



HAL
open science

Etude de la déformation particule/substrat au mécanisme de liaison en projection à froid

Yingchun Xie

► **To cite this version:**

Yingchun Xie. Etude de la déformation particule/substrat au mécanisme de liaison en projection à froid. Matériaux. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2016. Français. NNT : 2016BELF0301 . tel-01872642

HAL Id: tel-01872642

<https://theses.hal.science/tel-01872642>

Submitted on 12 Sep 2018

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

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

SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

Etude de la déformation particule/substrat au mécanisme de liaison en projection à froid

Yingchun XIE

N° d'ordre : 301

Année : 2016

**Université de technologie de Belfort-Montbéliard
Ecole doctorale Sciences physiques pour
l'Ingénieur et Microtechniques**

THESE

**Présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences
pour l'Ingénieur**

**Etude de la déformation particule/substrat au mécanisme
de liaison en projection à froid**

Soutenue publiquement le 16 décembre 2016

Yingchun XIE

Rapporteurs

Monsieur Philippe BERTRAND, Professeur des Universités, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint Etienne, Saint Etienne

Monsieur Alain DENOIRJEAN, Directeur de recherche, Centre Européen de la Céramique, Limoges

Examineurs

Monsieur Damien GIRAUD, Docteur et Ingénieur R&D, Richemont International SA

Monsieur Philippe HERVE, Professeur des Universités, Université Paris X

Madame Marie-Pierre PLANCHE, Maître de Conférences-HDR, Université de technologie de Belfort Montbéliard

Monsieur Rija RAOELISON, Maître de Conférences, Université de technologie de Belfort Montbéliard

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux et les Propriétés de Surface (IRTES-LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) sous la direction de Madame Marie-Pierre Planche, Monsieur Rija Raelison et Monsieur le Professeur Philippe Herve.

Je tiens à remercier Madame le Professeur Cécile Langlande, directrice du laboratoire IRTES-LERMPS, de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis reconnaissant de la confiance qu'elle m'a accordée pour mener à bien mes recherches.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Madame Marie-Pierre Planche, Monsieur Hanlin LIAO, Monsieur Rija-nirina Raelison et Monsieur Philippe Herve qui m'ont soutenu et conseillé tout au long de cette étude. En travaillant avec eux, j'ai appris beaucoup aussi bien sur le plan des connaissances scientifiques que sur un plan plus comportemental, ces deux aspects étant importants pour mes futurs projets. Je leur suis extrêmement reconnaissant de l'aide qu'ils m'ont apportée technique et toujours empreinte de gentillesse quotidienne.

Je remercie Monsieur le Professeur Alain DENOIRJEAN de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Monsieur le Philippe BERTRAND pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également Monsieur Damien GIRAUD pour avoir participé au jury.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur Shuo Yin, Monsieur Chaoyue Chen pour leur aide dans les développements numériques. Je tiens à adresser un remerciement spécial à Monsieur Xinkun Suo et Pengjiang He pour leurs nombreuses aides lors des manipulations de projection et d'autres expérimentations. Je remercie également mes collègues qui m'a aidé dans toutes ces années de thèse: Monsieur Christian Adam, Monsieur Christophe Verdy, Monsieur Charles Bernage, Monsieur Joël Chauvelot et tous les autres qui ont travaillé avec moi.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma femme pour m'avoir soutenue tout au long de mes études. Merci aux membres de ma famille qui ont su être compréhensifs et patients.

Abstract

Cold spraying, also called cold gas dynamic spraying, is a new coating technology which has been developing during the past three decades. In this study, a comprehensive investigation on particle deformation behavior, and bonding behavior between particle and substrate in cold spraying was conducted by experiment and numerical method.

This thesis presents a method to directly observe the fractured contact surface between the cold sprayed particle and substrate. By this means, the particle/substrate fractured contact surfaces at different conditions were obtained and analyzed.

Based on the experimental results, a new theory was proposed to explain the interfacial bonding mechanism of hard Ni coating onto soft Al substrate. It is proposed that the particle peening effect is essential for the formation of discontinuous metallurgical bonding. For the first time, the dominant coating/substrate bonding mechanism was found to transform during the coating build-up process, from the initial mechanical interlocking to a combination of mechanical interlocking and metallurgical bonding, and then to a formation of interfacial instabilities. It is also found that the high contact pressure is the dominant factor determining the particle/substrate metallurgical bonding. The results also demonstrated that more metallurgical bonding areas generated due to strengthen peening effect of the subsequently deposited particles with higher propelling gas pressure. Finally, it was found that stronger adhesion is able to occur despite the presence of a thick oxide film on the substrate surface by substrate preheating. Higher temperatures help material undergoes a stronger plastic deformation that disrupts the oxide films for obtaining an intimate contact between particle and substrate material.

Key words: Cold spraying, bonding mechanism, oxide film, metallurgical bonding, thermal soften

Résumé

La projection à froid, aussi appelée cold spray, est considéré comme un nouveau membre de la famille de la projection thermique depuis une trentaine d'années maintenant. Cette thèse propose d'étudier le comportement en déformation des particules et du substrat et de mettre en avant les liaisons formées dans le revêtement par deux approches complémentaires, expérimentales et de simulation.

Une méthode innovante pour observer directement la surface fracturée des particules déposées après décollement du substrat a été testée avec succès. Par ce moyen, la surface de contact entre particule et substrat sous différentes conditions a été obtenue et analysée.

Concernant les résultats expérimentaux, une nouvelle théorie a été proposée pour expliquer le mécanisme de liaison interfaciale d'un revêtement dur de Ni sur substrat mou d'Al reposant sur l'effet de martelage répété des particules, sur l'effet de pression du gaz principal et sur l'effet de préchauffage du substrat. La transformation du mécanisme de liaison revêtement/substrat au cours de la construction du dépôt a été mise en évidence en passant du verrouillage mécanique à une combinaison d'une liaison mécanique et d'une liaison métallurgique, puis à la formation d'instabilités sous forme d'un mélange tourbillonnaire à l'interface. Plus de zones de liaison métallurgique sont générées sous forte pression, une plus grande déformation plastique apparaît grâce la température de préchauffage, et une adhérence plus forte au sein des dépôts est capable de se produire en dépit de la présence d'un film d'oxyde épais sur la surface du substrat.

Mots clés: Projection à froid, mécanisme de liaison, film d'oxyde, liaison métallurgique, ramollissement thermique

Introduction générale

La projection à froid est considérée aujourd'hui comme une nouvelle technique de projection affichant un intérêt constant et continu depuis plus de trois décennies. Les avantages de ce procédé, par lequel les poudres sont accélérés par le gaz supersonique à travers une buse convergente-divergente et se déposent à une vitesse très élevée pour former le revêtement, réside en particulier sur l'absence de défauts inévitables en projection thermique comme ceux liés aux phénomènes d'oxydation, aux contraintes thermiques ou aux transformations de phase. Ainsi, les métaux, les composites à matrice métallique et même des céramiques pures sont de bons candidats et correspondent aux matériaux fréquemment projetés par projection à froid.

Néanmoins, pour réussir, avec ce procédé, la projection de ces matériaux, il faut nécessairement que les particules atteignent un seuil de vitesse critique, vitesse définie pour chaque type de matériau et une condition donnée. Dans ces conditions uniquement la liaison entre particule et pièce à revêtir peut être réalisée avec succès et la construction du revêtement aboutir.

Si on s'intéresse plus spécialement au mécanisme de liaison à l'interface revêtement/substrat, on constate que celui-ci reste l'un des sujets de première envergure pour la projection à froid. En effet, au vu des travaux publiés jusqu'ici, la liaison mécanique et la liaison métallurgique sont considérées comme les mécanismes principaux de liaison en projection à froid. Concernant la liaison mécanique, elle est présentée comme le premier des mécanismes de contrôle de liaison revêtement/substrat sans réaction chimique. Aussi, apparaît-elle de façon générale aussi bien dans la projection d'une particule unique que dans la projection successive de plusieurs particules formant le revêtement complet. Concernant la liaison métallurgique maintenant, elle peut être jugée comme un deuxième mécanisme de contrôle de la liaison revêtement/substrat analysé sous l'angle des phénomènes de cisaillement à l'interface dûs aux instabilités adiabatiques. Basée sur les résultats de nombreux chercheurs, la perspective la plus acceptable d'occurrence du cisaillement par

instabilités adiabatiques est la vitesse de déformation élevée des matériaux projetés et leur déformation localisée intense au cours de la projection. Dans la région où le cisaillement par instabilité adiabatique se produit, le ramollissement thermique est dominant sur le mécanisme d'écrouissage. Et, à cet endroit précis de l'interface, la température tout comme la pression sont élevées et provoquent la transformation chimique des matériaux sur une distance très mince qui s'accompagne aussi d'une liaison métallurgique élevée. Cependant, le mécanisme de liaison réel qui intervient au cours du procédé de projection à froid n'est toujours pas entièrement compris. C'est pourquoi, des réponses sur les mécanismes de liaison ont été recherchées dans ce travail de thèse, réponses issues d'un travail expérimental et de simulation.

1. Des réponses portant sur les conditions de formation d'une liaison métallurgique. Dans ce but, des analyses seront conduites sur un revêtement fabriqué à partir de particules de Ni et projetées sur un substrat d'Al et pour tenter d'expliquer les caractéristiques de la liaison interfaciale. Dans ces travaux encore, une attention toute particulière sera donnée à l'effet de martelage des particules sur la naissance d'une liaison métallurgique.
2. Des réponses portant sur les mécanismes de formation d'un mélange tourbillonnaire apparaissant à l'interface revêtement/substrat en projection à froid. Pour cela, des essais seront menés pour identifier le rôle de l'épaisseur croissante du revêtement vis à vis de cette transformation de mécanismes déclenchant la formation du mélange tourbillonnaire.
3. Des réponses portant sur les caractéristiques de la surface de contact entre particules fracturées et substrat. Dans cet objectif de compréhension du mécanisme de liaison entre particules et le substrat, les essais seront réalisés en modifiant les angles de projection de la torche par rapport au substrat et sur la mise au point d'une méthode d'observation directe de cette surface.
4. Des réponses portant sur l'influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques de la liaison métallurgique. Deux paramètres seront étudiés à

savoir la pression du gaz principal et la température de préchauffage du substrat. Les études seront conduites successivement pour cerner leur effet sur l'impact d'une particule seule puis ensuite sur les propriétés du revêtement complet. Les explications apportées par cette étude viseront à établir des relations franches entre caractéristiques de la liaison métallurgique à l'interface et les déformations des matériaux puis finalement avec les propriétés des dépôts en particulier en termes d'adhérence du revêtement.

Liste de figures

Figure 1-1 Températures de gaz et vitesses des particules pour différentes techniques de projection thermique	2
Figure 1-2 Schéma de la buse de projection à froid.....	3
Figure 1-3 Géométrie typique d'une buse de Laval.....	4
Figure 1-4 Evolution de la vitesse des particules en fonction de la température (a) ou de la pression (b) du gaz principal	6
Figure 1-5 Etendue de la gamme de diamètres de poudre en fonction du matériau considéré	8
Figure 1-6. Effet de la distance de projection sur le rendement de dépôt. F_d est la force de traînée, M_c est le nombre de Mach sur l'axe, V_g est la vitesse du gaz, V_i est la vitesse des particules à l'impact et V_p est la vitesse des particules en vol.....	9
Figure 1-7 Décomposition de la vitesse d'impact de particules projetées sous un angle de θ par rapport à la surface du substrat.....	10
Figure 1-8 Rendement de dépôt en fonction de l'angle de projection.....	11
Figure 1-9 Effet de l' angle de projection sur le rendement de dépôt du cuivre (a) et du titane (b).....	11
Figure 1-10 Corrélation schématique entre la vitesse des particules et le rendement de dépôt (DE).....	15
Figure 1-11 Comparaison du jet extérieur de la buse projection à froid entre le résultat de la modélisation CFD et stioscopie expérimentale dans les mêmes conditions de projection (avec une pression constante de 30 bars, et le substrat situé à 30 mm de la sortie de la buse)	19
Figure 1-12 Comparaison de la vitesse moyenne des particules le long de l'axe extérieur de la sortie de buse entre la modélisation CFD et la mesure expérimentale	20
Figure 1-13 Schéma du champ de l'écoulement gazeux.	21
Figure 1-14 Etapes de formation du revêtement dans le procédé de dépôt par projection à froid	22

Figure 1-15 Ancrage mécanique d'une particule de Cu sur un substrat en Al (a) et revêtement de Cu/substrat en Al (b)	23
Figure 1-16 Cas d'un mélange de matériaux en projection à froid.....	24
Figure 1-17 Schéma théorique de la formation de vortex à l'interface	24
Figure 1-18 Films de débris d'oxydes présents à l'interface des particules Al	25
Figure 1-19 Forme finale du film d'oxyde après l'impact successif de deux particules de Al 6061-T6 sur le substrat en Al 6061-T6 à une vitesse de 700 m/s	25
Figure 1-20 Schéma d'une collision de particule sur un substrat	26
Figure 1-21 Evolution temporelle de la particule et du substrat au cours de la collision avec le substrat après (a) 4.4 ns; (b) 13.2 ns; (c) 22.0 ns and (d) 30.8 ns	27
Figure 1-22 Evolution temporelle de la déformation, la température et des contraintes après l'impact de particules de Cu	28
Figure 1-23 Formation des jets des particules et du substrat (a) et de bandes de cisaillement (b) provoquée par l'instabilité au cisaillement adiabatique.....	29
Figure 1-24 Fossettes caractéristiques de la formation d'une liaison métallurgique sur la surface de rupture d'un revêtement en Ti	29
Figure 1-25 Couches intermétalliques à l'interface du revêtement Al-Cu après traitement thermique à 400°C pendant 15min	30
Figure 1-26 Observation MET de l'interface Cu/Cu	31
Figure 1-27 Caractérisation EBSD de la section transversale d'un revêtement Ni obtenu par projection à froid.....	32
Figure 1-28 Mécanisme de recristallisation à l'interface.....	32
Figure 2-1 Photos du système de projection à froid	48
Figure 2-2 Schéma de la géométrie de la buse MOC (type 24, CGT).....	49
Figure 2-3 Photo du système de refroidissement de la buse	49
Figure 2-4 Photo du système de préchauffage du substrat	50
Figure 2-5 Modèle géométrique et conditions de frontières	52

Figure 2-6 Domaine informatique, maillage et conditions aux limites du modèle FEA	56
Figure 2-7 Schéma du dispositif expérimental de mesure des vitesses de particules en vol positionné sur le procédé de projection à froid - Tête de détection du signal et générateur de faisceau laser	61
Figure 2-8 Schéma du dispositif expérimental pour détacher la particule de substrat	63
Figure 2-9 Schéma de mesure de l'adhérence du dépôt	64
Figure 3-1 Morphologie et distribution de taille des poudres de Ni	71
Figure 3-2 Vue en coupe transversale de la particule et du revêtement sans traitement thermique	73
Figure 3-3 Vue en coupe transversale de la particule et du revêtement après traitement thermique	73
Figure 3-4 Analyse EDS de la région à la surface du substrat.....	74
Figure 3-5 Morphologie de la fracture de la surface d'une particule de Ni (a) du revêtement (b) et cartographie EDS correspondante (c) après élimination du substrat Al	75
Figure 3-6 Proposition d'un schéma chronologique des mécanismes de liaison à l'interface	77
Figure 3-7 Modélisation par éléments finis de la pression de contact à l'interface entre revêtement et substrat après l'impact de 20 et 40 particules de Ni.....	78
Figure 3-8 Micrographie TEM de l'interface particules d'Al et substrat d'Al de 1050	79
Figure 3-9 Images MEB en coupe transversale de l'impact d'une particule Ni sur le substrat Al et des interfaces revêtement/substrat sans traitement thermique. (a) image de l'écrasement d'une particule, (b) image d'un revêtement mince, (c) image d'un revêtement épais et (d) fort grossissement de la zone encadrée en rouge de (c)	83
Figure 3-10 Images MEB en coupe transversale de l'impact d'une particule Ni sur le substrat Al et des interfaces revêtement/substrat après traitement thermique. (a) image	

de l'écrasement d'une particule, (b) image d'un revêtement mince et (c) image d'un revêtement épais. Les carrés blancs indiquent l'ancrage mécanique dans la région interfaciale.....84

Figure 3-11 Evolution temporelle de la température du substrat à proximité de l'interface pendant le processus de formation du revêtement.....87

Figure 3-12 Imagerie de contraste d'une particule de Ni (a) dans la région interfaciale en dessous de la particule (b) dans le milieu du revêtement (c). Les points blancs indiquent une région de forte déformation plastique de Ni et des grains issus du substrat. Les flèches indiquent les différentes orientations cristallographiques des sous-bandes de grains, conséquence de la déformation plastique accumulée individuellement.....89

Figure 3-13 Cartographie EDS de la région d'interface revêtement/substrat montrant le mélange tourbillonnaire entre le matériau Ni et le matériau Al 2024.....90

Figure 3-14 Schéma du processus de formation du mélange tourbillonnaire dans la région interfaciale91

Figure 3-15 Images MEB de la morphologie de surface (Images a, b et c) et de la vue transversale (Images d et e) d'une particule déposée par projection à froid sous un angle de 90°, 75° et 60°94

Figure 3-16 Morphologies de la surface du substrat en inox après impact de particules de Ni sous les angles de projection de 90° (a), 75° (b), 60° (c) et 45° (d).....95

Figure 3-17 Morphologie de la surface de contact de la particule après retrait du substrat pour des projections réalisées sous différents angles. (a) 90°, (b) 75°, (c) 60° et (d) vue grossie de la zone encadrée de la figure (b) représentant les caractéristiques de forme fossette.....98

Figure 3-18 Résultats de modélisation FEA des distributions de la pression (a et b) et la température (c et d) à la surface de contact de la particule déposée de la99

Figure 3-19 Vue en coupe transversale des microstructures des dépôts obtenus pour différentes pressions du gaz principal (a) 2.0 MPa, (b) 2.4 MPa and (c) 2.8 MPa.... 103

Figure 3-20 Evolution de la masse du dépôt en fonction de la pression du gaz principal	105
Figure 3-21 Porosité des dépôts en fonction de la pression du gaz principal	105
Figure 3-22 Adhérence des dépôts en fonction des pressions de gaz principal.....	106
Figure 3-23 Contours de la vitesse du gaz à l'intérieur et à l'extérieur de la buse en fonction de la pression du gaz principal	107
Figure 3-24 Contours de la température du gaz à l'intérieur et à l'extérieur de la buse en fonction de la pression du gaz principal	107
Figure 3-25 Evolution de la vitesse des gaz et des particules le long de ligne centrale de la buse	108
Figure 3-26 Evolution de la température des gaz et des particules le long de la ligne centrale de la buse	109
Figure 3-27 Vitesse à l'impact des particules en fonction de la pression du gaz principal	110
Figure 3-28 Température à l'impact des particules en fonction de la pression du gaz principal	110
Figure 3-29 Morphologies de surface et section transversale d'une particule de Ni en fonction des pressions de gaz principal	111
Figure 3-30 Couche de diffusion Ni-Al dans la région interfaciale après traitement thermique	113
Figure 3-31 Images MEB en coupe transversale des interfaces revêtement/substrat sous différentes pressions du gaz principal après traitement thermique.....	114
Figure 3-32 Images MEB en coupe transversale de l'interface entre particule/substrat sous gaz principal de 3.7MPa et 600°C après traitement thermique.....	115
Figure 4-1 Morphologie (a) et distribution de taille (b) des poudres inox 316L produites au laboratoire	124
Figure 4-2 Section transversale d'une particule impactée en fonction de la température de préchauffage du substrat: (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 600°C and (d) 700°C.	126

Figure 4-3 Morphologies en surface d' une particule (unique) impactée en fonction de la température de préchauffage du substrat: (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 600°C and (d) 700°C	128
Figure 4-4 Micrographies des sections transversales d'une particule impactée sous une température de préchauffage du substrat 700°C à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b)	129
Figure 4-5 Courbes de Planck pour différentes températures.....	132
Figure 4-6 Schéma représentant l'impact de la particule.....	134
Figure 4-7 Evolution schématique de la température sur la face cachée de la bille et du substrat apparent	135
Figure 4-8 volution calculée de la température sur la face cachée de la bille et du substrat apparent	135
Figure 4-9 Evolution calculée de la propagation de la chaleur dans une coupe du substrat	136
Figure 4-10 Camera Cedip ORION.	137
Figure 4-11 Système de mesure de la température des particules à l'impact	137
Figure 4-12 (a): champ de températures de luminance, (b, c, d): différences des champs de température entre deux vues.....	139
Figure 4-13 Diagramme de phase Aluminium-Cuivre	142
Figure 4-14 Simulation de l'évolution du champ de températures en surface	144
Figure 4-15 Schéma du montage expérimental	146
Figure 4-16 Résultats expérimentaux pour trois épaisseurs différentes	146
Figure 4-17 Microstructures en coupe transversale des revêtements pour une température de préchauffage du substrat de (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 600°C, et (d) 700°C	150
Figure 4-18 Evolution des porosités dans le revêtement en fonction des températures de préchauffage du substrat	151

Figure 4-19 Evolution de la microdureté du revêtement en fonction de la température de préchauffage du substrat 151

Figure 4-20 Evolution de l'adhérence des revêtements en fonction de la température de préchauffage du substrat 152

Figure 4-21 La rupture des spécimens pour les essais de traction en fonction de la température de préchauffage du substrat: (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 600°C, et (d) 700°C 153

Liste de tableaux

Tableau 2-1 Quelques propriétés physiques des matériaux utilisés.....	50
Tableau 2-2 Signification des symboles	54
Tableau 2-3 Matériaux et paramètres de simulation étudiés en liaison avec les paramètres expérimentaux	55
Tableau 2-4 Quelques propriétés des matériaux utilisés dans la simulation des écrasements	58
Tableau 2-5 Paramètres de la simulation de déformation des particules et substrats ..	59

SOMMAIRE

Introduction générale	I
Chapitre 1. Etat de l'art sur la formation des dépôts par procédé de projection à froid	1
1.1. Généralités sur le principe du procédé de projection à froid	2
1.1.1. Systèmes de projection à froid.....	3
1.1.2. Facteurs influençant les propriétés des revêtements réalisés par projection à froid.....	4
1.1.3. Matériaux traitables	7
1.2. Application potentielle de la projection à froid	12
1.3. Avantages et limites de cette technologie	13
1.4. Critère nécessaire sur la vitesse de projection pour l'obtention d'un revêtement.....	14
1.5. Modélisation des écoulements	16
1.5.1. Modèle d'écoulement dans la buse de Laval	16
1.5.2. Modèle d'accélération de particules	17
1.5.3. Modélisation CFD.....	19
1.6. Mécanismes de formation du revêtement	21
1.6.1. Mécanismes d'adhérence	22
1.6.2. Visualisation des interfaces.....	30
1.6.3. Mécanismes de déformation aux interfaces.....	31
1.7. Objectifs de la thèse	33
Chapitre 2. Procédé de projection, modèles numériques et moyens de caractérisation des dépôts utilisés au LERMPS.....	47
2.1. Moyens expérimentaux.....	47
2.1.1. Le système de projection à froid.....	47
2.1.2. La buse de projection	48
2.1.3. Les matériaux.....	49

2.1.4.	Le système de préchauffage des substrats	50
2.1.5.	Les traitements thermiques	51
2.2.	Modèle pour la simulation de la vitesse et de la température des particules	51
2.2.1.	Le modèle relatif à l'écoulement compressible du gaz.....	51
2.2.2.	Le modèle d'interaction fluide/particule.....	52
2.2.3.	Les matériaux et paramètres de simulation.....	54
2.3.	Modèle pour la simulation des écrasements des particules	56
2.3.1.	Le modèle de simulation dynamique	56
2.3.2.	Le modèle de comportement du matériau.....	57
2.3.3.	Paramètres de simulation	58
2.4.	Dispositifs de mesure, d'observations et d'analyses.....	59
2.4.1.	La mesure de la taille des poudres	59
2.4.2.	Les techniques d'observation de la microstructure.....	60
2.4.3.	La mesure de vitesse des particules en vol	60
2.4.4.	La mesure de la porosité des dépôts	61
2.4.5.	La technique de détachement d'une particule du substrat	62
2.4.6.	La mesure de l'adhérence des dépôts.....	63
2.4.7.	La mesure de la dureté des dépôts	64
2.5.	Conclusion	64
Chapitre 3.	Etude des mécanismes de liaison lors de la projection de particules Ni	69
3.1.	Formation d'une liaison métallurgique entre particule dure de Ni et	
	substrat mou d'Al au cours de la projection à froid.....	69
3.1.1.	Introduction.....	69
3.1.2.	Matériaux et paramètres de projection.....	70
3.1.3.	Moyens de caractérisation.....	71
3.1.4.	Analyse par éléments finis	72
3.1.5.	Commentaires sur les observations.....	72

3.1.6.	Hypothèse plausible sur le processus de formation de la liaison métallurgique au cours de la projection	76
3.1.7.	Conclusion	80
3.2.	Instabilité de la liaison interfaciale	80
3.2.1.	Introduction.....	80
3.2.2.	Matériaux et paramètres de projection.....	81
3.2.3.	Moyens de caractérisation.....	82
3.2.4.	Transformation du mécanisme de liaison interfaciale en projection à froid	82
3.2.5.	Evolution de la microstructure à l'interface entre revêtement/substrat	85
3.2.6.	Hypothèse de la formation du mélange tourbillonnaire des matériaux dans la région interfaciale	88
3.2.7.	Conclusion	91
3.3.	Caractéristique de la liaison interfaciale entre les particules de Ni et le substrat en inox lors d'une projection sous angle orienté	92
3.3.1.	Introduction.....	92
3.3.2.	Paramètres expérimentaux et caractérisations des échantillons.....	93
3.3.3.	Résultats expérimentaux	94
3.3.4.	Hypothèses du processus de formation d'une liaison métallurgique au cours de la projection à froid angulaire.....	96
3.3.5.	Conclusion	99
3.4.	Caractéristiques de l'interface entre le revêtement Ni et le substrat d'Al pour différentes pressions du gaz principal	100
3.4.1.	Introduction.....	100
3.4.2.	Conditions expérimentales de réalisation des échantillons.....	102
3.4.3.	Analyses macroscopiques des échantillons	103
3.4.4.	Complément des résultats expérimentaux par approche numérique	106

3.4.5. Analyse de l'interface des échantillons en fonction de la pression du gaz principal.....	111
3.4.6. Conclusion	116
Chapitre 4. Etude des mécanismes de liaison lors de la construction de revêtements inox 316L pour différentes températures de préchauffage du substrat .	123
4.1. Paramètres opératoires	124
4.1.1. Poudres et substrats.....	124
4.1.2. Paramètres de réalisation des revêtements.....	125
4.1.3. Moyens de caractérisation employés	125
4.2. Analyse de l'impact d'une seule particule	126
4.3. Mesures des températures de particules.....	131
4.3.1. Tentatives de mesures des températures de particules de Ti à l'impact	131
4.3.1. Caractérisation du dépôt de particules pendant la projection	143
4.3.2. Perspectives.....	148
4.4. Comparaison des résultats de simulation et des résultats expérimentaux portant sur les caractéristiques des particules	149
4.5. Microstructure et microdureté des dépôts.....	150
4.6. Adhérence des revêtements et analyse des faciès en fracture.....	152
4.7. Conclusion	153
Conclusion générale et perspectives	157

Chapitre 1. Etat de l'art sur la formation des dépôts par procédé de projection à froid

La projection à froid, aussi appelée cold spray, se compte comme un nouveau membre de la famille de la projection thermique depuis une trentaine d'années maintenant. Cependant, historiquement, les premières études sur le principe de projection à froid remontent à plus d'un siècle. La déposition d'une poudre métallique sur un substrat aussi métallique, par phénomène de collisions dynamiques a été étudiée par Thurston qui dépose par ailleurs un brevet dans les années 1900 [1]. Dans son expérience, les particules de poudres sont accélérées au moyen d'un gaz soufflé ou pressurisé pour lequel le niveau de vitesse de projection est limité. Ensuite, grâce à l'utilisation d'une buse de géométrie plus optimisée de type De Laval, il a été possible d'atteindre des vitesses supersoniques. Cette nouvelle avancée est avérée quelques cinquante ans plus tard par Rocheville qui rend possible la production de revêtement uniforme mais d'épaisseur assez faible. Au vu des résultats de cette étude, des brevets surgissent en 1958. Puis un peu plus tard encore dans les années 1980, le développement de la projection à froid prend un élan décisif par un concours de circonstances hasardeuses à l'Institut de Mécanique théorique et Appliquée de l'Académie des Sciences de Russie à Novossibirsk. L'analyse expérimentale d'un écoulement supersonique diphasique fluide/particule conduit à l'émergence de la projection à froid telle qu'on la connaît aujourd'hui. Lors de la conduite d'expériences en soufflerie supersonique, des particules solides sont utilisées comme traceurs [2] desquels il est possible d'observer que sous certaines conditions, les particules métalliques injectées dans le flux se déposent permettant d'obtenir une couche épaisse adhésive sur les parois de la soufflerie. Depuis lors, de nombreux groupes de recherche ont étudié ce procédé de manière à dégager les paramètres opératoires pour en faire une nouvelle technologie de projection. Plusieurs inventions ont alors été brevetées depuis 1986 en Russie jusqu'en 1994 aux USA [3].

Ce chapitre présente un état de l'art de la projection à froid détaillant son principe et en particulier les théories proposées sur les mécanismes de liaison entre particules et pièces à revêtir (substrat) qui permettent de conduire à la formation d'un dépôt. Ces théories sont issues de travail expérimental et de modélisation numérique et sont à l'origine des développements et optimisation dudit procédé.

1.1. Généralités sur le principe du procédé de projection à froid

Comparée à d'autres procédés de projection thermique, la projection à froid permet aux particules de conserver leur état solide, ce qui est très avantageux pour projeter des matériaux sensibles à la température. Ainsi, le matériau projeté par projection à froid n'atteint jamais sa température de fusion avant l'impact sur le substrat si bien qu'il ne présente que de très faibles changements dans ses propriétés physiques [4]. Comme montré par la Figure 1-1, les vitesses d'impact des particules et des températures atteintes par ce procédé varient de 300 à 1200 m/s pour des températures de projection allant entre 20 et 600°C [5].

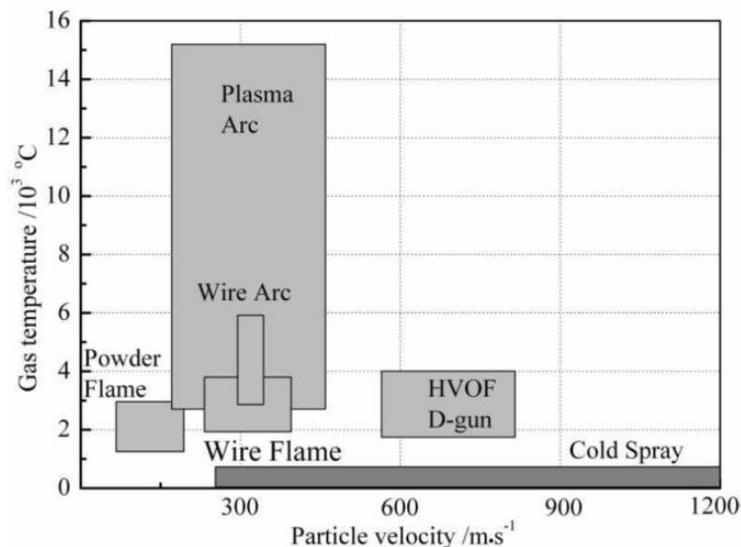


Figure 1-1 Températures de gaz et vitesses des particules pour différentes techniques de projection thermique [5]

1.1.1. Systèmes de projection à froid

Par son principe de fonctionnement, le procédé de projection à froid utilise un gaz à pression élevée, typiquement de l'air, de l'azote ou de l'hélium pour accélérer des particules et parvenir à les déposer sur une pièce à revêtir [6], Figure 1-2. Concernant le gaz, et avant de pénétrer dans la buse de projection, celui-ci peut être chauffé jusqu'à une température maximale de 700°C de manière à augmenter sa vitesse [7]. Ce gaz poursuit son trajet à l'intérieur d'une buse spéciale possédant une section convergente et une section divergente (buse de Laval) pour obtenir une plus forte vitesse de l'écoulement en sortie de buse [8]. La buse est aussi connectée à un poudrier et permet en cela l'acheminement de poudre à l'aide d'un gaz dit gaz porteur. Les poudres sont alors entraînées par le gaz propulseur pour être déposées par phénomènes de collisions dynamiques sur un substrat placé à une certaine distance devant la buse.

Concernant les particules, leur taille varie généralement entre 5 et 100 μm . Elles sont injectées par gaz porteur et entrent dans l'écoulement en amont de la buse de Laval. Elles sont accélérées par le gaz propulsif de vitesse comprise entre 300 et 1200 m/s en sortie de la buse permettant leur impact sur le substrat [5, 9]. Le dépôt est alors construit par accumulation successive de ces particules sur le substrat.

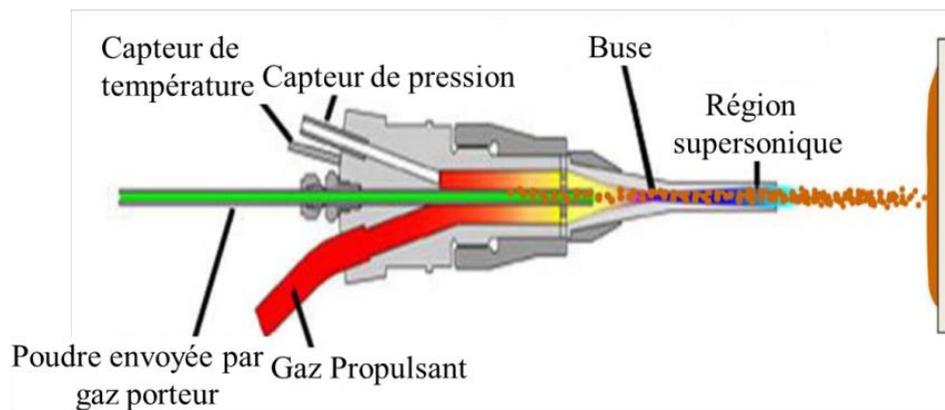


Figure 1-2 Schéma de la buse de projection à froid

1.1.2. Facteurs influençant les propriétés des revêtements réalisés par projection à froid

Il est démontré aujourd'hui que plusieurs paramètres liés au procédé jouent un rôle important dans la qualité des revêtements. On peut citer en particulier la taille de la buse, la pression et la température du gaz propulseur, et la température du substrat. Etudier ces paramètres a permis de dégager certains effets et surtout de poser certaines relations avec les propriétés du revêtement [10-16].

1.1.2.1. La géométrie de la buse

Le design de la buse est important pour les systèmes de projection à froid puisqu'il est responsable de l'accélération du gaz propulseur vers des vitesses supersoniques. Il existe différentes géométries de buse en projection à froid mais toutes utilisent le principe de convergent-divergent. La Figure 1-3 [17] montre la géométrie typique de la buse utilisée de type de Laval. Les paramètres géométriques principaux de cette buse sont son diamètre de l'entrée (D_i), son diamètre de col (D_t), son diamètre de sortie (D_e), la longueur du convergent (L_c) et celle du divergent (L_d). Pour cette géométrie, un rapport d'expansion (Re) de la buse est défini comme étant le rapport entre la surface de sortie (A_e) et la surface du col (A_t). Ainsi, pour une géométrie de buse et un gaz donnés, ce rapport d'expansion correspond à un nombre de Mach en sortie de buse (Me).

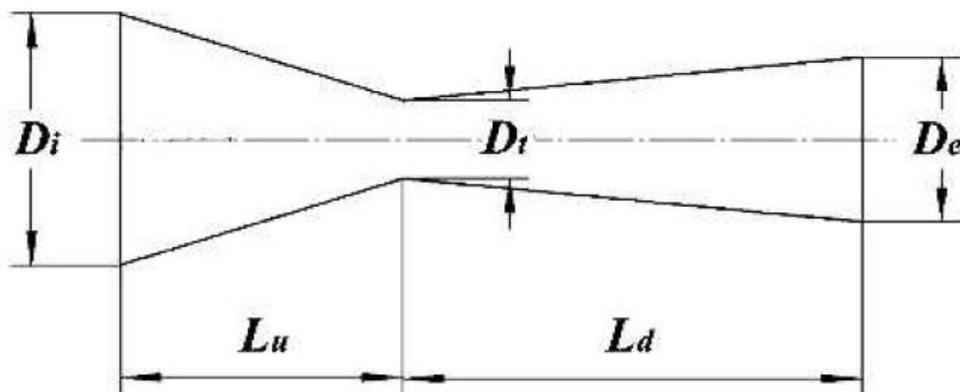


Figure 1-3 Géométrie typique d'une buse de Laval [17]

La géométrie de la buse de projection détermine la vitesse du gaz principal [17]. De nombreuses études ont montré que le design des buses influencent de façon très significative l'accélération des particules [17-23]. Il a été rapporté qu'il existe un rapport d'expansion optimal pour l'accélération des particules. Ce rapport est précisément 4 et 6,25 pour une buse possédant une longueur divergente de 40 et 100 mm, respectivement [17]. Li et al. [24] ont constaté que le rapport d'expansion optimal est influencé par les conditions imposées au gaz, la taille des particules, la longueur du divergent et le diamètre du col. Ainsi, ce rapport optimal augmente avec l'augmentation de la pression du gaz et la longueur de la partie divergente de la buse mais qu'il diminue avec l'augmentation de la température du gaz, la taille des particules et le diamètre de la gorge de la buse. Enfin, toute chose égale par ailleurs, ce rapport d'expansion optimal est plus faible pour un gaz hélium qu'azote. De ces résultats encore, il a été confirmé qu'il existe un diamètre de sortie optimal étant considéré le diamètre du col et la longueur divergente fixes. Jodoin et al. [18] ont montré que le nombre de Mach optimal en sortie de buse devait être compris entre 1.5 et 3.0 pour assurer une accélération suffisante aux particules, le cas $M > 1.5$ permettant d'éviter une stagnation de température devant le substrat et le cas $M < 3$ limitant les pertes de vitesses dues aux chocs inter-particules. Tabbara et al. [25] ont étudié l'effet de la forme de la buse sur la distribution et la vitesse des particules de Cu à la sortie de buse. Des buses elliptiques, sphériques et rectangulaires ont été testées afin d'en saisir leurs effets. Les résultats montrent que, par rapport à la buse elliptique, des buses sphériques et rectangulaires présentent la distribution de la poudre la moins dispersée. Suo et al. [26] ont étudié l'effet de la dimension de la buse sur la distribution des particules, et ont démontré que changer la taille de la sortie ou de la gorge de la buse permettait de contrôler la distribution des particules sur le substrat. Li et al. [22] ont quant à eux étudié la distribution de température dans la paroi de la buse. Ils révèlent que d'une part la température la plus élevée est présente dans la section de la gorge de la buse et que d'autre part le matériau considéré pour la fabrication de la buse affecte significativement la distribution de température dans la paroi de la buse.

1.1.2.2. Le gaz principal

Plusieurs gaz, tel que l'azote, l'hydrogène, et même l'air sont couramment utilisés en projection à froid. Par définition, la vitesse de son dans un gaz considéré comme parfait s'exprime par :

$$a = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}} [27],$$

avec γ le rapport des capacités calorifiques définies à pression et volume constants (1.4 pour N₂ et 1.66 pour He), R la constante des gaz parfaits (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), T la température du gaz (K) et M la masse molaire du gaz (kg·mol⁻¹).

Par cette formule, on constate que pour augmenter la vitesse du gaz et en conséquence la vitesse des particules, on peut augmenter la température des gaz ou choisir un gaz de masse molaire plus petite.

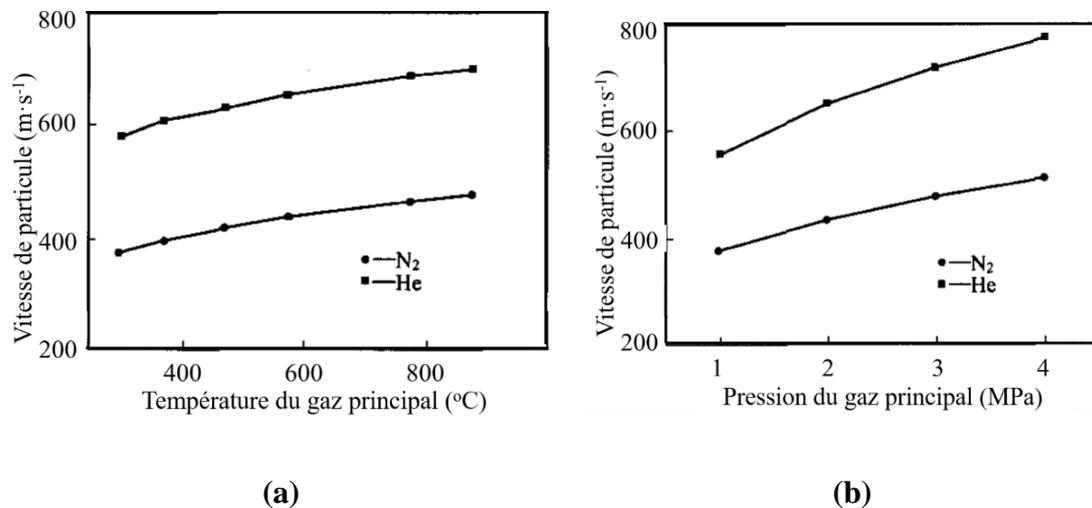


Figure 1-4 Evolution de la vitesse des particules en fonction de la température (a) ou de la pression (b) du gaz principal [28]

La température et la pression du gaz principal influent directement sur la vitesse des particules [28]. Des études ont montré que la vitesse des particules augmente quand la température du gaz augmente, Figure 1-4 (a) [28], ou quand la pression du

gaz principal augmente, Figure 1-4 (b) [28]. Il est à noter sur ces deux figures que la vitesse des particules projetées avec du gaz hélium reste supérieure à celle obtenue avec le gaz azote.

1.1.3. Matériaux traitables

Aujourd'hui, la projection à froid a été expérimentée avec succès sur une large gamme de matériaux allant chronologiquement des métaux, des composites, des polymères, vers des nanomatériaux plus récemment. Si des métaux comme Al, Ag, Cu, Ni, Ta, Ti, Zn, Fe, Sn, Nb, Mg, [12, 29-56]) et leurs alliages comme TiAlV, CuCrAl, CuAgCe, CuAgZr, AlCoCe, [4, 57-59]) ont été de nombreuses fois projetés, des matériaux non métalliques incluant la céramique comme SiC, B₄C, WC, TiN, Al₂O₃, TiO₂, WO₃, Y₂O₃, ZrO₂, NiO, etc. [4, 59-69], et des polymères (PPA, PE, [70-73]) ont fait l'objet d'attentions particulières. Enfin, les nanomatériaux comme TiN, TiO₂ [74-78] ouvrent la voie vers une nouvelle tendance de matériaux projetables par projection à froid.

1.1.3.1. Les caractéristiques des particules

En plus de la nature des propriétés intrinsèques du matériau, les effets de facteur de forme et de taille interviennent de façon critique en projection à froid. Les tailles de particules utilisables en projection à froid s'échelonnent entre 5 µm et 100 µm, Figure 1-5. Il a été observé que sous de mêmes conditions de projection, des particules de taille plus petites bénéficiaient d'une meilleure accélération que des particules de taille plus importante.

La morphologie des particules a aussi été détectée comme un paramètre affectant de manière significative le comportement des particules dans le jet et par suite les propriétés du revêtement [79-82]. Des particules à la morphologie irrégulière comme des particules non-sphériques et agglomérées, sont plus facilement accélérées, permettant d'approcher le substrat avec une vitesse d'impact plus élevée. H. Fukanuma et al. [83] ont montré d'ailleurs qu'une particule angulaire possède un plus

grand coefficient de traînée qu'une particule sphérique pour de mêmes conditions de projection.

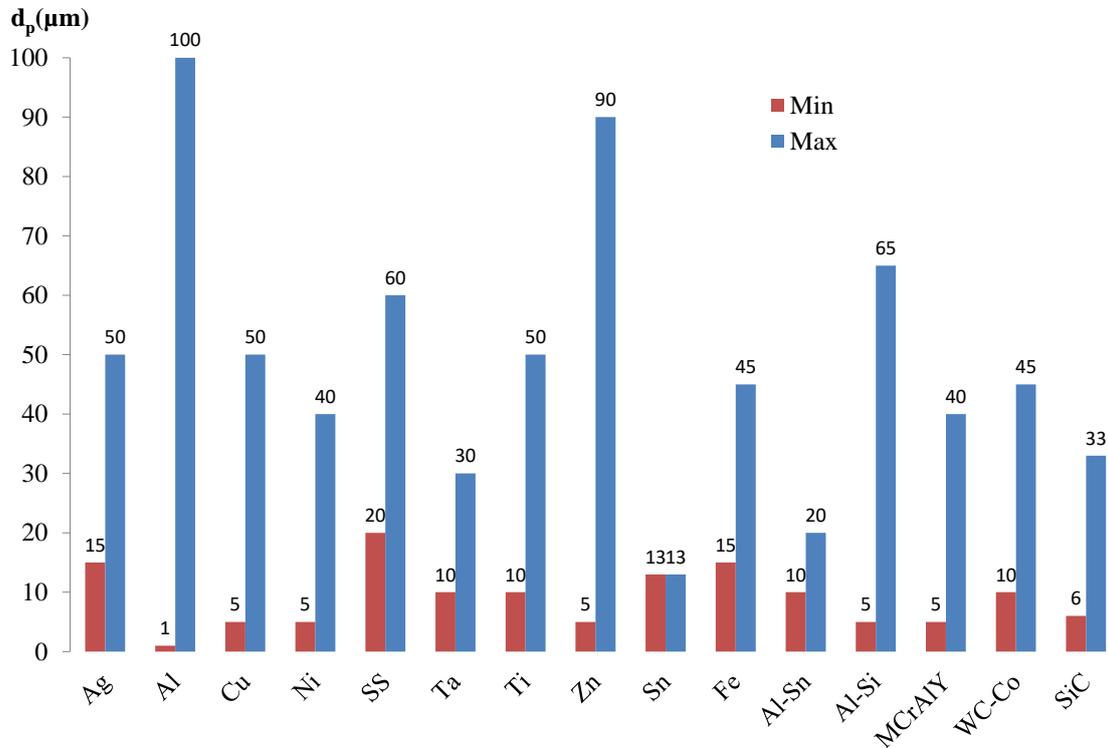


Figure 1-5 Etendue de la gamme de diamètres de poudre en fonction du matériau considéré

1.1.3.2. La distance de projection

Quelle que soit la distance de projection, une onde de choc est formée dans la zone d'impact entre le jet supersonique et le substrat. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce paramètre et ont démontré que cette onde de choc provoquait une réduction des vitesses des particules à l'impact [84, 85]. Par conséquent, à de petites distances de projection, qui correspond aussi à une force issue de l'onde de choc élevée, le rendement de dépôt est limité. J. Pattison et al. [85] ont étudié de façon systématique cette distance de projection. Comme le montre la Figure 1-6, il est possible d'observer trois régions en fonction de la distance de projection: la région 1 (pour une distance faible) où la présence de l'onde de choc affecte négativement le dépôt; la région 2 (pour une distance moyenne) où l'onde de choc a disparu et, si la vitesse du gaz reste

supérieure à la vitesse des particules (force de traînée positive), le rendement de dépôt continue d'augmenter; et la région 3 (pour une distance importante) où la vitesse du gaz a chuté en dessous de la vitesse des particules (force de traînée négative).

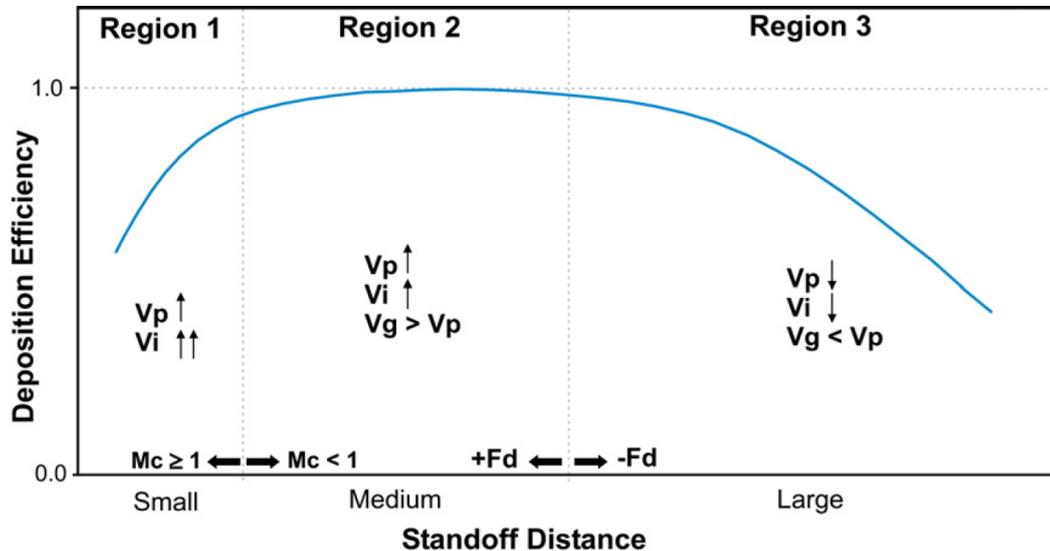


Figure 1-6. Effet de la distance de projection sur le rendement de dépôt. F_d est la force de traînée, M_c est le nombre de Mach sur l'axe, V_g est la vitesse du gaz, V_i est la vitesse des particules à l'impact et V_p est la vitesse des particules en vol [85]

Ainsi, pour un rendement de dépôt optimal, la distance de projection doit appartenir à la Région 2 comme indiqué sur la Figure 1-6, cette région étant définie pour des paramètres de projection donnés. Li et al.[86] ont étudié par exemple l'effet de la distance de projection sur les caractéristiques de revêtement. Ces auteurs ont constaté que le rendement de dépôt diminue avec l'augmentation de la distance de projection de 10 mm à 110 mm pour les deux poudres Al et Ti. Cependant, pour des poudres de Cu, le rendement de dépôt maximal est obtenu à la distance de projection de 30 mm, et le rendement de dépôt diminue avec l'augmentation de la distance de projection à 110 mm.

1.1.3.3. L'angle de projection

Dans le procédé de projection à froid, seules des particules qui ont une vitesse supérieure à la vitesse critique peuvent se déposer sur le substrat. Lors de l'impact d'une particule, la vitesse d'impact des particules peut être décomposée en une composante normale et une composante tangentielle repérée par rapport à la surface au substrat comme indiqué sur la Figure 1-7.

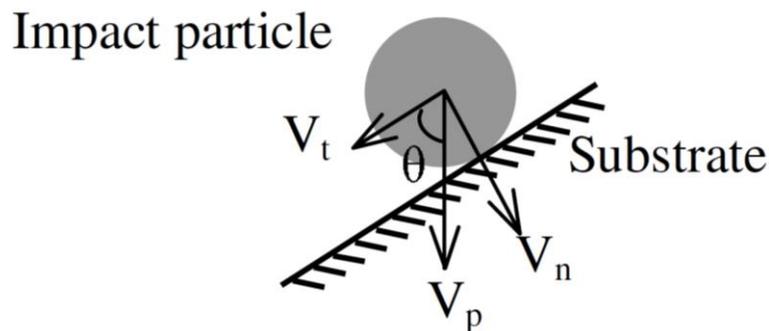


Figure 1-7 Décomposition de la vitesse d'impact de particules projetées sous un angle de θ par rapport à la surface du substrat [87]

La composante tangentielle (V_t) et la composante normale (V_n) de la vectrice vitesse peuvent être exprimées comme suit:

$$\vec{V}_p \begin{cases} V_t = V_p \cos \theta \\ V_n = V_p \sin \theta \end{cases}$$

où V_p est la vitesse d'impact des particules, θ est l'angle de projection entre l'axe de buse et la surface du substrat. V_n diminue avec θ diminution.

