



**HAL**  
open science

# Caractérisation et prédiction du rendement de projection lors du procédé de projection à froid – cas de la métallisation des polymères

Libin Lalu Koithara

► **To cite this version:**

Libin Lalu Koithara. Caractérisation et prédiction du rendement de projection lors du procédé de projection à froid – cas de la métallisation des polymères. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2020. Français. NNT : 2020UBFCA027 . tel-03267831

**HAL Id: tel-03267831**

**<https://theses.hal.science/tel-03267831v1>**

Submitted on 22 Jun 2021

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

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



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE  
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD**

Ecole doctorale n°37

**Sciences physiques pour l'ingénieur et microtechniques - SPIM**

**Doctorat de Matériaux**

Par

**Mr. LALU KOITHARA Libin**

**Caractérisation et prédiction du rendement de projection lors du procédé de projection  
à froid – cas de la métallisation des polymères**

Thèse présentée et soutenue à UTBM Site de Sévenans, le 16 Décembre 2020

Composition du Jury :

Mr. Bertrand JODOIN  
Mr. Vincent GUIPONT  
Mr. Gilles MARIAUX  
Mr. Francesco DELLORO  
Mme. Sophie COSTIL  
Mr. Rija Nirina RAOELISON

Professeur, Université d'Ottawa  
Professeur Associé, Mines ParisTech  
Professeur, ENSIL-ENSCI  
Chercheur Associé, Mines ParisTech  
Professeur, UTBM  
Maître de conférences, UTBM

Rapporteur  
Rapporteur  
Président  
Examineur  
Directeur de thèse  
Codirecteur de thèse



## Acknowledgement

This thesis work was carried out at the ICB-PMDM-LERMPS Laboratory (Carnot de Bourgogne Interdisciplinaire (ICB) - (Metallurgical processes, Durability, Materials) - (Laboratory for studies and research on materials, processes and surfaces) of the University of Technology of Belfort-Montbéliard (UTBM) under the supervision of Prof. Sophie COSTIL (Director of ICB-PMDM LERMPS) and co-supervision by Asst. Prof. Rija Nirina RAOELISON.

I would like to thank Professor Cécile LANGLADE, Ex-Director of ICB-PMDM LERMPS for welcoming me to her team. I am grateful to her for the trust she has placed in me to carry out this research in her laboratory.

This thesis won't be realized without the support and advise from Prof. Dr. Sophie COSTIL (Director) and Asst. Prof. Dr. Rija Nirina RAOELISON (Co-director) throughout these years of study. By working with them, I learned a lot of scientific and moral knowledge which will be very useful for me to carry out my future projects. I am very grateful to them not only for the technical aids they taught me, but also for their moral support in my life. They took me under their wings to always go further and our numerous scientific exchanges made it possible to find new solutions and to innovate in the field of Cold Spray.

Then, I express my sincere thank you to the President of my Ph.D thesis, Prof. Gilles MARIAUX (ENSIL-ENSCI) for accepting my defense invitation and participation. Also, I would like to thank you Prof. Bertrand JODOIN (University of Ottawa, Canada) and the Associate Prof. Vincent GUIPONT (Mines ParisTech, Paris) for their valuable time being rapporteurs and also for the participation as only of the jury members. I also pass my sincere gratitude towards Dr. Francesco DELLORO (Mines ParisTech, Paris) for accepting my defense invitation and providing some valuable suggestions.

I would especially like to express my gratitude to Prof. Dr. Hanlin LIAO. During my first few days at the Lab when he was there, I kept asking him my doubts about the cold spray process and he was always there to explain it to me. Thank you again for a friendly relationship during my Journey.

I would like to address a special thank you to Dr. Christophe VERDY and to Dr. Pierre BERTRAND (ICB-LERMPS) for their help during the projection manipulations. Dr. Christophe was always there, if there is anything during the experiments using the low pressure and high-pressure system. I would also like to express my thanks for sharing and showing me how to use the thermal camera (Flir camera). Dr. Bertrand is always present if there are any clarifications needed during the preparation of optical and SEM samples. He also showed and taught me how to use the sample preparation and polishing machine correctly for better improvements.

I would like to address a special thank you to Mr. Christian ADAM (ICB-LERMPS) for his many help during projection manipulations. Anytime there is a problem with the machine or the air compressor, he is there within minutes and helps me until it is working properly. I would like to take this opportunity to thank him for his support during my work. At the same time, I would like to thank Joel CHAUVELOT for his support in providing essential elements in case of need in the characterization laboratory.

Then, I would especially like to express my gratitude to Mm. Caroline DELAMARCHE for her kind support and help for doctoral students like me during their stay at UTBM.

I would particularly like to thank our two secretaries Mrs. Farida BAADACHE and Mrs. Sophie LAPRADE for their incredible support during my adventure.



Then, I would like to take this opportunity to thank Ms. Emmanuelle ARCENS (ICB-Montbéliard) for her immense support in extracting all SEM images and profilometer data. Thank you for his kind efforts in sending them whenever I requested.

I also extend my sincere gratitude to the colleagues of the ICB-PMDM-LERMPS laboratory for their encouragement and support. I want to express my love to Emile, Alicia, Franck, Sahar, Sabrina, Meimei, Tao, Wu for their constant support, discussions and mutual assistance. You all have always given me motivations and goals (sometimes impossible) that have moved me forward.

Then, I thank my parents, Lalu KUNNEL GOPI and Sneha LALU for their love and support during my adventure. Support the key to success and I was fortunate enough to have it anytime. I would also like to thank my brother Lidhin LALU and his wife Gayathri HARILAL for their support and encouragement. Then I would like to express my gratitude to my mother-in-law Mini SATHEESAN and brother-in-law Aswin SATHEESAN for their motivation and support.

I cannot thank my wife Aashly M SATHEESAN enough for supporting me throughout my studies and my son Vasud LIBIN. I am so lucky to have both of you during my studies and most importantly Aashly M SATHEESAN's tremendous support in moral aspects has helped in many ways to overcome difficult situations. Thank you to the members of my family who knew between understanding and patient.

Finally, thank you Almighty for the opportunity given.

## Table des matières

Acknowledgement .....	3
Nomenclature.....	9
Introduction générale .....	11
Chapitre 1. La projection à froid – application à la métallisation des polymères.....	13
Introduction .....	15
1.1 La projection à froid .....	15
1.1.1 Position de la projection à froid parmi les procédés de projection thermique.....	15
1.1.2 Les origines de la projection à froid .....	16
1.1.3 Les différents systèmes et équipements de projection à froid .....	18
1.1.4 Principe général de fonctionnement et paramètres opératoires des procédés de projection à froid.....	19
1.1.5 Développement de solutions à partir d'assemblage hybrides revêtement/substrat.....	22
1.2 Mécanisme de formation du revêtement et notion de vitesse critique .....	23
1.2.1 Formation de la 1 <sup>ère</sup> couche.....	23
1.2.2 Développement du dépôt : mécanismes d'accumulation de matière .....	25
1.2.3 Notion de vitesse critique.....	26
1.3 Notion de rendement de dépôt et effet des paramètres du procédé .....	30
1.3.1 Définition et mesure du rendement de projection .....	30
1.3.2 Effet des paramètres opératoires de projection sur le rendement.....	31
1.3.2.1 Effet du flux de gaz.....	31
1.3.2.2 Effet de la distance de projection .....	33
1.3.2.3 Effet de la vitesse de balayage transversale .....	35
1.3.2.4 Effet d'angle de projection.....	36
1.3.3 Effet des caractéristiques de la buse .....	39
1.3.4 Effet des matériaux considérés .....	42
1.3.4.1 Effet de la taille des particules .....	42
1.3.4.2 Effet de la morphologie des poudres .....	43
1.3.4.3 Effet de la nature et de la morphologie de surface du substrat .....	46
1.4 Etat de l'art sur la métallisation de polymères par projection à froid .....	51
1.5 Applications potentielles développées .....	57
Conclusion et positionnement .....	59
Chapitre 2. Matériaux, Procédés et Techniques de caractérisation .....	61
Introduction .....	63
2.1 Les matériaux .....	63
2.1.1 Les Poudres.....	63
2.1.2 Les substrats .....	65
2.2 Les Procédés d'élaboration des revêtements par projection à froid (cold spray) .....	66
2.2.1 La Projection à froid basse pression (LPCS) .....	66
2.2.2 La Projection à froid haute pression (HPCS).....	67
2.3 Les Moyens de caractérisation mis en œuvre.....	69

2.3.1	Caractérisation en cours de projection .....	69
2.3.1.1	Mesures des rendements de projection et du débit de poudre .....	69
2.3.1.2	Mesures de la température du substrat .....	70
2.3.1.3	Mesures de la vitesse des particules.....	71
2.3.1.4	Evaluation de l'écoulement des particules .....	72
2.3.2	Analyses structurales des revêtements.....	74
2.3.2.1	Estimation des profils de surface .....	74
2.3.2.2	Préparation des échantillons .....	74
2.3.2.3	Observations microscopiques .....	75
2.3.2.4	Mesure de la porosité des revêtements .....	75
2.3.2.5	Evaluation de l'adhérence des revêtements.....	76
2.3.2.6	Mesures de conductivité des revêtements métalliques .....	77
	Conclusion et positionnement .....	78
Chapitre 3. Analyse expérimentale et caractérisation du comportement en vol des poudres en projection à froid		79
	Introduction .....	81
3.1	Etat de l'art des connaissances développées sur le comportement en vol des poudres.....	81
3.2	Description des attributs des poudres étudiées avec leur représentativité .....	86
3.3	Caractérisation expérimentale du comportement phénoménologique des poudres en projection à froid .....	88
3.3.1	Cinématique des poudres dans le jet supersonique .....	88
3.3.2	Caractérisation des régimes de jet de poudres .....	92
3.3.3	Optimisation des jets des poudres selon les caractéristiques matières.....	95
	Conclusion et positionnement .....	103
Chapitre 4. Etude des interactions poudres/écoulement supersonique en projection à froid : analyse phénoménologique par la simulation numérique CFD.....		105
	Introduction .....	107
4.1	Etat de l'art sur la modélisation et simulation numérique d'un écoulement diphasique en projection à froid .....	108
4.2	Description du modèle de simulation numérique diphasique gaz/poudres .....	113
4.2.1	Equations du comportement de l'écoulement compressible .....	113
4.2.2	Modèles d'interaction diphasique écoulement/poudres.....	116
4.2.3	Discretisation spatio-temporelle et capacité de calcul .....	117
4.2.4	Modèle géométrique avec les conditions aux limites (CAL) et les conditions Initiales (CI).....	118
4.3	Etude préalable de sensibilité .....	119
4.3.1	Sensibilité au maillage et choix de discrétisation .....	119
4.3.2	Sensibilité aux conditions d'injection des poudres et choix de CAL d'aspiration.....	121
4.4	Analyse phénoménologique de l'écoulement du fluide et des poudres.....	125
4.4.1	Onde de choc, Turbulence phénoménologique de l'écoulement du fluide (RANS vs résolution directe des équations de Navier-Stokes) .....	125
4.4.2	Formation, cause et propagation de l'oscillation .....	129
4.4.3	Comportement des particules de poudre lors du processus de projection à froid à basse pression avec loi de traînée et sans rotation .....	137
4.4.4	Effet Magnus sur la dispersion des poudres.....	138

## Table des matières

4.4.4.1 L'effet Magnus.....	138
4.4.4.2 Importance de la loi d'Oesterle Bui Dinh Magnus sur la loi de traînée.....	139
4.4.5 Capacité de prédiction du modèle de simulation résolution directe des équations de Navier-Stokes avec effet Magnus sur la cinématique des poudres.....	140
Conclusion et positionnement .....	145
Chapitre 5. Optimisation de revêtements de cuivre sur substrats de PEEK par projection HPCS.....	147
Introduction .....	149
5.1 Analyse expérimentale paramétrique pour l'optimisation du rendement de dépôt.....	149
5.1.1 Étude préalable pour l'identification des paramètres permettant un rendement élevé.....	149
5.1.2 Influence des paramètres opératoires et optimisation de la plage paramétrique .....	155
5.1.3 Optimisation du rendement de projection et des qualités du revêtement .....	161
5.2 Caractérisation des propriétés du revêtement .....	169
5.2.1 Evaluation du profil de matière (profilomètre) .....	169
5.2.2 Caractérisation de la porosité .....	174
5.2.3 Teneur en oxyde des revêtements .....	177
5.2.4 Conductivité électrique des matériaux nouvellement élaborés .....	178
5.2.5 Mesures d'adhérence .....	180
Conclusion et positionnement .....	182
Conclusion générale et perspectives.....	185
Références.....	189
Publications.....	201
Conférences .....	201



## Nomenclature

### Liste des symboles

$V_p$	Vitesse de particule	$m.s^{-1}$
$V_{cri}$	Vitesse critique	$m.s^{-1}$
$V_{pm}$	Vitesse d'impact des particules	$m.s^{-1}$
$T_p$	Température de particule	$^{\circ}C$
$P_{gaz}$	Pression de gaz	bar
$T_{gaz}$	Température de gaz	$^{\circ}C$
$T_i$	Température à l'impact des particules	$^{\circ}C$
$C_p$	Capacité calorifique à pression constante	$J.K^{-1}$
$T_r$	Température de référence	$^{\circ}C$
$M_{coat}$	Masse de revêtement en poudre	g
$M_{sprayed}$	Masse totale des particules projetées	g
$\dot{M}_p$	Débit massique mesuré de la poudre	$g.s^{-1}$
$S$	Nombre de balayages de projection	-
$W$	Largeur du substrat	mm
$V_n$	Vitesse de déplacement de la buse	$mm.s^{-1}$
$T_m$	Température de fusion	$^{\circ}C$
$T_g$	Température de transition vitreuse	$^{\circ}C$
$C_D$	Coefficient de traînée	-
$V_g$	Vitesse de gaz	$m.s^{-1}$
$D_p$	Densité de particule	$Kg.m^{-3}$
$W$	Fonction de Lambert	-
$D_{cr}$	Distance critique	mm
$M_w$	État la masse molaire	$Kg.mol^{-1}$
$R$	Constante universelle des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$Re_p$	Nombre de particules Reynolds	-
$C_{pp}$	Capacité calorifique de la poudre	$J.K^{-1}$
$C_{pg}$	Capacité calorifique du gaz	$J.K^{-1}$

### Symboles Grecs :

$\mu$	Dépendant de la viscosité	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\lambda$	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$K$	L'énergie cinétique turbulente	$m^2.s^{-2}$
$\epsilon$	Dissipation	-
$\sigma_1$ et $\sigma_2$	Contraintes résiduelles dans deux directions	MPa
$\rho$	Masse volumique	$Kg.m^{-3}$
$\sigma_{TS}$	Résistance à la traction	MPa
$\Phi_{jet}$	Diamètre de jet	mm
$\mu_T$	Viscosité turbulente	$kg.m^{-1}.s^{-1}$

### Abréviations :

DE	Deposition Efficiency
LPCS	Low Pressure Cold Spray
HPCS	High Pressure Cold Spray
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
HVAF	High Velocity Air Fuel
CS	Cold Spray

## Nomenclature

CGDS	Cold Gas Dynamics Spraying
PMC	Polymer Matrix Composites
FTO	Fluorine doped tin
ITO	Indium tin oxide
PEEK	Polyether-ether-ketone
PES	Polyéther sulfone
PET	Polyéthylène téréphtalate
PS	Poly sulfone
PVC	Polychlorure de Vinyle
PFVD	Polyvinylidene fluoride
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene
LZT	Lead zirconate titanate
SS	Acier inoxydable
WC-Co	Carbure de tungstène cobalt
SiC	Silicon Carbide
RDE	Relative Deposition Efficiency
CFD	Computational Fluid Dynamics
CFRP	Carbon Fiber Reinforced Polymer
DNS	Direct Numerical Simulation
RANS	Reynolds Averaged Navier Stokes

## Introduction générale

La projection à froid est une méthode de fabrication additive innovante devenue prometteuse dans le domaine du traitement des matériaux. Elle utilise un principe de collision de poudres à des vitesses très élevées (de 300 à 1200m/s) sur un substrat. Sous l'effet de tels impacts, les poudres et le substrat subissent alors une déformation plastique (dépendante des propriétés mécaniques du couple de matériaux) et les poudres se consolident sans changer d'état car elles restent à l'état solide. Depuis ces dernières années, la projection à froid a été largement explorée pour développer des composants fonctionnalisés et produire des structures ou des formes. Cette méthode d'innovation présente également des avantages tels que la réduction des coûts de fabrication, la perte limitée de matériaux, une certaine simplicité et une grande polyvalence. Il existe deux types de procédé, similaires sur le principe mais différents à plusieurs égards comme en particulier la pression des gaz propulseurs : élevée (plage de pression de 15 à 60bar) et basse (5 - 9 bar). Ainsi, deux procédés de projection à froid coexistent : le procédé haute pression (HPCS) et le procédé basse pression (LPCS). Outre les moyens nécessaires pour atteindre de telles pressions gazeuses, il est clair que la principale différence entre ces deux processus réside dans la vitesse transmise aux particules injectées (300 à 700m/s pour les systèmes LPCS et 600 à 1200m/s pour les systèmes HPCS). A la surface du substrat, les particules impactent alors le substrat dans des conditions énergétiques (énergie cinétique) radicalement différentes, ce qui peut conduire à des effets plus ou moins prononcés (densité, contraintes, ...). De plus, le gaz propulseur peut être préchauffé ou non pour accélérer les particules tout en les rendant plus ou moins malléables en surface.

L'un des principaux paramètres de la projection à froid est l'efficacité du dépôt ou rendement de projection. Il est généralement défini comme le pourcentage de poudres ayant formé le revêtement par rapport à la masse de poudre totale projetée. L'une des problématiques considérées en projection à froid est donc le niveau de ce rendement qu'il convient de maximiser pour réduire au mieux le rejet de poudres. Outre les nombreuses voies d'amélioration, diverses études témoignent aujourd'hui du caractère crucial que représente le rendement de projection afin de développer de nouvelles applications. Ainsi, lorsque l'on considère la métallisation des polymères, la grande diversité en termes de propriétés de ces deux familles de matériaux (métaux / polymères) complexifie le processus. Outre les caractéristiques finales du système qui se distinguent des autres assemblages (densité, adhérence, etc.), l'efficacité de dépôt reste toujours une question latente dès lors qu'elle se voit réduite par les phénomènes d'érosion et/ou de délamination du revêtement. Néanmoins, avec l'allègement des structures et autres applications environnementales, la métallisation des matériaux organiques représente encore aujourd'hui un sujet d'actualité.

L'objectif principal de cette thèse fut donc d'améliorer et d'optimiser le rendement de projection en particulier dans le cas d'assemblages métal-polymère en particulier pour la métallisation du PEEK. Pour développer l'ensemble de cette problématique, cinq chapitres structurent le travail de thèse. **Le premier chapitre** traite d'une revue de la littérature sur le procédé de projection à froid y compris la problématique de métallisation des polymères, la formation de revêtement, l'importance de la vitesse critique et les améliorations envisageables pour augmenter le rendement de projection. **Le chapitre 2** présente ensuite les matériaux utilisés pour cette étude ainsi que les conditions expérimentales et techniques de caractérisation utilisées. **Le chapitre 3** porte sur l'analyse phénoménologique du comportement cinématique des poudres à partir d'une visualisation dynamique expérimentale. Cette analyse, combinée aux résultats de la littérature permet d'une part de discuter des raisons susceptibles de limiter les performances de projection basse pression, et d'autre part d'enrichir la maîtrise opératoire de la projection LPCS. Les phénomènes favorables à l'augmentation du rendement de dépôt, ou au contraire néfastes à la croissance du revêtement, peuvent alors être identifiés notamment dans le cadre de la métallisation du matériau polymère par projection à froid. **Le chapitre 4** s'intéresse ensuite à l'explication phénoménologique de la cinématique des poudres dans le jet



supersonique. Cette étude s'appuie sur une simulation numérique capable de reproduire phénoménologiquement les observations expérimentales du chapitre 3. **Enfin au chapitre 5**, les études expérimentales consacrées à l'optimisation du rendement de projection lors de la métallisation de substrat PEEK à l'aide de poudres de cuivre seront exposées. Premièrement, la problématique de formation des revêtements aussi bien en projection basse pression que haute pression sera abordée, puis une solution sera suggérée via une analyse paramétrique discriminante. Une caractérisation des différentes propriétés du revêtement sera alors effectuée. Une conclusion générale restituera enfin les principaux résultats et avancées apportées par les travaux de cette thèse. Elle met aussi en exergue les perspectives futures qui en ressortent.



Chapitre 1. La projection à froid – application à la métallisation des polymères





## Introduction

Les études de recherche et de développement sur le procédé de projection à froid ont conduit à de nombreuses références, prouvées d'intérêts, pour le déploiement du procédé en particulier dans l'industrie. Il existe de nombreuses applications potentielles pour les revêtements élaborés par projection à froid dans le but d'améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion, ou de promouvoir la conduction thermique/électrique des matériaux. Cependant, l'adhésion du revêtement sur son substrat et/ou le rendement de projection (DE) restent encore aujourd'hui des facteurs à maîtriser, notamment dans le cas de nouveaux revêtements ou d'associations de matériaux fortement dissemblables. De nombreux paramètres de projection influencent en effet directement les conditions d'élaboration et de fait les propriétés finales des matériaux nouvellement élaborés. Afin de mieux appréhender de tels impacts, l'objectif de ce travail résume donc les études relatives à de telles optimisations dans le cas de projections à froid basse (LPCS) et haute pression (HPCS).

La première partie de ce chapitre traite de la place de la projection à froid parmi les différents procédés de projection thermique. Il s'ensuit alors un bref aperçu de l'histoire du procédé et de son évolution. Les principaux éléments et différents systèmes disponibles sur le marché sont alors mentionnés. La deuxième partie abordera ensuite les mécanismes de formation des revêtements et les notions de vitesses critiques particulièrement sensibles dans ce domaine. En troisième lieu, les notions de rendement de projection et l'impact des divers paramètres de projection seront présentés. Enfin, pour clore ce chapitre, le cas particulier de la métallisation des polymères par projection à froid sera envisagé. Les nombreuses expérimentations permettront de détailler les limites encore détectables aujourd'hui justifiant l'approche de ce travail.

### 1.1 La projection à froid

#### 1.1.1 Position de la projection à froid parmi les procédés de projection thermique

La projection thermique est un terme générique qui regroupe tous les procédés de création de revêtements métalliques ou non métalliques sur divers matériaux en projetant des particules à basse ou haute température et à faible ou grande vitesse [1]. Parmi l'ensemble des procédés de projection, la Figure 1.1 illustre la position du procédé de projection à froid (Cold Spray).

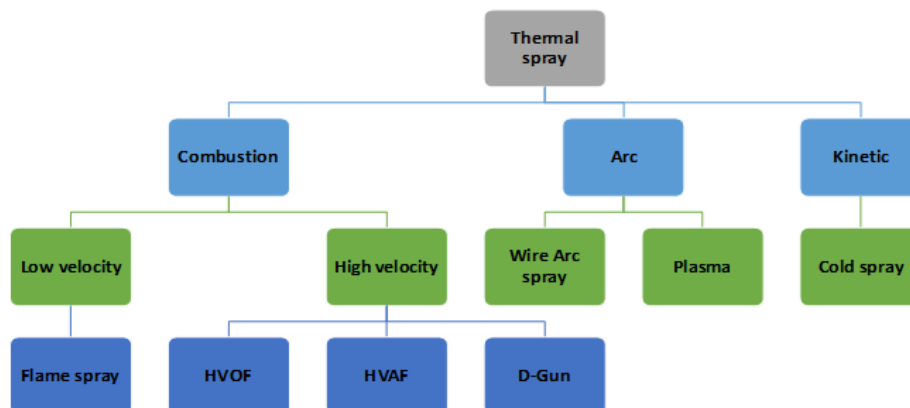


Figure 1.1. Classification des différents procédés de projection thermique [1].

Les procédés de projection thermique reposent sur différentes approches énergétiques pour conférer aux jets des énergies thermiques et cinétiques suffisantes pour la formation du revêtement. Parmi ceux-ci, se distinguent des procédés basés sur l'énergie thermique et initiés par la combustion d'un

gaz ou la génération d'un arc électrique tandis que d'autres se reposent plutôt sur l'énergie cinétique [2]. Se dénotent alors les procédés de flamme, D-Gun et HVOF/HVAF (sur la base de la combustion d'un gaz), des procédés plasma et arc-fil (à partir d'une décharge électrique en milieu gazeux) ou enfin la projection à froid (ou cold spray) à partir de l'énergie cinétique d'un gaz [1]. L'impact sur la vitesse et la température des particules via la température des jets pour ces divers procédés est présenté en Figure 1.2.

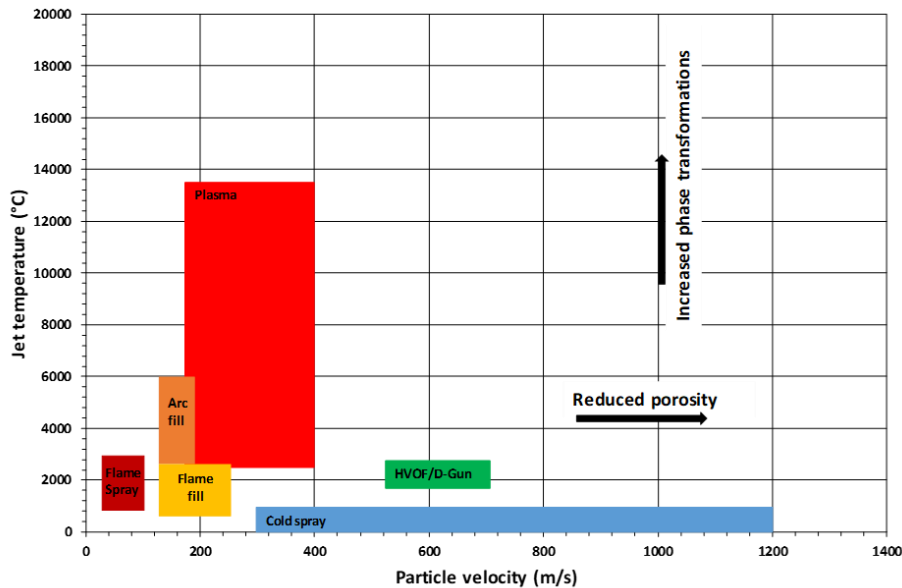


Figure 1.2. Classification des différents procédés de projection thermique selon la température des jets et la vitesse des particules [3].

Si l'ensemble des procédés permet de couvrir une large gamme de température et de vitesse des jets de particules, le Cold Spray se distingue aisément de par des vitesses de particules extrêmement élevées (>1000m/s) pour des températures de flux relativement faibles (<800°C). De tels facteurs critiques permettent ainsi au procédé de se différencier des autres technologies en envisageant le traitement de matériaux sensibles ou réactifs vis-à-vis de l'environnement. Ainsi, la diversité des conditions de traitement permet d'aborder de nouvelles structures de revêtements difficilement envisageables de façon conventionnelle.

### 1.1.2 Les origines de la projection à froid

La projection à froid est apparue il y a quelques années comme un procédé innovant et une technique prometteuse pour traiter les matériaux en particulier sensibles à la température et permettre ainsi une fonctionnalisation des surfaces. Ce procédé est l'un des plus récents de la famille des procédés de projection thermique, mais des prémices ont émergé au début du XXe siècle. Avec Thurston et al., en effet, la technique de l'impact d'un métal sur un autre (particules de métal sur une substance métallique) par un souffle de gaz afin que les particules soient incrustées en surface a été testée [4]. Mais aucune explication quant au processus de réalisation des couches en surface n'était alors donnée. Dans les années 1950, Rocheville a apporté une innovation majeure en ajoutant au système existant une tuyère convergente-divergente (Buse de Laval) afin de faciliter la détente du gaz et améliorer ainsi l'accélération du jet [5]. Ce complément d'équipement au travers de la buse De Laval a permis alors une réelle accélération des particules pour conférer de meilleurs revêtements minces et uniformes [6]. Au milieu des années 1980, un groupe de scientifiques de l'Institut de Mécanique Théorique et Appliquée de l'Académie des Sciences de Russie de Novosibirsk [7] (ITAM SB RAS), dirigé par le professeur Anatolii Papyrin, alors qu'il expérimentait un écoulement à deux phases (particules + gaz),

a découvert accidentellement un procédé appelé aujourd'hui procédé de projection à froid [8]. Dans leurs expériences aérodynamiques, des particules d'aluminium étaient projetées sur un cylindre et une couche épaisse d'aluminium, exempte de pores, a été obtenue, constituée de particules hautement déformées. Ces expériences aérodynamiques ont ouvert de fait une nouvelle méthode de dépôt de matériaux particuliers. Les évolutions dans ce domaine se sont alors focalisées sur la compréhension du processus et des phénomènes de projection lors du traitement de particules «froides» de taille micrométrique [8]. Dans le cas de particules d'Aluminium projetées à différentes vitesses ( $V_p$ ) sur des substrats de cuivre poli, les résultats ont mis en exergue par exemple deux régions séparées par un terme nommé «vitesse critique» :  $V_{cri}$  [8]. Lorsque la vitesse des particules est inférieure à celle-ci ( $V_p < V_{cri}$ ), une érosion de la surface du substrat par les particules est observée, ce qui n'est pas acceptable pour la construction d'un revêtement. A l'inverse, lorsque la vitesse dépasse cette valeur critique ( $V_p > V_{cri}$ ), la croissance du revêtement devient alors possible, comme illustré sur la Figure 1.3.

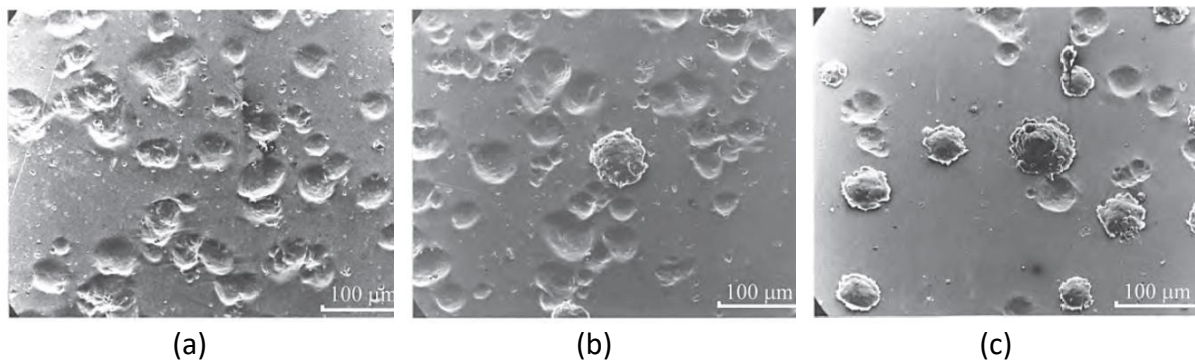


Figure 1.3. Images photographiques d'un substrat de cuivre après l'impact de particules d'Aluminium de taille moyenne ( $30.2\mu\text{m}$ ) et à différentes vitesses:  $V_{pm} = 730\text{m/s}$  (a),  $V_{pm} = 780\text{m/s}$  (b),  $V_{pm} = 850\text{m/s}$  (c) [9].

À partir de telles analyses expérimentales, les images photographiques ont montré que toutes les particules de vitesse inférieure à la vitesse critique  $V_{cri}$  rebondissent, ce qui laisse quelques empreintes sur la surface du substrat. À mesure que la vitesse des projectiles augmente ou dépasse la valeur  $V_{cri}$ , l'interaction particule-substrat change de manière radicale et une accumulation de matière est constatée. L'effet d'érosion constaté s'est transformé alors en adhésion.

Fort de telles expériences, il a été mis en évidence pour la première fois que la principale cause des revêtements n'était pas la température du gaz mais plutôt la vitesse d'impact des particules. Un nouveau procédé venait donc d'être découvert, connu sous le nom de projection à froid. Depuis, ce comportement phénoménologique a largement été étudié et a donné lieu à de nombreux brevets (Alkhimov et al. 1990a, 1990b, 1990c, 1991, 1992, 1994a, 1994b, 1994b, 1995, 1997b, 1997c) et autres publications [10]–[12]. Une gamme conséquente de revêtements à base de métaux, d'alliages et même de composites sur diverses natures de substrats ont pu alors être élaborés pour diverses applications comme dans les secteurs du médical, de l'aérospatial, de l'automobile et de l'énergétique [13]–[20]. Ainsi, après de nombreuses recherches qui ont conduit au développement du procédé de projection à froid, des efforts ont été menés pour améliorer et optimiser le processus [6]. Il devenait nécessaire, en effet, de comprendre le comportement de l'écoulement à l'intérieur de la buse, l'adhérence particule-substrat, la dynamique des gaz, le transfert de chaleur entre le flux gazeux et les matériaux, etc. [21]. Pour illustrer toutes ces évolutions, la Figure 1.4 témoigne des changements chronologiques opérés dans le domaine [8] :

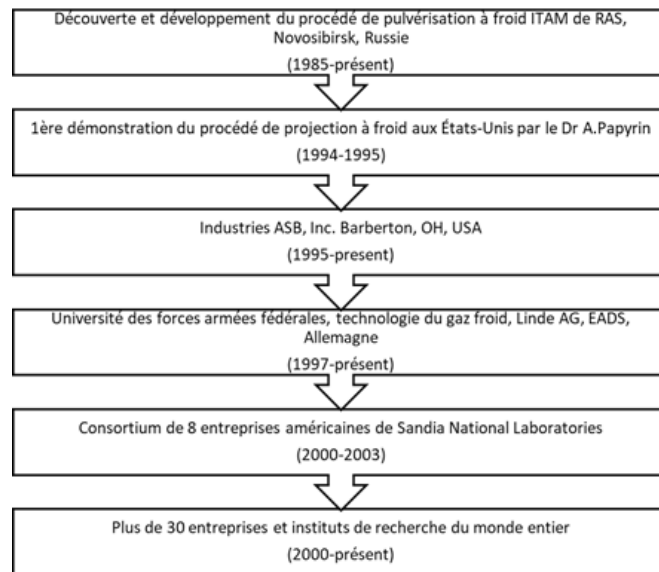


Figure 1.4. Evolution chronologique du développement du procédé de projection à froid [8].

C'est début des années 2000 que divers équipements de projection à froid ont été commercialisés, ce qui a permis de diffuser le processus au sein de nombreux instituts de recherche, entreprises et laboratoires. Aujourd'hui, un grand nombre de centres de recherche sont à leur apogée pour s'efforcer de développer et d'optimiser le procédé de projection à froid par des choix adaptés de combinaisons de poudre et de substrat.

### 1.1.3 Les différents systèmes et équipements de projection à froid

Sur le marché, il existe deux types de systèmes Cold Spray (CS) qui se distinguent en particulier suivant la pression du propulseur : basse et haute pression (Figure 1.5) [18], [22]. La principale différence entre ces deux processus est évidemment la pression du gaz propulseur, de différente nature possible (Air, Azote ou Hélium) qui affecte la vitesse des particules (300 à 700 m/s pour LPCS contre 600 à 1200 m/s pour HPCS). Pour atteindre de telles cinétiques (en particulier à haute pression), il est possible, de plus, de préchauffer le gaz avant de l'injecter à l'intérieur de la buse où après compression. Un échauffement supplémentaire pourra alors s'opérer et conduire ainsi à une accélération accrue du flux lors de son expansion dans la partie divergente de la buse [23].

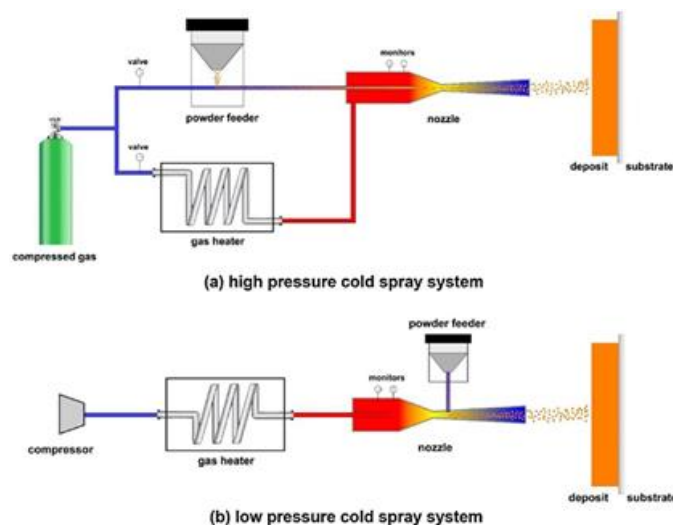


Figure 1.5. Systèmes de projection à froid : à haute pression HPCS (a), à basse pression LPCS (b) [18].

Généralement, dans un système haute pression, le gaz comprimé est divisé en deux flux lors de son entrée dans le système. Un flux entre directement dans le système tandis que l'autre passe à travers un réchauffeur de gaz [18]. Le flux de gaz passant directement dans le système transporte la poudre dans la buse de projection où le gaz se dilate pour générer un flux supersonique qui accélère les poudres. Il est important de noter que pour réaliser l'injection des particules, la pression du gaz provenant du réchauffeur doit être inférieure à celle du mélange gaz-particules entrant directement dans le système.

A contrario, dans un système basse pression, les particules pénètrent directement dans la buse (après la gorge), de façon radiale par un effet d'aspiration. Cette injection radiale permet d'éviter tout colmatage à l'intérieur de la buse [24].

Ainsi, il existe deux différences notables entre les deux systèmes : la pression du gaz comprimé et l'injection des poudres. Par l'utilisation d'un compresseur portable, le système basse pression devient plus flexible et moins cher [12], [25]. Il devient alors plus approprié pour la restauration des composants endommagés [16], [26]. Cependant, la vitesse des particules de ce système est beaucoup plus faible qu'à haute pression en raison des différents niveaux d'entrée de pression et de température (mentionnés ci-dessus). De telles limitations restreignent donc l'utilisation du dispositif à une certaine gamme de matériaux en particulier ductiles comme le cuivre ou l'aluminium par exemple [18]. Bien que les systèmes soient différents en termes de capacités, le problème du faible rendement de projection est inévitable pour ce genre de dispositif. Ceci est principalement dû à la faible vitesse des particules tout comme la nature ou la géométrie des particules projetées [27], [28]. Jusqu'à présent, il n'y a pas ou peu de comparaison directe entre les deux procédés (LPCS et HPCS) en termes d'efficacité de dépôt car les conditions de fonctionnement sont différentes. Brewer et al. , par exemple, ont mesuré le rendement de projection pour différentes poudres inoxydables projetées sur des substrats de fer et ont montré des différences significatives variant de 12% à 40% par LPCS contre 80% par haute pression (HPCS) [29], [30]. Ainsi, même si les procédés ont permis de développer largement de nouvelles applications dans divers secteurs, il subsiste néanmoins le problème critique de l'efficacité des dépôts (DE). Les différents modes de fonctionnement et paramètres opératoires apparaissent alors fortement influent.

#### 1.1.4 Principe général de fonctionnement et paramètres opératoires des procédés de projection à froid

Le principe du procédé de projection à froid est illustré sur la figure (Figure 1.6). Un échauffement du gaz peut être envisagé pour accentuer l'accélération du flux gazeux par expansion du gaz dans la section divergente de la buse [18], [23]. Le niveau thermique atteint reste néanmoins toujours inférieur à la température de fusion du matériau des poudres, ce qui justifie le terme de projection à froid car celles-ci impactent toujours le substrat à l'état solide ou semi-solide [5].

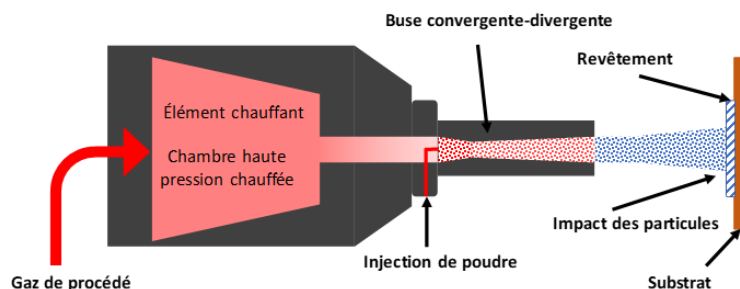


Figure 1.6. Schéma de principe du procédé de projection à froid [18].



La capacité du procédé de projection à froid de déposer des matériaux à basse température devient donc l'un des plus grands avantages d'un tel procédé par rapport à la grande famille de projection thermique. En effet, cette capacité supprime ou limite toute transformation métallurgique ou toute réaction chimique entre le projectile et l'environnement voire le matériau déposé et son substrat [31]. De ce fait, une large gamme de matériaux réactifs et/ou sensibles en température peut donc être envisagée. De plus, des structures particulièrement denses de morphologies atypiques, peuvent être observées (Figure 1.7) dans le cas de dépôts de cuivre élaborés par plasma et cold-spray [21], [31]. Par plasma, une structure accidentée, composée de particules écrasées ou encore sphériques, de fissures et autres porosités peut être observée. La fusion du matériau d'apport peut en effet générer des éclaboussures lors de l'impact des particules et conduire alors à des porosités résiduelles parfois élevées (5%). A l'inverse, par projection à froid, l'impact des projectiles solides ou semi-solides conduit à une structure nettement plus dense (1%) de géométrie plus uniforme. De plus, les particules solides, projetées à grande vitesse génèrent aussi un effet de martèlement ou de grenailage sur la surface sous-jacente ce qui tend à compléter la déformation du matériau précédemment déposé. Une densification du matériau apparaît alors progressivement au fur et à mesure de la construction du revêtement [32]. Ce processus de compaction progressive peut générer aussi des contraintes résiduelles de compression au sein des particules au fur et à mesure de leur déformation et donc au sein du dépôt. A l'inverse, par projection plasma, la fusion des particules conduit plutôt à la génération de contraintes en traction après refroidissement et solidification de la matière [32]. Des phénomènes de fissuration peuvent donc être détectés au sein de tels revêtements ce qui n'apparaît pas en projection à froid. Pour illustrer ces dires, la Figure 1.8 montre par exemple une distribution des contraintes résiduelles mesurées expérimentalement à travers un système revêtement/substrat élaboré par projection à froid [33]. Les profils confirment que les contraintes résiduelles principales du système sont bien compressives quel que soit la direction d'analyse et l'épaisseur du matériau [33].

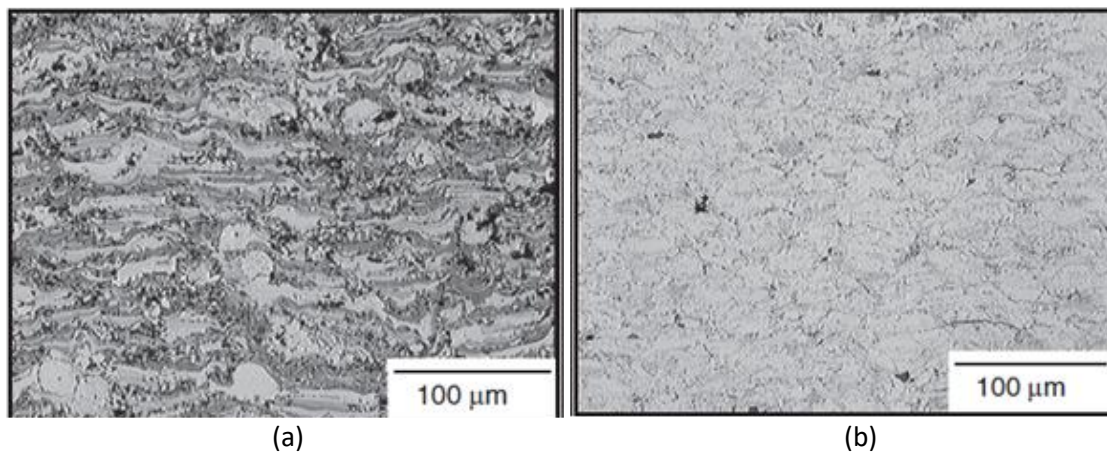


Figure 1.7. Comparaison de deux revêtements de cuivre produits à partir du même lot de poudre par plasma (a), ou projection à froid (b) [32].

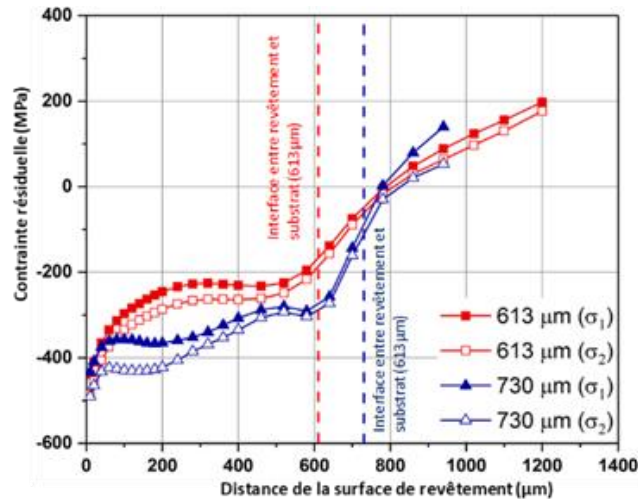


Figure 1.8. Distribution des contraintes résiduelles à travers un système de revêtement/substrat élaboré par projection à froid avec une épaisseur de revêtement de 613 $\mu\text{m}$  et 730 $\mu\text{m}$  et mesurées dans deux directions ( $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ ) [33].

La Figure 1.9 illustre l'ensemble des paramètres influents lors de l'élaboration d'un revêtement par projection à froid. Ils concernent à la fois les paramètres du gaz propulsif (pression, température et nature), du distributeur de poudre (débit du poudre) et des conditions de projection (vitesse transversale, balayage, distance de projection, angle de projection et trajectoire). Tous ces paramètres peuvent affecter, de fait, le processus d'élaboration du dépôt et donc la qualité du revêtement ou du composant. Néanmoins, parmi tous ces facteurs, ce sont certainement les caractéristiques du gaz propulsif (pression, température, nature) qui apparaissent comme les plus importants dès lors qu'ils déterminent directement la vitesse et la température d'impact des particules, et donc la qualité et les propriétés du dépôt [18], [34].

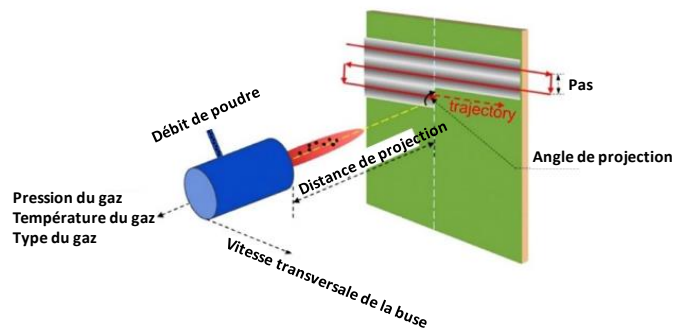


Figure 1.9. Schéma de principe des paramètres influents lors de l'élaboration d'un revêtement par projection à froid [18].

Des études antérieures ont prouvé par exemple qu'une pression élevée tout comme une température élevée ou un faible poids moléculaire du gaz propulseur entraînent une meilleure accélération du flux gazeux à travers la buse de Laval [18], [35]. L'utilisation d'hélium est en effet le moyen le plus efficace pour augmenter la vitesse des particules en raison de son faible poids moléculaire (4.0002 g/mol) comparé à l'azote (28.014 g/mol) et à l'air (18.015 g/mol). Mais l'hélium est cher car difficile à produire sous sa forme pure. Enfin, il a été largement admis que l'augmentation de la vitesse d'impact et de la température des particules améliore considérablement les conditions de construction du revêtement (efficacité du dépôt) et donc ses propriétés (porosité, adhérence interfaciale, etc.) par réduction des défauts inhérents [35], [36].

En outre, certains autres paramètres tels que la vitesse d'alimentation en poudre, la vitesse transversale du pistolet et son angle de projection, la distance de séparation buse-substrat, la taille et la morphologie des particules ou encore la rugosité et la température en surface du substrat sont également des facteurs importants qui doivent être pris en compte [35], [37]–[40].

Ainsi, même s'il existe de nombreuses voies d'amélioration (compte tenu de la grande diversité de paramètres), le procédé CS a d'ores et déjà démontré sa grande capacité pour l'élaboration de revêtements spécifiques. Outre les assemblages similaires de matériaux (métal-métal par exemple) largement démontrés, de nouvelles associations atypiques substrat-revêtement tendent à se développer encore aujourd'hui pour élargir la gamme d'applications. La maîtrise du processus de projection se doit simplement d'être optimisée suivant la nature des deux matériaux considérés.

### 1.1.5 Développement de solutions à partir d'assemblage hybrides revêtement/substrat

L'assemblage hybride revêtement/substrat est récemment apparu dans le domaine de la projection dynamique de gaz froid (CGDS). Une littérature limitée est disponible montrant tout le potentiel de la projection à froid pour ce type de développements innovants [13]. Des dépôts ont été effectués sur diverses combinaisons : oxyde/céramique, oxyde/polymère, métal/céramique, métal/polymère, métal/composites à matrice polymère (PMC), polymère/métal, céramique/métal et cermet/métal (Tableau 1.1).

Tableau 1.1. Combinaisons hybrides dépôt/substrat développées par projection CGDS [13].

CS Hybride nature	Combinaisons de revêtement hybride/substrat	Réf.
Oxyde/céramique	TiO <sub>2</sub> /verres FTO, ITO	[41]
Oxyde/polymère	TiO <sub>2</sub> /PEEK, PES, PET, PSU, PFVD	[42]
Métal/polymère	Al/ABS	[43]
	Sn/ABS, PC, PP, PS, PVC, Ti/PEEK	[44]
Métal/PMCs	Al/CFR-PEEK, Cu/GFRC, Zn/CFR-Epoxy	[45]
Polymère/métal	PE/Al	[46]
Métal/céramique	Al/glass, Al/LZT, Cu/glass	[47]
Céramique/métal	SiC/SS	[48]
Cermet/métal	WC-Co/Al, steel, SS	[49]

Pour les applications de métallisation, la projection à froid a été démontrée comme une méthode souvent appropriée en particulier dans le cas du traitement de substrats en céramique, polymère ou PMC pour augmenter leurs performances surfaciques. Des revêtements de cuivre minces et homogènes sur verre ou silicone ou encore de cuivre épais sur des substrats en PVC ou en époxy ont par exemple été produits pour améliorer la conductivité électrique en surface [50]. De même, des revêtements de titane sur substrats organiques de PEEK ont démontré tout leur intérêt pour contribuer à une meilleure biocompatibilité des implants chirurgicaux [51]. Les combinaisons céramique/métal et/ou cermet/métal sont aussi des cas hybrides intéressants. Par exemple, les revêtements de carbure de silicium (SiC) sur des substrats Inconel confèrent une résistance à la corrosion à haute température [48]. Des revêtements cermets à base de WC-Co sur des substrats métalliques (Al, SS, acier) produisent d'excellentes propriétés tribologiques et électrochimiques [49], [52], [53]. Le dépôt élaboré à basse température voit sa dégradation réduite de par les changements structuraux potentiels ou encore la décarburation de la phase WC thermosensible [54]. En outre, la pièce oxyde TiO<sub>2</sub>/polymère présente une bonne adhérence et produit des activités photo catalytiques pour les applications de traitement de purification [42].

En bref, la projection à froid est une technologie intéressante par rapport aux autres procédés de projection thermique et en particulier pour les matériaux thermosensibles comme les polymères, les composites à matrice organique, etc.

## 1.2 Mécanisme de formation du revêtement et notion de vitesse critique

Pour appréhender la construction d'un revêtement, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'impact et d'adhérence des particules sur le substrat. Trois étapes sont alors identifiées lors de la formation d'un revêtement [12].

- Impact des premières particules et rupture du film d'oxyde de surface,
- Accroche des premières particules et façonnage de la surface,
- Adhérence des particules et construction du revêtement.

### 1.2.1 Formation de la 1<sup>ère</sup> couche

La condition préalable pour former un revêtement dépasse la vitesse critique des particules de poudre [35]. En effet, au cours de la première étape et compte tenu de leur grande diversité dimensionnelle (plage granulométrique), certaines particules rebondissent en surface, en formant des cratères, tandis que d'autres adhèrent (Figure 1.10). Une activation de la surface s'opère donc par rupture de la couche d'oxyde ou de contaminants et par augmentation de la rugosité.

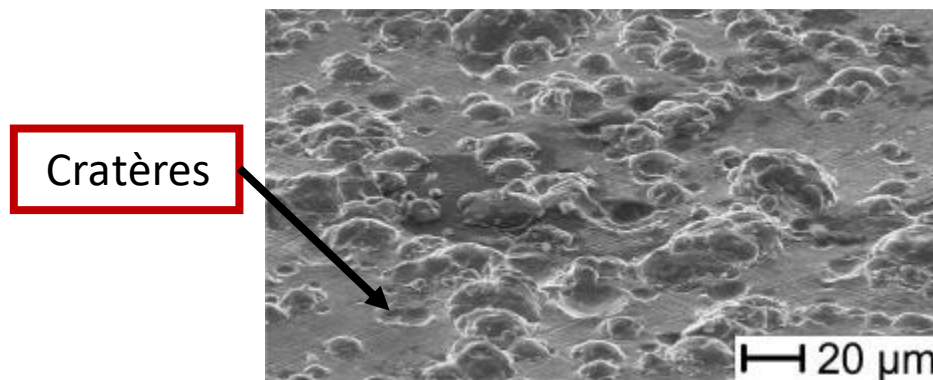


Figure 1.10. Formation de cratères dans le cas de particules de Cu projetées sur Cu [55].

Bien évidemment, de telles transformations sont fortement conditionnées par la nature des matériaux considérés et leur capacité de déformation. Deux configurations peuvent se présenter :

- création d'une liaison physique entre les deux matériaux [56],
- encastrement [50] ou ancrage des particules sur la surface du substrat [57]–[59].

La liaison interfaciale est souvent le résultat d'une déformation complexe. Le dépôt et le substrat se mélangent dans la zone affectée en particulier dans le cas d'interfaces métalliques pour constituer une interface mixte (Figure 1.11).

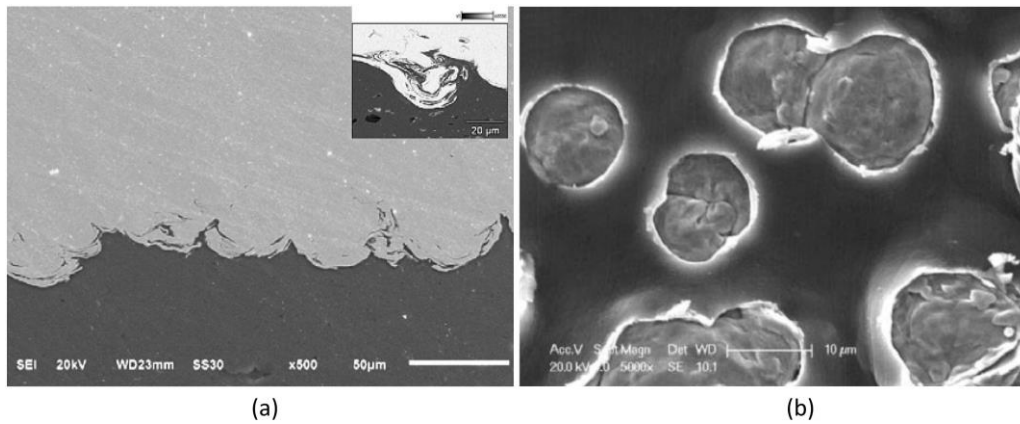


Figure 1.11. Mélange complexe de matériaux Cu/Al formé lors de la projection à froid de particules de cuivre sur une surface d'aluminium (a) [56], à l'échelle des particules de cuivre (b) [60].

L'ancrage mécanique quant à lui correspond plutôt à l'incrustation des particules au sein du substrat due à une pénétration profonde du projectile de par sa dureté plus élevée que celle du substrat (Figure 1.12). De telles configurations peuvent s'observer pour différentes combinaisons de matériaux comme : métal/polymère [50] [61], oxyde/polymère [42], céramique/métal [48] ainsi que métal/métal[62].

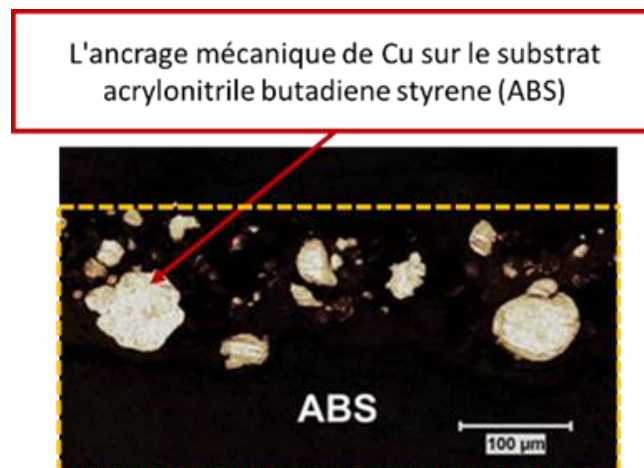


Figure 1.12. Exemple d'incrustation de particules de Cu sur un substrat ABS [61].

L'affinité métallurgique est la conséquence d'une réaction chimique se produisant aux interfaces revêtement/substrat ce qui nécessite une interface sans oxyde (éliminé pendant le temps d'activation) et favorisé lors d'un contact homogène tel que métal-métal par exemple. Dans la littérature, la caractérisation fine d'interfaces dépôt/substrat a généralement conduit à cette affirmation et divers phénomènes de liaisons métallurgiques ont été suggérés lors de la recristallisation dynamique ou la formation d'intermétalliques en particulier de matériaux de haute ductilité [13] [63], [64]. Pour expliquer de tels mécanismes, il a été établi une instabilité de cisaillement adiabatique dans la région fortement déformée résultant du chauffage et/ou du ramollissement localisé du matériau [8], [65]. Cependant, de tels comportements sont difficilement exploitables dans le cas de matériaux organiques de types thermoplastiques ou thermodurcissables. Ganesan et al. ont comparé par exemple le comportement interfacial de particules métalliques (Cu) avec du Polychlorure de Vinyle (PVC) et un substrat époxy [50]. Les résultats ont montré que les particules peuvent facilement adhérer/pénétrer dans le PVC (Figure 1.13a). A l'inverse, dans le cas de substrats époxy, le caractère rigide et fragile du matériau (thermodurcissable) conduit à un contact plus dur entre les deux matériaux et qui peut résulter en une érosion de la surface (Figure 1.13b) et piégeage des particules (Figure 1.14).



