



**HAL**  
open science

# Etude de l'association laser-projection thermique pour l'optimisation de revêtements

Yoann Danlos

► **To cite this version:**

Yoann Danlos. Etude de l'association laser-projection thermique pour l'optimisation de revêtements. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009. Français. NNT : 2009BELF0124 . tel-00603636

**HAL Id: tel-00603636**

**<https://theses.hal.science/tel-00603636v1>**

Submitted on 27 Jun 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Etude de l'association laser-projection thermique pour l'optimisation de revêtements

Thèse présentée pour obtenir le grade de  
**Docteur en Sciences des matériaux**

par

**Yoann DANLOS**

soutenance : le 16 décembre 2009 devant le jury composé de

---

M. Jean-Gabriel LEGOUX	Directeur de recherche	CNRC, IMI
M. Michel JEANDIN	Directeur de recherche	Ecole des Mines, Paris

---

M. Pierre SALLAMAND	Maître de conférence (HDR)	Université de Bourgogne
M. Alain DENOIRJEAN	Chargé de recherches	Université de Limoges
M. Christian CODDET	Professeur	UTBM
Mme Sophie COSTIL	Maître de conférence (HDR)	UTBM

---

La réponse est oui, mais quelle était la question ?

*W.Allen*

Ce travail de thèse a été soutenu par une bourse du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche et s'est déroulé au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.

Je tiens à remercier Monsieur Christian CODDET, directeur du LERMPS, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je tiens également à remercier mes directeurs de thèse Sophie COSTIL et Hanlin LIAO qui m'ont encadré durant ces 3 années de thèse.

Je remercie Monsieur Jean-Gabriel LEGOUX, Directeur de Recherche du Conseil National de Recherche Canada au sein de l'Institut des Matériaux Industriels ainsi qu'à Monsieur Michel JEANDIN, Directeur de Recherche à l'École des Mines de Paris pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Monsieur Alain DENOIRJEAN, Chargé de recherche de l'université de Limoges, d'avoir accepté d'être membre du jury et Monsieur Pierre SALLAMAND, Maître de conférences à l'université de Bourgogne, d'avoir accepté de le présider.

Je remercie plus particulièrement le personnel des plate-formes de Sévenans et de Montbéliard pour leur bonne humeur, leur disponibilité et leurs conseils toujours éclairés. Je salue également leur patience et leur savoir-faire qui leur ont permis de systématiquement remettre en état de fonctionnement les cabines de projection et les appareils de mesures après mon passage. Je remercie Odile RIBET pour son enthousiasme, son dynamisme et sa capacité à réaliser des images MEB nettes, même dans les "pires conditions" (à savoir : ma présence et, parfois, l'absence de structures à observer). Je remercie également Sophie LAMY pour sa gentillesse et pour avoir mis en place une démarche qualité de qualité (j'adore remplir des fiches). Je remercie Christian ADAM pour sa disponibilité, son caractère d'Alsacien mais également pour ses idées et ses solutions toujours adaptées aux situations (parfois extrêmes) rencontrées. Je remercie également Joël CHAUVELOT pour sa bonne humeur et pour tous les services qu'il a pu me rendre. Je remercie Charles BERNAGE et Frédéric PENDRAK pour leurs conseils.

Je voudrais également remercier tous ceux et celle qui ont su donner une saveur particulière aux pauses cafés, car n'étant pas un grand amateur de café, j'étais plus intéressé par la pause que par la dégustation de liquide noir/amer/pas bon. Je salue au passage leur courage, ou plutôt leur témérité, pour avoir tenté, en vain, de débattre de choses et d'autres avec moi. Je remercie le lave-vaisselle qui m'a soutenu, moi et mon modeste séant, pendant les pauses, et ce, durant 3 années. Je remercie Jean-Louis



SEICHEPINE, pour son nom tout d'abord puis pour ses jeux de meaux incomparables, ses blagues et son enthousiasme jamais égalé. Je remercie Rodolphe BOLOT pour sa bonne humeur et son entrain. Merci à Christophe VERDY, pour sa disponibilité et sa sympathie, Olivier LANDEMARRE pour avoir partagé ses expériences explosives, Pascale HOOG pour sa maîtrise du dialecte d'outre-Manche, Lucas DEMBINSKI pour sa Franc-comtoiserie, Ghislaine et Pierre BERTRAND, pour leur bonne humeur et pour avoir animé (avec moi...ou plutôt contre moi) des débats lors des repas. Je remercie Geneviève RIBOLDI pour sa gentillesse mais aussi parce qu'elle est Alsacienne (ils sont un peu comme les Corses : il vaut mieux les avoir dans son camp) ainsi que ma demoiselle Marie-Albéric GENET, pour ses talents de calligraphe, et son rayonnement, qui continue de m'éblouir.

Je tiens à remercier très vivement tous les stagiaires, thésards et post-doctorants du laboratoire, sans qui, l'aventure que constitue un projet aussi vaste qu'une thèse, pourrait ressembler à une traversée du désert. Merci dans le plus grand désordre à Aurélie, à Othmane et son tajine, à Dandan, Amina, Fu, Myriam, Dmitri, Saïda, Xueping, Dingo (Olivier n°2), Salim, aux Petits bateaux dans le caniveau, Sébastien, Sihao, Mohammad, Guillaume, Rafik, Régine, Nannan, Flavien, Chao, Nicolas, David. Bon courage et bonne chance à tous ceux et toutes celles qui sont encore sur le pont.

Je voudrais remercier encore plus particulièrement le plus grand chasseur de lapins : Monsieur Olivier MARCHAND, qui a su me supporter dans tous les sens du terme, non seulement en tant que collègue, mais également en tant que colocataire et ami. Merci.

Enfin, je voudrais remercier encore beaucoup plus particulièrement ma famille qui a su m'entourer et me soutenir durant cette traversée difficile et qui continue à le faire. Merci à Amélie, jumelle depuis la première seconde, Rachel, grande soeur depuis la première minute, Chantal et Jean-Claude, parents depuis toujours.

MERCI A TOUS

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction</b>	<b>viii</b>
<b>I. Développements de procédés innovants</b>	<b>1</b>
1. Cold Spray . . . . .	3
1.1 Principe . . . . .	3
1.2 Mécanismes d'adhérence . . . . .	4
1.2.1 Principes . . . . .	4
1.2.2 Influence des caractéristiques du procédé et des matériaux	8
1.3 Propriétés des dépôts Cold Spray . . . . .	11
2. Traitements de surface . . . . .	13
2.1 Etat de surface . . . . .	13
2.1.1 Polluants de surface . . . . .	13
2.1.2 Mécanismes d'adhérence . . . . .	15
2.2 Modification des propriétés thermiques/chimiques du substrat . .	16
2.2.1 Désorption des contaminants . . . . .	17
2.2.2 Oxydation de la surface . . . . .	19
2.2.3 Modification morphologique . . . . .	19
2.3 Techniques de préparation des surfaces . . . . .	20
2.3.1 Techniques de préparation conventionnelles . . . . .	20
2.3.2 Techniques de préparation innovantes . . . . .	22
3. Traitements photoniques . . . . .	26
3.1 Présentation générale . . . . .	26
3.2 Interaction laser-matière . . . . .	27
3.3 Effets du laser sur les matériaux . . . . .	29
<b>II. Maîtrise de la préparation de surface</b>	<b>32</b>
1. Combinaison préchauffage/ablation . . . . .	33

---

1.1	Présentation des lasers . . . . .	33
1.1.1	Laser de décapage . . . . .	33
1.1.2	Laser de préchauffage . . . . .	34
1.2	Principe de la synchronisation . . . . .	35
1.3	Dispositif expérimental de contrôle de la séquence des tirs lasers . . . . .	36
2.	Mesure des interactions thermiques laser/matière . . . . .	40
2.1	Les matériaux étudiés . . . . .	40
2.2	Outils de mesure des flux thermiques (Interaction laser matière) . . . . .	43
2.2.1	Caméra thermique/Pyromètre . . . . .	43
2.2.2	Simulation numérique . . . . .	47
2.3	Observations/Résultats . . . . .	48
2.3.1	Comparaison des évolutions de températures . . . . .	48
3.	Impact des traitements lasers sur les surfaces . . . . .	51
3.1	Outils d'observation . . . . .	51
3.2	Outils de quantification des modifications morphologiques des surfaces . . . . .	52
3.2.1	Profilomètre . . . . .	53
3.2.2	Microscope à force atomique . . . . .	53
3.3	Résultats/Discussion . . . . .	54
3.3.1	Dispositif expérimental . . . . .	54
3.3.2	Effets du laser de préchauffage seul . . . . .	57
3.3.3	Effets des lasers de préchauffage et d'ablation juxtaposés . . . . .	58
3.3.4	Effets des lasers de préchauffage et d'ablation superposés . . . . .	60
3.4	Effet de la température sur les mécanismes d'ablation laser : étude de l'A2017 . . . . .	68
	Conclusion . . . . .	71
	<b>III.Adhérence des dépôts</b> . . . . .	<b>73</b>
1.	Procédés de caractérisation de l'adhérence . . . . .	75
1.1	Le test de traction . . . . .	75
1.1.1	Principe . . . . .	75
1.1.2	Calcul de l'adhérence . . . . .	76
1.2	Indentation interfaciale . . . . .	77
1.2.1	Principe . . . . .	78
1.2.2	Calcul de la ténacité . . . . .	79
2.	Influence de l'état de surface du substrat . . . . .	81

---

2.1	Paramètres de traitement . . . . .	81
2.1.1	Paramètres de projection . . . . .	82
2.1.2	Substrats et paramètres de traitement . . . . .	83
2.2	Résultats de projection . . . . .	84
2.2.1	Structure des dépôts . . . . .	85
2.2.2	Caractérisation de l'adhérence . . . . .	85
2.2.3	Discussion . . . . .	86
2.3	Complément d'analyse : étalement de particules, principe d'observation . . . . .	88
2.3.1	Paramètres de projection . . . . .	89
2.3.2	Traitement des particules . . . . .	90
2.3.3	Caractérisation des particules étalées . . . . .	91
2.4	Complément d'analyse : étalement de particules, résultats et discussion . . . . .	92
2.4.1	Etalement des particules sur des surfaces d'I304L . . . . .	92
2.4.2	Etalement de particules sur des surfaces de TA6V . . . . .	99
2.4.3	Etalement des particules sur des surfaces d'A2017 . . . . .	104
2.4.4	Discussion . . . . .	110
3.	Application Cold Spray :Al/Al . . . . .	115
3.1	Paramètres de traitement . . . . .	115
3.1.1	Les matériaux précurseurs . . . . .	116
3.1.2	Paramètres de projection . . . . .	116
3.1.3	Les subjectiles et leurs traitements . . . . .	117
3.2	Résultats de projection . . . . .	118
3.2.1	Etat de surface du substrat avant projection . . . . .	118
3.2.2	Structure des dépôts . . . . .	121
3.2.3	Caractérisation de l'adhérence . . . . .	123
3.2.4	Discussion . . . . .	124
4.	Application Cold Spray :Cu/I718 . . . . .	127
4.1	Paramètres de traitement . . . . .	127
4.1.1	Les matériaux précurseurs . . . . .	127
4.1.2	Les paramètres de projection . . . . .	128
4.1.3	Le substrat et ses conditions de traitement . . . . .	129
4.2	Résultats de projection . . . . .	130
4.2.1	Etat de surface du substrat avant projection . . . . .	130
4.2.2	Structure des dépôts . . . . .	130

4.2.3	Caractérisation de l'adhérence . . . . .	134
4.2.4	Discussion . . . . .	135
	<b>Conclusion</b>	<b>139</b>
	<b>Annexe A : Dispositif de synchronisation des lasers</b>	<b>142</b>
	<b>Annexe B : Free Fem++ : programme de simulation numérique</b>	<b>149</b>
	<b>Annexe C : Fem3D : programme de simulation numérique</b>	<b>151</b>
	<b>Annexe D : Complément d'observations MEB</b>	<b>157</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>159</b>

# Introduction

La conception de surfaces possédant des propriétés particulières présente un enjeu important dans de nombreux domaines. La réalisation de revêtements épais (supérieurs à 100 micromètres) permet de conférer des propriétés surfaciques adaptées aux différents types d'utilisation des matériaux traités. Il est ainsi possible de concevoir des barrières thermiques, des surfaces limitant les frottements ou résistant à la corrosion, ce qui permet d'allonger la durée de vie des pièces tout en améliorant leurs performances.

La technique de projection thermique est une technique très intéressante pour réaliser de tels revêtements. Grâce à une source énergétique possédant des propriétés thermiques et cinétiques (torche à plasma, flamme,...) [1], un jet de gouttelettes de matière en fusion est projeté sur la surface à traiter. Ces particules, si elles possèdent une vitesse et une température adéquates, viennent impacter le substrat et s'écrasent sur celui-ci. En s'étalant et en se refroidissant, elles créent une couche de matière adhérente au substrat. Cela permet, en superposant plusieurs couches de particules, de créer rapidement des dépôts de l'ordre de quelques centaines de micromètres, dépôts qui amènent un changement au niveau de l'interaction entre le matériau traité et son environnement.

Cette technique, relativement simple dans son principe, fait cependant intervenir de nombreux paramètres (plus d'une cinquantaine) dans l'élaboration optimale d'un revêtement. La vitesse des particules ainsi que leur température jouent, bien évidemment, un rôle important dans la conception d'un dépôt mais la morphologie et l'état de la surface cible sont également primordiaux. Une surface mal préparée, polluée par différents éléments (poussières, molécules adsorbées à la surface,...), engendrera des éclaboussures à l'impact des particules. Des bulles de gaz sont en effet créées par la vaporisation de ces contaminants de surface qui possèdent généralement une température de vaporisation inférieure à la température de fusion des particules projetées. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de préparer au préalable les surfaces.

La préparation des surfaces à projeter est essentielle pour permettre une bonne adhérence des dépôts sur le substrat. Pour qu'il y ait adhérence, des liaisons directes entre le substrat et le revêtement sont nécessaires. Il est donc important d'éliminer les corps

étrangers déposés sur la surface, tels que les graisses et autres éléments adsorbés. L'élimination de ces contaminants de surface est indispensable pour obtenir des dépôts de qualité. Il est également nécessaire de modifier la morphologie des surfaces afin qu'elles offrent aux particules une adhérence optimale. Ainsi pour certains couples de matériaux, la création d'aspérités et de cavités semble adaptée pour permettre aux particules d'adhérer au substrat. Différents paramètres influencent donc l'ancrage d'un dépôt sur un substrat, le degré de propreté ainsi que la rugosité des surfaces jouent un rôle important en ce qui concerne le contact dépôt/substrat mais il a également été établi que la température des surfaces revêtues avait un impact significatif sur les mécanismes d'adhérence [2]. Afin de mettre en oeuvre ces modifications de surfaces nécessaires à la bonne tenue des revêtements, de multiples techniques ont été développées pour préparer ces surfaces. Les procédés couramment employés (tels que le dégraissage ou le sablage), pour générer cet état de surface susceptible d'offrir une bonne adhérence au dépôt, présentent néanmoins des inconvénients. Le nettoyage des surfaces est notamment effectué grâce à des solvants dont l'élimination pose des problèmes liés à l'environnement. La mise en forme des surfaces, via le procédé de sablage qui consiste à éroder le matériau par la projection d'un jet de particules abrasives, peut créer des défauts d'interface via l'incrustation d'abrasifs et induire une fragilisation du contact dépôt/substrat. Ces procédés ne peuvent également pas être employés simultanément à l'élaboration du revêtement, ce qui introduit des manipulations supplémentaires et génère des risques de recontamination des surfaces lors des différentes étapes. Afin de minimiser cette recontamination et de diminuer les temps de traitement, des procédés plus souples et générant moins de perturbation, doivent être employés. Différents procédés, tels que le préchauffage des substrats juste avant projection, ont été mis au point pour pallier ces inconvénients. C'est un procédé qui peut être facilement mis en oeuvre et qui a prouvé son efficacité [3]. Néanmoins, il existe peu d'autres traitements susceptibles de répondre aux multiples exigences liées à l'emploi simultané de la préparation des surfaces et à la réalisation d'un dépôt. Les procédés lasers, de par leur souplesse, et leurs performances en constante amélioration, présentent un potentiel intéressant quant au traitement de surfaces avant projection. Ils permettent, en effet, de disposer d'une cinétique de traitement élevée et ne génèrent que peu de perturbations (contrairement au sablage par exemple qui produit énormément de poussières). Un laser impulsif de décapage a déjà été employé simultanément à la projection thermique [4, 5]. Ces études ont prouvé que pour certains couples de matériaux, l'outil laser pouvait permettre d'atteindre des degrés d'adhérences proches de ceux observés avec des surfaces préparées par sablage. De plus, grâce à leur large gamme de paramètres (longueur d'onde, fréquence, durée d'impulsion, puissance),

les lasers permettent de générer divers phénomènes tels que le décapage ou le préchauffage des matériaux. Ces deux techniques de préparation de surface sont adaptées aux contraintes de la projection thermique et permettent d'accroître l'adhérence des revêtements. La combinaison de ces procédés de traitement de surface simultanément à la projection et susceptibles d'améliorer la tenue des revêtements a donc été envisagée pour étendre et accroître le potentiel du décapage laser.

Les travaux de cette thèse ont pour objectifs d'étudier les effets du préchauffage et du décapage laser sur les surfaces avant projection. Cette étude permet de développer les moyens d'élaboration des revêtements avec différentes techniques de projection et d'élargir les applications. Ainsi, le décapage et le préchauffage par laser ont été associés à un procédé de projection innovant : le Cold Spray.

Le premier chapitre propose donc une étude bibliographique et une présentation des procédés innovants mis en oeuvre au cours de cette étude. Les mécanismes à l'origine des phénomènes d'adhérence et d'interactions laser-matière seront également abordés.

Le deuxième chapitre présentera les différents dispositifs expérimentaux réalisés et utilisés lors de ces travaux. Une étude des effets des différents traitements lasers sur les surfaces irradiées tant d'un point de vue morphologique que thermique sera menée et permettra de sélectionner des paramètres pertinents de traitement afin d'optimiser le procédé de préparation laser jumelé au procédé d'élaboration de revêtement.

Le troisième chapitre abordera l'élaboration de dépôts par projection thermique ou par projection à froid associée aux préparations de surface par laser. La caractérisation de l'adhérence des dépôts projetés sur des surfaces traitées sera enfin proposée.



# Chapitre I.

## Développements de procédés innovants

La projection thermique est un procédé d'élaboration de revêtement dont le principe repose sur deux éléments : la fusion de la matière à projeter et l'accélération de celle-ci afin d'assurer un bon étalement et une bonne adhésion des particules sur le substrat. Il existe différents procédés de projection qui permettent, en fonction de la nature et des caractéristiques du couple matériau à projeter/substrat, mais aussi des propriétés du revêtement souhaité, d'atteindre des vitesses et des températures adaptées à la réalisation d'un dépôt de qualité. Si l'on considère, par exemple, la projection plasma, les températures qui règnent au sein du plasma formé par les gaz fortement ionisés sont voisines de 10 000 K [6]. Le plasma ayant une conductivité thermique élevée, les particules séjournant dans ce milieu peuvent atteindre des températures allant jusqu'à 3 000K [7]. Il est ainsi possible de faire fondre la plupart des matériaux et donc de projeter notamment des matériaux réfractaires. Cependant, pour des matériaux sensibles à la température, qui s'oxydent facilement (tel que le cuivre par exemple), ou susceptibles de subir des changements de structure cristalline, compte tenu des forts écarts de température générés au moment de l'impact des particules, de telles températures peuvent être néfastes. En effet, les températures élevées du procédé de dépôt peuvent changer les propriétés du matériau à projeter et dégrader la tenue et les caractéristiques du revêtement final.

C'est pourquoi d'autres procédés ont aussi été développés pour limiter les effets thermiques et élargir ainsi le potentiel d'élaboration de revêtements par projection. Par exemple, le procédé HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), qui est un procédé de projection à la flamme à haute vitesse, permet de dispenser des températures aux particules moins élevées que dans le cas de la projection plasma (3000 K dans le cas du plasma contre 2 000 K dans le cas de l'HVOF [8]) mais avec des vitesses plus importantes (envi-

ron  $250 \text{ m.s}^{-1}$  dans le cas de la projection plasma [9] contre 600 à  $800 \text{ m.s}^{-1}$  dans le cas de l'HVOF [10]). La poudre est ainsi fondue et fortement accélérée ce qui permet d'élaborer des revêtements denses et possédant une bonne adhérence sur le subjectile. La température relativement basse du procédé permet de diminuer les problèmes d'oxydation ou de décarburation que l'on peut observer lors de la projection de certains matériaux (poudres métalliques, carbures). Un procédé de projection à froid, baptisé "Cold Spray", permet de s'affranchir encore plus des problèmes thermiques liés à la fusion du matériaux à projeter. Caractérisé par l'absence de source thermique, le principe du Cold Spray consiste à accélérer dans une buse un gaz à des vitesses supersoniques ( $1000 \text{ m.s}^{-1}$  [11]). Le matériau à déposer est introduit dans la partie haute pression de la buse (20-30 bars) et est projeté à l'état non fondu vers le substrat. Grâce à ces conditions particulières de projection, ce procédé présente de nombreux avantages et bénéficie d'un développement important depuis ces dix dernières années [12]. En effet, puisque la matière projetée n'est pas fondue, le matériau reste à l'état solide. Les effets d'oxydation, d'évaporation, de cristallisation, de trempe et de contraintes résiduelles, que l'on observe avec les techniques conventionnelles de projection, se trouvent alors limités. C'est pourquoi, les dépôts réalisés par Cold Spray possèdent une teneur en oxygène et des caractéristiques proches de la poudre initiale. Les poudres résiduelles peuvent, de plus, être réutilisées puisqu'elles n'ont subi aucun traitement thermique. Le rendement de ce type de projection est également supérieur aux projections conventionnelles (plus de 80% pour certains matériaux [13]). Néanmoins, de par le mode de projection, il devient difficile de réaliser des dépôts de matériaux réfractaires ou fragiles. En effet, les particules heurtent le substrat à l'état solide, elles doivent donc, a priori, être capables de subir une déformation plastique importante pour s'étaler suffisamment afin d'adhérer à la cible. Les modes de déformations des solides et les phénomènes thermiques associés à ces déformations sont des processus complexes. C'est pourquoi, les mécanismes d'adhérence des particules projetées par Cold Spray ne sont pas encore totalement maîtrisés. De nombreuses études [14, 15, 16, 17] ont été réalisées afin d'étudier et de comprendre les mécanismes d'adhérence qui lient les particules projetées par Cold Spray au substrat. Cependant, peu de recherches ont été menées pour étudier l'influence de l'état du substrat sur l'adhérence des particules [18].

# 1. Cold Spray

## 1.1 Principe

La projection Cold Spray permet de projeter et de déposer des particules en minimisant les phénomènes thermiques. Un gaz injecté à haute pression (20-30 bars) est accéléré dans une tuyère constituée d'un convergent et d'un divergent (buse de Laval figure I.1), afin qu'il atteigne des vitesses supersoniques, en sortie.

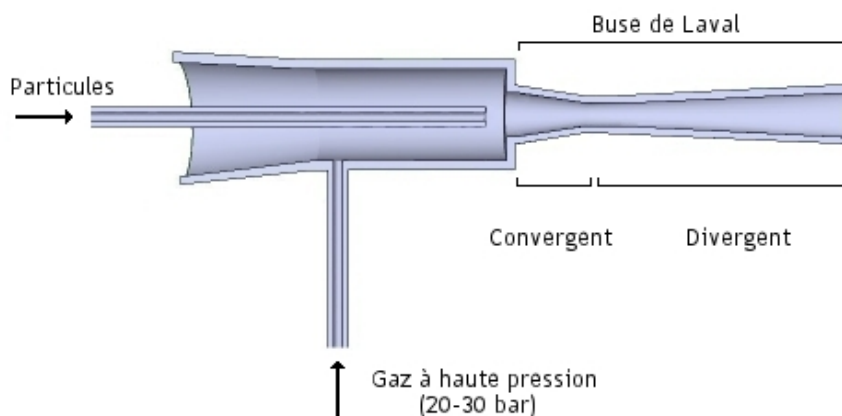


FIG. I.1 – Schéma en coupe d'un pistolet Cold Spray

Le gaz utilisé peut être de différentes natures (hélium, air, azote) et est chauffé (600-1200 K [11]) de façon à augmenter sa vitesse d'écoulement. En effet, une partie de l'énergie thermique est convertie en énergie cinétique lors de la détente du gaz au niveau du divergent. L'écoulement du gaz constitue alors un couloir d'accélération qui, par entraînement, peut permettre au matériau à projeter d'atteindre des vitesses très élevées (700-1000 m.s<sup>-1</sup> [19]). Pour bénéficier de ces cinétiques, les particules sont injectées axialement avant la chambre d'accélération. Les particules se trouvent alors accélérées par le gaz mais également chauffées. Les températures du gaz et des particules restent cependant basses comparées aux procédés de projection thermiques conventionnels et sont inférieures à la température de fusion des matériaux. Les particules animées d'une vitesse importante s'écrasent alors sur la surface à revêtir à l'état solide et par impacts et passages successifs du jet à la surface du substrat, le revêtement est créé. De par son principe, le procédé de projection Cold Spray ne fond pas le matériau d'apport, il l'accélère suffisamment pour qu'il puisse atteindre une vitesse susceptible d'initier un ancrage des particules sur le substrat par déformation plastique. Les mécanismes d'adhérence entre le substrat et le revêtement dans ce cas sont donc très spécifiques.

## 1.2 Mécanismes d'adhérence

Les mécanismes d'adhérence mis en jeu lors de l'impact des particules solides sont complexes car ils sont liés aux processus de déformation plastique des matériaux et associés à des temps d'interactions relativement courts (de l'ordre de la centaine de nanosecondes [14]). L'initiation de la déformation plastique ou le rebond des particules lors de l'impact dépendent, bien entendu, des caractéristiques mécaniques et thermiques des matériaux (dépôt et substrat) et de la vitesse de la matière projetée.

### 1.2.1 Principes

Les particules impactent le subjectile à l'état solide. Pour qu'elles adhèrent, elles doivent posséder, a priori, une vitesse suffisante pour se déformer (ou déformer la cible) et s'ancrer alors au subjectile. Si aucune déformation intervient, l'énergie cinétique des particules ne peut alors pas être dissipée au travers de mécanismes susceptibles de générer des liaisons entre les particules et le substrat. Les particules rebondissent en martelant la cible mais aucun dépôt ne se forme. Dans ces conditions, l'ancrage des particules projetées par Cold Spray n'est pas évident et différents mécanismes semblent être à l'origine de l'adhérence des particules sur le substrat. Lors du processus d'impact, l'énergie cinétique est dissipée localement, non seulement sous forme de déformation plastique, mais également sous forme d'énergie thermique. Ce phénomène est caractérisé par une localisation de la déformation qui ne dure que très peu de temps. Le temps de déformation est tellement court (inférieur à la milliseconde [20]) que la chaleur ne peut s'évacuer par conduction ce qui conduit à une augmentation très locale de la température [21] (c'est pourquoi ce phénomène est appelé cisaillement adiabatique). Si la vitesse d'impact est suffisante, l'élévation de température est telle que la particule ou même le substrat peuvent être fondus (figure I.2).

Des liaisons métalliques peuvent alors se former et assurer, ainsi, l'adhérence des particules sur le substrat. Avec l'augmentation de la température, une diffusion des éléments de la particule vers le substrat, et inversement, peuvent également intervenir, permettant alors une meilleure affinité entre les deux matériaux [22]. En considérant quelques relations simples qui lient l'énergie cinétique des particules et l'augmentation de température initiée par l'impact, Li et al. [23] ont établi une expression de la vitesse critique  $\nu$  pour laquelle il y a fusion de l'interface :

$$\nu = \sqrt{\frac{2f_v(C_p(T_m - T_r)) + H_L}{\alpha}} \quad (\text{I.i})$$

où  $f_v$  est le volume de la zone affectée par l'élévation de température,  $C_p$  la capacité

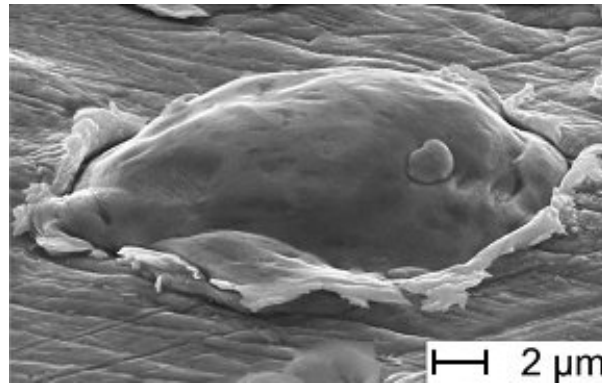


FIG. I.2 – Observation MEB d’une particule de cuivre projetée par Cold Spray sur un substrat de cuivre [14]

calorifique massique du matériau projeté,  $T_m$  la température de fusion de la particule,  $T_r$  la température initiale,  $H_L$  la chaleur latente de fusion du matériau projeté et  $\alpha$  un facteur de conversion de l’énergie cinétique qui génère l’augmentation de température.

Cette estimation de la vitesse critique, pour laquelle une adhérence est constatée entre les particules et le substrat, a été vérifiée pour certains matériaux [13]. La fusion très locale de l’interface initiée par l’impact des particules à haute vitesse est un élément important du mécanisme d’adhérence dans le cas de la projection Cold Spray.

Lors de l’impact (via le processus de déformation plastique et d’échauffement), l’interface particule/substrat est donc soumise, durant un laps de temps très court, à des pressions et à des températures relativement élevées ( $\geq 1300$  K [14]). Dans ces conditions, des instabilités d’interface peuvent se produire et créer (par un mouvement turbulent) une interconnexion et un mélange des matériaux en contacts. Assadi et al. [14] ont effectué des simulations numériques d’impact de particules solides et ont identifié un phénomène d’instabilité de surface. En effet, une instabilité de cisaillement semble se produire à l’interface particule/substrat (ou particule/particule en ce qui concerne la cohésion du revêtement au cours de son élaboration). De plus, la déformation et l’élévation de température de la matière ne sont pas uniformes le long des interfaces (particule/substrat ou particule/particule). Dans ces conditions, seule une fraction de la zone de contact serait susceptible de créer une liaison entre les matériaux. Cette modélisation de l’impact d’un matériau solide sur un autre et les résultats expérimentaux sont similaires aux processus mis en jeu lors du soudage par explosion [24]. Cette technique de soudage consiste à faire adhérer deux métaux par l’application d’une onde de choc. Les deux matériaux sont mis en contact et sous l’effet d’une explosion, qui provoque une augmentation de température et de pression, les deux matières se soudent entre elles. Différentes études

ont été menées sur ce phénomène d'adhérence par chocs [24, 25]. Elles ont révélé qu'une instabilité de type Kelvin-Helmholtz se créait à l'interface des métaux. Ce phénomène peut se produire lorsque deux fluides en contact se déplacent parallèlement à leur interface avec des vitesses différentes. Une petite perturbation de cette interface peut initier le développement de turbulences en forme de vortex qui mélangent alors les deux fluides (figure I.3). La formation de "vagues" et une ondulation de l'interface entre les fluides peuvent être observées (figure I.3.b).

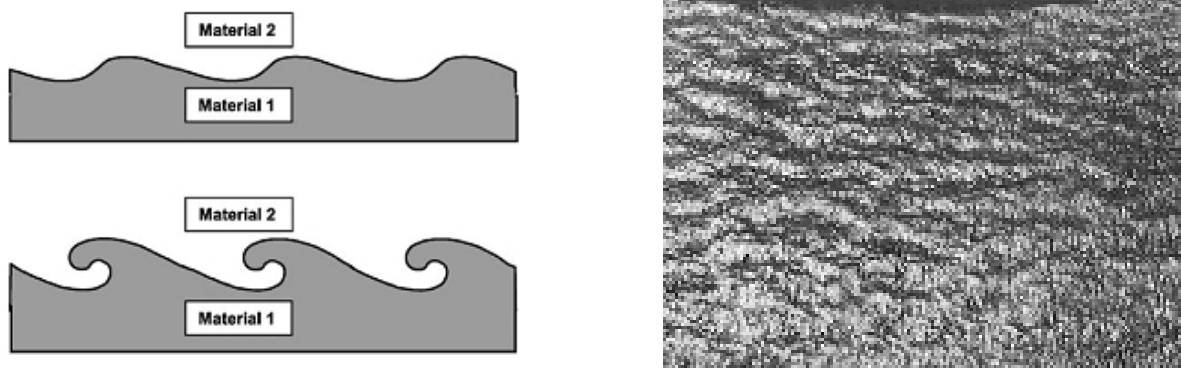


FIG. I.3 – (a) Schématisation de l'instabilité de Kelvin-Helmholtz [16] (b) Photographie de la surface d'une capsule d'acier qui a été soumise à une déflagration [25]

Dans le cas de la projection par Cold Spray, les conditions de pression et de température sont semblables aux conditions relevées lors du soudage par explosion. Il est donc vraisemblable qu'un tel phénomène se produise. Ces perturbations de l'interface sont susceptibles d'améliorer l'adhérence de plusieurs façons : les vortex augmentent la surface de contact, créent un mélange entre les matériaux et induisent un ancrage mécanique.

Pour que ces phénomènes (fusion de l'interface et développement d'instabilités) se produisent, il est nécessaire, néanmoins, que les matériaux présentent un caractère ductile. En effet, si le matériau à projeter ne dispose pas d'une capacité de déformation importante, celui-ci risque d'éclater lors de l'impact ou même de rebondir. C'est pourquoi, la projection à froid est principalement employée pour projeter des métaux et en particulier des métaux possédant des températures de fusion suffisamment basses pour que la fusion de ceux-ci lors de l'impact soit effective. Cependant des dépôts de matériaux fragiles ont aussi été réalisés ce qui indique que d'autres phénomènes peuvent être à l'origine de l'ancrage des particules. Des dépôts de  $WO_3$  ont ainsi été obtenus sur des substrats de silicium (figure I.4 [15]) tout comme des dépôts céramiques d' $Al_2O_3$  sur des substrats d'alliage de magnésium [26]. De par leur très faible déformabilité, les particules de céramique se brisent lors de l'impact et s'agrègent. Par les multiples passages au cours

du processus d'élaboration, un martèlement des agrégats s'opère. Ce phénomène permet une amélioration des propriétés d'adhérence. Il est en effet observé que le dépôt formé est constitué de particules plus petites que celles qui ont été projetées initialement.

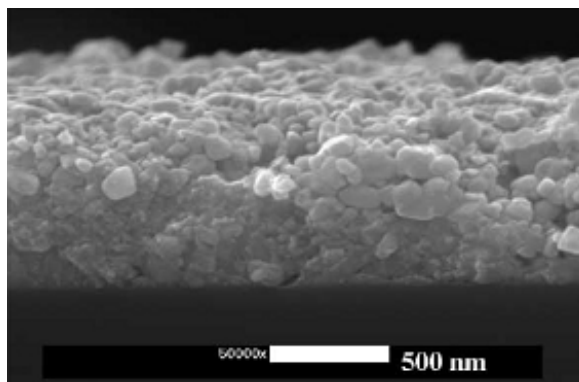


FIG. I.4 – Observation MEB en coupe d'un dépôt de  $WO_3$  projeté par Cold Spray sur un substrat de silicium [15]

L'énergie apportée par le choc des particules constituant la deuxième vague permet alors d'améliorer l'accroche de la première couche sur le substrat et peut permettre la création de liaisons chimiques. Les impacts répétés des particules sur les premières couches permettent de compacter le dépôt naissant et ainsi renforcer les liaisons à l'interface particule/substrat.

Ce processus de compactage et de martelage se produit également dans le cas de la projection de matériaux ductiles. Au fur et à mesure de l'élaboration du dépôt, les chocs issus de la collision des particules projetées avec celles déjà ancrées sur le substrat provoquent une augmentation de la densité du dépôt ainsi qu'une augmentation de l'adhérence des premières couches. Van Steenkiste et al. [27] ont décrit l'élaboration de dépôts réalisés par Cold Spray au travers de trois étapes : durant la première étape, des cratères sont formés par les particules qui rebondissent et quelques particules adhèrent au substrat. Durant la deuxième étape, les particules ancrées à la surface subissent un martelage causé par les impacts des particules qui continuent à être projetées et enfin, durant la troisième phase, les premières couches sont compactées, toujours sous l'effet des chocs générés par les particules qui frappent la surface.

Il apparaît donc que l'adhérence des revêtements élaborés par Cold Spray est due à différents processus. Dans le cas des matériaux déformables, les premières particules forment des cratères et érodent la surface créant ainsi des sites potentiels d'ancrage pour les particules suivantes. Ces dernières adhèrent alors au substrat grâce à la morphologie

adaptée de l'interface (qui a été façonnée par la première vague de matière) et grâce également à la fusion de l'interface qui est provoquée par l'élévation de température due aux efforts de cisaillement et de conversion de l'énergie cinétique des particules en énergie thermique. Les conditions de pression et de température sont alors telles, au niveau de l'interface, que des phénomènes d'instabilités peuvent se développer. Ces instabilités, qui sont appelées instabilités de Kelvin-Helmholtz, génèrent un mixage des interfaces grâce à la création de vortex d'entraînement. La fusion de l'interface et le développement de ces instabilités assurent un ancrage par la création de liaisons chimiques et intermétalliques. Les vagues suivantes de particules projetées à hautes vitesses génèrent un martelage et un compactage des premières couches, ce qui permet d'augmenter le contact et l'adhérence des interfaces particule/substrat et particule/particule.

Dans le cas des matériaux fragiles (et avec des substrats durs), il n'y a pas création de cratères car l'énergie cinétique est principalement dissipée par la fracture des particules qui se brisent lors de l'impact. Il n'y a pas de déformation plastique de la matière et donc pas de fusion d'interface. L'adhérence est alors principalement assurée par agrégation, par compactage et par martelage des particules sous l'effet des chocs générés par les particules frappant le système.

Pour assurer l'élaboration de revêtements céramiques, grâce à la projection à froid, l'utilisation de matrices ductiles a donc été développée. Les particules fragiles de céramiques sont incorporées à un matériau ductile afin de disposer d'un matériau composite possédant une déformabilité importante [20]. Les proportions de particules céramiques introduites dans la matrice ductiles peuvent varier de 25 à 75% [26]. Ainsi, des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporés dans des matrices d'aluminium ont pu être obtenus [28] tout comme des revêtements de quasicristaux d'alliage de Al-Cu-Fe (matériau très fragile) ont également pu être élaborés à l'aide d'une matrice de bronze [29].

Suivant les caractéristiques des matériaux projetés, ces différents mécanismes joueront, bien évidemment, un rôle plus ou moins prépondérant en ce qui concerne l'adhérence du dépôt sur le substrat.

### 1.2.2 Influence des caractéristiques du procédé et des matériaux

Les différents processus d'adhérence dépendent des caractéristiques des procédés de projection, à savoir la vitesse et la température des particules, mais également des paramètres intrinsèques aux matériaux tels que leur nature ou leurs dimensions.

La vitesse des particules est le paramètre le plus important. Elles doivent posséder une vitesse suffisante, appelée vitesse critique, pour leur permettre de créer des liaisons avec le substrat, assurer l'adhérence et la cohésion du revêtement final. La vitesse critique



que doivent atteindre les particules dépend de la nature du matériau à projeter. Elle doit également ne pas dépasser une certaine valeur sous peine de voir non pas les particules adhérer au substrat mais l'éroder [17]. En effet, si la force d'impact est trop importante, les forces de liaisons créées par les mécanismes de fusion, d'instabilité et de compactage ne sont pas suffisantes pour contrebalancer l'onde de choc générée par l'impact [17]. La vitesse des particules est déterminée par la forme de la buse du pistolet mais également par la pression, la température et la nature du gaz injecté. De façon évidente, plus la différence de pression entre l'amont (l'entrée) et l'aval (la sortie) est importante, plus la vitesse est grande (régime supersonique [30]). Il en est de même pour la température, plus le gaz est chaud, plus il est accéléré efficacement lorsqu'il s'écoule au sein de la buse constituée d'une partie convergente et d'une partie divergente (buse de Laval). La nature du gaz a aussi un effet sur la vitesse atteinte par les particules [27]. En effet, l'accélération générée par la buse de Laval dépend du gaz qui s'écoule en son sein [19] l'entraînement des particules (et donc leur vitesse) diffère suivant les propriétés (principalement la densité) du fluide employé.

Les caractéristiques morphologiques des particules modifient également les interactions, non seulement en vol, mais également lors de l'impact. En vol, l'entraînement des particules par le gaz varie suivant la forme des matériaux précurseurs. Il a été notamment observé que pour des conditions identiques de projection, les particules sphériques (qui sont donc aérodynamiques) présentaient une vitesse plus faible que celle de particules à la morphologie plus complexe [31]. La taille de la matière projetée est également un paramètre à prendre en compte. Pour les particules de petite taille, la diffusion thermique lors de la déformation plastique est tellement rapide, du fait des gradients de température importants, que les instabilités de cisaillement ne peuvent pas se développer [17]. Le taux de refroidissement du système est trop important ce qui inhibe les phénomènes susceptibles de favorisant l'adhérence des petites particules sur le substrat. C'est pourquoi, les particules de petite taille ont besoin d'une vitesse plus importante pour initier ces phénomènes et ainsi adhérer au substrat. La vitesse critique dépend donc de la taille des particules (figure I.5). Cet effet lié à la dimension des projectiles est surtout observable pour des matériaux possédant une conductivité thermique importante (pour le cuivre ou l'argent par exemple).

Il a été mis en évidence [14, 15] que la déformabilité du matériau jouait un rôle important au niveau de l'adhérence. Les matériaux possédant un grande zone plastique peuvent être projetés par Cold Spray relativement facilement car ils permettent d'obtenir une adhérence suffisante du dépôt sur le substrat. La température de fusion du matériau

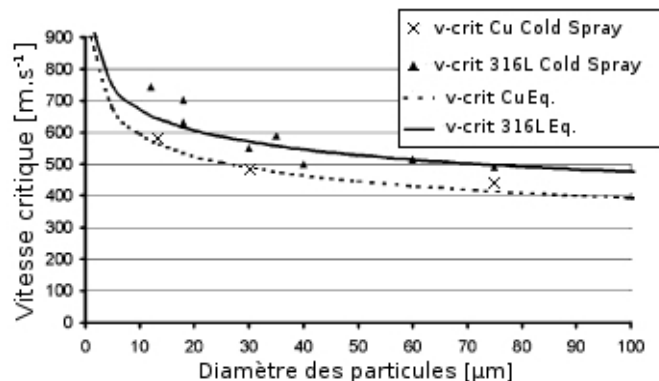


FIG. I.5 – *Vitesse critique nécessaire pour l'élaboration d'un dépôt en fonction de la taille des particules projetées [17]*

est également un paramètre susceptible d'influencer l'adhérence. Ainsi les matériaux possédant une température de fusion basse (Zinc, Bronze) sont plus faciles à projeter car, lors de l'impact, ils ont plus facilement tendance à fondre et ainsi créer des liaisons fortes avec le substrat. Cependant, du fait du temps d'interaction extrêmement court des phénomènes de déformations [20] (de l'ordre de la centaine de microseconde pour le cisaillement adiabatique [21]), les phénomènes de diffusion sont très limités.

Les propriétés mécaniques et morphologiques du substrat ont également une influence sur l'ancrage des particules projetées par Cold Spray mais peu d'études ont été menées sur la relation entre l'état du substrat et l'adhérence des dépôts. Il apparaît cependant que la dureté du substrat est un paramètre important [18]. Les substrats possédant une faible dureté ( $\leq 300$  Hv) semblent plus adaptés à la projection Cold spray car ils imposent moins de contraintes aux particules, lors de l'impact, ce qui limite les rebonds et favorise la création de liaison par déformation conjointe des particules et du substrat.

Enfin, des recherches visant à l'amélioration du procédé Cold Spray en lui même, par l'intermédiaire de traitements du projectile, ont aussi été menées. Bray et al. [32] ont utilisé un laser pour chauffer la zone de dépôt afin de ramollir les particules et le substrat. Ils ont ainsi pu déposer du Titane sur des substrats d'acier en projetant les particules à des vitesses réduites ( $400 \text{ m.s}^{-1}$ ) et en chauffant la zone à revêtir à des températures inférieures à la température de fusion des matériaux. Christoulis et al. [33] ont également employé la technologie laser pour modifier les interactions particules/substrats. Cependant, le procédé laser utilisé dans le cadre de cette étude n'avait pas pour but de chauffer la matière mais de la nettoyer par le biais du procédé PROTAL<sup>®</sup>[4]. Les dépôts d'aluminium sur alliage d'aluminium obtenus par ce procédé présentent alors des adhérences

élevées avec une interface dépôt/substrat exempte de défauts couramment observés sur les substrats préparés par des procédés conventionnels (sablage).

Le Cold Spray est donc un procédé qui met en jeu des mécanismes complexes, en particulier en ce qui concerne l'adhérence des particules sur le substrat. De multiples paramètres semblent avoir une influence sur les liaisons interfaciales entre le dépôt et le substrat mais également sur les liaisons qui s'établissent entre les particules. Ce mode de construction particulier du dépôt génère donc des caractéristiques de revêtement spécifiques au procédé Cold Spray.

### 1.3 Propriétés des dépôts Cold Spray

Les dépôts élaborés par projection Cold Spray possèdent des particularités avantageuses par rapport aux procédés de projection classique (projection plasma, HVOF). En effet, la matière projetée n'est pas fondue lors de son séjour au sein du jet de gaz. L'oxydation des particules, qui peut normalement se produire lors du traitement thermique de celles-ci par le jet enthalpique (flamme ou plasma) est considérablement réduite. Les concentrations d'oxydes mesurées dans les dépôts sont très proches voir identiques à celles de la poudre initiale [34]. Le procédé de projection à froid est donc idéal pour projeter des matériaux sensibles à l'oxydation tels que le cuivre [35, 36] ou le titane [34].

De par le mécanisme de construction des revêtements (martèlement), il est également possible d'obtenir facilement des dépôts très denses (avec des taux de porosité inférieurs à 0,5% [37]). Les impacts successifs compactent le revêtement et permettent ainsi, non seulement de réduire et de fermer les porosités, mais aussi d'atteindre de valeurs de dureté similaires à celles des matériaux massif [27]. Les dépôts présentent une certaine porosité (même minime) par rapport au matériau massif qui diminue la dureté du revêtement. Mais en contrepartie celui-ci a subi des contraintes de compression lors de son élaboration, ce qui tend alors à augmenter sa dureté. Ces deux phénomènes se compensant, la dureté des dépôts projetés à froid est alors très élevée.

Avec ce procédé, l'élaboration de dépôts épais est, de plus, très rapide dans la mesure où comme il l'a déjà été évoqué, le rendement de projection (rapport entre la matière injectée et la matière déposée) est élevé : celui-ci peut atteindre plus de 80% [13] alors que les procédés conventionnels sont aux alentours de 40%-50% [38]. Ce meilleur rendement peut être expliqué par le fait que la projection à froid diminue le nombre de paramètres. Puisqu'il ne fait pas intervenir de source thermique lors de la projection, ce procédé limite les problèmes de fusion et de vaporisation de la matière déposée.

## Conclusion

La projection à froid ou Cold Spray est un procédé innovant qui permet de réaliser des revêtements en limitant l'oxydation des matériaux avec un rendement élevé. Les dépôts élaborés grâce à ce procédé présentent alors de nombreux avantages (peu oxydé, dureté élevée). Cependant le choix des matériaux est restreint par les mécanismes d'adhérence particuliers et seuls les matériaux ductiles sont à l'heure actuelle efficacement déposés. Néanmoins, des dépôts de matériaux fragiles peuvent aussi être réalisés, soit directement [15, 39], soit par l'intermédiaire d'une matrice ductile [40]. Il n'en reste pas moins des problèmes d'adhérence pour certains couples de matériaux. Du fait des spécificités du procédé, les techniques conventionnelles de préparation des surfaces (dégraissage, sablage) n'offrent pas de solutions optimales. C'est pourquoi, d'autres techniques ont été employées pour apporter de nouvelles perspectives. Ainsi, Christoulis et al. [33] et Bray et al. [32] ont prouvé que l'utilisation de la technologie laser pour préparer la zone à revêtir pouvait permettre de réaliser des dépôts possédant une adhérence élevée.

D'une façon plus générale, la préparation des surfaces avant projection, qu'elle soit thermique ou à froid, est une étape cruciale qui permet d'accroître l'adhérence des dépôts en générant un état de surface adapté aux particularités des procédés.

## 2. Traitements de surface

Les surfaces doivent souvent subir des traitements avant projection afin qu'elles présentent des propriétés chimiques et structurales susceptibles d'offrir la meilleure affinité possible avec le matériau projeté. Généralement un dégraissage chimique est réalisé afin d'éliminer les polluants de surface, puis une modification de la morphologie du substrat est mis en oeuvre. Les substrats avant projection sont généralement directement issus de l'étape de découpe ou d'usinage, leur état de surface est pollué par les résidus des traitements mécaniques et par les molécules de l'atmosphère adsorbées.

### 2.1 Etat de surface

#### 2.1.1 Polluants de surface

Les molécules contenues dans l'atmosphère dans laquelle baignent les surfaces avant la réalisation de revêtements sont des sources de pollutions qui peuvent couvrir les surfaces par adsorption. Ce phénomène est possible grâce à des forces de Van der Waals ou à des liaisons hydrogène susceptibles de se créer entre les atomes ou les groupement d'atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules se trouvant au contact de la surface. Il est possible de distinguer deux processus d'adsorption : l'adsorption physique que l'on appelle aussi physisorption et l'adsorption chimique que l'on appelle aussi chimisorption.

La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire. Les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression par exemple ou en augmentant la température. L'adsorption physique est réversible. Les énergies de liaison mis en jeu sont relativement faibles (inférieures à 0,5 eV) et les atomes adsorbés se déplacent facilement sur la surface du substrat et contaminent la surface. L'empilement des molécules créé par ce processus forment alors la couche de contamination superficielle des surfaces (figure I.6) .

Le processus de chimisorption résulte quant à lui d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules et la surface. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption. Ce type d'adsorption conduit à la formation d'une couche qui peut s'apparenter à une couche de passivation. Les phénomènes de physisorption et chimisorption peuvent se produire simultanément [42].

Les surfaces, sur lesquelles les revêtements sont réalisés, sont en général de nature métallique. Pour ces matériaux, l'adsorption d'oxygène (dans le cas de dépôts réalisés à atmosphère ambiante) peut générer une oxydation des surfaces. Après adsorption

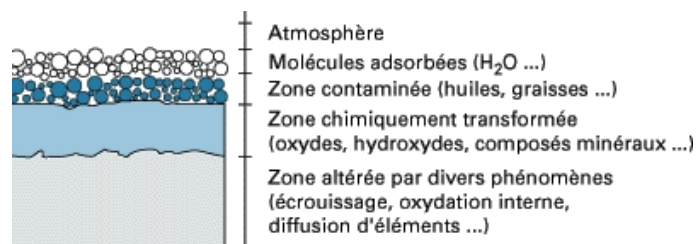


FIG. I.6 – Représentation schématique des contaminants d'une surface métallique industrielle [41]

de l'oxygène, une dissociation puis une chimisorption de la molécule peut se produire générant alors une nucléation locale d'oxydes métalliques. Sur la plupart des surfaces métalliques, la physisorption de l'oxygène est un procédé rapide. En effet, chaque site potentiel d'adsorption de la surface (le nombre de sites d'adsorption sur un plan cristallin est de l'ordre de  $10^{19} \text{ m}^{-2}$ ) est susceptible d'être comblé par 341 molécules d'oxygène par seconde contre, par exemple, 10 molécules d'hydrogène par seconde [43]. Les forces d'adhérence entre les molécules et le substrat sont faibles mais du fait de l'affinité importante de l'oxygène avec les métaux, les molécules adsorbées physiquement interagissent de façon plus importante avec la surface jusqu'à former des liaisons chimiques fortes (c'est ce que l'on appelle la chimisorption). Lorsque de l'oxygène est disponible en quantité suffisante (comme c'est le cas dans l'atmosphère ambiante) une seconde couche chimisorbée peut aussi se former. Les molécules d'oxygène adsorbées alors au delà de cette seconde couche ne le sont que physiquement et peuvent être facilement éliminées de la surface par un traitement thermique ou par une diminution de la pression ambiante (dans une enceinte sous vide).

La couche de molécules physisorbées ne modifie pas les propriétés surfaciques du matériau ce qui n'est pas le cas de la couche chimisorbée qui altère les propriétés de surface (modification de la mouillabilité).

La passivation des surfaces, l'adsorption de molécules et les résidus d'usinage constituent donc des polluants de surfaces. Ces contaminants perturbent les interactions et les liaisons qui se créent entre les particules et le substrat. Les mécanismes d'adhérence qui assurent la cohésion entre le substrat et le dépôt ne peuvent alors plus se produire justifiant ainsi la nécessité d'une préparation de surface.

### 2.1.2 Mécanismes d'adhérence

L'adhérence des dépôts sur les substrats est assurée par des liaisons interatomiques chimiques ou physiques et également par des liaisons à l'échelle microscopique. Suivant la nature des matériaux mis en contact, différentes interactions sont alors susceptibles d'exister.

**Adhérence mécanique** La rugosité de surface est un paramètre important pour l'adhérence des dépôts [3]. Les aspérités permettent aux particules fondues de pénétrer dans le substrat et de créer ainsi un emboîtement plus conséquent des deux matériaux. Les variations de topographie des surfaces permettent également de disposer d'une aire de contact plus significative entre le dépôt et le substrat [44]. Les phénomènes d'adhérence physico-chimique présentent, dans ces conditions, une probabilité plus importante de se produire. De plus, lors du refroidissement des particules étalées sur le substrat, un phénomène de contraction est observé. En effet, il est coûteux au système (ici la particule) de posséder des atomes en surface. La forme des gouttes est donc conditionnée par ce principe. Le système tend toujours à organiser sa structure de façon à présenter une surface libre minimale. Lors de l'écrasement d'une goutte de liquide sur une surface solide [45], on peut distinguer deux phases. Une première phase durant laquelle la goutte s'étale afin de dissiper l'énergie cinétique accumulée avant l'impact et une deuxième phase durant laquelle la goutte se rétracte afin de minimiser son énergie au sein de son nouvel environnement (défini par la surface solide sur laquelle la goutte repose et l'atmosphère ambiante). Sous l'effet de la contraction, les particules enserrant alors les aspérités mais sont contrariées par la rugosité de surface qui produit un accrochage. Lors d'efforts exercés sur l'interface, des fissures sont générées au niveau des défauts de contact et se propagent le long de la ligne présentant une résistance moindre. Un relief accidenté au niveau de l'interface peut permettre de limiter la propagation de ces fissures ce qui peut empêcher le décollement du dépôt [46]. L'ancrage mécanique est donc un mécanisme important dans l'adhérence des dépôts. C'est pour cette raison que les substrats sont généralement sablés avant l'élaboration de revêtement par projection thermique. Cependant, il est aussi possible d'obtenir des adhérences significatives sans avoir recours à une modification morphologique de la surface à revêtir grâce aux processus d'adhérence physico-chimiques.

**Adhérence physico-chimique** L'adhérence entre deux métaux est due à la délocalisation et la mise en commun des électrons entourant les noyaux des atomes à proximité. Les électrons de la périphérie subissent une redistribution et se déplacent alors sur des

orbites communes, pour former un nuage électronique autour des ions métalliques. Ce type de liaison est appelé liaison covalente [47]. Il existe également des liaisons ioniques qui sont formées par des paires d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité (généralement entre un métal et un non métal). Les liaisons impliquant des oxydes sont plus complexes et sont intermédiaires entre la liaison covalente et la liaison ionique [48]. Des groupes d'atomes liés par des liaisons ioniques ou covalentes peuvent être attirés les uns par les autres par des forces dites de Van der Waals de faible énergie mais de longue portée.

A l'interface de deux matériaux une migration peut également se produire. Les éléments chimiques constitutifs des matériaux se déplacent sous l'action de différents potentiels. Il peut s'agir de potentiels chimiques ou thermiques. Dans le cas de l'élaboration de revêtements, lors de l'impact des particules, des phénomènes thermiques sont mis en jeu et, à l'interface, une évolution de la température des matériaux se produit. Sous l'effet de l'agitation thermique, un déplacement des espèces chimiques peut donc avoir lieu. Ce phénomène, appelé diffusion, tend à équilibrer les concentrations des espèces chimiques [49]. L'interface constitue dès lors une zone de transition entre les matériaux dans laquelle un changement de composition et de structure se crée. Cette migration des espèces augmente l'adhérence entre les matériaux en contact.

En projection thermique, ces processus d'adhérences physico-chimiques se produisent de façon spontanés lors de l'écrasement et de l'étalement des particules sur la surface à revêtir. Cependant, ces mécanismes peuvent être provoqués et stimulés par des traitements appliqués aux surfaces avant l'élaboration des dépôts. Par exemple, l'élévation de la température du substrat permet d'améliorer l'étalement des particules et donc l'adhérence du revêtement final [50].

## 2.2 Modification des propriétés thermiques/chimiques du substrat

Il a été observé, en projection plasma, qu'en augmentant la température des surfaces à traiter au-delà d'une température de transition [2], les particules écrasées présentaient des formes circulaires et peu élaboussées (figure I.7). La qualité des dépôts qui en résulte est alors améliorée compte tenu du mécanisme d'empilement des particules constituant le revêtement. Cette température de transition, au-delà de laquelle la physionomie des particules devient plus circulaire, dépend des matériaux utilisés. Plus généralement, les caractéristiques thermiques des matériaux ont une influence remarquable quant à la réalisation et à l'adhérence des revêtements [51]. La conductivité thermique est notamment



une caractéristique qui influe sur les phénomènes interfaciaux. Une faible conductivité thermique diminue l'évacuation de l'énergie thermique sous forme de chaleur. L'élévation de température qui se produit à l'impact des particules est donc confinée à l'interface, ce qui accroît localement la température. Le volume échauffé est également plus longtemps maintenu à haute température ce qui permet d'augmenter la durée des interactions à haute température [2] et d'avoir plus d'échange par diffusion au niveau des interfaces (particules/substrat ou particules/particules). Cette influence de la thermique sur la formation des dépôts et sur l'adhérence concerne aussi bien les propriétés intrinsèques (température de fusion, conductivité thermique) des matériaux qu'extrinsèques liées au procédé de projection (température des particules et du substrat). Plus la température des particules est élevée, plus celles-ci se déforment facilement.