Avec la diminution de l'angle de projection, la composante normale de la vitesse diminue également, et lorsque sa valeur devient inférieure à la vitesse critique, la particule ne peut plus se déposer sur le substrat [87]. La dépendance du rendement de dépôt en fonction de l'angle de projection peut être synthétisée comme suit, Figure 1-8: faisant apparaître les trois zones distinctes [87].

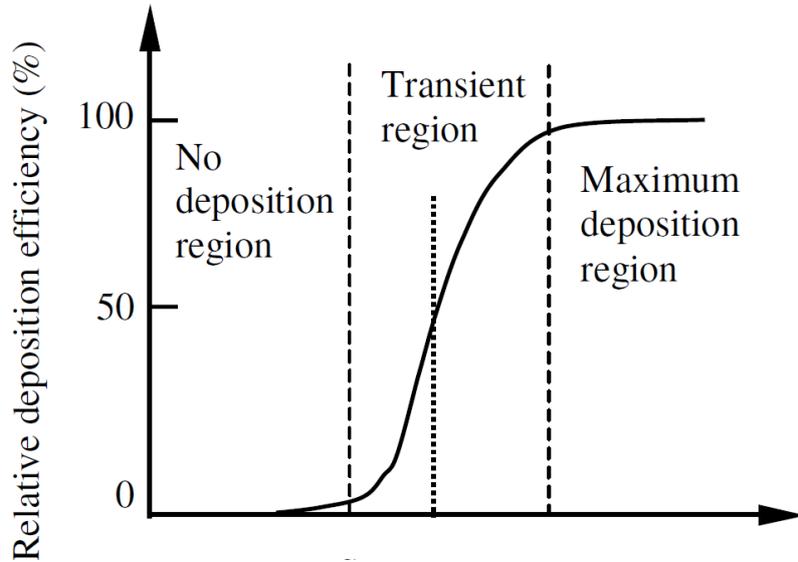


Figure 1-8 Rendement de dépôt en fonction de l'angle de projection [87]

La Figure 1-9 représente respectivement l'influence de l'angle de projection sur le rendement de dépôt du cuivre et du titane. De l'observation de ces courbes, il est possible de constater que l'efficacité maximale est obtenue à des angles de projection allant de 80 à 90° pour le cuivre et de 70 à 90° pour le titane. Si maintenant, l'angle de projection diminue, le rendement de dépôt diminue également jusqu'à un certain angle en dessous duquel aucun dépôt n'est possible (40° pour le cuivre et de 50° pour le titane).

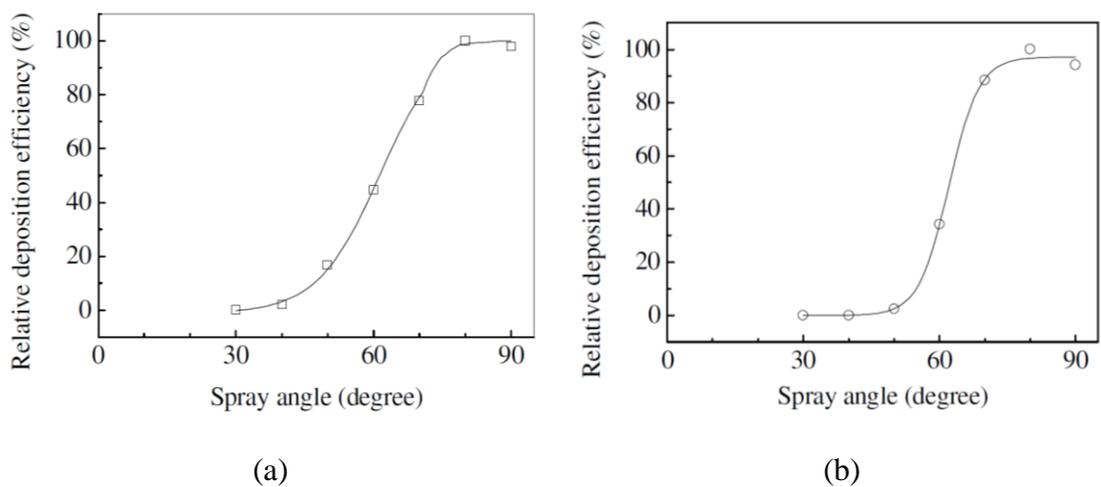


Figure 1-9 Effet de l'angle de projection sur le rendement de dépôt du cuivre (a) et du titane (b) [87]

1.1.3.4. Les caractéristiques du substrat

De nombreux travaux sur la température du substrat ont été réalisés qui ont permis de conclure que la température de préchauffage du substrat améliorerait le rendement de dépôt et améliorerait les propriétés du revêtement formé. Fukumoto et al. ont rapporté que l'augmentation de la température du substrat contribue à la formation de la première couche du revêtement et améliore l'adhérence et la qualité du revêtement [88]. Cet effet a été confirmé pour des projections de Cu sur Cu, sur A5083, sur Fe ou sur la céramique (Al_2O_3), du Mg sur Al [55, 89-91]. Ledoux et al. ont indiqué que si cette température de préchauffage du substrat favorise la construction de la plupart des dépôts, celle-ci peut être désavantageuse lorsque le matériau projeté présente un point de fusion bas, comme par exemple, pour les matériaux Zn et Sn [92].

Richer et al. [93] rapportent que la rugosité de surface du substrat avant projection affecte l'adhérence des premières couches de particules déposées sur le substrat. Le mécanisme d'adhérence à l'interface substrat/revêtement est un des paramètres les plus critiques en projection et une des théories avancées sur ce mécanisme d'adhérence pour la projection à froid est basée sur l'ancrage mécanique entre les particules et le substrat. Il est donc raisonnable de supposer qu'une augmentation de rugosité du substrat peut, dans ces conditions améliorer la liaison grâce à la plus grande quantité d'infractuosités présente. Les études citées précédemment et quel qu'autres ont permis de vérifier l'influence de la rugosité du substrat sur le rendement de dépôt à savoir qu'une surface plus grossière s'accompagne d'une augmentation du rendement de dépôt grâce à une force de liaison élevée.

1.2. Application potentielle de la projection à froid

Au cours de son développement, on peut relever que la projection à froid a été principalement conçue pour une utilisation dans les applications qui sont extrêmement sensibles à des températures de traitement élevées. De nombreux métaux, alliages et matériaux composites peuvent être traités par projection à froid pour produire des

revêtements denses, purs et épais. Les progrès attendus sur ces revêtements recherchent l'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et électriques des surfaces, la protection contre l'usure ou la corrosion et la réparation de composants. Par exemple, la projection à froid peut produire des revêtements de grande épaisseur, et constitue de fait un potentiel important pour la fabrication directe de composants industriels pour des matériaux de type aluminium, titane et leurs alliages. Cette technique présente des avantages très intéressants pour la réparation de pièces et la restauration des surfaces en fonte développées pour la marine, le ferroviaire, les équipements automobile. Ce procédé a également été utilisé pour produire des revêtements anti-corrosion et des revêtements anti-usure, comme les revêtements de Mg, Zn, Al, Ti, inox et de leurs alliages [27, 94-96] [45, 47, 97, 98] car ils offrent une plus grande résistance à la corrosion en raison de la faible porosité et du faible degré d'oxydation. Les revêtements anti-usure comprennent les cermets [69], composites à matrice métallique [65, 66] et les alliages anti-attribution (alliages Al ou de Zn ou de Bronze). Parmi ces alliages, les plus prometteurs sont Al-12Si [99], Al-bronze, Ni-Cr-Al et de leurs composites avec des ajouts de polymère ou graphite car ils améliorent considérablement la résistance à l'usure des composants industriels. De plus, de nombreux revêtements fonctionnels ont été étudiés parmi lesquels les revêtements amorphes [100], les biomatériaux [101] et les couches intermétalliques [102], les revêtements nano structurés [64], les revêtements photo catalytiques de TiO_2 [69] ou encore les revêtements thermoplastiques.

1.3. Avantages et limites de cette technologie

Parmi les avantages de cette technologie, il ressort que les revêtements fabriqués par le procédé de projection à froid présentent une faible porosité grâce à une déformation plastique élevée des matériaux.

Parce que le procédé de projection à froid se différencie par l'absence d'un échauffement important des particules, l'oxydation du métal et le changement de la microstructure sont considérablement réduits ou éliminés au cours du procédé de projection [95, 103, 104]. Ceci s'avère particulièrement important pour des poudres

nanocristallines ou des matériaux facilement affectés par la croissance des grains et par une oxydation induite par des températures élevées.

En général, l'adhérence des dépôts est élevée, typiquement de 40 à 180 MPa, leur dureté dépasse celle de la poudre d'origine en raison du phénomène d'écrouissage au cours du dépôt [81, 105]. Les revêtements déposés par projection à froid peuvent être relativement épais dû à un état de contrainte résiduelle de compression et à une très faible influence thermique [57].

Malheureusement, tous les matériaux ne s'adaptent pas à la projection à froid. En effet les matériaux qui présentent un certain niveau de ductilité peuvent préférentiellement être déposés en raison de la nécessaire déformation plastique du matériau pour initier la liaison. Mais on a vu aussi ces dernières années la réalisation de dépôts de matériaux fragiles (type céramiques) car celles-ci (ces céramiques) peuvent former un dépôt par encastrement dans une matrice ductile [61].

1.4. Critère nécessaire sur la vitesse de projection pour l'obtention d'un revêtement

Il existe une condition importante pour définir l'adhésion des particules sur le substrat en projection à froid : les particules doivent nécessairement posséder une vitesse adaptée qui leur permettent d'adhérer et non rebondir ou éroder le substrat [55, 89-91]. De nombreuses études ont été menées pour déterminer la vitesse minimale requise pour initier ces phénomènes d'adhérence [9, 19, 27, 106-111]. Il existe une vitesse critique de la particule à partir de laquelle une augmentation notable du rendement de dépôt est trouvée et une vitesse d'érosion à partir de laquelle le rendement de dépôt s'écroule. Une corrélation entre rendement de dépôt, vitesse des particules et déformation associée est représentée sur la Figure 1-10.

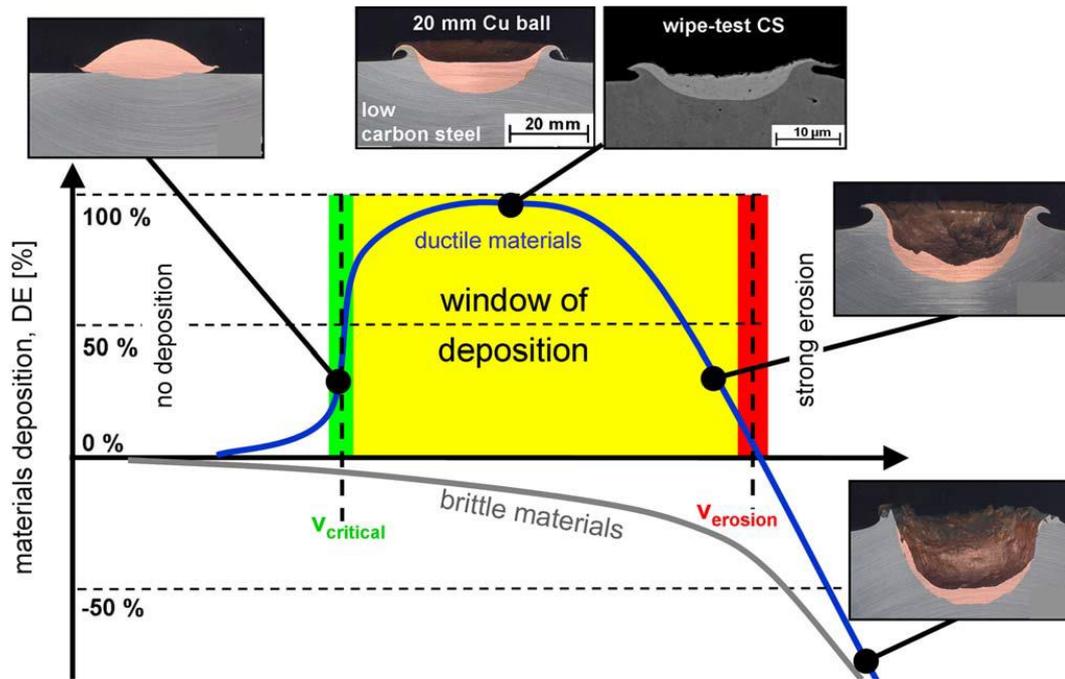


Figure 1-10 Corrélation schématique entre la vitesse des particules et le rendement de dépôt (DE) [9]

A l'intérieur de cette zone, appelée fenêtre de projection, les vitesses critiques varient en fonction du type de matériau [5, 11], de la taille des particules [2, 10], de la température à l'impact des particules [7, 8], du type de matériau utilisé comme substrat [12, 13] et aussi du degré d'oxydation de la poudre [14, 15]. Bien que toutes ces propriétés aient un effet direct sur la vitesse critique, une formule semi-empirique proposée par T. Schmidt permet de prévoir la vitesse critique du matériau [110]:

$$V_c = \sqrt{\frac{F_1 \cdot 4\sigma_{TS} \left(1 - \frac{T_i - T_R}{T_m - T_R}\right)}{\rho} + F_2 C_p (T_m - T_i)} \quad (\text{Eq. 1-1})$$

ici V_c est la vitesse critique ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), F_1 et F_2 sont deux coefficients empiriques ($F_1=1.2$, $F_2=0.3$), σ_{TS} est la résistance à la traction (MPa), T_i est la température avant impact (K), T_R la température ambiante (K), T_m la température de fusion de la particule (K), ρ est la masse volumique de la particule ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), C_p est la capacité calorifique à pression constante ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

1.5. Modélisation des écoulements

Ainsi, il est admis qu'il existe une vitesse critique pour les particules par projection à froid qui conduise à la formation d'une liaison métallurgique ou d'une liaison mécanique à l'interface entre le revêtement et le substrat [84, 107, 110]. Par conséquent, une bonne compréhension des facteurs d'influence de la vitesse des particules lors de l'impact est primordiale pour assurer la formation du revêtement. [20, 85, 86, 112].

Dans le passé, de nombreux efforts ont été consacrés à l'étude du flux de gaz supersonique et de l'accélération des particules qui en résulte [19-21, 23, 34, 84, 113-121]. Les études expérimentales sont la façon la plus directe de clarifier ces phénomènes physiques impliqués dans le processus de projection à froid. Cependant, compte tenu des coûts relativement élevés pour mener à bien ces études et aussi de l'impossibilité de réunir l'ensemble des caractéristiques de l'écoulement à l'intérieur et à l'extérieur de la buse, une approche par modélisation analytique et numérique a été adoptée.

1.5.1. Modèle d'écoulement dans la buse de Laval

Des modèles analytiques relatifs à l'écoulement des gaz parfaits ont été utilisés pour estimer les propriétés de l'écoulement. Dans ces modèles, le gaz propulsif se comporte comme un gaz parfait et l'écoulement du gaz (considéré unidirectionnel) est supposé isentropique. Pour une buse spécifique caractérisée par son rapport d'expansion, le nombre de Mach à une position quelconque le long de l'axe de buse peut être obtenu par les équations suivantes:

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left[\left(\frac{1}{\kappa + 1} \right) \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 \right) \right]^{\frac{\kappa + 1}{2(\kappa - 1)}} \quad (\text{Eq. 1-2})$$

M, A, A*, A/A* et κ sont respectivement le nombre de Mach, la surface de la section transversale de la buse, la surface de la section transversale à la gorge de la buse, le rapport d'expansion de la buse, et le rapport des chaleurs spécifiques du gaz.

Une fois le nombre de Mach obtenu, les variables correspondantes du gaz à l'intérieur de la buse peuvent être calculées par les équations isentropiques ci-dessous:

$$\frac{P_0}{P} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (\text{Eq. 1-3})$$

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 \quad (\text{Eq. 1-4})$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{\kappa - 1}} \quad (\text{Eq. 1-5})$$

$$v = M \sqrt{\kappa R T} \quad (\text{Eq. 1-6})$$

où P_0 , P , T_0 , T , ρ_0 , ρ , v , et R sont respectivement la pression de stagnation du gaz, la pression statique du gaz, la température de stagnation du gaz, la température du gaz, la densité de la stagnation du gaz, la densité du gaz, la vitesse du gaz, et la constante des gaz parfaits. Avec les conditions de travail (P_0 et T_0) et le rapport d'expansion de la buse, les propriétés de l'écoulement sur l'axe de la buse peuvent être calculées par l'équation 1-6.

1.5.2. Modèle d'accélération de particules

En projection à froid, la phase particulaire, située le long de l'axe de la buse, est supposée suffisamment diluée pour que la vitesse des particules puisse être calculée par l'équation suivante:

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = C_D \rho (v - v_p) \left|v - v_p\right| \frac{A_p}{2} \quad (\text{Eq. 1-7})$$

C_D , m_p , v_p , t , et A_p , sont le coefficient de traînée, la masse des particules, la vitesse des particules, le temps, et la zone de la section transversale de la particule.

Ainsi, si les trois paramètres (vitesse du gaz, masse volumique du gaz et coefficient de traînée) sont supposés constants, une expression simplifiée de la vitesse de la particule peut être employée [23, 84, 112] sous la forme :

$$\log\left(\frac{v-v_p}{v}\right) + \frac{v}{v-v_p} - 1 = \frac{C_D A_p \rho l}{2m_p} \quad (\text{Eq. 1-8})$$

où l représente la position axiale de l'entrée de la buse.

L'équation 1-8 combinée avec les équations 1-2 et 1-6 révèle que la vitesse des particules à l'intérieur de la buse est affectée par la taille et la densité des particules, par la température de stagnation du gaz, le poids moléculaire du gaz, et la forme de la buse [112].

Lorsque les particules quittent la sortie de la buse, elles peuvent être soumises à des ondes de choc au cours de leur parcours dans le jet puis à une onde de choc à proximité du substrat si bien que lors de l'impact sur le substrat, leur vitesse peut être différente de celle qu'elles possédaient à la sortie de la buse. Grujicic et al. ont proposé un modèle empirique basé sur des analyses expérimentales et numériques pour évaluer cette vitesse d'impact [84].

$$v_p^{\text{impact}} = v_p^{\text{exit}} e^{-3\rho^{\text{st}} L^{\text{st}} / 4\rho_p d_p} \quad (\text{Eq. 1-9})$$

$$\text{avec } \rho^{\text{st}} = \text{Re}(-1.04 + 2.27M_e - 0.21M_e^2) \quad (\text{Eq. 1-10})$$

$$\text{et } L^{\text{st}} = \text{Re}(0.97 - 0.02M_e) \quad 1 \leq M_e \leq 5 \quad (\text{Eq. 1-11})$$

ρ^{st} , L^{st} , v_p^{exit} , v_p^{impact} , Re , et M_e sont respectivement la densité moyenne du gaz dans la région stagnante, l'épaisseur de la région de stagnation, la vitesse des particules à la sortie de la buse, la vitesse des particules lors de l'impact, le nombre de Reynolds du gaz et le nombre de Mach à la sortie de la buse.

Ce modèle permet d'estimer la vitesse des particules lors de l'impact à travers les propriétés des particules à la sortie de la buse, mais la précision de cette formule n'a pas été validée.

1.5.3. Modélisation CFD

Pour obtenir une meilleure précision de la prédiction des propriétés de l'écoulement de gaz et de la vitesse des particules à l'intérieur comme à l'extérieur de la buse, la mécanique des fluides numérique (CFD) est la solution retenue.

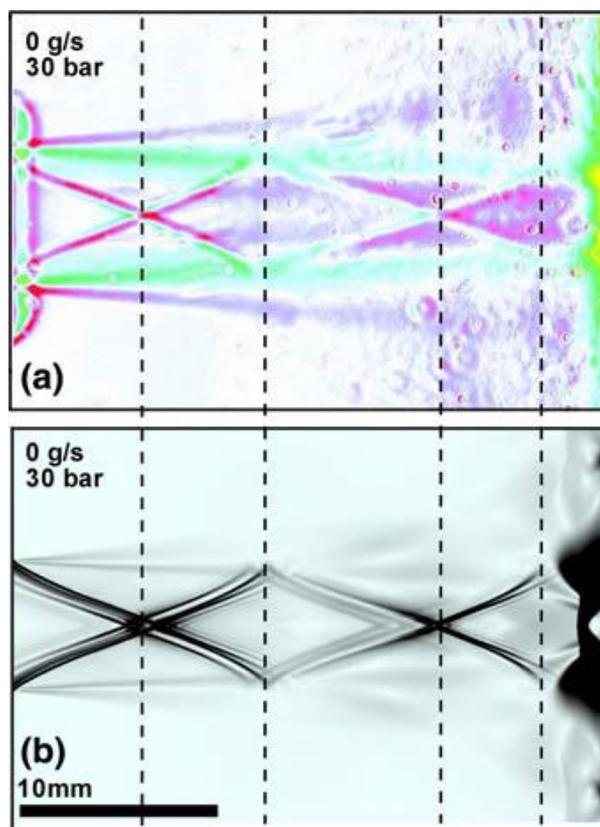


Figure 1-11 Comparaison du jet extérieur de la buse projection à froid entre le résultat de la modélisation CFD et strioscopie expérimentale dans les mêmes conditions de projection (avec une pression constante de 30 bars, et le substrat situé à 30 mm de la sortie de la buse) [122]

En effet, un modèle CFD peut refléter avec exactitude les lignes d'écoulement du gaz et le mouvement des particules à l'intérieur et à l'extérieur de la buse [122]. La Figure 1-11 illustre la comparaison de l'écoulement du jet extérieur à la buse obtenue par

modélisation CFD et des observations expérimentales [122]. La Figure 1-12 fournit quant à elle une comparaison de la vitesse moyenne des particules le long de l'axe de la buse sous des pressions différentes obtenue par la modélisation CFD et par la mesure expérimentale [123]. Ces deux approches montrent un bon accord.

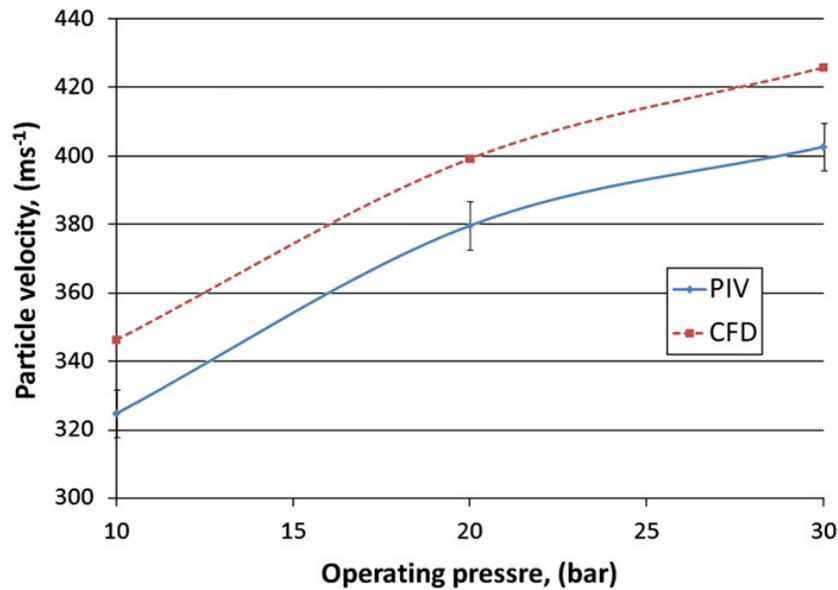


Figure 1-12 Comparaison de la vitesse moyenne des particules le long de l'axe extérieur de la sortie de buse entre la modélisation CFD et la mesure expérimentale [123]

L'influence de la présence du substrat sur l'écoulement a été étudiée par un modèle analytique développé pour prédire les propriétés de l'écoulement des gaz et la vitesse des particules. Ce modèle est simple et facile à utiliser. Cependant, dans ce modèle, plusieurs paramètres ne sont pas considérés comme par exemple la pression ambiante [84, 112, 124] montrée sur la Figure 1-13. Ce modèle ne prend pas en compte non plus la viscosité, les effets de turbulence, la couche limite, la longueur de la buse, et la couche de gaz comprimé (arc choc) sur la surface du substrat, car les équations qui permettraient d'intégrer ces paramètres deviennent très rapidement compliquées et difficiles à comprendre. Donc, le modèle permet d'estimer grossièrement l'écoulement à l'intérieur de la buse.

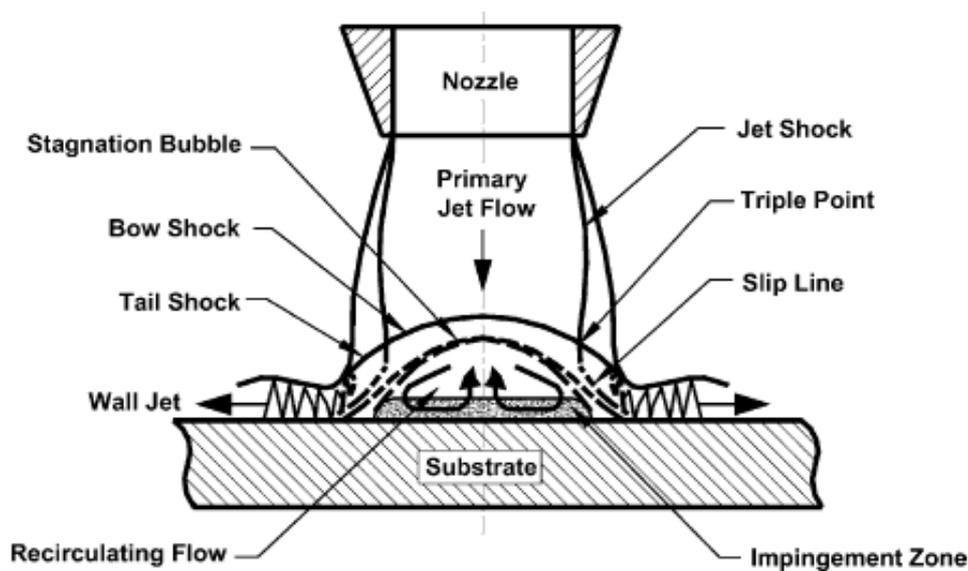


Figure 1-13 Schéma du champ de l'écoulement gazeux [84].

1.6. Mécanismes de formation du revêtement

Lors de l'impact des particules sur le substrat, les particules solides se déforment et créent une liaison avec le substrat. Au fur et à mesure du processus d'impact, le revêtement se forme, conduisant en un revêtement uniforme avec peu de porosité et une force de liaison élevée. La Figure 1-14 détaille les différentes étapes de formation du revêtement [27]. Finalement, le revêtement peut être obtenu en distinguant dans le processus de croissance du revêtement quatre phases fondamentales successives:

- Etape 1: cratérisation initiale du substrat, déformation du substrat, formation d'impact seul, fracturation des oxydes en surface du substrat par les particules métalliques et formation d'une première couche de particules
- Etape 2: déformation des particules et construction d'un revêtement multicouches
- Etape 3: formation d'une liaison métallique entre les particules
- Etape 4: densification et durcissement du revêtement

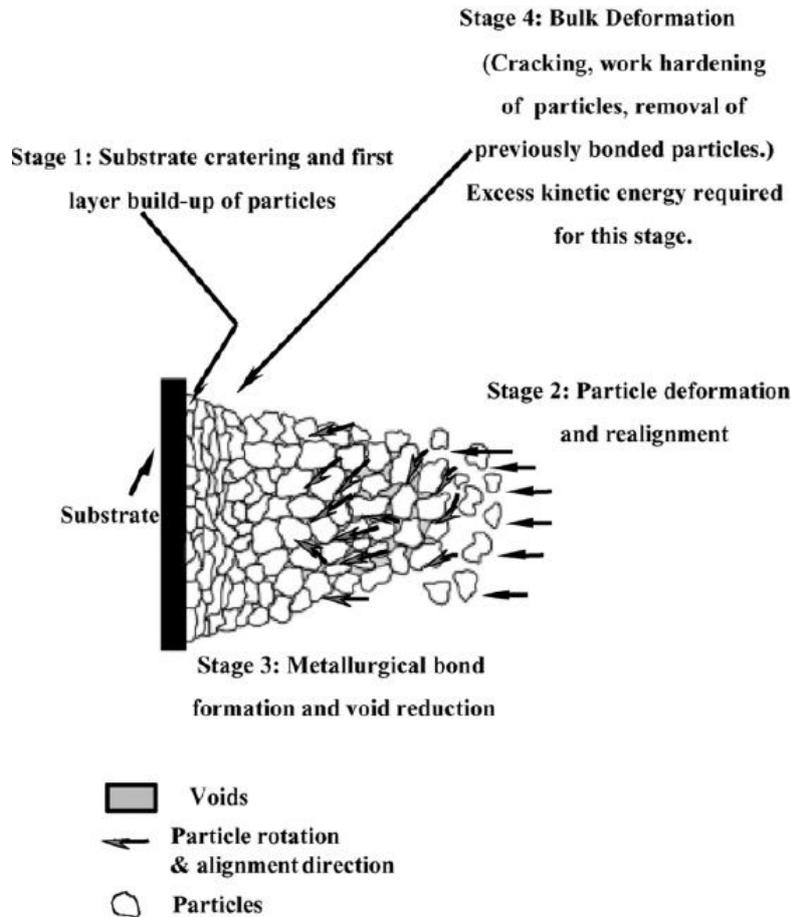


Figure 1-14 Etapes de formation du revêtement dans le procédé de dépôt par projection à froid [27]

1.6.1. Mécanismes d'adhérence

Les mécanismes de liaison du revêtement de projection à froid restent toujours un sujet actualité car très complexes et encore largement incompris. Cette section présente les mécanismes de liaison possibles qui ont été étudiés et qui sont aujourd'hui mis à jour en projection à froid.

En effet, de nombreuses études ont porté sur les mécanismes de liaison des particules sur substrat et des particules entre elles lorsqu'elles forment le revêtement [27, 107, 109, 125-130]. Cependant, en raison de la complexité et de la rapidité du processus de liaison, il n'y a pas à ce jour de théories sur les mécanismes de liaison totalement acceptées par tous. Quelques théories sont cependant admises parmi lesquelles celles

concernant l'impact des particules sous vitesse élevée qui conduit à la déformation plastique des particules et du substrat [4, 107, 131], celles concernant l'énergie cinétique qui est convertie en énergie thermique et celles concernant la liaison métallurgique et la liaison mécanique qui sont considérées comme les principaux mécanismes de liaison en projection à froid [130, 132, 133]. Dans le détail, on peut répertorier:

1.6.1.1. L'ancrage mécanique

La liaison mécanique correspond à une réaction non chimique et peut être décrite, dans le cas d'une projection de particules « dures » sur un substrat « mou » pendant l'impact, comme un retour de matière induit par l'élasticité du matériau qui permet de sertir la particule. La matière du substrat englobe alors la particule et le revêtement assurant l'ancrage mécanique, Figure 1-15 ,[129, 134].

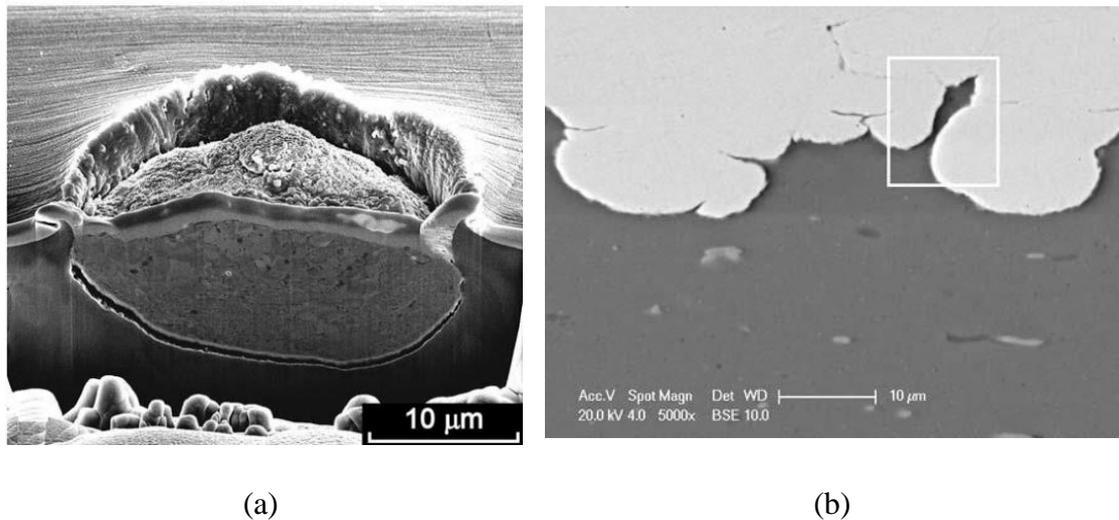


Figure 1-15 Ancrage mécanique d'une particule de Cu sur un substrat en Al (a) [134] et revêtement de Cu/substrat en Al (b) [129]

Lorsqu'un mélange de matériaux est projeté, la liaison mécanique existe aussi comme observé lors de la formation d'un revêtement Cu/Ni sur un substrat Al, Figure 1-16. Mais, dans ce cas précis, les matériaux projetés et le substrat se mélangent à l'interface laissant apparaître la création à l'interface de vortex et de tourbillons [135, 136]. La

Figure 1-17 montre schématiquement l'évolution en fonction des instabilités issues de la particule et du substrat. En comparaison ce qui peut être observé pour un seul type de particule (Figure 1-15), le mélange de matériaux présente une structure interfaciale très différente.

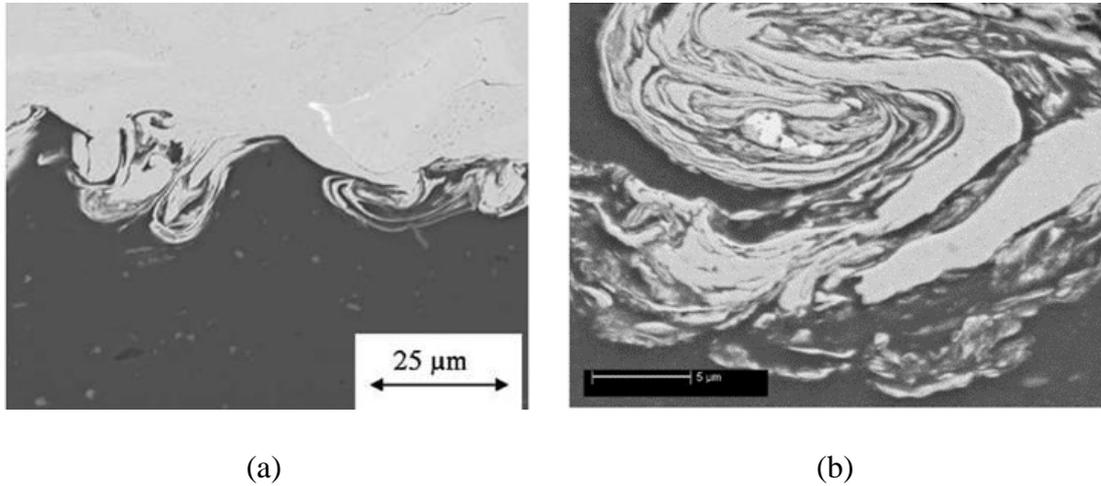


Figure 1-16 Cas d'un mélange de matériaux en projection à froid

Revêtement Cu sur substrat Al (a) [135] et revêtement Ni sur substrat Al (b) [136]

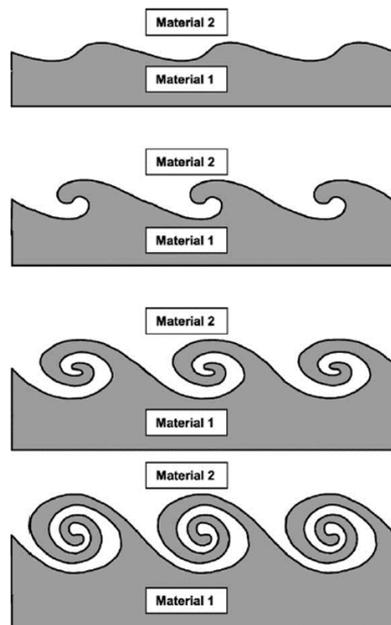


Figure 1-17 Schéma théorique de la formation de vortex à l'interface [109]

1.6.1.2. La liaison métallurgique

Dans certaines recherches portant sur ces mécanismes de liaison, des analyses TEM ont été réalisées pour révéler les interfaces des particules dans les revêtements. La Figure 1-18 montre des films composés de débris d'oxydes présents à l'interface des particules d'Al [137].

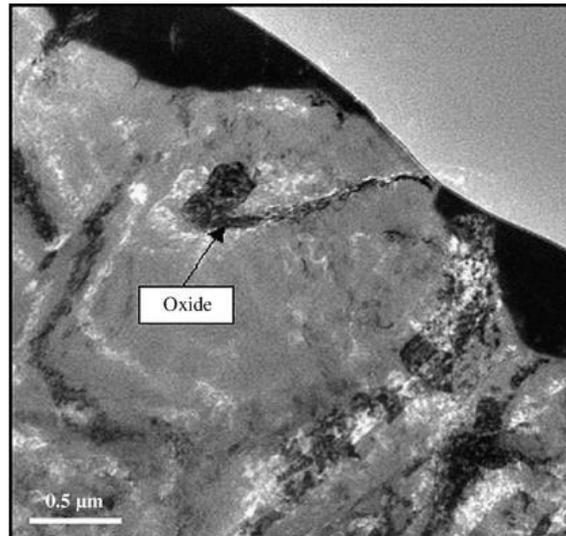


Figure 1-18 Films de débris d'oxydes présents à l'interface des particules Al [137]



Figure 1-19 Forme finale du film d'oxyde après l'impact successif de deux particules de Al 6061-T6 sur le substrat en Al 6061-T6 à une vitesse de 700 m/s [138]

Une analyse par éléments finis (FEA) a été réalisée pour examiner le comportement de la déformation du film d'oxydes en surface d'une particule Al (ref Al 6061-T6) dans le dépôt. Comme il est montré sur la Figure 1-19, les résultats de la simulation indiquent

que le film d'oxyde peut être perturbé lors de l'impact à grande vitesse d'une particule. Une partie des oxydes est brisée, mais ces oxydes restent piégés à l'interface des particules dans le dépôt [138].

La Figure 1-20 cherche à illustrer le processus d'impact des particules en projection à froid. Dans ce procédé où la vitesse d'impact est élevée, les particules et le substrat subissent tous les deux une forte déformation plastique. Ceci provoque une modification du film d'oxyde en surface qui conduit simultanément à la création d'un contact intime discontinu, permettant au métal exempt d'oxyde d'assurer le contact métallique, et à la liaison métallurgique de se produire.

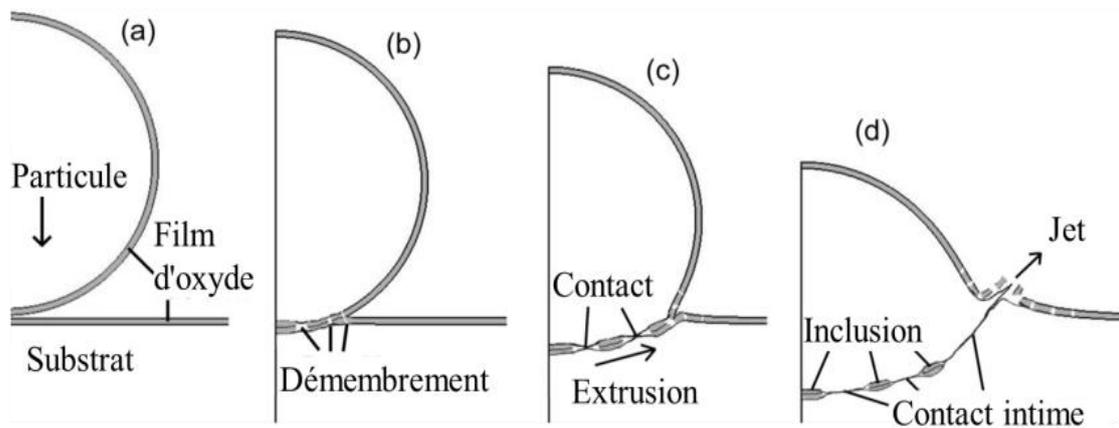


Figure 1-20 Schéma d'une collision de particule sur un substrat [139]

L'hypothèse la plus acceptable pour le mécanisme de liaison métallurgique en projection à froid se base sur des phénomènes d'instabilité dus à un cisaillement adiabatique. Ce mécanisme a été décrit par Wright [140], Assadi et al. [107] et Grujicic et al. [127]. La description permet d'expliquer les mécanismes de déformation et les mécanismes de liaison entre particules et substrat ainsi qu'entre particules. Le modèle d'instabilités au cisaillement adiabatique se fonde sur l'hypothèse que la température de la matière augmente adiabatiquement jusqu'à atteindre le ramollissement localisé de la matière. Ainsi, si on considère que les temps pour les phénomènes de déformation sont très courts de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes [30, 141-143], la conduction de la chaleur peut être négligée. Cette théorie repose aussi sur l'hypothèse

que les interactions à l'interface peuvent être considérées comme adiabatiques, ce qui est une bonne approximation du comportement des matériaux [140]. A l'impact, le résultat à l'interface est produit par une vitesse de déformation élevée conjuguée à une déformation localisée intense. Ainsi, dans la région où l'instabilité de cisaillement se produit, le ramollissement thermique qui intervient après le chauffage adiabatique est largement dominant sur l'érouissage. Les métaux qui sont considérés comme des matériaux visqueux, peuvent alors former un jet vers l'extérieur en raison de l'extrusion. Ce jet de matière est vu comme ayant un effet nettoyant, propulsant les impuretés et les oxydes vers l'extérieur. Un contact métal/métal sans oxyde peut finalement se créer. La Figure 1-21 montre l'évolution temporelle de la particule et du substrat à l'impact. On peut observer sur cette image la formation d'un jet pendant le processus d'impact.

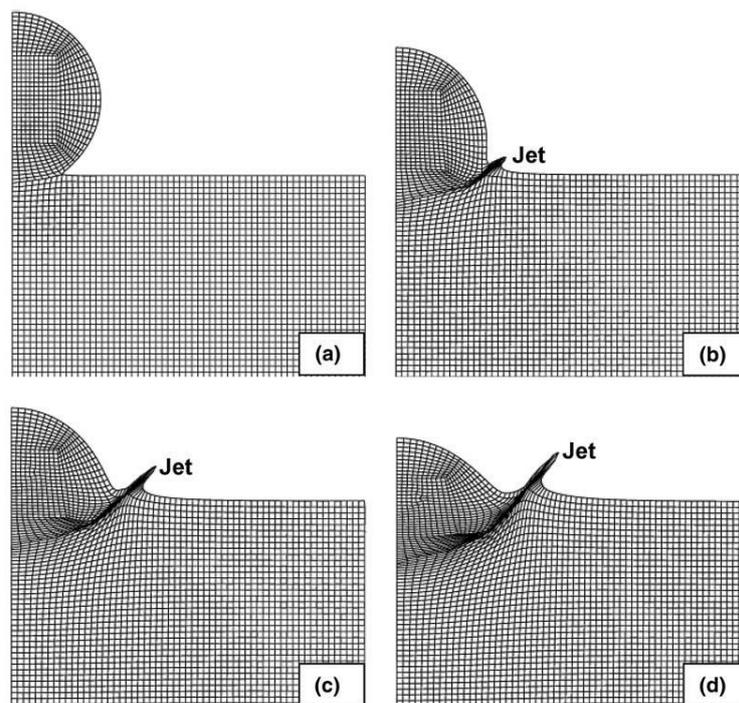


Figure 1-21 Evolution temporelle de la particule et du substrat au cours de la collision avec le substrat après (a) 4.4 ns; (b) 13.2 ns; (c) 22.0 ns and (d) 30.8 ns.[127]

Les évolutions temporelles de la déformation, de la température et des contraintes au sein du dépôt après l'impact de particules de Cu sont présentées sur la Figure 1-22. Augmenter la vitesse des particules de 550 m/s à 580 m/s a une influence significative

sur ces évolutions. Il est à noter en effet que la vitesse requise pour initier l'instabilité au cisaillement adiabatique est approximativement de 580 m/s pour des particules de Cu ce qui est proche de la vitesse critique trouvée expérimentalement. Pendant le processus d'impact de la particule sur un substrat, quand la vitesse de particule est plus importante que la vitesse critique, la température de la particule augmente rapidement et à l'inverse la contrainte diminue rapidement. Il apparaît que l'instabilité au cisaillement adiabatique est directement dépendante de la vitesse critique des particules.

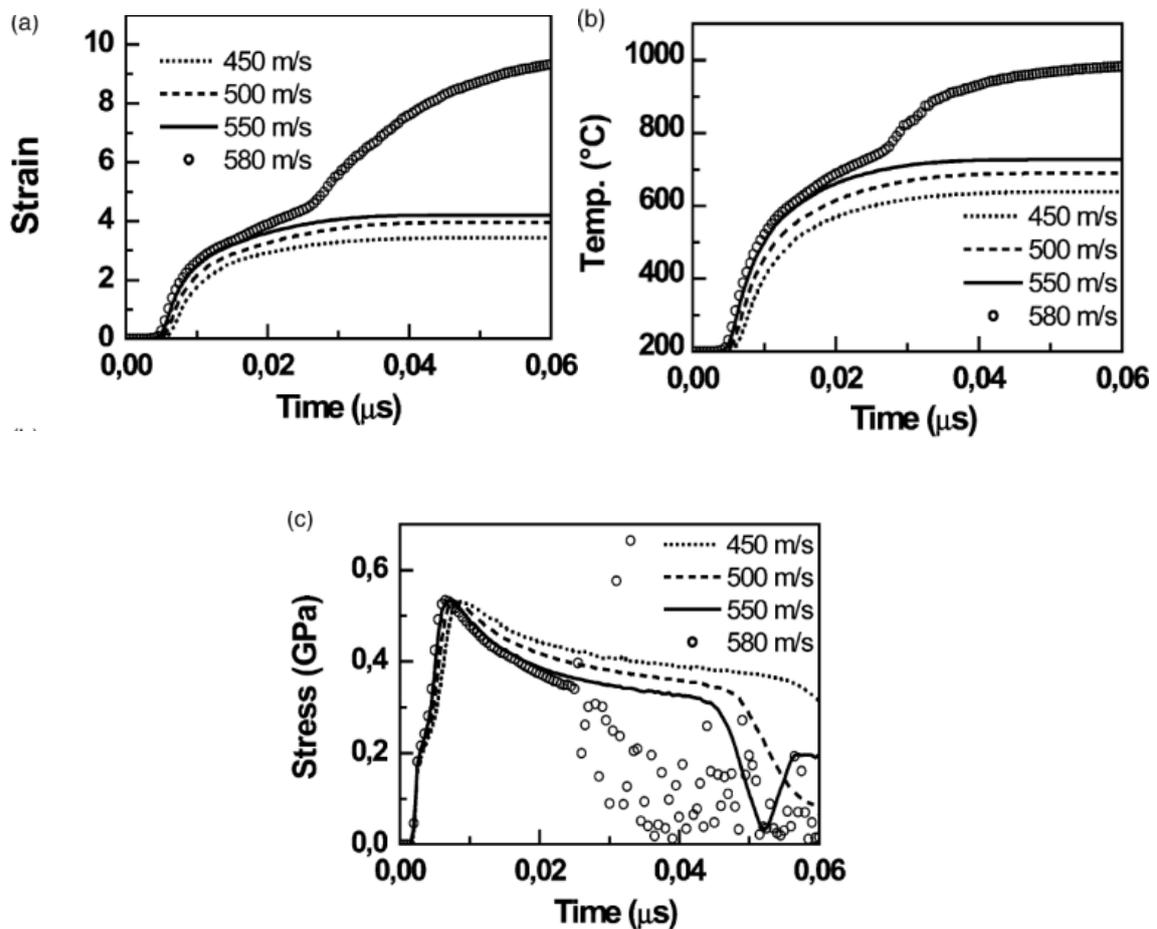


Figure 1-22 Evolution temporelle de la déformation, la température et des contraintes après l'impact de particules de Cu [107]

La formation de jets et de bandes de cisaillement, considérée comme un signal de l'instabilité au cisaillement adiabatique, est observée sur la Figure 1-23 [107, 144]. En fait, ces bandes de cisaillement sont révélatrices de la création d'un contact intime à

l'interface pouvant favoriser l'apparition d'une liaison métallurgique alors que la formation de jets est attribuée à la liaison mécanique [144].

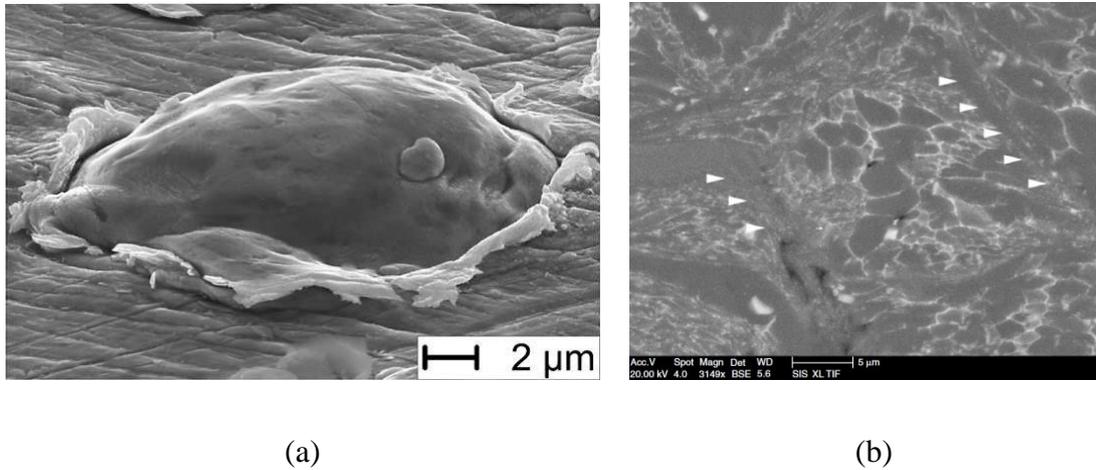


Figure 1-23 Formation des jets des particules et du substrat (a) [107] et de bandes de cisaillement (b) [144] provoquée par l'instabilité au cisaillement adiabatique

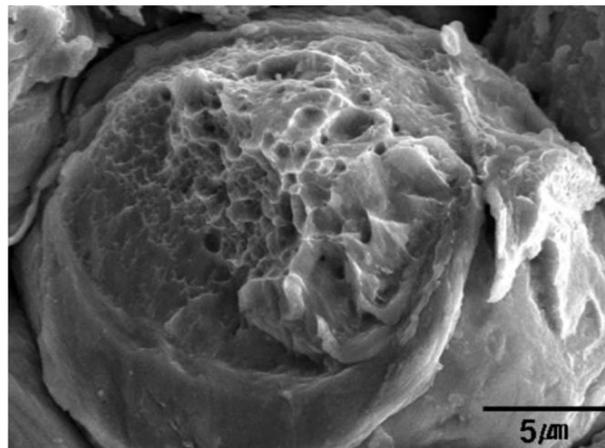


Figure 1-24 Fossettes caractéristiques de la formation d'une liaison métallurgique sur la surface de rupture d'un revêtement en Ti [145]

La température élevée et la pression à l'interface provoquent par leur combinaison une transformation chimique, qui conduit alors à la génération d'une liaison métallurgique. Ce phénomène a été confirmé par la preuve de l'existence d'une phase intermétallique ou amorphe dans la région interfaciale [144, 146]. Un signe supplémentaire de l'apparition d'une liaison métallurgique est authentifié par la présence de fossettes sur

la surface de rupture qui sont observées dans certains travaux portant sur des matériaux type Al, Cu, Ni, Ti, Zn, Fe, Sn, par exemple [8,19-21].