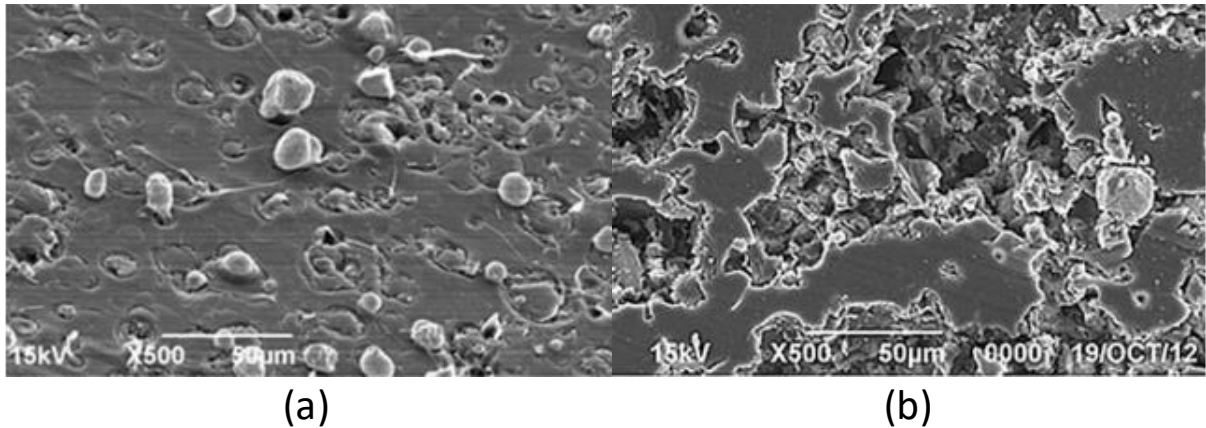


Figure 1.13. Morphologie de surface du PVC (a) et de l'époxy (b) après projection de particules de Cu [50].

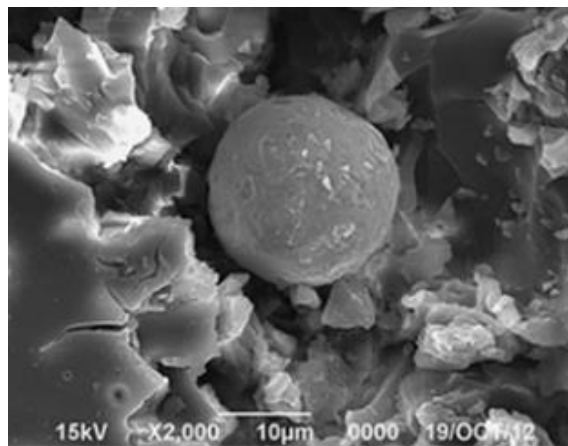


Figure 1.14. Morphologie de surface de l'époxy où la particule de Cu est piégée [50].

Ainsi, suivant la nature des matériaux, différents mécanismes peuvent être observés pour lesquels les processus ne sont pas encore totalement maîtrisés compte tenu de la grande diversité des matériaux considérés.

### 1.2.2 Développement du dépôt : mécanismes d'accumulation de matière

Une fois l'adhésion de la première couche réalisée, le développement du dépôt dépend de la capacité des particules déposées à se rejoindre. Fondamentalement, leur comportement mécanique lors de la collision sur le substrat décide de leur cohésion au sein du dépôt. Actuellement, deux natures différentes de consolidation ont été suggérées selon que les particules subissent ou non une déformation plastique [13]. Il est considéré que la déformation ductile favorise une liaison métallique. Suivant la nature des matériaux, la cohésion inter particulaire peut être aisément produite par liaison métallurgique. La déformation plastique peut aussi activer des transformations structurelles. Le terme « liaison métallurgique » est utilisé par Van Steenkiste et al. lors de la caractérisation des mécanismes de construction des revêtements pour les métaux ductiles [66]. Après la formation de la 1ère couche (étape I), trois étapes plus (étape II, étape III et étape IV) principales ont été identifiées, chacune apportant sa contribution au mécanisme de consolidation du revêtement :

- Étape II - Déformation et mouvement de rotation des particules lors de la collision avec le substrat,
- Étape III - Déformation plastique des particules et création de liaisons inter particulaires,
- Étape IV - Densification du dépôt par déformation plus importante des particules.

Caractérisés par Van Steenkiste et al., ces mécanismes (Figure 1.15) ont été considérés pour expliquer la formation d'un dépôt lors de la fabrication additive par projection à froid de particules ductiles, y compris métalliques [66].

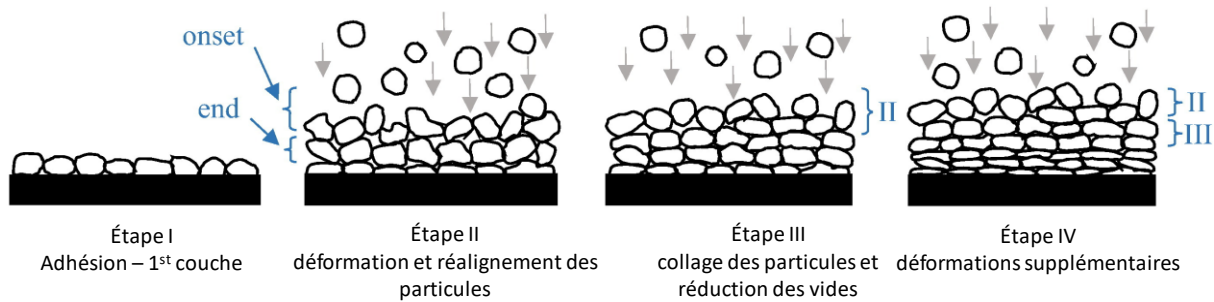


Figure 1.15. Présentation graphique de la croissance des dépôts [13].

Concernant le cas des particules non ductiles, un autre mécanisme d'accumulation de matière a été proposé [67]. Des recherches menées sur la construction de dépôts céramiques ont montré par exemple que la croissance du revêtement est principalement régie par un compactage des particules. Les particules cassantes sont brisées en fragments lors de la collision sur le substrat. Les fragments sont alors empilés ensemble et la croissance du dépôt se produit par auto-compactage au fur et à mesure des impacts (Figure 1.16). Le dépôt se réalisant couche par couche, un renforcement de la matière par densification se produit alors assurant sa propre cohésion [68]. Bien évidemment, un tel phénomène est fortement tributaire de la morphologie des particules (taille, forme) qui tend à renforcer la cohésion finale du matériau en couche [69]. Ce mécanisme d'empilement-empoîtement de fragments rigides donne des agglomérats compacts apparents qui produisent le dépôt final. A titre d'exemples, divers revêtements à base de matériaux non ductiles ont été élaborés sur une centaine de nanomètres tels que  $WO_3$  [69],  $Y_2O_3$  [69] et  $Al_2O_3$  [70] ou encore  $100\mu m$  pour du  $TiO_2$  [67].

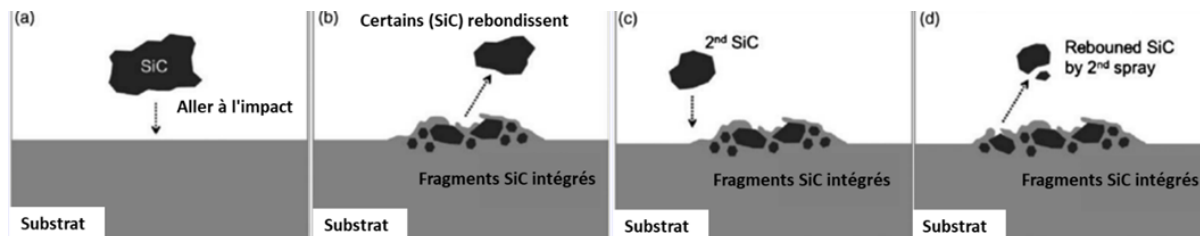


Figure 1.16. Représentation schématique des différentes étapes du dépôt de particules de céramique SiC : avant l'impact (a), les particules de SiC impactent et se fragmentent (b), avec l'impact des particules suivantes (c) et les fragments se déposent puis s'empilent ensemble (d) [68].

### 1.2.3 Notion de vitesse critique

Comme cela a pu être démontré par D.L. Gilmore et al., il existe une vitesse critique pour chaque nature de matériau au-delà de laquelle un dépôt peut être obtenu [28], [35]. Les particules déposées à la surface du substrat subissent alors une déformation d'autant plus importante que la vitesse augmente (Figure 1.17) [28].

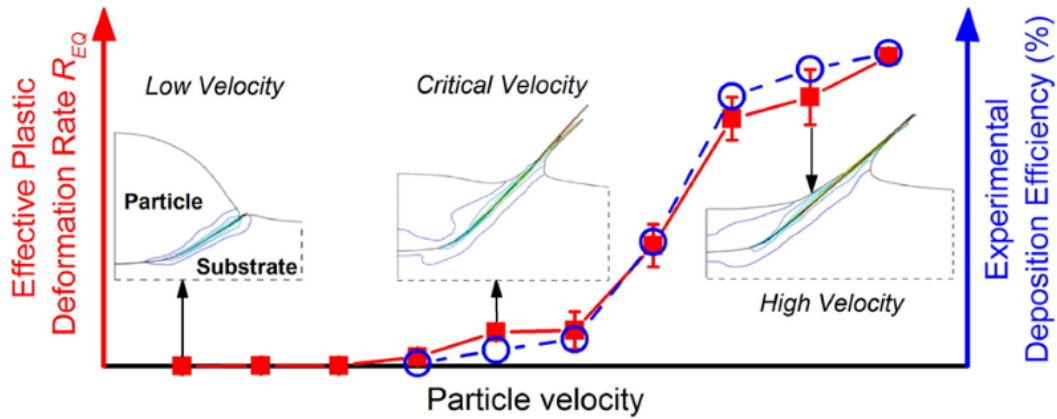


Figure 1.17. Représentation graphique de la variation de la déformation des particules à différentes vitesses et rendement de projection associé [28].

A faible vitesse, la particule subit peu de déformation à l'interface particule/substrat (Figure 1.17 et Figure 1.18). A l'inverse, un aplatissement continu de la particule est à noter dès lors que la vitesse augmente[28].

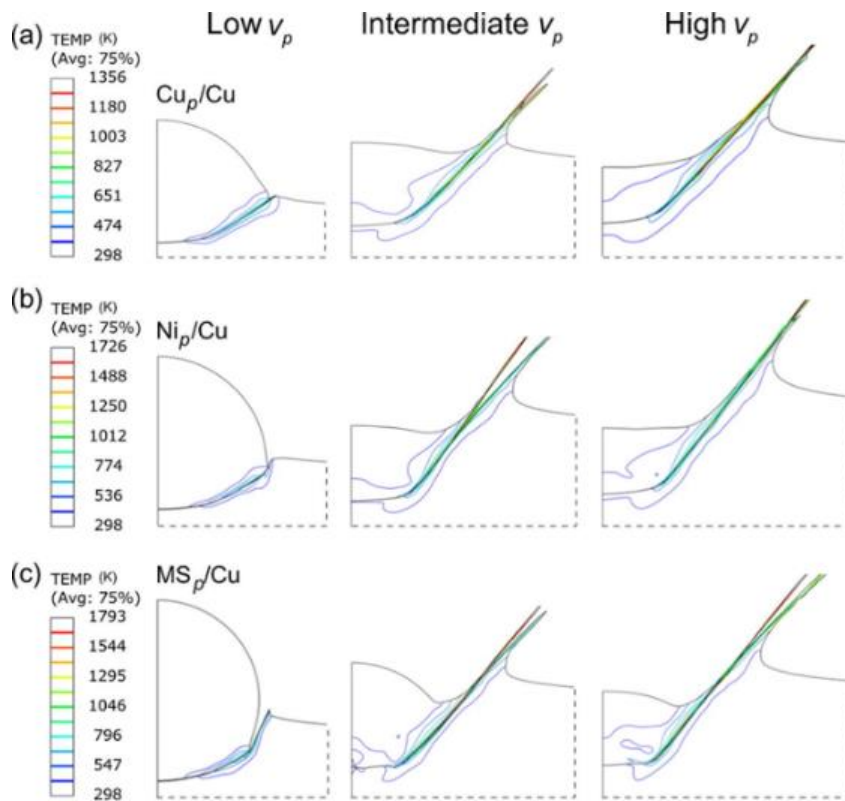


Figure 1.18. Déformations de particules lors des impacts représentées par simulation numérique à faible vitesse (300 m/s), vitesse intermédiaire, et vitesse élevée (>700 m/s) pour différentes natures de matériaux ( $\text{Cu}_p/\text{Cu}$  (a),  $\text{Ni}_p/\text{Cu}$  (b), &  $\text{MS}_p/\text{Cu}$  (c)) [28].

La vitesse critique dépend également d'autres paramètres tels que la forme des particules, la nature du substrat ainsi que la température des particules [71]. La Figure 1.19, illustre par exemple l'évolution de la vitesse des particules (et de leur vitesse critique  $V_{\text{crit}}$ ) suivant la taille de ces dernières [64], [72]. Il existe donc une plage dimensionnelle et cinétique optimale pour l'élaboration des revêtements. De part et d'autre, les conditions ne permettent pas la construction du revêtement dans des conditions satisfaisantes.



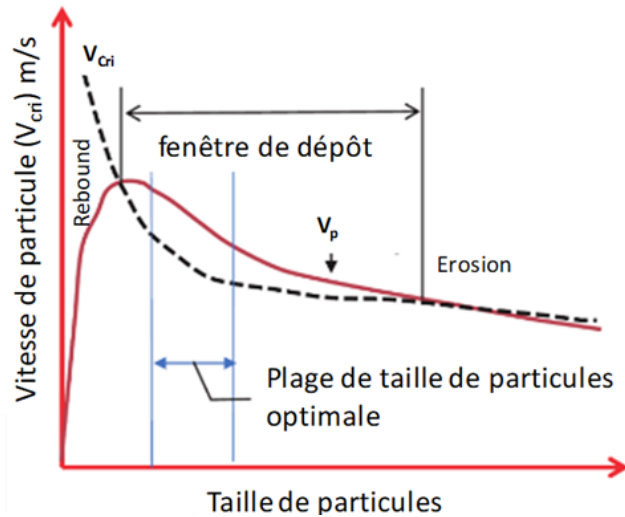


Figure 1.19. Influence de la taille des particules sur leurs vitesses pour conditionner les plages optimales d'élaboration des revêtements par projection à froid [72].

La température des projectiles joue également un rôle important dans ces processus d'impact. En effet, la déformation plastique d'un matériau est directement proportionnelle à la température de ce dernier. Plus le niveau thermique des particules sera élevé, plus la déformation plastique sera alors facilitée [73]. Une diminution progressive des conditions de projection en termes de vitesse des particules apparaît donc avec l'augmentation de la température de ces dernières (Figure 1.20). De part et d'autre de la zone optimale, il devient toujours difficile de construire un revêtement par manque de liaison et/ou par érosion du matériau [28].

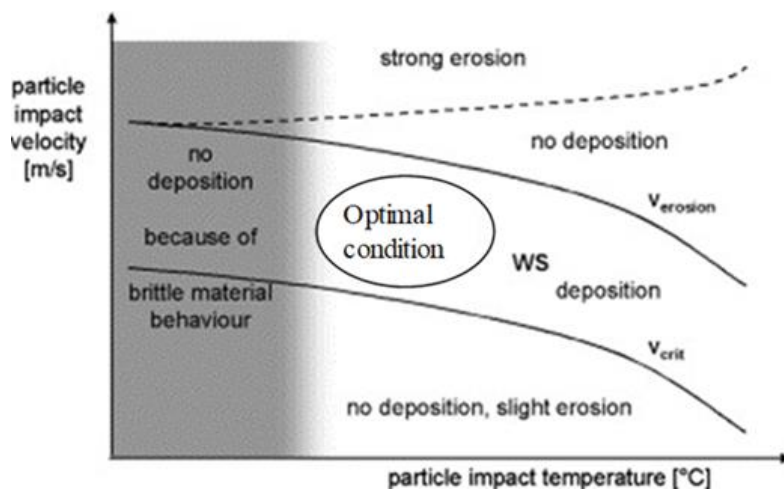


Figure 1.20. Influence de la température des particules sur les conditions cinétiques de projection [28].

Ainsi, il semble que la température et la vitesse des particules soient les facteurs les plus importants pour conduire à l'élaboration d'un revêtement. Pour mieux comprendre de tels phénomènes, il est possible d'introduire un nombre sans dimension  $\eta$  défini dans l'Eq. 1.1 [74].

$$\eta = \frac{V_p}{V_{crit}(T_p)} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Où  $V_p$  et  $T_p$  sont respectivement la vitesse et la température de la particule.

Lorsque  $\eta < 1$ , un rebond des particules apparaît et entraîne parfois une érosion du matériau. A l'inverse, si  $\eta$  devient supérieur à 1, la formation du dépôt devient alors théoriquement possible.

Assadi et al. ont aussi proposé pour la première fois une formule semi-empirique pour calculer la vitesse critique de la particule [55]:

$$V_{crit} = 667 - 14\rho + 0,08 T_m + 0,1 \sigma_u - 0,4 T_i \quad Eq. 1.2$$

$\rho$  étant la masse volumique du matériau ( $g/cm^3$ ),  $T_m$  sa température de fusion ( $^{\circ}C$ ),  $\sigma_u$  sa résistance à la rupture (MPa) et  $T_i$  la température à l'impact des particules ( $^{\circ}C$ ).

Tout comme Schmidt et al. [64]:

$$v_{cr} = \sqrt{\frac{F_1 \times 4 \times \sigma_{TS} \times (1 - \frac{T_i - T_r}{T_m - T_r})}{\rho} + F_2 \times C_p \times (T_m - T_i)} \quad Eq. 1.3$$

où  $\rho$  est la masse volumique de la particule en  $g.cm^{-3}$ ,  $T_m$  est la température de fusion en  $^{\circ}C$ ,  $\sigma_{TS}$  est la résistance à la traction en MPa (qui peut être remplacée par la dureté de la poudre),  $T_i$  est la température avant impact en  $^{\circ}C$ ,  $F_1$  et  $F_2$  sont des coefficients égaux à 1.2 et 0.3 respectivement,  $T_r$  est la température de référence égale à  $20^{\circ}C$  et  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante en  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ .

Ainsi, considérant 6 matériaux différents (Al, Ni, 316L, Ta, Zn, Ti), comparés au cuivre (matériau de référence), différentes vitesses critiques ont pu être relevées (Figure 1.21). Pour quelques métaux comme le Cuivre ou l'Aluminium, des vitesses centrées respectivement sur 560-580 et 680-700m/s ont pu être mesurées suivant la taille des particules ce qui correspond assez bien aux valeurs expérimentales [22], [24].

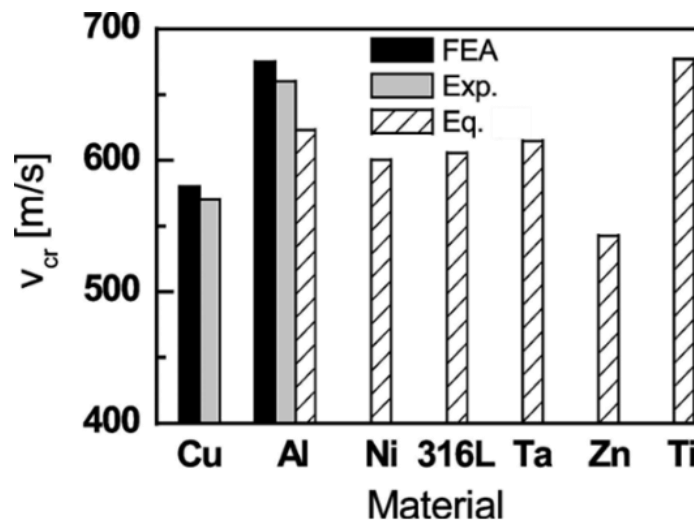


Figure 1.21. Comparaison des vitesses critiques pour différents matériaux [31].

Néanmoins, bien évidemment, de tels résultats ne peuvent être considérés sans intégrer la nature du substrat et son état géométrique. Comme démontré préalablement, le couple revêtement-substrat conditionne le processus d'impact des particules tout comme l'interaction entre les deux matériaux. Selon leur affinité chimique ou leurs propriétés mécaniques, le processus de construction du revêtement se trouve alors fortement influencé.

## 1.3 Notion de rendement de dépôt et effet des paramètres du procédé

### 1.3.1 Définition et mesure du rendement de projection

Le rendement de projection est généralement défini ou déterminé comme le rapport du gain de masse du matériau support, lors de son exposition devant le flux de particules, par rapport à la quantité de poudre projetée [75]. Néanmoins, comme discuté préalablement, de nombreux paramètres peuvent influencer les conditions de vol et d'impact des particules qu'il s'agisse des conditions de projection (pression et température de gaz, buse) ou des caractéristiques des particules (géométrie, granulométrie...). Raletz et al. a suggéré la possibilité d'obtenir la vitesse critique des particules à partir du rendement de projection [76]. Ils ont supposé que la variation granulométrique des particules peut être liée au rendement et que les particules de plus grand diamètre, participant au revêtement, ont atteint cette vitesse minimale (Figure 1.22a). A titre d'illustration, Gartner et al. ont déterminé la vitesse critique des particules (taille 5-25  $\mu\text{m}$ ) lors de l'utilisation de différentes géométries de buses (nommées A, B, C et D) [77] ( Figure 1.22b).

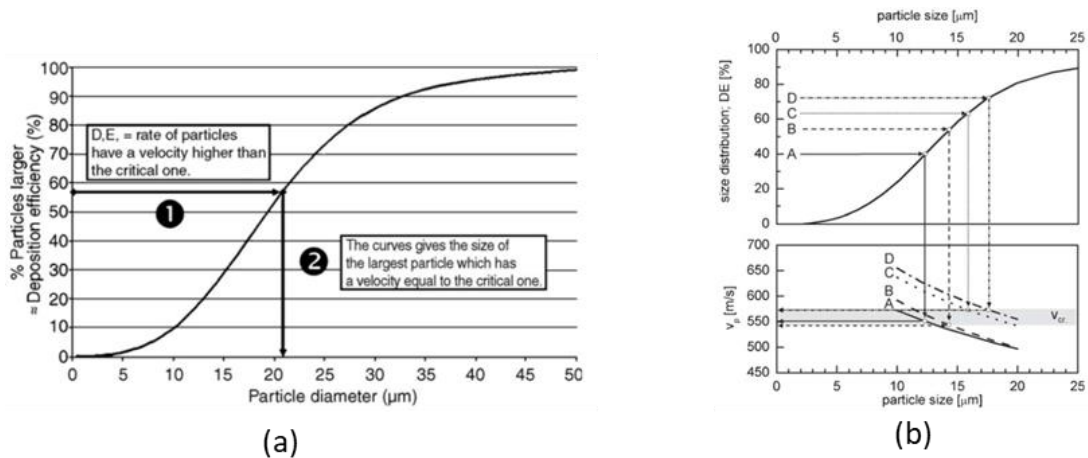


Figure 1.22. Détermination du diamètre de la particule suivant sa vitesse critique (a) [72] et détermination de la vitesse critique des particules à l'aide du rendement (b) [73].

Néanmoins, en raison de la complexité des procédés de projection (de par les nombreux paramètres influents), il est assez difficile de mesurer avec précision le rendement de projection. En effet, outre les paramètres physiques, le dépôt se construit suivant 3 phases successives qui contribuent de fait à l'incertitude des mesures : temps d'activation, formation de la première couche, construction du revêtement [78].

D'une façon générale, il est possible de mesurer le rendement de manière simple expérimentalement en mesurant le poids du revêtement à comparer avec la quantité totale de poudre projetée (Eq. 1.4).

$$DE \% = \frac{M_{coat}}{M_{sprayed}} * 100 \quad Eq. 1.4$$

Où  $M_{coat}$  est la masse des particules de poudre appliquées sur le substrat et  $M_{sprayed}$  est la masse totale des particules projetées.

Une autre méthode de mesure peut aussi être envisagée en calculant théoriquement la masse de poudre pulvérisée devant le substrat [79] comme indiqué ci-dessous (Eq. 1.5).

$$m_{th} = \frac{\dot{M}_p * S * W}{V_n * 60} \quad \text{Eq. 1.5}$$

Avec  $\dot{M}_p$  le débit massique mesuré de la poudre (g/min), S le nombre de balayages de projection de la buse sur le substrat, W la largeur du substrat (mm),  $V_n$  la vitesse de déplacement de la buse (mm/s).

Quoiqu'il en soit, pour ajuster au mieux les conditions d'élaboration du revêtement, diverses mesures pourraient être envisagées suivant les différentes étapes de construction du matériau en couche et de façon à intégrer de façon plus juste la grande influence des paramètres opératoires de projection.

### 1.3.2 Effet des paramètres opératoires de projection sur le rendement

De nombreux paramètres peuvent influencer les conditions de construction d'un revêtement qu'il s'agisse des conditions physiques (pression et température de gaz, buse) ou des caractéristiques des matériaux (géométrie, granulométrie des poudres, substrat...). Suivant l'état physique du couple de matériaux et des conditions en vol des particules, un impact direct sur le rendement de projection peut être observé. Chaque paramètre influence donc les conditions d'élaboration d'un revêtement.

#### 1.3.2.1 Effet du flux de gaz

Pour de nombreuses raisons, il est très difficile d'obtenir un rendement de projection unitaire. Comme l'illustre la Figure 1.23, un écoulement latéral du flux gazeux apparaît en surface du substrat avec une onde de choc en partie centrale [75] [80]. Pour cette raison, les particules les plus fines rencontrent des difficultés à atteindre le substrat voire peuvent impacter la surface suivant des angles différents de la normale [20], [35], [37], [81]. En effet, un tel comportement des particules peut s'expliquer par la nature dynamique du gaz en mouvement qui fluctue suivant la zone considérée. De plus, comme la vitesse du gaz est plus faible aux frontières du jet, une diminution de la vitesse des particules peut être mesurée [82]. S'observent alors des décélérations et une déviation du flux gazeux en face avant du substrat.

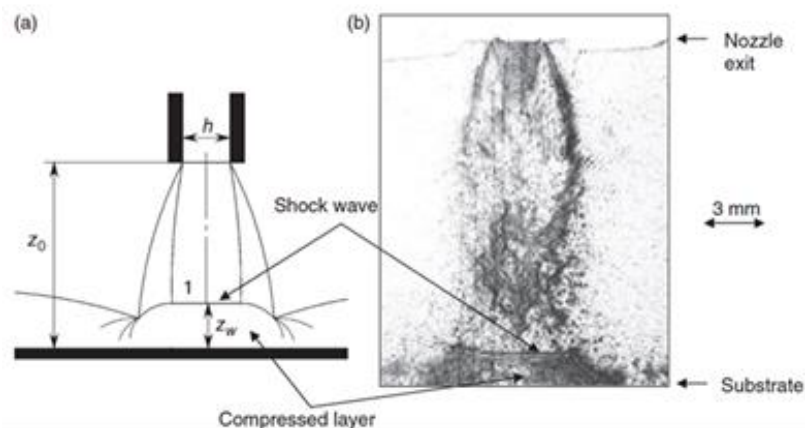


Figure 1.23. Représentation de l'impact d'un jet de gaz supersonique sur un substrat plat ( $Z_0 = 20$  mm,  $h =$  diamètre de la buse,  $Z_w =$  distance à laquelle la transition de la vitesse élevée à l'écoulement à basse vitesse se produit sur l'onde de choc) [80].

De fait, la vitesse des particules au contact du substrat tend donc à diminuer ce qui peut être un paramètre critique pour la construction d'un revêtement. Papyrin et al. ont démontré justement cette variation de vitesse au sein d'un jet de particules [21]. Un tel comportement peut par exemple s'expliquer par les frottements induits aux parois de la buse qui tendent à diminuer la vitesse du gaz et donc des particules. Comme démontré par Wu et al. [83], la distribution de la vitesse des particules

en sortie de buse se caractérise suivant un schéma gaussien (Figure 1.24). Il est donc évident que la vitesse des particules en périphérie du jet est inférieure à celles placées au centre du flux. Pour contrer de tels phénomènes, une optimisation de la géométrie de la buse peut être envisagée afin d’homogénéiser les vitesses [84]. Pour ce faire, Fukumoto et al. ont travaillé sur la géométrie des buses en modifiant le diamètre de sortie ainsi que la longueur des zones divergentes [84]. De telles évolutions ont permis alors d’atteindre des vitesses de particules au-delà de 590 m/s (tout en réduisant l’effet d’onde de choc), largement supérieures à celles obtenues avec une buse conventionnelle (350 m/s) pour une plage granulométrique de particules resserrée (5-15  $\mu\text{m}$ ).

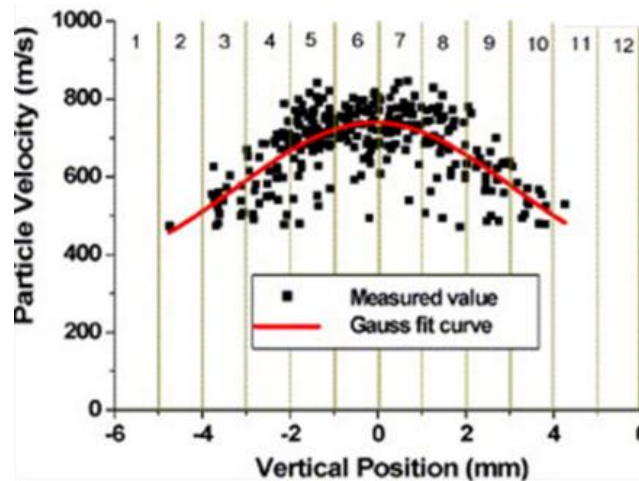


Figure 1.24. Distribution de la vitesse des particules pour une température de gaz (hélium) de 400°C et une pression de 2,5 MPa [83].

Enfin, les caractéristiques du flux gazeux justifiant la vitesse des particules, de nombreux paramètres conditionnent le rendement de projection [85]. Pour contrôler la vitesse des particules, outre la pression et la nature du gaz, la température du jet est aussi à noter comme l’ont démontré Guosheng Huang et al. [85] (Figure 1.25). La température du gaz dans la chambre a en effet deux objectifs principaux, l’un étant de fournir l’énergie sous forme d’énergie cinétique à la particule et lui permettre ainsi une certaine accélération et l’autre pour préchauffer la matière et faciliter ainsi sa déformation pendant l’impact sur le substrat [86]. Comme en témoigne la Figure 1.25 une variation du rendement de projection suivant la température et le temps d’activation est à noter [87].

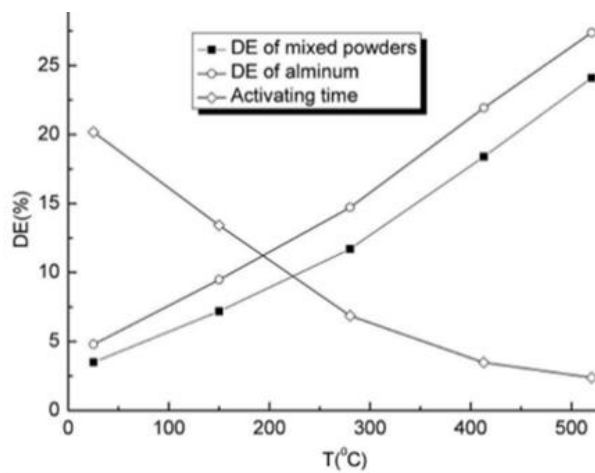


Figure 1.25. Effet de la température du gaz dans la préchambre sur le rendement de projection de poudres d’aluminium pures ou mixtes [85].

Pour des conditions de vitesse de particules données, le rendement semble d'ailleurs plus influencé par la température que par la pression du gaz [87]. Lee et al., par exemple, ont obtenu un DE de 50% à 400°C contre 20% à plus à 500°C avec une pression de gaz constante de 17MPa (Figure 1.26). A l'inverse, à température de gaz constante (500°C), une faible influence de la pression (1.7 - 2.9 MPa), a pu être mesurée d'un point de vue rendement. Cela est principalement dû à l'effet significatif de la température du gaz sur la vitesse des particules (en particulier les plus petites d'environ 10 µm) par transfert d'énergie sous forme de chaleur tandis que la pression du gaz influe davantage sur les plus grosses particules (environ 50 µm) en raison du coefficient de traînée plus important [88]. Le flux gazeux et sa température imposent donc un effet certain sur les mécanismes de construction des revêtements.

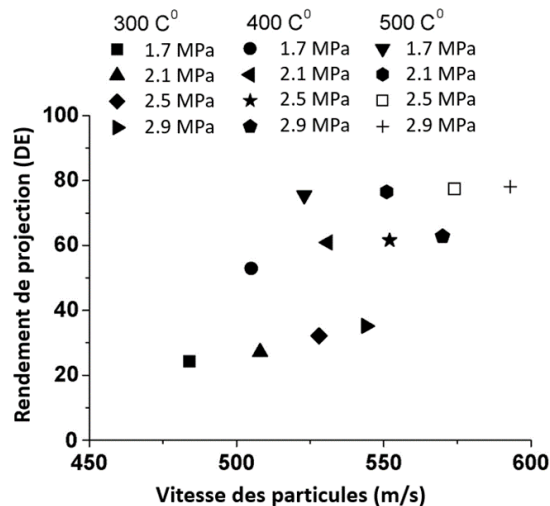


Figure 1.26. DE avec vitesse moyenne des particules à température et pression d'azote variables pour de la poudre de bronze (17µm) sur Al [87].

Ainsi, il apparaît fondamental de contrôler les caractéristiques du flux gazeux pour maîtriser les conditions de vol des particules et leurs impacts sur la surface du substrat. Néanmoins, outre la pression et la température du gaz, d'autres variables peuvent aussi opérer sur les conditions de construction du revêtement telle que la distance de projection.

### 1.3.2.2 Effet de la distance de projection

Li et al. ont rapporté que, selon leurs résultats de simulation, les vitesses des particules augmentent après la gorge (zone divergente) et s'accroissent encore jusqu'à une valeur maximale après la sortie de la buse sur 50 à 100 mm (selon la nature du matériau et sa granulométrie) [89]. Pour le même type de poudre, la distance optimale augmente évidemment avec la taille des particules. De la même façon, pour des matériaux de différentes natures mais de même granulométrie, la distance de travail s'allonge avec la densité de ces derniers. En bref, cela confirme que pour une particule plus légère, la distance de projection optimale est plus courte, ce qui est cohérent avec les résultats rapportés selon lesquels elles sont plus facilement influencées par le flux de gaz [90], [91], [92].

De même, Karthikeyan et al. ont rapporté que l'augmentation de la distance de projection (5 à 20 mm) diminue le rendement pour une poudre de Titane donnée [93]. Les auteurs expliquent ce phénomène par la réduction de vitesse des particules lorsque la distance de projection augmente. Li et al. [89] d'ailleurs, ont mis aussi en évidence, pour des particules de cuivre, une augmentation du rendement de projection relatif jusqu'à une valeur maximale, à une distance de séparation d'environ 30 mm, pour diminuer ensuite progressivement (Figure 1.27). Mais pour d'autres poudres comme l'Aluminium ou le titane par exemple, une diminution du rendement est à noter avec l'augmentation de la distance de



projection. Par conséquent, il est à considérer que de telles différences peuvent être causées par divers comportements d'accélération de la matière suivant la granulométrie et la densité des particules.

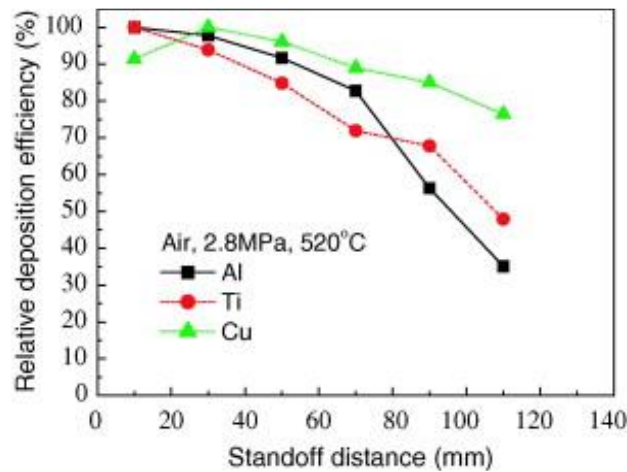


Figure 1.27. Efficacité de dépôt relative pour des poudres d'Al, Ti et Cu avec la distance de séparation dans le cas de projections à l'air à 28 bars et 520°C [89].

Compte tenu de la réduction de la vitesse des particules avec la distance entre la buse et le substrat, une optimisation de la distance de projection se définit alors suivant le critère de vitesse maximale des particules [25]. Le niveau de déformation des particules (qui dépend de l'énergie cinétique des particules) étant lié au mode de construction du revêtement et à son rendement, la recherche des meilleures conditions de vitesse et d'impacts du matériau d'apport s'impose donc au travers de la distance de projection [94].

Dans une étude expérimentales menée par Patisson et al., on observe qu'il existe une évolution de la structure des chocs avec la distance du substrat qui pourrait affecter la vitesse des particules et donc éventuellement le rendement [95]:

- à proximité de la buse (courte distance) avec la présence d'une onde de choc dans la partie supersonique du jet (Figure 1.28a).
- à distance moyenne où les ondes de choc disparaissent (Figure 1.28b) mais où la vitesse du gaz est toujours supérieure à la vitesse des particules.
- à grande distance de séparation où il devient difficile de détecter l'influence de la perturbation du gaz.

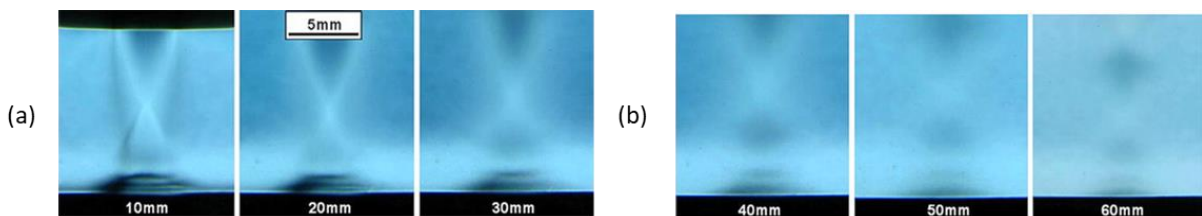


Figure 1.28. Images Schlieren du choc de l'arc à différentes distances de projection : (a) 10, 20 et 30 mm ; (b) 40,50,60 mm [95].

Les conditions cinétiques des particules étant fondamentales pour garantir un mode de construction efficace des revêtements, c'est la seconde région qui apparait la plus propice selon les études de Patisson et al.. Pour les particules de granulométrie élevée et de haute densité par exemple, l'impact de la traînée du gaz est plus élevé que dans le cas de particules de petites dimensions [74], [96]. Il suffit alors d'augmenter la distance de projection pour réduire cet effet mais avec précaution puisque

lorsque la vitesse du gaz tombe en dessous de la vitesse des particules, une décélération des particules s'opère générant une réduction de rendement.

Enfin, si le comportement du gaz peut influencer la vitesse des particules, il en va de même pour d'autres facteurs cinétiques tels que la vitesse de déplacement de la buse devant le substrat qui conditionne l'écoulement du fluide en surface du matériau.

### 1.3.2.3 Effet de la vitesse de balayage transversale

La vitesse de balayage du pistolet de projection pendant l'élaboration du revêtement est l'un des facteurs clés qui affectent la qualité des revêtements car elle influence l'accumulation thermique et la quantité de matière déposée par passe [97]. Comme démontré sur la Figure 1.29, la température du substrat diminue avec l'augmentation de la vitesse de déplacement qu'il s'agisse de la simple action du flux gazeux ou du jet de particules.

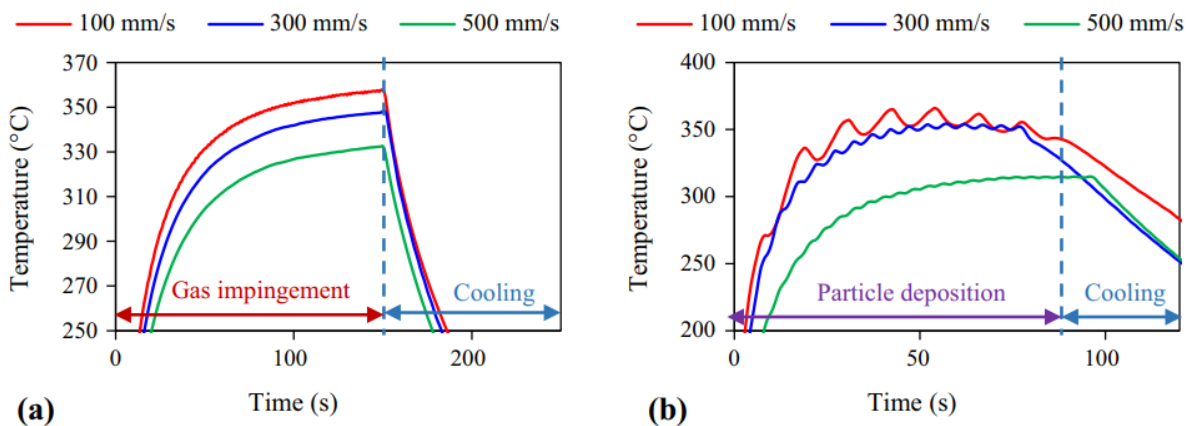


Figure 1.29. Profils de température en fonction du temps par impact du jet gazeux (a) et pendant le dépôt de particules (b) [97].

De telles conditions (vitesse de balayage) apparaissent donc fondamentales pour l'optimisation des conditions d'élaboration des revêtements (température du jet et du flux de particules) et présentent un effet direct sur les propriétés ultimes des matériaux en couche. L'analyse en coupe des revêtements a montré par exemple que le taux de porosité diminue avec la réduction de la vitesse de déplacement de 3,2 à 0,5% (Figure 1.30) [97]. De fait, les caractéristiques des jets étant modifiées, Guosheng Huang et al. ont démontré alors l'influence de la vitesse transversale sur le rendement de projection [85].

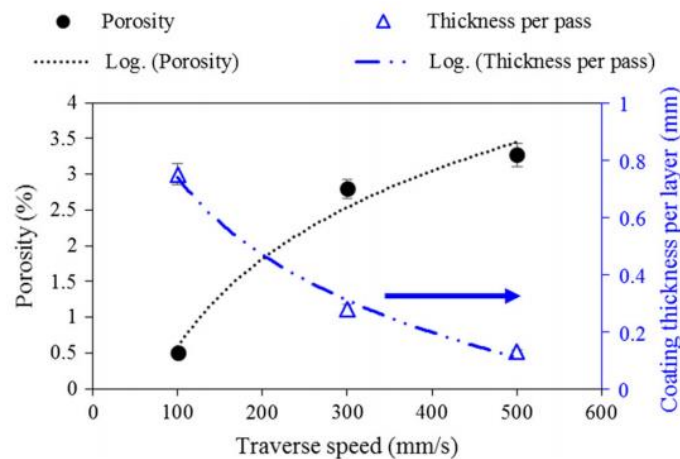


Figure 1.30. Evolution de la porosité et de l'épaisseur des revêtements par passe en fonction de la vitesse de déplacement [97].



Comme l'indique la Figure 1.31 par exemple, lorsque la vitesse transversale augmente, le rendement diminue linéairement. Deux éléments peuvent être envisagés pour expliquer de telles évolutions :

- à forte vitesse de balayage, la plupart des particules impactent la surface du matériau sans être totalement utiles pour la réalisation du revêtement. A chaque passage, la surface est donc systématiquement réactivée ce qui réduit considérablement l'efficacité du processus de projection,
- à l'inverse, à faible vitesse, le temps d'interaction jet-substrat étant plus long, l'activation du matériau se trouve alors accrue ce qui permet d'augmenter le rendement de matière déposée [13]

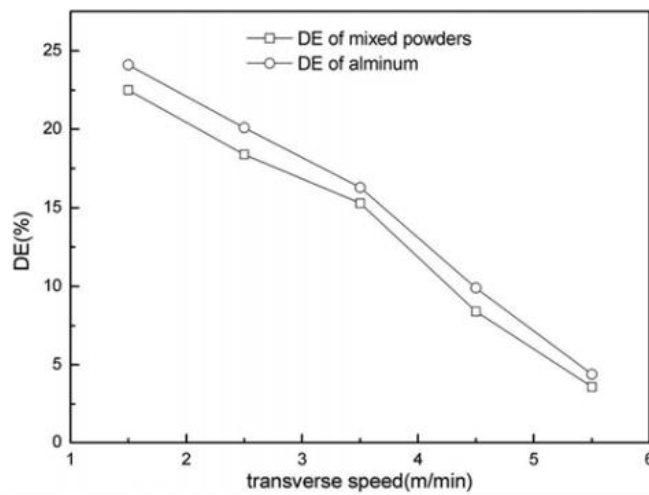


Figure 1.31. Evolution du rendement de projection en fonction de la vitesse de balayage [85].

Richer et al. ont rapporté de plus que l'utilisation d'une faible vitesse transversale de projection conduit à la formation de revêtements épais et très denses par amplification de l'effet de compactage provoqué par l'impact des particules (cas d'un revêtement de CoNiCrAlY projeté sur un substrat en alliage Al 6061) [98].

Ainsi, outre la distance de projection, il apparaît une influence certaine de la vitesse de balayage du pistolet de projection. Une gestion des flux thermiques et d'impacts des particules peut donc être envisagée pour optimiser les conditions d'élaboration du revêtement (rendement) ainsi que les propriétés du matériau nouvellement élaboré. Mais considérant l'impact des particules, qu'en est-il de l'effet de l'angle de projection ?

#### 1.3.2.4 Effet d'angle de projection

Plusieurs recherches sur l'influence de l'angle de projection lors de la projection à froid de particules de cuivre par jet d'azote ou d'hélium ont montré que le rendement pouvait être facilement corrélé à l'angle d'impact [35], [99]. Binder et al. [99] par exemple ont étudié l'influence des angles de projection sur la microstructure et les propriétés d'un couple Ti/AlMg<sub>3</sub> et ont démontré que les microstructures les plus denses (porosité ~ 0,13%) pouvaient être élaborées dans des conditions de projection normales à la surface du substrat en raison de la forte déformation plastique des particules (Figure 1.32). Avec un angle d'impact de 70° (Figure 1.32b), la microstructure des revêtements montre déjà plus de défaut et une porosité globale légèrement plus élevée de 0,3%. Enfin, avec un angle d'impact de 45°, une microstructure colonnaire, reflétant l'angle d'impact, avec de larges pores alignés apparaît (Figure 1.32c). Une porosité de plus de 6% peut alors être relevée.

Pour mieux expliquer de tels écarts de microstructure et de porosité, des suivis morphologiques de particules impactées ont été réalisés à différents angles (Figure 1.33). Les résultats ont montré que lorsque l'angle de projection diminue de 90° à 45°, une différence notable de la géométrie des particules de titane est constatée. Outre les variations en termes de répartition de matière, un décollement de plus en plus prononcé apparaît à l'interface substrat-particule accompagné d'une déformation morphologique de la particule. En bref, la liaison entre la particule et son substrat diminue avec l'angle de projection, ce qui génère une mauvaise accroche (adhésion) entre les deux matériaux et conduit donc à un faible DE tout comme une porosité élevée (mauvais contact) [100].

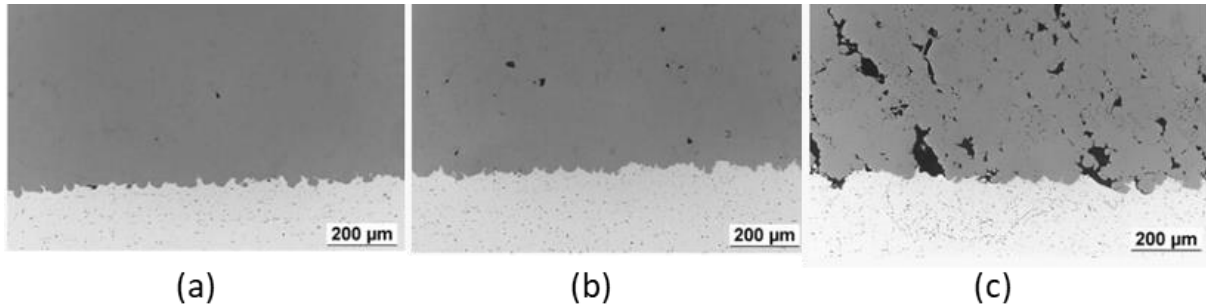


Figure 1.32. Microstructures de revêtements de Titane projetés à froid sur substrats de AlMg<sub>3</sub> pour différents angles de projection, (a) 90°, (b) 70°, (c) 45° [99].

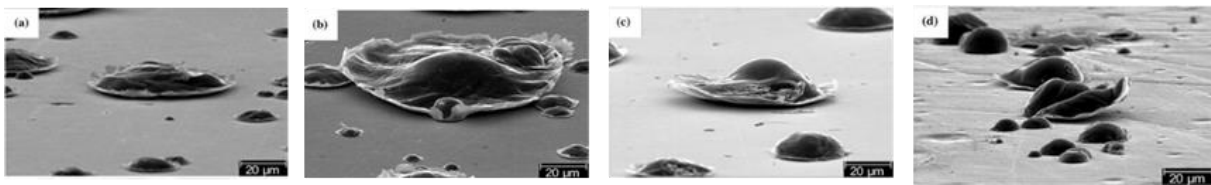


Figure 1.33. Morphologies d'impact de particules de Ti pulvérisées sous différents angles de projection (a = 90°, b = 85°, c = 70°, d = 45°) sur un échantillon d'acier poli à faible teneur en carbone [99].

Pour confirmer de tels effets, Li et al. ont étudié l'impact d'une particule de cuivre sur un substrat de même nature pour différents angles de projection [101]. Les morphologies de surface et de section de la particule déformée sur son substrat ont montré là encore une déformation de plus en plus prononcée avec la diminution des angles (de 90° à 70°) ainsi qu'un mauvais contact (Figure 1.34). En effet, à l'échelle de la particule, un écart avec le substrat tend à s'accroître lorsque l'angle de projection diminue (Figure 1.34), ce qui témoigne d'une mauvaise adhérence entre les deux matériaux. Pour les angles les plus faibles, les zones d'accroche tendent à diminuer considérablement pour se réduire à néant à 30° justifiant l'absence de particule.

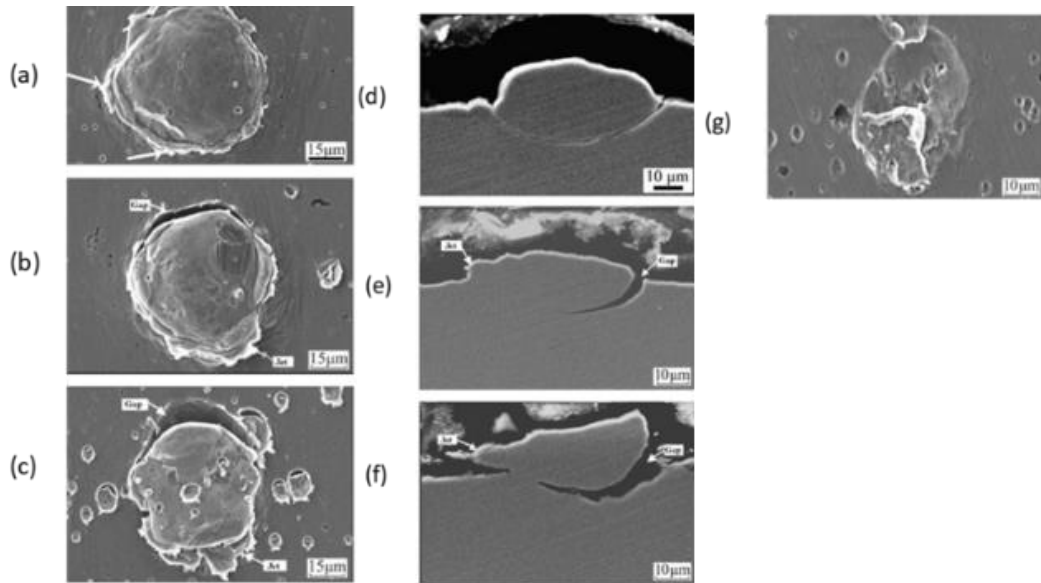


Figure 1.34. Surface et coupe transversale de particules individuelles projetées à différents angles d'impact : 90° (a et d), 70° (b et e), 50° (c et f) & 30° (g) [101].

Suivant l'angle de projection, l'évolution de la déformation des particules après impact peut donc modifier la microstructure des revêtements par défauts de recouvrement des particules entre elles (Figure 1.35). Par conséquent, il était clair que l'angle de projection a un impact significatif sur la construction du revêtement et de fait sur le rendement.

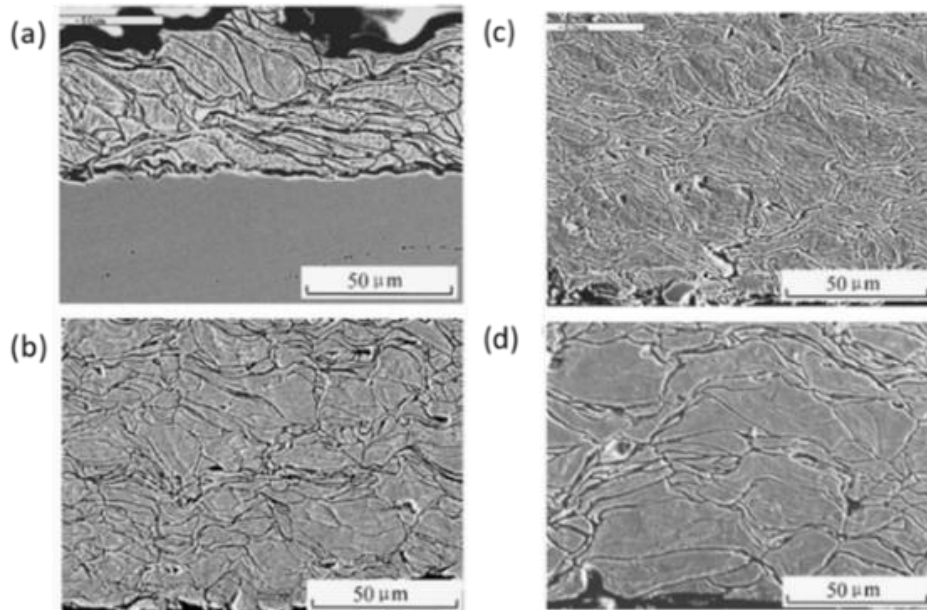


Figure 1.35. Effet de l'angle de projection sur la microstructure de revêtements de cuivre élaborés par projection Cold-spray avec différents angles: 60° (a), 70° (b), 80° (c) & 90° (d) [102].

Comme en témoignent les Figure 1.36 et Figure 1.37, les revêtements présentant le plus faible taux de porosité et le meilleur rendement peuvent être obtenus dans des conditions normales de projection par rapport à la surface [99].

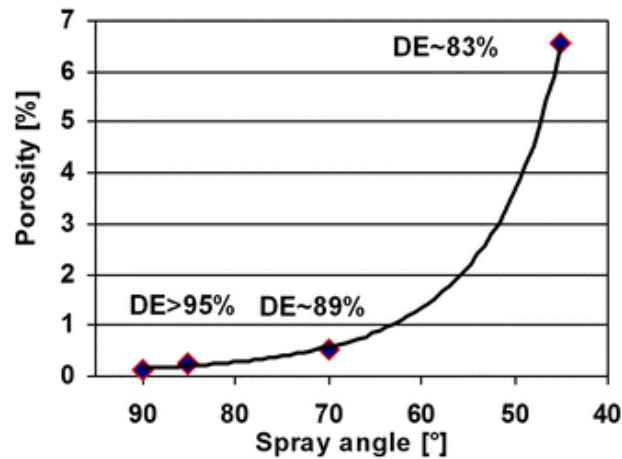


Figure 1.36. Evolution du rendement de projection et du taux de porosité de revêtement de titane sur acier à faible teneur en carbone en fonction des angles de projection [99].

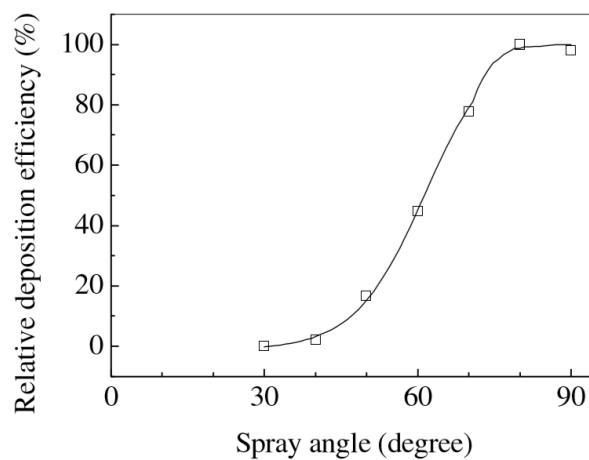


Figure 1.37. Effet de l'angle de projection sur le rendement de projection de cuivre sur substrat d'acier inoxydable [37].

Ainsi, l'angle de projection apparaît là encore comme un facteur influent du processus de projection tant sur le processus d'impact des particules, conditionnant leur déformation, que sur l'adhérence entre les deux matériaux mis en contact. Un revêtement se construisant par multiplication des particules impactantes, l'effet de ce paramètre de projection semble donc fondamental à considérer afin de maîtriser les processus de construction.

