendement observée précédemment semble être attribué à la favorisation de la fragmentation de la particule avec un confinement des fragments dans la zone d'impact ainsi que de sa compaction. En effet, un plus grand nombre de particules et fragments adhèrent au substrat. Cela pourrait s'expliquer par une fragmentation en vol des particules ou un changement du flux gazeux. De plus, les cross-section permettent d'observer une compaction accrue de la poudre. Les mêmes phénomènes sont mis en jeu mais de manière intensifiée. La déformation plastique du substrat est toujours présente mais des décohésions sont observables après découpe FIB du splat.

III. 3. Phénoménologie de l'impact de particules agglomérées céramiques

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans cette partie montrent que différents scénarios sont possibles. Les premiers concernent les rebonds des particules : soit celles-ci rebondissent en créant un cratère, soit en laissant un « halo » (Figure 3-42-a). La particule impacte alors le substrat, se fragmente (rupture et séparation des agglomérats) et laisse une trace en forme de cercle. Ce halo est formé d'un ensemble d'agglomérat compacté et enchâssé dans le substrat. Dans le cas où un monticule se forme, la déformation des particules céramiques agglomérées lors d'une projection dynamique par gaz à froid pour la création de splats est possible. Cette déformation, caractérisé par un étalement et une compaction de la

matière, peut s'observer dans deux cas qui se basent sur un questionnement : est-ce que la particule fragmente avant (en vol) ou pendant l'impact.

Dans le premier cas, la déformation des splats s'est produite simultanément sous la forme d'un étalement dans les directions radiales et d'un compactage dans la direction de l'impact. Ce processus comprend principalement comme schématisé dans la Figure 3-42-b : la déformation plastique du substrat, la fissuration et la fragmentation des particules ; le mouvement discontinu et la fragmentation des agglomérats l'écrasement des agglomérats, la création de plasticité à l'échelle des grains et le mouvement discontinu des cristallites. Cette phénoménologie est appuyée par les travaux de Q.-Y. Chen [Chen et al., 2019a]. Dans le second cas, la particule sous l'effet du flux de gaz, ou de collision dans celui-ci se fissure et se fragmente en vol (Figure 3-42-c). Les premiers impactent ne concernent donc pas la particule entière mais un fragment voire les cristallites de taille submicronique. Autrement dit, une plus grande partie de l'énergie cinétique serait directement donnée aux particules élémentaires devenues libres. Et à cette échelle, de la plasticité pour la céramique peut être mise en jeu au moment de l'impact. Les mêmes phénomènes que le cas précédent se produirait ensemble au moment de l'impact des fragments : le mouvement latéral de l'ensemble des grains et leur compaction par écrasement successif.

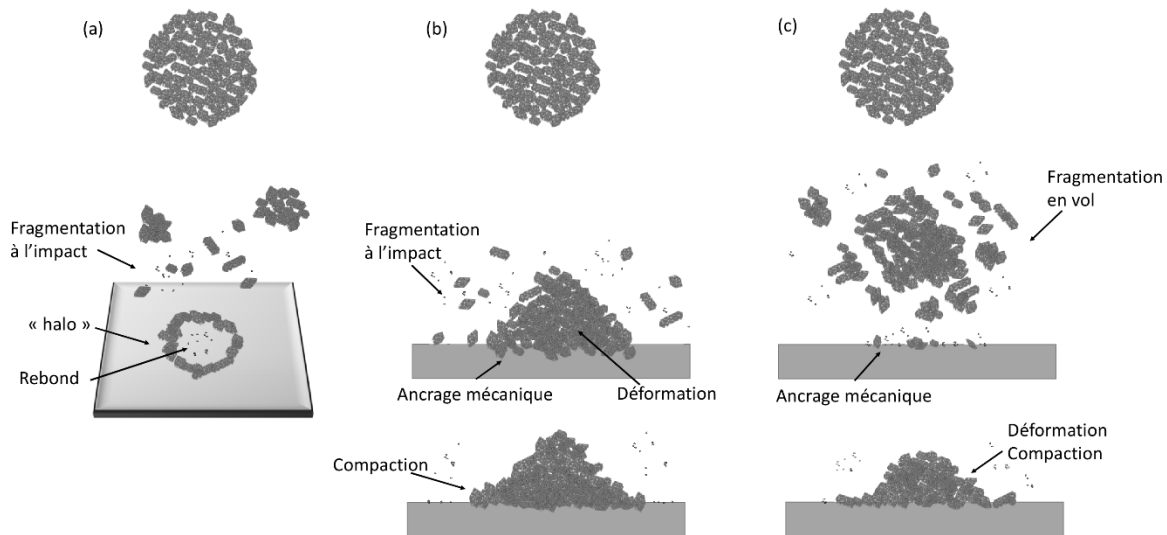


Figure 3-42. Schéma de la déformation d'un splat d'une particule agglomérée nanostructurée de céramique pure sur un substrat (a) dans le cas d'un rebond avec « halo », (b) dans le cas d'une fragmentation à l'impact et (c) dans le cas d'une fragmentation en vol

Conclusion

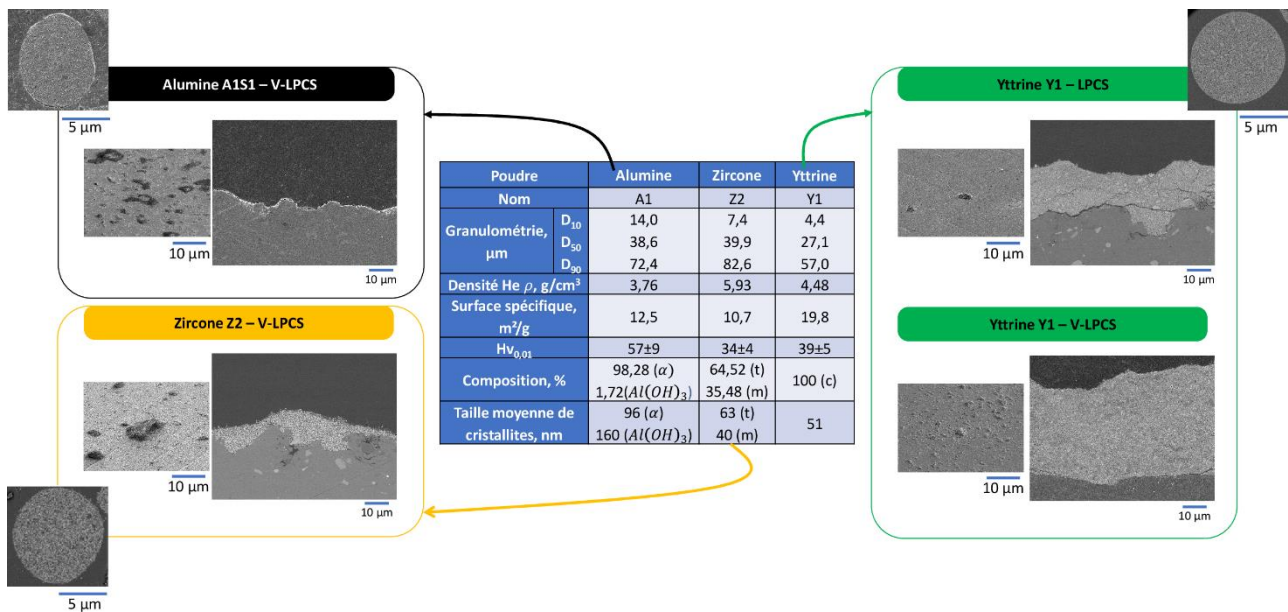
Après une étude de leur influence sur la vitesse, plusieurs paramètres du procédé cold spray ont été considérés dans cette étude. Trois dispositifs cold spray, dont un très innovant en proposant une combinaison d'un dispositif cold spray basse pression et d'une enceinte sous vide dynamique ont permis de faire varier les conditions de projection à savoir l'énergie cinétique des particules et l'environnement d'impact. Après une étude de l'influence de ces paramètres sur la réalisation de cordons sur différentes poudres céramiques agglomérées, plusieurs paramètres du procédé cold spray sont fixés. Une sélection des poudres en fonction de leur caractéristique a été aussi effectuée. En effet, une poudre dure, peu poreuse et aux cristallites de tailles élevées paraient ne pas satisfaire les conditions nécessaires à la création de dépôt céramique en cold spray. De nombreux paramètres liés à la poudre projetée et à la topographie de surface du substrat influent sur la microstructure du dépôt cold spray. Plus que dans d'autres techniques de projection thermique, le dépôt projeté par cold spray dépend des caractéristiques de la poudre initiale (morphologie, granulométrie, architecture interne, etc.). Une hérédité de la poudre existe donc dans la microstructure du dépôt cold spray. Les caractéristiques de la poudre régissent la vitesse et la température des particules à l'impact, l'empilement des particules et leur fragmentation, déformation et compaction à

Chapitre 3 : Etude de l'impact de poudres céramiques agglomérées en cold spray

l'impact. Le procédé à lui-même une influence sur le dépôt cold spray. Le cold spray basse pression paraît d'une part plus adaptée. Il apporte une énergie suffisante à l'impact, et son injection radiale permet peut-être de fragmenter plus facilement les particules. Le vide dynamique paraît pouvoir fragmenter d'avantage les particules et, surtout, permet un rendement plus élevé. Il est aussi à noter que les dépôts sont plus cohérents et adhérents.

L'étude de l'impact des particules isolées a donc mené à une sélection d'un procédé : le cold spray basse pression sous vide avec une paramétrie procédé donnée, mais aussi à une sélection de poudre : la zircone Z2 (même si celle-ci a été modifiée pendant les projections) et l'yttrine Y1. Ces poudres sont celles qui apparaissent plus poreuse, avec une densité plus élevée et une taille de cristallites fines (<100 nm). Ces poudres peuvent donc emmagasiner une importante quantité d'énergie et la dissiper. Elles vont se fragmenter (avant ou pendant l'impact), créer un cisaillement adiabatique du substrat pour le déformer, mais aussi se compacter et créer des mécanismes de compression (peut-être plastique) lors de l'impact et de l'onde de choc. Un facteur n'a jamais été évoqué dans ce chapitre ; il s'agit de la température, qui, localement lors de l'impact peut s'élever fortement. Discuter dans ce chapitre, il est possible que des phénomènes de changements de phases, de dislocations et de plasticité à l'échelle de la cristallite soient mis en jeu. Malheureusement, aucune expérience, ni observation (MET) concluantes n'a pu être réalisée. Afin d'appréhender les phénomènes présents à l'impact, le chapitre suivant traitera de la modélisation de l'impact d'une particule isolée.

Schéma récapitulatif



Chapitre 4. Comportement en compression d'une poudre agglomérée céramique

Chapitre 4. Comportement en compression d'une poudre agglomérée céramique133

Introduction.....	137
I. Essais de compression sur poudre céramique agglomérée	137
I. 1. Essais expérimentaux : comportement mécanique des particules.....	137
I. 1. 1. Compression de grain de poudre	138
I. 1. 1. 1. Présentation de l'expérience	138
I. 1. 1. 2. Résultats et synthèse	138
I. 1. 2. Compression flatpunch.....	139
I. 1. 2. 1. Présentation de l'expérience	139
I. 1. 2. 2. Indentation flatpunch sur Z2 et Y1	140
I. 1. 3. Etude du comportement mécanique d'un micro-pilier en compression	141
I. 1. 3. 1. Présentation de l'expérience	141
I. 1. 3. 2. Essais de compression de micro-pilier sur deux poudres	142
I. 1. 4. Résultats et synthèse des essais de compression sur poudres Z2 et Y1	144
I. 2. Modèle matériau : Drücker-Prager Cap	144
I. 2. 1. Critère de plasticité Drücker-Prager Cap	144
I. 2. 1. 1. Drücker-Prager linéaire (DP)	144
I. 2. 1. 2. Drücker-Prager Cap (DPC).....	145
I. 2. 2. Paramètres de la loi de comportement d'une poudre poreuse.....	147
I. 3. Identification des paramètres matériaux.....	147
I. 3. 1. Méthode de calcul inverse	147
I. 3. 2. Modélisation des essais.....	148
I. 3. 3. Résultats : les lois de comportement des poudres agglomérées poreuses	149
II. Etude numérique de l'impact d'une particule isolée	150
II. 1. Présentation du modèle numérique	151
II. 1. 1. L'approche Coupled Eulerian Lagrangian (CEL).....	151
II. 1. 2. Hypothèses de travail.....	151
II. 1. 2. 1. Modèle	151
II. 1. 2. 2. Matériaux du substrat A2017	152
II. 1. 2. 3. Maillage et type d'éléments	152
II. 2. Simulation d'un impact.....	153
II. 2. 1. Présentation du modèle	153
II. 2. 2. Etude de l'influence de la vitesse	153
II. 2. 2. 1. Forme obtenue	153
II. 2. 2. 2. Déformation plastique équivalente	154

Conclusion 155

Introduction

Les essais de projection splat ont montré la capacité de la poudre à se déformer. Des mécanismes de compaction par compression et de fragmentation ont été observés après impact. Ces mécanismes interviennent dans la dissipation d'énergie cinétique vers le substrat et au sein de la particule ce qui conditionne les effets de liaison et de consolidation que l'on cherche à engendrer. Pendant la projection cold spray de ces particules céramiques agglomérées, aucune observation n'est réalisable. Un nuage de poudre se forme et, au-delà de cette problématique, les vitesses mises en jeu sont trop élevées pour permettre une observation *in-situ* de l'impact. L'idée de pouvoir modéliser l'impact de particule unitaire est donc de pouvoir visualiser virtuellement les phénomènes d'impact. Cependant, différents verrous techniques sont présents : la caractérisation expérimentale de la poudre pour obtenir une loi de comportement en compression du matériau, le choix d'une loi de comportement paramétrable capable de prédire ce comportement dans le cas d'un matériau poreux et la confrontation de l'expérience et du calcul numérique afin de valider cette loi dans le domaine de chargement considéré. Pour finir, cette loi sera utilisée dans le cas d'une simulation d'un impact dynamique d'une particule poreuse représentative des projections cold spray pour les lois établies sur les matériaux de l'étude. Ces étapes sont détaillées tout au long du chapitre.

I. Essais de compression sur poudre céramique agglomérée

Les critères de plasticité des matériaux granulaires font souvent intervenir la pression hydrostatique. Ceux-ci expriment le fait qu'une contrainte hydrostatique de compression rend plus difficile la déformation plastique, introduisant une dissymétrie du comportement en traction et en compression. Les deux critères les plus utilisés sont le critère de Mohr-Coulomb et le critère de Drucker-Prager. Pour des matériaux granulaires, comme les géo-matériaux, ces modèles sont souvent utilisés comme critère de rupture, dans le sens où le matériau peut présenter un écoulement infini après avoir atteint la surface de charge. C'est en fait une plasticité parfaite. Cette section s'attache donc à définir, à l'aide d'essais expérimentaux, un modèle matériau adapté à ces poudres afin de les caractériser mécaniquement et d'en identifier les paramètres.

I. 1. Essais expérimentaux : comportement mécanique des particules

Les expériences *in-situ* dans un MEB ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années en raison de leur capacité à observer avec précision les mécanismes de rupture de très petits échantillons. En outre, l'observation de la déformation du matériau testé à une échelle locale et le suivi de la réponse mécanique dans le même temps sont très utiles pour la compréhension des propriétés mécaniques. Pour évaluer de manière systématique le modèle Drucker-Prager Cap, un ensemble de six expériences peuvent être utilisé (Figure 4-1) : traction uniaxiale (1), cisaillement pur (2), compression de sphère (3), indentation (4), compression uniaxiale (5), compression hydrostatique (6), chacun ayant une trajectoire moyenne de charge différente [Molnár et al., 2017]. Pour des raisons de faisabilité, seuls trois tests ont été tenté : la compression de grain de poudre (3), l'indentation à l'aide d'un flatpunch (4) et la compression uniaxiale (5).

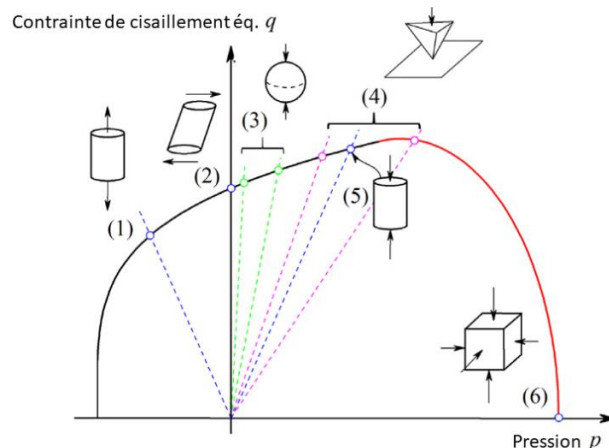


Figure 4-1. Représentation du critère Drucker-Prager Cap avec différents chemins et domaines de contrainte représentés [Molnár et al., 2017]

I. 1. 1. Compression de grain de poudre

I. 1. 1. 1. Présentation de l'expérience

Comme énoncé dans la bibliographie, ces essais ont déjà été réalisés sur des poudres d'hydroxyapatite agglomérées [Cinca et al., 2016; Ion, 2021]. Dans cette thèse, des compressions sur des particules de poudre isolée ont aussi été réalisées. Pour cela, la poudre a été dispersée dans de l'alcool, puis prélevée à l'aide d'une pipette pour être déposée sur un saphir (surface plane en alumine polie miroir d'une grande dureté par rapport à la poudre). L'échantillon a ensuite été placé dans le MEB-FEG FEI© Nova NanoSEM et comprimé *in-situ* à l'aide d'un indenteur plat de la marque Brücker©, modèle Hysitron PI 89 avec un contrôle en déplacement de 10 µm à une vitesse de 100 nm.s⁻¹ (Figure 4-2). Le dispositif est aligné avec l'axe de chargement parallèle à la platine du MEB et avec la surface latérale du cantilever inclinée à 60° pour l'observation *in-situ* au MEB. Ces composants ont été combinés dans un cadre rigide avec des positionneurs permettant de déplacer l'échantillon dans les axes X-Y par rapport à la surface de l'échantillon et de déplacer le pénétrateur dans l'axe Z.

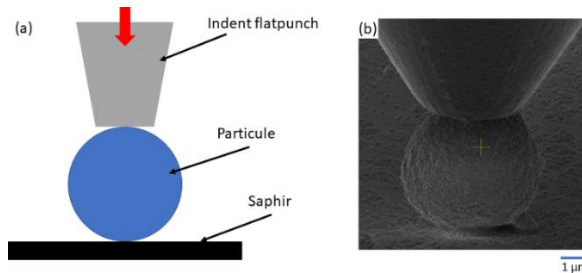


Figure 4-2. (a) Schéma de principe d'une compression d'un grain de poudre et (b) Vue MEB de l'essai

Une particule de poudre de Z2 a été testée. Elle est considérée comme une sphère parfaite. Le contact entre l'agglomérat et la pointe peut évoluer au cours d'un essai de compression, de sorte que la contrainte appliquée évolue également de manière significative (théorie du contact de Hertz [Nguyen et al., 2009]). Cependant, la contrainte de rupture nominale a pu être évaluée à l'aide de la formule suivante [Nguyen et al., 2009; Yap et al., 2006] :

$$\sigma_f = \frac{4F_f}{\pi D^2} \quad 1$$

Où F_f est la correspond à la charge de rupture maximale de la particule et D est le diamètre de la particule.

I. 1. 1. 2. Résultats et synthèse

Il faut noter que le taux de chargement utilisé est très faible par rapport à ce qui est réellement rencontré en CS. Il s'agit donc que d'une indication des mécanismes de fracture activés qui peuvent être très différents de ce qui se passe réellement dans des conditions de choc à l'impact. La Figure 4-3 présente une courbe force-déplacement typique pour la poudre Z2 compressée à 100 nm.s⁻¹.

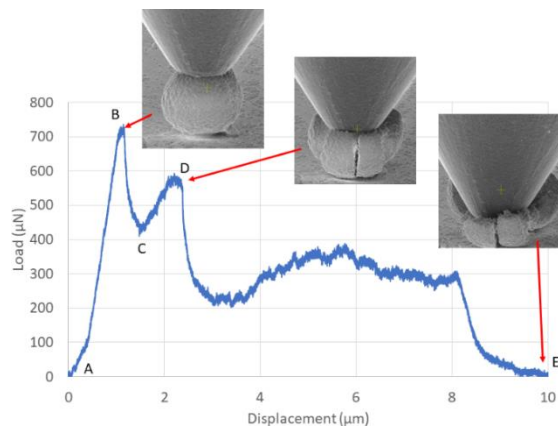


Figure 4-3. Courbe force-déplacement typique d'une compression d'un grain de poudre à 100 nm.s⁻¹

La forme de la courbe est caractéristique des comportements d'un milieu granulaire et d'autres poudres. Au point A, l'indenteur commence à toucher l'agglomérat. La force augmente ensuite linéairement au fur et à mesure que la particule est comprimée (segment AB), traduisant la réponse élastique de l'agglomérat. Le point B correspond à la première fissure amorcée, suivie d'une forte chute de la charge en réponse à la rupture du grain mise en évidence par le point C. La partie CD de la courbe résulte de la récupération de la charge due aux fragments sous compression. L'agglomérat présente un mode de rupture multiple en se divisant en de nombreux fragments, les plus grands à la périphérie s'ouvrant comme des "pétales de fleurs". Le pic de la charge de compression (en B) est utilisé pour calculer la résistance à la compression (contrainte de rupture nominale) avec l'équation 1. La résistance à la compression calculée est d'environ 2,34 MPa pour l'essai rapporté ici.

Avec ces essais de compression d'une particule, il apparaît difficile de caractériser mécaniquement l'agglomérat et d'en définir un comportement matériau. Ce comportement aléatoire de fracture et les sauts de la courbe ne permettent pas de le caractériser. Le choix de différents essais a donc été fait : des indentations flatpunch et des compressions de micro-pilier préparés par FIB.

I. 1. 2. Compression flatpunch

I. 1. 2. 1. Présentation de l'expérience

En micro ou nano mécanique, l'étude du comportement de la matière résulte souvent en la réalisation d'essais d'indentation. Au-delà de mesure de la trace laissée par l'indent, cette mesure permet, notamment lorsqu'elle est instrumentée, de comprendre le comportement élastique et plastique de la matière. De plus, grâce à des calculs ; certains paramètres mécaniques du matériau peuvent être déduits comme le module d'Young apparent, la dureté ou des forces de contact. Grâce à ces essais à l'échelle micrométrique, il a été montré que des matériaux céramiques pouvaient avoir un comportement plastique en déformation [Juri et al., 2021; Kermouche et al., 2016; Liu et al., 2017]. Pour des matériaux poreux, des méthodes sont proposées pour caractériser le comportement mécanique homogénéisé de ces milieux en utilisant des tests d'indentation et une analyse analytique et numérique couplée. Les céramiques poreuses montrent un comportement spécifique sous indentation, avec le développement d'une zone densifiée sans propagation de macro-fissures fragiles [Clément et al., 2013]. De plus, le comportement mécanique de certains matériaux, comme l'alumine très poreuse, en compression, montre une transition d'une rupture fragile vers un comportement plus endommageable lorsque la porosité relative augmente [Moula et al., 2020].

Dans cette étude, des essais d'indentation flatpunch ont été réalisés sur des échantillons de poudre céramique agglomérée poreuse de zircone yttrée Z2 et d'oxyde d'yttrium Y1. La poudre a été enrobée à froid dans une résine conductrice puis polie mécaniquement à l'aide d'un papier grain SiC de P400 à P1200 et enfin à l'aide d'un fluide diamanté à 3 μm et 1 μm . Un carré de 10×10 mm d'une épaisseur maximale de 5 mm a été obtenu pour chaque spécimen.

Les expériences ont été réalisées, au laboratoire de Sciences des Matériaux et des Structures de Mines de Saint-Etienne, à l'aide d'un indenteur *in-situ* au MEB de la marque Alemnis AG modèle ASA, initialement développé par Rabe et al. [Rabe et al., 2004]. Il est installé dans un MEB Zeiss DSM 962 (Figure 4-4-b). L'indentation *in-situ* au MEB permet de suivre et de visualiser en temps réel la déformation du matériau sous la charge de l'indenteur. Il est contrôlé en déplacement (actionneur piézoélectrique) avec une boucle de rétroaction. Contrôler le dispositif en déplacement permet d'éviter les sauts de charge lors de la compression des matériaux fragiles ; ce qui peut se produire lors des essais contrôlés en charge. Un indenteur plat de 25 μm de diamètre a été utilisé pour la micro-indentation sur une poudre à section plate. Toutes les compressions expérimentales ont été réalisées avec une vitesse de déplacement de l'indenteur de 100nm.s⁻¹. Pour la zircone yttrée, trois expériences flatpunch ont été réalisées sur trois grains de poudres. Deux expériences en compression simple avec des conditions de chargement similaires et une troisième cyclée avec une série de chargements et des déchargements croissants. Pour l'yttrine, huit grains de poudres ont été indentés dont trois en compression cyclé. Les résultats étant très reproductibles, un cas de chaque

essai pour chaque poudre est montré ici. Pour les essais cycliques, il s'agit d'une compression jusqu'à $1\mu\text{m}$ de déplacement avec un pas de $0,1\mu\text{m}$.

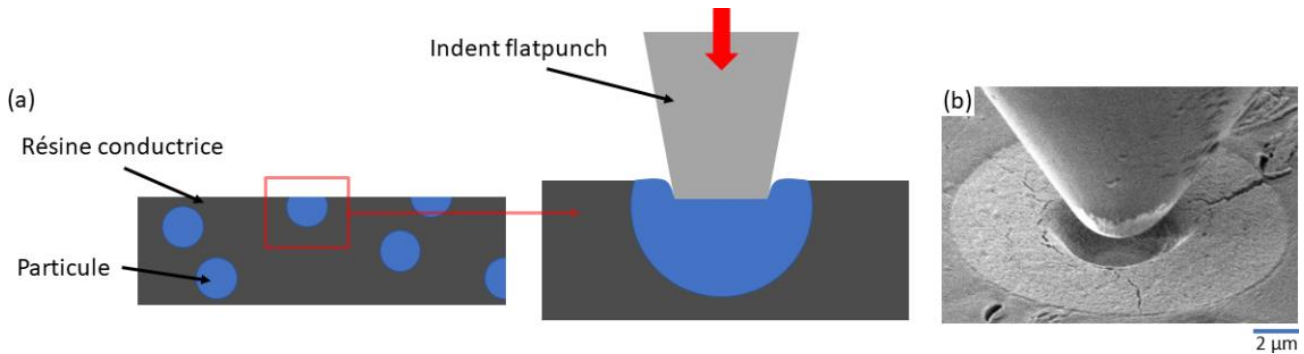


Figure 4-4. (a) Schéma de principe d'une indentation flatpunch et (b) Vue MEB de l'essai

I. 1. 2. 2. Indentation flatpunch sur Z2 et Y1

Les courbes correspondant à l'indentation flatpunch des deux poudres sont présentées Figure 4-5. Ces courbes ont été corrigées en déformation afin qu'elles passent par l'origine.

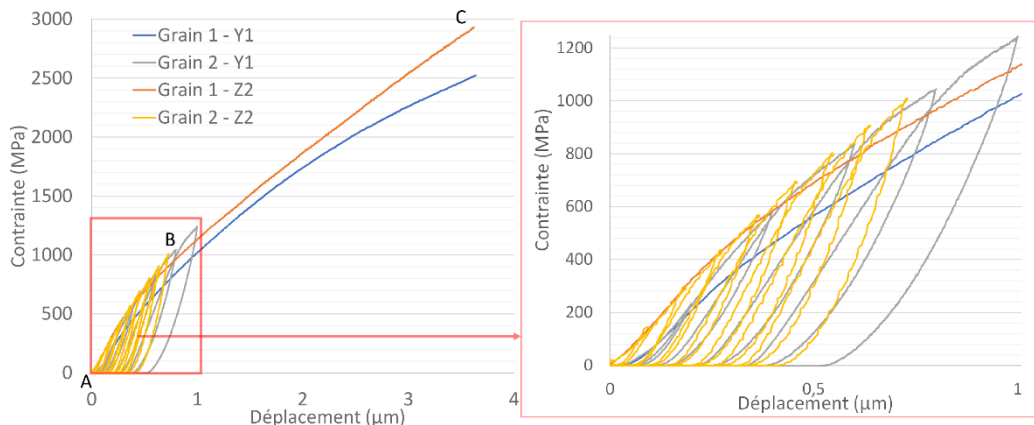


Figure 4-5. Courbes déformation-contrainte de l'indentation flatpunch des grains de zircon Z2 et d'yttrine Y1

Globalement, le matériau présente un comportement quasi-élastique sur la partie A-B. Puis, entre B et C, des changements de pente sont visibles, traduisant le durcissement du matériau lors de la compression de celui-ci. L'aptitude à la compaction est donc montrée à travers ces essais d'indentation. La contrainte maximale atteinte est aussi différente pour un déplacement d'indentation flatpunch de $4\mu\text{m}$, l'yttrine atteint 2500MPa , soit 400MPa de moins que l'autre poudre (Z2). Ces différences traduisent un comportement différent des matériaux testés, probablement une différence dans leur capacité à la compression. L'yttrine paraît alors plus apte à être déformée et compressée : la force nécessaire à sa déformation est moins importante. Cela pourrait être attribué à l'architecture même de la poudre (porosité et agglomération) ou aux différentes forces de liaisons présentes entre les cristallites.

La réponse mécanique aux sollicitations cycliques est un comportement hystérétique semblant entraîner une déformation plastique supplémentaire. En d'autres termes, lorsque le matériau a subi un cycle de charge-décharge, la courbe mécanique obtenue est telle que la ligne de charge et la ligne de décharge ne suivent pas le même chemin, et ne se rencontrent pas, à la décharge complète au point initial de la charge. Le comportement global correspond néanmoins à celui d'un essai d'indentation simple. Une contribution expérimentale peut aussi être suspectée : le retour élastique des parois du cône formé par l'indentation précédente pourrait provoquer un frottement additionnel. Cela se traduirait par une force mesurée supérieure lors de la descente par rapport à la remontée à déplacement identique.

Ainsi, il apparaît difficile d'identifier des caractéristiques mécaniques avec ces essais en utilisant uniquement ces courbes. C'est pourquoi dans la partie suivante des calculs par méthode inverse seront proposés.

Néanmoins, les vues MEB (Figure 4-6) permettent d'observer que le matériau se densifie en plus de l'écoulement élastique et plastique car aucun « bourrelet » ne se forme sur le côté lors de l'indentation.