1.6.2. Visualisation des interfaces

Comme mentionné précédemment, le degré de liaison entre les particules qui constitue le dépôt obtenu par projection à froid est critique puisqu'il affecte directement les propriétés mécaniques et physiques du revêtement. Les travaux de Price et al. [146] détaillent la méthode suivie pour caractériser la liaison entre les particules d'aluminium et de cuivre déposées par projection à froid. Dans ces travaux, les deux poudres, Al et Cu, ont été mélangées dans le rapport 1: 1 en volume. Ces poudres ont été projetées sur un substrat en cuivre et le dépôt ainsi formé a été par la suite traité thermiquement à 400 ° C pendant 15 min de manière à activer la diffusion interfaciale à l'état solide, Figure 1-25. Les travaux ont permis d'observer que la phase intermétallique correspondant à un véritable contact métal /métal était formée dans des régions proches de l'interface et que sa création dépendait de la rupture du film d'oxydes, étant supposé aussi que les zones de liaison métallurgique sont présentes. En revanche, pour d'autres régions indiquées par les flèches rouges sur la figure ci-dessous ce contact métal/métal est empêché par la présence de films d'oxyde. L'analyse d'images a été utilisée pour visualiser les régions métalliques.

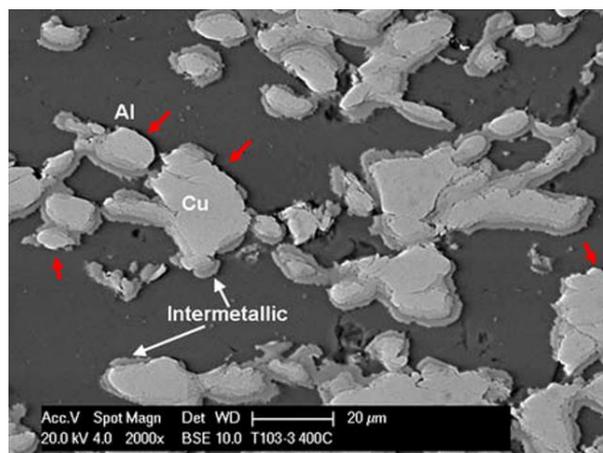


Figure 1-25 Couches intermétalliques à l'interface du revêtement Al-Cu après traitement thermique à 400°C pendant 15min

1.6.3. Mécanismes de déformation aux interfaces

L'étude des interfaces par Microscopie Electronique en Transmission a mis en exergue des interfaces perturbées par la déformation plastique. Les travaux de Borchers et al. montrent en particulier les principales caractéristiques des interfaces Cu/Cu par projection à froid à l'échelle microscopique analysée par MET, Figure 1-26 [147]. Dans cette figure, il peut être distingué :

- Une zone A de forte densité de dislocations s'arrangeant sous forme d'empilement avec une taille des grains supérieure à $1\ \mu\text{m}$
- Une zone B, où les grains sont allongés, donc très fortement déformés avec une haute densité de dislocations au voisinage du joint de grain
- Une zone C dans laquelle des grains fins équi-axes ($100\ \text{nm}$) existent avec des zones très déformées au voisinage des joints de grains. Cependant, le centre des grains ne présente pas de dislocations
- Une zone D avec des grains recristallisés ($1\ \mu\text{m}$) exempts de dislocations mais maclés

Ces zones résument l'ensemble du processus de recristallisation dynamique.

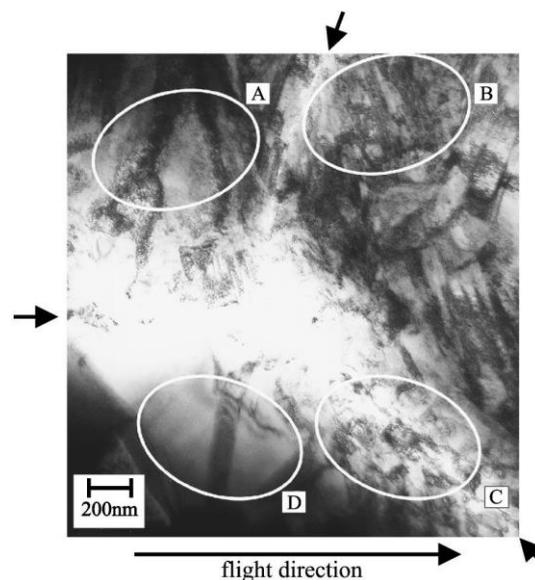


Figure 1-26 Observation MET de l'interface Cu/Cu [147]

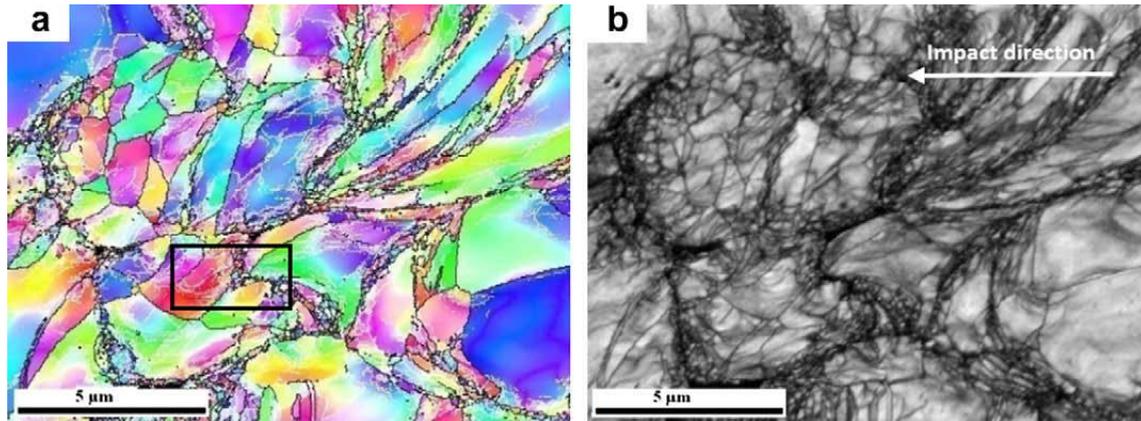


Figure 1-27 Caractérisation EBSD de la section transversale d'un revêtement Ni obtenu par projection à froid [148]

Une caractérisation par EBSD d'un dépôt de nickel conclut aussi à une recristallisation dynamique à l'interface [148]. En effet la présence de grains ultra fins et fortement désorientés a été observée, Figure 1-27. Par cette observation, un mécanisme fondé sur une recristallisation dynamique localisée à l'interface entre particules a pu être proposé, Figure 1-28 [148]. Il ressort alors que la configuration microstructurale de l'interface, notamment la taille des grains recristallisés, dépend du point de fusion du matériau ainsi que de son niveau d'énergie attesté par les défauts d'empilement.

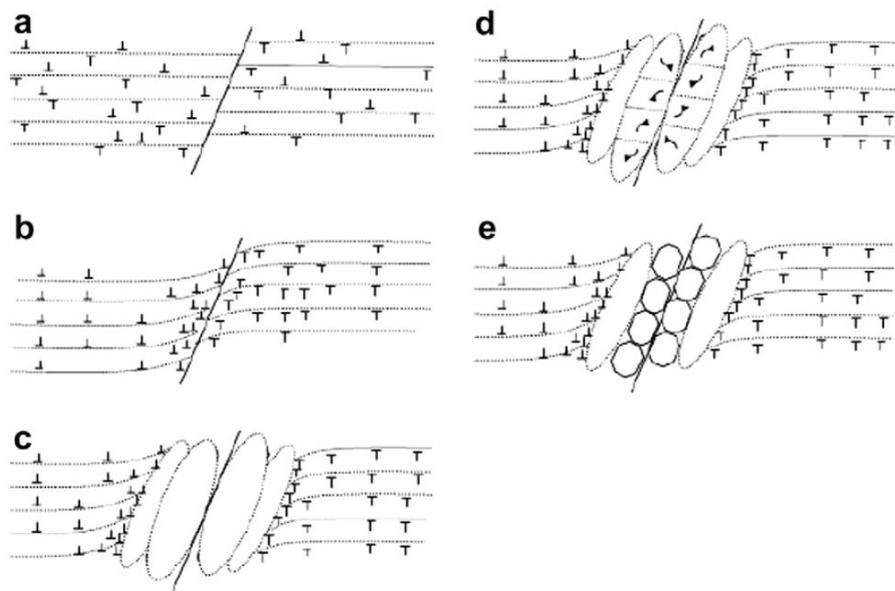


Figure 1-28 Mécanisme de recristallisation à l'interface [148]

1.7. Objectifs de la thèse

Bien que de nombreuses études aient porté sur les mécanismes de liaison générés en projection à froid, un consensus sur la théorie des mécanismes de liaison n'a pas encore été trouvé. Aujourd'hui, les mécanismes de liaison proposés comprennent ceux liés aux phénomènes d'adhérence, d'ancrage mécanique et de formation de bandes de cisaillement adiabatique mais aucune hypothèse n'est proposée pour connaître l'importance de l'un par rapport à l'autre, ni de leur chronologie. Conjugée entre transformations rapides à petite échelle, vitesses de déformation élevées et modifications complexes des propriétés des matériaux, la modélisation tout comme la validation expérimentale s'avèrent extrêmement difficiles.

Sur la base des connaissances établies et présentées dans ce chapitre bibliographique, connaissances apportées par les résultats de recherches expérimentales et numériques, il nous ait apparu intéressant de mener une étude dédiée aux mécanismes de liaison initiés lors de la projection à froid. C'est pourquoi, ces travaux de thèse ont l'objectif de mettre en évidence les mécanismes de liaison à l'impact des particules projetées par projection à froid. Il s'agit d'observer directement la surface de contact entre la particule et le substrat de manière à approfondir notre compréhension du mécanisme de liaison revêtement/substrat.

Les démarches réalisées dans cette thèse visent à étudier la déformation du matériau en projection à froid et de comprendre les mécanismes de liaison au cours de sa déformation. Pour cela, notre choix s'est porté sur la projection de particules de Ni et Inox sur un substrat soit en Al soit en Inox. Dans ce contexte d'étude, il s'agit, au travers de modifications de paramètres opératoires (pression du gaz principal, température de préchauffage des particules et du substrat):

- d'étudier la liaison interfaciale entre les particules et le substrat
- d'étudier les caractéristiques de la liaison interfaciale dans les revêtements

- d'identifier les paramètres principaux qui contribuent à modifier l'adhérence des revêtements.

Références:

- [1-1] E. Irissou, J.-G. Legoux, A.N. Ryabinin, B. Jodoin, C. Moreau. Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property, *Journal of Thermal Spray Technology* 17(4) (2008).
- [1-2] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V.M. Fomin. Cold spray technology, Elsevier, 2006.
- [1-3] Krömer, Werner. Overview of the global thermal spray market and research trends in Europe, *Welding & Cutting* (2012) 377.
- [1-4] C. Lee, J. Kim. Microstructure of Kinetic Spray Coatings: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology* 24 (2015) 592-610.
- [1-5] R. McCune, A. Papyrin, J. Hall, W. Riggs, P. Zajchowski. An exploration of the cold gas-dynamic spray method for several materials systems. ASM International, Materials Park, OH (United States), 1995.
- [1-6] X. Suo, S. Yin, M.-P. Planche, T. Liu, H. Liao. Strong effect of carrier gas species on particle velocity during cold spray processes, *Surface and Coatings Technology* 268 (2015) 90-93.
- [1-7] X. Suo. Réalisation et caractérisation des revêtements à base magnésium élaborés par projection à froid. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2012.
- [1-8] S. Yin, M. Meyer, W. Li, H. Liao, R. Lupoi. Gas Flow, Particle Acceleration, and Heat Transfer in Cold Spray: A review, *Journal of Thermal Spray Technology* (2016).
- [1-9] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen. From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 794-808.
- [1-10] C.W. Ziemian, M.M. Sharma, B.D. Bouffard, T. Nissley, T.J. Eden. Effect of substrate surface roughening and cold spray coating on the fatigue life of AA2024 specimens, *Materials & Design* 54 (2014) 212-221.
- [1-11] S. Yin, Q. Liu, H. Liao, X. Wang. Effect of injection pressure on particle acceleration, dispersion and deposition in cold spray, *Computational Materials Science* 90 (2014) 7-15.
- [1-12] H. Ye, J. Wang. Preparation of aluminum coating on Lexan by cold spray, *Materials Letters* 137 (2014) 21-24.
- [1-13] S. Grigoriev, A. Okunkova, A. Sova, P. Bertrand, I. Smurov. Cold spraying: From process fundamentals towards advanced applications, *Surface and Coatings Technology* (2014).

- [1-14] B. Al-Mangour, R. Mongrain, E. Irissou, S. Yue. Improving the strength and corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications using cold spray, *Surface and Coatings Technology* 216 (2013) 297-307.
- [1-15] N.M. Chavan, M. Ramakrishna, P.S. Phani, D.S. Rao, G. Sundararajan. The influence of process parameters and heat treatment on the properties of cold sprayed silver coatings, *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 4798-4807.
- [1-16] H. Lee, H. Shin, S. Lee, K. Ko. Effect of gas pressure on Al coatings by cold gas dynamic spray, *Materials Letters* 62 (2008) 1579-1581.
- [1-17] W.-Y. Li, C.-J. Li. Optimal design of a novel cold spray gun nozzle at a limited space, *Journal of thermal spray technology* 14 (2005) 391-396.
- [1-18] B. Jodoin. Cold Spray Nozzle Mach Number Limitation, *Journal of Thermal Spray Technology* 11(4) (2001).
- [1-19] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H.J. Richter. An Analysis of the Cold Spray Process and Its Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 11(4) (2002) 542.
- [1-20] A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev, S.V. Klinkov. The Features of Cold Spray Nozzle Design, *Journal of Thermal Spray Technology* 10(2) (2001) 375.
- [1-21] S. Yin, M. Zhang, Z. Guo, H. Liao, X. Wang. Numerical investigations on the effect of total pressure and nozzle divergent length on the flow character and particle impact velocity in cold spraying, *Surface and Coatings Technology* 232 (2013) 290-297.
- [1-22] W.-Y. Li, S. Yin, X. Guo, H. Liao, X.-F. Wang, C. Coddet. An Investigation on Temperature Distribution Within the Substrate and Nozzle Wall in Cold Spraying by Numerical and Experimental Methods, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2011) 41-48.
- [1-23] M Grujicic, W.S. DeRosset, D. Helfritch. Flow analysis and nozzle-shape optimization for the cold-gas dynamic-spray process, *J. Engineering Manufacture* 217 Part B (2003).
- [1-24] W.-Y. Li, H. Liao, G. Douchy, C. Coddet. Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, *Materials & Design* 28 (2007) 2129-2137.
- [1-25] H. Tabbara, S. Gu, D.G. McCartney, T.S. Price, P.H. Shipway. Study on Process Optimization of Cold Gas Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2010) 608-620.
- [1-26] X.K. Suo, T.K. Liu, W.Y. Li, Q.L. Suo, M.P. Planche, H.L. Liao. Numerical study on the effect of nozzle dimension on particle distribution in cold spraying, *Surface and Coatings Technology* 220 (2013) 107-111.

- [1-27] 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 (2002) 237–252.
- [1-28] L. Wenya, L. Chanjiu. Optimization of spray conditions in cold spraying based on numerical analysis of particle velocity, *Nonferrous Met. Soc. China* 14 (2004).
- [1-29] Y. Xie, S. Yin, C. Chen, M.-P. Planche, H. Liao, R. Lupoi. New insights into the coating/substrate interfacial bonding mechanism in cold spray, *Scripta Materialia* 125 (2016) 1-4.
- [1-30] W. Li, K. Yang, D. Zhang, X. Zhou, X. Guo. Interface behavior of particles upon impacting during cold spraying of Cu/Ni/Al mixture, *Materials & Design* 95 (2016) 237-246.
- [1-31] G. Byun, J. Kim, C. Lee, S.J. Kim, S. Lee. Kinetic Spraying Deposition of Reactive-Enhanced Al-Ni Composite for Shaped Charge Liner Applications, *Journal of Thermal Spray Technology* 25 (2016) 483-493.
- [1-32] S. Yin, Y. Xie, X. Suo, H. Liao, X. Wang. Interfacial bonding features of Ni coating on Al substrate with different surface pretreatments in cold spray, *Materials Letters* 138 (2015) 143-147.
- [1-33] S. Yin, X. Suo, Y. Xie, W. Li, R. Lupoi, H. Liao. Effect of substrate temperature on interfacial bonding for cold spray of Ni onto Cu, *Journal of Materials Science* 50 (2015) 7448-7457.
- [1-34] M. Winnicki, A. Małachowska, G. Dudzik, M. Rutkowska-Gorczyca, M. Marciniak, K. Abramski, A. Ambroziak, L. Pawłowski. Numerical and experimental analysis of copper particles velocity in low-pressure cold spraying process, *Surface and Coatings Technology* 268 (2015) 230-240.
- [1-35] P. Podrabinnik, S. Grigoriev, I. Shishkovsky. Laser post annealing of cold-sprayed Al/alumina–Ni composite coatings, *Surface and Coatings Technology* 271 (2015) 265-268.
- [1-36] R.G. Maev, V. Leshchynsky, E. Strumban, D. Dzhurinskiy, J. Kocimski, E. Maeva. Structure and Mechanical Properties of Thick Copper Coating Made by Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology* 25 (2015) 113-122.
- [1-37] X.-T. Luo, Y.-K. Wei, Y. Wang, C.-J. Li. Microstructure and mechanical property of Ti and Ti6Al4V prepared by an in-situ shot peening assisted cold spraying, *Materials & Design* 85 (2015) 527-533.
- [1-38] J.-G. Lee, D.-Y. Kim, B. Kang, D. Kim, S.S. Al-Deyab, S.C. James, S.S. Yoon. Thin film metallization by supersonic spraying of copper and nickel nanoparticles on a silicon substrate, *Computational Materials Science* 108 (2015) 114-120.

- [1-39] P. Jakupi, P.G. Keech, I. Barker, S. Ramamurthy, R.L. Jacklin, D.W. Shoosmith, D.E. Moser. Characterization of commercially cold sprayed copper coatings and determination of the effects of impacting copper powder velocities, *Journal of Nuclear Materials* 466 (2015) 1-11.
- [1-40] A. Farjam, Y. Cormier, P. Dupuis, B. Jodoin, A. Corbeil. Influence of Alumina Addition to Aluminum Fins for Compact Heat Exchangers Produced by Cold Spray Additive Manufacturing, *Journal of Thermal Spray Technology* 24 (2015) 1256-1268.
- [1-41] P. Coddet, C. Verdy, C. Coddet, F. Debray, F. Lecouturier. Mechanical properties of thick 304L stainless steel deposits processed by He cold spray, *Surface and Coatings Technology* 277 (2015) 74-80.
- [1-42] P. Coddet, C. Verdy, C. Coddet, F. Debray. Effect of cold work, second phase precipitation and heat treatments on the mechanical properties of copper–silver alloys manufactured by cold spray, *Materials Science and Engineering: A* 637 (2015) 40-47.
- [1-43] G. Shayegan, H. Mahmoudi, R. Ghelichi, J. Villafuerte, J. Wang, M. Guagliano, H. Jahed. Residual stress induced by cold spray coating of magnesium AZ31B extrusion, *Materials & Design* 60 (2014) 72-84.
- [1-44] M.R. Rokni, C.A. Widener, G.A. Crawford. Microstructural evolution of 7075 Al gas atomized powder and high-pressure cold sprayed deposition, *Surface and Coatings Technology* 251 (2014) 254-263.
- [1-45] M. Villa, S. Dosta, J.M. Guilemany. Optimization of 316L stainless steel coatings on light alloys using Cold Gas Spray, *Surface and Coatings Technology* 235 (2013) 220-225.
- [1-46] T. Suhonen, T. Varis, S. Dosta, M. Torrell, J.M. Guilemany. Residual stress development in cold sprayed Al, Cu and Ti coatings, *Acta Materialia* 61 (2013) 6329-6337.
- [1-47] A. Sova, S. Grigoriev, A. Okunkova, I. Smurov. Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on aluminium surface with following laser post-treatment, *Surface and Coatings Technology* 235 (2013) 283-289.
- [1-48] S.B. Pitchuka, B. Boesl, C. Zhang, D. Lahiri, A. Nieto, G. Sundararajan, A. Agarwal. Dry Sliding Wear Behavior of Cold Sprayed Aluminum Amorphous/Nanocrystalline Alloy Coatings, *Surface and Coatings Technology* (2013).
- [1-49] K. Spencer, V. Luzin, N. Matthews, M.X. Zhang. Residual stresses in cold spray Al coatings: The effect of alloying and of process parameters, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 4249-4255.

- [1-50] K. Kang, G. Bae, J. Won, C. Lee. Mechanical property enhancement of kinetic sprayed Al coatings reinforced by multi-walled carbon nanotubes, *Acta Materialia* 60 (2012) 5031-5039.
- [1-51] K.H. Ko, J.O. Choi, H. Lee, B.J. Lee. Influence of oxide chemistry of feedstock on cold sprayed Cu coatings, *Powder Technology* 218 (2012) 119-123.
- [1-52] K.H. Ko, H. Lee, J.O. Choi. Effect of Sn particle size on the intermetallic compound formations of cold sprayed Sn–Ni coatings, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2970-2977.
- [1-53] X.-J. Ning, J.-H. Kim, H.-J. Kim, C. Lee. Characteristics and heat treatment of cold-sprayed Al–Sn binary alloy coatings, *Applied Surface Science* 255 (2009) 3933-3939.
- [1-54] X.-J. Ning, J.-H. Jang, H.-J. Kim, C.-J. Li, L. Changhee. Cold spraying of Al–Sn binary alloy: Coating characteristics and particle bonding features, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1681-1687.
- [1-55] X.K. Suo, M. Yu, W.Y. Li, M.P. Planche, H.L. Liao. Effect of Substrate Preheating on Bonding Strength of Cold-Sprayed Mg Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2012) 1091-1098.
- [1-56] R. Ghelichi, S. Bagherifard, D. Mac Donald, M. Brochu, H. Jahed, B. Jodoin, M. Guagliano. Fatigue strength of Al alloy cold sprayed with nanocrystalline powders, *International Journal of Fatigue* 65 (2014) 51-57.
- [1-57] P. Richer, B. Jodoin, L. Ajdelsztajn, E.J. Lavernia. Substrate Roughness and Thickness Effects on Cold Spray Nanocrystalline Al–Mg Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 15(2) (2006).
- [1-58] A. Bacciochini, M.I. Radulescu, M. Yandouzi, G. Maines, J.J. Lee, B. Jodoin. Reactive structural materials consolidated by cold spray: Al–CuO thermite, *Surface and Coatings Technology* 226 (2013) 60-67.
- [1-59] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao. Cold spray coating: review of material systems and future perspectives, *Surface Engineering* 30 (2014) 369-395.
- [1-60] M. Yu, W.Y. Li, X.K. Suo, H.L. Liao. Effects of gas temperature and ceramic particle content on microstructure and microhardness of cold sprayed SiCp/Al 5056 composite coatings, *Surface and Coatings Technology* 220 (2013) 102-106.
- [1-61] M. Yandouzi, A.J. Böttger, R.W.A. Hendrikx, M. Brochu, P. Richer, A. Charest, B. Jodoin. Microstructure and mechanical properties of B4C reinforced Al-based matrix composite coatings deposited by CGDS and PGDS processes, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 2234-2246.

- [1-62] G.-C. Ji, X. Chen, H.-T. Wang, X.-B. Bai, Z.-X. Dong. Deformation Behaviors of Cold-Sprayed WC-Co Particles, *Journal of Thermal Spray Technology* 24 (2015) 1100-1110.
- [1-63] S. Dosta, M. Couto, J.M. Guilemany. Cold spray deposition of a WC-25Co cermet onto Al7075-T6 and carbon steel substrates, *Acta Materialia* 61 (2013) 643-652.
- [1-64] H.-J. Kim, C.-H. Lee, S.-Y. Hwang. Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition, *Materials Science and Engineering: A* 391 (2005) 243-248.
- [1-65] K. Spencer, D.M. Fabijanic, M.X. Zhang. The influence of Al₂O₃ reinforcement on the properties of stainless steel cold spray coatings, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 3275-3282.
- [1-66] K. Spencer, D.M. Fabijanic, M.X. Zhang. The use of Al-Al₂O₃ cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 336-344.
- [1-67] N.T. Salim, M. Yamada, H. Nakano, K. Shima, H. Isago, M. Fukumoto. The effect of post-treatments on the powder morphology of titanium dioxide (TiO₂) powders synthesized for cold spray, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 366-371.
- [1-68] S. Kozerski, F.-L. Toma, L. Pawlowski, B. Leupolt, L. Latka, L.-M. Berger. Suspension plasma sprayed TiO₂ coatings using different injectors and their photocatalytic properties, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 980-986.
- [1-69] G.-J. Yang, C.-J. Li, F. Han, W.-Y. Li, A. Ohmori. Low temperature deposition and characterization of TiO₂ photocatalytic film through cold spray, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3979-3982.
- [1-70] A.S. Alhulaifi, G.A. Buck, W.J. Arbogast. Numerical and Experimental Investigation of Cold Spray Gas Dynamic Effects for Polymer Coating, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2012) 852-862.
- [1-71] D.M. Chun, M.H. Kim, J.C. Lee, S.H. Ahn. TiO₂ coating on metal and polymer substrates by nano-particle deposition system (NPDS), *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 57 (2008) 551-554.
- [1-72] Y. Xu, I.M. Hutchings. Cold spray deposition of thermoplastic powder, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3044-3050.
- [1-73] D.-M. Chun, M.-H. Kim, J.-C. Lee, S.-H. Ahn. A nano-particle deposition system for ceramic and metal coating at room temperature and low vacuum conditions, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 9 (2008) 51-53.
- [1-74] Y.Y. Wang, Y. Liu, C.J. Li, G.J. Yang, K. Kusumoto. Electrical and mechanical properties of nano-structured TiN coatings deposited by vacuum cold spray, *Vacuum* 86 (2012) 953-959.

- [1-75] G.-J. Yang, C.-J. Li, K.-X. Liao, X.-L. He, S. Li, S.-Q. Fan. Influence of gas flow during vacuum cold spraying of nano-porous TiO₂ film by using strengthened nanostructured powder on performance of dye-sensitized solar cell, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4709-4713.
- [1-76] G.-J. Yang, C.-J. Li, S.-Q. Fan, Y.-Y. Wang, C.-X. Li. Influence of Annealing on Photocatalytic Performance and Adhesion of Vacuum Cold-Sprayed Nanostructured TiO₂ Coating, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 873-880.
- [1-77] S.-Q. Fan, C.-J. Li, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang, J.-C. Gao, Y.-X. Xi. Fabrication of Nano-TiO₂ Coating for Dye-Sensitized Solar Cell by Vacuum Cold Spraying at Room Temperature, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 893-897.
- [1-78] S.-Q. Fan, C.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Liu, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang. Preliminary Study of Performance of Dye-Sensitized Solar Cell of Nano-TiO₂ Coating Deposited by Vacuum Cold Spraying, *Materials Transactions* 47 (2006) 1703-1709.
- [1-79] S. Yin, P. He, H. Liao, X. Wang. Deposition Features of Ti Coating Using Irregular Powders in Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology* 23 (2014) 984-990.
- [1-80] X.-J. Ning, J.-H. Jang, H.-J. Kim. The effects of powder properties on in-flight particle velocity and deposition process during low pressure cold spray process, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7449-7455.
- [1-81] B. Jodoin, L. Ajdelsztajn, E. Sansoucy, A. Zúñiga, P. Richer, E.J. Lavernia. Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3422-3429.
- [1-82] D. Goldbaum, J. Ajaja, R.R. Chromik, W. Wong, S. Yue, E. Irissou, J.-G. Legoux. Mechanical behavior of Ti cold spray coatings determined by a multi-scale indentation method, *Materials Science and Engineering: A* 530 (2011) 253-265.
- [1-83] H. Fukanuma, N. Ohno, B. Sun, R. Huang. In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1935-1941.
- [1-84] M. Grujicic, C.L. Zhao, C. Tong, W.S. DeRosset, D. Helfrich. Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process, *Materials Science and Engineering: A* 368 (2004) 222-230.
- [1-85] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, W. O'Neill. Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1443-1454.
- [1-86] W.Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, G. Zhang, H.L. Liao, C.J. Li, C. Coddet. Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying, *Materials & Design* 29 (2008) 297-304.

- [1-87] C. Li, W. Li, Y. Wang. Effect of Spray Angle on Deposition Characteristics in Cold Spraying, (2003).
- [1-88] M. Fukumoto, H. Wada, K. Tanabe, M. Yamada, E. Yamaguchi, A. Niwa, M. Sugimoto, M. Izawa. Effect of Substrate Temperature on Deposition Behavior of Copper Particles on Substrate Surfaces in the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 643-650.
- [1-89] S. Yin, X. Suo, Z. Guo, H. Liao, X. Wang. Deposition features of cold sprayed copper particles on preheated substrate, *Surface and Coatings Technology* 268 (2015) 252-256.
- [1-90] Y. Watanabe, C. Yoshida, K. Atsumi, M. Yamada, M. Fukumoto. Influence of Substrate Temperature on Adhesion Strength of Cold-Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* (2014).
- [1-91] K.R. Ernst, J. Braeutigam, F. Gaertner, T. Klassen. Effect of Substrate Temperature on Cold-Gas-Sprayed Coatings on Ceramic Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (2012) 422-432.
- [1-92] J.G. Legoux, E. Irissou, C. Moreau. Effect of Substrate Temperature on the Formation Mechanism of Cold-Sprayed Aluminum, Zinc and Tin Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 619-626.
- [1-93] P. Richer, B. Jodoin, K. Taylor, E. Sansoucy, M. Johnson, L. Ajdelsztajn. Effect of particle geometry and substrate preparation in cold spray, *Thermal Spray 2005: Explore its surfacing potential* (2005) 2-4.
- [1-94] C.K.S. Moy, J. Cairney, G. Ranzi, M. Jahedi, S.P. Ringer. Investigating the microstructure and composition of cold gas-dynamic spray (CGDS) Ti powder deposited on Al 6063 substrate, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 3739-3749.
- [1-95] A.C. Hall, L.N. Brewer, T.J. Roemer. Preparation of Aluminum Coatings Containing Homogenous Nanocrystalline Microstructures Using the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (2008) 352-359.
- [1-96] W.B. Choi, L. Li, V. Luzin, R. Neiser, T. Gnäupel-Herold, H.J. Prask, S. Sampath, A. Gouldstone. Integrated characterization of cold sprayed aluminum coatings, *Acta Materialia* 55 (2007) 857-866.
- [1-97] X. MENG, J. ZHANG, J. ZHAO, W. HAN, Y. LIANG. Influence of annealing treatment on microstructure and properties of cold sprayed stainless steel coatings.pdf>, *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)* 24 (2011) 92-100.
- [1-98] W. Han, X.-m. Meng, J.-b. Zhang, J. Zhao. Elastic Modulus of 304 Stainless Steel Coating by Cold Gas Dynamic Spraying, *Journal of Iron and Steel Research, International* 19 (2012) 73-78.

- [1-99] W.Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, G. Zhang, H.L. Liao, C. Coddet. Deposition characteristics of Al–12Si alloy coating fabricated by cold spraying with relatively large powder particles, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7124-7130.
- [1-100] L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, P. Richer, E. Sansoucy, E.J. Lavernia. Cold Gas Dynamic Spraying of Iron-Base Amorphous Alloy, *Journal of Thermal Spray Technology* 15(4) (2006) 495-500.
- [1-101] H.-R. Wang, W.-Y. Li, L. Ma, J. Wang, Q. Wang. Corrosion behavior of cold sprayed titanium protective coating on 1Cr13 substrate in seawater, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 5203-5206.
- [1-102] K. Spencer, M.X. Zhang. Heat treatment of cold spray coatings to form protective intermetallic layers, *Scripta Materialia* 61 (2009) 44-47.
- [1-103] L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, J.M. Schoenung. Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1166-1172.
- [1-104] LEONARDO AJDELSZTAJN, BERTRAND JODOIN, GEORGE E. KIM, J.M. SCHOENUNG. Cold Spray Deposition of Nanocrystalline Aluminum Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 36A (2005) 657.
- [1-105] 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 (2005) 2991-3000.
- [1-106] T. Klassen, F. Gärtner, T. Schmidt, J.O. Kliemann, K. Onizawa, K.R. Donner, H. Gutzmann, K. Binder, H. Kreye. Basic principles and application potentials of cold gas spraying. *Bindemechanismen und potenzielle Anwendungen des Kaltgasspritzens, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 41 (2010) 575-584.
- [1-107] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye. Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Materialia* 51 (2003) 4379-4394.
- [1-108] C.-J. Li, W.-Y. Li, H. Liao. Examination of the Critical Velocity for Deposition of Particles in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006) 212-222.
- [1-109] M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, D. Helfrich. Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process, *Applied Surface Science* 219 (2003) 211-227.
- [1-110] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia* 54 (2006) 729-742.

- [1-111] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt, H. Kreye. The Cold Spray Process and Its Potential for Industrial Applications, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006) 223-232.
- [1-112] R.C. Dykhuizen, M.F. Smith. Gas Dynamic Principles of Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology* 7(2) (1998) 205-212.
- [1-113] B. Jodoin. Cold Spray Nozzle Mach Number Limitation, *Journal of Thermal Spray Technology* 11(4) (2001) 496.
- [1-114] B. Jodoin, F. Raletz, M. Vardelle. Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4424-4432.
- [1-115] Sudharshan Phani Pardhasaradhi, Vishnukanthan Venkatachalapathy, Shrikant V Joshi, S. Govindan. Optical Diagnostics Study of Gas Particle Transport Phenomena in Cold Gas Dynamic Spraying and Comparison with Model Predictions, *Journal of Thermal Spray Technology* 17(4) (2008) 551.
- [1-116] T. Han, Z. Zhao, B.A. Gillispie, J.R. Smith. Effects of Spray Conditions on Coating Formation by the Kinetic Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005) 373-383.
- [1-117] Min-Wook Lee, Jung-Jae Park, Do-Yeon Kim, Sam S. Yoon, Ho-Young Kim, Scott C. James, Sanjeev Chandra, T. Coyle. Numerical Studies on the Effects of Stagnation Pressure and Temperature on Supersonic Flow Characteristics in Cold Spray Applications, *Journal of Thermal Spray Technology* 20(5) (2011) 1085.
- [1-118] Victor K. Champagne, D. J., Helfritch, Surya P.G. Dinavahi, P.F. Leyman. Theoretical and Experimental Particle Velocity in Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology* 20(3) (2011) 425.
- [1-119] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, A.A. Sova, I. Smurov. Calculation of Particle Parameters for Cold Spraying of Metal-Ceramic Mixtures, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 944-956.
- [1-120] F. Raletz, M. Vardelle, G. Ezo'o. Critical particle velocity under cold spray conditions, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1942-1947.
- [1-121] V.F. Kosarev, S.V. Klinkov, A.P. Alkhimov, A.N. Papyrin. On Some Aspects of Gas Dynamics of the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 12(2) (2002) 265-281.
- [1-122] B. Samareh, O. Stier, V. Lüthen, A. Dolatabadi. Assessment of CFD Modeling via Flow Visualization in Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 934-943.
- [1-123] M. Bray, A. Cockburn, W. O'Neill. The Laser-assisted Cold Spray process and deposit characterisation, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 2851-2857.

- [1-124] B. Jodoin. Cold Spray Nozzle Mach Number Limitation, *Journal of Thermal Spray Technology* 11(4) (2001) 496-507.
- [1-125] D. Zhang, P.H. Shipway, D.G. McCartney. Cold Gas Dynamic Spraying of Aluminum: The Role of Substrate Characteristics in Deposit Formation, *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005) 109-116.
- [1-126] R.C. Dykhuizen, M.F. Smith, D.L. Gilmore, R.A. Neiser, X. Jiang, S. Sampath. Impact of High Velocity Cold Spray Particles, *Journal of Thermal Spray Technology* 8(4) (1999) 559.
- [1-127] M. Grujicic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfrich. Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, *Materials & Design* 25 (2004) 681-688.
- [1-128] Q. Wang, N. Birbilis, M.-X. Zhang. Interfacial structure between particles in an aluminum deposit produced by cold spray, *Materials Letters* 65 (2011) 1576-1578.
- [1-129] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway, D. Zhang. Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 364-379.
- [1-130] P.C. King, M. Jahedi. Relationship between particle size and deformation in the cold spray process, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1735-1738.
- [1-131] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, T. Klassen. Cold spraying – A materials perspective, *Acta Materialia* (2016).
- [1-132] W.Y. Li, D.D. Zhang, C.J. Huang, S. Yin, M. Yu, F.F. Wang, H.L. Liao. Modelling of impact behaviour of cold spray particles: review, *Surface Engineering* 30 (2014) 299-308.
- [1-133] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, M. Rein. Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena, *Aerospace Science and Technology* 9 (2005) 582-591.
- [1-134] P.C. King, G. Bae, S.H. Zahiri, M. Jahedi, C. Lee. An Experimental and Finite Element Study of Cold Spray Copper Impact onto Two Aluminum Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2009) 620-634.
- [1-135] V.K. Champagne, D. Helfrich, P. Leyman, S. Grendahl, B. Klotz. Interface Material Mixing Formed by the Deposition of Copper on Aluminum by Means of the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005) 330-334.
- [1-136] LEONARDO AJDELSZTAJN, BERTRAND JODOIN, GEORGE E. KIM, J.M. SCHOENUNG. Cold Spray Deposition of Nanocrystalline Aluminum Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 36A (2005) 657-666.

- [1-137] K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, J. Karthikeyan. Transmission electron microscopy of cold sprayed 1100 aluminum coating, *Scripta Materialia* 53 (2005) 845-850.
- [1-138] S. Yin, X. Wang, W. Li, H. Liao, H. Jie. Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle, *Applied Surface Science* 259 (2012) 294-300.
- [1-139] W.-Y. Li, C.-J. Li, H. Liao. Significant influence of particle surface oxidation on deposition efficiency, interface microstructure and adhesive strength of cold-sprayed copper coatings, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4953-4958.
- [1-140] T.W. WRIGHT. SHEAR BAND SUSCEPTIBILITY: WORK HARDENING MATERIALS, *International Journal of Plasticity* 8 (1992) 583-602.
- [1-141] G. Bae, J.-i. Jang, C. Lee. Correlation of particle impact conditions with bonding, nanocrystal formation and mechanical properties in kinetic sprayed nickel, *Acta Materialia* 60 (2012) 3524-3535.
- [1-142] M. Grujicic, B. Pandurangan, W.C. Bell, M. Daqaq, L. Ma, N. Seyr, M. Erdmann, J. Holzleitner. A computational analysis and suitability assessment of cold-gas dynamic spraying of glass-fiber-reinforced poly-amide 6 for use in direct-adhesion polymer metal hybrid components, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2136-2145.
- [1-143] W.-Y. Li, W. Gao. Some aspects on 3D numerical modeling of high velocity impact of particles in cold spraying by explicit finite element analysis, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7878-7892.
- [1-144] L. Ajdelsztajn, A. Zúñiga, B. Jodoin, E.J. Lavernia. Cold gas dynamic spraying of a high temperature Al alloy, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2109-2116.
- [1-145] G. Bae, S. Kumar, S. Yoon, K. Kang, H. Na, H.-J. Kim, C. Lee. Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings, *Acta Materialia* 57 (2009) 5654-5666.
- [1-146] T.S. Price, P.H. Shipway, D.G. McCartney, E. Calla, D. Zhang. A Method for Characterizing the Degree of Inter-particle Bond Formation in Cold Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 566-570.
- [1-147] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, H. Kreye. Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 10064.
- [1-148] Y. Zou, W. Qin, E. Irissou, J.-G. Legoux, S. Yue, J.A. Szpunar. Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial region of cold-sprayed nickel coating: Electron backscatter diffraction characterization, *Scripta Materialia* 61 (2009) 899-902.

Chapitre 2. Procédé de projection, modèles numériques et moyens de caractérisation des dépôts utilisés au LERMPS

Ce chapitre présente l'ensemble des dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour ce travail de thèse :

- *Dans un premier temps, le procédé de projection à froid et ses équipements connexes conçus au laboratoire IRTES-LERMPS, les matériaux concernés (poudre et substrat) par l'étude et les traitements thermiques*
- *Dans un second temps, seront détaillés les différents moyens de diagnostic et de simulation employés pour l'étude des caractéristiques du jet et des particules en vol*
- *Dans un troisième et dernier temps, les techniques de préparation des échantillons et leur caractérisation.*

2.1. Moyens expérimentaux

2.1.1. Le système de projection à froid

Le système de projection à froid (Kinetic 3000, CGT GmbH, Germany) est utilisé pour fabriquer les dépôts. Ce système se compose d'une armoire de commande, d'un distributeur de poudre, d'un chauffeur de gaz et d'une buse de Laval. Le schéma descriptif de ces différents composants est présenté sur la Figure 2-1 . L'air comprimé ou l'azote sont employés comme gaz principal. L'armoire de commande est utilisée pour réguler la pression et la température du gaz. Ces paramètres de fonctionnement sont mesurés dans une chambre située en amont du passage du gaz dans la buse de projection. La pression maximale de gaz peut atteindre 4.0 MPa. Le gaz sous haute pression est chauffé par un chauffant à une température maximale de 800°C. Le débit de poudre est réglé par la rotation d'une roue doseuse située dans le distributeur de poudre. La poudre est injectée axialement dans la buse de Laval avant son col. Le gaz porteur est le gaz argon ou l'air et, afin d'éviter d'avoir des retours de gaz chauds dans le système d'alimentation en poudre, le gaz porteur est en légère surpression par rapport au gaz porteur principal. Les particules sont alors accélérées par le gaz principal jusqu'à atteindre des vitesses élevées, plus de 300 m·s⁻¹. Les particules percutent finalement le substrat pour former le revêtement. En accord avec la littérature [1-4], les substrats sont

généralement préchauffés pour optimiser le rendement de dépôt et aussi les propriétés du revêtement.

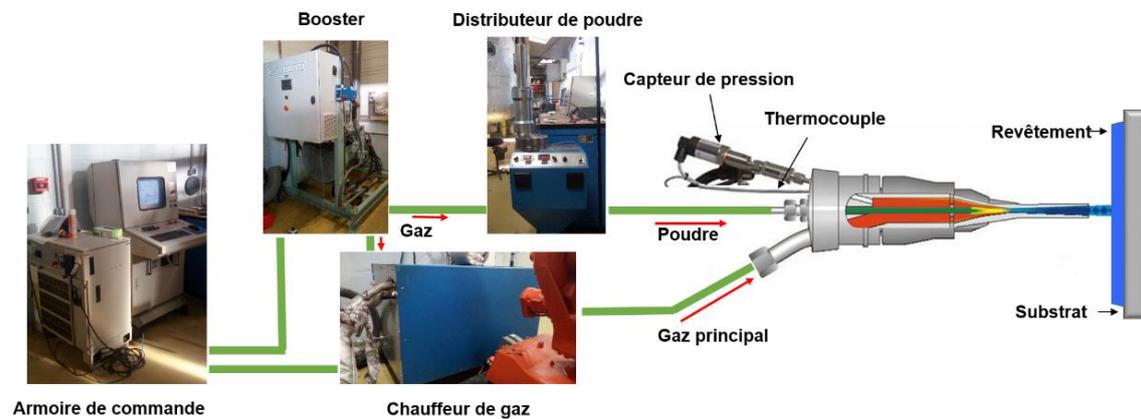


Figure 2-1 Photos du système de projection à froid

2.1.2. La buse de projection

L'ensemble des échantillons (dépôts et écrasements de particules) a été obtenu avec le même type de buse, à savoir une buse MOC (type 24 commercialisé par CGT [5]). La géométrie et les dimensions de cette buse sont illustrées en Figure 2-2. Comme montré sur cette figure, les dimensions de chacune des parties sont:

- le diamètre d'entrée : 18.2 mm
- la longueur de la partie convergente : 42.4mm
- la longueur de la partie divergente : 130mm
- le diamètre de la gorge : 2.7mm
- le diamètre de sortie : 7.8mm

ce qui correspond finalement à un rapport d'expansion de 8.3.

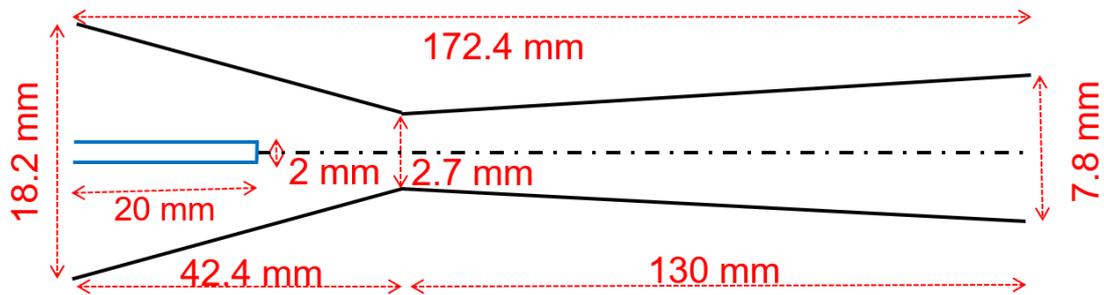


Figure 2-2 Schéma de la géométrie de la buse MOC (type 24, CGT)

La poudre est injectée axialement dans la buse, sa position d'entrée est indiquée sur la Figure 2-2 (Tube Bleu). La buse est refroidie par circulation d'eau afin d'éviter l'obstruction de la buse et aussi améliorer la fiabilité du système de projection [6]. Le système de refroidissement conçu maison est présenté sur la Figure 2-3.

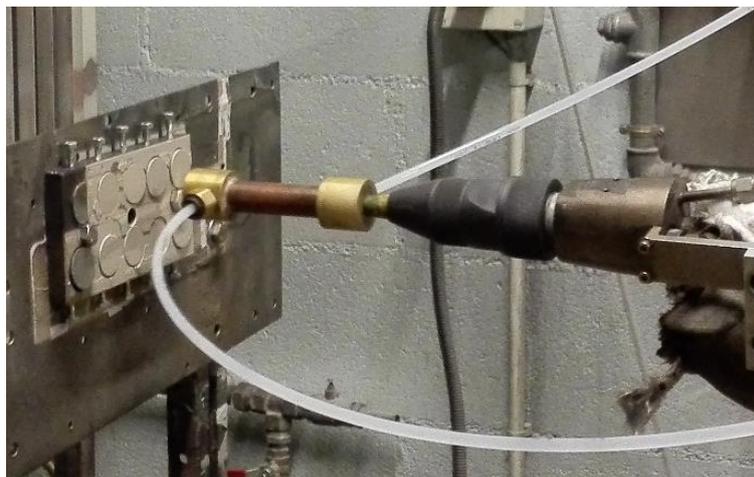


Figure 2-3 Photo du système de refroidissement de la buse

2.1.3. Les matériaux

Dans cette étude, deux poudres, Ni et Inox 316L sont projetées sur trois types de substrat : aluminium, Inox 316L et, alliage d'aluminium 2024 dans le but d'approfondir la compréhension du comportement à la déformation des couples particules/substrat et de mettre en évidence les mécanismes associés dans les revêtements. Quelques propriétés physiques des matériaux utilisés dans cette étude sont énumérées dans le Tableau 2-1

Tableau 2-1 Quelques propriétés physiques des matériaux utilisés

Poudres	Ni	Al	316L Inox	Al 2024
Masse volumique (kg·m ⁻³)	8908	2700	7920	2730
Point de fusion (°C)	1455	660	1375~1450	502~638
Dureté Vickers (MPa)	638	167	1373	137

2.1.4. Le système de préchauffage des substrats

Afin de favoriser l'adhésion des particules projetées, le préchauffage des substrats a été utilisé dans certains cas grâce à l'utilisation d'une flamme. La température de surface des substrats est mesurée par des thermocouples (testo 925 - Type K thermocouple) qui sont insérés sur la face arrière du substrat, comme indiqué sur la Figure 2-4. Lorsque la température du substrat atteint la température désirée, la projection débute et se termine après un nombre défini de passages de la torche devant le substrat.

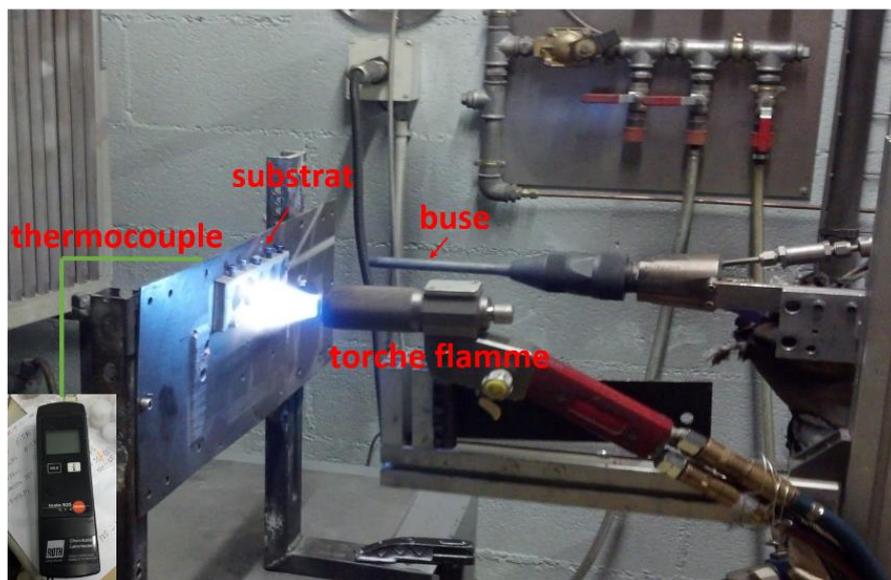


Figure 2-4 Photo du système de préchauffage du substrat

2.1.5. Les traitements thermiques

Afin de former la phase intermétallique à l'interface entre le substrat et le revêtement Al-Ni, les échantillons ont été traités thermiquement dans le four conventionnel (CHIDA, CD-1700X) ou dans le four mis au point au laboratoire qui permet de travailler sous atmosphère d'argon, cela afin d'éliminer les effets de l'oxygène. Les échantillons ont été chauffés à 400°C et ont été maintenus à cette température pendant environ 15 minutes avant qu'ils ne soient refroidis dans le four jusqu'à la température ambiante. Cette étude devrait permettre de révéler la présence d'une discontinuité de liaison interfaciale.

2.2. Modèle pour la simulation de la vitesse et de la température des particules

2.2.1. Le modèle relatif à l'écoulement compressible du gaz

Le logiciel commercial Fluent a été utilisé pour prédire la vitesse et la température des particules [7-12]. L'écoulement compressible du gaz est gouverné par les équations de conservation de masse, de moment et d'énergie. Le gaz est considéré comme un gaz parfait et la formulation basée sur la densité est utilisée pour la résolution de la variation des variables d'état. Le fluide est considéré comme newtonien dans le calcul par l'utilisation d'une viscosité constante qui est toutefois définie en fonction de la température selon la loi de Sutherland [7]. La formulation RANS permet de prendre en compte la turbulence de l'écoulement. Le modèle K- ϵ est utilisé pour décrire la loi de viscosité turbulente. La Figure 2-2 présente la modélisation du domaine géométrique en accord avec les dimensions des buses dont la géométrie de révolution permet la considération d'un modèle 2D axisymétrique moins onéreux en terme de temps de calcul et de mémoire stockée.