Enfin, outre les caractéristiques du flux gazeux pour maîtriser les conditions de vol des particules et leurs impacts sur la surface du substrat, qu'en est-il du flux de matière au travers en particulier des caractéristiques de la buse de projection ?

### 1.3.3 Effet des caractéristiques de la buse

Pour prétendre à des cinétiques de jet gazeux suffisantes, il est d'usage d'employer des buses de projection de géométrie optimale imposant une convergence et une divergence du jet pour garantir un flux supersonique [103] (Figure 1.38). La partie convergente aide à augmenter la pression du gaz (compression) tandis que la partie divergente porte l'expansion du gaz. Il en résulte alors une accélération supersonique du gaz avec une transition de Mach=1 au passage de la gorge de la buse.

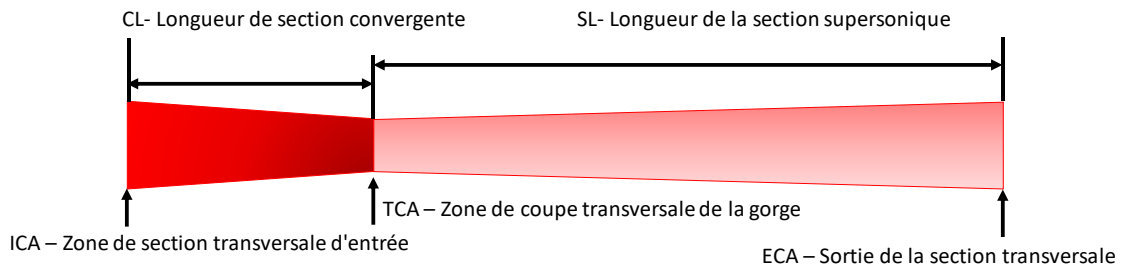


Figure 1.38. Étude dimensionnelle des buses de projection [103].

Comme étudié par Lupoi [103], quatre géométries de buse ont été testées à conditions de traitements constantes :  $P_{N_2} = 3 \text{ MPa}$  et  $T_{\text{gaz}} = 350^\circ\text{C}$  (Tableau 1.2). Sur la base des rendements de projection, il est apparu alors des différences notables suivant la géométrie de la buse qui poussent à considérer la forte influence de tels paramètres sur les vitesses de particules. Pour mieux comprendre de tels effets, une étude approfondie a donc été conduite pour prédire l'accélération des particules et l'écoulement du fluide par la simulation numérique CFD. Cependant, de telles variations de rendement ne peuvent pas être aisément expliquées dès lors que les résultats n'ont montré aucune différence de vitesse des particules. De plus, si les phénomènes d'interaction solide-gaz restent difficiles à modéliser, seules les pertes de vitesses des particules peuvent justifier les baisses de rendement [103].

Tableau 1.2. Étude dimensionnelle des buses de projection et mesures des rendements de projection induits. [ICA : section transversale d'entrée, CL : longueur de section convergente, TCA : zone de section transversale de gorge, SL : longueur de section supersonique ; ECA : croix de sortie-Zone sectionnelle] [103].

Étude dimensionnelle des buses de projection						
Buses	ICA/mm <sup>2</sup>	CL/mm	TCA/mm <sup>2</sup>	SL/mm	ECA/mm <sup>2</sup>	DE %
DLV 1	314	30	3,1	180	28,3	16,3
DLV 2	314	30	> 3,1	180	28,3	20,1
DLV 3	44,2	15,5	5,7	190	47,8	32,5
DLV 4	314	20	5,7	190	47,8	33,3

Mais d'autres auteurs se sont aussi intéressés à un tel sujet. Comme l'illustre la Figure 1.39, Sova et al. ont tenté d'améliorer le processus de projection en utilisant des micro-buses afin de réduire la largeur du faisceau de particules (diamètre de 1,3 mm) [104]. Pour des particules d'aluminium et de zinc, des vitesses proches des valeurs critiques, définies de façon conventionnelle, ont alors pu être obtenues (Figure 1.39).

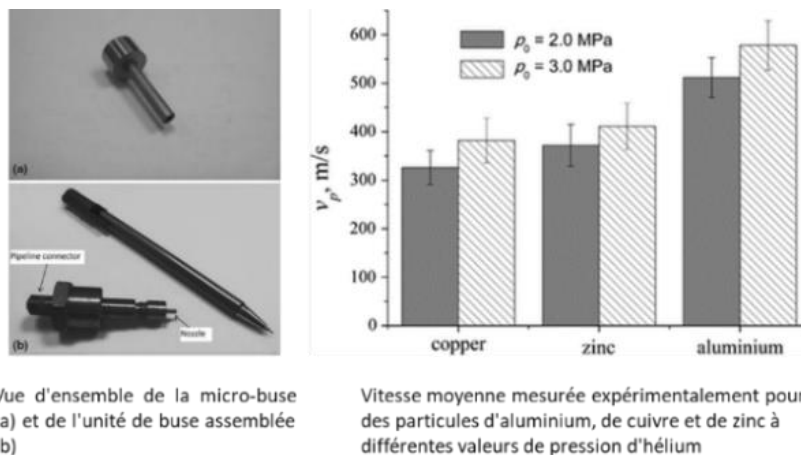


Figure 1.39. Expérimentations de projections dans le cas de micro buses [104].

R. Lupoi and W. O’Neill ont abordé un problème similaire, mais à travers l’analyse de la dispersion des particules avec une solution de buse différente [105]. Dans leur article, quatre configurations de buses (Figure 1.40) ont été examinées et caractérisées par diverses longueurs de canaux d'accélération, et différentes géométries et emplacements des injecteurs de poudre. Lorsque la poudre est libérée axialement en amont de la gorge de la buse, les trajectoires des particules ne restent pas proches de la ligne médiane, mais ont tendance à se propager sur tout le volume du canal. La taille du flux de particules à l'impact avec le substrat est donc dans ce cas comparable au diamètre de la section de sortie de la buse. La simulation CFD a montré néanmoins que les principales causes de cet effet sont un niveau de turbulence du gaz relativement élevé au voisinage de la gorge de la buse qui affecte les trajectoires des particules par déviations dues aux nombreux impacts contre les parois des canaux. La formation d'un faisceau plus étroit peut donc être obtenue grâce à l'emploi d'injecteurs de plus petit diamètre et de systèmes en aval.

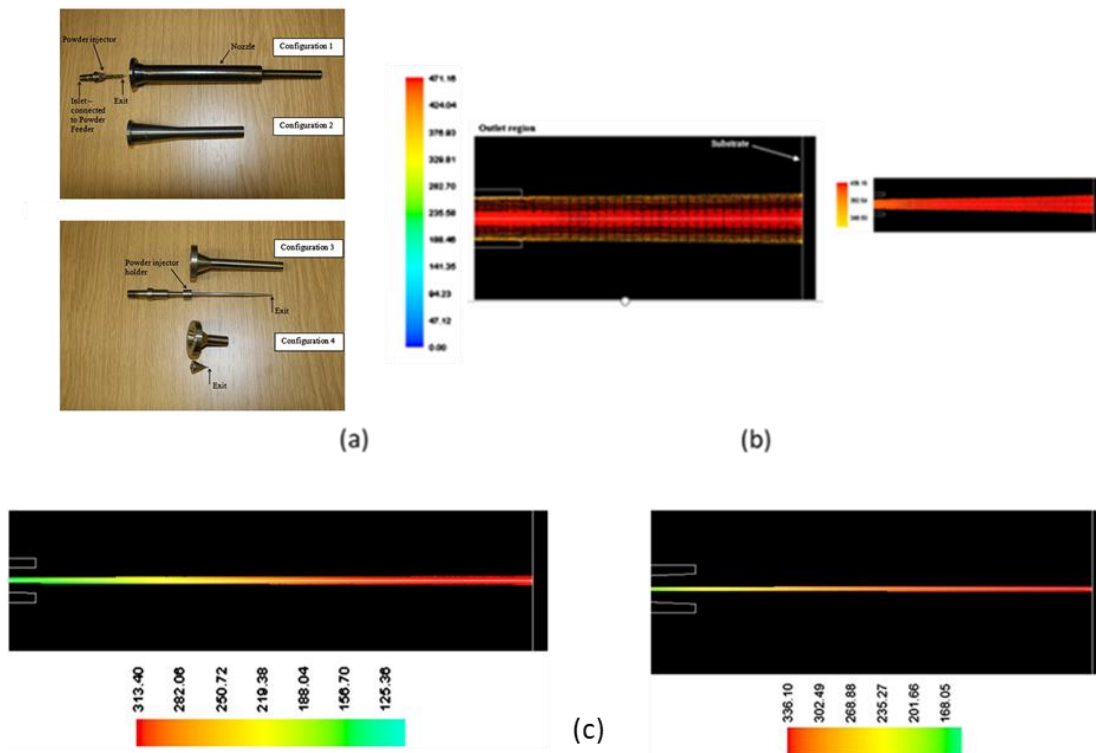


Figure 1.40. Buses de projection et configurations expérimentales d'injecteurs de poudre (a) ; Analyse CFD du flux de particules de cuivre (20µm) dans les configurations 1 et 2 (b) ; et d'étain (20µm) avec les configurations 3 et 4 (c) [105].

En complément, d'autres auteurs comme Tabbara et al. [106], ont comparé des buses de sections transversales circulaires, carrées et elliptiques et ont constaté que les sections circulaires et carrées présentaient une distribution de poudre la moins dispersée avec les plus grandes vitesses moyennes de particules (Figure 1.41). Le choix de sections circulaires ou carrées s'impose donc pour promouvoir les vitesses de particules. En revanche, une certaine diminution de la vitesse ainsi qu'une dispersion des projectiles semble apparaître avec la distance radiale. Un gradient de vitesse entre la paroi et le centre du jet est en effet à noter de par la faible distance considérée ce qui est susceptible de créer des contraintes de cisaillement plus importantes dans l'écoulement. Il en résulte une augmentation des turbulences au sein du jet ainsi que des fluctuations de vitesse. Ainsi, malgré l'absence de données plus détaillées, le comportement phénoménologique des gaz à l'intérieur et à l'extérieur des buses semble fondamental à étudier. Leurs impacts sur le flux de particules est évident dès lors que la dispersion des particules s'élargit au fur et à mesure que la distance augmente et conduit à une perte de vitesse.



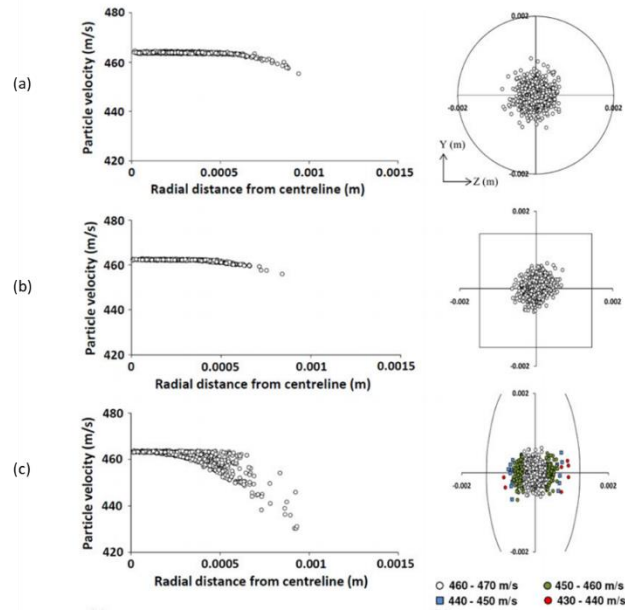


Figure 1.41. Vitesses et distribution des particules suivant les morphologies de buses : sections circulaires (a), carrées (b) et elliptiques (c) [106].

Comprendre le flux de gaz et de particules ne suffit donc pas pour augmenter le rendement de projection mais impose aussi une parfaite connaissance des caractéristiques des poudres.

### 1.3.4 Effet des matériaux considérés

Plusieurs facteurs peuvent influencer les propriétés d'un revêtement et ses conditions d'élaboration. Outre les variations liées à la nature même des matériaux, des facteurs géométriques peuvent aussi influencer les conditions de traitement comme la granulométrie des poudres ou leur morphologie (morphologie des poudre, état de surface du substrat).

#### 1.3.4.1 Effet de la taille des particules

En pratique, même si l'hydrométrie des poudres se doit d'être la plus faible possible pour faciliter l'écoulement de la matière, la granulométrie de ces dernières est aussi un facteur très influent sur l'élaboration du revêtement. D'une façon générale, une gamme de particules inférieures à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre est généralement préconisée pour faciliter l'accélération de la matière dans le jet gazeux [6]. Bien évidemment, pour des poudres de faible granulométrie, des vitesses de particules élevées peuvent être relevées, proches des cinétiques du gaz propulseur, en raison de leur faible inertie inhérente. Mais des problèmes surviennent après la sortie de la buse où plusieurs ondes de choc peuvent ralentir leur vitesse [107]. Ce point particulier est d'ailleurs d'autant plus notable que la densité des particules est faible. Les résultats de la modélisation du jet de projection pour cette zone comprimée (couche de gaz à haute pression et haute densité) estiment une épaisseur de la couche à seulement 1 mm, ce qui laisse peu de place et de temps pour la décélération des plus grosses particules [108], [109].

King et Jahedi ont remarqué que toutes les particules d'Aluminium d'un diamètre supérieur à 25  $\mu\text{m}$ , n'étaient pas visibles à la surface du substrat de titanate de zirconate de plomb (PZT) [107]. Une explication plausible à de tels résultats peut être due au fait que les plus grosses particules (supérieures à 25 $\mu\text{m}$ ) ne peuvent pas atteindre la vitesse suffisante (supérieure à sa vitesse critique) pour promouvoir leur adhésion au substrat [8]. Ainsi, ils ont souligné que pour une efficacité de dépôt

maximale et la réalisation d'un dépôt dense, la plage granulométrique optimale des particules pour la projection à froid d'aluminium sur un substrat PZT se situait entre  $\sim 5 \mu\text{m}$  et  $\sim 25 \mu\text{m}$ .

Il est déjà bien établi que la pression et la température du jet gazeux améliorent la vitesse des particules et par conséquent conduisent à un rendement plus élevé. Mais à cette notion de vitesse se rajoute aussi de façon significative l'influence de la granulométrie des particules qui conditionne directement leur vitesse d'impact. Comme l'illustre la Figure 1.42, différentes vitesses de particules de cuivre (et donc de vitesses critiques) sont décelables suivant la taille des projectiles [74]. Pour un matériau donné, le rapport relatif vitesse d'impact/vitesse critique est donc systématiquement identifiable pour optimiser le rendement de projection.

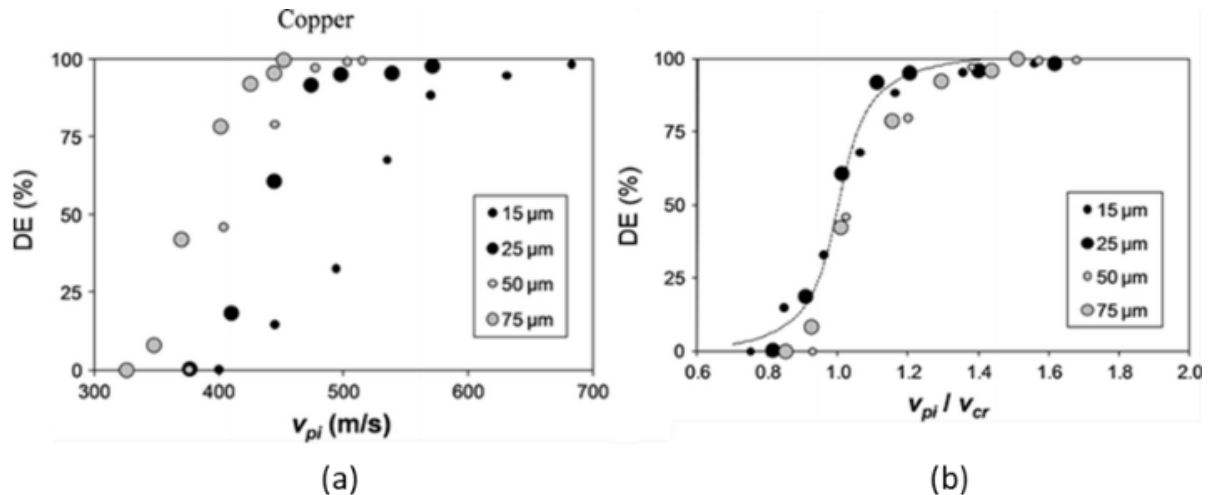


Figure 1.42. Evolution de l'efficacité de dépôt en fonction de la vitesse d'impact des particules (a) ou du rapport  $V_{pi}/V_{cr}$  pour des particules de cuivre de différentes tailles moyennes (b) [74].

Cependant, certaines limites subsistent en particulier dans le cas de particules de petits diamètres, très sensibles à l'échauffement dans la gorge de la buse, au colmatage ou encore au phénomène de compression sur le substrat. Afin de surmonter ces limitations, Chun et al. ont suggéré alors, pour des particules de cuivre de  $5 \mu\text{m}$  de diamètre, une conception de buse spécifique en termes de longueur de canon (150mm) et de diamètre de sortie (7mm) basée sur les vitesses des particules [84]. Dans de telles conditions, ils ont pu relever une augmentation significative du rendement tout comme de l'adhésion du revêtement sur son substrat ce qui n'était pas possible à de tels niveaux avec une buse conventionnelle. L'augmentation de la vitesse de collision des projectiles sur le substrat tout comme l'amélioration de l'écoulement du flux de matière sont donc autant de facteurs susceptibles de pouvoir améliorer les conditions de projection.

#### 1.3.4.2 Effet de la morphologie des poudres

Wong et al ont étudié différentes poudres de géométries variables : sphériques (Raymor, Montréal, Canada), aciculaires et poreuses (HC Starck, Goslar, Allemagne) et aciculaires et denses (CERAC, Milwaukee, USA) pour mieux comprendre leur écoulement (Figure 1.43a) [110]. Sur la base de conditions de pression (30 à 40bar) et de température (300 à 800°C), les résultats ont montré alors que les vitesses d'impact des particules étaient plus élevées pour les morphologies irrégulières et denses que pour les poudres poreuses ou encore sphériques [111]. En effet, plus la forme des particules est irrégulière, plus le coefficient de traînée des matériaux tend à augmenter [111], [112]. Un tel effet s'amplifie bien évidemment avec la densité de matière considérée ce qui conduit alors à des conditions d'élaboration optimales (Figure 1.43b). De la même façon, Munagala et al. ont démontré aussi l'élaboration d'un revêtement de Ti6Al4V sur un substrat en acier doux avec un rendement de projection plus élevé à partir de poudres de morphologie irrégulière (Figure 1.44) [113].



Avec une vitesse de particules plus élevée et une surface spécifique plus large, les particules aciculaires présentent en effet une meilleure déformation au sein du dépôt. L'analyse de la porosité des revêtements (microstructure en coupe) montre clairement d'ailleurs les différences générées suivant les caractéristiques des matériaux précurseurs (Figure 1.45). Une structure largement poreuse peut être facilement révélée à partir de poudres sphériques contrairement aux poudres irrégulières qui conduisent plutôt à un revêtement dense. De telles variations peuvent conduire alors à différentes propriétés des matériaux en couche comme la dureté par exemple [110], [111]. Pour mieux comprendre les variations microstructurales, des images par contrastes électroniques (ECCI) ont révélé d'ailleurs une recristallisation des grains fortement déformés (cas des poudres irrégulières) ce qui n'apparaît pas à partir des particules sphériques (structure identique aux particules initiales) (Figure 1.46).

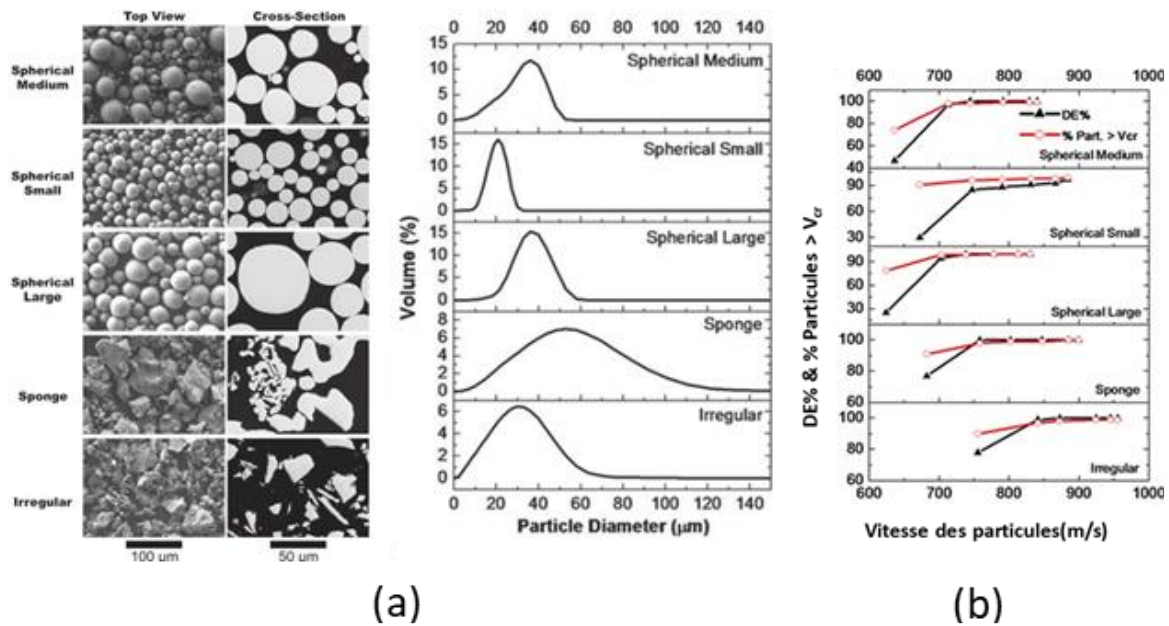


Figure 1.43. Evolution du rendement de projection de poudres de titane traitées par projection à froid (30 à 40 bar et 300 à 800°C) suivant la morphologie des poudres [110].

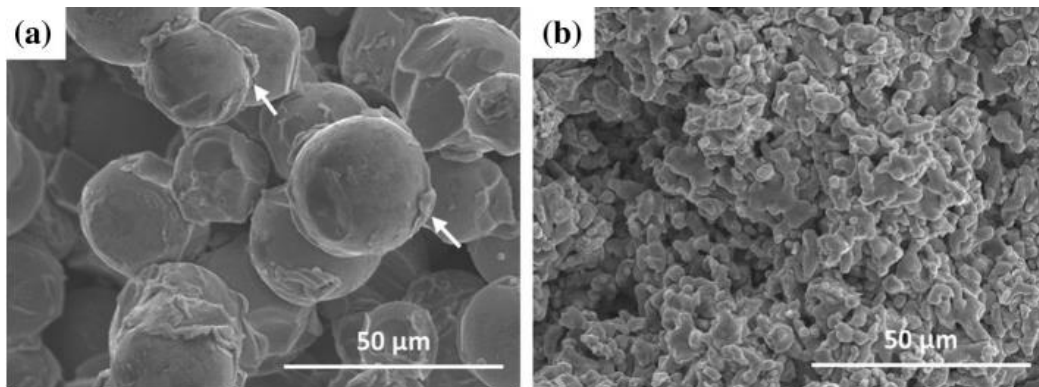


Figure 1.44. Observation en coupe de revêtements de Ti6Al4V sur acier doux suivant la morphologie des poudres : sphérique (a) & irrégulier (b) [113].

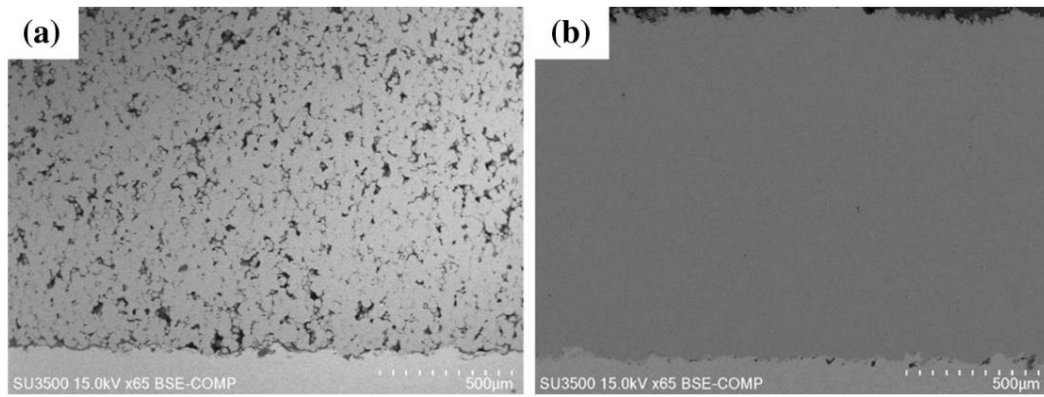


Figure 1.45. Microstructure en coupe de Ti6Al4V : sphérique (a) & irrégulier (b) [113].

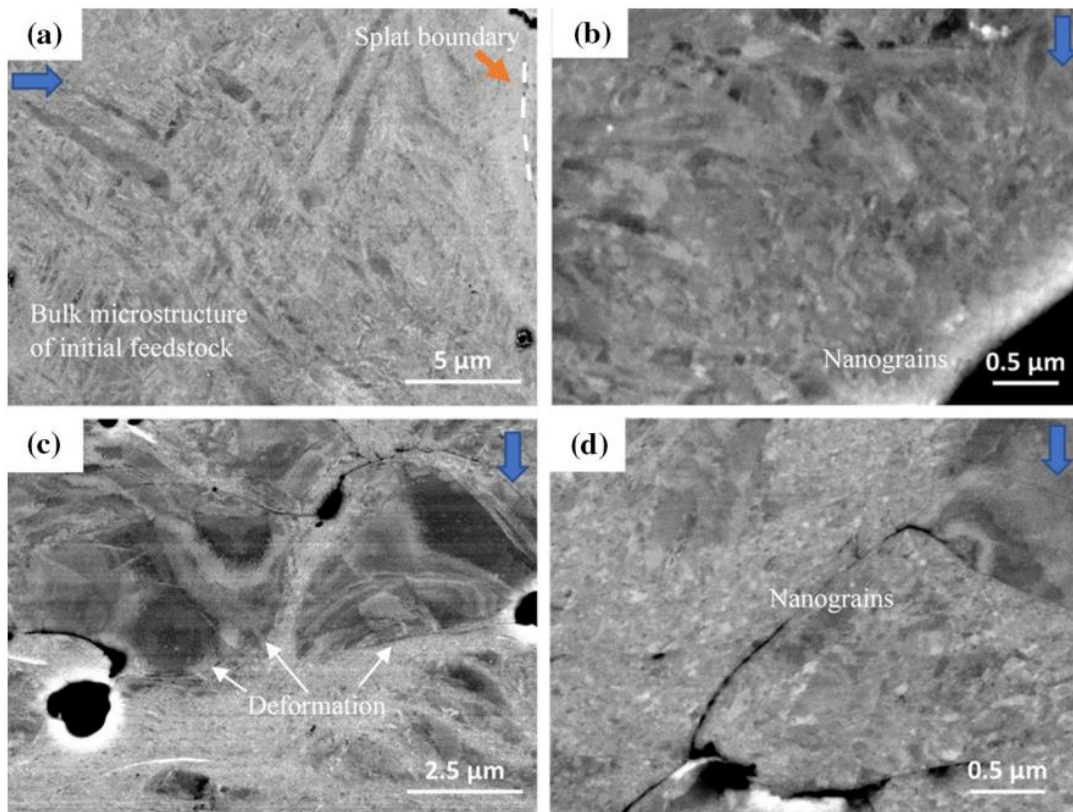


Figure 1.46. Imageries ECCI de revêtements de Ti6Al4V suivant la géométrie des poudres (a) Sphérique (c) irrégulière et images à fort grossissement aux limites des éclaboussures respectivement (b) et (d) [113].

Considérant une autre gamme de matériaux (aluminium), Jodoin et al. ont adopté la même approche en comparant deux morphologies de poudres élaborées par atomisation (sphérique) et cryogénie (irrégulière). Si les mesures de vitesses confirment de telles tendances ( $716 \pm 132$  m/s) pour les poudres irrégulières et  $641 \pm 98$  m/s pour les poudres sphériques), des résultats contradictoires ont par contre été obtenus en termes de porosités [111]. En effet, les revêtements élaborés à partir des poudres cryogéniques présentent des porosités plus élevées (supérieures à 5%) que les sphériques (Figure 1.47). Un tel comportement peut être attribué au fait que la poudre cryogénique est beaucoup plus dure et difficile à déformer que la poudre atomisée. La dureté du matériau précurseur joue donc un rôle fondamental dans le processus de projection.

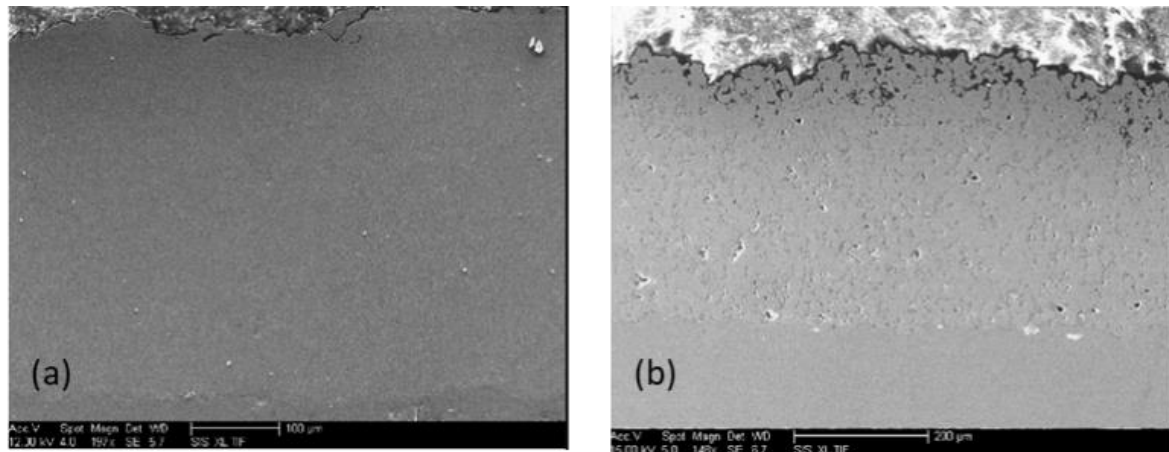


Figure 1.47. Microstructure en coupe de couples Aluminium/Aluminium suivant la morphologie de la poudre initiale : sphérique (a) & irrégulier (b) [111].

Mais considérant la dureté du matériau précurseur, la microstructure des poudres est bien évidemment aussi à envisager. Par exemple, dans la littérature, des poudres de structure dendritique ont été étudiées et ont produit des revêtements particulièrement denses avec un rendement élevé par rapport aux poudres sphériques [38], [114]. La géométrie particulière des dendrites procure en effet ici des espaces libres susceptibles de se comporter comme une structure poreuse [114]. Ainsi, une baisse de la vitesse critique peut être constatée pour de telles structures et faciliter alors les conditions d'élaboration (baisse de la température par exemple) [38]. Le traitement de matériaux sensibles thermiquement peut par exemple être envisagé à l'aide de poudres dendritiques telles que pour les polymères, ou pour améliorer le rendement lors de traitements par projection à froid basse pression (LPCS) [115]–[117].

En bref, une granulométrie optimale des poudres entre 20 et 50 µm peut être retenue pour une amélioration des propriétés du revêtement et du DE. La forme irrégulière de ces dernières permet de plus une épaisseur de revêtement plus élevée (rendement amélioré) en raison du compactage favorisé ainsi qu'une densité plus élevée. Mais si la morphologie des poudres influe de façon si significative sur les conditions d'élaboration, qu'en est-il de la morphologie du substrat placé en vis-à-vis ? Le couple de matériaux est en effet important à considérer dans le processus de construction du revêtement.

#### 1.3.4.3 Effet de la nature et de la morphologie de surface du substrat

Alkhimov et al. ont rapporté les données expérimentales en particulier d'un point de vue rendement en variant la nature du substrat (Figure 1.48) [118]. Les résultats suggèrent que la déformation plastique des particules joue un rôle dominant dans la création de la liaison particule-substrat et du dépôt. Pour le couple Al/Cu par exemple, les particules d'Al ou de Cu ne subissent pas les mêmes déformations lors de leur impact sur le substrat (de Cu ou d'Al) ce qui peut justifier de telles variations de rendement. Un fort taux de rebond des particules d'Al (après la création de cratères sur le substrat) peut par exemple être détecté pour le couple Al/Cu (faible rendement) [119]. A l'inverse, de fortes déformations et accumulations de particules de Cuivre peuvent être notées lorsqu'elles sont projetées sur substrat d'aluminium avec large pénétration en surface des particules. Des niveaux plus élevés de rendement ont donc été relevés dans ce cas. Evidemment, les résultats diffèrent pour le couple Cu<sub>p</sub>/Cu, où malgré la déformation possible des deux matériaux, les résultats (Figure 1.48) montrent une réduction du rendement en raison du plus faible niveau de déformations plastiques et du fort taux de rebonds des particules de Cu.



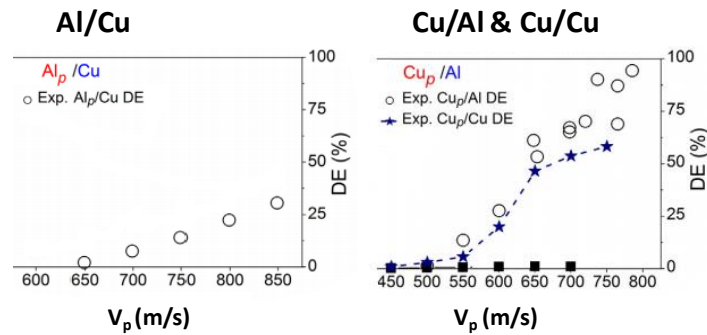


Figure 1.48. Variation du DE en fonction de la vitesse des particules pour différentes natures de substrats [43], [119].

La combinaison du système dépôt-substrat est donc fondamentale lors de la construction du revêtement et de l'optimisation de ses paramètres. Les propriétés mécaniques en particulier des deux éléments (dureté, ductilité...) apparaissent fortement influentes. Néanmoins, même si les résultats par exemple de métallisation de substrats polymères (particules dures sur substrat malléable) semblent satisfaisants, ils souffrent encore à ce jour d'un faible rendement (inférieure à 40%) [61]. De nouveaux facteurs se doivent donc d'être optimisés afin d'améliorer encore plus les conditions d'élaboration des revêtements par projection à froid.

Si la température des particules projetées reste faible (spécificité de la projection à froid), il peut sembler efficace par exemple de jouer sur la température du substrat. A ce titre, Fukumoto et al. [120] ont démontré l'influence d'un tel facteur en suivant le rendement par rapport à différentes températures de surface du substrat (Figure 1.49a). Comme illustré, les résultats confirment l'effet bénéfique de la température du matériau sur les conditions de projection, pouvant atteindre même 80% de rendement. De plus, d'après les observations microscopiques (Figure 1.49), une réduction du nombre de cratères et accentuation du nombre de particules en surface du substrat peuvent être relevés avec l'augmentation de la température. Une telle augmentation semble promouvoir alors le ramollissement du matériau et favoriser ainsi l'accroche des particules.

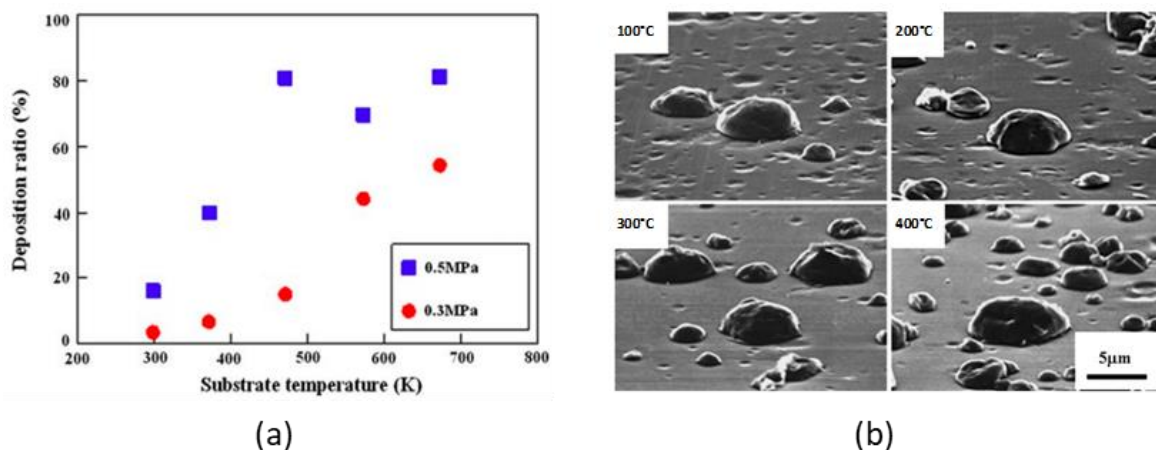


Figure 1.49. Evolution du rendement de projection en fonction de la température du substrat (a) et suivi morphologique des particules collectées (0,3 MPa) pour différentes températures du substrat (100-400°C) (b) [120].

L'état de surface du substrat est aussi un facteur important et inévitable qui affecte de manière significative les caractéristiques et les propriétés d'adhésion. En effet, le contact entre les particules et le substrat se produit dans un laps de temps extrêmement court (moins de  $0,1 \mu s$ ) pendant lequel la vitesse de déformation de la matière dépasse  $10^7 s^{-1}$  [55], [121]. La personnalisation de l'état de surface du substrat modifie donc la pression d'impact et le comportement à l'écoulement (ou la déformation)

de la matière qui peuvent modifier l'énergie d'adhésion et bien éventuellement le rendement de projection (DE).

En projection à froid, une surface « bien préparée », exempte de contaminants et d'oxydes et de morphologie adaptée est propice à la création de liaisons [13]. Pour y prétendre, des étapes de dégraissage sont normalement utilisées en particulier dans le cas de matériaux inorganiques ou organiques. Pour les métaux, la pratique consiste plutôt en un sablage ou un grenailage, meulage et/ou polissage afin de conférer à la surface un état géométrique favorable au processus d'accroche des matériaux. Le sablage et le grenailage sont généralement suggérés pour éliminer l'oxyde de surface mais également pour fournir une surface nouvellement rugueuse, considérée comme une surface activée. La surface activée peut être définie comme la surface fraîchement créée et prête à conduire à l'adhésion des particules. Richer et al. par exemple, ont constaté qu'un grenailage à gros grains améliore l'efficacité de dépôt d'une poudre d'Al-Mg sur un substrat de Mg [122]. Ceci est dû en grande partie à la rugosité de surface élevée qui fournit une plus grande surface de contact entre les particules et le substrat. Le processus de « labour » imposé par des particules dures projetées sur un substrat tendre ou ductile semble donc être favorable au processus de projection. Tous ces facteurs contribuent à l'augmentation de masse du substrat et donc à l'efficacité de dépôt. La Figure 1.50 témoigne justement de l'évolution du rendement de projection pour différents états de surface (obtenus par projection de grains de différentes tailles) dans le cas du couple Cu/Cu. Il est observé une évolution du rendement avec la taille des grains abrasifs (40, 80, 150, 320, 600) et donc la morphologie de surface du substrat. Les premières couches déposées révèlent d'ailleurs un allongement plus sévère des particules dès lors qu'elles impactent une surface rugueuse par rapport à une surface plane. Mais un tel effet est malgré tout limité à une certaine morphologie de surface dès lors que dans les conditions extrêmes (taille de grains 80-40), une baisse du rendement peut être relevée. Une optimisation de l'état de surface est donc à définir en particulier avec le matériau projeté.

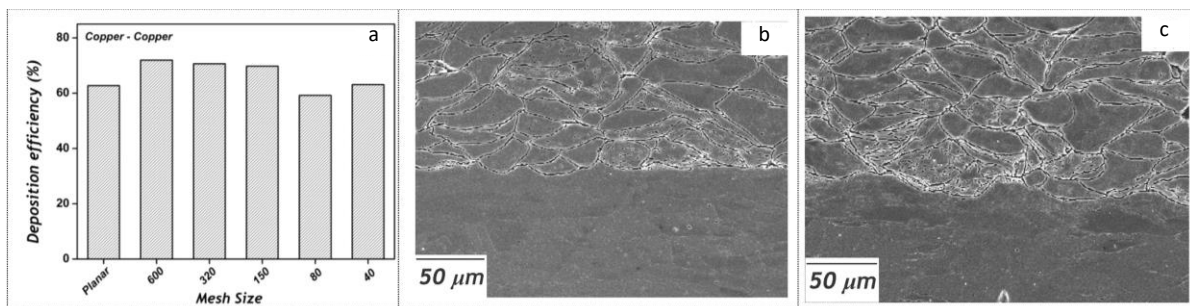


Figure 1.50. Efficacité de dépôt en fonction de différentes tailles de grains abrasifs (a), interface dépôt-substrat à partir d'une surface plane (b) et d'une surface sablée (320) (c) [123].

Meng et al. ont étudié deux modèles par éléments finis (FEM) de construction des revêtements suivant l'état de surface du substrat (plan ou avec des cavités) [94]. Sur la base de leurs résultats, le mécanisme de liaison dominant à partir d'une surface plane est attribué aux particules et leur déformation plastique (Figure 1.51a). A l'inverse, en présence de cratères, outre la déformation des particules, un piégeage physique des particules au cœur des cavités vient s'ajouter au processus, en particulier au stade initial d'élaboration du dépôt (Figure 1.51b).

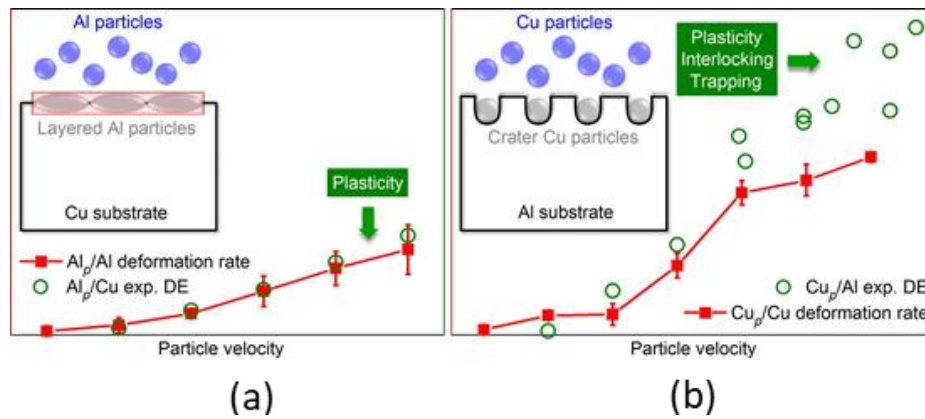


Figure 1.51. Modélisation du taux de déformation et du rendement de projection pour des couples Cu/Cu et Cu/Al suivant la morphologie de surface du substrat – cas d’une surface plane (a), cas d’une surface à cratères (b) [94].

Une surface préalablement structurée semble donc plus propice à la construction d’un revêtement (amélioration du rendement) par accentuation du taux de déformation des particules et piégeage de ces dernières [94]. Outre les techniques conventionnelles de préparation de surface telles que le grenailage (GB) ou le sablage, il existe de nouvelles technologies récemment développées (lasers, projection de glace carbonique, jet d’eau, etc.) qui permettent de préparer les surfaces de façon contrôlée tout en limitant les contaminations (poussières) [124]. Si il existe peu de littérature concernant l’utilisation des techniques de projection de glace carbonique ou de prétraitement de surface par jet d’eau, la texturation de surface par laser, en revanche, a récemment montré son intérêt en particulier du point de vue de l’adhésion revêtement/substrat pour les matériaux sensibles ou ductiles tels que l’aluminium, le titane, le magnésium, etc. [125]. Par un contrôle de la topographie de surface, Kromer et al. ont mesuré par exemple, des forces d’adhérence largement supérieures aux cas conventionnels (après sablage avec une rugosité de surface=2.7 $\mu\text{m}$ ) après texturation de surface par laser (Figure 1.52) [126], [127].

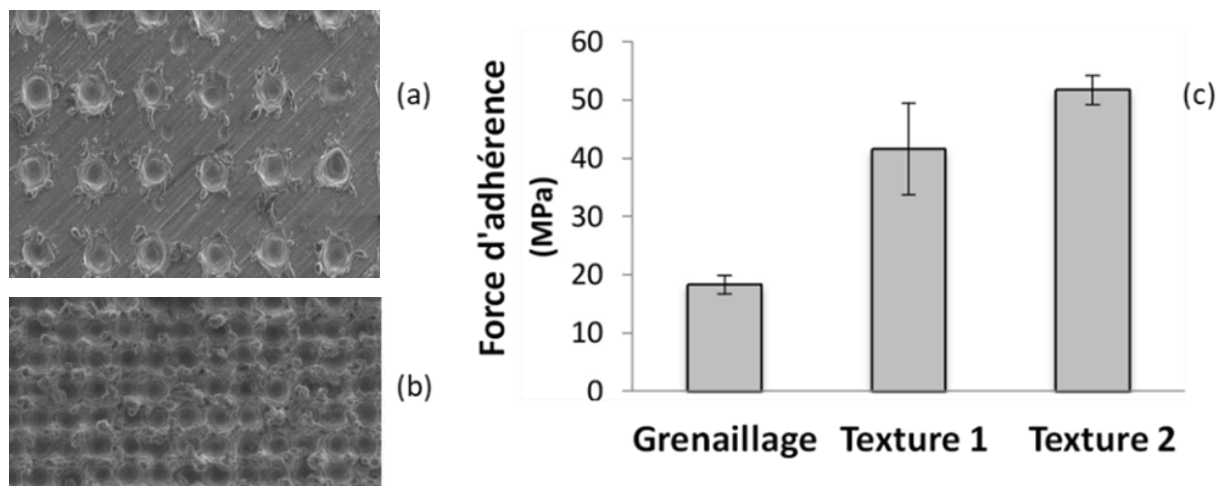


Figure 1.52. Effet de la texturation de surface sur les propriétés d’adhérence d’un revêtement d’aluminium projeté sur un substrat d’aluminium – a) surface texturée avec 150 $\mu\text{m}$  d’espacement entre les motifs ; b) surface texturée avec 100 $\mu\text{m}$  d’espacement entre les motifs ; c) valeurs d’adhérence [126].

Pour mieux comprendre les phénomènes, la modélisation numérique d’impact de particules sur surfaces planes et concaves a été réalisée. Les résultats ont montré que la déformation plastique ainsi que la température interfaciale lors de l’impact sont différentes selon les cibles. Sur une surface texturée, la déformation plastique des particules est relativement faible tout comme la température à

l'interface. La zone de contact est plus grande (Figure 1.53). A l'inverse, sur une surface plane, une large déformation de la particule s'observe et la température du matériau s'accroît en particulier dans la zone de frottement (à l'interface) favorable à la création de liaisons physico-chimiques entre les matériaux. Un processus similaire peut être envisagé par projection de glace carbonique (CO<sub>2</sub> sous forme solide) susceptible de créer des cavités en surface. Même si essentiellement développé pour les revêtements élaborés par plasma [128]. [129], des travaux ont néanmoins été testés en projection à froid par Quentin Blochet [130]. Comme l'illustre la Figure 1.54, l'usage d'une telle technique de préparation de surface permet d'améliorer considérablement la structure du revêtement en particulier d'un point de vue porosité. La présence de microcavité en surface du substrat favorise en effet le piégeage des particules dès les premières passes du jet. Ainsi, la rugosité de surface et l'élimination des oxydes du substrat, contribuent à un meilleur contact entre les matériaux comme en témoigne l'interface substrat-dépôt (Figure 1.54b).

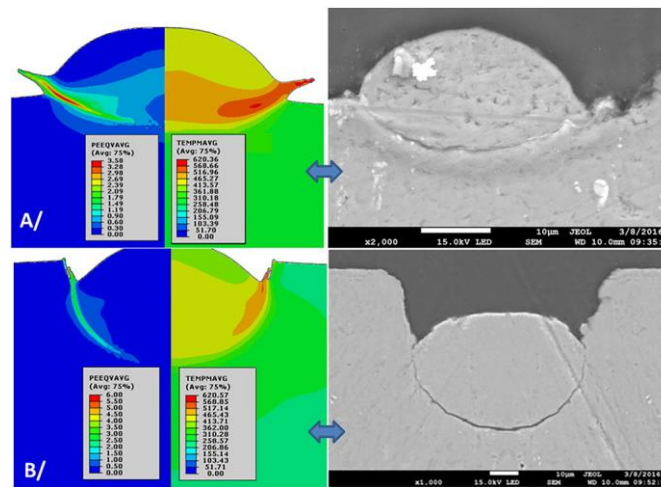


Figure 1.53. Etude de la déformation des particules à  $V_{part} = 500$  m/s pour le cas de surfaces planes (a) et convexes (b) : Comparaison des observations numériques (côté gauche) et expérimentales (côté droit) en tenant compte de la déformation plastique et de la température interfaciale [126].

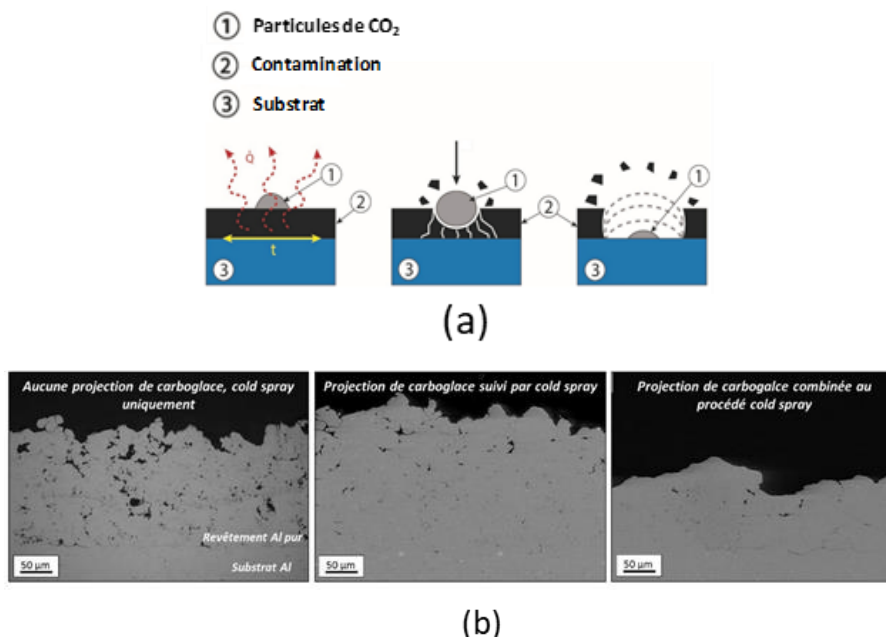


Figure 1.54. Mécanismes d'activation de la surface du substrat par projection de carboglace [131] (a) et Images MEB en coupe des revêtements d'aluminium pur 1050 projetés sur substrat d'aluminium 2024-T3 en fonction de la stratégie de préparation de surface par projection de carboglace (b) [130].

Pour accéder à de telles morphologies de surface, le jet d'eau peut aussi être employé. Même si peu développé encore dans le domaine de la projection à froid, Samson et al. a adopté cette technique (Figure 1.55a) pour améliorer l'adhérence des revêtements [132]. Pour ce faire, différentes fréquences de jet d'eau pour créer différents profils de rugosité de surface ( Figure 1.55b) ont donc été testées et comparées à d'autres techniques conventionnelles (Tableau 1.3). Comme préalablement, une amélioration systématique de l'adhésion interfaciale peut être mesurée par accentuation du processus de piégeage et d'ancrage des particules (Figure 1.55c).

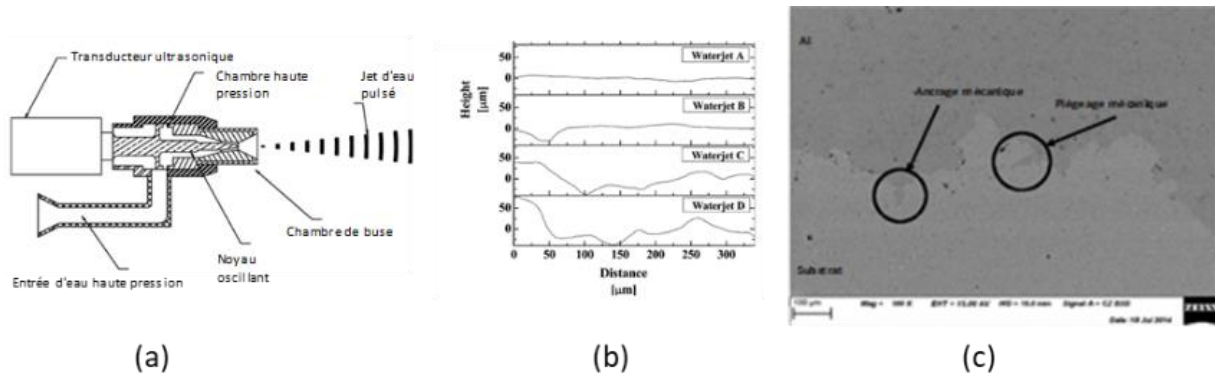


Figure 1.55. Schéma du système à jet d'eau (a), profils de rugosité des différentes surfaces traitées par jet d'eau (b), observation SEM en coupe (cas jet d'eau B) (c) [132].

Tableau 1.3. Evaluation des surfaces développées et adhérences suivant les traitements de surface [132].

Échantillon	Augmentation de la surface %	Force d'adhérence, MPa
Poli	1.4 ± 0.1	25.5 ± 5.5
Grenillé	3.7 ± 0.6	12.8 ± 1.4
Waterjet A	6.4 ± 4.2	23.9 ± 7.6
Waterjet B	13.1 ± 4.6	30.6 ± 2.8
Waterjet C	49.3 ± 8.1	51.0 ± 4.3
Waterjet D	60.8 ± 20.2	42.5 ± 4.8

Ainsi, divers facteurs peuvent influencer le rendement de projection d'un dépôt élaboré en surface de matériaux métalliques ou non. Mais il existe encore peu d'études liées à la métallisation des polymères et en particulier aux problèmes de rendement toujours limité. Un état de l'art de la métallisation des polymères gagne donc aujourd'hui à être abordé compte tenu de ses nombreuses applications industrielles [115].

## 1.4 Etat de l'art sur la métallisation de polymères par projection à froid

Il est reconnu que la métallisation d'un matériau est largement développée sur des composants mécaniques pour les protéger de leur environnement (potentiellement agressif) ou améliorer leurs performances et leur durabilité. Le procédé de projection à froid a déjà démontré sa grande capacité dans ces domaines mais présente aussi de nombreux intérêts en particulier sur les surfaces organiques ou inorganiques (à base de polymères ou céramiques) en vue d'améliorer leurs propriétés électriques ou biomédicales, etc. [13]. En effet, la nature sensible ou fragile de ces matériaux rend difficile le processus d'élaboration des revêtements et il existe peu de rapports actuellement pour en témoigner.

Zhang et al. par exemple ont étudié la métallisation (Aluminium) de différents matériaux (ABS de dureté 0.17 GPa et verre de 4.45 GPa) [43]. Quelle que soit la nature des substrats, un aspect chaotique en surface avec de nombreux impacts est constaté témoignant aussi de l'absence de revêtement



(Figure 1.56). Malgré la grande déformabilité de l'aluminium, aucun contact satisfaisant n'a pu être obtenu entre les particules et le substrat.

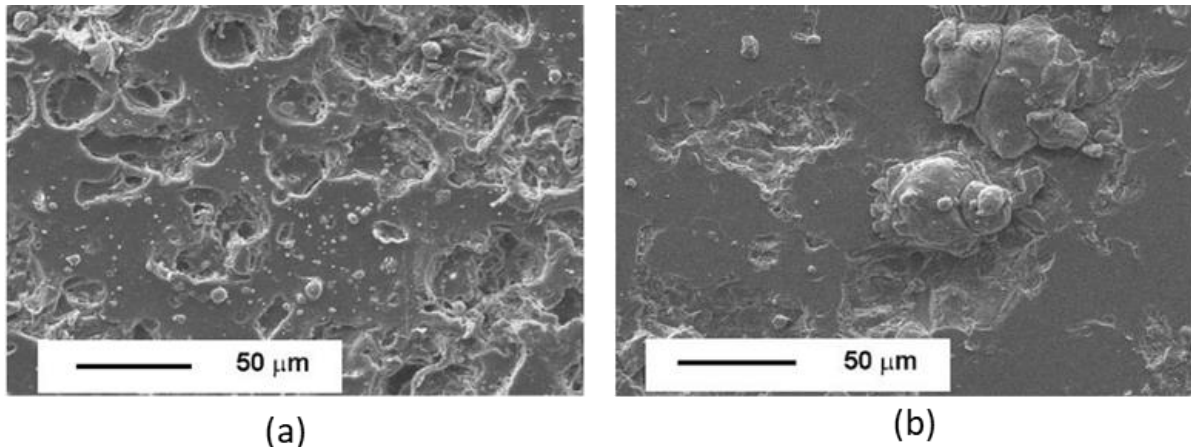


Figure 1.56. Observations MEB en surface des substrats après projection à froid d'aluminium (Sous Hélium à la pression de 25 bars) : cas de l'ABS (a) et cas du verre (b) [43].

D'un autre côté, Sturgeon et al. ont déposé avec succès des revêtements d'aluminium, d'une épaisseur de 600µm, sur un polymère renforcé de fibres de carbone (CFRP) en utilisant de l'hélium comme gaz propulseur chauffé jusqu'à 300°C à une pression de 20bar [133]. Le résultat a montré de bonnes caractéristiques de dépôt sans aucun dommage du substrat, mais l'épaisseur du revêtement et le niveau de contraintes dans le revêtement se doivent d'être soigneusement contrôlés dès lors que des défauts d'adhérence ont pu être constatés pour des épaisseurs plus élevées (Figure 1.57).