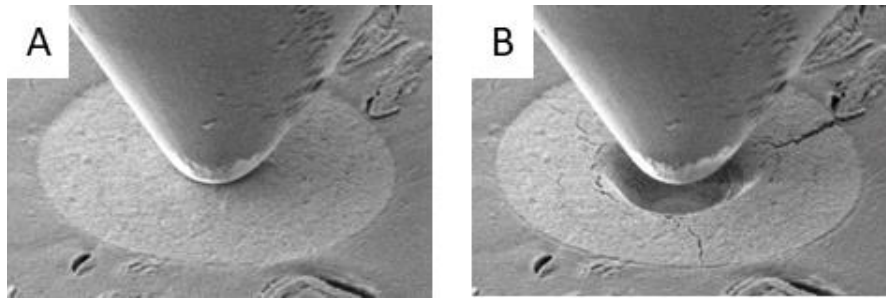


Figure 4-6. Vue MEB du grain d'yttrine Y1 pendant l'essai d'indentation simple

I. 1. 3. Etude du comportement mécanique d'un micro-pilier en compression

I. 1. 3. 1. Présentation de l'expérience

Le comportement en compression uniaxiale de matériaux céramiques poreux intéresse pour leurs diverses applications : filtration (filtres à particules pour moteurs diesel, traitement de l'eau et catalyse), production d'énergie (SOFC), matériaux de construction (béton cellulaire autoclavé et plaques de plâtre), biomatériaux (substituts osseux, revêtements, etc.). Cependant, la réalisation de ces essais n'est pas triviale. En effet, la réalisation d'un pilier à partir de matériaux poreux peut s'avérer périlleux. Différentes techniques existent comme le gelcasting [Meille et al., 2012] ou encore en sol-gel [Buncianu et al., 2020] permettant la réalisation de piliers ou de cubes d'une dizaine de millimètres d'alumine dans ces travaux. Une autre technique consiste à extruder le matériau souhaité afin d'obtenir un cylindre d'une hauteur maximale de 6 mm [Staub et al., 2016]. Dans ces travaux, il a été montré que pour une faible teneur en macropores (13 %), le comportement était quasi fragile, alors qu'une teneur élevée en macropores (48 %) induit un comportement endommageable. Les auteurs s'accordent sur un comportement en compression en trois étapes : un comportement linéaire quasi-élastique, un plateau avec une légère diminution de la contrainte et une densification. La dernière technique pour la réalisation de micro-pilier est le milling, technique de découpage grâce à un FIB. Utilisé pour différents matériaux comme la silice [Kermouche et al., 2016], du cuivre monocristallin [Breumier et al., 2020] ou plus récemment une zircone poreuse stabilisée à l'yttrium [Abaza et al., 2022], cette technique a été retenue pour ces travaux car elle permet d'étudier les particules de poudres. Elle permet ensuite la réalisation d'essais de compression *in-situ* sous MEB. Cette méthodologie s'avère très reproductible et permet de caractériser au mieux le comportement du matériau.

Ainsi, des essais de compression de micro-piliers ont été réalisés sur des échantillons de zircone yttrée Z2 et d'oxyde d'yttrium Y1. Comme pour les essais précédents, la poudre a été enrobée à froid dans une résine conductrice puis polie mécaniquement à l'aide d'un papier grain SiC de P400 à P1200 et enfin à l'aide d'un fluide diamanté à 3 μm et 1 μm . Un carré de 10×10 mm² d'une épaisseur maximale de 5mm a été obtenu pour chaque spécimen. Les micro-piliers ont été usinés par faisceau d'ions focalisés (FIB) à l'aide d'un microscope Thermo Scientific Helios NanoLab DualBeam. Tout d'abord, des courants élevés (30 kV, 2,5 A) ont été utilisés pour creuser la forme brute du pilier. Des courants plus faibles (30 kV, 80 pA) ont ensuite été utilisés pour affiner la géométrie (Figure 4-7-a).

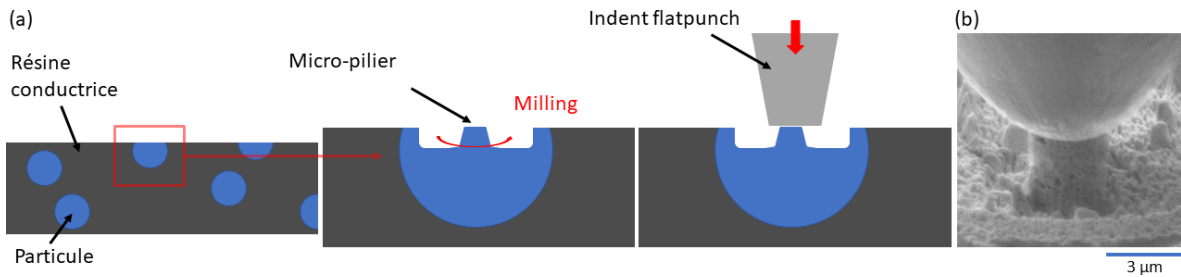


Figure 4-7. (a) Schéma de principe de la compression d'un micro-pilier et (b) Vue MEB de l'essai

Les expériences de micro-compression ont été réalisées à l'aide du même indenteur que les expériences flatpunch. Ici aussi, toutes les compressions expérimentales ont été réalisées avec une vitesse de déplacement de l'indenteur de 100 nm.s^{-1} . Pour la zircone yttrée, trois expériences de micro-compression ont été réalisées sur trois micro-piliers différents. Deux expériences en compression simple avec des conditions de chargement similaires et une troisième cyclée avec une série des chargements et des déchargements. Pour l'yttrine, dix micro-piliers ont été compressés dont un en compression cyclée. Les résultats étant très reproductibles, un cas de chaque essai pour chaque poudre est montré ici. Pour rappel, pour les essais cycliques, il s'agit d'une compression jusqu'à $1 \mu\text{m}$ avec un pas de $0,1 \mu\text{m}$.

I. 1. 3. 2. Essais de compression de micro-pilier sur deux poudres

Les dimensions exactes des piliers étaient nécessaires pour reproduire la géométrie des piliers dans les simulations numériques. La Figure 4-8 montre les dimensions mesurées des piliers (diamètres supérieur (D_t) et inférieur (D_b) et hauteur (h) pour les deux poudres. L'ensemble de dimensions mesurés expérimentalement sont résumés dans le Tableau 4-1. Les mesures ont été effectuées directement sur les images du microscope électronique à balayage (MEB), en utilisant un seul angle d'observation.

Tableau 4-1. Tailles des micro-piliers de cette étude

	Z2		Y1	
	1. Simple	2. Cyclé	1. Simple	2. Cyclé
D_t (μm)	3,26	3,44	6,27	6,41
D_b (μm)	3,61	3,55	6,97	6,77
h (μm)	6,87	6,07	10,29	10,26

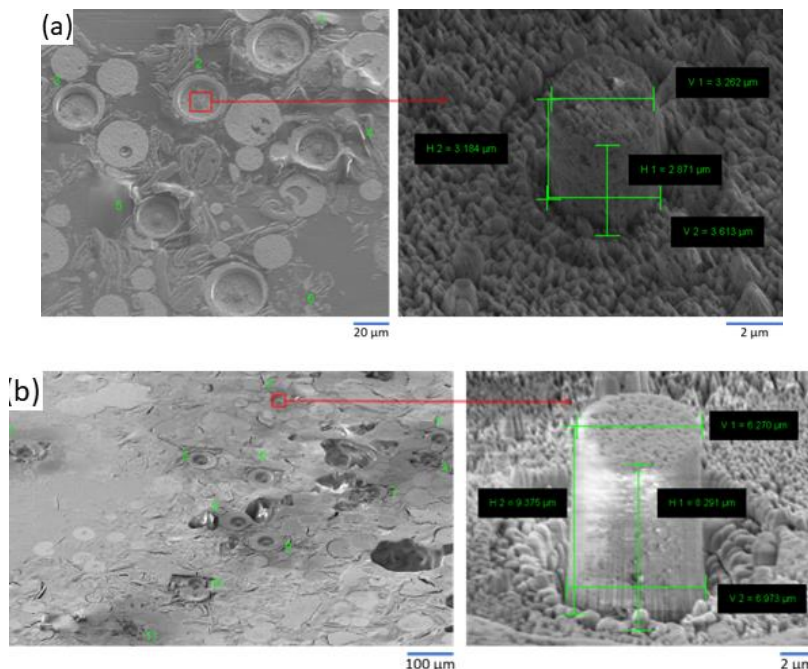


Figure 4-8. Vue MEB des piliers avec leur dimension caractéristiques (a) Z2 et (b) Y1

Chapitre 4 : Comportement en compression d'une poudre agglomérée céramique

La Figure 4-9 présente les courbes contrainte-déformation correspondant aux micro-piliers présentés précédemment et la Figure 4-10 montre des vues MEB du pilier lors des événements particuliers. Ces courbes ont aussi été corrigées en déformation afin d'obtenir une allure où la partie linéaire du domaine élastique passe par l'origine.

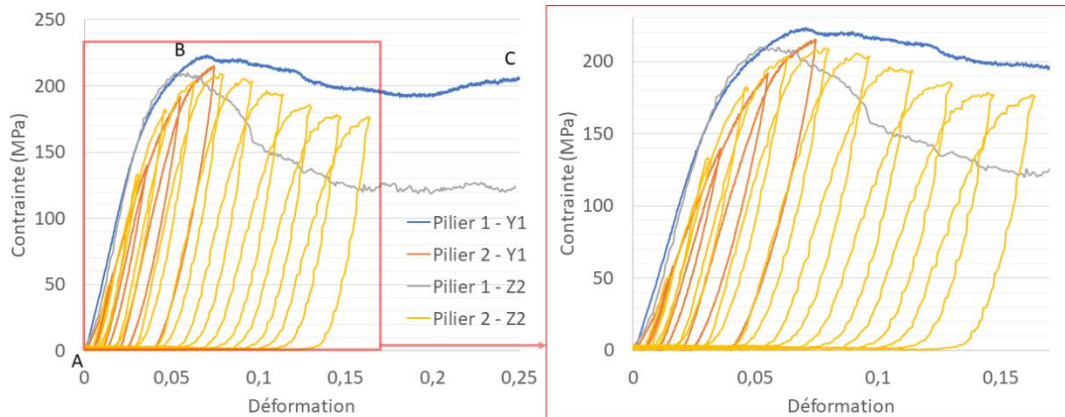


Figure 4-9. Courbes déformation-contrainte de la compression des micro-piliers de zircone Z2 et d'yttrine Y1

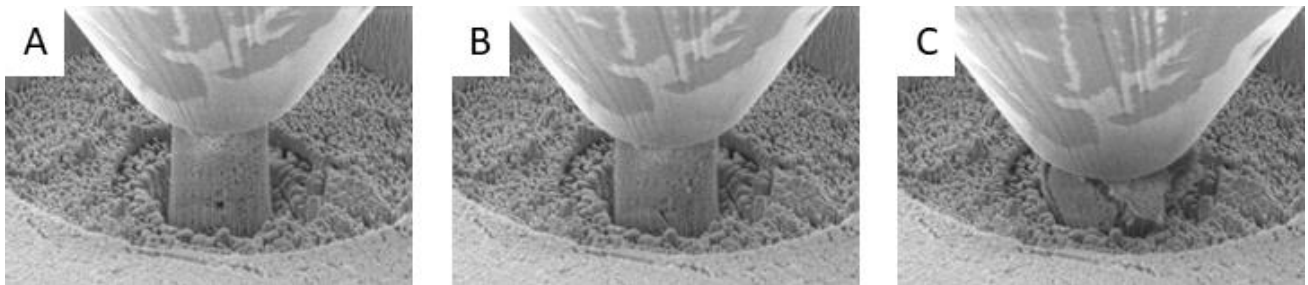


Figure 4-10. Vue MEB du pilier d'yttrine Y1 pendant l'essai de compression simple

Globalement, pour les compressions simples, les courbes montrent un domaine élastique (A-B) composé d'un pied de courbe non-binaire suivi d'une droite, puis d'un régime plastique étendu (B-C). L'aspect arrondi du pied de courbe peut s'expliquer par le désalignement angulaire entre le sommet du micro-pilier et le flatpunch, conduisant à une déformation importante localisée à un endroit précis du sommet du micro-pilier. Celui s'adapte ainsi à la déformation jusqu'au contact parfait associée au domaine élastique. Le point B correspond à la création de la première fissure du pilier. Un écoulement plastique a alors lieu (B-C).

Les limites d'élasticité des deux matériaux sont comparables, autour de 200 MPa pour la zircone Z2 et l'yttrine Y1. Un régime plastique est présent sur l'ensemble des courbes. Plusieurs événements de plasticité caractérisés par des chutes brutales de la contrainte sont visibles sur les courbes. D'après la vidéo obtenue pour chaque micro-pilier au cours des essais de compression, ces chutes de contrainte correspondent à l'apparition de fissures. Pour la compression simple du pilier de zircone Z2, la chute de la contrainte est brutale au point B, c'est-à-dire après la première fissuration. Le pilier s'est en effet en partie effondré après ce premier événement. Ce pilier avait donc une nature plus fragile que les autres. Néanmoins, son comportement plastique est présent par la suite avec une contrainte constante autour de 120 MPa pour la zircone contre 190 MPa pour l'yttrine. Cela montre une différence de comportement dans la capacité à pouvoir s'écouler plastiquement. Enfin, un durcissement du micro-pilier est présent sur certaines portions de courbes, le plus souvent après les chutes de contraintes.

Les essais cycliques permettent de révéler davantage l'aptitude à la déformation plastique. En effet, des boucles d'hystérésis caractéristiques d'un comportement plastique se forment lors de ces essais. Les amplitudes de chargement étant modifiées à chaque cycle, les amplitudes de contraintes le sont aussi. L'équivalent de courbe d'écroûissage est alors obtenu. L'enveloppe de ces essais correspond néanmoins au même comportement global que celui d'un essai en compression simple.

I. 1. 4. Résultats et synthèse des essais de compression sur poudres Z2 et Y1

Ces essais montrent que le comportement global des deux matériaux est similaire. La zircone Z2 et l'yttrine Y1 ont une capacité à se déformer quasi-élastiquement avant de se déformer plastiquement. Ce qui est important dans ces travaux, c'est de comprendre qu'à cette échelle, la poudre n'a pas un comportement fragile, mais plutôt une aptitude à la déformation. Cette déformation, aussi observée sur les séquences d'images MEB, est caractérisée par un ensemble de fissures et un glissement des agrégats. Même si aucune coupe de pilier n'a pu être effectuée dans cette étude, les hypothèses du glissement, de la compression des pores mais aussi de la compaction et le déplacement des grains élémentaires sont plausibles.

Deux différences de comportement ont été observées : une contrainte maximale plus élevée pour la zircone en essai d'indentation flatpunch et une contrainte d'écoulement plastique moins élevée pour cette même poudre lors de la compression des piliers. Cela peut se traduire par une meilleure aptitude à la pression et l'écoulement plastique pour l'yttrine qui montre un comportement inverse.

I. 2. Modèle matériau : Drucker-Prager Cap

I. 2. 1. Critère de plasticité Drucker-Prager Cap

I. 2. 1. 1. Drucker-Prager linéaire (DP)

Le critère de Drucker-Prager [Drucker, Prager, 1952] est une extension du critère de Von Mises, exprimé comme une combinaison linéaire du premier invariant du tenseur des contraintes et du deuxième invariant du déviateur. Dans le plan déviateur, c'est un cercle dont le diamètre dépend de « l'altitude » sur la trisectrice avec $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ des contraintes principales (Figure 4-11).

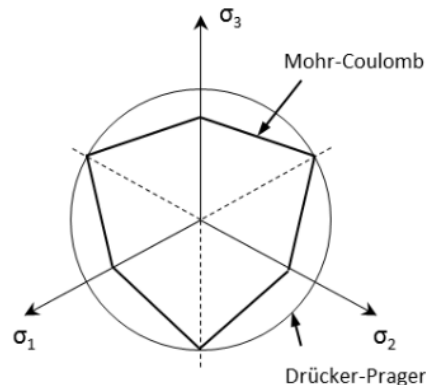


Figure 4-11. Comparaison des surfaces de charge des critères de Mohr-Coulomb et Drucker-Prager dans le plan déviateur

Sa surface de charge, représentée Figure 4-12-a, est définie dans le plan méridional $p - q$ par la fonction :

$$F_s(\vec{\sigma}) = q - p \tan \beta - d = 0 \quad 11$$

Où d est la cohésion du matériau et β son angle de frottement. La cohésion peut être exprimée en fonction de la limite d'élasticité en compression simple σ_c telle que :

$$d = \left(1 - \frac{1}{3} \tan \beta\right) \sigma_c \quad 12$$

Le potentiel d'écoulement peut s'écrire :

$$g(\vec{\sigma}) = q - p \tan \psi$$

Avec ψ l'angle de dilatance. La règle d'écoulement est représentée sur la Figure 4-12-b.

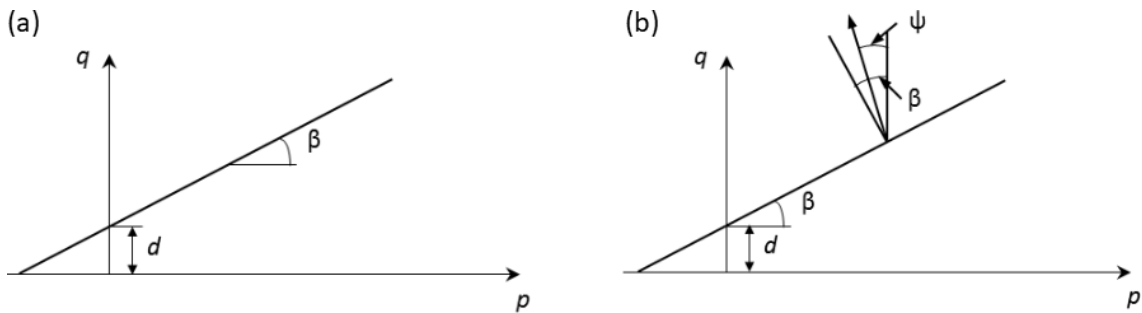


Figure 4-12. Représentation (a) de la surface de charge du critère Drucker-Prager et (b) de la règle d'écoulement dans le plan p - q

I. 2. 1. 2. Drucker-Prager Cap (DPC)

Le critère précédent prévoit que le matériau devient infiniment résistant en compression hydrostatique pure. Ce comportement n'est pas vérifié sur les matériaux de cette étude qui sont sensibles à la pression hydrostatique. Afin de traduire les phénomènes de compaction, une surface de charge vient compléter le modèle en conservant la forme initiale du critère et en lui associant une fermeture, notée « cap », pour les fortes pressions hydrostatiques. En particulier, sur le modèle Drucker-Prager Cap [DiMaggio, Sandler, 1971], la surface de charge se termine par une ellipse dans le plan $p - q$ pour les fortes pressions. La surface de charge est représentée Figure 4-13. Elle est donnée par :

$$F_c = \sqrt{(p - p_a)^2 + \left(\frac{Rq}{1 + \alpha - \frac{\alpha}{\cos \beta}} \right)^2} - R(d + p_a \tan \beta) = 0 \quad 13$$

Avec :

- β , l'angle de frottement du matériau ;
- R , le rapport des rayons de l'ellipse constituant le cap. R contrôle la forme du cap ;
- $p_a(\varepsilon_{vol}^{pl})$ un paramètre d'évolution traduisant le phénomène de densification par déformation volumique et défini par :

$$p_a = \frac{p_b - Rd}{1 + R \tan \beta} \quad 14$$

- α , un nombre (typiquement compris entre 0,01 et 0,05) utilisé pour définir une surface de transition permettant d'assurer une transition continue entre le cap et la partie linéaire selon :

$$F_t = \sqrt{(p - p_a)^2 + \left[q - \left(1 - \frac{\alpha}{\cos \beta} \right) (d + p_a \tan \beta) \right]^2} - \alpha(d + p_a \tan \beta) = 0 \quad 13$$

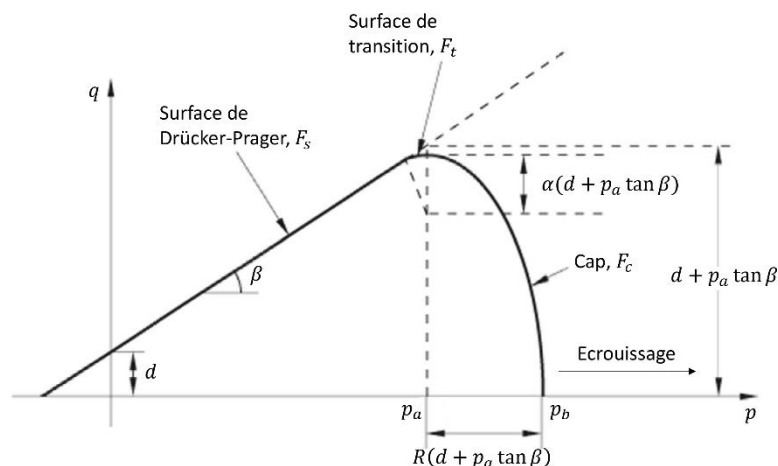


Figure 4-13. Surface de charge du modèle Drucker-Prager Cap

Chapitre 4 : Comportement en compression d'une poudre agglomérée céramique

Ces trois surfaces représentent trois étapes différentes de la compaction de la poudre. La surface de rupture par cisaillement linéaire exprime "le réarrangement" comme la première étape du compactage dans laquelle seules les déformations quasi-élastiques sont induites sous un régime de basse pression. L'intersection de cette surface avec l'axe de contrainte déviatorique définit la cohésion du matériau et sa pente indique l'angle de friction du matériau. La surface de transition indique "la déformation homogène" comme deuxième étape de la compaction. À ce stade, lorsque la pression augmente, les particules de poudre commencent à se pousser les unes contre les autres, les vides s'effondrent et la déformation plastique volumique se développe. La principale déformation plastique se produit dans la zone en forme de cap. À l'extrémité de la surface du cap, la poudre est consolidée sous haute pression. C'est la troisième étape du compactage appelée "déformation globale".

De plus, le comportement de durcissement de la poudre doit être déterminé. Au fur et à mesure que la pression hydrostatique appliquée à la poudre augmente, la densité relative de la poudre augmente et donne finalement lieu à une déformation plastique volumique dans la poudre. Cet événement provoque l'écroûssage de la poudre et le déplacement de la surface du cap vers la droite. L'équation 14 exprime la relation entre la densité et la déformation volumétrique dans laquelle ρ_0 est la densité initiale de la poudre et ρ est la densité finale de l'échantillon compacté. Le paramètre d'évolution p_a est également lié à la limite d'élasticité en compression hydrostatique p_b par l'équation 15.

$$\varepsilon_{vol} = \varepsilon_{vol}^{pl} = \ln \frac{\rho}{\rho_0} \quad 14$$

$$p_a = \frac{p_b - Rd}{1 + R \tan \beta} \quad 15$$

p_b est également lié à la contrainte axiale σ_3 par l'équation 16 qui définit le comportement de durcissement.

$$p_b = \frac{(d + R \tan \beta) \sigma_3}{1 + R \tan \beta \left[1 + \frac{2 \left(1 + \alpha - \frac{\alpha}{\cos \beta} \right)^2}{3R} \right]} \quad 16$$

La Figure 4-14 illustre un comportement typique de durcissement qui est la relation entre la limite d'élasticité p_b de la compression hydrostatique et la déformation plastique volumétrique ε_{vol}^{pl} et est défini comme le mouvement du cap le long de l'axe hydrostatique. Lorsque la force de compression augmente, p_b est calculée. Une nouvelle valeur de p_b entraîne une variation de p_a et une déformation du cap en conséquence. Par conséquent, un ensemble de surfaces de cap pendant la simulation de la compaction sera créé. Puisque la déformation plastique volumétrique ε_{vol}^{pl} est liée à la limite d'élasticité de la compression hydrostatique p_b en utilisant la loi de durcissement, ces surfaces de cap dépendent de la loi de durcissement du matériau.

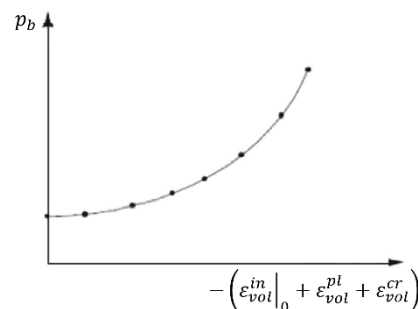


Figure 4-14. Durcissement typique du cap d'un modèle Drucker-Prager Cap

I. 2. 2. Paramètres de la loi de comportement d'une poudre poreuse

Le modèle matériau utilisé dans ces travaux pour expliciter le comportement de la poudre céramique agglomérée, composé d'une partie élastique et d'un critère de plasticité de Drücker-Prager Cap nécessite donc la saisie de différents paramètres sous Abaqus®. Le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν pour la partie élastique. Et, pour définir la surface de charge Drücker-Prager Cap :

- d , la cohésion du matériau ;
- β , l'angle de friction ;
- R , le rapport des rayons de l'ellipse constituant le cap ;
- α , coefficient assurant la continuité dans la surface de transition ;
- $\varepsilon_{vol}^{pl}|_0$, volumique initial du durcissement inélastique sous l'effet de la déformation.

Un durcissement est aussi pris en compte sous la forme de la Tableau 4-2, ici choisis arbitrairement avec deux points dans le plan.

Tableau 4-2. Paramètres du durcissement Drücker-Prager

Contrainte d'élasticité	Valeur absolue de la déformation plastique correspondante
R_0	0
R_1	0,02

Le coefficient de Poisson sera fixé à $\nu = 0,2$ et $\alpha = 0,1$. Ainsi, il y a donc sept paramètres à identifier pour connaître notre loi matériau : E , d , β , R , $\varepsilon_{vol}^{pl}|_0$, R_0 et R_1 .

I. 3. Identification des paramètres matériaux

I. 3. 1. Méthode de calcul inverse

La détermination des paramètres matériaux caractéristiques intervenant dans les équations de comportement de matériaux se fait généralement à l'aide d'essais expérimentaux de traction, de compression ou autre. Cependant, comme c'est le cas dans cette étude, le passage des grandeurs globales, issus de mesures effectuées par l'appareillage expérimental comme les forces appliquées, déplacements d'ensemble vers les grandeurs locales telles que les contraintes, déformations ou vitesse de déformation nécessite des modèles. Ces modèles sont le plus souvent approchés et utilisent des hypothèses fortes telles que l'hypothèse d'homogénéité des champs. Le calcul par la méthode des éléments finis à une sollicitation donnée permet d'accroître la précision de l'identification paramétrique, considérée comme problème inverse. En effet, la théorie des problèmes inverses fournit des méthodes mathématiques et des algorithmes d'optimisation [Bui, Germain, 1993; Tarantola, 1987] permettant de faire coïncider la réponse mesurée et la réponse calculée par le modèle considéré, comme schématisé Figure 4-15. Dans cette section, une méthode d'identification paramétrique inverse combinant une procédure d'optimisation pour réduire l'écart entre réponses mesurées et calculées et une méthode d'éléments finis pour obtenir la réponse simulée est utilisée.

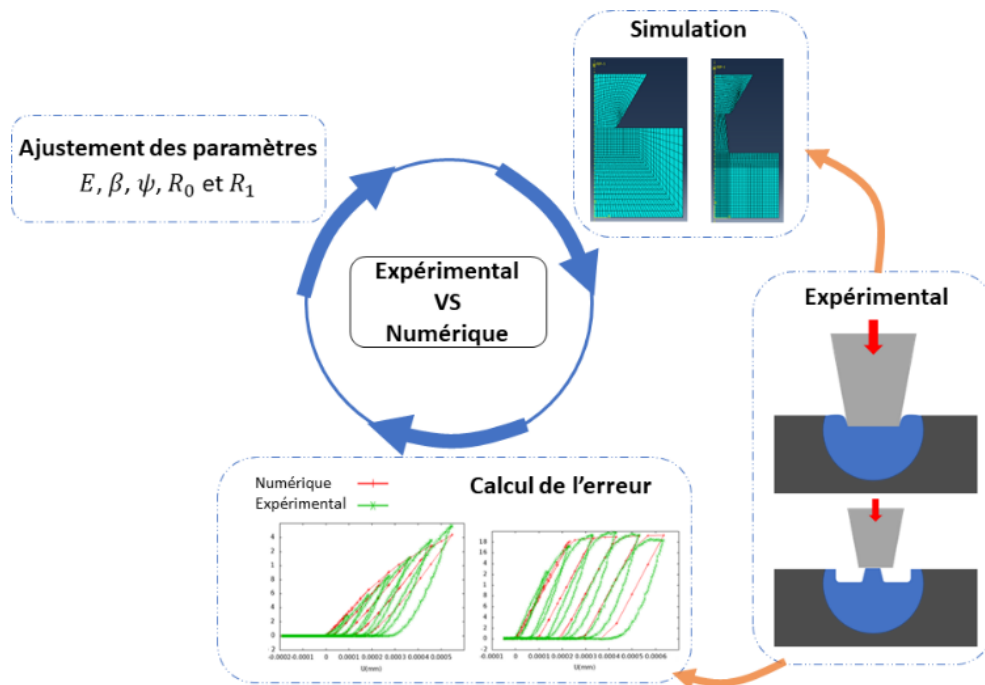


Figure 4-15. Schéma principe de la méthode inverse

Une première approche est réalisée de manière empirique, d'une part pour la compréhension des paramètres mais aussi pour obtenir un point de départ pour une optimisation automatisée. Indépendamment, chaque paramètre a donc subi un changement de valeur important pour observer l'influence que cela a sur les courbes de *force/déplacement*. Ainsi, il était possible de voir comment les courbes évoluaient mais aussi l'influence physique du paramètre. Ils ont ensuite été optimisés manuellement pour faire correspondre au mieux les courbes expérimentales et modélisées. Puis, la bibliothèque open source SciPy, de Python, fournit la fonction *curve_fit()* pour l'ajustement des courbes via les moindres carrés non linéaires. La fonction prend les mêmes données d'entrée et de sortie comme arguments, ainsi que le nom de la fonction d'adaptation à utiliser.

I. 3. 2. Modélisation des essais

Abaqus/Standard a été utilisé pour modéliser les expériences d'indentation flatpunch et la compression des micro-piliers en utilisant une loi matériau de Drücker-Prager. Pour les deux expériences, en raison de la symétrie axiale, seule la moitié de la géométrie de l'échantillon a été maillée à l'aide d'un maillage bilinéaire hybride à 4 nœuds et à pression constante (élément CAX4H dans Abaqus®). Les éléments hybrides ont été utilisés pour éviter certaine distorsion et améliorer la convergence de la simulation. La densité du maillage près des surfaces de contact et des singularités géométriques a été augmentée. L'indenteur flatpunch a été modélisé comme un corps entièrement rigide avec une condition limite de contact dur à l'interface poudre/pointe. Les micro-piliers ont été dimensionnés en utilisant les géométries réelles des micro-piliers expérimentaux présentés précédemment. Tous les paramètres de compression expérimentaux précédents sont les mêmes pour les deux types d'expériences. Les essais de compression simple sont modélisés en appliquant un déplacement vertical à $100 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ à l'indenteur flatpunch avec une durée d'étape de 15 s. Et ceux cyclés reprennent le même chargement en déplacement que les essais expérimentaux. Les modèles maillés pour chaque type d'expériences numériques sont présentés dans la Figure 4-16.