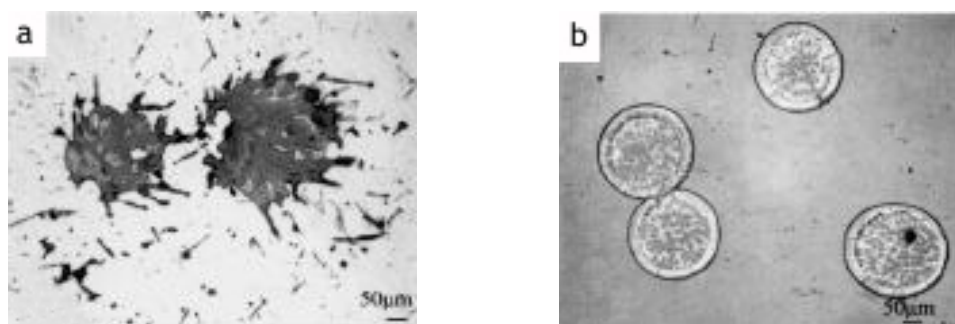


FIG. I.7 – Morphologie de particules de  $ZrO_2$  écrasées sur substrat d'acier (a) à température ambiante (b) préchauffé à  $500^\circ C$ . [52]

Cependant, les effets sur le substrat et sur le mécanisme d'étalement, de l'augmentation de température n'ont pas encore été totalement expliqués mais de nombreuses études ont été menées [2, 53, 52]. Plusieurs explications sont proposées telles que la désorption des contaminants de surface, la diminution des flux de transfert thermiques entre les particules en fusion et le substrat, limitant ainsi le phénomène de trempe, l'amélioration de la mouillabilité du substrat ou la modification de la topographie de surface.

### 2.2.1 Désorption des contaminants

Pour expliquer la diminution des éclaboussures observées sur des substrats préchauffés, X. Jiang et al. [52] ont proposé un mécanisme impliquant les molécules adsorbées à la surface du substrat. Les molécules d'eau sont susceptibles de s'adsorber facilement sur les surfaces métalliques. Les cinétiques et les réactions d'adsorption/désorption étant dépendant de la température, l'augmentation de température entraîne alors une désorption des polluants et permet de nettoyer la surface. Sur des substrats non préchauf-

fés (et donc contaminés), les molécules adsorbées sont vaporisées lorsque les particules s'écrasent. Ces substances vaporisées, piégées à l'interface particule/substrat, créent alors des poches de gaz qui s'échappent en engendrant des projections de fluides (voir figure I.8) et génèrent ainsi des porosités.

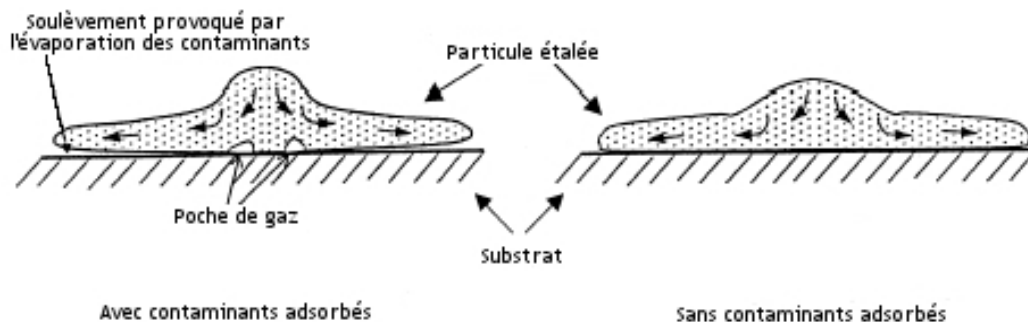


FIG. I.8 – Schéma montrant l'étalement d'une particule sur un substrat contaminé et un substrat sans composés condensés ou adsorbés.[52]

X. Jiang et al. ont mené aussi des expériences pour vérifier cette hypothèse : ils ont projeté des particules de  $ZrO_2$  sur de l'acier sous différentes conditions [52]. Les échantillons d'acier ont été chauffés et maintenus à basse pression, les particules de  $ZrO_2$  ont été ensuite projetées sur les substrats suivant différents intervalles de temps entre le chauffage de la surface et la projection. Sous atmosphère contrôlée et à basse pression, la recontamination des surfaces se produit de façon plus lente que dans l'atmosphère ambiante et permet d'effectuer des projections de particules sur des surfaces plus ou moins contaminées. Il est apparu que la diminution des éclaboussures et l'augmentation de l'adhérence variaient en fonction du délai entre le préchauffage et la projection. Moins ce délai est important, plus les particules présentent des formes circulaires et une meilleure adhérence au substrat. Cependant, lorsque la température de préchauffage est inférieure à la température d'ébullition des substances organiques, la morphologie des particules écrasées est identique à celle observée dans le cas d'un substrat à température ambiante [54]. Mais, lorsque la température de préchauffage du substrat est supérieure de  $50^\circ C$  à la température d'ébullition des substances polluantes, la morphologie des particules devient circulaire et présente moins d'éclaboussures. Des études similaires [55] sur des surfaces polluées par du glycérol et des surfaces oxydées et nettoyées par traitement laser, étayent cette explication.

### 2.2.2 Oxydation de la surface

L'augmentation de température du substrat peut induire aussi une accélération des cinétiques d'oxydation des matériaux (pour les métaux en particulier). Ainsi par l'action d'un préchauffage, une couche d'oxyde peut se former à la surface du substrat pouvant présenter une augmentation de la mouillabilité [56]. Cette amélioration des propriétés surfaciques pourrait être à l'origine de la forme plus circulaire des particules projetées dans ces conditions. Y. Tanaka et M. Fukumoto [57] ont montré, en effet, que pour des particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  projetées sur des substrats à la température ambiante possédant des mouillabilités différentes, le taux d'éclaboussure était plus faible lorsque le subjectile disposait d'une mouillabilité élevée. Ils ont également observé que sur des surfaces préchauffées à 673K les particules présentaient moins d'éclaboussures. L'élévation de la température des surfaces augmente alors la mouillabilité de surface, caractérisée par un meilleur étalement des particules et donc une meilleure adhérence des particules sur le substrat. De façon plus générale, la mouillabilité des surfaces à revêtir joue un rôle important vis-à-vis de l'adhérence.

### 2.2.3 Modification morphologique

Si le préchauffage provoque une oxydation de la surface, il peut aussi induire une modification physique de sa morphologie. Les observations, effectuées par J.Cedelle et al. [53], par AFM de surfaces chauffées établissent qu'une modification à l'échelle nanométrique s'opère. L'évolution du paramètre  $S_k$  (Skewness), qui rend compte de la dissymétrie du profil de surface, a été relié aux différents traitements des surfaces. Les surfaces préchauffées possèdent un  $S_k$  supérieur ou inférieur à 0, ce qui correspond à des surfaces présentant respectivement des pics ou des creux (figure I.9).

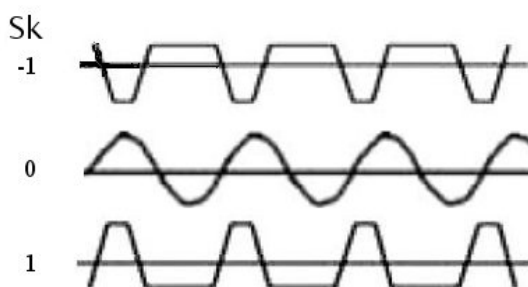


FIG. I.9 – Correspondance entre paramètre  $S_k$  et profil de surface.[53]

Par l'accentuation de la dissymétrie des surfaces, il est alors possible d'augmenter l'aire de contact entre le dépôt et le substrat. La mouillabilité de surfaces préchauffées

ayant un  $S_k > 0$  est plus grande que celle des surfaces présentant peu de relief [53]. Avec une meilleure mouillabilité, le contact thermique entre les particules et le substrat se trouve alors amélioré et permet une solidification plus homogène des particules.

Afin d'assurer l'adhérence des dépôts, les surfaces à revêtir doivent être préparées et traitées. Les modifications des propriétés chimiques, thermiques et géométriques nécessaires pour optimiser le contact et l'interface dépôt/substrat doivent être spécifiques aux matériaux utilisés et aux procédés de projection. Ainsi différentes techniques de préparation de surfaces ont été développées pour s'adapter à ces conditions particulières.

## 2.3 Techniques de préparation des surfaces

Afin de mettre en oeuvre les différentes modifications de surface (chimiques et morphologiques) pour optimiser l'adhérence des dépôts, des procédés de préparation de surface sont employés avant l'élaboration des revêtements. L'élimination des contaminants de surface est indispensable pour obtenir des dépôts de qualité et de multiples techniques ont été développées pour nettoyer ces surfaces (dégraissage chimique). Mais il existe également des procédés permettant de mettre en forme les surfaces (le sablage) dans le but d'assurer l'adhérence des particules sur le substrat. De façon générale, les techniques de traitement conventionnelles ne sont pas employées simultanément à la projection, elles nécessitent des étapes supplémentaires. D'autres techniques plus originales ont alors été développées afin de combiner, en une seule étape, la préparation et la création du revêtement.

### 2.3.1 Techniques de préparation conventionnelles

Le dégraissage chimique [41] des surfaces, bien que très utilisée, est une technique présentant de nombreux inconvénients. Le dégraissage au solvant ou pré-dégraissage fait appel au pouvoir dissolvant des composés chlorés ou chloro-fluorés (le trichloréthylène ou le perchloréthylène par exemple). Ces solvants ne sont pas chers mais inflammables et toxiques ce qui tend à limiter leur utilisation. De plus, le dégraissage chimique implique une réaction qui permet d'éliminer les huiles et les graisses.

L'élimination des déchets issus de ces techniques de nettoyage est une opération coûteuse tout comme le masquage des zones sur lesquelles on ne souhaite pas faire de dépôt ou qui pourraient être dégradées par les produits chimiques employés, sont complexes. Enfin, la simultanéité du nettoyage et de la projection est impossible à réaliser. Le temps qui sépare la réalisation de ces deux opérations doit être le plus court possible pour éviter

la recontamination des surfaces.

Pour compléter cet effet de nettoyage, une étape de sablage peut alors être ajoutée. L'opération consiste à projeter à haute pression, des particules de matériaux abrasifs ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) sur les surfaces à nettoyer. Ce procédé permet de décaper la surface et d'éliminer le reste de la couche de contaminants. Il modifie également la topographie des surfaces en créant des aspérités et des anfractuosités. En effet, une augmentation importante de la rugosité des surfaces soumis au jet de particules abrasives est observée comme par exemple dans le cas du titane traité par des particules de silice (dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ ), de 200 à 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, qui voit sa rugosité passer de 0.3  $\mu\text{m}$  à 1.1  $\mu\text{m}$  [58]. De plus, le sablage soumet le matériau à des contraintes de compression ce qui induit un écrouissage des surfaces et donc une augmentation de leur dureté par déformation plastique. La figure I.10.a montre les déformations subies par le substrat lors du traitement. Les contraintes de compression exercées par le martèlement de la surface se traduisent alors par de fortes déformations sur une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$  (zone 1 sur la figure I.10.a) et par des modifications du réseau cristallin par maclage (des plans cristallins sont orientés différemment dans la zone (2)) sur une épaisseur de 70  $\mu\text{m}$  (la zone 3 correspond au matériau de base, ici du titane).

Des défauts de surface peuvent également être observés comme on peut le voir sur la micrographie de la figure I.10.b où des fissures sont visibles.

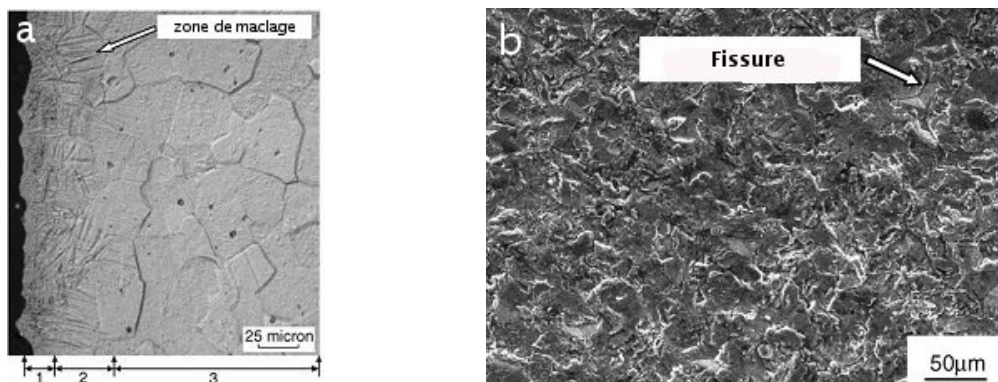


FIG. I.10 – (a) Coupe transversale d'une surface de titane sablée observée au MEB : (1) zone de déformation plastique (2) zone de maillage (3) substrat (b) Micrographie MEB d'une surface de Titane sablée [58]

Ces fissures de quelques micromètres de large ne permettent pas aux particules, qui ont généralement des diamètres dix fois plus grands, d'adhérer efficacement au substrat. D'autres défauts de surfaces peuvent d'ailleurs aussi être introduits par ce type de préparation comme l'enchrassement de particules. L'incrustation de particules est néfaste pour

l'adhérence des dépôts réalisés par projection thermique.

Ainsi le sablage associé au dégraissage des surfaces permet, certes d'obtenir une surface propre présentant une topographie propice à l'adhérence des dépôts mais il peut aussi provoquer des contraintes (par incrustation de particules issues du sablage et par maclage) dans le substrat pouvant générer une diminution des propriétés en fatigue des matériaux. De plus, tout comme dans le cas du dégraissage chimique, le séquençage des opérations de préparation de surface et de projection ne permet pas d'éviter les problèmes de recontamination des surfaces.

C'est pourquoi, des méthodes alternatives de nettoyage non-polluantes ont été développées, comme, par exemple, le décapage par jet d'eau sous moyenne ou forte pression ou le décapage par jet de glace carbonique.

### 2.3.2 Techniques de préparation innovantes

Le décapage par jet d'eau, illustré par la figure I.11, s'effectue par la projection à haute pression (700 bars) d'eau sur les surfaces à nettoyer. Tout comme dans les cas du sablage, le décapage par jet d'eau modifie la topographie des surfaces traitées.

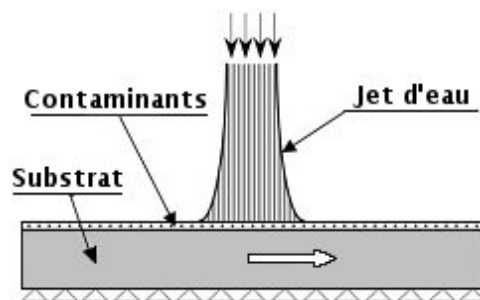


FIG. I.11 – Schéma du décapage au jet d'eau sans abrasif[59]

Ce traitement induit cependant des modifications de surface qui présentent des avantages par rapport au sablage. Il crée d'importantes micro-rugosités et une asymétrie marquée du profil de la surface par rapport à la hauteur moyenne avec un paramètre  $R_{sk}$  (skewness) négatif [60]. Les pics de la surface sont plus resserrés que ceux que l'on peut observer sur des surfaces sablées. Ceci permet d'obtenir une surface de contact plus importante que dans le cas du sablage. Pour des vitesses de balayage plus faible et donc un temps de traitement plus long, les surfaces décapées ont une topographie proche de celle des surfaces sablées. La maîtrise de ce type de technique de nettoyage est cependant délicate dans la mesure où elle fait intervenir des interactions complexes entre le jet d'eau et les surfaces. Bien que présentant un certain nombre d'avantages par rapport

au sablage, ce type de nettoyage reste peu employé. En effet, certaines limites liées aux principes même du procédé ne permettent pas de l'utiliser plus largement. Les matériaux réactifs à l'eau ne peuvent pas être traités par ce procédé. De plus, une étape de séchage est nécessaire car le décapage par jet d'eau humidifie nécessairement le substrat traité.

En ce qui concerne le décapage par jet de glace carbonique (figure I.12), ce procédé utilise, à la fois, l'énergie cinétique du jet de particules de  $\text{CO}_2$  et l'énergie libérée par la sublimation du dioxyde de carbone [61]. L'effet thermique représente près de 60% du processus d'élimination des contaminants, ce qui permet de travailler avec des pressions plus petites (12 bars) qu'avec une méthode de décapage par jet d'eau. Il en résulte alors une diminution des contraintes mécaniques subies par le substrat au cours d'un tel traitement. De plus, du fait de la relative faible dureté des particules de glace carbonique par rapport à d'autres techniques de décapage, il est possible de traiter des surfaces ductiles en éliminant uniquement la couche de polluants par un ajustement des paramètres de traitement.

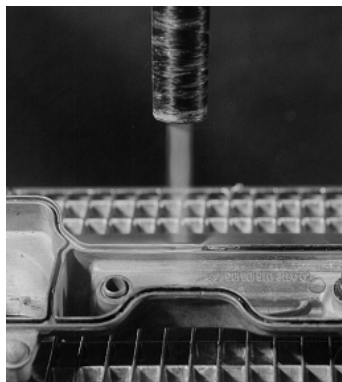


FIG. I.12 – *Décapage par jet de glace carbonique d'un joint de Silicone [61]*

D'autres techniques plus originales, telles que le décapage à l'arc électrique, peuvent être aussi parfois utilisées en projection thermique pour nettoyer les surfaces. En chargeant négativement le substrat et en approchant une pointe chargée positivement, un arc électrique est créé qui élimine les polluants de surface. Néanmoins, cette technique ne peut être employée qu'avec des substrats électriquement conducteurs et il est difficile de cibler une zone à traiter (l'arc se forme par affinité électrostatique). Ce phénomène est donc difficilement contrôlable et localisable. De plus, ce procédé n'est efficace que sous basse pression. Une enceinte sous vide est donc indispensable pour assurer la création de l'arc électrique. C'est pourquoi cette technique est peu employée et se limite à la préparation de surfaces très spécifiques (notamment pour les dépôts réalisés par VPS :Vaccum



Plasma Spraying).

Ces différentes techniques de préparation et de nettoyage de surface nécessitent des installations encombrantes qui génèrent d'importantes perturbations (sablage, jet d'eau). Dans ces conditions, elles ne peuvent pas être employées simultanément à la projection thermique. Cependant, pour éviter la recontamination de la surface, le temps qui sépare le nettoyage du substrat de la projection des particules doit être le plus court possible. C'est pourquoi, l'utilisation de techniques de nettoyage des surfaces, telles que le préchauffage ou encore le décapage laser, pouvant être réalisées en même temps que la projection, est idéale.

Le préchauffage des surfaces a déjà été mentionné (2.2) comme moyen d'amélioration des propriétés interfaciales. L'augmentation de température peut se faire avec une flamme qui, appliquée à l'arrière de l'échantillon (lorsque cela est possible), permet d'éviter toute détérioration de la surface (dépôts possibles de suies et de produits de combustion). Il est également possible d'utiliser des résistances chauffantes pour augmenter la température de la surface. Le fait de chauffer l'arrière de la cible permet un contrôle de la température par pyrométrie plus aisé. Cependant ce procédé ne peut pas être appliqué lorsque la pièce à revêtir est épaisse ou lorsque qu'elle est constituée de matériaux réfractaires. Le préchauffage se fait alors, le plus généralement, grâce à la torche de projection. Celle-ci effectue des passages successifs devant la surface sans projeter de matière ce qui permet d'augmenter la température du substrat. Cependant avec ces dispositifs de préchauffage, le contrôle de la zone traitée est délicat.

L'outil laser peut présenter alors un avantage majeur face à cette problématique. Les propriétés de cohérence et de directivité des faisceaux lasers permettent de cibler précisément les surfaces à traiter. Grâce à l'utilisation de masques à retard de phase [62], il est de plus possible de modifier la forme du faisceau et ainsi d'adapter la morphologie du traitement à la cible. Suivant la durée ou la fréquence des impulsions et la longueur d'onde du rayonnement [63], les propriétés du traitement laser sont modifiées. Ce qui permet de générer des états de surface variables en fonction des caractéristiques du faisceau. Ainsi il est possible, en adaptant la durée des impulsions et leur énergie, de chauffer les matériaux [64] mais également de désorber, par ablation, les contaminants de surface en employant des impulsions très courtes (de l'ordre de la dizaine de nanoseconde) sans générer des phénomènes thermiques importants [55]. Il a également été observé [65, 66, 67] que par accumulation d'impacts laser, il est possible de générer une oxydation des surfaces permettant alors d'augmenter l'adhérence des dépôts comme l'a montré V. Barnier [68]. Sur certains types de matériaux (silicium ou tungstène), la répétition d'impacts laser de très



courtes durées peut générer des modifications particulières de surface avec notamment l'émergence de micropics [69, 70] qui sont susceptibles de conférer au matériau irradié des propriétés spécifiques [71]. Ainsi, suivant les caractéristiques du rayonnement laser (énergie, durée d'impulsion, fréquence, longueur d'onde), il est envisageable de développer de nouvelles structures superficielles favorables à l'adhésion substrat-dépôt.

De par sa souplesse d'utilisation (fibre optique, faisceau focalisé), cet outil est, de plus, intéressant pour la préparation des surfaces avant l'élaboration de revêtements. Il peut être utilisé simultanément à la projection contrairement à la plupart des traitements conventionnels et les cinétiques de traitement peuvent être adaptées aux contraintes de projection.

## Conclusion

Avant l'élaboration d'un dépôt, les surfaces à revêtir doivent être préparées de façon à éliminer les éléments contaminants issus aussi bien de l'environnement direct du matériau (atmosphère ambiante qui peut oxyder la pièce) que des étapes préalables à la projection (découpe, polissage). Il est également nécessaire de générer un état de surface susceptible de promouvoir l'adhérence des particules en fusion qui impactent la surface lors de la réalisation du dépôt. Il peut s'agir, aussi bien, de modifications morphologiques (sablage) que chimiques (création de couches d'oxydes bénéfiques pour l'adhérence [68]). De façon courante, les préparations de surfaces utilisées ne peuvent pas être employées simultanément à la réalisation du revêtement. Elles nécessitent différentes étapes et doivent généralement être combinées entre elles pour permettre de générer, dans un premier temps, une surface possédant une morphologie adéquate et dans un deuxième temps, une surface à revêtir exempte d'éléments polluants. Cependant, parmi les différents traitements de préparation des surfaces, le traitement photonique semble le plus adapté aux procédés d'élaboration de revêtement d'une part car il permet un meilleur contrôle des zones traitées et d'autre part parce qu'il présente une plus grande souplesse (en particulier dans le cas des lasers fibrés) permettant ainsi un traitement simultané à l'étape de projection.

### 3. Traitements photoniques

#### 3.1 Présentation générale

Le laser est une source exceptionnelle de rayonnement, capable de produire dans des bandes spectrales extrêmement fines d'intenses champs électromagnétiques cohérents dans l'intervalle spectral s'étalant de l'infrarouge lointain à l'ultraviolet. L'utilisation des lasers dans l'industrie s'est développée de façon importante durant ces dernières années du fait de leur meilleure qualité, de leur compacité et de leur flexibilité. La gamme des applications industrielles est très vaste. Suivant les niveaux de puissance et les durées d'impulsion le traitement laser peut induire le chauffage des surfaces, la fusion (la refusion laser [72] ou même la vaporisation [73], le soudage [74], le perçage [75]), l'ablation de surfaces (décapage laser) mais aussi la génération d'ondes de chocs mécaniques (choc laser). Ainsi, la multitude des paramètres liés au rayonnement laser : la durée, la fréquence, la longueur d'onde, la densité d'énergie permettent d'adapter le faisceau laser au type de traitement souhaité (figure I.13).

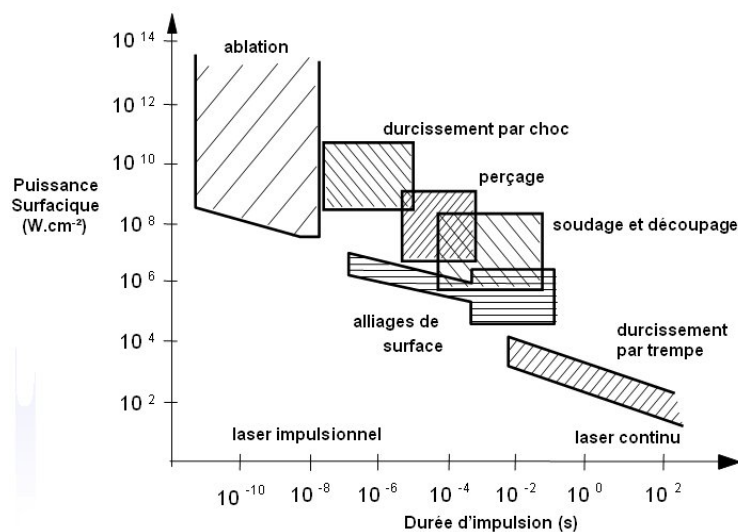


FIG. I.13 – *Domaine d'application des lasers en fonction de leurs caractéristiques (durée d'impulsion et densité de puissance)* [76]

C'est ainsi que depuis une dizaine d'années, une technologie très performante pour nettoyer les surfaces s'est développée particulièrement dans le domaine de la conservation d'art, d'applications de gravure en microélectronique [77] ou même de décontaminations nucléaires [78].

### 3.2 Interaction laser-matière

La rayonnement laser est un rayonnement cohérent, directif et monochromatique. Ces propriétés particulières découlent directement du phénomène à l'origine de la création du faisceau laser : l'émission stimulée. C'est un processus de désexcitation du système atomique. Il se déclenche lorsqu'un atome excité est soumis à un flux de photons dont l'énergie est égale à celle susceptible d'être libérée par l'atome retombant à l'état stable. Le photon incident a donc la même fréquence que celui qui va être émis par la retombée de l'atome au niveau inférieur. Le rayonnement induit possède donc les mêmes propriétés que le rayonnement qui l'a créé : ils ont même phase, même direction et même polarisation. Ce phénomène, généralisé à un système constitué de plusieurs atomes, conduit à une amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement ( Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation : LASER ) [79]. L'émission stimulée est le phénomène à l'origine de la génération d'un faisceau LASER. Elle est ainsi à l'origine des caractéristiques essentielles du rayonnement à savoir sa cohérence temporelle et sa monochromatie. Ces caractéristiques permettent, avec une grande précision , de traiter des surfaces afin de leur conférer des propriétés spécifiques [80, 70]. Des surfaces modifiées par laser peuvent ainsi servir, par exemple, d'émetteurs de champs [69]. Les interactions laser-matière sont cependant complexes et dépendent d'un nombre important de paramètres, tels que la longueur d'onde du faisceau laser, la durée et la fréquence des impulsions laser, mais également tels que la nature et la morphologie des surfaces irradiées.

De façon générale, lorsqu'une onde lumineuse interagit avec une surface, elle est partiellement absorbée et transmise par le matériau tandis qu'une partie de l'intensité lumineuse est réfléchiée. La fraction du rayonnement renvoyée dépend de l'état de surface du matériau (sa rugosité, son degré d'oxydation). La partie absorbée du rayonnement initie alors une augmentation de la température locale du matériau. Pour un matériau absorbant, l'absorption du rayonnement peut être décrite par la loi de Beer-Lambert [81] :

$$I_{abs} = I \exp(-\eta_e \sigma z) \quad (\text{I.ii})$$

où  $I_{abs}$  est l'intensité absorbée,  $I$  l'intensité du faisceau incident,  $\eta_e \sigma$  le coefficient d'absorption du matériau qui dépend de sa nature et de son niveau d'excitation et  $z$  la profondeur dans le matériau.

Cette équation traduit l'interaction du rayonnement avec le système électronique du matériau cible. En effet, un solide peut être considéré comme un assemblage périodique

d'ions entourés d'un nuage d'électrons. Ces derniers peuvent atteindre certains états d'énergie qui sont définis par une structure en bandes : la première bande du système électronique du milieu considéré est appelée bande de conduction et correspond au premier état d'énergie disponible que peuvent atteindre les électrons, la dernière bande est appelée bande de valence et correspond aux électrons les moins liés à leurs noyaux. L'écart énergétique qui existe entre ces bandes est appelé bande interdite ou gap et les électrons constituant la bande de valence ne peuvent atteindre la bande de conduction qu'à condition d'avoir été soumis à une excitation égale ou supérieure à cet écart. Ainsi un matériau est transparent aux photons possédant une énergie inférieure à la largeur de la bande interdite.

Lorsque le matériau est soumis à un flux important de photons, un électron de la bande de valence peut être excité jusqu'à la bande de conduction par l'absorption de plusieurs photons. Lorsque le système est soumis à une telle excitation, des défauts dans l'arrangement des atomes constituant le milieu irradié peuvent apparaître ce qui peut générer la formation d'états électroniques au sein de la bande interdite. Ce phénomène permet aux électrons de la bande de valence d'atteindre plus facilement la bande de conduction. Lorsque la densité d'énergie est importante, les électrons excités peuvent acquérir une énergie suffisante pour exciter, à leur tour, des électrons de la bande de valence par collisions [82]. Ce mécanisme est appelé avalanche électronique et conduit à une augmentation de la densité d'électrons de la bande de conduction. L'évolution de la densité d'électrons dans la bande de conduction  $\eta_e$  est donc gouvernée par l'effet d'excitation des électrons de valence et par l'avalanche multiphotonique :

$$\frac{d\eta_e}{dt} = \alpha I(t)\eta_e(t) + \eta_s \sum_K \sigma \left( \frac{I(t)}{\hbar\omega} \right)^K \quad (\text{I.iii})$$

Le premier terme correspond à la contribution de l'ionisation par avalanche avec  $\alpha$  le coefficient d'ionisation collisionnelle, alors que le second terme traduit l'effet de l'ionisation initiée par l'absorption de photons.  $\eta_s$  est la densité atomique du matériau à l'état solide. La densité d'électrons  $\eta$  de la bande de conduction dépend donc de l'intensité du rayonnement incident  $I(t)$  et de la densité de population d'électrons de la bande de conduction : plus la densité  $\eta_e$  est importante, plus l'intensité du rayonnement incident contribue au peuplement ce niveau d'énergie du système. Lorsque l'excitation porte la densité de population de la bande de conduction à un niveau suffisant, le matériau devient fortement absorbant au faisceau laser.

Les collisions, qui ont lieu lors de l'excitation du système, se traduisent par une augmentation de la température du système. Cette augmentation de température est lo-

calisée et confinée par le paramètre de profondeur d'absorption optique propre à chaque matériau et dépendant de la longueur d'onde du faisceau incident. La dissipation, sous forme de chaleur de cette énergie absorbée, s'effectue alors par conduction dans un volume défini par l'épaisseur de pénétration thermique caractéristique de la durée d'exposition du matériau au rayonnement mais aussi des propriétés thermiques du matériau. Si l'énergie apportée par le rayonnement est suffisamment importante, l'augmentation de température qui en résulte peut être suffisante pour induire la fusion voire la vaporisation du matériau.

### 3.3 Effets du laser sur les matériaux

Une modification morphologique et chimique de la surface peut se produire après un traitement laser relativement intense. Il a été observé [83] qu'une surface pouvait être polie par un laser. En effet, pendant le traitement laser la surface est soumise à une augmentation rapide de la température pouvant entraîner la fusion et l'évaporation du matériau. Avant de se resolidifier, la bain de matière en fusion forme une surface lisse dont l'aspect sera conservé lors de la resolidification. Un autre phénomène contribue aussi au lissage de la surface. En effet, l'énergie laser absorbée chauffe de façon plus effective les pics que les creux. La dissipation de l'énergie, par conduction thermique, est plus efficace dans les creux dans la mesure où un volume de matière donnée possède une aire de contact plus grande avec le reste du matériau. Et, comme la dissipation de l'énergie par convection ou par rayonnement est quasiment nulle dans ce type de configuration, les pics ont une capacité plus faible d'évacuation de l'énergie sous forme de chaleur. Ils sont alors préférentiellement affectés par l'augmentation de température et une plus grande quantité de matière s'évapore ou se liquéfie au niveau des pics qu'au niveau des creux, ce qui provoque un polissage de la surface.

Dans le cadre de la projection thermique, ce lissage peut apparaître néfaste quant à l'adhérence particules/substrat. Il diminue le phénomène d'ancrage mécanique qui est en grande partie responsable de l'adhérence entre le substrat et le dépôt. De plus, la surface de contact diminue entre les particules et le substrat ce qui a également un impact au niveau de l'adhérence physico-chimique. Pour une même surface plane, la mouillabilité sera meilleure si la surface de contact potentielle est plus grande. Cependant une modification de l'énergie de surface est également initiée par le traitement laser dès lors qu'un effet de nettoyage est induit. Un compromis des différents effets devra donc être défini.

L'énergie apportée par le rayonnement laser peut induire aussi un changement de

phase des structures cristallines et même une modification de la composition chimique de la surface par formation d'une couche d'oxyde notamment pour les métaux [83, 84] dès lors qu'ils sont traités à l'atmosphère [65, 66, 67, 80]. Pour ces métaux, un changement de couleur, caractéristique d'un tel phénomène d'oxydation, est observé au niveau des zones traitées. Néanmoins, d'après certaines études [56], il est apparu que les formes oxydées pouvaient présenter une meilleure mouillabilité donc une énergie de surface plus grande, ce qui pourrait expliquer l'origine des taux d'adhérence constatés pour des dépôts réalisés sur des surface traitées par laser. Cela a d'ailleurs été confirmé par les travaux de thèse de Vincent Barnier [68] qui ont permis, à travers l'étude de l'influence de l'oxydation de l'Aluminium sur l'adhérence, de mettre en avant la relation étroite entre formation d'oxyde et accroissement d'adhérence.

Suivant la durée d'exposition des matériaux au rayonnement laser, il est possible de générer différents phénomènes. Une interaction prolongée, entre le faisceau laser et la surface, induit une augmentation de température de la matière mais il est également possible, via des durées d'exposition très courtes (nanoseconde) mais intenses, de générer un décapage de la cible. Pour des impulsions de l'ordre de la nanoseconde, la diffusion thermique est très faible, voire nulle, et permet de traiter une zone très localisée en surface. La forte et brusque concentration d'énergie délivrée par ce type d'impulsion peut donner naissance à des mécanismes susceptibles de nettoyer la surface. Suivant la nature de ces contaminants, différents phénomènes peuvent intervenir. Une couche opaque au rayonnement favorisera l'absorption de l'énergie du faisceau laser et conduira à l'ablation ou à la vaporisation instantanée du matériau opaque du fait de l'augmentation brutale de la température. Dans le cas d'une couche constituée de contaminants transparents au rayonnement, l'énergie est déposée à l'interface substrat/contaminant. Par le jeu des différences de coefficients de dilatation thermique entre le matériau et les polluants, un phénomène d'expulsion des contaminants de surface est alors observé. Pour de fortes intensités, un plasma peut même se former au dessus de la surface par ionisation de la matière vaporisée ou du gaz environnant. Cette ionisation est initiée par une émission d'électrons provenant soit de la surface soit du panache de matière vaporisée. L'expansion de ce plasma crée alors une onde de choc produisant ainsi un décapage des contaminants. Le plasma formé étant opaque au rayonnement qui l'a généré, celui-ci occulte, durant son expansion, la surface en absorbant les impulsions incidentes. Lorsque le plasma se détend, il s'atténue et les impulsions incidentes peuvent alors, à nouveau, ioniser la surface du matériau et un nouveau plasma peut donc se former.

Ainsi l'utilisation de lasers à impulsions courtes et de forte puissance permet d'éli-

miner des composés adsorbés à la surface d'un matériau. Néanmoins, d'autres effets peuvent aussi être observés suivant l'application (cas de puissances élevées) induisant des modifications de structures cristallines [85] ou encore de composition chimique (oxydation superficielle) [67]. Par multiplication du nombre d'impulsions, il est possible aussi d'induire des modifications de la morphologie des surfaces [83].

Ainsi, l'utilisation de lasers, pour nettoyer ou modifier des surfaces, est un procédé efficace et plus aisé à mettre en oeuvre que les différents traitements conventionnels (traitement chimique par exemple). Dans le cadre de la projection thermique, le décapage laser des surfaces à traiter a déjà prouvé son efficacité [4, 5] par l'élimination des contaminants et par la création d'un état de surface favorable à l'adhérence des particules. Connu sous le nom de PROTAL<sup>®</sup> (PROjection Thermique Assistée par Laser), ce procédé, qui associe un laser de décapage et la projection thermique, permet de combiner simultanément la préparation des surfaces et la réalisation des revêtements. Les interfaces substrat/dépôt obtenues avec ce procédé sont propres, lisses et ne présentent pas de défauts comme cela peut être le cas avec les techniques de préparations conventionnelles (sablage).

D'après les précédentes études, le laser permet de combiner de multiples effets bénéfiques pour l'étalement et l'adhérence des particules. Les lasers peuvent ainsi permettre de désorber les contaminants de surface mais ils peuvent également modifier chimiquement et physiquement les surfaces afin de leur conférer des propriétés favorisant la création de liaisons dépôt-substrat. Ils peuvent également apparaître ainsi comme de bons candidats à la préparation de surface avant projection thermique.

## Chapitre II.

# Maîtrise de la préparation de surface

L'état de surface des substrats, avant l'élaboration d'un revêtement, est un paramètre important qui a un impact significatif sur l'étalement des particules projetées. L'utilisation de procédés de préparation de surface est alors indispensable pour garantir une bonne adhérence entre le substrat et le dépôt. Des techniques de nettoyage et de modifications de surfaces, telles que le dégraissage chimique ou le sablage, sont généralement employées afin de générer un état de surface favorable à une bonne qualité interfaciale dépôt/substrat. Bien que ces procédés permettent d'obtenir de bonnes valeurs d'adhérence, ils présentent néanmoins des inconvénients. Ils peuvent notamment engendrer une fragilisation du matériau traité, soit par attaque chimique (dégraissage), soit par détérioration mécanique (sablage). Il arrive également que les préparations de surface engendrent des défauts d'interface à partir desquelles des fissures peuvent s'initier et aboutir au décollement du dépôt. Pour le nettoyage des surfaces, des problèmes environnementaux liés à l'élimination des résidus peuvent également se produire. Un autre défaut des techniques couramment employées réside dans le fait qu'elles ne peuvent généralement pas être utilisées simultanément à la projection thermique. Elles nécessitent en effet d'être réalisés dans des enceintes ou des conditions particulières qui sont incompatibles avec le procédé de projection thermique. Il existe cependant des procédés (tels que le procédé PROTAL<sup>®</sup>) qui emploient des lasers. Grâce à la diversité et la souplesse de ces derniers, ces procédés peuvent être utilisés de façon simultanée à la projection thermique. Ainsi, la combinaison d'un laser d'ablation pour nettoyer les surfaces et d'un laser de préchauffage afin d'augmenter la température des surfaces avant projection a été envisagé.

Ce chapitre propose une présentation technique de l'association des deux lasers ainsi qu'une étude des modifications induites par la combinaison des lasers sur des matériaux possédant des propriétés physiques et thermiques différentes.



# 1. Combinaison préchauffage/ablation

## 1.1 Présentation des lasers

Afin d'assurer le décapage et le préchauffage des surfaces, deux lasers possédant des caractéristiques spécifiques ont été utilisés. De type Nd-YAG (acronyme du nom anglais : Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet), les deux lasers émettent dans l'infrarouge avec une longueur d'onde de 1064 nanomètres. Ce rayonnement est particulièrement adapté au traitement de surface des matériaux car le faisceau laser peut être transporté, via une fibre optique, du module où est généré le rayonnement au lieu de traitement. La flexibilité des fibres optiques permet alors de traiter des pièces complexes et offre une liberté de mouvement de la tête relativement importante. Même si les lasers utilisés sont basés sur la même technologie, ils possèdent des caractéristiques différentes afin de remplir leur rôle respectif à savoir le décapage des contaminants et le préchauffage des surfaces.

### 1.1.1 Laser de décapage

Le laser de décapage est un laser pulsé développé par la société QUANTEL et commercialisé sous la désignation de Laserblast 1000. La durée des impulsions est courte : 10 nanosecondes afin de créer et de générer des phénomènes violents en extrême surface pour détacher et décapier les polluants de surface. Il délivre des impulsions de 335 mJ, avec une fréquence pouvant aller jusqu'à 120 Hz, pour une puissance moyenne de 40 W. Les densités de puissance instantanées délivrées atteignent  $10^8 \text{ W.cm}^{-2}$  et permettent de vaporiser les graisses et les molécules adsorbées sur les surfaces. Le système laser est constitué de 4 modules (figure II.1). Les faisceaux issus des différentes sources sont transportés, via des fibres optiques, jusqu'à 2 têtes optiques qui ont pour rôle de mettre en forme les faisceaux.

Les têtes optiques sont constituées de lentilles afin de focaliser les faisceaux mais également d'un cristal à retard de phase qui permet de modifier la géométrie du faisceau. A la sortie des fibres optiques le faisceau est circulaire avec une répartition gaussienne de l'énergie. Le cristal introduit différents retards de phase ce qui permet de mettre en forme le faisceau [62]. Ainsi, à la sortie du système optique, au point de focalisation, le faisceau présente une forme rectangulaire et une répartition homogène de l'énergie (figure II.2). Cette configuration particulière du faisceau permet de générer des zones décapées de façon homogène et dont la forme est adaptée au jet des particules issues du procédé de projection. Le système optique est composé de deux têtes lasers ce qui permet

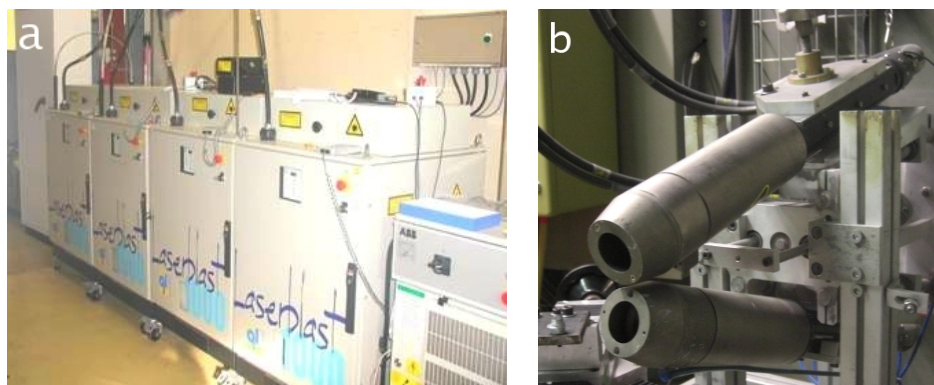


FIG. II.1 – Photographies (a) des 4 modules Laserblast qui constituent les sources du laser de décapage (b) des têtes laser.

de disposer de deux tâches rectangulaires. Il est ainsi possible d'adapter le dispositif en plaçant les tâches lasers l'une à côté de l'autre ou l'un au-dessus de l'autre.

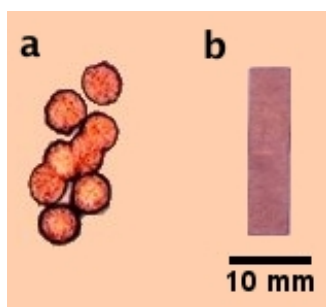


FIG. II.2 – Impacts du faisceau du laser de décapage (a) à la sortie des fibres lasers (b) après traitement du faisceau par le cristal et le système optique de la tête laser.

### 1.1.2 Laser de préchauffage

Le laser qui permet de chauffer les surfaces est également un laser pulsé mais il possède des caractéristiques de puissance et de durée d'impulsion spécifiques. C'est un laser commercialisé par la société Cheval Frères qui est, à l'origine, destiné à la découpe de matériaux (figure II.3 a).

Cependant, de par la durée et l'énergie des impulsions qu'il délivre, il est possible, en utilisant un système optique adapté, d'augmenter la température des surfaces traitées. La durée des impulsions délivrées par le laser peut être modulée de 0,5 à 10 millisecondes. Il délivre des impulsions pouvant aller jusqu'à 120 J avec une fréquence maximale de 100 Hz. La puissance moyenne maximale peut atteindre 1100 W ce qui permet d'accroître la

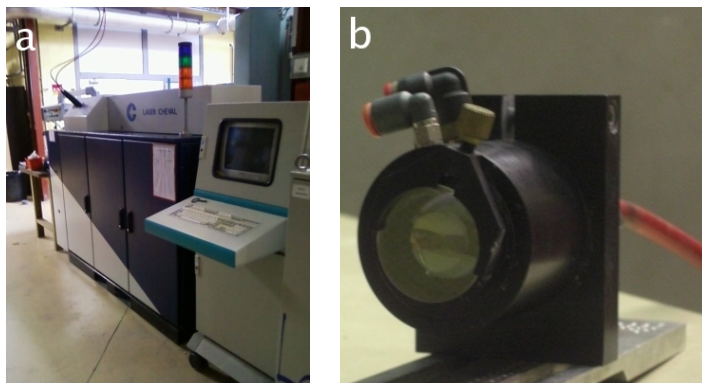


FIG. II.3 – Photographies (a) du laser Cheval (b) de la tête laser.

température des surfaces traitées. Le faisceau à la sortie de la tête optique, spécialement conçue pour réaliser le chauffage des surfaces (figure II.3 b), est de forme circulaire avec un diamètre équivalent au diamètre du jet de poudre en surface du substrat et une répartition énergétique de forme gaussienne (figure II.4).

Les lasers utilisés pour traiter les surfaces avant la réalisation d'un dépôt possèdent des caractéristiques différentes ainsi que des plages de fonctionnement différentes. Ainsi, afin de créer un procédé cohérent et contrôlable, il a été nécessaire de mettre au point un dispositif de synchronisation entre les lasers.

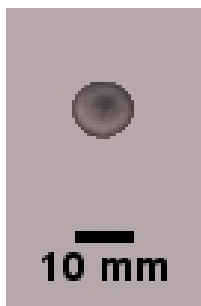


FIG. II.4 – Impact, sur papier thermique, du laser de préchauffage.

## 1.2 Principe de la synchronisation

Lors de précédentes études [4], il a été observé que la superposition du laser d'ablation et du laser de préchauffage était bénéfique pour l'étalement des particules en particulier pour les substrats d'alliage de titane TA6V et d'acier inoxydable 304L. Cependant, jusqu'à présent, les deux lasers n'étant pas synchronisés l'un à l'autre, il n'était pas possible de contrôler la séquence des tirs et de certifier la superposition temporelle des

impulsions. C'est pourquoi il a été mis au point un dispositif permettant de connecter les deux modules laser entre eux ainsi qu'un montage permettant de vérifier et d'étalonner la synchronisation.

Pour ce faire, le laser Quantel a été relié au laser Cheval via une carte d'acquisition (Texas Instrument DAQPad-6020E(BNC)) (Annexe A). C'est le signal du laser Quantel qui est pris comme référence et qui donne l'ordre de tir. Ce signal est repris par la carte d'acquisition. Les impulsions qui le composent sont allongées pour qu'elles puissent être perçues par le laser Cheval, et un retard plus ou moins long peut être introduit par cette même carte d'acquisition ce qui permet de contrôler la séquence de tir (figure II.5).

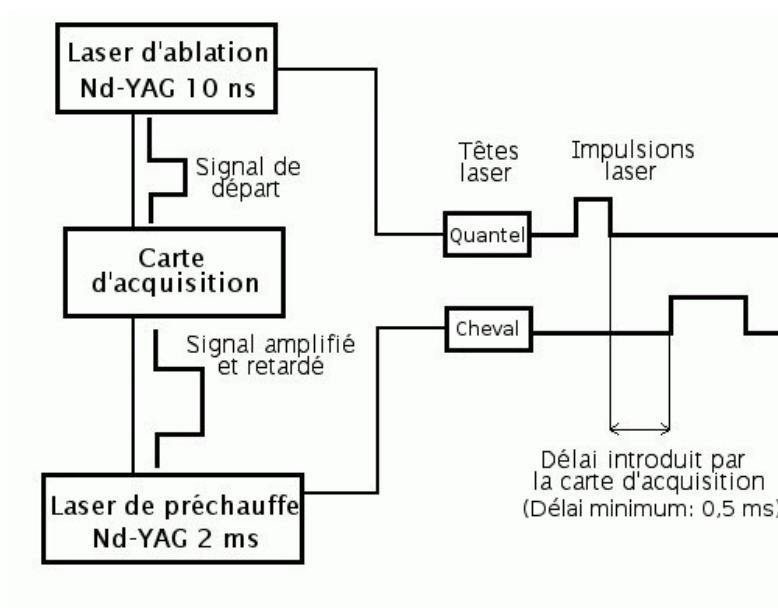


FIG. II.5 – Schéma du principe de la synchronisation entre le laser d'ablation et le laser de préchauffe.

Afin de tester la synchronisation des 2 outils laser un montage spécial a dû être mis au point.

### 1.3 Dispositif expérimental de contrôle de la séquence des tirs lasers

Pour déterminer le décalage temporel entre le train d'impulsion du laser Quantel et celui du laser Cheval il a été nécessaire de développer un dispositif capable de détecter un décalage temporel de l'ordre de la milliseconde, et ce, sur un train d'au moins 10 impulsions afin de vérifier la stabilité de la synchronisation.

Afin d'obtenir une résolution temporelle, au moins égale à la milliseconde, le décalage temporel a été traduit en décalage spatial : un cylindre animé d'un mouvement rotatif traverse les faisceaux lasers (figure II.6). Le cylindre est recouvert d'un papier thermique sur lequel les impacts des 2 lasers peuvent être clairement identifiés. Il est ainsi possible de déterminer le retard d'un laser par rapport à l'autre en mesurant simplement la distance séparant l'impact du premier laser de celui du deuxième laser.

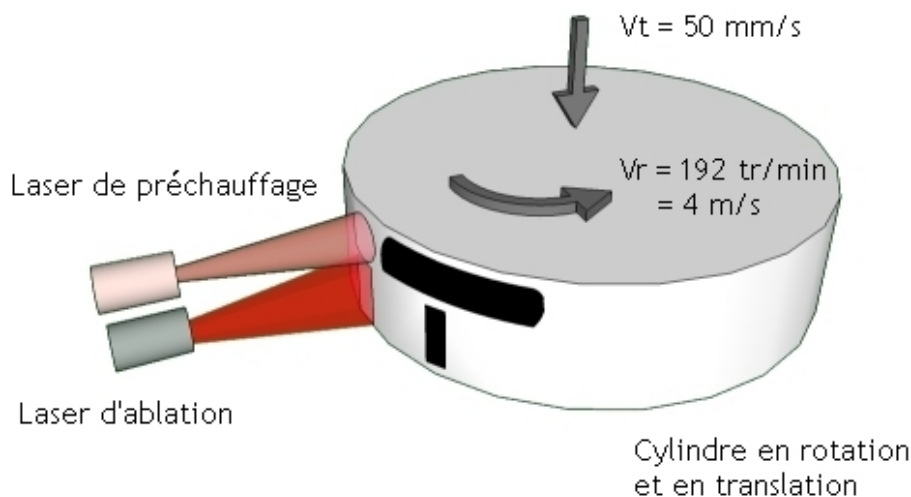


FIG. II.6 – Schéma du montage permettant de tester la synchronisation des lasers.

Les dimensions du cylindre (diamètre de 40 cm) et sa vitesse de rotation ( $192 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ont été choisies de telle sorte qu'un décalage spacial entre les impacts des deux lasers d'un millimètre représente un décalage temporel de  $250 \mu\text{s}$ . La résolution spatiale est suffisamment grande pour être mesurée précisément et simplement. La résolution temporelle, quant à elle, est suffisamment petite pour garantir un contrôle et une bonne observation du décalage introduit par la carte d'acquisition. Le défilement du cylindre, en rotation devant les faisceaux lasers, permet d'obtenir des traces sur le papier thermique qui correspondent à un train d'une dizaine d'impulsions. En effet la largeur du cylindre (7,5 cm), la vitesse de passage du cylindre devant les faisceaux ( $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ainsi que la fréquence des lasers (20 Hz) ont été choisis pour permettre de définir le niveau de stabilité du montage de synchronisation.

Un premier essai a été réalisé, sans synchronisation entre les lasers, avec une fréquence de 20 Hz pour les deux systèmes. La figure II.7 montre les impacts des impulsions lasers recueillies sur le papier thermique en position fixe (figure II.7 a) ou en mouvement (figure II.7 b).

Trois paires d'impacts constituées d'un impact allongé et d'un impact rectangulaire

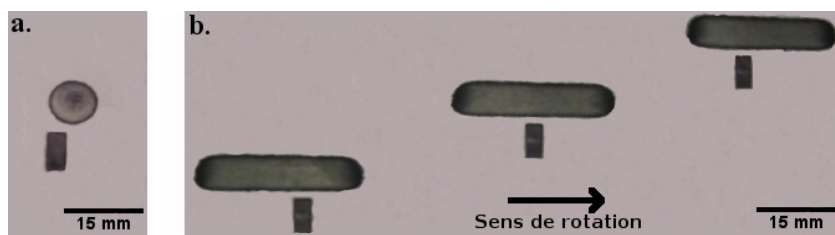


FIG. II.7 – Photographies des impacts lasers observés (a) sans rotation et sans translation du cylindre (b) lorsque le montage est mis en mouvement mais sans synchronisation entre les lasers.

sont observées. Les impacts allongés correspondent aux impulsions du laser Cheval qui ont une durée de 8 ms et donc une représentation spatiale via le montage égale à 3,2 cm. Les impulsions rectangulaires sont celles du laser Quantel qui ne sont pas déformées puisque leur durée (10 ns) est trop petite pour être visible via le montage. Les 3 couples d'impacts se rapportent à 3 tours du cylindre, ils sont donc séparés les uns des autres par 6 autres couples.

Les impacts lasers sont au départ l'un au dessus de l'autre (figure II.7 a) mais au fur et à mesure de la rotation, un décalage apparaît (figure II.7 b). Cela est dû au fait que les deux lasers n'ont pas la même horloge générant les trains d'impulsions. Les fréquences des 2 lasers ne sont donc pas exactement les mêmes c'est pourquoi on observe un retard croissant entre les impulsions délivrées par le laser de préchauffage (Cheval) et celles délivrées par le laser d'ablation (Quantel).

Même s'il y a un recouvrement entre les impulsions issues du laser d'ablation et celles du laser de préchauffage, il est nécessaire de connecter les 2 lasers entre eux afin qu'une seule horloge délivre un même signal aux 2 lasers.

Les 2 lasers ont donc été connectés via la carte d'acquisition et la synchronisation a été testée. Comme l'illustre la figure II.8, les couples d'impulsions restent identiques au cours du temps, aucun décalage n'est observé.

Aucun retard n'a été appliqué par le biais de la carte d'acquisition. Les impulsions des 2 lasers sont simultanées. Cela signifie que la connexion entre les lasers n'introduit pas de retard important du signal délivré par le laser d'ablation ou, du moins, ce retard est tellement faible qu'il n'a pas de conséquence perceptible sur la synchronisation.

Le montage réalisé pour la synchronisation des 2 lasers fonctionne donc parfaitement et il est désormais possible de contrôler précisément la séquence de tir. En effet, l'introduction d'un retard, entre le signal délivré par le laser d'ablation et celui perçu par le laser de préchauffage, permet de jouer sur l'ordre dans lequel les impulsions viennent

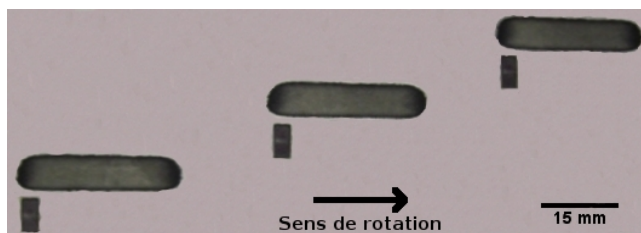


FIG. II.8 – Photographies des impacts lasers observés lorsque le montage est mis en mouvement avec synchronisation entre les lasers.

irradier la surface à traiter. Pour un retard nul, les impulsions des 2 lasers frapperont la surface simultanément. En introduisant un retard plus important il est possible de modifier la séquence de tir des lasers. Par exemple, en introduisant un délai égal à la période du laser quantel auquel a été soustrait la durée de l'impulsion du laser Cheval, il est possible de faire en sorte que l'impulsion du laser de préchauffage frappe la surface avant celle du laser Quantel d'ablation. Grâce à ce dispositif, la préparation des surfaces avant projection par combinaison du laser de préchauffage et du laser d'ablation est contrôlée précisément.

Afin de caractériser l'impact de ces traitements lasers sur les matériaux irradiés, des mesures de températures et des simulations numériques ont été réalisées. Les résultats ainsi obtenus vont permettre de définir et de cerner les interactions thermiques mises en jeu lors des traitements photoniques.



## 2. Mesure des interactions thermiques laser/matière

Le traitement des surfaces par lasers peut générer des états de surface et des modifications très variés en fonction des caractéristiques du faisceau mais aussi en fonction des propriétés des matériaux cibles [86, 73, 66]. Il est donc nécessaire d'analyser les interactions se produisant entre le rayonnement issu des lasers et les surfaces et notamment les interactions thermiques qui gouvernent de nombreux mécanismes de modifications de surface (oxydation [85], création de cratères [23]). Une analyse de l'évolution de la température de différents matériaux traités par laser est donc proposée.

### 2.1 Les matériaux étudiés

Dans cette étude 3 matériaux ont été choisis : un alliage d'aluminium (aluminium 2017 : A2017), un alliage de titane (Ti-6Al-4V : TA6V) et un acier inoxydable (304L : I304L). Leur composition et leurs caractéristiques thermiques et physiques sont présentées respectivement dans le tableau II.1 et II.2.

TAB. II.1 – *Composition des matériaux [87]*

Composition en masse (%)								
A2017	Al	Cu	Cr	Mn	Fe	Mg	Ti	Zn
	94	4	0,1	0,7	0,7	0,6	0,15	0,25
I304L	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	C
	69,35	18,25	10,5	1,25	0,6	0,02	0,015	0,015
TA6V	Ti			Al			V	
	90			6			4	

Ces 3 alliages sont couramment employés en projection thermique. L'alliage de titane Ti-6Al-4V combine une résistance importante à la corrosion, une bonne biocompatibilité et possède des caractéristiques mécaniques qui lui permettent de résister à de fortes contraintes. Il est largement employé dans l'industrie, notamment en aéronautique ou dans des applications biomédicales [88]. Les alliages d'aluminium sont également très employés dans de nombreux domaines, tels que l'industrie automobile et l'aéronautique, car ils permettent d'alléger les pièces mécaniques tout en conservant une résistance suffisante pour supporter les efforts appliqués aux structures [89]. Cependant les caractéristiques de surface (caractéristiques tribologiques, résistance à la corrosion,...) de ces alliages d'aluminium sont généralement inférieures aux matériaux conventionnels (acier). Ainsi



le comportement en fatigue, l'usure ou la dureté des alliages d'aluminium présentent des propriétés moins intéressantes que les aciers couramment employés [90]. Le recours à des traitements de surfaces est souvent nécessaire et l'élaboration par projection thermique de revêtements présentant des caractéristiques appropriées à l'application visée est très employée.