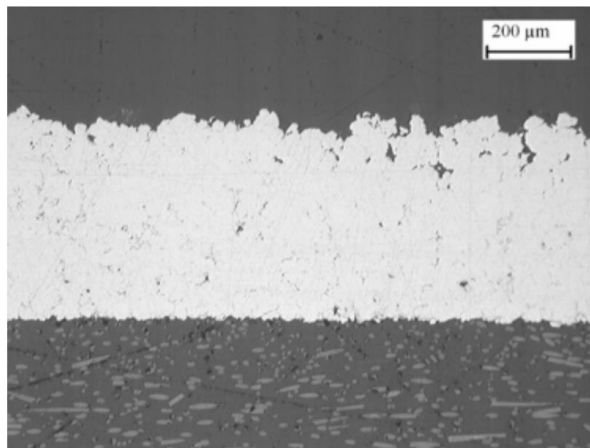


Figure 1.57. Coupe transversale d'un revêtement d'aluminium projetés sur CFRP (Hélium, 20 bar & 300°C) [133].

Lupoi et O'Neill ont mis alors en évidence les énergies d'impact requises pour permettre le dépôt de matériaux métalliques (cuivre, l'aluminium et l'étain) sur des substrats organiques tels que l'ABS, le polyamide-6, le polypropylène et le polystyrène (Figure 1.58) [44]. Les résultats témoignent de la grande sensibilité de ces matériaux polymères dès lors que la fenêtre de dépôt est extrêmement restrictive (de 0 à 0.0025 mJ) avant de basculer dans des conditions d'érosion [38].

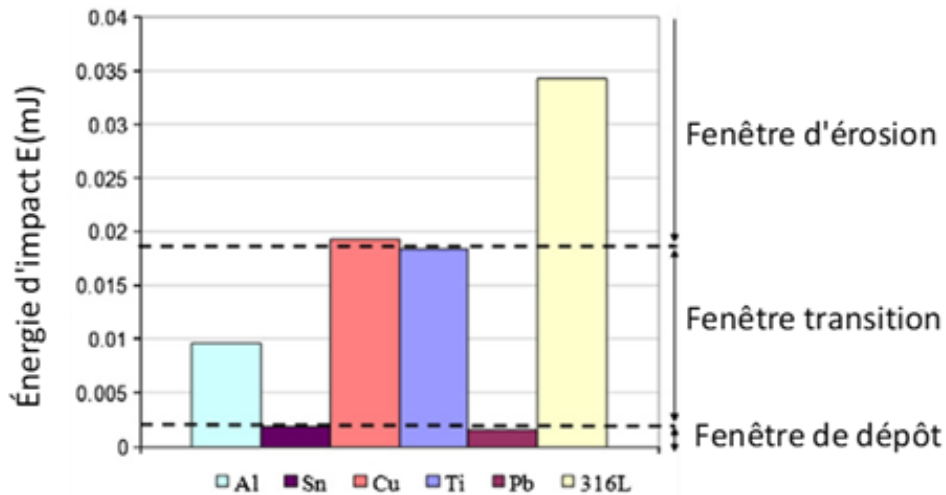


Figure 1.58. Estimation des énergies d'impact pour différents matériaux métalliques projetés par CS sur substrats organiques [44].

Pour contrer les difficultés de construction d'un revêtement métallique (aluminium), Affi et al [134] ont étudié l'influence de la granulométrie des poudres. Dans le cas de projectiles de 15 $\mu$ m de diamètre, la projection des particules directement en surface du CFRP provoque une forte érosion du matériau (Figure 1.59a). L'énergie d'impact devant être trop élevée pour garantir la santé du matériau sous-jacent, de nouveaux tests ont donc été réalisés avec des particules plus fines (3 $\mu$ m) tels qu'illustrés Figure 1.59b. Un dépôt a pu alors se construire même si son épaisseur apparaît très limitée avant décollement (quelques microns).

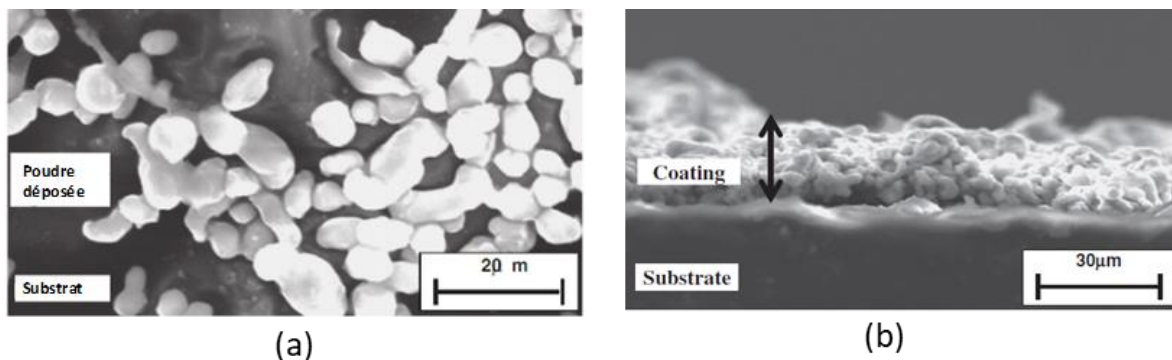


Figure 1.59. Images MEB de particules d'Al projetées à froid sur CFRP (taille 15  $\mu$ m) (a), et Coupe transversale d'un revêtement d'aluminium élaboré sur CFRP (10bar, 600°C, 3 $\mu$ m) (b) [134].

Cependant, les particules déposées ne semblent présenter aucune déformation significative ce qui tend à réduire le contact entre les matériaux. Les mécanismes de liaison se révèlent donc difficiles à expliquer compte tenu de l'ancrage mécanique limité. Seul le processus physique peut alors être envisagé dans ce cas (création de liaisons physiques). Pour conforter de telles notions, Zhou et al. ont observé une irrégularité interfaciale avec incrustation de particules dans le cas de la métallisation (Al et Cu) de substrats à base de PEEK renforcé de fibres de carbone [56]. L'échauffement des matériaux lors du processus de projection (accumulation thermique par la présence de gaz chauds) associé à l'énergie des particules implique en effet dans ce cas un ramollissement du substrat (en particulier de la matrice organique) susceptible de se déformer plus aisément alors sous l'impact des particules. Une première couche épaisse d'aluminium (~ 500-600 $\mu$ m) a pu alors être élaborée avec néanmoins une certaine porosité (2,9%). Pour densifier la structure, une seconde épaisseur à base de cuivre a donc été réalisée tirant bénéfice de l'augmentation de l'énergie d'impact des particules de cuivre (par rapport à l'aluminium) (Figure 1.60). Un effet immédiat sur la micro dureté du revêtement ainsi que sur la conductivité de surface du matériau a donc pu être décelé.

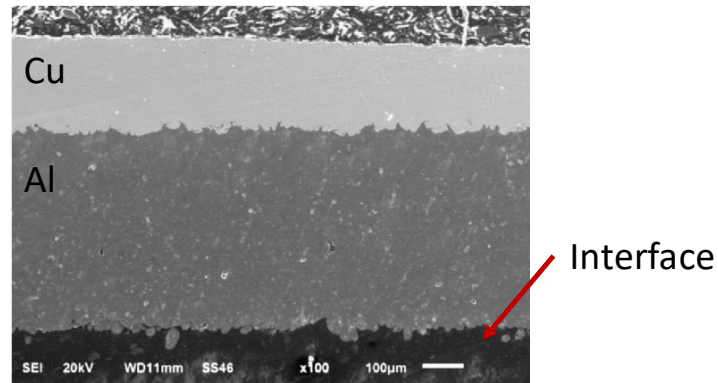


Figure 1.60. Coupe transversale d'un revêtement multicouche Al/Cu élaboré sur un composite à base de PEEK renforcé fibres de Carbone [56].

De la même façon, dans le cas de revêtements d'Aluminium élaborés en surface de polyamide 6.6 (PA66), Damien et al. ont constaté aussi la formation d'une interface mixte par immersion des particules métalliques au sein du polymère (Figure 1.61) [135]. Evidemment, compte tenu des différences de propriétés entre les deux matériaux, la forme des particules reste inchangée sur les premières couches (absence de déformation plastique) par absorption de l'énergie d'impact par le polyamide. L'interface résulte donc d'un écoulement du matériau organique autour des particules métalliques impactantes.

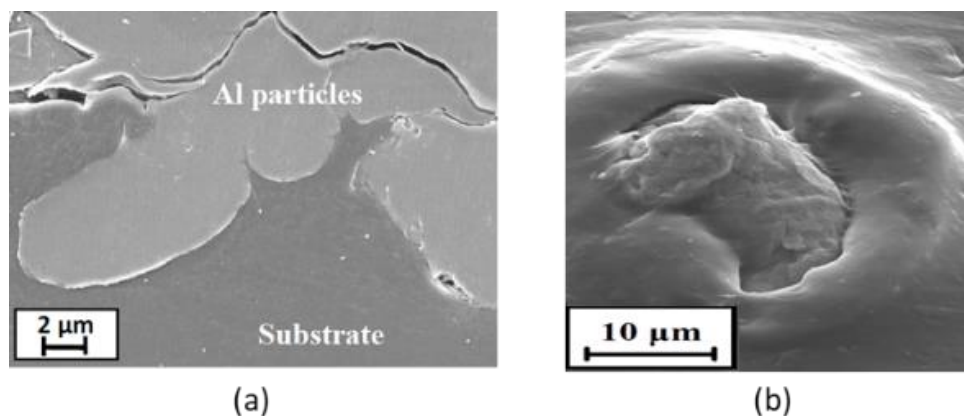


Figure 1.61. Coupes transversales de revêtements d'Al sur PA66 (à 25 bar et 250°C) (a) et vue de dessus de la pénétration des particules (b) [135].

Néanmoins, avec un système de projection à froid à basse pression, l'absence de déformation des particules peut prêter préjudice à la construction du revêtement compte tenu du déficit d'énergie cinétique des particules [136]. En effet, dans le cas du couple Cu/PA6, quelles que soient le nombre de balayages en surface du substrat, aucune évolution de la structure du revêtement n'est décelable (Figure 1.62). Outre les faibles vitesses de particules, un manque de résistance mécanique du matériau support peut certainement expliquer un tel constat.

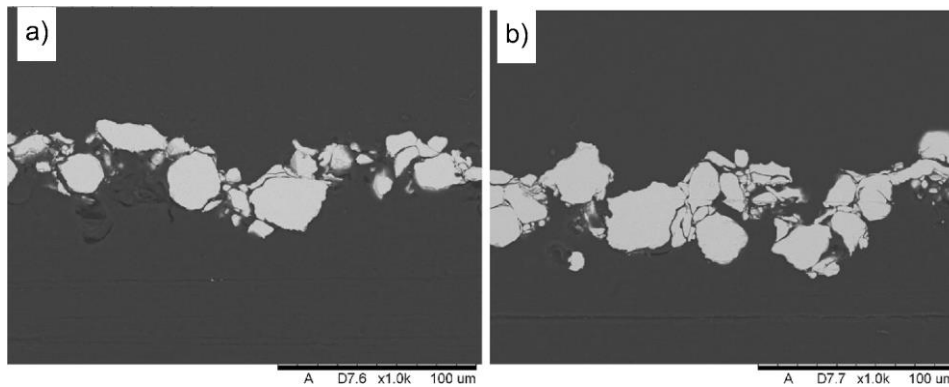


Figure 1.62. Observation en coupe de revêtements de cuivre projetés par cold-spray basse pression sur un substrat de PA6 après 1 passe (a) et 3 passes (b) à 200°C [136].

Pour accélérer les particules, une augmentation de la température du gaz (300°C) a été testée mais a conduit à des phénomènes similaires de formation de couches discontinues sur des profondeurs de pénétration néanmoins plus importantes (Figure 1.63). Les vitesses plus élevées des particules ainsi que l'augmentation en température du substrat induisent en effet un ramollissement plus marqué de la résine d'où une pénétration accrue des particules. Pour compenser ces phénomènes, l'idée d'une sous-couche composite Sn + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a alors été proposée afin de durcir les caractéristiques de surface du substrat et ainsi renforcer la résistance aux chocs des particules pour favoriser leur déformation plastique (Figure 1.64). La structure du revêtement de cuivre en surface du composite apparaît alors nettement plus acceptable et caractéristique des revêtements élaborés par projection à froid haute pression (revêtement dense) [136]. Toujours avec cette même approche, une nouvelle méthode a aussi été proposée par Gillet et al. dans le cas d'un revêtement de cuivre élaboré par projection à froid basse pression sur des composites à base de PEEK renforcés de fibre de carbone (CFRP) [137]. Plutôt que de projeter des poudres de cuivre directement sur le CFRP, une couche de PEEK de quelques micromètres a alors été rajoutée en surface du substrat afin de maintenir le caractère malléable de la matrice organique vis-à-vis des particules impactantes. Sur la base du processus d'impacts, une utilisation justifiée de poudres de différentes granulométries a alors été testée pour construire le revêtement. Trois granulométries différentes ont par exemple été envisagées, nommées comme Fines (F - 5-18 µm), Moyennes (M - 14-39 µm) et Grandes (L - 19-69 µm). Renseigné dans le Tableau 1.4, 3 revêtements ont alors pu être élaborés se différenciant aisément d'un point de vue rendement et structure.

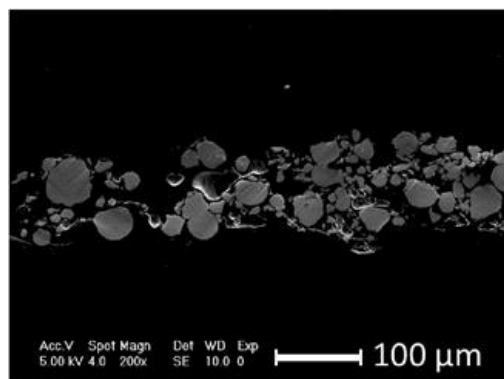


Figure 1.63. Observation en coupe d'un revêtement de cuivre projeté par cold-spray basse pression sur un substrat de PA6 après 3 passes à la température de 300°C [136].

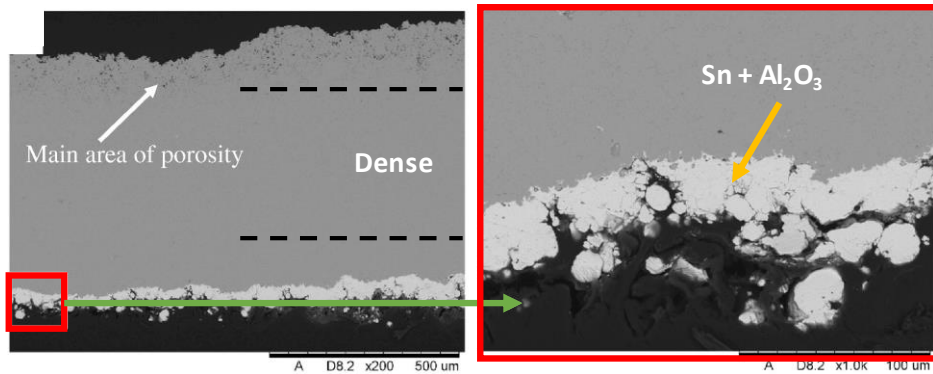


Figure 1.64. Observation en coupe d'un revêtement de cuivre projeté par cold-spray basse pression sur un substrat de PA6 avec une sous-couche de Sn+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 passes à la température de 300°C [136].

Tableau 1.4. Morphologie de la surface, rendement des projections et observations transversales de la première couche de particules de Cu déposées sur CFRP en fonction de la granulométrie des poudres [137].

Poudre	Surface	DE (%)	Vue en coupe
Fine (F)		28.2 (± 5.5)	
Moyenne (M)		8,2 (± 1.2)	
Large (L)		5,2 (± 1.2)	

En utilisant de fines particules, une première couche homogène de matière, d'épaisseur plus élevée par rapport aux particules de taille moyenne et grande a pu être élaborée. Des rendements de projection de 28.2% - 8.2% et 5.2% respectivement ont alors été mesurés qui ont pu s'expliquer par l'excès d'énergie cinétique des particules les plus larges (M et L) et visualiser par une dégradation par érosion du matériau support (cercles noirs présentés dans le Tableau 1.4). Différentes combinaisons de poudres par variation de leur granulométrie au fur et à mesure de la construction du revêtement ont ensuite été testées pour constituer un revêtement dense et épais comme en témoigne la Figure 1.65. Certaines combinaisons présentent une érosion de la première couche déposée ou une délamination de la couche suivante par un excès d'énergie cinétique (cas toujours particulier des poudres M & L). Néanmoins, sur la base d'une première couche, un revêtement a pu malgré tout être envisagé par comblement des interstices en particulier à l'aide des particules les plus fines. En effet, des revêtements de structure satisfaisante (dense) peuvent être observés quelques soit la structure de la première couche (élaborée à partir de poudres F, M ou L) mais comblé lors de la seconde couche à l'aide de fines particules. L'interface du revêtement entièrement construit à partir de poudre fines (F/F) présente encore une certaine porosité compte tenu du manque de compaction.

Ainsi, fort de tels constats, l'élaboration d'un revêtement de cuivre sur composite CFRP peut enfin être envisagé par alternance de couches à partir de particules de granulométrie variable (Tableau 1.5). Comme évoqué préalablement, l'énergie d'impact des particules reste toujours un point limitant



(particules M par rapport à L) d'un point de vue rendement ou densité mais des revêtements d'épaisseur croissante peuvent néanmoins être élaborés.

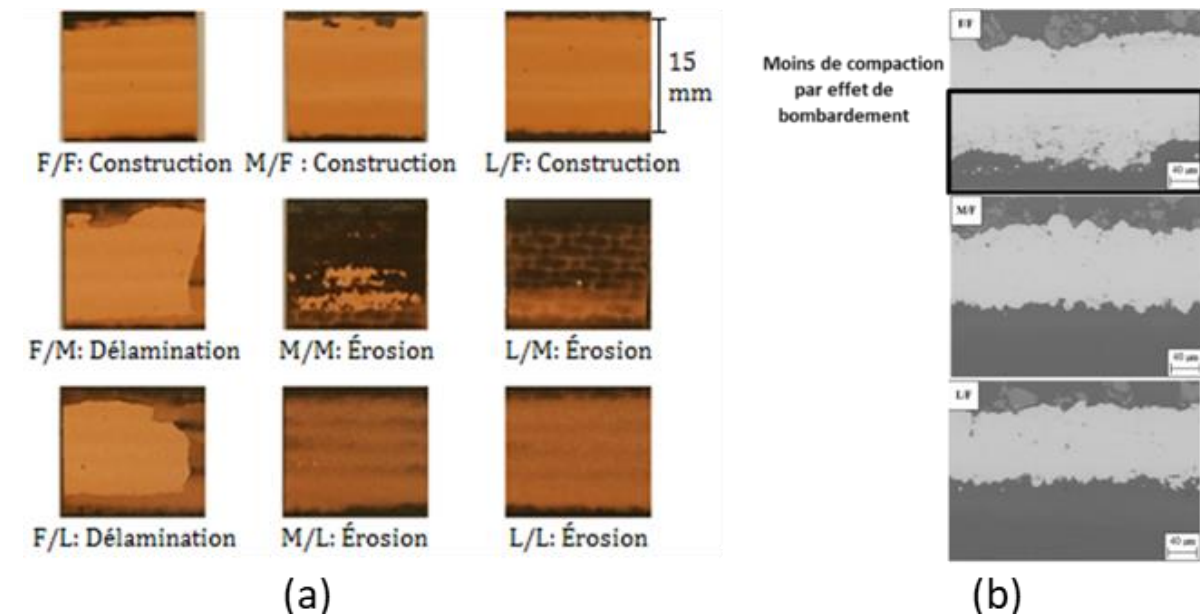


Figure 1.65. Morphologie de surface des échantillons avec 2 couches de cuivre élaborées en surface de CFRP suivant la combinaison des lots de poudres (a) et observations en coupe (b) [138].

Tableau 1.5. Rendement couche par couche, épaisseur et taux de porosité des échantillons avec trois couches de cuivre sur substrat de CFRP. (Le DE de la 2ème couche pour L/F/L est manquant dû à une erreur de mesure de masse de l'échantillon) [138].

	DE 1 <sup>ère</sup> couche (%)	DE 2 <sup>ème</sup> couche (%)	DE 3 <sup>ème</sup> couche (%)	Épaisseur (µm)	Porosité (%)
<b>M/F/M</b>	7,9	31,9	11,8	149 ± 8	0,35 ± 0,09
<b>L/F/L</b>	5,3	/	13,0	118 ± 20	0,50 ± 0,12

Enfin, le dépôt direct de poudres métalliques sur un substrat non métallique est toujours difficile à réaliser dans des conditions optimales (en raison de l'érosion de surface excessive pendant le traitement). Suivant la nature des particules (densité), des phénomènes de rebondissements voire même d'endommagements peuvent toujours être constatés. Lorsque le substrat se ramollit, il permet de plus la pénétration des particules (encastrement) sans aucune déformation de ces dernières. Un déficit de liaison inter-particulaires peut alors apparaître par manque d'énergie thermique. Néanmoins, l'utilisation de matériaux légers reste très demandé aujourd'hui pour de nombreuses applications.

## 1.5 Applications potentielles développées

A l'heure actuelle, les revêtements organiques sur substrats métalliques ainsi que les revêtements métalliques sur substrats polymères intéressent de plus en plus d'applications technologiques. Le Polyether-ether-ketone (PEEK), par exemple, connu pour sa stabilité thermique exceptionnelle, ses bonnes propriétés mécaniques, résistance à l'usure et résistance chimique (même à température élevée) en fait un matériau de choix [139]. Les polymères sont largement utilisés dans les véhicules terrestres et aériens en raison de leur faible densité (légèreté), de leur facilité de formage et de leur soudabilité [140]. Ainsi, au cours des deux dernières décennies, l'utilisation de polymères, pour réduire le poids des composants, a augmenté dans diverses industries [140]. Cependant, les applications des

polymères sont toujours limitées par des propriétés intrinsèques inférieures aux métaux (faible résistance, faible résistance à l'érosion, mauvaise conductivité électrique, sensibilité aux UV, températures de service basses) [45]. La métallisation des polymères peut donc être une approche efficace pour atténuer ces lacunes. De ce fait, de nombreuses applications peuvent être envisagées où les caractéristiques particulières des dépôts élaborés par Cold Spray s'avèrent très intéressantes. Une revue concise des études en cours sur la métallisation des polymères par projection à froid est alors donnée Tableau 1.6.

Tableau 1.6. Synthèse des applications potentielles de revêtements métalliques projetés à froid sur polymères [141].

Matériau du substrat	Matière première	Paramètres de processus	Applications	Épaisseur du revêtement	Références
PEEK	HA-Ag	150-160°C & 11 bars	Comportement antibactérien	30-40µm	[142]
PEEK	Ti	N/A	Biocompatibilité - implants	1000µm	[51]
HDPE	Cu	100°C & 20 bars	Antifouling - Marine	<100µm	[143]
PVC	Cu	100-400°C & 10-30 bars	Conductivité électrique - Secteurs automobiles pour les voitures économes en carburant, les secteurs de l'électronique et de l'énergie	800-1000µm	[115]
Epoxy renforcé de fibre de carbone	Al	300-600°C & 5-20 bars	Conductivité électrique - Aviation	30µm	[134]
Polyamide 6	Cu	200-300°C & 9 bars	Conductivité électrique - Electronique	500µm	[136]

Fort de ces nombreuses applications potentielles, la problématique de la construction d'un revêtement sur substrats polymères et de son faible rendement est toujours un point crucial. Si de nombreux chercheurs s'y attèlent, une différence significative suivant la nature même du matériau organique est d'ores et déjà à noter qu'il s'agisse de polymères thermoplastiques ou thermodurcissables [132], [50], [51]. Il semble en effet plus efficace de projeter sur matériaux thermoplastiques compte tenu du comportement thermique de ces derniers (fusibles) propice au ramollissement de la surface par échauffement localisé [61]. Dès lors que le flux gazeux induit une montée en température au-delà de la transition vitreuse du matériau ( $T_g$ ), les particules impactantes peuvent venir alors s'incruster en surface du matériau pour constituer une interface mixte de composition. En revanche, si la température du substrat reste inférieure au  $T_g$ , le matériau reste dans son état vitreux dur et cassant, ce qui rend la pénétration des particules difficile et entraîne un rebond et/ou une érosion de la surface. Pour les résines thermodurcissables, la structure moléculaire (réseau 3D) procure aux matériaux des propriétés différentes d'un point de vue mécanique (rigidité accrue) et thermique (matériaux infusibles) ce qui rend de fait plus complexe la construction d'un revêtement. La dureté de surface du matériau conduit alors plus facilement à des phénomènes de rebonds et/ou d'érosion malgré l'élévation de température du matériau.

Ainsi, différentes configurations peuvent être observées suivant la nature même du matériau support et conduire à différents modes d'interactions (construction d'un revêtement par incrustation des particules, rebonds des particules ou érosion de la surface...). Un point commun persiste malgré tout quelle que soit la configuration et concerne le rendement de projection qui reste toujours relativement faible. Comme le synthétise la Figure 1.66, 3 facteurs sont particulièrement influents suivant la nature même des matériaux considérés et leurs propriétés physiques. Une étude approfondie de chacun de ces facteurs s'impose alors systématiquement lors du développement de nouveaux revêtements ou du traitement de nouveaux matériaux organiques.

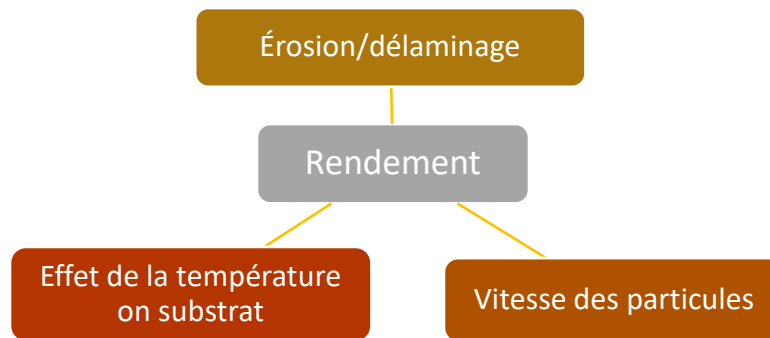


Figure 1.66. Représentation graphique des différents facteurs pouvant influencer sur l'efficacité du dépôt.

## Conclusion et positionnement

Sur la base de la recherche documentaire, l'utilisation de la technique de projection à froid pour la métallisation de polymères est devenue un point crucial compte tenu des nombreux intérêts technologiques. Quelques points bloquants persistent malgré tout encore aujourd'hui relatifs aux propriétés interfaciales limitées (compte tenu de la faible déformation des particules), aux faibles rendements (malgré les solutions palliatives testées) et la multitude de paramètres influents du processus de projection. De plus, malgré les nombreux travaux de développement, la littérature reste toujours relativement limitée quant à l'écoulement des particules au sein des jet énergétiques.

L'objectif principal de cette thèse fût donc d'améliorer et d'optimiser le rendement de projection. Il se justifie par l'optimisation du rendement de projection au travers de :

- l'influence des paramètres de projection sur l'écoulement des particules de poudre au cœur du jet énergétique,
- la visualisation du jet de particules à l'extérieur de la buse de projection,
- l'optimisation du processus de projection dans le cas d'une métallisation d'un matériau organique,
- la compréhension du mode de construction d'un revêtement







Chapitre 2. Matériaux, Procédés et Techniques de caractérisation





## Introduction

Pour aborder l'ensemble des travaux conduits au cours de cette thèse, ce chapitre répertorie les matériaux utilisés, tout comme les procédés sélectionnés ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre pour répondre aux nombreuses questions posées.

Afin de mieux appréhender le comportement des poudres lors de l'impact sur le substrat, Les propriétés physiques et les morphologies des matériaux précurseurs sont décrites. L'équipement de projection à froid et les paramètres utilisés sont ensuite discutés. Enfin, les techniques de mesure du rendement de projection (DE) avec des mesures de température et de vitesse de particules sont présentées. Une caractérisation précise des matériaux permet en effet d'appréhender les conditions d'impact des particules sur le substrat et d'étudier alors l'influence des conditions de projection sur les propriétés finales des matériaux. Une série de techniques de caractérisation post-projection permettent enfin de relever les propriétés mécaniques et électriques des dépôts obtenus et d'envisager une meilleure compréhension des conditions de traitement notamment liées aux propriétés de surface des substrats.

## 2.1 Les matériaux

Pour aborder l'impact de matériaux précurseurs sur un substrat et l'influence des nombreux paramètres de projection sur les propriétés finales des revêtements, une caractérisation précise de ces matériaux est nécessaire.

### 2.1.1 Les Poudres

Afin de faciliter la compréhension des phénomènes, différentes natures de particules ont été sélectionnées pour visualiser leur impact au sein du jet de gaz et sur le dépôt.

Dans le domaine de la projection, il est connu que la morphologie, la nature et la taille des particules projetées influent sur le schéma d'écoulement pendant le processus de projection. Cinq natures de poudres ont donc été testées pour la visualisation du flux de matière et analyser leur influence sur le rendement de projection. Elles se distinguent suivant leur nature (métalliques, organiques et cermet) et leur densité (Tableau 2.1) :

Tableau 2.1. Spécification des poudres utilisées pour la visualisation du flux de particules.

Poudres	Fournisseur	Densité (kg/m <sup>3</sup> )
<b>Cuivre</b>		
<b>Cu_1</b>	Laboratoire ICB- LERMPS	8960
<b>Cu_2</b>		
<b>PEEK 150G</b>	Victrex France	1320
<b>WC-Co</b>	Sulzer Metco, France	16000
<b>Aluminium (AL 1070)</b>	ECKA, Allemagne	2700
<b>Magnésium (Mg-AZ91D)</b>	Tangshan Weihao Magnésium Poudre Co. Ltd, Nanyang, Chine	1738

Les plages granulométriques sélectionnées pour ce travail s'équilibrent sur une large plage adaptée aux procédés de projection (Figure 2.1, Tableau 2.2). La sélection a été faite de telle manière que la gamme de granulométrie puisse être comparable pour différentes valeurs de densité (par exemple PEEK et WC-Co). L'influence de telles grandeurs sur le comportement de ces matériaux précurseurs dans le flux pourra donc être estimée.

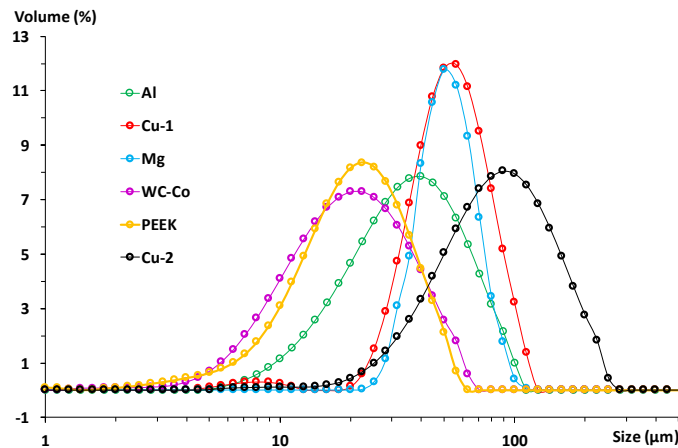


Figure 2.1. Distributions granulométriques des poudres considérées (Malvern Mastersizer 2000).

Tableau 2.2. Granulométrie des poudres testées au cours de ce travail (granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000).

Powders	Cu-1	Cu-2	Al	Mg	PEEK	WC-Co
D10 (µm)	30.53	36.23	17.13	16.38	8.02	8.07
D50(µm)	50.13	79.70	41.29	55.24	19.25	18.55
D90(µm)	79.28	154.19	80.66	80.65	36.04	38.22
Size range (µm)	30-80	36-160	17-81	16-81	8-37	8-38

Suivant les processus d’élaboration, différentes morphologies de particules peuvent aussi être observées. La Figure 2.2 illustre l’ensemble des morphologies de poudres retenues. On distingue des morphologies plutôt sphériques (cas du cuivre et du magnésium) ou non (Aluminium, PEEK) avec des densités différentes (cas des particules WC-Co avec présence de pores).

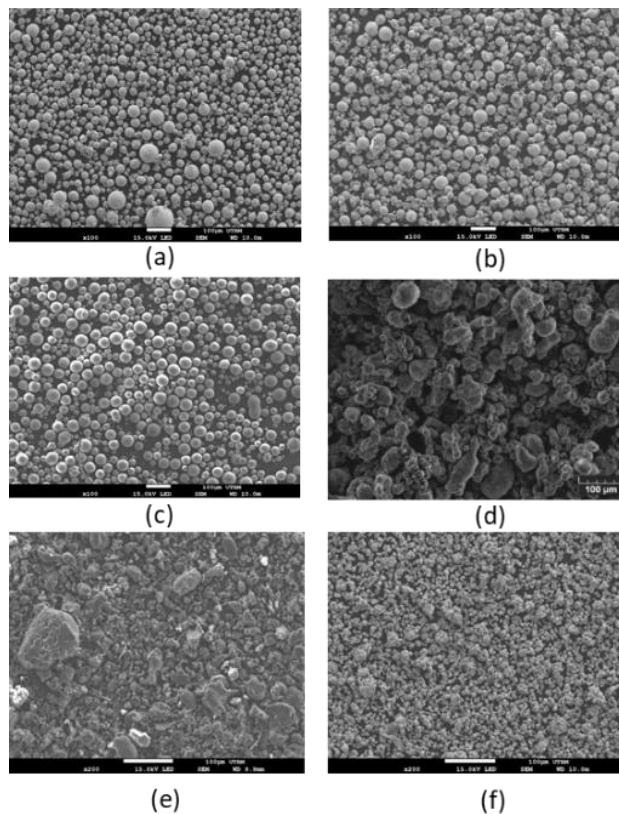


Figure 2.2. Observations MEB des poudres de : cuivre Cu-2 (a), cuivre Cu-1 (b), magnésium (c), aluminium (d), PEEK (e) et WC-Co (f).

L'objectif de ce travail portant sur l'amélioration du rendement de projection dans le cas de la métallisation de matériaux organiques, c'est donc le couple cuivre-PEEK qui a été retenu au final pour les essais de projection. Pour la plupart des essais préliminaires, la poudre Cu-1 a majoritairement été projetée sur le PEEK mais la granulométrie, certainement trop élevée des poudres, a conduit à des rendements de projection extrêmement bas. Afin de poursuivre la démarche, deux lots de cuivre, de granulométrie plus fine (17-44 $\mu\text{m}$  et 15-34 $\mu\text{m}$ ) ont donc été étudiés (Figure 2.3 & Tableau 2.3).

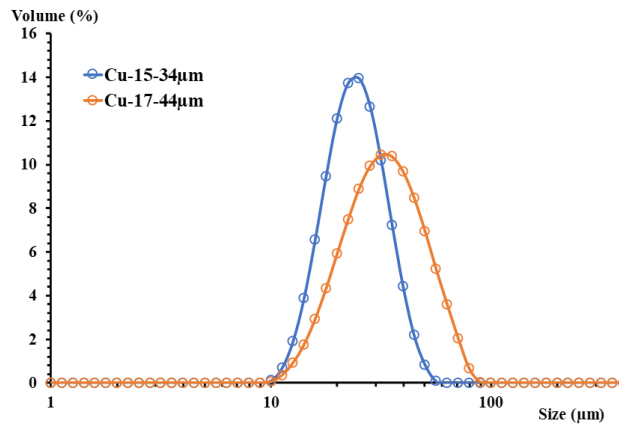


Figure 2.3. Distributions granulométriques des lots de cuivre élaborés au laboratoire ICB de l'UTBM et tamisés

Tableau 2.3. Poudres utilisées pour l'élaboration de revêtement métallique sur polymère thermoplastique.

Poudres	Cu (15-34 $\mu\text{m}$ )	Cu (17-44 $\mu\text{m}$ )
D10 ( $\mu\text{m}$ )	15.12	17.607
D50( $\mu\text{m}$ )	22.723	27.92
D90( $\mu\text{m}$ )	33.978	43.543
Size range ( $\mu\text{m}$ )	15-34	17-44

Cette poudre, produite par atomisation gazeuse au laboratoire ICB de l'UTBM, présente une forme très régulière et sphérique comme illustré Figure 2.4.

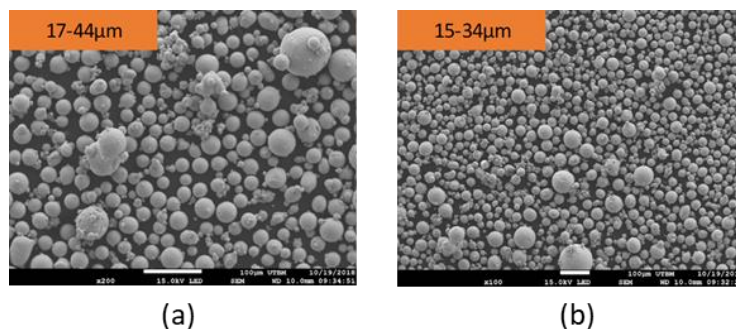


Figure 2.4. Observations MEB des poudres de : Cu (17-44 $\mu\text{m}$ ) (a) et Cu (15-34 $\mu\text{m}$ ) (b).

### 2.1.2 Les substrats

Dans cette étude, le couple métal/polymère a principalement été considéré et motivé industriellement afin d'améliorer la conductivité électrique et thermique des matériaux organiques par dépôt de cuivre [61]. Pour ce faire, des substrats de PEEK (Poly Ether Ether Ketone) ont donc été approvisionnés (RS-PRO RS 514-679, densité : 1310 kg/m<sup>3</sup>). Le matériau PEEK retenu est un thermoplastique semi-cristallin présentant un point de fusion ( $T_m = 342^\circ\text{C}$ ) et une température de transition vitreuse ( $T_g = 160^\circ\text{C}$ ) élevés [141]. Ce matériau est largement utilisé dans les domaines pétroliers, gaziers, automobile, nucléaire,

chimique mais aussi et surtout dans l'industrie aéronautique et aérospatiale grâce à ses excellentes propriétés mécaniques et thermiques [144]. Il a montré qu'il peut remplacer le verre, l'acier inoxydable et même le titane dans une large gamme d'applications [145]. Les échantillons se présentent, selon les cas, soit sous forme de plaques de dimensions 50 x 5 mm, soit sous forme de pions (25mm de diamètre et 10mm d'épaisseur). Les propriétés mécaniques et thermiques du PEEK sont résumées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4. Propriétés mécaniques et thermiques du PEEK [145].

	<b>Module d'Young</b>	<b>Résistance à la traction</b>	<b>Résistance à la flexion</b>	<b>Température de transition en verre</b>	<b>Température de fusion</b>	<b>Conductivité thermique</b>
<b>Propriétés</b>	4200 MPa (DIN EN ISO 527-2)	116 MPa (DIN EN ISO 527-2)	175 MPa (DIN EN ISO 178)	150°C (DIN EN ISO 11357)	342°C (DIN EN ISO 11357)	0.27 W/mK (ISO 22007-4 2008)

## 2.2 Les Procédés d'élaboration des revêtements par projection à froid (cold spray)

Pour l'élaboration de revêtements métalliques sur substrats organiques (PEEK), des dispositifs de projection à froid ont été utilisés afin de préserver l'intégrité des matériaux. Les équipements de projection, les différentes buses utilisées ainsi que les procédures mises en œuvre sont donc décrites dans ce chapitre. On distingue d'ailleurs deux procédés de projection à haute et basse pression dont la principale différence se justifie par la variation de vitesse des particules induite par la pression du gaz propulseur.

Pour le traitement de matériaux organiques thermosensibles, c'est bien évidemment le système basse pression qui est en général envisagé. Ceci est principalement dû à ses faibles conditions de fonctionnement (d'un point de vue pression et température) qui aident à maintenir les propriétés des polymères. En premier lieu, c'est donc le procédé basse pression (LPCS) qui sera étudié pour comprendre le comportement des différents matériaux au sein du jet. En revanche, d'un point de vue rendement, lors de l'élaboration des revêtements de cuivre sur PEEK, le dispositif à haute pression (HPCS) permet d'atteindre des résultats plus significatifs. C'est donc ce système qui sera principalement utilisé pour l'optimisation des revêtements métalliques sur PEEK.

### 2.2.1 La Projection à froid basse pression (LPCS)

Le système basse pression est principalement connu pour ses faibles capacités de fonctionnement dans lesquelles les faibles valeurs de température et de pression du gaz sont utilisées. Il en devient alors le mieux adapté aux matériaux sensibles à la température comme les polymères thermoplastiques.

L'équipement sélectionné pour ce travail est un modèle DYMET 423 (Figure 2.5a), fabriqué par le centre de projection de poudre de la société Obninsk (OCPS, Obninsk, Russie) et distribué en Europe par Dycomet (Akkrum, Pays-Bas). Le système se compose de différents composants : d'un pistolet de projection équipé d'une buse en acier (DYMET K6-CK-20) de 139mm de long et d'un contrôleur d'alimentation de poudre (Figure 2.5). L'ensemble du système se caractérise par sa simplicité, tant dans sa conception que dans son utilisation. En effet, cette machine a été conçue pour être portable (seulement 20kg, pistolet inclus), son application principale étant la réparation de pièces réalisable sur site [138]. La pression d'entrée du gaz est limitée à 10bar, pour une consommation généralement comprise entre 0,3 et 0,4 m<sup>3</sup>/min (pour l'air comprimé). Le gaz peut être utilisé directement sans

préchauffage ou chauffé à 5 niveaux de température variant de la température ambiante à environ 600°C en sortie de buse par créneaux de 100°C. Il est impossible d'ajuster la température du gaz à une autre valeur que ces 5 niveaux, ce qui peut s'avérer problématique pour optimiser les conditions de projection.

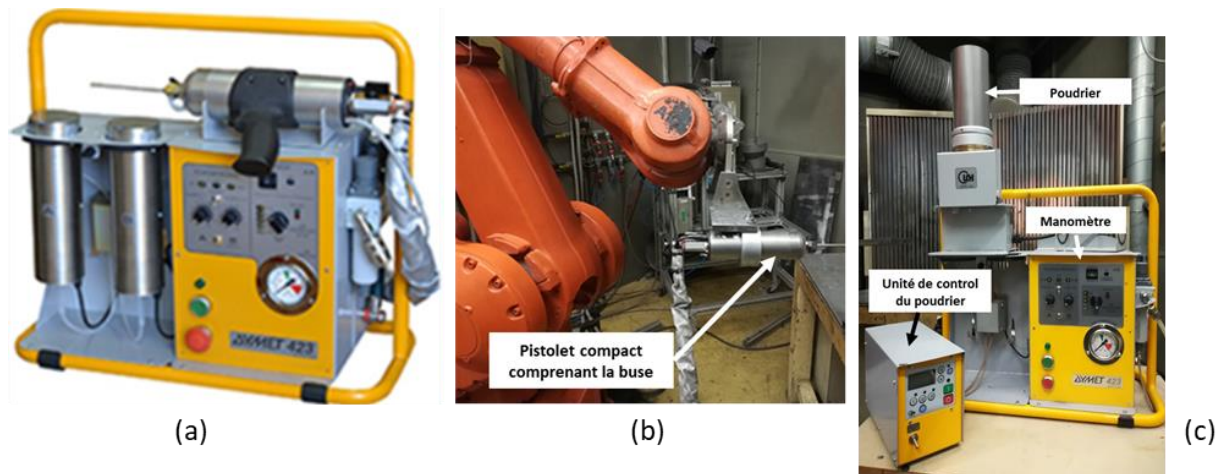


Figure 2.5. Dispositif expérimental de projection à basse pression. Système portable DYMET 423 muni d'un pistolet compact équipé d'une buse De Laval (a) ; montage du pistolet sur le robot ABB de pilotage spatial (b) et spécification des principaux composants de l'appareil (c).

De géométrie spécifique, la buse est conçue pour aspirer les poudres depuis le poudrier par effet Venturi (Figure 2.6). La discontinuité géométrique au point d'injection suivant l'axe radial crée donc une zone de dépression où les mesures donnent des valeurs sub-atmosphériques (de 0.3 à 0.5 bar) qui aspirent alors les poudres pour les conduire et les accélérer. Généralement, une buse en acier inoxydable de référence DYMET K6-CK-20 est proposée avec ce système. En raison de son haut point de fusion, cette buse présente une très bonne résistance à la température (600°C au maximum) [146].

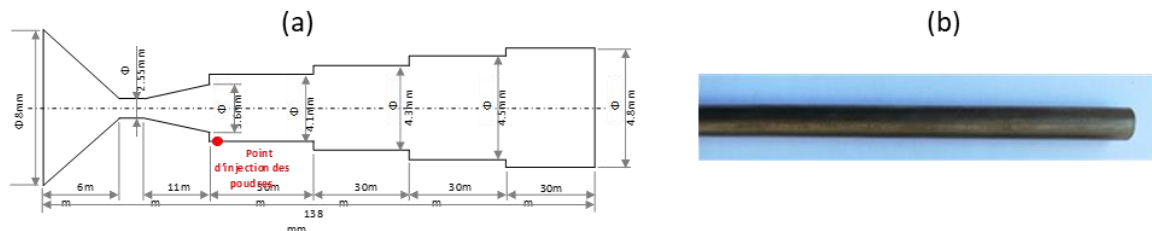


Figure 2.6. Description géométrique de la buse De Laval équipant le pistolet compact de l'appareil DYMET 423, avec spécification de la zone d'injection radiale des poudres dans la zone d'écoulement supersonique (a), et aspect extérieur de la buse (b).

## 2.2.2 La Projection à froid haute pression (HPCS)

Le système de projection à froid haute pression a aussi été choisi en raison de sa capacité à accélérer les particules de taille micronique à des vitesses plus élevées qu'avec le système à basse pression. L'intérêt d'un tel système permet en effet une plus large gamme de traitement à la fois d'un point de vue cinétique et thermique des particules.

Le système de projection à froid haute pression de référence CGT Kinetics 3000 a été retenu pour ces travaux et caractérisé par des plages de pression et de température variables (1-3 MPa et 30-550°C). Il se constitue d'un poudrier, d'un réchauffeur de gaz, d'un module de contrôle de gaz et de son système de contrôle. Comme illustré Figure 2.7, un robot ABB 6 axes manipule la buse de projection



placée en vis à vis des substrats à recouvrir. Par mouvements répétés en X et en Y, des revêtements peuvent alors être élaborés suivant la morphologie des pièces traitées et les épaisseurs voulues (Figure 2.8). Le gaz retenu pour ces travaux est ici aussi de l'air.

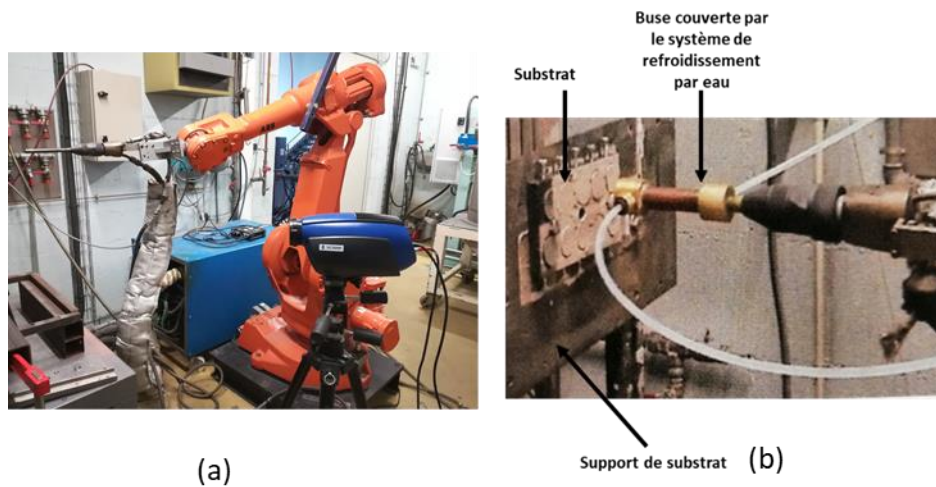


Figure 2.7. Visualisation du système de projection haute pression en cabine de projection.

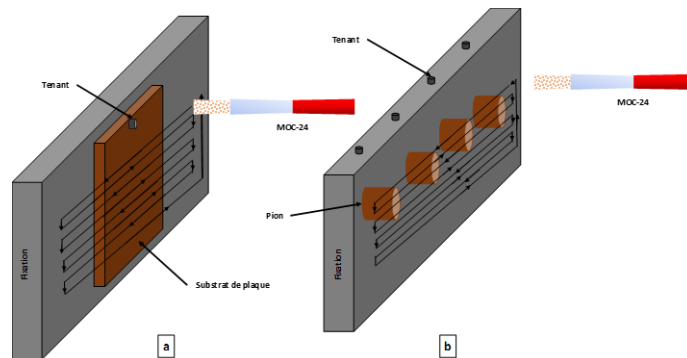


Figure 2.8. Schémas des traitements de projection suivant la morphologie des échantillons traités.

Pour la projection de matière, plusieurs buses sont disponibles sur le marché en fonction de la nature du revêtement. Se distinguent en effet des buses composées de matériau organique (type PB - Polybutène) ou céramique (SiC) suivant l'agressivité ou abrasivité des particules.

Dans notre étude, des revêtements de cuivre pur sont réalisés sur des substrats de PEEK. Pour ce faire, des buses en céramique (SiC) de référence MOC 24 sont alors fortement recommandées afin de limiter les effets de colmatage et d'usure [147]. Compte tenu de la grande ténacité du SiC, son abrasion interne est en effet beaucoup plus lente que celle d'une buse en polymère. Cependant, les phénomènes d'usure par érosion des particules métalliques peuvent néanmoins modifier la géométrie de la buse et notamment le diamètre de la gorge (Figure 2.9) [148]. De telles variations peuvent alors réduire considérablement les pressions atteintes et entraîner une baisse de la vitesse des particules. Une vérification régulière des dimensions de cette zone critique de la buse est donc décisive pour la reproductibilité du processus de projection.

Les paramètres étudiés dans ce travail sont résumés Tableau 2.5. Différents paramètres ont en effet été testés afin de comprendre leurs impacts sur le rendement de projection lors de la métallisation du matériau PEEK.

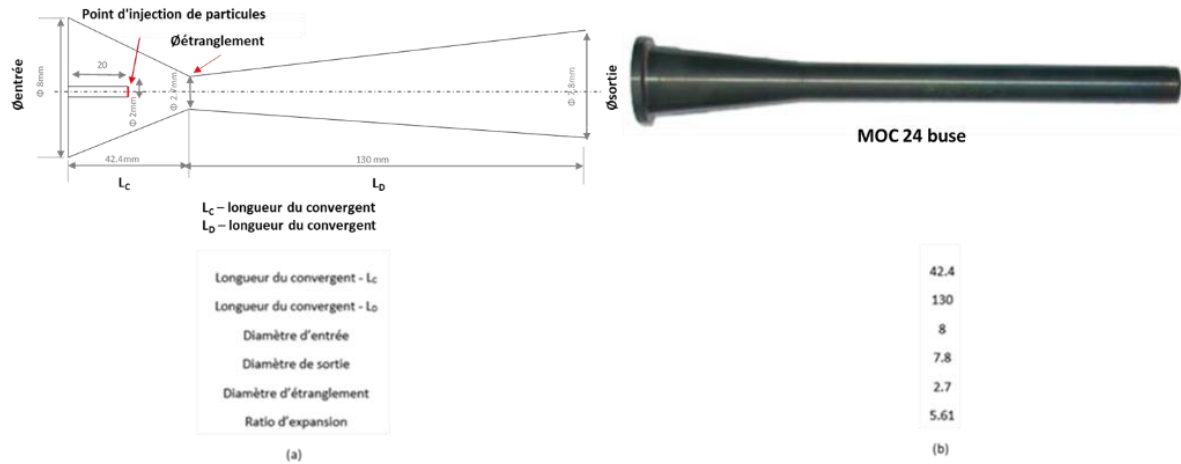


Figure 2.9. Détails dimensionnels d'une buse cold spray haute pression (a) en coupe (b) vue extérieure.

Tableau 2.5. Paramètres de projection testés au cours de ce travail.

Paramètres	Cu/PEEK												
	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5	Condition 6	Condition 7	Condition 8	Condition 9	Condition 10	Condition 11	Condition 12	Condition 13
Gas température (°C)	30	200	200	200	300	300	400	400	400	400	500	500	500
Transverse speed (mm/s)	500	500	500	500	500	100	100	100	100	200	200	200	300
Standoff distance (mm)	45	45	75	105	105	105	105	120	120	120	120	135	135
Particule size (µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (15-33µm)	Cu (15-33µm)	Cu (15-33µm)	Cu (15-33µm)	Cu (15-33µm)

Les matériaux alors traités et les revêtements élaborés, différentes techniques de caractérisation sont ensuite nécessaires afin de comprendre les phénomènes et caractériser les propriétés des matériaux nouvellement élaborés. La section suivante met en évidence les différentes techniques de caractérisation retenues pour ce travail.

## 2.3 Les Moyens de caractérisation mis en œuvre

Après élaboration des revêtements, différents moyens d'analyses peuvent être retenus pour évaluer l'impact des paramètres sur le résultat final. Le premier objectif de cette partie consiste donc tout d'abord à évaluer les conditions de projection pour l'élaboration des revêtements. Un suivi de températures des matériaux traités et des vitesses de particules en vol est donc fondamental en premier lieu pour mieux appréhender le résultat final. S'en suit ensuite la réponse de ces caractéristiques énergétiques et thermiques sur les conditions d'élaboration (mesures du rendement de projection) et les propriétés du matériau alors élaboré. Une présentation des différentes techniques de caractérisation retenues pour ce travail constitue l'essentiel de ce chapitre.

### 2.3.1 Caractérisation en cours de projection

Pour comprendre le comportement du fluide et/ou des particules lors du processus de projection, différentes analyses ont été envisagées qu'il s'agisse du rendement de projection ou encore des températures atteintes en surface, les vitesses de particules et la géométrie des flux.

#### 2.3.1.1 Mesures des rendements de projection et du débit de poudre

Couramment estimé dans le domaine de la projection thermique, le rendement de projection (ou DE, Deposition Efficiency) permet de caractériser l'efficacité d'un procédé de projection et de limiter ainsi

la surconsommation de poudre. Le DE est calculé en effectuant le rapport entre la masse du dépôt obtenu ( $m_{\text{dépôt}}$ ) et la masse théorique ( $m_{\text{th}}$ ) qui serait obtenue si toutes les particules projetées adhéraient au substrat (Eq. 2.1) [138].

$$DE = \frac{m_{\text{dépôt}}}{m_{\text{th}}} * 100 \quad \text{Eq. 2.1}$$

La masse théorique  $m_{\text{th}}$ , exprimée en g, est déterminée par l'Eq. 2.2:

$$m_{\text{th}} = \frac{P L \rho_v}{60 V} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Avec :

- $\rho_v$  le débit massique de poudre (g/min)
- P le nombre de passages de la torche devant l'échantillon
- L la largeur de l'échantillon (mm)
- V la vitesse de balayage (100 mm/s)

Ainsi, quelle que soit la taille des particules, le débit massique correspondant est mesuré.

### 2.3.1.2 Mesures de la température du substrat

L'analyse thermique du substrat est réalisée à l'aide d'une caméra thermique (Flir SC 5000 série, commercialisée par Flir Système (Belgique) comme l'illustre la Figure 2.10. Les caméras thermiques de ce type conviennent en effet aux applications éducatives, industrielles et thermographiques [149]. Equipées d'une lentille en germanium, qui peut laisser passer la lumière infrarouge, l'énergie infrarouge provenant d'un objet est alors focalisée sur un détecteur IR qui envoie les informations à l'électronique du capteur pour traiter les images. Ensuite, l'électronique traduit les données en images qui peuvent être visualisées sur un écran d'ordinateur. Cette observation est effectuée pour observer la variation de température sur la surface du substrat en faisant varier les vitesses de balayage du pistolet ainsi que la distance de projection. Une telle information peut être cruciale suivant la nature des matériaux traités. En effet, en particulier dans le cas des matériaux organiques, les faibles températures de transition vitreuse rendent ces éléments fortement sensibles aux flux thermiques. Une surveillance thermique s'impose donc lors du processus de traitement.

D'un point de vue expérimental, la caméra thermique est placée près du substrat (Figure 2.10b) et maintenue sur un support pour déterminer la température atteinte en surface lorsque le flux de gaz chaud impacte. Les points de mesures (marqués 1,2,3) peuvent être ajustés en fonction des besoins pendant la projection ou le temps de post-traitement.

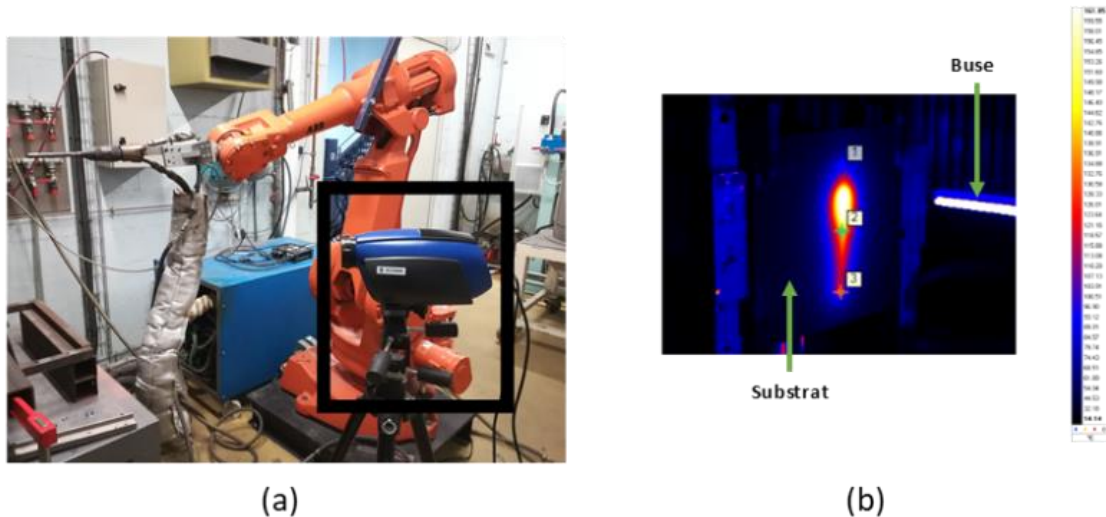


Figure 2.10. Configuration expérimentale de la mesure de la température du substrat à l'aide de la caméra Flir série SC5000 : mise en place de la caméra dans la cabine (a) et points de mesure (b).