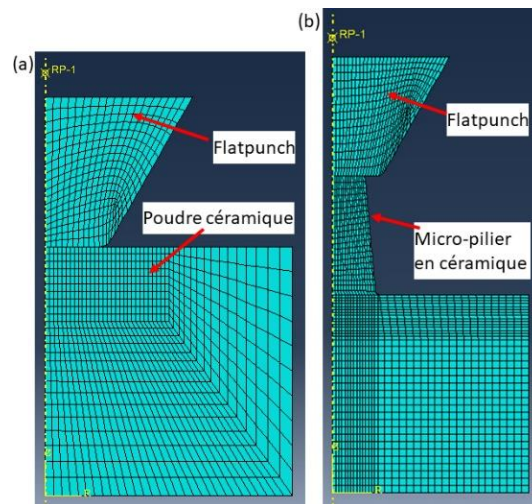


Figure 4-16. Modèles éléments finis pour les essais de micro-compression (a) indentation flatpunch et (b) micro-pilier

I. 3. 3. Résultats : les lois de comportement des poudres agglomérées poreuses

L'ensemble des paramètres matériaux de la zircone yttrée Z2 et de l'oxyde d'yttrium Y1 se trouvent respectivement dans la Tableau 4-3 et la Tableau 4-4. Ils ont été approchés au mieux en se basant sur les essais d'indentation flatpunch. En effet, comme expliqué précédemment, cet essai était le plus reproductible et l'essai de compression de micro-pilier a mis en évidence la fissuration qui est difficilement modélisable dans une première approche. De plus, l'essai d'indentation flatpunch représentant un essai plus « confiné » dans la résine, la compression uniaxiale de la poudre est plus facilement modélisable en s'affranchissant de tout effet de gonflement du pilier ou de fragmentation. L'essai d'indentation flatpunch permet donc d'observer de la compression élastique, plastique puis de la compaction de la poudre afin de calculer les paramètres matériaux. Les essais cycliques, montrant ces trois caractéristiques, ont été retenus pour approcher les paramètres matériaux. Néanmoins et ne disposant que d'une courbe cyclée pour chaque matériau, les paramètres ne sont pas optimaux comme le montre les courbes de *force/déplacement* (Figure 4-17). Pour prendre en compte le risque de non-unicité de la solution, les paramètres matériaux ont été testé sur les essais en indentation simple. Cependant, cela permet d'avoir une première approche afin de modéliser un essai d'impact de particule sur un substrat et de le comparer à une particule métallique en aluminium pur.

Tableau 4-3. Paramètres matériaux pour Z2

Elastique		Plastique : Drucker-Prager					Durcissement (compression)	
Young E	Poisson ν	Cohésion du matériau d	Angle de friction β	Excentricité du cap R	Continuité du cap α	Durcissement inélastique vol. ini. $\varepsilon_{vol}^{pl} \Big _0$	Contrainte d'élasticité σ_c	Déformation plastique volumique ε_{pl}^{vol}
8000	0,2	150	48	0,25	0,1	0	45	0
							500	0,02

Tableau 4-4. Paramètres matériaux pour Y1

Elastique		Plastique : Drucker-Prager					Durcissement (compression)	
Young E	Poisson ν	Cohésion du matériau d	Angle de friction β	Excentricité du cap R	Continuité du cap α	Durcissement inélastique vol. ini. $\varepsilon_{vol}^{pl} \Big _0$	Contrainte d'élasticité σ_c	Déformation plastique volumique ε_{pl}^{vol}
9500	0,2	150	46	0,2	0,1	0	50	0
							1000	0,02

Ces paramètres montrent tout de même une légère différence de comportement de la poudre. En effet, la poudre d'yttrine apparaît avoir un module élastique plus élevé et un angle de friction plus faible pouvant montrer sa capacité à se déformer et à faire glisser ses grains pour se réarranger. Les deux poudres

apparaissent pouvoir se durcir faiblement. La pente de durcissement pour Z2 est cependant plus élevée, montrant une capacité à se compacter. Finalement, ces deux poudres agglomérées poreuses, à l'architecture microstructurée montrent un comportement endommageable sous indentation flatpunch avec le développement de zone densifiée par effondrement des pores. Celles-ci peuvent être représentées par un critère de Drücker-Prager Cap qui prend en compte la densification. Il aurait été nécessaire de réaliser plus d'essais afin d'optimiser au mieux ces paramètres. De plus, une étude complémentaire entre la microstructure et les paramètres calculées auraient peut-être permis d'expliquer les différences observées.

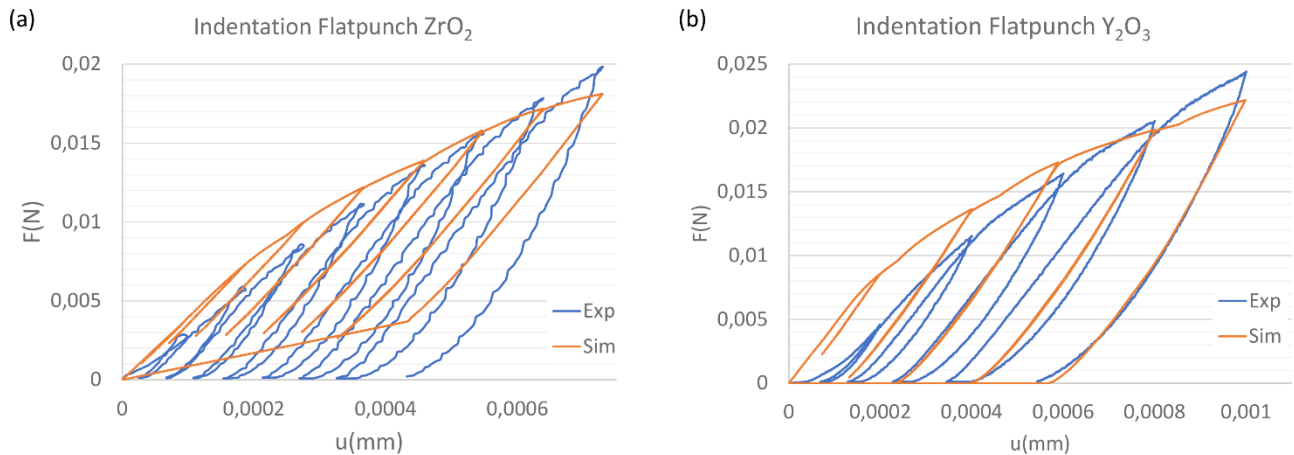


Figure 4-17. Courbes de force-déplacement expérimentale VS simulée de l'indentation flatpunch des grains de (a) zircon Z2 et (b) d'yttrine Y1

Lors du test de ces paramètres sur les essais de compression de micro-pilier, il s'est avéré que le comportement du micro-pilier de poudre sous compression modélisé était différent que le comportement expérimental (Figure 4-18). En effet, de la fragmentation s'était produite dès le début (pour Y1) ou pendant l'essai (pour Z2). De plus, des effets de glissement entre l'indent et le pilier ont pu se produire. Un autre phénomène est le gonflement du pilier qui est lié au cisaillement. Ceci n'est pas pris en compte dans ce modèle. Ainsi, ces résultats pourraient être améliorés en ajoutant de l'endommagement par exemple.

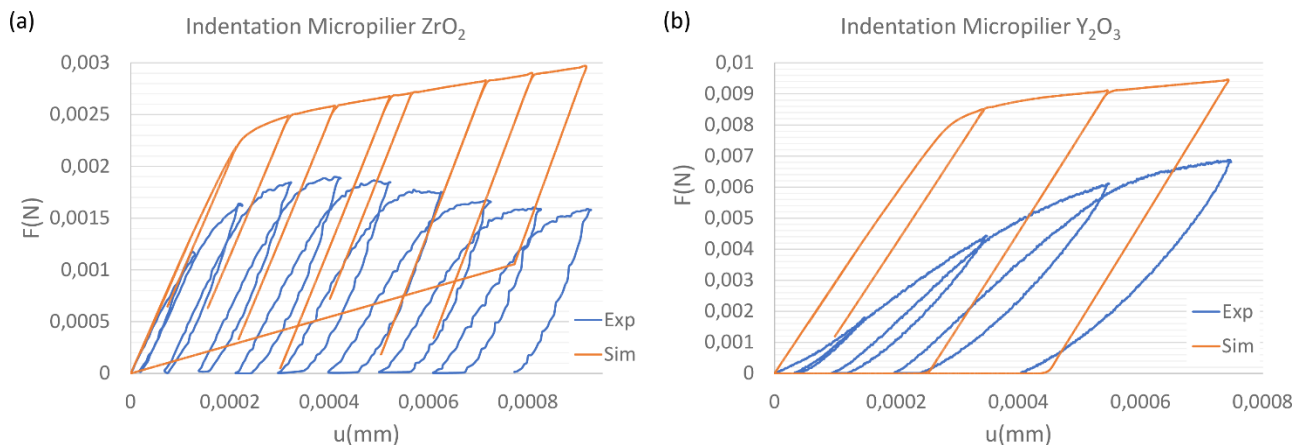


Figure 4-18. Courbes de force-déplacement expérimentale VS simulée de la compression d'un micro-pilier de (a) zircon Z2 et (b) d'yttrine Y1

II. Etude numérique de l'impact d'une particule isolée

Lors des expériences cold spray, la visualisation *in-situ* des particules en vol et des impacts est difficile. En effet, plusieurs millions de particules par seconde sont projetées à la sortie de la buse, dans un flux de gaz chaud et à des vitesses supersoniques. De ce fait, il est impossible d'observer les mécanismes mis en jeu au moment de l'impact de la particule avec le substrat. Pour pallier ce problème, la modélisation et simulation numérique de ces expériences permet de calculer à chaque pas de temps de l'impact : la déformation plastique équivalente, la position et aussi de visualiser une forme de la particule. Le logiciel de simulation

par éléments finis Abaqus/Explicit v6.14 a été retenu dans ces travaux. Cette section propose d'apporter des éléments de réponse sur la création de splat à partir de l'effet des vitesses initiales, sur un substrat A2017. L'objectif est d'apprécier la déformation plastique équivalente pendant l'impact ainsi que la déformation de la particule. Deux matériaux seront comparés : la zircone Z2 ainsi que l'yttrine Y1, dont les paramètres matériaux ont été définis précédemment. Il est évident que de fortes hypothèses sont ici émises. Les essais réalisés en quasi-statique ne représentent pas nécessairement le comportement matériau à très haute vitesse de déformation de celui-ci. Néanmoins, il est admissible, pour une première approche, de travailler avec.

II. 1. Présentation du modèle numérique

II. 1. 1. L'approche Coupled Eulerian Lagrangian (CEL)

Le modèle utilisé dans cette section a été développé lors d'une précédente thèse au Centre des Matériaux par S. Weiller [Weiller, 2021]. Il s'agit d'un modèle utilisant le solveur Abaqus/Explicit qui permet de résoudre des problèmes dynamiques ou quasi dynamique non-linéaire. Comme énoncé dans le (Chapitre 1. Section IV. 2. 1.), il existe différentes méthodologies pour modéliser le comportement à l'impact d'une particule. La méthode lagrangienne est difficilement applicable dans notre étude car lors d'une simulation d'un impact cold spray, les éléments se distordent trop et les calculs ne peuvent converger. La méthode CEL a donc été retenue car elle permet l'interaction d'un matériau eulérien avec des éléments lagrangiens. Cela permet de faire évoluer une particule dans un domaine eulérien tout en garantissant le contact avec un substrat dans un domaine lagrangien. La documentation sur ce contact n'est cependant pas précise dans le logiciel Abaqus® et sa formulation mathématique n'est pas donnée.

Ainsi, une partie du modèle a ainsi été dessinée dans un domaine eulérien. La Figure 4-19 présente la méthode pour dessiner une pièce dans le domaine eulérien. Une pièce de référence placée dans un domaine eulérien peut alors être maillée. Un champ discret est calculé représentant localement la fraction volumique de la pièce dans le domaine eulérien. 1 correspond à une maille « pleine » de matériaux et 0 à une partie « vide ». La résolution de la pièce est alors dépendante du maillage du domaine eulérien.

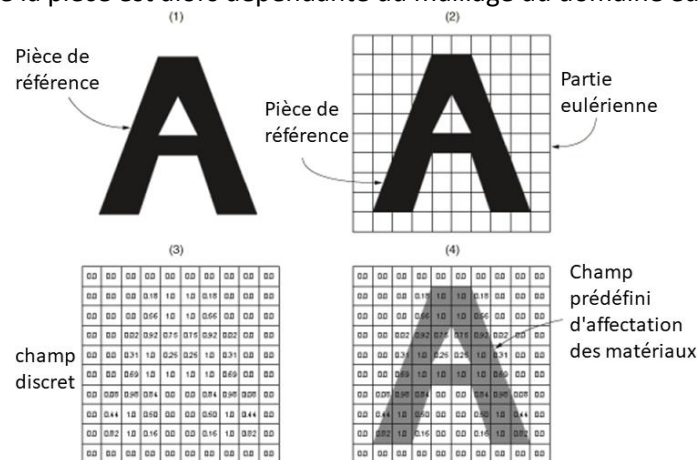


Figure 4-19. Représentation schématique de la méthode de dessin en CEL

II. 1. 2. Hypothèses de travail

II. 1. 2. 1. Modèle

Pour éviter les problèmes de convergence, inhérent à la formulation lagrangienne en cold spray lors de la déformation des particules, le comportement de ces dernières est décrit avec une formation eulérienne. Elle est supposée parfaitement sphérique. Le comportement du substrat, alliage d'aluminium A2017, est décrit avec une formulation lagrangienne. Les simulations sont réalisées en 3D et la direction des vitesses des particules est donnée suivant l'axe normal au substrat.

Chapitre 4 : Comportement en compression d'une poudre agglomérée céramique

Pour simplifier le problème sur des aspects difficilement modélisation à l'échelle de la particule, le substrat sera considéré plan. Le frottement entre la particule et le substrat suivra une loi de Coulomb et aucun mécanisme d'adhésion entre les particules et le substrat se sera proposé.

II. 1. 2. 2. Matériaux du substrat A2017

La loi de comportements Johnson-Cook (JC) et l'équation d'état de Mie-Grüneisen (MG) ont été utilisées pour le substrat d'aluminium A2017 ainsi que pour la projection d'une particule unitaire en alliage d'aluminium A2017 afin de servir de référence. Le modèle de Johnson-Cook est un type particulier de modèle de plasticité qui permet de modéliser des taux de déformation élevés. Il prend en compte les effets de la vitesse de déformation. L'équation d'état de Mie-Grüneisen relie la pression et le volume d'un solide à une température donnée. Elle est utilisée pour déterminer la pression dans la particule comprimée lors de l'impact dynamique (comme lors d'un choc). Les paramètres matériau utilisé nécessaire à sa modélisation sont récapitulés Tableau 4-5. Ils sont extraits de la thèse de S. Weiller.

Tableau 4-5. Paramètres matériaux pour l'aluminium A2017

Quantité	S.I.
Paramètres thermomécaniques	
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

II. 1. 2. 3. Maillage et type d'éléments

Le domaine eulérien est délimité par un pavé droit plus large que la taille de la particule. Des éléments 3D à huit nœuds sont utilisés, permettant un couplage thermodynamique (éléments EC3D8RT dans la librairie Abaqus/Explicit)

Le domaine lagrangien correspond au substrat. Il est découpé en trois zones : une maillée finement, une de maillage transitoire et une maillée grossièrement. Le maillage fin correspond à la zone d'impact de la particule. La taille de maille est la même que celle du domaine eulérien. Des éléments hexaédriques 3D permettant un couplage thermique, C3D8RT de la librairie EXPLICIT, ont été utilisés. La zone grossière est celle éloigné de la particule lors de l'impact. Aucun résultat n'est extrait de cette zone mais elle est nécessaire à la réalisation des simulations. Cette zone possède une maille tétraédrique avec les éléments C3DAT de la librairie EXPLICIT. Enfin, la zone transitoire permet de faire le lien entre les deux zones précédentes. Une maille tétraédrique a taille variable est choisie, avec les éléments C3D4T de la librairie EXPLICIT. La Figure 4-20 montre l'exemple du maillage pour une particule de 20 μm .

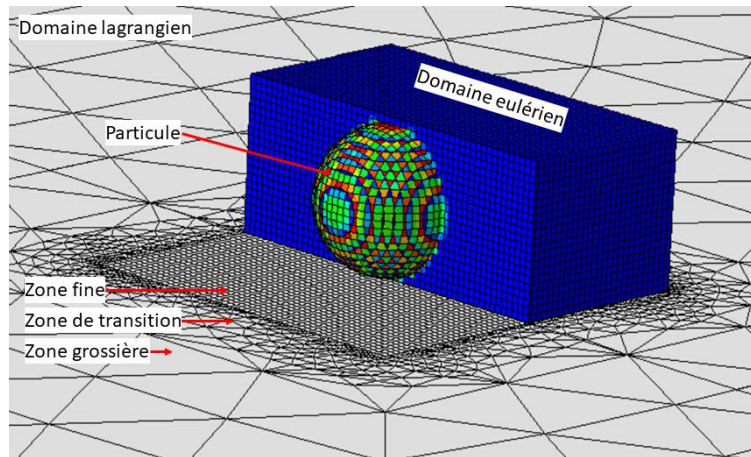


Figure 4-20. Exemple de maillage sur une particule

II. 2. Simulation d'un impact

II. 2. 1. Présentation du modèle

Des simulations d'impact de particule élémentaire projetée à différentes vitesses, 100, 300 et 500 m.s⁻¹, ont été effectuées. Les deux matériaux céramiques précédents : la zircone Z2 et l'yttrine Y1 sont utilisés ainsi que l'alliage d'aluminium 2A017. Pour les poudres céramiques, les lois matériaux établis précédemment sont utilisées comme première approche malgré une différence majeure de vitesse de déformation pour les essais de compression. Un rayon de particule de 20 μm a été choisi pour limiter les temps de calcul. Les valeurs suivantes ont pu être extraite des simulations :

- La forme après impact : grâce aux Eulerian Volume Fraction (EVF) ;
- La déformation plastique équivalente à la fin de l'impact (PEEQ)

Les modèles matériaux n'étant pas parfaits, ces valeurs sont traitées de manière qualitative afin de pouvoir comparer le comportement d'une poudre métallique à celui d'une poudre céramique agglomérée dans un premier temps, puis deux poudres de même nature.

Sur Abaqus PEEQ désigne la déformation plastique équivalente. Elle est calculée de la manière suivante :

$$PEEQ = \int \frac{\bar{\sigma} : d\bar{\epsilon}^{pl}}{(1-f)\sigma_y}$$

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.

II. 2. 2. Etude de l'influence de la vitesse

II. 2. 2. 1. Forme obtenue

L'EVF permet de visualiser le pourcentage de matière présent dans un élément du maillage. Une valeur de 1 correspond alors à un élément de maillage rempli. Ainsi, une forme globale de la particule est simulée lors de l'essai. La Figure 4-21 montre les particules d'A2017, de zircone Z2 et d'yttrine Y1 après impact à différentes vitesses de projection.

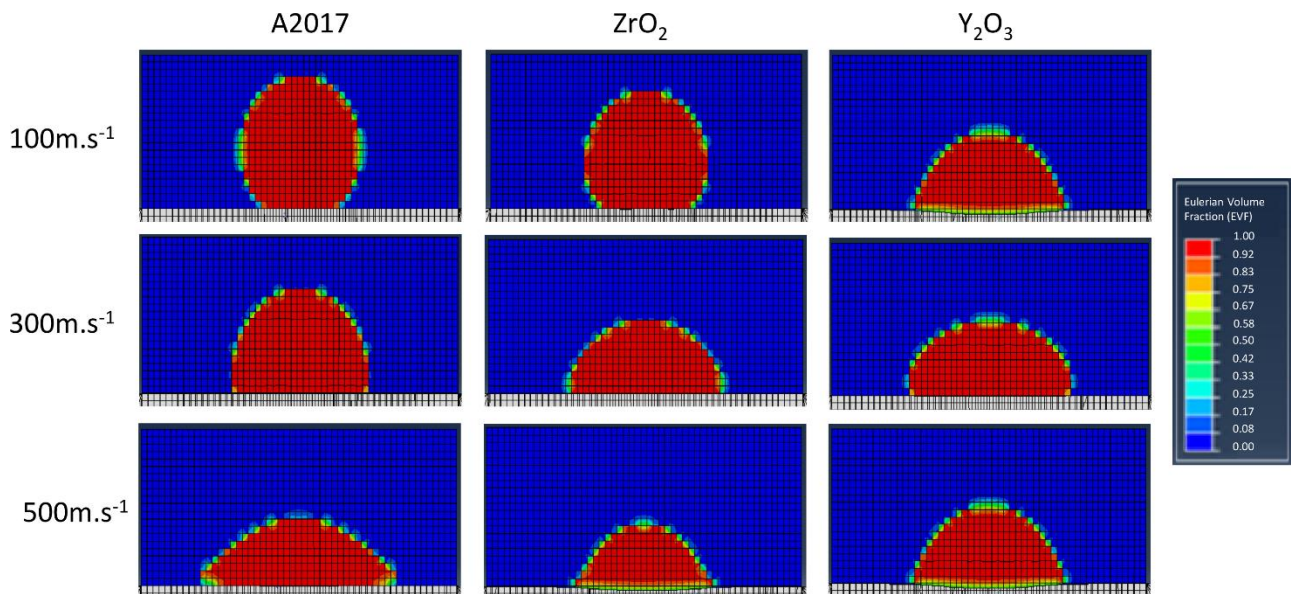


Figure 4-21. Eulerian Volume Fraction des particules après impact

Pour l'ensemble des matériaux, l'augmentation de la vitesse permet une plus forte compression de la particule lors de l'impact. Plus la vitesse est élevée, plus la hauteur finale de la particule est faible. Pour la particule d'aluminium, le phénomène de jetting est même observable à 500 m.s⁻¹. Cette particule semble se déformer élastiquement et plastiquement jusqu'à un écoulement de la matière plastique lorsque l'énergie cinétique est suffisante. Pour les particules de céramique agglomérée, le comportement est différent. Premièrement et dans tous les cas, le substrat d'aluminium se déforme à l'impact de la particule. Quant aux particules, elles s'écrasent dès les plus faibles vitesses, notamment la zircone. Un étalement radial de la matière est observé sur le substrat. A 300 m.s⁻¹, un gonflement dans la direction perpendiculaire à la direction d'impact semble intervenir. La largeur de la particule augmente au centre de celle-ci. Et, à plus forte vitesse, la particule semble s'ancrer mécaniquement dans le substrat. Une forme de monticule se forme alors. La zircone, comme attendu avec les paramètres matériaux calculés, paraît se compacter plus fortement par rapport à l'oxyde d'yttrium.

Il est important de rappeler ici que le modèle ne gère pas l'adhérence de la particule. De plus, aucune fragmentation n'est implémentée dans le modèle. Il est donc possible, dans le cas des particules céramiques agglomérées que les particules ne restent pas entières. Néanmoins, cette approche montre que la déformation de la particule est possible ainsi que sa compaction lors de l'essai.

II. 2. 2. 2. Déformation plastique équivalente

Le modèle permet de corréliser ces formes obtenues à la déformation plastique équivalente au même moment. Dans la Figure 4-22, celle-ci est représentée dans le maillage eulérien. L'enveloppe de la particule n'est pas montrée ici, mais cette représentation permet d'observer comment la particule se déforme et où se localise la déformation maximale. Comme attendu, cette valeur augmente avec l'augmentation de la vitesse.

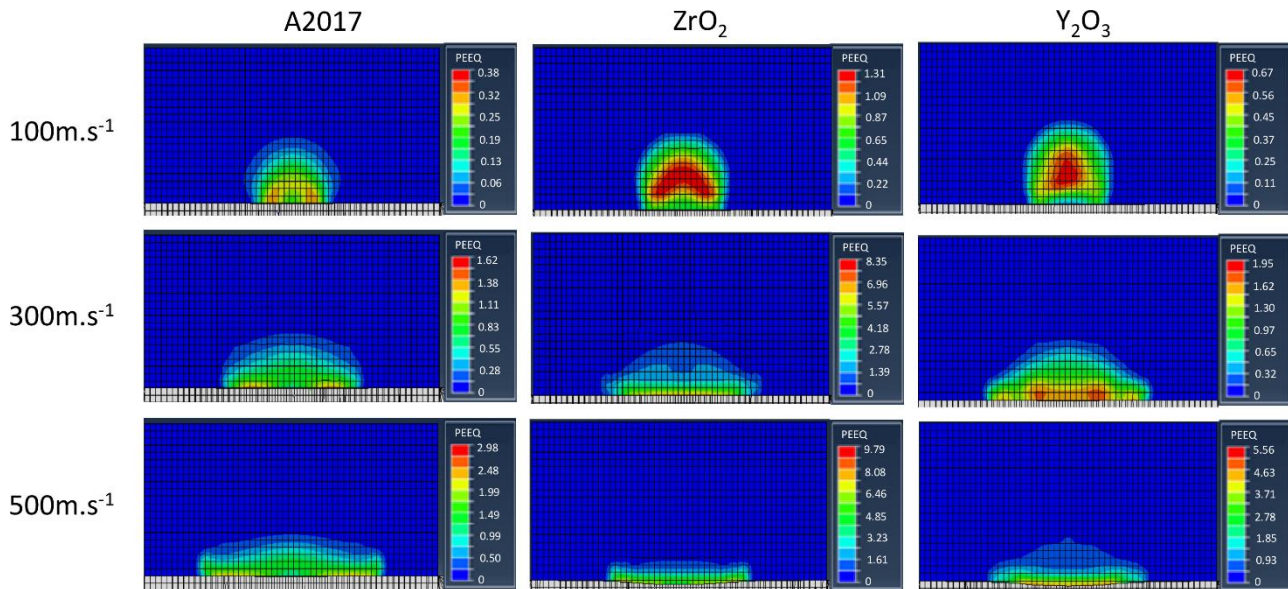


Figure 4-22. PEEQ des particules à la fin de l'impact

Pour l'aluminium, la déformation plastique équivalente reste faible peu importe la vitesse de projection. Elle atteint son maximum 2.98 à 500 m.s⁻¹. Elle est alors localisée au bord de la particule, lieu du jetting. Dans le cas d'une poudre céramique agglomérée, les valeurs de déformations plastiques équivalentes maximales dans les particules sont plus élevées, jusqu'à 9.79 dans le cas de la zircone yttrée projetée à 500 m.s⁻¹. A la plus faible vitesse, 100 m.s⁻¹, elles se localisent au centre de la particule. Les contraintes exercées par la force de projection exercée sur la particule et le substrat en-dessous compactent alors la poudre en son sein et localise la déformation plastique équivalente dans la particule. Pour ZrO₂, une forme triangulaire de PEEQ se forment, montrant la localisation des déformations plastiques équivalentes à ce point puis la répartition de celle-ci dans la particule. A partir de 300 m.s⁻¹, la déformation plastique équivalente est localisée au niveau de l'interface particule/substrat et essentiellement au centre de la particule et du contact. Cette zone doit alors être le lieu de compaction de la poudre et potentiellement de son endommagement. Pour Y₂O₃, une localisation des déformations plastiques équivalentes se forment en deux points au niveau du substrat avec une valeur maximale de 1,95. A plus forte vitesse, 500 m.s⁻¹, les déformations plastiques équivalentes s'étalent le long du substrat. La particule est alors partiellement déformée plastiquement. Une différence est notable entre la particule de zircone et celle d'oxyde d'yttrium. Visible à partir de 300 m.s⁻¹, la répartition des déformations plastiques équivalentes dans la particule n'est pas la même. Une forme plus étalée dans le sens perpendiculaire à l'impact du champ de PEEQ pour la particule de zircone est alors visible et celle-ci atteint des valeurs plus élevées. Cela traduit sa capacité à la compaction.

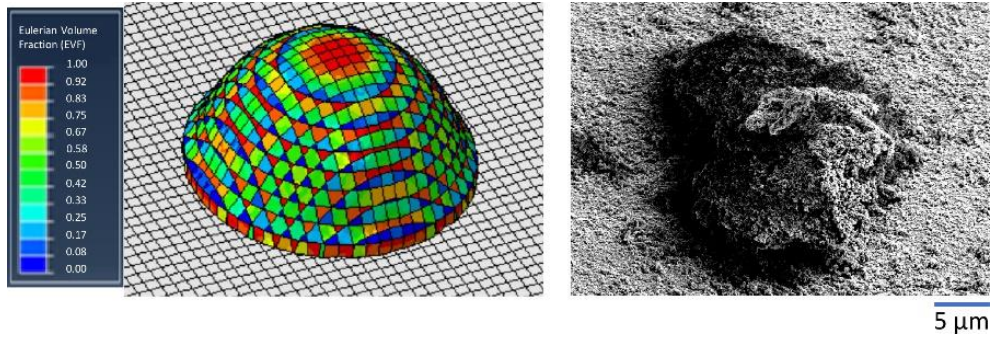
Conclusion

Ce chapitre a permis de comprendre et de modéliser une poudre sous différents essais de compression quasi-statique puis dynamique. L'objectif premier était de caractériser au mieux les poudres utilisées dans ce projet et notamment l'oxyde d'yttrium et la zircone yttrée qui sont les deux poudres permettant la réalisation de splats et cordons adhérents et cohérents. Le comportement quasi-élastique et plastique des particules a pu être mis en avant grâce à des essais d'indentation flatpunch ainsi que des essais de compression de micro-pilier. Ces essais, riches pour la compréhension des phénomènes lors de la compression d'une poudre ont permis d'observer les mécanismes mis en jeu : déformation, écrasement des pores, glissement et réarrangement des grains, compaction et fissuration notamment.

Le second objectif était la modélisation de la projection d'une particule isolée sur un substrat. Pour cela une stratégie a été mise en place. Premièrement, un choix de loi matériau : le modèle Drucker-Prager Cap, permettant de prendre en compte la plasticité et la compaction de la poudre. Ensuite, il a fallu approcher au mieux les paramètres matériaux des deux poudres céramiques agglomérées en utilisant une méthode de

Chapitre 4 : Comportement en compression d'une poudre agglomérée céramique

calcul inverse à partir de la modélisation des essais d'indentation flatpunch. Après implémentation de cette loi dans le modèle CEL d'impact de particule, ce dernier a permis de mettre en avant la différence de comportement entre une particule métallique et une particule céramique agglomérée lors d'un impact. Malgré les fortes hypothèses énoncées, la modélisation permet de simuler un splat de poudre. La figure ci-dessous permet de comparer un splat de zirconium yttrique Z2 simulé et expérimental à une vitesse de l'ordre de 500 m.s^{-1} . La forme globale paraît similaire mais la fragmentation de la particule qui advient toujours n'est pas prise en compte dans le modèle.



Chapitre 5. Elaboration de dépôt cold spray de céramiques

Chapitre 5. Elaboration de dépôt cold spray de céramiques	157
Introduction.....	160
I. Cas d'un revêtement de zircone yttrée (3YSZ) par cold spray	160
I. 1. Influence de la nature du substrat	160
I. 1. 1. Présentation d'un second substrat : acier inoxydable 316L.....	161
I. 1. 2. Résultats	161
I. 2. Influence de la rugosité du substrat	162
I. 2. 1. Présentation des préparations de substrat	162
I. 2. 1. 1. A2017 sablé à 400 et 700µm	162
I. 2. 1. 2. Sous-couche NiCrAlY par projection plasma.....	162
I. 2. 2. Résultat.....	162
I. 3. Influence du nombre de passe et de la cinématique	163
I. 3. 1. Présentation des cinématiques de projection.....	164
I. 3. 2. Résultats	164
I. 4. Conclusions sur les projections de zircone yttrée Z2	165
II. Cas d'un revêtement d'oxyde d'yttrium par cold spray	166
II. 1. Projection LPCS	166
II. 1. 1. Influence de la nature du substrat	166
II. 1. 1. 1. Création d'un dépôt fin monocouche.....	166
II. 1. 1. 2. Création d'un dépôt épais multicouche.....	167
II. 1. 2. Influence de la cinématique	168
II. 1. 2. 1. Influence du pas de recouvrement.....	168
II. 1. 2. 2. Influence du mode de trajectoire	169
II. 2. Projection V-LPCS.....	170
II. 2. 1. Influence du vide dynamique	171
II. 2. 1. 1. Création d'un dépôt fin monocouche.....	171
II. 2. 1. 2. Création d'un dépôt épais multicouches	172
II. 2. 2. Influence de la pression.....	173
II. 2. 3. Réalisation de dépôt sur un deuxième substrat : TA6V	174
II. 3. Conclusion sur les projections de d'oxyde d'yttrium Y1 et sur l'effet du vide.....	175
III. Retour sur la phénoménologie et les mécanismes mis en jeu.....	176
Conclusion	176

Introduction

A partir des expériences sur cordons simples, il a été observé que les poudres, les paramètres du procédé et d’atmosphère conditionnent les possibilités d’apport de matière et d’adhérence des couches. Dans ce chapitre, l’intérêt est porté aux dépôts complets, c’est-à-dire au surfacage multi-passes qui est l’ultime but de la réalisation. Au-delà de la difficulté intrinsèque qui fait le cœur de ce travail, à savoir le dépôt de particules fragiles à l’état solide, il a fallu faire face à certains aléas d’expérience notamment concernant la coulabilité de certaines poudres qui se sont avérées friables et sujettes à la prise d’humidité. Par ailleurs, le dispositif cold spray basse pression nouvellement intégré au laboratoire et largement déployé dans cette thèse est un équipement dont la conception donne lieu à certains points de fragilité qui mériteraient une amélioration technologique de la part du constructeur (problématique des résistances chauffantes notamment). Cependant, il était important, dans le cadre de ces travaux de montrer les résultats sur la faisabilité d’un dépôt à partir d’une poudre céramique agglomérée nanostructurée et ainsi que de comprendre mieux l’ensemble des phénomènes mis en jeu lors d’une projection cold spray en vue d’obtenir un revêtement épais céramique.