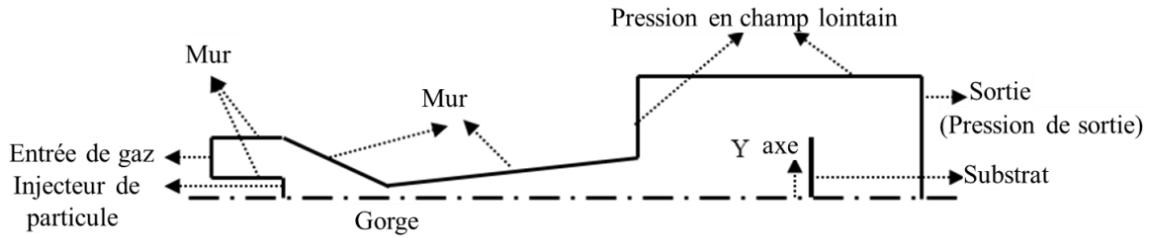


Figure 2-5 Modèle géométrique et conditions de frontières

Le domaine est spatialement discrétisé par un maillage quadrangulaire régulier. Les conditions limites du modèle sont indiquées sur la Figure 2-5. En amont de la buse, on applique une condition d'entrée en pression sur les zones d'entrée du gaz et de la particule. La pression du gaz porteur est plus importante que celle du gaz principal. La condition de sortie est une pression dont la valeur correspond à la pression atmosphérique standard soit 1 atm. La paroi de la buse est considérée adiabatique. La condition à la paroi est traitée par les lois standard de distribution pariétale de la vitesse [7]. Dans le modèle, toutes les particules sont injectées sur la surface d'entrée à une vitesse constante de $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.2.2. Le modèle d'interaction fluide/particule

L'accélération de particules a été calculée en utilisant la modélisation des phases discrètes (DPM). Le transfert de chaleur entre le gaz et les particules a été pris en compte, en revanche, les interactions entre particules ainsi que les effets des particules sur la phase de gaz ont été négligées [7].

L'accélération d'une particule sphérique par un écoulement de fluide peut être exprimée par l'équation suivante:

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{3C_d\rho_g}{4d_p\rho_p} (V_g - V_p) |V_g - V_p| \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Pour une particule sphérique lisse, C_d est donnée par:

$$C_d = a_1 + \frac{a_2}{Re} + \frac{a_3}{Re^2}, \quad (\text{Eq. 2-2})$$

$$a_1, a_2, a_3 = \begin{cases} 0; 24; 0 & 0 < Re < 0,1 \\ 3,69; 22,73; 0.0903 & 0,1 < Re < 1 \\ 1,222; 29.1667; -3.8889 & 1 < Re < 10 \\ 0,6167; 46,5; -116,67 & 10 < Re < 100 \\ 0,3644; 98,33; -2778 & 100 < Re < 1000 \\ 0,357; 148,62; -47500 & 1000 < Re < 5000 \\ 0,46; -490,546; 578700 & 5000 < Re < 10000 \\ 0,5191; -1662,5; 5416700 & Re \geq 10000 \end{cases}$$

En ce qui concerne le comportement thermique des particules métalliques, l'hypothèse est faite que la conduction de la chaleur à l'intérieur d'une particule est négligeable, si bien que la température de la particule est considérée comme isotherme. La vitesse de chauffage est décrite par:

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{6h}{C_{p-p} d_p \rho_p} (T_g - T_p) \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Le coefficient de transfert thermique est lié à la conductivité thermique du fluide gazeux par le nombre de Nusselt comme suit:

$$h = \frac{\lambda_g Nu}{d_p} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

Et le nombre de Nusselt est donné par:

$$Nu = 2 + 0.6 Pr^{1/3} Re^{1/2} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

avec le nombre de Prandtl et le nombre de Reynolds définis par :

$$Pr = \frac{\mu_g C_{p-g}}{\lambda_g} \quad (\text{Eq. 2-6}) \quad Re = \frac{\rho_g d_p |V_g - V_p|}{\mu_g} \quad (\text{Eq. 2-7})$$

La signification des symboles est indiquée dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 Signification des symboles

V_p	vitesse des particules, m/s	T_p	température des particules, K
V_g	vitesse du gaz, m/s	T _g	température du gaz, K
ρ_p	densité des particules, kg/m ³	C _{p-p}	capacité thermique de particules, J/kg/K
ρ_g	densité de gaz, kg/m ³	C _{p-g}	capacité thermique du gaz, J/kg/K
C_d	coefficient de traînée	h	coefficient de transfert thermique, W/m ² /K
a₁, a₂, a₃	Coefficients dans la formule de C _d	λ _g	conductivité thermique du gaz, W/m/K
Re	nombre de Reynolds	Nu	nombre de Nusselt
μ_g	viscosité dynamique du gaz, kg/m/s	Pr	nombre de Prandtl
dp	diamètre de particule, m	P	pression du gaz, Pa

2.2.3. Les matériaux et paramètres de simulation

Les simulations de vitesse et température de particule ont été effectuées par le logiciel Fluent et ont permis d'établir une comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans cet objectif de comparaison, les paramètres de simulation qui correspondent aux différents essais expérimentaux sont résumés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 Matériaux et paramètres de simulation étudiés en liaison avec les paramètres expérimentaux

	Particule de Ni projeté sous angle orienté	Particule de Ni projetée sous différente pression de gaz principal	Projection des particules d'Inox 316L
Gaz principal	air	air	air
Température du gaz principal (°C)	500	600	645
Pression du gaz principal (MPa)	3.0	2.0, 2.4 et 2.8	2.5
Gaz porteur	air	argon	argon
Température de gaz porteur (°C)	ambiante	ambiante	ambiante
Pression du gaz porteur (MPa)	3.1	3.0	3.0
Taille de particule (µm)	32	30	21
Forme de particule	sphérique	sphérique	sphérique
Distance de projection (mm)	30	30	30

2.3. Modèle pour la simulation des écrasements des particules

2.3.1. Le modèle de simulation dynamique

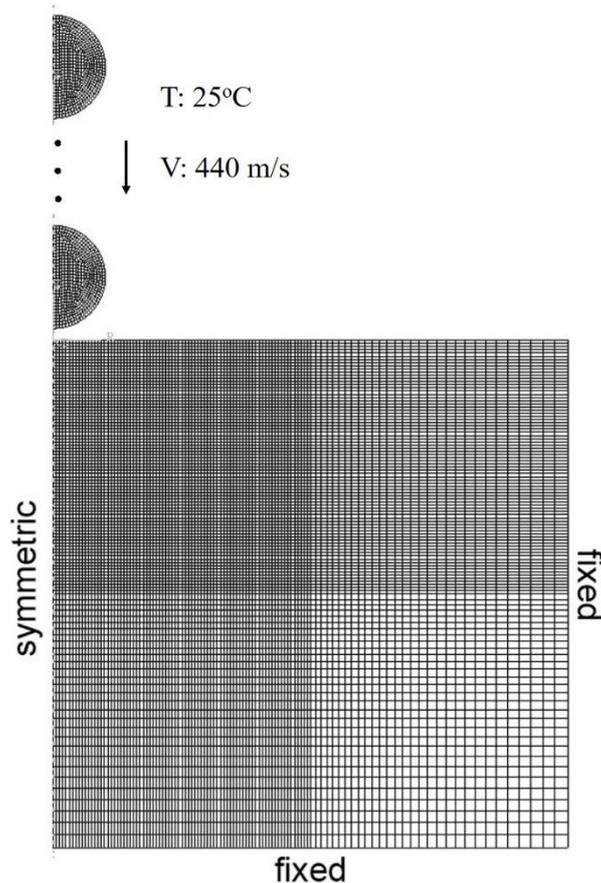


Figure 2-6 Domaine informatique, maillage et conditions aux limites du modèle FEA

Le processus d'impact à grande vitesse est modélisé en utilisant une analyse explicite lagrangienne par éléments finis (FEA) grâce au code ABAQUS. Les écrasements d'une particule isolée ou de multiples écrasements individuels sont simulés avec ce modèle. On utilise un modèle axisymétrique justifié par la symétrie axiale des particules qui permet la considération de cette configuration. Les conditions cinématiques du problème sont indiquées sur la Figure 2-6. Le domaine est maillé par des éléments quadrangulaires réguliers CAX4R. La gestion numérique du contact est traitée par la méthode de pénalité, tous ces processus étant supposés être adiabatiques.

Le domaine de calcul, les conditions de maillage et aux limites pour un impact multi-particule sont donnés sur la Figure 2-6. Pour un impact à particule, le maillage est partagé d'une manière similaire.

2.3.2. Le modèle de comportement du matériau

La loi constitutive de Johnson-Cook est utilisée pour rendre compte du comportement des particules et du substrat lors de la collision dans des conditions de forte de vitesse de déformation qui prévalent lors de la projection à froid. La simulation intègre la non-linéarité géométrique imputable au grand déplacement qui est un phénomène prévisible à l'interface particule/substrat lors de l'impact. Le critère de Von Mises définit la surface de charge, isotrope qui évolue selon le modèle d'érouissage de Johnson-Cook: [13]:

$$\sigma_y = \left[A + B \left(\varepsilon_e^p \right)^N \right] \cdot \left[1 + C \ln \varepsilon^* \right] \cdot \left[1 - \left(T^* \right)^M \right] \quad (\text{Eq. 2-8})$$

où A , B , N , C et M sont des constantes matérielles liées, ε_e^p est la déformation plastique effective, et ε^* est le taux de déformation plastique effective normalisée par rapport à une vitesse de déformation de référence. T^* est la température adimensionnelle définie comme suit:

$$T^* = \frac{T - T_0}{T_m - T_0} \quad (\text{Eq. 2-9})$$

où T_m est la température de fusion et T_0 est une température de référence.

L'équation d'état de Mie-Gruneisen décrit la variation de pression conformément à l'équilibre thermodynamique sous forte compression. Les propriétés mécaniques et thermiques sont considérées isotropes.

Le Tableau 2-4 présente les propriétés, des matériaux utilisés dans ce modèle [14-17].

Tableau 2-4 Quelques propriétés des matériaux utilisés dans la simulation des écrasements [14-17]

Poudres	Ni	Al	316 Inox
Masse volumique, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	8900	2710	7896
Conductivité thermique, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	90	218	16.3
Chaleur spécifique, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	456	904	446
Point de fusion, $^{\circ}\text{C}$	1455	660	1375
Limite d'élasticité, A, MPa	169	148	793
Coefficient de durcissement, B, MPa	648	345	510
Écrouissage, n	0.33	0.183	0.26
Constante de vitesse de déformation, C	0.006	0.001	0.014
exposant du ramollissement thermique, m	1.44	0.895	1.03

2.3.3. Paramètres de simulation

Dans cette étude, la simulation de la déformation est utilisée pour connaître l'état de pression et de température à la surface de contact des particules déposées. Les différents paramètres pour les simulations envisagées sont décrits dans le Tableau 2-5.

Tableau 2-5 Paramètres de la simulation de déformation des particules et substrats

	Impact de 20 et 40 particules	Impact de particule sous angle orienté
Type de particule	Ni	Ni
Taille de particule (μm)	32	32
Vitesse de particule ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	440	440
Température de particule ($^{\circ}\text{C}$)	ambiante	ambiante
Type de substrat	Al	316 Inox
Température de substrat ($^{\circ}\text{C}$)	ambiante	ambiante
Angle de projection	90°	90° et 75°

2.4. Dispositifs de mesure, d'observations et d'analyses

2.4.1. La mesure de la taille des poudres

La granulométrie des poudres a été mesurée par un granulomètre à diffraction laser (Malvern Mastersizer 2000), mesure basée sur l'interaction entre un écoulement de particules et un faisceau laser incident. Cette analyse granulométrique donne accès à différentes données quantitatives comme le diamètre d_{50} qui correspond à la taille limite en dessous de laquelle se situe 50% du volume de la population de particules considérées.

2.4.2. Les techniques d'observation de la microstructure

L'observation des sections transversales de la matière déposée (coupe du dépôt) est un aspect important pour étudier la qualité de revêtement et permettre d'évaluer leurs propriétés. Avant l'analyse au microscope optique, les échantillons ont été préparés selon les techniques métallographiques classiques [18]: les échantillons ont été sectionnés à l'aide d'une scie Struers Accutom-5, placés dans une résine époxy, puis polis à l'aide de la polisseuse Struers Planopol-3.

La microstructure des échantillons a été observée en microscopie optique à l'aide d'un microscope optique (OM, Nikon, Japon). Cet appareil a notamment permis de réaliser les observations à faible grandissement jusqu'à x100. Les images de microscopie optique ont été utilisées pour déterminer la qualité du revêtement formé.

Après analyse optique, des observations à plus fort grandissement ont été conduites à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, JSM5800LV, JEOL, Japon). Les échantillons ont eu besoin d'une étape de traitement supplémentaire pour permettre aux électrons d'évacuer la surface observée et empêcher l'accumulation de charges. Les échantillons ont donc subi un traitement de métallisation par l'ajout d'un film mince d'or et en utilisant du ruban adhésif conducteur.

La microscopie électronique à balayage (SEM) équipée d'électrons secondaires (LED), électrons rétrodiffusés (BED) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont été aussi employées.

2.4.3. La mesure de vitesse des particules en vol

La vitesse des particules moyenne et son écart type ont été mesurés par le système commercial CPS- DPV 2000 (Automation Lte, St-Bruno, QC, Canada) [19], Figure 2-7.

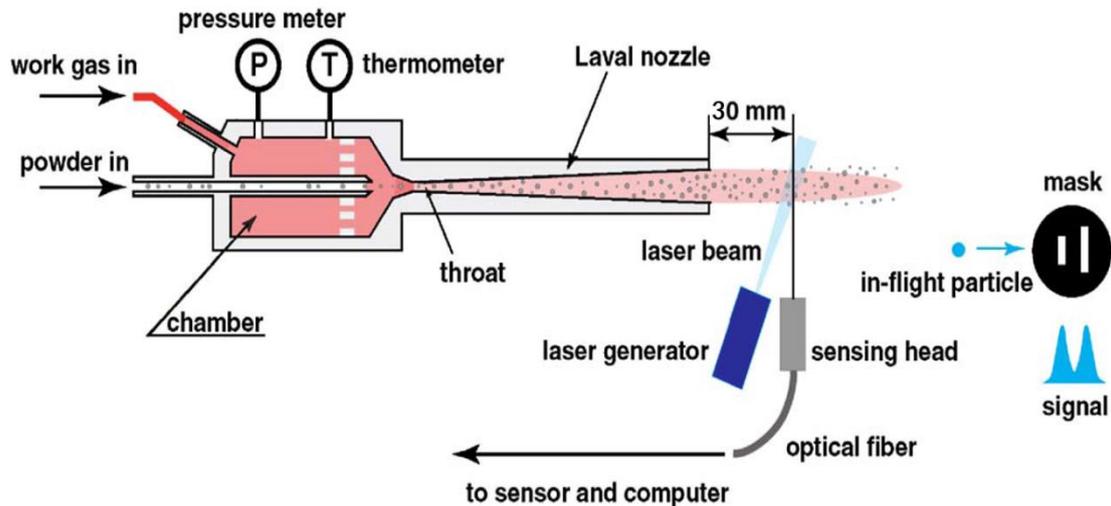


Figure 2-7 Schéma du dispositif expérimental de mesure des vitesses de particules en vol positionné sur le procédé de projection à froid - Tête de détection du signal et générateur de faisceau laser [19]

Basé sur le même principe de mesure que les mesures effectuées par système DPV 2000 [19], l'émission des particules est trop faible dans le cas de la projection à froid pour déclencher la détection des particules présentes dans le volume de mesure. Dans ces conditions, le système a été instrumenté d'un laser longueur d'onde 780 nm qui vient éclairer le volume de mesure pour permettre de détecter les particules qui y sont présentes. Les mesures ont toutes été réalisées à 30 mm de la sortie de la buse, sur l'axe du jet pour correspondre à la position du substrat. Le faisceau laser vise cet emplacement, soit encore un volume de mesure d'environ 1 mm^3 autour de cette position. Afin la mesure est réalisée par passage de la même particule devant le masque à deux fentes positionné sur la tête du détecteur selon la méthode « temps de vol ». La mesure permet d'isoler les caractéristiques en vitesse de chaque particule et finalement d'en déduire une valeur moyenne et un écart type de mesure.

2.4.4. La mesure de la porosité des dépôts

La porosité du dépôt est mesurée par logiciel Image J. Son principe est basé sur l'analyse d'images [20]. Les images sont enregistrées dans un premier temps sous

extension « .bmp » ou « .tiff », puis converties en modèle de gris. Dans un deuxième temps, une valeur critique de niveau de gris (gray level) est fixée de manière à juger si le point sur l'image en pixel peut être considéré comme une pore ou non. Finalement, un minimum de 15 images prises aléatoirement sur l'échantillon est analysé pour chaque dépôt de façon à déterminer une valeur moyenne et son écart type.

2.4.5. La technique de détachement d'une particule du substrat

Une fois les écrasements de particules individuelles effectués et de manière à observer distinctement les caractéristiques de la microstructure de la surface de contact particule/substrat, une nouvelle méthode a été proposée sur la base de celle utilisée pour les essais de traction. C'est avec ce principe que les particules déposées ont pu être détachées du substrat. Le schéma du principe est fourni dans la Figure 2-8. Une couche de colle adhésive mince (FM1000 adhésive, Couche Sales, LLC, USA) est badigeonnée entre la surface où se trouvent les particules impactées et la surface du pion de traction. Les particules sont alors piégées dans la colle présente sur le pion. Une autre couche de colle est étendue entre l'arrière de substrat et une nouvelle surface de pion. Les échantillons ainsi préparés sont placés dans un four à 185 °C pendant une durée de 2 puis soumis au test de traction (testeur de traction IC SCOFFIER, Estotest 50, France, avec une vitesse de 1.26 mm/min).

A la fin du test de traction, et lorsque la rupture a eu lieu à l'interface entre le substrat et le pion collé qui retient les particules, des particules peuvent être détachées du substrat. C'est la méthode qui a permis d'obtenir la surface fracturée de contact particule/substrat.

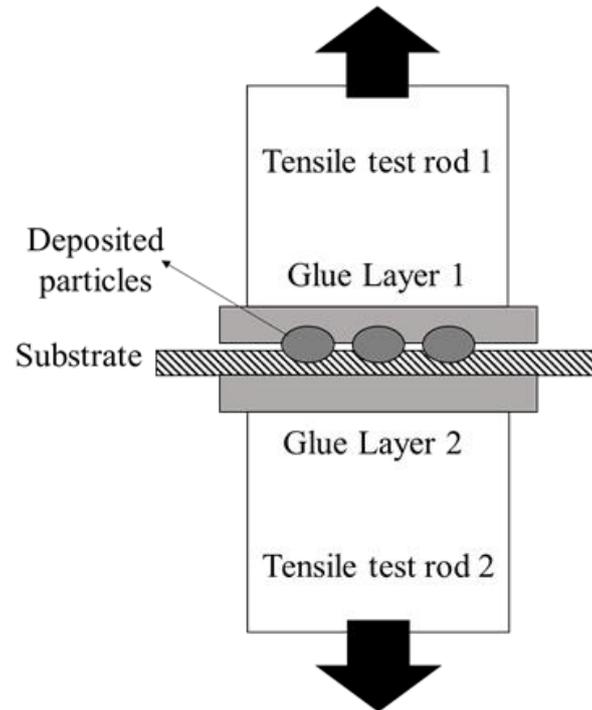


Figure 2-8 Schéma du dispositif expérimental pour détacher la particule de substrat

2.4.6. La mesure de l'adhérence des dépôts

L'adhérence des dépôts a été mesurée suivant la norme ASTM C-633-01 [21]. Le schéma de mesure est présenté sur la Figure 2-9. De manière similaire aux essais réalisés sur les écrasements de particules individuelles, la même procédure a été suivie pour la mesure de l'adhérence des dépôts. Ainsi, les échantillons de diamètre 25 mm et d'épaisseur 100 mm ont été collés sur deux contre pions taraudés en acier de diamètres identiques. L'ensemble a été maintenu dans un système de maintien axial lors de la phase de collage de la colle péliculable (FM1000) qui s'effectue avec une durée de 2 heures à 185°C dans un four. La cohésion des dépôts est ensuite mesurée en utilisant une machine de traction sous une vitesse de 1.26 mm/s. Plus de trois essais ont été effectués pour définir une valeur moyenne et un écart type.

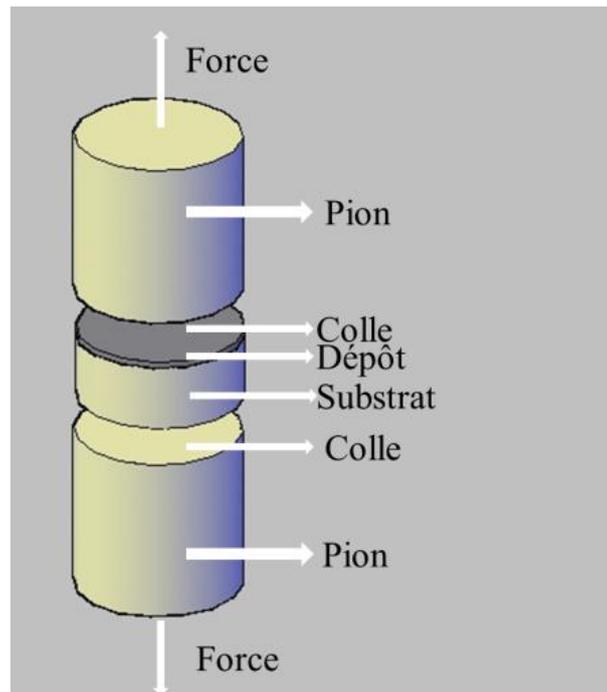


Figure 2-9 Schéma de mesure de l'adhérence du dépôt

2.4.7. La mesure de la dureté des dépôts

La dureté des dépôts a été déterminée par essai de microdureté Vickers [22]. Les conditions d'essai correspondent à une charge de 300g pour un temps d'exposition de 15 s. La formule donnée ci-dessous a permis de calculer la dureté des échantillons:

$$HV=1.8544 \cdot P \cdot d^{-2} \quad (\text{Eq. 2-10})$$

avec P la longueur moyenne de la diagonale de l'indentation (m) et d la charge (kg).

Les valeurs moyennes et écart type correspondent à plus de 10 points de mesure positionnés aléatoirement sur le dépôt.

2.5. Conclusion

Au travers de ce chapitre, une présentation des différents instruments utilisés pour la réalisation des échantillons, leur contrôle au cours de la projection et par suite de leur caractérisation a été donné. Une deuxième partie complète cette approche expérimentale en présentant les différents modèles développés qui serviront en

particulier de comparaison avec les études expérimentales. Pour la partie expérimentale, cette présentation inclut chronologiquement les composants du procédé de projection, les matériaux projetés et les méthodes de contrôle et de diagnostic et les techniques de caractérisation. Pour la partie modélisation, la présentation détaille les modèles employés pour la simulation des données relatives au jet et aux particules dans le jet et à l'impact.

Basé sur cette démarche complète de réalisation des échantillons, le chapitre suivant donne les principaux éléments de cette étude fondée sur la recherche des mécanismes de liaison initiés en projection à froid.

Références:

- [2-1] S. Yin, X. Suo, Z. Guo, H. Liao, X. Wang. Deposition features of cold sprayed copper particles on preheated substrate, *Surface and Coatings Technology* 268 (2015) 252-256.
- [2-2] X.K. Suo, M. Yu, W.Y. Li, M.P. Planche, H.L. Liao. Effect of Substrate Preheating on Bonding Strength of Cold-Sprayed Mg Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2012) 1091-1098.
- [2-3] Y. Watanabe, C. Yoshida, K. Atsumi, M. Yamada, M. Fukumoto. Influence of Substrate Temperature on Adhesion Strength of Cold-Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* (2014).
- [2-4] K.R. Ernst, J. Braeutigam, F. Gaertner, T. Klassen. Effect of Substrate Temperature on Cold-Gas-Sprayed Coatings on Ceramic Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (2012) 422-432.
- [2-5] CGT. Cold spray nozzles overview.
- [2-6] H. Fukanuma, R. Huang, P.G. Co., Saitama. Simulation of Cold Spray Nozzle Accompanying a Water-cooling Adjustment.
- [2-7] S. IP. ANSYS FLUENT Help Guide, Version 13.0, (2010).
- [2-8] R. Lupoi, W. O'Neill. Powder stream characteristics in cold spray nozzles, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 1069-1076.
- [2-9] J.-g. Li, Y.-n. Zeng, J.-q. Wang, Z.-j. Han. Simulation of Flow Field of Oxygen Lance Gas Jet Utilized for 50 t Converter, *Journal of Iron and Steel Research, International* 18 (2011) 11-18.
- [2-10] P.C. King, G. Bae, S.H. Zahiri, M. Jahedi, C. Lee. An Experimental and Finite Element Study of Cold Spray Copper Impact onto Two Aluminum Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2009) 620-634.
- [2-11] R. Nickel, K. Bobzin, E. Lugscheider, D. Parkot, W. Varava, H. Olivier, X. Luo. Numerical Studies of the Application of Shock Tube Technology for Cold Gas Dynamic Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 729-735.
- [2-12] J.P. Fife, R.C. Derksen, H.E. Ozkan, P.S. Grewal, J.J. Chalmers, C.R. Krause. Evaluation of a contraction flow field on hydrodynamic damage to entomopathogenic nematodes? A biological pest control agent, *Biotechnology and Bioengineering* 86 (2004) 96-107.
- [2-13] G.R. Johnson, W.H. Cook. A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures. *Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics*, vol. 21: The Hague, The Netherlands, 1983. p.541-547.

- [2-14] S. Yin, X. Suo, Y. Xie, W. Li, R. Lupoi, H. Liao. Effect of substrate temperature on interfacial bonding for cold spray of Ni onto Cu, *Journal of Materials Science* 50 (2015) 7448-7457.
- [2-15] G. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, K. Kang, C. Lee. General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings, *Acta Materialia* 56 (2008) 4858-4868.
- [2-16] X. Suo. Réalisation et caractérisation des revêtements à base magnésium élaborés par projection à froid. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2012.
- [2-17] S. Yin, X.-f. Wang, W.Y. Li, H.-e. Jie. Effect of substrate hardness on the deformation behavior of subsequently incident particles in cold spraying, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7560-7565.
- [2-18] S.L. Flegler, J.W. Heckman Jr, K.L. Klomparens. Scanning and transmission electron microscopy: an introduction, Oxford University Press(UK), 1993 (1993) 225.
- [2-19] H. Fukanuma, N. Ohno, B. Sun, R. Huang. In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1935-1941.
- [2-20] M.D. Abràmoff, P.J. Magalhães, S.J. Ram. Image processing with ImageJ, *Biophotonics international* 11 (2004) 36-42.
- [2-21] A. Standard. C633: Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, ASTM International (2008).
- [2-22] D. Chicot, D. Mercier, F. Roudet, K. Silva, M. Staia, J. Lesage. Comparison of instrumented Knoop and Vickers hardness measurements on various soft materials and hard ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1905-1911.

Chapitre 3. Etude des mécanismes de liaison lors de la projection de particules Ni

Sur la base de chapitre 1, on peut trouver des études pertinentes sur le mécanisme de formation d'un revêtement obtenu par projection à froid [1]. Les phénomènes d'impact de particules sont étudiés depuis longtemps aussi bien par méthodes numériques qu'expérimentales mais le mécanisme de liaison réel qui intervient au cours du procédé de projection à froid n'est toujours pas entièrement compris. C'est pourquoi, il apparaît nécessaire approfondir les études portant sur le mécanisme de liaison à l'impact des particules. Dans ce chapitre, plusieurs éléments seront étudiés telles que les conditions de formation d'une liaison métallurgique, de la liaison interfaciale entre les particules et le substrat ou encore du mécanisme de formation d'un mélange tourbillonnaire dans le revêtement. Pour l'ensemble de ces recherches, l'effet de la pression du gaz principal sur la compaction sera observé de façon à mettre en évidence les différences de caractéristiques. Ainsi, l'étude sur la déformation des particules et des substrats lors de la collision à grande vitesse, devrait permettre d'identifier certains facteurs clés dans le mécanisme de liaison au sein du revêtement, et permettre alors d'expliquer la formation d'un revêtement par procédé de projection à froid.

3.1. Formation d'une liaison métallurgique entre particule dure de Ni et substrat mou d'Al au cours de la projection à froid

3.1.1. Introduction

À l'heure actuelle, la théorie la plus acceptable pour obtenir une interface sans oxyde est que le jet de métal dirigé vers l'extérieur puisse éliminer les oxydes brisés présents à l'interface de façon à former un contact métal-métal [2, 3]. C'est par exemple le cas pour certaines combinaisons particule/substrat comme Cu sur Cu [4] ou Al sur Al [5, 6]. Les particules et le substrat présentent ensemble un ramollissement thermique

significatif dans la région interfaciale. Toutefois, dans le cas de particules dures s'écrasant sur un substrat mou, comme des particules de Ni projetées sur un substrat d'Al, il se trouve que la particule est légèrement déformée sans formation d'un jet de métal [7]. Par conséquent, dans ce cas spécifique, il peut être imaginé d'autres raisons pour provoquer le contact métal-métal et par suite la formation de la liaison métallurgique. Dans ce contexte de recherche, il s'agit en particulier de chercher à identifier le moment de la formation de la liaison métallurgique, le découplage ou non entre l'apparition d'une liaison métallurgique et l'apparition d'une liaison mécanique et finalement d'établir la relation entre ces deux liaisons.

Afin d'isoler les phénomènes mentionnés ci-dessus, une analyse systématique a été réalisée pour clarifier le mécanisme de liaison à l'interface du revêtement et du substrat. Les matériaux Ni et Al ont été sélectionnés comme poudre et substrat respectivement en raison de leur grande différence de dureté (dureté de Vickers/MPa, Ni:638, Al:167). Des résultats expérimentaux et de simulation ont été obtenus qui permettent d'élaborer une nouvelle théorie pour expliquer les propriétés de l'interface revêtement/substrat en partie sans oxyde applicable à la projection de particules dures sur substrat mou.

3.1.2. Matériaux et paramètres de projection

La poudre utilisée dans cette étude est de la poudre de Ni sphérique (ECKA Granules Metal Powders Ltd., Allemagne) de diamètre moyen de 32 μ m mesuré par granulomètre laser (Mastersizer 2000, MALVERN Instruments, UK). La Figure 3-1 montre la morphologie et la distribution de la taille des poudres de Ni. Les écrasements de particules individuelles et les revêtements ont été produits grâce au système CGT K3000 (LERMPS, UTBM, France) muni d'une buse Laval (MOC 24, CGT). La pression et la température du gaz principal à l'entrée de la buse ont été fixés à 2.8 MPa et 600°C. La distance entre la sortie de la buse et la surface du substrat est maintenue à 30 mm. Les vitesses de traversée du pistolet pour produire les écrasements et le revêtement sont 500 et 100 mm/s pour chacun d'eux.

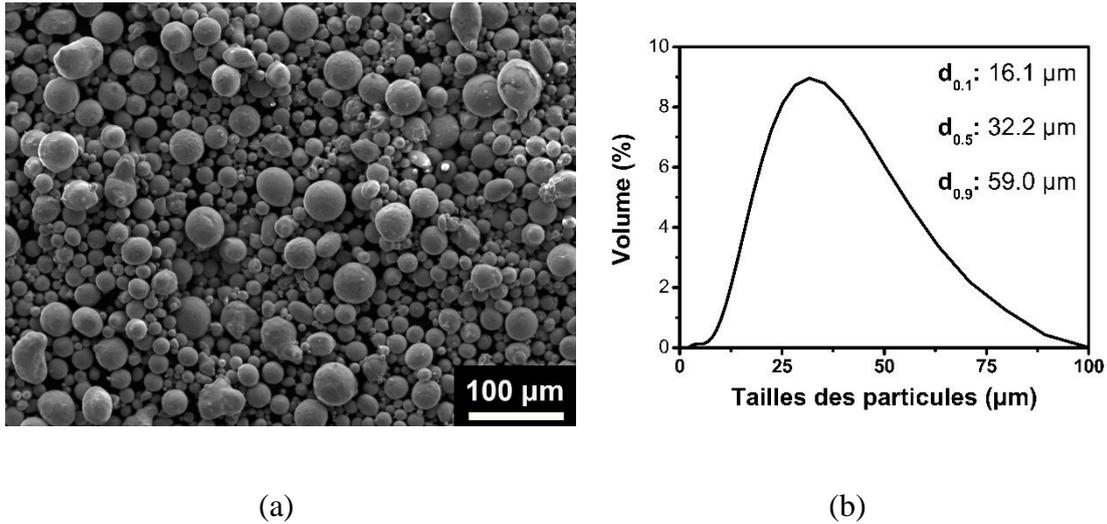


Figure 3-1 Morphologie et distribution de taille des poudres de Ni

3.1.3. Moyens de caractérisation

Les caractéristiques de la liaison interfaciale ont été étudiées d'une part par l'évaluation de la zone de diffusion Ni-Al formée après traitement thermique et d'autre part par analyse de la morphologie du faciès en fracture après l'essai de traction. Les échantillons pour le traitement thermique ont été chauffés à 400°C et maintenus à cette température pendant 15 min, puis refroidis dans le four jusqu'à température ambiante.

Les faciès en fracture de la particule/substrat et du revêtement/substrat ont été obtenus par un essai de traction (IC ESCOFFIER, Estotest 50, France). Les échantillons ont été collés sur l'éprouvette de traction avec de la colle adhésive commerciale (FM1000 adhésif, Couch Sales, LLC, USA). Ensuite, les échantillons ont été étirés avec une vitesse de 1.26 mm/min. Il s'est avéré que l'essai de traction a dû être effectué à plusieurs reprises pour permettre à la fracture d'intervenir à l'interface entre revêtement/substrat. Un microscope électronique à balayage (MEB) (JEOL JSM-5800 LV, Japon) équipé d'une unité EDX (Oxford Instruments INCA system, UK) a été utilisé pour caractériser les microstructures des écrasements des particules et aussi des revêtements. La formation de la couche de diffusion Ni-Al à l'interface revêtement/substrat a quant à elle été analysée par EDS.

3.1.4. Analyse par éléments finis

Les analyses par éléments finis (FEA) portant sur l'impact de plusieurs particules sur le substrat ont été réalisées à l'aide du logiciel ABAQUS pour évaluer la pression de contact à l'interface particule/substrat. La simulation dynamique explicite utilise la formulation lagrangienne. Le processus de formation du revêtement a été simplifié de manière à prendre en compte l'impact sur le substrat entre 20 et 40 particules de taille $32\mu\text{m}$ (la même que la taille moyenne des particules mesurées expérimentalement). Un substrat en aluminium a été défini, i.e., de diamètre $320\mu\text{m}$ et d'épaisseur $160\mu\text{m}$. Les matériaux métalliques sont décrits par le modèle de plasticité Johnson et Cook [8]. Comme précédemment présentés en particulier dans le Tableau 2-4 (cf. chapitre 2) et sur la Figure 2-6 (cf. chapitre 2), les caractéristiques des matériaux appliqués dans les simulations y sont détaillées ainsi que le domaine de calcul, le maillage et les conditions aux limites du modèle.

3.1.5. Commentaires sur les observations

Les échantillons avant traitement thermique et après traitement thermique ont été coupés et polis afin de révéler les caractéristiques de la liaison à l'interface des particules et des revêtements. La Figure 3-2 et la Figure 3-3 montrent les images en coupe transversale de la particule de Ni et de son revêtement, tous deux déposés sur le substrat Al, sans traitement thermique et après traitement thermique. L'observation de la Figure 3-2 (a) (sans traitement thermique), indique que les particules déposées ont profondément pénétré le substrat. La liaison à l'interface entre la particule et le substrat semble parfaite, sans pores, ni débris de film d'oxyde ou autres défauts. Une parfaite continuité de matière est observable à l'interface suggérant en cela une bonne adhésion entre la particule de Ni et le substrat d'Al. Dans le cas de l'observation de la Figure 3-3 (a) (après traitement thermique), l'interface particule/substrat n'a pas changé, aucune couche de diffusion n'a été formée, ce qui suggère l'absence d'un contact intime métal-métal entre la particule et le substrat.

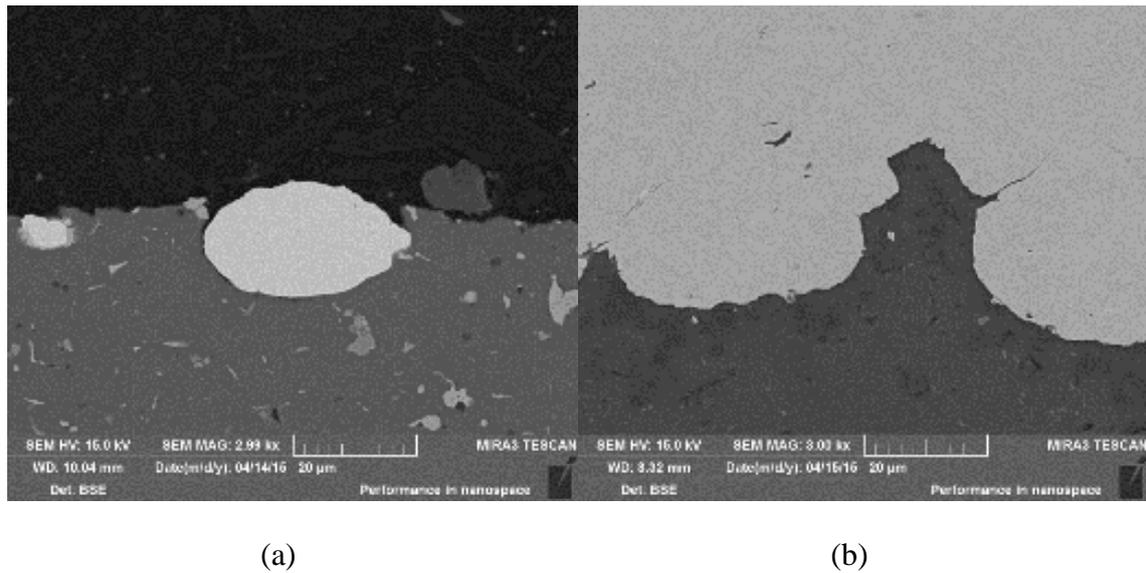


Figure 3-2 Vue en coupe transversale de la particule et du revêtement sans traitement thermique

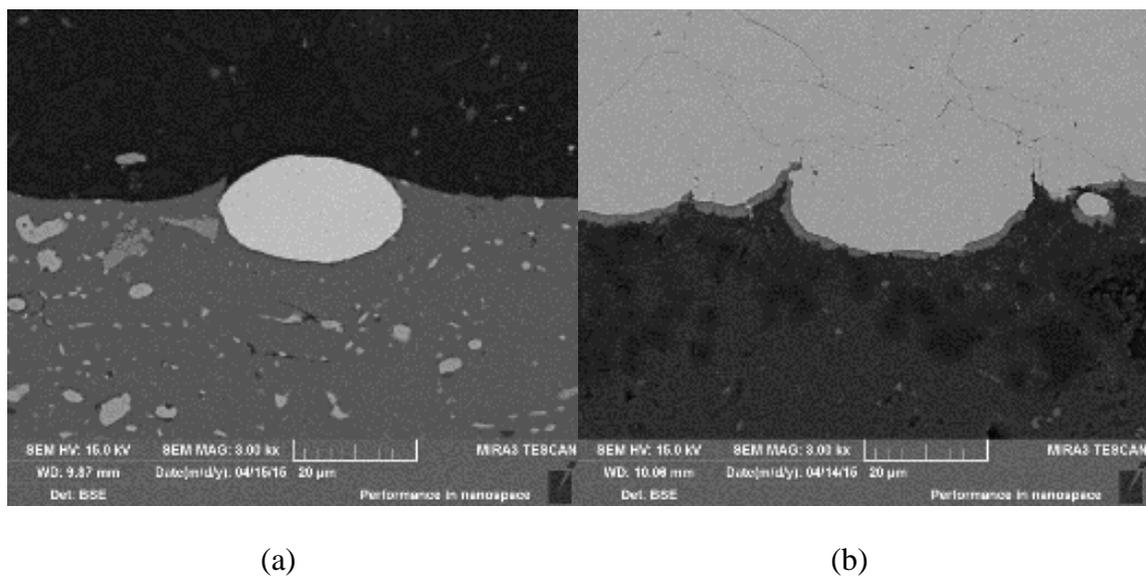


Figure 3-3 Vue en coupe transversale de la particule et du revêtement après traitement thermique

L'analyse sur le dépôt complet présenté sur la Figure 3-2 (b) (sans traitement) indique que le revêtement et le substrat semblent très bien accommodés sans présence de défauts évidents à l'interface. En revanche, après le traitement thermique Figure 3-3 (b), on constate la formation d'une couche de diffusion Ni-Al à l'interface. La zone de

diffusion a été identifiée par analyse par EDS, Figure 3-4. La formation de la zone de diffusion est une conséquence d'une réaction chimique à l'interface qui nécessite aussi la formation d'un contact intime métal-métal entre les deux matériaux [7, 9].

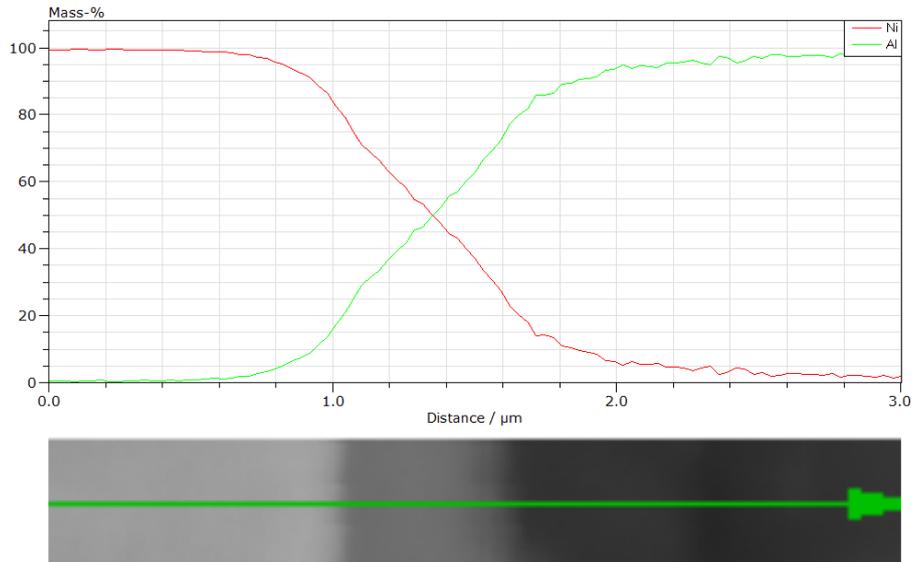


Figure 3-4 Analyse EDS de la région à la surface du substrat

En conclusion, par traitement thermique, les analyses montrent que le contact métal-métal peut être obtenu au sein du revêtement complet, mais reste absent pour l'impact d'une particule individuelle.

La Figure 3-5 montre la surface de contact d'un faciès en fracture d'une particule de Ni (Figure 3-5 (a)) et du revêtement (Figure 3-5 (b) et (c)) après élimination du substrat d'Al.

On observe que la surface de contact pour la particule individuelle est lisse et propre, sans aucun signe de liaison métallurgique. Cependant, pour le dépôt complet, le matériau Al du substrat est clairement identifiable sur le faciès de rupture, ce qui signifie que la force de liaison entre le revêtement et le substrat dans cette région est supérieure à la force de traction sur le substrat Al. Compte tenu de cette constatation, il est plausible de penser qu'une liaison métallurgique métal-métal discontinue à haute adhérence est produite à l'interface revêtement/substrat.

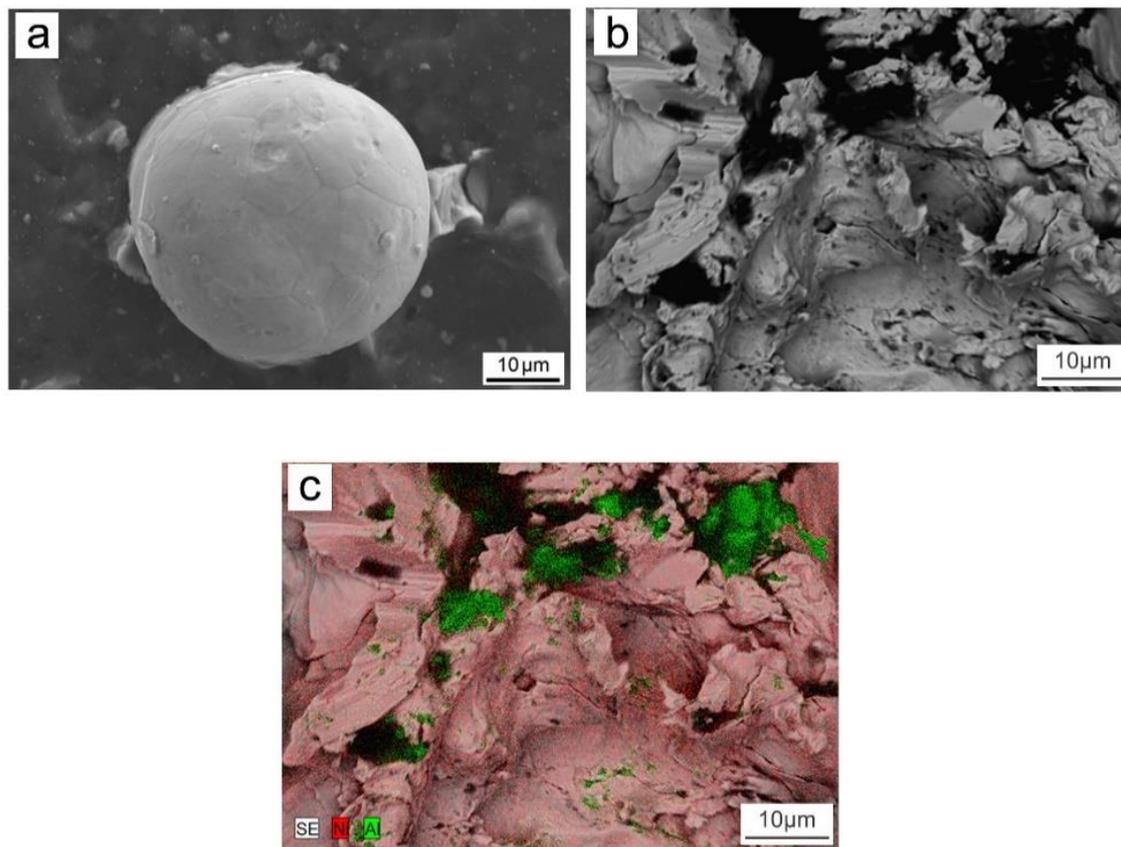


Figure 3-5 Morphologie de la fracture de la surface d'une particule de Ni (a) du revêtement (b) et cartographie EDS correspondante (c) après élimination du substrat Al

Fondées sur les observations faites en ce début de chapitre et étayées par de nombreux articles, les liaisons mécanique et métallurgique sont deux principaux mécanismes de liaison en projection à froid. D'une part, la liaison mécanique sans réaction chimique est le mécanisme validant l'existence d'une liaison entre le revêtement et le substrat et, se produit généralement lorsque le matériau constituant le substrat est plus mou que le matériau projeté à savoir les particules [7, 10-17]. Ainsi, un ancrage se produit et peut être considéré comme une liaison mécanique typique, apparaissant sous la forme de particules dures prises au piège dans le substrat constitué d'un matériau mou. Ce type d'ancrage naît dès l'impact d'une première particule et perdure par suite dans le revêtement complet. D'autre part, la liaison métallurgique est l'autre mécanisme de validation de la liaison entre le revêtement et le substrat. Elle fait suite à la réaction chimique qui a lieu sur une distance très faible à l'interface revêtement/substrat et entre

particules déposées. L'existence de ce type de liaison a été largement renseignée avec l'observation des intermétalliques ou des phases amorphes dans la région interfaciale ou avec l'observation de caractéristiques type fossettes apparaissant sur le faciès de rupture. La liaison métallurgique s'affiche donc comme le résultat d'une réaction chimique à l'interface due à une instabilité de cisaillement adiabatique dans cette région.

Dans cette région encore où l'instabilité de cisaillement adiabatique se produit, le ramollissement thermique est dominant sur le phénomène d'écrouissage permettant aux matériaux de se comporter comme des matériaux visqueux en formant des jets de matière à extruder [2, 3]. Ces jets de métal permettent d'une part d'éliminer les films d'oxyde présents à la surface des particules et du substrat et permettent, d'autre part, aux deux matériaux de garantir un contact métal-métal direct [5].

3.1.6. Hypothèse plausible sur le processus de formation de la liaison métallurgique au cours de la projection

Si on résume les conclusions du paragraphe précédent, les résultats expérimentaux indiquent qu'aucun contact métal-métal et qu'aucune liaison métallurgique n'existent à l'interface après l'impact d'une particule seule mais que ces deux éléments apparaissent dans le dépôt complet. Sur la base de ces observations, il est proposé que l'effet de martelage produit par la répétition des impacts des particules sur le substrat favorise la déformation des matériaux et parvienne à fracturer les oxydes en débris de tailles très petites. Ainsi, des pores sont générés par les oxydes brisés en petits morceaux à l'interface, ces pores se remplissent et permettent de créer un contact métal-métal discontinu au sein du dépôt.

Comme observé sur les deux figures précédentes, Figure 3-3 (b) et Figure 3-5 (c), il est intéressant de remarquer qu'un contact métal-métal et qu'une liaison métallurgique se sont produits à l'interface revêtement/substrat lors de la réalisation du dépôt sans pour autant noter l'existence d'un métal de jet. Pourquoi? Deux conditions doivent être

remplies pour permettre la génération de la zone de diffusion Ni-Al au cours du post traitement thermique :

- La première condition est de créer la rupture du film d'oxyde en surface de manière à exposer le métal sans oxyde
- La seconde condition est de favoriser les contacts avec ce nouveau métal.

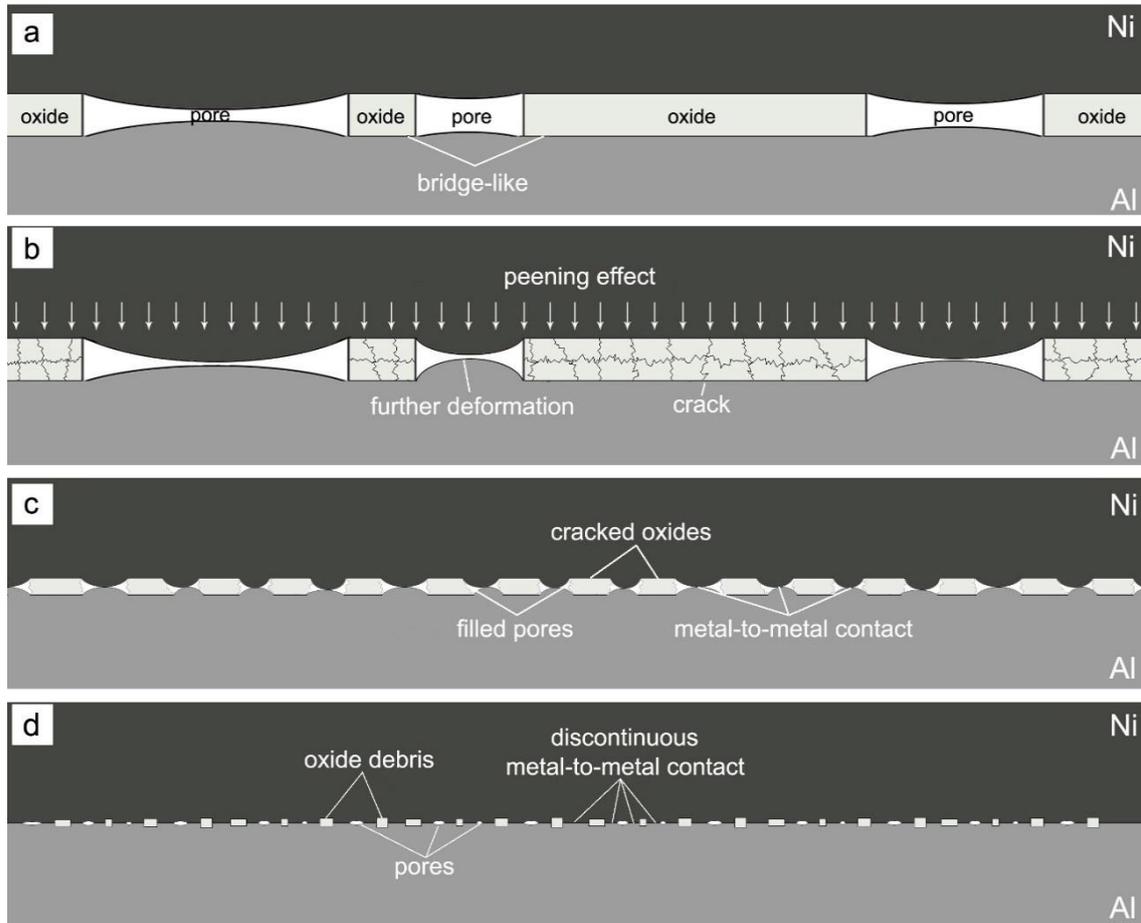


Figure 3-6 Proposition d'un schéma chronologique des mécanismes de liaison à l'interface

La Figure 3-6 présente une proposition schématique du processus de liaison à l'interface revêtement/substrat au cours de la projection. Initialement, Figure 3-6 (a), les films d'oxyde à la surface des particules et du substrat sont fracturés sous l'impact à grande vitesse des particules. Cependant, l'énergie cinétique fournie par la particule à l'impact est insuffisante pour éliminer entièrement les oxydes de cette région et ceux ci

s'organisent autour d'une structure en forme de pont qui donne lieu à la naissance de nombreux pores à l'interface et qui empêchent le contact métal/métal sans oxyde d'exister. Par suite, sur la Figure 3-6 (b) est représentée la poursuite de construction du dépôt avec une distinction des deux zones, avec et sans oxydes. Les oxydes restés à l'interface revêtement/substrat se brisent, la déformation des particules constituant les premières couche est accentuée due à l'effet de martelage. Il en résulte une augmentation de la température du métal non oxydé à l'interface, donc de son ramollissement et finalement des extrusions de débris d'oxyde surviennent sous la pression locale élevée. En conséquence, la structure des oxydes en forme de pont au départ est détruite, ceux-ci sont atomisés à des tailles très petites et l'alternance entre région oxydée et non oxydée devient plus diffuse avec la présence de nombreuses porosités toutes petites elles aussi. A partir de ce stade, les nanoporosités peuvent être remplies de matière issue des matériaux déformés, et un contact intime discontinu entre métal particule et métal substrat peut être réalisé, Figure 3-6 (d).