 TAB. II.2 – *Caractéristiques des matériaux (à 25°C)*

	A2017	I304L	TA6V	Ref.
Densité ( $\rho$ ) [kg.m <sup>-3</sup> ]	2796	7905	4470	[87]
Liquidus ( $T_{fus}$ ) [°C]	786	1673	1878	
Conductivité thermique (k) [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	140	15	7	
Capacité thermique massique ( $C_p$ ) [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	982	510	563	
$Q_{fus} =$ [J.cm <sup>-3</sup> ]	1334	5535	3467	
Absorptivité à 1064 nm	5	55	45	[91, 92]

L'acier inoxydable 304L est également couramment utilisé, notamment pour l'élaboration d'ustensiles de cuisine (casserolles, poêles). En effet, ses propriétés thermiques et mécaniques lui assurent une bonne résistance à la température et à la déformation [93].

Les 3 matériaux ont été choisis car ils possèdent des propriétés différentes en particulier en ce qui concerne leur comportement thermique. En considérant les caractéristiques physiques des matériaux et en appliquant une relation simple (équation II.i [94]) qui permet d'évaluer la quantité d'énergie nécessaire pour atteindre leur point de fusion, il est possible d'évaluer cette différence de comportement.

$$Q_{fus} = \rho C_p (T_{fus} - T_{amb}) \quad (\text{II.i})$$

avec  $\rho$  la densité du matériau,  $C_p$  sa capacité thermique,  $T_{fus}$  sa température de fusion et  $T_{amb}$  la température initiale du matériau à savoir la température ambiante.

Ce calcul simple réalisé pour les 3 matériaux montre que l'énergie nécessaire pour atteindre le point de fusion de l'A2017 ( $Q_{fus}^{A2017}=1334$  J.cm<sup>-3</sup>) est 2 fois moins grande que celle requise pour atteindre le point de fusion du TA6V ( $Q_{fus}^{TA6V}=3467$  J.cm<sup>-3</sup>). Quant à l'acier inoxydable I304L, l'énergie requise est encore plus grande ( $Q_{fus}^{I304L}=5535$  J.cm<sup>-3</sup>). Comparées à la conductivité thermique de l'A2017 ( $k_{A2017}=140$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), les conductivités thermiques du TA6V ( $k_{TA6V}=7$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et de l'I304L ( $k_{I304L}=15$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) sont très faibles. Le comportement thermique et la capacité des matériaux à évacuer l'énergie sous forme de chaleur sont affectés par ces différences. L'A2017 a

une grande conductivité thermique ce qui induit une propagation rapide de l'énergie thermique dans le volume de matière. Ceci n'est pas le cas du TA6V et de l'I304L : la faible conductivité thermique de ces matériaux ne permet pas à l'énergie thermique de se propager rapidement dans le volume de matière. Dans ces conditions, l'énergie thermique se trouve confinée dans un volume réduit.

Afin d'illustrer les différences de comportement thermique des matériaux, une simulation numérique simple a été réalisée à l'aide d'un programme (FreeFem++) de calcul par éléments finis (Annexe B). En considérant l'équation de la chaleur (équation II.ii [94]) et en ne prenant en compte que le phénomène de conduction thermique il est possible d'illustrer, par un cas simple, le comportement des différents matériaux soumis à un gradient thermique.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \Delta T \quad (\text{II.ii})$$

Dans le cas modélisé, une pièce de 25 mm de large et de 10 mm d'épaisseur a été considérée. Cet objet est soumis, sur sa face supérieure, à une élévation de température jusqu'à une température de 420 K alors que les 3 autres faces sont maintenues à température ambiante (300 K). La modélisation a été réalisée en 2 dimensions et les résultats présentés sur la figure II.9 montrent l'évolution de la température 2 secondes après le début de l'application de l'élévation de température.

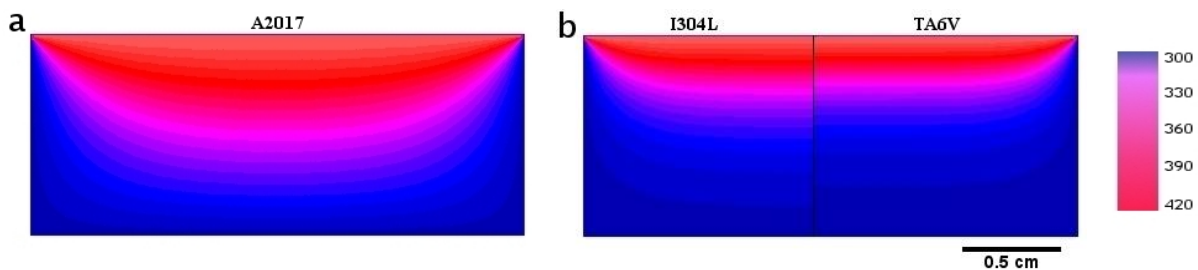


FIG. II.9 – Modélisation par éléments finis de l'évolution de la température au sein (a) de l'A2017 (b) de l'I304L et du TA6V.

Les modélisations de la propagation d'énergie sous forme de chaleur au sein des 3 différents matériaux montrent donc clairement leur différence de comportement thermique. Dans le cas de l'A2017 (figure II.9 a) la zone affectée thermiquement est plus importante, l'énergie thermique s'est propagée plus rapidement dans le volume de matière que dans le cas de l'I304L et du TA6V. Dans le cas de l'I304L et du TA6V, l'évolution du front thermique est moins rapide et les 2 simulations présentent des similitudes. Cependant une légère différence entre ces deux simulations peut être observée, l'I304L, du fait de sa

conductivité thermique plus élevée que celle du TA6V, est affecté plus en profondeur par l'augmentation de température. Ces modélisations confirment les premières tendances déduites des paramètres thermiques des matériaux.

Ajoutées à ce phénomène, des différences de comportement vis à vis du rayonnement laser viennent de plus interagir. En effet, les coefficients d'absorption à 1064 nm des 3 matériaux diffèrent, l'interaction laser matière devrait induire des modifications particulières pour chaque échantillon. L'I304L possède une absorption importante à 1064 nm (55%). Cependant, de par sa densité et sa capacité calorifique massique élevées, il est nécessaire d'apporter une quantité importante d'énergie afin d'augmenter d'un degré un centimètre cube de matière :  $\rho^{I304L} C_p^{I304L} = 4,03 \text{ J}$ .

Pour le TA6V il n'est nécessaire d'apporter que :  $\rho^{TA6V} C_p^{TA6V} = 2,51 \text{ J}$  pour augmenter d'un degré un centimètre cube de matière alors que l'absorption à 1064 nm (45%) est proche de celle de l'I304L. Cela signifie que le TA6V sera plus affecté thermiquement que l'I304L par les traitements lasers et l'élévation de température. Du fait de la faible conductivité thermique de l'alliage de titane, l'énergie thermique sera confinée sur une faible épaisseur ce qui risque de générer une fusion superficielle de la surface de TA6V alors que ce phénomène sera moins perceptible pour l'I304L.

L'A2017 quant à lui combine une faible absorption à 1064 nm (5% [91]), une énergie relativement faible ( $\rho^{A2017} C_p^{A2017} = 2,74 \text{ J}$ ) pour augmenter d'un degré un centimètre cube de matière et une conductivité thermique importante. Il est possible dans ces conditions que, contrairement au TA6V, les surfaces d'A2017 n'atteignent pas l'état de fusion car l'énergie laser sera dans un premier temps moins absorbée et dans un deuxième temps l'énergie thermique, qui résulte de la conversion du rayonnement laser, sera plus rapidement propagée et dissipée au sein du volume de matière.

Ainsi compte tenu de ces différentes caractéristiques, une quantification de ces nombreuses interactions et modifications s'impose. Pour quantifier l'élévation de température initiée par les traitements laser sur les 3 matériaux, des observations thermiques ont donc été réalisées. Ces observations ont de plus été complétées par des modélisations numériques.

## 2.2 Outils de mesure des flux thermiques (Interaction laser matière)

### 2.2.1 Caméra thermique/Pyromètre

La mesure de température par pyrométrie utilise le rayonnement émis par la surface du matériau dont on souhaite connaître la température. En effet tous les corps

émettent un rayonnement électromagnétique issu de l'agitation atomique et moléculaire associée à l'énergie interne du corps. Cette énergie est proportionnelle à la température du corps et est émise sur un spectre de longueurs d'ondes qui s'étend de l'ultraviolet 0,1  $\mu\text{m}$  jusqu'à l'infrarouge (1000  $\mu\text{m}$ ) (figure II.10). Il inclut le domaine visible mais n'occupe qu'une faible portion du spectre d'ondes électromagnétiques.

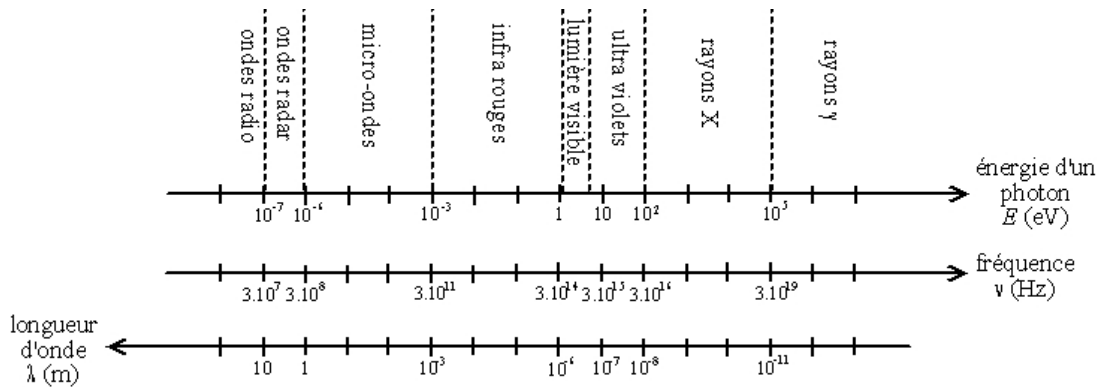


FIG. II.10 – Spectre des ondes électromagnétiques en longueur d'onde, fréquence et énergie des photons [95].

Cette énergie thermique rayonnée par les surfaces peut être mesurée par pyrométrie optique, elle dépend de la température, de la longueur d'onde et des propriétés émissives du substrat. Elle peut s'exprimer en terme de luminance spectrale  $L(\lambda, T)$  :

$$L(\lambda, T) = \epsilon_{\lambda}^{mat} \frac{C_1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \quad (\text{II.iii})$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde,  $T$  la température,  $\epsilon_{\lambda}^{mat}$  l'émissivité spectrale du matériau et  $C_1$ ,  $C_2$  les deux constantes de Planck [96].

D'un point de vue expérimental, l'énergie issue du rayonnement thermique est convertie en tension électrique à l'aide de photodétecteurs [97] :

$$U = L(\lambda, T) f_{\lambda} \quad (\text{II.iv})$$

avec  $U$  la tension de sortie du photodétecteur et  $f_{\lambda}$  la fonction de l'appareil prenant en compte le trajet optique, depuis l'objet jusqu'au détecteur (atmosphère gazeuse, optiques, filtres...), et la partie électronique de la conversion d'énergie des photons en tension électrique.

Pour s'affranchir de la fonction  $f_{\lambda}$  de l'appareil de mesure, une calibration, qui consiste à mesurer le rayonnement émis par un matériau dont on connaît à la fois la température et l'émissivité spectrale, est réalisée. La calibration est effectuée sur un corps noir qui possède une émissivité égale à 1.

Généralement, la température des substrats est déterminée en utilisant un pyromètre optique monochromatique. Avec ce type de pyromètre, il est nécessaire de connaître l'émissivité du matériau  $\epsilon_{\lambda}^{mat}$  afin de déterminer la température de la surface émettrice. Pour déterminer cette émissivité, les surfaces sont donc chauffées jusqu'à une certaine température que l'on mesure grâce à un thermocouple. La température mesurée par le pyromètre est alors ajustée, en modifiant l'émissivité prise en compte par celui-ci, jusqu'à ce que la température observée par le pyromètre coïncide avec la température relevée par le thermocouple.

Ainsi, pour ajuster le préchauffage des surfaces par laser, il est nécessaire de connaître l'élévation de température induite par l'irradiation laser. Un pyromètre monochromatique a donc été utilisé pour mesurer la température des matériaux. Cependant, le temps de réponse de ce dispositif s'est avéré trop lent par rapport au temps d'interaction du laser de préchauffage avec les surfaces. En effet, celui-ci délivre des impulsions de l'ordre de la milliseconde dont l'impact sur la température des surfaces ne peut être suivi par pyrométrie classique (qui possède des temps de réponse de l'ordre du dixième de seconde). De plus, avec les cinétiques de projection (la vitesse de passage du support de projection devant la torche est de l'ordre de  $200 \text{ mm.s}^{-1}$ ), les informations recueillies par un pyromètre statique (qui ne suit pas le mouvement du support de projection) sont relativement pauvres. Les informations recueillies en statique ont néanmoins permis d'ajuster les paramètres  $\epsilon$  d'émissivité des surfaces.

Pour les mesures dynamiques, une caméra thermique rapide a été utilisée afin de déterminer l'élévation de température générée par le traitement de préchauffage laser. Cette caméra (Flir system - Thermovision 320M) permet de saisir une image thermique des échantillons toutes les 1,1 millisecondes (figure II.11). Grâce à la grande fréquence d'échantillonnage de la caméra thermique, il est possible de détecter et de mesurer l'élévation de température induite par le préchauffage laser. La figure II.11 montre un enregistrement, effectué par la caméra thermique, de l'évolution de la température d'une surface d'I304L traitée par 4 impulsions de 6 ms à 40 Hz générées par le laser de préchauffage. Les 4 impulsions sont clairement identifiables et leur durée correspond parfaitement à la durée nominale. Cette observation permet également de constater que la fréquence des impulsions est également respectée.

La caméra thermique fonctionne sur le même principe que celui du pyromètre optique : le rayonnement émis par la surface est capté et mesuré puis la température de la cible est déduite de ces informations. L'émissivité des surfaces doit également être connue pour permettre d'obtenir la température réelle de la surface. L'étalonnage des

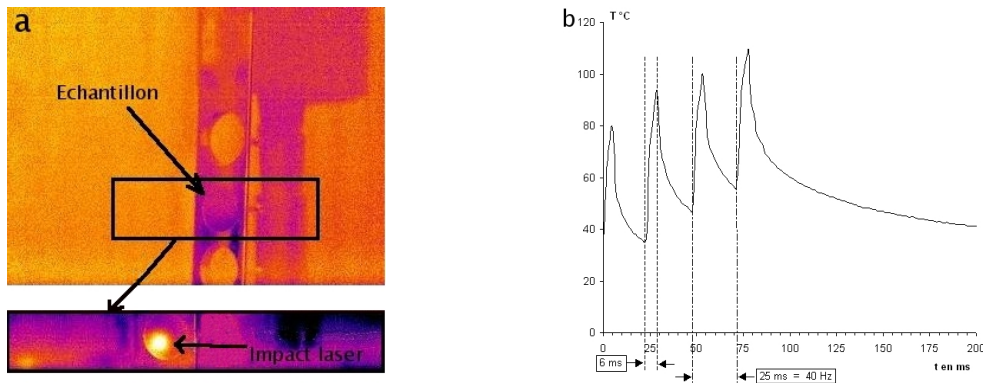


FIG. II.11 – (a) Image obtenue grâce à la caméra thermique du montage permettant de traiter les surfaces grâce aux lasers (b) Evolution de la température, mesurée par la caméra thermique, d'une surface d'I304L traitée par 4 impulsions de 6 ms à 40 Hz générées par le laser de préchauffage.

surfaces a été réalisé à l'aide d'un thermocouple et par l'ajustement de l'émissivité afin de faire correspondre la mesure par la caméra thermique et la mesure plus fiable du thermocouple. Les différentes surfaces ont été chauffées par une plaque électrique jusqu'à ce qu'elles atteignent 120°C puis l'émissivité a été ajustée. Les différentes émissivités ainsi obtenues sont présentées dans le tableau II.3.

TAB. II.3 – *Emissivités des surfaces*

Matériaux	Emissivité $\epsilon$
A2017	0,9
I304L	0,45
TA6V	0,7

La température d'étalonnage de la caméra thermique pour déterminer les émissivités a été choisie de façon à ce qu'elle soit proche des températures que l'on souhaite atteindre avec le laser de préchauffage. En effet, l'émissivité dépend de la température et celle-ci dépend de l'état de surface tant d'un point de vue topographique que d'un point de vue chimique (présence d'oxydes ou non). Il est donc nécessaire de calibrer l'émissivité des surfaces avec des conditions maîtrisées et proches des conditions expérimentales.

Afin de vérifier la fiabilité des mesures, mais également, de prédire l'évolution de la température des surfaces, en fonction de l'énergie laser appliquée, les mesures de température par caméra thermique ont été complétées par des simulations numériques. Ces calculs ont permis de sélectionner rapidement les paramètres lasers susceptibles

d'améliorer l'état de surface avant la projection thermique.

### 2.2.2 Simulation numérique

L'évolution de la température induite par les traitements lasers appliqués aux différents matériaux a été simulée à l'aide d'un programme de calcul par éléments finis (programme Fem3Dt Annexe C). La méthode des éléments finis permet de résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles telles que celle de la chaleur (équation II.ii). Cette méthode nécessite une transformation du problème à résoudre en un problème équivalent. Cette phase correspond à la mise sous forme variationnelle du problème d'équations aux dérivées partielles. Le problème initial sous sa forme d'équation est posé dans un espace de dimension infinie. La méthode des éléments finis consiste donc à poser un problème analogue en dimensions finies, à partir d'une discrétisation et d'un découpage du domaine en éléments finis. Ainsi, ce programme permet de résoudre l'équation de la chaleur en prenant en compte le terme de production d'énergie représentant l'irradiation laser [98] :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (k \cdot \vec{\text{grad}} T) + A \cdot I(x, y, z, t) \quad (\text{II.v})$$

avec A le coefficient d'absorption du matériau et I(x,y,z,t) la fonction représentant la densité de puissance de l'irradiation laser qui dépend du temps (puisque le laser délivre des impulsions) et de l'espace (puisque le faisceau du laser de préchauffage a une répartition d'énergie Gaussienne). Les transferts d'énergie par convection et par rayonnement ne sont pas pris en compte dans la mesure où ces pertes sont négligeables par rapport au phénomène de conduction qui prédomine dans ce type d'interaction avec des matériaux métalliques. Les parois du système sont maintenues à la température ambiante (25°C) et la face supérieure de l'échantillon est soumise au rayonnement laser.

Ainsi, des simulations numériques ont été réalisées et ont pu être comparées aux mesures effectuées grâce à la caméra thermique ce qui a permis de vérifier les données recueillies sur l'élévation de température des surfaces traitées par laser. Les simulations et les observations thermiques ont été faites en ne considérant que le laser de préchauffage, les impulsions du laser d'ablation ayant une durée d'impulsion trop courte (10 ns) pour permettre de mesurer et de caractériser leurs effets thermiques sur les surfaces. Les simulations, de l'évolution de la température d'une surface soumise à un rayonnement laser très bref (inférieur à la milliseconde), sont délicates et ne peuvent pas être vérifiées de façon simple par des observations thermiques. De plus, au cours de l'interaction laser matière, la puissance apportée par les impulsions lasers est telle, qu'une modification des



caractéristiques du matériau se produit. Ce phénomène est difficile à quantifier et donc à modéliser.

## 2.3 Observations/Résultats

L'évolution de la température des surfaces traitées par le laser de préchauffage a été observée par caméra thermique et simulée par éléments finis. Les propriétés des matériaux ( $C_p$  capacité calorifique massique,  $k$  conductivité thermique) ont été adaptées pour la simulation afin d'obtenir des résultats proches de ceux mesurés expérimentalement. Les surfaces, sur lesquelles les mesures ont été effectuées, ont donc été polies afin d'éviter les échauffements locaux créés par les rugosités de surface et afin que les différentes surfaces observées présentent un aspect homogène.

Afin de disposer d'informations et de résultats directement exploitables pour l'élaboration des revêtements, les paramètres du laser de préchauffage ont été sélectionnés pour permettre une augmentation de température maximale et pour tenir compte des cinétiques propres à la projection thermique. Les paramètres du laser de préchauffage utilisés pour les simulations et les mesures expérimentales utilisant la caméra thermique sont donnés dans le tableau II.4.

TAB. II.4 – Paramètres cinétiques et énergétiques du laser de préchauffage

Vitesse	[mm.s <sup>-1</sup> ]	210
Fréquence	[Hz]	60
Dimension tache laser	[mm]	∅ 10
Nombre d'impacts		4
Durée d'impulsion	[ms]	2
Densité d'énergie	[J.cm <sup>-2</sup> ]	19 - 24,8 - 29,7

### 2.3.1 Comparaison des évolutions de températures

La figure II.12 présente les mesures expérimentales effectuées à l'aide de la caméra thermique (a) et la simulation numérique (b) sur des surfaces de TA6V (1) et d'I304L (2). Dans ces exemples, la surface a été traitée par le laser avec une densité d'énergie égale à 24,8 J.cm<sup>-2</sup>. Les impulsions du laser de préchauffage se distinguent clairement. Après un ajustement des paramètres de simulation (paramètre d'absorption, conductivité thermique et capacité calorifique des matériaux), des résultats très proches de ceux mesurés par caméra thermique ont pu être obtenus aussi bien pour le TA6V que



pour l'I304L. Il est intéressant de remarquer que, pour une même densité d'énergie, la température maximale atteinte par la surface d'I304L est plus basse que celle atteinte par la surface de TA6V. Ceci est en accord avec les observations précédentes 2.1 quant au comportement thermique des matériaux. Cela indique que les résultats des simulations et les mesures de températures sont cohérents.

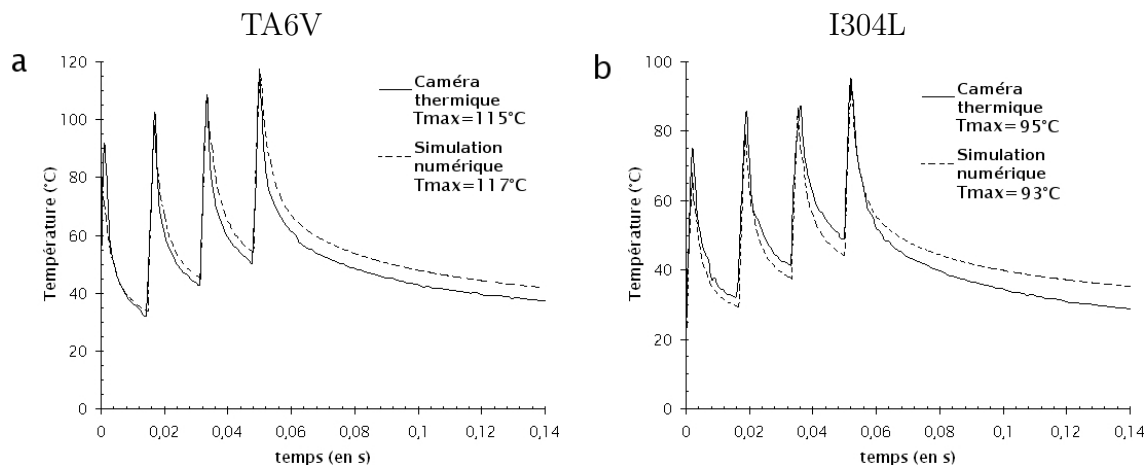


FIG. II.12 – Evolution de la température de surfaces, mesurée à la caméra thermique et simulée numériquement de surfaces de (a) TA6V (b) I304L traitées par 4 impulsions de 2 ms du laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $24,8 \text{ J.cm}^{-2}$ .

De la même façon que pour le TA6V et l'I304L, les simulations par éléments finis et les mesures de température par caméra thermique dans le cas de l'A2017 ont été comparées et ont montré des similitudes. La compatibilité entre les données expérimentales et théoriques démontre ainsi la validité des deux techniques de détermination de la température d'une surface soumise à un rayonnement laser. La fiabilité de la simulation numérique a permis ainsi d'évaluer l'évolution de température de surfaces irradiées par différents paramètres lasers : différentes durées, différentes fréquences et différentes densités d'énergie. Il a ainsi été possible de sélectionner des paramètres pertinents pour le préchauffage des surfaces.

La figure II.13 présente l'évolution des températures des surfaces irradiées par le laser de préchauffage à différentes densités d'énergie.

Ainsi compte tenu de ces résultats, les paramètres de traitement laser pour le chauffage des surfaces avant projection, ont pu être sélectionnés. Afin d'améliorer le contact entre le substrat et le dépôt une densité de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  (paramètre limite pouvant être atteint par le laser Cheval) a été sélectionnée pour le traitement de préchauffage. Avec ces paramètres, les surfaces atteignent des températures avoisinant les  $100^\circ\text{C}$  (tableau II.13)

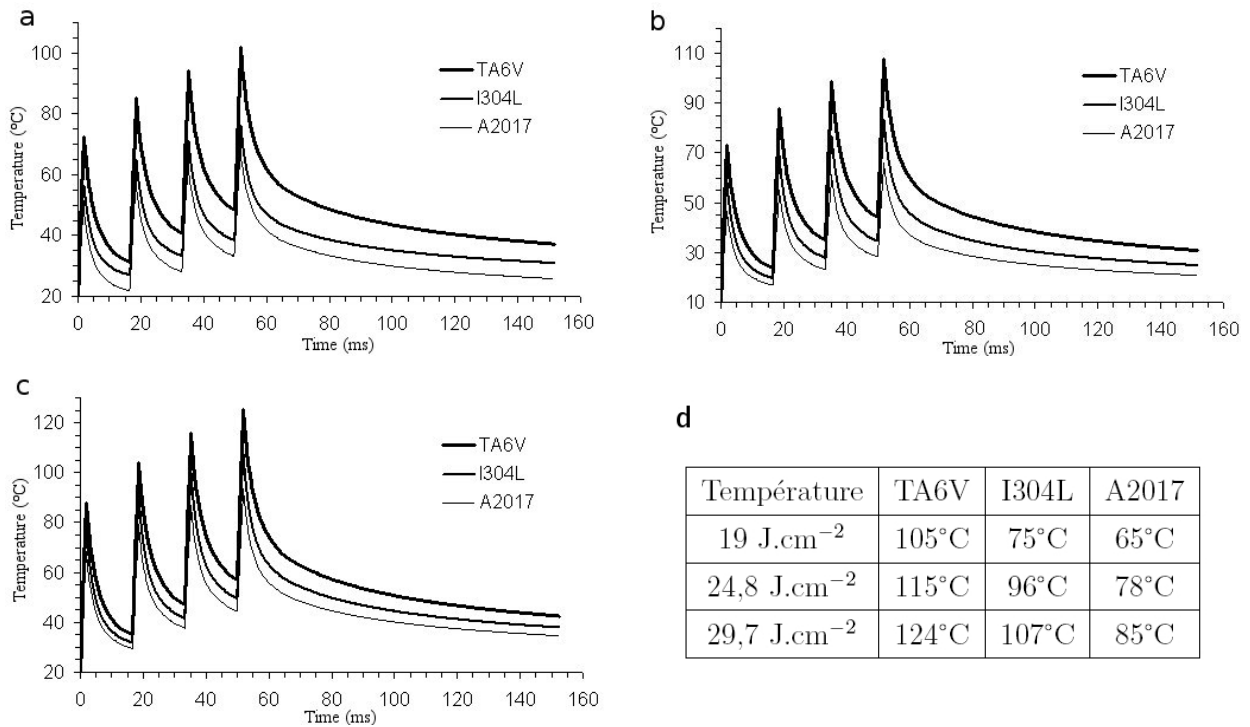


FIG. II.13 – Evolution de la température de surfaces d'I304L, de TA6V et d'A2017 traitées par 4 impulsions de 2 ms du laser de préchauffage avec une densité d'énergie de (a) 19 J.cm<sup>-2</sup> (b) 24,8 J.cm<sup>-2</sup> (c) 29,7 J.cm<sup>-2</sup>. (d) Températures maximales.

ce qui correspond aux températures à partir desquelles un phénomène de désorption des contaminants (et donc une amélioration du contact entre les particules et la surface à revêtir) intervient [52, 99].

Ainsi, dans une phase d'optimisation des préparations de surface avant projection thermique, il sera possible alors de bénéficier à la fois du pouvoir de préchauffage du laser Cheval et des capacités d'ablation avec le laser Quantel.

L'étude de l'évolution de température des surfaces traitées par le laser de préchauffage a permis de sélectionner des paramètres susceptibles de créer des modifications de l'état de surface des matériaux avant projection. Le laser de préchauffage a été combiné au laser d'ablation afin de bénéficier de l'action conjuguée des deux outils. L'impact de la combinaison des deux lasers sur la morphologie des surfaces de TA6V, d'I304L et d'A2017 a donc été étudié et observé.

### 3. Impact des traitements lasers sur les surfaces

Pour permettre d'étudier les modifications de surface initiées par les traitements laser différentes techniques et outils d'observation ont été utilisés.

#### 3.1 Outils d'observation

Dans un premier temps, les surfaces traitées par laser ont été observées grâce à un microscope optique afin de bénéficier d'une visualisation globale de l'état de surface généré par l'irradiation laser. Cependant, afin de distinguer plus de détails, d'autres moyens d'observations ont aussi été nécessaires.

En effet, un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ . Pour observer des détails plus fins, il est nécessaire de diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Les photons n'étant plus adaptés, les électrons sont utilisés pour éclairer les surfaces, car les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles. C'est pourquoi, afin de distinguer plus de détails pour caractériser les surfaces traitées par laser, des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB, modèle JEOL JSM-5800 LV) ont été réalisées.

Le principe du MEB repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon à analyser. Cette interaction génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur. À chaque point d'impact correspond donc un signal électrique. L'intensité de ce signal dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible d'obtenir une cartographie d'une zone en balayant le faisceau sur l'échantillon [100].

Grâce au MEB, il est également possible, toujours en exploitant l'interaction entre le faisceau d'électron et la matière, d'obtenir des informations sur la nature chimique des atomes. En effet, l'impact d'un électron de haute énergie peut exciter un atome. La désexcitation, qui intervient lors du retour à l'équilibre de l'atome, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'identifier la nature chimique de l'atome [100]. Cependant, la zone analysée est relativement importante ( $1 \mu\text{m}^3$ ) ce qui ne permet pas de détecter des espèces chimiques présentes sur de faibles épaisseurs. Cette analyse du spectre d'un rayonnement de rayons X est appelé EDS ou EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

Toutes les observations MEB (en électrons secondaires ou rétrodiffusés) présentées dans cette étude ont été effectuées sur des zones suffisamment grandes pour être représentatives des surfaces. Les dimensions des zones visualisées sont de 7 mm de large sur 20 mm de long. Les clichés présentés ont des dimensions de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  et ont été pris aléatoirement afin de garantir l'objectivité des observations.

### 3.2 Outils de quantification des modifications morphologiques des surfaces

Les surfaces avant projection, qu'elles soient brut de découpe, polies ou irradiées par laser, présentent des irrégularités micro-géométriques ou macro-géométriques qui sont caractérisées par différents paramètres. Ces irrégularités sont définies par comparaison avec une ligne moyenne, et sont classées en deux catégories : des aspérités ou pics, et des cavités ou creux. L'ensemble de ces défauts de surface constitue la rugosité. Il existe différents paramètres permettant de caractériser et de quantifier la topographie des surfaces :

- Ra, le plus utilisé, est la rugosité moyenne, c'est l'écart moyen ou la moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs. Ce paramètre correspond à la différence entre la distance moyenne et la ligne centrale et donne une indication générale sur l'état de perturbation de la surface.
- Rq est la rugosité quadratique moyenne, il permet d'évaluer l'écart moyen des pics et des creux par rapport à la rugosité moyenne Ra.
- Rz est la moyenne des écarts d'altitude qui existent entre les 5 pics les plus élevés et les 5 creux les plus profonds ; ce paramètre donne une information, plus locale que Rq, sur la variation de topographie de la surface.
- Sk (skewness) caractérise l'asymétrie de la surface. Ce paramètre est positif lorsque la surface présente plus de pics que de creux, il est négatif lorsqu'elle présente la tendance inverse. Une valeur proche de 0 indique que la surface a un profil symétrique avec autant de pics que de creux (figure I.9).

Il existe différents moyens de mesurer ces paramètres, notamment grâce à un rugosimètre. C'est un appareil qui permet de mesurer les variations de surface à l'aide d'un palpeur. Les mesures de rugosité effectuées durant cette étude ont été réalisées grâce à ce type d'appareil (rugosimètre Surtronic 3P de Taylor-Hubson). Cependant, afin d'obtenir des informations plus précises sur l'état de surface des matériaux traités par laser, un profilomètre ainsi qu'un microscope à force atomique ont été utilisés. Ces 2 appareils permettent d'obtenir les valeurs des différents paramètres caractérisant une surface mais ils

permettent également d'observer la topographie de surface à travers une reconstitution en 3D de la zone étudiée.

### 3.2.1 Profilomètre

Le profilomètre employé est un profilomètre à lumière blanche ALTISURF 500. Il est basé sur un microscope chromatique. Une source de lumière blanche est utilisée. Elle est décomposée, du fait des lentilles de l'objectif, en séries de faisceaux monochromatiques focalisés sur un petit volume. Lorsque la surface est scannée, seul un faisceau monochromatique est parfaitement réfléchi et peut passer à travers les filtres (les autres faisceaux, n'étant pas correctement focalisés, sont éliminés). La longueur d'onde du signal lumineux qui atteint les photodétecteurs correspond donc à une donnée spatiale. Elle caractérise la hauteur du point de mesure de la surface qui a réfléchi le faisceau lumineux. Les photodétecteurs captent puis transforment le signal lumineux en signal électrique qui est enregistré par un ordinateur. Ainsi, en balayant une surface, il est possible de reconstruire, en 3D, la topographie de la zone scannée. Cette technologie permet d'obtenir une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres en hauteur (axe z) et une résolution de  $0,5 \mu\text{m}$  dans le plan de mesure (direction x,y).

Les zones, sur lesquelles ont été réalisées les mesures, ont des dimensions de  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ , ce qui équivaut à 200 profils de rugosité. Les surfaces analysées ont été aléatoirement choisies dans des zones de  $7 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ . Les paramètres de rugosité et les reconstitutions 3D sont donc représentatives des surfaces étudiées.

Pour améliorer encore la résolution d'analyse des surfaces et affiner les mesures des paramètres topographiques, des analyses au microscope à force atomique ont été réalisées.

### 3.2.2 Microscope à force atomique

L'AFM (Atomic Force Microscopy) permet de réaliser des analyses topographiques tridimensionnelles des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du bras, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux (figure II.14).

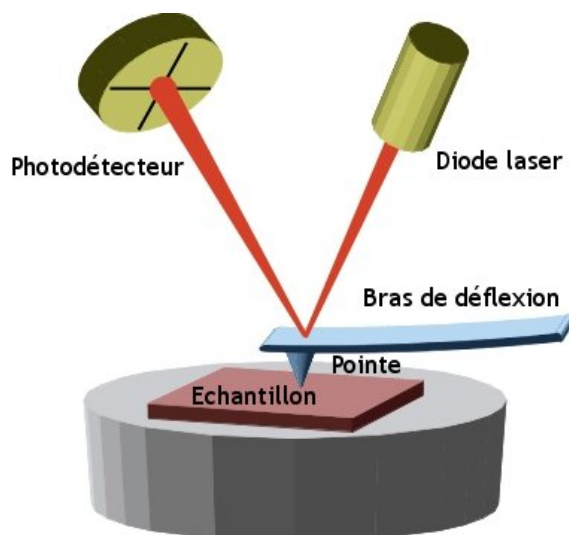


FIG. II.14 – Schéma de principe de l'AFM.

Les analyses AFM permettent d'accéder à des informations nanométriques sur l'état de surface. Des images AFM permettent ainsi d'observer les nano modifications induites par les traitements lasers. Les observations ont été réalisées au laboratoire CREST-Femto-St (Département Micro Nano Sciences et Systèmes) <sup>1</sup> à l'aide d'un microscope Nanoscope IIIa (Digital Instruments Inc.) en mode contact. Dans ce mode, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). Cette méthode permet d'obtenir une résolution atomique.

Les zones observées par AFM possèdent des dimensions de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . Pour chaque zone présentée dans cette étude, 4 autres surfaces équivalentes ont été analysées. Pour les différentes conditions, ces 5 analyses présentaient systématiquement les mêmes tendances. Les zones proposées ont été choisies aléatoirement parmi ces analyses ce qui garantit l'objectivité et la fiabilité des reconstitutions 3D et des paramètres de mesures présentés dans cette étude.

### 3.3 Résultats/Discussion

#### 3.3.1 Dispositif expérimental

Trois combinaisons entre le laser de préchauffage et le laser d'ablation ont été testées. La figure II.15 présente les différents montages. Les surfaces sont traitées par les lasers et sont en suite observées et caractérisées par les techniques présentées

<sup>1</sup>Pôle Universitaire 4 place Tharradin BP 71427 F-25211 Montbéliard Cedex

précédemment. Pour cette étude, la torche de projection n'est pas utilisée.

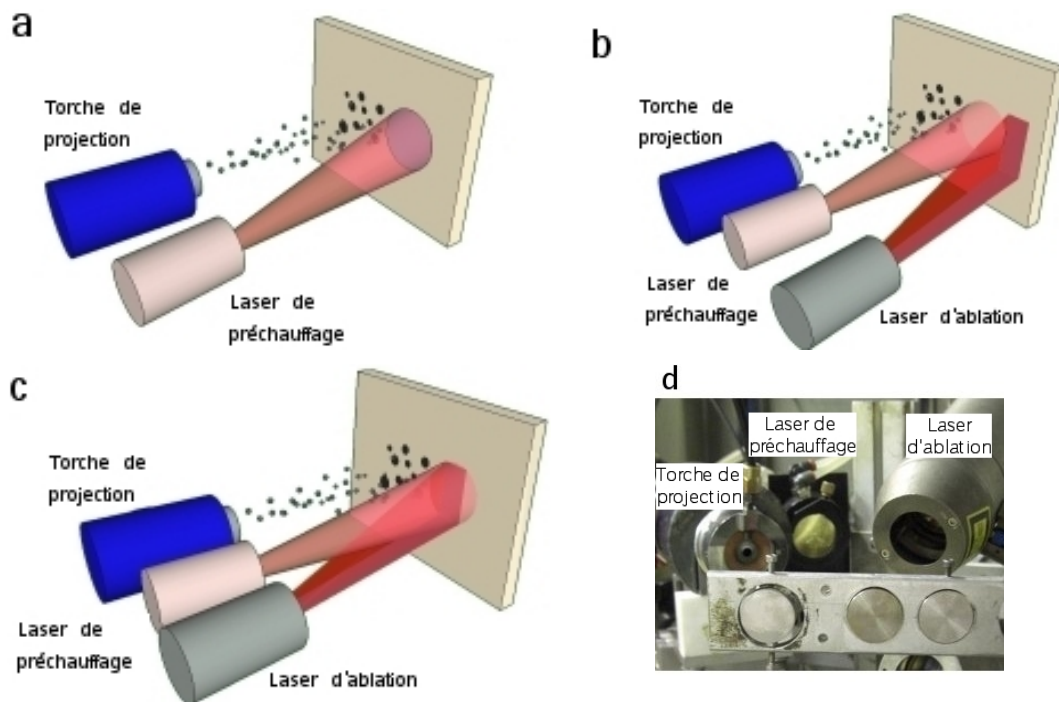


FIG. II.15 – Schémas des traitements de surface (a) première configuration : laser de préchauffage seul; (b) deuxième configuration : laser de préchauffage et d'ablation juxtaposés; (c) troisième configuration : laser de préchauffage et d'ablation superposés; (d) vue de face du montage

- dans la première configuration, seul le laser de préchauffage a été utilisé, il a été placé juste avant le jet de particules.
- dans une deuxième configuration les tâches laser ont été disposées l'une à côté de l'autre de façon à ce que le substrat soit d'abord décapé puis ensuite chauffé lorsque l'échantillon passe devant les lasers (voir figure II.15). Ainsi, l'action de chaque laser se distingue l'une de l'autre et l'effet du préchauffage n'a pas d'influence sur l'effet d'ablation.
- dans une troisième configuration, les deux tâches sont superposées et les deux lasers sont synchronisés afin que l'ablation bénéficie au maximum du préchauffage.

La vitesse de défilement de l'échantillon a été choisie afin de respecter les cinétiques de la projection thermique mais également pour respecter les dimensions des faisceaux laser et que la surface puisse être ablatée par 1 seule impulsion. Le tableau II.5 présente les différents paramètres retenus pour réaliser le traitement laser des surfaces d'A2017, de TA6V et d'I304L. (Annexe D)



TAB. II.5 – Paramètres cinétiques et énergétiques de traitement des surfaces

Vitesse		[mm.s <sup>-1</sup> ]	210	
Laser			Préchauffage	Ablation
Fréquence		[Hz]	60	
Dimension des taches laser		[mm]	∅ 10	3,5 x 6
Durée d'impulsion		[ms]	2	10 <sup>-6</sup>
Densité d'énergie		[J.cm <sup>-2</sup> ]	29,7	2,3
T. °C	TA6V		124	
	I304L		107	
	A2017		85	

La figure II.16.a montre le schéma des impacts lasers lorsque les paramètres de vitesse et de fréquence ont été pris en compte. Il est ainsi possible de voir que la zone irradiée est traitée par 4 impulsions du laser de préchauffage et une impulsion du laser d'ablation.

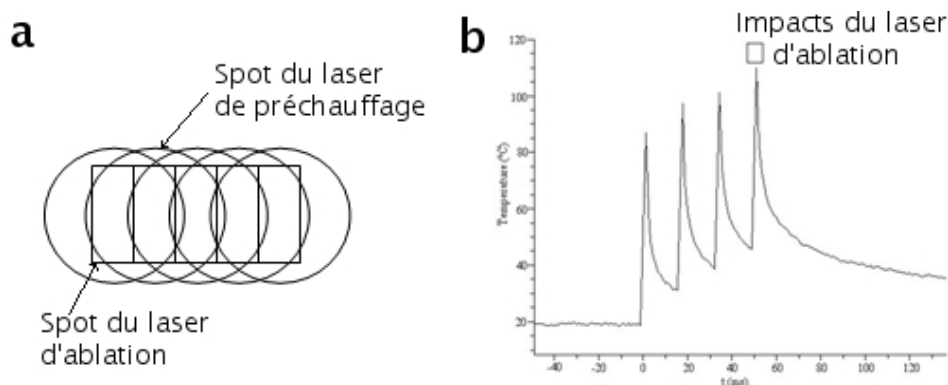


FIG. II.16 – (a) Schématisation du recouvrement des impacts lasers (b) illustration de la séquence de tir entre le laser de préchauffage et le laser d'ablation.

Pour la troisième configuration, les deux lasers sont non seulement superposés spatialement mais ils sont également synchronisés. Le délai entre les trains d'impulsions des lasers est choisi et ajusté de façon à ce que les impulsions du laser d'ablation frappent la surface à traiter au moment où le laser de préchauffage a augmenté la température de la zone au maximum. La figure II.16.b illustre ce principe. La zone irradiée est chauffée par l'accumulation des 3 précédents impacts du laser de préchauffage du fait du recouvrement puis lorsque la quatrième impulsion survient (et donc également l'impulsion du laser d'ablation puisque les lasers possèdent la même fréquence). Le délai entre cette impulsion et celle du laser d'ablation permet d'exploiter au maximum l'effet du laser



de préchauffage. Pour permettre une observation optimale des surfaces, celles-ci ont été polies miroir au préalable.

### 3.3.2 Effets du laser de préchauffage seul

Le laser de préchauffage avec une densité maximale de  $29,7 \text{ mJ.cm}^{-2}$  a été employé seul pour traiter les surfaces des 3 matériaux. La figure II.17 présente les observations effectuées au microscope électronique à balayage des zones traitées.

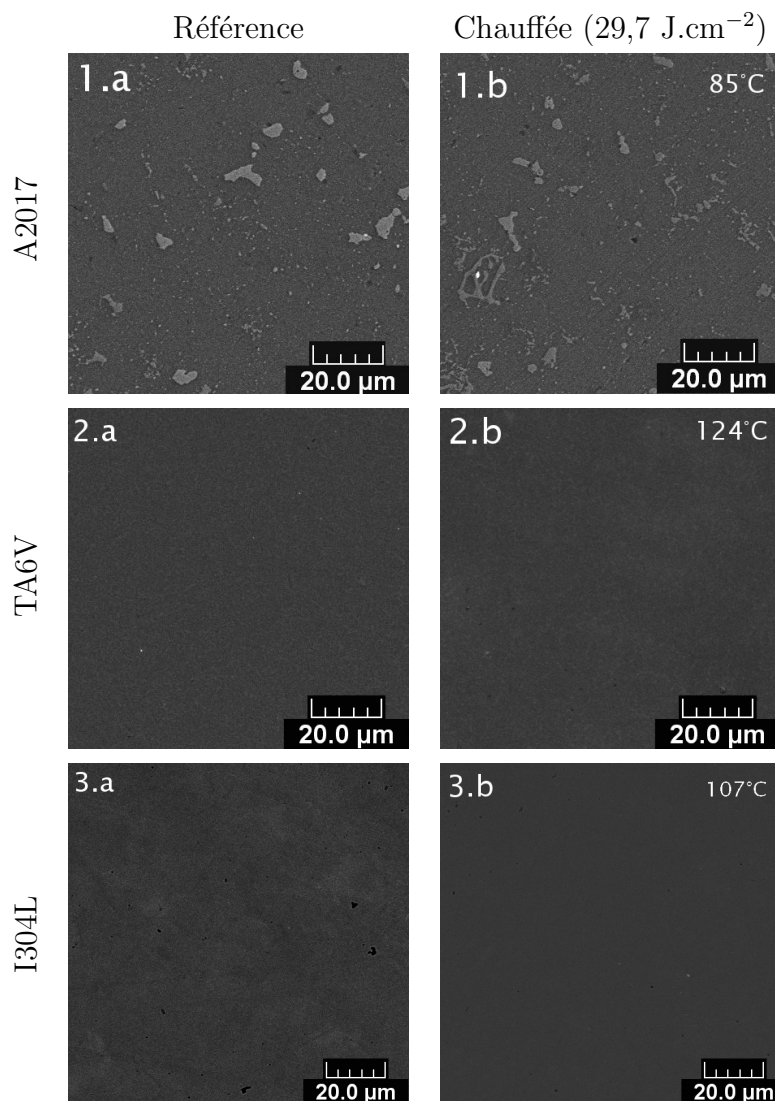


FIG. II.17 – Observations MEB de surfaces (1) d'A2017 (2) de TA6V (3) et d'I304L (a) référence (b) traitée par le laser de préchauffage seul avec 4 impulsions de 2 ms, avec une densité d'énergie de  $29.7 \text{ J.cm}^{-2}$ .

Les surfaces irradiées sont comparées à des surfaces n'ayant subi aucun traitement

(II.17 a). Pour les 3 matières, le laser de préchauffage seul ne crée pas de modifications significatives et la surface traitée reste semblable à la surface de référence. La surface ne présente pas de modifications particulières et les paramètres géométriques des surfaces ( $R_a$ ,  $R_q$ ,  $S_k$ ) ne varient pas. Cette absence de modification peut être expliquée par le fait que les températures atteintes par la surface ne sont pas suffisantes pour engendrer une modification de la microstructure liée à l'interaction laser matière (création de cratère par exemple par vaporisation des composés de surface [55, 5]).

Cependant, une modification de la composition chimique de la surface peut survenir. C'est pourquoi des analyses EDS ont été réalisées sur des coupes de surfaces traitées par laser. Ces analyses ont été centrées sur la détection de l'oxygène afin de caractériser l'oxydation des surfaces comme l'illustre la figure II.18.

Les mesures EDS, effectuées sur les différentes surfaces, révèlent que le laser de préchauffage n'induit pas une oxydation suffisamment importante pour être détectée par cette technique de caractérisation. En effet, pour les 3 matériaux, la concentration en oxygène des surfaces chauffées est proche de celle des surfaces références. Des variations de concentration en oxygène sont détectées le long de la ligne de pointage de l'analyse mais ces variations ne sont pas suffisamment significatives pour permettre de déterminer si le traitement laser modifie la chimie de la surface ou non. Dans le cas de l'I304L, il est intéressant de remarquer qu'à l'extrême surface du matériau, un pic d'oxygène est détecté, quelles que soient les conditions de traitement. Ce phénomène est dû au développement naturel sur ce type d'alliage d'une couche d'oxyde qui isole et protège le matériau.

Ainsi, l'utilisation du laser de préchauffage seul ne génère pas de modifications morphologiques des surfaces. Compte tenu des températures atteintes, il est cependant possible qu'une variation de la composition chimique (oxydation) se produise mais sur des épaisseurs très fines compte tenu de l'absence de résultats de EDS (volume d'analyse de l'ordre du micromètre).

### 3.3.3 Effets des lasers de préchauffage et d'ablation juxtaposés

Pour permettre que les surfaces soient tout d'abord nettoyées puis chauffées, une action combinée des 2 lasers a été testée comme l'illustrent les observations MEB des surfaces traitées dans ces conditions (figure II.19).

Pour les 3 matériaux, des cratères, répartis de façon sporadique, apparaissent sur les surfaces traitées par les lasers juxtaposés. Ces modifications sont peu importantes et ne créent pas de variations significatives des paramètres géométriques des surfaces.

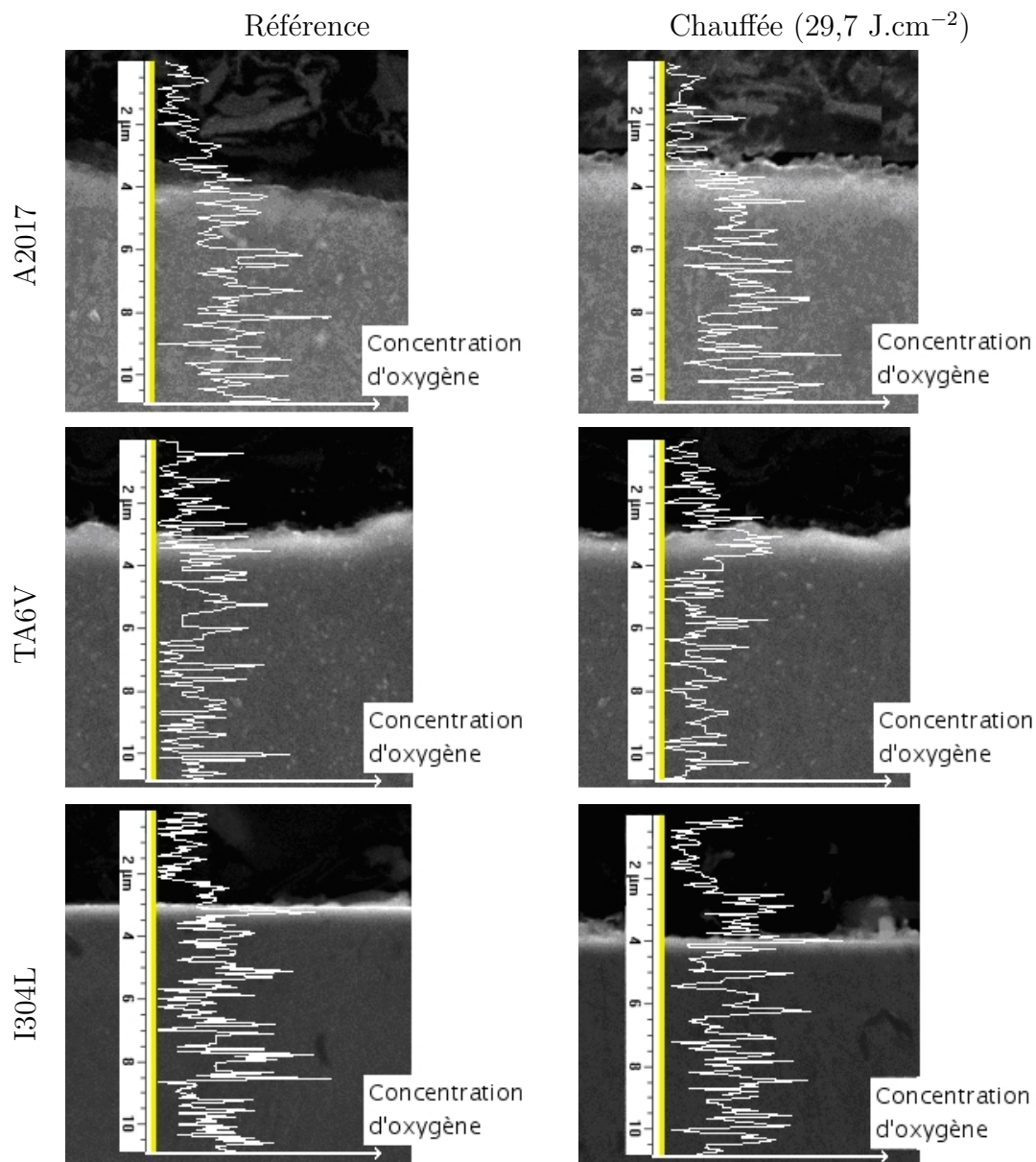


FIG. II.18 – Observations EDS en coupe de surfaces (1) d’A2017 (2) de TA6V (3) et d’I304L (a) référence (b) traitée par le laser de préchauffage seul avec 4 impulsions de 2 ms, avec une densité d’énergie de  $29.7 \text{ J.cm}^{-2}$ .

Les cratères formés sur les 3 matériaux sont similaires avec peu de matière éjectée. Les morphologies des surfaces sont semblables à celles observées lorsque le laser d’ablation est utilisé seul (figure II.19 c). Les modifications de surface sont en effet principalement dues au laser d’ablation. L’énergie issue du rayonnement laser est concentrée au niveau des défauts de surfaces, des variations de composition ou des particules incrustées lors du polissage qui sont alors vaporisés ou éjectés ce qui induit une éjection de matière [5].



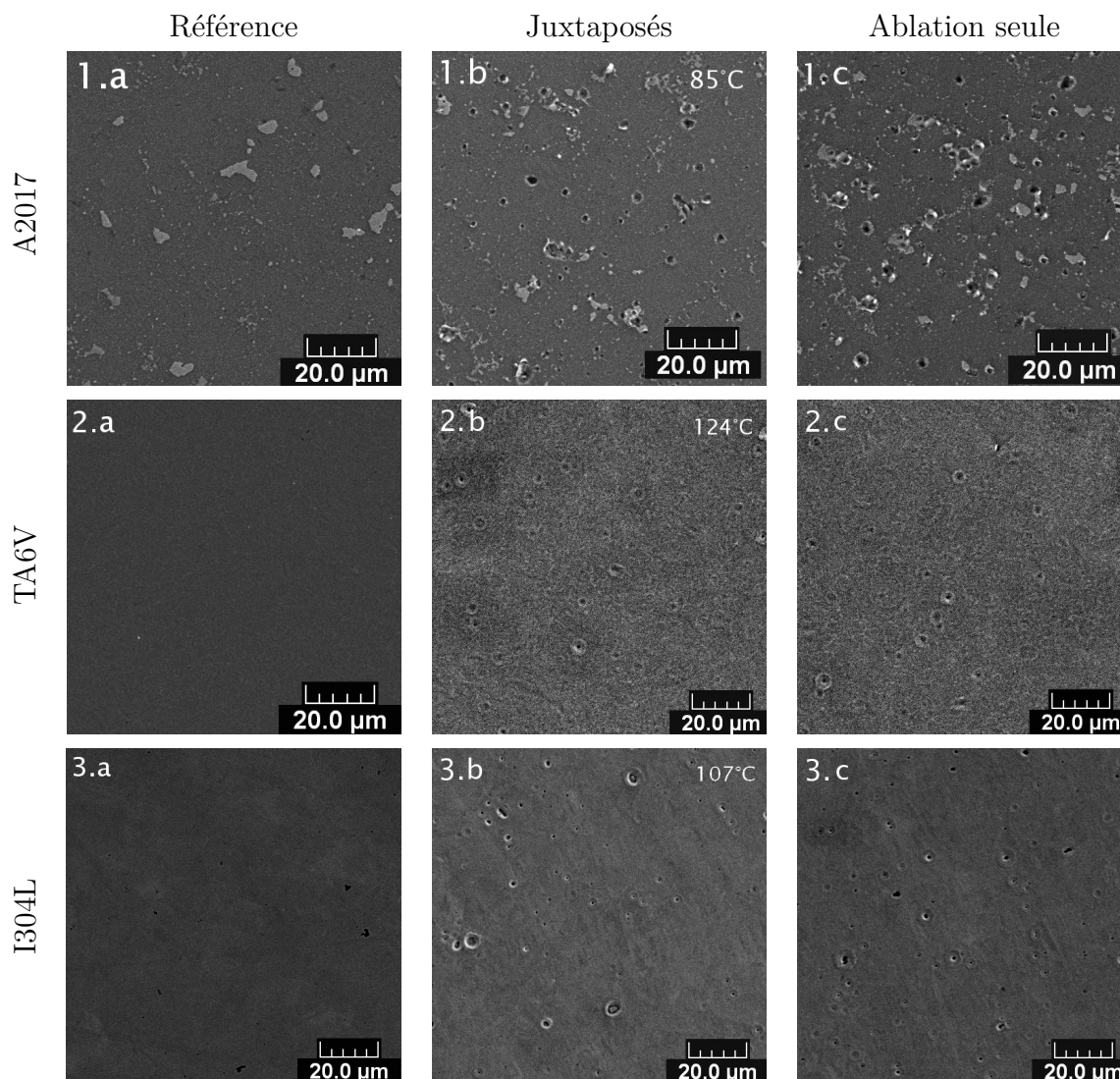


FIG. II.19 – Observation MEB de surfaces (1) d’A2017 (2) de TA6V et (3) d’I304L (1) référence (2) traitées par le laser de préchauffage seul avec 4 impulsions de 2 ms, avec une densité d’énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  puis par le laser d’ablation ( $2301 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) (3) traitées par le laser d’ablation seul ( $2301 \text{ mJ.cm}^{-2}$ )

### 3.3.4 Effets des lasers de préchauffage et d’ablation superposés

Afin d’optimiser les traitements lasers, les faisceaux du laser de préchauffage et du laser d’ablation sont superposés et synchronisés. Ainsi, le nettoyage des surfaces serait effectif au moment où le laser de préchauffage porte la surface à la température maximale pouvant être atteinte par le système. Le préchauffage est alors combiné au décapage de façon optimale. Les surfaces des 3 matériaux ont été observées après ce traitement.

La figure II.20 présente les observations MEB de surfaces d’A2017, de TA6V et

d'I304L traitées par le laser d'ablation seul et traitées par le laser de préchauffage et le laser d'ablation simultanément. Ces zones irradiées sont comparées aux surfaces initiales (surfaces références) afin de déterminer l'impact des traitements laser sur les modifications de surface.