Ce chapitre porte donc sur la réalisation et la caractérisation de dépôt de zircone yttriée à 3 %mol. dans une première partie et d’oxyde d’yttrium dans une seconde. Différentes conditions de travail ont été investiguées afin d’observer leurs influences sur des dépôts monocouches et multicouches. Il s’agit d’examiner les deux dispositifs LPCS et V-LPCS, certains paramètres de projection (essentiellement la distance de projection) mais aussi la nature du substrat et sa rugosité correspondante. Des caractérisations macroscopiques ainsi que des coupes transverses pour des observations microstructurales y seront successivement détaillées. A la lumière de ces résultats et ceux des précédents chapitres, une phénoménologie et des mécanismes menant à la formation de dépôt sont proposés.

I. Cas d’un revêtement de zircone yttriée (3YSZ) par cold spray

Dans cette section, la zircone yttriée à 3%mol. Z2 est sélectionnée aux vues des résultats satisfaisants des essais précédents malgré les problèmes de coulabilité et de fragilité de cette poudre en particulier. Néanmoins, sauf mention différente, les paramètres de projection ayant mené à la réalisation de cordons sont repris par la suite et résumés dans le Tableau 5-1. Le pas est choisi en fonction de la largeur des cordon réalisés précédemment et le nombre de passes peut varier d’un à deux pour comprendre les effets d’une seconde couche.

Tableau 5-1. Paramètres du procédé de projection cold spray basse pression pour la réalisation de revêtements Z2

Nature du gaz de projection	N ₂	Angle de projection (°)	90
Pression du gaz de projection (MPa)	0.5	Distance de projection (mm)	80 et 120
Température du gaz de projection (°C)	250	Vitesse du robot (mm.s ⁻¹)	10
Débit massique de poudre (g.min ⁻¹)	≅ 3	Pas (mm)	5
Type de buse	CK35	Nombre de passe(s)	1, 2

I. 1. Influence de la nature du substrat

Le substrat influence les premières étapes de la construction du dépôt. Lorsque l’épaisseur de ce dernier devient suffisante, la construction s’affranchit de la nature et de la rugosité du substrat. En revanche, cette dernière favorise un ancrage mécanique des poudres dans le substrat. La dureté du substrat est aussi un paramètre qui influe sur la déformation du substrat et de la particule à l’impact [Zhang et al., 2005]. Enfin, la nature chimique du couple substrat/particule pourrait peut-être permettre la création de liaisons chimiques lors de l’impact. Les liaisons chimiques et l’ancrage mécanique du revêtement avec le substrat déterminent l’adhérence du dépôt [Hussain et al., 2009].

Pour étudier l’influence de la nature du substrat, sur la microstructure d’un dépôt cold spray de zircone yttriée, la poudre Z2 est projetée à l’aide du LPCS dans les mêmes conditions de projection présentés Tableau 5-1, avec une seule passe, sur deux types de substrats, le substrat A2017 de référence et un acier inoxydable

Chapitre 5 : Elaboration de dépôt cold spray de céramiques

SS316L sablés et de rugosité comparable. La cinématique de projection de surfaçage est celle présentée Chapitre 2. Section III. 2. 4. .

I. 1. 1. Présentation d'un second substrat : acier inoxydable 316L

Deux substrats seront utilisés dans cette partie. L'alliage d'aluminium A2017 comme précédemment, mais aussi un acier inoxydable 316L, matériau aussi très utilisé en construction mécanique dans l'industrie. C'est aussi un alliage avec pour éléments d'addition principaux le chrome et le nickel. Sa composition nominale selon la norme EN 10 088-1 est présentée Tableau 5-2. La microdureté mesurée avec une charge de 0,1 kg sur une moyenne de 20 indentations vaut $225 \pm 9 HV_{0,1}$ contre $127 \pm 6 HV_{0,1}$ pour A2017.

Tableau 5-2. Composition nominale (% atomique) de l'acier inoxydable 316L

C	Ni	Mo	Cr
$\leq 0,03$	10,0-13,0	2,0-2,5	16,5-18,8

I. 1. 2. Résultats

Pour les deux substrats utilisés ici, un film mince a pu être réalisé en un seul surfaçage Figure 5-1. Les revêtements apparaissent uniformes. Aucun éclat, ni érosion ne sont à déplorer. Les dépôts sont homogènes, toute la surface est recouverte. A une échelle macroscopique, aucune différence n'est notable.

Les coupes métallographiques observées au MEB (Figure 5-1) permettent de constater que les dépôts monopasses ont une épaisseur similaire, d'une moyenne de 20-30 μm .

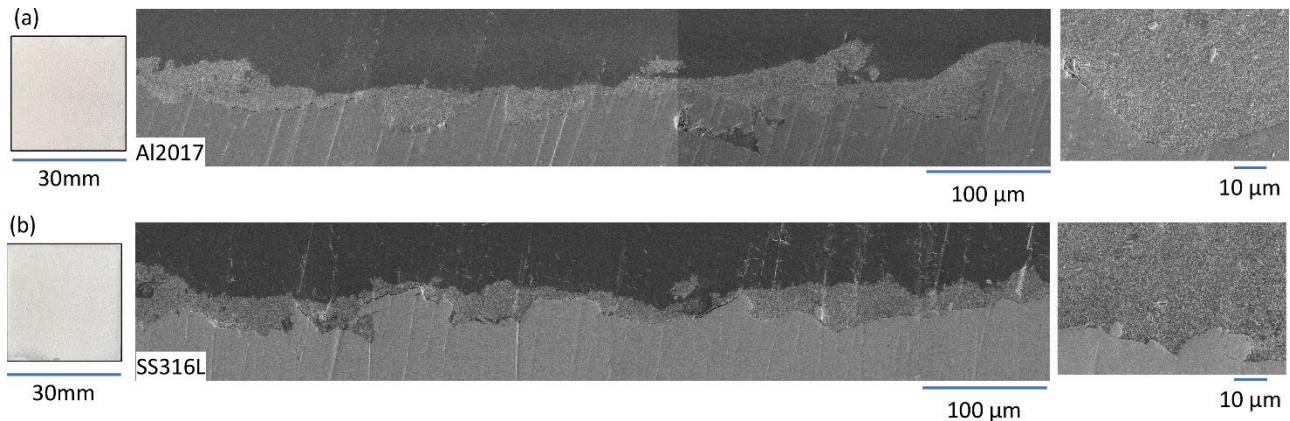


Figure 5-1. Coupes transversales MEB d'un dépôt de Z2 sur (a) A2017 sablé et (b) SS316L sablé

Cependant, le dépôt réalisé sur le substrat acier inoxydable paraît avoir plus de défauts. Certaines régions de la surface ont une épaisseur très fine $< 10 \mu\text{m}$, souvent au niveau des pics des rugosités. Avec ces conditions de projection, il est paru difficile de créer un ancrage mécanique hors des vallées. En ces points, l'ancrage mécanique est favorisé par un « emprisonnement » des particules. Déformer plastiquement ce substrat plus dur dans ces conditions de projection afin de créer un ancrage mécanique n'a pas été possible. Le dépôt apparaît plus irrégulier en épaisseur, les aspérités du substrat étant reconnaissable en surface du film céramique. De plus, un léger décollement du dépôt est observable. Ce dernier survient probablement pendant le polissage manuel de l'échantillon. La durée de polissage et la force appliquée conditionnent l'apparition de ce décollement. Il traduit aussi probablement une faible adhésion entre la zircone ytriée et l'acier 316L après projection.

Pour le substrat A2017, le dépôt est plus homogène même si des variations d'épaisseurs existent aussi. Néanmoins, l'adhérence mécanique du dépôt à l'air supérieure. En effet, la préparation métallographique étant la même, il serait logique d'observer une décohésion à l'interface substrat/dépôt, or elle n'apparaît pas. Ce résultat confirme qu'un substrat plus mou permet une meilleure adhésion. Le substrat peut se déformer plastiquement lors de l'impact de la particule afin de créer un ancrage mécanique de celle-ci.

Dans les deux dépôts, la plupart des pores sont remplis de résines. Lors de la préparation des échantillons, la résine se répand au travers de chemins de porosités depuis la surface du dépôt. Néanmoins, les dépôts ont visuellement une porosité moyenne différentes à l'interface substrat/dépôt. Dans le cas de l'acier 316L, le film apparaît plus poreux (les grains de poudre étant gris clair et la résine plus foncée). Ceci s'explique par la dureté du substrat. Lors de l'impact, aucune déformation plastique du substrat n'est possible. Or, l'énergie apportée étant la même, celle-ci va fragmenter davantage le grain de poudre et rebondir. Par impact successif, les particules vont continuer à se fragmenter et se déformer jusqu'à l'obtention d'un film mince par splat successif et enchevêtrement de la matière. Pour un substrat plus mou tel que l'alliage d'aluminium, un ancrage mécanique va permettre de densifier le dépôt au niveau de l'interface. La porosité sera donc plus faible dans cette zone qu'en surface du film créé.

I. 2. Influence de la rugosité du substrat

Si l'ancrage mécanique est favorisé quand le substrat est plus mou que la particule, une surface présentant des aspérités permet l'enclassement des particules et crée des zones d'ancrage entre le substrat et les particules déposées, améliorant l'accroche mécanique du dépôt. L'influence de la rugosité du substrat sur la microstructure du revêtement est étudiée ici. Des préparations de substrat différentes peuvent-être créées par sablage avec du corindon de différentes granulométries comme ce sera le cas pour deux des substrats de l'étude mais aussi par usinage ou encore en créant des sous-couches très rugueuses par exemple du NiCrAlY par projection plasma. La poudre de zircone yttrée Z2 a été projetée dans les mêmes conditions que précédemment.

I. 2. 1. Présentation des préparations de substrat

I. 2. 1. 1. A2017 sablé à 400 et 700 μm

L'alliage d'aluminium A2017 utilisé dans la thèse a, pour cette étude, été sablé de deux manières différentes. Dans le premier cas, la surface de ces échantillons a été sablée avec du corindon d'une granulométrie de 400 μm comme précédemment et dans le second cas, avec du corindon d'une granulométrie de 700 μm . Le but de cette opération était d'augmenter la rugosité de surface. L'ensemble des paramètres de rugosité sont donnés dans Tableau 5-3.

Tableau 5-3. Paramètres de rugosité des substrats A2017

Paramètres de rugosité	R_p (μm)	R_v (μm)	R_a (μm)
A2017 sablé 400 μm	12,2	24,7	4,1
A2017 sablé 700 μm	16,6	27,8	5,4

I. 2. 1. 2. Sous-couche NiCrAlY par projection plasma

Les sous-couches NiCrAlY sont généralement des sous-couches de systèmes barrières thermiques pour les chambres de combustion. Les sous-couches utilisées dans cette étude ont été réalisées dans le cadre des travaux de C. Guinard [Guinard, 2018]. L'emploi de sous-couches permet d'augmenter drastiquement le niveau de rugosité d'un métal par rapport au sablage. Les paramètres de rugosité d'une surface de dépôt NiCrAlY alors obtenus sont présentés dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4. Paramètres de rugosité du substrat NiCrAlY

Paramètres de rugosité	R_p (μm)	R_v (μm)	R_a (μm)
Sous-couche NiCrAlY	60	50	14

I. 2. 2. Résultat

La poudre de zircone yttrée Z2 est projetée avec succès sur les trois types de substrats (Figure 5-2). L'épaisseur du film mono-passe obtenu est inférieure pour le dépôt réalisé sur le substrat A2017 sablé 400 μm , environ 10 μm . Pour les deux autres, l'épaisseur est comparable en moyenne, de l'ordre de 40 μm . Dans tous les cas, les revêtements obtenus paraissent homogènes, même si certaines traces du flux de particules sont visibles, notamment sur le premier et le troisième échantillon à l'échelle macroscopique

(Figure 5-2-a et c à gauche). Ces hétérogénéités peuvent être la conséquence d'un sablage hétérogène ou d'une mauvaise coulabilité de la poudre.

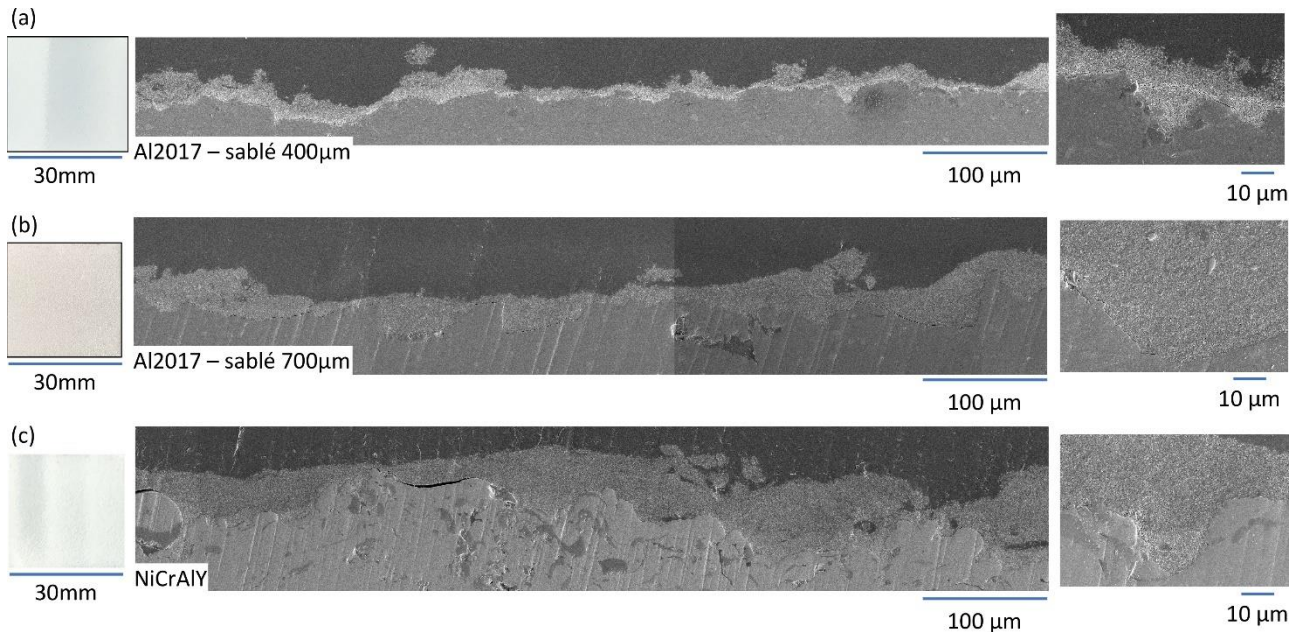


Figure 5-2. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt de Z2 sur (a) A2017 sablé à 300 µm et (b) A2017 sablé à 700 µm et (c) sous-couche NiCrAlY

Les microstructures des dépôts de Z2 sur les différents substrats sont observées au MEB et présentées au centre de la Figure 5-2. La rugosité du substrat A2017 sablé 400 µm n'est pas la plus élevée cependant le revêtement de zircone yttrée recouvre entièrement le substrat (Figure 5-2-a). Le dépôt est continu mais irrégulier en épaisseur. En effet, les aspérités du substrat sont reconnaissables en surface. Le dépôt est donc trop fin pour s'affranchir de l'influence de la rugosité du substrat. L'adhérence paraît correcte, aucun décollement n'est observé dans ce cas. La porosité à l'interface revêtement/substrat est faible comparée à celle présente à la surface du dépôt. Une partie de la poudre n'a pu être compactée en surface contrairement à celle qui constitue la zone d'interface.

Pour les deux autres substrats ayant une rugosité plus élevée, le comportement est sensiblement le même. Les dépôts réalisés sont plus épais et recouvrent eux aussi l'ensemble du substrat. Ils apparaissent aussi un peu plus homogènes, même si les plus grosses aspérités des substrats sont encore marquées en surface du fait de la faible épaisseur de la couche créée. Une des principales différences est l'homogénéité en porosité et densité. Dans toute son épaisseur, la poudre après impact apparaît compactée et peu de porosités sont présentes dans le dépôt. Par ailleurs, cette dernière pénètre les aspérités du substrat lors de la projection. La poudre pénètre chaque interstice pour créer une accroche mécanique. Malgré quelques décohésions à noter pour le substrat ayant la sous-couche NiCrAlY, le dépôt est cohérent et adhérent.

Les microstructures des dépôts proches de l'interface dépôt/substrat à plus fort grossissement présentés à droite dans la Figure 5-2 apparaissent similaires. Le substrat d'alliage d'aluminium, plus mou que NiCrAlY, accepte plus la déformation plastique lié à l'impact des particules. Dans le cas du substrat avec la sous-couche NiCrAlY et comme démontré précédemment, les grains à l'interface apparaissent plus fragmentés et fissurés laissant apparaître plus de micro-porosités. La couche de NiCrAlY agit comme un plan très dur à l'échelle de la particule, ce qui a tendance à favoriser le rebond. Cependant, cela n'empêche pas, après impacte successifs un enchevêtrement des grains qui permet la création d'un dépôt cohérent.

I. 3. Influence du nombre de passe et de la cinématique

Jusqu'à présent une seule passe était réalisée. Elle permet de réaliser la première accroche mécanique de la poudre dans le substrat. Dans l'objectif d'accroître l'épaisseur du revêtement obtenu, une seconde passe doit être envisagée. Il ne s'agit plus d'ancrer mécaniquement une particule dans un substrat mais de créer

un empilement des particules céramiques sur elles-mêmes au-delà du recouvrement qui existe lors des expériences spots, mono-cordon et mono-passe.

Trois stratégies de seconde couche sont proposées afin d'essayer de monter en épaisseur avec la poudre de zircone yttrée Z2. La première couche étant toujours la même : celle réalisée dans la section précédente sur un substrat A2017.

I. 3. 1. Présentation des cinématiques de projection

Trois cinématiques de projection sont donc présentées ici dont deux pour monter en épaisseur (Figure 5-3) :

- La condition I consiste en une passe à une distance de projection de 80 mm. Il est à noter que le pas choisi ici est de 10 mm.
- La condition II consiste en deux passes, la première identique à la condition I et la seconde à $D_{proj}=120$ mm avec la même cinématique.
- La condition III consiste en deux passes, la première identique à la condition I et la seconde à $D_{proj}=120$ mm avec un croisement à 90° de l'orientation du trajet de buse par rapport à la première passe.

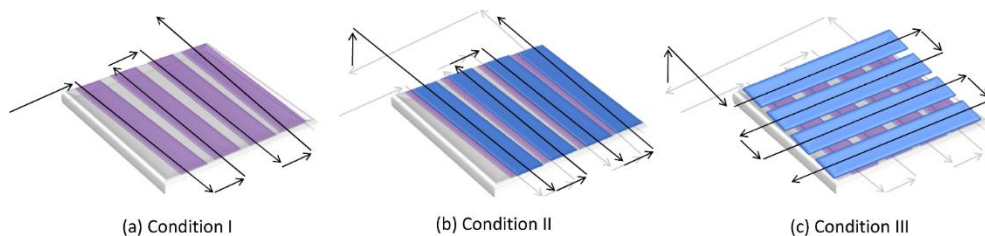


Figure 5-3. Trois conditions de cinématiques de projection

La condition II est motivée par le fait de pouvoir monter en épaisseur en superposant les couches les unes sur les autres et la condition III provient des stratégies de revêtements de fabrication additive afin d'homogénéiser les effets de recouvrements orientés par la présence du flux radial des gaz. L'augmentation de la distance de projection au second passage permet de diminuer la vitesse des particules. Il s'agit d'évaluer une condition jugée moins sévère en termes d'érosion sur les particules déjà déposées lors du premier passage.

I. 3. 2. Résultats

Le but de ces expériences était de montrer la possibilité de monter en épaisseur et de créer des dépôts plus épais avec la zircone yttrée Z2. Ainsi, des expériences de surfacage ont été réalisées dans les trois conditions précédentes dont les deux dernières avec un second passage afin de faire croître le dépôt. Dans tous les cas, un film mince a été réalisé. Les vues de dessus et en coupes transverses au MEB pour chaque cas sont données dans la Figure 5-4.

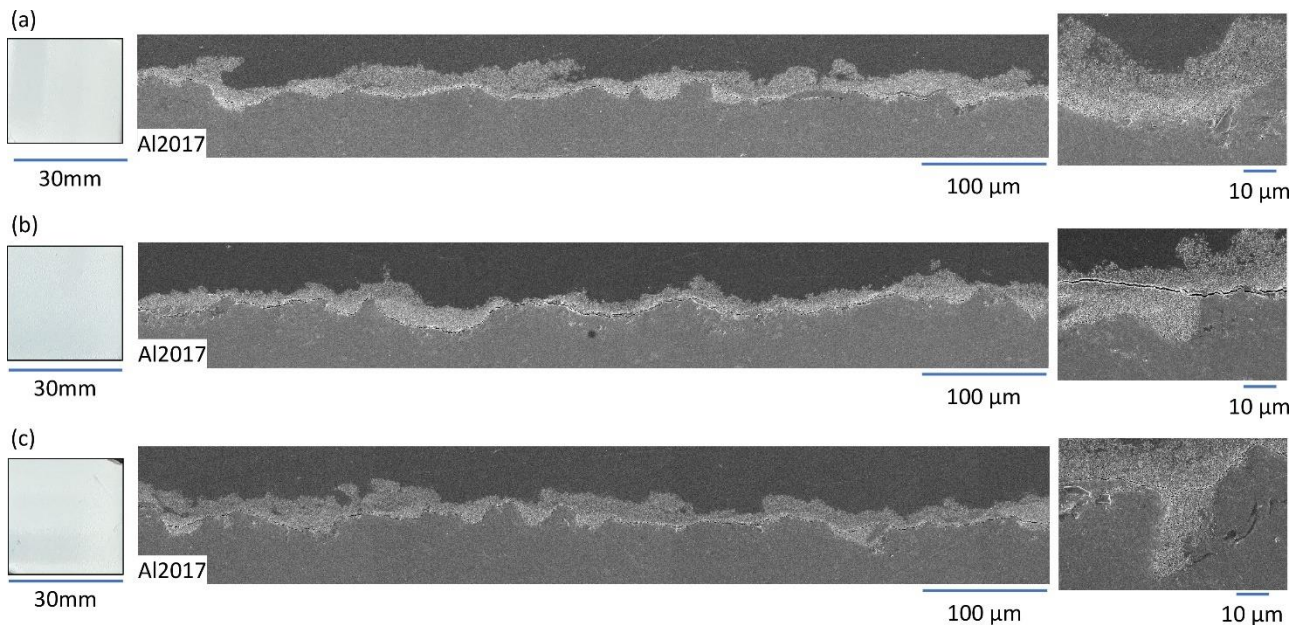


Figure 5-4. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt de Z2 sur A2017 avec les conditions (a) I, (b) II et (c) III

A une échelle macroscopique, les revêtements paraissent similaires. Des traces de flux de gaz et particules sont observables sur chacun des échantillons, preuves d'un problème d'écoulement de poudre ou d'érosion lors du second passage. Notamment avec la condition III, Figure 5-4-c, la dernière trace de la seconde passe à 90° par rapport à la première est visible à l'œil nu.

Cependant, l'attente d'un dépôt d'une épaisseur supérieure dans les conditions II et III n'est pas satisfaite. En effet, aucune augmentation nette de l'épaisseur du dépôt n'est observable sur les coupes métallographiques présentées ici. Dans les conditions II, où les particules impactent dans les mêmes sens et direction les particules ayant déjà adhérees, des fissures et des décohésions sont même observables. Cela semble être dû à l'impact successif des particules. En effet, lors de ces impacts et suivant les conditions de projection, les particules vont générer des fortes contraintes dans le dépôt qui vont créer des fissures et des décohésions. Ce phénomène est un effet néfaste dans le cas de la création de revêtement épais.

Dans les conditions III, le dépôt n'est pas plus épais. L'autre phénomène pouvant être en cause ici et dont est témoin la première passe est l'érosion lors du second passage de la buse. Des particules vont être arrachées à l'image d'un sablage. Ceci explique l'absence de formation d'un dépôt dans ces conditions de projection.

En observant à plus fort grossissement l'interface substrat/dépôt, l'influence du second passage peut être déterminée. Les dépôts ayant vu une seconde passe paraissent moins poreux et plus compacte à l'interface. Le rapport logique entre le nombre d'impacts et la compacité du dépôt est montré ici. Plus les particules impactent celles qui ont déjà adhéré au substrat, plus celles-ci vont se fragmenter, se déformer, se réarranger jusqu'à l'obtention d'un dépôt plus dense.

I. 4. Conclusions sur les projections de zircone yttrée Z2

La zircone yttrée Z2, déjà prometteuse lors des expériences cordons du Chapitre 3. Section II. 2. 2. 2, a permis de réaliser des films minces allant jusqu'à 40 µm en condition mono-passe. L'effet du substrat, nature et niveau de rugosité a pu être montré dans cette partie. Ces résultats confortent la littérature existante et permet d'observer que des points communs existent entre la projection dynamique à froid de céramique et de métaux. Dans ce cas aussi, une rugosité plus élevée ainsi qu'un substrat plus ductile vont permettre de créer un meilleur ancrage mécanique des particules dans le substrat lors du premier passage de la buse. Deux cinématiques pour essayer de créer un dépôt plus épais ont été testés. Malheureusement, dans ces conditions de projection, aucune amélioration et aucun dépôt épais n'ont pu être montrés avec cette

poudre. Ces résultats expérimentaux peuvent s'expliquer possiblement aussi par la mauvaise coulabilité de la poudre. D'autres essais étaient prévus, mais du fait de cette problématique sur la poudre, ils n'ont pu être réalisés. En optimisant la coulabilité de celle-ci ainsi que les paramètres de projection, il devrait être possible de créer un dépôt plus épais.

II. Cas d'un revêtement d'oxyde d'yttrium par cold spray

Dans cette partie, la poudre d'oxyde d'yttrium pure Y1 est projetée dans l'objectif de créer des revêtements. Cette poudre avait également permis la création de splats et de cordons et mis en évidence des effets bénéfiques de la projection sous vide dynamique. Du fait des résultats précédents obtenus lors des projections cordons, la création de dépôt épais paraît atteignable. Les paramètres de projection cold spray trouvés alors sont donc repris dans cette section, avec une cinématique de robot permettant de créer un dépôt. A noter que les effets de la projection sous vide dynamique seront aussi appréciés avec cette poudre Y1.

II. 1. Projection LPCS

Les premières expériences de dépôts Y1 complets sont menées en LPCS avec les paramètres de projection listés dans le Tableau 5-5, sauf dans certains mentionnés dans le texte. L'influence du substrat et de la cinématique du robot sont abordés dans cette section.

Tableau 5-5. Paramètres du procédé de projection LPCS pour la réalisation de revêtements Y1

Nature du gaz de projection	N ₂	Angle de projection (°)	90
Pression du gaz de projection (MPa)	0.5	Distance de projection (mm)	80 et 120
Température du gaz de projection (°C)	250	Vitesse du robot (mm.s ⁻¹)	10
Débit massique de poudre (g.min ⁻¹)	≅ 3	Pas (mm)	5
Type de buse	CK35	Nombre de passe(s)	1,2

II. 1. 1. Influence de la nature du substrat

Déjà observée précédemment lors des projections de zircone yttrée Z2, le substrat paraît exercer une influence sur la réalisation de film mince (monocouche). Il paraît intéressant de montrer que cela est aussi le cas pour l'yttrine. Cela confirmerait la combinaison substrat/poudre et la possibilité ou non de créer des liaisons entre certains matériaux, la dureté des poudres Z2 et Y1 étant proches, environ $35HV_{0,01}$. De plus, des essais de projection d'une seconde couche permettent de voir si le substrat a aussi un effet sur les couches suivantes. Ainsi, pour étudier l'influence de la nature du substrat sur la microstructure d'un dépôt cold spray d'yttrine, la poudre Y1 est projetée à l'aide du LPCS dans les mêmes conditions de projection présentées Tableau 5-5, sur deux types de substrats, le substrat A2017 de référence et un acier inoxydable SS316L sablés et de rugosités comparables.

II. 1. 1. 1. Création d'un dépôt fin monocouche

Comme avec la poudre Z2, un film mince a pu être réalisé en un seul surfacage avec cette poudre Y1, Figure 5-5. Les revêtements apparaissent uniformes. Aucun défaut n'apparaît en surface des échantillons. A noter que durant l'expérience les échantillons sont maintenus par des vis au niveau des coins, ce qui explique l'absence de poudre en ces zones. Les dépôts sont homogènes, toute la surface est recouverte. A une échelle macroscopique, les revêtements paraissent similaires.

Les microstructures des dépôts d'yttrine Y1 sur les deux types de substrats observées au MEB permettent de constater que l'épaisseur moyenne du dépôt obtenu est faible, de l'ordre de 30-40µm comme avec la zircone Z2. Cependant, avec ce couple dépôt/substrat, aucune différence de comportement n'est présente en termes d'homogénéité. Le substrat est entièrement recouvert, il n'y a pas de discontinuité dans le dépôt. L'épaisseur est toujours irrégulière du fait de sa faible valeur et de la présence des aspérités. Aucun décollement de la couche formée n'est à noter après préparation métallographique, ce qui montre que l'adhérence de l'yttrine sur les deux substrats paraît supérieure à celle de la zircone.

Concernant la porosité du film revêtu, les mêmes conclusions que précédemment peuvent être tirées. Le substrat d'acier inoxydable, plus dur, permet la création d'un dépôt plus poreux, moins dense où la poudre s'est moins compactée. En effet, l'énergie apportée et les contraintes engendrées lors de l'impact doivent générer plus de fragmentations et de collisions. Pour l'alliage d'aluminium, un ancrage mécanique est créé à l'interface dépôt/substrat. Les particules d'yttrine ont déformé plastiquement le substrat et des liaisons se sont créées permettant au dépôt d'adhérer.