Comme présenté précédemment, le rayonnement émis par le substrat est mesuré en différents points et la température respective peut alors être tracée en fonction du temps (Figure 2.11). Cet exemple montre clairement la variation temporelle de la température de surface due aux mouvements de la torche devant chacun des points sélectionnés. Ainsi, différentes réponses peuvent alors être obtenues d'un point de vue thermique en particulier concernant le substrat comme :

- est-ce que le substrat PEEK a atteint sa transition vitreuse ?
- est-ce que le substrat a atteint sa température de fusion ? etc.

De telles données s'avèrent particulièrement importantes et intéressantes pour comprendre le mode de construction du revêtement et les interactions d'un point de vue matériaux.

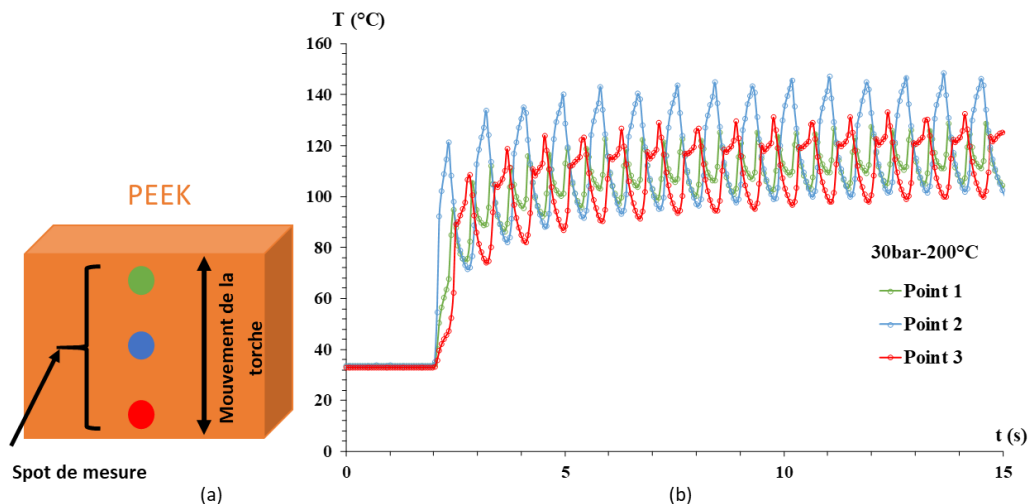


Figure 2.11. Points de mesure de la température du substrat sur le PEEK (a) et évolution de la température en fonction du temps (b).

### 2.3.1.3 Mesures de la vitesse des particules

Pour évaluer les conditions réelles de projection et d'impact des particules en fonction des paramètres (température et pression du gaz), il est important de déterminer la vitesse des particules qui peut être mesurée par DPV-2000 (Tecnar Automation Ltée, Saint-Bruno-de-Montarville, Canada) [150]. Le DPV

2000 se compose d'une tête de détection (capteur), reliée à un module de détection au moyen d'un câble optique. La tête du capteur optique est équipée d'un masque contenant deux fentes. Maintenu perpendiculaire au flux de particules, un faisceau laser (d'une longueur d'onde de 780 nm) est alors utilisé pour éclairer les particules traversant la région du capteur (Figure 2.12). Généralement par projection thermique, les particules sont fondues pendant le procédé ce qui génère alors suffisamment de lumière pour pouvoir déterminer la vitesse des particules. En projection à froid, par défaut de lumière émise, un éclairage externe (laser) est donc nécessaire. Lorsqu'une particule passe la première fente du masque, le capteur enregistre un signal, puis la particule continue son chemin et passe devant la deuxième fente en générant un deuxième signal [150]. La distance entre les deux fentes étant un facteur connu, la vitesse des particules peut alors être calculée par mesure de l'intervalle de temps entre les deux pics du signal.

Dans notre étude, le DPV 2000 a été placé exactement comme représenté schématiquement sur la Figure 2.12. L'acquisition se fait sur une mesure au centre du spot de projection sur un nombre statistiquement représentatif de particules, soit 30 000 particules détectées environ. Les données d'acquisition sont analysées plus en détail et extraites avec un écart-type. Le dispositif DPV a été maintenu à 30 mm de la projection et a été utilisé dans chacune des conditions de fonctionnement.

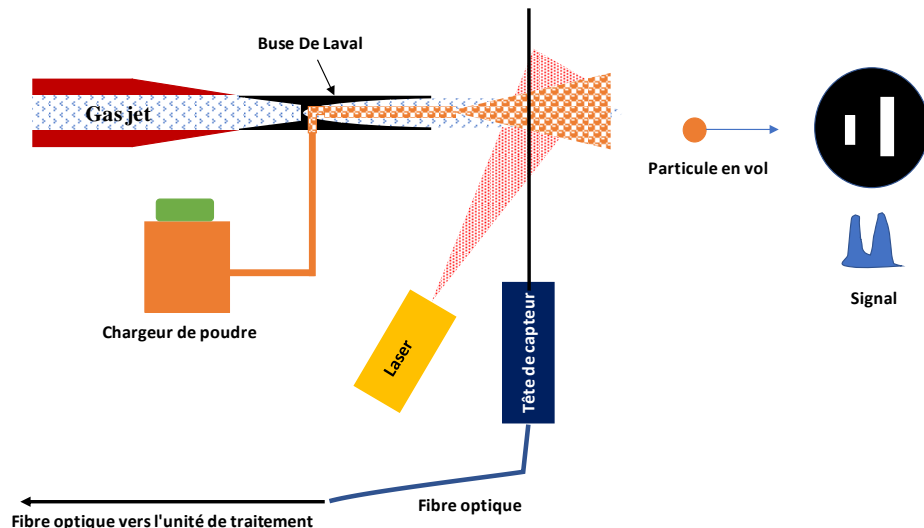


Figure 2.12. Schéma de fonctionnement du DPV-2000 [150]

#### 2.3.1.4 Evaluation de l'écoulement des particules

Pour observer l'écoulement des particules dans le jet gazeux, la technique d'observation par ombroscopie permet une visualisation dynamique des poudres au sein de l'écoulement supersonique en dehors de la buse. Pour ce faire, le dispositif commercial SprayCam a été sélectionné [151] [152]. Il est composé d'un capteur CCD à haute résolution qui capture l'ombre des poudres dans l'écoulement. Cette ombre est créée par une illumination intense à l'aide d'une diode laser stroboscopique qui utilise des impulsions extrêmement courtes (40ns). La zone d'observation devant la buse est alors placée entre la source lumineuse et le capteur CCD (Figure 2.13a). L'impulsion produite par la diode laser est synchronisée avec l'obturateur électronique à grande vitesse du capteur CCD pour enregistrer périodiquement l'ombre des poudres micrométriques générée par ce principe de rétro-éclairage. L'obturateur est aussi synchronisé avec l'acquisition numérique du logiciel équipant le dispositif SprayCam. Le temps d'obturation minimal est de 5µs approximativement. Le capteur CCD a une résolution de 16µm/pixel et une fréquence d'acquisition de 20fps c'est-à-dire une image toutes les 50ms (Figure 2.13b). Ce dispositif convient donc pour des poudres de taille supérieure à 20µm et la vitesse maximale mesurable est de 500m/s.

La fenêtre d'échantillonnage étant limitée par une longueur de 15mm, la zone d'observation devant la buse a donc été subdivisée en une série de fenêtres de 15x15mm<sup>2</sup>, en reculant la buse par incréments de 15mm entre chaque observation (Tableau 2.6). Il est possible ainsi d'étendre la visualisation des poudres sur une large distance devant la buse, soit jusqu'à 90mm pour notre étude.

Tableau 2.6. Fenêtre d'observation incrémentale et zones associées.

Distance	0-15mm	15-30mm	30-45mm	45-60mm	60-75mm	75-90mm
N° zone	1	2	3	4	5	6

Pour la campagne d'observation ombroscopique, de l'azote pressurisé propulsé à une pression de 6bar a été sélectionné. Le débit des poudres injectées a été fixé à 5g/min.

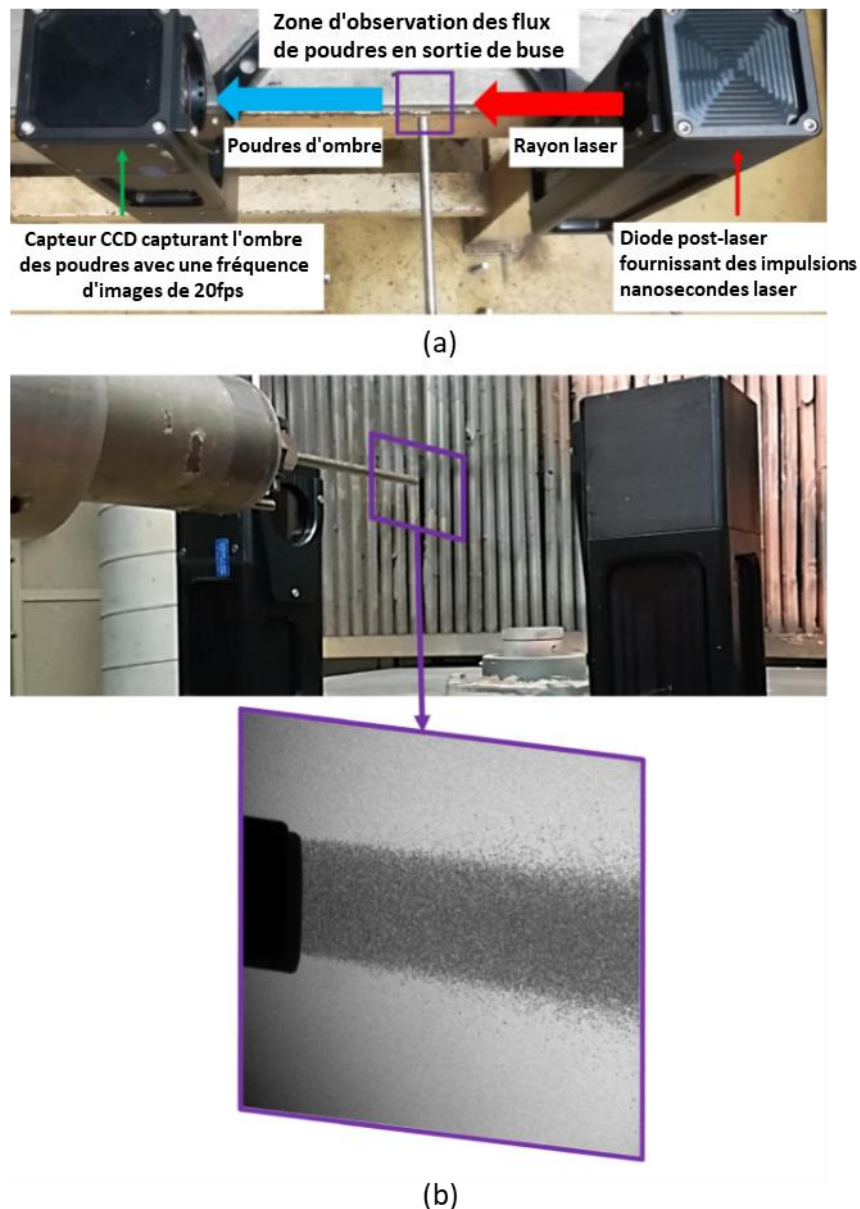


Figure 2.13. Dispositif de visualisation ombroscopique SprayCam : montage en vue de dessus montrant le principe de rétro-éclairage (a), image typique de la zone observée capturée par le capteur CCD (résolution de 16µm/pixel et fréquence d'acquisition de 20fps) (b).



### 2.3.2 Analyses structurales des revêtements

Cette section donne un aperçu de toutes les analyses réalisées sur les matériaux nouvellement élaborés afin de faciliter leur caractérisation et de relier les conditions d'élaboration des matériaux à leurs propriétés d'usage.

#### 2.3.2.1 Estimation des profils de surface

Afin de caractériser l'état de surface des revêtements après projection à froid, des analyses en surface des échantillons traités ont été réalisées avec un profilomètre optique Altisurf 500 (Figure 2.14). Pour ce faire, des surfaces de dimensions 35 \* 1.88 mm avec 1001 points et 48 traces ont été définies et la vitesse de mesure a été fixée à 1 mm/s afin d'optimiser la capture des points. Le profil de surface extrait de telles mesures peut alors être visualisé à l'aide d'une suite logicielle (Altimap) ce qui permet de reconstruire la surface du matériau en tous points. La résolution du profilomètre est relativement fine (jusqu'à 1µm) ce qui permet ainsi de bénéficier de données relativement précises de l'état de surface des échantillons élaborés.

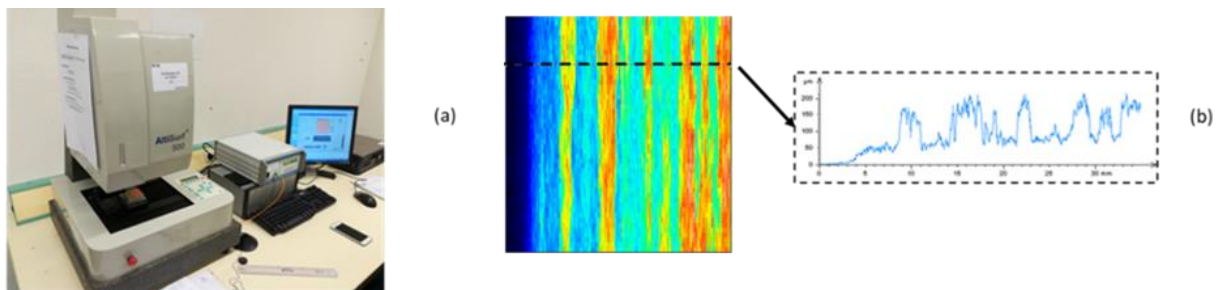


Figure 2.14. Profilomètre optique Altisurf 500 (a), extraction du profil à partir des données (b).

#### 2.3.2.2 Préparation des échantillons

Une grande majorité des caractérisations post-projection sont basées sur des observations microscopiques en coupe des échantillons. Pour cette raison, les échantillons se doivent donc d'être sectionnés suivant un axe défini (ligne noire de la Figure 2.15) puis recouverts d'une résine polymérisable à froid (type époxy) avant d'être polis mécaniquement (Figure 2.15).

Des attaques chimiques ont ensuite été effectuées sur certains échantillons afin de révéler la forme des particules impactées au sein du dépôt. Le choix de la solution d'attaque s'est fixé sur une composition de 5g de  $FeCl_3$  dissous dans 2ml d'acide chlorhydrique et 96 ml d'éthanol. La solution est ensuite versée sur l'échantillon et maintenue 20 secondes avant un rinçage à l'eau distillée.

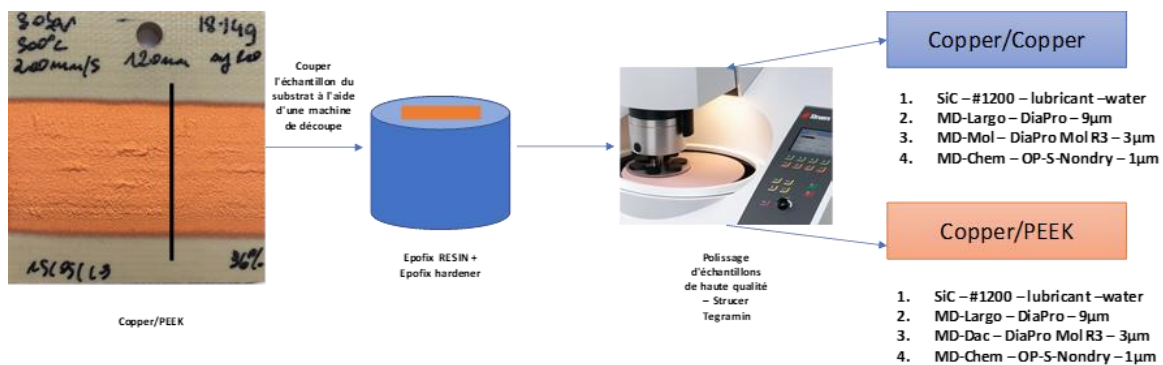


Figure 2.15. Schéma de principe de la procédure de préparation des échantillons.



### 2.3.2.3 Observations microscopiques

Pour observer finement la structure des échantillons (porosités, impuretés, etc.), différents dispositifs microscopiques ont ensuite dû être sélectionnés au cours de ce travail.

Pour permettre une observation globale des échantillons, un microscope à réflexion optique (Nikon Microscope Epiphot-TME inversé) a tout d'abord été utilisé. Il a été principalement utilisé pour mesurer l'épaisseur des dépôts, puis pour observer les échantillons après polissage. Habituellement, différents grossissements de 5x, 20x et 40x sont utilisés pour les observations.

Pour approfondir les moyens d'observations, un microscope électronique à balayage (MEB) a été ensuite utilisé. Pour ce faire, un microscope à émission de champ thermique (JEOL JSM7800F), avec des résolutions extrêmes de 0,8 nm à 15 kV et 1,2 mm à 1 kV, a été sélectionné pour l'imagerie en électrons secondaires (SE) avec une tension d'accélération de 0,01 à 30 kV.

En effet, l'utilisation d'un matériau tel que le PEEK, matériau isolant, conduit à l'apparition de charges électriques à la surface des échantillons qui peuvent fausser les observations. Afin d'éviter cela, un film de carbone à la surface de l'échantillon est souvent nécessaire, ce qui réduit, voire élimine, complètement les charges électriques et permet donc d'obtenir des images de meilleure qualité. Dans le cadre de cette étude, le microscope électronique a ainsi été principalement utilisé pour voir le cœur des revêtements (déformations des particules), leur surface (forme des particules, cratères, caractéristiques de rebond), la morphologie des poudres et l'épaisseur de certains revêtements optimaux.

### 2.3.2.4 Mesure de la porosité des revêtements

Afin d'approfondir le degré d'analyse des revêtements nouvellement développés, la porosité des matériaux a ensuite été calculée à partir d'images acquises par microscopie optique. Le choix de ce dispositif se justifie en effet par l'obtention d'un meilleur contraste entre le dépôt et les porosités.

Après chargement de l'image sous le logiciel ImageJ et définition de l'échelle, la conversion de l'image en pixels est nécessaire. Les mesures sont ensuite effectuées sur différentes zones du matériau telles que à l'interface substrat/dépôt, au cœur du revêtement ou encore en surface. Pour cela, une zone rectangulaire de 744 \* 200  $\mu\text{m}$  (1600 \* 429 pixels) est alors extraite de l'image comme le montre la Figure 2.16. Ensuite, une définition de l'image sur 8 bits est réalisée de façon à faciliter l'analyse par le logiciel et permettre ainsi une binarisation de l'image. ImageJ permet alors, grâce à l'outil d'histogramme, d'obtenir le pourcentage de pixels blancs ou noirs sur l'image, et d'estimer ainsi le pourcentage de porosité. Il est à noter que cette valeur ne prend en compte que la porosité présente dans la zone rectangulaire (choisie).

Ce protocole est appliqué à 10 images optiques par dépôt, prises sur la longueur de l'échantillon afin de garantir une mesure représentative.

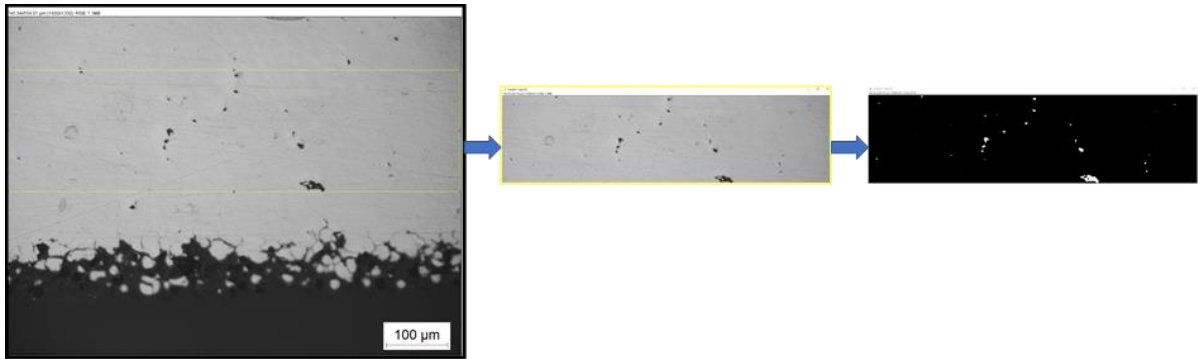


Figure 2.16. Protocole de traitement d'images par le logiciel ImageJ.

### 2.3.2.5 Evaluation de l'adhérence des revêtements

Parce qu'un dépôt ne peut prétendre à toute application si son adhésion sur le substrat n'est pas suffisante, une évaluation de l'adhérence substrat-dépôt s'avère donc fondamentale. Dans le domaine de la projection thermique, le test le plus fréquemment utilisé est le test de traction (Norme ASTM C633-79), qui permet d'obtenir une valeur globale de l'adhérence d'un revêtement sur son substrat par mesure de sa résistance à la rupture [153]. Pour ce faire, des revêtements métalliques, d'une épaisseur environ de 300µm, ont donc été élaborés sur des pions de PEEK cylindriques ( $\varnothing = 25\text{mm}$ ) de morphologie adaptée au test (épaisseur de 10mm). L'échantillon revêtu est ensuite collé sur deux contre-pièces en acier de même diamètre et d'environ 50mm de long au moyen de l'adhésif FM1000, recommandé pour ce type de test. Une fois la mise en place des films sur les deux surfaces de l'échantillon, un traitement thermique en étuve à 190°C pendant 2 heures est alors appliqué pour permettre la polymérisation de la résine.

Pour estimer alors la résistance à la rupture des systèmes, l'ensemble est ensuite placé sur une machine de traction (50 kN-500 mm IC ESCOTEST) et est fixé à la traverse à l'aide de filetages usinés dans les contre-pièces (Figure 2.17). Tous les essais de traction ont été réalisés avec une vitesse constante de 1,26 mm/s jusqu'à rupture. L'adhérence ( $R_A$ , en MPa) a pu être alors calculée en divisant la force de traction à la rupture ( $F_m$ , en N) par la section sollicitée ( $S$ , en  $\text{mm}^2$ ) ( Eq. 2.3) :

$$R_A = \frac{F_m}{S} \quad \text{Eq. 2.3}$$

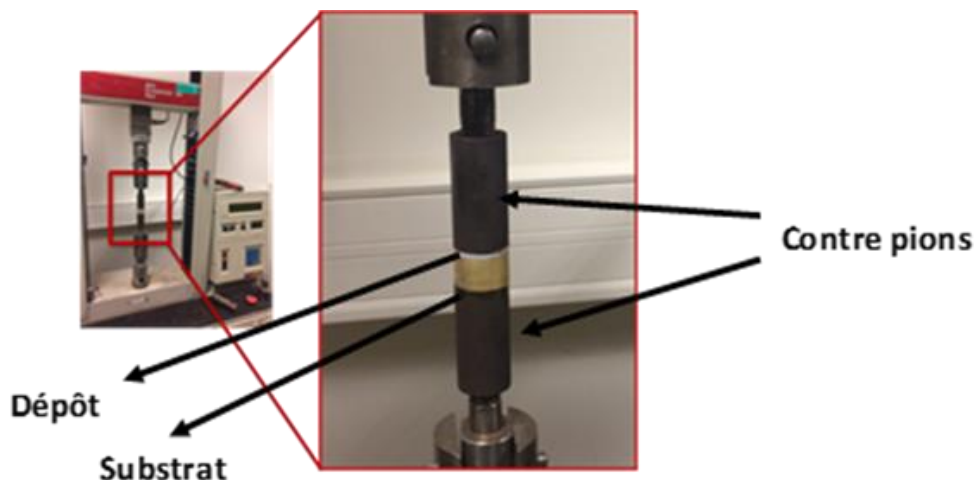


Figure 2.17. Machine de test d'adhérence et configuration du test pour l'évaluation de l'adhérence des échantillons.

Selon la norme, le test doit être effectué sur au moins 5 éprouvettes pour garantir la répétabilité des résultats. Les résultats d'adhésion considérés dans ce travail de thèse correspondent donc à une moyenne de 5 valeurs minimum.

La rupture après le test d'adhérence peut se produire néanmoins à différents endroits en fonction de la zone de fragilité du matériau. La rupture peut donc être une rupture adhésive (c'est-à-dire qu'elle apparaît à l'interface substrat-dépôt), cohésive (se produit dans l'épaisseur du dépôt) ou encore dans l'adhésif [154]–[156] comme illustré schématiquement sur la Figure 2.18. Des ruptures mixtes peuvent d'ailleurs aussi être observées par mixité des modes. Une observation microscopique de chacun des faciès de rupture se doit donc d'être réalisée systématiquement afin d'estimer les points de fragilité des systèmes revêtus.

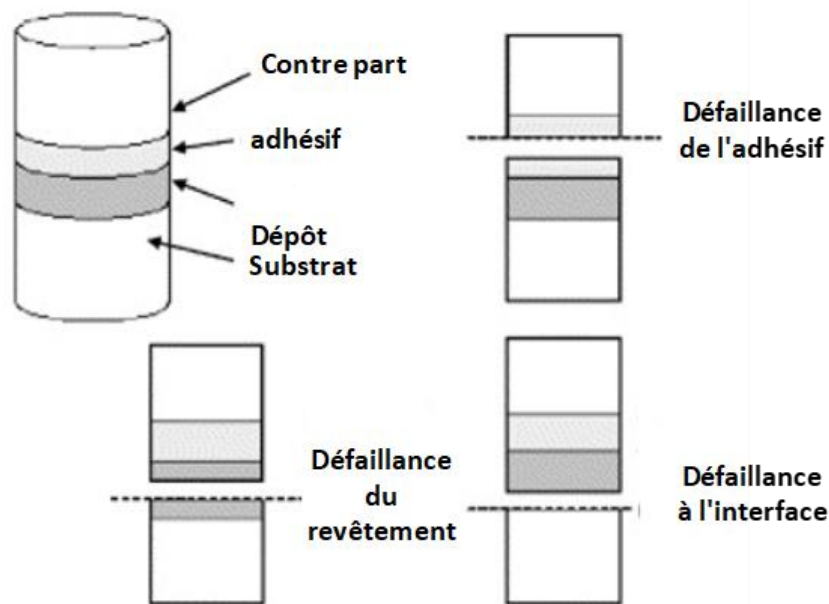


Figure 2.18. Schéma d'un test de traction d'adhérence et des trois modes de rupture [154].

### 2.3.2.6 Mesures de conductivité des revêtements métalliques

Pour répondre aux objectifs principaux de cette étude, des mesures de conductivité électrique des surfaces ont donc dû être mises en œuvre. La conductivité électrique des revêtements de Cu déposés sur des substrats de PEEK a été mesurée en utilisant un testeur par courant de Foucault de type Verimet M4900C (Verimation Technology Inc., USA) et référencé suivant la norme ASM E1004-91. Le test Verimet M4900C est un instrument de lecture numérique directe qui mesure la conductivité électrique des métaux non ferreux et compare son résultat par rapport à la référence internationale d'un cuivre recuit (IACS). Pour information, le cuivre 100% IACS affiche 58,0 Méga Siemens (MS) [157]. Un transducteur (sonde) est alors placé sur l'échantillon perpendiculairement à la surface métallique de telle sorte que la surface supérieure de la couche soit parfaitement en contact (ce qui justifie un polissage fin du revêtement au préalable) (Figure 2.19) pour afficher la conductivité électrique sous la forme d'un nombre simple (61,2 par exemple qui signifie 61,2% IACS). Pour identifier une valeur représentative du matériau, ce protocole est suivi 10 fois sur la surface en modifiant les positions de façon à estimer ensuite une valeur moyenne de la conductivité électrique du matériau.

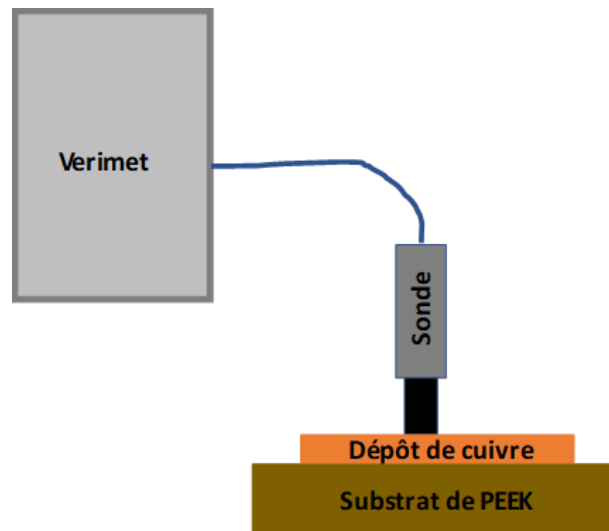


Figure 2.19. Représentation schématique de la mesure de la conductivité thermique à l'aide de l'appareil Verimet M4900C.

Cet instrument combine une résolution de 0,1% et une stabilité exceptionnelle avec un étalonnage de précision. Le M4900C lit la conductivité à 0,5% sur la plage de 12 à 110% IACS.

## Conclusion et positionnement

Afin de bien comprendre l'effet des paramètres de projection sur les propriétés des matériaux élaborés, une revue générale des matériaux sélectionnés ainsi que des moyens d'analyses a donc été proposée dans ce chapitre. Tout d'abord, les caractéristiques des poudres et des substrats, sélectionnés pour cette étude, ont été présentées. Les procédés de fabrication des revêtements par projection à froid, à haute et basse pression, ont également été décrits ainsi que les conditions expérimentales mises en place.

Enfin, les techniques de caractérisation ont alors pu être développées selon les exigences de cette étude. Certaines, permettant le calcul du rendement de projection, du flux thermique imposé aux matériaux et des vitesses des particules ont tout d'abord été développées pour qualifier les conditions de projection suivant les paramètres de projection.

Les matériaux tels que les substrats de PEEK ou encore les revêtements sont ensuite qualifiés aux moyens d'outils micrographiques et/ou de profilométrie afin de comprendre l'effet du compactage des particules sur la structure du revêtement.

Enfin, l'application principale des dépôts de cuivre sur matériaux organiques étant d'obtenir une couche électriquement conductrice, les moyens expérimentaux ont alors été présentés afin de pouvoir estimer les propriétés globales de ces matériaux bi-couches.



Chapitre 3. Analyse expérimentale et caractérisation du comportement en vol des poudres en projection à froid





## Introduction

Si le chapitre 1 a mis en exergue les perspectives technologiques diverses et variées nourries par la projection à froid ces dernières années, il se conclut aussi sur la problématique du taux de rejet trop important des poudres lorsqu'il s'agit surtout de développer des solutions innovantes à l'exemple de la métallisation de polymère. Un problème de perte substantielle de matière première (plus de la moitié de la quantité initiale des poudres peut être rejetée lors de la projection) apparaît notamment dans les conditions de travail à basse pression qui sont pourtant compatibles aux matériaux thermosensibles comme les polymères. En effet, le taux de rejet des poudres demeure très élevé (jusqu'à 60%) pour des granulométries éprouvées en projection à froid (taille moyenne typique  $d_{50}=30\mu\text{m}$ ) et malgré les nombreuses études exploratoires [158]–[163]. Travailler avec une granulométrie fine (en dessous de  $20\mu\text{m}$  en général) demeure néanmoins une préconisation toute autant délicate à fiabiliser en raison des difficultés d'écoulement et de problèmes d'agglomération à l'intérieur de la buse susceptibles de perturber l'écoulement du gaz par colmatage des grains au contact de la paroi chaude de la buse [164]–[166]. Ainsi, pour s'affranchir de telles difficultés, les granulométries standard de poudres restent toujours à préconiser tout en cherchant à adapter au mieux les paramètres de projection du procédé. Malgré tout, le gain en termes de rendement de dépôt reste toutefois faible. C'est le constat actuel (cf. chapitre 1, 3). Une limitation cinématique imputable à la plage opératoire de la projection LPCS en est par exemple une des raisons principales. Le faible rendement est en effet généralement attribué à un manque de vitesse des poudres qui altère leur adhésion lors de leurs collisions sur les couches additivement formées. L'ajustement des paramètres opératoires avec la diversification de la nature des poudres ne suffit plus pour réduire drastiquement un tel facteur. Même si les résultats de la littérature s'accordent à souligner ce rôle fondamental de la vitesse des poudres, on est toutefois amené à mieux comprendre leur comportement en vol pour en déduire les voies optimales potentielles, ou à défaut, dépeindre les limites de la projection LPCS.

C'est justement l'objectif de ce chapitre qui dresse d'abord un état de l'art des connaissances développées sur le comportement des poudres dans le flux de gaz depuis l'intérieur de la buse vers l'extérieur. Ensuite, une analyse phénoménologique à partir d'une visualisation dynamique expérimentale est proposée pour donner une bonne caractérisation de l'écoulement des poudres en sortie de buse. Cette analyse, combinée aux résultats de la littérature, permet d'une part de discuter les raisons susceptibles de limiter le rendement de projection à basse pression, et d'enrichir d'autre part la maîtrise opératoire de la projection LPCS. Les phénomènes favorables à l'augmentation du rendement de dépôt, ou au contraire, préjudiciable à la croissance du revêtement pourront alors être identifiés en particulier dans le cas d'une métallisation de matériaux polymères par projection à froid.

### 3.1 Etat de l'art des connaissances développées sur le comportement en vol des poudres

Dans la littérature de la projection à froid, le comportement en vol des poudres a beaucoup été caractérisé sur la base des travaux de Assadi et Schmidt qui ont identifié, pour les matériaux ductiles, une fenêtre d'adhésion suggérant une plage optimale de rendement de dépôt. Au-delà d'une vitesse d'adhésion critique, le rendement peut augmenter jusqu'à 100% mais les vitesses d'impact trop élevées peuvent produire l'effet inverse en raison d'une érosion trop forte en surface du substrat [36], [55]. Les auteurs préconisent alors des seuils de vitesse critique bornant la fenêtre d'adhésion. Les valeurs établies pour plusieurs métaux ont été restituées dans le chapitre 1 avec les modèles génériques formulés [36], [55], [64], [74]. Ils ont permis ainsi le développement de fenêtres opératoires basées sur cette notion de vitesse critique [64], [65], [74]. Les auteurs suggèrent alors des variantes de critères :



- soit à partir d'un ratio vitesse de poudre/vitesse critique en fonction des paramètres de gaz et des caractéristiques de poudre,
- soit en termes de corrélations plus généralisables décrites par des vitesses critiques (cf. chapitre 1, 2.3) mais qui impliquent de connaître la vitesse des poudres pour prédéterminer les conditions de projection adéquates.

La majorité des travaux sur la caractérisation du comportement en vol des poudres a été réalisée par mesure vélocimétrique. Aujourd'hui, les avancées en technologie électronique permettent des mesures de vitesses supersoniques de poudres micrométriques adaptées aux granulométries utilisées en projection à froid. Plusieurs résultats expérimentaux sont présentés dans la littérature [83], [104], [150], [167]. Ils ont été obtenus pour la plupart à l'aide d'un dispositif laser DPV2000, ou à l'aide d'autres systèmes offrant une résolution spatiale plus enrichie tels que par Laser-2-Focus (L2P) ou Laser Image Velocimetry (LIV). De telles mesures sont plutôt privilégiées pour leurs capacités à fournir une évaluation numérique fiable d'un paramètre cinématique qui permet de contrôler l'adhésion des particules sur le substrat. D'autres corrélations peuvent aussi être établies entre les paramètres opératoires et les caractéristiques dimensionnelles (épaisseur), structurales (porosité, déformation, phases) ou fonctionnelles (propriétés) du revêtement élaboré. Ainsi, pour répondre à de tels besoins, l'analyse du comportement en vol des poudres a généralement été orientée vers une mesure vélocimétrique au détriment de la compréhension phénoménologique de l'écoulement des poudres durant leur détente supersonique. Les études disponibles dans la littérature permettent toutefois de dresser des connaissances sur la cinématique des poudres pendant la détente supersonique du gaz dans l'atmosphère ambiante.

Dans la littérature de la projection à froid, on peut distinguer les travaux de Van Steenkiste et al. qui ont introduit pour la première fois, l'utilisation d'un appareil de projection à haute vitesse assisté par ordinateur. Par asservissement et contrôle des paramètres opératoires, l'influence des paramètres procédés sur les propriétés du revêtement peuvent alors être identifiées [168]. Si les résultats ont démontré le rôle du débit de poudre et de la température du gaz sur l'augmentation de l'épaisseur de revêtement, leurs études paramétriques ont aussi le mérite de mettre en évidence le rôle majeur de la distance de projection (SoD). En particulier, avec des poudres légères, de granulométrie similaire ( $d_{90}=40\mu\text{m}$  et  $d<45\mu\text{m}$ ), une étude comparative entre poudres d'aluminium et de cuivre, à paramètres de projection identiques a pu être établie. Les auteurs observent une épaisseur de revêtement plus faible pour les poudres en aluminium, et expliquent ce résultat par une déviation radiale de la trajectoire des poudres. Une forte sensibilité des poudres légères à ce phénomène peut alors être réduite par une diminution du paramètre SoD [168].

Sur la problématique du comportement des poudres en projection à froid, beaucoup d'efforts ont été portés sur la caractérisation en termes de distribution spatiale et distribution vélocimétrique. La trajectoire multidimensionnelle des poudres est en effet souvent occultée dans les études paramétriques, réduites à l'approche isentropique 1D. Cette analyse de distribution est généralement focalisée dans la zone de travail, c'est-à-dire en sortie immédiate de la buse ou dans le jet libre externe. Différents effets paramétriques ont néanmoins été présentés dans la littérature et s'accordent à montrer une dispersion des poudres dans cette zone. C'est un comportement générique nuancé d'une étude à une autre par les effets des paramètres opératoires, des caractéristiques de buse et/ou des caractéristiques des poudres.

Raletz et al. ont utilisé une imagerie 2D (SprayWatch) pour évaluer d'une part le flux de particules devant le substrat et d'autre part leurs vitesses [169]. L'étude a été menée avec des poudres de cuivre de granulométrie  $+10\mu\text{m}-33\mu\text{m}$  projetées sur un substrat de cuivre à différentes pressions de gaz (azote ; 2-10 bars). L'observation du flux en surface du substrat témoigne du rebondissement des poudres avec une distribution radiale large qui évolue en une gaussienne de plus en plus confinée axialement avec l'augmentation de la pression (Figure 3.1). Les auteurs mettent ainsi en évidence

l'évolution de la vitesse des poudres en fonction de leur distribution dans le jet et le rendement de déposition associé (Figure 3.2). De tels résultats démontrent qu'en dépit de tout, c'est bien la vitesse des poudres qui joue un rôle discriminant dans l'amélioration du taux de rendement DE. La distribution gaussienne des projectiles apparaît toutefois comme un indicateur de jet caractérisé par une absence de rebond significatif.

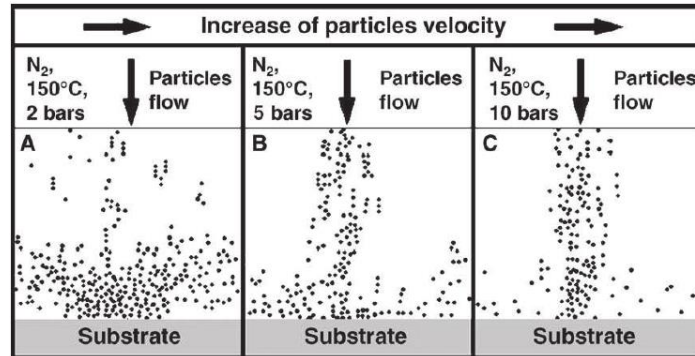


Figure 3.1. Visualisation du flux de poudres devant un substrat à différentes pressions de projection : 2bars (condition A), 5bars (condition B) et 10bars (condition C) [169].

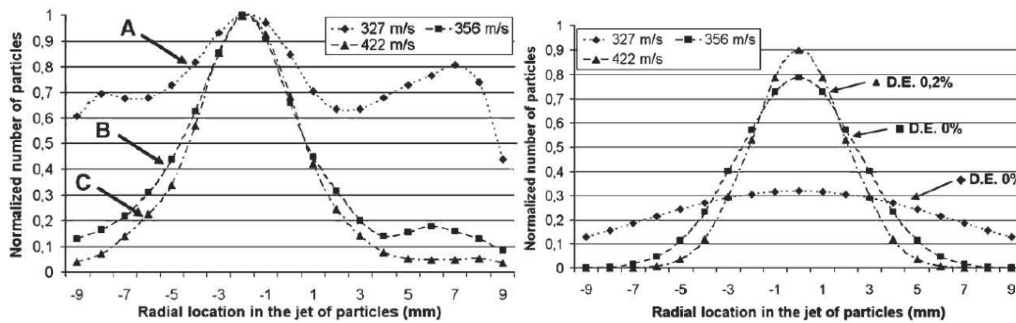


Figure 3.2. Distribution de poudre devant le substrat. (a) : jet large dû au rebond des poudres (condition A) et jet gaussien à rebond atténué avec l'augmentation de la pression de projection (condition B et C). (b) Distributions sans rebond de poudres et rendements associés [169].

Pour compléter de tels effets, Meyer et al. démontrent l'importance du débit de poudre sur le phénomène de dispersion en sortie de buse. A titre d'exemple, à faible débit, les poudres sont relativement confinées dans l'axe de la buse et atteignent ainsi les vitesses les plus élevées (Figure 3.3) dès lors que la vitesse du gaz est maximale au niveau de l'axe de la buse. A l'inverse, avec l'augmentation du débit, la vitesse moyenne des poudres tend à diminuer en raison d'une plus grande dispersion. La distribution radiale de la vitesse moyenne tend toutefois à s'homogénéiser malgré la dispersion notable des poudres [170]. Si de tels résultats ont pu être observés en considérant des lots homogènes de poudres (granulométrie centrée autour de  $45\mu\text{m}$ ), d'autres études se sont intéressées à l'effet du point d'injection de ces dernières. Pour minimiser justement les dispersions et ainsi confiner axialement les poudres le long de l'axe de la buse, une injection dans la zone supersonique est préconisée [171]. Une configuration d'injection axiale à l'entrée de la buse mène systématiquement à une dispersion des poudres en sortie de buse. En s'appuyant sur une simulation CFD, les auteurs attribuent à ce comportement une turbulence de l'écoulement du gaz au voisinage du col de la buse. Injecter les poudres axialement au-delà de cette zone à travers le col de la buse permet d'atténuer l'effet de cette turbulence sur la trajectoire des poudres.

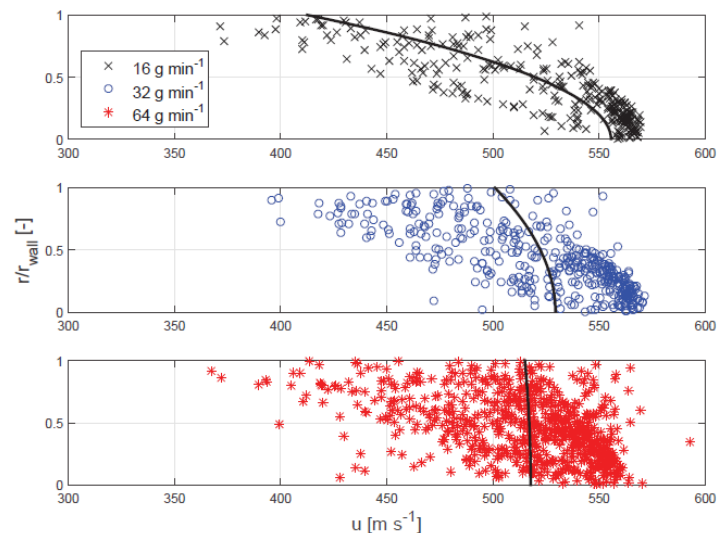


Figure 3.3. Effet du débit de poudres sur leur comportement en sortie de buse [170].

Faizan et al. présentent à l'aide d'une simulation 3D que les vitesses d'écoulement supersonique élevées confinent les poudres dans la zone centrale du jet, indépendamment de leurs tailles pour des conditions standard de projection (30bar, 800°C) [172]. Avec des paramètres opératoires réduits (14bar, 550°C), les poudres tendent alors à se disperser avec une distribution de vitesse plus importante en particulier pour la granulométrie fine (Figure 3.4). Les auteurs expliquent cette dispersion par un effet d'onde de choc qui prévaut devant le substrat. Un arc de choc se crée en effet en générant une zone comprimée en surface susceptible d'augmenter localement la pression. Les poudres peuvent alors être déviées par cette élévation de pression lorsqu'elles traversent la zone d'onde de choc. La prépondérance de cet éventuel arc de choc n'a pas été toutefois comparée entre les deux conditions de projection ce qui rend difficile l'interprétation de la théorie avancée par les auteurs. En projection à froid, les ondes de chocs sont des phénomènes qui peuvent bien caractériser l'écoulement supersonique mais leurs interactions cinématiques avec les poudres demeurent délicates à décoder. Ces ondes de chocs se manifestent en effet par un saut brutal de vitesse, de pression et de température. C'est surtout la discontinuité de température qui peut agir significativement sur des poudres en modifiant leur champ thermique. Sur l'aspect cinématique, les poudres accumulent le long de la buse une énergie cinétique qui leur confère une inertie axiale importante. La manière dont les ondes de chocs gouvernent la cinématique des poudres demeure toutefois un sujet de discussion dans la littérature en particulier dans le cas des poudres de faible taille [173].

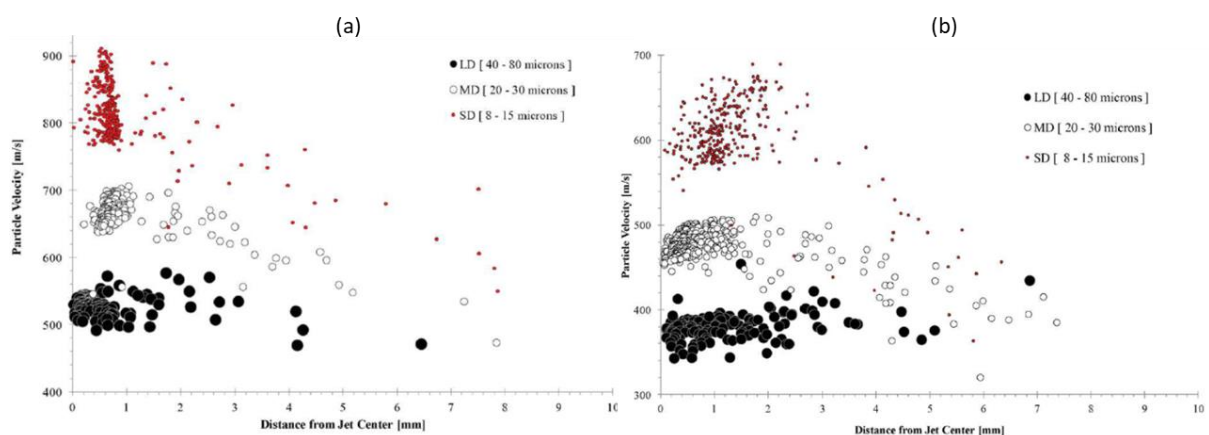


Figure 3.4. Effet de la granulométrie des poudres sur leurs vitesses et dispersion pour deux conditions opératoires : 30bars et 800°C (a) et 14bars, 550°C (b). Tendance de confinement au centre de la section de la buse en cas d'écoulement supersonique à vitesse élevée (a) et dispersion dans le cas opposé (b) [172].

Ning et al. se sont focalisés sur la projection à basse pression de poudre de cuivre en considérant comme granulométrie une distribution fine de  $+2\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$ . La distance de projection étudiée varie autour de la valeur préconisée dans littérature, c'est-à-dire 10mm. Les auteurs ont couplé la simulation de vitesse axiale des poudres à une observation strioscopique en dehors de la buse [173]. La détente supersonique est caractérisée par une apparition d'ondes de choc oblique qui forment des disques de Mach périodiques mais évanescents au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la buse (Figure 3.5). Trois tailles de poudre de cuivre ( $2\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$  et  $20\mu\text{m}$ ) ont été comparées. Sur la plage de distance étudiée (0-25mm), plus la poudre est fine, plus la vitesse décroît rapidement (Figure 3.6). La simulation pour une poudre de diamètre  $2\mu\text{m}$  présente une chute de vitesse immédiatement dès la sortie de buse pour les deux gaz étudiés (azote et hélium). A 22mm, la vitesse est réduite de moitié dans le cas azote (Figure 3.6a), et d'un tiers dans le cas hélium (Figure 3.6b). Expérimentalement, c'est le cas azote qui présente la formation de cellules de choc pendant la détente supersonique (Figure 3.6a). Le cas hélium semble exempt de ce phénomène à l'extérieur de la buse (Figure 3.6b). En prenant la précaution de choisir un modèle de force de traînée sensible aux ondes de choc produites par l'écoulement, les auteurs expliquent la réduction de la vitesse axiale des poudres fines par un effet d'onde de choc sur leur cinématique sans toutefois observer ces phénomènes dans le cas hélium. Il en ressort une incertitude quant au rôle réel des ondes de choc sur le comportement en vol des poudres fines mais aussi de taille supérieure. Le comportement réel des poudres à granulométrie fine s'avère ainsi complexe à élucider.

Il ressort de l'ensemble de ces études cinématiques que la vitesse ne suffit pas à caractériser la réponse cinématique des poudres en projection à froid. Les résultats restitués dans cette revue succincte montrent en effet une variété d'observations qui peut conduire à une difficulté d'interprétation et d'identification du comportement des poudres. De plus, la sensibilité cinématique des poudres fines qui ressort de cet état de l'art met aussi en exergue une problématique de déficience cinématique à laquelle peut être sensible la projection à froid à basse pression. Bien que l'utilisation de ces poudres puisse être envisageable théoriquement [163], il est laborieux de maîtriser leur travail en raison de leur comportement méconnu en projection à froid. Dans la littérature, la granulométrie étudiée se situe généralement entre  $20\mu\text{m}$  et  $40\mu\text{m}$  au détriment du rendement de dépôt qui demeure généralement en-dessous de 50% malgré les nombreuses études d'optimisation [158], [160], [161], [161]–[163], [174]. Il apparaît alors indispensable d'étudier le comportement phénoménologique des poudres en projection à froid pour établir des pistes d'amélioration du rendement de dépôt ou identifier les phénomènes préjudiciables à cette perspective.

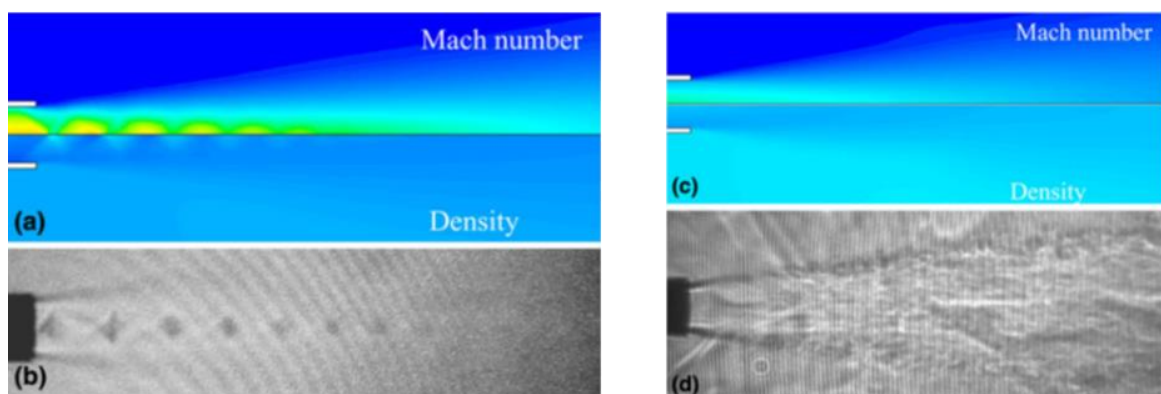


Figure 3.5. Comparaison d'une détente supersonique à basse pression entre un écoulement azote et un écoulement hélium [173]; observation virtuelle et expérimentale. Formation de cellules de chocs évanescents en sortie de buse dans le cas azote (a, b), et écoulement sans onde de choc dans le cas hélium (c, d).

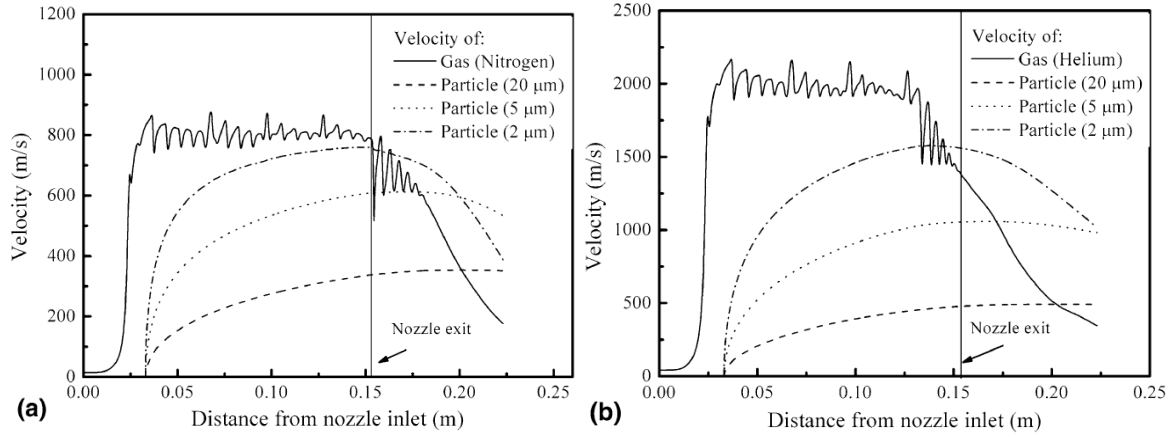


Figure 3.6. Simulation de la vitesse axiale des poudres à l'aide d'un modèle de force de traînée sensible aux ondes de chocs. Effet de la distance SoD sur la vitesse des poudres en cas de gaz azote (a), et en cas gaz hélium (b) [173].

## 3.2 Description des attributs des poudres étudiées avec leur représentativité

Pour l'obtention de visualisations exploitables, la résolution du capteur CCD de l'appareil SprayCam impose une granulométrie supérieure à 20μm ce qui ne permet pas d'envisager des tailles adéquates à un rendement optimal en projection à basse pression (cf. chapitre 2, 2.3.1.3). On peut néanmoins proposer un choix qui s'affranchit de ce critère exclusivement dimensionnel en s'appuyant sur la résolution analytique du modèle de description cinématique de l'interaction entre les poudres et l'écoulement du gaz de projection. La seconde loi de Newton donne cette description cinématique qui s'écrit en formulation Lagrangienne par l'équation du mouvement (Eq. 3.1) sans considération ni de l'interaction entre les poudres ni de la force gravitationnelle. La seule force externe qui décrit la cinématique des poudres dans la formulation analytique de l'interaction poudre/écoulement supersonique est alors la force de traînée qu'on modélise dans la littérature de la projection thermique par l'équation (Eq. 3.2).

$$m_p \frac{dV_p}{dt} = F_D \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$F_D = \frac{3 \rho_g m_p}{4 \rho_p D_p} C_D (V_g - V_p) |V_g - V_p| \quad \text{Eq. 3.2}$$

Où les termes  $\rho$ ,  $D$ ,  $C_D$ ,  $m$  et  $V$  désignent respectivement une densité, diamètre, coefficient de traînée, masse et vitesse. Les indices 'p' et 'g' signifient poudre et gaz respectivement.