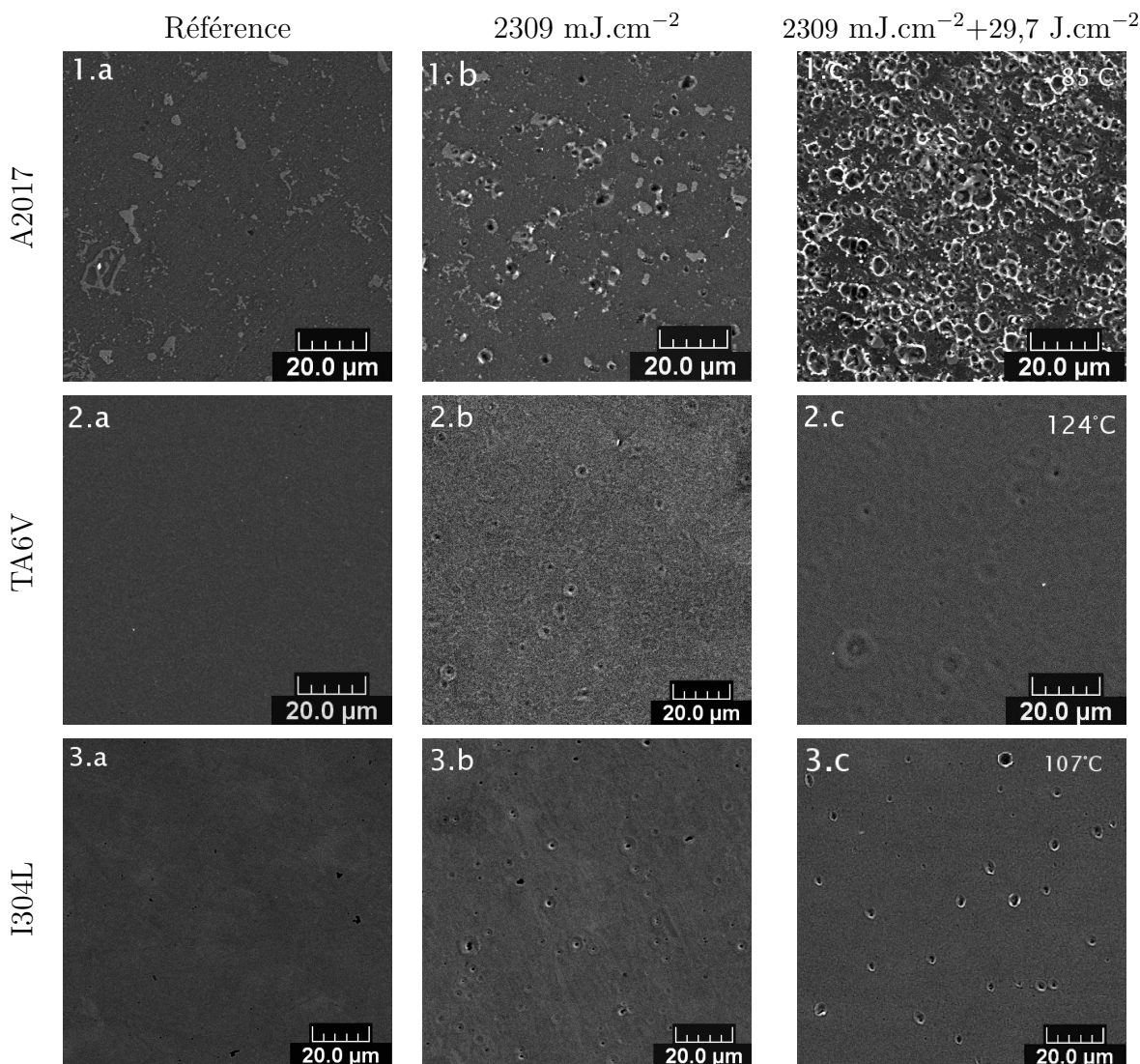


FIG. II.20 – Surfaces d'A2017 (1) de TA6V (2) et d'I304L (3) observées au MEB a. polies b. traitées par une impulsion du laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  c. préchauffée par 4 impulsions de 2 ms du laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  et traitée simultanément par une impulsion du laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

Les surfaces de TA6V (figure II.20 2.b,c) et I304L (figure II.20 3.b,c) traitées par le même dispositif que les surfaces d'A2017 ne présentent pas un aspect aussi "chaotique". Cependant, des cavités générées par l'expulsion de matière, sont présentes sur les sur-



faces. L'effet du préchauffage des surfaces est visible, une augmentation de la densité des cratères sous l'action de l'élévation de la température de la surface peut être observée pour les 3 matériaux.

Dans le cas du TA6V, les cratères générés sont particuliers. En effet ils sont entourés par un disque de matière aplatie (figure II.21) qui ne modifie pas l'aspect de la surface de façon radicale. Les surfaces présentent un aspect lisse avec des cratères peu nombreux et sans éclaboussures. Les zones irradiées par la combinaison du laser de préchauffage et du laser d'ablation ont un aspect fondu (figure II.21 b). Des ondulations à la surface du TA6V peuvent être perçues ce qui laisse supposer qu'une fusion superficielle s'est produite. Compte tenu de la faible conductivité thermique du matériau, qui limite la dissipation d'énergie par conduction au sein du volume de matière, l'énergie thermique est confinée dans la couche superficielle (figure II.9), ce qui engendre une fusion de la surface.

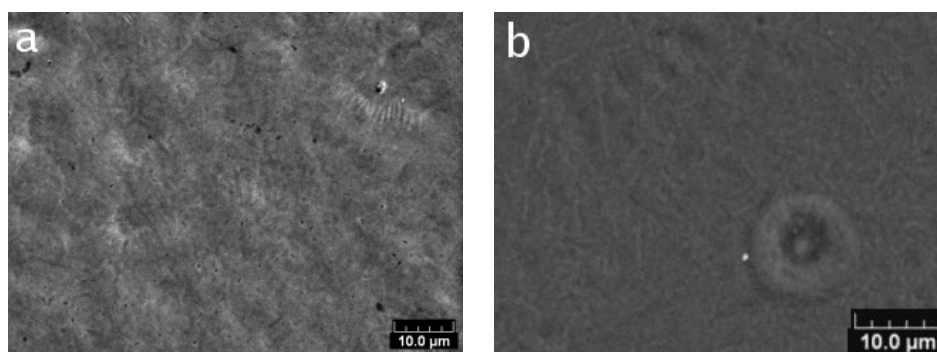


FIG. II.21 – (a) Observation MEB d'une surface de TA6V traitée par le laser d'ablation  $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et le laser de préchauffage  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  (b) zoom sur un cratère.

Les surfaces d'A2017 traitées par les lasers sont soumises à des modifications plus importantes que celles constatées sur les deux autres alliages (figure II.20 1.c). Pour la surface traitée par le laser d'ablation seul, des cratères sont également visibles (figure II.20 1.b). La figure II.22 montre une observation à plus fort grossissement d'un cratère généré par le traitement d'ablation. La matière constituant le cratère semble avoir subi une fusion puis une éjection sous l'effet d'une forte pression. Les bords de la cavité sont constitués de matière figée dans ce qui semble être la phase d'éjection avec des projections orientées vers le haut. Des projections de matière peuvent être observées autour du cratère, elles résultent de la fusion, de l'éjection et du redépôt du matériau qui constituait le centre du cratère. Ce type de phénomènes a déjà été observé [5] et il a été démontré que ces cratères se formaient du fait des défauts de surfaces. En effet,

les contaminants de surface, les défauts de la matrice cristalline, les différentes phases ou précipités qui peuvent être présents dans les alliages constituent des sites privilégiés d'absorption du rayonnement laser. Un important échauffement très localisé se produit alors et lorsque la température excède la température de fusion ou de vaporisation de la cible (du défaut donc), un panache de vapeur métallique est formé. Ce panache est ionisé et constitue un plasma qui se détend perpendiculairement à la surface [101]. Le matériau fondu en surface est alors expulsé par la pression de détente du plasma, ce qui génère la formation d'un cratère.

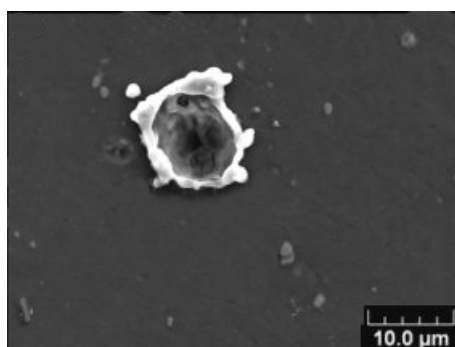


FIG. II.22 – *Cratère formé par traitement laser sur une surface d'A2017.*

Ce processus d'éjection de matière se produit au niveau des défauts les plus sensibles de la surface. Lorsque l'on combine le préchauffage à l'ablation, ce phénomène tend alors à s'accroître par un accroissement de l'absorptivité du matériau. En effet, dans la configuration qui a été considérée, les impulsions du laser d'ablation frappent la surface lorsque la température de celle-ci a atteint le maximum qui puisse être obtenu avec le préchauffage laser. Cette augmentation de température n'est pas très élevée ( $100^{\circ}\text{C}$ ) au regard des énergies mises en jeu par le laser d'ablation. Une telle élévation de température est négligeable et ne devrait pas induire de modifications aussi significatives. C'est pourquoi, l'augmentation du nombre de cratères ne peut être due qu'à une augmentation de l'absorptivité de la surface induite par le préchauffage. L'énergie du laser d'ablation est absorbée plus efficacement, ce qui "active" les défauts de surface jusqu'alors moins sensibles au laser ou encore tend à généraliser l'effet à l'ensemble de la surface traitée.

La figure II.23 présente des observations de surfaces d'A2017 traitées par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie croissante mais avec une densité d'énergie constante pour le laser d'ablation. Une relation entre l'intensité du traitement de préchauffage et la génération de cratère peut être établie.

Il est possible d'observer sur les surfaces références des précipités, propres à l'alliage

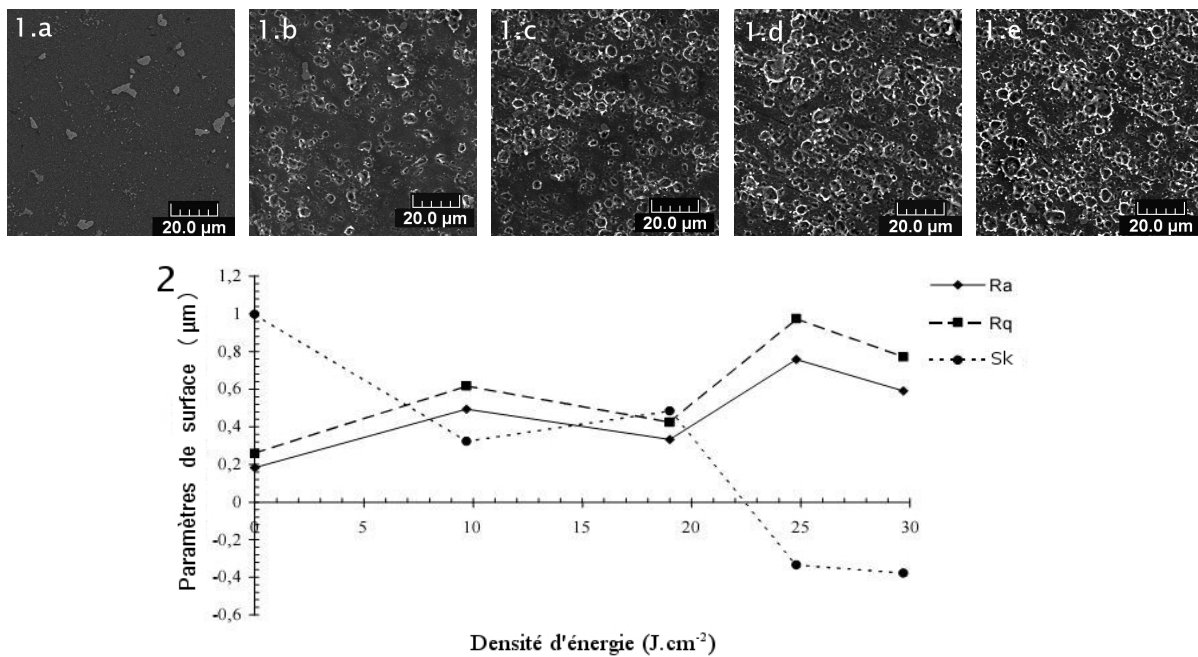


FIG. II.23 – 1- Observation MEB de surfaces d'A2017 (a) référence (b) traitée par le laser de préchauffage avec 4 impulsions de 2 ms et la laser d'ablation ( $2301 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) superposés avec une densité d'énergie de  $9,7 \text{ J.cm}^{-2}$  [ $35^\circ\text{C}$ ] (c)  $19 \text{ J.cm}^{-2}$  [ $65^\circ\text{C}$ ] (d)  $24,8 \text{ J.cm}^{-2}$  [ $78^\circ\text{C}$ ] (e)  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  [ $85^\circ\text{C}$ ]; 2- paramètres de rugosité des surfaces traitées par le laser de préchauffage.

d'aluminium 2017, formés par les composés constituant le matériau. Sur les surfaces traitées par laser, plus la densité d'énergie du laser de préchauffage est grande, plus le nombre de cratères augmente. D'après la figure II.23.e, la superposition des deux lasers permet semble-t-il de se rapprocher de la température de fusion de l'alliage d'aluminium 2017 ( $T_{fus}=786 \text{ K}$ ) puisque l'on observe un état de surface très perturbé. La conjugaison des deux lasers augmente donc la température de surface de façon importante. Le premier impact laser augmente la température de surface et donc son absorptivité. Ainsi au moment de l'impact de l'impulsion du laser d'ablation, la surface est portée à une température plus élevée. La rugosité augmente lorsque l'on augmente la densité d'énergie du laser de préchauffage. Elle passe de  $0,18 \mu\text{m}$  pour la surface de référence à  $0,49 \mu\text{m}$  pour la surface traitée avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ . Le paramètre Rq suit la même évolution que Ra, plus il y a de cratères et plus ils sont profonds, plus les variations de topographie sont importantes. L'asymétrie de la surface varie également en fonction de la densité d'énergie émise par le laser de préchauffage. Sk devient négatif au delà d'une densité d'énergie de  $19 \text{ J.cm}^{-2}$  car les cratères recouvrent l'ensemble de la



surface et ont donc une influence significative sur la géométrie de la surface.

Les modifications de surface engendrées par les traitements lasers varient en fonction des propriétés des matériaux irradiés. Dans le cas de l'A2017, le laser d'ablation crée des cavités issues de la vaporisation de défauts de surfaces et d'hétérogénéités de microstructure. La combinaison du préchauffage et du laser d'ablation engendre alors une multiplication de ces cratères.

Dans le cas du TA6V et de l'I304L des cavités sont également créées mais elles ne présentent pas autant de couronnes de matière à leur périphérie. L'effet du préchauffage des surfaces peut néanmoins être perçu sur les 3 matériaux. Ainsi, afin de mieux estimer l'évolution de la topographie de surface en fonction des différents traitements lasers, des mesures de rugosité par profilométrie ont été effectuées.

Dans le cas de l'alliages de titane et de l'acier inoxydable, les modifications de surfaces n'étant pas très marquées, peu d'informations ont pu être extraites des mesures profilométriques. En effet bien que les surfaces aient été traitées avec les paramètres les plus forts (laser d'ablation :  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , laser de préchauffage :  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) les modifications de surface ne changent pas de façon significative la topographie (tableau II.6). Les rugosités sont très proches des paramètres initiaux contrairement aux surfaces d'alliage d'aluminium.

TAB. II.6 – Rugosités de surfaces de TA6V et I304L

Matériaux	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	
	initial	ablation + préchauffage $2309 \text{ J.cm}^{-2} + 29,7 \text{ mJ.cm}^{-2}$
TA6V	0,14	0,11
I304L	0,12	0,10

La figure II.24 présente les analyses obtenues par profilométrie d'une surface d'aluminium référence et d'une surface traitée simultanément par le laser de préchauffage (avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et par le laser d'ablation (à  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ). La rugosité augmente par rapport à la surface initiale (surface sans traitement :  $Ra=0,203 \mu\text{m}$  surface irradiée  $Ra=0,768 \mu\text{m}$ ).

Il est possible de distinguer avec les reconstitutions en 3D des surfaces les aspérités créées par les lasers. La surface qui n'a pas subi de traitement a un aspect relativement lisse avec quelques aspérités qui correspondent aux défauts de surface. La surface irradiée présente, en revanche, de nombreuses aspérités causées par la présence de cratères. Il est

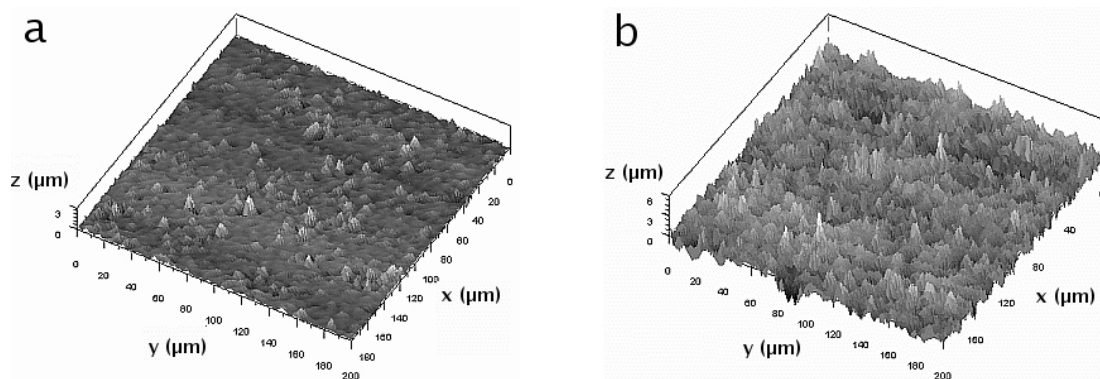


FIG. II.24 – Reconstitution 3D de surfaces d'A2017 observées par profilomètre (a) sans traitement (b) préchauffée par 4 impulsions de 2 ms du laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  et ablatée simultanément par une impulsion du laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

d'ailleurs possible d'observer un cratère en coupe au niveau de  $y=80 \text{ } \mu\text{m}$ . La dépression créée par l'expulsion de matière est clairement discernable ainsi que les projections entourant la cavité.

Les observations et les caractérisations profilométriques confirment donc les observations MEB. Pour l'A2017, elles ont permis d'observer, avec plus de précision, les modifications de surface générées par l'irradiation laser. Cependant dans le cas du TA6V et de l'I304L, peu de modifications significatives ont pu être mises en avant par ce procédé de caractérisation. C'est pourquoi, pour ces surfaces, des analyses plus fines par AFM ont été réalisées.

La figure II.25 présente les observations des surfaces de TA6V avant et après traitement laser. Comme il pouvait être supposé, un effet de l'irradiation peut être constaté illustrant une variation de la rugosité moyenne (la rugosité Ra et l'écart quadratique moyen Rq sont deux fois plus grands que ceux de la surface de référence).

La reconstitution 3D de la surface permet d'observer l'ondulation de surface qui résulte de la fusion de la couche superficielle de matière. Lorsque celle-ci est à l'état liquide, elle est soumise à des instabilités d'interfaces de type Kelvin-Helmoltz [102] qui engendrent la formation de vagues à l'interface des deux fluides (ici l'air ambiant et la couche liquide) en mouvement l'un par rapport à l'autre. Cette ondulation, ainsi que la présence de cratères (bien que très ponctuels), accroissent les paramètres de surfaces (Ra, Rq, Sk). Cependant le paramètre d'asymétrie Sk n'est pas modifié. Les traitements lasers, dans le cas du TA6V, semblent alors ne pas générer une évolution homogène.

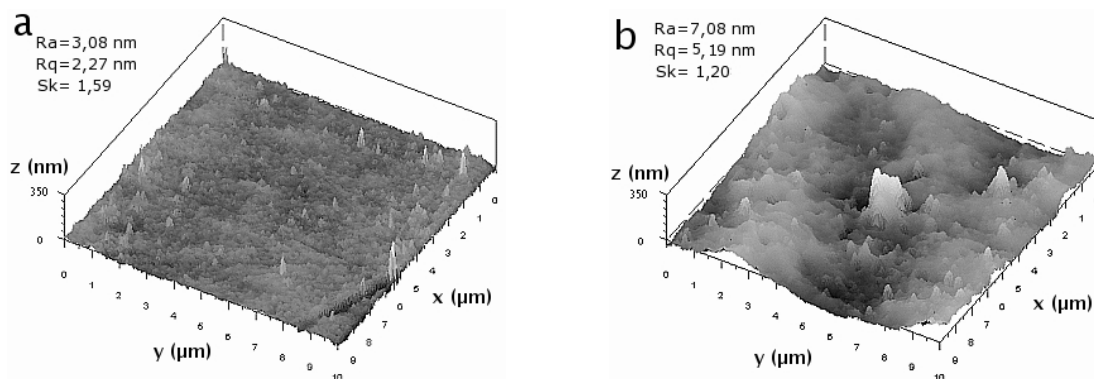


FIG. II.25 – Reconstitution 3D de surfaces de TA6V observées par AFM (a) sans traitement (b) préchauffée par 4 impulsions de 2 ms du laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  et ablatée simultanément par une impulsion du laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

Dans le cas de l'acier inoxydable (figure II.26), les traitements lasers ne semblent pas induire d'importantes modifications de surfaces (les zones ayant subi une irradiation laser possèdent une rugosité ( $Ra=8,78 \text{ nm}$ ) similaire aux surfaces non traitées ( $Ra=8,80 \text{ nm}$ )). Le paramètre d'asymétrie  $Sk$  reste négatif mais sa valeur absolue augmente pour les surfaces irradiées. Une structure plus en profondeur semble alors se dessiner. En effet, les cratères qui se forment sur les surfaces d'I304L ne présentent pas d'éclaboussures sur les bords, il n'y a pas d'excroissance de matière autour des cavités ce qui crée un déséquilibre de la symétrie de surface.

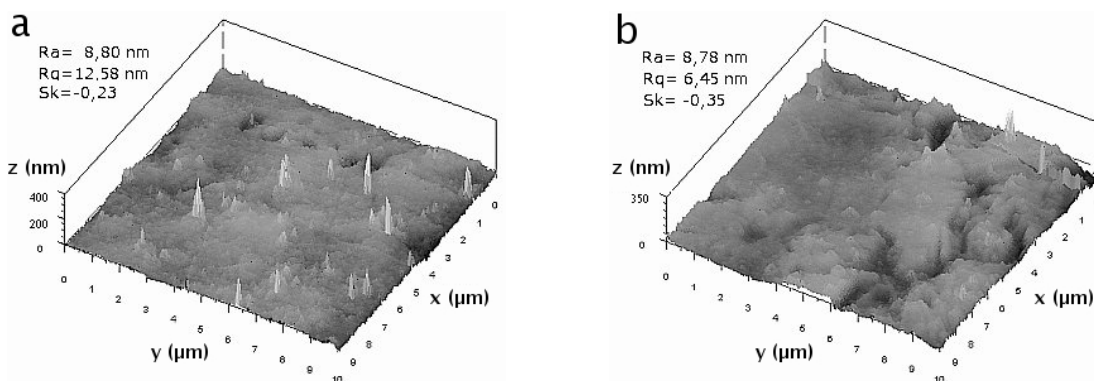


FIG. II.26 – Reconstitution 3D de surfaces d'I304L observées par AFM (a) sans traitement (b) préchauffée par 4 impulsions de 2 ms du laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  et ablatée simultanément par une impulsion du laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

Contrairement aux surfaces d'I304L, des modifications significatives ont pu être mesurées par AFM sur les surfaces de TA6V. Cependant, pour les deux matériaux, il est possible d'observer des pics sur les surfaces de référence (figures II.25.a,II.26.a). La présence de ces pics, sur les surfaces non traitées, peut être attribuée aux molécules polluantes adsorbées à la surface (résidus de polissage, poussières) qui n'ont pas été éliminées par le nettoyage des échantillons réalisé avant l'analyse AFM. Bien que les différentes surfaces (surfaces références et surfaces irradiées) aient été préparées de la même façon avant les analyses AFM, ces pics ne se retrouvent pas sur les surfaces traitées par les lasers (figure II.25.b,II.26.b). Ces contaminants ont donc été éliminés grâce au traitement laser. Ces observations prouvent l'efficacité de nettoyage et de décapage du traitement laser.

D'après les diverses observations et caractérisations, les traitements lasers ont un impact plus important sur les surfaces d'A2017. Les manifestations de l'augmentation de l'absorptivité, sous l'effet du laser de préchauffage, sont plus marquées pour l'alliage d'aluminium. C'est pourquoi, des analyses plus poussées ont été réalisées sur ce type de matériau et des configurations différentes ont été testées pour permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors des traitements laser.

### 3.4 Effet de la température sur les mécanismes d'ablation laser : étude de l'A2017

Les changements de morphologie des surfaces traitées par les deux lasers superposés semblent être dus à l'augmentation de l'absorptivité de la surface qui est un phénomène initié par le préchauffage [103]. Pour vérifier cette hypothèse, une plaque chauffante a été utilisée pour simuler l'effet du laser de préchauffage et augmenter la température de surface.

Afin de retrouver des conditions de traitement identiques à celles rencontrées lorsque le laser de préchauffage est utilisé, les températures des surfaces traitées par la plaque chauffante ont été choisies de façon à ce qu'elles soient proches de celles mesurées par la caméra thermique et celles simulées à savoir 48°C, 70°C et 96.5°C (II.13).

Pour une même densité d'énergie du laser d'ablation : 2282 mJ.cm<sup>-2</sup>, l'augmentation de la température de surface induit des modifications de surface de plus en plus importantes (figure II.27-2.a,b,c) : plus de cratères sont en effet visibles. Lorsque ces modifications sont comparées à celles observées sur des surfaces préchauffées par laser (figure II.28), des similitudes peuvent être constatées. La morphologie de ces surfaces est perturbée et présente des cratères entourés de projection de matière (figure II.22).

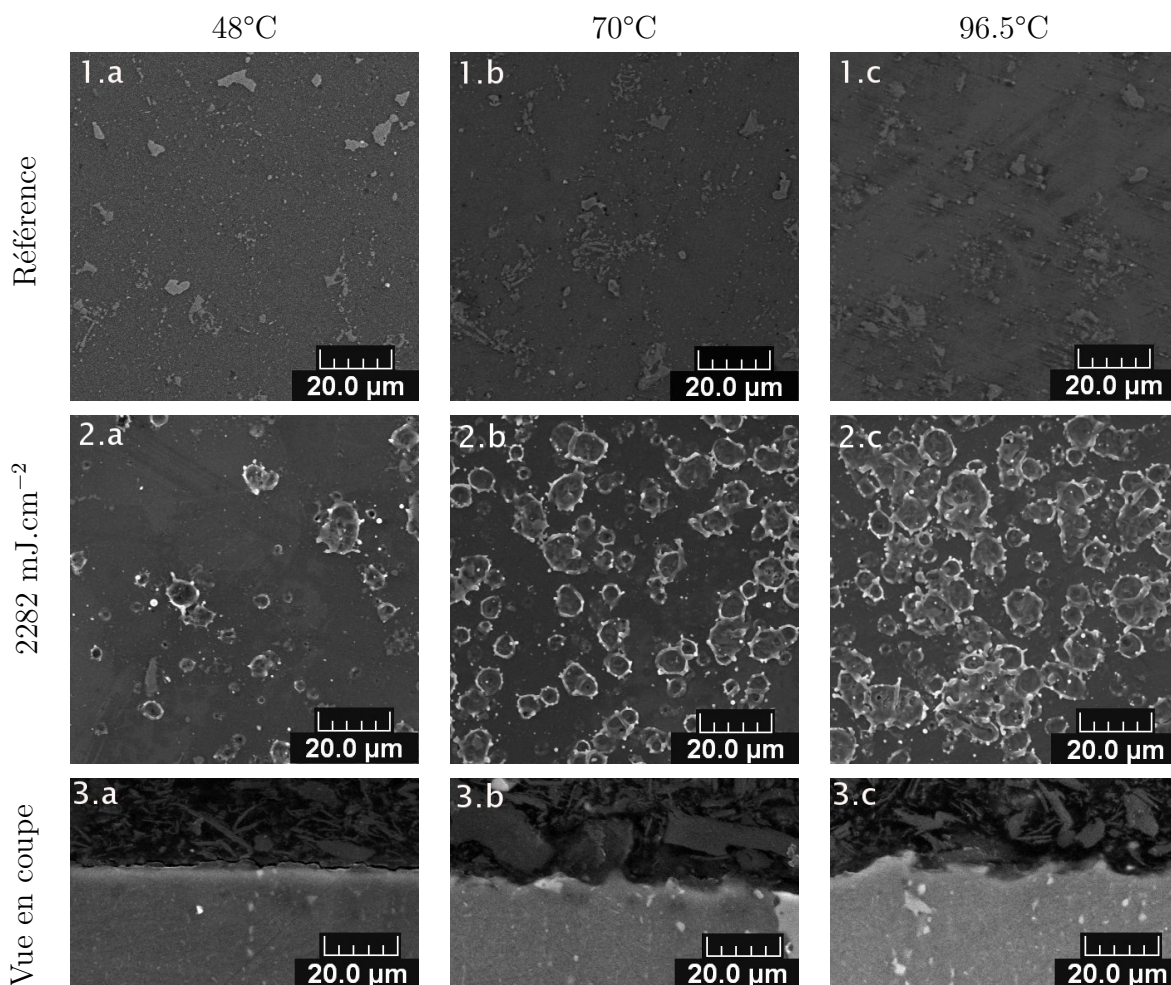


FIG. II.27 – Surfaces, observées au MEB, d’A2017 : 1.a,b,c surfaces préchauffées respectivement à 45°C, 70°C et 96.5°C ; 2.a,b,c surfaces préchauffées respectivement à 45°C, 70°C et 96.5°C et traitées par le laser d’ablation avec une densité d’énergie de 2282 mJ.cm<sup>-2</sup> ; 3.a,b,c observations en coupe des substrats traités par laser.

Les similitudes entre les surfaces traitées par les lasers et celles préchauffées de façon plus précise et contrôlée par la plaque chauffante confirment l’hypothèse selon laquelle le laser de préchauffage augmente la température de surface et donc son absorptivité, puis le laser d’ablation crée les modifications de topographie.

Les micrographies (figure II.27 3.a,b,c) en coupe des surfaces ayant subies les différents traitements nous montrent également l’effet du laser d’ablation combiné au préchauffage de la surface. La profondeur des cratères augmente lorsqu’initialement la surface est portée à une température plus importante : la profondeur moyenne des cratères est de 1,5 μm lorsque que la température de surface est de 70°C (figure II.27 3.b) alors qu’elle est de 3,4 μm lorsque la température monte à 96.5°C (figure II.27 3.c).



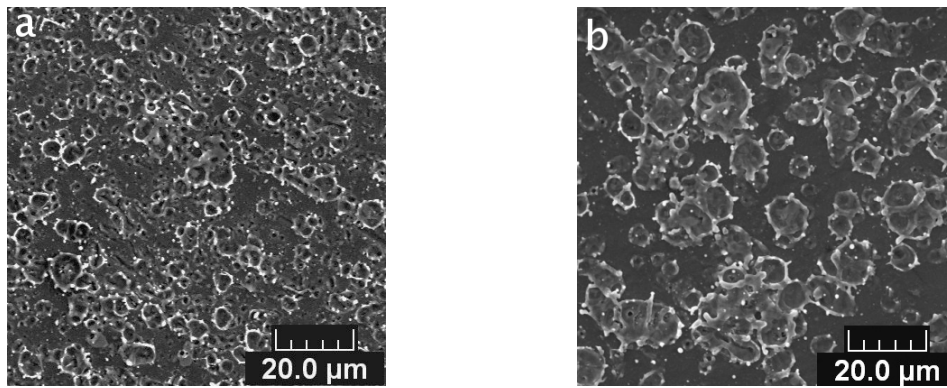


FIG. II.28 – Surfaces d'A2017 observées au MEB : (a) surface traitée par 4 impulsions de 2 ms du laser de préchauffage avec une fluence de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  et traitées par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2301 \text{ mJ.cm}^{-2}$  ; (b) surfaces préchauffées à  $96,5^\circ\text{C}$  et traitées par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2282 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

L'augmentation de l'absorptivité avec la température est un phénomène connu et qui a pu être mesuré [103]. Cependant, comme l'illustre la figure II.29.a, ce phénomène reste limité pour des températures inférieures à 500 K. C'est pourquoi, afin de disposer d'informations plus précises et de vérifier que ce phénomène s'applique dans le cadre de cette étude, une expérience simple a été réalisée. D'après les observations, le laser de préchauffage permet une accentuation de l'absorptivité laser.

Ce phénomène est cependant difficilement observable dans la mesure où le laser d'ablation a une durée d'impulsion trop courte pour observer, grâce à la caméra thermique, l'évolution de température de la surface. Néanmoins, puisque les lasers de préchauffage et d'ablation possèdent la même longueur d'onde (1064 nm), si une augmentation de l'absorption est constatée pour le laser de préchauffage lorsque la température de la surface est augmentée, cela signifiera que ce phénomène se produit également avec le laser d'ablation. Ainsi des observations, à l'aide de la caméra thermique, de l'évolution des températures de surfaces chauffées à l'aide d'une plaque électrique à différentes températures ( $50^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ ) puis irradiées par 4 impulsions de 2 ms du laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $10 \text{ J.cm}^{-2}$  ont été effectuées (II.29.b)

Sur la surface préchauffée à  $50^\circ\text{C}$ , la température de la surface augmente d'une vingtaine de degrés alors que sur la surface préchauffée à  $150^\circ\text{C}$ , la température augmente de près de  $70^\circ$  et ce pour une même densité d'énergie des impulsions ( $10 \text{ J.cm}^{-2}$ ). Plus la surface a une température élevée et plus le rayonnement laser a un impact sur l'élévation de température. Cela indique donc bien qu'une augmentation de l'absorption a lieu. Une différence de  $100^\circ\text{C}$  entre les surfaces a permis d'améliorer, de façon conséquente,

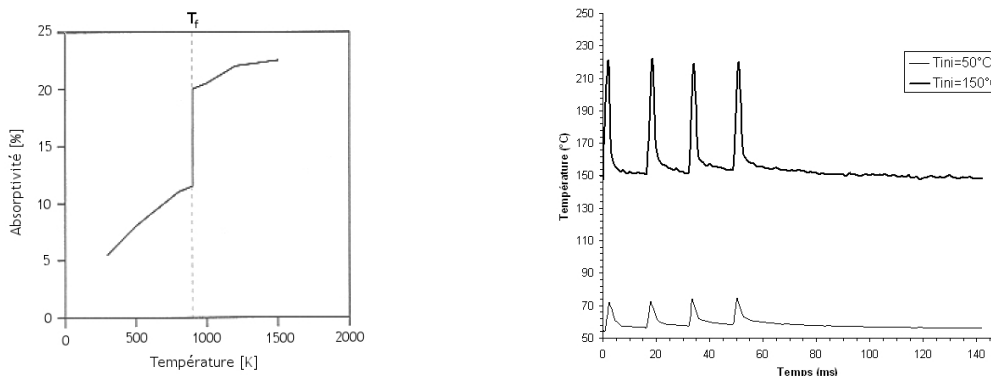


FIG. II.29 – (a) Evolution de l'absorptivité de l'aluminium en fonction de la température pour un rayonnement de  $1,06 \mu m$  [104]; (b) Evolution de température de surfaces préchauffées à l'aide d'une plaque électrique à  $50^{\circ}C$  et  $150^{\circ}C$  puis irradiées par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $10 J.cm^{-2}$ .

l'absorption et donc l'efficacité du laser de préchauffage.

Ce phénomène est connu [105] et peut être expliqué par les mécanismes d'absorption mis en jeu lors de l'interaction laser-matière. En effet, comme il l'a été évoqué précédemment (3.2), pour les métaux, l'absorption lumineuse se produit par collisions entre les électrons du système électronique du matériau irradié et les photons. Le mouvement des électrons qui provoque ces collisions (et donc à l'origine de l'absorption) dépend de l'amplitude du champ électrique du rayonnement incident mais également de la densité d'électrons libres au sein du matériau. Lorsque la température augmente, le nombre d'électrons libres augmente, car l'agitation thermique provoque l'excitation des atomes du matériau qui voient leurs électrons passer de leur bande de valence à la bande de conduction du système électronique. Les collisions entre les électrons et les photons ont alors une probabilité plus grande de se produire, ce qui augmente l'absorption. De plus l'augmentation de la température modifie les niveaux d'énergies du système ou crée des niveaux intermédiaires, ce qui permet aux photons qui, normalement, ne devraient pas être "visibles" par le système (car pas assez énergétiques), d'être perçus et absorbés [106].

## Conclusion

Deux lasers présentant des caractéristiques différentes ont été utilisés pour générer des modifications de surface susceptibles de créer des surfaces adaptées à la projection thermique. Un laser de préchauffage a ainsi été employé et combiné à un laser d'ablation

afin de bénéficier de l'effet favorable du nettoyage et de l'augmentation de la température des substrats sur l'adhérence des dépôts. Afin d'optimiser et de contrôler les effets induits par la combinaison des lasers, une synchronisation des deux outils a été réalisée et a permis de disposer d'un procédé de traitement laser parfaitement maîtrisé.

Trois alliages ont été choisis pour étudier l'impact de ces traitements sur des matériaux possédant des propriétés thermiques et physiques différentes. Du fait de leur propriétés différentes, les 3 matériaux ont présenté des réponses spécifiques face aux traitements des lasers. Ainsi, sous l'effet de la combinaison des lasers des modifications de surface sont générées et des cratères apparaissent en particulier pour l'alliage d'aluminium 2017. Suivant le type de matériau, les cratères n'ont pas la même morphologie. Ces différences peuvent être expliquées en considérant les propriétés et la composition des alliages (tableau II.1 et II.2). L'énergie laser absorbée par la matière est convertie en énergie thermique. Les imperfections de surfaces, les irrégularités et les variations de composition sont plus sensibles à l'augmentation de température et représentent surtout des zones de concentration de l'énergie lumineuse et thermique. Ces défauts sont ainsi vaporisés ce qui crée des cratères. Les hétérogénéités de composition et les défauts d'inclusions de particules dans les matrices cristallines sont donc affectés par l'ablation laser. La comparaison des compositions des 3 matériaux choisis (tableau II.1) montre que l'A2017 est constitué de plus d'éléments que les autres alliages ce qui augmente la probabilité de l'existence de défauts d'inclusions. C'est pourquoi de nombreux cratères peuvent être visibles sur les surfaces irradiées d'A2017. Ainsi les surfaces d'A2017 présentent une plus grande sensibilité aux traitements lasers qui se traduit par la création de cratères. Dans le cas de l'I304L et du TA6V moins de perturbations sont générées par les lasers mais une fusion superficielle peut être notée, en particulier dans le cas du TA6V, pour lequel une ondulation de la surface est perceptible. Le nettoyage des surfaces a également pu être prouvé grâce aux analyses AFM qui ont permis de visualiser l'élimination des contaminants de surfaces.

Les observations des surfaces irradiées ont également permis de montrer que pour les 3 métaux, l'augmentation de la température initiée par le laser de préchauffage augmente l'absorption et permet au laser d'ablation de traiter plus efficacement les surfaces.

La combinaison du préchauffage et de l'ablation modifie de façon particulière les surfaces en fonction de la nature de la zone ciblée. Afin de déterminer si ces changements de surface sont bénéfiques pour l'étalement et l'adhérence des particules sur le substrat, des revêtements ont été élaborés et leur adhérence a été éprouvée.



## Chapitre III.

# Adhérence des dépôts

Les observations et les caractérisations des surfaces, traitées par la combinaison du laser de préchauffage et du laser d'ablation, ont permis d'analyser les modifications induites par l'irradiation laser. En fonction des caractéristiques thermiques des substrats traités, des comportements différents ont ainsi pu être identifiés. Dans le cas de l'I304L et du TA6V, bien que les paramètres des lasers soient relativement élevés, peu de modifications de surfaces ont été générées par les traitements lasers. En revanche, dans le cas de l'A2017 des changements dans la morphologie des surfaces ont été observés et l'apparition de cratères a pu être détecté. Cependant, pour les trois matériaux, l'efficacité du nettoyage a pu être constatée (chapitre 2 3.3) et l'augmentation de l'effet du laser de décapage en fonction de la température de surface a été prouvée. La combinaison du préchauffage et du décapage laser a, d'après les premières observations, la capacité de générer un état de surface susceptible d'améliorer l'adhérence des dépôts. Afin de déterminer et de quantifier l'efficacité de ces traitements, des analyses d'adhérence de revêtements projetés sur des substrats préparés par laser ont donc été réalisées. Lors de travaux antérieurs [4, 5], des analyses similaires sur des substrats ablatés par laser avaient été menées et avaient permis d'atteindre, pour certains couples de matériaux, des niveaux d'adhérences équivalents à ceux obtenus pour des préparations conventionnelles [107, 108].

Pour compléter ces études et pour élargir les applications des traitements de surfaces par laser, des revêtements de nickel-aluminium (Ni-Al) projetés à atmosphère ambiante par plasma (APS Atmospheric Plasma Spraying) ont tout d'abord été élaborés. Des surfaces d'alliage d'aluminium ayant subi un traitement laser, ont également été revêtues d'aluminium par projection Cold Spray afin de proposer un procédé capable de palier aux défauts d'adhérence couramment observés avec ce couple et cette technique de projection. Enfin des dépôts de cuivre, élaborés également par Cold Spray, sur des

substrats d'inconel 718 irradiés par laser ont été réalisés. Leur adhérence a été testée afin d'étudier plus en détail l'association lasers-Cold Spray.

Ainsi, grâce à ces projections, une étude de l'adhérence en fonction de l'état de surface du substrat traité par laser est proposée dans ce chapitre. Une discussion quant aux mécanismes d'adhérence en fonction des caractéristiques des particules en vol (vitesse, température) est alors proposée. Elle sera complétée par l'influence de la nature et en particulier de la dureté du matériau à revêtir.

## 1. Procédés de caractérisation de l'adhérence

Les revêtements de surface sont souvent soumis à des contraintes de cisaillement, des contraintes thermiques et ils doivent malgré ces sollicitations conserver en particulier leurs propriétés d'adhérence au substrat. La tenue des dépôts est donc un paramètre essentiel pour toute technologie d'élaboration de revêtement. C'est pourquoi, de nombreuses techniques de caractérisation de l'adhérence des revêtements ont été développées. Ces méthodes sont généralement destructives, l'interface du système dépôt/substrat est alors soumise à des contraintes que l'on peut contrôler et mesurer précisément jusqu'à ce qu'une rupture intervienne. La force appliquée, qui a permis cette décohésion, correspond alors au niveau de résistance à l'effort du système et donc à l'adhérence du dépôt. Suivant les techniques de caractérisation, les contraintes auxquelles sont soumises les interfaces sont de nature variées. Ainsi, les interfaces peuvent être soumises à des contraintes de traction, de cisaillement [109], de flexion [110], initiées et générées de différentes façons [111]. Afin de caractériser l'adhérence des dépôts élaborés au cours de cette étude, deux techniques ont été utilisées : le test de traction et l'indentation interfaciale. Ces méthodes de caractérisation ont été retenues car elles permettent, dans le cas de l'indentation interfaciale, de mesurer très localement l'adhérence et, dans le cas du test de traction, d'obtenir des résultats moyennés sur la surface globale des échantillons testés. De plus, ces résultats sont plus significatifs et ils peuvent être comparés aux données de la littérature.

### 1.1 Le test de traction

Le test de traction est couramment utilisé dans le domaine de la projection thermique pour caractériser le niveau d'adhérence d'un revêtement. C'est un test destructif qui permet de provoquer une décohésion au niveau de l'interface sur une surface relativement importante (surface de l'échantillon soit 490 mm<sup>2</sup>).

#### 1.1.1 Principe

Cet outil de détermination d'adhérence est défini par une norme [112] qui établit un cadre de procédures rigoureux. Le montage permettant de réaliser les tests se compose de deux éprouvettes de mise en charge et d'un pion de dimensions normalisées (figure III.1). Le dépôt est élaboré sur un côté du pion, lequel est ensuite collé aux deux éprouvettes. La colle utilisée est une colle pelliculable (commercialisée sous le nom de FM

1000 par la société Cytec <sup>1)</sup> qui limite les potentiels effets de diffusion et qui résiste à de fortes sollicitations allant jusqu'à 70 MPa.

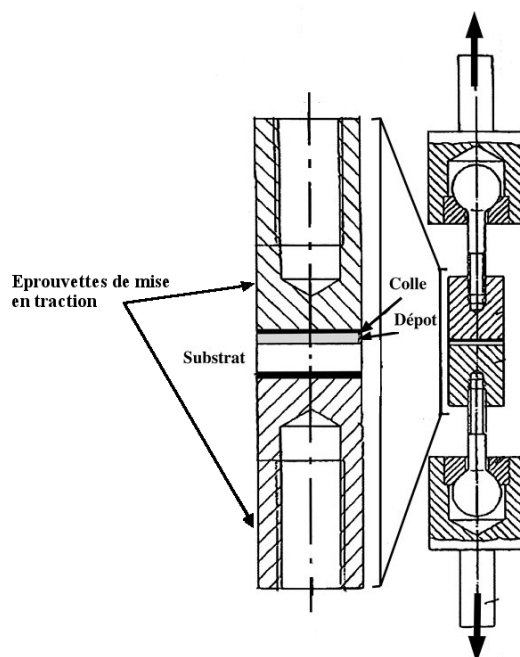


FIG. III.1 – Schéma du montage du test d'adhérence par traction [113].

Après une étape de polymérisation de la colle pelliculable, le montage constitué par les éprouvettes et le pignon est inséré dans une machine de traction. Une force perpendiculaire au revêtement et de plus en plus importante est alors appliquée au montage de façon à provoquer une rupture au niveau de l'interface dépôt/substrat (ou dépôt/pignon).

Cette méthode d'essai n'est pas recommandée pour les dépôts très minces. Un revêtement d'une épaisseur minimale de 250  $\mu\text{m}$  est nécessaire [112] afin de s'affranchir de tout effet de diffusion de la colle dans le dépôt qui pourrait perturber les mesures [109]. Ce test n'est également pas recommandé pour les dépôts très poreux, au risque de créer une rupture préférentiellement dans le dépôt et non à l'interface (ce qui ne permet pas de caractériser l'adhérence mais la cohésion du revêtement).

### 1.1.2 Calcul de l'adhérence

La force pour laquelle une rupture au niveau de l'interface dépôt/substrat est provoquée correspond à la résistance au décollement et donc à l'adhérence du revêtement. Cette résistance d'adhérence,  $R_H$  exprimée en MPa, est la résistance mécanique et est

<sup>1</sup>www.cyttec.com

calculée comme le quotient de la charge maximale  $F_m$  par l'aire  $A_p$  de la section du pion au niveau de la face de rupture :

$$R_H = \frac{F_m}{A_p} \quad (\text{III.i})$$

où  $A_p = \pi \cdot r^2$  (les pions utilisés durant cette étude ont un diamètre de 25 mm d'où  $A_p = 490,62 \text{ mm}^2$ ).

Afin de garantir une bonne représentativité de l'adhérence et estimer sa variabilité, pour une configuration de projection donnée, 5 tests de traction sur 5 échantillons revêtus au cours d'une même séquence de projection doivent être effectués pour établir une moyenne statistique.

Ce test permet d'obtenir de façon relativement simple la valeur d'adhérence d'un revêtement élaboré sur un substrat et d'en évaluer la tenue globale. Certaines précautions doivent néanmoins être prises pour éviter des défauts d'alignement du système qui peuvent induire une sollicitation en cisaillement et non en traction [109]. La résistance de la colle utilisée peut aussi constituer une limitation dans la mesure où celle-ci doit être supérieure à l'adhérence du système dépôt/substrat sans quoi la rupture sera générée au niveau de la colle et non à l'interface.

Afin de caractériser la tenue des revêtements sur des surfaces traitées par laser une autre approche plus locale a aussi été nécessaire. Il est en effet important de déterminer localement la résistance du système dépôt-substrat aux sollicitations dans la mesure où le sujet de cette étude porte sur la création d'états de surface susceptibles d'accroître l'adhérence. C'est pourquoi une autre méthode de caractérisation a été employée pour cette étude.

## 1.2 Indentation interfaciale

L'indentation interfaciale permet de déterminer localement l'adhérence d'un revêtement. Ce procédé de caractérisation est simple à mettre en oeuvre puisqu'il ne nécessite qu'un appareillage d'indentation. En effet, le but de l'essai d'indentation interfaciale est de provoquer la décohésion du dépôt et du substrat par la création d'une fissure à l'interface. Un indenteur est appliqué au niveau de l'interface et est soumis à une charge de plus en plus importante. A partir d'une charge, dite charge critique, une fissure s'amorce à l'interface et c'est en mesurant la longueur de cette fissure et en prenant en compte la force appliquée sur l'indenteur que l'adhérence du dépôt est déterminée.

### 1.2.1 Principe

La résistance à la fissuration des matériaux fragiles (céramiques) peut être déterminée en utilisant la méthode d'indentation Vickers. Pour cela, un indenteur pyramidal de type Vickers est appliqué, sous une charge donnée, sur le matériau à caractériser. Des fissures apparaissent alors aux extrémités de l'empreinte et se propagent selon l'axe des diagonales. La ténacité est alors déterminée en mesurant ces fissures. Le calcul prend en compte les 2 paramètres, charge et longueur de fissure mais son expression varie en fonction du type de fissure observé. La génération et la mesure des fissures par indentation, dans un matériau massif, permet de déterminer la ténacité du matériau. Ce principe peut être aussi appliqué à l'interface entre un dépôt et un substrat afin de déterminer le degré d'adhérence d'un revêtement sur le matériau à revêtir [114].

L'empreinte est réalisée à l'aide d'un indenteur pyramidal Vickers comme pour les tests de ténacité sur les matériaux massifs. Lorsque la charge appliquée sur l'indenteur est trop faible, aucune fissure n'est observée à l'interface. Les fissures apparaissent à partir d'une certaine charge, dite charge critique, qui caractérise la décohésion de l'interface (figure III.2 a).

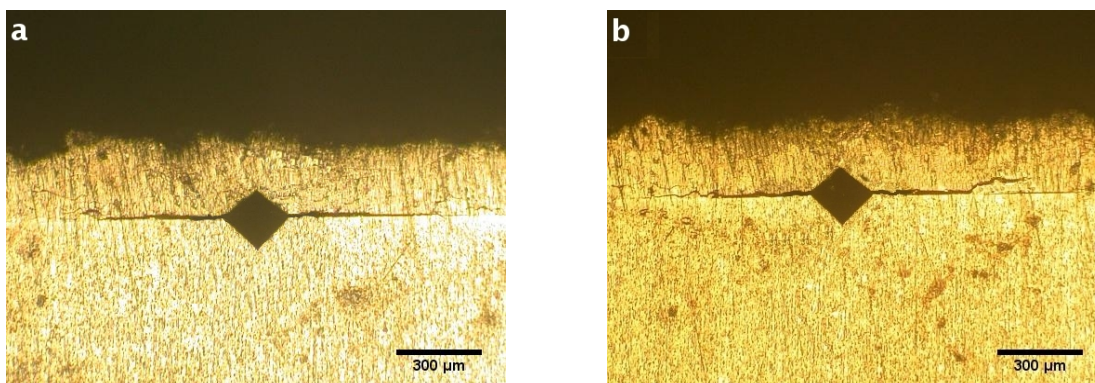


FIG. III.2 – Observations au microscope optique de fissures générées par indentation interfaciale (a) localisées à l'interface (b) qui présentent des bifurcations dans le dépôt.

Il est possible que les fissures présentent des déviations au sein du dépôt (figure III.2 b). Une partie de l'énergie d'indentation est alors utilisée pour la fissuration secondaire et par conséquent n'est plus disponible pour la fissuration à l'interface (figure III.2 b). Dans ces conditions, la partie de la fissure qui s'est propagée dans le revêtement n'est pas prise en compte.

La charge critique correspond à la force qu'il est nécessaire d'appliquer à l'interface pour rompre les liaisons entre le revêtement et son substrat et est représentative de

l'adhérence. Cette charge critique peut être reliée à une ténacité apparente d'interface nommée ainsi puisqu'il s'agit d'un couple de matériaux et non d'un matériau massif.

### 1.2.2 Calcul de la ténacité

La longueur de la fissure, créée par la charge critique, est mesurée à partir du centre de l'empreinte, jusqu'à la fin de la fissure interfaciale. Cette longueur de fissure est alors reliée à la ténacité par des modèles analytiques. Choulier [115] et Lesage et al. [116, 117] ont défini un couple de paramètres ( $P_c$  et  $a_c$ ) qui caractérisent cette ténacité ;  $P_c$  étant la charge critique et  $a_c$  la longueur des fissures. La ténacité interfaciale  $K_{ca}$  (exprimée en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) est ainsi définie par l'expression suivante :

$$K_{ca} = 0,015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2} \quad (\text{III.ii})$$

avec  $\left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2}$  défini par la relation :

$$\left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2} = \frac{\left( \frac{E}{H} \right)_s^{1/2}}{1 + \left( \frac{H_s}{H_d} \right)^{1/2}} + \frac{\left( \frac{E}{H} \right)_d^{1/2}}{1 + \left( \frac{H_r}{H_d} \right)^{1/2}} \quad (\text{III.iii})$$

où  $E$  est le module d'Young,  $H$  la dureté et  $s, d, i$  désignent respectivement, le substrat, le dépôt et l'interface. Cette relation prend en compte la dureté et le module d'Young du substrat et du dépôt. La valeur de la ténacité interfaciale ainsi obtenue devient alors indépendante du couple substrat/dépôt, ce qui permet de comparer des projections réalisées avec des couples de matériaux différents.

Il est cependant nécessaire de connaître le module d'Young du dépôt. L'utilisation des méthodes classiques (test d'élongation) étant ici impossible à réaliser dans la mesure où la physionomie de l'échantillon n'est pas adaptée à ce type de test. Une autre technique doit donc être employée pour déterminer la grandeur caractéristique des 2 matériaux. Cette méthode repose sur l'indentation Knoop. La charge d'indentation crée une empreinte pyramidale dans le matériau avec des longueurs spécifiques :  $a$  pour la grande diagonale et  $b$  pour la plus petite. Pendant le retrait de la charge, la longueur des diagonales de l'empreinte diminue, ceci est dû à l'élasticité du matériau. L'indenteur Knoop possède une géométrie particulière avec un rapport entre sa grande et sa petite diagonales ( $a/b$ ) égale à 7,11. Cependant l'empreinte créée sur le matériau ne respecte pas ces proportions. Marshall et al.[118] ont étudié ce phénomène et ont observé que le caractère élastique du matériau indenté réduisait de façon plus importante la longueur  $b$  de la petite diagonale

que la longueur  $a$  de la grande diagonale de l'empreinte. Cela leur a permis d'exprimer le rapport  $H_k/E$  en fonction des longueurs de l'empreinte :

$$\frac{b_{rec}}{a_{rec}} = \frac{b}{a} - \alpha \frac{H_k}{E} \quad (\text{III.iv})$$

où  $a$  et  $b$  sont respectivement la plus grande et la plus petite diagonales de l'indenteur Knoop, et le rapport  $b/a$  est égal à 0,14,  $\alpha$  est une constante qui est ajustée en comparant le module d'Young obtenu par la méthode d'indentation et celui disponible dans la littérature. Des tests sur des matériaux massifs ont été réalisés pour déterminer cette constante qui a été choisie égale à 0,45.  $a_{rec}$  et  $b_{rec}$  correspondent respectivement à la plus grande et la plus petite diagonales de l'empreinte créée dans le matériau par l'indenteur Knoop.

Ainsi, grâce aux mesures de fissures et aux mesures du module d'Young, des dépôts et des matériaux, la ténacité interfaciale des revêtements réalisés sur les différents substrats a pu être alors calculée. Pour cette étude, les ténacités ont été moyennées à partir de quinze mesures de fissures et les dimensions des fissures ont été déterminées par analyses d'images réalisées au microscope optique.

Enfin, ces outils de caractérisation, que constituent les tests de traction et d'indentation interfaciale, vont permettre d'observer de façon plus ou moins globale l'influence de la préparation laser des substrats, avant projection thermique, sur l'adhérence des revêtements.



## 2. Influence de l'état de surface du substrat

Les surfaces traitées par lasers présentent des morphologies très différentes de celles observées après traitements conventionnels (notamment par rapport aux substrats sablés). Comme il a pu être observé précédemment (chapitre 2 II.20), les surfaces irradiées par le laser d'ablation seul ne sont que légèrement modifiées d'un point de vue morphologique (en particulier pour les surfaces de TA6V et d'I304L) mais sont parfaitement "propres". L'efficacité du décapage des surfaces par les lasers a donc été observée et constatée pour les différentes configurations et pour les 3 matériaux.

Les surfaces préparées par la combinaison du laser de préchauffage et du laser d'ablation possèdent également des topographies peu perturbées sauf dans le cas de l'A2017 pour lequel de nombreux cratères apparaissent. Du fait du délai extrêmement court qui existe entre la préparation et la réalisation du revêtement, les surfaces sont donc parfaitement réactives lorsque les particules en fusion atteignent la surface ce qui n'est pas le cas lors des projections conventionnelles. De plus, contrairement au sablage, qui est susceptible d'induire des défauts au travers de l'enclassement de particules, le procédé laser n'introduit pas de contaminants. Les lasers ne génèrent pas, non plus, de contraintes mécaniques aussi importantes que celles mises en jeu au cours du procédé de sablage (écrouissage), ni de contraintes thermiques, du fait de la très courte durée des impulsions du laser d'ablation (10 ns) et des températures relativement basses atteintes après préchauffage ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ). Les surfaces soumises aux traitements lasers possèdent des caractéristiques susceptibles d'améliorer le contact avec les particules déposées par projection, et donc d'assurer une bonne adhérence des dépôts.

Afin de quantifier l'efficacité des traitements laser, des dépôts de Ni-Al, élaborés par projection plasma, ont tout d'abord été réalisés et une analyse de l'influence de l'état de surface du substrat sur l'adhérence de ces revêtements est proposée.

### 2.1 Paramètres de traitement

La poudre, qui a été utilisée pour élaborer les revêtements, est une poudre de nickel-aluminium (Ni-Al) commercialisée par Sultzer-Metco<sup>2</sup> sous l'appellation Amdry 956. C'est une poudre agglomérée de base nickel (95% de concentration massique) alliée à de l'aluminium (5% de concentration massique). Sa granulométrie est une distribution gaussienne centrée autour de  $73\ \mu\text{m}$  qui s'étend de  $53$  à  $100\ \mu\text{m}$  (figure III.3).

La poudre de Ni-Al est une poudre couramment employée en projection thermique, particulièrement utilisée comme sous-couche. Les propriétés d'adhérence du Ni-Al sont

---

<sup>2</sup>[www.sultzermetco.com](http://www.sultzermetco.com)



FIG. III.3 – Distribution en taille et en volume, de la poudre de Ni-Al, obtenue par granulométrie laser (ADA200 MASTERSIZE commercialisée par MALVERN).

bonnes ce qui permet de centrer l'étude autour de l'état de surface et non autour de l'optimisation des paramètres de projection. Cette étude vise, en effet, à quantifier l'influence de la préparation des surfaces par laser sur l'adhérence des dépôts.