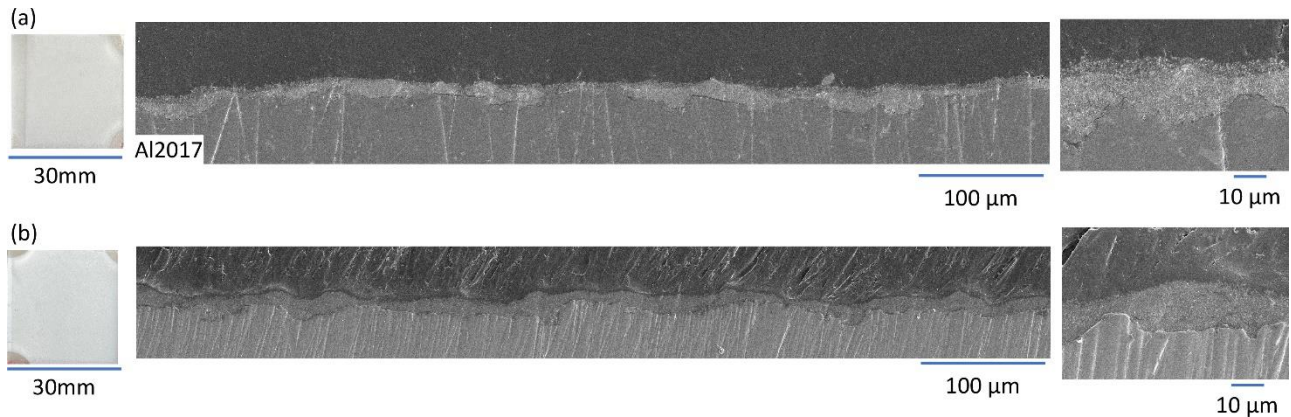


Figure 5-5. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sur (a) A2017 et (b) SS316L

II. 1. 1. 2. Création d'un dépôt épais multicouche

Ainsi, une première couche a été créée. L'enjeu est désormais de savoir si le substrat peut exercer une influence sur la création de dépôt épais. Les particules des couches déposées ensuite ne sont plus en contact avec le substrat mais avec les particules déjà ancrées. Dès lors, il ne s'agit plus d'un contact céramique/alliage métallique mais céramique/céramique. Afin de diminuer l'énergie apportée à l'impact et ainsi éviter l'érosion, la seconde passe est réalisée à une distance de projection de 120 mm. La première différence visible sur l'échantillon à l'échelle macroscopique (cf. Figure 5-6), est l'observation des traces du flux de gaz et des particules sur le substrat en acier inoxydable. Cela signifie que le dépôt n'est pas homogène sur la surface.

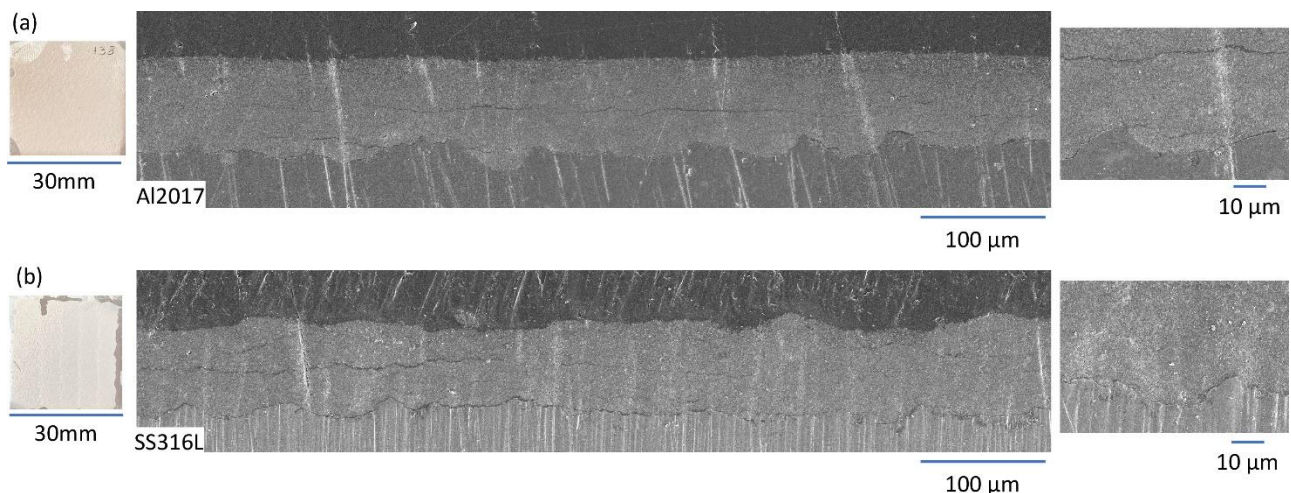


Figure 5-6. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt deux couches de Y1 sur (a) A2017 et (b) SS316L

Pour le substrat en alliage d'aluminium, le dépôt est homogène, aucun défaut de structure n'est visible et la surface paraît lisse à la différence de l'autre échantillon. De la même manière, pendant la projection, le dépôt sur le substrat SS316L s'écaille. Ces dépôts ayant été réalisés dans les mêmes conditions, le substrat a une influence notable sur la réalisation de dépôts épais.

Les coupes micrographiques (cf. Figure 5-6), permettent d'étayer cette hypothèse. Le dépôt créé sur le substrat en alliage d'aluminium est plus homogène en épaisseur. Pour le substrat SS316L, les aspérités du substrat sont toujours visibles à la surface du dépôt malgré son épaisseur supérieure après la réalisation de

plusieurs passages avec la buse cold spray. Dans le cas de l'alliage A2017, la surface est lisse et plus aucune aspérité n'est visible. L'ensemble des trous a été comblé par la poudre. Les impacts successifs ont permis de créer un dépôt cohérent et homogène sur l'ensemble du substrat. Le substrat plus dur ne permet pas suffisamment à la poudre de se compacter. En effet, une majorité de l'énergie de l'impact doit être retournée à la poudre elle-même plutôt que d'être absorbée. Ce phénomène empêche alors ainsi l'empilement des grains.

C'est aussi pour cela que le dépôt réalisé sur l'acier inoxydable est moins dense. Cependant, pour les deux types de substrats et comme pour la réalisation de film monocouche, la compaction de la poudre est plus forte à l'interface dépôt/substrat. Ce phénomène existe aussi lors de la montée en épaisseur. Le dépôt se densifie au fur et à mesure qu'il est créé. Ainsi, il est toujours plus poreux en surface.

D'autre part et dans les deux cas, le revêtement créé n'est pas parfait, des fissures internes longitudinales sont observables. Cependant, la fréquence d'apparition des fissures dans le revêtement créé sur l'acier est plus grande. En effet, un grand nombre de fissures est présent et en plus, une décohésion est apparue entre le dépôt et le substrat. Comme mentionné précédemment, elle peut être due à la préparation de l'échantillon mais néanmoins, sa présence met en évidence une adhérence plus faible que pour le dépôt créé sur le substrat aluminium. Ces fissures et décohésions sont le témoin qu'un substrat plus dur va engendrer plus de défaut dans le revêtement. En effet, le substrat plus dur ne va pas pouvoir se déformer plastiquement. Il faut alors que l'énergie engendrée par les impacts se dissipent ailleurs. Dans le cas d'un dépôt de céramique agglomérée avec l'yttrine, cela se traduit par une fragmentation plus importante des particules mais aussi par la création de fissures à cause des fortes contraintes appliquées sur le substrat et puis sur le dépôt. Dans le cas d'un substrat plus mou, une plus large partie de l'énergie sera dissipée et absorbée dans celui-ci. Il va alors se déformer plastiquement plus facilement.

Finalement, un dépôt adhérent et cohérent d'oxyde d'yttrium a été obtenu sur un substrat d'alliage aluminium A2017 en cold spray basse pression, avec une épaisseur de 100 μm . Il a fallu pour cela ajuster les paramètres du procédé, trouver l'ensemble des conditions de projection, et malgré quelques défauts encore présents, le résultat est encourageant et montre l'influence la poudre sur le procédé de dépôt à l'état solide.

II. 1. 2. Influence de la cinématique

Avec la poudre de zircone yttrée, l'influence de la cinématique, notamment de la trajectoire du robot a été étudiée. Cependant, les expériences n'avaient pas pu être entièrement menées pour des raisons techniques et certains paramètres n'avaient pu être modifiés. Dans cette section, des projections cold spray d'oxyde d'yttrium ont permis d'étudier l'influence du pas sur la réalisation de film monocouche dans un premier temps puis de la trajectoire sur la réalisation de dépôt multicouche. Ces deux paramètres permettent, en théorie et lorsqu'ils sont optimisés, de créer des revêtements homogènes. Ici, les dépôts présentés servent uniquement de démonstration.

II. 1. 2. 1. Influence du pas de recouvrement

Le pas de recouvrement est le premier paramètre abordé. Si celui-ci est plus petit que la largeur d'un cordon, un recouvrement s'opère, s'il est plus grand, un espace exempt de revêtement sera présent. Le pas de recouvrement est donc dépendant de la distance de projection et de l'ouverture du jet. Dans le cas de l'yttrine, la largeur d'un mono-cordon dans les conditions de projection en LPCS du Tableau 5-5, à une distance de projection de 80 mm est d'environ 10 mm. Pour observer l'influence du pas de recouvrement sur la microstructure d'un dépôt d'yttrine, deux pas sont analysés : 2 mm et 10 mm. Les autres paramètres restent inchangés et une seule passe sera réalisé.

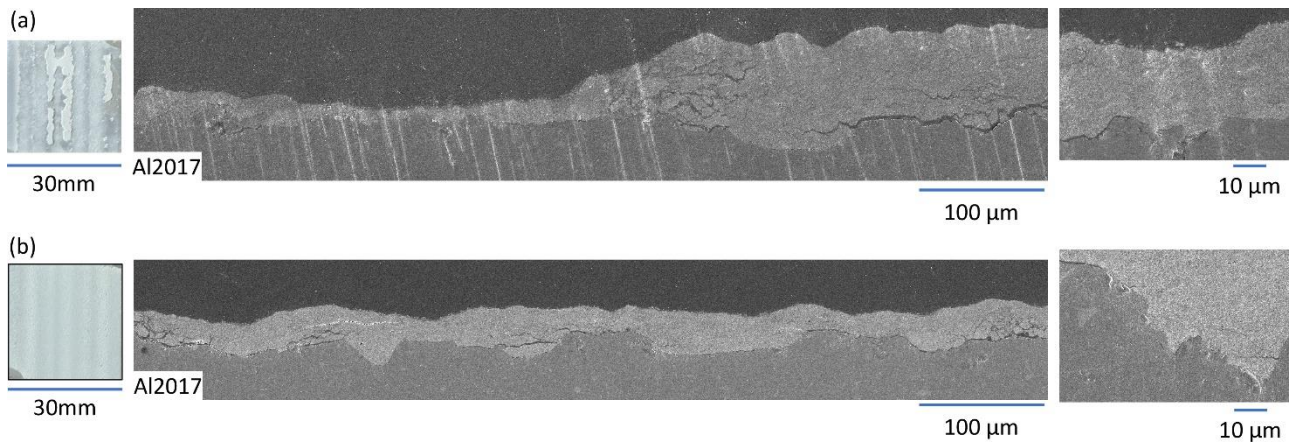


Figure 5-7. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sur A2017 avec un pas de (a) 2 mm et (b) 10 mm

Dans le premier cas, le pas de 2 mm est inférieur à la taille du jet. L'érosion est très présente. En effet, l'épaisseur atteinte n'est pas homogène et seul un cordon a partiellement subsisté celui-ci doit correspondre à une zone où il y a eu un fort recouvrement. Le reste de la couche créée a été érodée et a une faible épaisseur. Dans le second cas, le pas correspond à la taille du jet de particule. Sans aucun recouvrement, le dépôt n'est pas homogène non plus. En effet, un cordon n'est pas totalement plan de manière générale. Cela suit une distribution plutôt gaussienne des particules dans le jet et par conséquent dans le cordon. Ainsi, afin de rattraper la différence de hauteur un recouvrement est nécessaire. Sinon, et comme c'est le cas ici, une juxtaposition de cordons est créée et des différences d'épaisseur persistent.

Ces différences d'épaisseurs sont aussi observables sur les coupes métallographiques. Pour la cinématique ayant un pas de 2 mm, la coupe a été réalisée à l'endroit où une partie a été érodée et l'autre correspond à un recouvrement. Une différence d'épaisseur de l'ordre de 80 µm s'est produite entre la partie érodée et celle revêtue. De nombreuses fissures et décohésions sont présentes. Elles sont le signe d'un arrachement des grains. Selon la densité de recouvrement des impacts successifs de céramique sur céramique, l'érosion sera considérée comme d'autant plus prononcée. Cela signifie que pour une densité trop élevée, il devient impossible de créer un revêtement épais. Pour le dépôt avec un pas de 10 mm, il est certes plus homogène, mais l'épaisseur est moindre et des fluctuations persistent.

II. 1. 2. 2. Influence du mode de trajectoire

La trajectoire de projection de la seconde couche a déjà fait l'objet d'une étude avec la zircone yttrée Z2. Avec cette poudre d'yttrine Y1, dont le comportement est différent, notamment quand il s'agit de monter en épaisseur, il paraissait intéressant d'expérimenter les mêmes conditions de projection variables entre la première et la seconde passe (cf. Figure 5-3). Les résultats obtenus ici sont plus marqués que ceux de la zircone yttrée Z2. En effet, à l'échelle macroscopique, une différence notable est visible dans les deux cas (Figure 5-8).

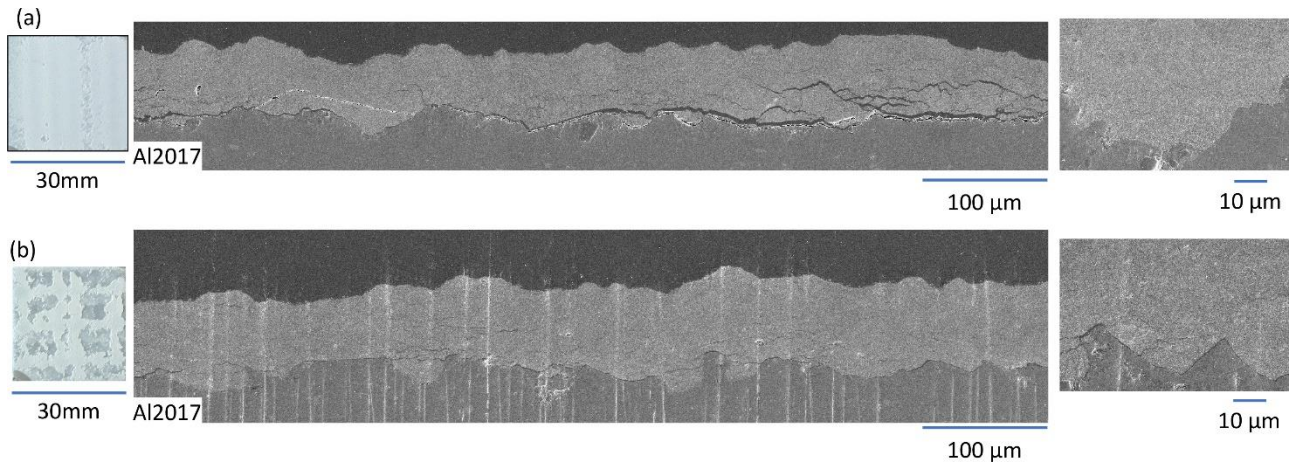


Figure 5-8. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt de Y1 sur A2017 avec une seconde couche dans (a) les conditions II et (b) les conditions III

Pour la première condition, qui correspond à un second passage exactement au même endroit que la première couche, le substrat est entièrement recouvert. Cependant, de l'érosion s'est produite dans le sens de passage de la buse. Pour la condition II, l'érosion est encore plus présente, mais les cordons sont encore visibles. La poudre au centre de jet paraît s'être compactée lors de la seconde passe. Dans la zone radiale de chaque cordon, les particules ont été arrachées. Un quadrillage, correspondant à l'ensemble des cordons, est donc encore visible mais le dépôt n'est pas homogène.

Les observations MEB en coupe de ces dépôts ont été réalisées dans la partie où le dépôt était le plus épais dans les deux conditions. Pour la première condition, des décohésions et des fissures sont observables, malgré une montée en épaisseur jusqu'à une moyenne d'environ 90 µm. Comme précédemment, des impacts successifs des particules ont créé des fortes contraintes menant à ces défauts. Ce n'est pas le cas pour la condition II. Le dépôt présente moins de fissures et il n'y a pas de décohésion à cet endroit dans le revêtement. Une épaisseur moyenne de l'ordre de 100 µm a été réalisée. Cependant, cela n'est pas représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Dans les deux cas, le compactage de la poudre pour les particules les plus proches du substrat est toujours observable.

Ces paramètres de cinématique sont donc importants à prendre en compte lors de la réalisation de dépôts cold spray. Il est évident que le pas et la trajectoire du robot sur lequel la buse est montée doivent être optimisés afin de créer un dépôt cohérent, adhérent mais surtout homogène. Dans notre cas, un pas de 5 mm et les trajectoires de la condition II paraissent convenir. De plus, ces problématiques restent simples sur un substrat plan de petite taille. La question n'est plus la même lorsqu'il s'agit de forme complexe. La vitesse du robot ainsi que le débit de poudre n'ont pas été étudiés dans le cadre de cette étude. Mais il est évident qu'une vitesse plus élevée de déplacement entraînera un taux de déposition plus faible. Il en est de même pour un débit plus faible. Par ailleurs, le nombre de particules projetées, impactant le substrat ou la seconde couche, influe sur l'érosion. Ce paramètre serait donc aussi à optimiser afin de trouver un compromis entre le taux de déposition et d'érosion.

II. 2. Projection V-LPCS

Du fait du changement d'atmosphère pour une projection sous vide dynamique, les paramètres de projection V-LPCS ont été légèrement modifiés par rapport aux expériences LPCS afin d'optimiser si possible le rendu des projections. Ils sont rassemblés dans Tableau 5-6. la pression d'azote est baissée au minimum et la température de gaz est augmentée mais la pression de travail est toujours de 3 kPa. Les cinématiques de projection correspondent aux conditions I et II de surfacage, avec une deuxième passe à 70 mm au lieu de 120 mm, soit une distance de projection augmentée de 20 mm par rapport à la première couche.

Tableau 5-6. Paramètres du procédé de projection V-LPCS pour la réalisation de revêtements Y1

Nature du gaz de projection	N ₂	Angle de projection (°)	90
Pression du gaz de projection (MPa)	0.41	Distance de projection (mm)	50-70
Température du gaz de projection (°C)	400	Vitesse du robot (mm.s ⁻¹)	10
Débit massique de poudre (g.min ⁻¹)	≅ 3	Pas (mm)	4
Type de buse	CK35	Nombre de passe(s)	1 à 2

Il est à noter que ces expériences sont très reproductibles et aussi que la plupart des projections V-LPCS présentées ici ont aussi été réalisées avec de l'hydroxyapatite au centre des matériaux pour la thèse de doctorat de l'Université de Limoges de D. Châtelain [Chatelain, 2022], partenaire du projet CERASOL [ANR-19-CE08-0009).

II. 2. 1. Influence du vide dynamique

L'influence du vide ayant été testée sur la réalisation de cordon d'yttrine et ayant eu des résultats positifs pour la création de ces derniers, cette partie a pour but de montrer que c'est aussi le cas sur la réalisation de dépôts. Des réalisations de dépôts monocouches puis multicouches ont donc été réalisés en LPCS et V-LPCS pour comparer les revêtements et microstructures obtenus uniquement en changeant le niveau de pression d'atmosphère autour du jet.

II. 2. 1. 1. Création d'un dépôt fin monocouche

La poudre d'oxyde d'yttrium a été projetée avec succès sur le substrat d'alliage d'aluminium avec les deux dispositifs de projection (LPCS et V-LPCS). Le substrat est entièrement recouvert et ne présente pas de défaut à l'œil Figure 5-9.

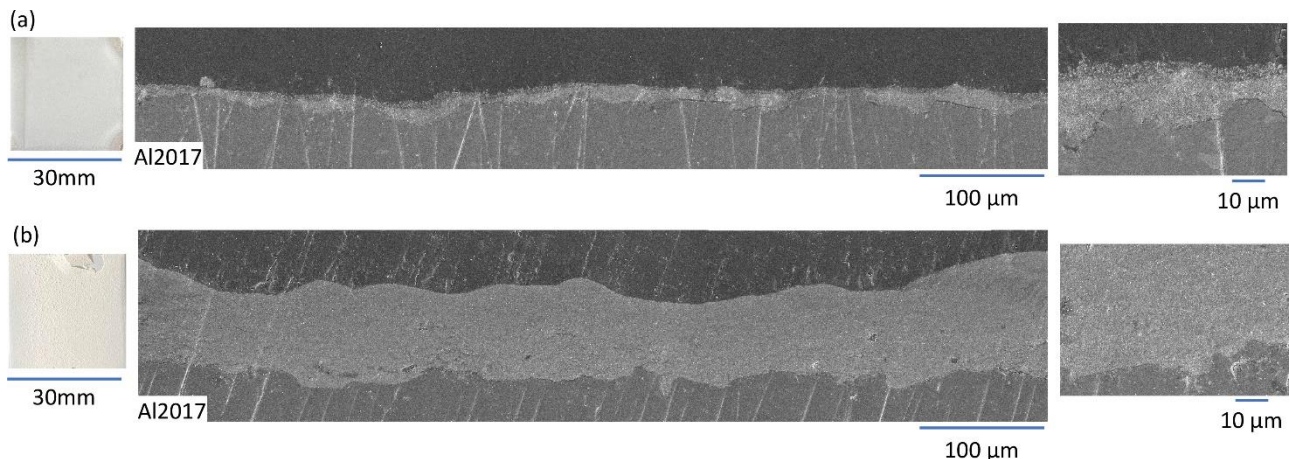


Figure 5-9. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sur A2017 réalisé (a) à pression atmosphérique et (b) sous vide dynamique

Sur l'échantillon réalisé à sous vide dynamique, une écaille s'est produite lors du détachement du substrat avec le support mais ceci aurait pu être évité. Cela permet de voir que l'écaille se tient et une tenue mécanique de la couche créée existe. A cette échelle macroscopique, le dépôt réalisé sous vide-dynamique paraît plus épais que celui projeté sous pression atmosphérique.

Ce résultat est confirmé à la vue des coupes transversales observées au MEB. L'épaisseur du dépôt atteint 100 µm en une seule passe sous vide dynamique à 3 g/min alors qu'elle n'était que de quelques dizaines de micromètres à la pression atmosphérique. Cette épaisseur est néanmoins non homogène, une variation de celle-ci allant jusqu'à 10 µm est observée. L'effet du vide dynamique sur l'augmentation du rendement est encore une fois prouvé ici. Avec la bonne cinématique et les bons paramètres de projection, l'épaisseur du dépôt monocouche a été multipliée par 10. Celui-ci apparaît de plus, cohérent et adhérent. Peu de défauts sont visibles. A plus fort grandissement, l'interface créée est propre, sans décohésion et un ancrage mécanique des grains s'est effectué.

La Figure 5-10, présentant la poudre et les dépôts LPCS et V-LPCS réalisés, montre que la microstructure du dépôt en V-LPCS, composée de la poudre d'yttrine parait plus compacte que la poudre elle-même. Ce revêtement apparait aussi plus compact que celui créé avec le dispositif LPCS et plus homogène dans son épaisseur. Une condition de vide dynamique, à partir d'une même poudre et des mêmes paramètres de gaz et de distance de projection, permet de créer un dépôt d'une part plus épais mais aussi plus compact. Cela s'explique probablement par la modification importante du flux de gaz et par conséquent du flux de particules entrainées qui augmente le taux de particules qui vont impacter le substrat. Cette augmentation est peut-être due aussi aux perturbations moindres au niveau du substrat que ce soit pour l'arc de choc qui doit moins ralentir et/ou moins dévier les particules fines. Cela a peut-être également un effet sur les turbulences du jet de gaz et donc de particules en vol qui favoriserait des trajectoires rectilignes peut-être en limitant plus les collisions en vol et une possible fragmentation avant d'arriver sur le substrat. Cette modification du jet de particules peut aller aussi dans le sens de vitesses plus élevées qui contribuent aussi à la compacité obtenue. L'énergie apportée aux grains sous vide dynamique est probablement plus importante, favorisant la compaction par impact successif pour créer un dépôt épais. Aucune analyse de l'interface et du dépôt ne permet à ce jour de conclure sur la favorisation de liaisons grâce aux projections LPCS sous vide dynamique.

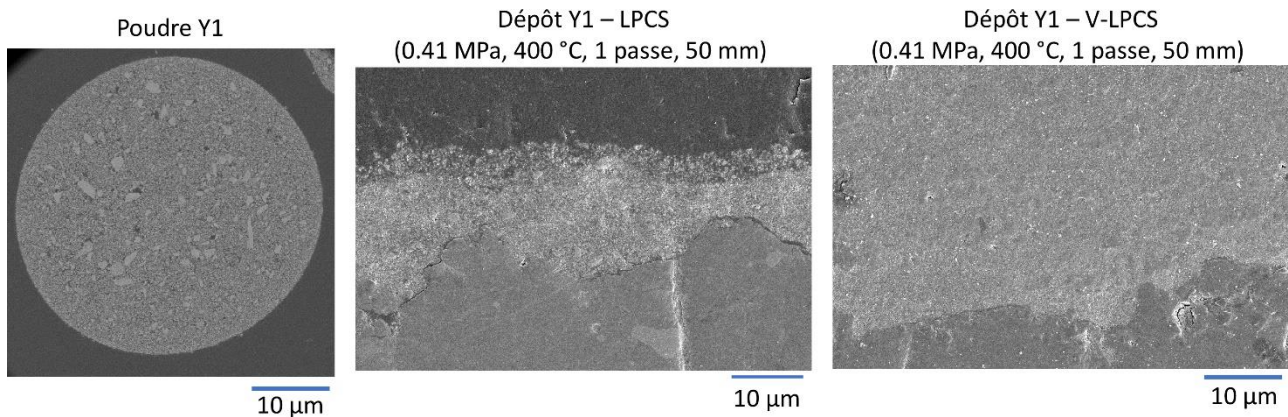


Figure 5-10. Vue MEB de la poudre Y1 et des dépôts LPCS et V-LPCS

II. 2. 1. 2. Création d'un dépôt épais multicouches

A la vue d'une première couche réalisée avec une microstructure dense et présentant peu de défaut, la réalisation d'une seconde couche était alors envisageable. Le but étant, comme précédemment, d'estimer son épaisseur. Des projections avec la condition II de cinématique, à une distance de projection de 50 mm pour la première couche puis 70 mm pour la seconde ont été réalisées. Les échantillons sont présentés Figure 5-11.

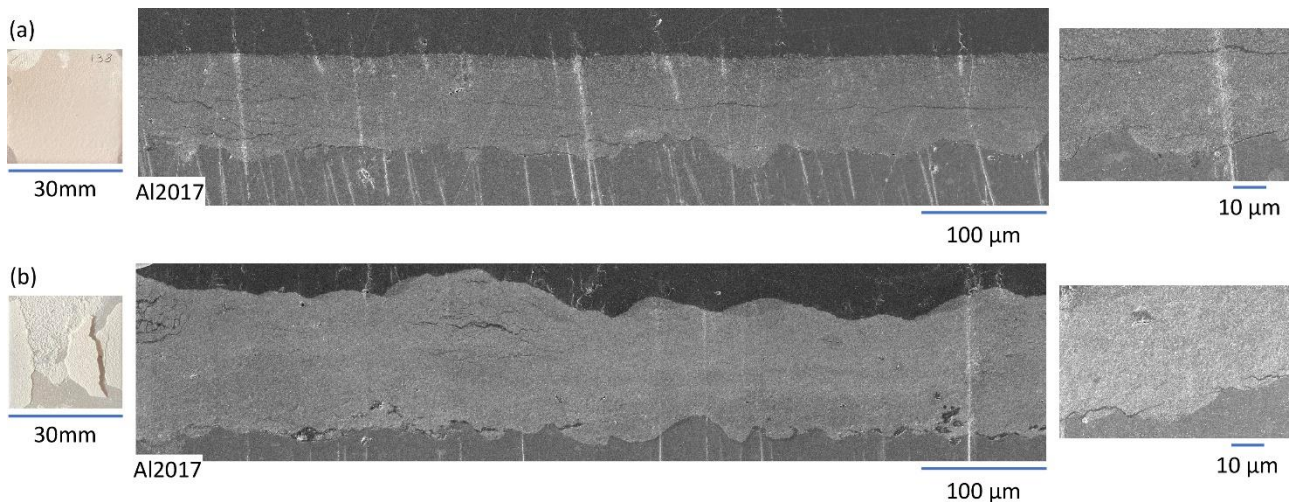


Figure 5-11. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt deux couches de Y1 sur AZ2017 réalisé (a) à pression atmosphérique et (b) sous vide dynamique

Le revêtement réalisé sous vide dynamique s'est partiellement décollé. De l'érosion a dû se produire, ce qui n'était pas le cas pour le dépôt réalisé en LPCS. Le morceau de dépôt (resté sur le substrat) est lui consolidé et a une certaine tenue mécanique. Ainsi, malgré la décohésion du dépôt, il est possible de créer des couches cohérentes par compaction de la poudre qui forment un ensemble grâce au dispositif V-LPCS. Néanmoins, dans le cadre de la réalisation d'un revêtement, l'érosion de la première couche montre une faible tenue mécanique et l'incapacité de créer un dépôt homogène dans ces conditions. Malheureusement, l'optimisation de la création d'une seconde couche dans ces conditions de vide dynamique n'a pu être réalisée dans ces travaux.

L'observation des microstructures en coupes transverses de l'échantillon réalisé sous vide dynamique permet de constater que, dans la zone où le revêtement est parvenu à rester adhérent au substrat, le dépôt est plus épais et dépasse 100 µm. Cependant, l'attente d'un dépôt deux fois plus épais, comme ce qui aurait pu être imaginé car la même quantité de matière est apportée au second passage, n'est pas respectée. En effet, la seconde couche à défaut de permettre une élévation de l'épaisseur permet de compacter la couche inférieure par impacts successifs. Cette dernière apparaît alors plus dense avec une plus faible porosité. La conséquence directe de ces impacts successifs dans ces conditions non optimisées est la création de fissures. Malheureusement, les contraintes générées dans le dépôt ont créé des défauts en son sein. Quelques décohésions à l'interface dépôt substrat sont aussi apparues.

La création d'un dépôt multicouche plus dense et plus épais d'yttrine est donc favorisée par la présence du vide dynamique. Cependant, les paramètres de projection modifiés dans cette section se doivent d'être optimisés pour la réalisation des couches supérieures. Il s'agirait d'augmenter le pas et la distance de projection afin de permettre à l'ensemble des particules de mieux s'étaler sur la couche déjà créée et de réduire l'énergie d'impact des particules. Cela favoriserait la compaction de la couche d'accroche ainsi que l'enchevêtrement des particules projetées par la suite.