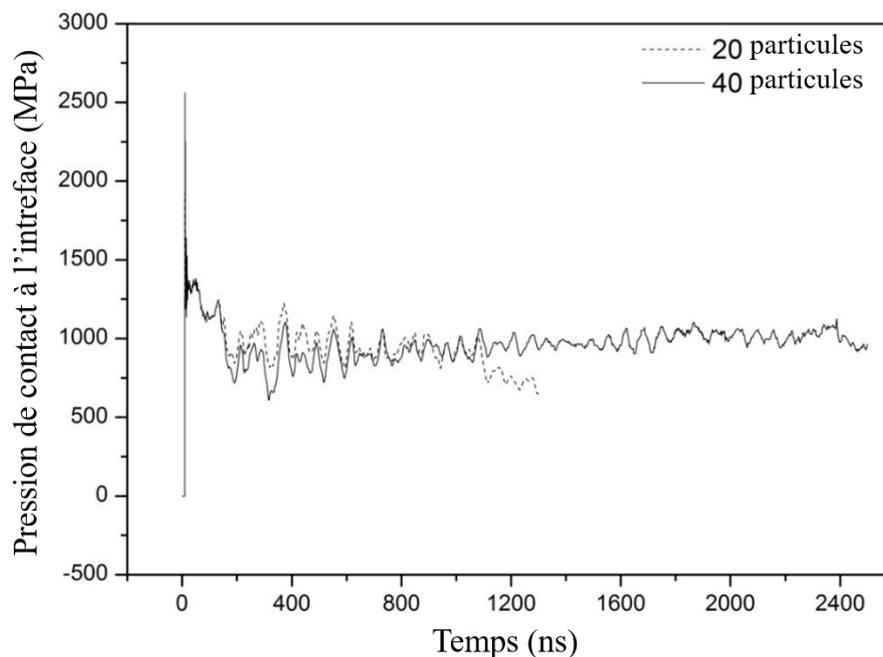


Figure 3-7 Modélisation par éléments finis de la pression de contact à l'interface entre revêtement et substrat après l'impact de 20 et 40 particules de Ni

Afin de confirmer cette hypothèse, des essais de simulation par éléments finis ont été menés. Les résultats concernent un nombre des particules de Ni de 20 ou 40 déposées sur le substrat en Al, Figure 3-7.

On voit que la pression de contact à l'interface est relativement élevée sous l'impact des particules. Cependant, il a été rapporté par certains auteurs que le jet de métal ne parvenait pas à nettoyer les oxydes dans la partie centrale de l'interface malgré la présence d'une forte contrainte de cisaillement interfaciale à l'impact [4]. Pour preuve de ces constatations, la Figure 3-8 obtenue par K.Kang montre l'interface entre les particules d'aluminium et le substrat d'Al de 1050. Sur cette image, les zones claires correspondent aux pores. Le long de l'interface, on remarque d'une part le mauvais état d'adhérence et d'autre part le film d'oxyde d'aluminium dont l'épaisseur est de 150 nm en moyenne. Finalement, la formation d'un contact direct entre métal issu de la particule et métal issu du substrat ne peut se produire. Il se peut malgré tout que l'effet de martelage répété lors des impacts de particules conduise à une cohésion satisfaisante du revêtement

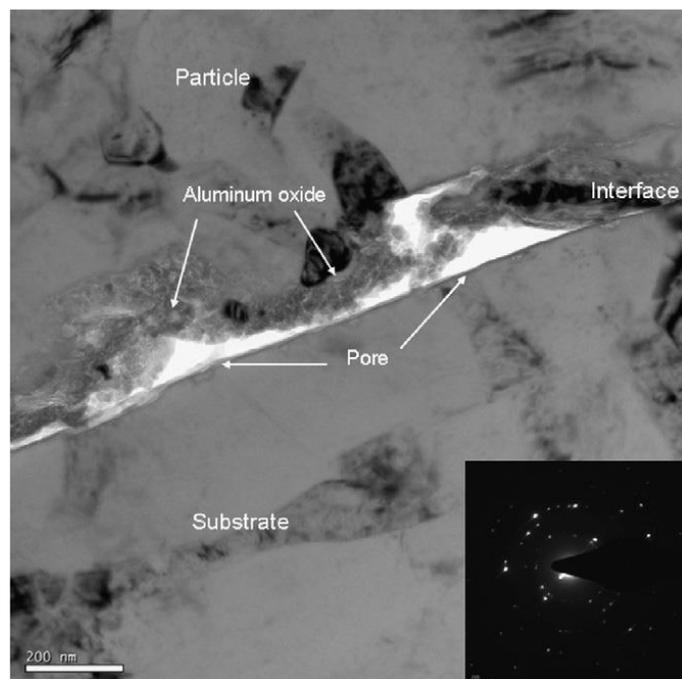


Figure 3-8 Micrographie TEM de l'interface particules d'Al et substrat d'Al de 1050

3.1.7. Conclusion

En résumé, l'analyse des revêtements de Ni projetés sur substrat d'Al a permis de clarifier le mécanisme de liaison à l'interface du revêtement/substrat. Les résultats expérimentaux indiquent que :

- L'impact d'une seule particule ne suffit pas à générer un contact métal – métal sans oxyde et une liaison métallurgique à l'interface du revêtement/substrat en raison de la structure en forme de pont des débris d'oxydes
- Le contact métal-métal et la liaison métallurgique propre peuvent exister dans le revêtement complet
- L'effet de martelage répété et continu des particules qui s'écrasent sur le substrat provoque une fracture des oxydes présents à l'interface, leur atomisation en éléments de taille nanométrique et favorise la déformation des deux matériaux, particules et substrat
- Les pores générés par les débris d'oxyde en forme de pont à l'interface sont remplis de matière et le contact discontinu métal-métal est alors réalisé. Sous la pression élevée régnant à l'interface, la liaison métallurgique est réalisée.

3.2. Instabilité de la liaison interfaciale

3.2.1. Introduction

L'apparition d'un phénomène singulier de liaison sous forme de mélange de matériaux à l'interface revêtement/substrat, dénommé instabilité interfaciale, a été signalée dans un nombre limité d'études portant sur les interfaces entre Ni/Al [16] et Cu/Al [17]. Le mélange de matériaux conduit à une « sorte » de liaison mécanique qui n'est observée que pour le revêtement complet. Il ressort de ces études que les matériaux revêtement et substrat se mélangent à l'interface en créant des tourbillons de matière. Ce mélange de matériaux donne naissance à une structure interfaciale très différente de celle observée

généralement et finalement conduit à un meilleur effet de verrouillage. Un tel motif de liaison, en supposant qu'il est associé à une plus grande surface de contact et un verrouillage plus fort, permet alors la promotion de la force de liaison interfaciale. Bien que quelques travaux se soient concentrés sur le mécanisme de formation du mélange de matériaux à l'interface revêtement/substrat, les seuls résultats présentés jusqu'à maintenant font état uniquement de photos en coupe transversale de l'interface liée mécaniquement [17, 19].

C'est pourquoi, une interprétation convaincante du mécanisme de mélange des matériaux et de sa relation avec le mécanisme de verrouillage serait la bienvenue.

Dans cette section, afin de traiter les problèmes de mécanisme de formation d'une liaison mécanique (par verrouillage ou par mélange de matériaux) apparaissant à l'interface revêtement/substrat en projection à froid, des particules de Ni et un substrat en Al 2024 ont été sélectionnés. En se basant sur les résultats expérimentaux et de simulation, une nouvelle théorie a été imaginée pour expliquer ce mécanisme de formation et pour la première fois aussi, la transformation du mécanisme de liaison a été étudiée avec l'épaisseur croissante du revêtement.

3.2.2. Matériaux et paramètres de projection

Les mêmes matériaux (poudre Ni et substrat Al 2024) que ceux sélectionnés précédemment (cf. 3.1.1) ont été utilisés pour cette nouvelle étude, le même pistolet et la même distance de projection. La pression et la température du gaz principal à l'entrée de la buse sont maintenant fixés à 2.4 MPa, et 360°C, respectivement. Afin d'analyser l'effet de l'épaisseur des couches projetées sur les phénomènes à l'interface, différentes conditions ont été testées pour obtenir les différents échantillons, à savoir :

- un seul passage de la torche devant le substrat à une vitesse de 500 mm/s dans le cas d'écrasement de particule,

- un seul passage de la torche devant le substrat à une vitesse de 100mm/s dans le cas d'un revêtement mince
- 5 passages de la torche devant le substrat à une vitesse de 100mm/s dans le cas d'un revêtement épais.

3.2.3. Moyens de caractérisation

De manière à mettre en évidence des éléments factuels de cette instabilité interfaciale, la variation de la température interfaciale au cours de la formation du revêtement a été évaluée. La température du substrat proche de l'interface a été mesurée par un thermocouple inséré dans le substrat à travers un petit trou percé sur sa face arrière. La distance entre la pointe du thermocouple et la surface du substrat est contrôlée comme inférieure à 0.5 mm, pour assurer la précision de la mesure de température. Les caractéristiques de la liaison interfaciale ont été étudiées, comme précédemment, par l'évaluation des propriétés de la zone de diffusion Ni-Al formée après traitement thermique et par analyse de la morphologie du faciès en fracture après l'essai de traction. Concernant le traitement thermique, les échantillons ont été chauffés à 400°C et maintenus à cette température pendant 15 min, puis refroidis dans le four jusqu'à température ambiante. En plus des analyses réalisées par MEB et EDS, la détermination du comportement en déformation des grains et sous-grains a été effectuée en utilisant une méthode d'imagerie avancée par contraste de canalisation [20, 21] pour une distance de travail 3 mm, une tension d'accélération de 10 kV et une ouverture 120 μm .

3.2.4. Transformation du mécanisme de liaison interfaciale en projection à froid

La Figure 3-9 présente des images MEB en coupe transversale des interfaces entre particule et substrat et entre revêtement et substrat sans traitement thermique. L'effet du nombre de particules projetées sur le substrat est considéré puisque successivement

seront présentés les observations de l'écrasement de particules individuelles, puis d'un revêtement mince et pour finir d'un revêtement épais.

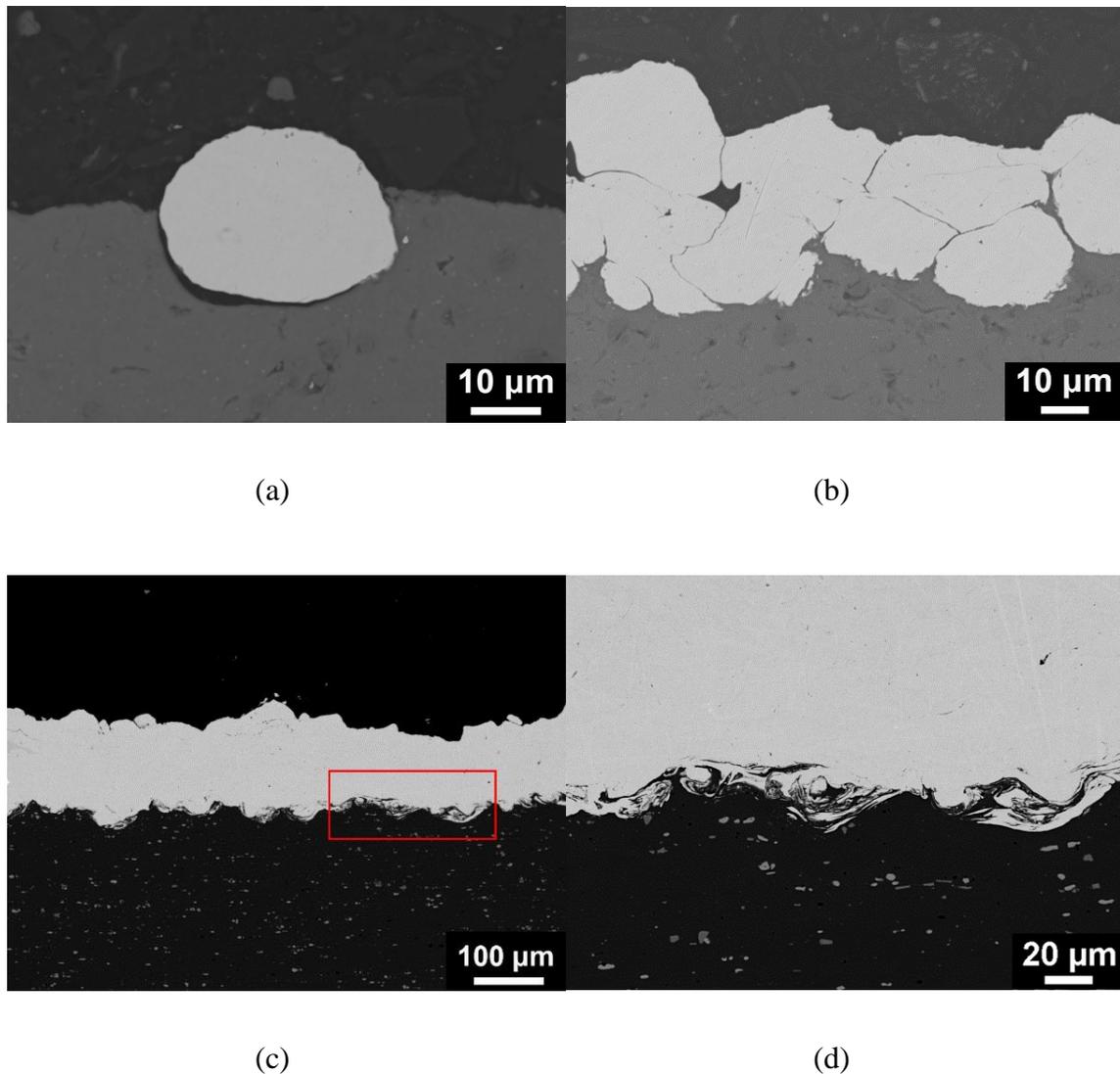
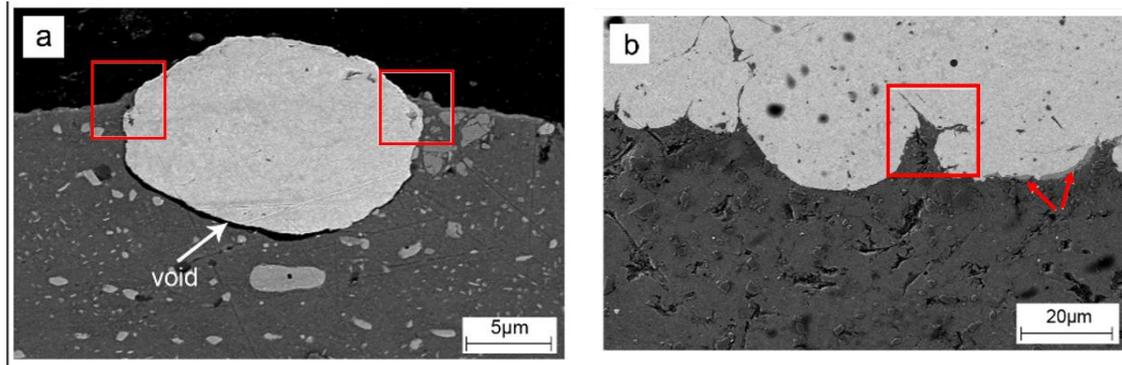
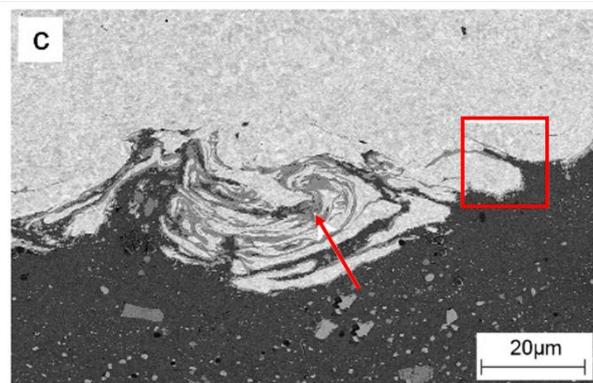


Figure 3-9 Images MEB en coupe transversale de l'impact d'une particule Ni sur le substrat Al et des interfaces revêtement/substrat sans traitement thermique. (a) image de l'écrasement d'une particule, (b) image d'un revêtement mince, (c) image d'un revêtement épais et (d) fort grossissement de la zone encadrée en rouge de (c)



(a) Verrouillage mécanique

(b) Verrouillage mécanique et liaison métallurgique



(b) Mélange de tourbillons et liaison métallurgique

Figure 3-10 Images MEB en coupe transversale de l'impact d'une particule Ni sur le substrat Al et des interfaces revêtement/substrat après traitement thermique. (a) image de l'écrasement d'une particule, (b) image d'un revêtement mince et (c) image d'un revêtement épais. Les carrés blancs indiquent l'ancrage mécanique dans la région interfaciale.

La Figure 3-10 présente des images MEB en coupe transversale des interfaces entre particule et substrat et entre revêtement et substrat après traitement thermique. Au départ, Figure 3-10 (a), les particules individuelles sont clairement piégées dans le matériau substrat ce qui provoque leur verrouillage (ancrage). On constate qu'aucune couche de diffusion Ni-Al n'est produite entre les deux matériaux et qu'aucune liaison métallurgique n'est formée ceci en raison de l'existence de pores et d'un film d'oxyde à

l'interface particule/substrat empêchant les contacts intimes métal-métal. Seul un verrouillage mécanique a eu lieu à l'interface. Ensuite sur le revêtement mince, Figure 3-10 (b), par analyse précise de cette interface, les résultats EDX confirment que la couche intermétallique Ni-Al est observable dans certaines zones de l'interface revêtement/substrat indiquant l'existence d'une liaison métallurgique. On peut ainsi concevoir que grâce à un effet de compactage dû à la répétition de projections de particules, les films d'oxyde présents initialement sur la surface des matériaux peuvent se briser et favoriser une surface plus importante de contact intime métal-métal pour générer une liaison métallurgique. Enfin sur le revêtement épais, Figure 3-10 (c), des transformations notables des mécanismes de verrouillage et de liaison métallurgique apparaissent. Celles ci sont nettement visibles puisque l'instabilité à l'interface se manifeste sous la forme d'un mélange de tourbillons de matériaux à plus grande échelle produisant possiblement un verrouillage mécanique accentué. Le degré d'imbrication devient de plus en plus important, ce qui s'accompagne d'une force de liaison accrue. Simultanément, la couche de diffusion Ni-Al est dominante dans la région d'instabilité interfaciale, son existence étant probablement conduire à la plus grande surface de contact entre les deux matériaux soumis à une déformation accrue.

3.2.5. Evolution de la microstructure à l'interface entre revêtement/substrat

En accord avec ces observations, il peut être considéré que l'instabilité interfaciale en projection à froid soit analogue à une instabilité de type Kelvin-Helmholtz qui exige des matériaux visqueux mobiles à des vitesses différentes le long de l'interface. Dans ces conditions, le mélange tourbillonnaire des matériaux se produit naturellement en raison du déplacement des matériaux dû à leur ramollissement thermique (température adiabatique et interfaciale élevée). Cependant, comme visualisée sur la Figure 3-10 ce type d'instabilité interfaciale n'a pu être observé que dans le revêtement épais (Figure 3-10 (c)) et pas dans les images correspondant à l'impact d'une particule ou au sein du revêtement mince (Figure 3-10 (b)).

Si l'élévation de température adiabatique est le facteur dominant, l'instabilité interfaciale devrait être observée dans les trois cas de projection. Ainsi, il semble plausible de conclure que l'augmentation de la température ne peut être responsable à elle seule du ramollissement thermique provoquant le mélange des deux matériaux. Par conséquent, il existe un autre phénomène qui permet de déclencher le mélange de matériaux à grande échelle.

Le ramollissement thermique peut être une conséquence de la recristallisation dynamique lors de la déformation thermoplastique [22], mais aussi un adoucissement thermomécanique dû à l'échauffement confiné produit par les déformations larges pendant les phénomènes d'instabilité. En projection à froid, la température du revêtement et la température du substrat augmentent considérablement en raison de la chaleur dégagée par l'onde de choc plutôt que de générer directement à l'interface par adiabatique élévation de la température. [22, 23] Une telle augmentation de température peut largement dépasser les températures de recristallisation respectives des matériaux à faible point de fusion (590°C pour le Ni, 150°C pour l'Al), et déclencher le ramollissement thermique des matériaux à leur interface. La Figure 3-11 montre l'évolution temporelle de la température du substrat à proximité de l'interface au cours de la construction des revêtements. On constate que la température a augmenté immédiatement après le premier passage de la buse de projection et atteint 130°C . Ensuite, et au fur et à mesure des passages de la buse, la température monte jusqu'à atteindre un maximum de 190°C . On doit noter par ailleurs que le thermocouple a été placé en retrait de 0.5 mm par rapport à la surface du substrat, ce qui donne des valeurs mesurées un peu sous estimées par rapport à la réalité. Les températures mesurées sont restées en dessous de la température de recristallisation de Ni, ce qui implique que le Ni n'a pas subi de recristallisation mais seulement un ramollissement thermique dans la zone de mélange pendant tout le processus de construction du dépôt. Cette théorie semble plausible avec les mélanges de matériaux observés sur la Figure 3-10 (c).

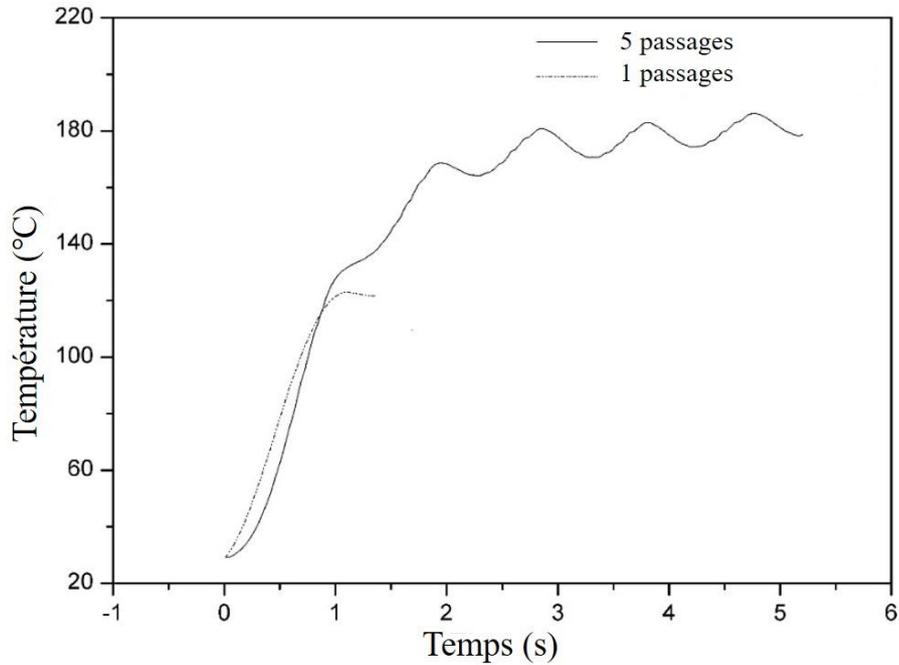


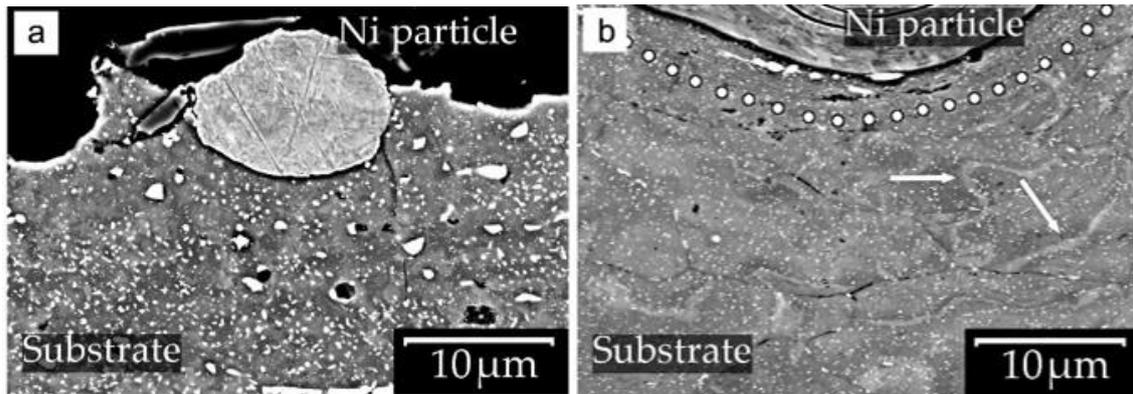
Figure 3-11 Evolution temporelle de la température du substrat à proximité de l'interface pendant le processus de formation du revêtement

Cette théorie est en plus étayée par l'observation de la formation de sous-grains et de zones de déformation plastique visibles sur la Figure 3-12. Sur cette image correspondant à l'écrasement d'une particule individuelle (Figure 3-12 (a)), aucun signe de formation de vortex n'est visible. Il peut être admis que l'impact unique d'une seule particule n'a pas fourni suffisamment d'énergie pour atteindre l'augmentation de température critique. Cependant, dans le cas de revêtement épais, sur une bande d'environ $8 \mu\text{m}$ de largeur maintenant à l'interface Figure 3-12 (b), les grains de matière issus du substrat sont transformés en éléments de taille plus petite et fortement déformés. Dans cette région précisément, les grains d'Al présentent une morphologie allongée avec leurs axes longitudinaux sensiblement parallèles à l'interface revêtement/substrat. Une telle transformation est considérée comme étant une conséquence de la chaleur d'entrée qui, permet de dépasser la température de recristallisation. Des bandes étroites des sous-grains avec une autre orientation cristallographique ont pu être observées à des profondeurs comprises entre 8 et $25 \mu\text{m}$ de l'interface, Figure 3-12 (b). Leur formation est une conséquence de la déformation

plastique accumulée dans les grains individuels où l'énergie présente ne suffit pas à transformer complètement la structure des grains. Ainsi, les particules de Ni possèdent des niveaux élevés de déformation plastique, comme cela est attesté par la structure des sous-grains internes observée au milieu du revêtement, Figure 3-12 (c). Ces observations et argumentaires proposés s'accordent avec les résultats présentés dans certains articles, par exemple dans [24]. Cependant encore, aucun écoulement visqueux de matière n'a été clairement observé si bien que la déformation pourrait être attribuée à des considérations cristallographiques qui modifient les orientations des sous-grains. En se basant sur la comparaison de la structure des grains de Ni à proximité de l'interface et au milieu du revêtement (Figure 3-12 (b) et (c)), aucune différence significative n'a été observée, signifiant que la déformation des grains de Ni suit un motif identique dans les deux régions. De toute évidence à nouveau, l'augmentation de température à proximité de l'interface n'a pas été suffisamment importante pour déclencher le ramollissement thermique de la particule Ni.

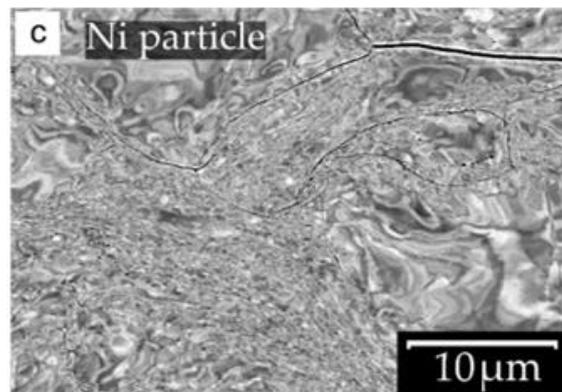
3.2.6. Hypothèse de la formation du mélange tourbillonnaire des matériaux dans la région interfaciale

En accord avec les images EDS de la Figure 3-13, il est plausible de penser que la formation d'une l'instabilité interfaciale soit principalement provoquée par l'écoulement de matière issu du substrat, dû à son ramollissement thermique, plutôt que d'un écoulement issu des poudres.



(a)

(b)



(c)

Figure 3-12 Imagerie de contraste d'une particule de Ni (a) dans la région interfaciale en dessous de la particule (b) dans le milieu du revêtement (c). Les points blancs indiquent une région de forte déformation plastique de Ni et des grains issus du substrat. Les flèches indiquent les différentes orientations cristallographiques des sous-bandes de grains, conséquence de la déformation plastique accumulée individuellement.

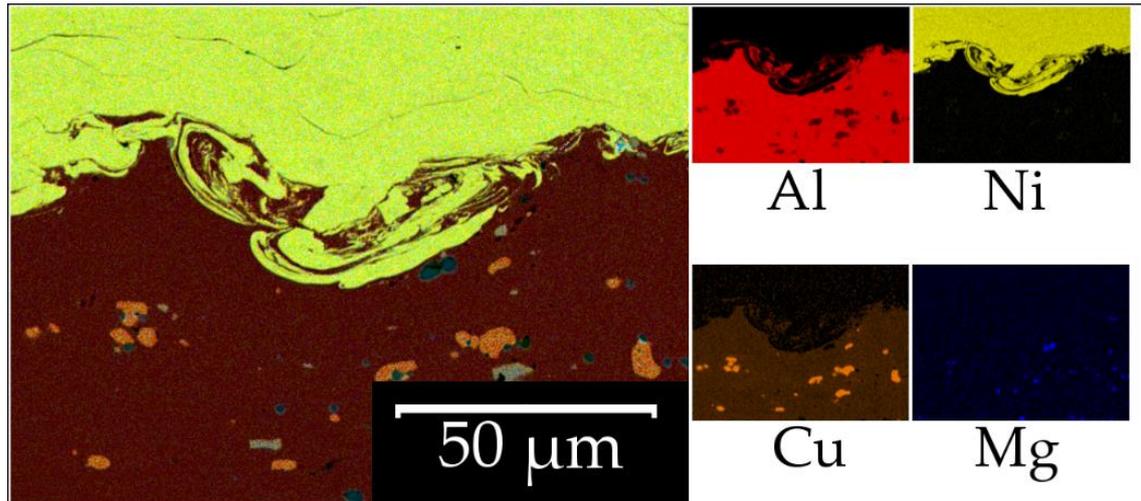


Figure 3-13 Cartographie EDS de la région d'interface revêtement/substrat montrant le mélange tourbillonnaire entre le matériau Ni et le matériau Al 2024

Trois étapes successives peuvent être distinguées dans la mise en forme de la structure du mélange des matériaux dans la région interfaciale, Figure 3-14:

- Au stade initial, le matériau substrat Al est chauffé à une température relativement élevée par l'onde de choc et dépasse la température de recristallisation pour entrer dans un état de ramollissement thermique. L'impact continu des particules Ni permet ensuite à l'interface revêtement/substrat de maintenir une pression élevée. Ce fait a été confirmé par les résultats de modélisation FEA où une pression de contact d'environ 1000 MPa est trouvée à l'interface (Figure 3-7). A ce stade, la liaison métallurgique est déjà formée.
- Au deuxième stade, stade de développement, une haute pression est induite par la déformation plastique importante du matériau substrat ramolli. Cette déformation va conduire à la déformation plastique du matériau poudre Ni sous la force de cisaillement porté sur le Ni en relation avec l'Al
- Enfin au cours du troisième et dernier stade, la résistance à la traction des particules de Ni dans le revêtement (~ 500 MPa à température ambiante) étant inférieure à la pression de contact interfaciale (1000 MPa), les bords des particules de Ni sont extrêmement déformés et fracturés et le mélange avec le

matériau Al est possible représenté sous la forme d'un tourbillon de matières qui s'enroule.

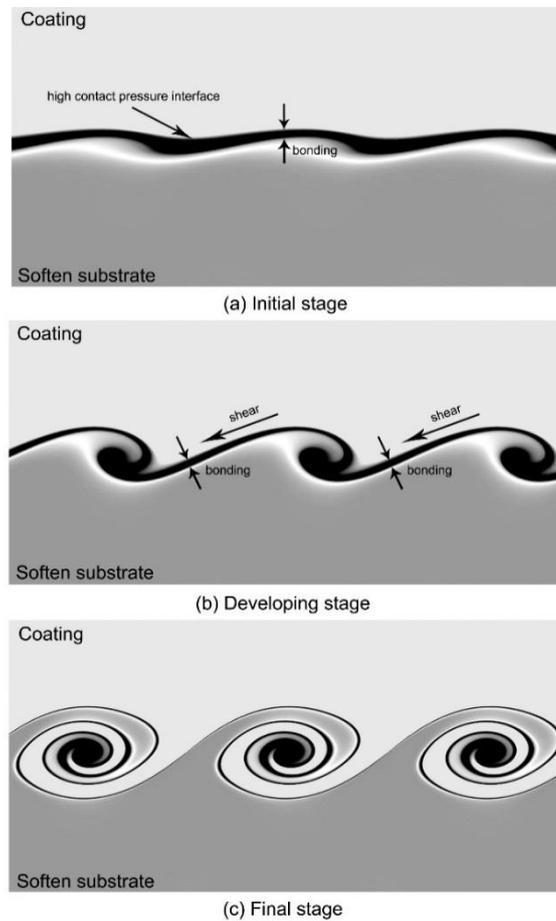


Figure 3-14 Schéma du processus de formation du mélange tourbillonnaire dans la région interfaciale

3.2.7. Conclusion

Les modifications du mécanisme de liaison entre le revêtement de Ni et le substrat en Al 2024 ont été expliquées en fonction du processus de construction du revêtement. Il a été démontré que le mécanisme dominant correspondait à celui de verrouillage mécanique suivi d'une combinaison entre verrouillage mécanique et liaison métallurgique, puis finalement d'un mélange de matériaux issu de l'instabilité interfaciale. Les résultats expérimentaux ont également révélé que les grains du substrat Al dans la zone de mélange tourbillonnaire étaient non équiaxes puisqu'ils présentaient

une morphologie allongée sur leurs axes longitudinaux quasiment parallèles à l'interface revêtement-substrat. Tout cela fait alors penser à une conséquence de la recristallisation. Cependant, une telle transformation de la microstructure était absente lors de l'observation des images relatives à l'écrasement d'une particule unique. Sur la base de cette découverte, une nouvelle théorie de l'instabilité interfaciale a été proposée mettant clairement l'accent sur le facteur ramollissement thermique du substrat Al comme principal responsable de l'instabilité sous forme d'un mélange tourbillonnaire à l'interface en raison de la chaleur dégagée par l'onde de choc d'une compression à haute température. Ainsi, la pression interfaciale élevée reste la force motrice pour induire l'écoulement plastique de l'Al, son ramollissement thermique. Sous l'effet de la déformation du matériau Al s'ensuit la déformation plastique des particules Ni due à la force de cisaillement. C'est pourquoi, le mélange tourbillonnaire entre matériau substrat Al et les bords de particules de Ni extrêmement déformés et fracturés peut se créer et apparaître.

3.3. Caractéristique de la liaison interfaciale entre les particules de Ni et le substrat en inox lors d'une projection sous angle orienté

3.3.1. Introduction

L'analyse des images représentant un dépôt d'une particule sur un substrat poli est un moyen efficace de bien comprendre le mécanisme de liaison revêtement/substrat en projection à froid. Cependant, on doit constater que les études existant sur ce sujet sont toujours limitées à la morphologie de surface des particules et à leur observation en coupe transversale. Ces observations ne sont donc pas une réponse directe sur l'état de liaison. Grâce à la nouvelle méthode testée pour séparer les particules impactées et le substrat, l'observation directe de la surface fracturée de la particule peut être envisagée. Ainsi, la surface de contact entre particules dures (Ni)/ substrat mou (Al) a été analysée.

Ainsi, une étude pour caractériser le type de liaison particule/substrat a été engagée pour permettre l'observation directe de la surface de contact entre les particules fracturées et le substrat. Avec cette étude et pour la première fois, les caractéristiques de la liaison sur la surface de contact entre particules/substrat seront observées plus clairement. Il s'agit de modifier lors de la projection les angles de projection entre le substrat et la buse de projection de manière à clarifier l'effet de ce paramètre sur le mécanisme de liaison.

Cependant encore, lorsque le couple considéré correspond à des particules dures (Ni) et un substrat dur (Inox), il a été constaté que la liaison métallurgique après l'impact d'une seule particule peut être formée [25, 26]. C'est pour cela que pour cette étude, des particules de Ni ont été projetées sur un substrat en inox. L'observation de la morphologie des particules dans la zone de contact est présentée sur la Figure 3-17. Le modèle FEA a également été employé pour simuler le comportement d'une particule seule s'écrasant sur le substrat (Tableau 2-4).

3.3.2. Paramètres expérimentaux et caractérisations des échantillons

Les écrasements de particules de Ni (conservation de la même poudre que celle utilisée pour les essais antérieurs) ont été fabriqués avec le même procédé de projection que celui décrit précédemment pour une pression de 3.0 MPa et une température de 500°C et du gaz principal d'azote. Les paramètres opératoires pour l'obtention des écrasements et les paramètres cinématiques restent identiques, seule l'orientation du robot a été modifiée de manière à assurer un angle de 90°, 75°, 60° et 45° par rapport au substrat pour réaliser la projection angulaire pour une distance entre sortie de torche et substrat toujours de 30mm. Des plaques polies en inox sont utilisées comme matériau de substrat.

Des essais de traction ont permis d'obtenir les fractures à l'interface. Les analyses SEM de ces échantillons après essai ainsi que les observations des morphologies de surface et de section d'une particule déposée sont réalisées.

3.3.3. Résultats expérimentaux

La Figure 3-15 présente les images MEB de la morphologie de surface et une vue en coupe transversale de l'écrasement d'une particule Ni sur le substrat en inox sous différents angles en projection à froid.

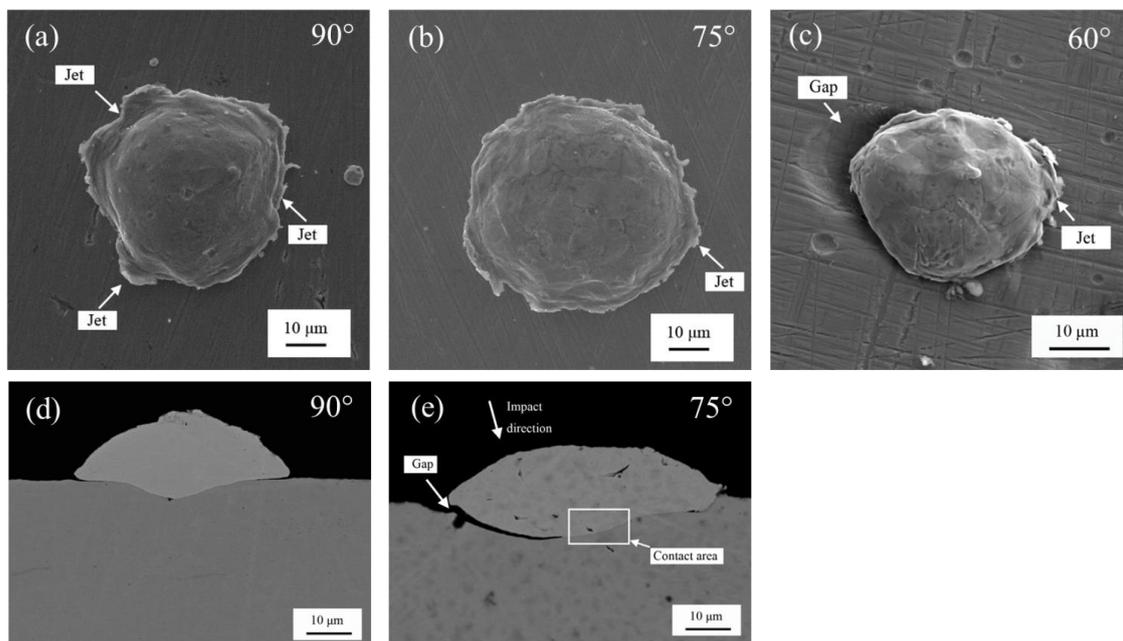


Figure 3-15 Images MEB de la morphologie de surface (Images a, b et c) et de la vue transversale (Images d et e) d'une particule déposée par projection à froid sous un angle de 90° , 75° et 60°

Dans le cas d'une orientation de la buse perpendiculaire au substrat (90° , Figure 3-15 a et d), un jet de métal vers l'extérieur a été formé sur l'ensemble du pourtour de la particule déposée et la partie inférieure de la particule a pénétré dans le substrat en dessinant une forme de cône inversé. Lorsque l'angle de projection est réduit (75° , Figure 3-15 b et e), le jet de métal se forme uniquement d'un côté de la particule suivant la direction tangentielle, tandis qu'un écart évident entre la particule et le

substrat a été généré au niveau de l'autre côté en raison de la composante tangentielle de la vitesse. La zone de contact réelle entre la particule et le revêtement a ainsi été diminuée. Pour un angle de projection maintenant de 60° (Figure 3-15 c), la composante tangentielle de la vitesse augmente et conduit à une dissymétrie forte à l'impact avec une déformation localisée très intense sur un côté uniquement. L'observation d'un cratère localisé à la surface du substrat est visible et indique qu'une faible surface de contact est atteinte.

Pour ce dernier essai, il a été impossible de trouver une vue en coupe transversale d'une particule déposée car la majorité des particules ont rebondi après l'impact. En baissant encore l'angle de projection à 45° , aucune particule n'a pu être retrouvée sur le substrat, seuls des impacts ont pu être observés signifiant que le rapport de liaison est quasiment nul.

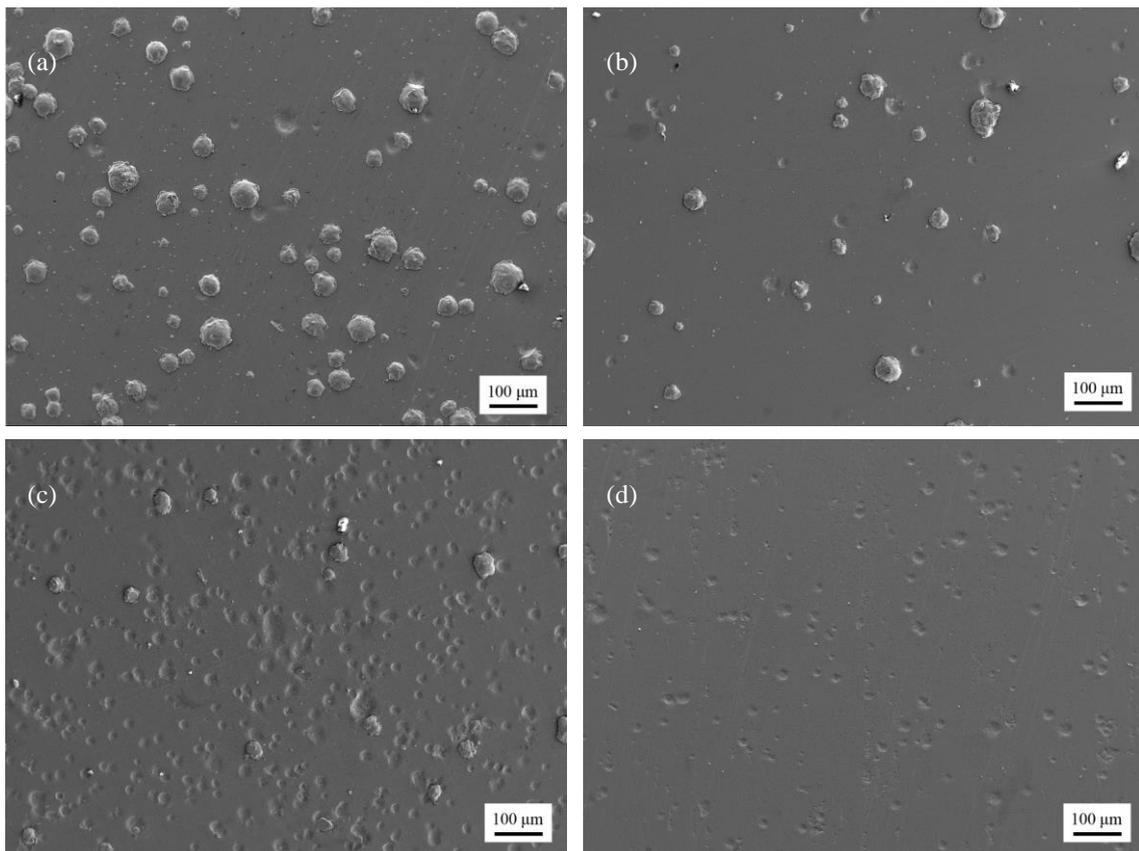


Figure 3-16 Morphologies de la surface du substrat en inox après impact de particules de Ni sous les angles de projection de 90° (a), 75° (b), 60° (c) et 45° (d)

Ce phénomène peut également être observé sur la surface du substrat, Figure 3-16, par l'impact et l'inclusion de particules projetées sous différents angles. La réduction de l'angle de projection s'accompagne d'une diminution de particules déposées et simultanément d'une augmentation de la quantité de cratères sur le substrat conduisant pour le plus petit angle testé (45°) à l'absence complète de particules déposées. Ces observations permettent de conclure à une augmentation de la composante tangentielle de la vitesse qui renforce la possibilité de rebonds des particules à leur impact sur le substrat. Ces résultats sont en accord avec des travaux portant sur la projection angulaire de différents matériaux [27, 28] résultats au travers desquels il n'ait jamais apparu évident d'affirmer la formation de liaisons métallurgiques à la surface de contact entre particules/substrat.

3.3.4. Hypothèses du processus de formation d'une liaison métallurgique au cours de la projection à froid angulaire

Afin d'étudier le mécanisme de liaison dans la région de contact après l'impact sous angle de projection différent, la surface de contact de particules déposées ont été observées par images MEB après retrait du substrat, Figure 3-17. Sur cette Figure, les directions du robot de projection donc des directions de l'impact des particules sont indiquées par des flèches blanches. De cette manière, grâce au retrait du substrat l'image de la face arrière a pu être observée.

On voit clairement que cette surface est lisse, ce qui implique alors l'absence de liaison entre le jet impactant à 90° et le substrat métallique, Figure 3-17 (a). Dans les cas d'une projection angulaire, une dissymétrie forte du jet de métal vers un seul côté peut être observée. Mais en plus de cette constatation, le résultat le plus révélateur ici est que des fractures de forme fossette apparaissent sur la surface de contact fracturée. D'après les études menées par d'autres équipes [3, 26, 29-34] relatives aux liaisons particule/particule, ces fractures de forme fossette générées après rupture peuvent suggérer la présence d'une liaison métallurgique plus forte entre la particule et le

substrat. On doit aussi noter que dans le cas d'une projection sous angle de 90° , ces caractéristiques « fossette » sont présentes autour de la région centrale de forme circulaire, alors que pour une projection sous angle orienté, elles sont situées dans une zone bien localisée et relativement petite toujours du côté de la direction tangentielle de la vitesse d'impact. Basé sur des considérations bibliographiques [3, 26, 32-36], on sait aussi que ces caractéristiques de forme fossette sont vues comme un signe de rupture ductile preuve d'une forte liaison métallurgique. Ces caractéristiques de forme fossette sont plus nombreuses pour la projection à 90° que pour les projections sous angle inférieur, ce qui indique finalement l'existence d'une meilleure liaison métallurgique. Evidemment aussi, cette analyse explique le plus faible et plus médiocre rapport de liaisons dans les cas de projections angulaires. En accord avec ces conclusions, il est très souvent mentionner que l'efficacité de rendement de dépôt diminue lorsque l'angle diminue, et qu'une projection à 90° est la plus bénéfique pour obtenir le plus rapidement possible le dépôt des particules.

Afin d'identifier les raisons amenant à la formation de caractéristiques en forme de fossette, la modélisation numérique a été employée. La comparaison entre deux angles de projection, 90° et 75° a été menée. La Figure 3-18 montre la comparaison des résultats de la modélisation numérique des distributions de pression et de température sur la surface de contact. On peut voir sur la Figure 3-18 (a) que pour une projection à 90° , la zone de haute pression se dessine sous une forme circulaire qui entoure la région centrale. Pour la projection à 75° maintenant, Figure 3-18 (b), la zone à haute pression a tendance à se localiser sur un seul côté de la surface de contact. Fait intéressant entre résultat expérimental et numérique, et quel que soit l'angle de projection, on constate que les zones à haute pression trouvées par modélisation sont exactement situées à la même localisation que celle où les caractéristiques en forme de fossette ont été trouvées par expérience. Concernant la distribution de température représentée sur la Figure 3-18, il n'apparaît aucune différence significative entre les deux angles de projection. La température à la surface de contact est beaucoup plus faible que celle dans la région environnant le jet,

ceci étant dû au fait que l'élévation de température adiabatique se produite dans le lieu qui a subi une déformation plastique importante. Par conséquent, en comparant les résultats de modélisation de la pression de contact et de la température de contact, il paraît raisonnable de conclure que la pression de contact élevée corresponde au facteur dominant pour induire une liaison métallurgique forte et en conséquence la génération de caractéristiques en forme de fossette.