### 2.1.1 Paramètres de projection

Pour l'élaboration des revêtements de Ni-Al, des paramètres optimisés de projection plasma atmosphérique ont été utilisés (tableau III.1) [4, 5]. Ils permettent d'obtenir des dépôts denses possédant une adhérence suffisante pour subir des tests mécaniques de sollicitation de l'interface.

Le dispositif, qui a permis d'effectuer les essais de projection, est présenté par la figure III.4. Les deux lasers, ainsi que la torche de projection, reposent sur un support fixe tandis que les échantillons sont mobiles au bout du poignet du robot. Celui-ci effectue des passes successives devant les torches, en décrivant des rectangles, afin de toujours présenter les surfaces devant les lasers, puis devant la torche de projection. Le décalage, entre les lasers et le système de projection, est minimal (les spots des lasers et le spot du jet de poudre sont juxtaposés) afin de limiter la recontamination des surfaces. Ainsi, entre le traitement photonique et l'impact des premières particules et compte-tenu de la cinétique du robot ( $210 \text{ mm.s}^{-1}$ ), le décalage temporel est de l'ordre de 30 ms seulement.

Les faisceaux lasers et le jet de particules sont alignés et ajustés de façon à ce que la couche de particules recouvre la zone traitée au préalable par les lasers. Afin de balayer l'ensemble de la surface des échantillons, le robot décrit plusieurs cycles avec un décalage vertical fixé à la fin de chaque cycle. Lors de l'élaboration de la première couche, les lasers sont mis en fonctionnement pour traiter l'interface. Pour les passes suivantes, les lasers sont éteints afin de s'affranchir de toute perturbation lors de la croissance du

TAB. III.1 – Paramètres de la torche de projection

Type de torche		F4 (Sultzer-Metco)
Intensité	[A]	600
Débit d'argon	[NL.min <sup>-1</sup> ]	50
Débit d'hydrogène	[NL.min <sup>-1</sup> ]	8
Gaz porteur (argon)	[NL.min <sup>-1</sup> ]	12
Agitateur	[%]	50
Débit poudre	[g.min <sup>-1</sup> ]	27
Angle d'injection de la poudre	[°]	75
Diamètre d'injecteur	[mm]	1,6
Distance de projection	[mm]	120
Vitesse du robot	[mm.s <sup>-1</sup> ]	210
Pas vertical	[mm]	6
Diamètre du jet de poudre	[mm]	10

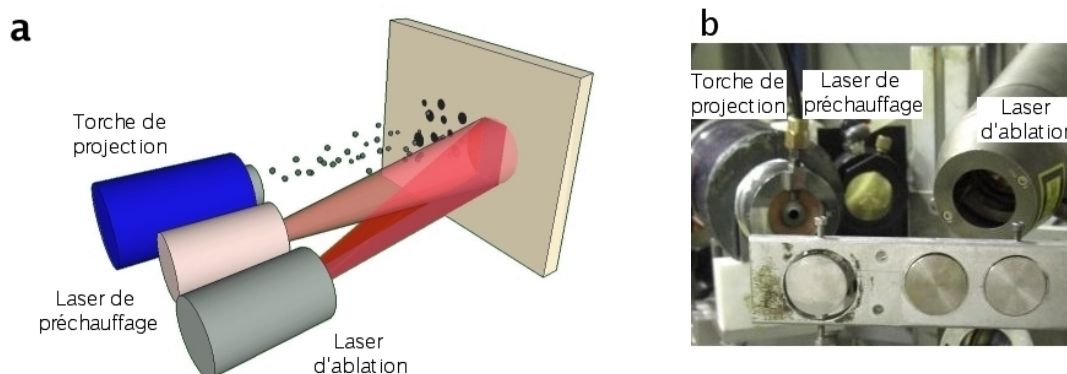


FIG. III.4 – Dispositif de projection thermique (a) schéma de la projection (b) photographie du montage.

dépôt, et d'éviter, ainsi, un décapage des couches précédemment déposées. Une épaisseur moyenne de 300  $\mu\text{m}$  a été fixée pour garantir de bonnes conditions de réalisation des tests d'adhérence. Pour atteindre ces épaisseurs, 20 passes (20 couches) ont été nécessaires.

### 2.1.2 Substrats et paramètres de traitement

Les 3 substrats d'A2017, de TA6V et d'I304L ont été traités par les lasers puis revêtus par des dépôts de Ni-Al. Des morphologies standards ( pions cylindriques de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur) ont été employées et tous les substrats ont été

préparés de la même façon que pour les observations réalisées au cours du chapitre pr c dent (ablation seule  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et ablation  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  combinée au préchauffage laser  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ). Les surfaces ont été polies afin de pouvoir établir un lien entre les modifications de surface induites par les traitements laser (chapitre 2) et les adhérences des dépôts. Les surfaces n'ont pas été dégraissées, ainsi, le nettoyage des surfaces ne peut être attribué qu'au décapage laser.

Le tableau III.2 présente les paramètres laser utilisés lors des différentes séries de projection.

TAB. III.2 – Paramètres cinétiques et énergétique des traitements de surface par laser

Laser		Préchauffage	Ablation
Fréquence	[Hz]	60	60
Durée d'impulsion	[ms]	2	$10^{-6}$
Dimension des taches laser	[mm]	$\varnothing 10$	3,5 x 6
Densité d'énergie	[J.cm <sup>-2</sup> ]	/	2,3
		29,7	2,3
		29,7	1,7
Vitesse du robot	[mm.s <sup>-1</sup> ]	210	

Pour permettre une bonne correspondance entre les observations de surface et les mesures d'adhérence, les paramètres laser sont restés inchangés par rapport au chapitre pr c dent. Cependant, compte tenu des observations effectuées précédemment, deux séries distinctes de projection ont été mises en oeuvre pour chaque matériau. Dans une première configuration, seul le laser de décapage a été utilisé. Dans une deuxième configuration, les 2 lasers, de décapage et de préchauffage, ont été employés simultanément. Pour cette dernière configuration, deux densités d'énergie du laser d'ablation ont été testées ( $1704 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) afin d'évaluer le gain d'adhérence réalisé avec le préchauffage de la surface. Comme l'illustre la figure III.4, les faisceaux des lasers sont superposés et les lasers sont synchronisés, de façon à ce que l'impulsion du laser d'ablation traite la surface, lorsque le laser de préchauffage a élevé la température à son maximum.

## 2.2 Résultats de projection

Pour permettre une estimation rapide de la tenue des dépôts sur les surfaces préparées par la combinaison des lasers, l'adhérence a été mesurée par indentation interfaciale.

### 2.2.1 Structure des dépôts

La figure III.5 montre les observations, en coupe, des dépôts élaborés sur surfaces sablées (a) et sur surfaces traitées simultanément par le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et par le laser d'ablation ( $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) (b). Les interfaces sablées sont rugueuses, constituées d'une multitude de cavités et d'aspérités mais également de défauts d'interface avec la présence de particules de corindon enchâssées à l'interface. En revanche, les surfaces préparées par laser offrent des interfaces propres et lisses. Dans les deux cas, les structures des dépôts de Ni-Al ne sont pas, en revanche, totalement denses et quelques porosités réparties de façon sporadiques sont visibles au sein des dépôts.

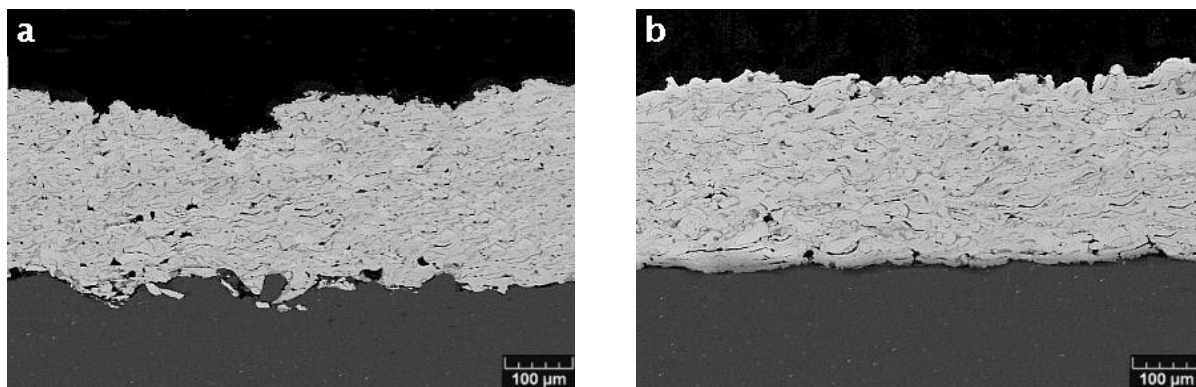


FIG. III.5 – Observation MEB de la structure des dépôts en coupe des revêtements de Ni-Al élaborés sur des substrats d'A2017 (a) dégraissés (b) traités par le laser d'ablation ( $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) et par le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ).

### 2.2.2 Caractérisation de l'adhérence

Pour permettre une observation plus locale des traitements à l'interface des matériaux, l'adhérence a été évaluée par indentation interfaciale. La figure III.6 présente les ténacités interfaciales ( $K_{ca}$ ) des revêtements de Ni-Al réalisés sur les substrats d'I304L, de TA6V et d'A2017. Pour les 3 matériaux, l'adhérence a été évalué pour des conditions différentes de préparation de surface (laser d'ablation seul, laser de préchauffage et laser d'ablation superposés) et des différences notables peuvent être observées.

Pour les 3 types de substrats, les tendances sont similaires. Un accroissement des caractéristiques interfaciales apparaît avec le traitement laser et, ce, de façon d'autant plus accentuée que les 2 lasers travaillent simultanément avec des énergies importantes. Néanmoins, suivant la nature du matériau traité, des valeurs distinctes ont pu être révélées. Les résultats montrent, ainsi, que la combinaison du laser de préchauffage et du

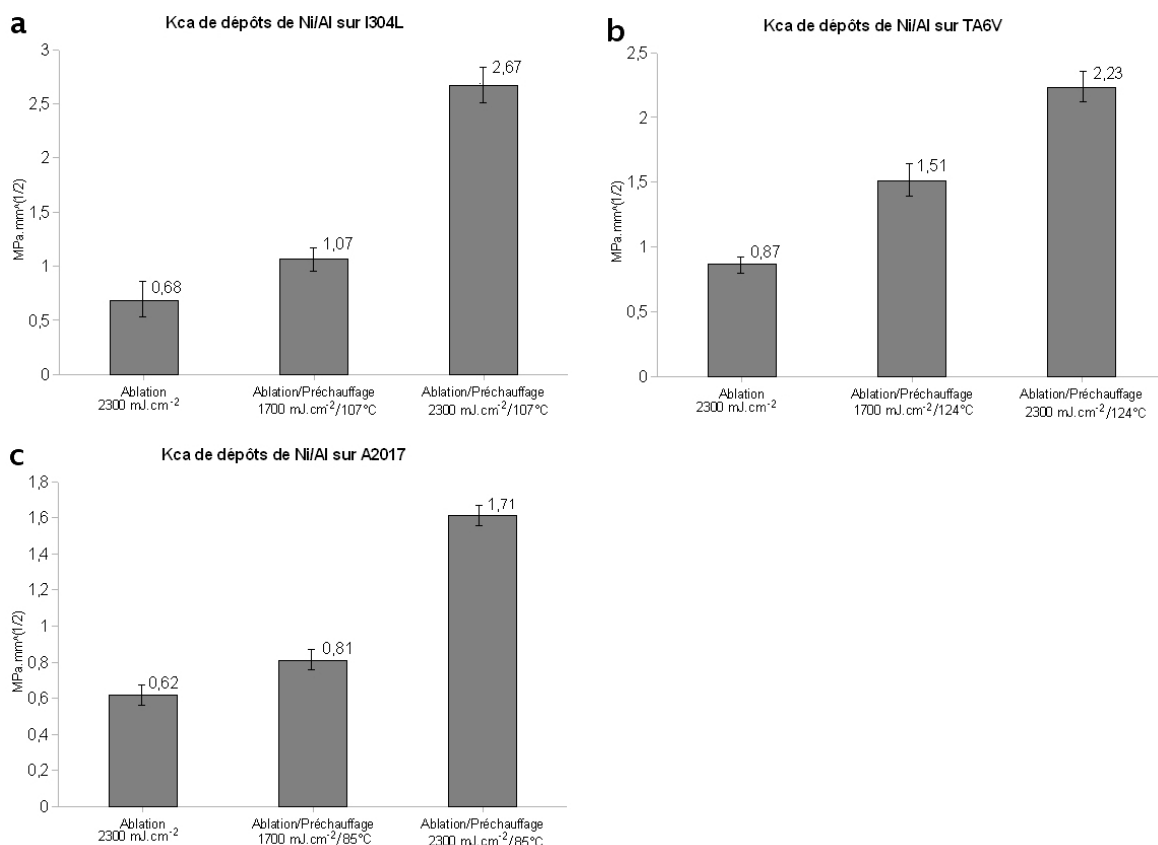


FIG. III.6 – Ténacité interfaciale ( $K_{ca}$ ) des dépôts de Ni-Al projetés sur des substrats de (a) I304L (b) TA6V (c) A2017 ayant été traités, par le laser d'ablation ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ), le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et le laser d'ablation ( $1704 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ); le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et le laser d'ablation ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ).

laser d'ablation est bénéfique quant à l'adhérence des dépôts. En effet, quelle que soit la nature du matériau, la superposition et l'action simultanée du laser de préchauffage et du laser d'ablation permettent d'obtenir une meilleure tenue au niveau de l'interface.

Pour les trois matériaux, lorsque la densité d'énergie du laser d'ablation est augmentée, l'adhérence des dépôts est améliorée. Le gain d'adhérence n'est pas le même suivant le type de matériau, il est le plus important dans le cas des surfaces d'I304L (augmentation de 49 % par rapport au cas de l'ablation seul).

### 2.2.3 Discussion

Les dépôts de Ni-Al projetés sur les substrats préparés par laser possèdent une adhérence relativement élevée, en particulier lorsque les lasers sont superposés et surtout pour l'A2017. En ce qui concerne ce matériau, la présence de cratères qui ont été créés par l'action combinée du laser de préchauffage et du laser d'ablation peut expliquer,

en partie, l'adhérence plus importante. En effet, bien qu'une modification significative de la morphologie de surface puisse être observée, la rugosité de ces surfaces reste très inférieure à celle des surfaces sablées (figure III.7) :  $Ra_{sable}^{A2017} = 6,74 \mu\text{m}$   $Rq = 3,26 \mu\text{m}$  et  $Ra_{lasers}^{A2017} = 0,35 \mu\text{m}$   $Rq = 0,46 \mu\text{m}$ .

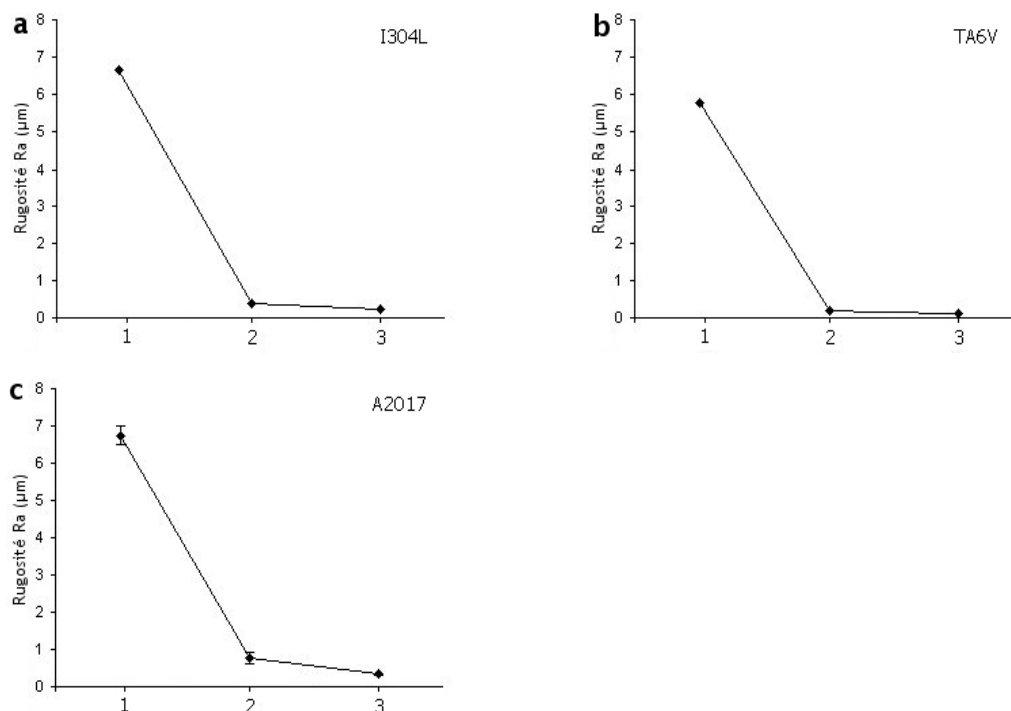


FIG. III.7 – Rugosités de surfaces de (a) I304L (b) TA6V (c) A2017 ayant été traitées par 1- sablage, 2- laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et laser d'ablation ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ), 3- laser d'ablation ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ).

De ce fait, tout semble indiquer, en particulier pour l'alliage d'aluminium que sous l'effet du traitement laser si la création d'aspérités peut permettre d'améliorer l'ancrage des particules ce n'est certainement pas le seul mécanisme à l'origine de l'augmentation de l'adhérence des dépôts. Les observations des surfaces d'I304L et de TA6V (chapitre 2 figure II.20 2,3) confirment d'ailleurs également que sous l'action combinée des deux lasers un autre mécanisme que celui de l'ancrage mécanique est mis en jeu. Pour ces 2 matériaux, les surfaces traitées par laser ne présentent pas de modifications morphologiques très importantes par rapport aux surfaces d'origines. La variation de la rugosité moyenne générée par de tels traitements ne dépasse pas  $0,04 \mu\text{m}$ . Néanmoins, il apparaît que l'adhérence des surfaces traitées par la combinaison des lasers est systématiquement la plus élevée, et ce, pour les 3 matériaux. L'ancrage mécanique étant à exclure, l'amélioration de l'adhérence s'apparente plus alors à un changement de l'état chimique des

surfaces irradiées. Dans le cas du TA6V, une couche d'oxyde naturel existe sur les surfaces polies. Sittig et al. [119] ont montré, d'ailleurs, que l'épaisseur de cette couche était comprise entre 4 et 6 nm. Il a, de plus, été observé que cette couche pouvait croître sous l'effet du laser d'ablation lorsque celui-ci délivre une densité d'énergie supérieure à 2000 mJ.cm<sup>-2</sup>[120]. Des analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) ont montré pour cela que l'épaisseur de la couche d'oxyde pouvait alors atteindre plus d'une dizaine de nanomètres. Il a également été établi, par V. Barnier [68], que si une couche d'oxyde pouvait se développer sur des surfaces d'aluminium traitées par un laser d'ablation nanoseconde, elle pouvait induire une amélioration de l'adhérence des dépôts.

Ce phénomène peut être attribué à la modification de la mouillabilité des surfaces oxydées. Il a été établi, en effet, que les oxydes possèdent une mouillabilité supérieure [121] au matériau non altéré. Une augmentation de cette caractéristique de surface (grâce au développement de couches d'oxydes) permet alors aux liquides, et notamment dans le cas de la projection thermique aux particules en fusion, de s'étaler de façon plus importante et donc de disposer d'une surface de contact plus étendue pour favoriser une plus forte proportion de l'interface dès lors que les surfaces subjectiles sont propres. Des analyses EDS et SDL (Spectroscopie à Décharge Luminescente) ont été réalisées pour les 3 matériaux après traitement laser, néanmoins, aucune accentuation de la concentration d'oxygène n'a pu être détectée. Bien que les surfaces aient été fortement irradiées par le traitement combiné du laser de préchauffage et du laser d'ablation, la trop faible précision des techniques de caractérisation n'a pas permis de mettre en évidence de telles modifications chimiques. Des modifications suivant des épaisseurs plus fines (de l'ordre du nm) sont donc encore à envisager.

Cependant, afin d'étayer l'hypothèse selon laquelle les traitements lasers permettent le développement de couches possédant de meilleures propriétés de mouillabilité, des analyses d'étalement de particules, sur des surfaces traitées par laser, ont été menées.

### **2.3 Complément d'analyse : étalement de particules, principe d'observation**

L'effet des lasers sur les substrats, avant l'étape d'élaboration des revêtements, permet de modifier significativement l'état des surfaces pour améliorer le contact entre les particules et le substrat. En effet, bien que la rugosité de surface des zones irradiées soit très limitée excluant, ainsi, tout effet d'ancrage mécanique, les adhérences obtenues pour les surfaces préparées par laser restent néanmoins intéressantes. Afin de confirmer cet effet bénéfique de l'action des lasers au niveau de l'interface, une étude de l'étalement des par-



ticules a donc été effectuée. En effet, l'élaboration d'un dépôt par projection thermique est obtenue par l'empilement successif de particules écrasées. L'étalement des particules se présente donc comme un phénomène crucial, dans le mécanisme de construction du revêtement mais aussi pour la tenue interfaciale [122, 52].

### 2.3.1 Paramètres de projection

Afin de diminuer le nombre de particules collectées et de faciliter la visualisation, une adaptation des paramètres s'avère nécessaire : le débit de la poudre est diminué ( $10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  au lieu de  $27 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Les autres paramètres de projection sont identiques à ceux employés lors de l'élaboration des dépôts (tableau III.1). Les échantillons sont tout d'abord traités par les lasers (suivant la configuration choisie) puis en passant devant la torche, quelques particules sont collectées sur la surface (figure III.8). Pour faciliter l'observation microscopique, toutes les surfaces des échantillons ont été polies miroir.

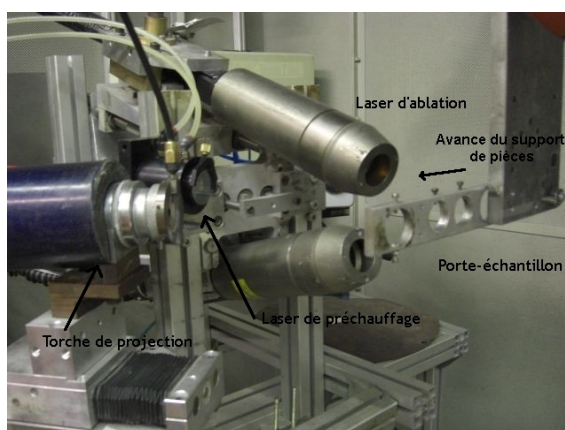


FIG. III.8 – Photographie du montage conçu pour l'étude des particules étalées.

Afin d'analyser les modifications de surface, différentes configurations de placement des faisceaux lasers (préchauffage et ablation) vis-à-vis du jet de poudre ont été testées.

Elles consistent en :

- ablation laser seule, juste avant le jet de particules (figure III.9 a)
- ablation et préchauffage laser synchronisés et superposés (figure III.9 b)
- préchauffage par plaque chauffante et ablation laser (figure III.9 c). Cette configuration est semblable à celle où les deux lasers sont superposés : le laser d'ablation traite la surface après que le laser de préchauffage ait augmenté la température de la surface. Seules les cinétiques de préchauffage diffèrent entre la deuxième configuration et celle-ci.

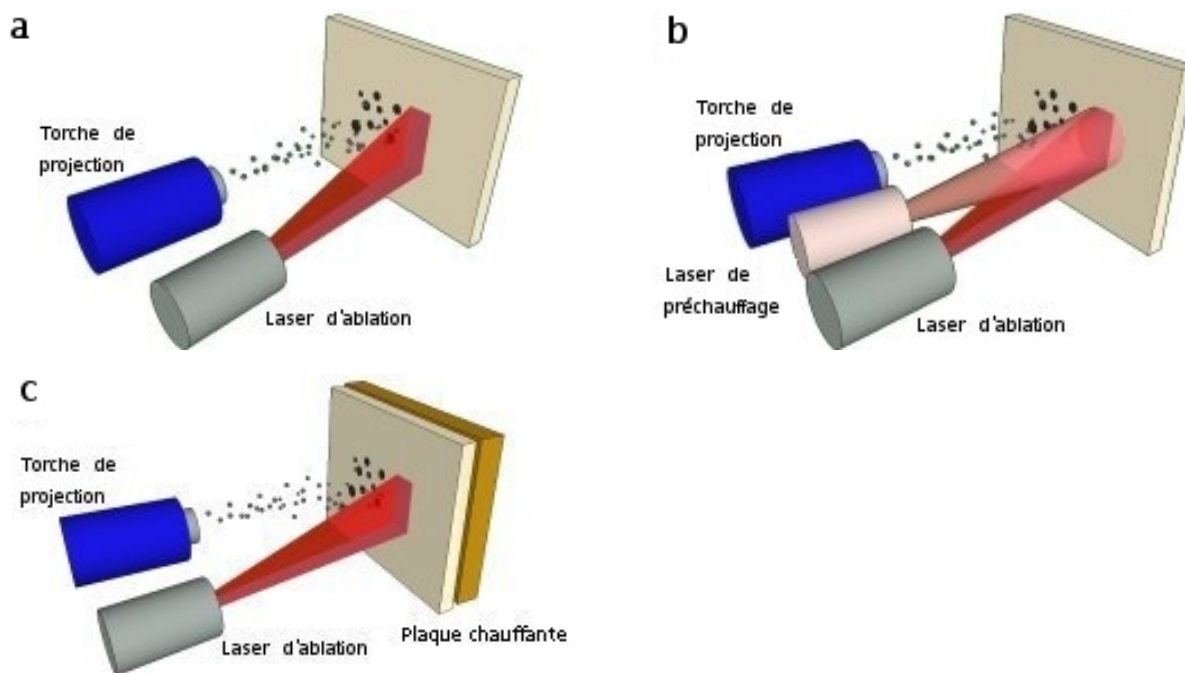


FIG. III.9 – Conditions de traitement des surfaces (a) première configuration : laser d'ablation seul (b) deuxième configuration : laser de préchauffage et d'ablation superposés (c) troisième configuration : préchauffage par plaque chauffante puis traitement par le laser d'ablation.

Pour ces configurations, les séquences de projections ont été réalisées afin de couvrir de quelques particules les zones préparées par les différents traitements. Il a, alors, été possible de récolter des particules facilement discernables et suffisamment espacées pour garantir un étalement maximal et non perturbé. Ces particules ont, ainsi, pu être observées individuellement et leur étalement, en fonction des conditions de préparation des surfaces avant projection, a pu être étudié.

### 2.3.2 Traitement des particules

Les particules déposées sur le substrat (appelées aussi splats) ont été observées par microscopie électronique (MEB), dans le cas des substrats d'aluminium 2017 et de TA6V et simplement, par microscopie optique, pour les substrats d'acier inoxydable 304L. En effet, si l'observation des particules par MEB permet d'avoir un bon contraste entre les particules et le substrat (ce qui facilite l'analyse d'image), il n'a pas été possible d'utiliser cette technique tant la structure électronique des atomes constituant les particules de Ni-Al et celle constituant l'I304L sont proches. Seulement 2 électrons de la couche 3d

diffèrent entre la structure électronique du nickel et celle du fer. Dès lors qu'il s'agit de faire interagir le faisceau d'électrons du MEB avec les matériaux, seule une infime différence est décelable, expliquant, ainsi, le manque de contraste entre les deux composés. Enfin d'un point de vue morphologique, deux paramètres ont été étudiés par analyse d'images :

- l'étalement des particules grâce au diamètre équivalent au travers du facteur de forme et du diamètre équivalent
- la circularité des particules étalées au travers du facteur de forme.

### 2.3.3 Caractérisation des particules étalées

Par l'observations des particules, 2 paramètres peuvent être déterminés tels que le facteur de forme (Shape Factor SF) et le diamètre équivalent.

Le facteur de forme ou facteur de circularité se définit comme suit [51] :

$$SF = \frac{4\pi S}{P^2} \quad (\text{III.v})$$

avec S la surface de la particule et P son périmètre.

Le facteur de forme est un nombre adimensionné. Il permet d'évaluer la circularité d'une particule. Ainsi, en rapportant l'aire de n'importe quelle forme géométrique au périmètre qu'aurait cette forme, si elle était circulaire, il est possible de quantifier son caractère circulaire. Pour une aire donnée, le cercle est la forme géométrique qui possède le plus petit périmètre, c'est pourquoi le paramètre SF, défini comme dans l'équation III.v, est égal à 1 si la forme est un cercle ou inférieur à 1 s'il s'agit d'une forme différente.

Le calcul du diamètre équivalent, quant à lui, permet de caractériser la taille des particules collectées en surface. Il se définit comme suit [123] :

$$DE = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (\text{III.vi})$$

avec S la surface de la particule.

Ainsi, pour une surface donnée S, il donne le diamètre qu'aurait cette surface s'il s'agissait d'un cercle. Associé au facteur de forme, il permet, en fonction de la taille des particules, de mesurer la circularité des particules étalées.

Afin de connaître la surface et le périmètre des particules, il est nécessaire, avant tout, de traiter les images.

La figure III.10 a présente une observation MEB de particules collectées sur une surface d'A2017. Pour permettre son analyse statistique et identifier l'aire et le périmètre

des particules, un traitement informatique (à l'aide du logiciel ImageJ) est nécessaire après binéarisation des images (figure III.10 b).

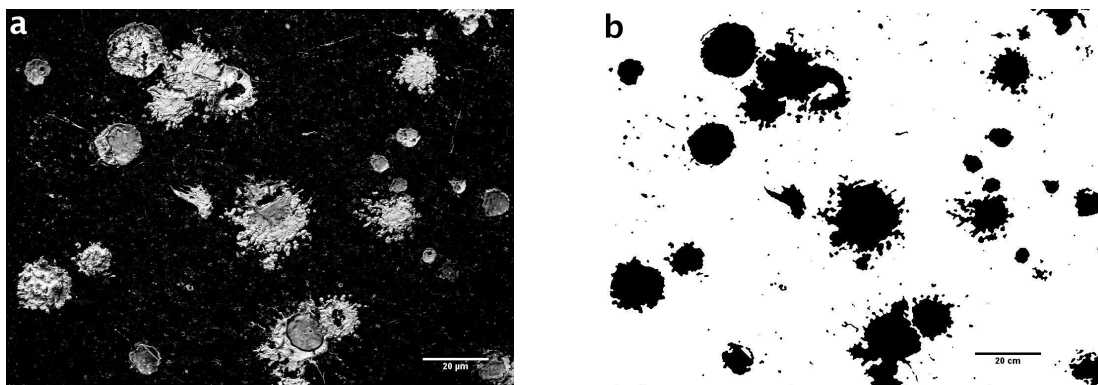


FIG. III.10 – (a) Observation MEB de particules écrasées sur un substrat d'A2017 (b) image binaire de a.

Pour chaque série de paramètres, 10 micrographies de particules ont été réalisées afin d'avoir un minimum de 20 particules exploitables, c'est à dire 20 particules clairement détachées et isolées. Le nombre de particules exploitables par image n'étant pas constant, et afin d'obtenir des résultats représentatifs de la forme des particules, un maximum de particules a été analysé puis, en fonction de la population de particules obtenue, un nombre de particules à conserver a été fixé (30 particules). Ainsi, sur une population de 40 à 50 particules observées, une moyenne de 30 particules, présentant la plus faible variabilité, est sélectionnée. Grâce à cette méthode, les particules de forme très différentes de celles observées pour la majorité des particules ne sont pas conservées.

## 2.4 Complément d'analyse : étalement de particules, résultats et discussion

Pour les 3 matériaux (I304L, TA6V et A2017) et suivant les différentes configurations (2.3.1), des projections de particules et des observations de l'étalement de ces particules ont été réalisées. Les calculs des facteurs de forme et des diamètres équivalents ont permis, alors, de caractériser et d'étudier l'impact des procédés de préparation de surface, sur l'étalement des particules.

### 2.4.1 Etalement des particules sur des surfaces d'I304L

Pour accentuer le contraste entre les particules et le substrat, les particules projetées sur les surfaces d'acier inoxydable ont été observées au microscope optique. Pour

chaque configuration de préparation de surface, le facteur de circularité des particules a été tracé en fonction de leur diamètre équivalent.

### Cas d'une surface non-traitée

La première série de projections a été réalisée sur des surfaces n'ayant subi aucun traitement. Elles ont simplement été polies spéculairement et nettoyées, mais elles n'ont pas été dégraissées avant la projection.

Les particules étalées sur ces surfaces (figure III.11 b) présentent des morphologies irrégulières et sont peu étalées. Certaines d'entre elles conservent, d'ailleurs, leur structure d'impact (particules foncées sur la figure III.11). Aucun étalement de ces particules qui forment des amas de matière ne semble, en effet, avoir eu lieu. Néanmoins, peu d'éclaboussures sont visibles et, bien qu'ayant des formes irrégulières, les splats sont globalement peu éclatés.

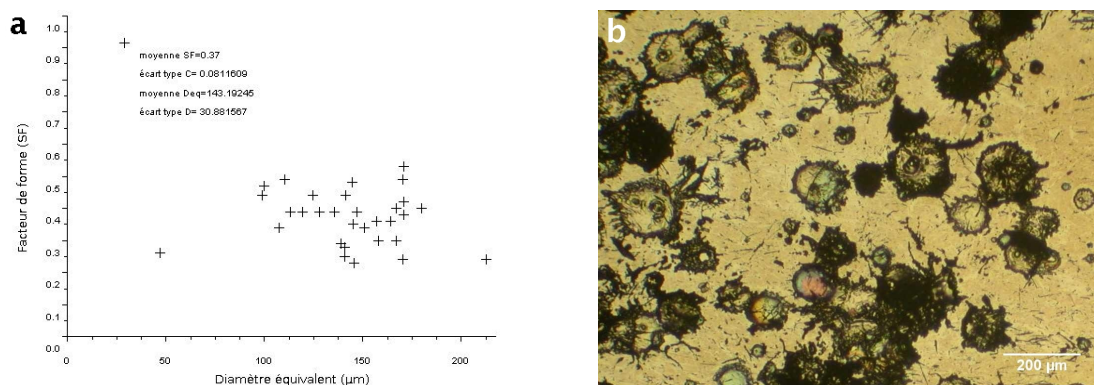


FIG. III.11 – Analyse de particules projetées sur une surface d'inox 304L n'ayant subi aucun traitement (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) micrographie optique des particules.

Le graphique de la figure III.11 présente le facteur de circularité des particules, en fonction de leur diamètre équivalent. Les particules écrasées n'ont pas un grand diamètre ce qui pourrait sous entendre un étalement incomplet (figure III.11 b). En effet, la moyenne des diamètres équivalents est égale à 143  m, alors que les splats parfaitement étalées des particules de poudre possèdent, en général, un diamètre trois à quatre fois plus grand que la granulométrie initiale [51]. Pour la poudre de granulométrie comprise entre 45 et 90  m cela représente des splats de diamètre compris entre 140 et 270  m. Les particules observées présentent donc un étalement inférieur à celui attendu, cela est d'ailleurs visible à la morphologie de certains splats qui forment des amas. L'observation de particules de diamètres équivalents relativement petits peut, également, être expli-

quée par le fait que seules les petites particules ont adhéré au substrat. La présence de polluants de surface diminue, en effet, la probabilité d'adhérence sur le substrat, seules les particules possédant une certaine quantité de mouvement (taille et vitesse) ont pu s'écraser et s'étaler (de façon réduite) sur le substrat.

La moyenne des facteurs de circularité des particules est relativement élevée (0,37). Les deux phénomènes précédemment évoqués (mauvais étalement et adhérence des particules de petites dimensions) permettent justement d'expliquer de telles valeurs. En effet, la mouillabilité de la surface n'étant pas élevée, du fait de la présence de polluants (molécules adsorbées issues de l'environnement direct ou issues des processus de préparation), l'étalement des particules est faible et lent, ce qui ne crée pas d'instabilités susceptibles de générer des éclaboussures [124].

Ainsi, la projection de particules, sur une surface non nettoyée, ne permet pas un bon étalement de celles-ci. Un nettoyage de la surface s'avère donc indispensable, pour faciliter le contact entre les matériaux. Un décapage, par laser d'ablation, peut justement être une technique intéressante pour vaporiser les polluants de surface et ainsi améliorer la mouillabilité de la surface.

### Cas d'une surface ablatée

Une précédente étude [120] a déjà détaillé l'étalement de particules de Ni/Al, sur un substrat d'acier inoxydable 304L, avec décapage laser. La densité d'énergie du laser d'ablation alors utilisée était de  $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , mais aucune amélioration importante de la forme des particules n'a pu être constatée. D'autres analyses d'étalement de particules, sur un acier (2C22), ont également été réalisées [4], avec des densités d'énergie plus élevées ( $1500$  et  $1750 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ). Comme l'illustrent les figures III.12 a et b, l'augmentation de l'énergie de décapage ne modifie pas de façon très significative les morphologies des particules étalées.

C'est pourquoi, une série de projections avec une densité d'énergie beaucoup plus élevée ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ), a été réalisée, en complément d'une projection à  $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (afin de disposer d'une référence ainsi que d'observations et de conditions de réalisation identiques à la nouvelle série).

#### Laser d'ablation à une densité d'énergie de $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$

La figure III.13 b présente une observation des particules étalées sur le substrat. Celles-ci sont bien étalées, mais des couronnes d'éclaboussures les entourent. La périphérie des splats est irrégulière et des projections de matière semblables à des digitations émaillent le contour des particules écrasées. Quelques particules sont sous forme d'amas (particules



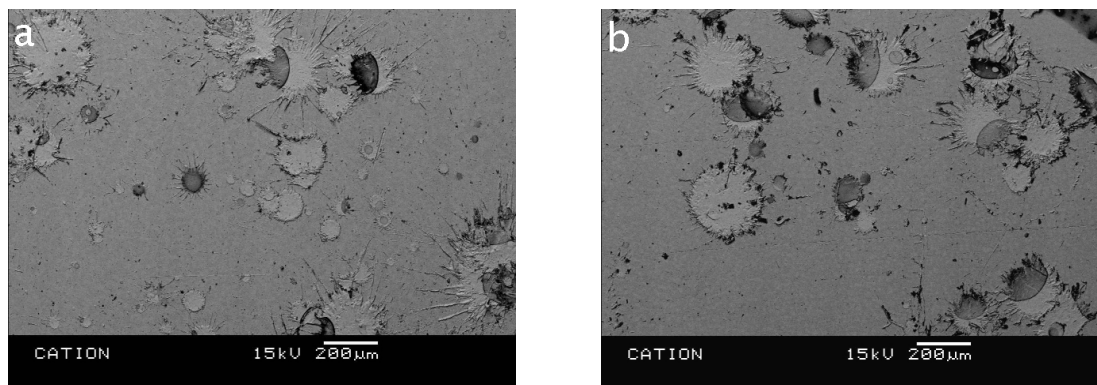


FIG. III.12 – Particules de Ni/Al projetées sur une surface d'acier 2C22 traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de (a)  $1500 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (b)  $1750 \text{ mJ.cm}^{-2}$  [4].

foncées) mais ce phénomène est dû plus à un chevauchement des splats qui limite leur étalement qu'à un réel problème d'écrasement. Les dimensions des splats sont relativement hétérogènes, des particules de petites tailles aussi bien que de grandes tailles ont adhéré au substrat.

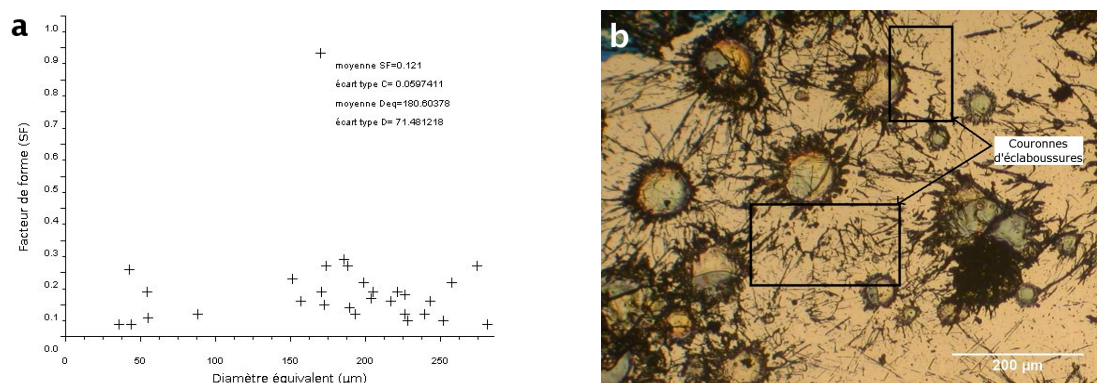


FIG. III.13 – Analyse de particules projetées sur une surface d'inox 304L traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) micrographie optique des particules.

Par rapport à la référence (figure III.11), la moyenne des diamètres équivalents est plus élevée (figure III.13 a) ( $180 \mu\text{m}$  contre  $145 \mu\text{m}$ ). Si l'on considère que les particules écrasées ont la même distribution de taille dans les deux cas, il semblerait alors que les particules présentent un meilleur étalement. Cette modification du comportement des particules, lors de leur étalement sur le substrat, du fait du nettoyage de la surface par le laser, est d'ailleurs visible au travers de la diminution du facteur de circularité (0,12 contre 0,37 pour la référence). Il est plus faible, lorsque le laser de décapage a traité



la surface car en l'absence de contaminants, la mouillabilité de la surface est meilleure. Dans ces conditions, l'étalement des particules est plus important et plus rapide [125], ce qui peut générer des éclaboussures (figure III.13 b) en périphérie des splats.

### Laser d'ablation à une densité d'énergie de $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$

Les particules collectées, sur les surfaces traitées par le laser d'ablation à une densité d'énergie élevée, sont, comme le montre la figure III.14 b, très étalées. Elles présentent un diamètre important mais sont de forme irrégulière. Des filaments de matière émergeant du pourtour de certains splats sont visibles, mais ces figures d'éclaboussures ne se manifestent pas pour la majorité des particules étalées.

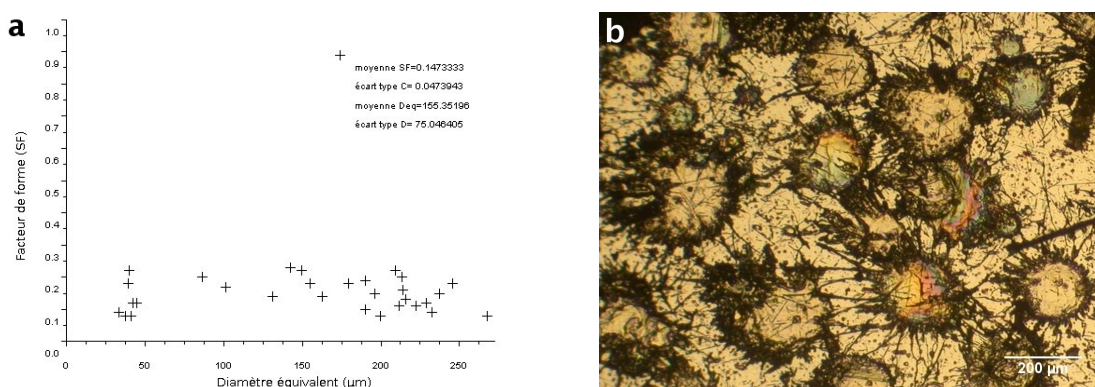


FIG. III.14 – Analyse de particules projetées sur une surface d'inox 304L traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) micrographie optique des particules.

Lorsque la densité d'énergie du laser d'ablation est augmentée, la circularité des particules est également très légèrement augmentée (elle passe de 0,12 pour le décapage à  $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$  à 0,14 pour le décapage à  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ). La dispersion du facteur de forme est plus faible que pour les deux autres configurations puisqu'il est de 0,047 contre 0,059 pour le décapage à  $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et 0,081 pour la référence. La moyenne du diamètre équivalent est plus faible que pour le décapage à  $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Cependant, les micrographies montrent que pour une densité d'énergie plus importante ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ), les couronnes d'éclaboussures disparaissent (figure III.13 b et figure III.14 b). La densité d'énergie du laser d'ablation est donc fixée à  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  pour les autres configurations, car les particules présentent un meilleur étalement pour cette condition.

### Apport de la température : effet de la combinaison des 2 lasers

La figure III.15 a présente les observations des particules étalées sur des substrats trai-

tés par la combinaison des lasers. Ces dernières sont très étalées et possèdent des morphologies circulaires. Leurs contours sont lisses, quelques projections de matière peuvent être observées mais elles restent néanmoins peu importantes.

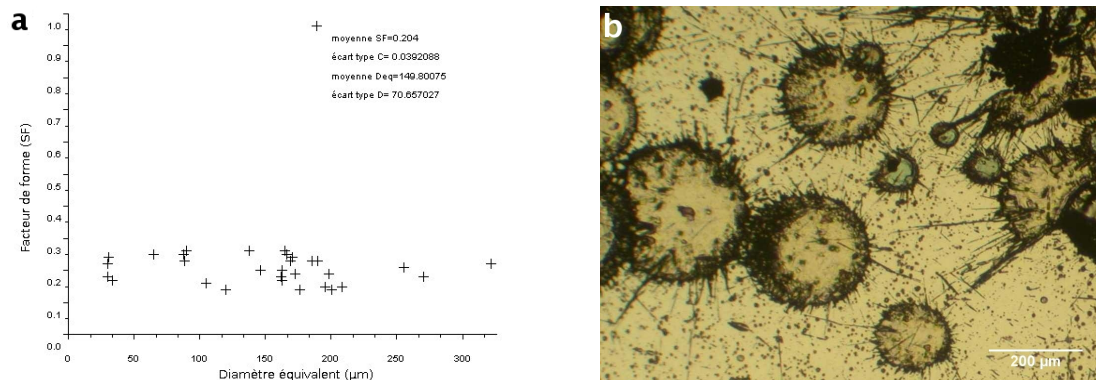


FIG. III.15 – Analyse de particules projetées sur une surface d'inox 304L traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  superposés (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) micrographie optique des particules.

Les particules écrasées, sur un substrat décapé et préchauffé simultanément, ont un diamètre équivalent de  $149 \mu\text{m}$  en moyenne. La dispersion des diamètres équivalents est relativement grande (écart type :  $70 \mu\text{m}$ ). Cela signifie que les plus petites particules, qui, jusqu'alors, rebondissaient, s'écrasent et s'étalent sur la surface (figure III.15 b). Le rendement de projection est donc meilleur. De plus, la circularité des particules est importante : 0,20. La superposition des deux lasers a donc un impact bénéfique sur l'étalement des particules.

Il a été démontré [68] qu'il est possible de créer une couche d'oxyde par traitement laser. Il a été également prouvé que cette couche d'oxyde est bénéfique pour l'adhérence des dépôts. L'amélioration de la forme des particules constatée peut donc être attribuée à la croissance d'une couche d'oxyde qui améliore la mouillabilité de la surface et donc l'étalement des particules.

Le contact entre les particules et le substrat est également modifié. La présence de cette couche d'oxyde peut agir comme un mince isolant qui empêche un refroidissement trop brutal de la partie de la particule en contact avec le substrat. Ainsi la particule peut refroidir de façon plus homogène [124], ce qui diminue le développement des instabilités à l'origine des éclaboussures.

### Apport de la température : plaque chauffante combinée au laser d'ablation

Dans les configurations testées, les cinétiques d'oxydation initiées par le laser de préchauffage sont très brèves (quelques millisecondes). Il serait donc intéressant de pouvoir comparer les résultats obtenus entre une formation rapide d'oxyde et une cinétique d'oxydation plus lente. Pour ce faire une plaque chauffante a été utilisée. La température du substrat est maintenue à  $110^{\circ}\text{C}$ , comme dans le cas où le préchauffage est réalisé par le laser, afin de créer des modifications de surface similaires. La surface est donc, tout d'abord chauffée, puis traitée par le laser d'ablation, pour enfin réaliser le dépôt de particules. Avec ce dispositif, lorsque les particules impactent la surface celle-ci est encore "chaude" ( $\approx 108^{\circ}\text{C}$ ) ce qui n'est pas le cas lorsque le préchauffage est réalisé par le laser car la surface a déjà commencé à refroidir ( $\approx 55^{\circ}\text{C}$  chapitre 1 figure II.13).

Les particules visibles sur la figure III.16 b sont étalées de façon importante et ont une géométrie circulaire, mais avec un contour cependant très découpé. Des éclaboussures peuvent être observées. Le diamètre des particules collectées est relativement variable avec aussi bien la présence de petites que de grandes particules écrasées sur la surface.

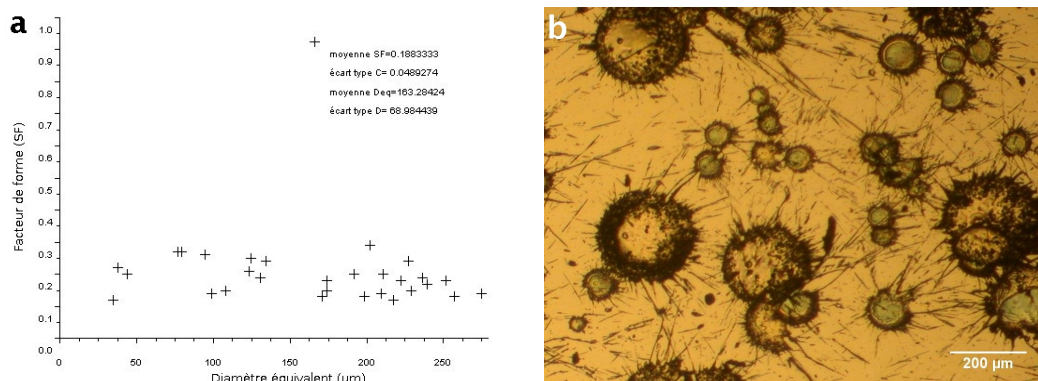


FIG. III.16 – Analyse de particules projetées sur une surface d'inox 304L traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et préchauffée par une plaque jusqu'à une température de  $110^{\circ}\text{C}$  (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) micrographie optique des particules.

Le facteur de forme est élevé : 0,18 (contre 0,11 dans le cas du préchauffage à l'aide du laser (figure III.15)). Cependant, en moyenne, le diamètre équivalent des particules est plus petit ( $163 \mu\text{m}$  contre  $191 \mu\text{m}$ ) et plus dispersé ( $95 \mu\text{m}$  contre  $61 \mu\text{m}$ ) dans le cas du préchauffage par plaque. Même si le facteur de forme est plus élevé, dans le cas traité, globalement une augmentation de la température de surface plus longue ne semble pas améliorer grandement l'étalement des particules. De plus, le fait que la surface soit encore à une température élevée ( $\approx 108^{\circ}\text{C}$ ), lorsque les particules s'écrasent sur la surface, ne

semble pas avoir un impact important sur l'étalement des particules.

La couche d'oxyde développée au cours du préchauffage est, a priori, plus épaisse que celle qui croît lors du traitement par le laser de préchauffage. En effet, l'acier inoxydable 304L est un alliage Fe-Cr (tableau II.1), l'oxydation de ce type de matériau est initiée par l'oxydation sélective du chrome car cet élément présente une plus grande affinité avec l'oxygène [126]. Cette oxydation est d'autant plus effective que la température et la durée d'exposition de la surface sont importantes, et ce, pour des températures de l'ordre de 100°C et des durées d'exposition faible (de l'ordre de la minute) [127]. Cette étape est suivie par un processus gouverné par la diffusion des cations fer qui viennent, sous l'action du champ électrique généré par l'oxyde de chrome, en surface. Une couche d'oxyde de fer se forme alors, elle s'épaissit avec le temps. De plus, lorsque la cinétique d'oxydation se prolonge, les cations initialement sous forme  $Fe^{2+}$ , sont convertis progressivement en  $Fe^{3+}$  [126] ce qui modifie les caractéristiques de surface du matériau [128]. Dans ces conditions, il est possible que la couche d'oxyde formée sous l'action du préchauffage, isole thermiquement et, de façon trop importante, le substrat et les particules. Si la résistance thermique à l'interface est trop importante, l'évacuation de la chaleur par conduction, via le substrat, est limitée. La particule refroidit alors lentement et continue à s'étaler, avec une vitesse importante, ce qui génère des éclaboussures. Il a d'ailleurs déjà été observé qu'au delà d'une certaine épaisseur d'oxyde l'adhérence des dépôts étaient diminuée [68].

L'utilisation combinée du laser d'ablation et du laser de préchauffage améliore nettement l'étalement des particules.

#### 2.4.2 Etalement de particules sur des surfaces de TA6V

La première série de projection a été réalisée sur des surfaces n'ayant subi aucun traitement particulier.

##### Cas d'une surface non-traitée

Les particules observées sur la figure III.17 sont peu étalées et de formes très irrégulières. Certaines splats sont restées en amas et ne se sont pas écrasées complètement sur la surface. Les particules ont également un petit diamètre.

Les particules écrasées sur une surface n'ayant subi aucun traitement ont un petit diamètre équivalent (moyenne de 112  $\mu m$ ) et ont un facteur de forme de 0,15. Les polluants de surface perturbent l'étalement des particules. C'est pourquoi le diamètre équivalent des particules est faible. Il est même possible d'observer, sur la figure III.17 b, de grosses

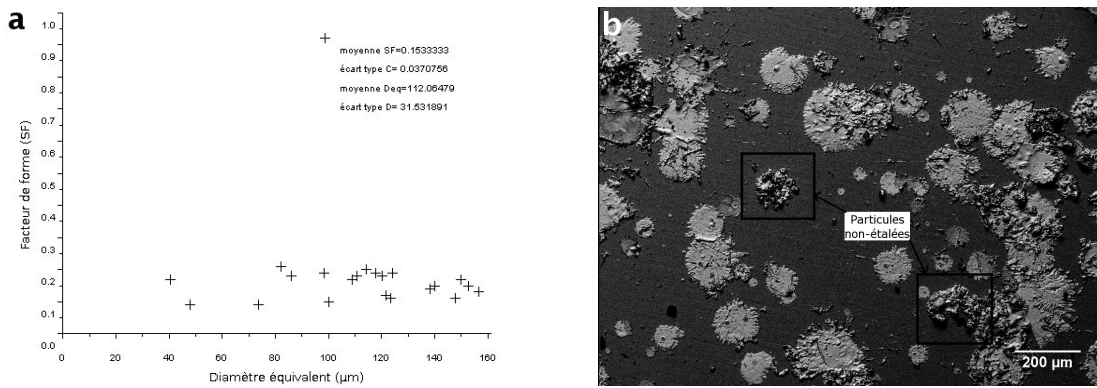


FIG. III.17 – Analyse de particules projetées sur une surface de TA6V n'ayant subi aucun traitement (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) image MEB des particules.

particules en amas qui ne se sont pas écrasées.

Pour palier ces inconvénients, une première série de traitement, avec ablation laser, a alors été effectuée. Suivant les résultats obtenus précédemment [5], il est apparu une densité d'énergie seuil, au-delà de laquelle, la morphologie des particules s'améliore (figure III.18). A partir d'une densité d'énergie du laser d'ablation de  $2000 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , les particules présentent moins d'éclaboussures et ont une forme plus circulaire. Lorsque la densité d'énergie est encore augmentée (figure III.18 c), les particules présentent moins d'éclaboussures et semblent plus circulaires.

C'est pourquoi, pour assurer le bon nettoyage des surfaces, une densité d'énergie supérieure à  $2000 \text{ mJ.cm}^{-2}$  a été choisie ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ). Durant les études précédentes, il a également été démontré que la superposition du laser d'ablation et du laser de préchauffage permettait d'améliorer l'étalement des particules [129]. A partir de ces différents résultats, les particules ont été projetées sur des substrats traités simultanément, par le laser d'ablation et le laser de préchauffage.

### Apport de la température : effet de la combinaison des 2 lasers

La figure III.19 b présente des particules de Ni/Al écrasées sur un substrat de TA6V préparé par le laser d'ablation et le laser de préchauffage combinés. Les particules sont parfaitement étalées avec peu d'éclaboussures. Les splats écrasés sont de différentes dimensions. De petites comme de grandes particules ont été collectées sur le substrat.

L'amélioration de la circularité des particules est très nette lorsque les deux lasers sont superposés (figure III.19). La moyenne des facteurs de forme est quasiment deux fois plus élevée que celle des particules étalées sur une surface n'ayant subi aucun traitement :



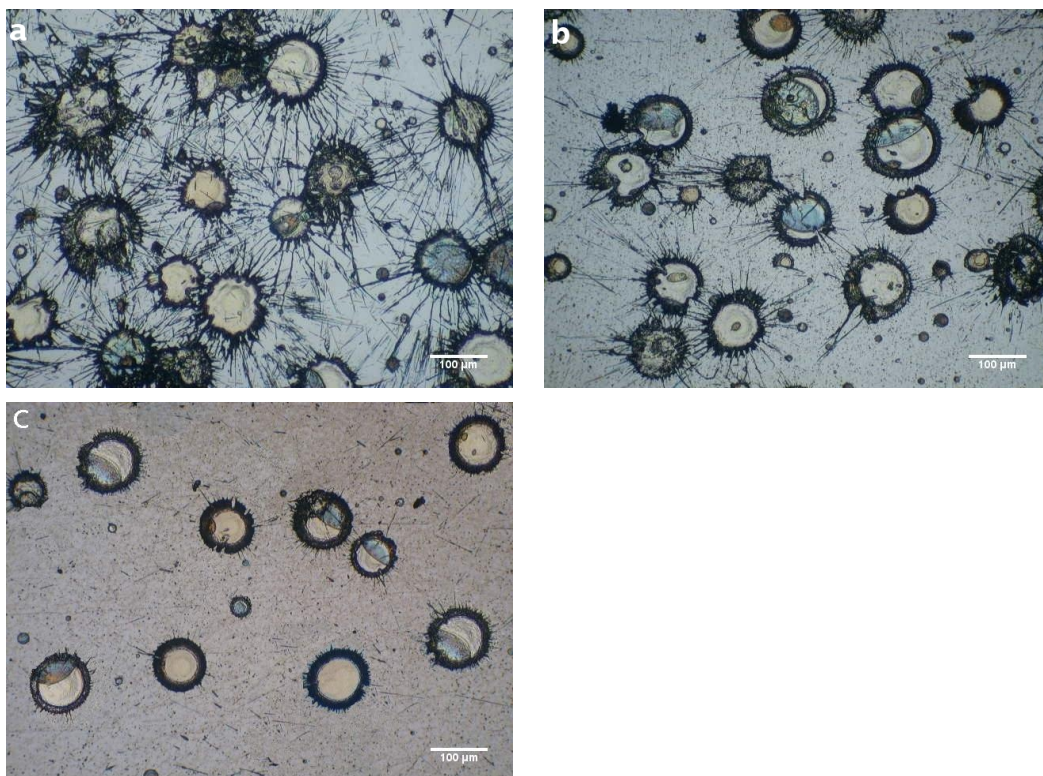


FIG. III.18 – Micrographie de particules de Ni/Al projetées sur une surface de TA6V traitée par une impulsion laser à (a)  $1000 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (b)  $2000 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (c)  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

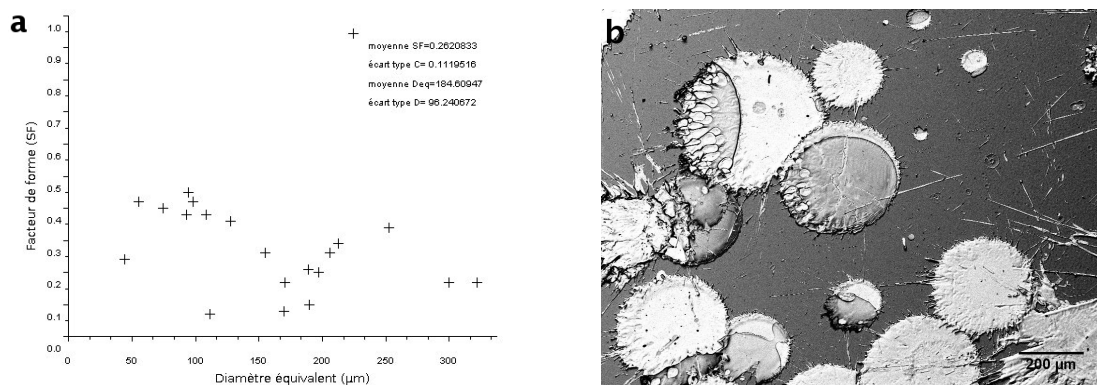


FIG. III.19 – Analyse de particules projetées sur une surface de TA6V traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  superposés (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) image MEB des particules.