La vitesse du gaz étant généralement supérieure à celle des poudres lors de l'écoulement supersonique, l'écriture  $|V_g - V_p| = (V_g - V_p)$  simplifie la formulation du problème de comportement cinématique des poudres décrite par les équations (Eq. 3.3 - Eq. 3.4 - Eq. 3.5).

$$\left. \begin{array}{l} \text{variable temps: } t_0 \rightarrow t \\ \text{variable vitesse } V_p: V_{p0}(t = t_0) \rightarrow V_p(t) \\ \text{variable distance } X_p: X_{p0}(t = t_0) \rightarrow X_p(t) \end{array} \right\} \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$\frac{dX_p}{dt} = V_p \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{3 \rho_g C_D}{4 \rho_p D_p} (V_g - V_p)^2 \quad \text{Eq. 3.5}$$

L'intégration du problème non-linéaire (Eq. 3.3 - Eq. 3.4 - Eq. 3.5) conduit à la solution analytique (Eq. 3.6) qu'on peut établir grâce à la propriété  $W(xe^x) = x$  de la fonction de Lambert  $W$  [175]. La branche  $W_{-1}$  de la fonction de Lambert donne les valeurs finies de la vitesse des poudres en fonction de la vitesse de l'écoulement, de la densité du gaz et du coefficient de trainée. On peut surtout remarquer que l'expression analytique de la vitesse des poudres dépend du groupement de paramètre  $\rho_p D_p$  qui décrit un effet combiné du diamètre de la poudre et de sa densité massique permettant en cela une considération d'un effet global des caractéristiques des poudres sur leur réponse cinématique via cette variable  $\rho_p D_p$ . La figure (Figure 3.7a) donne la variance expérimentale de  $\rho_p D_p$  extraite de données de la littérature qui renseignent une taille minimale de poudres expérimentées en projection à froid [176]. A défaut de pouvoir visualiser des poudres en cuivre à granulométrie fine, il est alors possible de les représenter en considérant une notion de poudres légères qu'on caractérise à l'aide de faibles valeurs de  $\rho_p D_p$  à l'exemple du cas de l'aluminium. D'autres combinaisons permettent aussi de diminuer progressivement  $\rho_p D_p$  vers des valeurs encore plus réduites pour obtenir une variance un peu plus étendue dans la gamme des poudres légères. D'où la considération des cas de poudres de magnésium et de polymère PEEK. La valeur minimale que nous obtenons correspond au cas des poudres de PEEK dont la taille moyenne ( $D_{50}=19.25\mu\text{m}$ ) est compatible à l'appareil SprayCam. A titre comparatif, un cas de poudres Cermet de granulométrie très similaire pour analyser l'effet de la densité sur le comportement des poudres fines a de plus été considéré. Ces cas de poudres légères ont donc été analysés complémentaires au cas des poudres à  $\rho_p D_p$  élevé pour nuancer au mieux la variance du facteur  $\rho_p D_p$ . Le cas Cu\_1 ( $D_{50}=50.13\mu\text{m}$ ) représente une granulométrie assez répandue dans la littérature alors que le cas Cu\_2 ( $D_{50}=79.70\mu\text{m}$ ) sert uniquement de référence en termes de poudres grossières en plus de permettre une bonne visualisation du comportement cinématique dans le jet supersonique. L'ensemble de ces variantes de  $\rho_p D_p$  est synthétisé sur la figure (Figure 3.7b).

$$V_p(x) = V_g \left\{ 1 + \frac{1}{W_{-1} \left[ \frac{-V_g}{V_g - V_{p0}} e^{\frac{-V_g}{V_g - V_{p0}} - \frac{3\rho_g C_D}{4\rho_p D_p} (x_p - x_{p0})} \right]} \right\} \quad \text{Eq. 3.6}$$

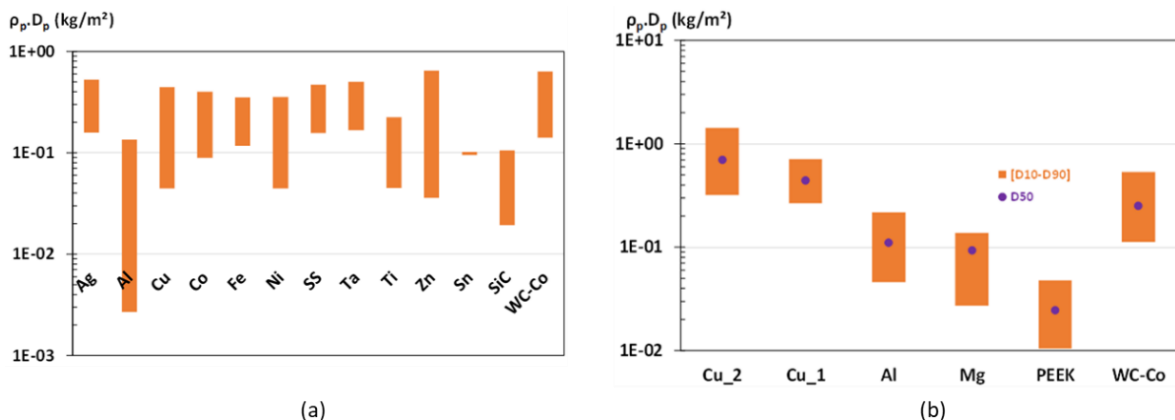


Figure 3.7. Variance de  $\rho_p D_p$ . Données extraites de la littérature [176] (a), et variante expérimentée dans notre étude représentant les poudres légères (équivalent des poudres fines) comparativement aux poudres grossières (Cu\_1) de la littérature (b).



### 3.3 Caractérisation expérimentale du comportement phénoménologique des poudres en projection à froid

#### 3.3.1 Cinématique des poudres dans le jet supersonique

A partir des séries d'images instantanées enregistrées toutes les 50 ms avec un temps d'obturation minimal de  $5\mu\text{s}$  approximativement, le cliché enregistré par ombroscopie correspond à un flux de particules pendant un temps fini 'dt' de  $5\mu\text{s}$  au moins. Le temps d'obturation a certainement un effet sur la quantité de poudres capturées mais il n'est pas possible d'en tenir compte puisqu'on ne peut pas agir sur ce paramètre. Par conséquent, seule une observation cinématique (et non quantitative) des poudres est alors considérée. La Figure 3.8 montre l'image instantanée de poudres à l'extérieur de la buse. Le long de l'écoulement (de la zone 1 à la zone 6), chaque cliché indique un jet à faible quantité de poudres et donc individuellement indentifiables. Leur position respective dans ces jets révèle leur comportement cinématique. En quittant la buse, les poudres occupent des positions aléatoires mais confinées dans un espace qui correspond à la prolongation du diamètre de la buse sur une certaine distance (zones 1 et 2). A partir de la zone 3, des poudres commencent à apparaître à l'extérieur de cet espace de confinement où elles se répartissent progressivement dans un plus gros volume au fur et à mesure de l'éloignement de la buse. En zone 5, une large dispersion apparaît alors ce qui donne déjà un premier élément de compréhension sur la cinématique des poudres malgré leur faible concentration. Pour aborder de telles évolutions de façon fiable, une succession d'images instantanées est considérée.

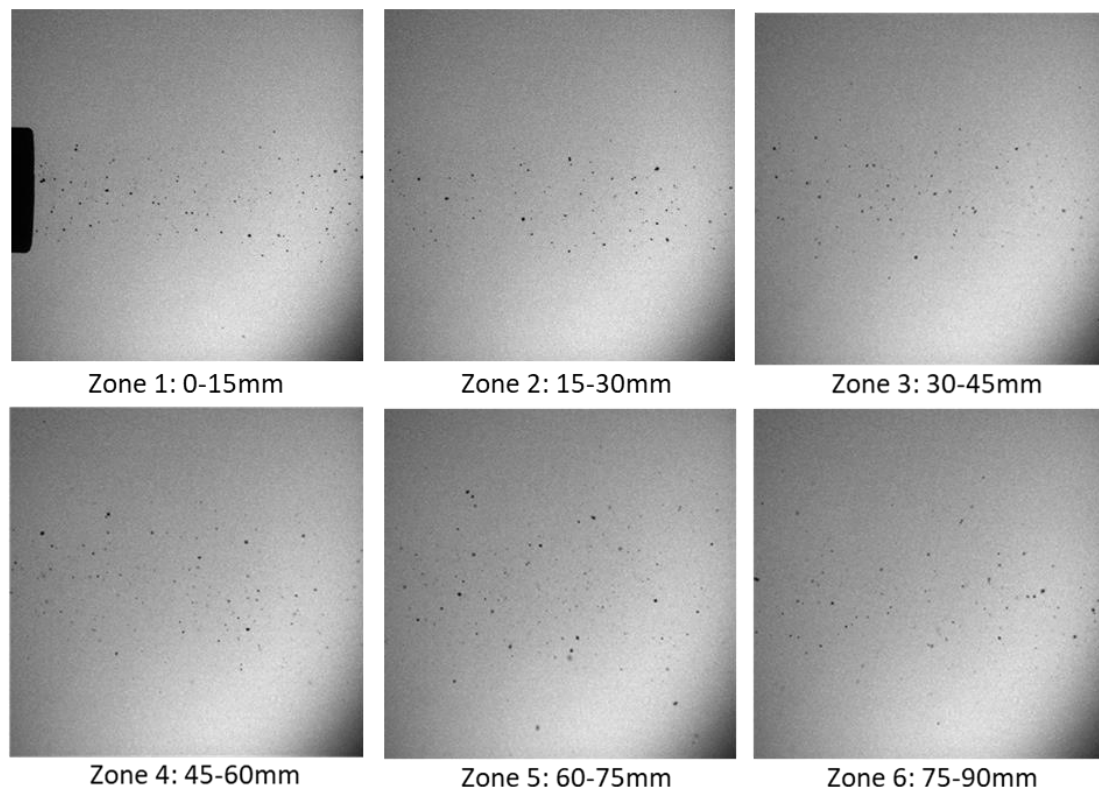


Figure 3.8. Image instantanée du jet de poudres en dehors de la buse, de la zone 1 à la zone 6.

Une répétabilité de la position aléatoire des poudres peut être envisagée considérant la variance des clichés. Ainsi, la densification des poudres peut révéler un comportement du groupe grâce à l'échantillonnage fréquentiel d'empilement tous les 750ms (série de 15 images). Ainsi, en dépit de leurs positions aléatoires, les poudres demeurent dans un jet central en sortie immédiate de la buse,



relativement stable malgré l'absence de régime établi. Le confinement dans l'espace limité, induit par le prolongement de la buse, est en cela un phénomène répétitif. Il en est de même pour le comportement des poudres au fur et à mesure de l'éloignement de la sortie de buse comme l'illustre la Figure 3.8. Un début d'élargissement par rapport à la zone de confinement axial apparaît (zone 3) pour se poursuivre enfin par une dispersion progressive (Figure 3.9 - Figure 3.11). Il ressort de cette répétitivité dans le temps, une cinématique de groupe à caractère permanent depuis la zone 1 à la zone 6.

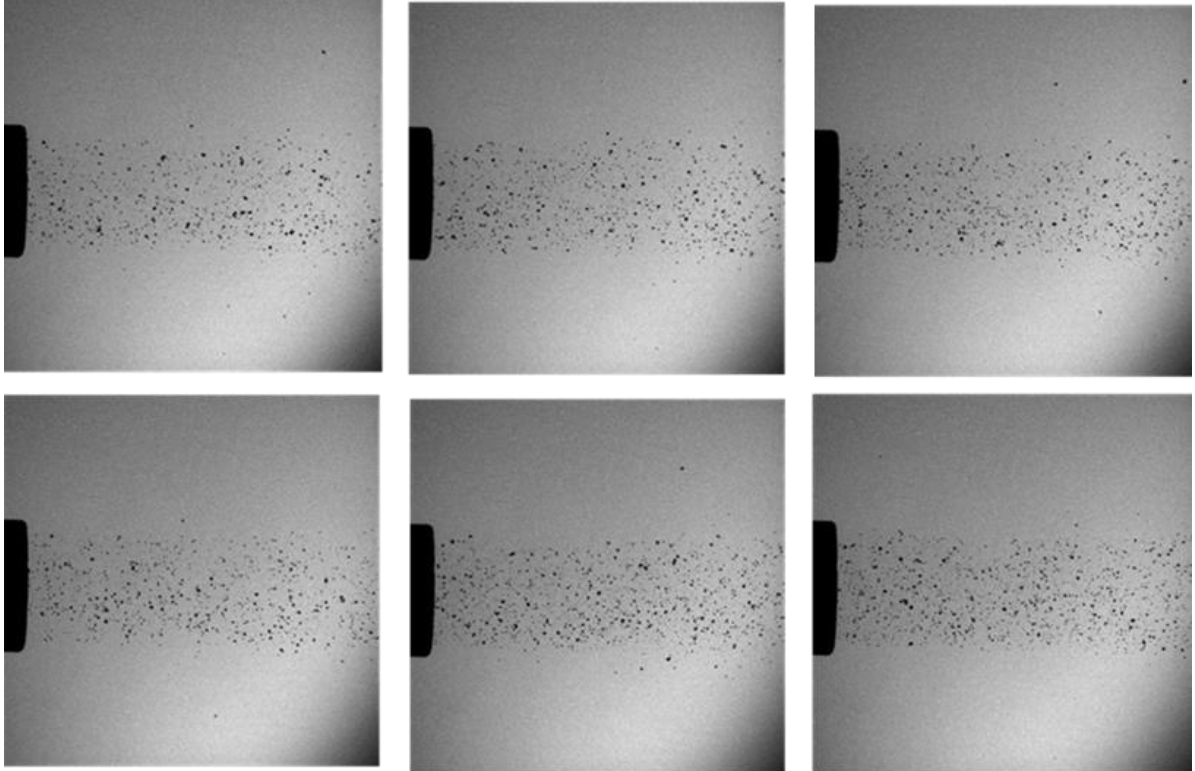


Figure 3.9. Série séquentielle d'empilement de 15 images dans la zone 1 devant la buse.

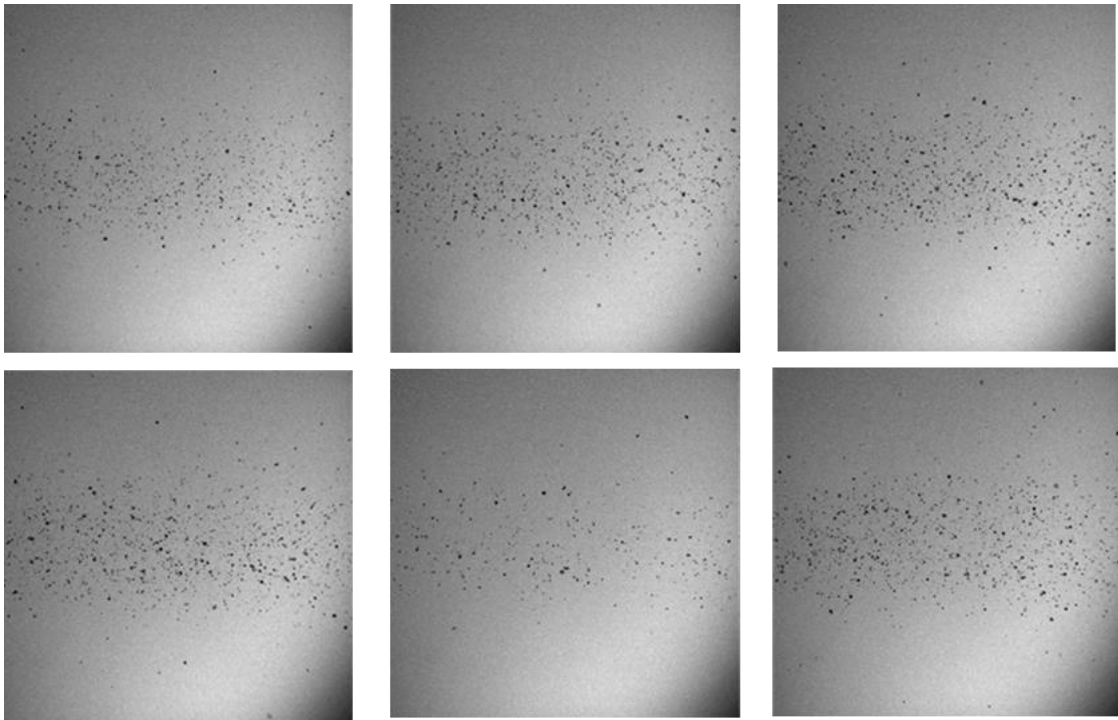


Figure 3.10. Série séquentielle d'empilement de 15 images dans la zone 3 devant la buse.

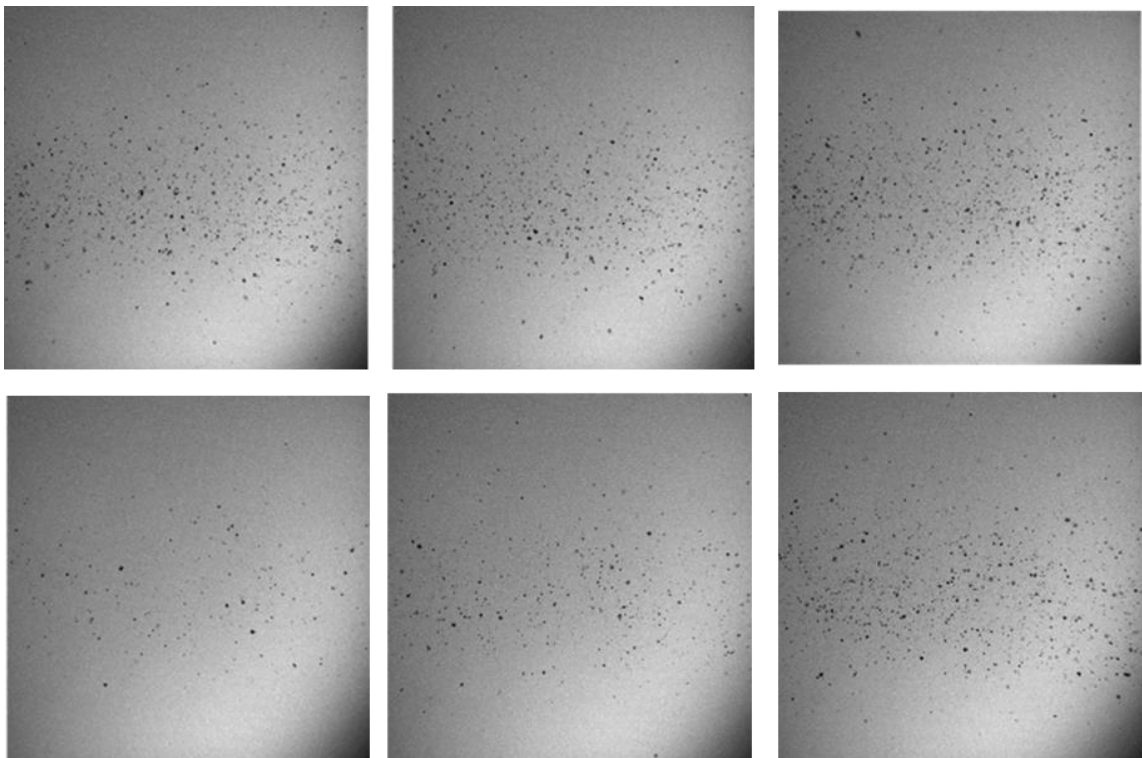


Figure 3.11. Série séquentielle d'empilement de 15 images dans la zone 5 devant la buse.

Un empilement de 100 images (Figure 3.12) représentatif d'une durée de 5s reproduit les faits constatés sur les séquences courtes de 50ms (cliché instantané) et 750ms (empilement 15 images). Notons qu'en projection à froid, le temps caractéristique d'une poudre pour parcourir une distance unitaire de 1mm varie de 1 à 20  $\mu$ s typiquement [175]. Une buse en position stationnaire produit alors une couche de revêtement sur un temps caractéristique de l'ordre de 1ms. Autrement dit, c'est la durée théorique typique du trajet d'une poudre depuis la zone d'injection dans la buse jusqu'au

substrat. La durée d'observation associée à l'empilement de 100 images couvre suffisamment la durée caractéristique de l'écoulement des poudres et permet en cela de conforter la notion de stationnarité imputée à la répétitivité des observations ombroscopiques.

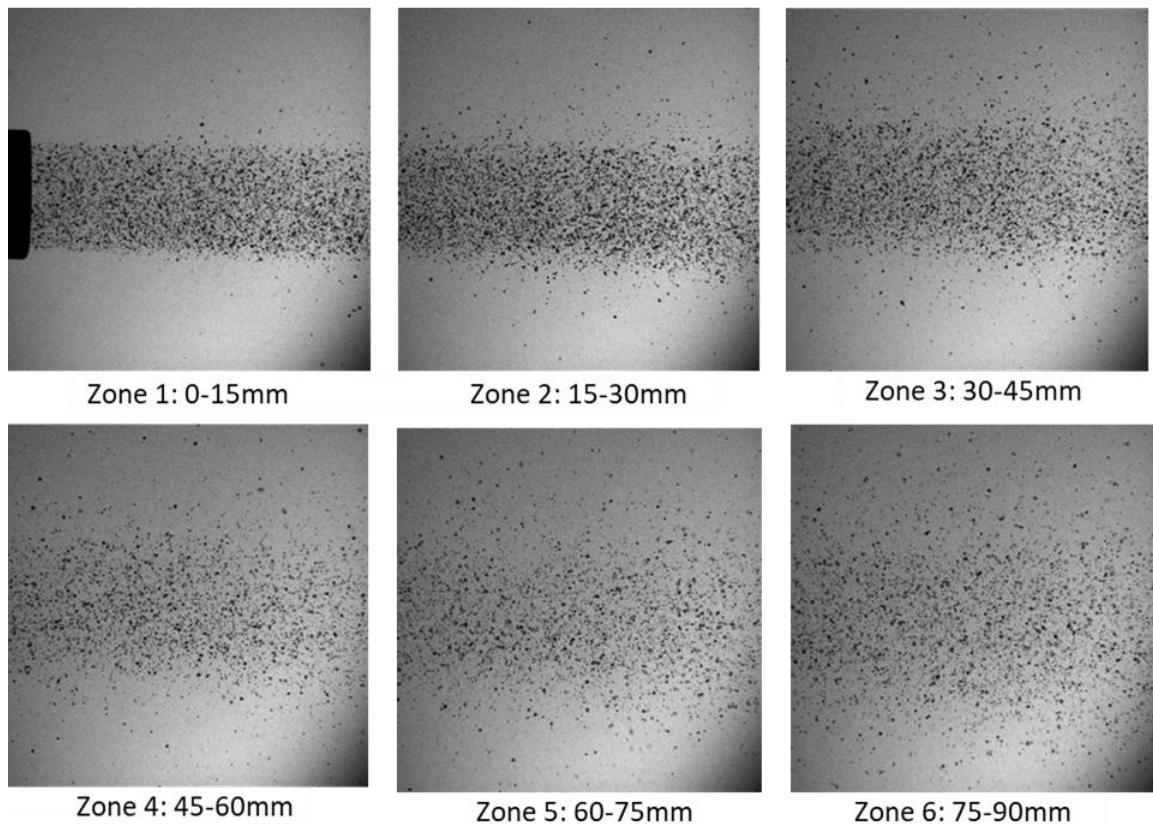


Figure 3.12. Série séquentielle d'empilement de 100 images dans la zone 1 à la zone 6.

Indépendamment de leurs comportements individuels gouvernés par leurs tailles et leurs positions à un instant 't' dans l'écoulement du gaz supersonique, on peut confirmer en effet que les poudres adoptent une cinématique de groupe invariante dans le temps et décrite par des régimes stationnaires.

Le premier régime stable est celui du confinement axial. Le jet de gaz supersonique pénètre immédiatement dans l'atmosphère en sortie de buse avec une forte vitesse. La force de trainée qui agit sur les poudres est alors essentiellement axiale, c'est pourquoi elles quittent la buse en formant un jet axial de taille uniforme correspondant au diamètre de celle-ci, sur une certaine distance (Figure 3.12a). Néanmoins, la trainée axiale ne demeure pas prédominante le long de l'écoulement en raison de la présence progressive de poudres en-dehors de l'espace de confinement (Figure 3.12b). Une force radiale commence en effet à dévier la trajectoire des poudres à partir d'une zone intermédiaire particulièrement visible (zone 2) dans le cas des poudres de cuivre 2. Le jet de poudre n'est plus complètement axialement uniforme mais commence à présenter une répartition un peu plus étendue radialement. C'est le deuxième régime de groupe. Même si le confinement axial s'atténue, il subsiste malgré tout puisque la population de poudres reste prédominante dans l'espace axial. On observe ce second régime stable dans les zones 2 et 3 (Figure 3.12b, c). Ensuite, avec l'éloignement, la zone axiale s'appauvrit progressivement en poudres (zone 4 à 6). On peut évaluer la proportion de poudres dans cette zone axiale à l'aide d'un traitement d'image. La zone axiale quantifiée est celle limitée par la prolongation fictive du diamètre de la buse depuis la zone 1 jusqu'à la zone 6. Les ombres générées par les poudres étant de couleur sombre, les pixels qui les constituent sont encodés d'un niveau de gris contrasté à celui du fond d'image. Sur l'échelle d'encodage de la nuance de gris de l'image, la transition de gris à travers une ombre de poudre donne donc un pic numérique qui permet un seuillage des pixels des poudres. Le nombre total de pixels des poudres par rapport au nombre global de pixels

de la zone considérée donne ainsi la proportion de poudres dans cette zone. Comme l'illustre la Figure 3.13, l'évolution de ce ratio de la zone 1 à la zone 6 montre de façon quantitative la variation des poudres dans le jet. Le confinement des poudres dans la zone 1 indique en effet un pourcentage de matière de 97.8% essentiellement centrée dans l'axe du jet pour ensuite évoluer vers un taux de 73% dans la zone 6 en raison de la dispersion (Figure 3.13).

Le jet épars caractérise le troisième régime stable en termes de comportement cinématique de groupe. Notons que la dispersion apparaît des deux côtés de l'espace axial, c'est-à-dire qu'il y a autant de déviation ascendante que descendante. Cette double déviation exclue un rôle pertinent de la gravité dont l'effet devrait plutôt produire une déviation majoritairement descendante, ce qui n'est pas le cas ici. Les poudres micrométriques peuvent en effet être sensibles à un effet de gravité lorsqu'elles sont surtout soumises à une vitesse de traînée faible [71], [177]. Une faible vitesse de traînée peut prévaloir par manque de pressurisation du gaz principal, ou lors de l'épuisement de l'énergie cinétique des poudres à une distance assez éloignée de la buse. Ce n'est pas non plus le cas observé ici dès lors que la dispersion débute dès la zone 2, c'est-à-dire à une distance de 15-30mm devant la buse, alors qu'une telle distance représente une distance de projection largement utilisée en projection à froid. Une sensibilité aux perturbations de l'écoulement gazeux semble donc ici plus propice à de tels phénomènes qu'il devient donc important d'étudier.

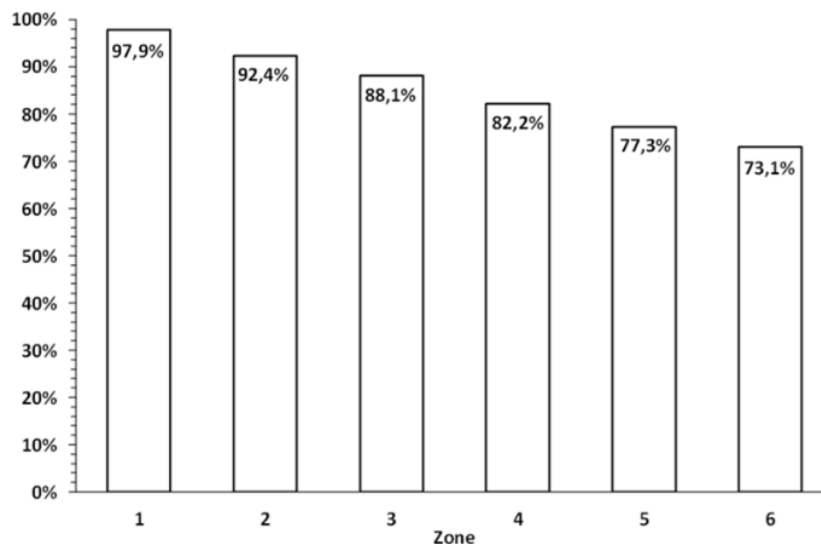


Figure 3.13. Progression du ratio de poudres dans le jet central en raison de la déviation radiale le long de l'écoulement axial.

### 3.3.2 Caractérisation des régimes de jet de poudres

La nature stationnaire du comportement de groupe des poudres a conduit à l'identification de régimes de confinement et de dispersion. On peut aussi apporter une caractérisation quantitative à partir de la position spatiale des poudres sur l'image ombroscopique. Le profil de niveau de gris, tracé radialement à travers le jet, rend en effet mesurable le confinement et la dispersion des poudres le long de l'écoulement à la sortie de la buse. Le saut de valeur numérique dû à la présence de poudres le long de ce tracé met alors en exergue la zone du jet de poudres. Des profils typiques issus de tels tracés sont présentés sur la figure (Figure 3.14a). A l'aide des coordonnées de chaque pixel de l'image observée, on peut alors reconstruire graphiquement le profil de jet le long de l'écoulement avec ses caractéristiques dimensionnelles. La variation de la distribution des poudres depuis la sortie de buse peut donc être suivie pour en déduire deux paramètres principaux : le diamètre du jet (noté  $\varphi_{jet}$ ) et la longueur du jet uniforme (nommée distance critique,  $D_{cr}$ ). Pour le cas des poudres Cu\_2 (Figure 3.14b), cette distance est de 10mm approximativement. Au-delà, le régime de jet épars se produit avec un



diamètre de dispersion qui augmente le long de l'écoulement axial (Figure 3.14b). Préconiser un jet uniforme impose alors de respecter une certaine distance maximale de projection, en l'occurrence 10mm pour cette poudre Cu<sub>2</sub>. Cette préconisation est pertinente si la dispersion induit un effet négatif sur la cinématique des poudres. Comme le phénomène de dispersion est imputable à une déviation radiale des poudres, un tel effet est envisageable. L'augmentation du diamètre du jet, dispersé le long de l'écoulement (Figure 3.14b), suggère donc une déviation oblique de la trajectoire des poudres pouvant entraîner une collision oblique si la distance de projection est supérieure à la distance critique D<sub>cr</sub>. Plus le substrat est éloigné de la buse, plus la dispersion est importante et plus la collision devient oblique !

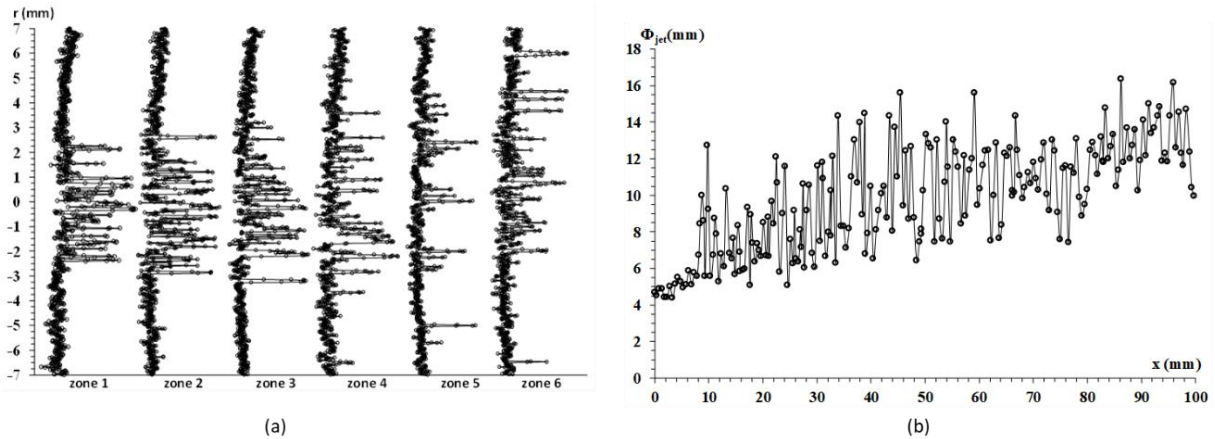


Figure 3.14. Profils typiques de niveau de gris dans chaque zone d'observation qui mettent en évidence la localisation du jet de poudres (a). Reconstitution du diamètre de jet de poudres le long de l'écoulement pour le cas Cu<sub>2</sub> (b).

En projection à froid, quelques études ont été consacrées à l'effet de collisions obliques [178]–[184]. Contrairement à une collision normale à la surface d'un substrat, une collision avec un angle d'incidence impose une vitesse d'impact tangentielle et en conséquence un mouvement tangential des poudres lors de leurs collisions sur le substrat [181], [182]. La poudre se déforme préférentiellement dans la direction tangentielle. L'impact oblique peut ainsi faciliter un aplatissement de la matière mais aussi s'accompagner d'un mouvement tangential qui favorise une décohésion localisée entre la poudre et le substrat (Figure 3.15).

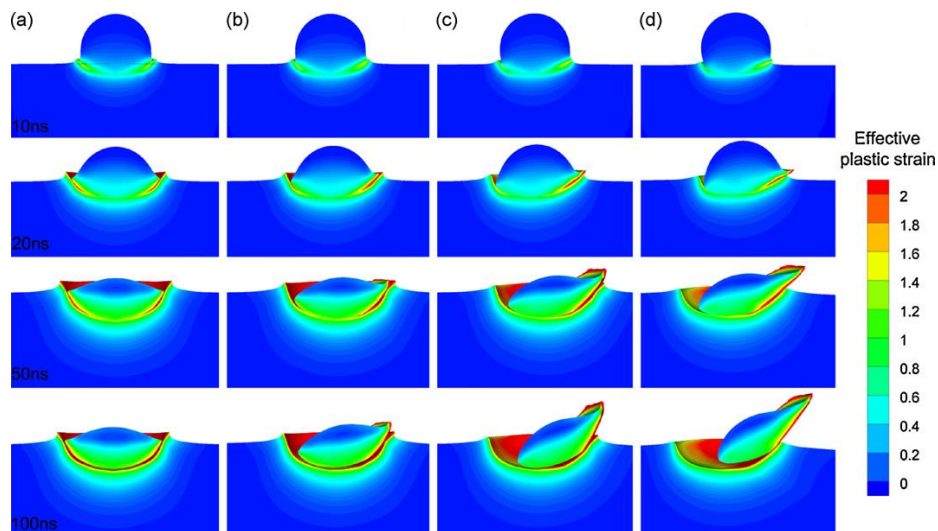


Figure 3.15. Effet de l'angle de projection sur le comportement à l'impact d'une poudre : 90° (a), 75° (b), 60° (c) et 45° (d) [182].

Bien évidemment, un tel phénomène tend à s'accroître avec l'augmentation de l'angle de collision. L'adhésion entre les deux matériaux se trouve alors réduite tout comme les performances du revêtement [182]–[184]. Une étude comparative entre plusieurs collisions obliques a montré de plus une réduction de l'épaisseur du revêtement avec l'augmentation de l'angle d'impact. Le phénomène de rebond des poudres devient en effet de plus en plus prédominant. Des évaluations de rendement de dépôt montrent d'ailleurs clairement une diminution rapide au-dessous d'un angle critique de collision (Figure 3.16) (réduction de la vitesse de collision [178]–[180] en plus des effets de cinématique tangentielle [181], [182]).

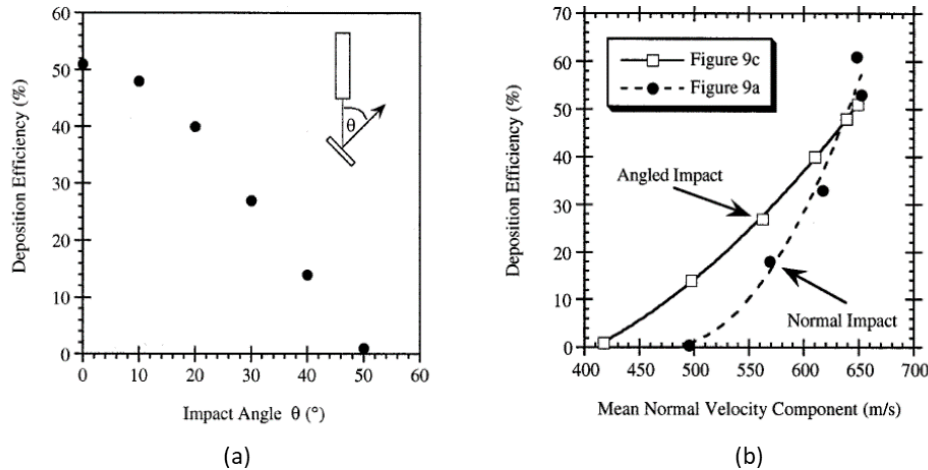


Figure 3.16. Effet d'une collision oblique sur le rendement de dépôt. Existence d'angles critiques de collision (a) et réduction du rendement à cause de l'angle d'impact qui réduit la vitesse de collision normale (b) [178].

Mais il existe aussi un second seuil critique en dessous duquel le rendement devient négligeable (angle d'incidence trop important) dû aux forts rebondissements des particules. Dans la littérature, des études empiriques et analytiques évaluent ce second seuil critique entre 40° et 60° [178], [180]. Des angles importants peuvent ainsi empêcher la formation de revêtements [178], [180], [185]–[188]. Ces résultats mettent donc en exergue un rôle préjudiciable d'une collision oblique qui prévaut dans un jet dispersé en raison de la déviation radiale de la trajectoire des poudres comme précédemment explicité. La dispersion étant plus significative en s'éloignant de la buse, cet effet de collision oblique, imputable à une dispersion, est d'ailleurs identifiable [189]. Sur plusieurs distances de projection expérimentées (de 10mm à 110mm), une dispersion a été mise en évidence grâce à la largeur du revêtement qui augmente avec la distance de projection (Figure 3.17). En outre, l'aspect visuel du revêtement montre un état d'oxydation plus important pour la distance de projection la plus courte, et de moins en moins prononcé avec l'augmentation de la distance de projection. On peut attribuer à cet état d'oxydation une élévation de température plus importante compte tenu du fort taux de déformation plastique. Le jet de poudre étant moins dispersé, il favorise en cela une forte quantité de poudres à collision normale et une vitesse normale plus élevée. Bien évidemment, avec l'augmentation de la distance de projection, il a aussi été démontré que l'épaisseur du revêtement diminue. Ce constat a été généralisé à tous les cas de poudres étudiées par les auteurs (Cu, Al, et Ti). Il en ressort un effet de dispersion négatif et généralisable qui peut limiter davantage la capacité de la projection à basse pression à produire un rendement de dépôt élevé. Les conditions opératoires optimales deviennent alors difficiles à identifier, surtout pour les poudres fines, plutôt adéquates pour optimiser la vitesse de collision. Aujourd'hui, il n'y a pas de résultats factuels qui permettent de bien cerner le comportement cinématique des poudres fines en projection à froid.

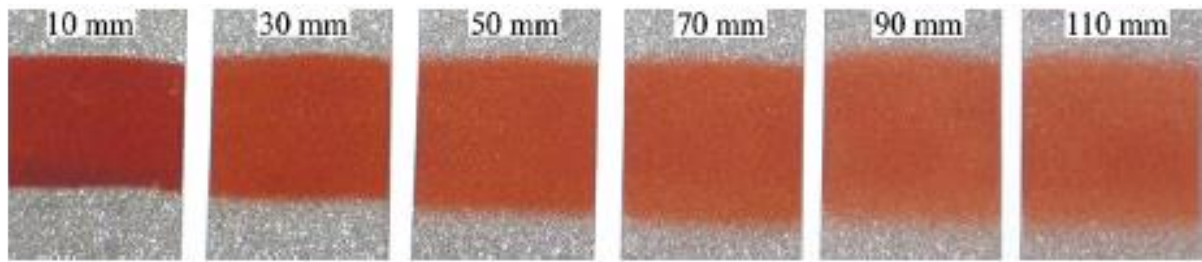


Figure 3.17. Effet de distance de projection révélant une nature de jet dispersé identifiable par la largeur du revêtement et son aspect oxydé [189].

### 3.3.3 Optimisation des jets des poudres selon les caractéristiques matières

Dans la perspective de pouvoir étudier la réponse cinématique des poudres à faible taille, c'est-à-dire, en-dessous de  $10\mu\text{m}$ , un effet en termes de  $\rho_p D_p$  a donc été privilégié. Suivant la nature des poudres étudiées (Cu\_2, Cu\_1 Al, Mg et PEEK), une diminution progressive du facteur apparaît ce qui permet une analyse comparative de chacune d'entre elles. Les poudres PEEK et Cermet sont des cas supplémentaires à granulométrie fine ( $d_{10}=8\mu\text{m}$ ) qui permettent d'analyser le comportement des poudres légères. Comme en témoigne la Figure 3.18, plus la valeur de  $\rho_p D_p$  diminue, plus il y a de dispersion du jet. Dans tous les cas, le diamètre du jet augmente dans le sens de l'écoulement mais cette augmentation évolue suivant les matériaux (cas Cu\_2 au cas Mg) et plus particulièrement pour les poudres légères (Mg) sensibles au phénomène de dispersion par la composante radiale de la vitesse d'écoulement du gaz.

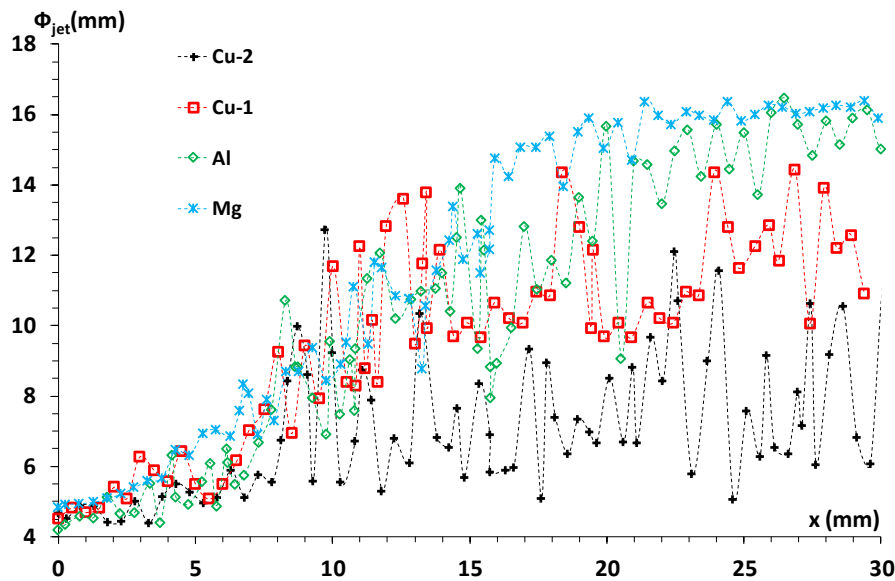


Figure 3.18. Comparaison du profil de diamètre de jet de poudres le long de l'écoulement : confrontation entre les cas Cu\_2, Cu\_1, Al et Mg.

La loi de Newton (Eq. 3.1-Eq. 3.2) décrite au chapitre (§3.2) conduit ici à une explication. La résolution analytique de cette loi donne en effet la variation incrémentale de position d'une poudre selon le terme  $\delta y_p$  représentatif de cette variation (Eq. 3.7). Une évolution en fonction de  $\rho_p D_p$  peut apparaître :

$$\delta y_p = V_g \delta t - \frac{4 \rho_p D_p}{3 \rho_g C_D} \log \left[ 1 + \frac{3 \rho_g C_D}{4 \rho_p D_p} \delta t (V_g - V_{p0}) \right] \quad \text{Eq. 3.7}$$



Où  $\rho_g$  est la densité du gaz et  $V_g$  sa vitesse.  $\delta t$  représente le temps de résidence sur la distance  $\delta y_p$  parcourue par la poudre.

Dans une préoccupation d'interprétation plutôt qualitative que quantitative, des valeurs représentatives pour les autres paramètres de l'équation (Eq. 3.7) ont été adoptées ( $\delta t = 5 \mu s$ ). C'est la durée typique pour une distance maximale de 1mm correspondant à la plage de nombre de Mach (Mach 1-2) en projection à basse pression [190]. Pour le coefficient de traînée  $C_D$ , la valeur de 0.4 (objets à forme sphérique) a été fixée. Concernant la valeur initiale  $V_{p0}$ , c'est-à-dire la vitesse de la poudre lorsque  $\delta y_p = 0$ , on considère une approximation  $V_{p0} = \alpha V_g$ , en utilisant une faible valeur du coefficient  $\alpha$  ( $\alpha = 0.1$ ).

Avec ces données approximatives, la variation incrémentale  $\delta y_p$  est simulée en fonction de  $V_g$  sur la plage rencontrée en projection à froid à basse pression (300-600m/s).  $\delta y_p$  étant une fonction croissante sur la plage  $V_g$  et décroissante sur la plage de  $\rho_p D_p$ , l'évolution de  $\delta y_p$  avec l'augmentation de  $\rho_p D_p$  et de  $V_g$  est donc facilement mise en évidence (Figure 3.19). De tels constats expliquent la sensibilité cinématique des poudres légères dont la trajectoire peut être facilement déviée par la composante radiale de  $V_g$ . La sensibilité des poudres Mg à  $V_g$  est d'autant plus probant si on observe l'évolution du ratio de poudres dans la zone axiale. Il a pu être constaté que ce ratio chute progressivement pour les poudres Cu\_2, Cu\_1 et Al (Figure 3.14). La zone axiale contient en effet, de moins en moins de poudres le long de l'écoulement en raison de la dispersion progressive (Figure 3.20). Pour la poudre Mg, un appauvrissement brutal de la zone axiale, dès la zone 2 est à constater. D'ailleurs dans cette zone, le diamètre du jet de poudres Mg est supérieur à celui des autres et atteint sa taille maximale dès la zone 2. De la zone 2 à la zone 6, il n'a pas d'évolution significative du ratio de poudres dans la zone axiale. Ce ratio reste donc stable alors qu'il diminue progressivement dans les cas Cu\_2, Cu\_1 et Al. Cette stabilisation s'explique aussi par la sensibilité de l'incrément de position à  $\rho_p D_p$  et  $V_g$ . Comme la vitesse du gaz est plutôt dirigée axialement le long de l'écoulement dans la zone axiale, la faible valeur  $\rho_p D_p$  des poudres Mg, combinée à la composante axiale de  $V_g$  entraîne les poudres axialement en les confinant ainsi dans la zone (axiale). Une partie des poudres de Magnésium semble donc moins sensible à la composante radiale de  $V_g$  et reste dans la zone axiale. L'autre partie des poudres est déviée dès la zone 1 pour se disperser ensuite progressivement pour former le large jet de matière. Les images enregistrées dans chaque zone donnent une visualisation qualitative de ce phénomène. Pour les cas Cu\_1 (Figure 3.21) et Al (Figure 3.22), la dispersion ne devient importante qu'à partir de la zone 3 alors que dans le cas Mg, elle est très significative dès la zone 2 après un début d'évolution dès le milieu de la zone 1 (Figure 3.23).

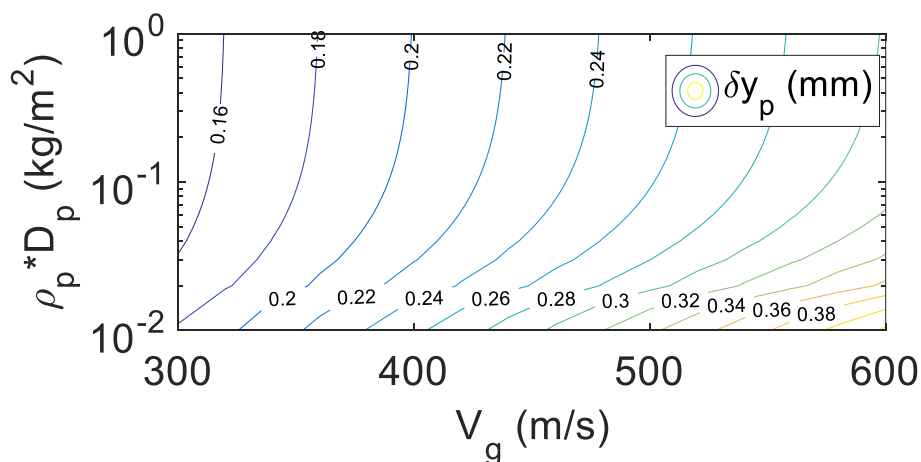


Figure 3.19. Variation incrémentale analytique de position d'une poudre typique révélant la sensibilité aux déviations de trajectoires avec la variation de  $V_g$  et de  $\rho_p D_p$ .

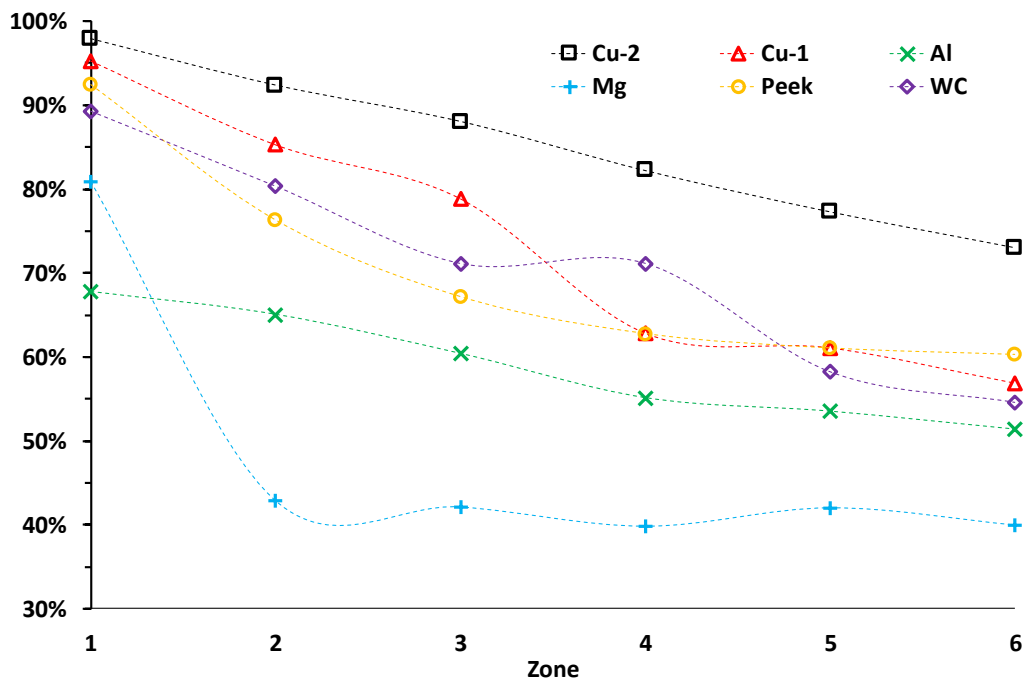


Figure 3.20. Progression du ratio de poudres dans la zone centrale du jet axial le long de l'écoulement : comparaison entre les différents cas de poudres.

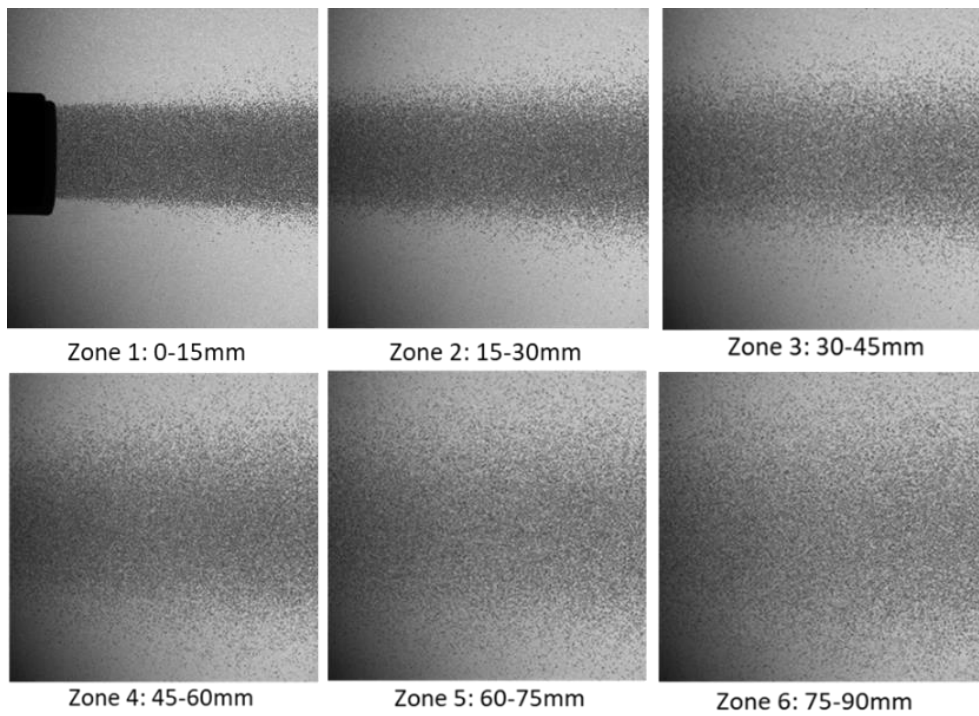
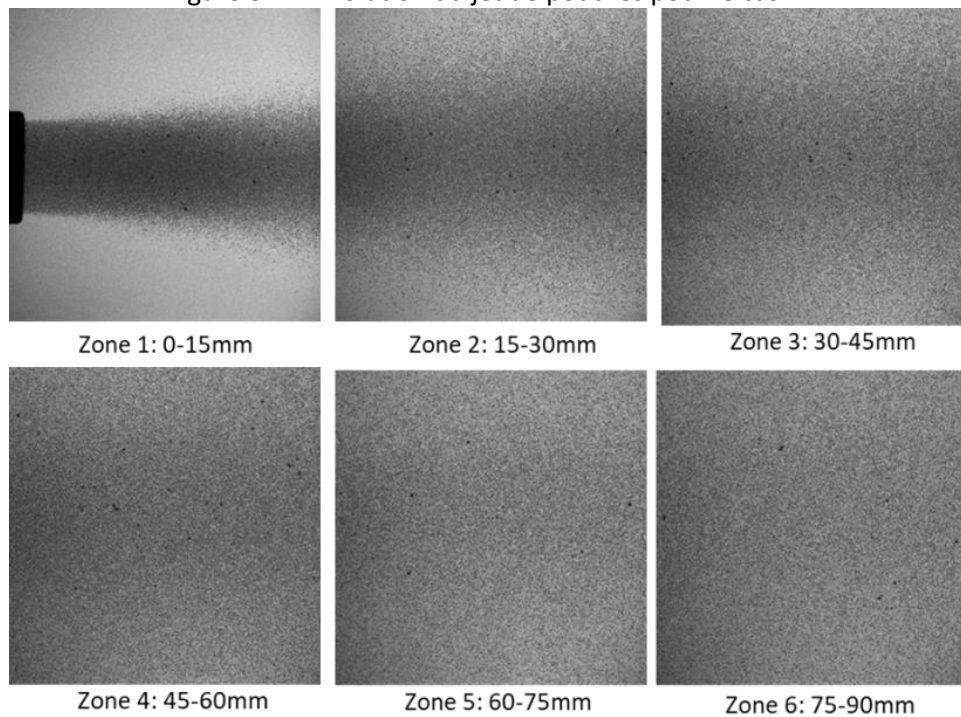
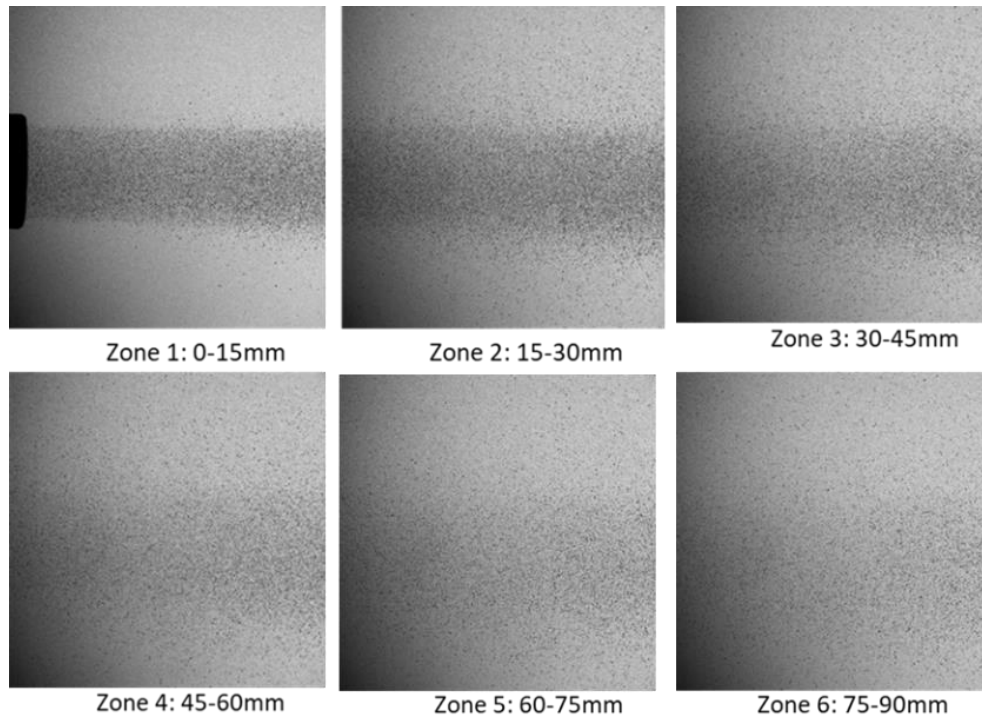


Figure 3.21. Evolution du jet de poudres pour le cas Cu\_1.



Ainsi, comme l'illustre la Figure 3.23, une dispersion éparse des poudres les plus légères apparaît clairement et semble plus facilement dépendante de la variance du terme  $\rho_p D_p$ . A partir de tels résultats, il est aussi possible de quantifier la distance critique de jet uniforme et de comparer les différents cas de poudres selon l'évolution axiale du diamètre de jet par rapport à la valeur du diamètre en sortie immédiate de la buse. Connaissant le ratio  $\varphi_{jet}/\varphi_{x=0mm}$  évalué le long de l'écoulement, une distance critique comparable entre les cas Cu\_2, Cu\_1, Al et Mg a pu être estimée à partir d'un critère de jet uniforme correspondant à une valeur de  $\varphi_{jet}/\varphi_{x=0mm}$  proche de 1 (Figure 3.24a). La distance

critique  $D_{cr}$  est comprise entre 2mm et 4mm ce qui révèle un jet uniforme à taille caractéristique identique pour ces quatre cas de poudres.

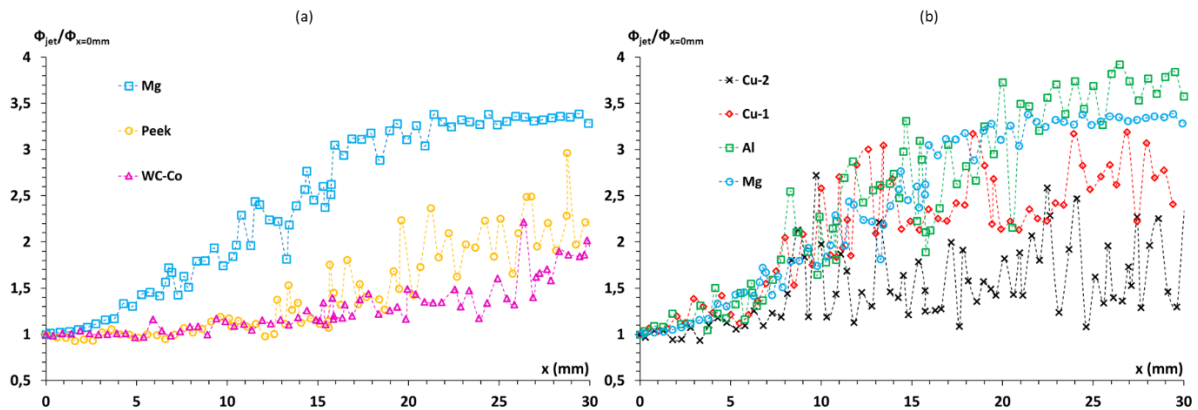


Figure 3.24. Variation du ratio  $\Phi_{jet}/\Phi_{x=0mm}$  le long de l'écoulement montrant les régimes de jet uniformes et dispersés avant et après une distance critique en sortie de buse. Tendance de dispersion à travers les variantes Cu\_2, Cu\_1, Al et Mg (a) non extrapolable vers des valeurs de  $\rho_p D_p$  plus faibles (b).