II. 2. 2. Influence de la pression

Différents facteurs ont permis d'envisager la projection sous vide dynamique malgré le travail que cela représentait. Parmi ceux-là, il y avait la volonté de se rapprocher de l'aerosol deposition method, de modifier l'écoulement du flux de gaz (notamment au niveau de l'arc de choc), mais aussi de maximiser l'énergie apportée. En effet, le vide offrant moins de résistance mécanique au flux de gaz et de particules, l'hypothèse de vitesse plus élevée et donc d'une énergie d'impact plus élevée était soulevée. Or, la pression du gaz de projection détermine la vitesse du gaz donc celle des particules. Plus la pression est élevée, plus la vitesse des particules donc leur énergie cinétique à l'impact augmente. Cette partie s'attache donc à montrer si l'augmentation de la vitesse, par l'augmentation de la pression ici jusqu'à 0,5MPa est favorable à la réalisation de dépôt monocouche. Des revêtements V-LPCS d'yttrine sont donc réalisés avec la condition I

de cinématique à une pression de 0,41MPa (pression minimale du LPCS), puis 0,5MPa sur un substrat d'A2017. Les deux dépôts sont présentés Figure 5-12.

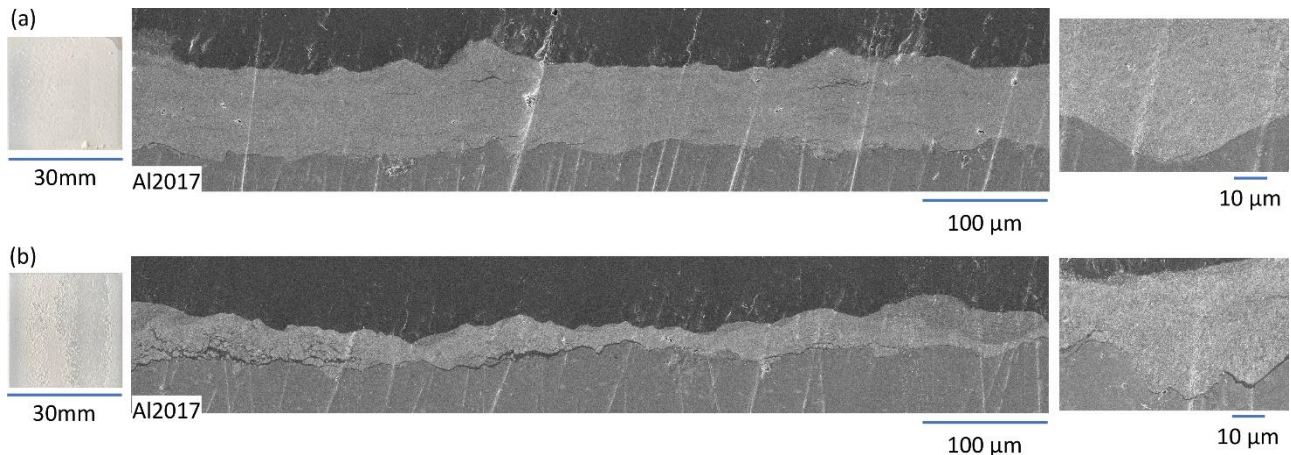


Figure 5-12. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sur A2017 sous vide dynamique à une pression de (a) 0,41 MPa et (b) 0,5 MPa

De l'écaillage fin est observé sur le dépôt réalisé à 0,5MPa. Cet écaillage provient soit d'une mauvaise adhésion sur le substrat soit de l'érosion provoquée par les impacts successifs lors de la projection. A la vue du premier échantillon, l'hypothèse de l'érosion est favorisée.

L'examen visuel macroscopique est complété par celui sur les coupes transversales au MEB. Sur celle du dépôt réalisé à 0,5MPa, la décohésion et les fissures dans le substrat sont clairement visibles. Dans ce cas, il n'apparaît donc pas nécessaire d'augmenter l'énergie cinétique de l'impact pour créer un revêtement. Cela conforte les travaux de T. Schmidt [Schmidt et al., 2006c], pourtant réalisés avec des matériaux ductiles. Une trop grande énergie cinétique favorise le rebond de la particule et l'érosion. De nombreux rebonds vont avoir lieu sur les particules déjà déposées favorisant leur décollement.

II. 2. 3. Réalisation de dépôt sur un deuxième substrat : TA6V

Les derniers résultats de cette partie concernent la réalisation de dépôt d'oxyde d'yttrium sur deux substrats différents. Il était important de conclure ces travaux en montrant la faisabilité, dans certaines conditions de dépôt épais, cohérent et adhérent. Le substrat A2017 sert donc de référence et un substrat d'alliage de titane, 6V ici, probablement un des alliages les plus utilisés dans les domaines de l'aéronautique, de l'énergie ou du biomédical est suggéré.

C'est un alliage avec pour éléments d'addition principaux l'aluminium et le vanadium. La microdureté a été mesurée avec une charge de 0,1 kg sur une moyenne de 20 indentations, est autour de 300 HV_{10} . L'échantillon disponible pour l'expérience et fourni par Medicoat France (partenaire du projet) mesure 20x20x3 mm³. La rugosité est évaluée à un $R_a \approx 6 \mu m$. Les surfaçages ont été réalisés dans la condition I, c'est-à-dire avec un unique passage de la buse de projection.

A l'échelle macroscopique, Figure 5-13, il est possible de voir que le même défaut que sur le substrat d'aluminium apparaît.

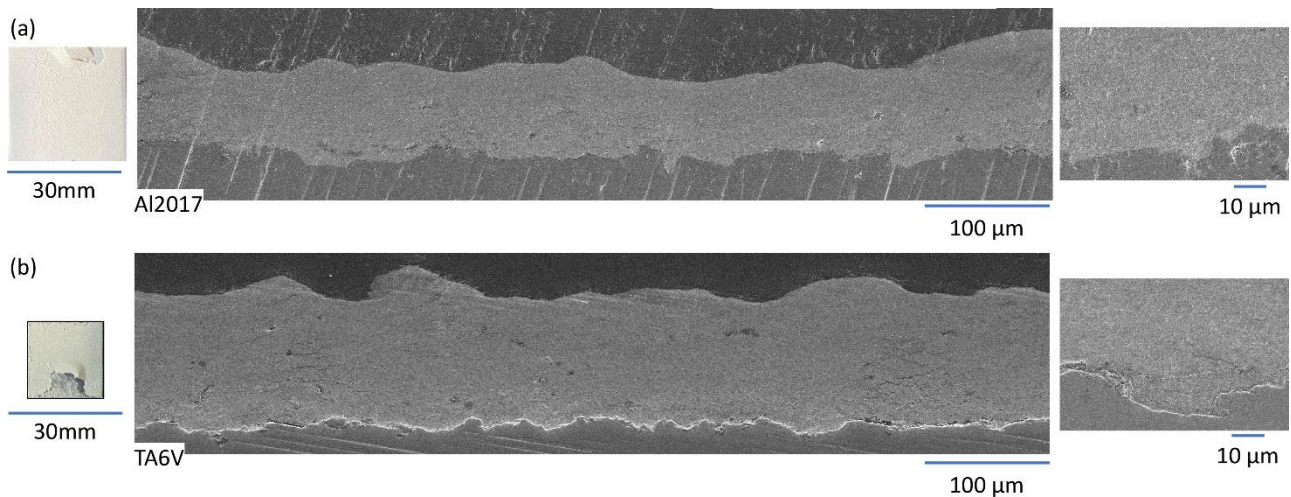


Figure 5-13. Vues de dessus et coupes transversales MEB d'un dépôt monocouche de Y1 sous vide dynamique sur (a) A2017 et (b) TA6V

Un écaillage s'est produit sur le bord de l'échantillon. Celui-ci aurait pu être évité lors de l'enlevant l'échantillon. A cet endroit l'attache et le passage du flux du gaz doit fragiliser le bord du dépôt. Cela peut-être éviter en rajoutant un masque occultant d'une même épaisseur ou en réalisant un chanfrein. Outre ce défaut, le dépôt apparaît une nouvelle fois uniforme, l'ensemble de l'échantillon est recouvert et le dépôt paraît épais.

Pour confirmer cela, des coupes transversales des revêtements ont été observées au MEB. La forte épaisseur du dépôt est confirmée ici, de l'ordre de 100 µm en une unique passe. Ces observations permettent aussi de comprendre une nouvelle fois que la poudre lors de la projection vient se loger dans toutes les rugosités du substrat. Cet ancrage mécanique permet de créer de l'adhérence en plus de la déformation plastique du substrat. La zone qui apparaît blanche à l'interface est un artefact dû à l'imagerie MEB en électrons secondaires. A ce niveau, aucune décohésion n'est visible ici, et le dépôt est adhérent et cohésif.

Ce dépôt épais est aussi dense. Les porosités de la poudre paraissent s'être écrasées. Peu de fissures sont présentes. Les quelques points noirs visibles dans le dépôt sur le TA6V correspondent aux dernières porosités qui n'ont pas été compactées. A la surface le dépôt est plus poreux car les dernières particules déposées n'ont pas subi suffisamment d'impacts successifs pour les comprimer. Les masses grises visibles dans le dépôt correspondent aux agrégats présents dans la poudre. Il est à noter qu'ils sont moins présents et plus petits, synonyme de fragmentation et de déformation lors de l'impact et la création du dépôt. A plus fort grossissement, l'enchevêtrement des particules est bien visible, avec une réorganisation des grains permettant, mécaniquement, de créer de la cohésion. A ce jour, aucune étude sur des créations de liaisons chimiques ou de diffusion à l'interface dépôt/substrat ou dans le dépôt n'a été réalisée.

II. 3. Conclusion sur les projections de d'oxyde d'yttrium Y1 et sur l'effet du vide

Depuis le début de ces travaux, lors des essais cordons puis lors de la réalisation de splats, l'oxyde d'yttrium est apparu comme une poudre regroupant les critères favorables à la création de dépôt céramique pure par projection dynamique à froid. Ses caractéristiques mécaniques d'une part, mais surtout son architecture faite de porosités, d'agrégats et de fines cristallites faisait d'elle une bonne candidate. En effet, ces fines cristallites permettent d'obtenir un grand nombre de porosités et augmentent la surface spécifique de la poudre améliorant les possibilités de surfaces d'échange avec le substrat notamment. De plus, ces petits grains seraient plus susceptibles de permettre de la plasticité à cette échelle. Ainsi, cette partie a permis de vérifier cette hypothèse : il est possible de créer des dépôts cohérents, homogènes et adhérents d'oxyde d'yttrium grâce au cold spray basse pression. Différents paramètres ont pu être modifiés afin de comprendre leur importance sur la création d'un dépôt comme la nature du substrat mais aussi la cinématique. Enfin, l'effet du vide a été montré. Comme explicité dans les chapitres précédents, le vide permet une amélioration du rendement de dépôt. Le but de cette dernière section était de montrer qu'il était possible, en ayant

préalablement optimisés les paramètres, de réaliser des revêtements en oxyde d'yttrium grâce au V-LPCS d'une épaisseur de 100 μm en une seule passe. Cette céramique déposée a les mêmes propriétés (cristallographique notamment) que la poudre initiale. Ce résultat très novateur ouvre des perspectives pour l'avenir dans la réalisation de dépôt céramique pure à l'aide du cold spray basse pression. De plus, cela conforte l'intérêt de réaliser des dépôts sous vide dynamique.

III. Retour sur la phénoménologie et les mécanismes mis en jeu

Les mécanismes mis en jeu lors de la projection splat d'une particule agglomérée de céramique ont été montrés dans le Chapitre 3. Un ensemble de splats permet alors de créer un cordon, puis, avec une cinématique de robot de projection adapté, il est possible de créer un revêtement.

La Figure 5-14 montre schématiquement les mécanismes mis en jeu dans le cas d'un dépôt monocouche, puis dans le cas d'un dépôt multicouche ou au moins un second passage de la buse est réalisé.

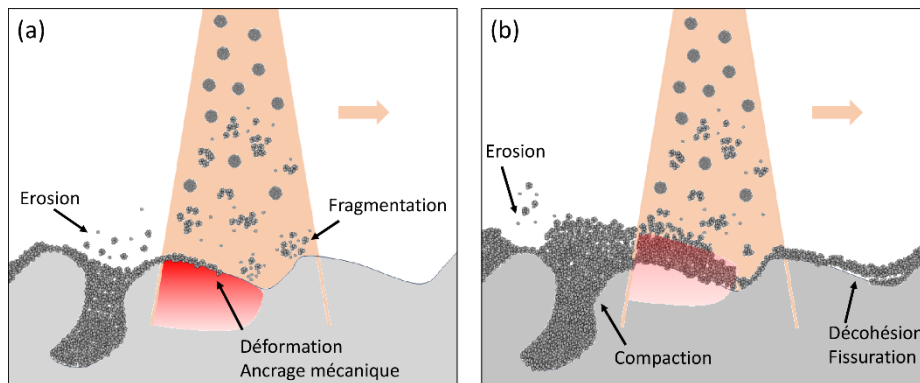


Figure 5-14. Schéma de la création d'un revêtement à partir de particules agglomérées de céramique sur un substrat (a) monocouche et (b) multicouche

Dans le cas d'un dépôt monocouche (Figure 5-14-a), la fragmentation des particules est reprise comme pour la réalisation de projection de particule unitaire. La possibilité de rebond et même d'érosion des premières particules déposées dans certaines conditions est aussi montrée. Mais surtout, il a été observé que le substrat et sa préparation avait une importance primordiale. La rugosité permet un ancrage mécanique dans les cavités où les particules s'insèrent pour ensuite y être emprisonnées et, lors de l'impact, le substrat va se déformer plastiquement pour faciliter cet ancrage. De plus, un réarrangement des grains est observé jusqu'à une consolidation et une compaction proche de l'interface dépôt/substrat. Au niveau de cette interface, un ancrage mécanique des grains est montré. La possibilité de réaction et de liaison chimique à l'interface ainsi que la preuve d'une plasticité des grains n'est pas montrée mais suggérée dans la réflexion.

Afin de créer un dépôt plus épais, l'une des solutions est de faire plusieurs passages de la buse cold spray pour obtenir un dépôt multicouche suivant une cinématique bien définie (Figure 5-14-b). Si les paramètres sont mal choisis, de l'érosion peut survenir ainsi que de la décohésion et de la fissuration. Ceci est souvent dû à un apport d'énergie trop important, pression trop élevée par exemple entraînant une vitesse de particules accrue. Aussi, un nombre de particules trop important qui impactent la couche déjà créée peut avoir cet effet. Lorsque les conditions sont optimisées, ces effets sont réduits voire inexistantes et un réarrangement des grains ainsi qu'une compaction se produisent. Jusqu'alors, aucune preuve de liaison chimique particule/particule n'a été montrée mais plutôt une action mécanique par impact successif.

Conclusion

L'ensemble des résultats expérimentaux de projection pour l'obtention de dépôts épais a été présenté dans cette partie. Les dispositifs de projection (LPCS et V-LPCS) ainsi que les poudres : zircone yttrée Z2 et oxyde d'yttrium Y1 avaient été sélectionnés pour ces travaux à la suite des expériences cordons et splats car ils apparaissaient comme les plus favorables à la création de dépôt. Pour rappel, ces poudres sont celles dont l'architecture est la plus poreuse et dont les cristallites sont les plus fines. Ces caractéristiques leur confèrent

une capacité à la déformation, fragmentation et compression. Leur surface spécifique est aussi plus importante favorisant les échanges mécaniques entre le substrat et la particule. Leur aptitude à dissiper l'énergie d'impact et à la déformation plastique a aussi été démontrée. Une possibilité de micro-plasticité des cristallites est supposée. Ces caractéristiques favoriseraient alors, comme le montre ce chapitre, la possibilité de créer des dépôts de céramiques fragiles à l'état solide. De plus, la préparation du substrat a toute son importance pour favoriser l'ancrage mécanique des particules. Finalement, l'impact successif des particules permet la déformation et la compaction des particules afin de créer des revêtements épais et plus denses que les poudres initiales.

L'effet du vide a une nouvelle fois été montré dans ce chapitre. Celui-ci permet un meilleur rendement de déposition. Autrement dit, avec la même quantité de poudre et les mêmes paramètres de projection, le changement d'atmosphère vers un vide dynamique permet de réaliser un dépôt épais. Il est encore difficile d'expliquer ce phénomène car aucune visualisation n'est possible lors des projections et il n'existe pas de simulation de fluide sous vide dynamique pour cette application. Cependant, à la vue des expériences réalisées, différentes hypothèses peuvent être émises. La diminution de l'arc de choc et de ses effets délétères est bien sûr soulevée. Mais il est aussi possible que l'augmentation de l'énergie cinétique, l'augmentation de la largeur du jet ainsi que des perturbations atténuées dans le flux de gaz favorisent certains phénomènes dynamiques sous l'effet de l'onde de choc de l'impact. La fragmentation accrue des particules et l'augmentation de l'énergie d'impact à l'échelle des particules mais aussi des cristallites permettraient en effet d'obtenir ces résultats. Lors de l'impact, ces phénomènes favoriseraient les déformations plastiques et ensuite, lors des impacts successifs, le réarrangement des plus petits éléments.

La question de l'adhérence et de la cohésion de ces dépôts créés reste à soulever. Aucune étude formelle n'a été réalisée dans la thèse mais les faits suivants peuvent être avancés. Premièrement, les dépôts restaient sur le substrat même après avoir subi un souffle d'air comprimé. Lorsqu'un échantillon était retourné, le dépôt ne se décollait pas et, si une mauvaise manipulation venait à écailler le revêtement, celui-ci restait en partie sur le substrat et la partie décollée était cohésive. Lorsque l'on passe le doigt sur l'échantillon, un léger film de poudre se détache et lorsque l'on raye le dépôt avec un outil, une rayure nette apparaît. Ces essais n'ont rien de scientifiques mais permettent de comprendre qu'une certaine cohésion et adhérence existe. Il reste désormais à la quantifier.

Conclusion générale et perspectives

Rappel de l'objectif principal et méthodologie

L'objectif principal de cette étude est d'investiguer les modalités d'élaboration de revêtements céramiques par cold spray à partir de poudres céramiques agglomérées. L'hypothèse principale de travail repose sur la possibilité de projeter différentes poudres agglomérées poreuses et d'évaluer le rôle de l'architecture, des cristallites à l'agglomérat sur ces modalités. Ainsi, trois natures de poudres céramiques de type oxyde, de dureté et ténacité différentes et pour lesquelles la projection à froid présente un intérêt par rapport à la projection à chaud ont été sélectionnées : l'alumine (Al_2O_3), la zircone stabilisée à l'yttrine ($\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$) et l'yttrine (Y_2O_3). A travers l'examen des étapes de projection pour différents dispositifs cold spray et paramètres de projection, la méthodologie retenue vise à caractériser les conditions d'apport de matière en fonction de la nature de la poudre. Pour cela, comprendre la phénoménologie de l'impact est primordial ainsi que l'apport que peut avoir l'architecture de la poudre et de la nature des matériaux en général y compris celle du substrat et de sa morphologie. Cela passe par des expériences simplifiées permettant d'aller de l'impact d'une seule particule à la construction complète d'un dépôt en passant par l'étude de mono-cordons. L'objectif final est la réalisation de dépôts épais avec la compréhension et la généralisation de l'effet poudre afin de préconiser des poudres céramiques aptes à la projection dynamique par gaz froid.

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce mémoire a permis d'appréhender de manière poussée la problématique du cold spray de céramique. L'architecture des poudres, les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de celles-ci, notamment la mise en évidence de mécanismes de déformation plastique de la poudre en compression ont pu être confrontées à la faisabilité de revêtement céramiques par cold spray. Afin de parvenir à un tel résultat, le choix du procédé lui-même a été primordial. Une étude du jet de particules (vitesses et ouverture) a permis de constater de réelles différences entre le cold spray haute pression, basse pression et basse pression sous-vide dynamique introduit dans ces travaux de thèse. Ce dernier s'est avéré être le procédé permettant d'obtenir les dépôts les plus cohérents et adhérents dans le cadre de projection céramique agglomérée. Grâce à des expériences spots, mono-cordons et splats, la phénoménologie de la projection cold spray de poudres agglomérées a pu être montrée et de possibles mécanismes mis en jeu ont été proposés. L'ancrage mécanique de la particule dans le substrat, régissant l'adhérence d'un revêtement, s'établit par déformation plastique du substrat lors de l'impact. Cet ancrage peut être favorisé par une rugosité élevée du substrat emprisonnant les particules. Lors de l'impact, la fragmentation et la déformation de la particule peuvent mener à un étalement de celle-ci sur le substrat avec une compaction interne. Puis, par impacts successifs de même nature, la compaction de la poudre se poursuit et permet de créer un revêtement céramique. Ces phénomènes sont d'autant plus simples à mettre en jeu que la particule est poreuse et composées de cristallites fines. La porosité participe à la plasticité de la particule et les cristallites fines à sa tenue mécanique après impact par réarrangement dans le dépôt créé. Une première approche numérique a permis de confirmer cela en simulant l'impact d'une particule céramique agglomérée avec comme loi matériau un modèle Drucker-Prager Cap. Finalement, avec ces caractéristiques de poudres et le procédé cold spray basse pression sous vide dynamique, des dépôts cohérents et adhérents de plus de $100\mu\text{m}$ ont pu être obtenus dans cas d'une poudre d'yttrine.

Synthèse des résultats de l'étude

Une étude préliminaire a été menée pour **caractériser les poudres** céramiques agglomérées. L'architecture particulières des poudres a été étudiée. Elaborées à partir d'une suspension, puis atomisées et séchées, elles sont composées d'un ensemble d'agglomérats de formes hétérogènes constituées de cristallites de tailles submicroniques. L'ensemble forme une sphère plus ou moins parfaite suivant le contrôle du procédé de fabrication. Les caractéristiques multi-échelle ont aussi été déterminées. Les paramètres importants pour la projection cold spray ont été analysés : la granulométrie, la coulabilité, la morphologie, mais aussi la densité, la surface spécifique et la dureté. Les caractéristiques cristallographiques ont aussi été étudiées afin de pouvoir suivre leur évolution après projection. Au-delà de leur nature variée, les poudres ont pu être

Conclusion générale et perspectives

différenciées. Les poudres d'alumine- α se sont révélées être denses et avec la dureté la plus élevée, la zircone yttrée à 3 %mol biphasée (monoclinique et tétragonale) est plus poreuse, avec des cristallites plus fines et une dureté moins élevée mais a une coulabilité faible. Et enfin la poudre d'yttrine cubique, d'une dureté similaire à celle de ZrO_2 , possède les cristallites les plus fines, une porosité micrométrique mais présente qui lui confère la plus grande surface spécifique et la plus faible densité.

De la même manière, les trois dispositifs cold spray et leurs **paramètres procédés** ont été étudiés afin de caractériser au mieux le flux de gaz et de particules. Les différents procédés ont tous leurs spécificités, les flux du gaz (notamment par l'effet d'arc de choc), les vitesses des particules mesurées ainsi que l'ouverture du jet. Le cold spray haute pression permet ainsi d'avoir les vitesses les plus élevées alors que le cold spray basse pression permettrait de réduire l'effet d'arc de choc et permet d'avoir des vitesses de l'ordre de 300 m.s^{-1} . Il permet la création de dépôts à partir de poudre céramique agglomérée favorisant la déformation et l'écrasement des particules. Bien que l'observation ou les mesures de vitesses n'est pu être réalisés dans chaque cas pour des raisons expérimentales, l'étude par des expériences spots montre que l'atmosphère de projection sous vide dynamique s'est avérée favorable à une augmentation du rendement de dépôt.

Après la caractérisation des matériaux et des procédés, l'étude de la compréhension des **effets matériaux et procédés** lors de la projection de particules céramiques agglomérées sur un substrat a été entreprise. Pour arriver à cette fin, des expériences de cordons mono-passe ont été réalisées dans un premier temps. Ils ont permis de sélectionner les poudres d'une part puis les dispositifs cold spray les plus à même à la réalisation de revêtement. Le dépôt obtenu par cold spray dépend des caractéristiques de la poudre initiale (architecture, caractéristiques physico-chimique et mécanique). Une hérédité de la poudre existe dans la microstructure du dépôt cold spray. Ainsi, aux regards des cordons créés, l'alumine brute d'atomisation (présence de résidus sous forme d'hydroxyde d'aluminium) ou traitée thermiquement ne permet pas d'obtenir des couches suffisamment épaisses pour valider un processus de dépôt, à savoir adhérence puis empilement. Les expériences sur cette nuance de céramique la plus dure, la plus dense et avec les cristallites les plus grosses ne sont pas approfondies mais cette poudre a servi cependant de référence tout au long de la thèse. L'accent est mis sur les deux autres céramiques : la zircone yttrée et l'yttrine qui sont les poudres les plus poreuses, avec une densité plus faible et une taille de cristallites fines $<100 \text{ nm}$. Ces poudres peuvent donc emmagasiner une importante quantité d'énergie, se fragmenter (avant ou pendant l'impact), créer un cisaillement adiabatique du substrat pour le déformer, mais aussi se compacter et créer des mécanismes de compression (peut-être plastique) lors de l'impact et de l'onde de choc. D'autre part, le procédé haute pression n'a pas été privilégié dans le déroulé de la thèse car les résultats de dépôts permettant de poser des premiers raisonnements sur un comportement favorable des poudres étaient clairement au profit des conditions cold spray basse pression même si un recouvrement est probablement possible entre les deux procédés. Autrement dit, une première borne de vitesses de particules est mise en évidence au-dessus de laquelle, visiblement, c'est l'érosion du substrat (sablage) qui prédomine. Grâce aux expériences splats réalisées par la suite, les observations ont permis de montrer que le LPCS favorisait la compression et l'étalement de ces derniers. Un réarrangement des agglomérats s'opérait alors et un dépôt pouvait être créé. Il apporte ainsi une énergie suffisante à l'impact. Quant au vide dynamique, il paraît pouvoir fragmenter d'avantage les particules et, surtout, permet un rendement plus élevé. En effet, les particules et leurs fragments paraissent confiner dans le flux de gaz permettant un meilleur taux de déposition. Il est aussi à noter que les cordons et splats créés sont plus cohérents et adhérents.

Bien que le cœur de la thèse soit expérimental, la volonté de comprendre les phénomènes d'impact par la **modélisation** a été entreprise. Cette méthode numérique permet de visualiser et d'appréhender des phénomènes inaccessibles expérimentalement. Ainsi, en parallèle des expériences, il est proposé une première approche pour modéliser par éléments finis l'impact d'une particule céramique agglomérée sur un substrat. A l'aide d'un maillage, un solveur Couple Eulerian Lagrangian, et d'un modèle matériau qu'il a fallu établir, l'effet de la vitesse, sur la forme et la déformation plastique équivalente a pu être investigué. Pour cela, le choix de la loi matériau s'est porté vers pour un Drücker-Prager Cap (DPC), permettant de prendre

en compte la plasticité de la poudre et de traduire les phénomènes de compaction. Afin de caractériser au mieux la poudre et calculer les paramètres nécessaires à ce modèle, des essais d'indentation flatpunch et de compression de micro-pilier ont été réalisés. Ils permettent de rendre compte du comportement quasi-élastique, plastique et en compaction de la poudre. Cet effet plastique, nécessaire et bénéfique en cold spray a donc pu être mis en avant grâce à ces essais. De plus, par calcul inverse, il a été possible de calculer les paramètres de la loi DPC. En l'implémentant dans le modèle d'impact d'une particule unitaire, il a été possible de démontrer que la particule était apte à se déformer et que de forte déformation plastique s'opère dans la particule et à l'interface particule-substrat. L'ensemble de ces premiers travaux a conduit à une analyse poussée originale des architectures des poudres agglomérées de départ et une première approche mécanique de la modélisation de l'impact à l'état solide de deux poudres céramiques.

Enfin, et parce que c'était la première problématique de cette étude, des **revêtements cold spray** à partir de poudres céramiques adaptées et désignées pour la projection dynamique à froid ont été réalisés. Dans un premier temps à l'aide du dispositif cold spray basse pression, puis d'un cold spray basse pression sous vide dynamique des revêtements ont pu être créés d'une épaisseur maximale d'environ 40 μm et 100 μm respectivement. La poudre ayant le meilleur comportement en projection est l'oxyde d'yttrium, à la structure nanostructurée et la porosité fine et donc une surface spécifique élevée. Différents essais de création de dépôts ont permis de conclure que la première couche de dépôt était primordiale pour l'accroche mécanique du revêtement. Afin de favoriser l'ancrage mécanique, une rugosité de substrat élevée est préférable ainsi qu'un substrat plus mou que la particule. Dans ces conditions, un réarrangement des grains fragmentés est observé jusqu'à une consolidation et une compaction proche de l'interface dépôt/substrat. Ensuite, lorsque les conditions de projection sont optimisées, un réarrangement des agglomérats ainsi qu'une compaction se produit menant à la création d'un dépôt. L'effet du vide a une nouvelle fois été prouvé et les expériences furent répétables. Avec la même quantité de poudre et les mêmes paramètres de projections, des dépôts plus épais, plus compacts et plus adhérents ont été réalisés dans ces conditions. Le vide permet donc d'augmenter considérablement le rendement ainsi que la qualité des dépôts. Ses effets hypothétiques sont multiples comme moins de perturbation du flux du gaz, réduction du bow-shock ou encore moins de déviation radiale des particules.

Perspectives de l'étude

La **caractérisation mécanique des poudres** a été obtenue par des mesures de microdureté, des indentations flatpunch sur grains libres et enrobés polis ainsi que des compressions de micro-pilier. Le but était de connaître le comportement mécanique global d'un grain de poudre et par calcul inverse d'obtenir les paramètres matériaux des poudres considérées. Ces essais ont apporté de nombreuses réponses, notamment sur les mécanismes menant à la plastification du matériaux, l'écrasement de ses pores et sa fragmentation. Néanmoins, il semblerait que le nombre d'essais nécessaires et leur variété pour optimiser les paramètres de la loi matériau Drücker-Prager Cap devrait être plus grand et plus diversifié. L'obtention d'essais hydrostatiques étant la meilleure option mais difficilement réalisable techniquement. D'autre part, les sollicitations mises en jeu lors de ces essais quasi-statiques sont éloignées de la vitesse d'un impact lors d'une projection cold spray. Ainsi, pour se rapprocher davantage de la sollicitation de compression présente lors d'un essai cold spray, il aurait été utile de réaliser des essais de compression à plus haute vitesse. Différents dispositifs sont alors envisageables : des essais de compression *in-situ* sous MEB tel que réalisés dans cette étude mais à plus haute vitesse ; ou des essais de projection d'une particule unique à l'aide d'un LASER. Ce dernier, dénommé LASHPOL (LAsEr SHock POWder Launcher) au Centre des Matériaux, aurait permis la caractérisation en vitesse, puis l'observation d'un splat isolé après impact sur un substrat. Ce dernier pouvant permettre par calcul inverse d'obtenir des paramètres matériaux lors d'une sollicitation à très haute vitesse.

Conclusion générale et perspectives

Lors de la création du projet CERASOL (ANR-19-CE08-0009), **faire évoluer les poudres** et les optimiser au regard des comportements observés pour les rendre plus projetable était un des leviers d'action. Par-là, il était entendu de pouvoir faire évoluer les paramètres de poudre contrôlés lors du procédé de fabrication comme la granulométrie, l'architecture, la porosité et la taille des cristallites. Premièrement, malgré un savoir-faire industriel, les demandes ne sont pas toujours réalisables et au-delà de cette ambition, les poudres fournies lors du projet ont permis d'atteindre nos objectifs en termes de revêtement créé. Afin de pouvoir monter davantage en épaisseur des évolutions de poudre peuvent néanmoins être proposées : l'ajout de pore et une taille de cristallites fine (<100 nm) apparaissent cruciaux lors de projection de poudre agglomérée tout en gardant une coulabilité suffisante pour le procédé cold spray. D'autre part, une piste sur l'ajout d'agent, de liant ou de dopant par exemple, n'a pas été suivie. Ceci est une perspective d'évolution pour les poudres afin de les rendre plus projetable ou d'ajouter des fonctions aux revêtements créés.