0,26 contre 0,15 dans le dernier cas. Le diamètre équivalent moyen est également plus grand et la figure III.19 b illustre le bon étalement des particules qui présentent une forme circulaire symptomatique d'un bon contact entre les particules et le substrat.

### Apport de la température : plaque chauffante combinée au laser d'ablation

Le substrat a été préchauffé à la même température que celle atteinte par la surface traitée avec le laser de préchauffage à une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  (figure III.19) soit  $124^\circ\text{C}$ .

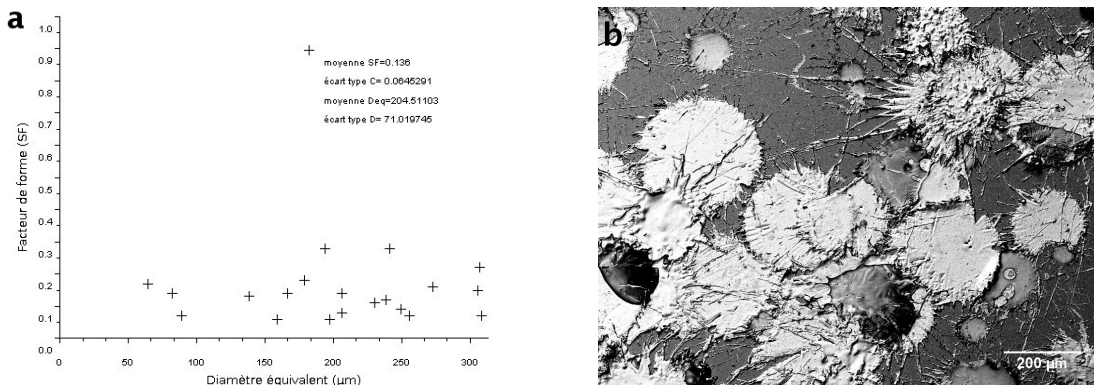


FIG. III.20 – Analyse de particules projetées sur une surface de TA6V traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et préchauffée par une plaque jusqu'à une température de  $128^\circ\text{C}$  (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) micrographie optique des particules.

Néanmoins, à la vue de ces particules collectées, il apparaît une morphologie plus perturbée présentant un taux d'éclaboussures plus important que pour les traitements précédents. Le facteur de forme caractéristique de la circularité des particules est deux fois plus faible (0,13 au lieu de 0,26), que dans le cas où le préchauffage est effectué par le laser, mais pour des diamètres de splat équivalents. Ainsi, compte tenu des modifications engendrées par le changement de technique, il apparaît que le développement d'une couche d'oxyde trop épaisse est néfaste quant à l'étalement des particules.

En effet, les morphologies des surfaces préchauffées par laser ou par plaque chauffante, avant le traitement d'ablation laser, sont différentes (figure III.21 a et b).

La surface traitée par les lasers (figure III.21 a) est relativement lisse et présente peu de modifications. Des cratères répartis de façon très sporadique sont visibles mais ils ne changent pas, de façon significative, la morphologie de la surface. Il n'y a, en effet, pas de traces de projection de matière autour des cratères.

Lorsque le préchauffage est réalisé par une plaque chauffante (figure III.21 b), la surface est modifiée de façon relativement significative avec notamment l'apparition d'une ondulation de la matière. La surface est également recouverte de cratères qui n'ont pas de couronnes d'éclaboussures très prononcées, mais qui constituent néanmoins des perturbations du relief. La surface chauffée à l'aide de la plaque est plus marquée.



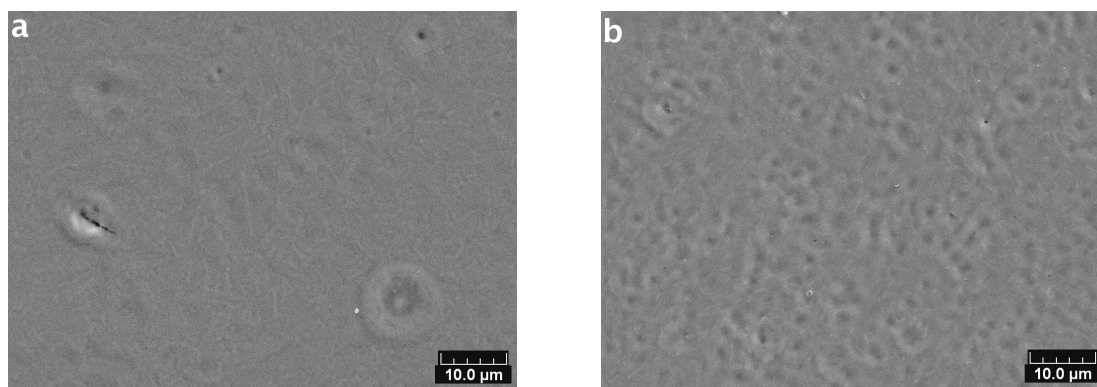


FIG. III.21 – Surfaces de TA6V (a) chauffée par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  (b) chauffée jusqu'à  $124^\circ\text{C}$  avec une plaque chauffante, et traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

Les différences de structuration de surface sont dues à la différence de cinétique d'oxydation. Dans le cas du préchauffage avec la plaque, l'oxydation est plus importante. La couche d'oxyde est donc plus épaisse et perturbe le décapage laser. En effet, lorsque l'élévation de température est maintenue, des défauts sont susceptibles de se créer lors de la croissance de la couche oxydée. Ces défauts constituent des sites de concentration de l'énergie laser et sont donc plus sensibles aux mécanismes d'ablations. Ainsi lorsque le laser d'ablation traite la surface, ces défauts sont vaporisés, générant alors des cratères.

Les différences observées entre les surfaces préchauffées de façons différentes et, notamment, la différence de cinétique d'oxydation permettent d'expliquer la modification d'étalement des particules constatée. La détérioration de l'étalement des particules peut être expliquée par le développement de cette couche d'oxyde. Il est possible, qu'à partir d'une certaine température, la couche d'oxyde qui se développe soit trop épaisse et qu'au lieu d'améliorer le contact thermique entre les particules et le substrat, celle-ci agisse comme une couche isolante. La résistance thermique à l'interface est, en effet, suffisamment importante pour isoler les particules qui se refroidissent alors plus lentement [124] et qui donc s'étaient plus vite, ce qui crée des éclaboussures.

L'utilisation combinée du laser d'ablation et du laser de préchauffage, lorsque leur action est simultanée, améliore nettement l'étalement des particules. Cependant, l'augmentation de la couche d'oxyde, à travers un préchauffage plus long du substrat, n'améliore pas la forme des particules et aurait, au contraire, tendance à générer des éclaboussures.

### 2.4.3 Etalement des particules sur des surfaces d'A2017

Une première série de projections a été réalisée sur des surfaces n'ayant subi aucun traitement afin de disposer d'une référence.

#### Cas d'une surface non-traitée

A la vue de la micrographie (figure III.22 b) il apparaît des particules de forme très irrégulières avec des contours très découpés. Elles ne sont, de plus, pas étalées de façon optimale et forment des amas.

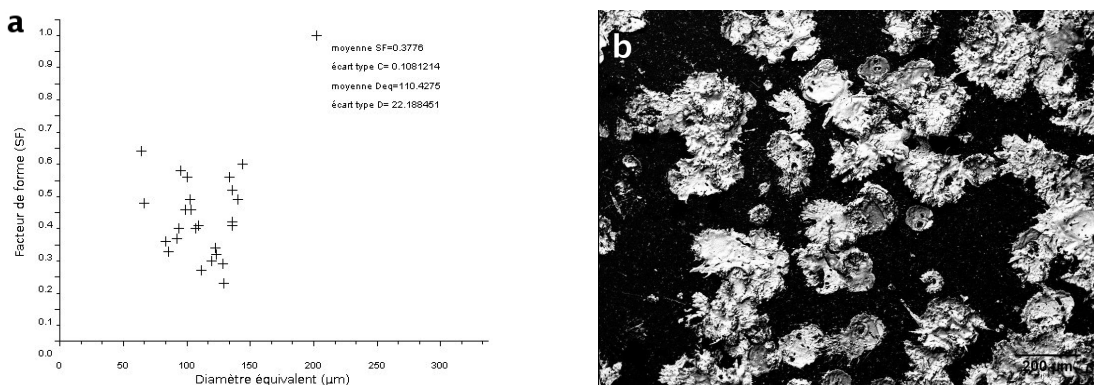


FIG. III.22 – Analyse de particules projetées sur une surface d'A2017 n'ayant subi aucun traitement (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) image MEB des particules.

La moyenne des facteurs de circularité des particules est relativement élevée (0,37), en revanche, les particules écrasées n'ont pas un grand diamètre et ne sont pas complètement étalées (figure III.22 b). Le diamètre équivalent moyen confirme d'ailleurs le faible étalement des particules, puisqu'il n'est que de 110 µm, avec une dispersion faible 22 µm, alors que, pour la granulométrie de la poudre utilisée, les splats devraient avoir un diamètre compris entre 140 et 270 µm. Le faible étalement des particules explique donc le fait que les facteurs de circularité des particules soient élevés.

#### Cas d'une surface ablatée

Afin de déterminer une densité d'énergie du laser d'ablation susceptible de décaper efficacement les surfaces, et ainsi, d'améliorer l'étalement des particules, différentes énergies ont été testées. Des analyses, pour ce couple de matériaux, ont été menées, lors d'études précédentes [4]. La figure III.23 présente des observations, obtenues au cours de ces travaux, de particules écrasées sur des surfaces traitées par le laser d'ablation à une densité d'énergie de 1500 et 1750 mJ.cm<sup>-2</sup>.

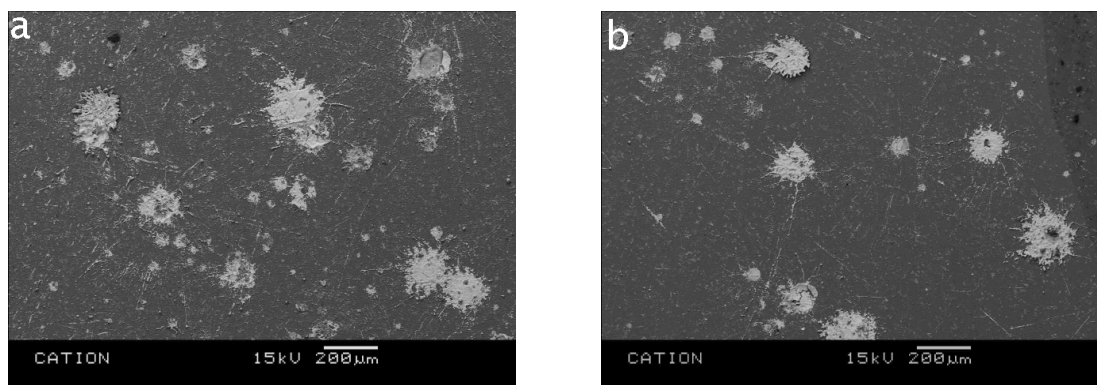


FIG. III.23 – Particules de Ni/Al projetées sur une surface d'acier 2C22 traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de (a)  $1500 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (b)  $1750 \text{ mJ.cm}^{-2}$  [4].

Malgré le traitement laser, les splats sont relativement peu étalés et possèdent des géométries accidentées avec des projections de matière sur leur périphérie. A partir de ces observations, une densité d'énergie plus importante ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) a été testée dans cette étude. Une projection de particules, sur des surfaces traitées par le laser d'ablation à une densité de  $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , a néanmoins été réalisée, afin de disposer d'un référent obtenu dans des conditions similaires à la nouvelle série de projection.

#### Laser d'ablation à une densité d'énergie de $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$

A cette densité d'énergie, les particules visualisées sur la figure III.24 sont peu écrasées, elles sont néanmoins relativement circulaires même si, pour certaines d'entre-elles, des éclaboussures se produisent.

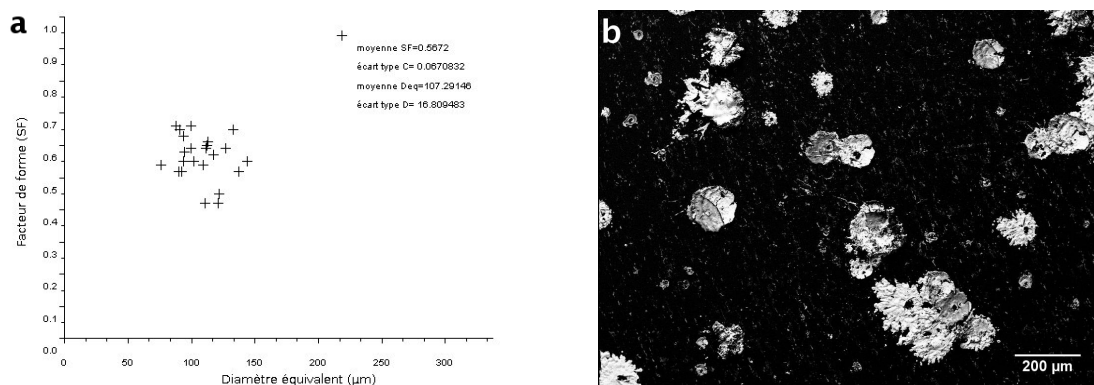


FIG. III.24 – Analyse de particules projetées sur une surface d'A2017 traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $1259 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) image MEB des particules.

Globalement, ces particules ont quasiment le même comportement lors de leur étalement que sur une surface n'ayant subi aucun traitement. Les particules écrasées ont de petits diamètres équivalents ( $107 \mu\text{m}$ ) et un facteur de forme élevé (0,58) qui, comme dans le cas de la surface non-traitée, est dû au mauvais étalement des particules (figure III.24). La densité d'énergie du laser d'ablation est trop faible pour nettoyer efficacement la surface.

### Laser d'ablation à une densité d'énergie de $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$

Une augmentation de la densité du laser d'ablation modifie de façon drastique le comportement de l'étalement des particules (figure III.25). Les splats sont étalées mais présentent des morphologies très éclatées. Leur périphérie est très découpée et des projections de matière sont visibles. Bien que de formes très dentelées, les particules sont complètement étalées, en effet, celles-ci présentent peu de reliefs.

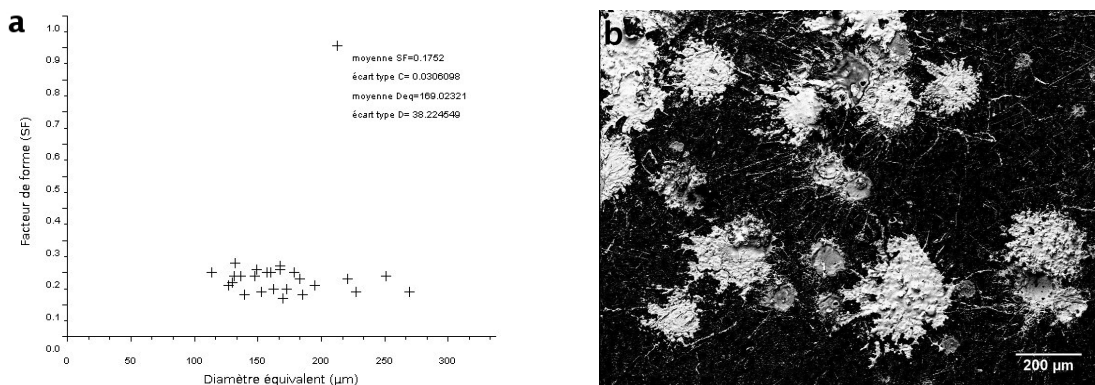


FIG. III.25 – Analyse de particules projetées sur une surface d'A2017 traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) image MEB des particules.

Les particules ont un diamètre équivalent plus grand puisqu'il est de  $169 \mu\text{m}$  et un facteur de forme plus faible : 0,17 qui est dû aux éclaboussures générées par leur meilleur étalement. Les particules sont, en effet, plus écrasées et présentent moins d'aspérités que les particules récoltées sur substrat brut.

### Apport de la température : effet de la combinaison des 2 lasers

La figure III.26 b est une image MEB des particules écrasées sur une surface préchauffée par laser et simultanément décapée par le laser d'ablation à une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Les splats apparaissent peu étalés et forment des amas de matière constitués d'aspérités.



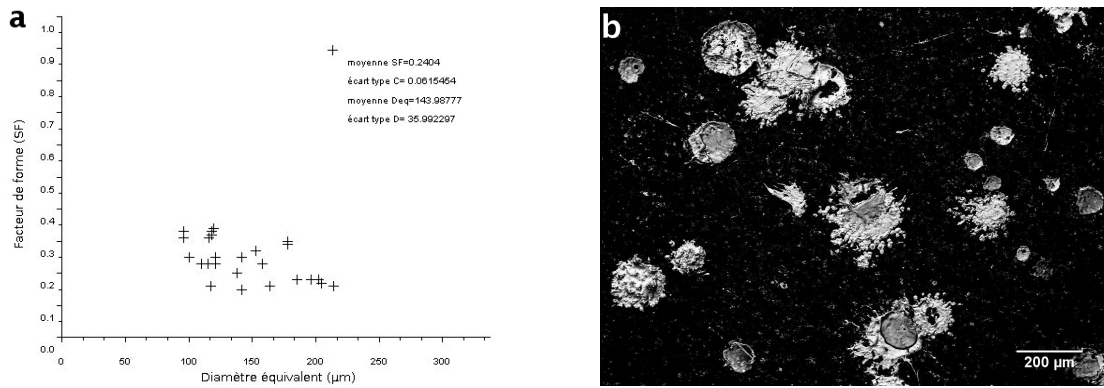


FIG. III.26 – Analyse de particules projetées sur une surface d'A2017 traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  superposés (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) image MEB des particules.

Avec cette configuration, l'étalement des particules est médiocre. Les particules ont un aspect proche de celui observé dans le cas où aucun traitement n'a été appliqué à la surface (figure III.22). Le diamètre équivalent moyen est plus grand ( $143 \mu\text{m}$ ) que dans le cas de référence ( $110 \mu\text{m}$ ), mais est inférieur à celui mesuré dans le cas du laser d'ablation appliqué seul ( $169 \mu\text{m}$ ). Le facteur de forme est relativement élevé (0,24), mais, comme le montre la figure III.26 b et de la même façon que dans le cas de référence, cela est dû au mauvais étalement des particules.

Les observations des surfaces traitées par le laser d'ablation seul (figure III.27 a) et traitées par le laser d'ablation combiné au laser de préchauffage, montrent des différences de morphologie.

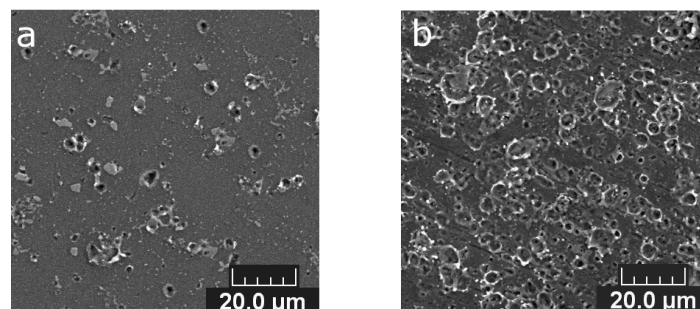


FIG. III.27 – Image MEB de surfaces d'A2017 traitées (a) par le laser d'ablation seul à une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (b) par le laser d'ablation à la même densité d'énergie et préchauffée (à  $85^\circ\text{C}$ ) par un deuxième laser avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ .

La combinaison des deux lasers crée de nombreux cratères. La rugosité de surface augmente passant, de  $0,13 \mu\text{m}$  pour une ablation seule, à  $0,76 \mu\text{m}$ , lorsque les deux lasers sont utilisés simultanément. Or, il a été observé [51] que l'étalement des particules pouvait être perturbé, sur des surfaces dont la rugosité était supérieure à  $0,2 \mu\text{m}$ .

Le mauvais étalement pourrait donc être induit par les modifications générées lors de l'utilisation des deux lasers, mais cela ne signifie pas, pour autant, que le laser de préchauffage ne permet pas d'améliorer l'étalement des particules. En effet, d'autres facteurs influents semblent importants à considérer. C'est pourquoi, pour éviter une modification de surface trop importante, un changement dans la stratégie de traitement a été opéré : les particules ont été projetées sur des surfaces décapées par le laser d'ablation puis préchauffées par le deuxième laser.

### Apport de la température : effet des 2 lasers juxtaposés

Dans cette configuration, les tâches lasers sont disposés l'une à côté de l'autre, de façon à ce que le substrat soit d'abord décapé, puis ensuite chauffé par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  (figure III.28).

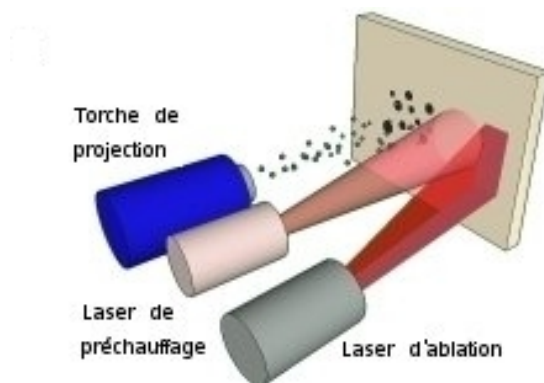


FIG. III.28 – Schéma du principe de la projection de particules, sur un substrat ablaté puis chauffé par laser.

Comme le montre la figure III.29 b, les particules sont très bien étalées et ont des formes relativement circulaires. Des filaments de matières sont néanmoins visibles à la périphérie des splats, mais ces éclaboussures de matière sont fines et ne constituent pas un phénomène dominant. L'étalement des particules est grandement amélioré sur une surface ablatée, puis préchauffée par laser.

Le facteur de forme et le diamètre équivalent confirment cette observation. La circularité moyenne des particules est de 0,3 avec une dispersion importante de 0,13 mais l'étalement des particules est très bon, puisque les particules ont un diamètre équivalent

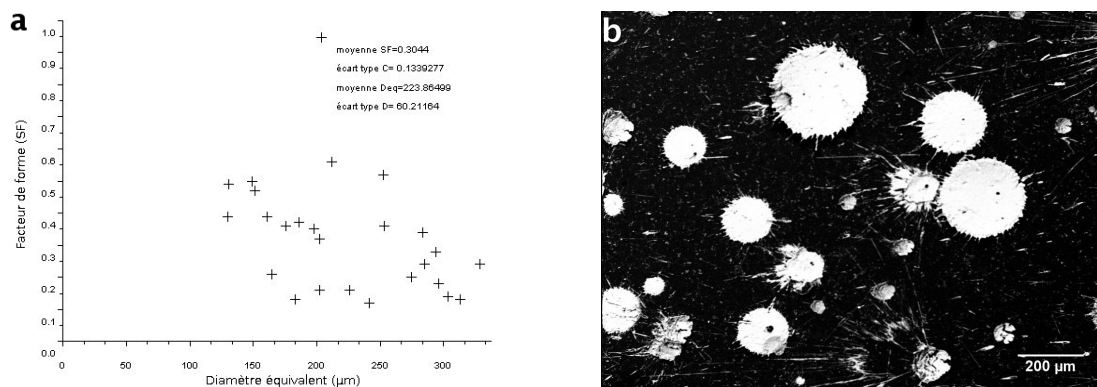


FIG. III.29 – Analyse de particules projetées sur une surface d'A2017 traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$  juxtaposés (a) facteur de circularité en fonction du diamètre équivalent (b) image MEB des particules.

compris entre 140 et 270  $\mu\text{m}$ . Ce niveau d'étalement correspond à l'étalement attendu pour des particules ayant une granulométrie comprise entre 45  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$ . Le diamètre équivalent moyen est de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ , ce qui prouve l'efficacité de la combinaison des deux aspects de la préparation de surface : le nettoyage et le préchauffage. Ceci confirme également que la cause du mauvais étalement des particules, lorsque les deux lasers étaient superposés, était bel et bien les modifications de surface induites par ce type de configuration. En effet, comme le montre la figure III.30, lorsque les deux lasers sont juxtaposés, la surface n'a pas une morphologie aussi perturbée.

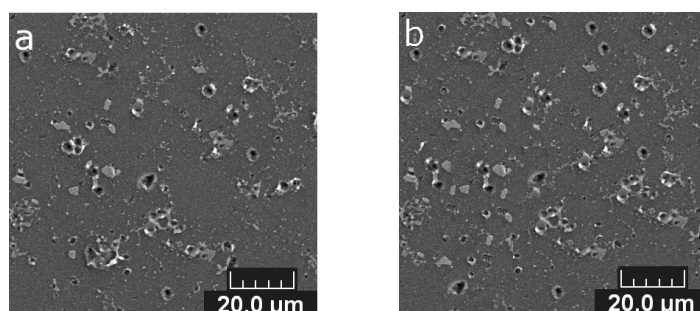


FIG. III.30 – Image MEB de surfaces d'A2017 traitées (a) par le laser d'ablation seul à une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (b) par le laser d'ablation à une densité d'énergie de  $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$  puis préchauffée par laser à une densité d'énergie de  $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ .



### 2.4.4 Discussion

L'étalement de particules est systématiquement amélioré pour les trois matériaux, lorsque le laser de décapage est combiné au laser de préchauffage. Dans le cas du TA6V et de l'I304L, les surfaces traitées par les lasers ne présentent donc pas de modifications importantes, ce qui ne perturbe pas l'étalement des particules. Grâce à l'action des traitements photoniques les particules présentent peu d'éclaboussures et possèdent une forme relativement circulaire. Le développement d'une couche d'oxyde semble être à l'origine de cette amélioration. Afin de comprendre le rôle que joue cette couche d'oxyde, dans les mécanismes d'étalement des particules, il est intéressant de rappeler, en détail, les phénomènes thermiques (évoqués dans le chapitre 1) susceptibles de se développer lors de l'impact des particules.

En effet, l'étalement et la solidification des particules, sur un substrat, sont des mécanismes complexes faisant intervenir différentes propriétés et différents phénomènes. Afin d'expliquer les différences de morphologie des particules écrasées, sur différents substrats, Fukumoto et al. [2] ont proposé une explication fondée sur les échanges thermiques entre les particules et le substrat et les instabilités de Rayleigh-Taylor. Sans préchauffage (figure III.31.a), la différence de température, entre la particule qui s'écrase et le substrat, est importante. La densité de flux thermique à l'interface particule/substrat est alors significative compte tenu de ce fort gradient de température (équation III.vii).

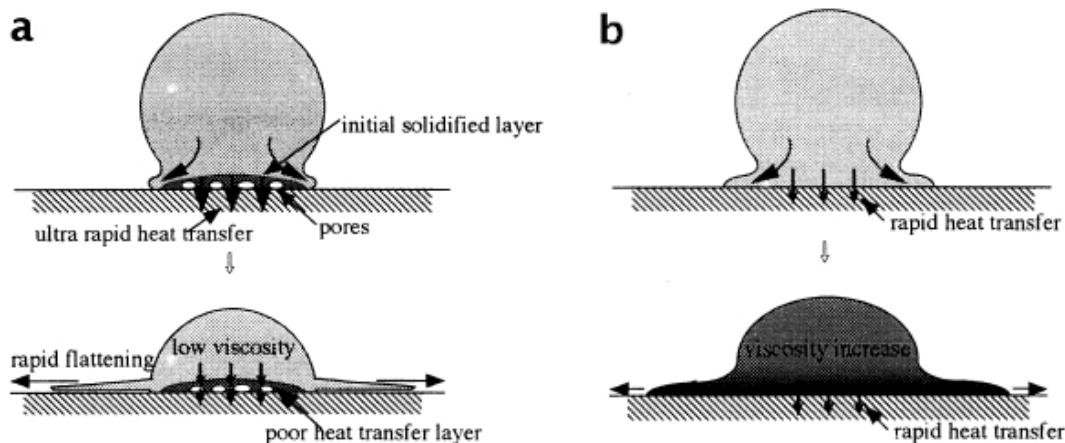


FIG. III.31 – *Processus d'étalement et de solidification d'une goutte sur un substrat (a) à température ambiante (b) à 673 K.*[2]

Densité de flux thermique :

$$\phi = -k \vec{\text{grad}} T \quad (\text{III.vii})$$

avec  $k$  conductivité thermique en  $W.m^{-1}.K^{-1}$

Dans ces conditions, la partie des particules en contact avec le substrat se solidifie très rapidement. Il y a alors formation d'une microstructure poreuse qui agit comme une barrière thermique. Le reste de la particule se solidifie alors lentement. La viscosité pour un liquide dépendant de la température, le refroidissement lent du dessus de la particule ne permet pas au système d'accroître rapidement sa viscosité. La dissipation visqueuse de l'énergie cinétique conférée aux particules par le système de projection est alors moins effective. C'est donc par l'étalement et par l'augmentation de la surface exposée, qu'elle est dissipée. L'étalement de la particule se fait alors plus rapidement (voir figure III.32). Or, d'après l'instabilité de Rayleigh-Taylor (équation (III.viii)) qui se développe à l'interface de deux liquides de masses volumiques différentes, la génération de vagues de longueur d'onde  $\lambda$  à l'interface liquide/gaz ambiant, dépend de l'accélération d'étalement du liquide (la particule) dans le fluide de masse volumique inférieure (l'air ambiant). L'étalement rapide de la couche supérieure de la particule entraîne la formation de vagues de courtes longueurs d'onde qui déforment fortement la périphérie de la particule, ce qui provoque des éclaboussures (des "doigts" de matière).

Rayleigh-Taylor :

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{3\gamma d}{\alpha(\rho - \rho_{air})}} \quad (\text{III.viii})$$

avec  $\rho$  masse volumique en  $kg.m^{-3}$ ,  $\gamma$  tension de surface en  $N.m^{-1}$ ,  $d$  diamètre en  $m$  et  $\alpha$  accélération en  $m.s^{-2}$

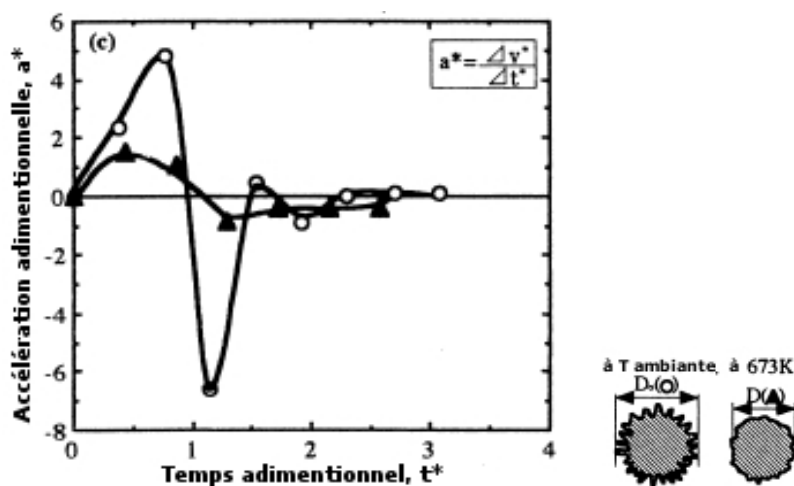


FIG. III.32 – Accélération adimensionnée de l'étalement d'une particule de Nickel en fonction du temps et de la température du substrat (à température ambiante et à 673 K).[2]

Lorsque la température du substrat est augmentée (figure III.31 (b)), la différence de température entre la particule et la goutte est réduite. La conductivité thermique du substrat est également diminuée, car elle dépend de la température comme l'illustre la relation :

$$k = k_0 (1 + aT) \quad (\text{III.ix})$$

avec  $\lambda_0$  conductivité thermique du matériau à  $0^\circ\text{C}$  en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $a$  coefficient caractéristique de chaque matériau ( positif pour les isolants thermiques et négatif pour les conducteurs thermiques) en  $^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $T$  température  $^\circ\text{C}$ .

Compte tenu de la forte probabilité que se développe une couche d'oxyde en surface (dut à l'augmentation de température), une accentuation des interactions chimiques entre l'oxygène (contenu dans l'atmosphère ambiante) et le substrat, risque d'apparaître. Cette couche d'oxyde agit comme une barrière thermique [130], du fait de la conductivité plus faible des oxydes, par rapport aux formes non-oxydées. La résistance thermique de l'interface est alors augmentée. Cette augmentation est donc provoquée par différents phénomènes liés à l'augmentation de la température de la surface :

- diminution de la conductivité thermique du substrat
- diminution du gradient de température
- formation d'une couche d'oxyde réfractaire

Les échanges thermiques entre la particule et le substrat étant plus modérés, il n'y a pas solidification rapide de la partie de la particule en contact avec le substrat. L'ensemble de la particule se refroidit de façon homogène. Globalement la viscosité augmente rapidement et l'énergie cinétique est préférentiellement absorbée par dissipation visqueuse. L'étalement est moins rapide et il n'y a donc pas le développement d'instabilités (de types Rayleigh-Taylor) susceptibles de déstabiliser la périphérie des particules et de générer des digitations de matière. Les particules présentent alors une forme plus circulaire et comportant moins d'éclaboussures.

Différents résultats et différentes observations étayent cette explication. Par exemple, le fait que le taux de refroidissement des particules, sur substrat chaud, est plus élevé que le taux de refroidissement des particules sur substrat froid (voir figure III.33) prouve que, sur une surface froide, la croissance d'une couche poreuse, au niveau de l'interface, faisant office de barrière thermique empêche la particule de refroidir rapidement et de façon homogène.

Ce mécanisme de diminution du flux thermique, par augmentation de la résistance

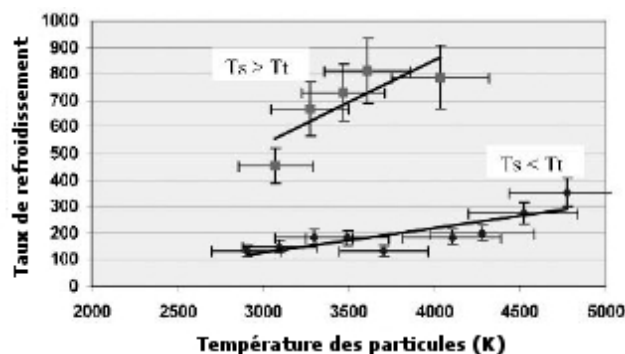


FIG. III.33 – Evolution du taux de refroidissement de particules de Zircone s'écrasant sur de l'acier inoxydable préchauffé à 573K ( $T_{s\text{substrat}} > T_{t\text{transition}}$ ) ou à 378K ( $T_{s\text{substrat}} < T_{t\text{transition}}$ ) en fonction de la température des particules.[51]

thermique à l'interface et diminution du gradient de température, lors du préchauffage du substrat, semble plausible et a été vérifié par modélisation numérique [131]. Lors de ces simulations, la diminution des éclaboussures a été constatée pour une résistance thermique de l'interface supérieure à celle des simulations présentant des éclaboussures. De plus, la corrélation entre la température de transition et l'énergie libre de formation des oxydes [51, 57] (voir figure III.34.a), ou entre la température de transition et la conductivité thermique du substrat(voir figure III.34.b), montre l'importance des mécanismes d'échanges thermiques initiés par le préchauffage. De fait, en complément des phénomènes de mouillabilité de surface, la considération des échanges thermiques, entre particules et substrats, semble, alors, indispensable pour décrire le processus d'amélioration de la qualité des dépôts.

### Conclusion sur l'analyse de l'étalement des particules

Une analyse de l'étalement de particules de Ni-Al projetées sur des surfaces de TA6V, d'I304L et d'A2017, préparées par laser, a été effectuée et a permis de mettre en avant l'effet bénéfique de la combinaison du préchauffage et de l'ablation de surface. L'association de 2 lasers a permis de montrer un effet bénéfique sur l'étalement des particules en comparaison avec un traitement de nettoyage seul [4, 55]. L'efficacité du traitement laser a ainsi pu être démontrée. Cependant, les modifications créées par les traitements photoniques ne sont pas comparables aux modifications que l'on observe sur les surfaces préparées de façon conventionnelle. L'absence de cavités susceptibles d'offrir des points d'ancrage aux particules modifie alors totalement les mécanismes d'adhérence mis en jeu et peut devenir parfois pénalisante compte tenu du mode de sollicitation (propagation

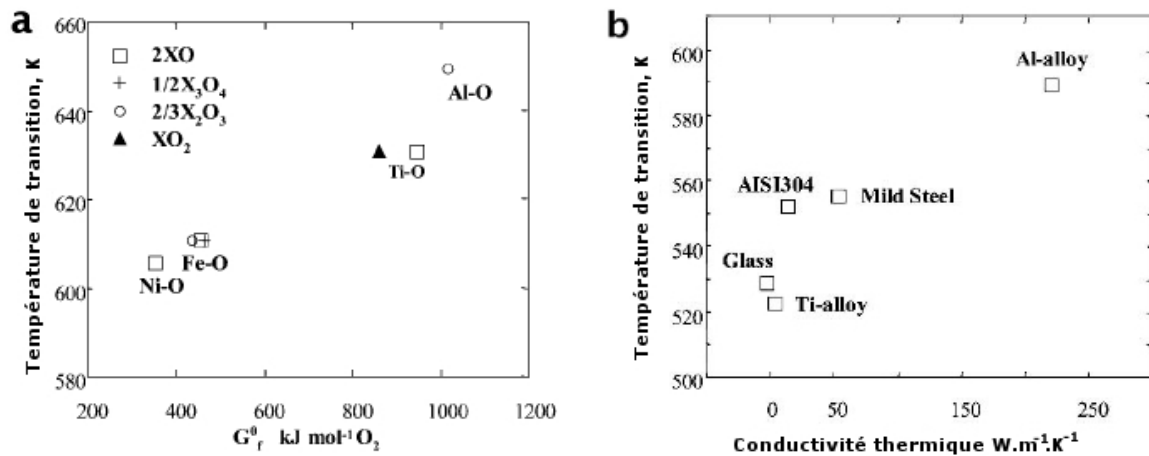


FIG. III.34 – (a) Relation entre l'énergie libre de formation d'oxyde et la température de transition dans le cas de projection de particules de Nickel. (b) Relation entre conductivité thermique du substrat et température de transition. [51]

de fissures sur une interface lisse). L'amélioration des affinités chimiques ne permet pas, en effet, de résister aux efforts mécaniques.

### **3. Application de la préparation laser au procédé Cold Spray : dépôts d'aluminium sur substrat d'aluminium 2017**

L'état de surface du substrat, sa morphologie, sa composition chimique jouent un rôle important quant à l'adhérence des dépôts. De manière courante, les surfaces sont préparées par dégraissage et par sablage. Les modifications de topographie générées, par ce procédé, sont très irrégulières et constituées d'une multitude d'aspérités et de creux, créant des surfaces peu homogènes. De plus, ces irrégularités ne sont bénéfiques qu'à condition que les particules projetées puissent épouser ces reliefs. Des particules, possédant un faible taux d'étalement, qui ne pourraient donc pas totalement pénétrer les anfractuosités, ne seraient pas à même, de générer un dépôt très adhérent.

Le cas extrême de particules possédant un faible taux d'étalement, est justement incarné par la projection à froid. En effet, pour le Cold Spray, la matière du revêtement n'est pas fondue. Elle s'écrase sur le substrat à l'état solide. Dans ces conditions, la déformabilité des particules est plus faible que dans le cas de projections thermiques (APS ou HVOF par exemple). Avec ce type de procédé, le sablage, qui requiert de la part des particules, une certaine fluidité, pour combler les espaces à l'interface, ne semble pas constituer la meilleure solution de préparation de surface.

Afin de mettre en évidence cette influence de la déformabilité des particules, sur l'adhérence des revêtement, et, en particulier, sur le choix du type de préparation de surfaces, des projections à froid, sur des surfaces sablées et des surfaces préparées par laser, ont été réalisées. Un comparatif des niveaux d'adhérence de ces dépôts en fonction de la morphologie des surfaces (sablées ou lasées) est proposé et va permettre de déterminer la pertinence des préparations de surfaces suivant les caractéristiques des particules en vol.

#### **3.1 Paramètres de traitement**

Un procédé de projection innovant, la projection Cold Spray, a été utilisé. Des dépôts d'aluminium ont été élaborés sur des substrats d'alliage d'aluminium traités par laser.

### 3.1.1 Les matériaux précurseurs

La poudre qui a été utilisée pour élaborer les revêtements Cold Spray est une poudre d'alliage d'aluminium (Al6061) commercialisée par TLS Technik<sup>3</sup>. Sa granulométrie présente une distribution centrée autour de 41  $\mu\text{m}$  étendue de 18 à 74  $\mu\text{m}$  (figure III.35).

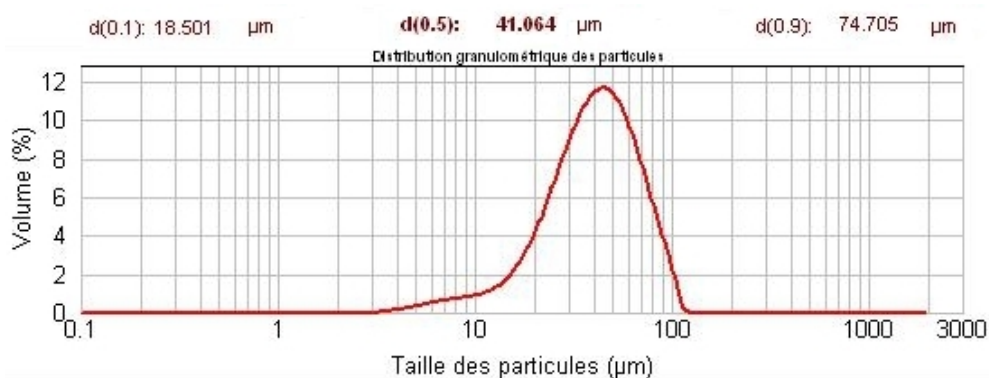


FIG. III.35 – Distribution en taille et en nombre de la poudre de Al6061 obtenue par granulométrie laser (ADA200 MASTERSIZE commercialisé par MALVERN).

Cet alliage d'aluminium est le plus employé pour la fabrication en générale. Il est également utilisé pour la construction de structures aéronautiques (ailes, fuselage) et pour réaliser certaines pièces automobiles [132]. Comme pour la plupart des alliages d'aluminium, il dispose de bonnes propriétés mécaniques pour une densité relativement faible ( $2700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  [87]).

### 3.1.2 Paramètres de projection

Les paramètres de la projection à froid sont récapitulés dans le tableau III.3.

L'air a été choisi comme gaz de propulsion et a été chauffé à 350°C par le dispositif du système de projection. Les cinétiques de projection (vitesse de déplacement et pas vertical) sont adaptés au procédé Cold Spray.

Pour la projection à froid, le montage est basé sur les mêmes principes que ceux choisis pour le montage de la projection APS (figure III.4). Le pistolet Cold Spray et les têtes lasers sont fixes, tandis que les échantillons à revêtir sont déplacés par le robot (figure III.36). Les échantillons effectuent, alors, des passages successifs devant le pistolet Cold Spray et les dépôts sont élaborés par la superposition de couches de particules.

<sup>3</sup>[www.tls-technik.de](http://www.tls-technik.de)



TAB. III.3 – Paramètres de la torche de projection

Type de torche	CGT GmbH (Allemagne)	
Projection	Gaz	air
	Pression [MPa]	2,8
	Température [°C]	350
Poudre	Type	al 6061
	Gaz	argon
	Pression [MPa]	3
	Débit [g.min <sup>-1</sup> ]	20
Distance de projection	[mm]	20
Vitesse de déplacement	[mm.s <sup>-1</sup> ]	100
Pas vertical	[mm]	2

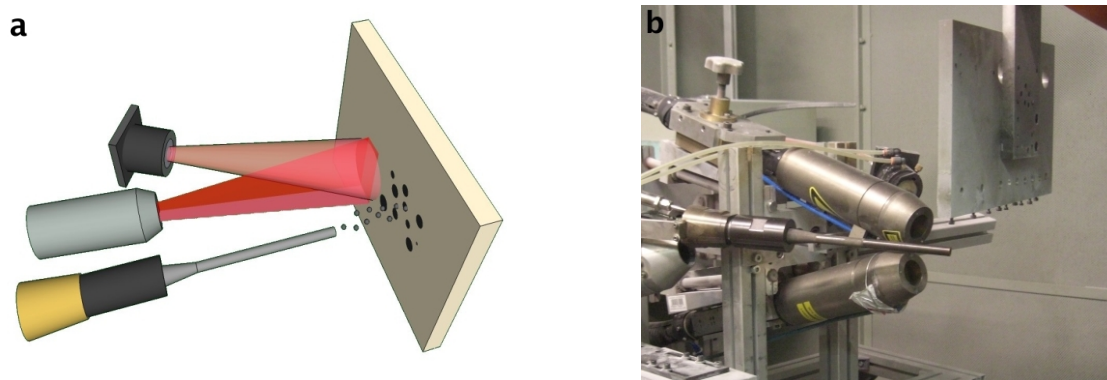


FIG. III.36 – Dispositif de projection Cold Spray (a) schéma de la projection (b) photographie du montage.

Pour réaliser des tests d'adhérence, dans de bonnes conditions, une épaisseur de dépôts supérieure à 300  $\mu\text{m}$  est requise. De fait, seules 2 passes ont été nécessaires pour atteindre cette épaisseur compte tenu du fort débit de poudre et du rendement élevé constaté avec ce procédé.

Les lasers n'ont été utilisés que pour traiter les surfaces avant la projection de particules. Ils n'ont donc été mis en fonctionnement que pour la première passe.

### 3.1.3 Les subjectiles et leurs traitements

Pour faciliter l'analyse de l'influence des conditions d'impact des particules, une seule composition de matière a été retenue pour le substrat. Il s'agit de l'alliage d'alu-

minium 2017 géométrie circulaire (pions de 25 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur) adaptée aux tests d'adhérence.

Les paramètres lasers, pour traiter les surfaces, sont identiques à ceux employés précédemment (tableau III.2) et sont récapitulés dans le tableau III.4.

TAB. III.4 – Paramètres cinétiques et énergétiques des traitements de surface par laser

Surface		A2017	
Laser		Préchauffage	Ablation
Fréquence	[Hz]	60	60
Durée d'impulsion	[ms]	2	$10^{-6}$
Dimension des taches laser	[mm]	$\varnothing 10$	3,5 x 6
Densité d'énergie	[J.cm <sup>-2</sup> ]	/	2,3
		29,7	2,3
Vitesse du robot	[mm.s <sup>-1</sup> ]	100	
Température	[�C]	131	

Les cinétiques de projection sont relativement lentes (vitesse : 100 mm.s<sup>-1</sup>), ce qui augmente le recouvrement des lasers. Les fréquences des lasers n'ont, en effet, pas été diminuées en conséquence afin d'augmenter la température du substrat et d'accroître ainsi l'adhérence du dépôt. Des simulations et des observations thermiques ont donc été réalisées, en prenant en compte ces nouveaux paramètres. Les surfaces traitées par le laser de préchauffage dans ces conditions atteignent une température de 131 C.

Différentes configurations de traitement laser ont été testées. Dans une première configuration, seul le laser de décapage a été utilisé, puis, dans une deuxième configuration, les 2 lasers, le laser de décapage et le laser de préchauffage ont été employés simultanément. Afin de comparer l'efficacité des traitements lasers, avec les techniques de préparation conventionnelles, des dépôts d'aluminium ont été élaborés sur des surfaces sablées, et également, sur des surfaces dites de référence (simplement dégraissées à l'alcool).

## 3.2 Résultats de projection

### 3.2.1 Etat de surface du substrat avant projection

Compte tenu des paramètres cinétiques spécifiques de la projection Cold Spray (vitesse réduite et pas vertical faible), un important recouvrement des traitements lasers se produit. Dans ces conditions, les surfaces traitées présentent des morphologies différentes de celles observées précédemment (figure II.20). La figure III.37 présente des

observations MEB et profilométriques de surfaces irradiées, ainsi que des observations de surfaces sablées. Il est ainsi possible de comparer les états de surface des substrats traités par laser à des structures générées par un traitement de préparation des surfaces couramment employé.

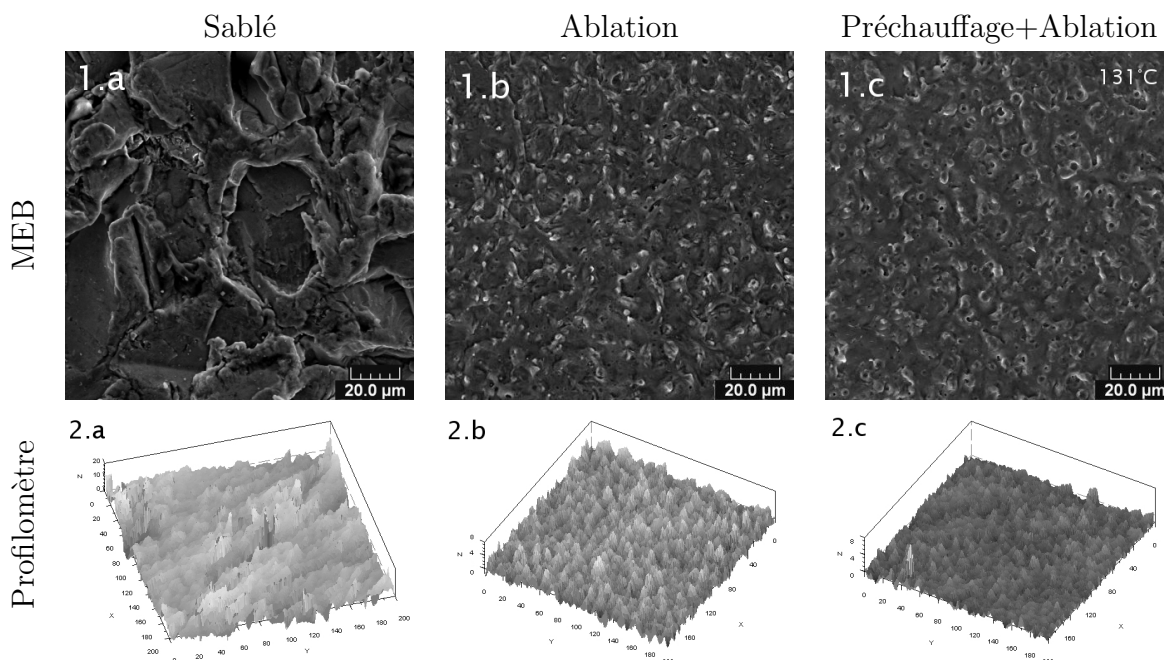


FIG. III.37 – Observations MEB (1) et profilométrique (2) de surfaces d'A2017 traitées (a) par sablage (b) par le laser d'ablation seul ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) (c) par le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et le laser d'ablation ( $2309 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) superposés.

La répétition et la superposition des impacts lasers ont généré des surfaces possédant un aspect de bain de matière figé. Des projections de matière émergent de la surface. Ces projections résultent des mécanismes d'éjection induits par le laser d'ablation. Les surfaces sablées (figure III.37 1.a) sont, quant à elles, beaucoup plus irrégulières et portent les stigmates des impacts des particules abrasives. L'érosion des surfaces, par les grains de sables génèrent des surfaces inhomogènes, très accidentées, avec de nombreuses aspérités. Les observations réalisées grâce au profilomètre (figure III.37 2) confirment les observations MEB. Les surfaces traitées par laser sont, quant à elles, constituées de pics répartis de façon uniforme alors que les surfaces sablées sont constituées de sillons irréguliers.

Il existe également des différences de morphologie entre les surfaces traitées par le laser d'ablation seul et celles traitées par la combinaison du laser de préchauffage et du laser d'ablation. Ces différences sont surtout mises en évidence par les paramètres géométriques. Les observations MEB et profilométriques (figure III.37) laissent simplement

deviner que les surfaces préchauffées disposent d'une morphologie plus lisse.

Les paramètres caractérisant la géométrie des surfaces présentés par la figure III.38 montrent également les différences de topographie qui existent entre les surfaces sablées et celles préparées par laser. La rugosité des surfaces sablées est plus grande  $Ra_{sable}=6,16 \mu\text{m}$  contre  $Ra_{laser}=0,84 \mu\text{m}$  pour la surface la plus rugueuse (préparée par le laser d'ablation seul).

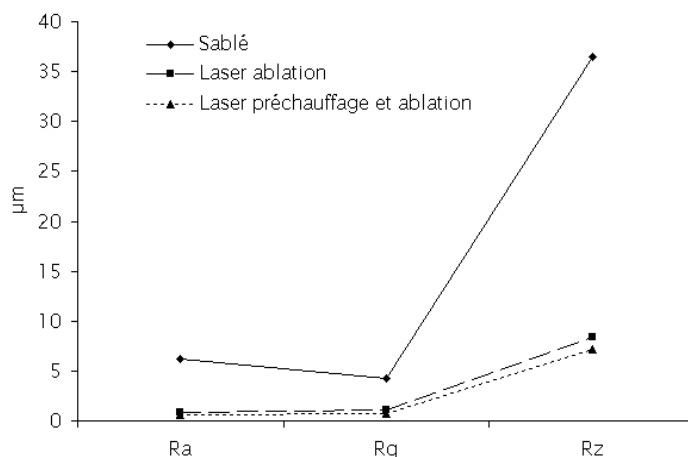


FIG. III.38 – Caractéristiques géométriques des surfaces d'A2017 préparées par sablage et par traitements lasers.

L'écart quadratique moyen est également plus important pour les surfaces préparées de façon conventionnelle ( $Rq_{sable}=4,28 \mu\text{m}$  ;  $Rq_{laser}=1,07 \mu\text{m}$ ). Cela indique que dans le cas des surfaces sablées, les variations d'altitude sont plus grandes et que l'écart entre les creux et les pics est plus conséquent. Le paramètre Rz, qui est la moyenne des écarts entre les 5 plus grands pics et les 5 plus profonds creux, illustre très bien cette différence de variation de topographie. Par rapport aux surfaces traitées par les lasers, Rz est 4 fois plus grand dans le cas des surfaces sablées ( $Rz_{sable}=36,43 \mu\text{m}$  ;  $Rz_{laser}=8,4 \mu\text{m}$ ).

La rugosité des surfaces bénéficiant de la combinaison des deux lasers est plus faible  $Ra_{lasers}=0,56 \mu\text{m}$  alors que  $Ra_{laser}=0,84 \mu\text{m}$ . Les variations d'altitude sont également plus modérées  $Rq_{lasers}=0,76 \mu\text{m}$ , alors que  $Rq_{laser}=1,07 \mu\text{m}$  et  $Rz_{lasers}=7,16 \mu\text{m}$  alors que  $Rz_{laser}=8,4 \mu\text{m}$ . Ces disparités de topographie sont plus faibles que celles qui existent entre ces surfaces et les surfaces sablées. Cependant, elles indiquent que, lorsque le taux de répétition et de superposition des impulsions est important, la combinaison du laser de préchauffage et du laser d'ablation génère des surfaces plus lisses, possédant donc moins d'aspérités. Néanmoins, la multiplication des impacts crée des morphologies de

surface plus rugueuses (figure III.7 c par rapport à figure III.38) et avec un aspect plus homogène (chapitre 2 figure II.20 1.c).

Les structures observées sur les surfaces traitées par les lasers (figure III.37 1.b et c) sont générées par l'interaction laser-matière. La matière est, en effet, expulsée du bain de matière en fusion, sous l'effet des tensions de surface, des vibrations élastiques et des ondes acoustiques créées par l'interaction entre les impulsions laser et le substrat [133]. L'interaction laser-matière étant très courte, l'énergie apportée par le rayonnement est rapidement thermalisée (dissipée) et la matière retourne très rapidement à l'état solide. C'est pourquoi les surfaces présentées sur la figure III.37 1.b et 1.c ont un aspect de matière en ébullition, les structures générées par l'agitation de la matière en fusion ont été figées, du fait du refroidissement très rapide du matériau. Les motifs ainsi créés se répètent de façon uniforme, sur l'ensemble de la surfaces, ce qui crée des zones homogènes possédant des aspérités disposées régulièrement.

Afin d'observer l'impact de ces morphologies de surfaces préparées par lasers, des revêtements ont été élaborés par Cold Spray. A titre de comparaison, des dépôts par projection à froid ont également été réalisés sur des surfaces sablées et des surfaces n'ayant reçu aucune préparation particulière, si ce n'est un dégraissage chimique avant projection. La structure des dépôts a été observée pour les différentes projections et des tests d'adhérence ont été réalisés.

### 3.2.2 Structure des dépôts

La structure des dépôts, ainsi que la structure des interfaces, sont présentées sur la figure III.39. Les différents revêtements possèdent tous une structure dense (figure III.39 a) et sont relativement épais (épaisseur supérieure à 400  $\mu\text{m}$ ). Ces observations illustrent parfaitement les principales caractéristiques de la projection à froid, à savoir une densité importante ainsi qu'un rendement et une vitesse d'élaboration du dépôt élevés (épaisseur de 400  $\mu\text{m}$  obtenue en 2 passes).