La sensibilité unique à la vitesse axiale du gaz au voisinage immédiat de la sortie de buse est prédominante pour ces cas. Bien que  $\rho_p D_p$  diminue à travers les variantes Cu\_2, Cu\_1, Al et Mg, le seuil de  $D_{cr}$  est relativement similaire malgré la dispersion variable constatée au-delà de ce seuil en particulier pour les poudres les plus légères. Si cette tendance de dispersion a pu être mise en évidence avec la diminution progressive du facteur  $\rho_p D_p$ , elle ne semble plus extrapolable pour des valeurs de  $\rho_p D_p$  plus faibles. En effet, ce qui a été observé avec la poudre de Mg ne l'est plus dans le cas de poudre PEEK. Tout d'abord, la dispersion des poudres de PEEK n'apparaît qu'après une distance relativement longue devant la buse, au moins trois fois supérieure à la distance critique de la poudre Mg (Figure 3.24b). Ensuite, la densité de poudre dans la zone centrale du jet axial diminue progressivement sans chute brutale, suivie d'une absence d'évolution significative comme dans le cas de la poudre Mg (Figure 3.20). En outre, le long de l'écoulement, aucune dispersion significative n'est observée. Contrairement au Magnésium, la dispersion des poudres de PEEK n'occupe pas l'intégralité de la fenêtre d'observation. Bien au contraire, elles restent relativement dans la partie centrale tout au long de l'écoulement axial depuis la zone 1 jusqu'à la zone 6 (Figure 3.25). Ce constat est également observé pour la poudre de Cermet, laquelle a en effet une granulométrie identique à celle de la poudre de PEEK (Figure 3.26).

Le comportement paradoxal entre les poudres de Mg et de PEEK rend difficile l'établissement d'une réponse cinématique généralisable au cas des poudres légères. Il est très clair que l'équation analytique (Eq. 3.7) ne peut pas être utilisée pour bien expliquer le comportement paradoxal du PEEK. Peut-être, il y a une force qui peut expliquer le comportement mais à l'heure actuelle, ce n'est pas très clair. Il semble alors exister d'autres effets dissociables du paramètre groupé  $\rho_p D_p$  comme l'écart de diamètre. La poudre de Mg présente en effet une granulométrie standard ( $D_{50}=55\mu m$ ) un peu éloignée de la taille des poudres de PEEK ( $D_{50}=19\mu m$ ,  $D_{10}=8\mu m$ ). La différence de jet entre ces deux poudres peut alors être attribuée à un effet granulométrique. La comparaison avec la poudre Cermet conforte d'ailleurs une telle hypothèse. La granulométrie identique à celle de la poudre PEEK reproduit phénoménologiquement et quantitativement la réponse cinématique de la poudre PEEK (Figure 3.24b), mais avec une dispersion un peu plus atténuée au-delà de la distance critique  $D_{cr}$ .



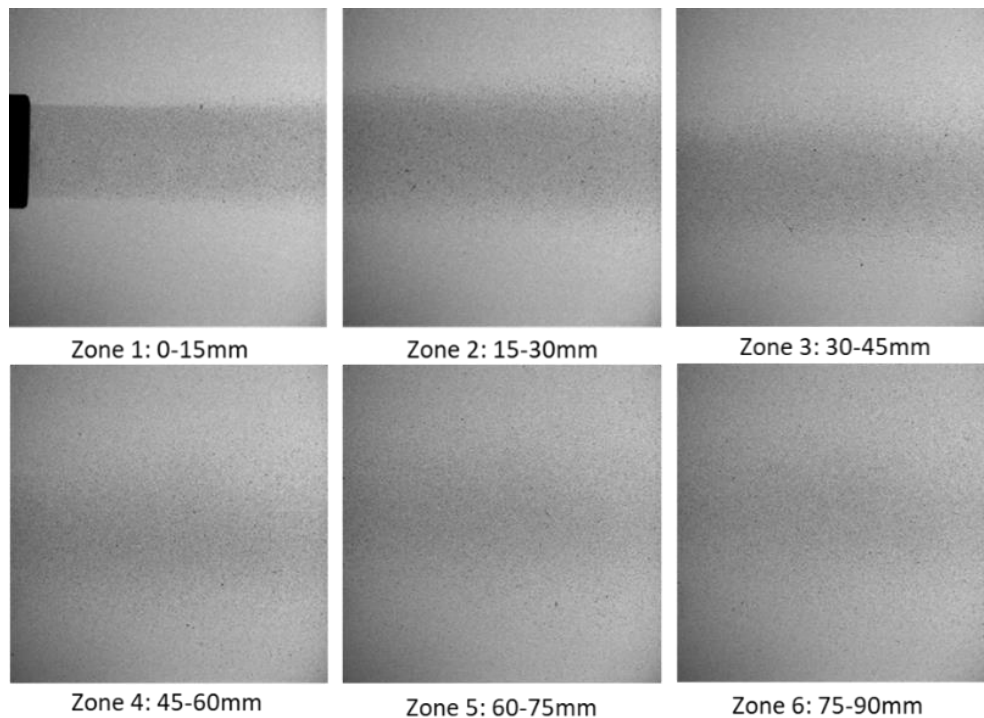


Figure 3.25. Evolution du jet de poudres pour le cas PEEK.

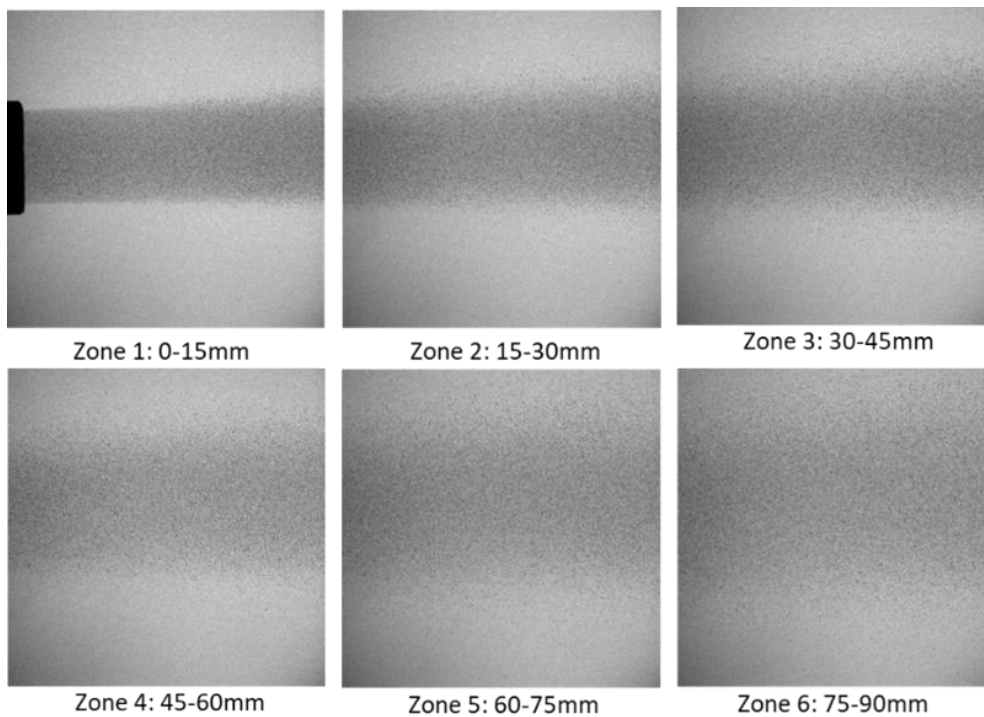


Figure 3.26. Evolution du jet de poudres pour le cas Cermet.

Le ratio  $\varphi_{\text{jet}}/\varphi_{x=0\text{mm}}$  varie plus faiblement par rapport au cas PEEK. Cette atténuation est imputable à la densité massique du Cermet qui est normalement plus élevée que celle du PEEK bien que la poudre Cermet soit de nature poreuse. Elle est en effet constituée d'agglomérats de poudres sphériques très fines (Figure 3.27a).

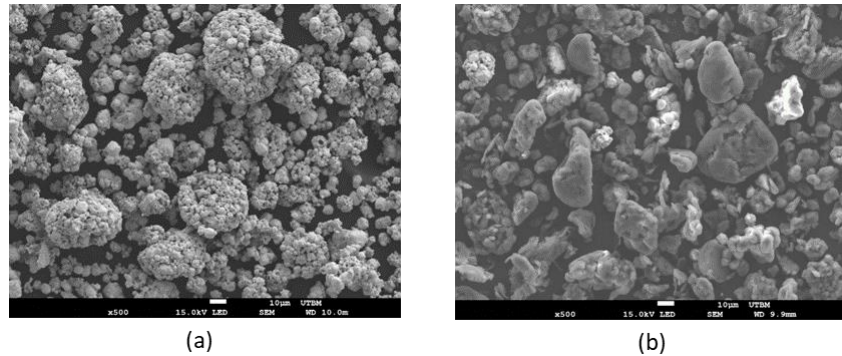


Figure 3.27. Caractéristiques morphologiques des poudres de Cermet : agglomérats poreux à forme sphéroïdal (a) et de PEEK : forme irrégulière (b).

Toutefois, la densité massique du Cermet est en général dix fois plus élevée que celle du polymère PEEK. Ce ratio est suffisamment élevé pour que l'incertitude liée au volume de porosités dans les agglomérats puisse rapprocher la densité réelle de la poudre Cermet à celle de la poudre PEEK. Pour s'en convaincre, la compacité d'un empilement cubique simple peut être considérée. Dans une telle configuration (la plus défavorable), la compacité vaut  $0.51 (C=\pi/6)$ , ce qui correspondrait à une poudre Cermet de densité réelle au moins cinq fois celle de la poudre PEEK. L'effet de la densité atténuée donc aisément la dispersion du jet de Cermet par rapport à celle du jet de PEEK. La poudre Cermet apparaît moins sensible à la dispersion en raison de sa densité massique plus élevée (Figure 3.24b). Mais outre la densité de matière, le facteur de forme des particules peut aussi influencer de tels comportements. On remarque en effet que la morphologie des poudres Cermet est de nature sphéroïdale (Figure 3.27a) alors que les poudres PEEK présentent une forme irrégulière (Figure 3.27b). Dans la littérature de la projection à froid, il est reconnu que les poudres de forme irrégulière atteignent des vitesses en vol plus élevées de par leur inertie plus importante [191]–[193]. Cet effet d'inertie augmentée s'explique par la morphologie irrégulière qui accélère une séparation de la couche limite à la surface externe de la poudre, et en conséquence un gradient de pression qui produit plus d'inertie.

Le coefficient de traînée s'en trouve augmenté et la poudre devient alors plus sensible à la vitesse d'écoulement du fluide. Avec un tel effet, les poudres de PEEK (irrégulières) deviennent plus sensibles aux composantes radiales du fluide supersonique, d'où leur dispersion plus prononcée comparativement aux poudres Cermet. Bien évidemment, l'effet de dispersion, lié à la forme des poudres, peut se cumuler à l'effet de dispersion lié à la densité.

Notons également qu'avec la considération de compacité minimale ( $C=\pi/6$ ), l'effet granulométrique apparaît aussi comme un facteur d'influence sur le comportement paradoxal des poudres légères. En considérant  $C=\pi/6$ , la poudre Cermet présente en effet une variance  $\rho_p D_p$  similaire à celle de la poudre Al (Figure 3.28), alors que son comportement cinématique est identique à celui de la poudre PEEK (Figure 3.24b). Une telle confrontation laisse donc apparaître une difficulté de discernement quant au comportement des poudres fines basée essentiellement sur le terme  $\rho_p D_p$ . D'ailleurs, sur la base de ce paramètre, des poudres fines de diamètre [5-10 $\mu\text{m}$ ] donnent une plage de  $\rho_p D_p$  proche de celle de l'aluminium (Figure 3.27). Ceci suppose que ces poudres se comportent comme les poudres Al, c'est-à-dire qu'elles sont très sensibles à une dispersion alors que les diamètres fins favorisent l'effet opposé (poudres confinées).

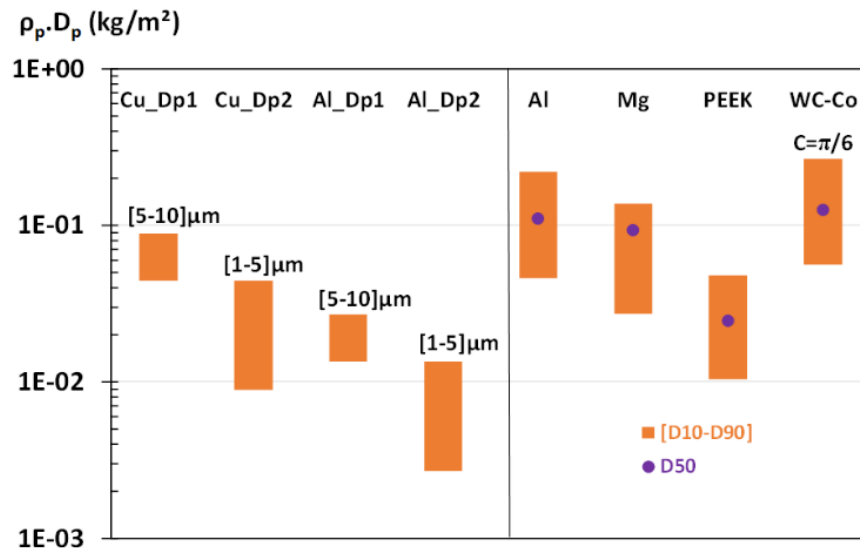


Figure 3.28. Variance expérimentale de  $\rho_p D_p$  pour les poudres légères (Al, Mg, PEEK, WC-Co) et identification de la plage granulométrique fine proche de la variance  $\rho_p D_p$  de la poudre PEEK laquelle produit expérimentalement un jet uniforme sur une distance longue devant la buse.

Pour obtenir une valeur de  $\rho_p D_p$  proche du cas PEEK, afin de favoriser un jet confiné sur une distance plus longue, des poudres de granulométrie encore plus fine [1-5 μm] devraient donc être considérées bien que le comportement réel de telles poudres demeure encore un facteur inconnu. Ces deux plages de granulométrie fine appliquées à l'aluminium indiquent une variance proche du cas PEEK et suppose en cela un comportement cinématique également similaire à celui des poudres PEEK. Rappelons que le jet uniforme sur une longue distance produit par les poudres PEEK et Cermet représente une situation qui permet de minimiser le phénomène de dispersion et ses effets négatifs sur le rendement tel que spécifié dans la section précédente (cf. §3.3.2). Préconiser des poudres fines (8-20 μm) peut donc convenir pour un gain vélocimétrique avec un jet plus homogène sur une distance de projection plus large. En effet, les distances de projection en projection à froid sont généralement comprises entre 10 mm et 50 mm [191]. Dans la littérature, des courtes SoD sont très souvent utilisées sur la base d'un argument d'énergie cinématique maximale en sortie immédiate de la buse. Lorsque le rendement de dépôt devient très sensible aux conditions opératoires, comme c'est le cas en projection à basse pression, travailler dans la zone de jet uniforme (sans dispersion) peut donc garantir un rendement maximal. Toutefois, lors de la métallisation de polymère, une courte distance de projection peut présenter un effet préjudiciable : le revêtement se délamine ou s'érode [194], [195]. L'état de l'art à ce sujet met en exergue d'ailleurs toute la difficulté pour optimiser les conditions d'élaboration des revêtements. Si les faibles distances de projection apparaissent inappropriées pour la métallisation de polymères, les grandes SoD quant à elles sont plutôt sujettes aux phénomènes de dispersion pouvant altérer alors le rendement. D'où l'intérêt d'un jet uniforme et long tel qu'observé avec les poudres PEEK et Cermet. Sur la base de notre étude comparative, la préconisation de poudres fines semble convenir mais il subsiste une interrogation sur l'effet granulométrique qui a montré un comportement paradoxal des poudres légères. Il a été impossible de cerner par notre analyse expérimentale ombroscopique, l'effet de taille des poudres pourtant factuel. Ceci est sans doute lié à l'origine du phénomène de dispersion que nous n'avons pas pu clairement identifier avec l'observation expérimentale. Cette analyse phénoménologique, avec une approche par la simulation numérique devient donc intéressante.



## Conclusion et positionnement

L'état de l'art en projection à froid à basse pression souffre de manière générale d'un faible rendement de dépôt (limité à 40%) malgré différentes tentatives d'amélioration. Le rôle fondamental de la vitesse des poudres est bien évidemment toujours un point de discussion majeur dans la littérature et les perspectives d'amélioration du rendement de projection s'orientent toujours vers l'optimisation de ce paramètre cinématique. Pour aider à de tels objectifs, ce chapitre a dressé une revue concise sur la compréhension du comportement cinématique des poudres en projection à froid. Cette revue inclut le cas des poudres à granulométrie fine, majoritairement pressenties pour optimiser les rendements. Néanmoins, par diverses interprétations, il ressort une difficulté de bien cerner le comportement des poudres y compris celui des poudres fines. La projection à froid à basse pression de ces poudres semble en effet laborieux et nécessite une compréhension phénoménologique de leur comportement en vol. C'est précisément l'objectif de ce chapitre qui a privilégié une observation expérimentale du jet de poudres à l'aide d'une visualisation dynamique. Pour ce faire, un système d'imagerie rapide à illumination intense par impulsions laser nanosecondes projette les ombres des poudres sur un capteur haute résolution CCD. C'est un système commercial (SprayCam) qui permet une acquisition de 20 images par seconde dont la résolution de  $16\mu\text{m}/\text{pixel}$  est compatible à la granulométrie standard en projection à froid, mais aussi aux poudres fines de taille typique  $D_{50}=15\mu\text{m}$  explorables pour l'optimisation du rendement. Des tailles inférieures à celles-ci n'étant plus appropriées à l'observation expérimentale, une gamme granulométrique adéquate mais associée à différentes densités massiques pour considérer des poudres légères et fines a donc été étudiée. Pour cela, la variance proposée est basée sur le terme de paramètres groupés  $\rho_p D_p$ , lequel décrit la force de traînée qui gouverne la réponse cinématique des poudres selon la loi de Newton. La variance de poudres a donc été considérée sur les valeurs de  $\rho_p D_p$  élevées à faibles, à travers différentes nuances de poudres : Cu\_2 ( $D_{50}=79\mu\text{m}$ ), Cu\_1 ( $D_{50}=50\mu\text{m}$ ), Al ( $D_{50}=41\mu\text{m}$ ), Mg ( $D_{50}=55\mu\text{m}$ ), PEEK ( $D_{50}=19\mu\text{m}$ ), Cermet ( $D_{50}=18\mu\text{m}$ ). C'est le cas des poudres de PEEK, faible taille et faible densité massique, qui a été retenu comme cas représentatif du comportement des poudres fines.

La comparaison de ces poudres a révélé un comportement générique. Elles adoptent unanimement un comportement phénoménologique décrit par un jet uniforme en sortie immédiate de la buse suivi d'une dispersion lorsqu'on s'en éloigne. Une caractérisation quantitative a donc été proposée à partir de cette observation. Le régime de jet uniforme est caractérisé par son diamètre et sa longueur. Pour toutes les poudres, un diamètre quasi-identique et correspondant au diamètre interne de la section droite de l'extrémité de la buse a été identifié. L'écoulement supersonique en sortie immédiate de la buse étant axialement prédominant, les poudres se trouvent entraînées axialement formant ainsi le jet uniforme. La transition vers le jet dispersé donne la limite en longueur du jet uniforme, appelée distance critique dès lors que la dispersion peut altérer les conditions d'élaboration du rendement. En effet, une telle variation de trajectoire peut entraîner une collision oblique des particules sur le substrat. Or, une revue de la littérature sur les essais de projection à collision inclinée montre une réduction du rendement de projection en raison des vitesses tangentielles créées lors de l'écrasement des poudres sur le substrat. Plus l'angle de collision est incliné, plus le rendement chute en s'annulant drastiquement. Cette sensibilité met en évidence l'intérêt de distinguer la zone de jet uniforme par rapport à la zone de jet dispersé à travers la notion de distance critique. La caractérisation quantitative de la dispersion des particules a porté essentiellement sur l'évolution du diamètre du jet le long de l'écoulement. Il a été clairement observé que la variance de  $\rho_p D_p$  affecte ces deux paramètres caractéristiques. Pour les cas Cu\_2, Cu\_1, Al et Mg, le diamètre de dispersion augmente lorsque  $\rho_p D_p$  diminue. Ce résultat semble trivial puisque plus les poudres sont légères, plus elles sont sensibles à la vitesse radiale du gaz au-delà de la distance critique, qui est toutefois quasi-identique pour ces quatre poudres. Ce constat peut supposer par déduction que la poudre PEEK, plus légère que la poudre Mg, présente une dispersion plus importante avec une distance critique plus petite. Pourtant, c'est le cas contraire qui se produit révélant en cela un comportement paradoxal des poudres fines. Les poudres

PEEK sont en effet confinées axialement sur une longueur quatre fois supérieure à la distance critique de la poudre Mg. Le diamètre de dispersion en deçà demeure faible puisque les poudres restent dans la fenêtre d'observation sur toute la longueur de la zone d'observation (0-90mm). On constate d'ailleurs le même comportement pour la poudre Cermet qui présente une granulométrie fine, identique à celle de la poudre PEEK, mais une valeur  $\rho_p D_p$  plutôt proche de celle de la poudre Al. Il en ressort alors un effet de taille des poudres qui explique l'absence de dispersion significative dans les cas PEEK et Cermet. Une suggestion de granulométrie de l'ordre 10-19 $\mu$ m pour une projection à dispersion minimisée peut alors être proposée. Néanmoins, malgré ces résultats factuels, les observations expérimentales n'ont pas permis d'identifier clairement ni l'origine de ce phénomène de dispersion, ni son effet contradictoire dans la gamme des poudres à faibles  $\rho_p D_p$ . Une analyse phénoménologique à partir d'une simulation numérique est alors proposée dans le chapitre suivant pour mieux cerner cette problématique.



Chapitre 4. Etude des interactions poudres/écoulement supersonique en projection à froid : analyse phénoménologique par la simulation numérique CFD





## Introduction

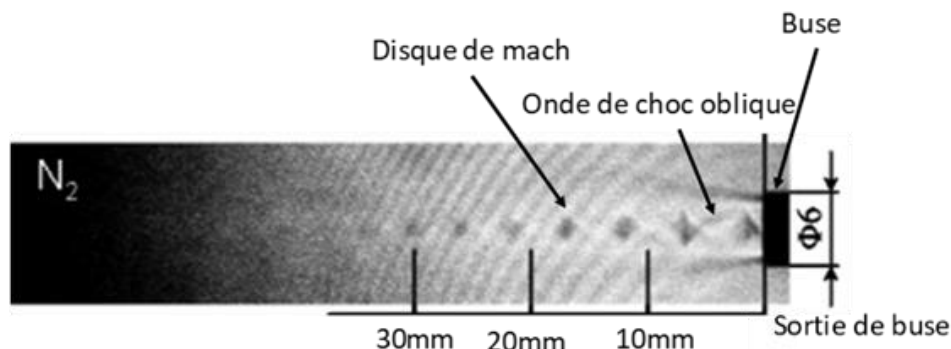
Bien que le procédé Cold Gas Dynamic Spray (CGDS) ne soit plus une technologie émergente, il y a encore des phénomènes qui laissent beaucoup de place à l'amélioration, en particulier en ce qui concerne l'optimisation du rendement de dépôt. Pour ce faire, la compréhension du comportement des poudres dans l'écoulement supersonique est une étape indispensable. Comme évoqué précédemment, différentes réponses du jet de poudres peuvent être observées en raison notamment de la sensibilité des poudres tout comme le comportement réel de l'écoulement supersonique en sortie de buse. Fondamentalement, les études actuelles relient rarement les résultats aux principes fondamentaux de la mécanique des fluides, seuls quelques-uns de ces aspects sont considérés. Par exemple, aucun lien n'est établi avec les écoulements chargés de particules ([196]) ou la dispersion des particules dans les jets ([197], [198]), la recherche fondamentale dans ces domaines est toujours en cours. De même, les études sur les jets libres compressibles sont toujours d'actualité et fournissent fréquemment de nouvelles informations (effet des structures de choc et d'expansion dans le régime supersonique sur l'autosimilarité du jet et les distributions moyennes du nombre de Mach) ([199]). De plus, la collision inter-particules au sein d'une buse susceptible de conduire à une dispersion de ces dernières est aussi pertinente à étudier [200]. Les effets de l'augmentation du nombre de Stokes et de la polydispersité sur les fréquences de collision ([201]) deviennent donc particulièrement pertinents pour l'étude des phénomènes de projection à froid.

Néanmoins, les connaissances qui émergent de ces travaux sont rarement trouvées dans la littérature appliquée à la projection à froid. Bien que l'imagerie Schlieren soit possible [202], il est généralement impossible de mesurer la phase gazeuse avec la phase solide présente de manière quantitative. Dans certaines applications, de faibles concentrations de gouttelettes accompagnées de procédures de mesure avancées peuvent atteindre de tels objectifs [203]. Malheureusement, dans le cas du cold-spray, la phase solide n'est pas combinable avec les traceurs de la phase gazeuse. Bien que ce problème reste encore aujourd'hui non résolu, des techniques avancées telles que la vélocimétrie astigmatique (PTV) peuvent malgré tout fournir des détails intéressants sur les trajectoires des particules et leurs conditions d'impact proches du processus considéré [204]. Il existe plusieurs méthodes pour surmonter de telles recherches. Pour simuler des phénomènes complexes en deux dimensions, la simulation dynamique des fluides (CFD) est souvent utilisée. Pour compléter, la détermination expérimentale du comportement d'écoulement réaliste est également possible mais reste complexe et coûteuse. Enfin, la simulation du comportement du flux de gaz à l'aide de la méthode de résolution directe des équations de Navier-Stokes conduit au comportement phénoménologique du gaz à l'intérieur et à l'extérieur de la buse.

La turbulence est un régime d'écoulement avec des fluctuations de vitesse chaotiques. Celui-ci est présent dans la majorité des applications d'ingénierie et reste encore aujourd'hui un enjeu important. Pour mieux comprendre l'écoulement phénoménologique en projection à froid, une investigation approfondie utilisant la méthode de résolution directe des équations de Navier-Stokes est adoptée dans cette étude, puis comparée à une analyse avec la méthode RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes). Ce Chapitre commence alors par un état de l'art sur la modélisation et simulation numérique de l'écoulement diphasique en projection à froid pour situer l'intérêt de l'utilisation d'une telle approche. La capacité de prédiction réaliste de cette approche, et plus particulièrement la reproduction de la cinématique expérimentale de dispersion des poudres, sera alors discutée.

## 4.1 Etat de l'art sur la modélisation et simulation numérique d'un écoulement diphasique en projection à froid

Dans la littérature de la projection à froid, le comportement phénoménologique du gaz supersonique à la sortie de la buse est souvent étudié expérimentalement à l'aide de dispositif strioscopique depuis le début des années 1990. Ce type d'observation visuelle a surtout permis de caractériser les variations brutales de densité dues à la détente du gaz pressurisé. Il en ressort essentiellement une description de phénomènes d'ondes de choc selon la pression atteinte en sortie de buse. La détente est en général exempte d'onde de choc lorsque la pression décroît en convergeant parfaitement vers la valeur de la pression externe. La pression en sortie de buse est alors égale à la pression ambiante. Ce régime d'écoulement, dit isentropique, est en général considéré comme optimal pour atteindre une vitesse supersonique régulière en sortie de buse. Il est préconisé pour éviter des discontinuités de vitesses et permettre en cela une énergie cinétique maximale. L'obtention d'un écoulement isentropique limite toutefois la latitude des paramètres opératoires alors que les buses de travail en projection à froid sont exploitées sur une large plage de pression et de température pour couvrir un large spectre de matériaux. La projection à basse pression utilise la plage 6-12bar et celle à haute pression se situe en général entre 20-40bar. Dans ces conditions, la pression en sortie de buse lors de la détente est respectivement en-dessous ou en-dessus de la pression atmosphérique ambiante. On parle d'écoulement sur-détendu ou sous-détendu. La pression s'adapte dans le milieu ambiant le long du jet axial jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur de la pression atmosphérique. Cette adaptation produit des discontinuités brutales de densité qui forment des ondes de choc observables expérimentalement. A l'aide d'un dispositif commercial SprayWatch, Ning et al. ont mis en évidence expérimentalement cette perturbation lors d'une projection à basse pression [205]. La visualisation montre une description claire de la structure des ondes de chocs. (Figure 4.1). En utilisant le modèle isentropique, une partie de la littérature [88] calcule des caractéristiques du jet pouvant inclure ainsi les paramètres de la buse, la poudre, les conditions de fonctionnement et effectuer des analyses paramétriques rapides [206], [207]. Cependant, cette approche reste un outil préliminaire de détermination qui ne permet pas d'analyser le comportement réel de l'écoulement lequel nécessite en effet une simulation numérique CFD.



La compréhension du comportement phénoménologique des particules demeure un sujet d'analyse intéressant. Les performances informatiques actuelles permettent un calcul CFD plus rapide pour les problèmes d'écoulement complexe et compressible [106]. Schmidt et al. [36] ainsi que Yin et al. [208] ont démontré des méthodes numériques couramment utilisées pour étudier des paramètres d'écoulement en projection à froid. Ils ont généralement souligné la capacité de la simulation RANS  $k-\epsilon$  (Reynolds Averaged Navier-Stokes) à caractériser l'écoulement supersonique en projection à froid par rapport à diverses mesures expérimentales. En général, cette approche donne une bonne description des ondes de choc à l'extérieur de la buse [108], [202], [209], tout comme à l'intérieur [209], [210].

Schmidt et al. (Figure 4.2) ont analysé avec la simulation RANS k- $\epsilon$ , différentes distributions de vitesse de gaz selon le type de buse en forme de trompette (type 2: Papyrin) [211], [212], ou en forme de cloche (MOC 24)). Les résultats ont montré que la distribution de vitesse semble plus homogène pour le type MOC en raison d'un écoulement du gaz qui réduit le mélange avec l'atmosphère environnante. Il a aussi été constaté que plus l'homogénéité est élevée, plus les vitesses de gaz contribuent à une accélération efficace des particules.

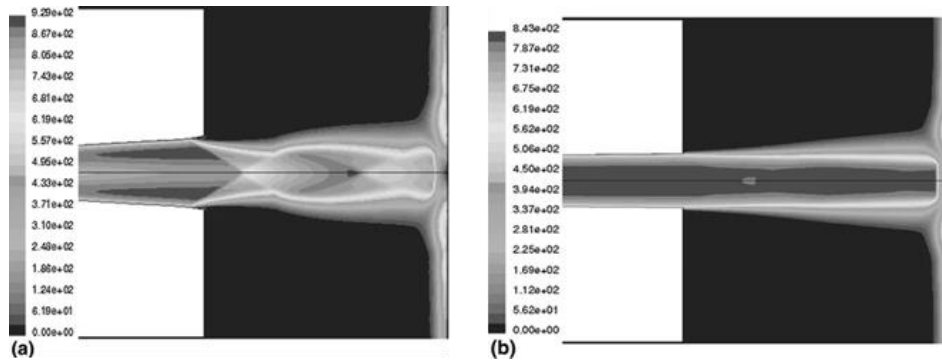


Figure 4.2. Contours de vitesse des jets libres aux sorties de buses suivant leurs forme : buse en forme de trompette (a), buse en forme de cloche (b)[36].

L'approche RANS k- $\epsilon$  peut ainsi donner une meilleure connaissance de l'écoulement du gaz et des particules[106]. Tabbara et al. ont aussi utilisé un modèle 2D RANS k- $\epsilon$  pour observer les ondes de choc en sortie de la buse (Figure 4.3).

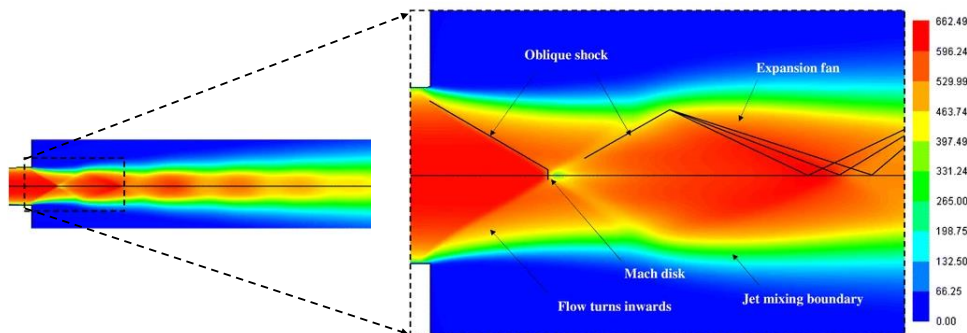


Figure 4.3. Contours de vitesse (m/s) à la sortie de la buse avec les différents régimes d'écoulement [106].

Ainsi, plusieurs études ont adopté la simulation RANS k- $\epsilon$  dans le développement du procédé de projection à froid. On peut citer l'optimisation du profil de buse en faisant varier sa longueur et son taux d'expansion [213], [214] afin de visualiser son influence sur les phénomènes de choc d'arc, sur la vitesse des particules [89], [108], les conditions d'écoulement du gaz [46], les trajectoires des particules [215] ou enfin sur les aspects thermodynamiques [88]. Winnicki et al. décrivent la présence d'ondes de choc à une pression d'entrée de 7bar et ont démontré, lors de l'augmentation de la pression, le mouvement d'ondes de choc vers l'extérieur de la buse. Il ont également observé que l'augmentation de la pression réduit l'intensité de l'onde de choc [88]. Face à de telles variations, la vitesse des particules de poudre est affectée par la taille des particules [89], [213], [214], [216] et par la nature du matériau (effet de la densité de matière) [89], [108], [217]. Han et al. par exemple, ont proposé une analyse 3D pour étudier l'effet du choc de l'arc sur la vitesse des particules pour différentes granulométries d'aluminium [218]. Ils ont remarqué, qu'à travers le choc de l'arc, les particules pouvaient être ralenties en raison de l'augmentation de la densité du gaz et de la diminution de sa vitesse. D'après leurs résultats, les particules de petite taille sont plus facilement ralenties par les chocs de compression. Pour ce faire, Karimi et al. [215] ont développé un modèle plus spécifique avec une



buse de forme ovale dans le but de générer une vitesse de particules élevée. La validation de la vitesse avec les résultats expérimentaux à l'aide d'un anémomètre laser Doppler (LDA) nécessite néanmoins des améliorations supplémentaires. De plus, Tabbara et al. ont utilisé un modèle 3D pour étudier la dispersion des particules en utilisant différentes buses à section droite différentes [219]. Les ondes de choc apparaissent devant le substrat en raison d'une sous-expansion du jet [220]. Il est difficile pour les poudres, alors, de se déposer à la surface du substrat. A l'aide d'un modèle 3D, Huang et al. ont également étudié le champ d'écoulement du gaz d'entraînement à l'intérieur et à l'extérieur de la buse [221]. La pression du gaz diminue jusqu'à la pression ambiante peu de temps après la gorge de la buse (Figure 4.4a). Le but de l'étude est donc de trouver le meilleur emplacement du distributeur de poudre en concevant différentes connexions (direction radiale) dans les sections convergentes. La simulation numérique a permis d'identifier l'emplacement où la pression est très faible de telle sorte que le débit massique soit le plus élevé (effet d'aspiration), puis la force de traînée la plus élevée pour les particules. Ce débit massique peut être contrôlé en faisant varier la dimension du trou et le diamètre d'entrée du gaz. Mais les auteurs ont également indiqué une érosion sur la buse en raison de la l'impact des particules sur la paroi. Ce comportement semble principalement dû aux phénomènes d'écoulement (onde de choc normale) mais la vitesse des particules diffère (Figure 4.4b). Une buse d'alimentation en poudre axiale a donc été suggérée.

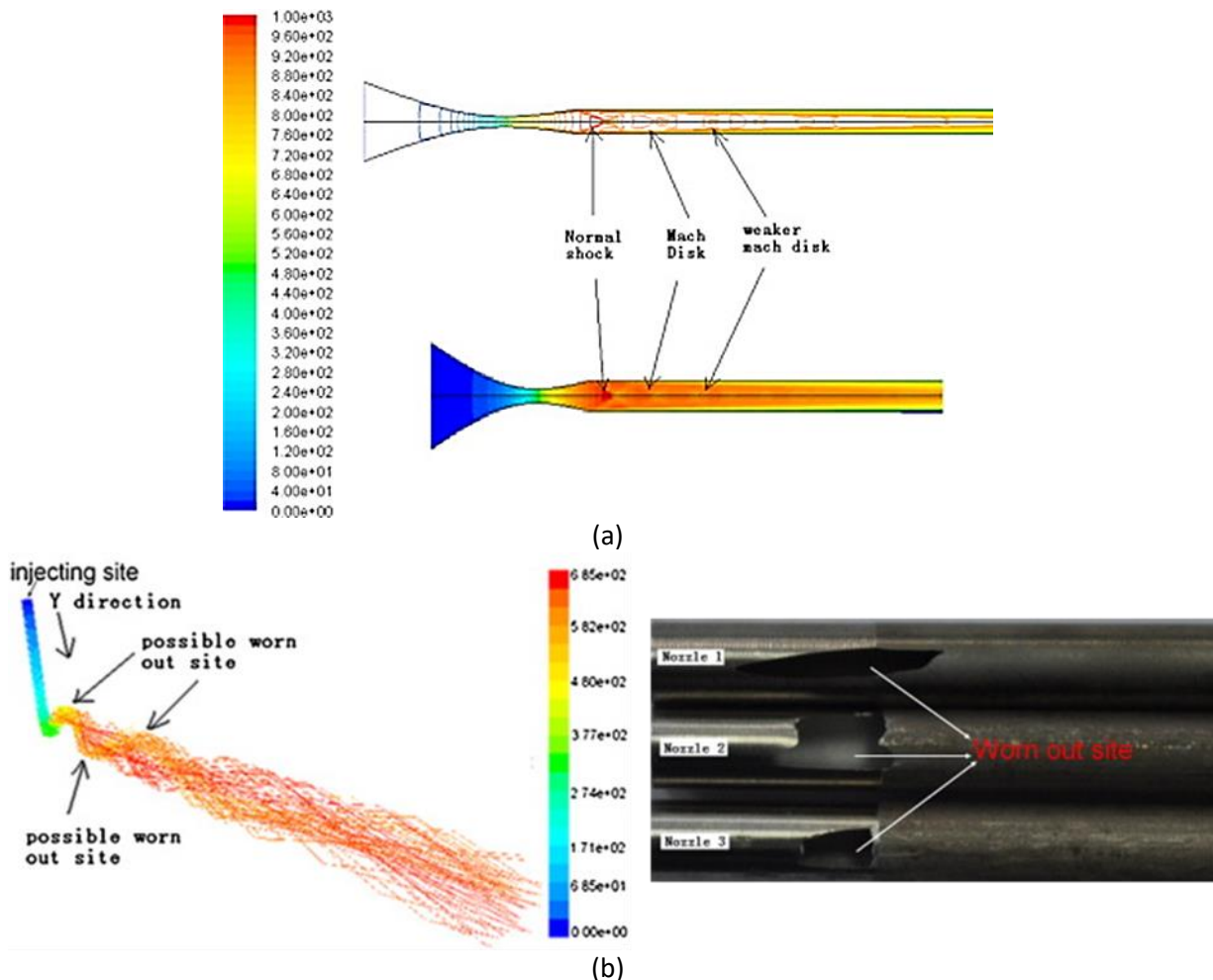


Figure 4.4. Contour de vitesse pour une buse de Laval sans ouverture (a), trajectoires des particules sous la condition de 0.75 MPa et 673 K (côté gauche) et illustration des phénomènes d'érosion après 6 heures de pulvérisation (b) [221].

Alhulaifi et al. ont utilisé aussi la simulation numérique pour mieux comprendre la dynamique des gaz et ont souligné que divers phénomènes tels que les ondes de choc (modèle de compression) et les

ondes d'expansion peuvent modifier le mouvement des particules [46]. L'étude décrit l'impact de la vitesse du gaz et des forces de cisaillement présentes dans la couche limite du substrat, ce qui réduit le rendement de dépôt par l'action de contraintes de cisaillement et une élimination du matériau préalablement déposé (Figure 4.5). Afin de surmonter ces difficultés, un diffuseur en sortie (par augmentation de la longueur de buse) a été ajouté afin de réduire la vitesse d'impact du gaz et baisser ainsi l'effet de cisaillement et créant une onde de choc normale qui chauffe les particules.

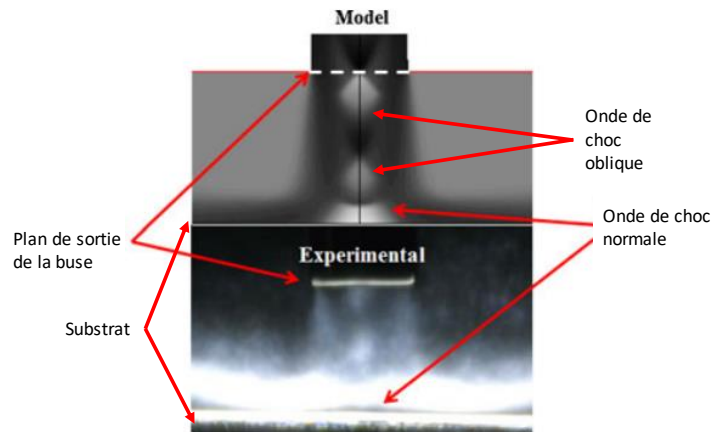


Figure 4.5. Illustrations des lignes centrales cylindriques SST d'une buse de pulvérisation à froid en vis-à-vis du substrat (substrat à 10 mm de la sortie de la buse) [46].

En complément, Jen et al. ont effectué une simulation numérique (RANS RNG k- $\epsilon$ ) à deux phases (gaz-particules) avec un lot de particules variant de 100 nm à 50  $\mu\text{m}$  et accéléré par azote (25bar et 400°C) [222]. La vitesse médiane des particules de Cu et platine a alors pu être démontrée (Figure 4.6). Ils ont également observé l'apparition ou l'existence de chocs d'arc devant le substrat qui empêchent les particules de petite taille (inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$ ) d'adhérer en surface du substrat. La Figure 4.7 illustre les tracés vectoriels de la distribution de vitesse dans cette région. On observe que la direction d'écoulement autour de la ligne médiane est opposée à la direction du jet principal en raison du vortex formé dans cette région fermée. De tels résultats indiquent alors que les particules de petite taille (100nm) peinent à perforer l'onde de choc (Figure 4.8). Par conséquent, afin d'assurer suffisamment d'énergie (vitesse) à de telles particules, des augmentations de pression de gaz, de température, voire au moyen d'autres approches, peuvent être considérées pour augmenter de manière significative la vitesse des particules.

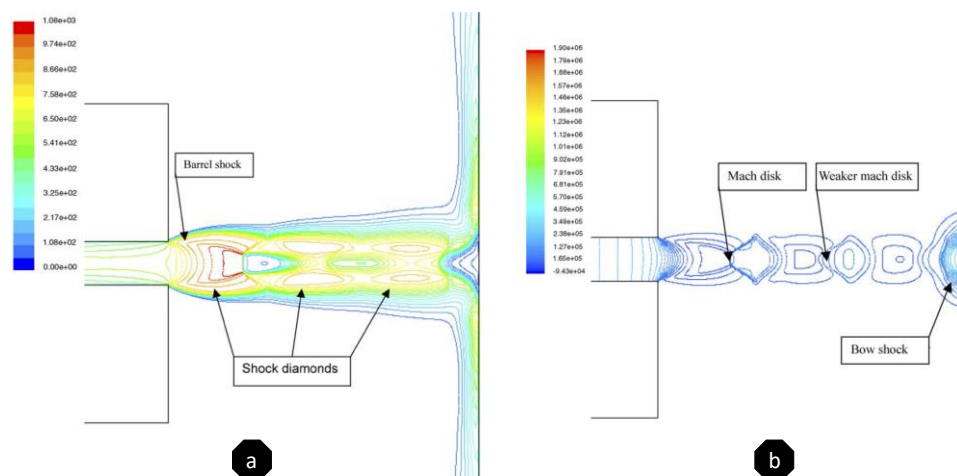


Figure 4.6. Contour de vitesse (a), et Contour de pression (b) pour un flux de gaz de  $\text{N}_2$  à l'extérieur de la buse [222].

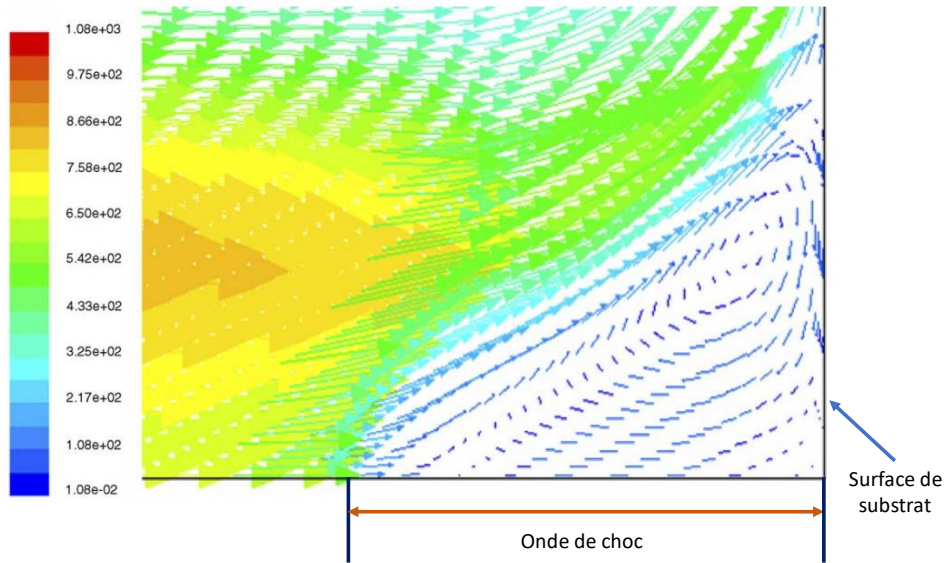


Figure 4.7. Présence de vortex entre le choc de l'arc et le substrat [222].

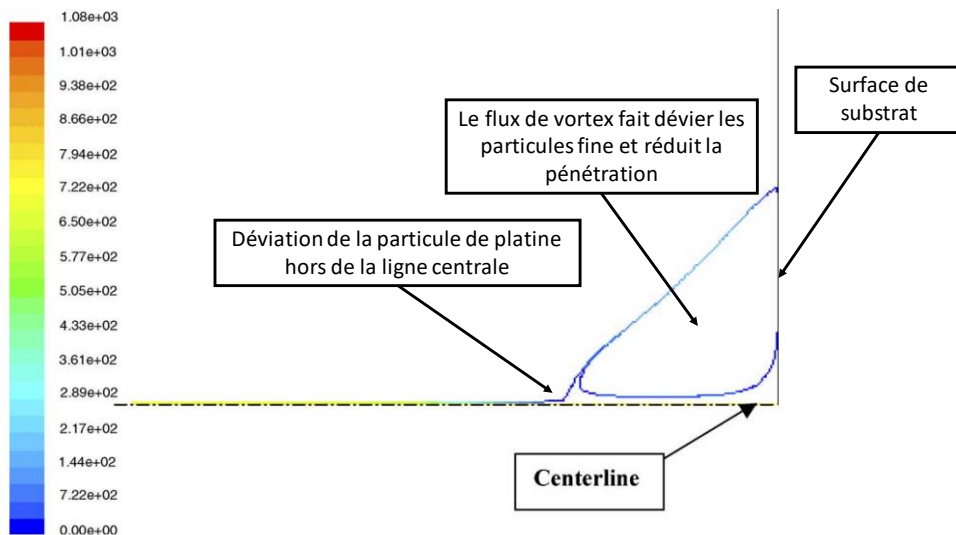


Figure 4.8. Déviation des particules de platine de taille nanométrique hors de la ligne médiane en raison de la génération de flux de vortex entre l'onde de choc de l'arc et le substrat [222].

Suo et al. ont aussi réalisé des études numériques 3D en considérant l'effet de la dimension des buses sur la distribution des particules en projection à froid [223]. La hauteur de la sortie de la buse (rectangulaire), de la gorge et de l'injecteur de poudre ont systématiquement été modifiés en maintenant un taux d'expansion constant afin d'étudier leurs effets sur la distribution et la vitesse des particules. La distribution des particules semble principalement influencée par l'énergie cinétique turbulente du flux de gaz à la sortie de la buse (Figure 4.9). En effet, considérant des particules de magnésium de granulométrie 20-120 $\mu\text{m}$ , pulvérisées à l'aide d'une buse de section rectangulaire (dimensions de sortie 2\*11,5 mm), une dispersion des particules de petite taille dans la direction Y est particulièrement notable. La dimension des particules présente donc un effet significatif sur leur distribution. Confirmé par Tabbara et al. [219] et Samarech et al. dans le cas de particules de Cu (5 $\mu\text{m}$ ) [224], une large dispersion apparait aussi. Les grosses particules de Cu (30 $\mu\text{m}$ ) en revanche sont difficiles à dévier de la turbulence en raison de leur fort nombre de Stokes, elles ont donc une distribution étroite. Cependant, le Mg présentant une densité plus faible que le Cu, les particules de Mg de gros diamètre sont donc également sensibles à la turbulence du flux gazeux (déviation) [90].

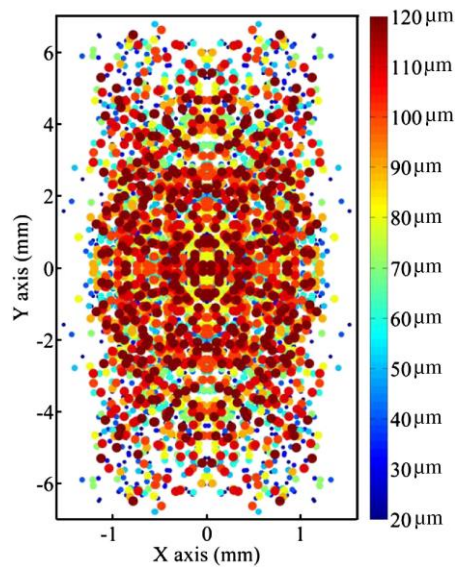


Figure 4.9. Distribution de particules de granulométrie variable ( 20  $\mu\text{m}$  à 120  $\mu\text{m}$ ) à une distance de 30 mm de la sortie de la buse [223].

## 4.2 Description du modèle de simulation numérique diphasique gaz/poudres

### 4.2.1 Equations du comportement de l'écoulement compressible

L'écoulement supersonique compressible en projection à froid est fondamentalement gouverné par les variations locales de densité, de vitesse et de température du fluide. Ce sont des variations à l'échelle macroscopique dont la considération permet de traiter le fluide comme un milieu continu. Les propriétés et les champs qui décrivent son évolution sont alors définies en tout point du milieu et à tout instant 't'. Le bilan local sur un volume infinitésimal à un instant t permet donc d'établir le principe de continuité et d'équilibre mécanique et thermique. Ces principes étant suffisamment décrits dans les ouvrages sur la mécanique des fluides, une brève description suivie d'une présentation des équations de conservation qui en résultent pour formuler mathématiquement le problème de l'écoulement compressible en projection à froid sera donc suffisante. L'équation de continuité est décrite par le bilan de masse dans le volume infinitésimal. Le taux de variation de masse est égal à la différence entre le débit massique entrant et le débit massique sortant, ce qui donne l'écriture générale de l'équation de conservation de la masse sous la forme conservative (Eq. 4.1) ou non conservative par la dérivée particulaire (Eq. 4.2). La densité et la vitesse sont les inconnues principales. L'équation d'équilibre mécanique est décrite quant à elle par la 2<sup>e</sup> loi de Newton appliquée au volume infinitésimal. Elle permet d'établir l'équation de conservation de la quantité de mouvement. En utilisant la dérivée particulaire pour définir l'accélération, on obtient alors la forme non conservative (Eq. 4.3) qui prend bien en compte les forces volumiques ainsi que les forces surfaciques via le tenseur de contraintes. La décomposition additive du tenseur de contrainte en un tenseur de pression et un tenseur visqueux donne une nouvelle forme (Eq. 4.4). Quant à l'équation d'équilibre thermique, elle considère le bilan énergétique sur le volume infinitésimal dans lequel le taux de variation de l'énergie du fluide est égal au travail des forces surfaciques et volumiques ajoutées à la quantité de chaleur apportée au fluide s'il y en a. La description du taux de variation de l'énergie à l'aide de la dérivée particulaire conduit donc à l'équation de conservation de l'énergie (Eq. 4.5). En définissant l'énergie par la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie spécifique interne, puis en utilisant la formulation enthalpique pour décrire cette dernière, on obtient l'expression générale (Eq. 4.6) dont les inconnues pour le problème thermique sont la température et le flux.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Où " $\nabla \cdot$ " est l'opérateur divergence.

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \vec{U} = 0 \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$\rho \frac{D\vec{U}}{Dt} = \vec{F}_v + \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Où  $\vec{F}_v$  est la force volumique et  $\underline{\underline{\sigma}}$  le tenseur des contraintes décomposé en tenseur des contraintes de pression et tenseur des contraintes visqueuses pour donner l'équation suivant :

$$\rho \frac{D\vec{U}}{Dt} = \vec{F}_v - \nabla p + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Où  $\nabla p$  est la force de pression et  $\underline{\underline{\tau}}$  le tenseur des visqueuses.

$$\rho \frac{DE}{Dt} = -\nabla \cdot (p\vec{U}) - \nabla \cdot (\underline{\underline{\tau}}\vec{U}) + \vec{F}_v \vec{U} - \nabla \cdot \vec{q} + Q_v \quad \text{Eq. 4.5}$$

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = -\nabla \cdot \vec{q} + Q_v + \underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{\nabla \vec{U}}} \quad \text{Eq. 4.6}$$

Où " $\nabla$ " est l'opérateur gradient.  $C_p$  et  $\vec{q}$  sont respectivement la capacité calorifique et le vecteur flux de chaleur.

Dans notre problème d'écoulement supersonique anisotherme en projection à froid, il n'y a pas de quantité de chaleur apportée au fluide ( $Q_v = 0$ ). La seule création de chaleur interne provient de l'auto-échauffement dû à la dissipation visqueuse représentée par le produit contracté  $\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{\nabla \vec{U}}}$ .

Ces équations de Navier-Stokes compressibles (Eq. 4.3 - Eq. 4.4), couplées avec l'équation énergétique sous la formulation enthalpique (Eq. 4.6), régissent donc le problème d'écoulement supersonique que nous étudions. La fermeture du problème se fait par les lois de comportement thermodynamique, thermique et mécanique du fluide. La loi des gaz parfait (Eq. 4.7) décrit la variation des variables d'état thermodynamiques ( $\rho, T, p$ ). La loi de conduction thermique de Fourier (Eq. 4.8) relie quant à elle la température au flux thermique via la conductivité thermique du fluide. Enfin, le fluide est considéré Newtonien ce qui permet de décrire le tenseur des contraintes visqueuses en fonction de la vitesse par un comportement mécanique linéaire (Eq. 4.9) dépendant de la viscosité  $\mu$ . Nous utilisons la loi de Sutherland pour rendre compte de l'effet de la température sur la viscosité (Eq. 4.10).

$$\rho = \frac{PM_w}{RT} \quad \text{Eq. 4.7}$$

$$\vec{q} = \lambda \nabla T \quad \text{Eq. 4.8}$$



Avec  $M_w$  étant la masse molaire,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits, et  $\lambda$  la conductivité thermique.

$$\underline{\underline{\tau}} = \mu \left( \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{\nabla}}^T \underline{\underline{U}} - \frac{2}{3} \nabla \cdot \underline{\underline{U}} \underline{\underline{I}} \right) \quad \text{Eq. 4.9}$$

Où  $\underline{\underline{I}}$  est le tenseur Identité.

$$\mu = \mu_{ref} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T_{ref} + T_{eff}}{T + T_{eff}} \quad \text{Eq. 4.10}$$

A titre d'illustration, la viscosité de référence  $\mu_{ref}$ , la température de référence  $T_{ref}$  et la température effective  $T_{eff}$  sont définies dans le Tableau 4.1 pour l'air et l'azote, gaz couramment utilisés en projection à froid.

Tableau 4.1. Propriétés de l'air et de l'azote décrivant la loi de Sutherland.