Un autre paramètre matériau qui n'a pas été étudié longuement dans cette étude est le **substrat**. Des dépôts sur différents substrats ont été proposés permettant d'observer qu'un substrat plus mou permettait un meilleur ancrage mécanique. Une approche sur la nécessité d'une rugosité de surface est aussi proposée. L'ajout d'une sous-couche poreuse peut s'avérer bénéfique à la création d'un dépôt. Cette piste reste à approfondir. En effet, l'ajout d'une sous-couche plus molle permettrait un ancrage mécanique plus important des particules céramiques, agglomérats ou cristallites. Cela permettrait aussi une plus grande dissipation de l'énergie dans le substrat. D'autre part, des travaux existent aussi sur le préchauffage du substrat. Cette notion n'a pas été abordée dans cette étude, mais reste intéressante afin d'adoucir, rendre plus mou, le substrat.

Le **procédé cold spray basse pression LPCS** reste lui-même à fiabiliser et à optimiser pour la projection de céramiques agglomérées. La reproductibilité des résultats s'est avérée satisfaisante dans cette étude. Cependant, un travail pourrait être réalisé sur le distributeur de poudre afin d'optimiser l'injection de poudre dans le procédé. Il s'agirait d'avoir une atmosphère contrôlée en humidité et température, un système de convoyage différent, type roue à trous. De plus, afin de limiter les problématiques de buse bouchée l'injection de poudre au niveau du pistolet pourrait elle aussi évoluer, en modifiant l'angle d'injection par exemple. D'autre part, un système permettant de briser les agglomérats dans la buse pourrait être envisagé afin de favoriser la fragmentation des particules agglomérées.

L'évolution du LPCS vers un dispositif basse pression exploitée sous **vide dynamique (V-LPCS)**, a permis d'augmenter le rendement et la cohésion des dépôts. Cette démonstration valable sur tous les matériaux testés, a permis de se rendre compte du potentiel que cela pouvait avoir sur la projection cold spray de manière générale. Cette idée est intéressante et devrait être entretenue. Un équipement avec une enceinte ayant un volume plus faible permettrait d'optimiser ce dispositif V-LPCS et l'exploiter afin de comprendre en quoi il est différent du LPCS et ce qui lui permet d'obtenir de tel résultat. De plus, maintenant que les effets du vide ont été prouvés comme bénéfiques pour le procédé LPCS dans ces conditions, il serait intéressant de faire varier les paramètres procédés comme le gaz (hélium par exemple) pour examiner une fenêtre de vitesses plus large. Le procédé HPCS pourrait aussi être testé sous vide dynamique. Il conviendra alors de trouver un compromis entre la vitesse et l'apport de poudre pour limiter l'érosion et favoriser l'adhérence.

Un point crucial soulevé ici est la possibilité d'observer la projection cold spray lors d'une expérience. En effet, la **caractérisation du procédé** est un élément essentiel à la compréhension des phénomènes présents en cold spray et ceci peu importe le dispositif utilisé. Au centre des matériaux, le DPV-2000© permet de mesurer des vitesses de particules. Ce dispositif possède différentes limitations. Premièrement il ne détecte pas toutes les particules, notamment les plus petites. Ensuite, si un nuage de poudre se forme, il devient impossible d'obtenir des données. Enfin, la spécification technique n'autorise pas la mesure de vitesse sous vide dynamique. Ainsi, ce principe de mesure est insuffisant pour caractériser le procédé cold spray. Des dispositifs de caméra rapide ou de nappe laser pourraient être mis en place ou encore des expériences d'ombroscopie. La dernière mesure qui n'est que trop rarement faite alors que cette donnée est primordiale en projection cold spray est la température de la particule et du substrat au moment de l'impact. Cette

Conclusion générale et perspectives

mesure est difficilement accessible expérimentalement. C'est une des grandeurs qui pourrait être calculées, mais cela n'a pas été réalisé dans ces travaux.

Le calcul et la **modélisation** peut en effet permettre d'accéder à différents paramètres et à comprendre les phénomènes présents lors de l'impact d'une particule. Cela représente une partie réduite des travaux qui ont été réalisés dans cette thèse mais constitue une bonne base préliminaire. Cette première approche de modélisation de la projection d'une particule céramique agglomérée en éléments finis grâce à un maillage Couple Eulerian Lagrangian permet d'ouvrir un nouveau champ de travail. En effet, quelques paramètres ont pu être extraits ici, mais si le modèle était complexifié (prise en compte de la fragmentation, du rebond, de l'adhérence...), il serait d'autant plus riche en information. 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.

Lorsque des dépôts sont créés, peu importe le procédé de projection thermique, **l'adhérence du dépôt** créée a une grande importance. La méthode de plot collé est difficilement applicable dans le cas de cette étude à la vue des dépôts fins créés. Initialement, la méthode LASAT avait été proposée afin d'étudier l'adhérence des couches. Cette méthode sans contact applicable sur de simples plaques revêtues a été développée sur les dépôts céramiques par plasma ou EB-PVD et est particulièrement adaptée pour les couches fines inférieures à 100 μm . Par manque de temps, cela n'a pu être effectué. Cela pourrait être une réelle perspective afin de caractériser les dépôts céramiques créés et pouvoir concevoir une potentielle application industrielle.

Une dernière question à laquelle la thèse n'a pas pu répondre est la **mise en lumière de phénomènes de plasticité par la présence de dislocations** dans les céramiques projetées. Les premières analyses DRX ont révélé des changements de paramètres de mailles. Toutes les pistes qui ont pu être explorées afin d'essayer de montrer que le cold spray, par l'énergie cinétique apportée et l'onde de choc de l'impact, pourrait engendrer des dislocations dans la céramique n'ont pas abouti. La difficulté d'observation, des particules impactées ou des cordons réalisés, à cette échelle rend l'exercice périlleux. Réaliser des lames FIB au niveau de l'interface particule-substrat s'est avéré compliqué. Une expérience LASHPOL pourrait être envisagée pour affirmer ou non la présence de dislocation, fissuration et autre liaison particule-substrat. Pour cela, après l'essai, une lame MET du splat au niveau de l'interface devrait être observée.

D'un **point de vue industriel**, le caractère froid du procédé ouvre la possibilité de projeté des céramiques sans changement d'état. L'intérêt se porte alors pour certaines applications où la température des procédés de projection est un problème : revêtement sur substrat thermo sensible, revêtement de composites céramique, de charge thermosensible, voire revêtement de compositions céramiques difficiles à mettre en œuvre par des procédés classiques. Les exemples d'application seraient la réalisation de céramiques avec effet anti bactérien, des couleurs difficiles à atteindre (composite avec pigments thermosensibles), ou encore des revêtements d'yttrine, généralement difficiles à réaliser par projection plasma, sur des pièces pour l'industrie des semi-conducteurs. Notons que le caractère froid du procédé ouvre la possibilité de recycler la matière première des poudres. Le champ d'application à moyen terme est assez vaste si l'on peut généraliser cette étude à différentes céramiques car l'intérêt est de revêtir de grandes surfaces en milieu ouvert. Le V-LPCS, bien que plus contraignant, pourrait lui aussi être amené à être industrialiser dans des enceintes de projection plus petites. Le procédé directement en compétition serait alors l'aerosol deposition method. Dans ce cas, créer des films minces d'une dizaine de micromètres pourrait être atteint en V-LPCS et même en LPCS avec une optimisation de la fenêtre de déposition.

Le procédé cold spray se présente comme un procédé prometteur dans l'obtention de dépôts de céramique de type oxyde à partir de poudre agglomérée nanostructurée. Il préserve ainsi leurs caractéristiques et offre la possibilité d'obtenir industriellement de nouveaux revêtements fonctionnels. Des développements restent à faire pour fiabiliser les résultats de cette étude, mais elle ouvre un nouveau champ d'applications et de perspectives pour le cold spray de céramique.

Références

- A** [Abaza et al., 2022] Abaza, A., Laurencin, J., Nakajo, A., Hubert, M., David, T., Monaco, F., Lenser, C., Meille, S. (2022), Fracture properties of porous yttria-stabilized zirconia under micro-compression testing. *Journal of the European Ceramic Society* 42, 1656-1669.
- [Abd Rahim et al., 2016] Abd Rahim, T., Takahashi, K., Yamada, M., Fukumoto, M. (2016), Effect of Powder Calcination on the Cold Spray Titanium Dioxide Coating. *Materials Transactions* 57, 1345-1350.
- [Akedo, 2006] Akedo, J. (2006), Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers. *Journal of the American Ceramic Society* 89, 1834-1839.
- [Akedo, 2008a] Akedo, J. (2008), Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices. *J Therm Spray Tech* 17, 181-198.
- [Akedo, 2008b] Akedo, J. (2008), Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices. *JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY* 17, 181-198.
- [Akedo, 2020] Akedo, J. (2020), Room temperature impact consolidation and application to ceramic coatings: aerosol deposition method. *J. Ceram. Soc. Japan* 128, 101-116.
- [Alkhimov et al., 2001] Alkhimov, A.P., Kosarev, V.F., Klinkov, S.V. (2001), The Features of Cold Spray Nozzle Design. *Journal of Thermal Spray Technology* 10, 375-381.
- [AL-Mangour et al., 2013] AL-Mangour, B., Mongrain, R., Irissou, E., Yue, S. (2013), Improving the strength and corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications using cold spray. *Surface and Coatings Technology* 216, 297-307.
- [Ashizawa et al., 2021] Ashizawa, H., Yoshida, K. (2021), Investigation of fluoride layer of yttria coatings prepared by aerosol deposition method. *J. Ceram. Soc. Japan* 129, 46-53.
- [Assadi et al., 2003a] Assadi, H., Gärtner, F., Stoltenhoff, T., Kreye, H. (2003), Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Materialia* 51, 4379-4394.
- [Assadi et al., 2003b] Assadi, H., Gärtner, F., Stoltenhoff, T., Kreye, H. (2003), Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Materialia* 51, 4379-4394.
- [Assadi et al., 2015] Assadi, H., Irkhin, I., Gutzmann, H., Gärtner, F., Schulze, M., Villa Vidaller, M., Klassen, T. (2015), Determination of plastic constitutive properties of microparticles through single particle compression. *Advanced Powder Technology* 26, 1544-1554.
- [Assadi et al., 2016] Assadi, H., Kreye, H., Gärtner, F., Klassen, T. (2016), Cold spraying – A materials perspective. *Acta Materialia* 116, 382-407.
- B** [Bae et al., 2008] Bae, G., Xiong, Y., Kumar, S., Kang, K., Lee, C. (2008), General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings. *Acta Materialia* 56, 4858-4868.
- [Balani et al., 2005] Balani, K., Laha, T., Agarwal, A., Karthikeyan, J., Munroe, N. (2005), Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating. *Surface and Coatings Technology* 195, 272-279.
- [Bastan et al., 2017] Bastan, F.E., Erdogan, G., Moskalewicz, T., Ustel, F. (2017), Spray drying of hydroxyapatite powders: The effect of spray drying parameters and heat treatment on the particle size and morphology. *Journal of Alloys and Compounds* 724, 586-596.

[**Bertrand et al., 2005**] Bertrand, G., Roy, P., Filiatre, C., Coddet, C. (2005), Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules. *Chemical Engineering Science* 60, 95-102.

[**Blochet, 2015**] Blochet, Q. (2015), 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 »'). 351.

[**Blochet et al., 2017**] Blochet, Q., Delloro, F., N'Guyen, F., Jeulin, D., Borit, F., Jeandin, M. (2017), Effect of the Cold-Sprayed Aluminum Coating-Substrate Interface Morphology on Bond Strength for Aircraft Repair Application. *J Therm Spray Tech* 26, 671-686.

[**Bredikhin et al., 2019**] Bredikhin, S.I., Agarkov, D.A., Agarkova, E., Burmistrov, I., Cherkasov, A., Pukha, V., Yalovenko, D., Lyskov, N. (2019), Aerosol Deposition as a Promising Technique to Fabricating a Thin-Film Solid Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells. *ECS Trans.* 91, 403-413.

[**Breumier et al., 2020**] Breumier, S., Sao-Joao, S., Villani, A., Lévesque, M., Kermouche, G. (2020), High strain rate micro-compression for crystal plasticity constitutive law parameters identification. *Materials & Design* 193, 108789.

[**Bui et al., 1993**] Bui, H.D., Germain, P. (1993), Introduction aux problèmes inverses en mécanique des matériaux.

[**Buncianu et al., 2020**] Buncianu, D., Tessier-Doyen, N., Absi, J., Negru, R., Șerban, D.-A., Marșavina, L. (2020), Multi-Scale Mechanical Behaviour of a Highly Porous Alumina Based Foam. *Met. Mater. Int.* 26, 1524-1532.

[**Burlacov et al., 2007**] Burlacov, I., Jirkovský, J., Kavan, L., Ballhorn, R., Heimann, R.B. (2007), Cold gas dynamic spraying (CGDS) of TiO₂ (anatase) powders onto poly(sulfone) substrates: Microstructural characterisation and photocatalytic efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187, 285-292.

C [**Cavaliere et al., 2016a**] Cavaliere, P., Perrone, A., Silvello, A. (2016), Cold-Sprayed Nanostructured Pure Cobalt Coatings. *J Therm Spray Tech* 25, 1168-1176.

[**Cavaliere et al., 2016b**] Cavaliere, P., Perrone, A., Silvello, A. (2016), Crystallization Evolution of Cold-Sprayed Pure Ni Coatings. *J Therm Spray Tech* 25, 1158-1167.

[**Chakrabarty et al., 2017**] Chakrabarty, R., Song, J. (2017), Effect of Impact Angle on Ceramic Deposition Behavior in Composite Cold Spray: A Finite-Element Study. *J Therm Spray Tech* 26, 1434-1444.

[**Champagne, 2007**] Champagne, V. (2007), The Cold Spray Materials Deposition Process.

[**Chatelain, 2022**] Chatelain, D. (2022), Élaboration de revêtements céramiques par projection cold spray : relation entre les caractéristiques des poudres et le rendement de dépôt.

[**Châtelain et al., 2022**] Châtelain, D., Denoirjean, A., Guipont, V., Tessier-Doyen, N. (2022), Influence of the thermal treatment of a hydroxyapatite powder on the characteristics of coatings deposited by cold gas spraying.

[**Chatelain et al., 2022**] Chatelain, D., Denoirjean, A., Guipont, V., Rossignol, F., Tessier-Doyen, N. (2022), Influence of the thermal treatment of a hydroxyapatite powder on the characteristics of coatings deposited by cold gas spraying. *Surface and Coatings Technology* 446, 128697.

[**Chavan et al., 2013**] Chavan, N.M., Kiran, B., Jyothirmayi, A., Phani, P.S., Sundararajan, G. (2013), The Corrosion Behavior of Cold Sprayed Zinc Coatings on Mild Steel Substrate. *J Therm Spray Tech* 22, 463-470.

Références

- [Chen et al., 2016] Chen, C., Liao, H., Montavon, G., Deng, S. (2016), Nozzle Mounting Method Optimization Based on Robot Kinematic Analysis. *J Therm Spray Tech* 25, 1138-1148.
- [Chen et al., 2017] Chen, C., Xie, Y., Verdy, C., Liao, H., Deng, S. (2017), Modelling of coating thickness distribution and its application in offline programming software. *Surface and Coatings Technology* 318, 315-325.
- [Chen et al., 2019a] Chen, Q.-Y., Zou, Y.-L., Chen, X., Bai, X.-B., Ji, G.-C., Yao, H.-L., Wang, H.-T., Wang, F. (2019), Morphological, structural and mechanical characterization of cold sprayed hydroxyapatite coating. *Surface and Coatings Technology* 357, 910-923.
- [Chen et al., 2019b] Chen, Q.-Y., Zou, Y.-L., Chen, X., Bai, X.-B., Ji, G.-C., Yao, H.-L., Wang, H.-T., Wang, F. (2019), Morphological, structural and mechanical characterization of cold sprayed hydroxyapatite coating. *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY* 357, 910-923.
- [Cho et al., 2018] Cho, J., Li, Q., Wang, H., Fan, Z., Li, J., Xue, S., Vikrant, K.S.N., Wang, H., Holland, T.B., Mukherjee, A.K., et al. (2018), High temperature deformability of ductile flash-sintered ceramics via in-situ compression. *Nat Commun* 9, 2063.
- [Cinca et al., 2016] Cinca, N., Vilardell, A.M., Dosta, S., Concustell, A., Garcia Cano, I., Guilemany, J.M., Estradé, S., Ruiz, A., Peiró, F. (2016), A New Alternative for Obtaining Nanocrystalline Bioactive Coatings: Study of Hydroxyapatite Deposition Mechanisms by Cold Gas Spraying. *J. Am. Ceram. Soc.* 99, 1420-1428.
- [Clément et al., 2013] Clément, P., Meille, S., Chevalier, J., Olagnon, C. (2013), Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation. *Acta Materialia* 61, 6649-6660.
- D** [Daneshian, 2021] Daneshian, B. (2021), Size Effects of Brittle Particles in Aerosol Deposition—Molecular Dynamics Simulation. 20.
- [Daneshian et al., 2022] Daneshian, B., Gärtner, F., Assadi, H., Vidaller, M.V., Höche, D., Klassen, T. (2022), Features of ceramic nanoparticle deformation in aerosol deposition explored by molecular dynamics simulation. *Surface and Coatings Technology* 429, 127886.
- [Dikici et al., 2016] Dikici, B., Yilmazer, H., Ozdemir, I., Isik, M. (2016), The Effect of Post-Heat Treatment on Microstructure of 316L Cold-Sprayed Coatings and Their Corrosion Performance. *J Therm Spray Tech* 25, 704-714.
- [DiMaggio et al., 1971] DiMaggio, F.L., Sandler, I.S. (1971), Material Model for Granular Soils. *Journal of the Engineering Mechanics Division*.
- [Drucker et al., 1952] Drucker, D.C., Prager, W. (1952), Soil mechanics and plastic analysis or limit design. *Quart. Appl. Math.* 10, 157-165.
- [D.-S. Park, 2011] D.-S. Park (2011), Dense Yttria Film Deposited on a Plasma-Sprayed Al₂O₃ Coating by Aerosol Deposition. *J. Ceram. Sci. Tech.*
- [Durand et al., 2021] Durand, H., Lacourt, L., Delloro, F., Teisseire, J.-C., Thorel, A., Lahouij, I., Lavaud, F., Clause, X. (2021), Combined Laser Shock and Micro-Compression Approach to the Mechanical Behavior of Powders for Cold Spray. *Thermal Spray 2021: Proceedings from the International Thermal Spray Conference* 8.
- [Dykhuisen et al., 2003] Dykhuisen, R.C., Neiser, R.A. (2003), Optimizing the cold gas process. *International Thermal Spray Conference*.

Références

[**Dykhuizen et al., 1998**] Dykhuizen, R.C., Smith, M.F. (1998), Gas Dynamic Principles of Cold Spray. *Journal of Thermal Spray Technology* 7, 205-212.

[**Dykhuizen et al., 1999**] Dykhuizen, R.C., Smith, M.F., Gilmore, D.L., Neiser, R.A., Jiang, X., Sampath, S. (1999), Impact of High Velocity Cold Spray Particles. *Journal of Thermal Spray Technology* 8, 559-564.

E [**Elsenberg et al., 2021a**] Elsenberg, A., Gärtner, F., Klassen, T. (2021), Aerosol Deposition of Ti₃SiC₂-MAX-Phase Coatings. *J Therm Spray Tech* 30, 1121-1135.

[**Elsenberg et al., 2021b**] Elsenberg, A., Gärtner, F., Klassen, T. (2021), Aerosol Deposition of Ti₃SiC₂-MAX-Phase Coatings. *J Therm Spray Tech* 30, 1121-1135.

[**Elsenberg et al., 2021c**] Elsenberg, A., Busato, M., Gärtner, F., List, A., Bruera, A., Bolelli, G., Lusvardi, L., Klassen, T. (2021), Influence of MAX-Phase Deformability on Coating Formation by Cold Spraying. *J Therm Spray Tech* 30, 617-642.

[**Erilin et al., 2020**] Erilin, I.S., Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Pukha, V.E., Yalovenko, D.V., Lyskov, N.V., Levin, M.N., Bredikhin, S.I. (2020), Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells. *Materials Letters* 266, 127439.

[**Exner et al., 2015a**] Exner, J., Fuierer, P., Moos, R. (2015), Aerosol Codeposition of Ceramics: Mixtures of Bi₂O₃-TiO₂ and Bi₂O₃-V₂O₅. *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 717-723.

[**Exner et al., 2015b**] Exner, J., Hahn, M., Schubert, M., Hanft, D., Fuierer, P., Moos, R. (2015), Powder requirements for aerosol deposition of alumina films. *Advanced Powder Technology* 26, 1143-1151.

[**Exner et al., 2018**] Exner, J., Schubert, M., Hanft, D., Kita, J., Moos, R. (2018), How to treat powders for the room temperature aerosol deposition method to avoid porous, low strength ceramic films. *Journal of the European Ceramic Society*.

F [**Fan et al., 2006**] Fan, S.-Q., Yang, G.-J., Li, C.-J., Liu, G.-J., Li, C.-X., Zhang, L.-Z. (2006), Characterization of Microstructure of Nano-TiO₂ Coating Deposited by Vacuum Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 15, 513-517.

[**Fauchais et al., 2014**] Fauchais, P.L., Heberlein, J.V.R., Boulos, M.I. (2014), *Thermal Spray Fundamentals* (Boston, MA: Springer US).

[**Feng et al., 2012**] Feng, C., Guipont, V., Jeandin, M., Amsellem, O., Pauchet, F., Saenger, R., Bucher, S., Iacob, C. (2012), B₄C/Ni Composite Coatings Prepared by Cold Spray of Blended or CVD-Coated Powders. *J Therm Spray Tech* 21, 561-570.

G [**Gao et al., 2007**] Gao, H., Zhao, L., Zeng, D., Gao, L. (2007), Molecular Dynamics Simulation of Au Cluster Depositing on Au Surface in Cold Gas Spray. In *First International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems, Parts A and B*, (Sanya, Hainan, China: ASMEDC), p. 195-202.

[**Gao et al., 2013**] Gao, H., Liu, C., Song, F.H. (2013), Molecular Dynamics Simulation of the Influence Factors of Particle Depositing on Surface during Cold Spray. *AMR* 652-654, 1916-1924.

[**Gharsallaoui et al., 2007**] Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R. (2007), Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International* 40, 1107-1121.

[**Ghelichi et al., 2011a**] Ghelichi, R., Bagherifard, S., Guagliano, M., Verani, M. (2011), Numerical simulation of cold spray coating. *Surface and Coatings Technology* 205, 5294-5301.

Références

[**Ghelichi et al., 2011b**] Ghelichi, R., Bagherifard, S., Guagliano, M., Verani, M. (2011), Numerical simulation of cold spray coating. *Surface and Coatings Technology* 205, 5294-5301.

[**Gibas et al., 2022**] Gibas, A., Baszczuk, A., Jasiorski, M., Winnicki, M., Ociński, D. (2022), Preparation of Visible-Light Active Oxygen-Rich TiO₂ Coatings Using Low Pressure Cold Spraying. *Coatings* 12, 475.

[**Gilmore et al., 1999**] Gilmore, D.L., Dykhuizen, R.C., Neiser, R.A., Roemer, T.J., Smith, M.F. (1999), Particle Velocity and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process. *Journal of Thermal Spray Technology* 8, 576-582.

[**Gnanasekaran et al., 2019**] Gnanasekaran, B., Liu, G.-R., Fu, Y., Wang, G., Niu, W., Lin, T. (2019), A Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) procedure for simulating cold spray process - A study using particles. *Surface and Coatings Technology* 377, 124812.

[**Go et al., 2019**] Go, T., Sohn, Y.J., Mauer, G., Vaßen, R., Gonzalez-Julian, J. (2019), Cold spray deposition of Cr₂AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers. *Journal of the European Ceramic Society* 39, 860-867.

[**Grujicic et al., 2004**] Grujicic, M., Zhao, C.L., DeRosset, W.S., Helfritsch, D. (2004), Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process. *Materials & Design* 25, 681-688.

[**Guinard, 2018**] Guinard, C. (2018), Influence des propriétés morphologiques et mécaniques des barrières thermiques sur la fissuration interfaciale induite par perçage laser impulsif.

[**Gutzmann et al., 2013a**] Gutzmann, H., Gärtner, F., Höche, D., Blawert, C., Klassen, T. (2013), Cold Spraying of Ti₂AlC MAX-Phase Coatings. *J Therm Spray Tech* 22, 406-412.

[**Gutzmann et al., 2013b**] Gutzmann, H., Gaertner, F., Hoeche, D., Blawert, C., Klassen, T. (2013), Cold Spraying of Ti₂AlC MAX-Phase Coatings. *JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY* 22, 406-412.

[**Gutzmann et al., 2017a**] Gutzmann, H., Irkhin, I., Gärtner, F., Klassen, T. (2017), An experimental approach to gain insight into cold gas spraying of ceramics.

[**Gutzmann et al., 2017b**] Gutzmann et al. (2017), Gutzmann et al. - 2017 - An experimental approach to gain insight into cold gas spraying of ceramics.pdf.

H [**Hahn, 2020**] Hahn, B.-D. (2020), Dense Nanostructured Hydroxyapatite Coating on Titanium by Aerosol Deposition.

[**Hahn et al., 2011**] Hahn, B.-D., Park, D.-S., Choi, J.-J., Ryu, J., Yoon, W.-H., Choi, J.-H., Kim, J.-W., Cho, Y.-L., Park, C., Kim, H.-E., et al. (2011), Preparation and in vitro characterization of aerosol-deposited hydroxyapatite coatings with different surface roughnesses. *Applied Surface Science* 257, 7792-7799.

[**Hajipour et al., 2018**] Hajipour, H., Abdollah-zadeh, A., Assadi, H., Taheri-Nassaj, E., Jahed, H. (2018), Effect of Feedstock Powder Morphology on Cold-Sprayed Titanium Dioxide Coatings. *J Therm Spray Tech* 27, 1542-1550.

[**Hanft et al., 2015a**] Hanft, D., Exner, J., Schubert, M., Stöcker, T., Fuierer, P., Moos, R. (2015), An overview of the Aerosol Deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications. *Journal of Ceramic Science and Technology* 6, 147-181.

[**Hanft et al., 2015b**] Hanft, D., Exner, J., Schubert, M., Stöcker, T., Fuierer, P., Moos, R. (2015), An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications. *J. Ceram. Sci. Tech.*

- [**Hasegawa et al., 2021**] Hasegawa, M., Komuro, M., Kimura, K., Hashimoto, S., Tanaka, M., Kitaoka, S., Kugawa, Y. (2021), Formation mechanism of texture in α -alumina coatings produced by aerosol deposition.
- [**Hasniyati et al., 2015**] Hasniyati, M.R., Zuhailawati, H., Sivakumar, R., Dhindaw, B.K. (2015), Optimization of multiple responses using overlaid contour plot and steepest methods analysis on hydroxyapatite coated magnesium via cold spray deposition. *Surface and Coatings Technology* 280, 250-255.
- [**Hassani-Gangaraj et al., 2018**] Hassani-Gangaraj, M., Veysset, D., Nelson, K.A., Schuh, C.A. (2018), In-situ observations of single micro-particle impact bonding. *Acta Materialia Inc* 9-13.
- [**Heimann, 2016**] Heimann, R.B. (2016), Plasma-Sprayed Hydroxylapatite-Based Coatings: Chemical, Mechanical, Microstructural, and Biomedical Properties. *Journal of Thermal Spray Technology*.
- [**Helfritch et al., 2006**] Helfritch, D., Champagne, V. (2006), Optimal Particle Size for the Cold Spray Process. *Thermal Spray Proceedings* 103-108.
- [**Huang et al., 2006**] Huang, R.Z., Sun, B., Ohno, N., Fukanuma, H. (2006), Study on the Influences of DPV-2000 Software Parameters on the Measured Results in Cold Spray. 6.
- [**Hussain et al., 2009**] Hussain, T., McCartney, D.G., Shipway, P.H., Zhang, D. (2009), Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components. *J Therm Spray Tech* 18, 364-379.
- [**Ion, 2021**] Ion, A. (2021), Hydroxyapatite-based architected and nano-structured bioactive coatings fabricated by cold spray.
- [**Ion et al., 2021**] Ion, A., Sallot, P., Badea, V., Duport, P., Popescu, C., Denoirjean, A. (2021), The Dual Character of MAX Phase Nano-Layered Structure Highlighted by Supersonic Particles Deposition. *Coatings* 11, 1038.
- [**Iwasawa et al., 2007**] Iwasawa, J., Nishimizu, R., Tokita, M., Kiyohara, M., Uematsu, K. (2007), Plasma-Resistant Dense Yttrium Oxide Film Prepared by Aerosol Deposition Process. *J American Ceramic Society* 90, 2327-2332.
- [**Jami, 2009**] Jami, H. (2009), Ultrafast thermomechanical effects in aerosol deposition of hydroxyapatite nanoparticles on a titanium substrate.
- [**Jami et al., 2020**] Jami, H., Jabbarzadeh, A. (2020), Ultrafast thermomechanical effects in aerosol deposition of hydroxyapatite nanoparticles on a titanium substrate. *Surface and Coatings Technology* 382, 125173.
- [**Jami et al., 2021**] Jami, H., Jabbarzadeh, A. (2021), Molecular simulation of high-velocity deposition of titanium dioxide nanoparticles on titanium. *Applied Surface Science* 542, 148567.
- [**Jeandin et al., 2014**] Jeandin, M., Rolland, G., Descurninges, L.L., Berger, M.H. (2014), Which powders for cold spray? *Surface Engineering* 30, 291-298.
- [**Jeandin et al., 2015**] Jeandin, M., Koivuluoto, H., Vezzu, S. (2015), Coating Properties. In *Modern Cold Spray*, p. 107-224.
- [**Joshi et al., 2018**] Joshi, A., James, S. (2018), Molecular dynamics simulation study of cold spray process. *Journal of Manufacturing Processes* 33, 136-143.
- [**Julklang et al., 2015**] Julklang, W., Golman, B. (2015), Numerical simulation of spray drying of hydroxyapatite nanoparticles. *Clean Techn Environ Policy* 17, 1217-1226.