En revanche, les interfaces (figure III.39 b) n'ont pas les mêmes caractéristiques, en fonction du traitement de surface appliqué. Dans le cas du substrat n'ayant subi aucun traitement particulier, mis à part un dégraissage, des décohésions, entre le substrat et le dépôt, sont visibles. Ces décollements localisés à l'interface peuvent être dus à la présence de polluants de surface qui ont pu recontaminer le substrat entre l'étape de nettoyage chimique et la projection. Ces défauts d'adhérence peuvent également être dus à des défauts d'homogénéité (morphologique ou en composition) de la surface. Ces lacunes d'adhérence constituent donc des zones préférentielles de fissuration et c'est à partir de

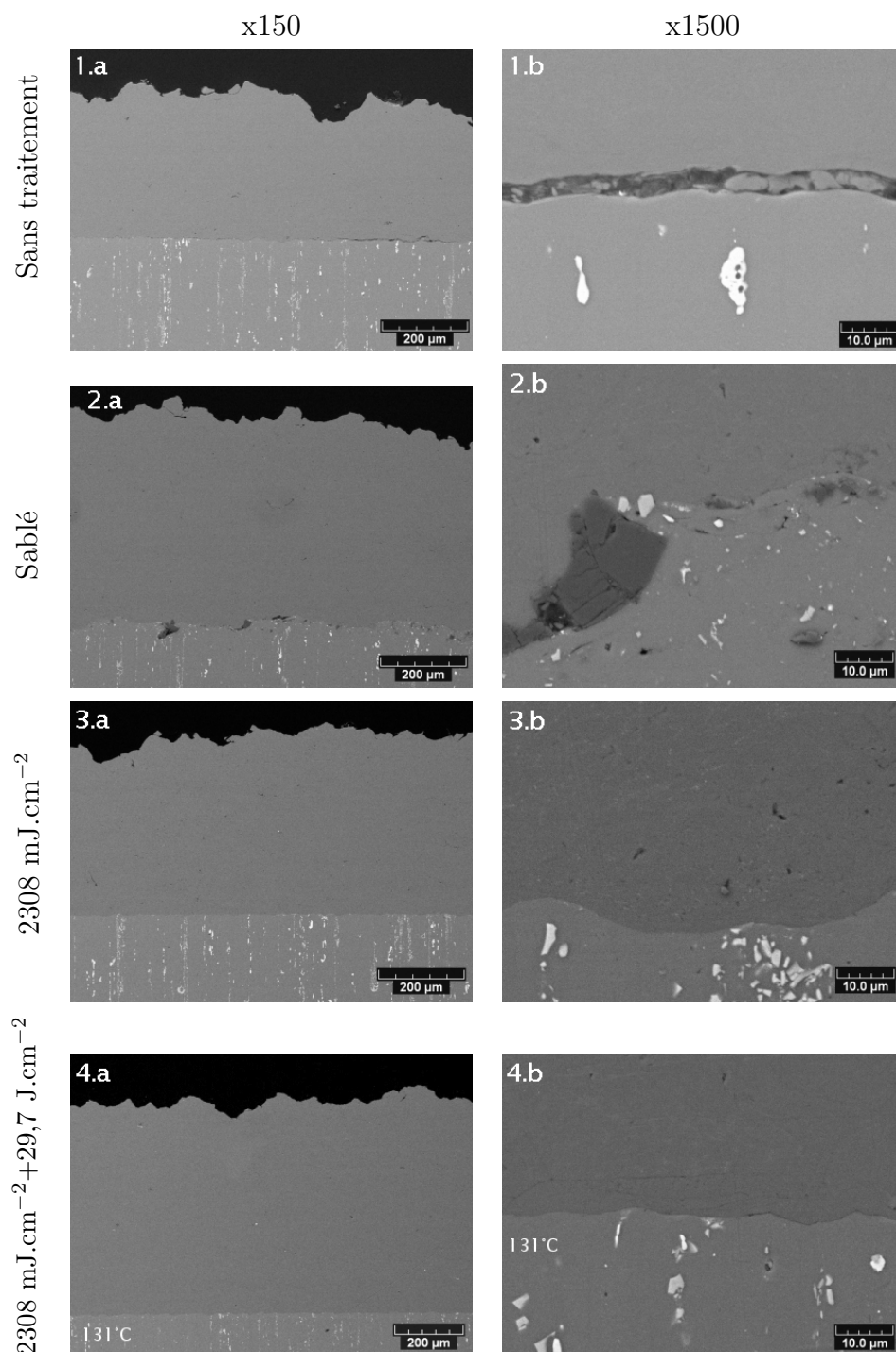


FIG. III.39 – Observation MEB de la structure des dépôts en coupe élaborés par Cold Spray dans différentes conditions interfaciales (1) dégraissés (2) sablés (3) traités par le laser d'ablation ( $2308 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) (4) traités par le laser d'ablation ( $2308 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) et par le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ).

ces anomalies que le décollement du revêtement a pu s'initier.



Lorsque la surface est sablée, aucune zone de décollement n'est visible (figure III.39 2.b) mais des particules issues du processus de préparation sont enchâssées dans le substrat. Ces grains de corindons fragilisent le contact dépôt/substrat et, comme dans le cas des zones de décollement observés sur la figure III.39 1.b, ils constituent des sites préférentiels de génération de fissures.

Enfin lorsque les substrats sont préparés par traitement laser, les interfaces sont propres et exemptes de défauts (figure III.39 3/4.b). Quel que soit le traitement laser (laser d'ablation seul ou combinaison des 2 outils), les interfaces sont lisses et homogènes. Les modifications de surfaces induites par les traitements lasers sont visibles par une légère ondulation de l'interface, plus ou moins accentuée suivant le traitement réalisé.

L'observation des interfaces, en coupe, permet également de visualiser l'impact ou l'absence d'impact des particules sur le substrat. En effet, la matière projetée par Cold Spray est animée d'une vitesse importante, assez importante pour que, dans certains cas, une déformation par un grenailage de la surface à revêtir puisse se produire [16]. Cependant, ce phénomène ne semble pas se produire dans le cas étudié, puisque les interfaces peuvent être facilement identifiées suivant le type de préparation appliqué (sablage ou traitement laser). Les préparations de surfaces ont, en effet, l'ascendant sur l'impact des particules quant à la structuration de l'interface.

Les morphologies des surfaces avant projection, les structures des revêtements et les caractéristiques des interfaces ont été observées et ont permis d'identifier les différentes particularités liées au procédé de préparation des surfaces. L'adhérence des revêtements, élaborés en fonction des traitements avant projection, a été mesurée et reliée aux caractéristiques spécifiques des particules déposées à froid.

### 3.2.3 Caractérisation de l'adhérence

L'adhérence des dépôts a été quantifiée grâce au test de traction-adhérence AFNOR [112]. L'efficacité des différentes conditions de préparation des surfaces a ainsi été évaluée comme le récapitule la figure III.40. Il est possible d'observer un accroissement progressif de l'adhérence, suivant le type de préparation de surface.

Les revêtements élaborés sur les surfaces n'ayant subi aucun traitement (Ref) ont le niveau d'adhérence le plus faible. Lorsque les surfaces subissent un traitement de surface, l'adhérence des dépôts est augmentée. Ainsi, lorsque les surfaces sont sablées, les dépôts présentent une tenue interfaciale plus importante. De la même façon, pour les substrats traités par les lasers (laser d'ablation seul ou préchauffage et ablation), les revêtements bénéficient d'un ancrage plus important sur le substrat et très supérieur aux



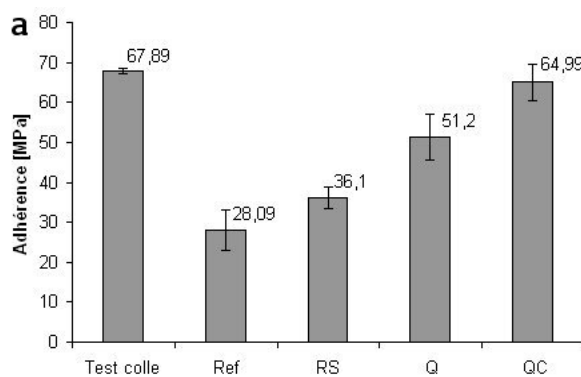


FIG. III.40 – Résultats des tests de traction effectués pour les dépôts d’Al6061 obtenus par Cold Spray élaborés sur des substrats (Ref) n’ayant subi aucun traitement (RS) sablés (Q) traités par le laser d’ablation seul ( $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) (QC) traités par le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2} : 131^\circ\text{C}$ ) et le laser d’ablation ( $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ).

autres configurations, y compris celle avec les substrats préparés de façon conventionnelle (augmentation de 80%). La combinaison du laser de préchauffage et du laser d’ablation semble bénéfique. Les dépôts élaborés sur les surfaces préparées par les 2 lasers sont plus adhérents que ceux réalisés sur les surfaces traitées par le laser d’ablation seul. L’action combinée des deux lasers permet d’atteindre un niveau d’adhérence très élevé (65 MPa) qui est même proche de la valeur limite du test de traction qui est imposée par la résistance de la colle (67,9 MPa).

### 3.2.4 Discussion

Comme il a pu être constaté, une influence significative des traitements lasers a pu être mise en évidence quant à l’adhérence des dépôts. En effet, les dépôts réalisés sur des surfaces traitées de façon conventionnelle présentent toujours une adhérence limitée par rapport à ceux élaborés sur des surfaces traitées par laser. L’effet de l’état de surface du substrat et du comportement à l’étalement des particules apparaît alors primordial. Pour la projection à froid, les particules atteignent la surface à l’état solide. Elles ne disposent donc pas de la déformabilité nécessaire pour combler les aspérités susceptibles d’être présentes sur une surface sablée par exemple. A l’inverse, les surfaces préparées par lasers qui présentent une rugosité plus faible que les substrats sablés offrent une meilleure adhérence. La combinaison du laser de préchauffage et du laser d’ablation permet, d’ailleurs, d’obtenir des niveaux d’adhérence très élevés. La caractérisation de la géométrie des surfaces par profilométrie (figure III.38) révèle que les surfaces traitées par la combinaison des deux lasers possèdent la plus faible rugosité. Ceci tend à démontrer

que, dans le cas de la projection à froid, les aspérités de surfaces ne doivent pas dépasser une certaine amplitude. Il est, en effet, nécessaire que la morphologie des substrats adopte un compromis entre une géométrie plane, pour que les particules possédant un faible degré d'étalement recouvrent le mieux possible la surface, et une géométrie accidentée pour permettre aux particules de s'ancrer mécaniquement. Les surfaces préparées par la combinaison des lasers semblent être, alors, le bon compromis.

En complément de ces modifications structurelles, la combinaison des lasers permet, également, de nettoyer les surfaces et de les rendre actives. En effet, bien que les modifications chimiques ne puissent être détectées par les outils de caractérisation (EDS,SDL) employés au cours de cette étude, leurs effets bénéfiques, quant à l'étalement des particules et à l'adhérence des dépôts, ont pu être constatés. Le développement d'une couche d'oxyde susceptible d'améliorer le contact entre le dépôt et le substrat pourrait être à l'origine des accroissements d'adhérence mesurés. Dans le cas de la projection à froid, ce phénomène est moins prépondérant du fait de l'étalement réduit des particules mais contribue quand même à la tenue interfaciale des dépôts.

Un autre phénomène peut aussi être à l'origine des différences d'adhérence observées. En effet, il a été constaté que le sablage des substrats pouvait induire une augmentation de la dureté des surfaces. Fang et al. [134] ont ainsi réalisé des tests de dureté, sur des surfaces avant et après sablage, et ont observé une augmentation de la dureté, notamment dans le cas de surfaces d'alliage d'aluminium (6063) dont la dureté passe de 110 Hv à 150 Hv après sablage. Cette augmentation de dureté peut avoir une influence sur la capacité des particules à s'écraser. Plus le substrat est dur, plus l'enchâssement des particules est difficile et donc, plus le taux de rebond est élevé. En effet, la vitesse critique que doivent atteindre les particules, pour assurer la formation d'un revêtement, dépend également de la dureté du matériau [135]. Il est possible que la dureté des substrats ne soit pas affectée de la même façon par les traitements lasers et par le processus de sablage.

Les particules impactant les surfaces préparées par les lasers sont moins soumises aux rebonds et ont plus de facilité à s'incruster. Ce phénomène, couplé aux modifications de topographie de surface opérées par les lasers, permet d'obtenir un meilleur contact et des interfaces propres, sans défaut.

Comme il a pu être supposé au cours de cette étude, la dureté du substrat peut jouer un rôle vis-à-vis de l'adhérence des particules et, en particulier, sur la promotion ou non du rebond de celles-ci, lors de leur impact avec la surface. Afin d'étudier plus en détail ce phénomène, un couple de matériaux (cuivre - inconel 718), utilisé dans l'industrie aéronautique, faisant intervenir un substrat très dur ( $\geq 300$  Hv) a été retenu. L'adhérence des dépôts réalisés sur des surfaces traitées par les lasers combinés a, en

effet, été caractérisée et comparée à celle obtenue pour des substrats sablés.

## 4. Application de la préparation laser au procédé Cold Spray : dépôts de cuivre sur substrat d'inconel 718

L'état de surface du substrat et les caractéristiques des particules en vol sont des paramètres importants à prendre en compte, afin d'optimiser l'adhérence des dépôts. La projection thermique et la projection à froid n'impliquant pas les mêmes mécanismes (les mécanismes d'étalement des particules en particulier), les géométries des surfaces à revêtir doivent être spécifiques aux différents procédés. Les particularités de la projection à froid, bien que présentant des avantages (oxydation réduite du matériau projeté, rendement élevé), peuvent néanmoins constituer des obstacles, lors de la réalisation de dépôts sur des substrats possédant des caractéristiques particulières. Les substrats possédant une dureté élevée ne constituent pas de bons candidats pour l'élaboration de revêtements par Cold Spray. De plus, l'optimisation de la morphologie de tels substrats est délicate dans la mesure où les traitements de surface, à moins d'être très violents, ne permettent pas de modifier facilement le substrat.

Une étude de l'influence de la nature du projectile, et en particulier de sa dureté, sur l'élaboration de revêtements élaborés par Cold Spray est proposée. Pour cela, des dépôts de cuivre ont été élaborés sur des substrats d'inconel 718 sablés et traités par laser.

### 4.1 Paramètres de traitement

#### 4.1.1 Les matériaux précurseurs

Les revêtements Cold Spray ont été réalisés à partir d'une poudre de cuivre commercialisée par la société Nanoval<sup>4</sup>. Sa granulométrie présente une distribution centrée autour de 44  $\mu\text{m}$  et qui s'étend de 28 à 66  $\mu\text{m}$  (figure III.41).

Le cuivre est un élément qui s'oxyde facilement. C'est un matériau délicat à projeter. C'est pourquoi les revêtements de cuivre sont généralement élaborés sous atmosphère contrôlée (VPS Vacuum Plasma Spraying). La projection à froid, dans la mesure où elle ne fait pas intervenir de températures très élevées (inférieures à la température de fusion des matériaux), est une technique particulièrement adaptée, pour se substituer à ce procédé conventionnel qui nécessite des installations coûteuses et des procédures de projection longues.

---

<sup>4</sup>[www.nanoval.de](http://www.nanoval.de)



FIG. III.41 – Distribution en taille et en nombre de la poudre de Cu obtenue par granulométrie laser (ADA200 MASTERSIZE commercialisé par MALVERN).

#### 4.1.2 Les paramètres de projection

Le même système de projection à froid, présenté précédemment (III.36) a été utilisé. Les paramètres de projection sont récapitulés dans le tableau III.5. La température de projection est élevée (650°C) pour assurer la réalisation des dépôts compte tenu des difficultés rencontrées lors du traitement des matériaux durs tels que l'inconel 718.

TAB. III.5 – Paramètres de la torche de projection

Type de torche	CGT GmbH (Allemagne)	
Projection	Gaz	air
	Pression [MPa]	2,7
	Température [°C]	650
Poudre	Type	cuiivre
	Gaz	argon
	Pression [MPa]	3
	Débit [g.min <sup>-1</sup> ]	18
Distance de projection	[mm]	20
Vitesse de déplacement	[mm.s <sup>-1</sup> ]	100
Pas vertical	[mm]	2

Des paramètres élevés de projection sont, en effet, nécessaires car les mécanismes particulier (étalement limité des particules en particuliers, chapitre 1 1.) de la projection à froid associés aux spécificités du substrat ne permettent pas d'obtenir aisément des revêtements adhérents avec ce couple de matériaux.

Un objectif de 300  $\mu\text{m}$  pour l'épaisseur des dépôts a été fixé et a été obtenu par 2 balayages complets des surfaces devant le pistolet de projection. Les lasers ont été maintenus au cours de la première passe, afin de préparer le substrat juste avant la projection puis, ils ont été éteints lors du second passage, afin d'assurer une élaboration des revêtements non perturbée par l'irradiation laser.

#### 4.1.3 Le substrat et ses conditions de traitement

Les paramètres et les configurations lasers sont identiques à celles déjà présentées (tableau II.5). Les conditions de traitement des surfaces sont donc les mêmes que celles imposées aux substrats d'A2017.

Le matériau qui a été choisi comme substrat est de l'inconel 718 (I718). C'est un matériau allié à base de nickel, de chrome et de fer (tableau III.6).

TAB. III.6 – *Composition de l'inconel 718 [136]*

Composition en masse (%)						
I718	Ni	Cr	Fe	Mb	Mo	Ti
	52,5	19	18,5	5,1	3	0,9

Cet alliage est très utilisé dans le domaine aéronautique ou encore dans les turbines à gaz. Il combine une bonne résistance mécanique et une bonne résistance à la corrosion [137]. Il possède également une dureté importante (450 Hv tableau III.7 contre 110 Hv pour l'A2017 par exemple), ce qui, dans le cadre de la projection à froid, constitue un obstacle quant à l'élaboration d'un revêtement. En effet, avec ce type de projection, le substrat doit posséder une dureté suffisamment faible pour permettre aux particules de s'enchaîner [18] et pour éviter qu'elles ne rebondissent sur la surface.

TAB. III.7 – *Caractéristiques de l'inconel 718*

	I718	Ref.
Densité ( $\rho$ ) [kg.m <sup>-3</sup> ]	8221	[136]
Liquidus ( $T_{fus}$ ) [°C]	1300	
Conductivité thermique (k) [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	11,5	
Capacité thermique massique ( $C_P$ ) [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	450	
Dureté (H) [Hv]	450	

Les mêmes préparations de surface que celles utilisées pour la projection à froid

de l'aluminium sur l'alliage 2017 (3.) ont été appliquées aux substrats d'inconel 718. Ces derniers possèdent des dimensions standard adaptées aux tests d'adhérence (25 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur). De la même façon, des dépôts ont été élaborés sur des substrats sablés et sur des substrats de référence n'ayant subi aucun traitement particulier. Les surfaces destinées à être traitées par les lasers n'ont pas subi de traitement particulier, hormis un polissage très grossier pour uniformiser l'aspect de surface. Ces échantillons n'ont pas été dégraissés avant projection, seuls les substrats sablés et de références ont été dégraissés avant l'élaboration des revêtements.

## 4.2 Résultats de projection

### 4.2.1 Etat de surface du substrat avant projection

La figure III.42 montre des observations MEB des surfaces ayant subies les différents traitements de préparation. Ces états de surfaces correspondent aux morphologies des substrats sur lesquels les dépôts de cuivre ont été élaborés. Les marques du polissage, sous forme de rayures, sont visibles sur la surface référence qui n'a subi aucun traitement (figure III.42 a).

Il est intéressant de remarquer que, pour la surface sablée (b), les rayures du polissage sont encore visibles. Ceci est dû à la dureté élevée de l'inconel 718. Les grains abrasifs ne semblent pas disposer de suffisamment d'énergie cinétique pour creuser et modifier la surface du substrat. Une modification de la surface intervient cependant et les marques caractéristiques de l'opération de sablage, à savoir la présence de sillons et l'aspect chaotique, sont visibles.

Pour les surfaces traitées par laser (figure III.42 c et d), un lissage peut être observé. Les rayures issues de l'étape de polissage sont présentes, mais le rayonnement laser a gommé ces légères aspérités. Les surfaces ont un aspect fondu et peu de différences sont visibles entre les zones traitées par le laser d'ablation seul (c) et les zones traitées par la combinaison du laser de préchauffage et le laser d'ablation (d). Aucun cratère n'a été détecté sur le substrat, les traitements lasers, par ablation seul ou par préchauffage et ablation ne génèrent pas de modifications importantes de la topographie du substrat.

### 4.2.2 Structure des dépôts

La structure des dépôts a été observée au MEB quelles que soient les conditions de traitement comme l'illustre la figure III.43. L'ensemble des dépôts de cuivre obtenus présente une structure dense avec quelques porosités (taux de porosité  $\approx 1\%$ ). Pour les différentes configurations de préparation de surface, l'épaisseur des revêtements est



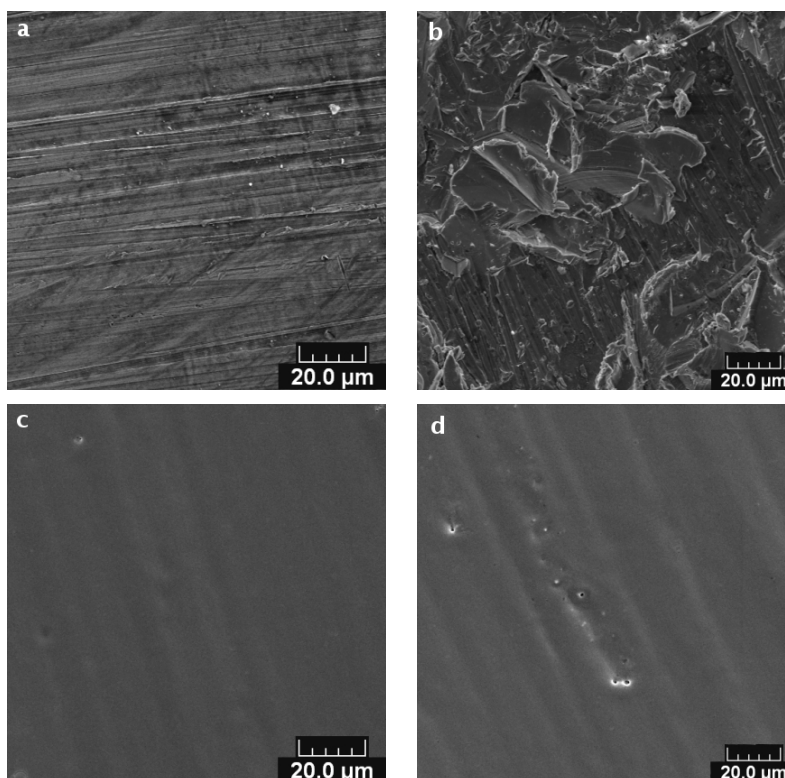


FIG. III.42 – Observations MEB de surfaces d'I718 (a) sans traitement (b) sablée (c) traitée par le laser d'ablation seul ( $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) (d) traitée par le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et le laser d'ablation ( $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ).

importante : entre 400 et 420  $\mu\text{m}$ . Dans le cas du revêtement élaboré sur substrat sablé (mais également avec le substrat traité par le laser d'ablation seul), un décollement à l'interface s'est produit, lors de la préparation (la découpe) de l'échantillon.

Les aspérités de la surface sablée sont visibles sur la géométrie de l'interface au niveau du dépôt. Dans le cas du substrat traité par la combinaison des deux lasers, le dépôt est resté adhérent, l'interface est lisse et ne présente pas de défaut (figure III.43).

Comme il a été évoqué précédemment, le cuivre est sensible à la température et s'oxyde rapidement. C'est pourquoi des observations de la surface des dépôts ont été effectuées (figure III.43 2), afin d'analyser l'aspect chimique de la projection. La variation de coloration des 2 différents revêtements laisse supposer qu'une oxydation s'est produite lors de l'élaboration.

Le dépôt de la figure 1.a, qui correspond à celui réalisé sur la surface sablée, possède une coloration moins uniforme que le dépôt 1.b. Le bas du dépôt est de couleur différente et a adopté une coloration bleu-vert clair qui témoigne du phénomène d'oxydation du cuivre (caractéristique de la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Le haut du dépôt est, quant à lui, de

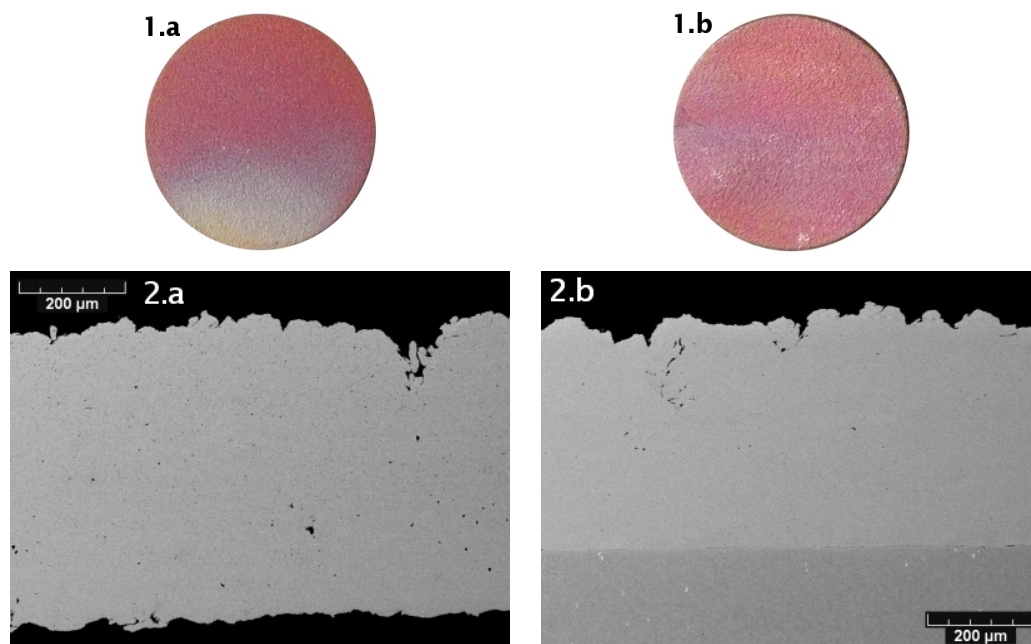


FIG. III.43 – Observations des dépôts de cuivre, (1) *vue de dessus (optique)* (2) *en coupe (MEB)*, élaborés sur substrat d'I718 (a) *sablé* (b) *traité par le laser d'ablation et le laser de préchauffage*

couleur rouge (caractéristique de la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Le dépôt élaboré, sur la surface traitée par laser, est plus uniformément coloré bien, qu'il soit possible de distinguer des zones légèrement plus oxydées que d'autres.

La surface du dépôt élaborée, sur le substrat traité par laser, présente une teinte plus orangée que celle du haut du dépôt réalisé sur un substrat sablé ce qui indique une oxydation moindre du revêtement. Ces observations sont confirmées par les analyses EDS (figure III.44) des différentes régions des surfaces des dépôts.

En effet, l'analyse révèle que les dépôts élaborés sur des substrats traités par laser présentent des degrés d'oxydation moins importants que dans le cas des substrats sablés. De plus, dans ce dernier cas, le bas du dépôt (2) est plus oxydé que le haut (1).

Bien que les 2 dépôts aient été élaborés avec des paramètres de projection et un positionnement identique (les 2 échantillons issus de 2 séquences de projections différentes occupaient la même position sur le porte-échantillon), une différence d'oxydation des revêtements se produit.

La variation de coloration, et donc d'oxydation des dépôts, indique que ce phénomène n'est pas due au procédé de projection à froid. En effet, si la réaction du cuivre avec l'oxygène de l'atmosphère ambiante était dû au procédé, les dépôts auraient une coloration plus homogène. Ce procédé de projection, de par les faibles températures mises en jeu

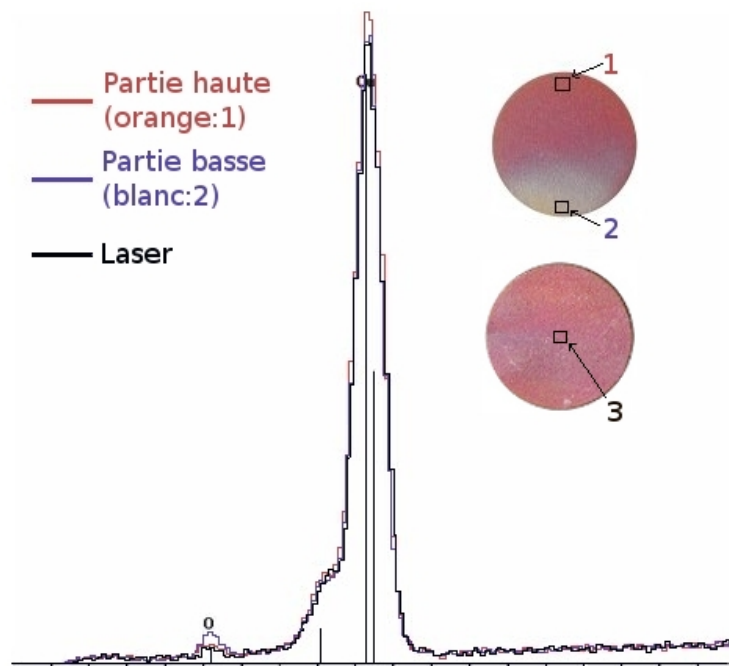


FIG. III.44 – Mesures EDS de la surface dépôts de cuivre élaborés sur substrat d'I718 sablé ou traité par laser.

et de par la durée relativement courte d'exposition des particules (du fait des vitesses importantes  $\approx 800 \text{ m.s}^{-1}$ ), au flux de gaz limite les réactions et les interactions entre les particules et l'oxygène. Même si, dans le cas précis de ces projections, la température du gaz porteur est élevée ( $650^\circ\text{C}$ ) pour une projection à froid, le transfert de l'énergie thermique aux particules s'effectue par convection, ce qui signifie que la température des particules de cuivre reste inférieure à  $650^\circ\text{C}$ . Néanmoins, lors de l'élaboration des dépôts, les échantillons sont soumis au flux d'air chaud issu du pistolet de projection. Les passes successives soumettent les revêtements à un flux thermique qui peut induire une oxydation. Ce type de problème avait, cependant, été anticipé et afin de limiter les contraintes thermiques imposées par une telle exposition, un système de refroidissement par le biais d'une circulation d'air froid au niveau du porte-échantillon, a été utilisé. D'après les observations et les mesures EDS, il apparaît que ce système n'a pas permis de totalement inhiber les réactions entre l'oxygène de l'atmosphère ambiante et les dépôts.

L'oxydation observée sur les dépôts est vraisemblablement due au refroidissement insuffisant des substrats. Le dépôt élaboré sur la surface sablée présente un dégradé d'oxydation qui peut être expliqué par l'évacuation inhomogène de la chaleur au niveau du porte-échantillon. La zone qui possède la plus forte oxydation au niveau du dépôt (le bas du dépôt) correspond à la partie de l'échantillon située le plus au bord du porte-

échantillon (figure III.45).

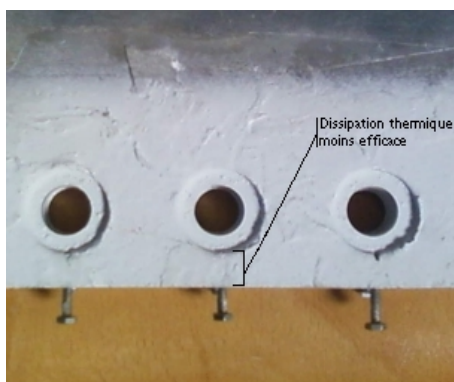


FIG. III.45 – Photographie du porte-échantillon

Pour la partie supérieure de l'échantillon, l'augmentation de la température du substrat, induite par les impacts répétés des particules et par le gaz de projection, est dissipée plus efficacement par conduction, via le porte-échantillon. Pour la partie inférieure, comme l'échantillon est situé au bord du support, le volume de matière disponible, pour dissiper l'énergie sous forme de chaleur, est réduit. Ce phénomène n'est pas visible dans le cas du dépôt réalisé sur le substrat traité par laser, car le contact, entre le dépôt et le substrat, est meilleur. En effet, contrairement au cas sablé le dépôt ne s'est pas décollé lors de la préparation de l'échantillon pour l'observation en coupe. Dans ces conditions, l'énergie thermique est dissipée, l'augmentation de la température est limitée et donc l'oxydation est moins importante.

L'adhérence des dépôts de cuivre présentés sur la figure III.43 et des dépôts élaborés sur des surfaces traitées par le laser d'ablation seul, ainsi que sur des substrats n'ayant subi aucun traitement, a été quantifié.

#### 4.2.3 Caractérisation de l'adhérence

Des tests par traction-adhérence ont été menés afin d'évaluer l'adhérence des différents dépôts. La figure III.46 récapitule l'ensemble des valeurs d'adhérence obtenues pour les différentes configurations. Les tests, concernant les dépôts réalisés sur les surfaces non traitées, ne figurent pas sur cette figure car l'adhérence des dépôts étant trop faibles, ces derniers se sont désolidarisés du substrat, avant la réalisation des tests d'adhérence.

De façon générale, l'adhérence des dépôts de cuivre sur les substrats d'inconel 718 est faible. Une seule condition de traitement des surfaces a permis d'atteindre des valeurs d'adhérence acceptables.

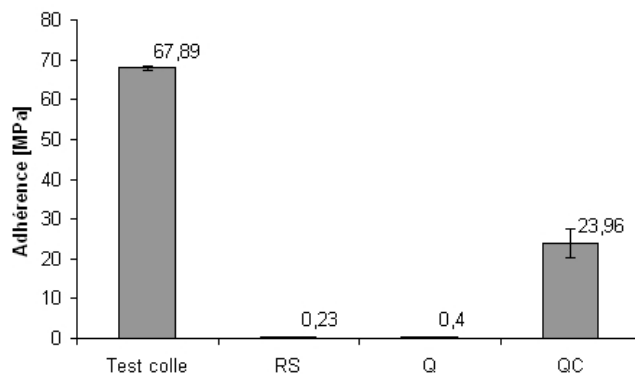


FIG. III.46 – Résultats des tests de traction effectués pour les dépôts de cuivre élaborés sur des substrats (RS) sablés (Q) traités par le laser d’ablation seul ( $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ) (QC) traités par le laser de préchauffage ( $29,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et le laser d’ablation ( $2300 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ).

Comme il pouvait être supposé lors des analyses microscopiques, les résultats d’adhérence, obtenus pour les surfaces sablées, sont très faibles (0,23 MPa). Le décollement du dépôt s’est produit pour une très faible force de traction appliquée au système. Les dépôts élaborés, sur les surfaces traitées par le laser d’ablation seul, ont également un niveau d’adhérence relativement faible (0,4 MPa).

En revanche, dans la configuration de préparation de surface, combinant le laser de préchauffage et le laser d’ablation, une nette amélioration de la tenue interfaciale a pu être mesurée (23,96 MPa).

#### 4.2.4 Discussion

La dureté du substrat est très élevée (450 Hv), l’observation des surfaces d’I718 sablées (figure III.42) pour lesquelles l’érosion n’est pas aussi marquée que pour des surfaces plus ductiles (figure III.37), le démontre très bien. Dans ces conditions, l’enchâssement des particules dans le substrat est beaucoup plus difficile et les particules rebondissent sur la surface [11]. La vitesse critique des particules doit alors être plus importante pour qu’elles disposent d’une énergie cinétique suffisamment élevée pour s’ancrer dans le substrat. Le seuil de vitesse critique, pour la majorité des couples particules/subjectile, est lié à la dureté du substrat. Cela est vérifié dans le cas des projections de cuivre, plus le substrat est dur, plus la vitesse critique est élevée (tableau III.8).

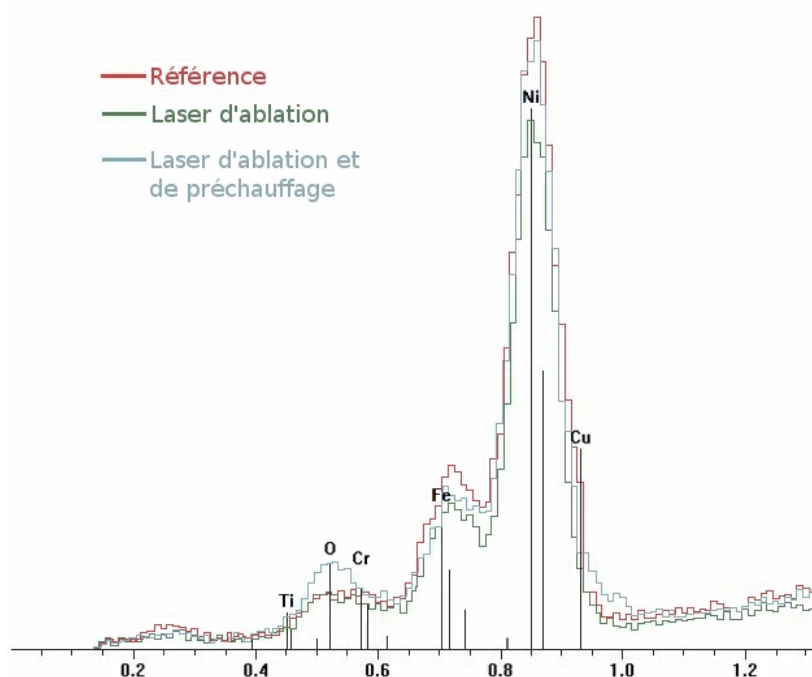
Pour les différentes configurations, la vitesse critique a été atteinte puisque des dépôts ont pu être élaborés. Cependant, les niveaux d’adhérence pour la plupart des conditions, sont faibles. Néanmoins, lorsque le laser de préchauffage est combiné au laser d’ablation, des revêtements plus adhérents ont pu être obtenus. Le seuil de vitesse critique ne semble

TAB. III.8 – *Vitesses critiques de projection par Cold Spray du cuivre*

Particule	Substrat		Vitesse critique [135] [m.s <sup>-1</sup> ]
	Matière	Dureté [87] [Hv]	
Cuivre	Aluminium	100	510
	Acier 316L	210	575

donc pas être la seule condition et le seul critère de formation des dépôts. Les observations des différentes surfaces, après les traitements de préparation (figure III.42) ne permettent pas d'expliquer ces différences d'adhérence dans la mesure où les surfaces traitées par la combinaison des 2 lasers présentent une morphologie proche de celles traitées par le laser d'ablation seul.

Des analyses EDS ont été réalisées sur les surfaces traitées par laser afin de déterminer si une différence de composition chimique pouvait être à l'origine de l'amélioration de l'adhérence. Ces analyses sont comparées à la composition de surfaces non traitées (figure III.47).

FIG. III.47 – *Mesures EDS des surfaces d'I718 avant projection*

Il apparaît alors, que l'étude par EDS révèle la présence d'une proportion plus importante d'oxygène, sur les surfaces traitées simultanément par le laser de préchauffage et le laser d'ablation. L'irradiation intense des surfaces, par la combinaison des lasers,



aboutit à l'oxydation du substrat. L'inconel 718 est un alliage à base de nickel qui est un élément particulièrement résistant à l'oxydation. Cependant, il a été observé [138] que, sous atmosphère ambiante, il était possible qu'une couche de NiO d'une centaine de nanomètres se forme [139], lorsque la surface était chauffée à 650°C.

Le traitement combiné des lasers induit une oxydation de la surface qui, d'après les observations MEB (figure III.42) et les analyses EDS (figure III.47) des différents substrats, constitue la seule différence notable par rapport aux surfaces préparées par le laser d'ablation seul. Pourtant l'écart d'adhérence des dépôts de cuivre, élaborés sur les substrats traités par les deux configurations laser, est très grand. Il est donc possible que la présence d'oxyde de nickel, en surface des échantillons, permette aux particules de cuivre de mieux adhérer au substrat via la formation de liaisons impliquant les oxydes (Chapitre 1 2.1.2) issus du nickel et du cuivre. En effet, le cuivre possède une affinité importante avec l'oxygène, des liaisons sont donc susceptibles de s'établir entre l'oxygène disponible en surface de l'inconel (du fait de l'oxydation initiée par les lasers) et les particules de cuivre qui s'écrasent sur le substrat. Dans le cas des surfaces sablées et des surfaces traitées par le laser d'ablation seul, ces liaisons ne peuvent se former, c'est pourquoi l'adhérence, relevée pour ces préparations de surface, est plus faible.

La combinaison des lasers permet de nettoyer les surfaces et de les rendre actives. Le laser d'ablation permet de décaper la surface et d'éliminer les contaminants et le laser de préchauffage permet d'accentuer l'action du laser de décapage et de générer une couche d'oxyde qui semble accroître l'adhérence des dépôts. Les phénomènes thermiques induits par le laser de préchauffage (et, notamment, l'effet de l'accroissement de la résistance thermique 2.4.4) sont dans le cas de la projection à froid très limités dans la mesure où l'étalement des particules est très réduit. Il ne se produit, en effet, lors de l'impact des particules aucun phénomène, tel que des éclaboussures [14], lié à l'écrasement de la matière sur le substrat. L'effet thermique du laser de préchauffage, sur l'amélioration de l'adhérence des dépôts projetés par Cold Spray, peut donc être raisonnablement écarté.

La projection par Cold Spray de cuivre, sur l'I718, démontre que la projection à froid sur des substrats possédant une dureté élevée est délicate, car l'enchâssement des particules n'est pas aussi efficace que dans le cas de substrats ductiles. Néanmoins, la combinaison du laser de préchauffage et du laser d'ablation permet d'obtenir des niveaux d'adhérence intéressants, très supérieurs à ceux obtenus pour des revêtements élaborés sur des surfaces préparées de façon conventionnelle (sablage). Cette amélioration du contact dépôt/susbtrat est vraisemblablement due au développement d'une couche d'oxyde provoquée par l'interaction laser-matière. Cette couche d'oxyde assure



un ancrage chimique des particules de cuivre sur le substrat d'inconel 718.

## Conclusion

L'adhérence des dépôts est influencé par différents phénomènes qui dépendent de l'état et de la nature de la surface à revêtir, mais également des caractéristiques des particules en vol, ces caractéristiques étant conférées à la matière projetée par le procédé de projection. Pour optimiser l'adhérence des revêtements, il est nécessaire de prendre en compte ces phénomènes et d'adapter la préparation des surfaces, avant projection, en fonction des caractéristiques de la poudre, caractéristiques intrinsèques (température de fusion, dureté) et extrinsèques (vitesse, température lors de l'impact). Il a ainsi été possible d'obtenir des dépôts très adhérents, plus adhérents que les dépôts élaborés sur des surfaces préparées de façon conventionnelle (sablage), grâce à la combinaison d'un laser de préchauffage et d'un laser d'ablation. Cependant, ces résultats n'ont pu être obtenus que parce que la préparation de surface était adaptée aux spécificités des conditions de projection (projection à froid). L'outil laser, en projection thermique, n'est pas un outil universel, il ne permet pas d'atteindre des niveaux d'adhérences très élevés, dans toutes les conditions de projection, tout comme le sablage qui, d'après les résultats présentés au cours de ce chapitre, n'est pas adapté à la projection à froid (dans les conditions testées).

## Conclusion générale

Cette étude a porté sur l'analyse et la compréhension des modifications générées par le traitement combiné d'un laser de préchauffage et d'un laser d'ablation, sur des surfaces destinées à être revêtues, par projection thermique et à froid.

Le premier chapitre a été consacré à la présentation des outils et des mécanismes mis en jeu, lors de la préparation des surfaces et de l'élaboration des revêtements. Une attention particulière a été portée sur la description des procédés innovants, tels que l'outil laser ou la projection à froid (Cold Spray), utilisés au cours de ces travaux. Les principaux mécanismes, régissant l'interaction laser-matière et l'étalement des particules au cours de la projection thermique, ont été évoqués.

L'analyse des phénomènes et des modifications de surface générés par les traitements lasers, sur différents substrats, a fait l'objet d'un deuxième chapitre. Au cours de ce chapitre, les deux lasers possédant des caractéristiques différentes ont été présentés. Afin de disposer d'un procédé maîtrisé, ces deux outils ont été synchronisés. Une étude des interactions thermiques laser/matière mises en jeu, lors du traitement des surfaces par le laser de préchauffage, a été menée. Des observations de l'évolution de la température, couplées à des simulations numériques, ont permis, alors, de mettre en avant les différences de comportement thermique des matériaux, en fonction de leurs propriétés. Les surfaces traitées par les lasers ont également été observées (par MEB) et leur géométrie a été caractérisée (par profilométrie et par AFM). Différents comportements ont ainsi pu être révélés suivant la nature du matériau irradié et différents mécanismes ont été décrits :

- la création de cratères se produit au niveau des défauts de surfaces qui concentrent l'énergie apportée par le rayonnement laser.
- la conductivité et la capacité thermique des matériaux conditionnent les modifications et le lissage des surfaces (cas de l'alliage de TA6V)
- une augmentation de l'absorption se manifeste, lorsque la température des surfaces est augmentée.

Les 4 matériaux retenus pour cette étude ont présenté des réponses différentes, face aux traitements lasers. Des cratères sont apparus sur les différentes surfaces, mais avec des morphologies particulières, suivant le type de matériau. Ainsi l'alliage d'aluminium, de par ses propriétés thermiques, a fait preuve d'une plus grande sensibilité au traitement photonique, avec la formation de cratères présentant des couronnes de matière. L'alliage de titane, du fait de sa faible conductivité thermique a, quant à lui, présenté un aspect plus lisse, avec des ondulations de surface générées par une fusion superficielle. Enfin, les surfaces d'alliage d'acier inoxydable, bien que bénéficiant d'une absorption supérieure du rayonnement, n'ont pas montré autant de transformations significatives. Les cratères, en effet, générés sur ces substrats, perturbent peu la géométrie de surface qui reste très lisse.

Le troisième chapitre a permis de caractériser l'impact de ces traitements lasers sur l'adhérence des revêtements. Une analyse de l'étalement de particules, sur des substrats irradiés a tout d'abord été menée et a permis de mettre en avant l'impact bénéfique de la combinaison des lasers :

- une meilleure adhérence est systématiquement observée lorsque les substrats sont traités par le laser d'ablation combiné au laser de préchauffage.
- l'adhérence créée par les traitements lasers n'est pas exclusivement d'origine mécanique, une adhérence chimique intervient.

Enfin la préparation des surfaces par la combinaison des 2 outils a été employée avec la projection à froid. Des tests d'adhérence ont ainsi été menés, pour différents couples de matériaux (aluminium/aluminium 2017 et cuivre/inconel 718), et des tenues interfaciales supérieures à celles mesurées pour des préparations de surface conventionnelles ont été constatées. Les modifications de surface, générées par la combinaison des lasers, semblent en effet adaptées au procédé de projection à froid, en particulier pour ces couples de matériaux. En effet, pour ces conditions de traitement (projection à froid), les particules qui impactent le substrat ne sont pas fondues et ne disposent donc pas d'une grande déformabilité. Avec les préparations conventionnelles (notamment le sablage), d'importantes variations de la topographie des surfaces sont créées afin de favoriser l'ancrage mécanique. Cependant, du fait de cette faible déformabilité, les particules issues de la projection à froid sont peu à même de tirer avantage des aspérités et des différentes cavités induites par les préparations de surface. De la même façon, les faibles températures d'impact des matériaux, associées au temps d'interaction extrêmement courts, ne favorisent pas la création de liaisons interfaciales. C'est pourquoi, l'influence des traitements lasers dans ces conditions est apparue favorable. Les modifications de surface

générées par les irradiations lasers ont révélé, en effet, des morphologies et des conditions chimiques plus adaptées aux mécanismes d'élaboration. Quelle que soit la nature du substrat et en particulier ses propriétés mécaniques, une interface propre et réactive (par l'augmentation de température) est apparue systématiquement bénéfique pour les phénomènes d'adhérence des revêtements.

En plus de l'effet bénéfique des capacités de nettoyage d'un laser d'ablation, le contrôle très précis de la température de surface (par le biais d'un autre laser) s'est révélé prometteur, à la fois d'un point de vue géométrique et énergétique.

Ainsi, par l'étude des paramètres influents, il a été possible de définir des conditions de traitement favorables à la bonne tenue des revêtements.

Les phénomènes générés par l'augmentation de la température et plus particulièrement la croissance d'une couche d'oxyde ont en effet un impact important tant sur la mouillabilité, que sur la résistance thermique de l'interface. Cependant, cette couche d'oxyde, dont les bienfaits ont pu être observés au travers de l'étude des particules, est très faible et n'a pas pu être caractérisée par les mesures EDS et SDL. C'est pourquoi en perspective de cette étude, il serait intéressant de réaliser des analyses chimiques plus sensibles et plus précises par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) ou par TEM (Transversal Electron Microscopy), par exemple, afin de confirmer les changements de composition qui manifestement interviennent lors du traitement laser.

De plus, ces travaux se sont focalisés sur le traitement laser à l'interface substrat-dépôt, afin d'améliorer la tenue des revêtements en améliorant le contact substrat dépôt. La construction d'un dépôt par projection étant réalisée par la superposition de couches de particules, il serait intéressant d'étudier l'effet du traitement laser au niveau de ces couches. Il serait alors envisageable d'accroître la cohésion des dépôts directement lors de leur élaboration. En effet, en ajustant les paramètres des outils lasers, le décapage et le préchauffage des couches précédemment déposées pourraient permettre d'éliminer les éventuels contaminants qui pourraient se redéposer entre les différents passages de projection. Il serait également possible de décaper les particules les moins adhérentes qui seraient susceptibles de constituer, une fois le dépôt terminé, des zones de fragilisation de la structure, à partir desquelles des décohésions pourraient s'amorcer.

# **Annexe A:**

## **Dispositif de synchronisation des lasers**

# Synchronisation des lasers

## A) Branchement de la carte d'acquisition Texas Instrument DAQPad-6020E(BNC)

### 1-Principe

La carte d'acquisition doit être branchée au laser quantel, au laser cheval et au PC. Le signal de tir est donné par le laser quantel et traité par la carte d'acquisition: elle a pour rôle d'allonger la durée des impulsions du signal d'ordre de tir du laser quantel afin qu'elles puissent être perçues par le laser cheval et elle a également pour rôle d'introduire un délai, entre le tir du laser quantel et le tir du laser cheval.

### 2-Branchements

#### Laser quantel – carte d'acquisition DAQPad-6020E :

Connecter, à l'aide d'un double connecteur en T, le câble BNC au module maître (module n°4) du laser quantel au niveau de la sortie synchronisation Q-Switch (Q-switch synchro out, figure 1) situé à l'arrière du module.

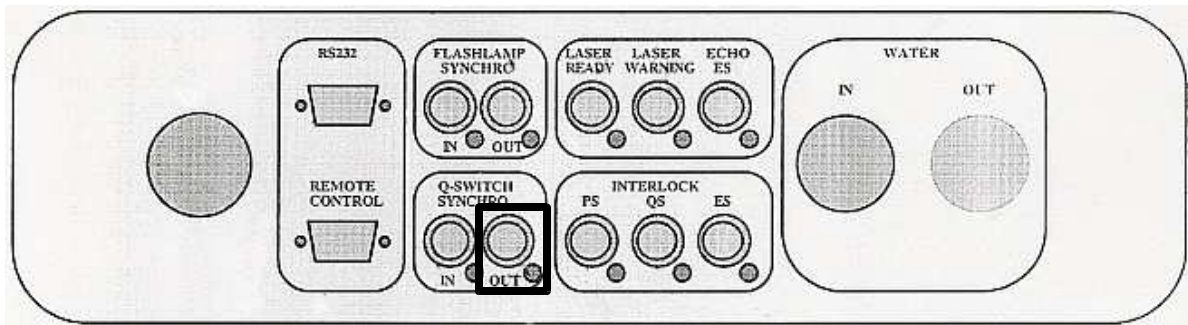


Fig. 1: Tableau de connexions arrière du Laserblast 1000

Connecter la masse du câble BNC au niveau du connecteur 30 (DGND) de la carte d'acquisition et l'autre fil au niveau du connecteur 2 (PFI9).

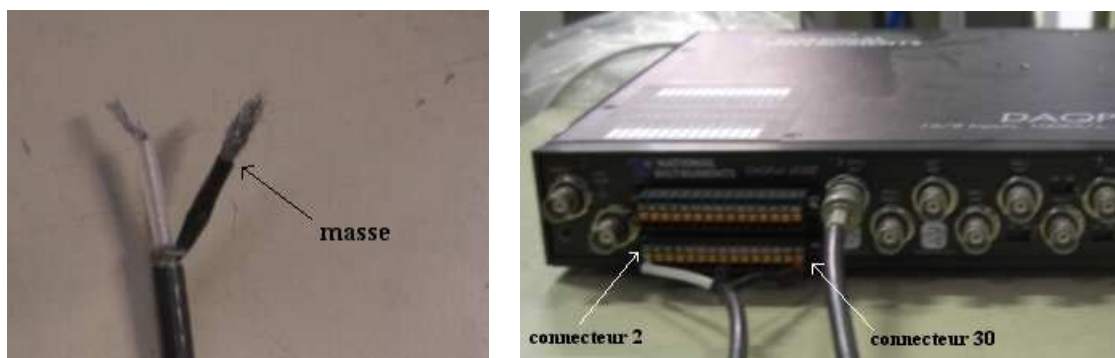


Fig. 2: a. photo d'un câble BNC sans connecteur b. photo de la carte d'acquisition

#### Laser cheval – carte d'acquisition:

Dans l'armoire électrique située sur le mur derrière le laser cheval, brancher la masse

du fil BNC au niveau de la connexion 121 et l'autre fil au niveau de la connexion 112. Afin de connecter ce dernier, il est nécessaire de débrancher le fil (fil rouge) issu du PC qui contrôle le déclenchement des tirs. Ce fil est celui qui est en bas au niveau de la connexion 112, il faut connecter à sa place le fil du câble BNC. Au niveau de la carte d'acquisition, brancher le câble au niveau du connecteur BNC CTR0 OUT.

## **B) Mise sous tension des lasers et de la carte d'acquisition**

### **1-Laser Quantel**

Allumer les quatre modules et rendre esclave les lasers à utiliser. Il est important d'allumer les quatre modules car le signal de déclenchement des tirs (Q-Switch synchro) est relayé et amplifié par chaque module afin de ne pas être atténué d'un module à l'autre. Le fait de brancher un câble supplémentaire au niveau du module maître qui génère l'ordre de tir, atténue la force du signal. Si l'un des modules n'est pas allumé, le signal n'est pas assez fort pour parvenir jusqu'au dernier module. Il est à noter qu'il n'est pas nécessaire de rendre les modules esclaves pour qu'ils amplifient le signal de tir, le fait d'être allumés suffit à relayer efficacement le signal.

### **2-Laser Cheval**

- Allumer l'armoire électrique située sur le mur à l'arrière du laser. Mettre sur tension le laser. Au niveau du pupitre de commande du laser positionner les boutons shutter sur OFF, mode sur STOP et pulse sur EXT (figure 2).

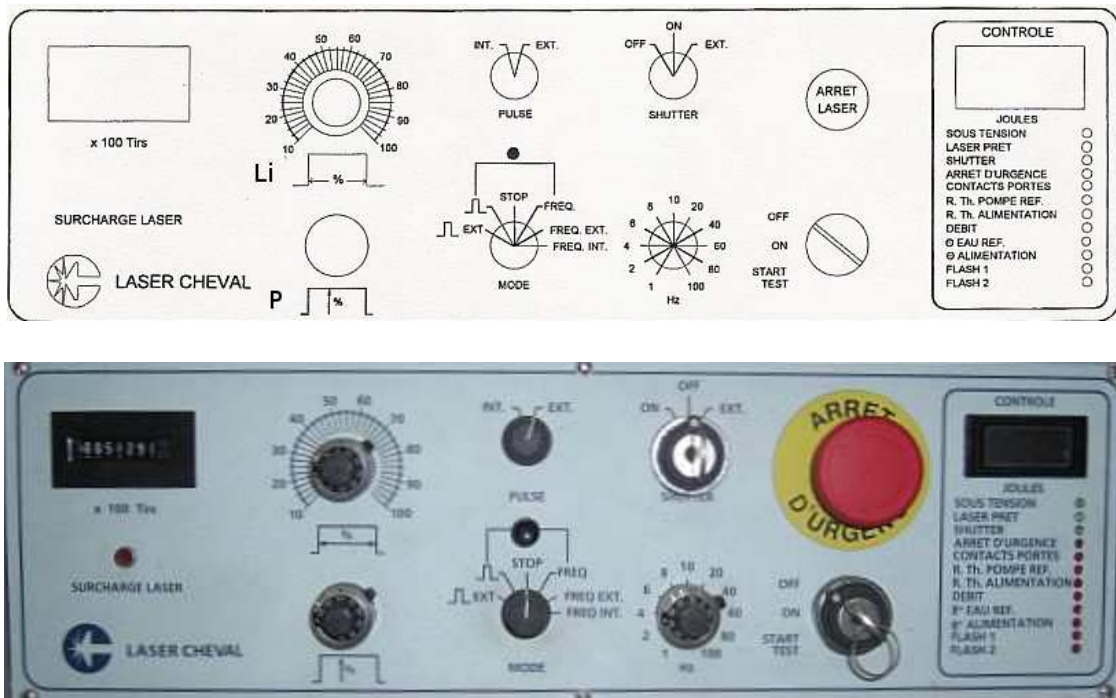


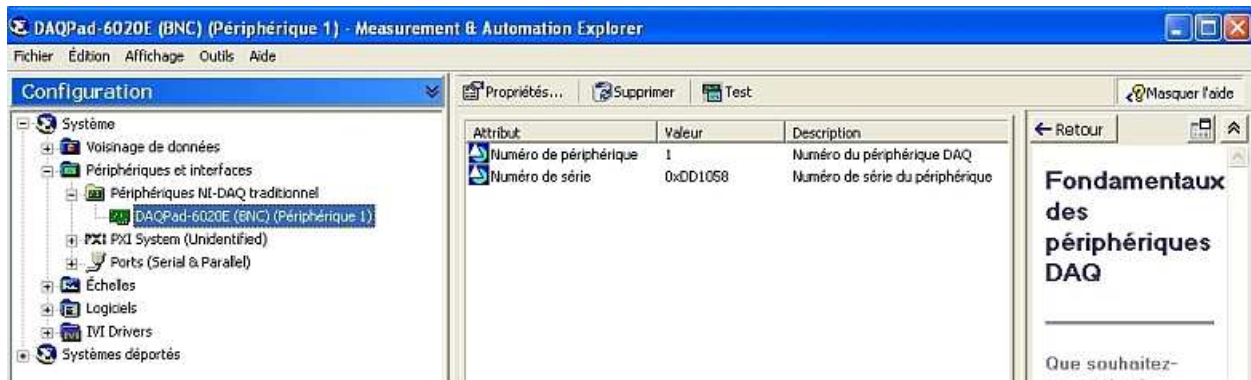
Fig. 2: Pupitre de commande du laser Cheval



- Tourner la clé du pupitre sur START, maintenir quelques secondes puis revenir sur ON, les voyants clignotent pendant quelques secondes, puis s'éteignent.
- Allumer le PC situé à côté du laser, sélectionner le mode de connexion AUTO.
- Sur le pupitre du laser, sélectionner: shutter EXT, mode EXT, pulse INT.
- Allumer le PC à côté de la cabine de projection choisie.
- Ouvrir le fichier Cheval, cliquer sur la flèche blanche en haut à gauche sous EDIT, cliquer sur connect.
- Fermer la porte de la cabine et ouvrir les shutters à partir du PC situé à côté de la cabine, le témoin lumineux situé près de la cabine et celui situé sur le laser passent alors de l'orange au bleu. Une fois les shutters ouverts, il est possible d'ouvrir la porte de la cabine, sans que le laser ne se mette en défaut, les témoins lumineux repassent alors à l'orange pour indiquer que le laser n'est pas prêt à tirer.