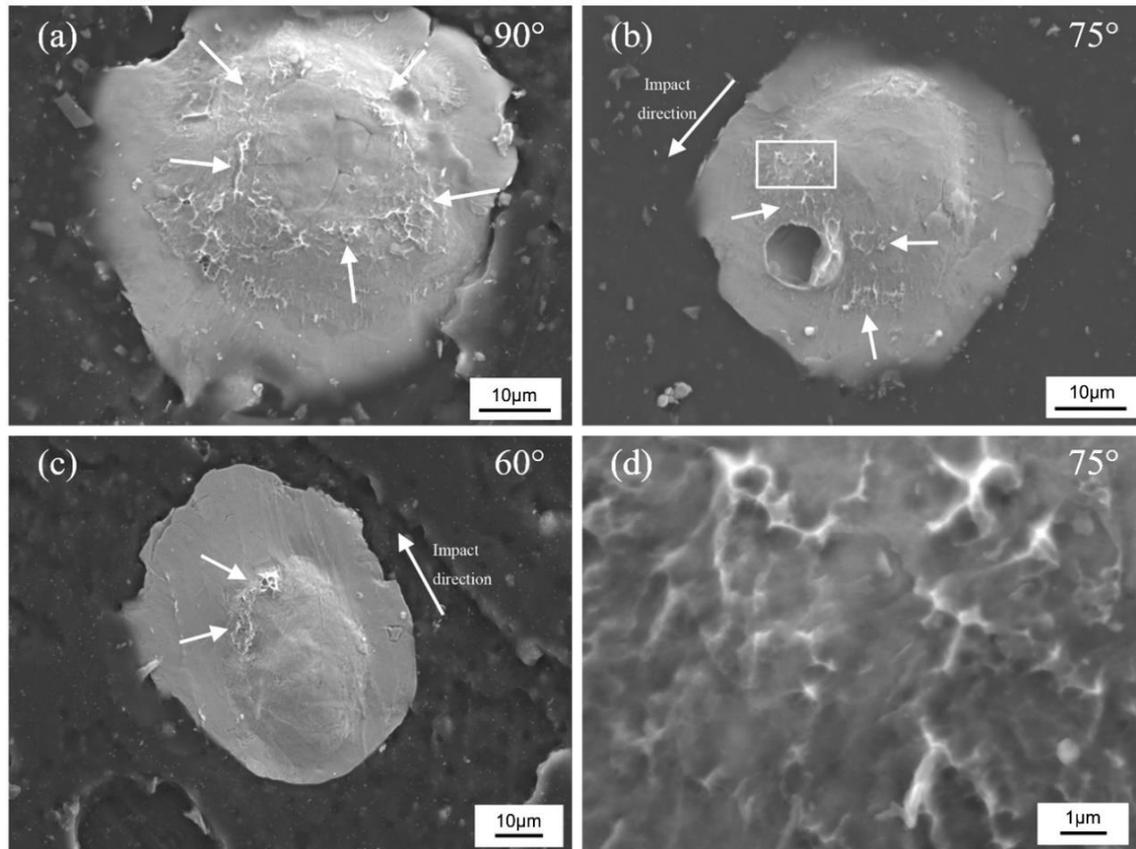


Figure 3-17 Morphologie de la surface de contact de la particule après retrait du substrat pour des projections réalisées sous différents angles. (a) 90°, (b) 75°, (c) 60° et (d) vue grossie de la zone encadrée de la figure (b) représentant les caractéristiques de forme fossette

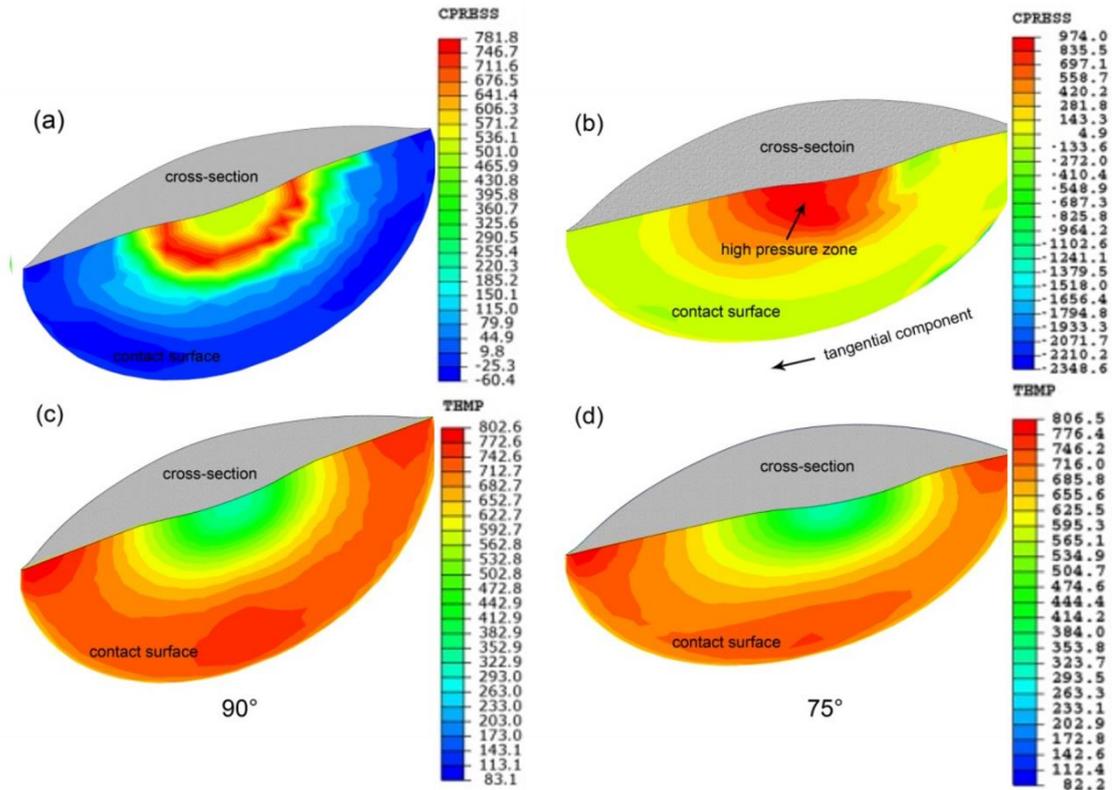


Figure 3-18 Résultats de modélisation FEA des distributions de la pression (a et b) et la température (c et d) à la surface de contact de la particule déposée

3.3.5. Conclusion

Dans cette section, différents angles de projection ont été définis pour observer la surface de contact à l'interface. De manière à permettre l'observation directe de la fracture à la surface de contact entre particule et substrat, des essais de traction ont été réalisés. De ces essais, il est apparu que toutes les observations en coupe transversale et de la morphologie de surface des particules ont démontré la déformation de la particule et le déplacement de la surface de contact en fonction de l'angle de projection. Il a été également confirmé par l'observation de la morphologie de surface du substrat la diminution graduellement de la quantité de particules déposées et a contrario de la quantité de cratères par diminution de l'angle de projection. Plus spécifiquement, des conclusions intéressantes ont été dégagées sur la base de l'observation des impacts de particules projetées sous ces différents angles :

- Sous angle de 90° , il a été observé que l'impact se caractérisait par la formation de fossettes considérées comme des signes de liaison métallurgique autour de la région centrale de la surface de contact.
- Pour la projection sous angle orienté, une dissymétrie de profil existe ajusté sur la direction de la composante tangentielle de la vitesse d'impact et les caractéristiques de forme fossette sont situées dans cette zone privilégiée de la vitesse d'impact,- zone petite et parfaitement localisée.
- Cependant, aidés de résultats de modélisation par FEA, il apparaît que le lieu où les caractéristiques en forme de fossette existent correspond à la zone contact de haute pression. Ce fait indique que la pression de contact élevée peut être considérée comme le facteur principal qui détermine la qualité de la liaison métallurgique entre particules/substrat et par suite la formation de caractéristiques en forme de fossette sur la surface fracturée.

3.4. Caractéristiques de l'interface entre le revêtement Ni et le substrat d'Al pour différentes pressions du gaz principal

3.4.1. Introduction

Afin de corroborer les conclusions de la modélisation postulant que la pression est un facteur clé pour les mécanismes de liaison, cette section cherche à identifier d'un point de vue expérimental l'effet de la pression du gaz sur les caractéristiques à l'interface particule/substrat. C'est pourquoi dans cette section, des particules de Ni ont été projetées de manière à obtenir soit des écrasements soit des revêtements. Ces particules ont été déposées sur les substrats Al avec différentes pressions de gaz principal. On doit reconnaître que beaucoup d'efforts ont été réalisés pour comprendre comment cette pression affecte les propriétés du revêtement [37-40]. De nombreuses études, expérimentales ou de modélisation [8, 31, 37, 40] rapportent que l'augmentation de la pression du gaz principal permet d'améliorer l'adhérence et le

rendement de dépôt. Il est admis que plus la pression est importante et plus la déformation conjointe des particules et du substrat est grande conduisant à une augmentation du degré de verrouillage mécanique. Cela coïncide finalement avec une élévation de l'énergie cinétique des particules ce qui est aussi bénéfique pour améliorer la surface de contact effective entre les particules et le substrat. Il existe alors de nombreuses potentialités pour former des liaisons métallurgiques et conduire finalement à une meilleure adhérence des particules au substrat. Parallèlement à ces études, il a été démontré que la répétition des impacts en projection entraîne un compactage continu des particules formant le dépôt et la création simultanée de liaison métallurgique entre le revêtement dur de Ni et le substrat mou d'Al. Après de nombreuses optimisations du procédé et des paramètres de fonctionnement [32, 37, 40-43], on a pu constater que les propriétés de revêtement ont pu être largement améliorées en augmentant la pression du gaz principal. Par exemple, lorsque les pressions du gaz principal atteignent 5 MPa la vitesse des particules permet d'obtenir une résistance très forte de revêtements de Cu (plus de 200 MPa d'intensité), même sur des substrats en acier inoxydable [41].

Cependant, l'effet de la pression du gaz principal sur les caractéristiques de la liaison interfaciale reste à approfondir de manière à évaluer sa contribution sur le type de liaison formé, liaison mécanique ou métallurgique. De toute évidence, il est admis que grâce à l'augmentation de la pression du gaz principal, la vitesse d'impact des particules peut augmenter, s'accompagnant inévitablement d'un plus grand effet de martelage des particules déposées et de la pression de contact à l'impact [44-50].

L'objectif de cette partie de travail accorde une attention toute particulière à l'effet de la pression du gaz principal sur les caractéristiques de la liaison métallurgique à l'interface entre le revêtement et le substrat, en essayant d'expliquer la raison de l'augmentation de l'adhérence du revêtement. C'est pourquoi, des écrasements et des revêtements de Ni seront réalisés sur des substrats en Al pour différentes pressions de gaz principal. Afin d'observer directement le degré d'adhérence du revêtement Ni sur

le substrat Al, les interfaces seront analysées après traitement thermique. Les relations entre les caractéristiques de la liaison interfaciale en fonction de la pression du gaz principal seront enfin recherchées.

3.4.2. Conditions expérimentales de réalisation des échantillons

3.4.2.1. Poudre et substrats

La poudre de nickel précédente a été utilisée pour ces expériences ainsi que des substrats cylindriques de diamètre 25 mm en aluminium. Les surfaces de ces substrats ont été polies et sablées pour la projection de particules individuelles et la génération d'un revêtement complet.

3.4.2.2. Paramètres opératoires pour l'obtention du dépôt et paramètres de traitement thermique

Le système CGT K3000 est de nouveau employé pour les projections de Ni sur substrat Al avec l'air comprimé comme gaz principal et l'argon comme gaz porteur. La température de l'air comprimé a été maintenue à 600°C pour une distance de projection toujours de 30 mm. Les variations de la pression du gaz principal ont été fixées entre 2.0 et 3.7 MPa, à savoir 4 pressions différentes 2.0, 2.4, 2.8 et 3.7 MPa. Les paramètres cinématiques de déplacement de la torche ont été conservés les mêmes que ceux testés précédemment.

Afin d'analyser directement le degré d'adhérence du revêtement, une partie des échantillons a été traitée thermiquement dans un four afin de générer une zone de diffusion à l'interface. Ces échantillons ont été chauffés à 400°C, maintenus à cette température pendant 15 minutes, puis refroidis dans le four jusqu'à température ambiante.

3.4.3. Analyses macroscopiques des échantillons

Les échantillons fabriqués sous différentes pressions du gaz principal ont été polis pour l'observation de leur microstructure au MEB. La porosité du revêtement a été mesurée par Image J. La détermination de l'adhérence pour les revêtements a été réalisée en utilisant le test d'arrachement.

3.4.3.1. Microstructures des revêtements

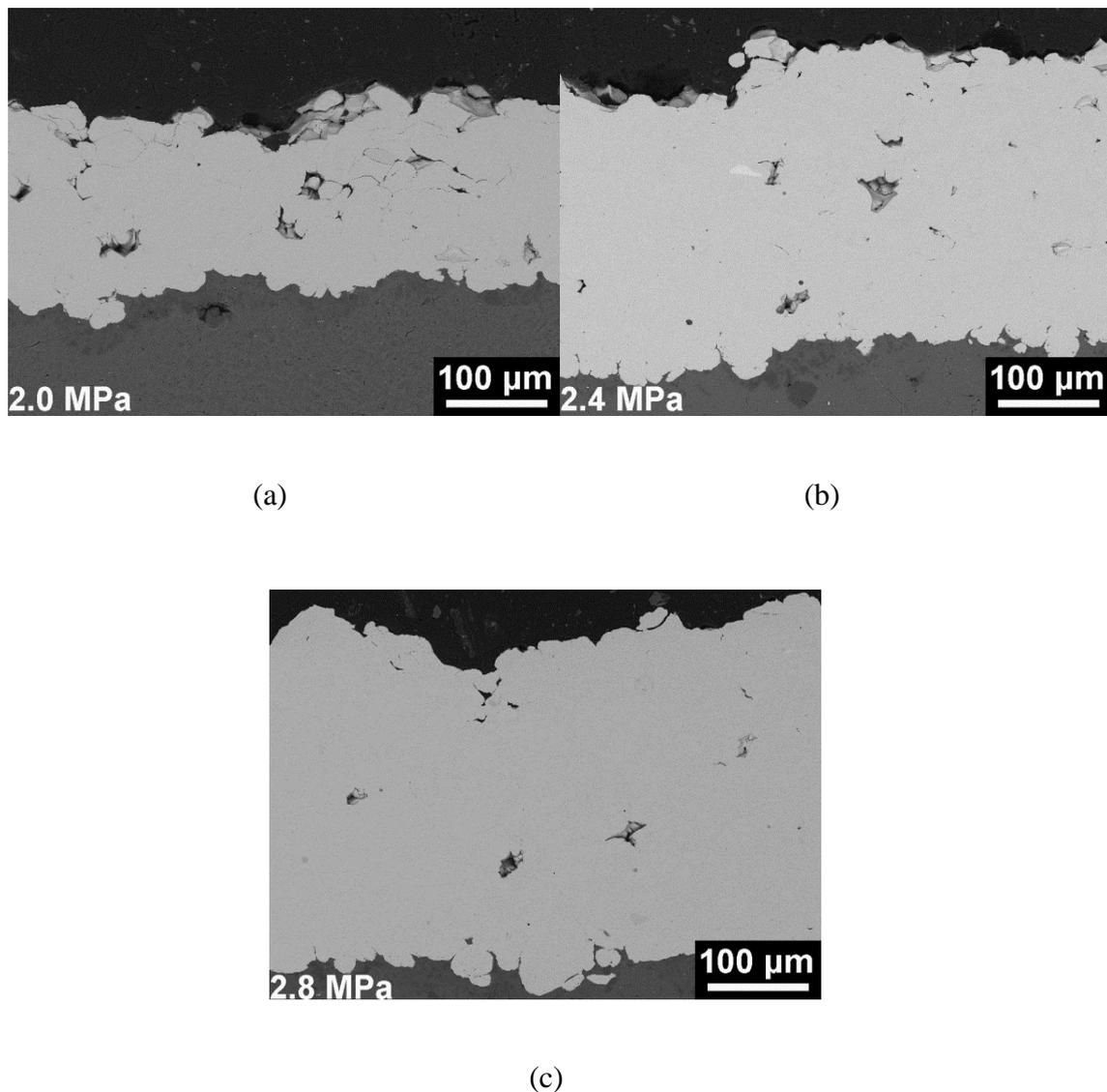


Figure 3-19 Vue en coupe transversale des microstructures des dépôts obtenus pour différentes pressions du gaz principal (a) 2.0 MPa, (b) 2.4 MPa and (c) 2.8 MPa

La Figure 3-19 montre les micrographies des coupes transversales du revêtement Ni projeté sur le substrat Al à différentes pressions du gaz principal. Comme on peut le voir sur la Figure 3-19, différentes épaisseurs de revêtement ont été obtenues pour les trois différentes pressions du gaz principal. A durée de projection identique, l'épaisseur du revêtement présente une tendance à la hausse (186 ± 28 , 291 ± 10 , $342 \pm 18 \mu\text{m}$) avec l'augmentation de la pression du gaz principal passant de 2.0, 2.4, 2.8 MPa. En accord avec ces résultats, la masse du revêtement formé pour ces différentes pressions de gaz principal augmente de 2.4 à 2.8 MPa, Figure 3-20. En projection à froid, il est reconnu que le dépôt se produit lorsque la vitesse des particules est supérieure à leur vitesse critique [51]. Aussi, lorsque la pression du gaz principal est relativement faible, les particules ne parviennent pas à se déposer en raison d'une l'énergie cinétique insuffisante. En conséquence, le verrouillage mécanique et la liaison métallurgique sont difficiles à obtenir et un plus grand nombre de particules sont nécessaires pour former le revêtement. Une augmentation de la pression du gaz principal se traduit par une augmentation de la vitesse du gaz entraînant de fait une augmentation de la vitesse d'impact des particules. Finalement, la masse du revêtement augmente directement corrélée à l'augmentation de la quantité de particules déposées.

D'autre part, ces micrographies indiquent clairement que des revêtements de Ni plus denses pourraient être produits sous des pressions de gaz principal plus élevées encore. Les zones noires dans le revêtement correspondant aux pores, il peut être vu que de nombreux pores de grandes tailles sont générés sous la plus faible pression du gaz principal, ces pores semblent diminuer en nombre et en taille simultanément pour une pression de gaz principal plus importante.

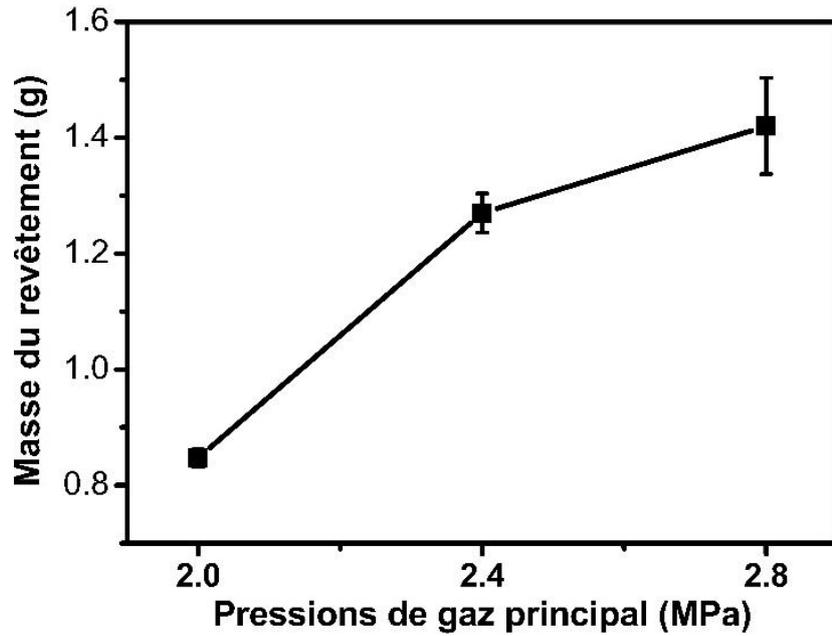


Figure 3-20 Evolution de la masse du dépôt en fonction de la pression du gaz principal

En complément, la Figure 3-21 montre l'évolution de la porosité des revêtements en fonction de la pression du gaz principal. Cette porosité diminue de 11.4% à 1.3 avec l'augmentation de la pression du gaz de projection de 2.0 à 2.8 MPa.

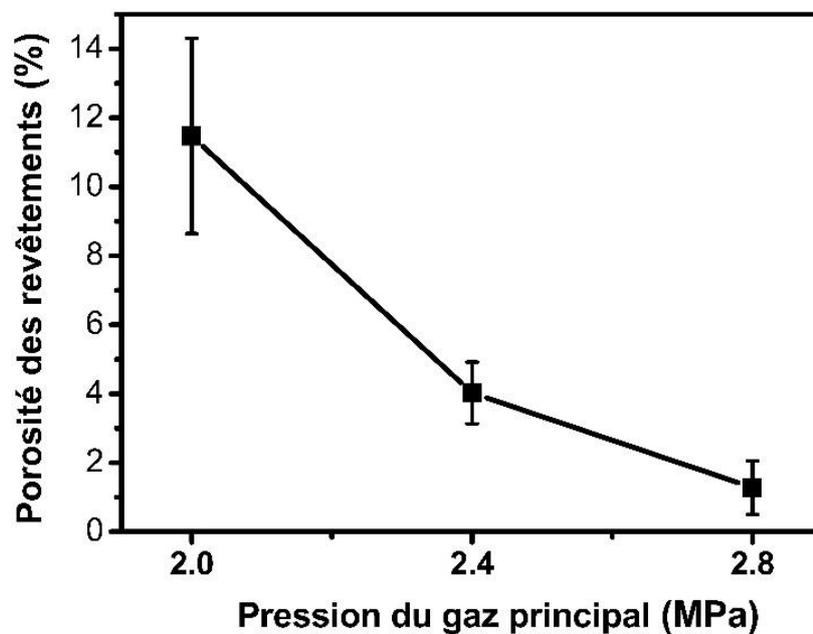


Figure 3-21 Porosité des dépôts en fonction de la pression du gaz principal

3.4.3.2. Adhérence des revêtements

En général, lorsque la porosité des revêtements diminue, l'adhérence dans le revêtement augmente. Les mesures d'adhérence en fonction des différentes pressions du gaz principal sont indiquées sur la Figure 3-22. L'adhérence est de $36,7 \pm 6,6$ MPa pour la pression 2,0 MPa, augmente à $41,9 \pm 7,1$ MPa pour la pression de 2,4 MPa, et atteint finalement $53,9 \pm 7,5$ MPa pour la plus haute pression de 2,8 MPa. Par conséquent, l'augmentation de la pression du gaz principal favorise l'adhérence du revêtement de Ni.

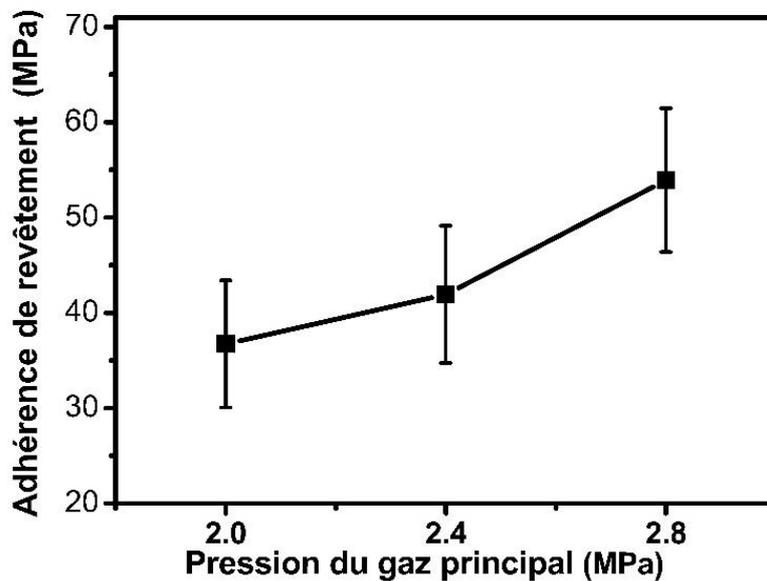


Figure 3-22 Adhérence des dépôts en fonction des pressions de gaz principal

3.4.4. Complément des résultats expérimentaux par approche numérique

Déjà décrit dans la Figure 2-5, le modèle CFD sous Fluent a été utilisé pour prédire la vitesse et la température des particules avant l'impact. Dans cette simulation, les trois pressions de gaz principal (2,0, 2,4 et 2,8 MPa) qui correspondaient aux paramètres expérimentaux ont été sélectionnées. Des particules sphériques de Ni de diamètre de $30 \mu\text{m}$ sont retenues avec une vitesse de 25 m/s et une température de 25°C à l'entrée

de la buse. Le substrat est situé à 30 mm de la sortie de la buse, comme pour l'expérience.

3.4.4.1. Effet de la pression du gaz principal sur le domaine d'écoulement gazeux

Les Figure 3-23 et Figure 3-24 présentent respectivement les contours de la vitesse du gaz et de sa température dans l'ensemble du domaine de calcul en fonction de la pression du gaz principal.

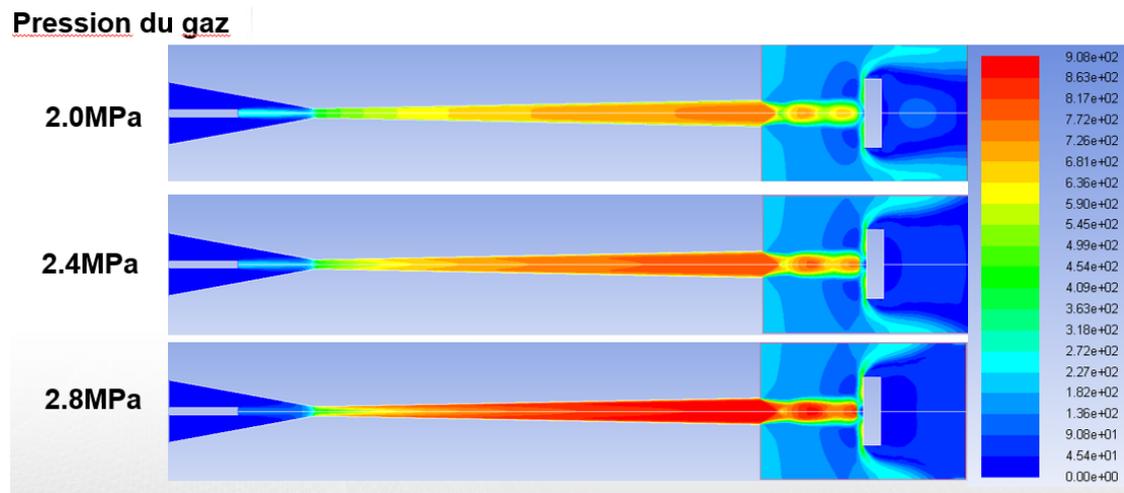


Figure 3-23 Contours de la vitesse du gaz à l'intérieur et à l'extérieur de la buse en fonction de la pression du gaz principal

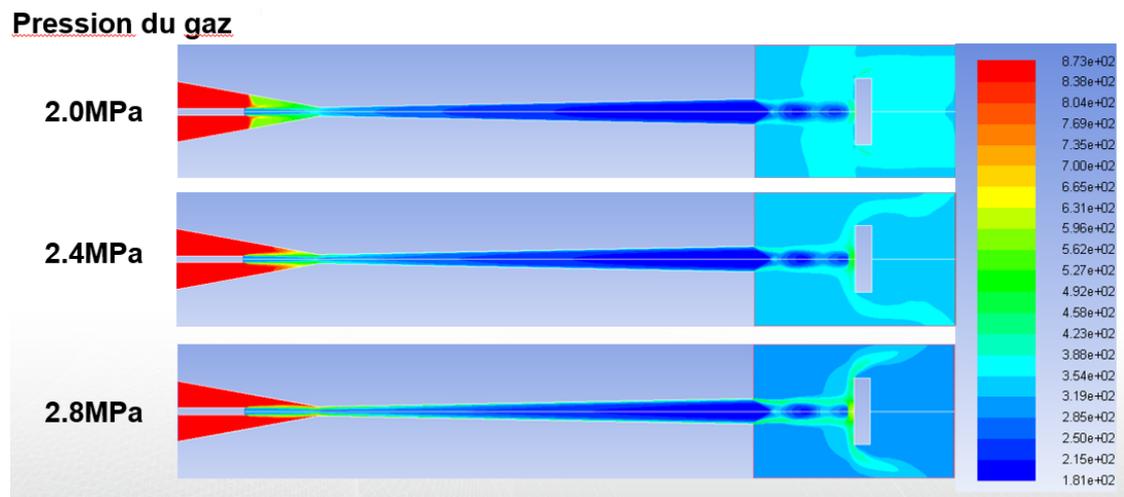


Figure 3-24 Contours de la température du gaz à l'intérieur et à l'extérieur de la buse en fonction de la pression du gaz principal

Il est évidemment observé que la pression de gaz principal affecte significativement la vitesse du gaz et sa température. Ainsi, la vitesse du gaz augmente progressivement avec l'augmentation de la pression du gaz principal, ce qui provoque une augmentation de la vitesse des particules, conduisant aussi à une plus grande quantité de particules formant le revêtement. Comme la pression du gaz principal augmente, la température du gaz augmente spécialement dans la zone proche du substrat.

3.4.4.2. Effet de la pression du gaz principal sur la vitesse des particules et la température des particules

La Figure 3-25 présente l'évolution des vitesses du gaz et des particules le long de la ligne centrale de la buse pour différentes pressions de gaz principal. On constate que la vitesse des particules augmente graduellement (de 25 à 400 m/s) le long de la buse corrélée à l'augmentation de la vitesse des gaz, et que la vitesse à l'impact des particules augmente aussi avec l'augmentation de la pression du gaz principal.

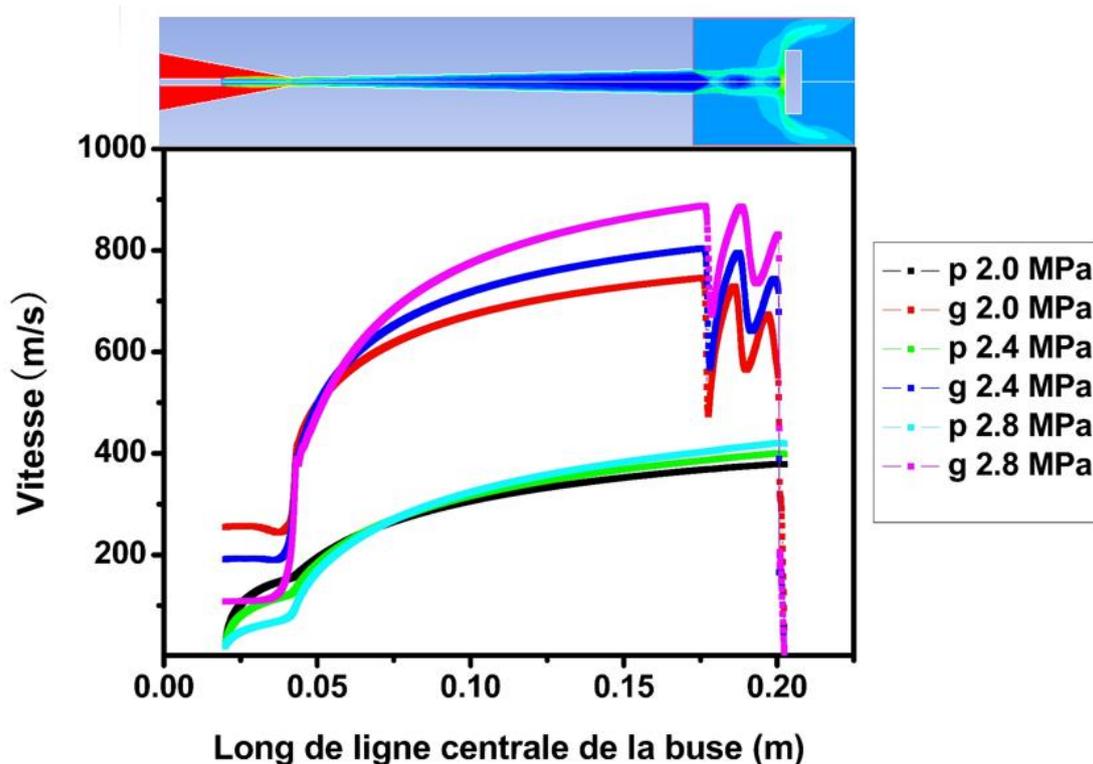


Figure 3-25 Evolution de la vitesse des gaz et des particules le long de ligne centrale de la buse

Sur la Figure 3-26, il peut également être observé que la température des particules diminue progressivement le long de la buse couplée à une diminution de la pression du gaz principal. En conséquence, la pression du gaz principal plus élevée conduit à une augmentation de la température à l'impact des particules.

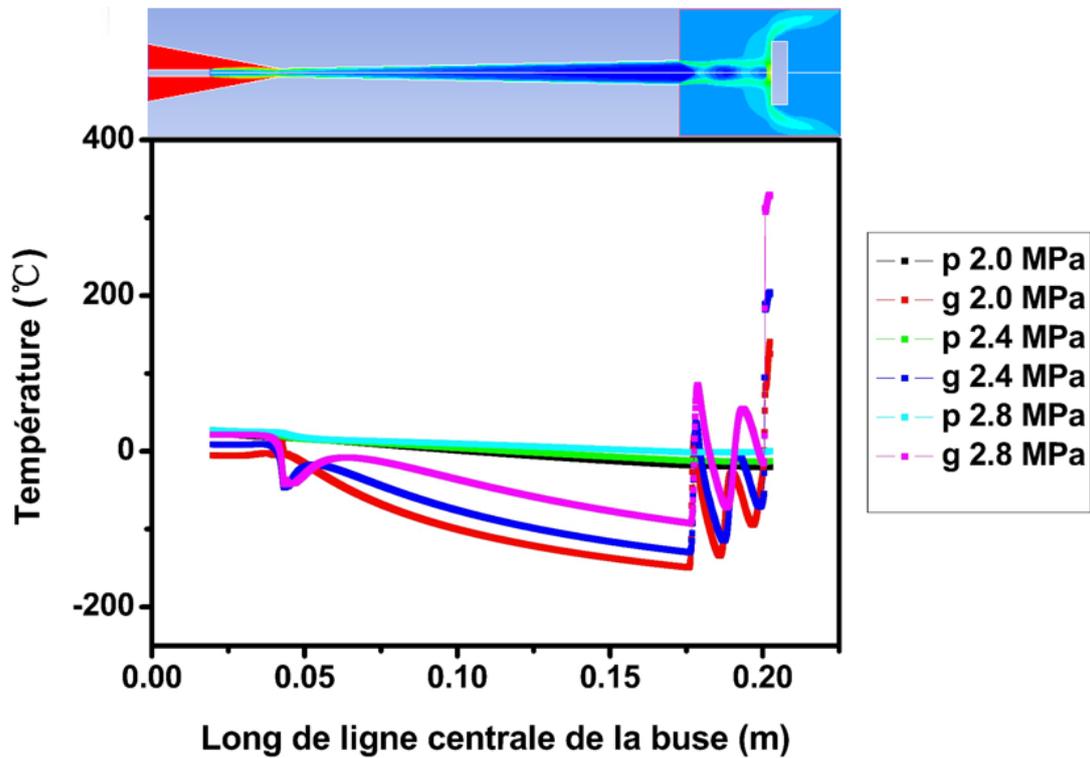


Figure 3-26 Evolution de la température des gaz et des particules le long de la ligne centrale de la buse

La Figure 3-27 montre l'évolution de la vitesse à l'impact des particules en fonction des pressions du gaz principal. La Figure 3-28 montre l'évolution de la température à l'impact des particules en fonction des pressions du gaz principal.

Lorsque la pression du gaz principal augmente, la vitesse des particules à l'impact augmentent de 372 à 422 m/s (simulation) et de 516 à 539 m/s (mesure). La température des particules à l'impact augmentent de -13 à 23°C. Une pression plus élevée du gaz principal améliore non seulement la vitesse d'impact des particules mais conduit aussi à une température plus élevée à l'impact des particules. En particulier, on peut remarquer que la température à l'impact des particules est inférieure à 0°C

sous des conditions de pression de 2,0 MPa et passe à 23°C (température ambiante) pour la plus forte des pressions du gaz principal.

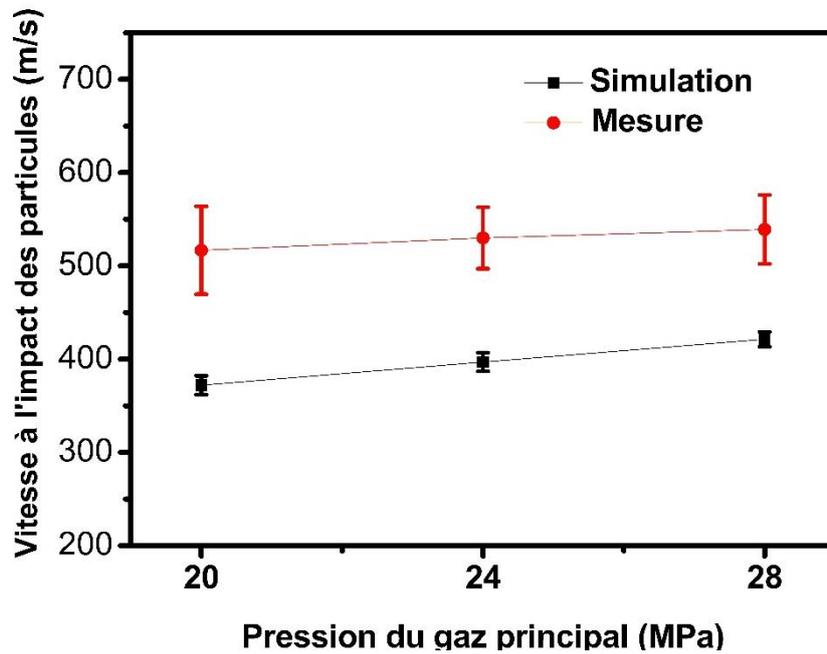


Figure 3-27 Vitesse à l'impact des particules en fonction de la pression du gaz principal

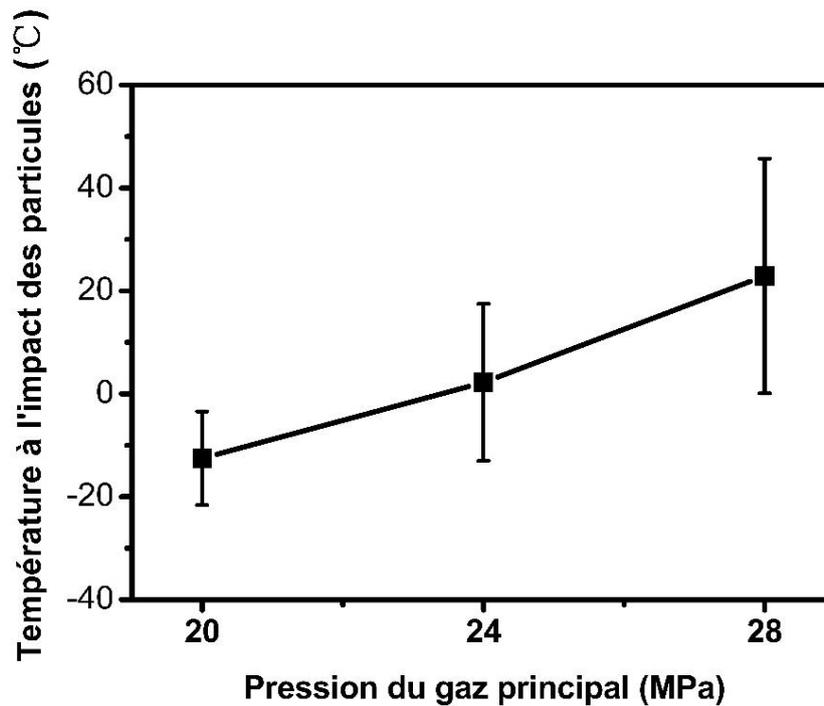


Figure 3-28 Température à l'impact des particules en fonction de la pression du gaz principal

3.4.5. Analyse de l'interface des échantillons en fonction de la pression du gaz principal

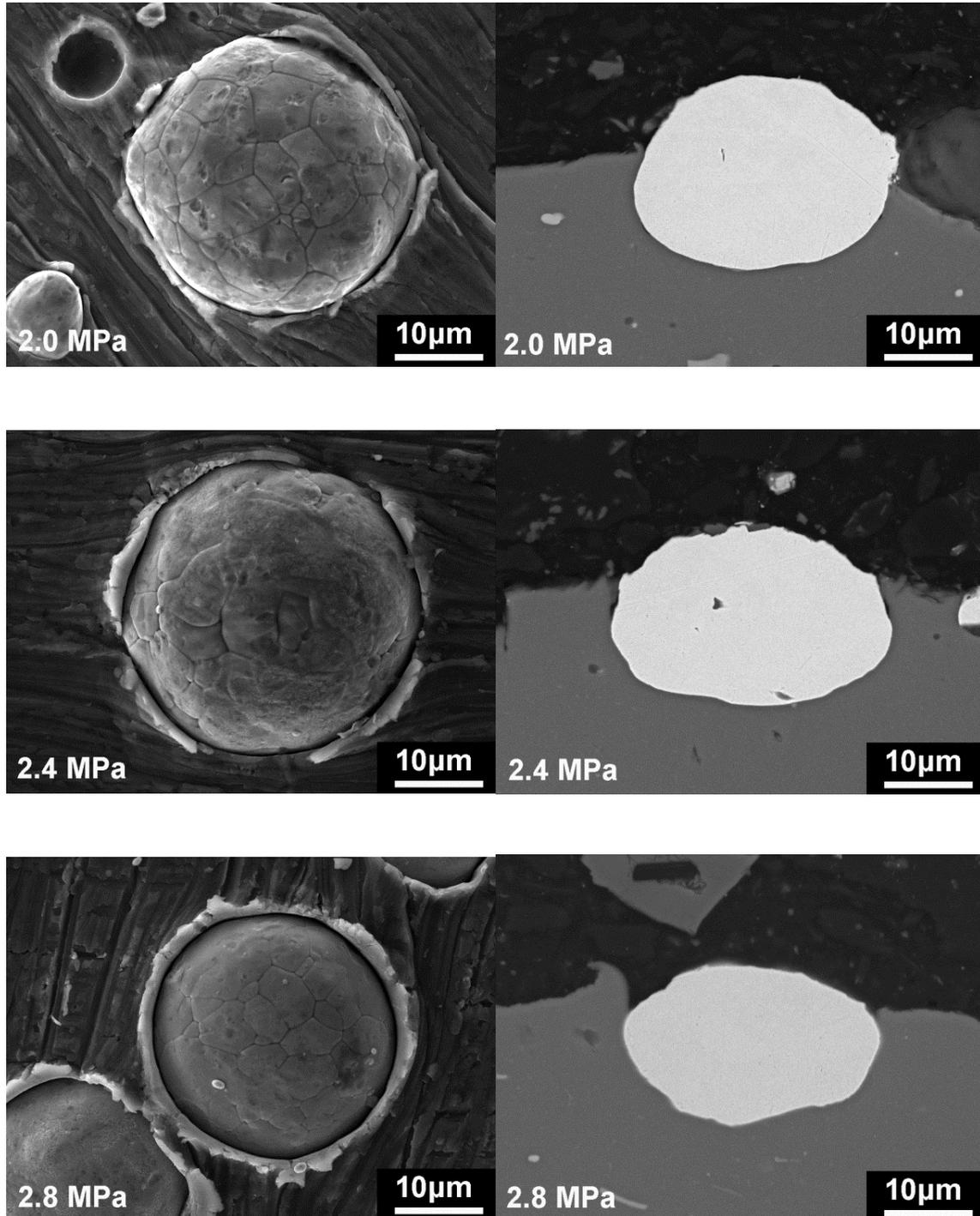


Figure 3-29 Morphologies de surface et section transversale d'une particule de Ni en fonction des pressions de gaz principal

A partir des résultats mentionnés de section 3.4.3, on doit reconnaître que la pression de gaz principal influence significativement l'adhérence du revêtement Ni. Afin d'étudier de façon plus approfondie la pression du gaz de principal sur les propriétés du Ni revêtement obtenu sur substrat Al, une analyse de l'interface a été conduite par l'observation des écrasements de particules individuelles, Figure 3-29.

Il ressort de ces images qu'une pression plus élevée du gaz principal s'accompagne d'une augmentation de la vitesse des particules. En effet, lorsque la pression du gaz principal augmente, les déformations des particules et du substrat sont plus importantes tout comme le degré du verrouillage mécanique. Cela se traduit par de plus fortes potentialités pour initier une liaison métallurgique qui génère à son tour la possibilité d'une plus grande adhérence. Ces résultats sont cohérents avec les résultats rapportés dans la littérature [32, 37, 40-43]. Cependant, il est très difficile d'observer directement par MEB la situation de la liaison à l'interface entre le revêtement et le substrat. Bien que toutes les interfaces des échantillons semblent présenter une très bonne combinaison avant traitement thermique, en fait, la situation réelle est différente avec l'existence partielle de zones de liaison qui sont dues à l'existence d'un grand nombre de débris de film d'oxyde à cette interface. Il y a quelques travaux expérimentaux et numériques qui relatent ce phénomène [4-6, 52-55], comme ceux relatifs aux débris de film d'oxyde entre les particules à l'intérieur de dépôts d'aluminium, de cuivre et de nickel. Les débris de film d'oxyde restés à l'interface empêchent tout contact du métal non oxydé issu des particules et du substrat, et finalement affaiblit significativement la force de liaison à l'intérieur du revêtement. Pour compléter ces données une analyse de la couche de diffusion Ni-Al est conduite pour étudier le degré de liaison métallurgique en projection à froid.

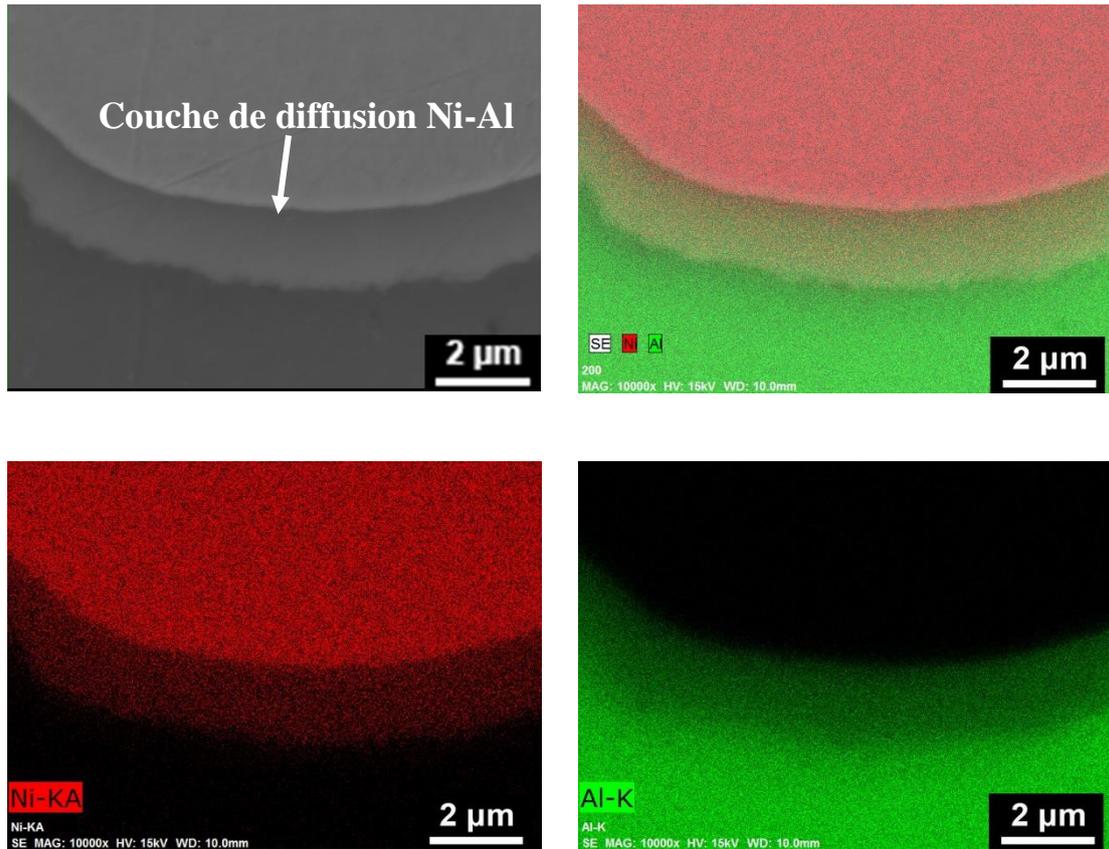


Figure 3-30 Couche de diffusion Ni-Al dans la région interfaciale après traitement thermique

En accord avec les observations faites sur la coupe transversale d'un seul impact (Figure 3-29) où le substrat et la particule montrent une déformation importante, où les interfaces entre l'écrasement d'une particule et le substrat semblent parfaites, sans pores, ni débris de film d'oxyde et ni autres défauts, la zone de diffusion produite par la diffusion atomique pendant le traitement thermique peut être identifiée par analyse EDS, Figure 3-30. Il est suggéré qu'à l'origine donc avant traitement thermique, l'interface Ni-Al doit être considérée comme une interface sans oxyde pour permettre le contact direct métal-métal lors de la diffusion atomique, sachant que les défauts d'interface tels que des micropores, les débris de film d'oxyde sont autant de sources qui inhibent la production de la zone de diffusion [25]. La Figure 3-5 (a) présente la fracture de la morphologie de la surface de contact de l'écrasement après retrait du substrat. On voit clairement que la surface de contact est propre et lisse, et aucune

fossette issue de fractures ne peut être trouvée sur cette surface. Ces résultats semblent alors indiquer qu'aucun contact direct entre les métaux n'existe et que dans ces conditions aucune liaison métallurgique ne peut se produire à l'interface entre la particule et le substrat. Cependant, en augmentant la pression du gaz principal, des zones de diffusion Ni-Al ont pu être observées à l'interface après traitement thermique. Ces résultats sont conformes aux conclusions précisant que la liaison métallurgique peut être générée à l'interface entre le revêtement/substrat lors de la construction d'un revêtement complet [25].

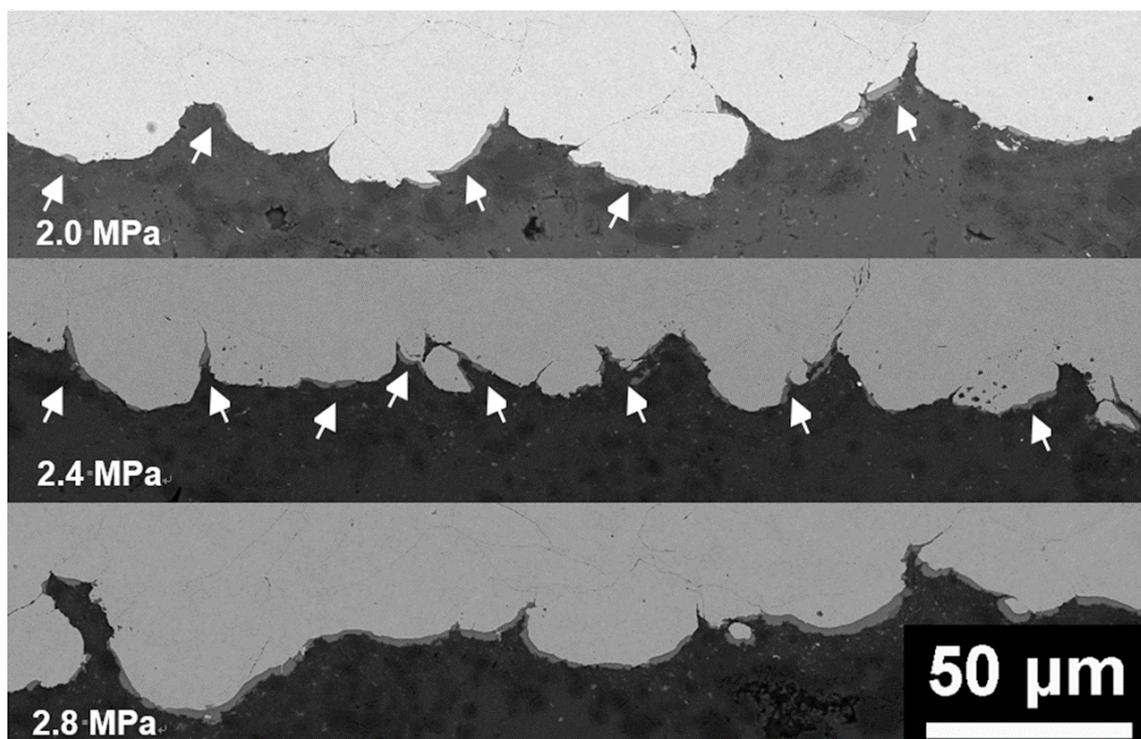


Figure 3-31 Images MEB en coupe transversale des interfaces revêtement/substrat sous différentes pressions du gaz principal après traitement thermique

Ainsi, une différence significative des interfaces obtenues pour les trois différentes pressions du gaz principal est visible après traitement thermique (Figure 3-31). Lorsque la pression du gaz principal augmente progressivement, l'épaisseur de la couche de diffusion Ni-Al devient plus importante tout comme sa zone d'existence qui s'étend. Pour le cas spécifique de 2,8 MPa, la zone de diffusion Ni-Al est présente dans la majorité des régions d'interface. Cela signifie qu'une surface large à l'interface

permet au contact sans oxyde métal-métal d'exister, avec en conséquence une surface plus étendue où la liaison métallurgique peut se former.