- [Juri et al., 2021] Juri, A.Z., Basak, A.K., Yin, L. (2021), Microstructural responses of Zirconia materials to in-situ SEM nanoindentation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 118, 104450.
- K** [Kay, 2016] Kay, C.M. (2016), High Pressure Cold Spray: Principles and Applications.
- [Kergourlay, 2016] Kergourlay, E. (2016), Apatites nanocristallines biomimétiques carbonatées pour applications médicales : de la synthèse des poudres aux revêtements par projection dynamique à froid (Cold Spray). 248.
- [Kergourlay et al., 2016] Kergourlay, E., Grossin, D., Cinca, N., Josse, C., Dosta, S., Bertrand, G., Garcia, I., Guilemany, J.M., Rey, C. (2016), First Cold Spraying of Carbonated Biomimetic Nanocrystalline Apatite on Ti6Al4V: Physical-Chemical, Microstructural, and Preliminary Mechanical Characterizations: First Cold Spraying of Carbonated Biomimetic Nanocrystalline. *Adv. Eng. Mater.* 18, 496-500.
- [Kermouche et al., 2016] Kermouche, G., Guillonneau, G., Michler, J., Teisseire, J., Barthel, E. (2016), Perfectly plastic flow in silica glass. *Acta Materialia* 114, 146-153.
- [Kim et al., 2005] Kim, H.-J., Lee, C.-H., Hwang, S.-Y. (2005), Fabrication of WC–Co coatings by cold spray deposition. *Surface and Coatings Technology* 191, 335-340.
- [Kim et al., 2015a] Kim, J., Lee, J.I., Park, D.S. (2015), Enhancement of interface anchoring and densification of Y2O3 coating by metal substrate manipulation in aerosol deposition process.
- [Kim et al., 2015b] Kim, K., Li, W., Guo, X. (2015), Detection of oxygen at the interface and its effect on strain, stress, and temperature at the interface between cold sprayed aluminum and steel substrate. *Applied Surface Science* 357, 1720-1726.
- [Kitamura et al., 2011] Kitamura, J., Tang, Z., Mizuno, H., Sato, K., Burgess, A. (2011), Structural, Mechanical and Erosion Properties of Yttrium Oxide Coatings by Axial Suspension Plasma Spraying for Electronics Applications. *J Therm Spray Tech* 20, 170-185.
- [Kliemann et al., 2011] Kliemann, J.-O., Gutzmann, H., Gärtner, F., Hübner, H., Borchers, C., Klassen, T. (2011), Formation of Cold-Sprayed Ceramic Titanium Dioxide Layers on Metal Surfaces. *J Therm Spray Tech* 20, 292-298.
- [Kong et al., 2019] Kong, L., Han, R., Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Yang, Y., Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Li, J., Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Xiong, T., et al. (2019), Fabrication Of Y2O3 Coatings By Cold-Spray. *AML* 10, 189-192.
- [Kumar et al., 2017] Kumar, S., Rao, A.A. (2017), Influence of coating defects on the corrosion behavior of cold sprayed refractory metals. *Applied Surface Science* 396, 760-773.
- [Kumar et al., 2016] Kumar, S., Vidyasagar, V., Jyothirmayi, A., Joshi, S.V. (2016), Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties and Corrosion Performance of Cold-Sprayed Tantalum Coatings. *J Therm Spray Tech* 25, 745-756.
- [Kwon et al., 2021] Kwon, H., Kim, Y., Park, H., Lee, C. (2021), Impact Behavior for Successful Particle–Particle Bonding in Vacuum Kinetic Spraying. *J Therm Spray Tech* 30, 542-557.
- L** [Le Bail et al., 1988] Le Bail, A., Duroy, H., Fourquet, J.L. (1988), Ab-initio structure determination of LiSbWO6 by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin* 23, 447-452.

- [Lee et al., 2011] Lee, D.-W., Kim, H.-J., Kim, Y.-H., Yun, Y.-H., Nam, S.-M. (2011), Growth Process of α -Al₂O₃ Ceramic Films on Metal Substrates Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition.
- [Lee et al., 2004] Lee, H.Y., Yu, Y.H., Lee, Y.C., Hong, Y.P., Ko, K.H. (2004), Interfacial studies between cold-sprayed WO₃, Y₂O₃ films and Si substrate. *Applied Surface Science* 227.
- [Lee et al., 2013] Lee, J.H., Jang, H.L., Lee, K.M., Baek, H.-R., Jin, K., Hong, K.S., Noh, J.H., Lee, H.-K. (2013), In vitro and in vivo evaluation of the bioactivity of hydroxyapatite-coated polyetheretherketone biocomposites created by cold spray technology. *Acta Biomaterialia* 9, 6177-6187.
- [Léger, 2018] Léger, P.-E. (2018), Thèse : 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 »). MINES ParisTech.
- [Lemiale et al., 2014] Lemiale, V., King, P.C., Rudman, M., Prakash, M., Cleary, P.W., Jahedi, M.Z., Gulizia, S. (2014), Temperature and strain rate effects in cold spray investigated by smoothed particle hydrodynamics. *Surface and Coatings Technology* 254, 121-130.
- [Li et al., 2006] Li, C.-J., Li, W.-Y., Liao, H. (2006), Examination of the Critical Velocity for Deposition of Particles in Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 15, 212-222.
- [Li et al., 2018] Li, J., Zhang, Y., Ma, K., Pan, X.-D., Li, C.-X., Yang, G.-J., Li, C.-J. (2018), Microstructure and Transparent Super-Hydrophobic Performance of Vacuum Cold-Sprayed Al₂O₃ and SiO₂ Aerogel Composite Coating. *J Therm Spray Tech* 27, 471-482.
- [Li et al., 2008] Li, W.-Y., Zhang, C., Guo, X.P., Zhang, G., Liao, H.L., Li, C.-J., Coddet, C. (2008), Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying. *Materials & Design* 29, 297-304.
- [Li et al., 2009] Li, W.-Y., Zhang, C., Li, C.-J., Liao, H. (2009), Modeling Aspects of High Velocity Impact of Particles in Cold Spraying by Explicit Finite Element Analysis. *J Therm Spray Tech* 18, 921-933.
- [Li et al., 2014] Li, W.Y., Zhang, D.D., Huang, C.J., Yin, S., Yu, M., Wang, F.F., Liao, H.L. (2014), Modelling of impact behaviour of cold spray particles: review. *Surface Engineering* 30, 299-308.
- [Liang et al., 2022] Liang, C., Tong, K., Huang, J., Bu, Y., Liu, J., Zhao, Z., Wang, L., Xu, B., Liu, Z., Wang, Y., et al. (2022), Extreme dislocation-mediated plasticity of yttria-stabilized zirconia. *Materials Today Physics* 22, 100588.
- [Liu et al., 2017] Liu, E., Xiao, G., Jia, W., Shu, X., Yang, X., Wang, Y. (2017), Strain-induced phase transformation behavior of stabilized zirconia ceramics studied via nanoindentation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 75, 14-19.
- [Loganathan et al., 2018] Loganathan, A., Sahu, A., Rudolf, C., Zhang, C., Rengifo, S., Laha, T., Boesl, B., Agarwal, A. (2018), Multi-scale tribological and nanomechanical behavior of cold sprayed Ti₂AlC MAX phase coating. *Surface and Coatings Technology* 334, 384-393.
- M [Maier et al., 2015] Maier, B.R., Garcia-Diaz, B.L., Hauch, B., Olson, L.C., Sindelar, R.L., Sridharan, K. (2015), Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials* 466, 712-717.
- [Manokhina, 2019] Manokhina, A. (2019), Aerosol Deposition of MAX Phase-Based Coatings onto High-Temperature Nickel Alloy.
- [Markocsan et al., 2017] Markocsan, N., Manitsas, D., Jiang, J., Björklund, S. (2017), MAX-phase coatings produced by thermal spraying. *J. Superhard Mater.* 39, 355-364.

Références

[**Masuda et al., 2020**] Masuda, H., Morita, K., Ohmura, T. (2020), Nanoindentation-induced plasticity in cubic zirconia up to 500 °C. *Acta Materialia* *184*, 59-68.

[**Matsubayashi et al., 2021**] Matsubayashi, Y., Ito, T., Shinoda, K., Terashima, K., Akedo, J. (2021), Optical emission generated by particle impact during aerosol deposition of alumina films. *Journal of Asian Ceramic Societies* 1-9.

[**Meille et al., 2012**] Meille, S., Lombardi, M., Chevalier, J., Montanaro, L. (2012), Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. *Journal of the European Ceramic Society* *32*, 3959-3967.

[**Mishra et al., 2021**] Mishra, T.P., Singh, R., Mücke, R., Malzbender, J., Bram, M., Guillon, O., Vaßen, R. (2021), Influence of Process Parameters on the Aerosol Deposition (AD) of Yttria-Stabilized Zirconia Particles. *J Therm Spray Tech* *30*, 488-502.

[**Molnár et al., 2017**] Molnár, G., Kermouche, G., Barthel, E. (2017), Plastic response of amorphous silicates, from atomistic simulations to experiments – A general constitutive relation. *Mechanics of Materials* *114*, 1-8.

[**Moreau et al., 2017**] Moreau, D., Borit, F., Corté, L., Guipont, V. (2017), Cold Spray Coating of Submicronic Ceramic Particles on Poly(vinyl alcohol) in Dry and Hydrogel States. *J Therm Spray Tech* *26*, 958-969.

[**Morgan et al., 2004**] Morgan, R., Fox, P., Pattison, J., Sutcliffe, C., O'Neill, W. (2004), Analysis of cold gas dynamically sprayed aluminium deposits. *Materials Letters* *58*, 1317-1320.

[**Moula et al., 2020**] Moula, M., Meille, S., Le Corre, V., Chevalier, J. (2020), Mechanical characterization of meso-porous alumina by micro- and nano-indentation. *Materials Today Communications* *25*, 101315.

[**Muehlberger, 2004**] Muehlberger, E. (2004), Method and apparatus for low pressure cold spraying.

N [**Nandiyanto et al., 2011**] Nandiyanto, A.B.D., Okuyama, K. (2011), Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Advanced Powder Technology* *22*.

[**Nastic et al., 2018**] Nastic, A., Jodoin, B. (2018), Evaluation of Heat Transfer Transport Coefficient for Cold Spray Through Computational Fluid Dynamics and Particle In-Flight Temperature Measurement Using a High-Speed IR Camera. *J Therm Spray Tech* *27*, 1491-1517.

[**Nguyen et al., 2009**] Nguyen, V.B., Wang, C.X., Thomas, C.R., Zhang, Z. (2009), Mechanical properties of single alginate microspheres determined by microcompression and finite element modelling. *Chemical Engineering Science* *64*, 821-829.

[**Noorakma et al., 2013**] Noorakma, A.C.W., Zuhailawati, H., Aishvarya, V., Dhindaw, B.K. (2013), Hydroxyapatite-Coated Magnesium-Based Biodegradable Alloy: Cold Spray Deposition and Simulated Body Fluid Studies. *J. of Materi Eng and Perform* *22*, 2997-3004.

O [**Omar et al., 2021**] Omar, N.I., Yamada, M., Yasui, T., Fukumoto, M. (2021), Bonding Mechanism of Cold-Sprayed TiO₂ Coatings on Copper and Aluminum Substrates. *Coatings* *11*, 1349.

[**Ozdemir et al., 2017**] Ozdemir, O.C., Widener, C.A., Carter, M.J., Johnson, K.W. (2017), Predicting the Effects of Powder Feeding Rates on Particle Impact Conditions and Cold Spray Deposited Coatings. *J Therm Spray Tech* *26*, 1598-1615.

P [**Papyrin, 2007**] Papyrin, A. (2007), *Cold spray technology* (Amsterdam: Elsevier).

- [**Park et al., 2015a**] Park, H., Kwon, J., Lee, I., Lee, C. (2015), Shock-induced plasticity and fragmentation phenomena during alumina deposition in the vacuum kinetic spraying process. *Scripta Materialia* **100**, 44-47.
- [**Park et al., 2015b**] Park, H., Kim, J., Lee, C. (2015), Dynamic fragmentation process and fragment microstructure evolution of alumina particles in a vacuum kinetic spraying system. *Scripta Materialia* **108**, 72-75.
- [**Paterlini et al., 2022**] Paterlini, A., Alexis, J., Balcaen, Y., Bertrand, G. (2022), Cold Spraying of Thick Biomimetic and Stoichiometric Apatite Coatings for Orthopaedic Implants.
- [**Pattison et al., 2008**] Pattison, J., Celotto, S., Khan, A., O'Neill, W. (2008), Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process. *Surface and Coatings Technology* **202**, 1443-1454.
- [**Piechowiak, 2014**] Piechowiak, M.A. (2014), Growth of dense Ti₃SiC₂ MAX phase films elaborated at room temperature by aerosol deposition method.
- [**Pradhan et al., 2017**] Pradhan, D., Sukla, L.B. (2017), Thin film of Yttria stabilised zirconia on NiO using vacuum cold spraying process for solid oxide fuel cell.
- [**Prisco, 2015**] Prisco, U. (2015), Size-dependent distributions of particle velocity and temperature at impact in the cold-gas dynamic-spray process. *Journal of Materials Processing Technology* **216**, 302-314.
- R** [**Rabe et al., 2004**] Rabe, R., Breguet, J.-M., Schwaller, P., Stauss, S., Haug, F.-J., Patscheider, J., Michler, J. (2004), Observation of fracture and plastic deformation during indentation and scratching inside the scanning electron microscope. *Thin Solid Films* **469-470**, 206-213.
- [**Rahmati et al., 2020**] Rahmati, S., Jodoin, B. (2020), Physically Based Finite Element Modeling Method to Predict Metallic Bonding in Cold Spray. *J Therm Spray Tech* **29**, 611-629.
- [**Rahmati et al., 2020**] Rahmati, S., Zúñiga, A., Jodoin, B., Veiga, R.G.A. (2020), Deformation of copper particles upon impact: A molecular dynamics study of cold spray. *Computational Materials Science* **171**, 109219.
- [**Raletz et al., 2006**] Raletz, F., Vardelle, M., Ezo'o, G. (2006), Critical particle velocity under cold spray conditions. *Surface and Coatings Technology* **201**, 1942-1947.
- [**Rech et al., 2013**] Rech, S., Surpi, A., Vezzù, S., Patelli, A., Trentin, A., Glor, J., Frodelius, J., Hultman, L., Eklund, P. (2013), Cold-spray deposition of Ti₂AlC coatings. *Vacuum* **94**, 69-73.
- [**Rietveld, 1969**] Rietveld, H.M. (1969), A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65-71.
- S** [**Salim et al., 2011**] Salim, N.T., Yamada, M., Nakano, H., Fukumoto, M. (2011), The Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Powder for Cold Spray Process. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **18**, 032019.
- [**Samareh et al., 2009**] Samareh, B., Stier, O., Lüthen, V., Dolatabadi, A. (2009), Assessment of CFD Modeling via Flow Visualization in Cold Spray Process. *J Therm Spray Tech* **18**, 934-943.
- [**Sanpo et al., 2009**] Sanpo, N., Tan, M.L., Cheang, P., Khor, K.A. (2009), Antibacterial Property of Cold-Sprayed HA-Ag/PEEK Coating. *Journal of Thermal Spray Technology* **18**, 10-15.
- [**Sarobol et al., 2016**] Sarobol, P., Chandross, M., Carroll, J.D., Mook, W.M., Bufford, D.C., Boyce, B.L., Hattar, K., Kotula, P.G., Hall, A.C. (2016), Room Temperature Deformation Mechanisms of Alumina Particles Observed from In Situ Micro-compression and Atomistic Simulations. *Journal of Thermal Spray Technology* **25**, 82-93.

Références

- [Scherer, 2020] Scherer, L. (2020), Cold gas dynamic spray process, and MD simulation single particle impact analysis. *Science in Mechanical Engineering*.
- [Schmidt et al., 2006a] Schmidt, T., Gärtner, F., Assadi, H., Kreye, H. (2006), Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Materialia* 54, 729-742.
- [Schmidt et al., 2006b] Schmidt, T., Gärtner, F., Assadi, H., Kreye, H. (2006), Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Materialia* 54, 729-742.
- [Schmidt et al., 2006c] Schmidt, T., Gärtner, F., Assadi, H., Kreye, H. (2006), Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Materialia* 54, 729-742.
- [Schubert et al., 2014] Schubert, M., Exner, J., Moos, R. (2014), Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al₂O₃ Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method. *Materials* 7, 5633-5642.
- [Silva et al., 2018] Silva, D.M., Vyas, H.K.N., Sanderson-Smith, M.L., Sencadas, V. (2018), Development and optimization of ciprofloxacin-loaded gelatin microparticles by single-step spray-drying technique. *Powder Technology* 330, 201-209.
- [Singh et al., 2017] Singh, R., Rauwald, K.-H., Wessel, E., Mauer, G., Schrufer, S., Barth, A., Wilson, S., Vassen, R. (2017), Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718. *Surface and Coatings Technology* 319, 249-259.
- [Song et al., 2021] Song, G., Adamczyk, J., Park, Y., Toberer, E., Hogan Jr, C. (2021), Spray Pyrolysis-Aerosol Deposition for the Production of Thick Yttria-Stabilized Zirconia Coatings.
- [Song et al., 2022] Song, G., Yang, H., Hogan, C.J. (2022), Thermal energy evolution and mechanical deformation of monocrystalline yttria-stabilized zirconia nanoparticles in aerosol deposition processes. *Applied Surface Science* 585, 152603.
- [Song et al., 2020] Song, X., Ng, K.L., Chea, J.M.-K., Sun, W., Tan, A.W.-Y., Zhai, W., Li, F., Marinescu, I., Liu, E. (2020), Coupled Eulerian-Lagrangian (CEL) simulation of multiple particle impact during Metal Cold Spray process for coating porosity prediction. *Surface and Coatings Technology* 385, 125433.
- [Staub et al., 2016] Staub, D., Meille, S., Le Corre, V., Rouleau, L., Chevalier, J. (2016), Identification of a damage criterion of a highly porous alumina ceramic. *Acta Materialia* 107, 261-272.
- [Suo et al., 2015] Suo, X., Yin, S., Planche, M.-P., Liu, T., Liao, H. (2015), Strong effect of carrier gas species on particle velocity during cold spray processes. *Surface and Coatings Technology* 268, 90-93.
- T** [Tarantola, 1987] Tarantola, A. (1987), *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation* (Society for Industrial and Applied Mathematics).
- [Temitope Oyinbo et al., 2020] Temitope Oyinbo, S., Jen, T.-C. (2020), Molecular Dynamics Simulation of Dislocation Plasticity Mechanism of Nanoscale Ductile Materials in the Cold Gas Dynamic Spray Process. *Coatings* 10, 1079.
- [Toibah et al., 2016] Toibah, A.R., Sato, M., Yamada, M., Fukumoto, M. (2016), Cold-Sprayed TiO₂ Coatings from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders. *Materials and Manufacturing Processes* 31, 1527-1534.
- V** [Vilardell et al., 2017a] Vilardell, A.M., Cinca, N., Cano, I.G., Concustell, A., Dosta, S., Guilemany, J.M., Estradé, S., Ruiz-Caridad, A., Peiró, F. (2017), Dense nanostructured calcium phosphate coating on titanium by cold spray. *Journal of the European Ceramic Society* 37, 1747-1755.

Références

[**Vilardell et al., 2017b**] Vilardell, A.M., Cinca, N., Cano, I.G., Concustell, A., Dosta, S., Guilemany, J.M., Estrade, S., Ruiz-Caridad, A., Peiro, F. (2017), Dense nanostructured calcium phosphate coating on titanium by cold spray. *Journal of the European Ceramic Society* 37, 1747-1755.

[**Vilardell et al., 2018**] Vilardell, A.M., Cinca, N., Garcia-Giralt, N., Dosta, S., Cano, I.G., Nogués, X., Guilemany, J.M. (2018), Functionalized coatings by cold spray: An in vitro study of micro- and nanocrystalline hydroxyapatite compared to porous titanium. *Materials Science and Engineering: C* 87, 41-49.

[**Vilardell et al., 2019**] Vilardell, A.M., Cinca, N., Dosta, S., Cano, I.G., Guilemany, J.M. (2019), Feasibility of using low pressure cold gas spray for the spraying of thick ceramic hydroxyapatite coatings. *Int J Appl Ceram Technol* 16, 221-229.

[**Villafuerte, 2015**] Villafuerte, J. (2015), *Modern cold spray: materials, process, and applications* (Springer Verlag).

W [**Wang et al., 2017**] Wang, L.-S., Zhou, H.-F., Zhang, K.-J., Wang, Y.-Y., Li, C.-X., Luo, X.-T., Yang, G.-J., Li, C.-J. (2017), Effect of the powder particle structure and substrate hardness during vacuum cold spraying of Al₂O₃. *Ceramics International* 43, 4390-4398.

[**Wang et al., 2020**] Wang, Q., Luo, X., Tsutsumi, S., Sasaki, T., Li, C., Ma, N. (2020), Measurement and analysis of cold spray residual stress using arbitrary Lagrangian–Eulerian method. *Additive Manufacturing* 35, 101296.

[**Weiller, 2021**] Weiller, S. (2021), 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 »).

[**Weiller et al., 2019**] Weiller, S., Delloro, F., Lomonaco, P., Jeandin, M., Garion, C. (2019), A Finite Elements Study on Porosity Creation Mechanisms in Cold Sprayed Coatings. *KEM* 813, 358-363.

[**Wi et al., 2018**] Wi, D.-Y., Ham, G.-S., Kim, S.-H., Lee, K.-A. (2018), Manufacturing and macroscopic properties of Y₂O₃ coating layer on ceramic AlN substrate fabricated by aerosol deposition method.

[**Winnicki, 2021**] Winnicki, M. (2021), Advanced Functional Metal-Ceramic and Ceramic Coatings Deposited by Low-Pressure Cold Spraying: A Review. *Coatings* 11, 1044.

[**Winnicki et al., 2019**] Winnicki, M., Baszczuk, A., Jasiorski, M., Borak, B., Małachowska, A. (2019), Preliminary studies of TiO₂ nanopowder deposition onto metallic substrate by low pressure cold spraying. *Surface and Coatings Technology* 371, 194-202.

[**Wu et al., 2022**] Wu, H., Liu, S., Xie, X., Zhang, Y., Liao, H., Deng, S. (2022), A framework for a knowledge based cold spray repairing system. *J Intell Manuf* 33, 1639-1647.

X [**Xie, 2014**] Xie, J. (2014), Simulation of Cold Spray Particle Deposition Process.

[**Xie et al., 2015**] Xie, J., Nélías, D., Walter-Le Berre, H., Ogawa, K., Ichikawa, Y. (2015), Simulation of the Cold Spray Particle Deposition Process. *Journal of Tribology* 137, 041101.

Y [**Yamada et al., 2010**] Yamada, M., Isago, H., Nakano, H., Fukumoto, M. (2010), Cold Spraying of TiO₂ Photocatalyst Coating With Nitrogen Process Gas. *J Therm Spray Tech* 19, 1218-1223.

[**Yang et al., 2008**] Yang, G.-J., Li, C.-J., Han, F., Li, W.-Y., Ohmori, A. (2008), Low temperature deposition and characterization of TiO₂ photocatalytic film through cold spray. *Applied Surface Science* 254, 3979-3982.

[**Yang et al., 2012**] Yang, G.-J., Liao, K.-X., Li, C.-J., Fan, S.-Q., Li, C.-X., Li, S. (2012), Formation of Pore Structure and Its Influence on the Mass Transport Property of Vacuum Cold Sprayed TiO₂ Coatings Using Strengthened Nanostructured Powder. *J Therm Spray Tech* 21, 505-513.

[**Yap et al., 2006**] Yap, S.F., Adams, M., Seville, J., Zhang, Z. (2006), Understanding the mechanical properties of single micro-particles and their compaction behaviour. *China Particuology* 4, 35-40.

[**Ye et al., 2015**] Ye, H., Yin, Y., Wang, J. (2015), A One-Dimensional Flow Model with Adiabatic Friction for Rapid Estimation of Cold Spray Flow Conditions. *J Therm Spray Tech* 24, 965-973.

[**Yin et al., 2016**] Yin, S., Meyer, M., Li, W., Liao, H., Lupoi, R. (2016), Gas Flow, Particle Acceleration, and Heat Transfer in Cold Spray: A review. *J Therm Spray Tech* 25, 874-896.

[**Yin et al., 2021**] Yin, S., Hassani, M., Xie, Q., Lupoi, R. (2021), Unravelling the deposition mechanism of brittle particles in metal matrix composites fabricated via cold spray additive manufacturing. *Scripta Materialia* 194, 113614.

Z [**Zhang et al., 2005**] Zhang, D., Shipway, P.H., McCartney, D.G. (2005), Cold Gas Dynamic Spraying of Aluminum: The Role of Substrate Characteristics in Deposit Formation. *Journal of Thermal Spray Technology* 14, 109-116.

Annexe A. Détails des travaux sur le cold spray de particules fragiles

A. I. Phases MAX

Articles	Poudres	Substrat	Nature du gaz	Température du gaz (°C)	Pression du gaz (MPa)	Distance de projection (mm)	Vitesse du robot (mm.s ⁻¹)
[Ion et al., 2021]	Ti ₃ AlC ₂	Ti6Al4V	N ₂	600-800-1000	4,0-5,0	30	50
[Elsenberg et al., 2021c]	Cr ₂ AlC Ti ₂ AlC	Cu SS304	N ₂	800-1000	4,0-5,0	60	100-500
[Go et al., 2019]	Cr ₂ AlC	SS	N ₂	655-750-900	4,0	60	-
[Loganathan et al., 2018]	Ti ₂ AlC	Inconel 625	N ₂	-	-	-	-
[Markocsan et al., 2017]	Ti ₂ AlC	SS	N ₂	-	3,7	20	-
[Maier et al., 2015]	Ti ₂ AlC	Zry-4	N ₂	600	3,5	-	-
[Rech et al., 2013]	Ti ₂ AlC	AA6060 SS235	N ₂	600-800	3,4-3,9	20	10-50
[Gutzmann et al., 2013a]	Ti ₂ AlC	Cu SS235 Ti	N ₂	600-1000	4,0	60	320

A. II. Hydroxyapatite

Articles	Poudres	Substrat	Nature du gaz	Température du gaz (°C)	Pression du gaz (MPa)	Distance de projection (mm)	Vitesse du robot (mm.s ⁻¹)
[Châtelain et al., 2022]	HA	Ti6Al4V	N ₂	250	0,5	30	25
[Paterlini et al., 2022]	HA	Ti6Al4V	Air	100-500	0,5-0,8	15	10-50
[Ion, 2021]	HA	Ti6Al4V Ti	Air	250	0,5	200	-
[Vilardell et al., 2019]	HA	Ti6Al4V	-	≤ 600	≤ 1,0	-	-
[Chen et al., 2019a]	HA	SS316L	N ₂	300	2,0	20	15
[Vilardell et al., 2017a]	HA	Ti6Al4V	N ₂	200-800	1,0-4,0	-	-
[Moreau et al., 2017]	HA	PVA	N ₂	200-400	1,0-3,0	30-150	10
[Kergourlay et al., 2016]	HA	Ti6Al4V	Air	Ambiant-500	0,5-0,9	-	-
[Cinca et al., 2016]	HA	Ti6Al4V A7075-T6	-	200-600	1,0-3,0	10-60	-
[Hasniyati et al., 2015]	HA	Mg	Air	Ambiant	1,0	20-60	-
[Noorakma et al., 2013]	HA	AZ51	Air	500-700	1,0	40	-
[Lee et al., 2013]	HA	PEEK	Air	200-300-400	0,7-1,4-2,0	30	-

A. III. Céramiques de type oxyde

Articles	Poudres	Substrat	Nature du gaz	Température du gaz (°C)	Pression du gaz (MPa)	Distance de projection (mm)	Vitesse du robot (mm.s ⁻¹)
Oxyde de titane TiO₂							
[Gibas et al., 2022]	TiO ₂ - anatase	A1050	Air	200-600	0,5	20	2,5
[Omar et al., 2021]	TiO ₂ - anatase	Cu A1050	N ₂	500	3,0	20	10
[Winnicki, 2021]	TiO ₂ - anatase	AA1350 S235GJ	N ₂	600	0,5	10	5
[Winnicki et al., 2019]	TiO ₂ - anatase	A1350	Air	200-400-600	0,5	2	5
[Hajipour et al., 2018]	TiO ₂ - anatase	Al	N ₂	500	1,5-1,6	35	20
[Gutzmann et al., 2017b]	TiO ₂ - anatase	Ti SS	N ₂	800	4,0	60	-
[Toibah et al., 2016]	TiO ₂ - anatase	Ceramic	N ₂	500	3,0	30	20
[Salim et al., 2011]	TiO ₂ - anatase	SS304	N ₂	500	1,0	-	-
[Kliemann et al., 2011]	TiO ₂ - anatase	Ti SS304 AlMg3	N ₂	200-400-600-800	3,0-4,0	60	320
[Yamada et al., 2010]	TiO ₂ - anatase	SS400	N ₂ He	200-300-400	0,8-1,0	10-20	20
[Yang et al., 2008]	TiO ₂ - anatase	SS	N ₂	300	2,0	10	500
[Burlacov et al., 2007]	TiO ₂ - anatase	PEEK	N ₂	400-550	1,5-3,0	30	80-100
Oxyde d'yttrium Y₂O₃							
[Kong et al., 2019]	Y ₂ O ₃	A6061	Air	500	1,5	20	-
[Lee et al., 2004]	Y ₂ O ₃	Si	Air	300	0,7	5	-

RÉSUMÉ

L'objectif du projet CERASOL (ANR-19-CE08-0009) est de développer des poudres céramiques agglomérées adaptées au procédé de projection dynamique par gaz froid, plus connu sous le nom de "Cold Spray" afin de préserver la nature et la composition des matériaux projetés pendant ce procédé de dépôt à l'état solide. Le cold spray peut être utilisé dans les technologies de revêtement et de modification de surface mais il entre également dans la voie de la fabrication additive. Son application pour obtenir des dépôts céramiques denses à l'état solide nécessite une meilleure compréhension des mécanismes de déformation et d'adhésion pendant l'impact et la construction de la couche. Les travaux de cette thèse sont basés sur le "design" de poudres céramiques agglomérées à porosité contrôlée pour lesquelles le degré d'agglomération, la taille des grains et des cristallites peuvent être variés et étudiés sur des céramiques de dureté et de ténacité variables avec une utilisation potentielle pour diverses applications. Les caractéristiques de la poudre sont alors reliées à ses propriétés mécaniques, à sa capacité à être déposée puis aux microstructures des dépôts obtenus par projection cold spray pour différents dispositifs : cold spray haute pression (HPCS), basse pression (LPCS) et un dispositif sous vide-dynamique (V-LPCS) développé pour le projet.

Quatre poudres différentes sont caractérisées (physico-chimie et propriétés mécaniques) ainsi que leurs comportements à l'impact pendant la projection à froid. Parallèlement aux expérimentations, des calculs par éléments finis seront effectués pour contribuer à la compréhension des phénomènes de base lors d'un impact cold spray d'une poudre céramique agglomérée.

MOTS CLÉS

Cold spray, céramique, poudre agglomérée, revêtement, microstructure, compression de poudre

ABSTRACT

The objective of the CERASOL project (ANR-19-CE08-0009) is to develop agglomerated ceramic powders adapted to the dynamic cold gas spraying process, better known as "Cold Spray", in order to preserve the nature and composition of the materials sprayed during this solid-state deposition process. Cold spray can be used in coating and surface modification technologies, but it also enters the additive manufacturing field. Its application to obtain dense solid state ceramic deposits requires a better understanding of the deformation and adhesion mechanisms during impact and layer construction. The work presented in this thesis is based on the design of agglomerated ceramic powders with controlled porosity for which the degree of agglomeration, grain size and crystallite size can be varied and studied on ceramics of varying hardness and toughness with potential use in various applications. The characteristics of the powder are then related to its mechanical properties, its ability to be deposited and then to the microstructures of the deposits obtained by cold spray for different facilities: high pressure cold spray (HPCS), low pressure cold spray (LPCS) and a dynamic vacuum device (V-LPCS) developed for the project.

Four different powders are studied (multi-scale and mechanical characterizations) as well as their deposition behavior during cold spraying. In parallel to the experiments, finite element calculations will be performed to contribute to the understanding of the basic phenomena during a cold spray impact of an agglomerated ceramic powder.

KEYWORDS

Cold spray, ceramic, agglomerated powder, coating, microstructure, powder compression