### **3-Carte d'acquisition**

- Connecter la carte d'acquisition sur le PC portable via le port USB du PC situé à droite près de l'écran (port du bas). Les pilotes de la carte ne sont installés que sur ce port, si la carte d'acquisition est branchée sur un autre port il est nécessaire d'avoir les droits administrateurs pour installer les pilotes sur le port.
- Allumer le PC
- Une fois le PC allumé, allumer la carte d'acquisition, le PC devrait alors la reconnaître. Afin de tester la bonne communication entre le PC et la carte, il est nécessaire d'utiliser le programme Measurement & Automotion.
- Ouvrir Measurement & Automotion (raccourci sur le bureau). Dans l'arborescence de la fenêtre configuration, cliquer sur Périphériques et interfaces puis sur Périphériques Ni-DAQ traditionnel et enfin sur DAQPad-6020E(BNC) (Périphérique 1) (figure 3).



*Fig. 3: Capture d'écran du logiciel Measurement & Automotion*

Cliquer ensuite sur Test, une fenêtre Panneaux de test apparaît alors et si la communication, entre le PC et la carte d'acquisition, est effective un signal est enregistré et tracé dans la fenêtre (figure 4).

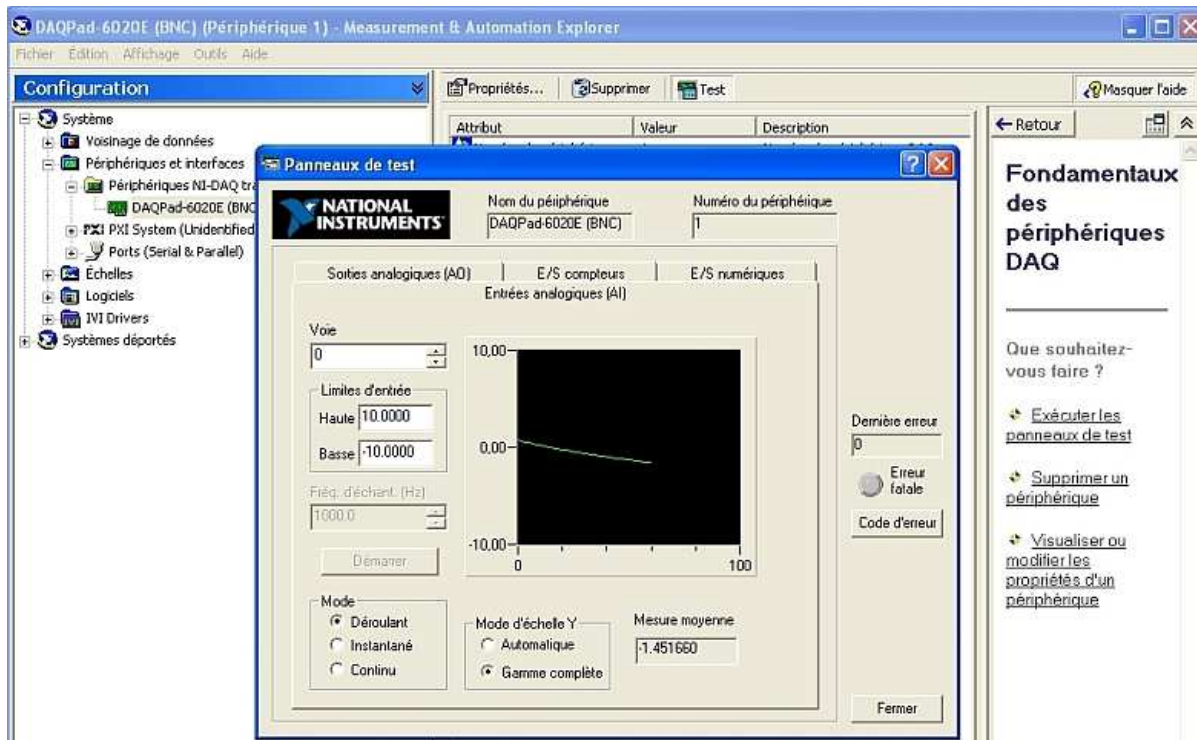


Fig. 4: Capture d'écran du logiciel Measurement & Automotion

- Fermer le programme Measurement & Automotion et ouvrir le programme Synchronisation laser via le raccourci du bureau. Dans la fenêtre qui apparaît, si le programme et la carte d'acquisition communiquent correctement le code 0(76) est affiché dans la case Last error code (figure 5). Si un autre code apparaît, fermer le programme et le rouvrir (si l'étape précédente a bien été suivie, le simple fait de fermer et d'ouvrir à nouveau le programme suffit à régler le problème).

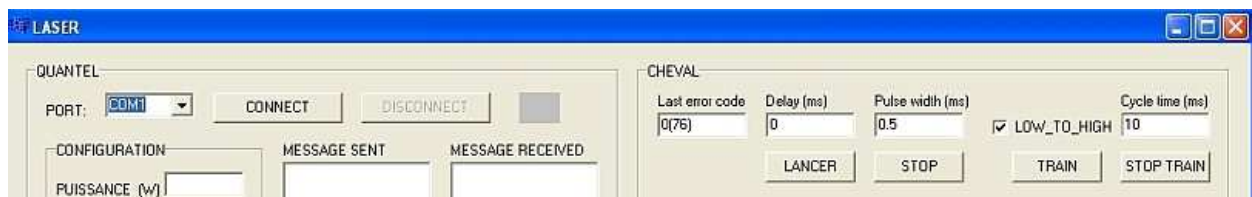


Fig. 5: Capture d'écran du logiciel de synchronisation

## **C) Réglages des paramètres**

Les réglages des paramètres du laser Cheval (fréquence, durée d'impulsion, puissance) s'effectuent à la fois grâce au pupitre de commande du laser et à la fois grâce au laser Quantel.

## 1-Réglages de la durée d'impulsion et de la puissance

Les réglages de la durée des impulsions et de la puissance se font directement grâce au pupitre de commande du laser. Il n'y a donc pas de sécurité quant au choix des paramètres, il faut donc bien vérifier au préalable (grâce aux courbes de limites du laser ) que les paramètres choisis ne dépassent pas les capacités du laser.

## 2-Réglage de la fréquence

La fréquence de tir est déterminée par le laser Quantel. C'est le signal d'ordre de tir du laser Quantel qui déclenche le tir de laser cheval, leur fréquence de tir est donc identique, mais le délai entre le tir du laser Quantel et le tir du laser Cheval est paramétrable, grâce au logiciel de synchronisation.

## 3-Réglages du délai entre le laser Quantel et le laser Cheval

Le délai entre le laser Quantel et le laser Cheval est défini grâce au programme Synchronisation Laser. Dans la fenêtre du programme, le retard entre le signal reçu par la carte d'acquisition provenant du laser Quantel et le signal envoyé au laser Cheval, est déterminé dans la partie droite, sous la partie CHEVAL (figure 6).

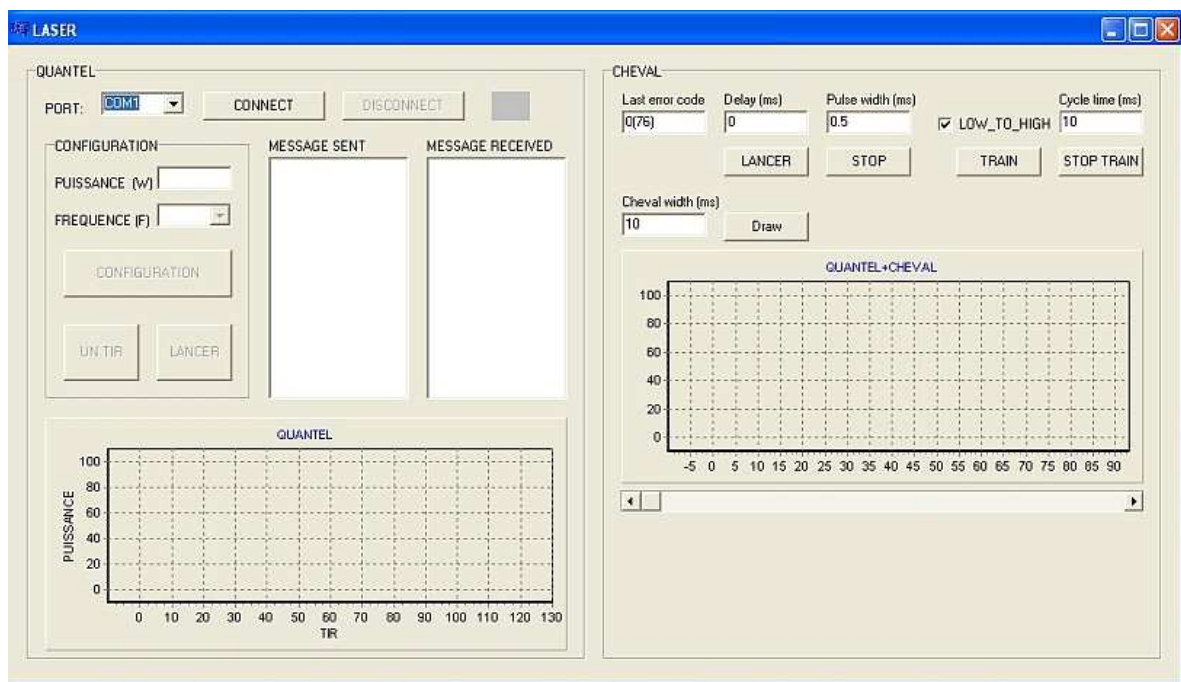


Fig. 6: Capture d'écran du logiciel de synchronisation

Le délai est défini par l'addition de la valeur entrée dans la case Delay (ms) et celle entrée dans la case Pulse width (ms). En effet, la carte d'acquisition déclenche le tir du laser Cheval sur le front descendant du signal paramétré par Pulse width. La durée minimale de l'impulsion de ce signal (Pulse width) est de 0.5 ms, en dessous de cette valeur le cheval ne perçoit pas le signal et ne permettra pas de déclencher le tir (dont la durée des impulsions et leur puissance ont été déterminées au niveau du pupitre de

commande et dont la fréquence est déterminée par celle du laser Quantel). Ainsi pour introduire un délai de 6 ms par exemple entre une impulsion du laser Quantel et une impulsion du laser Cheval, il faut entrer les paramètres définis dans la figure 7.



The screenshot shows a control panel titled "CHEVAL". It contains several input fields and buttons. The "Last error code" field displays "0(76)". The "Delay (ms)" field is set to "5". The "Pulse width (ms)" field is set to "1". The "Cycle time (ms)" field is set to "10". A checkbox labeled "LOW\_TO\_HIGH" is checked. Below the input fields are four buttons: "LANCER", "STOP", "TRAIN", and "STOP TRAIN".

Fig. 7: Paramètres pour un délai de 6 ms entre le laser Quantel et le laser cheval

Les étapes de détermination du délai entre le laser Quantel et le laser Cheval sont donc les suivantes:

- Entrer le délai en millisecondes défini par Delay+Pulse width
- Cliquer sur LANCER pour que les paramètres soient pris en compte

## **D) Tir**

Une fois les paramètres de puissance, de durée et de délai déterminés, il est possible de lancer le tir des lasers. La détermination des caractéristiques de tir du laser Quantel se fait de la même façon que lorsque le laser est utilisé seul. Dès que la commande de tir du laser Quantel est envoyée, les deux lasers lasent simultanément avec les paramètres pré-établis (la porte de la cabine doit être fermée sans quoi, seul le laser Quantel est en mesure de laser).

La procédure d'arrêt de tir est la même que lorsque le laser Quantel est utilisé seul.

## **Annexe B:**

# **Free Fem++ : programme de simulation numérique**

```
real To=300;

//real k =140;
//real k =15;
real k=7;

//real Rho=2796;
//real Rho=7905;
real Rho=4470;

//real Cp=982;
//real Cp=510;
real Cp=563;
real a=k/(Rho*Cp);
//string nom="A2017.eps";
//string nom="I304L.eps";
string nom="TA6V.eps";
real ue = 420, alpha=0.25, T=2, dt=0.1;

//*****
// Caractéristiques géométriques
//*****
real dJ=25e-3;          // diamètre du jeton(m)
real eJ=10e-3;         // épaisseur du jeton (m)

//*****
//*** Géométrie/maillage ***
//*****
real s=dJ/eJ;
border gauche(t=0,-eJ) {x=0; y=t; label=1;};
border bas(t=0,dJ) {x=t; y=-eJ; label=1;};
border droite(t=-eJ,0) {x=dJ; y=t; label=1;};
border haut(t=dJ,0) {x=t; y=0; label=2;};

mesh Th = buildmesh ( gauche(100)+bas(100)+droite(100) + haut(100) );

espace Vh(Th,P1);
Vh u=To,v,uold;

problem thermic(u,v)= int2d(Th)(u*v/dt + a*(dx(u)*dx(v) + dy(u)*dy(v)))
-int2d(Th)(uold*v/dt)+on(2,u=ue)+on(1,u=To);

real[int] colorhsv=[ // color hsv model
4./6., 1 , 0.5, // dark blue
4./6., 1 , 1, // blue
5./6., 1 , 1, // magenta
1, 1. , 1, // red
1, 0.5 , 1 // light red
];

//ofstream ff("thermic.dat");
for(real t=0;t<T;t+=dt){
uold=u; // uold = u = u =u
thermic; // here solve the thermic problem
//ff<<u(3,0.5)<<endl;
plot(u,fill=1,hsv=colorhsv,value=1);
}
plot(u,fill=1,wait=1,value=1,hsv=colorhsv,ps=nom);
```

**Annexe C:**  
**Fem3D : programme de simulation**  
**numérique**



```

//plusieurs impulsions
Restart();
Xmin:=0;
Ymin:=0;
Zmin:=0;
Xmax:=0.025;      // en m
Ymax:=0.025;      // en m
Zmax:=0.010;      // en m
epaissX:=Xmax-Xmin;
epaissY:=Ymax-Ymin;
epaissZ:=Zmax-Zmin;
Xmoy:=(Xmax+Xmin)/2;
Ymoy:=(Ymax+Ymin)/2;
Zmoy:=(Zmax+Zmin)/2;

// profondeur d'observation de la température/distance par rapport à la surface <-----
zz1:=5e-5;        // en m                //
zz2:=1e-4;        //                    //
zz3:=2e-4;        //                    //

Energie:=8.1;     // énergie par impulsion en J                //

Duree_pulse:=2.; // durée de l'impulsion en uniteDuree                //
//uniteDuree:='ns';                    //
uniteDuree:='ms';                    // données de simulation

//Mat:='Alu2017';
Mat:='TA6V';      //
//Mat:='Inox304L';
//
//
rayon:=0.007;    // en m                //

nb_pulses:=10;
Frequence:=80;  // en Hz                <-----

//Tstop:=20;
timestop:=80;
timstop:=60.;

//Puis_surf:=Puissance/pi()/rayon/rayon;

E:=FloatToStr(Energie);
D:=FloatToStr(Duree_pulse);
np:=IntToStr(nb_pulses);
Freq:=IntToStr(Frequence);

if uniteDuree='ns' then
begin
Duree_pulse:=Duree_pulse*1e-9;
end
else if uniteDuree='ms' then
begin
Duree_pulse:=Duree_pulse*1e-3;
end;
end;

```

```
Name:=Mat+''+E+'J'+''+D+uniteDuree+''+np+'p'+''+Freq+'Hz';
ExcelFileName:='D:\Documents and Settings\Kaël\Mes documents\Thèse\Simulation\Résultats'+Name;
ExcelFileCreate(ExcelFileName);
```

```
decalageX:=Xmax; // en m
decalageY:=Ymax; // en m
```

```
Z1:=Zmax-zz1;
Z2:=Zmax-zz2;
Z3:=Zmax-zz3;
```

```
// pour le fichier excel
zzz1:=FloatToStr(zz1*1e6);zzz2:=FloatToStr(zz2*1e6);zzz3:=FloatToStr(zz3*1e6);
```

```
Mail1:=15;
Mail2:=15;
Mail3:=10;
```

```
dXcum:=0.;
dYcum:=0.;
```

```
MaillageSimpleAjouteSegmentEtVecteur(1,Mail1,Xmin,1,Xmoy,1,Xmax,1, 1,0,0);
MaillageSimpleAjouteSegmentEtVecteur(2,Mail2,Ymin,1,Ymoy,1,Ymax,1, 0,1,0);
MaillageSimpleAjouteSegmentEtVecteur(3,Mail3,Zmin,20,Zmoy,10,Zmax,1, 0,0,1);
```

```
T4_MailleSimple(26,0,Xmin,Ymin,Zmin);
Set_Modele3D ('T4t');
```

```
//PiloteEcran3D(0,0,66,40,-90,0,0,100);
```

```
if Mat='TA6V' then
begin
  MatAbs:=0.35;
  Matiere(10,4400,650,650,650,1e9,1877,1933,1e9,1e4,1e4,MatAbs,'TA6V');
  // explication Matiere(conductivité thermique (W.m-1.K-1),densité vol. (kg.m-3), 3 x capacité calorifique
  (J.kg-1.K-1),
  // chaleur latente (J.kg-1) de fusion, T solidus (°C),T liquidus(°C),?,?,?,abs à 1064 nm,nom
  matiere)
end;
```

```
if Mat='Inox304L' then
begin
  Matiere(17,7930,500,500,500,207e6,1673,1728,1e9,1e4,1e4,0.359,'Inox304L');
  MatAbs:=0.359;
  //MatAbs:=0.359;
end;
```

```

if Mat='Alu2017' then
begin
  Matiere(238,2790,903,903,903,1e9,786,914,1e9,1e4,1e4,0.05,'Alu2017');
  MatAbs:=0.15;
end;

ConditionPlanEpais(1,0,0,-Xmoy,epaissX,0,0,'tcMatiere');

Optimise_dlb();
Assemble('taConduct','taCapa');
Set_Type_Problem ('tpUnsteady');

//ConditionPlanEpais(0,0,1,-Zmin,epaissZ/100,300,150,'tcConv');
ConditionPlanEpais(0,0,1,-Zmin,epaissZ/100,0,15,'tcConv');
//ConditionCylindre(Xmoy,Ymoy,2*Zmax,Xmoy,Ymoy,1/2*Zmax,rayon,Puissance,0,'tcFluxT');
//ConditionCylindre(5,0,0,-5,0,0,2,300,1,'tcVolSour');

etime:=0.;

X_depart:=Xmin+decalageX/2;
Y_depart:=Ymin+decalageY/2;

// paramètres de l'impulsion
nb_step1:=5;
nb_iter1:=20;
time_step1:=Duree_Pulse/nb_step1/nb_iter1;

// paramètres entre impulsion
nb_step2:=10;
nb_iter2:=40;
time_step2:=(1/Frequence-Duree_pulse)/nb_step2/nb_iter2;

Plot(0,0,-1);

ExcelFileWrite(ExcelFileName,'Temps (ms)','T en surface','T à '+zzz1+' µm','T à '+zzz2+' µm','T à '+zzz3+'
µm');

t:=etime*1000;
T1:=Txyz(X_depart,Y_depart,Zmax);
T2:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z1);
T3:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z2);
T4:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z3);
Plot(t,T1,1);

ExcelFileWrite(ExcelFileName,t,T1,T2,T3,T4);

Ylas:=Y_depart;

```

Xlas:=X\_depart;

```

j:=0;
//for j:=1 to nb_pulses do
while (t<timstop) and (j<nb_pulses) do
begin
  j:=j+1;
  Puissance:=MatAbs*Energie/Duree_Pulse;
  ConditionCylindre(Xlas,Ylas,2*Zmax,Xlas,Ylas,Zmax*(1-1e-3),rayon,Puissance,0,'tcFluxT');
  k:=0;
  while (t<timstop) and (k<nb_iter1) do
  //for k:=1 to nb_iter1 do
  begin
    k:=k+1;
    Resol_Unsteady_Explicit(time_step1,nb_step1);
    etime:=etime+nb_step1*time_step1;
    t:=etime*1000;
    T1:=Txyz(X_depart,Y_depart,Zmax);
    T2:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z1);
    T3:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z2);
    T4:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z3);
    Plot(t,T1,1);
    ExcelFileWrite(ExcelFileName,t,T1,T2,T3,T4);
    if Mat='TA6V' then
    begin
      if T1>68 then
      begin
        Matabs:=0.32;
        Matiere(10,4400,650,650,650,1e9,1877 ,1933 ,1e9,1e4,1e4,MatAbs,'TA6V');
      end;
      if T1>82 then
      begin
        Matabs:=0.29;
        Matiere(10,4400,650,650,650,1e9,1877 ,1933 ,1e9,1e4,1e4,MatAbs,'TA6V');
      end;
    end;
  end;
end;
ConditionCylindre(Xlas,Ylas,2*Zmax,Xlas,Ylas,Zmax*(1-1e-3),rayon,-Puissance,0,'tcFluxT');
k:=0;
while (t<timstop) and (k<nb_iter2) do
// for k:=1 to nb_iter2 do
begin
  k:=k+1;
  Resol_Unsteady_Explicit(time_step2,nb_step2);
  etime:=etime+nb_step2*time_step2;
  t:=etime*1000;
  T1:=Txyz(X_depart,Y_depart,Zmax);
  T2:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z1);
  T3:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z2);
  T4:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z3);
  Plot(t,T1,1);
  ExcelFileWrite(ExcelFileName,t,T1,T2,T3,T4);

```

```
end;
```

```
end;  
//while T<Tstop do  
while t<timestop do  
begin  
  Resol_Unsteady_Explicit(time_step2,nb_step2);  
  etime:=etime+nb_step2*time_step2;  
  t:=etime*1000;  
  T1:=Txyz(X_depart,Y_depart,Zmax);  
  T2:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z1);  
  T3:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z2);  
  T4:=Txyz(X_depart,Y_depart,Z3);  
  Plot(t,T1,1);  
  ExcelFileWrite(ExcelFileName,t,T1,T2,T3,T4);
```

```
end;
```

```
ExcelFileClose(ExcelFileName);  
sendln(etime,' s');  
sendln(T1,' °C');  
sendln(T2,' °C');  
sendln(T3,' °C');  
sendln(T4,' °C');
```

# **Annexe D:**

## **Complément d'observations MEB**

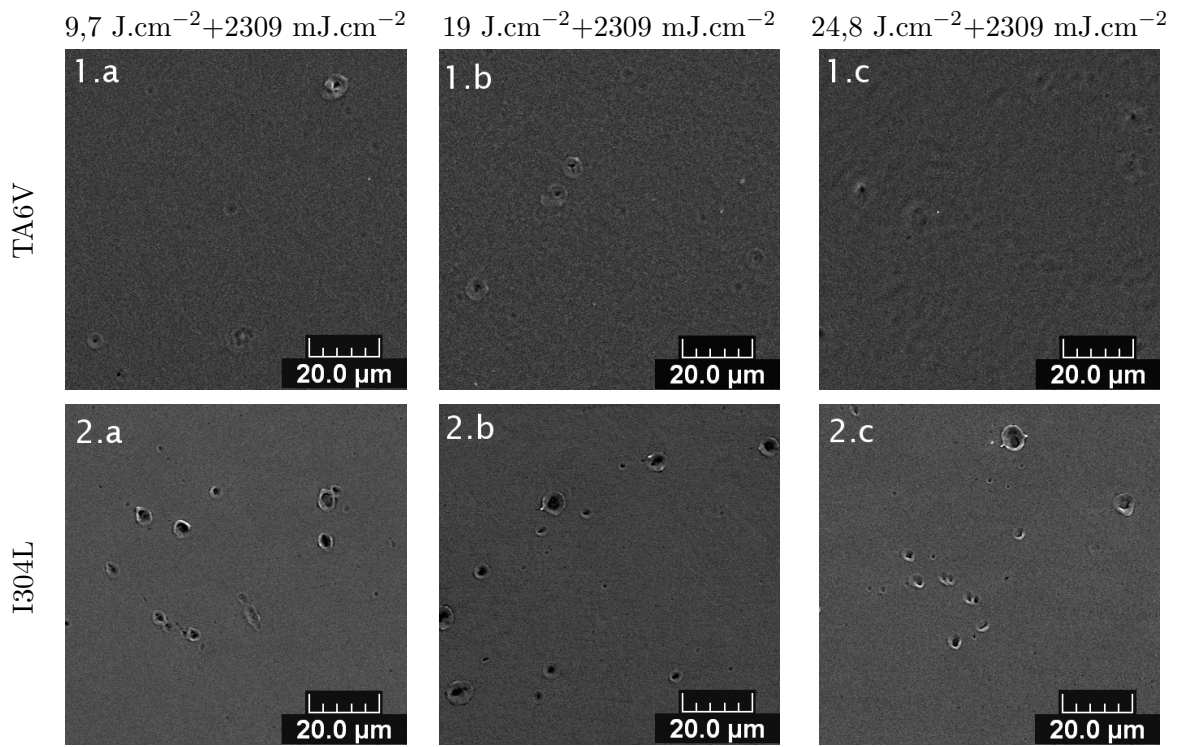


FIG. 1 – Observations MEB de surfaces (1) de TA6V (2) d'I304L traitée par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de 2309 mJ.cm<sup>-2</sup> de préchauffage avec une densité d'énergie de (a) 9,7 J.cm<sup>-2</sup> (b) 19 J.cm<sup>-2</sup> et (c) 24,8 J.cm<sup>-2</sup>.

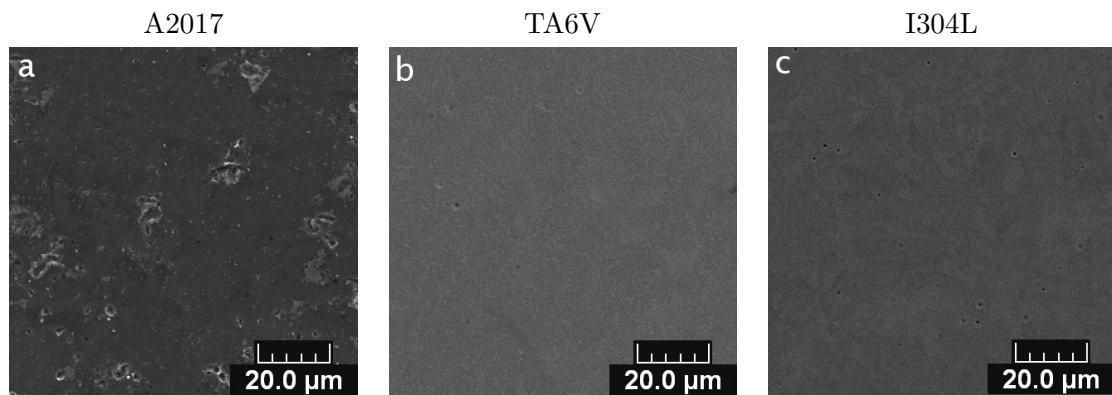


FIG. 2 – Observations MEB de surfaces (a) d'A2017 (b) de TA6V (c) et d'I304L traitée par le laser de préchauffage avec une densité d'énergie de 29,7 J.cm<sup>-2</sup> et par le laser d'ablation avec une densité d'énergie de 1304 mJ.cm<sup>-2</sup>.



# Bibliographie

- [1] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs. « Quo vadis thermal spraying ». *Thermal Spray 2001 : New surface for new millennium*, ed. C.C. Berndt K.A. Khor E.F. Lugscheider, ASM international, Material Park, Ohio USA, pages 1–31, 2001. [viii](#)
- [2] M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Matsubara. « Flattening and solidification behavior of a metal droplet on a flat substrate surface held at various temperatures ». *Surface and Coatings Technology*, **120**, pp. 131–137, 1999. [ix](#), [16](#), [17](#), [110](#), [111](#)
- [3] M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud. « Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion-cohesion of alumina coatings ». *Surface and Coatings Technology*, **81**, pp. 275–286, 1996. [ix](#), [15](#)
- [4] Matthieu Verdier. « Caractérisation et développement du procédé PROTAL ». *LERMPS-Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Université de Franche-comté*, Thèse, Décembre 2001. [ix](#), [10](#), [31](#), [35](#), [73](#), [82](#), [94](#), [95](#), [104](#), [105](#), [113](#)
- [5] Hui Li. « Rôle d’une ablation laser in situ sur les propriétés mécaniques d’un revêtement élaboré par projection thermique ». *LERMPS-Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Université de Franche-comté*, Thèse, Avril 2006. [ix](#), [31](#), [58](#), [59](#), [62](#), [73](#), [82](#), [100](#)
- [6] F. Qunbo, W. Lu, W. Fuchi. « 3D simulation of the plasma jet in thermal previous termplasma spraying ». *Journal of Materials Processing Technology*, **166**, pp. 224–229, 2005. [1](#)
- [7] J.C. Fang, W.J. Xu, Z.Y. Zhao, H.P. Zeng. « In-flight behaviors of ZrO<sub>2</sub> particle in plasma spraying ». *Surface and Coatings Technology*, **201**, pp. 5671–5675, 2007. [1](#)
- [8] P.W. Atkins, M. Monnet, J. Paula. « Handbook of Thermal Spray Technology ». *ASM International, Materials Park*, 2004. [1](#)
- [9] Chao Zhang, Chang-Jiu Li, Hanlin Liao, Marie-Pierre Planche, Cheng-Xin Li, Christian Coddet. « Effect of in-flight particle velocity on the performance of

- plasma-sprayed YSZ electrolyte coating for solid oxide fuel cells ». *Surface and Coatings Technology*, **202**, pp. 2654–2660, 2008. [2](#)
- [10] M. Goana, R.S. Lima, B.R. Marple. « Influence of particle temperature and velocity on the microstructure and mechanical behaviour of high velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed nanostructured titania coatings ». *Journal of Materials Processing Technology*, **198**, pp. 426–435, 2008. [2](#)
- [11] F. Raletz, M. Vardelle, G. Ezo'o. « Critical particle velocity under cold spray conditions ». *Surface and Coating Technology*, **201**, pp. 1942–1947, 2006. [2](#), [3](#), [135](#)
- [12] J. Karthikeyan C.M. Kay. « Quo vadis thermal spraying ». *Cold Spray Technology : an industrial perspective in : thermal Spray 2003 : Advancing the Science and Applying the Technology*, ed. C. Moreau, B. Marple, ASM, pages 117–121, 2003. [2](#)
- [13] C-J. Li, W-Y. Li, Y-Y Wang, G-J. Yang, H. Fukanuma. « Freezing-induced splashing during impact of molten metal droplets with high Weber numbers ». *Thin solid film*, **489**, pp. 79–85, 2005. [2](#), [5](#), [11](#)
- [14] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye. « Bonding mechanism in cold gas spraying ». *Acta Materialia*, **51**, pp. 4379–4394, 2003. [2](#), [4](#), [5](#), [9](#), [137](#)
- [15] H.Y Lee, Y.H. Yu, Y.C. Lee, Y. Pyo, K.H. Ko. « Interfacial studies between cold-sprayed  $\text{WO}_3$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  ». *Applied Surface Science*, **227**, pp. 244–249, 2004. [2](#), [6](#), [7](#), [9](#), [12](#)
- [16] M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. Derosset, H. Helfritsch. « Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process ». *Applied Surface Science*, **219**, pp. 211–227, 2003. [2](#), [6](#), [123](#)
- [17] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye. « Development of a generalizes parameter window for cold spray deposition ». *Acta Materialia*, **54**, pp. 729–742, 2006. [2](#), [9](#), [10](#)
- [18] Pei-Hu Gao, Chang-Jiu Li, Guan-Jun Yang, Yi-Gong Li Cheng-Xin Li. « Influence of substrate hardness on deposition behavior of single porous WC-12Co particle in cold spraying ». *Surface and Coatings Technology*, **203**, pp. 384–390, 2008. [2](#), [10](#), [129](#)
- [19] R. Morgan, P. Fox, J. Pattison, S. Sutcliffe, W. O'Neill. « Analysis of cold gas dynamically sprayed aluminium deposits ». *Materials letters*, **58**, pp. 1317–1320, 2004. [3](#), [9](#)

- [20] T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets. « Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles ». *Surface and Coatings Technology*, **154**, pp. 237–252, 2002. [4](#), [8](#), [10](#)
- [21] Nicolas Ranc. « Etude des champs de température et de déformation dans les matériaux métalliques sollicités à grande vitesse de déformation ». *Université Paris X, Nanterre*, Thèse, Décembre 2004. [4](#), [10](#)
- [22] J. Wu, J. Yang, H. Fang, S. Yoon, C. Lee. « The bond strength of Al-Si coating on mild steel by kinetic spraying deposition ». *Applied Surface Science*, **252**, pp. 7809–7814, 2005. [4](#)
- [23] W-Y. Li, C. Zhang, X. Guo, C-J. Li, H. Liao, C. Coddet. « Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying ». *Applied Surface Science*, **254**, pp. 517–526, 2007. [4](#), [40](#)
- [24] A.L. Mikhailov. « Shear instability of a boundary in metals ». *Combustion Explosive Shock Waves*, **12**, pp. 250–253, 1979. [5](#), [6](#)
- [25] O.B. Drennov, A.I. Davydov, A.L. Mikhailov, V.A. Raevskii. « Shear instability at the explosion product-metal interface for sliding detonation of an explosive charge ». *International Journal of Impact Engineering*, **32**, pp. 155–160, 2005. [6](#)
- [26] K. Spencer, D.M. Fabijanic, M.X. Zhang. « The use of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys ». *Surface and Coatings Technology*, in press, 2009. [6](#), [8](#)
- [27] T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, J.J. Moleski, D.W. Gorkiewicz, R.P. Tison, D.R. Marantz, K.A. Kowalsky, W.L. Riggs, P.H. Zajchowski, B. Pilsner, R.C. McCune, K.J. Barnett. « Kinetic spray coatings ». *Surface and Coatings Technology*, **111**, pp. 62–71, 1999. [7](#), [9](#), [11](#)
- [28] H.Y. Lee, S.H. Jung, S.Y. Lee, Y.H. You, K.H. Ko. « Correlation between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and interface of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by cold spray ». *Applied Surface Science*, **252**, pp. 1891–1898, 2005. [8](#)
- [29] X. Guo, G. Zhang, W. Li, Y. Gao, H. Liao, C. Coddet. « Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings ». *Applied Surface Science*, **255**, pp. 3822–3828, 2009. [8](#)
- [30] Alexis Bourgoing. « Instationnarité et dissymétrie d'un écoulement supersonique décollé dans une tuyère plane ». *Universités Paris 6*, Thèse, Juin 2002. [9](#)
- [31] XGuo. « Etude sur les propriétés de revêtement multicouhes de base Cu-Al-Sn élaborés par la projection à froid ». *LERMPS-Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Université de Franche-comté*, Thèse, Juin 2009. [9](#)

- [32] M. Bray, A. Cockburn, W. O'Neill. « The Laser-assisted Cold Spray process and deposit characterisation ». *Surface and Coatings Technology*, **203**, pp. 2851–2857, 2009. [10](#), [12](#)
- [33] D.K. Christoulis, S. Guetta, V. Guipont, M.H. Berger, M. Jeandin, M. Boustie, S. Costil, Y. Ichikawa, K. Ogawa, E. Irrissou, J-G Legoux, C. Moreau. « Cold Spraying Combined to Laser Surface Pre-treatment using PROTAL ». , 2009. [10](#), [12](#)
- [34] D. Rafaja, T. Schucknecht, V. Klemm, A. Paul, H. Berek. « Microstructural characterisation of titanium coatings deposited using cold gas spraying on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ». *Surface and Coatings Technology*, **203**, pp. 3206–3213, 2009. [11](#)
- [35] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr, M. Koçak. « Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings ». *Surface and Coating Technology*, **200**, pp. 6770–6782, 2006. [11](#)
- [36] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye. « Formation of persistent dislocation loops by ultra-high strain rate deformation during cold spraying ». *Acta Materialia*, **53**, pp. 2991–3000, 2005. [11](#)
- [37] H.K. Kang S.B. Kang. « Tungsten-copper composite deposits produces by cold spray ». *Scripta Materialia*, **49**, pp. 1169–1174, 2003. [11](#)
- [38] H. Chen, S.W. Lee, H. Du, C.X. Ding, C.H. Choi. « Influence of feedstock and spraying parameters on the depositing efficiency and microhardness of plasma-sprayed zirconia coatings ». *Materials Letters*, **58**, pp. 1241–1245, 2004. [11](#)
- [39] H-J. Kim, C-H. Lee, S-Y. Huang. « Fabrication of WC-Co coatings by cold deposition ». *Surface and Coatings Technology*, **191**, pp. 335–340, 2005. [12](#)
- [40] W.Y. Li, C. Zhang, H. Liao, J. Li, C. Coddet. « Characterizations of cold-sprayed Nickel-Alumina composite coating with relatively large Nickel-coated Alumina powder ». *Surface and Coating Technology*, **202**, pp. 4855–4860, 2008. [12](#)
- [41] <http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispMain.asp?ngcmId=m1450&file=m1450/m14502.htm#I2.1>. [14](#), [20](#)
- [42] S. Andrieu P. Müller. « Les surfaces solides : concepts et méthodes ». *EDP Sciences Editions*, 2005. [13](#)
- [43] B. Weber, J.J. Ehrhardt, A. Thomy. « Surface des solides. Physisorption. Chimisorption. Ségrégation ». *Techniques de l'ingénieur, Paris*, 1988. [14](#)
- [44] Y.Y. Wang, C.J. Li, A. Ohmori. « Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings ». *Thin Solid Films*, **485**, pp. 141–147, 2005. [15](#)

- [45] M. Pasandideh-Fard, Y. M. Qiao, S. Chandra, J. Mostaghimi. « Capillary effects during droplet impact on a solid surface ». *Physics of Fluids*, **8** (3), pp. 650–659, 1996. [15](#)
- [46] S. Amada H. Yamada. « Introduction of fractal dimension to adhesive strength evaluation of plasma-sprayed coatings ». *Surface and Coatings Technology*, **78**, pp. 50–55, 1996. [15](#)
- [47] J.M. Dorlot J.P. Bailon. « Des matériaux ». *Éditeur Presses internationales Polytechnique*, 2000. [16](#)
- [48] Jacques Cognard. « Science et technologie du collage ». *PPUR presses polytechniques*, 2000. [16](#)
- [49] P.W. Atkins, M. Monnet, J. Paula. « Chimie physique ». *De Boeck Université*, 2004. [16](#)
- [50] R.S.C. Paredes, S.C. Amico, A.S.C.M. d'Oliveira. « The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying ». *Surface and Coatings Technology*, **200**, pp. 3049–3055, 2006. [16](#)
- [51] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle. « Knowledge Concerning Splat Formation : An Invited Review ». *Journal of Thermal Spray Technology*, **13** (3), pp. 337–360, 2004. [16](#), [91](#), [93](#), [108](#), [113](#), [114](#)
- [52] X. Jiang, Y. Wan, H. Herman, S. Sampath. « Role of condensates and adsorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray ». *Thin Solid Films*, **385**, pp. 132–141, 2001. [17](#), [18](#), [50](#), [89](#)
- [53] J. Cedelle, M. Vardelle, P. Fauchais. « Influence of stainless steel substrate pre-heating on surface topography and on millimeter and micrometer-sized splat formation ». *Surface and Coatings Technology*, **201**, pp. 1373–1382, 2006. [17](#), [19](#), [20](#)
- [54] Chang-Jiu Li Jing-Long Li. « Evaporated-gas-induced splashing model for splat formation during plasma spraying ». *Surface and Coatings Technology*, **184**, pp. 13–23, 2004. [18](#)
- [55] H. Li, S. Costil, H.-L. Liao, C.-J. Li, M. Planche, C. Coddet. « Effects of surface conditions on the flattening behavior of plasma sprayed Cu splats ». *Surface and Coatings Technology*, **200**, pp. 5435–5446, 2006. [18](#), [24](#), [58](#), [113](#)
- [56] A. Feng, B.J. McCoy, Z.A. Munir, D. Cagliostro. « Wettability of transition metal oxide surfaces ». *Materials Science and Engineering A*, **242**, pp. 50–56, 1998. [19](#), [30](#)

- [57] Y. Tanaka M. Fukumoto. « Investigation of dominating factors on flattening behavior of plasma sprayed ceramic particles ». *Surface and Coatings Technology*, **120**, pp. 124–130, 1999. [19](#), [113](#)
- [58] X.P. Jiang, X.Y. Wang, J.X. Li, D.Y. Li, C.S. Man, M.J. Shepard, T. Zhai. « Enhancement of fatigue and corrosion properties of pure Ti by sandblasting ». *Materials Science and Engineering A*, **429**, pp. 30–45, 2006. [21](#)
- [59] T. Mabrouki K. Raissi. « Splashing of molten tin droplets on a rough steel surface ». *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **42**, pp. 1247–1258, 2002. [22](#)
- [60] J.K. Knapp T.A. Taylor. « Waterjet roughened surface analysis and bond strength ». *Surface and Coatings Technology*, **86**, pp. 22–27, 1996. [22](#)
- [61] G. Spur, E. Uhlmann, F. Elbing. « Dry-ice blasting for cleaning : process, optimization and application ». *Wear*, **233**, pp. 402–411, 1999. [23](#)
- [62] Nicolas Sanner. « Mise en forme programmable de faisceau laser femtoseconde pour le micro-usinage et la photoinscription de guides d’ondes ». *Université Jean Monnet, Saint-Etienne*, Thèse, Décembre 2005. [24](#), [33](#)
- [63] A. Semerok, C. Chaléard, V. Detalle, J-L. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon, B. Sallé, P. Palianov, M. Perdrix, G. Petite. « Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface ». *Applied Surface Science*, **138-139**, pp. 311–314, 1999. [24](#)
- [64] O. Khan B.S. Yilbas. « Laser heating of sheet metals and thermal stress development ». *Journal of Materials Processing Technology*, **180-181**, pp. 2045–2050, 2004. [24](#)
- [65] J. Lawrence, L. Li, J.T. Spencer. « The effects of high-power diode laser radiation on the wettability, adhesion and bonding characteristics of an alumina/silica-based oxide and vitreous enamel ». *Surface and Coatings Technology*, **115**, pp. 273–281, 1999. [24](#), [30](#)
- [66] L. Lavis, D. Grevey, C. Langlade, B. Vannes. « The early stage of laser-induced oxidation of titanium substrates ». *Applied Surface Science*, **186**, pp. 150–155, 2002. [24](#), [30](#), [40](#)
- [67] A.P. Pino, P. Serra, J. L. Morenza. « Oxidation of titanium through Nd :YAG laser irradiation ». *Applied Surface Science*, **197**, pp. 87–890, 2002. [24](#), [30](#), [31](#)
- [68] Vincent Barnier. « Etude de l’oxydation de l’aluminium induite par traitement laser Nd :YAG (1054 nm, 10 ns) : conséquences sur les propriétés d’adhérence

- d'un revêtement d'alumine élaboré par projection thermique ». *LRRS-LERMPS, Université de Bourgogne*, Thèse, Décembre 2006. [24](#), [25](#), [30](#), [88](#), [97](#), [99](#)
- [69] J. Zhu, G. Yin, M. Zhao, D. Chen, L. Zhao. « Evolution of silicon surface microstructures by picosecond and femtosecond laser irradiations ». *Applied Surface Science*, **245**, pp. 102–108, 2005. [25](#), [27](#)
- [70] Y. Kawakami E. Ozawa. « Tungsten microcone growth by laser irradiation ». *Applied Surface Science*, **218**, pp. 175–187, 2003. [25](#), [27](#)
- [71] N. Mansour, K. Jamshidi-Ghaleh, D. Ashkenasi. « Formation of conical microstructures of silicon with picosecond laser pulses in air ». *Journal of Micro-Nanoengineering*, **1**, pp. 12–16, 2006. [25](#)
- [72] P. Gargarella, A. Almeida, R. Vilar, C.R.M. Afonso, C.T. Rios, C. Bolfarini, W.J. Botta, C.S. Kiminami. « Microstructural characterization of a laser remelted coating of  $\text{Al}_{91}\text{Fe}_4\text{Cr}_3\text{Ti}_2$  quasicrystalline alloy ». *Scripta Materialia*, **61**, pp. 709–712, 2009. [26](#)
- [73] M. Brajdic, K. Walther, U. Eppelt. « Analysis of laser drilled deep holes in stainless steel by superposed pulsed Nd :YAG laser radiation ». *Optics and Lasers in Engineering*, **46**, pp. 648–655, 2008. [26](#), [40](#)
- [74] A.P. Mackwood R.C. Crafer. « Thermal modelling of laser welding and related processes : a literature review ». *Optics and Laser Technology*, **37**, pp. 99–115, 2005. [26](#)
- [75] X.D. Wang, A. Michalowski, D. Walter, S. Sommer, M. Kraus, J.S. Liu, F. Dausinger. « Laser drilling of stainless steel with nanosecond double-pulse ». *Optics and Laser Technology*, **41**, pp. 148–153, 2009. [26](#)
- [76] D. Bäuerle. « Laser processing and chemistry, Springer Series in Materials Science ». *Springer Verlag*, 1996. [26](#)
- [77] Y.F. Lu, W.D. Song, M.H. Hong, Y.W. Zheng, T. C. Chong. « Laser surface cleaning and potential applications in disk drive industry ». *Tribology International*, **33**, pp. 329–335, 2000. [26](#)
- [78] X. Zhou, K. Imasaki, H. Furukawa, H. Umino, K. Sakagishi, S. Nakai, C. Yamanaka. « Simulation study and experiment on laser-ablation surface cleaning ». *Optics and Laser Technology*, **33**, pp. 189–194, 2001. [26](#)
- [79] H. Maillet. « Le laser : Principes et techniques d'application ». *Lavoisier*, 1990. [27](#)
- [80] Z. Zhao, C. Wang, M. Li, L. Wang. « Nd :YAG laser surface treatment of copper to improve the wettability of Sn3-5Ag solder on copper ». *Surface and Coatings Technology*, **200**, pp. 2181–2186, 2005. [27](#), [30](#)



- [81] J.C. Ion. « Laser Processing of Engineering Materials ». *Elsevier Academic Press, USA*, 2005. 27
- [82] G. Petite, P. Daguzan, S. Guizard, P. Martin. « Ultrafast processes in laser irradiated wide bandgap insulators ». *Applied Surface Science*, **109-110**, pp. 39–42, 1997. 28
- [83] M. Bereznai, I. Pelsöczy, Z. Tóth, K. Turzó, M. Radnai, Z. Bor, A. Fazekas. « Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material ». *Biomaterials*, **24**, pp. 4197–4203, 2003. 29, 30, 31
- [84] E. György, A. Pérez del Pino, P. Serra, J.L. Morenza. « Chemical composition of dome-shaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd :YAG laser irradiation ». *Applied Surface Science*, **222**, pp. 415–422, 2004. 30
- [85] A.Pereira, P.Delaporte, M.Sentis, A.Cros, W.Marine, A.Basillais, A.L.Thomann, C.Leborgne, N.Semmar, P.Andeazza, T.Sauvage. « Laser treatment of a steel surface in ambient air ». *Thin Solid Films*, **453**, pp. 16–20, 2004. 31, 40
- [86] J.C. Kneip, B. Martin, A. Loredó, S. Mattei, D. Grevey. « Heat transfer in semi-transparent materials during laser interaction ». *Journal of Materials Processing Technology*, **155**, pp. 1805–1809, 2004. 40
- [87] « Alloy finder 3rd edition ». *ASM International*, 2001. 40, 41, 116, 136
- [88] F. Karimzadeh, M. Heidarbeigy, A. Saatchi. « Effect of heat treatment on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldments ». *Journal of Materials Processing Technology*, **206**, pp. 388–394, 2008. 40
- [89] J. Zander R. Sandström. « Modelling technological properties of commercial wrought aluminium alloy ». *Materials and Design*, **30**, pp. 3752–3759, 2009. 40
- [90] T. Kobayashi. « Strength and fracture of aluminium alloys ». *Materials Science and Engineering*, **280**, pp. 8–16, 2000. 41
- [91] « Metals handbook, Vol.2 second printing ». *ASM international*, 1992. 41, 43
- [92] R. Boyen et al. « Materials properties handbook : Titanium alloy ». *ASM international*, 1994. 41
- [93] A. Van Herpen, B. Reynier, C. Phalippou. « Effect of test duration on impact/sliding wear damage of 304L stainless steel at room temperature metallurgical and micromechanical investigations ». *Wear*, **249**, pp. 37–49, 2001. 41
- [94] J.P. Pérez. « Thermodynamique fondements et applications ». 3<sup>ème</sup> édition, *Dunod*, 2001. 41, 42

- [95] A. Vander Vorst. « Transmission, propagation et rayonnement ». *De Boeck Université*, 1995. 44
- [96] A. Bianchi, Y. Fautrelle, J. Etay. « Transferts thermiques ». *Presses polytechniques et universitaires Romandes*, 2004. 44
- [97] R. Siegel J. Howell. « Thermal radiation heat transfer ». 4<sup>eme</sup> édition, *Taylor and Francis*, 2002. 44
- [98] M. Kaylon B.S. Yilbas. « Laser pulse heating : a formulation of desired temperature at the surface ». *Optics and Lasers Engineering*, **39**, pp. 109–119, 2003. 47
- [99] A. Abedini, A. Pourmousa, S. Chandra, J. Mostaghimi. « Effect of substrate temperature on the properties of coatings and splats deposited by wire arc spraying ». *Surface and Coatings Technology*, **201**, pp. 3350–3358, 2006. 50
- [100] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C.E. Lyman, D.C. Joy, E.Lifshin, L.C. Sawyer, J.R. Michael. « Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis ». *Springer Verlag*, 1992. 51
- [101] Y.F. Lu, Y. Aoyagi, M. Takai, S. Namba. « Laser surface cleaning in air : mechanisms and applications ». *Journal of Applied Physics*, **33**, pp. 7138–7143, 1994. 63
- [102] S.I. Dolgaev, S.V. Lavrishev, A.A. Lyalin, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev. « Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids ». *Applied Physics A*, **186**, pp. 177–181, 2001. 66
- [103] W.L. Chen, Y.C. Yang, H.L. Lee. « Estimating the absorptivity in laser processing by inverse methodology ». *Applied Mathematics and Computation*, **190**, pp. 712–721, 2007. 68, 70
- [104] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, P.G. Klemens. « Thermophysical properties of high temperature solid materials ». *Macmillan Co, New York*, 1970. 71
- [105] A. M. Deus R. Vilar. « One-dimensional thermal model including the dependence of absorptivity on temperature using hagen-rubens equation ». J. Mazumder et al., 1996. 71
- [106] K. Blidegn F.O. Olsen. « Investigation into the absorptivity change in metals with increased laser power ». *XI International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers and High-Power Laser Conference*, ed. SPIE, Edinburgh, United Kingdom, **3092**, pp. 615, 2005. 71

- [107] C. Coddet, G. Montavon, S. Costil, O. Freneaux, F. Rigolet, G. Barbezat, F. Folio, A. Diard, P. Wazen. « Surface preparation and thermal spray in a single step : the PROTAL process-example of application for an aluminum-base substrate ». *Journal of Thermal Spray Technology*, **8**, pp. 235–242, 1999. [73](#)
- [108] S. Costil, M. Verdier, G. Montavon, C. Coddet. « Laser surface treatment for subsequent thermal spray deposition ». *Laser in Engineering*, **11**, pp. 91–108, 2001. [73](#)
- [109] D.S. Rickerby. « A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion ». *Surface and Coatings Technology*, **82**, pp. 99–109, 1988. [75](#), [76](#), [77](#)
- [110] L.C. Cox. « The Four Point Bend Test as a Tool for Coating Characterization ». *Surface and Coatings Technology*, **36**, pp. 807–815, 1988. [75](#)
- [111] L. Berthe, P. Peyre, E. Bartnicki, E. Auroux, C. Bolis, M. Boustie, S. Barradas, M. Jeandin, G. Barbezat, B. Dumont, Y. Desalos, M. Melalli. « Le choc laser : un nouveau moyen d'essai pour tester l'adhérence de dépôts minces ». *LASERAP'4*, Ecole CNRS, Tome 2, pp. 81–88, 2001. [75](#)
- [112] AFNOR. « Projection thermique : Mesure de l'adhérence par essais de traction ». *NF EN 582. Paris :AFNOR*, 1994. [75](#), [76](#), [123](#)
- [113] ASTM C633-79. « Standard Test Method for Adhesion or Cohesive Strength of Flame-Sprayed Coatings ». *Annual Book of ASTM Standard, American Society for Testing and Materials*, Mars-Juin 1982. [76](#)
- [114] Alberto Pertuz. « L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : dureté, ténacité et adhérence ». *Universités des sciences et technologies de Lille*, Thèse, Décembre 2003. [78](#)
- [115] D. Choulier. « Contribution à l'étude de l'adhérence de revêtements projetés à la torche plasma. Modélisation et utilisation d'un test d'indentation à l'interface ». *Université de Compiègne*, Thèse, Décembre 1989. [79](#)
- [116] J. Lesage, P. Démarécaux, G. Mesmacque O. Bartier. « Détermination de l'adhérence de revêtements par le test d'indentation interfaciale ». *La Revue de Métallurgie, CIT/Science et Génie des Matériaux*, **Déc.**, pp. 1655–1663, 1993. [79](#)
- [117] D. Chicot, P. Demarecaux, J. Lesage. « Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests ». *Thin Solid Films*, **283**, pp. 151–157, 1996. [79](#)
- [118] D.B. Marshall, T. Noma, A.G. Evans. « A simple method for determining elastic modulus to hardness ratios using Knoop indentation measurements ». *Surface and Coatings Technology*, **65**, pp. 175–176, 1982. [79](#)

- [119] C. Sittig, M. Textor, N.D. Spencer, M. Wieland, P.H. Vallotton. « Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments ». *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, **10**, pp. 35–46, 1999. [88](#)
- [120] Olivier Chrétien. « Influence simultanée du décapage et du préchauffage laser sur l'étalement de particules projetées à la torche plasma ». *LERMPS-Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Université de Franche-comté*, Stage, Mars-Juin 2003. [88](#), [94](#)
- [121] M.J.J. Schmidt L. Li. « Wettability analysis of laser deposited Ti :Sapphire ». *Applied Surface Science*, **208-209**, pp. 651–657, 2003. [88](#)
- [122] P. Fauchais, A. Vardelle, M. Vardelle, A. Denoirjean, B. Pateyron, M. El Ganaoui. « Formation and layering of alumina splats : Thermal history of coating formation, resulting residual stresses and coating microstructure ». *Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium*, C.C Berndt, K. A. Khor, E.F. Lugscheider, (Eds.), ASM International, USA, pp. 865–873, 2001. [89](#)
- [123] G. Montavon, S. Sampath, C.C. Berndt, H. Herman, C. Coddet. « Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying ». *Surface and Coatings Technology*, **91**, pp. 107–115, 1997. [91](#)
- [124] M. Fukumoto, S. Katoh, I. Okane. « Splat behaviour of plasma sprayed particles on flat substrate surface ». *Process of the 14th International Thermal Spray Conference*, Vol. 1, A. Ohmori, ed. High Temp. Soc. of Japan, Osaka, Japan, pp. 353–359, 1995. [94](#), [97](#), [103](#)
- [125] J. Fukai, Y. Shiiba, T. Yamamoto, O. Miyatake, D. Poulikakos, C.M. Megaridis, Z. Zhao. « Wetting effects on the spreading of a liquid droplet colliding with a flat surface : Experiment and modeling ». *Physics of fluids*, **7** (2), pp. 236–247, 1995. [96](#)
- [126] J.R. Lince, D.K. Shuh S. Didziulis, T.D. Durbin, J.A. Yarmoff. « Interaction of O<sub>2</sub> with the FeO<sub>0.84</sub>-Cr<sub>0.16</sub> (001) surface studied by photoelectron spectroscopy ». *Surface Science*, **277**, pp. 43, 1992. [99](#)
- [127] M. Seo, G. Hultquist, F. Baba, N. Sato. « Selective oxidation of Fe-30Cr at low temperatures ». *Oxidation of Metals*, **25**, pp. 163, 1986. [99](#)
- [128] Muriel Bouttemy. « Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr ». *Université Paris XI, Paris*, Thèse, Octobre 2006. [99](#)

- [129] S. Costil, H. Liao, O. Chrétien, A.Loredo, A.Gammoudi, M.Verdier, C.Coddet. « Influence of Laser Surface cleaning combined with substrate laser preheating on thermal spray coating adhesion ». *Lasers in Engineering*, **15**, pp. 1–21, 2005. 100
- [130] L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais. « Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia ». *Thin Solid Films*, **305**, pp. 35–47, 1997. 112
- [131] J. Mostaghimi S. Chandra. « Splat formation in plasma-spray coating process ». *Pure and Applied Chemistry*, **74** (3), pp. 441–445, 2002. 113
- [132] A.S. Khan C.S. Meredith. « Thermo-mechanical response of Al 6061 with and without equal channel angular pressing (ECAP) ». *International Journal of Plasticity*, in press, 2009. 116
- [133] Y.F. Lu, J.J. Yu, W.K. Choi. « Theoretical analysis of laser-induced periodic structure at silicon-dioxide/silicon and silicon-dioxyde/aluminium interfaces ». *Applied Physics Letter*, **71**, pp. 3439–3430, 1997. 121
- [134] C.F. Fang T.H. Chuang. « Surface morphologies and erosion rates of metallic building materials after sandblasting ». *Wear*, **230**, pp. 156–164, 1999. 125
- [135] M. Grujicic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfritch. « Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process ». *Materials and Design*, **25**, pp. 681–688, 2004. 125, 136
- [136] « The Metals Red Book ». *CASTI Publishing, Edmonton*, 1993. 129
- [137] J.K. Hong, J.H. Park, N.K. Park, I.S. Eom, M.B. Kim, C.Y. Kang. « Microstructures and mechanical properties of Inconel 718 welds by CO2 laser welding ». *Journal of Materials Processing Technology*, **201**, pp. 515–520, 2008. 129
- [138] C.F. Miller, G.W. Simmons, R.P. Wei. « Mechanism for oxygen enhanced crack growth in inconel 718 ». *Scripta Materialia*, **44**, pp. 2405–2410, 2001. 137
- [139] R. Molins, G. Hochstetter, J.C. Chassaigne, E. Andrieu. « Oxidation effects on the fatigue crack growth behaviour of alloy 718 at high temperature ». *Acta Materialia*, **45**, pp. 663–674, 1997. 137