En opposition, cette même tendance n'a pu être trouvée par l'analyse de l'écrasement seul car aucune zone de diffusion n'a été générée après traitement thermique et même lorsque l'augmentation de la pression du gaz principal atteint à 3,7 MPa (Figure 3-32). En d'autres termes, aucune liaison métallurgique n'est produite à l'interface entre l'écrasement de Ni et le substrat Al.

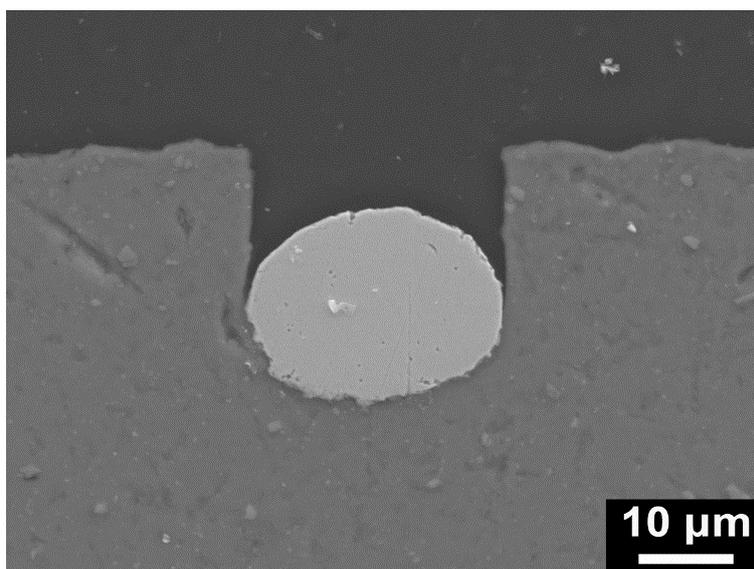


Figure 3-32 Images MEB en coupe transversale de l'interface entre particule/substrat sous gaz principal de 3.7MPa et 600°C après traitement thermique

Causé par l'augmentation de la pression du gaz principal, un renforcement de l'effet de martelage a lieu qui permet d'augmenter la zone de liaison métallurgique aux interfaces du revêtement de Ni et du substrat d'Al. Par ailleurs, sous l'effet de cette augmentation, l'impact continu des particules est de plus en plus fort, les débris de film d'oxyde sont de plus en plus petits, plus de métal sans oxyde est présent et la liaison métallurgique est favorisée. Ces résultats concordent avec les résultats précédents. En effet, l'augmentation de la vitesse d'impact de particules augmente avec la pression du gaz principal, les particules possèdent alors une plus grande énergie cinétique leur permettant une meilleure déformation plastique. Dans le même

temps, la température de l'impact des particules augmente aussi ce qui conduit à une amélioration de l'effet de ramollissement qui permet d'accroître la ductilité des particules. Enfin, lorsque le degré de déformation des particules et du substrat est plus intense, les pores deviennent plus petits, voire inexistants. Par conséquent, les dimensions de la zone de liaison métallurgique semblent être une explication raisonnable pour comprendre l'augmentation de l'adhérence du revêtement Ni lorsque la pression du gaz principal est plus élevée.

3.4.6. Conclusion

Il ressort de ce chapitre qu'un revêtement dense de Ni possédant une plus grande adhérence sur le substrat Al peut être obtenu en augmentant la pression du gaz principal. Lorsque la pression du gaz principal augmente, le matériau présente une intense déformation plastique qui contribue à perturber le film d'oxyde à la surface des particules et du substrat. Tout ceci est bénéfique à l'existence d'une surface sans oxyde plus étendue pour générer la liaison métallurgique. Toutefois, les résultats expérimentaux montrent des différences significatives entre l'analyse d'impact individuel et l'analyse d'un dépôt, les conditions d'obtention restant identiques. En effet, il a pu être observé que, même avec la pression du gaz principal la plus forte 3,7 MPa, la liaison métallurgique ne peut pas être générée alors que des zones de liaison métallurgique existent à l'interface entre particule et substrat. La raison invoquée pour expliquer cette différence repose sur l'effet de martelage des particules. L'augmentation du verrouillage mécanique combiné avec la formation d'une liaison métallurgique par haute pression de gaz principal permet d'optimiser la force de liaison au sein du revêtement Ni.

En complément, les résultats de la zone de diffusion Ni-Al indiquent que le degré de liaison métallurgique augmente avec l'augmentation de la pression du gaz principal. Ce qui signifie aussi un renforcement de l'effet de martelage et qu'un grand nombre d'impacts permet de fournir suffisamment d'énergie pour former la liaison

métallurgique. De ce fait, la cause principale pour une adhérence forte du revêtement Ni repose sur l'augmentation de l'effet de martelage.

Références:

- [3-1] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, T. Klassen. Cold spraying – A materials perspective, *Acta Materialia* (2016).
- [3-2] 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 & Design* 25 (2004) 681-688.
- [3-3] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye. Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Materialia* 51 (2003) 4379-4394.
- [3-4] W.-Y. Li, C.-J. Li, H. Liao. Significant influence of particle surface oxidation on deposition efficiency, interface microstructure and adhesive strength of cold-sprayed copper coatings, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4953-4958.
- [3-5] S. Yin, X. Wang, W. Li, H. Liao, H. Jie. Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle, *Applied Surface Science* 259 (2012) 294-300.
- [3-6] W.-Y. Li, H. Liao, C.-J. Li, H.-S. Bang, C. Coddet. Numerical simulation of deformation behavior of Al particles impacting on Al substrate and effect of surface oxide films on interfacial bonding in cold spraying, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5084-5091.
- [3-7] S. Yin, Y. Xie, X. Suo, H. Liao, X. Wang. Interfacial bonding features of Ni coating on Al substrate with different surface pretreatments in cold spray, *Materials Letters* 138 (2015) 143-147.
- [3-8] M. Yu, W.Y. Li, F.F. Wang, H.L. Liao. Finite Element Simulation of Impacting Behavior of Particles in Cold Spraying by Eulerian Approach, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2011) 745-752.
- [3-9] T.S. Price, P.H. Shipway, D.G. McCartney, E. Calla, D. Zhang. A Method for Characterizing the Degree of Inter-particle Bond Formation in Cold Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 566-570.
- [3-10] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway, D. Zhang. Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 364-379.
- [3-11] P.C. King, G. Bae, S.H. Zahiri, M. Jahedi, C. Lee. An Experimental and Finite Element Study of Cold Spray Copper Impact onto Two Aluminum Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2009) 620-634.
- [3-12] S. Kumar, G. Bae, C. Lee. Deposition characteristics of copper particles on roughened substrates through kinetic spraying, *Applied Surface Science* 255 (2009) 3472-3479.

- [3-13] C. Lee, J. Kim. Microstructure of Kinetic Spray Coatings: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology* 24 (2015) 592-610.
- [3-14] Y. Xiong, G. Bae, X. Xiong, C. Lee. The Effects of Successive Impacts and Cold Welds on the Deposition Onset of Cold Spray Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2009) 575-585.
- [3-15] S. Yin, P. He, H. Liao, X. Wang. Deposition Features of Ti Coating Using Irregular Powders in Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology* 23 (2014) 984-990.
- [3-16] LEONARDO AJDELSZTAJN, BERTRAND JODOIN, GEORGE E. KIM, J.M. SCHOENUNG. Cold Spray Deposition of Nanocrystalline Aluminum Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 36A (2005) 657.
- [3-17] V.K. Champagne, D. Helfritch, P. Leyman, S. Grendahl, B. Klotz. Interface Material Mixing Formed by the Deposition of Copper on Aluminum by Means of the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005) 330-334.
- [3-18] K. Kang, S. Yoon, Y. Ji, C. Lee. Oxidation dependency of critical velocity for aluminum feedstock deposition in kinetic spraying process, *Materials Science and Engineering: A* 486 (2008) 300-307.
- [3-19] LEONARDO AJDELSZTAJN, BERTRAND JODOIN, GEORGE E. KIM, J.M. SCHOENUNG. Cold Spray Deposition of Nanocrystalline Aluminum Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 36A (2005) 657-666.
- [3-20] B.A. Simkin, M.A. Crimp. An experimentally convenient configuration for electron channeling contrast imaging, *Ultramicroscopy* 77 (1999) 65-75.
- [3-21] J. DLUHOŠ, L. SEDLÁČEK, J. MAN. Application of electron channeling contrast imaging in study of polycrystalline materials and visualization of crystal lattice defects. 21st International Conference on Metallurgy and Materials, 2012.
- [3-22] S. Yin, X. Wang, X. Suo, H. Liao, Z. Guo, W. Li, C. Coddet. Deposition behavior of thermally softened copper particles in cold spraying, *Acta Materialia* 61 (2013) 5105-5118.
- [3-23] S. Yin, X.-f. Wang, W.-y. Li, X.-p. Guo. <Examination on substrate preheating Process in Cold Gas Dynamic Spraying.pdf>, *Journal of Thermal Spray Technology* 20(4) (2011) 852.
- [3-24] H. Seiner, J. Cizek, P. Sedlák, R. Huang, J. Cupera, I. Dlouhy, M. Landa. Elastic moduli and elastic anisotropy of cold sprayed metallic coatings, *Surface and Coatings Technology* 291 (2016) 342-347.

- [3-25] Y. Xie, S. Yin, C. Chen, M.-P. Planche, H. Liao, R. Lupoi. New insights into the coating/substrate interfacial bonding mechanism in cold spray, *Scripta Materialia* 125 (2016) 1-4.
- [3-26] C. Chen, Y. Xie, S. Yin, M.-P. Planche, S. Deng, R. Lupoi, H. Liao. Evaluation of the interfacial bonding between particles and substrate in angular cold spray, *Materials Letters* 173 (2016) 76-79.
- [3-27] W.-Y. Li, S. Yin, X.-F. Wang. Numerical investigations of the effect of oblique impact on particle deformation in cold spraying by the SPH method, *Applied Surface Science* 256 (2010) 3725-3734.
- [3-28] W. Li. Study on the Effect of Particle Parameters on Deposition Behavior, Microstructure Evolution and Properties in Cold Spraying, Xi'an Jiotong University, China (2005).
- [3-29] G. Bae, J.-i. Jang, C. Lee. Correlation of particle impact conditions with bonding, nanocrystal formation and mechanical properties in kinetic sprayed nickel, *Acta Materialia* 60 (2012) 3524-3535.
- [3-30] 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 (2007) 517-526.
- [3-31] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen. From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 794-808.
- [3-32] G. Bae, S. Kumar, S. Yoon, K. Kang, H. Na, H.-J. Kim, C. Lee. Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings, *Acta Materialia* 57 (2009) 5654-5666.
- [3-33] M.V. Vidaller, A. List, F. Gaertner, T. Klassen, S. Dosta, J.M. Guilemany. Single Impact Bonding of Cold Sprayed Ti-6Al-4V Powders on Different Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* 24 (2015) 644-658.
- [3-34] W.-Y. Li, C.-J. Li, G.-J. Yang. Effect of impact-induced melting on interface microstructure and bonding of cold-sprayed zinc coating, *Applied Surface Science* 257 (2010) 1516-1523.
- [3-35] L. Wenya, L. Chanjiu. Optimization of spray conditions in cold spraying based on numerical analysis of particle velocity..., *Nonferrous Met. Soc. China* 14 (2004).
- [3-36] 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 (2002) 237-252.
- [3-37] H. Lee, H. Shin, S. Lee, K. Ko. Effect of gas pressure on Al coatings by cold gas dynamic spray, *Materials Letters* 62 (2008) 1579-1581.

- [3-38] W. Tang, J. Liu, Q. Chen, X. Zhang, Z. Chen. The effects of two gas flow streams with initial temperature and pressure differences in cold spraying nozzle, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 86-95.
- [3-39] S. Yin, M. Zhang, Z. Guo, H. Liao, X. Wang. Numerical investigations on the effect of total pressure and nozzle divergent length on the flow character and particle impact velocity in cold spraying, *Surface and Coatings Technology* 232 (2013) 290-297.
- [3-40] S. Yin, Q. Liu, H. Liao, X. Wang. Effect of injection pressure on particle acceleration, dispersion and deposition in cold spray, *Computational Materials Science* 90 (2014) 7-15.
- [3-41] R. Huang, W. Ma, H. Fukanuma. Development of ultra-strong adhesive strength coatings using cold spray, *Surface and Coatings Technology* (2014).
- [3-42] Numerical Studies on the Effects of Stagnation Pressure and Temperature on Supersonic Flow Characteristics in Cold Spray Applications, (2011).
- [3-43] J. Lee, S. Shin, H. Kim, C. Lee. Effect of gas temperature on critical velocity and deposition characteristics in kinetic spraying, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3512-3520.
- [3-44] B. Kang, K.D. Lee, J.-g. Lee, J.-W. Choi, S.S. Yoon, Y. Kang, H.-s. Lee, D. Kim. Influence of Particle Velocity of Copper on Emitter Contact by Cold-Spray Method, *Journal of Thermal Spray Technology* 25 (2015) 465-472.
- [3-45] X.-T. Luo, C.-X. Li, F.-L. Shang, G.-J. Yang, Y.-Y. Wang, C.-J. Li. High velocity impact induced microstructure evolution during deposition of cold spray coatings: A review, *Surface and Coatings Technology* 254 (2014) 11-20.
- [3-46] R. Huang, H. Fukanuma. Study of the Influence of Particle Velocity on Adhesive Strength of Cold Spray Deposits, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2011) 541-549.
- [3-47] The Influence of Powder Particle Velocity and Microstructure on the Properties of Cold Sprayed Copper Coatings, (2010).
- [3-48] S. Guetta, M.H. Berger, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, M. Boustie, Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, K. Ogawa. Influence of Particle Velocity on Adhesion of Cold-Sprayed Splats, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 331-342.
- [3-49] J. Wu, H. Fang, S. Yoon, H. Kim, C. Lee. Measurement of particle velocity and characterization of deposition in aluminum alloy kinetic spraying process, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1368-1377.
- [3-50] M. Grujicic, C.L. Zhao, C. Tong, W.S. DeRosset, D. Helfritch. Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process, *Materials Science and Engineering: A* 368 (2004) 222-230.

- [3-51] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia* 54 (2006) 729-742.
- [3-52] K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, J. Karthikeyan. Transmission electron microscopy of cold sprayed 1100 aluminum coating, *Scripta Materialia* 53 (2005) 845-850.
- [3-53] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye. Microstructural bonding features of cold sprayed face centered cubic metals, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 4288.
- [3-54] C.-J. Li, W.-Y. Li, Y.-Y. Wang. Formation of metastable phases in cold-sprayed soft metallic deposit, *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 469-473.
- [3-55] R.C. McCune, W.T. Donlon, O.O. Popoola, E.L. Cartwright. Characterization of Copper Layers Produced by Cold Gas-Dynamic Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 9 (2000) 80.

Chapitre 4. Etude des mécanismes de liaison lors de la construction de revêtements inox 316L pour différentes températures de préchauffage du substrat

Dans la littérature, il a été démontré que le préchauffage du substrat permettait d'améliorer la qualité du revêtement, et plus particulièrement son adhérence [1, 2]. Cependant, il est également démontré que l'oxydation de la surface du substrat est rendue inévitable par préchauffage et que le degré d'oxydation joue un rôle important lors de la liaison entre les particules et le substrat [1, 2]. Dans ce sens, il a été prouvé que les films d'oxyde à la surface des particules et substrats ont une influence significative sur les propriétés des revêtements en projection à froid (rendement de dépôt, microstructure, ...) et que l'oxydation présente aux interfaces peut fortement gêner la formation d'une liaison fiable entre le revêtement et le substrat [3-5].

Ainsi, un revêtement ne devrait pas pouvoir se former si l'oxydation est trop importante à la surface des matériaux. Selon les conclusions dégagées de ces études, il apparaît que la liaison interfaciale se produit après l'impact des particules sur le substrat, tant que la déformation plastique modifie les films d'oxyde en surface fournissant un contact intime occasionné par la pression locale élevée du compactage. Quelques travaux ont été focalisés sur le rôle du ramollissement thermique imputable essentiellement à la déformation plastique [6-8]. Il a été observé que pour un substrat non-préchauffé ou une faible température de préchauffage, le ramollissement thermique se produit principalement à proximité de la zone de contact [1, 6, 7]. Si la température de préchauffage est suffisamment élevée, la zone affectée par le ramollissement thermique devient plus large avec une déformation plus importante et finalement un jet de métal plus prononcé [6, 7].

Dans ce chapitre, il s'agit donc de ramollir le matériau par préchauffage pour faciliter sa déformation plastique et permettre de casser plus facilement les films

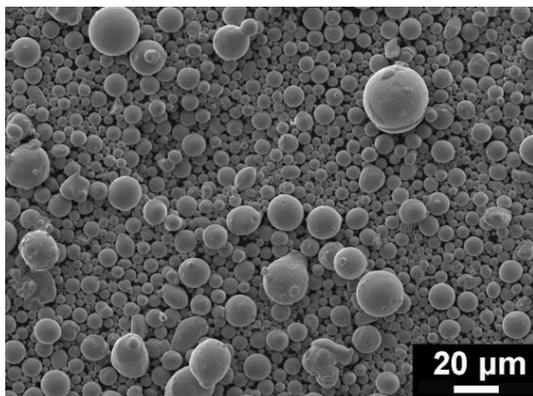
d'oxyde. Différentes température de préchauffage seront considérées, en l'occurrence 400, 600 et 700°C.

Afin d'étudier le mécanisme de liaison des particules projeté sur un substrat préchauffé, la poudre et le substrat sont en inox 316 L. Le caractère de déformation de la particule à l'impact sur le substrat et l'interaction entre particule et substrat sont analysés, les relations entre la température de préchauffage du substrat et l'adhérence examinées, tout comme les effets de la température de préchauffage sur la microstructure et la dureté du revêtement.

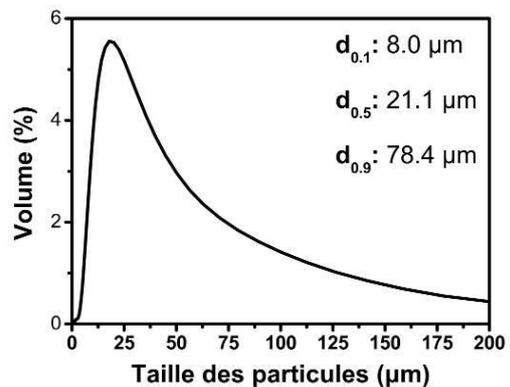
4.1. Paramètres opératoires

4.1.1. Poudres et substrats

La poudre d'inox 316L a été produite par la tour d'atomisation disponible au laboratoire LERMPS. Elle présente une morphologie sphérique, et une distribution de taille mesurée par diffraction laser analyseur granulométrique de diamètre moyen de 21 μm comme indiqué sur la Figure 4-1.



(a)



(b)

Figure 4-1 Morphologie (a) et distribution de taille (b) des poudres inox 316L produites au laboratoire

Les substrats en inox 316L aussi sont cylindriques de diamètre 25 mm. Ils ont été polis et sablés, puis préchauffés préalablement à la réalisation des échantillons. Les températures de préchauffage correspondent à 400°C, 600°C, 700°C en accord avec les résultats des mesures thermiques données par des thermocouples implantés sur la face arrière du substrat (Figure 2-4).

4.1.2. Paramètres de réalisation des revêtements

Le système CGT K3000 est toujours utilisé, l'air comprimé et l'argon conservés comme gaz principal et gaz porteur. La pression et la température de l'air comprimé sont fixées à 2.5 MPa et 645°C pour ces essais, tous les autres paramètres de projection étant inchangés.

Afin d'étudier avec pertinence l'influence de la température du substrat sur la l'adhérence à l'interface revêtement/substrat, la force adhésive à l'intérieur du revêtement doit être maximale ce qui a conduit, avant la projection, à porter la température du gaz porteur à 600°C. De cette façon, la force adhésive à l'intérieur du revêtement est comparativement plus élevée que la force d'adhérence développée à l'interface entre revêtement et substrat. En effet, par cette mesure, il a été possible d'éviter des fractures dans le revêtement si bien que l'influence de la température du substrat sur l'adhérence à l'interface revêtement/substrat a pu être analysée proprement.

4.1.3. Moyens de caractérisation employés

La vitesse des particules en vol a été mesurée sur l'axe central de l'écoulement par le système CPS-2000. Le code Fluent a été utilisé pour simuler le comportement des particules dans le jet. Enfin, le microscope optique (OM) (Nikon, Japan) et le microscope électronique à balayage (MEB) (JEOL, JSM-5800LV, Japan) ont été employés pour observer les microstructures. La microdureté du revêtement a quant à elle été évaluée par mesures de la dureté Vickers (pénétrateur Leitz, Germany) avec une charge de 50g pendant 30s.

4.2. Analyse de l'impact d'une seule particule

La Figure 4-2 montre des micrographies en coupe transversale d'une particule (unique) en 316L inox déposée sur un substrat en 316L inox sous différentes conditions de préchauffage du substrat.

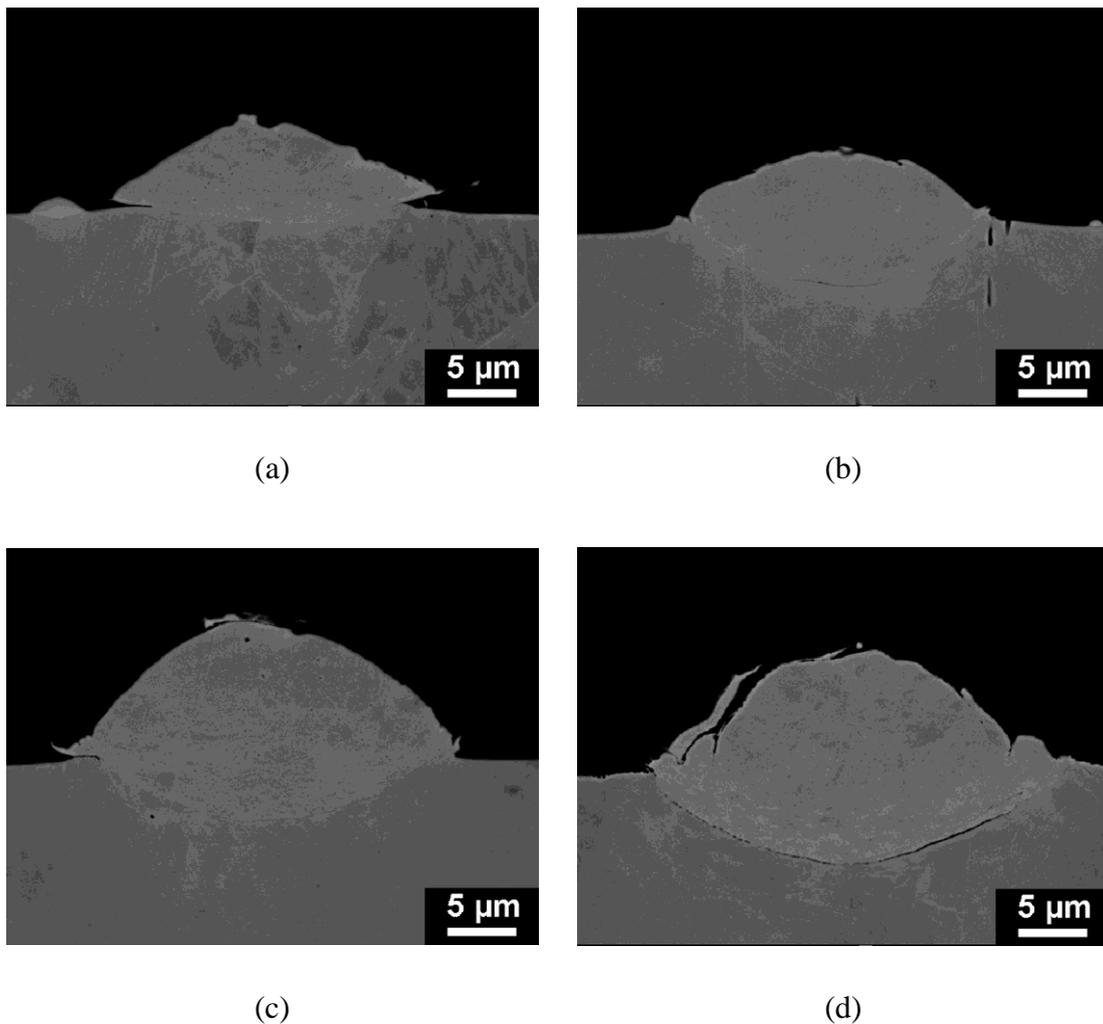


Figure 4-2 Section transversale d'une particule impactée en fonction de la température de préchauffage du substrat: (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 600°C and (d) 700°C.

Pour le substrat sans préchauffage (Figure 4-2 (a)), le substrat se déforme faiblement et jet de métal provenant du substrat est difficile à identifier alors que la déformation de la particule est intense. Et, bien que la particule soit sévèrement aplatie, il n'existe qu'une zone très limitée de contact entre la particule et le substrat. Dans ces

conditions, le phénomène de verrouillage mécanique est plus réduite, la liaison métallurgique existe mais conduit à un relativement faible collage entre matériaux par conséquent.

Avec l'augmentation de la température de préchauffage, le substrat subit une déformation plus importante. Par conséquent, la particule pénètre plus profondément en formant une liaison mécanique par ancrage. La formation d'un jet issu du substrat entoure partiellement la particule et permet à la particule déposée d'être aussi verrouillée par le matériau substrat résultant ainsi en une force d'adhérence élevée [9, 10].

Le préchauffage du substrat conduit à un ramollissement thermique des matériaux qui est responsable de la déformation plus importante du substrat [6]. La Figure 4-3 montre les morphologies en surface d'une particule (unique) déposée sur un substrat en fonction de sa température de préchauffage.

Comme observé, pour le cas d'un substrat non-préchauffé Figure 4-3 (a), le jet issu de la particule recouvre complètement le jet issu du substrat, ce qui indique que la particule se déforme plus intensément comparée à la déformation du substrat. Avec l'augmentation de la température de préchauffage du substrat à 400°C, la différence entre les deux jets de métal (en provenance du substrat et de la particule) est très claire. Mais, avec une augmentation plus élevée encore de la température de préchauffage à 600°C, cette différence très nette entre les deux jets devient floue. Enfin, lorsque la température de préchauffage du substrat atteint 700°C, le jet de métal devient difficilement observable avec d'une part une région restreinte et localisée en périphérie de la particule et d'autre part avec la présence d'un film d'oxyde épaisseur la surface du substrat. Par conséquent, cela suggère que les films d'oxyde plus épais présents à la surface du substrat peuvent empêcher la génération du jet de métal et finalement, cela permet de conclure aussi qu'aucune relation tangible ne peut être donnée entre la génération d'un jet métallique et la création d'une liaison métallurgique.

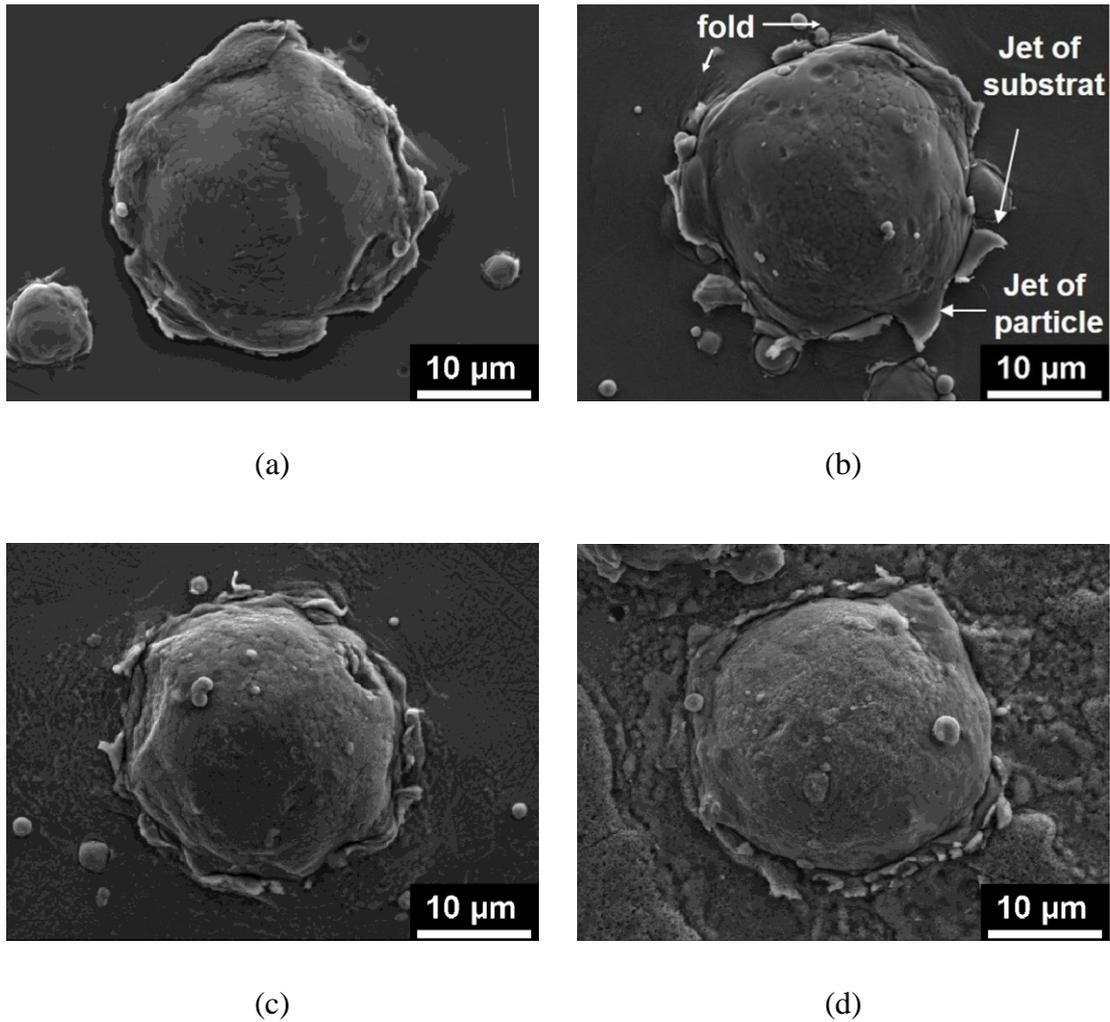


Figure 4-3 Morphologies en surface d'une particule (unique) impactée en fonction de la température de préchauffage du substrat: (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 600°C and (d) 700°C

Jusqu'à présent en effet, les travaux indiquaient que pour une température de préchauffage trop élevée, un film d'oxyde relativement épais apparaissait, non propice à la création d'une force de liaison importante entre particule et substrat [3, 11]. Cependant, avec ces dernières observations, nous pensons que, malgré une température de préchauffage élevée, qui génère un film d'oxyde épais, le jet de métal qui permet d'éliminer les débris de film d'oxyde est difficilement formé et que c'est l'effet du ramollissement thermique qui provoque une meilleure adhérence grâce à la déformation plastique plus importante.

Concernant le phénomène d'oxydation, un pistolet à la flamme d'acétylène a été utilisé pour préchauffer le substrat et comme observé sur la Figure 4-3 (d), l'oxydation du substrat pendant l'étape de préchauffage ne peut être évitée. Les études précédentes suggèrent que les performances du revêtement sont dégradées lorsque le degré d'oxydation est important [4, 12-14]. En conséquence, la présence à l'interface d'éléments oxydes en provenance du film perturbe la liaison métallurgique entre la particule et le substrat, donc affaiblit la force de liaison entre eux et finalement apporte des défauts dans le revêtement.

La Figure 4-4 présente l'interface entre la particule et le substrat. Sur cette photo, la porosité induite par les éléments oxydes peut être clairement observée.

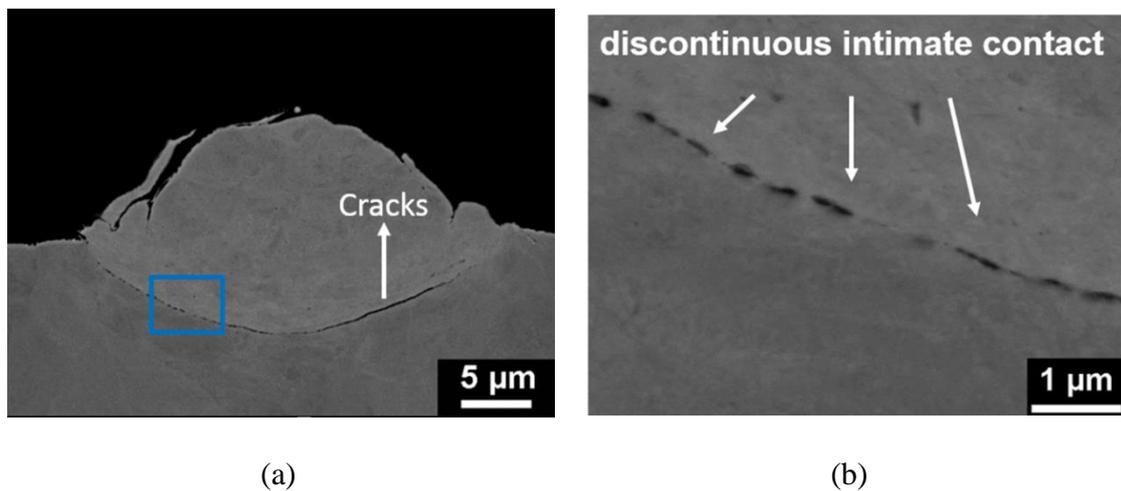


Figure 4-4 Micrographies des sections transversales d'une particule impactée sous une température de préchauffage du substrat 700°C à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b)

Dans certaines régions de cette interface, Figure 4-4 (b), une séparation discontinue apparaît entre la surface de la particule et le substrat en raison de la présence d'un film d'oxyde d'épaisseur suffisante. La liaison métallurgique se produit précisément dans ces régions qui correspondent aussi à des régions de haute pression locale. Cette visualisation confirme que la liaison métallurgique se trouve située à l'interface où le contact entre les deux métaux sans oxyde peut exister. On remarque aussi sur cette

photo que certains débris des films d'oxyde restent encastrés à l'interface et empêchent le contact direct entre les deux métaux. En corrélation avec la Figure 4-3, le film d'oxyde épais à la surface du substrat devient de plus en plus visible avec l'augmentation de la température de préchauffage du substrat tandis qu' *a contrario*, l'interface entre particule et substrat affiche un contact de plus en plus médiocre. Ainsi, ces débris de film d'oxyde conduisent à une quantité largement diminuée de zones libres d'oxydes qui peuvent être à l'origine d'une liaison métallurgique.

Dans le cas précis où la surface du substrat présente un film d'oxyde épais, le jet de métal qui peut éliminer les débris du film d'oxyde est difficile à se former. La majorité des débris de film d'oxyde est alors laissée à l'interface et il n'existe qu'une zone très limitée pour former le contact entre la particule et le substrat pour la liaison métallurgique. Cependant, avec une température de préchauffage suffisamment élevée, les substrats subissent une déformation plastique importante. Il en résulte une fragmentation du film d'oxyde épais lors du préchauffage et une quantité d'oxydes libres à la surface du substrat supérieure. Dans le même temps, l'élévation de la température du substrat est bénéfique pour former une liaison métallurgique, augmentant ainsi la force d'adhérence entre le revêtement et le substrat.

Pour conclure, la température plus élevée de substrat obtenue par préchauffage provoque une meilleure adhérence, même pour le substrat exhibant dans ce cas un film d'oxyde plus épais ; cela étant dû à la déformation plastique suffisante et la création d'une liaison métallurgique forte qui se produit dans les particules et les substrats.

4.3. Mesures des températures de particules

4.3.1. Tentatives de mesures des températures de particules de Ti à l'impact

4.3.1.1. Description de la méthode de mesure des températures à l'impact

4.3.1.1.1. Lois de base du rayonnement thermique

Au cours de cette étude, nous allons utiliser la luminance qui caractérise le flux de rayonnement émis par une surface pour mesurer la température des particules. C'est la grandeur mesurable car c'est celle que perçoit notre œil ou un instrument. La luminance correspond à la quantité de flux émise dans un angle solide donné et rapportée à la surface apparente de la surface rayonnante.

Le rayonnement thermique est un rayonnement électromagnétique caractérisé non pas par sa nature mais par son origine. Tous les corps dont la température n'est pas nulle émettent spontanément un rayonnement thermique dû aux transitions énergétiques.

Ce rayonnement peut être décrit par l'Eq. 4-1 appelée loi de Planck. Cette loi définit la distribution de luminance énergétique monochromatique du rayonnement thermique du corps noir en fonction de la température thermodynamique. Le corps noir est défini comme le corps idéal capable d'absorber et de réémettre en totalité tout rayonnement incident: c'est un absorbeur parfait. La position du maximum de la courbe de luminance varie en fonction de la température (Cf. Figure 4-5).

$$L_{\lambda e} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

Ici $L_{b\lambda}$ est la luminance monochromatique, λ la longueur d'onde, C_1 , C_2 sont les constantes intervenant dans la loi de Planck, T est la température thermodynamique,

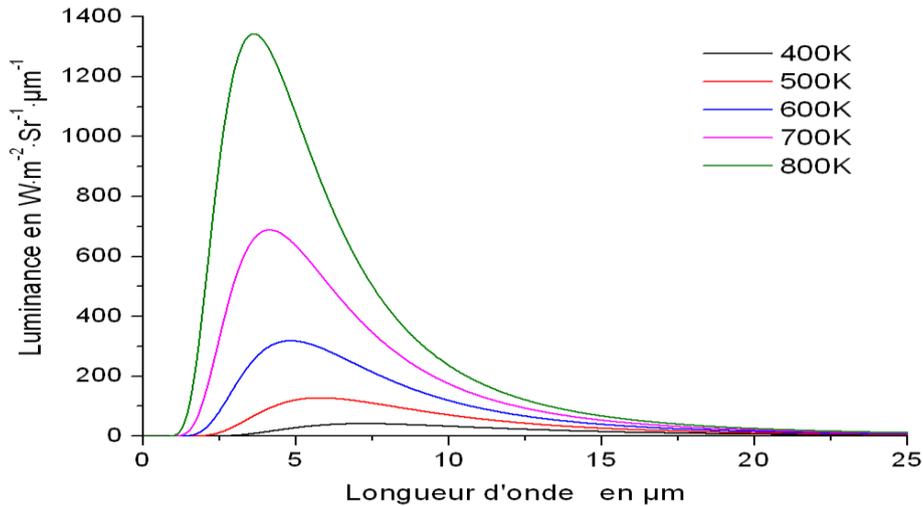


Figure 4-5 Courbes de Planck pour différentes températures

Si on intègre la luminance totale du corps noir sur toutes les longueurs d'onde et dans le demi-espace situé au dessus de la surface du matériau, on obtient la grandeur M_b appelée émittance. La loi de Stefan-Boltzmann (Eq. 4-2) montre que globalement le rayonnement thermique du corps noir augmente comme la puissance quatrième de la température absolue.

$$M_e = \int_0^{\infty} \int_{2MSR} L_{\lambda} d\lambda d\Omega \quad (\text{Eq. 4-2})$$

Pour un matériau, cette émittance peut être représentée par l'équation, Eq. 4-3.

$$M = \sigma \varepsilon T^4 \quad (\text{Eq. 4-3})$$

σ est la constante de Stefan

$$\varepsilon = M_{\text{corps réel}}(T) / M_{\text{corps noir}}(T) \quad 0 < \varepsilon < 1$$

ε est l'émissivité du matériau. Elle dépend de la nature du matériau et de son état de surface.

A partir de l'étalonnage de l'appareillage de mesure (dans ce § une caméra infrarouge) nous pouvons, du moins en supposant la valeur de l'émissivité, obtenir la température de surface du matériau. Si on ne connaît pas l'émissivité, on peut la supposer égale à 1 qui est l'émissivité du corps noir. On obtient alors une température appelée température

de luminance. Cette température est inférieure à la température réelle. Les Figure 4-12 présenteront des champs de températures de luminance.

4.3.1.1.2. Description de la méthode

Nous souhaitons mieux connaître les processus de transfert thermique lors de l'impact de particules sur le substrat.

On sait que l'énergie cinétique de la particule va après l'impact se transformer en deux parties :

- Une fraction du travail plastique dans le matériau se convertit en chaleur qui se dissipe.
- La fraction restante reste emmagasinée dans la structure et va servir à la déformer.

Le rapport de l'énergie dissipée sous forme de chaleur à l'énergie incidente est appelé β coefficient de Taylor-Quinney.

$\beta = \text{énergie dissipée sous forme de chaleur} / \text{énergie mécanique apportée}$

Avec $0 < \beta < 1$

Dans le cas du frottement entre deux surfaces $\beta=1$, l'expérience de Joule établit l'équivalence travail-quantité de chaleur. Dans le cas des chocs, β est de l'ordre de 0,7 démontré par de nombreuses expériences [15] sur le cisaillement adiabatique effectuées sur des barres de Hopkinson avec des échantillons de l'ordre du cm^3 .

Lorsque le choc est violent et que le projectile s'encastre dans le substrat (cas du procédé cold spray), les contraintes peuvent se localiser dans un volume très faible. La densité de chaleur produite devient alors très grande. Cela conduit localement à des températures « adoucissant » les métaux en contact et pouvant atteindre la température de fusion. C'est le phénomène générateur des bandes de cisaillement adiabatique. Le terme adiabatique signifie que le temps de transformation de l'énergie mécanique en chaleur est beaucoup plus court que le temps de diffusion de cette

quantité de chaleur dans le substrat. Le phénomène peut alors être considéré comme quasiment adiabatique

4.3.1.1.2.1. Modélisation du phénomène

Nous avons réalisé un modèle en 2 dimensions montrant les effets thermiques à l'impact d'une particule sur le substrat. Pour cela, nous avons utilisé un modèle en éléments finis

$$E = \frac{1}{2} mv^2 \text{ devient : } E_{\text{thermique}} = \beta \left(\frac{1}{2} mv^2 \right), \quad (\text{Eq. 4-4})$$

Nous considérons aussi que le transfert d'énergie cinétique en énergie thermique peut-être considéré comme instantané par rapport au temps caractéristique de la propagation de la chaleur au sein d'une particule et du substrat impacté. Les schémas ci-dessous décrivent l'évolution relative de la température qui serait observée dans un tel cas d'étude.

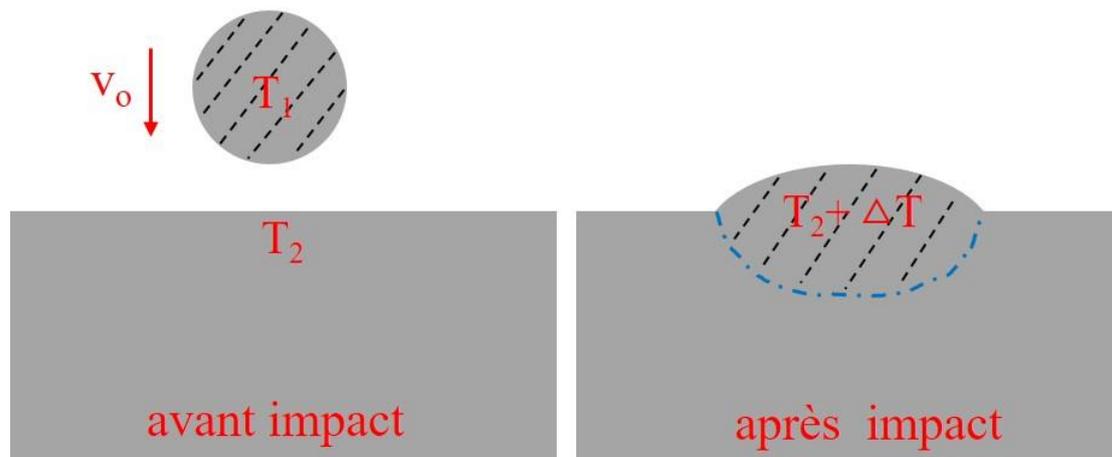


Figure 4-6 Schéma représentant l'impact de la particule

Zone de localisation des contraintes et d'apparition du cisaillement adiabatique

Si on suppose très schématiquement que la bille peut être assimilée à un disque plat impactant le substrat, on peut supposer que l'évolution de la température de la face

cachée de la bille et du substrat apparent qui l'entoure devrait être de la forme représentée sur la Figure 4-7 ci-dessous.

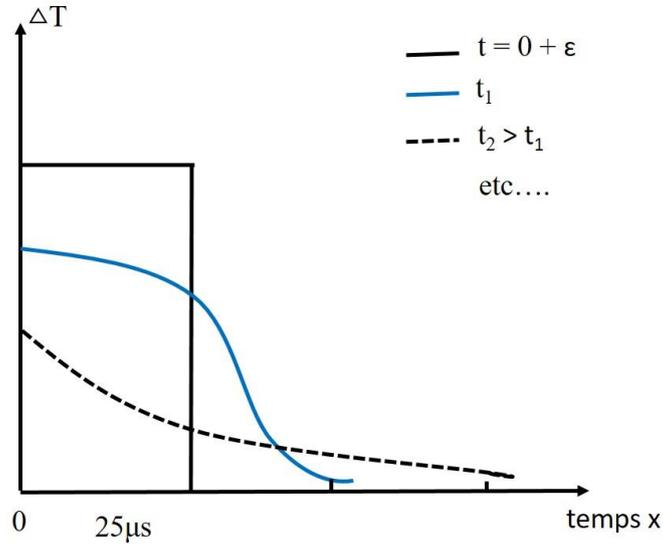


Figure 4-7 Evolution schématique de la température sur la face cachée de la bille et du substrat apparent

Par un calcul 2D en éléments finis, on voit sur la Figure 4-8 que la température au centre de la face cachée croît très fortement instantanément (elle serait en fait limitée à la température de fusion) et qu'au bout de quelques dizaines de μs décroît très rapidement.

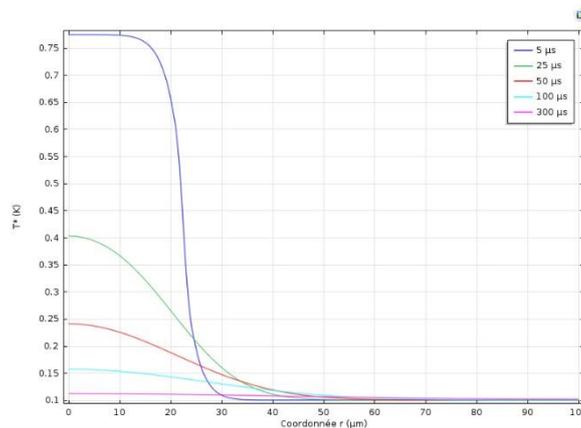


Figure 4-8 évolution calculée de la température sur la face cachée de la bille et du substrat apparent

Les Figure 4-9 ci-dessous montrent l'évolution de la température à l'intérieur du substrat. La température de ce substrat augmentera progressivement au cours de la projection.

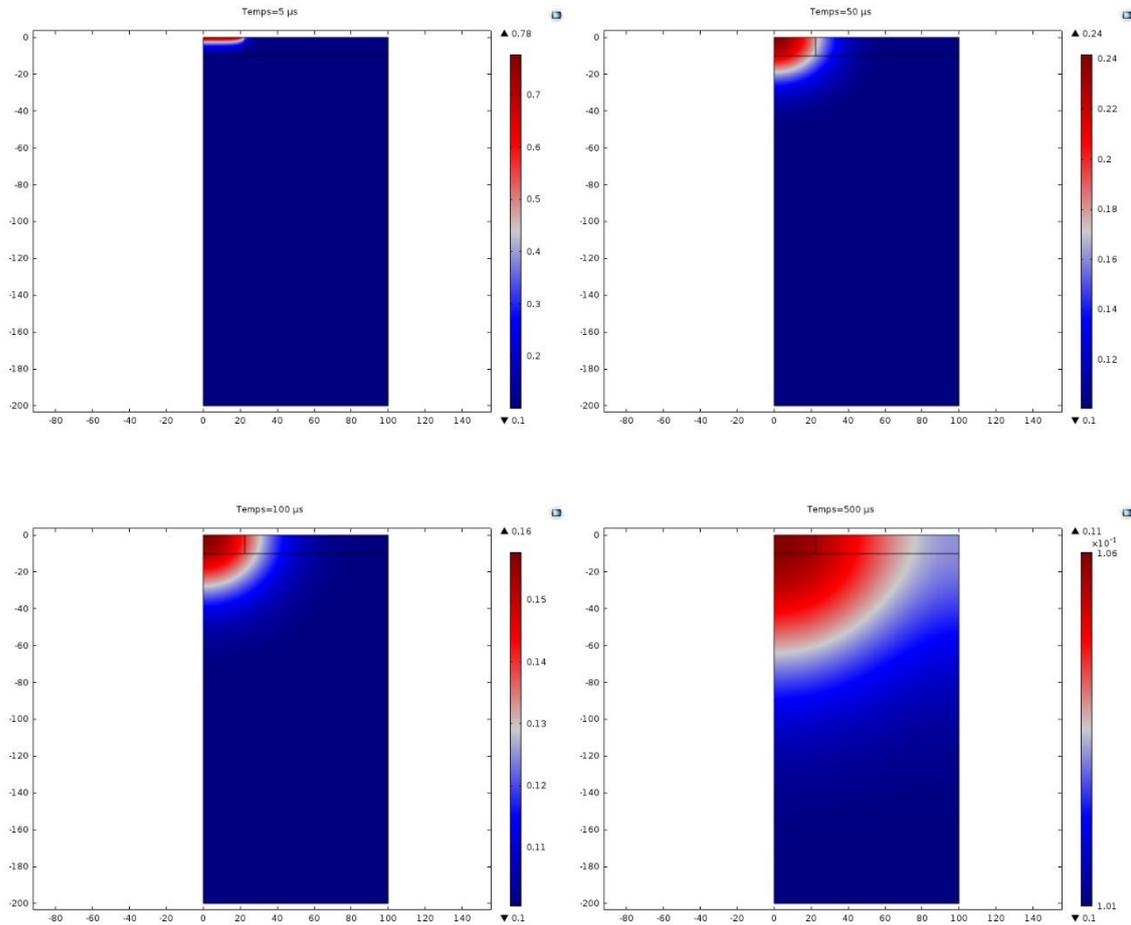


Figure 4-9 Evolution calculée de la propagation de la chaleur dans une coupe du substrat

En résumé on constate que l'énergie thermique transférée au matériau impacté est libérée assez rapidement dans ce matériau. Ainsi, on devrait observer des impacts sur le substrat dans le temps et dans l'espace. On s'attend donc à un « moutonnement » en température à la surface du matériau dû à la succession des impacts.

4.3.1.1.2.2. Visualisation du champ de température pendant le procédé



Figure 4-10 Camera Cedip ORION.

Nous avons utilisé une caméra infrarouge particulièrement sensible de marque Cedip modèle Orion. La matrice de détecteurs MCT se compose de 320x240 détecteurs et elle est refroidie à 80 K afin de minimiser le bruit (bruit Johnson) dû à l'agitation thermique des électrons. Cette température est atteinte grâce à un réfrigérateur dont le compresseur est entraîné par un moteur STIRLING. Nous indiquons ici les principales caractéristiques de cette caméra:

Longueur d'onde de mesure: $\lambda = 5\mu\text{m}$

Temps de mesure minimum: $1\mu\text{s}$

Fréquence maximale: 28.000Hz

Sensibilité thermique: 20mK



Figure 4-11 Système de mesure de la température des particules à l'impact

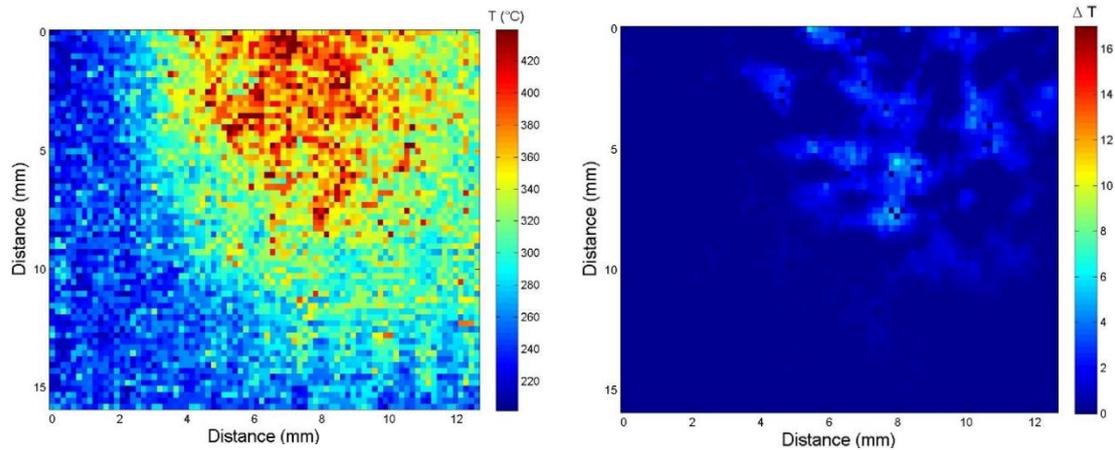
Le système de mesure de la température des particules à l'impact est installé sur le système de projection comme indiqué sur la Figure 4-11. La caméra thermique est placée dans une position faisant face aux particules à l'impact, ceci afin de mesurer la température des particules à l'impact. Cette caméra est munie d'un objectif de 25mm de distance focale. Chaque détecteur de la caméra vise une surface de $250 \times 250 \mu\text{m}$ si bien que la zone visée lorsque la caméra fonctionne à une fréquence inférieure à 400 Hz est de 5 cm sur 5 cm. Nous avons fait varier la fréquence d'acquisition de 25 Hz où le champ de l'image est de 320×240 pixels jusqu'à la fréquence de 28.000Hz où le champ est alors réduit à 4×64 pixels et le temps d'acquisition à $1 \mu\text{s}$.

4.3.1.2. Résultats des mesures de températures des particules de Ti à l'impact

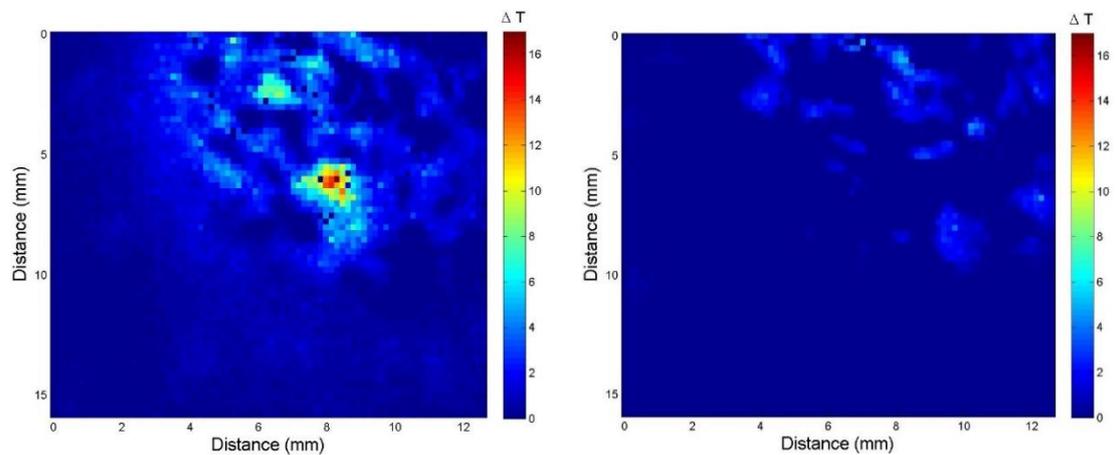
La poudre commerciale Ti de chez H.C. Starck GmbH (Amperit 155.090, $+45-160 \mu\text{m}$) a été utilisée et projetée sous air comprimé et argon. La pression et la température de l'air comprimé sont fixées à 2.8 MPa et 500°C pour ces essais, tous les autres paramètres de projection étant inchangés.

Les nombreux essais ont permis de voir le champ de température "moutonner" comme la modélisation l'avait laissé prévoir. Les quatre images vidéo présentées ci-dessous montrent le champ thermique (températures de luminance) pendant les impacts des particules.

La Figure 4-12 montre le champ des températures de luminance à l'instant t pendant la projection de particules. Le temps de pose correspondait à $10 \mu\text{s}$. Pendant ce temps, il n'y a qu'un nombre très faible de particules impactant la surface. L'aspect moucheté du thermogramme est en fait dû aux variations locales de l'émissivité. En effet la surface est à l'échelle microscopique très tourmentée. Un creux va se comporter comme un mini-corps noir et l'émissivité peut alors croître localement de 20%. Cette augmentation de l'émissivité apparente d'un pixel est équivalente à une augmentation de la température apparente du pixel de 10°C .



(a) l'instant $t = t_0$ avec un temps de pose de $10\mu s$ (b) thermogrammes entre $t = t_0 + 25\text{ ms}$ et $t = t_0$



(c) thermogrammes entre $t = t_0 + 50\text{ ms}$ et $t = t_0 + 25\text{ ms}$ (d) thermogrammes entre $t = t_0 + 75\text{ ms}$ et $t = t_0 + 50\text{ ms}$

Figure 4-12 (a): champ de températures de luminance, (b, c, d): différences des champs de température entre deux vues

La température de luminance moyenne est de l'ordre de 360°C . Si on suppose que l'émissivité de la surface très rugueuse des billes d'aluminium est $\epsilon = 0,3$; on a alors une température moyenne de surface :

$$T_{\text{vraie}} = 1 / (1/T_{\text{luminance}} + \lambda C_2 L_n \epsilon) \quad (\text{Eq. 4-5})$$

$$T_{\text{vraie}} = 625^\circ\text{C}$$

L'aspect « moucheté » du champ de températures brouille l'apparition des impacts de particules. En soustrayant à chaque image l'image précédente, on voit apparaître nettement les nouveaux impacts.

Ainsi les champs de différences de température des Figure 4-12 a,b,c montrent un impact d'une particule générant pendant 10 μ s une élévation de la température de l'ordre de 15°C sur plusieurs pixels, chacun de ces pixels correspondant à un champ de 200 μ m x 200 μ m.

En visualisant les vidéos des différents films, on a essentiellement des élévations de température de l'ordre de 5°C par impact.

Lorsqu'on visionne une des vidéos, on voit la surface de la zone de projection parcourue par des lueurs. Cet aspect visuel est dû à notre «traitement d'images» effectué sur une particule (persistance rétinienne de 50 ms) et à la reconnaissance de formes qu'effectuent nos fonctions cérébrales.

Analysons l'origine du signal de chaque détecteur, c'est-à-dire d'un pixel de l'image. Un pixel de la caméra correspond à un champ de 200 \times 200 μ m et la bille qui impacte a un rayon moyen de 25 μ m, c'est-à-dire que l'énergie perçue par la caméra est diluée dans la zone vue par la caméra soit avec un facteur 64 (8x8). Le bruit de la caméra correspond à 20 mK, c'est-à-dire que le signal perçu est équivalent quasiment au bruit. Il faut donc que l'impact de la particule génère une augmentation de température supérieure à 64 \times 20 mK soit 1,5K pour être observable.

Dans les images vidéo des Figure 4-12 b,c,d, il y a soustraction de 2 images bruitées à 20 mK soit un bruit de 40 mK. On peut donc estimer que puisqu'on discerne l'impact de chaque particule, c'est que cet impact génère une température instantanée dont l'ordre de grandeur est supérieur à 2 K.

Il est possible que cette température soit, au moins en certains points, égale à celle de la fusion du matériau. Si on fait un calcul élémentaire:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \beta m C \Delta T + \frac{m_{\text{fondue}}}{M_{\text{mole}}} E \quad (\text{Eq. 4-6})$$

-Cas de la projection de billes de titane sur du titane

Titane: point de fusion: 1668°C

Energie de fusion: $E = 15.45 \text{ kJ/mol}$ $M_{\text{mole}} = 48.6 \text{ g}$

Capacité thermique spécifique: $C = 520 \text{ J/K/kg}$

Avec une vitesse de projection de 700 m/s, on trouve que l'élévation de température qui proviendrait de l'énergie cinétique est de l'ordre de 500°C qui s'ajoute à la température de la particule T_1 avant impact soit 500°C. La température T_2 du substrat (625 °C) se conjugue avec celle des températures des billes.

La température T après le contact des deux matériaux est donnée par la formule :

$$T = (E_1 T_1 + E_2 T_2) / (E_1 + E_2) \quad (\text{Eq. 4-7})$$

Avec $E = \sqrt{\lambda \rho C}$ coefficient d'arrachement ou effusivité thermique

Λ : conductivité thermique

ρ : masse volumique

C : chaleur spécifique

Pour des billes de titane projetées sur du titane

$$T = (T_1 + T_2) / 2 = 562 \text{ °C} \quad (\text{Eq. 4-8})$$

A cette température, il faut ajouter l'élévation de température due à l'énergie cinétique et la température moyenne à l'interface bille- substrat est alors de l'ordre de 1000°C. Si on a, lors de l'écrasement, une localisation des contraintes à la périphérie de l'impact, alors des phénomènes de cisaillement adiabatique peuvent apparaître et la température locale peut atteindre 1668°C. La fusion des matériaux facilite alors l'adhérence des billes avec le substrat puis entre elles.

Remarque : Comparons à un exemple bien étudié par les militaires : un obus flèche en tungstène est lancé à 500m/s sur un blindage. L'acier fond et le projectile traverse le blindage. A part la dimension des objets projetés et des substrats, la vitesse d'impact et les matériaux sont comparables à ceux du cold spray.

-Cas de la projection de billes d'aluminium sur du cuivre

Nous étudions ce cas car dans le paragraphe suivant nous caractériserons par voie optique l'épaisseur de la couche de billes d'aluminium.

Reprenons les calculs effectués précédemment pour le titane.

On a : $E_{\text{Aluminium}}=23.958 \text{ s}^{-1/2}\text{J.m}^{-2}\text{K}^{-1}$ $E_{\text{Cuivre}}=61.093 \text{ s}^{-1/2}\text{J.m}^{-2}\text{K}^{-1}$

$T= (23.958T_1+61.093T_2)/75.051$ (Eq. 4-9)

Avec les mêmes paramètres de projection que dans le cas précédent on a : $T_{\text{contact}}=647 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette température est très proche de 660°C , température de fusion de l'aluminium. On devrait y ajouter l'élévation de température provenant de l'énergie cinétique qui vaut $\beta.260^\circ\text{C}$. On atteint alors 660°C , température de fusion de l'aluminium.

En pratique l'aluminium transférera certainement au cuivre une partie de cette énergie pour créer une couche d'alliage Al-Cu avec une composition qui doit correspondre à un point du diagramme de phase ci-dessous.

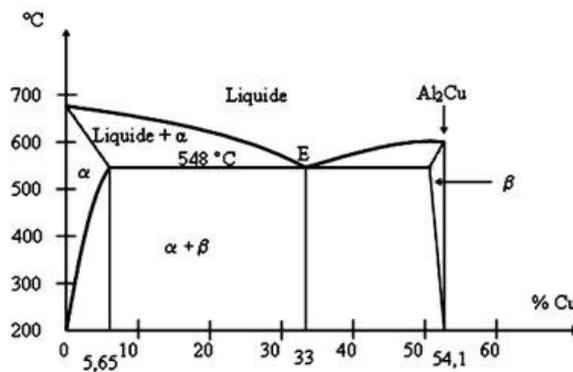


Figure 4-13 Diagramme de phase Aluminium-Cuivre

Lorsque la projection se poursuit, le substrat de cuivre est recouvert de particules d'aluminium qui se collent par fusion entre elles.

Remarque: Dans le cas de la projection d'aluminium sur du cuivre, on est en présence de deux matériaux très bons conducteurs de la chaleur. La quantité de chaleur apportée par l'énergie cinétique se dissipe très rapidement et il n'y a pas ici de phénomènes adiabatiques. On peut comparer à la frappe des monnaies qui n'est possible qu'avec de l'or, de l'argent, des alliages de cuivre qui sont des matériaux très bons conducteurs de la chaleur. Si on frappe de l'acier, médiocre conducteur thermique, il se fracturera par la création de bandes de cisaillement adiabatiques.

4.3.1. Caractérisation du dépôt de particules pendant la projection

4.3.1.1. Introduction

Le but ultime de cette étude sera de caractériser sur une chaîne de projection Cold Spray la température et l'épaisseur d'une couche du dépôt pendant la projection. Une méthode optique active par excitation périodique a été retenue afin de ne pas être gêné par l'environnement agressif constitué par le jet lui-même. Cette méthode a été développée par P.HERVÉ [16] et reprise dans le cas de sa thèse par L. NAVELLO [17]. Les premiers essais sur des échantillons de poudre d'aluminium projetée sur un substrat de cuivre ont été effectués au laboratoire LEME par P.HERVÉ, V.PINA, R. PAWELKO, et au laboratoire LERMPS par M. PLANCHE, Y. XIE dans le cadre de notre thèse.

4.3.1.2. Principe de la mesure et simulations

Le principe consiste à exciter thermiquement la surface du matériau avec un rayonnement alternatif connu, ce qui conduit à créer sur ce matériau une faible variation périodique de la température [16]. Dans le cas simple d'un matériau monocouche semi-infini, la température [18] pour un point de coordonnées (r, θ, z) s'écrit :

$$T = \frac{aq}{2K} \int_0^{\infty} J_0(\lambda r) J_1(\lambda a) \left\{ e^{-\lambda z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2(Kt)^{\frac{1}{2}}} - \lambda(Kt)^{\frac{1}{2}} \right) - e^{\lambda z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2(Kt)^{\frac{1}{2}}} + \lambda(Kt)^{\frac{1}{2}} \right) \right\} \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (\text{Eq. 4-10})$$

q représente la densité de flux de chaleur apportée, a le rayon de la surface excitée et λ la conductivité thermique du matériau. $J_0(\lambda r)$ et $J_1(\lambda a)$ sont des fonctions de Bessel d'ordre zéro et un.

Le phénomène est plus complexe pour un matériau multicouches et il a été simulé par R.PAWELKO soit par la méthode des éléments finis soit par la technique des quadripôles thermiques [19].

La Figure 4-14 présente, à titre d'exemple, l'évolution du champ de températures en surface créée par une impulsion laser de durée 200 μs et de rayon 50 μm sur une couche de 50 μm de graphite (bon conducteur) déposée sur de l'acier (moins bon conducteur).

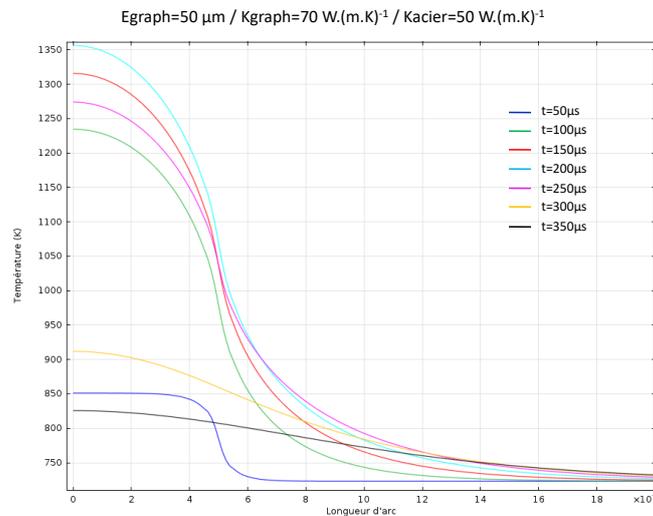


Figure 4-14 Simulation de l'évolution du champ de températures en surface

Expérimentalement, la mesure est sensible à un ensemble de facteurs comme le précise l'équation 4-11.

$$\begin{aligned}
 L_{(\lambda, \theta, T)} &= \tau_{(\lambda)} \times \varepsilon_{(\lambda, \theta, T)} \times \frac{C_1 \cdot \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} + \tau_{(\lambda)} \times \rho_{(\lambda, \theta, T)} \times L_{(\lambda, \theta, T)}^{\text{EXTERNE}} \\
 \text{LUMINANCE MESUREE} & \qquad \qquad \qquad \text{FACTEUR DE TRANSMISSION DE LA FLAMME} \quad \text{FACTEUR D'EMISSIVITE} \quad \text{LUMINANCE CORPS NOIR} \quad \text{FACTEUR DE REFLEXION} \quad \text{PERTURBATION}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 4-11}$$

Les inconnues sont la température T (en Kelvin), l'émissivité ε et la contribution perturbatrice due à la réflexion de l'environnement externe. Les impulsions thermiques périodiques sur le matériau induisent une variation temporelle du flux radiatif émis d'amplitude ΔT . On élimine ensuite la composante continue en faisant la soustraction :

$$L_\lambda[T_0 + \Delta T(t)] - L_\lambda(T_0)$$

On obtient donc :

$$\Delta L_\lambda = cste. \varepsilon. \tau. \frac{\exp\left(\frac{-C_2}{\lambda T}\right)}{T} \cdot \frac{\Delta T}{T} \tag{Eq. 4-12}$$

Puis, en effectuant le rapport de deux mesures à deux longueurs d'onde différentes, on obtient :

$$R(T) = \frac{\Delta L_1}{\Delta L_2} = cste. \frac{\varepsilon_1 \tau_1}{\varepsilon_2 \tau_2} \cdot \exp\left\{-\frac{C_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)\right\} \tag{Eq. 4-13}$$

Sensibilité de la mesure :

$$\frac{dR(T)}{R(T)} = \frac{C_2}{T^2} \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} \cdot dT \tag{Eq. 4-14}$$

L'erreur due au principe de la mesure est :

$$\Delta T \approx \frac{T^2}{C_2} \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \frac{1}{\varepsilon_2} \cdot \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \tag{Eq. 4-15}$$

4.3.1.3. Appareillage et résultats

L'appareillage utilise principalement un laser CO₂ (30 W) modulable de 0 à 5000 Hz, un détecteur InGaAs sensible dans l'infrarouge à $\lambda = 2,6 \mu\text{m}$ et une détection synchrone (Cf. Figure 4-15) pour la mesure des épaisseurs. Pour la mesure de température [16] on rajoute un deuxième détecteur Si sensible à $\lambda = 1 \mu\text{m}$.

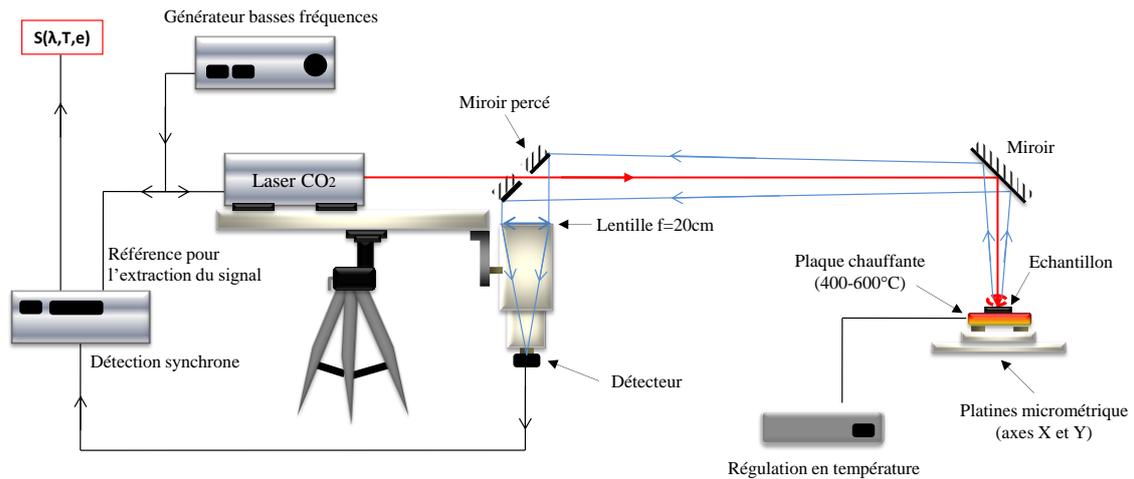


Figure 4-15 Schéma du montage expérimental

Nous avons simulé au laboratoire une projection continue de billes d'aluminium sur du cuivre. Nous disposons de trois échantillons ayant été soumis à 3, 10 et 30 passes de projection.

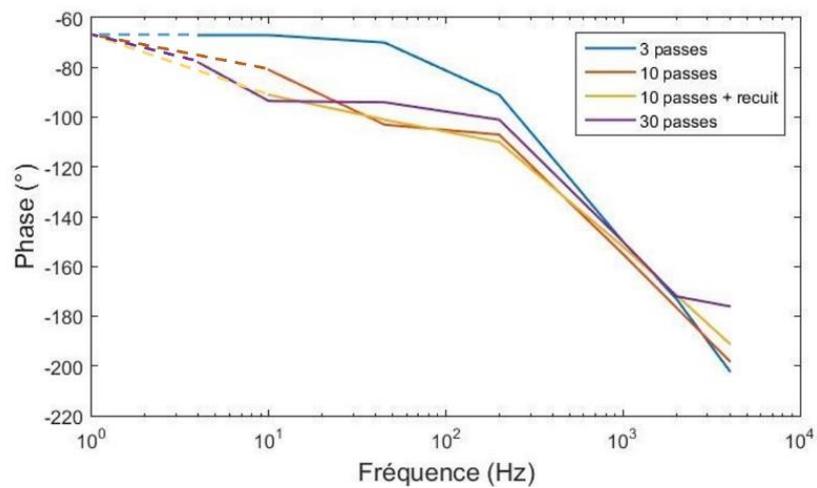


Figure 4-16 Résultats expérimentaux pour trois épaisseurs différentes

Tableau 4-1 Résultats expérimentaux pour trois épaisseurs différentes

Fréquence	4	10	45	200	1000	2000	4000	%P _{four} 6 Kw
Échantillon 3 passes								
Amplitude	1160	830	700	600	263	244	54	8%
phase	-67	-66.7	-70	-91	-150	-173	-202	T ≈ 600°C
Échantillon 10 passes								
Amplitude		630	312	197	83		19	4.5%
phase		-80.6	-103	-107	-155		-198	T ≈ 500°C
Échantillon 10 passes recuit								
Amplitude		1000	540	276	110		22	8% après une sur chauffe
phase		-91	-101	-110	-152		-191	T ≈ 600°C
Échantillon 30 passes								
Amplitude	225	173	110	67	36	21	8.4	4.5%
phase	-78	-93.5	-94	-101	-150	-172	-176	T ≈ 500°C

La température de la surface est mesurée par pyrométrie bichromatique impulsionnelle suivant l'équation 4-13. Dans notre expérience de laboratoire elle était de 500°C.

Les températures des 3 échantillons étaient toujours régulées autour de 500°C. Par contre, à un moment donné, l'échantillon traité avec 10 passes a eu une augmentation transitoire de sa température due à la régulation de température du support de

l'échantillon. Les billes d'aluminium ont alors fusionné en donnant une surface plus lisse. Les résultats en amplitude et en phase n'ont pas varié malgré cette fusion. On peut en déduire que la conductivité thermique de l'agrégat de particules d'aluminium est voisine de celle de l'aluminium massif.

C'est la phase qui est le paramètre le plus significatif de l'épaisseur du dépôt. On remarque la constance de la phase de 4 Hz à 40 Hz sur l'échantillon « 3 passes » et leur variation pour les couches plus épaisses (10 et 30 passes). On remarque que la phase tend vers -70° si la fréquence $\rightarrow 0$ Hz. Ce premier essai montre que l'on peut ainsi caractériser sans contact le nombre de passes de projection pour que le dépôt soit suffisamment homogène.

4.3.2. Perspectives

4.3.2.1. Visualisation thermographique

Dans une prochaine étape, nous utiliserons un dispositif plus résolutif spatialement. Avec un pixel observant un champ de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$., le signal utile serait 4 fois plus fort et le rapport signal sur bruit serait amélioré d'un facteur 4. Nous pourrions aussi utiliser une caméra à balayage de fente appelée aussi Streak. Cette caméra permet de suivre continûment dans le temps une ligne de 100 points distincts avec une résolution temporelle atteignant 2 picosecondes du moins si la température est assez élevée. Avec un montage microscopique (pixel : $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) il est envisageable de visualiser les jets de matière dont des schémas ont été présentés précédemment (Cf. Figure 4-6).

4.3.2.2. Modélisation

La modélisation de l'impact mériterait d'être développée en complétant les modélisations mécaniques déjà développées par la modélisation des phénomènes de propagation de la chaleur dans les matériaux. Les premiers essais nous ont encouragés à progresser dans cette voie. Nous pourrions alors comparer les résultats expérimentaux

quantitatifs aux valeurs issues de la modélisation et en résolvant le problème inverse en déduire la température atteinte au moment du choc à l'interface entre la bille et le matériau. Nous pourrons aussi estimer le coefficient de Taylor –Quinney de l'impact bille-substrat. Ce coefficient caractérise en effet l'efficacité énergétique de la projection à effectuer l'adhérence des particules sur le substrat.

4.3.2.3. Mesure pendant la projection de l'épaisseur de la couche projetée

Ce premier essai a montré que la mesure du retard de phase entre l'excitation thermique et la réponse thermique du dépôt était très sensible à l'épaisseur aux faibles fréquences d'excitation. Une exploitation industrielle semble envisageable.

Nous poursuivrons ces études au laboratoire en opérant systématiquement sur différents dépôts obtenus avec une progression du nombre de passes de projection : 0, 1, 2, 3, 5 etc... dans le but d'établir une loi : phase=f(épaisseurs).

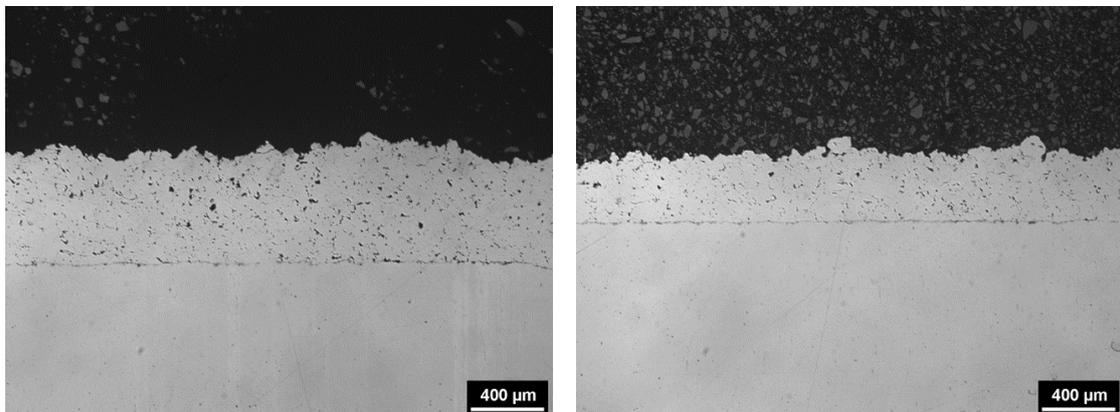
La modélisation de la propagation des flux de conduction thermique devrait permettre de remonter aux valeurs des conductivités thermiques en fonction de la profondeur par rapport à la surface. Le système peut en effet être assimilé à une sonde thermique dont la profondeur d'exploration est en fonction inverse de la fréquence du laser d'excitation.

4.4. Comparaison des résultats de simulation et des résultats expérimentaux portant sur les caractéristiques des particules

La vitesse moyenne des particules mesurée à 30 mm en aval de la sortie de buse sur l'axe de la torche est de $521 \pm 15 \text{ m s}^{-1}$ ce qui corrobore la simulation indiquant une vitesse de 550 m s^{-1} , soit un écart de 20 m.s^{-1} entre les deux valeurs. La température à l'impact de la particule est estimée à 406°C via la simulation numérique également.

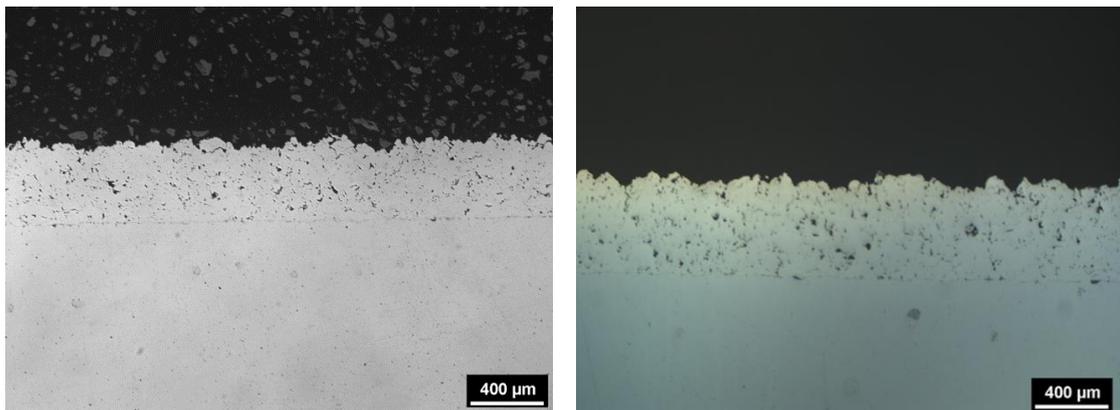
4.5. Microstructure et microdureté des dépôts

La Figure 4-17 présente la microstructure en coupe transversale des revêtements inox 316L projetés sur des substrats inox 316L préchauffés ou non. Quelles que soient les températures de préchauffage du substrat, un revêtement a pu être formé sur le substrat. Sur cette figure, les zones noires dans le revêtement correspondent à des pores. Ainsi, il n'apparaît aucune différence évidente sur le niveau de porosités dans le revêtement avec le changement de température de préchauffage du substrat.



(a) Sans température de préchauffage

(b) Température de préchauffage de 400°C



(c) Température de préchauffage de 600°C

(d) Température de préchauffage de 700°C

Figure 4-17 Microstructures en coupe transversale des revêtements pour une température de préchauffage du substrat de (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 600°C, et (d) 700°C

Les dépôts présentent une porosité relativement faible puisque le niveau de porosité reste toujours inférieur à 2%, mais il a fortement diminué lorsque le substrat est préchauffé, comme montré sur la Figure 4-18

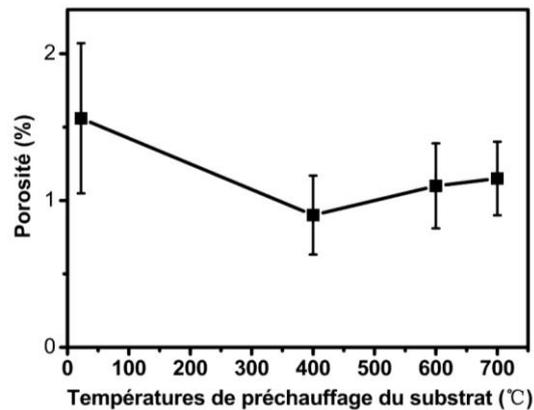


Figure 4-18 Evolution des porosités dans le revêtement en fonction des températures de préchauffage du substrat

En complément à ces premiers résultats, la Figure 4-19 présente l'effet de la température de préchauffage du substrat sur la microdureté du revêtement. On constate que, l'augmentation de la température de préchauffage du substrat s'accompagne d'une légère augmentation de la microdureté du revêtement passant d'une valeur moyenne de 170 $Hv_{0.05}$ à approximativement de 200 $Hv_{0.05}$.

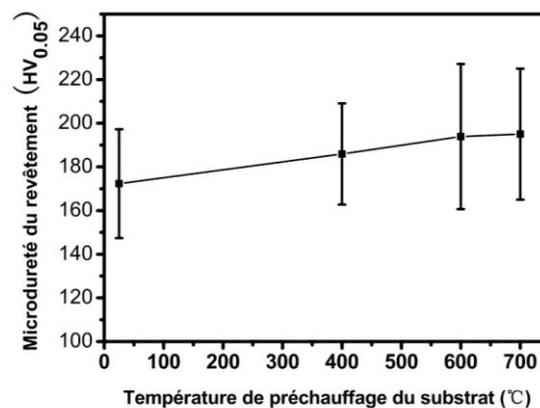


Figure 4-19 Evolution de la microdureté du revêtement en fonction de la température de préchauffage du substrat

4.6. Adhérence des revêtements et analyse des faciès en fracture

La Figure 4-20 montre l'effet de la température de préchauffage du substrat sur l'adhérence des revêtements. Il apparaît de façon évidente que l'adhérence augmente significativement avec le préchauffage de substrat passant de $13,4 \pm 3,4$ MPa pour un revêtement obtenu sans préchauffage du substrat à plus de $67,1 \pm 7,4$ MPa pour le revêtement construit sur le substrat préchauffé à 700°C .

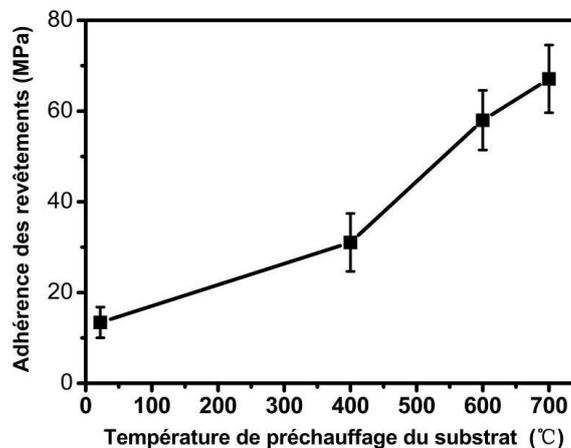


Figure 4-20 Evolution de l'adhérence des revêtements en fonction de la température de préchauffage du substrat

Les faciès de rupture après les essais d'adhérence sont présentés sur la Figure 4-21. Sans préchauffage du substrat, l'adhérence est faible ($13,4 \pm 3,4$ MPa) et la rupture est localisée à l'interface entre le revêtement et le substrat. Lorsque le substrat est préchauffé à 400°C , l'adhérence atteint $31,0 \pm 6,4$ MPa. Pour des températures de préchauffage plus élevées encore (600°C), l'adhérence est beaucoup plus forte avec une valeur de $57,8 \pm 6,6$ MPa et la rupture se produit juste à la surface de la zone de collage pour quatre des cinq échantillons. Enfin, avec préchauffage à 700°C , l'adhérence augmente encore jusqu'à plus de $67,1 \pm 7,4$ MPa, mais dans ce cas précis, les fractures ont lieu à la surface de la partie collée pour l'ensemble des échantillons.

Considérant la position de la rupture après l'essai de traction, on peut en conclure que l'adhérence entre le revêtement et le substrat augmente avec l'augmentation de la température de préchauffage du substrat. Le préchauffage du substrat favorise donc la formation d'une liaison plus forte qui contribue à renforcer l'adhérence entre le revêtement et le substrat.

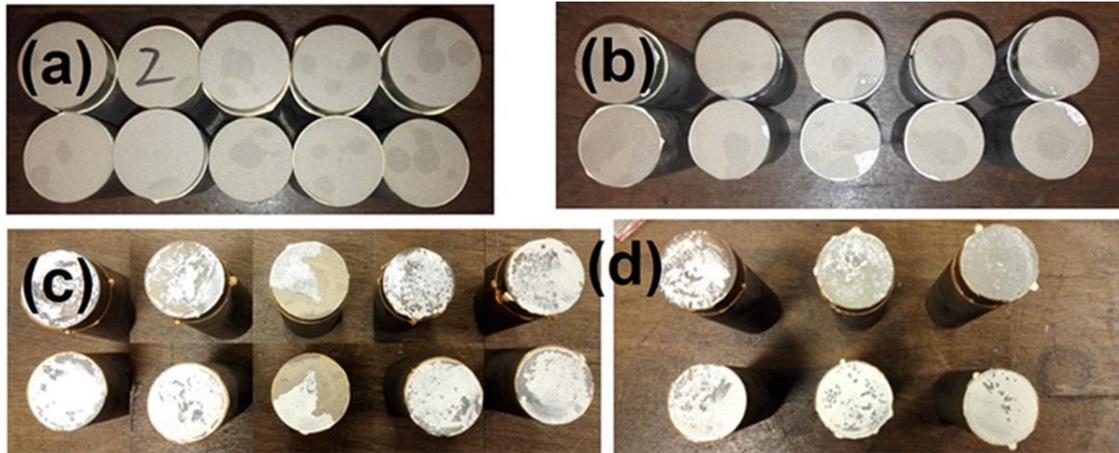


Figure 4-21 La rupture des spécimens pour les essais de traction en fonction de la température de préchauffage du substrat: (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 600°C, et (d) 700°C

4.7. Conclusion

Dans ce chapitre, les revêtements inox 316L ont été fabriqués sur des substrats de même nature, 316L inox pour différentes températures de préchauffage du substrat. Le préchauffage du substrat au préalable de la projection a été réalisé par pistolet flamme.

Dans un premier temps, l'analyse de l'interface après impact d'une particule individuelle a été menée en fonction de la température de préchauffage. On a pu constater que le film d'oxyde sur la surface du substrat est fracturé par la vitesse des particules à l'impact, mais que celui-ci était d'autant plus épais que la température de préchauffage l'était et que dans ces conditions, il empêchait la création du jet de métal servant à retirer les débris d'oxyde de l'interface. Cependant encore, parallèlement à ce premier examen, un deuxième constat ressort basé sur la plus grande déformation

plastique obtenue grâce au préchauffage et qui profite au phénomène de verrouillage mécanique. En conséquence, une plus importante quantité d'oxydes libres sera produit lors de la déformation de la surface du substrat. Et simultanément, la température du substrat augmente favorisant du coup la formation d'une liaison métallurgique entre le revêtement et le substrat.

Dans un deuxième temps, les effets des températures de préchauffage sur les microstructures du revêtement ont été étudiés. Les propriétés mécaniques des revêtements ont également été analysées. Les résultats ont montré que la force d'adhérence entre le revêtement et le substrat augmente avec l'augmentation de la température de préchauffage du substrat, et que ce paramètre n'a pas d'influence significative sur la porosité du revêtement et sur sa microdureté.

En conclusion, il peut être affirmé que la température de préchauffage du substrat conduit à une force d'adhérence entre le revêtement et le substrat plus élevée, conduit à une déformation des matériaux plus intense aussi et à des films d'oxyde en surface du substrat plus épais. Ainsi, il est clair que le préchauffage du substrat joue un rôle important dans l'amélioration de la force d'adhérence entre le revêtement et le substrat en raison de l'augmentation du phénomène de verrouillage et de la liaison métallurgique. Finalement, une modification de la température de préchauffage du substrat permet d'optimiser la liaison entre les particules et le substrat.

Références

- [4-1] J.G. Legoux, E. Irissou, C. Moreau. Effect of Substrate Temperature on the Formation Mechanism of Cold-Sprayed Aluminum, Zinc and Tin Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 619-626.
- [4-2] X.K. Suo, M. Yu, W.Y. Li, M.P. Planche, H.L. Liao. Effect of Substrate Preheating on Bonding Strength of Cold-Sprayed Mg Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2012) 1091-1098.
- [4-3] M. Yu, W. Li, X. Guo, H. Liao. Impacting Behavior of Large Oxidized Copper Particles in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (2012) 433-440.
- [4-4] C.J. Li, H.T. Wang, Q. Zhang, G.J. Yang, W.Y. Li, H.L. Liao. Influence of Spray Materials and Their Surface Oxidation on the Critical Velocity in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2009) 95-101.
- [4-5] K. Kim, W. Li, X. Guo. Detection of oxygen at the interface and its effect on strain, stress, and temperature at the interface between cold sprayed aluminum and steel substrate, *Applied Surface Science* 357 (2015) 1720-1726.
- [4-6] S. Yin, X. Wang, X. Suo, H. Liao, Z. Guo, W. Li, C. Coddet. Deposition behavior of thermally softened copper particles in cold spraying, *Acta Materialia* 61 (2013) 5105-5118.
- [4-7] M. Yu, W.Y. Li, F.F. Wang, X.K. Suo, H.L. Liao. Effect of particle and substrate preheating on particle deformation behavior in cold spraying, *Surface and Coatings Technology* 220 (2013) 174-178.
- [4-8] K. Alamara, S. Saber-Samandari, P.R. Stoddart, C.C. Berndt. Effect of substrate temperature on the splat formation of flame sprayed polypropylene, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 1180-1187.
- [4-9] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway, D. Zhang. Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 364-379.
- [4-10] G. Bae, S. Kumar, S. Yoon, K. Kang, H. Na, H.-J. Kim, C. Lee. Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings, *Acta Materialia* 57 (2009) 5654-5666.
- [4-11] Y. Ichikawa, K. Ogawa. Effect of Substrate Surface Oxide Film Thickness on Deposition Behavior and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 24 (2015) 1269-1276.
- [4-12] W.-Y. Li, C.-J. Li, H. Liao. Significant influence of particle surface oxidation on deposition efficiency, interface microstructure and adhesive strength of cold-sprayed copper coatings, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4953-4958.

- [4-13] S. Yin, X. Wang, W. Li, H. Liao, H. Jie. Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle, *Applied Surface Science* 259 (2012) 294-300.
- [4-14] 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 (2007) 517-526.
- [4-15] V. PINA. Etude de la formation des bandes de cisaillement adiabatiques. Température et changement de phase, Thèse U-Paris 10 (1997).
- [4-16] H. P, T. I. Analyse d'une scène de soudage à arc par thermographie impulsionnelle, Troisième Colloque Francophone « Méthodes et techniques optiques pour l'industrie » (2002).
- [4-17] L.NAVELLO. Développement d'un pyromètre bichromatique impulsionnel pour la mesure de température de surfaces solides et liquides en milieux perturbés, Thèse U. Paris OUEST (2015).
- [4-18] H.S. CARSLAW, J.C. JAEGER. Conduction of heat in solids, second edition, Oxford science publication (1959) 264.
- [4-19] D. MAILLET, S. ANDRE, J.C. BATSALE, A. DEGIOVANNI, C. MOYNE. Thermal quadrupoles. Solving the heat equation through integral transforms, Wiley (2000).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse consistait à étudier les mécanismes de liaison à l'impact des particules projetées par procédé de projection à froid. L'observation de la surface de contact entre particules et substrat a été précisément analysée pour comprendre les origines des mécanismes de liaison apparaissant entre les particules projetées et le substrat puis entre le revêtement et le substrat. Le choix du type de matériaux projetés et de substrat a été guidé par la manière de révéler les phénomènes de déformation et encore des caractéristiques de la liaison interfaciale. Dans ce but et selon les phénomènes à mettre en évidence, les essais ont porté sur la projection de particules de Ni sur substrat d'Al ou sur la projection de particules d'inox sur substrat inox. Pour chaque expérience, les paramètres opératoires ont été adaptés en conséquence. Parallèlement à ces essais, une approche par simulation a été conduite qui a permis de comparer les résultats et d'asseoir certaines hypothèses sur la formation des mécanismes de liaison par projection à froid. Enfin, cette recherche s'est appuyée sur une analyse des propriétés mécaniques des revêtements (adhérence et microdureté). Au travers des résultats obtenus, certaines conclusions peuvent être dégagées concernant :

1. Le mécanisme de liaison interfaciale entre le revêtement dur de Ni sur le substrat mou Al. D'une part, il a été prouvé que le contact métal-métal et par conséquent la liaison métallurgique à l'interface particule Ni/substrat Al sont absents en raison de la structure en forme de pont créée par les débris d'oxyde. D'autre part, il a été observé que le contact métal-métal et la liaison métallurgique existent dans le dépôt complet. Sur la base de ces observations, une nouvelle théorie a été proposée pour expliquer l'occurrence d'un contact métal-métal et la liaison métallurgique applicable au couple particules Ni et substrat Al. Cette théorie se base sur l'effet de martelage des particules déposées. Lors de leur impact avec le substrat ou avec les particules déjà déposées, celles-ci vont continuer à briser les oxydes restés à l'interface et les casser en de plus petits éléments de taille nanométrique. Cela accentue la déformation des matériaux en provenance des particules et du substrat. En conséquence à cet effet de martelage répété,

les pores générés par les débris d'oxyde se emplissent un contact discontinu métal-métal peut se créer. Enfin, due à l'existence de la pression élevée à l'interface entre revêtement/substrat, la liaison métallurgique se forme. Il en résulte ainsi que l'effet de martelage peut aider à la cohésion du revêtement en compactant les nano-pores et en induisant un contact métal-métal à l'interface entre les particules.

2. Dans le même temps, les mêmes expériences de de projection de particules de Ni sur substrat Al ont été conduites pour expliquer les problèmes de mécanisme de formation d'une liaison mécanique par verrouillage ou par mélange de matériaux. Il a été démontré que le mécanisme de liaison se modifiait au cours du processus de construction du revêtement. Ces analyses comparatives, qui prennent en compte l'épaisseur du revêtement ont été ont permis de révéler la transformation du mécanisme de verrouillage mécanique en une combinaison entre verrouillage mécanique et liaison métallurgique, puis la création d'instabilités interfaciale apparaissant sous la forme d'un mélange de matériaux à l'interface revêtement/substrat en projection à froid. Les résultats expérimentaux ont également révélé que dans la zone de mélange de matériaux, les grains du substrat Al présentaient une morphologie allongée avec leurs axes longitudinaux approximativement parallèles à l'interface revêtement-substrat ce qui peut être analysé comme une conséquence de la recristallisation. Cependant, une telle transformation de la microstructure qui est observable dans le revêtement est absente dans la particule impactée, seule dans le substrat sur la base de cette découverte, une nouvelle théorie sur l'instabilité interfaciale a été proposée, à savoir que cette instabilité sous la forme d'un mélange tourbillonnaire à l'interface est principalement attribuable au ramollissement thermique du substrat Al due à la présence de chaleur de l'onde de choc à proximité du substrat. La pression interfaciale élevée reste le paramètre principal pour induire un écoulement plastique du substrat Al ramolli qui conduit par suite à sa déformation et à celle des particules par action de la force de cisaillement. Enfin, les rebords extrêmement déformés des particules Ni fracturées se mélangent facilement avec le matériau Al pour former le mélange tourbillonnaire observable au sein du revêtement.

3. Par les observations en coupe transversale de la morphologie des particules, il peut être convenu que la déformation de la particule et le déplacement de la surface de contact sont intimement corrélés à l'angle de projection de la torche vis-à-vis du substrat. Il a été constaté que la force de liaison entre particules et substrat diminue lorsque l'angle de projection diminue. Il a été également confirmé par l'observation de la morphologie de surface du substrat, la diminution graduellement de la quantité de particules déposées et a fortiori la quantité croissante du nombre de cratères. Pour cette phase d'analyse, une méthode pour observer directement la fracture surface de contact entre la particule et le substrat a été mise au point par utilisation de la machine de traction. Grâce à cette technique, il a été montré que des caractéristiques « fossette » existent quel que soit l'angle de projection. Cependant, les caractéristiques « fossette » qui sont analysées comme un signe de liaison métallurgique, sont présentes tout autour de la région centrale pour le cas de la projection sous un angle de 90° alors qu'elles se situent que d'un côté uniquement pour la projection angulaire. En plus, il a été noté que, ces caractéristiques « fossette » sont plus importantes dans le cas perpendiculaire que ceux dans les autres cas, cela se concrétisant par un haut taux de liaisons plus fortes pour le premier cas. En complément, les résultats de la modélisation FEA ont établi que l'emplacement des caractéristiques « fossette » correspondaient à la zone de contact de haute pression. Ce dernier constat indique que la pression de contact est le facteur critique qui détermine la qualité de la liaison métallurgique entre particules/substrat.

4. Des revêtements de Ni ont été fabriqués sur des substrats Al pour suivre l'effet du paramètre pression du gaz principal sur les phénomènes de liaison à l'interface. En tout premier lieu, il a été remarqué que des revêtements denses présentant une adhérence plus forte étaient obtenus par augmentation de la pression de gaz principal. Lorsque la pression du gaz principal augmente, les analyses ont montré que le matériau affichait une déformation plastique plus intense qui contribue à détériorer le film d'oxyde présent à la surface des particules et du substrat. De cette façon, une surface sans oxyde plus étendue existe favorable à l'établissement de la liaison métallurgique. Toutefois, les résultats expérimentaux révèlent aussi que, avec l'augmentation de la pression du

gaz principal jusqu'à 3,7 MPa, la liaison métallurgique ne peut pas être générée directement lors de processus unique d'impact d'une particule et que c'est l'effet de martelage dû à l'impact successif des particules qui permet de renforcer les zones de liaison métallurgique. Enfin, l'augmentation du phénomène déverrouillage mécanique avec celui de liaison métallurgique conduit à optimiser la force de liaison des particules de Ni au cours de la projection.

5. Enfin, les relations entre l'adhérence du revêtement/substrat et la température du substrat de préchauffage ont été recherchées. Le revêtement complet en inox 316L et l'impact de particules individuelles ont été fabriqués sur un substrat en inox 316L sous différentes températures préchauffage du substrat. Les résultats ont montré que l'adhérence entre le revêtement et le substrat augmente avec l'augmentation de la température de préchauffage du substrat, que les films d'oxyde à la surface du substrat sont plus épais. La conclusion de ces expériences confirme que pour une haute température de substrat de préchauffage, le substrat subit une déformation plastique plus intense qui profite au verrouillage mécanique. En conséquence, une plus grande quantité d'oxydes libres sera produite à la surface du substrat et simultanément, l'augmentation de la température de préchauffage du substrat favorise la formation d'une liaison métallurgique. Cela signifie qu'une adhérence plus élevée existe et cela même en dépit de l'augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde. Ainsi le préchauffage du substrat joue un rôle important dans l'amélioration de la force d'adhérence entre le revêtement et le substrat grâce à l'augmentation du mécanisme de verrouillage et de la formation d'une liaison métallurgique.

En perspective, certaines idées d'amélioration pourront compléter l'étude actuelle:

1. En observant directement la surface fracturée de contact entre la particule et le substrat avec différentes combinaisons (Cu/Cu, Cu/Al, Cu/Inox, Ti/Ti, Ti/Al, Ti/Cu...) et déceler ainsi une meilleure compréhension du comportement des particules à l'impact au cours de la construction du dépôt.

2. En étudiant de façon systématique les caractéristiques des débris du film d'oxyde. Une étude plus approfondie de l'état de l'interface sans oxyde entre les particules et le substrat pourrait s'avérer important pour définir le lien entre la force d'adhérence et la qualité du revêtement final.
3. En adaptant le dispositif de mesure des températures des particules à l'impact et en vol, avec par exemple un pixel pour une observation du champ de 100×100 μm . Dans ce cas là, le signal serait 6 fois plus fort et serait 6 fois supérieur au bruit. Nous espérons alors pouvoir en déduire la température atteinte au moment du choc à l'interface entre la bille et le substrat et estimer aussi le coefficient de Tayeon Hobsou pour caractériser l'efficacité thermique en projection à froid.



SPIM

■ École doctorale SPIM - Université de Technologie Belfort-Montbéliard
F - 90010 Belfort Cedex ■ tél. +33 (0)3 84 58 31 39
■ ed-spim@univ-fcomte.fr ■ www.ed-spim.univ-fcomte.fr