Gaz	$\mu_{ref}$ (kg/m.s)	$T_{ref}$ (K)	$T_{eff}$ (K)
Air	$1.716 \cdot 10^{-5}$	273.15	110.4
Azote	$1.663 \cdot 10^{-5}$	273.11	106.6

La résolution directe de ces équations par la méthode des éléments finis permet une simulation phénoménologique de l'écoulement compressible lors de la projection à froid. La cinématique de turbulence est ainsi phénoménologique contrairement à l'approche RANS qui calcule les moyennes temporelles des variables des équations de conservation. Comme il a déjà été précisé précédemment, l'utilisation d'une viscosité turbulente ( $\mu_T$ ) permet au calcul RANS de rendre compte des effets de la turbulence sur la cinématique de l'écoulement. Dans la littérature, le modèle standard à deux paramètres k- $\epsilon$  (Eq. 4.11) est largement utilisé pour décrire la viscosité turbulente. K est l'énergie cinétique turbulente et  $\epsilon$  représente sa dissipation par frottement interne. La modélisation de  $\mu_T$  à l'aide du concept k- $\epsilon$ , considère donc de cette manière le principe de dégradation de l'énergie cinétique par dissipation visqueuse, et la vitesse de l'écoulement qui en résulte. L'énergie cinétique turbulente k et le taux de dissipation  $\epsilon$  sont décrits donc par des équations de transport (Eq. 4.12-Eq. 4.13), et calculés de manière ségréguée à l'issue de la résolution simultanée des équations de conservation (solveur implicite basé sur la densité dans le logiciel Ansys). Pour la simulation CFD, un critère de convergence de  $10^{-4}$  peut être retenu [225].

$$\mu_T = C \rho k^2 / \epsilon \quad \text{Eq. 4.11}$$

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho k \underline{\underline{U}}) = \nabla \cdot \left[ \left( \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \mu_T S_U^2 - \rho \epsilon \quad \text{Eq. 4.12}$$

$$\frac{\partial(\rho \epsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \epsilon \underline{\underline{U}}) = \nabla \cdot \left[ \left( \frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \epsilon \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} \mu_T S_U^2 - \rho C_{2\epsilon} \frac{\epsilon^2}{k} \quad \text{Eq. 4.13}$$

Où  $S_U = \sqrt{2(\sum S_{ij} S_{ij})}$  avec  $\underline{\underline{S}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{U}} + \underline{\underline{\nabla}}^T \underline{\underline{U}})$ ,  $C = 0.09$ ,  $C_{1\epsilon} = 1.44$ ,  $C_{2\epsilon} = 1.92$ ,  $\sigma_k = 1.0$  et  $\sigma_\epsilon = 1.3$ .

## 4.2.2 Modèles d'interaction diphasique écoulement/poudres

En projection à froid, le comportement en vol des poudres est essentiellement gouverné par la réponse cinématique et thermique du jet de gaz. Avec la prépondérance de l'action du gaz sur les poudres, un couplage faible convient pour décrire l'interaction diphasique écoulement/poudres. Les poudres sont modélisées par une phase discrète sans interactions mutuelles dont les équations de comportement cinématique et thermique sont définies par une formulation Lagrangienne en appliquant les lois physiques de Newton. En considérant la sollicitation des poudres par une force de trainée exercée par l'écoulement, la 2<sup>nde</sup> loi de Newton donne la description mathématique de leurs mouvements (Eq. 4.14).

$$m_p \frac{dV_p}{dt} = \frac{3 \rho_g m_p}{4 \rho_p D_p} C_D |V_g - V_p| (V_g - V_p) \quad \text{Eq. 4.14}$$

Où les termes  $\rho$ ,  $D$ ,  $C_D$ ,  $m$  et  $V$  signifient respectivement densité, diamètre, coefficient de trainée, masse et vitesse. Les indices p et g signifient poudre et gaz respectivement.

Le coefficient de traînée est défini par la corrélation de Morsi and Alexander (Eq. 4.15) laquelle utilise un nombre de Reynolds associé aux poudres [226].

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re_p} + \frac{a_3}{Re_p^2} \quad \text{Eq. 4.15}$$

Où  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  sont des coefficients tabulés selon la valeur de  $Re_p$  (Tableau 4.2).  $Re_p$  est défini par la relation suivante :

$$Re_p = \frac{\rho D_p |V_g - V_p|}{\mu} \quad \text{Eq. 4.16}$$

Tableau 4.2. Valeur des coefficients  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ .

$Re_p$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
<b>1-10</b>	1.222	29.1667	-3.8889
<b>10-100</b>	0.6167	46.5	-116.67
<b>100-1000</b>	0.3644	98.33	-2778
<b>1000-5000</b>	0.357	148.62	-4.75 $10^4$
<b>5000-10000</b>	0.46	-490.546	57.87 $10^4$

L'interaction thermique poudre/écoulement est modélisée par un échange de chaleur entre la poudre et l'écoulement par convection thermique pariétale à la surface de la poudre. Pour les poudres micrométriques, combinées à l'écoulement supersonique en projection à froid, l'ordre de grandeur du nombre de Biot de cet échange est suffisamment négligeable ( $\ll 1$ ) pour admettre une température uniforme au sein des poudres. Une comparaison de temps caractéristique du comportement de ces poudres montre en effet que leur champ thermique peut être considéré comme instantanément uniforme. Dans le cas des poudres métalliques, la durée de la conduction thermique transitoire jusqu'à l'établissement d'un champ quasi-uniforme est inférieure au temps de résidence de la poudre ( $10^{-9}$  -  $10^{-6}$ s) [227]. La variation de la température des poudres dépend alors essentiellement de l'échange convectif pariétal avec l'écoulement et de l'échange radiatif avec le milieu ambiant. La partie radiative est toutefois négligeable en raison du faible niveau de température lors de la détente supersonique en projection à froid. Le modèle du comportement thermique en vol des poudres est ainsi décrit par la relation (Eq. 4.17).

$$m_p C_{pp} \frac{dT_p}{dt} = A_p h (T_g - T_p) \quad \text{Eq. 4.17}$$



Où  $C_{pp}$  est la capacité calorifique de la poudre.  $A_p$  est la surface d'échange pariétal.  $T_g$  est la température locale du gaz prise aux coordonnées de la particule, à l'instant calculé. Le coefficient de convection  $h$  est déterminé à partir du nombre de Nusselt qu'on modélise par la relation de Ranz-Marshall (Eq. 4.18).

$$Nu = \frac{hD_p}{\lambda_g} = 2 + 0.6 Pr^{\frac{1}{2}} Re^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 4.18}$$

Où le nombre de Reynolds est défini par la relation (Eq. 4.16) et le nombre de Prandtl par l'expression (Eq. 4.19) suivante :

$$Pr = \frac{\mu C_{pg}}{\lambda_g} \quad \text{Eq. 4.19}$$

Où  $C_{pg}$  est la capacité calorifique du gaz et  $\lambda_g$  la conductivité thermique.

### 4.2.3 Discrétisation spatio-temporelle et capacité de calcul

La simulation phénoménologique de la turbulence à partir de la résolution des équations de conservation nécessite une discrétisation spatio-temporelle raffinée. L'approche de Kolmogorov est généralement considérée en mécanique des fluides pour identifier les ordres de grandeur associés à la turbulence phénoménologique. La théorie de Kolmogorov décrit la turbulence par des tourbillons à différentes échelles au sein de l'écoulement. Les tourbillons larges produisent une énergie cinétique qui est dissipée par frottement visqueux dans les tourbillons de tailles inférieures. C'est un principe de dégradation de l'énergie cinétique par un mécanisme de cascade autosimilaire vers les petites échelles grâce aux interactions énergétiques des tourbillons. La discrétisation temporelle minimale est définie par la relation (Eq. 4.20) tandis que la discrétisation spatiale minimale est donnée par les relations (Eq. 4.21-Eq. 4.22) pour les calculs 2D et 3D.

$$N\Delta t = \frac{\tau_l}{\tau_k} = Re^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 4.20}$$

$$N^{2D} = \frac{l_l}{l_k} = Re^{\frac{6}{4}} \quad \text{Eq. 4.21}$$

$$N^{3D} = \frac{l_l}{l_k} = Re^{\frac{9}{4}} \quad \text{Eq. 4.22}$$

Où  $\tau_l$  est le temps caractéristique des tourbillons de large échelle et  $l_l$  leur longueur caractéristique.  $\tau_k$  et sont  $l_k$  ceux des tourbillons de petite échelle.

Le nombre de Reynolds dans ces relations (Eq. 4.20-Eq. 4.22) est défini par la vitesse et la longueur caractéristique ( $v_l$  et  $l_l$ ) des tourbillons de large échelle :

$$Re = \frac{\rho v_l l_l}{\mu} \quad \text{Eq. 4.23}$$

En projection à froid, la turbulence en sortie de buse est imputable au cisaillement du milieu ambiant par le jet supersonique. En admettant que la longueur caractéristique des tourbillons est en cela comparable à la taille de la section droite en sortie de la buse, on peut considérer des valeurs de  $l_l$  de l'ordre de 5mm. Pour  $v_l$ , les vitesses atteintes en sortie de buse définissent des valeurs typiques. Pour la projection à basse pression et dans les conditions opératoires étudiées, un calcul analytique à partir

du modèle isentropique donne un ordre de grandeur de vitesse de 800m/s susceptible d'être associé aux tourbillons larges. L'application du principe de Kolmogorov selon les relations (Eq. 4.20-Eq. 4.23) renseigne donc le niveau de discrétisation spatio-temporelle indispensable pour une simulation représentative des turbulences aux différentes échelles (Tableau 4.3). Pour bien prendre en compte temporellement les tourbillons larges, il faudrait alors un pas de temps de l'ordre de  $10^{-5}$ s ou de  $10^{-8}$ s pour les tourbillons de petite échelle. Concernant la discrétisation spatiale, un calcul 2D nécessiterait un nombre de nœuds de l'ordre de  $10^9$  contre  $10^{14}$  pour un calcul 3D, soit un nombre de degré de liberté (ddl) typique de  $4 \cdot 10^9$  et de  $5 \cdot 10^{14}$  respectivement.

Tableau 4.3. Discrétisation typique évaluée à l'aide de la théorie de Kolmogorov.

$l_l$	$\nu_l$	$\tau_l$	$\tau_k$	$N^{2D}$	$N^{3D}$
<b>5mm</b>	800m/s	$6.10^{-5}$ s	$4.10^{-8}$ s	$4.10^9$	$2.10^{14}$

Ces calculs montrent que la prise en compte de la cinématique de la turbulence à différentes échelles exige des ressources considérables. Les estimations obtenues (Tableau 4.4) indiquent des discrétisations marginales qu'on ne pourra pas traiter pour raison de ressources inappropriées. Afin d'entreprendre la simulation phénoménologique de la turbulence de l'écoulement lors de la projection à basse pression, nous proposons alternativement des discrétisations raffinées au mieux pour des calculs réalisables sur un cluster. Les arguments sur le choix de discrétisation sont rapportés dans la section (§4.3.1). Dans le cadre d'un partenariat entre l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et du centre de calcul Mésocentre de Bourgogne-Franche Comté, les études de simulations numériques de cette thèse ont été réalisées sur le cluster à haute performance "Lumière" dont les ressources globales sont spécifiées dans le tableau (Tableau 4.4). Considérant les ressources allouées à l'exécution d'un calcul typique pour la simulation directe CFD de l'écoulement en projection à basse pression, les données sont résumées dans le tableau (Tableau 4.5).

Tableau 4.4. Performances globales du cluster "Lumière" du centre de calcul "Mésocentre" de Bourgogne-Franche Comté.

Nombre de nœuds	Nombre de cœurs	Mémoire (To)	Puissance GPU (Tflops)	Stockage (To)	Vitesse
<b>141</b>	2292	9.2725	68.48	290	66.33 Tflops

Tableau 4.5. Performances typiques allouées à un calcul de simulation de CFD de la projection à basse pression (cas d'un modèle 2D pour une durée transitoire de 0.05s).

Capacité allouée	Discrétisation typique			Performance de calcul
Cœurs	Nœuds	$\Delta t$	Temps de calcul	Temps de calcul
96	823901	$1\mu s$	0.05s	36Hrs14min

#### 4.2.4 Modèle géométrique avec les conditions aux limites (CAL) et les conditions Initiales (CI)

Pour une simulation abordable qui convient aussi à l'observation expérimentale réalisée précédemment, le problème 3D a été simplifié en une géométrie 2D. Ainsi, la simulation est focalisée dans le plan vertical de l'écoulement. Cette visualisation permet d'alléger la simulation et de raffiner au mieux la discrétisation spatio-temporelle. Le modèle géométrique 2D (Figure 4.10) est discrétisé avec un maillage quadrangulaire à éléments linéaires. Le pas de temps de calcul est fixé à  $1\mu s$  pour être conforme à l'échelle de la turbulence caractérisée par le temps caractéristique de Kolmogorov ( $< \tau_l = 10\mu s$ ). L'entrée de l'écoulement dans la buse est alors modélisée par une pression et une température qui sont définies par les paramètres opératoires du gaz  $P_0$  et  $T_0$ . La paroi de la buse est considérée isotherme et immobile. La zone d'expansion du gaz en sortie de la buse est modélisée par un domaine suffisamment large (100mm x 100mm) aux frontières duquel on applique les conditions

ambiantes, c'est-à-dire la température ambiante pour la condition aux limites thermiques, et la pression atmosphérique pour la condition aux limites cinématiques. Les conditions initiales de l'écoulement correspondent alors à un fluide au repos avec des paramètres définis par la condition ambiante.

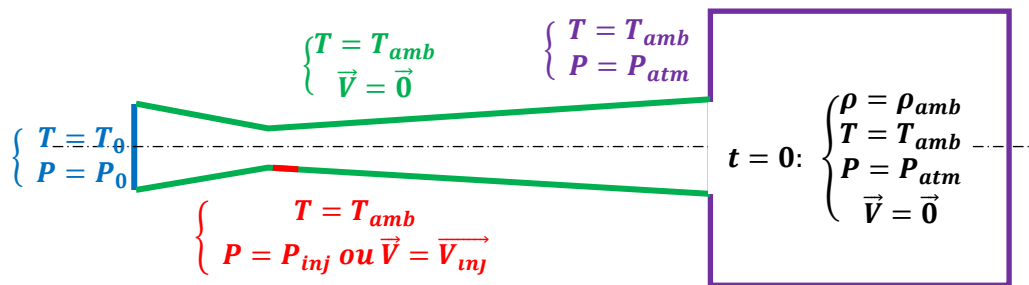


Figure 4.10. Modèles géométrique 2D avec les contions aux limites et les conditions initiales.

Comme évoqué au chapitre précédent, le détail géométrique de la buse de travail à basse pression est déjà connu. Cette buse a été conçue pour aspirer les poudres par effet Venturi. Elle présente un épaulement au niveau du point d'injection dont le rôle consiste à créer une dépression locale en dessous de la pression atmosphérique. Les poudres sont alors aspirées radialement vers l'intérieur de la buse grâce à la dépression locale. Cette aspiration peut être modélisée par une condition de pression ou de vitesse du gaz à l'endroit de l'injection où la température ambiante est aussi appliquée pour la condition aux limites thermiques (Figure 4.10). Des mesures expérimentales à l'aide d'un manomètre ont permis de relever la pression à l'orifice d'aspiration des poudres. Sur la plage de fonctionnement du système de projection à basse pression DYMET423, la pression d'aspiration mesurée est de l'ordre de 0.4bar pour une pression de travail de 6bar (Tableau 4.6). Elle varie peu (0.5bar) si on augmente la pressurisation du gaz à 8bar. La considération de telles mesures expérimentales de pression d'aspiration ne permet pas toutefois d'avoir une distribution réaliste des poudres en sortie de buse. Une étude de sensibilité aux conditions d'injection devra donc être considérée pour fixer la condition cinématique adéquate à l'orifice d'aspiration des poudres. Notons aussi que les poudres peuvent interagir cinématiquement avec la paroi de la buse à l'aide d'un modèle de réflexion. Un coefficient de restitution définit donc le ratio entre la vitesse après et avant collision. Pour les deux composantes de la vitesse des poudres (normale et tangentielle), le coefficient de restitution est égal à 1. Cette valeur (par défaut dans le logiciel Ansys) considère la conservation totale du moment normal et tangentiel durant les collisions sur la paroi de la buse. En sortie de buse, les poudres n'interagissent pas avec les frontières ambiantes du modèle 2D.

Tableau 4.6. Pression relevée à l'orifice d'injection des poudres selon les paramètres du gaz.

Po (bar)	To (°C)					
	20	200	300	400	500	600
6	0,378	0,389	0,393	0,398	0,399	0,401
8	0,488	0,502	0,507	0,511	0,514	0,518

## 4.3 Etude préalable de sensibilité

### 4.3.1 Sensibilité au maillage et choix de discrétisation

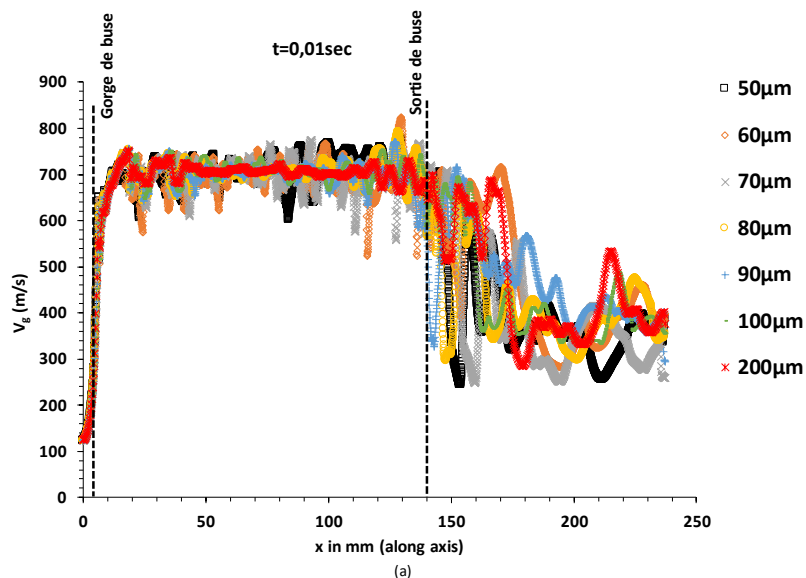
A défaut de pouvoir utiliser une taille de maille fine conforme au principe de Kolmogorov, nous suggérons une étude comparative en raffinant au mieux le maillage. Dans la littérature, la taille de maille souvent utilisée est de l'ordre de 0.1-0.5mm. Un maillage de 0.2mm est alors considéré et comparé à plusieurs raffinements jusqu'à 50µm. Une discrétisation plus poussée n'a pas été exploitable en raison d'une lenteur marginale dans le traitement du modèle de simulation. Le nombre de nœuds et ses DDL associés qu'il a été possible de traiter est de l'ordre de 1 000 000 et de 4 000 000

respectivement (Tableau 4.7). Les calculs durent entre 21h et 43h CPU sur le cluster. A titre informatif, le calcul n° 3 (~2 000 000 DDL) n'a pas été terminé après 720h (1 mois) sur une station de calcul classique (Station LERMPS -186 : vitesse de 2.6GHz, RAM de 64Go, 16 cœurs). Cette étude préalable sur cette station a motivé davantage la limitation du maillage à 50 $\mu$ m comme nous l'avons suggéré dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7. Durée de calcul pour différentes discrétisations du maillage, pour une durée transitoire de simulation de 0.1s.

N° cas	Discrétisation	Nombre de nœuds	DDL	Durée du calcul	Espace occupé
1	50 $\mu$ m	918 270	3 673 080	43 hrs 23 mins 50 secs	84.0 GB
2	60 $\mu$ m	651 084	2 604 336	36 hrs 02 mins 26 secs	59.5 GB
3	70 $\mu$ m	494 330	1 977 320	27 hrs 25 mins 33 secs	43.8 GB
4	80 $\mu$ m	456 819	1 827 276	27 hrs 23 mins 27 secs	34.3 GB
5	90 $\mu$ m	432 416	1 729 664	26 hrs 07 mins 31 secs	27.5 GB
6	100 $\mu$ m	416 676	1 666 704	23 hrs 59 mins 40 secs	23.0 GB
7	200 $\mu$ m	349 194	1 396 776	16 hrs 32 mins 08 secs	5.4 GB

La figure (Figure 4.11) montre l'effet des différentes discrétisations sur La vitesse le long de l'axe de l'écoulement, à différents temps. Dans la partie convergente de la buse, il n'y a pas de turbulence. L'écoulement est insensible au maillage. Les courbes se superposent très bien. C'est lorsque que la turbulence commence à apparaître que la discrétisation du maillage produit un effet. Les premières fluctuations apparaissent dans la partie divergente de la buse avant de s'amplifier progressivement pour devenir importantes en sortie de buse. Il est difficile de mener une étude de convergence asymptotique en raison du comportement chaotique généré par la turbulence. On peut toutefois discuter en termes de niveau de fluctuation produit par les différentes discrétisations. Dans la buse, la fluctuation de la vitesse le long de l'écoulement est assez faible dans le cas d'un maillage grossier. Le niveau de fluctuation commence à être comparable pour les discrétisations inférieures à 80 $\mu$ m. Il n'y a pas de différence significative entre les cas 80 $\mu$ m, 70 $\mu$ m, 60 $\mu$ m et 50 $\mu$ m. En dehors de la buse, les fluctuations présentent ensuite des variations similaires aussi bien pour les discrétisations raffinées que pour les maillages grossiers, mais avec moins de fluctuations. Ces études de convergence de maillage sont importantes pour comprendre la capacité du maillage en termes de temps de calcul et en même temps sans compromettre la description de la turbulence. Le cas de maillage de 70 $\mu$ m offre donc un compromis acceptable que nous adopterons pour la suite de cette étude.



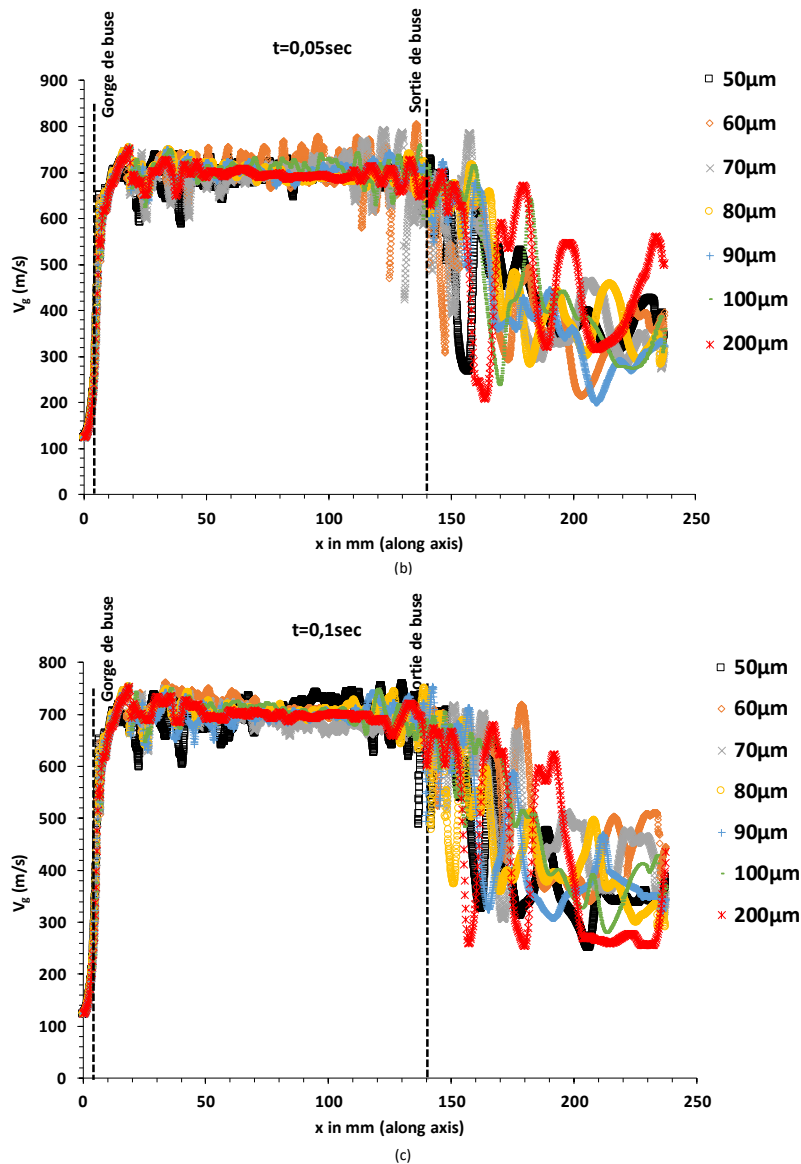


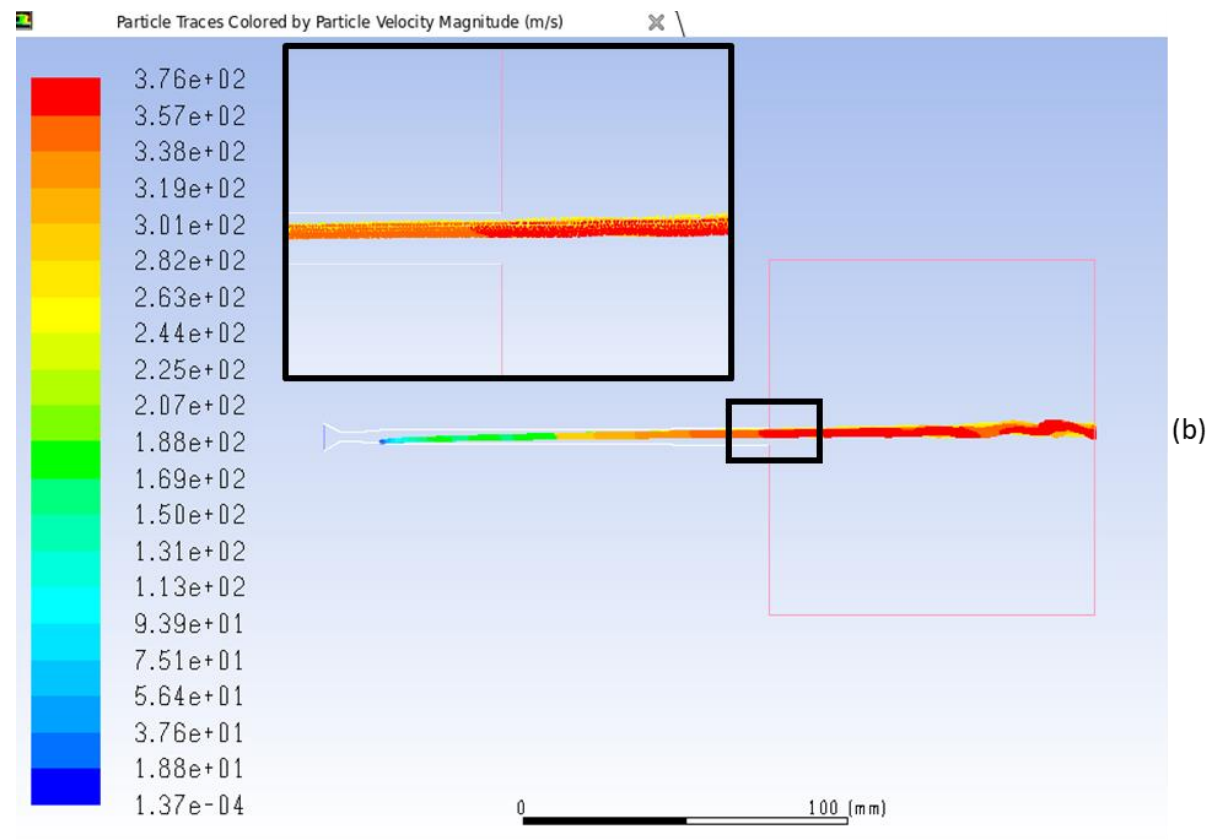
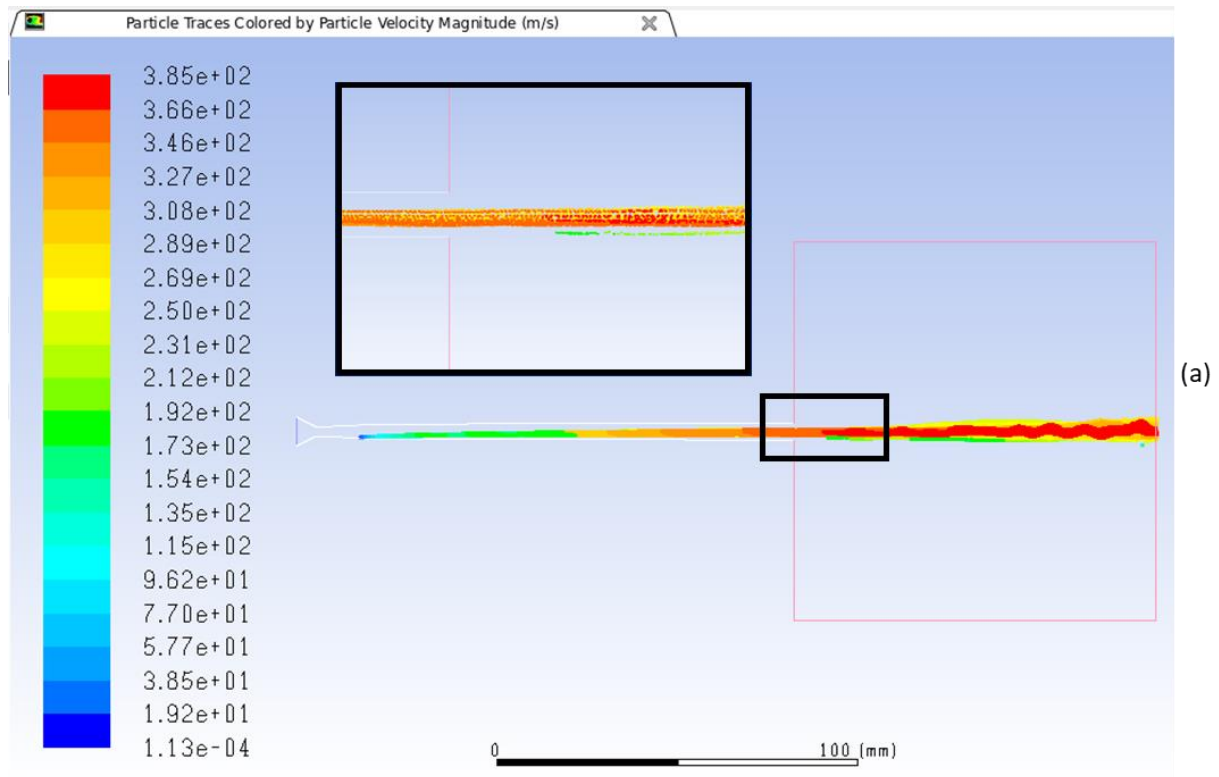
Figure 4.11. Effet des différentes discrétisations sur la vitesse le long de l'axe de l'écoulement, à différents temps. Fluctuation de vitesse à l'intérieur et à l'extérieur de la buse :  $t=0,01\text{sec}$  (a),  $t=0,05\text{sec}$  (b), et  $t=0,1\text{sec}$  (c).

### 4.3.2 Sensibilité aux conditions d'injection des poudres et choix de CAL d'aspiration

La première étude de sensibilité numérique aux conditions d'injection des poudres considère différentes valeurs de pression d'entrée allant de 0,4bar à 0,8bar, la valeur de 0,4 étant approximativement celle obtenue par les mesures expérimentales au point d'injection des poudres. La figure (Figure 4.12a) montre que la valeur de 0,4bar en simulation numérique permet bien une aspiration des poudres dans la buse, mais contrairement aux observations expérimentales (cf. chapitre 3), ces dernières semblent se confiner du côté inférieur de la buse sans se disperser (Figure 4.12a). Il en est de même lorsqu'on augmente la pression d'injection à 0,6bar où un confinement du côté supérieur de la buse peut être visualisé (Figure 4.12b). Cette inversion de comportement peut être attribuée à l'écart de pression qui agit sur le fluide en provoquant une poussée des particules vers la paroi supérieure de la buse. Enfin, en augmentant la pression d'injection à 0,8bar, le comportement cinématique des poudres reste inchangé (Figure 4.12c). Ainsi, il en ressort que la modélisation de la

Chapitre 4 : Etude des interactions poudres/écoulement supersonique en projection à froid : analyse phénoménologique par la simulation numérique CFD

condition d'injection des poudres par une pression d'aspiration est discutable sans qu'on puisse obtenir un résultat phénoménologiquement similaire aux observations expérimentales. A défaut de pouvoir disposer d'autres données expérimentales, nous proposons une étude paramétrique basée sur la considération des vitesses d'injection appliquées aux poudres directement.





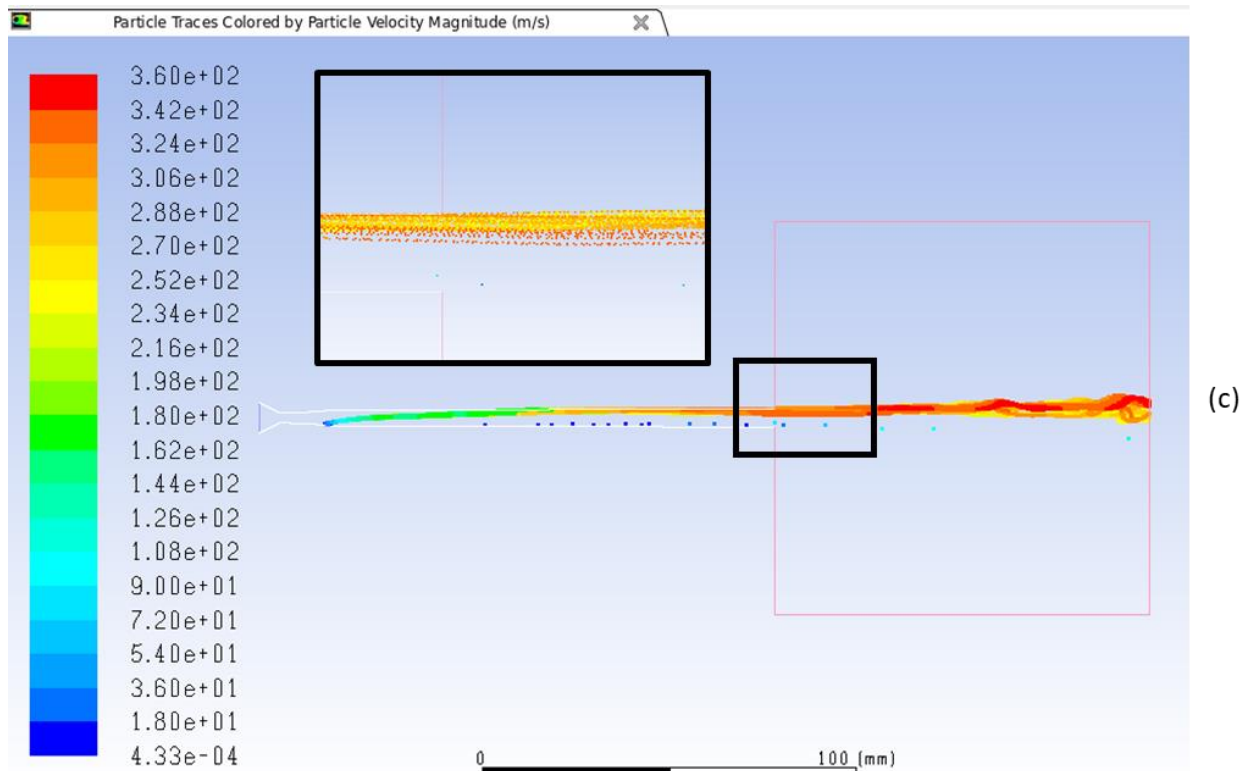
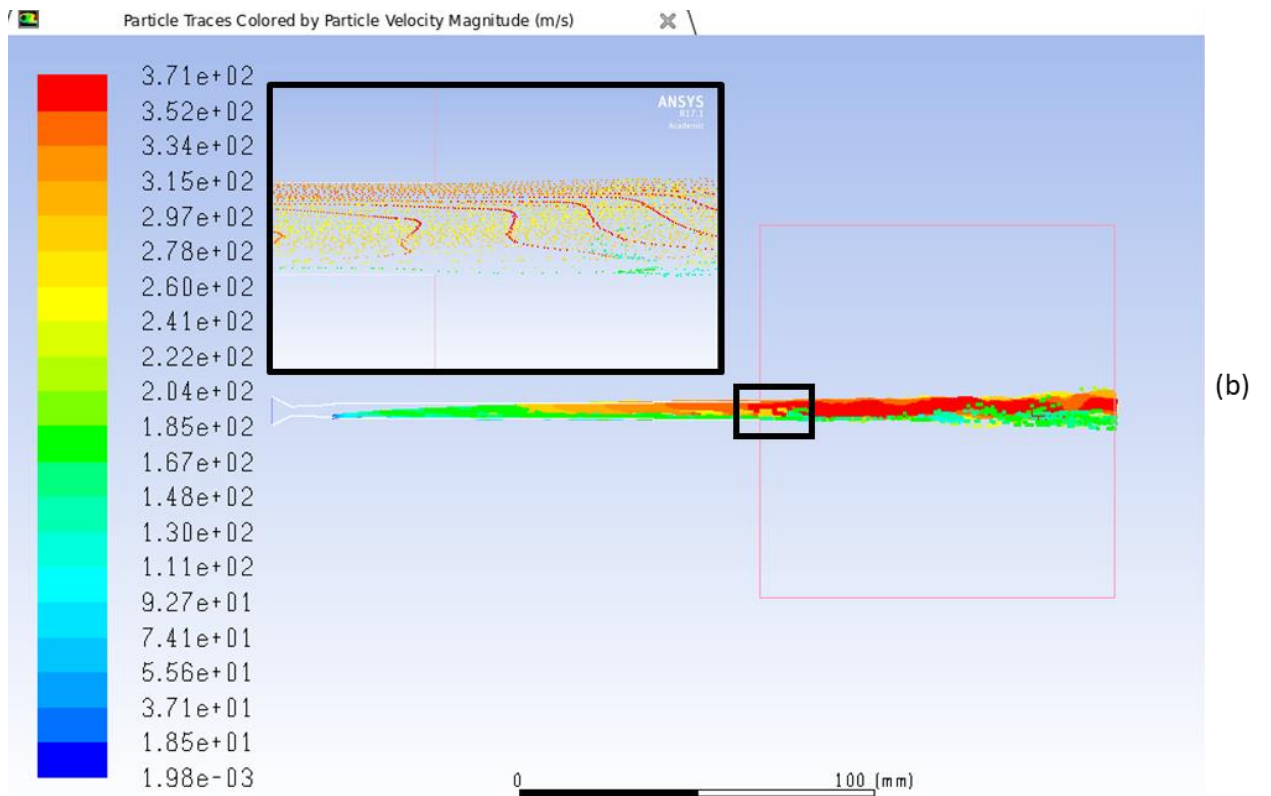
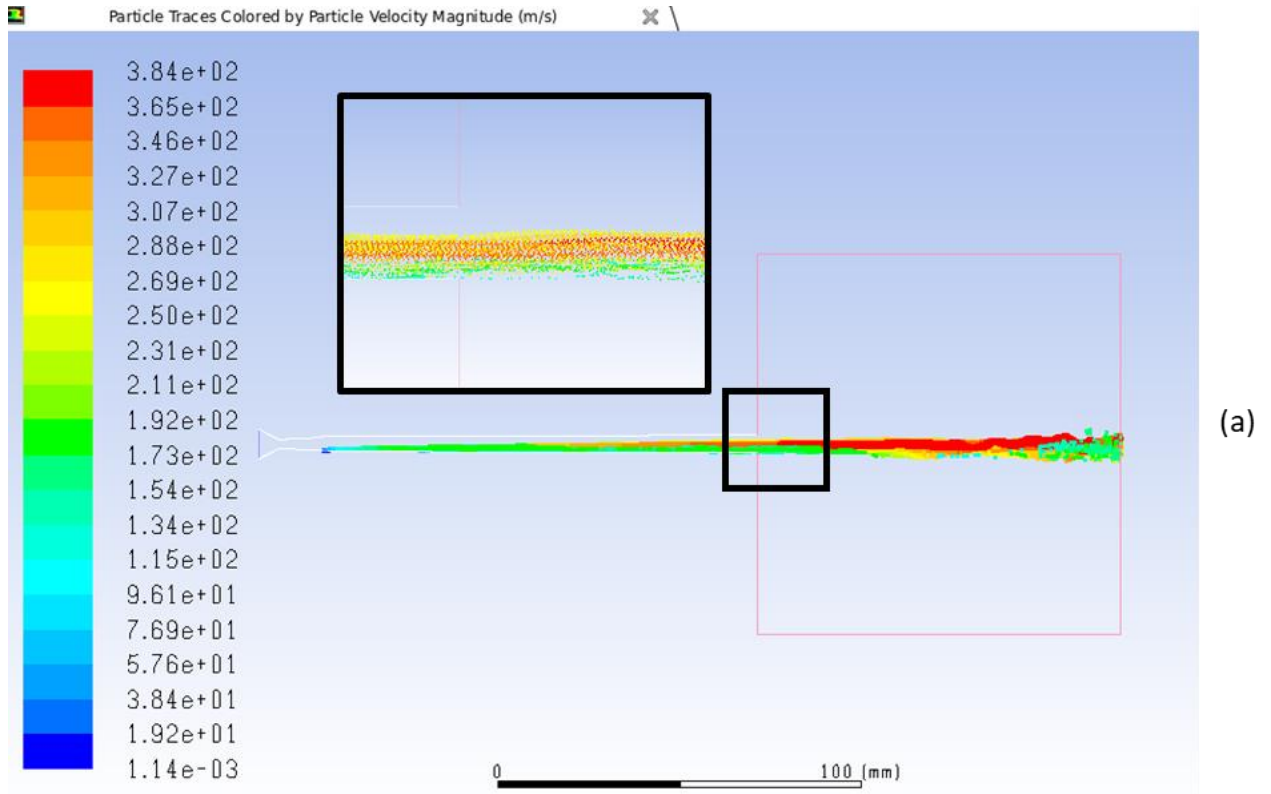


Figure 4.12 . Sensibilité de l'écoulement des poudres à différentes pressions d'injection : 0.4bar (a), 0.6bar (b), et 0.8bar (c). Tendence de confinement des poudres aux parois en contradiction factuelles avec la distribution observée expérimentalement en sortie immédiate de la buse.

Pour compléter l'étude de sensibilité numérique sur la modélisation de l'injection des poudres, une autre approche porte sur la considération de la vitesse. Sur une plage de 30-50m/s, les poudres parcourent la buse avec une certaine fluctuation. Même si la répartition des particules semble plus adéquate, une tendance de concentration des particules vers le bas de la buse est à noter (Figure 4.13a). A une vitesse d'injection de 40m/s, on remarque une meilleure répartition dans le profil de la buse (Figure 4.13b) qui tend à se confirmer pour une condition d'injection de 50m/s. Une distribution en sortie immédiate de buse semble comparable aussi aux observations expérimentales. Notons toutefois que le phénomène de dispersion des poudres au-delà d'une distance critique devant la buse n'est pas reproduit par la simulation. Ce manque de concordance devra donc faire l'objet d'une discussion approfondie, après l'étude phénoménologique en particulier de la turbulence de l'écoulement supersonique.

Chapitre 4 : Etude des interactions poudres/écoulement supersonique en projection à froid : analyse phénoménologique par la simulation numérique CFD



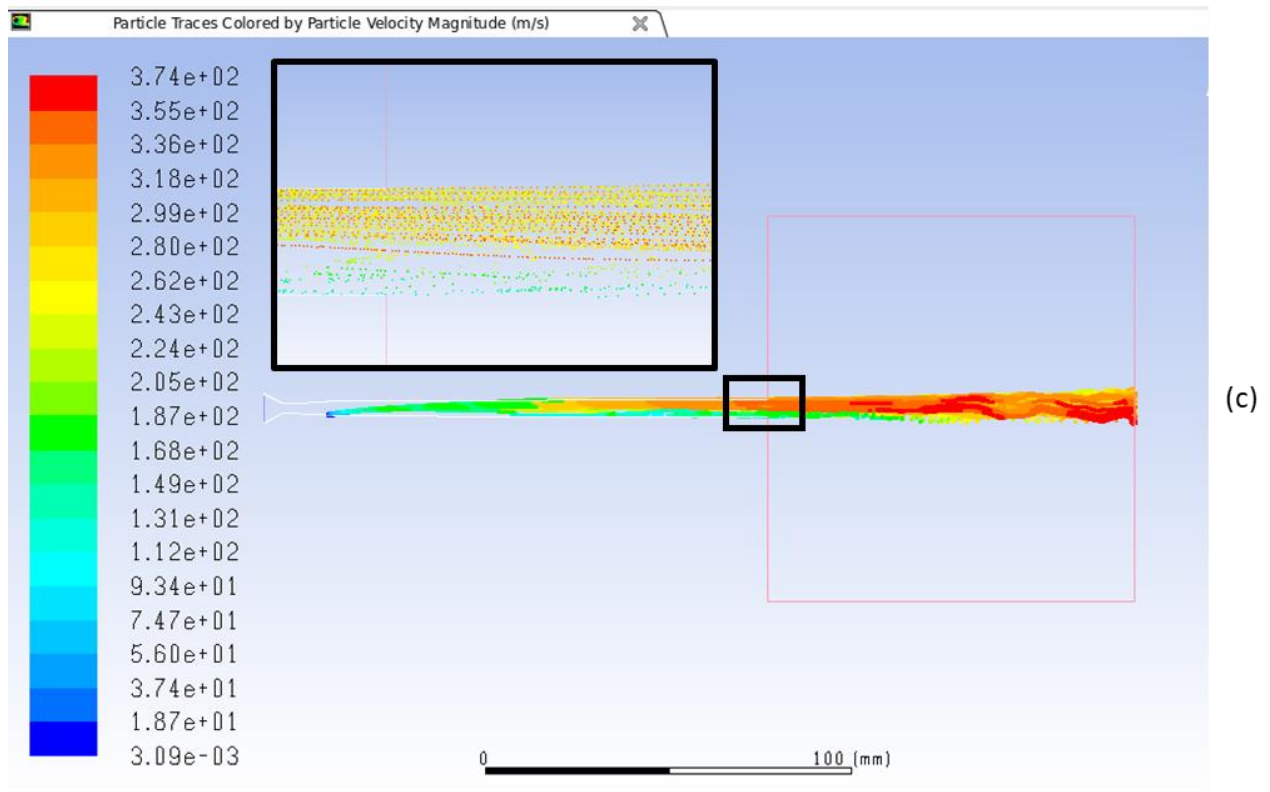


Figure 4.13. Sensibilité de l'écoulement des poudres à différentes vitesses d'injection : 30m/s (a), 40m/s (b), et 50m/s (c). Tendence de répartition spatiale des poudres en adéquation factuelle avec la distribution observée expérimentalement en sortie immédiate de la buse.

## 4.4 Analyse phénoménologique de l'écoulement du fluide et des poudres

### 4.4.1 Onde de choc, Turbulence phénoménologique de l'écoulement du fluide (RANS vs résolution directe des équations de Navier-Stokes)

Les conditions expérimentales qui ont fourni les résultats au chapitre 3 sont reprises ici. La simulation numérique est conduite alors avec une pressurisation de 6bar, un préchauffage du gaz (azote) à 400°C et une injection radiale des poudres. Lorsque le gaz traverse la section de la gorge, une formation d'ondes de choc dans la section divergente est observée (Figure 4.14) en raison de la diminution du rapport de contre-pression du gaz propulseur. Ce rapport peut en effet être défini comme le rapport de la pression de sortie sur la pression d'entrée. Une diminution du rapport de contre-pression entraîne donc la formation d'ondes de choc dans la section divergente générant ainsi un flux supersonique. Au fur et à mesure que l'écoulement traverse ces chocs, des changements de propriétés apparaissent néanmoins tels que la pression, la température et la densité qui tendent à augmenter ou diminuer. De multiples ondes de choc sont alors identifiées à l'intérieur de la partie divergente en raison de la faible pression du gaz sortant et qui tend à s'égaliser avec les conditions atmosphériques extérieures (Figure 4.15).

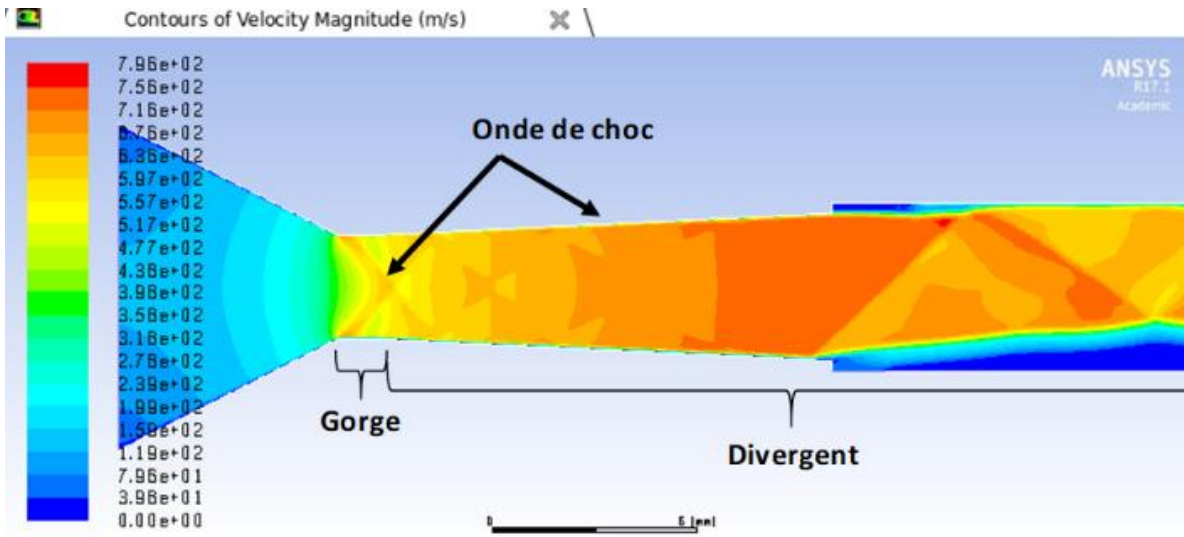
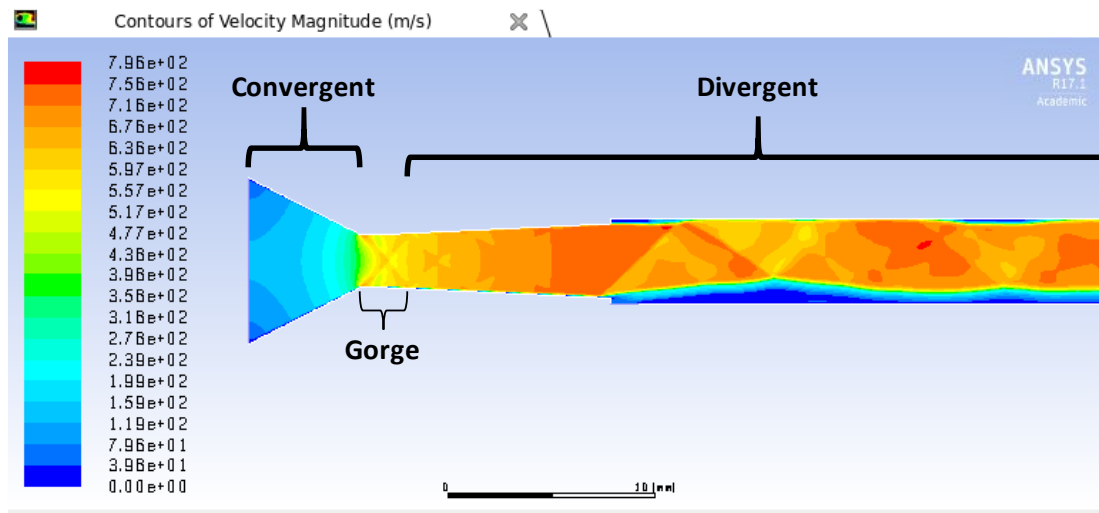
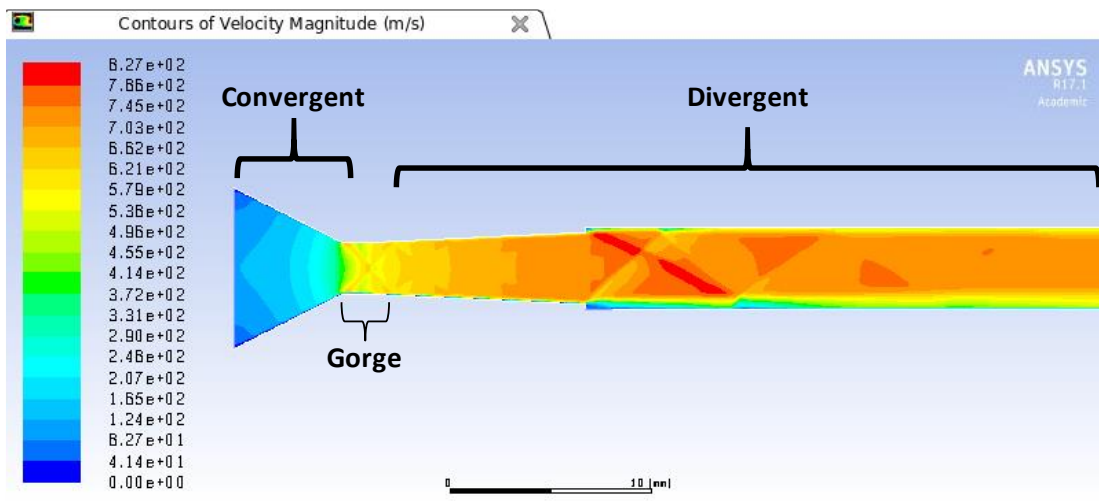


Figure 4.14. Génération d'une onde de choc à l'intérieur de la buse.



Résolution directe des équations de Navier-Stokes



RANS

Figure 4.15. Formation d'une onde de choc à l'intérieur de la buse formulée à l'aide de résolution directe des équations de Navier-Stokes et RANS.

Avant la gorge (convergent), les deux formulations (résolution directe des équations de Navier-Stokes & RANS) présentent des champs d'écoulement similaires ( Figure 4.16). Passé cette convergence, la variation de pression devient alors périodique avec une variation régulière jusqu'à une stabilisation progressive à l'extérieur de la buse. Cependant, de telles variations ne prennent pas en compte l'ensemble du comportement de l'écoulement car elles correspondent à des discontinuités dues aux seules ondes de choc. En effet, l'analyse résolution directe des équations de Navier-Stokes capture tous ces comportements ce qui correspond aux fluctuations aléatoires avec des variations irrégulières. La comparaison des deux formulations est clairement illustrée Figure 4.16 et distingue bien les turbulences (comportement phénoménologique) calculées par la méthode résolution directe des équations de Navier-Stokes par rapport à la méthode RANS où une égalisation de pression apparaît.

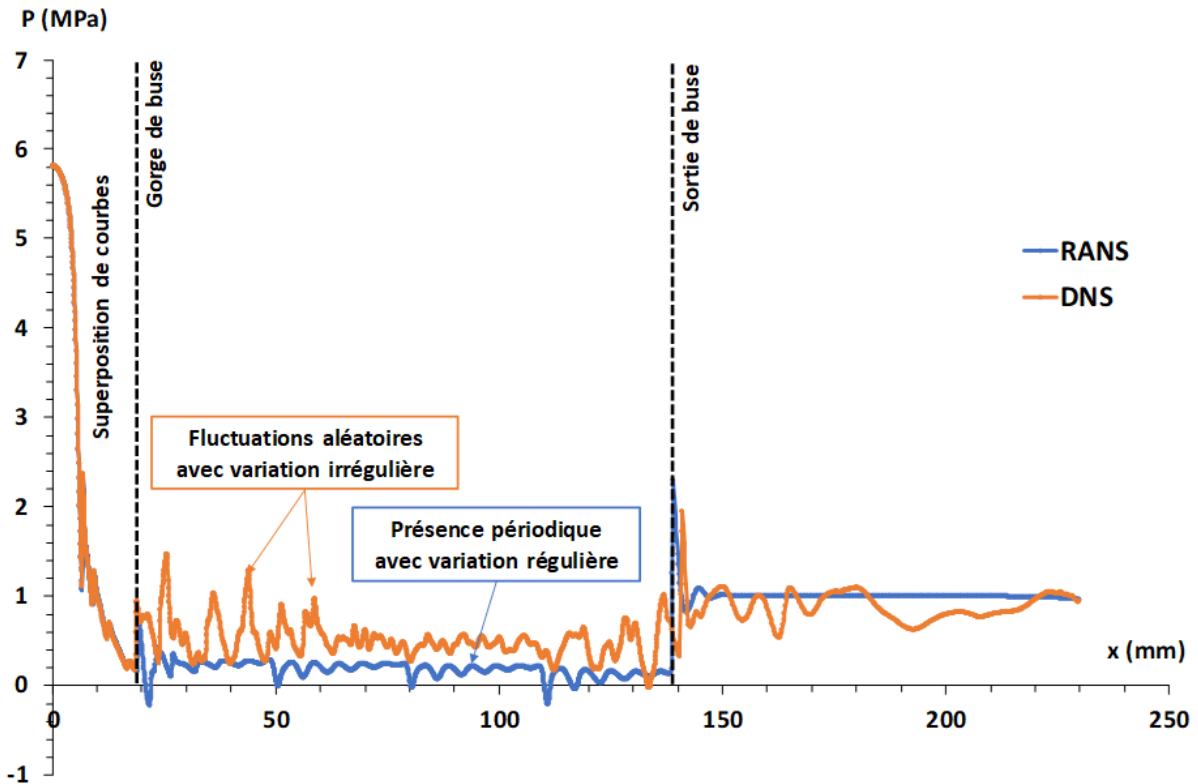


Figure 4.16. Distribution de la pression médiane : variation régulière d'un RANS par rapport aux fluctuations irrégulières d'un calcul résolution directe des équations de Navier-Stokes ( $t = 0,03s$ ).

Ainsi, lorsque le flux gazeux atteint la position d'entrée des particules (Figure 4.17)), l'interaction du gaz conducteur des particules avec le gaz propulseur principal est totalement différente. Par la méthode RANS (Figure 4.17b) il devient difficile de reproduire le comportement réaliste du flux de gaz à l'intérieur de la buse. A l'inverse, la formulation résolution directe des équations de Navier-Stokes capture ces comportements réalistes (Figure 4.17a). Le gaz propulseur principal est dévié par le gaz secondaire.

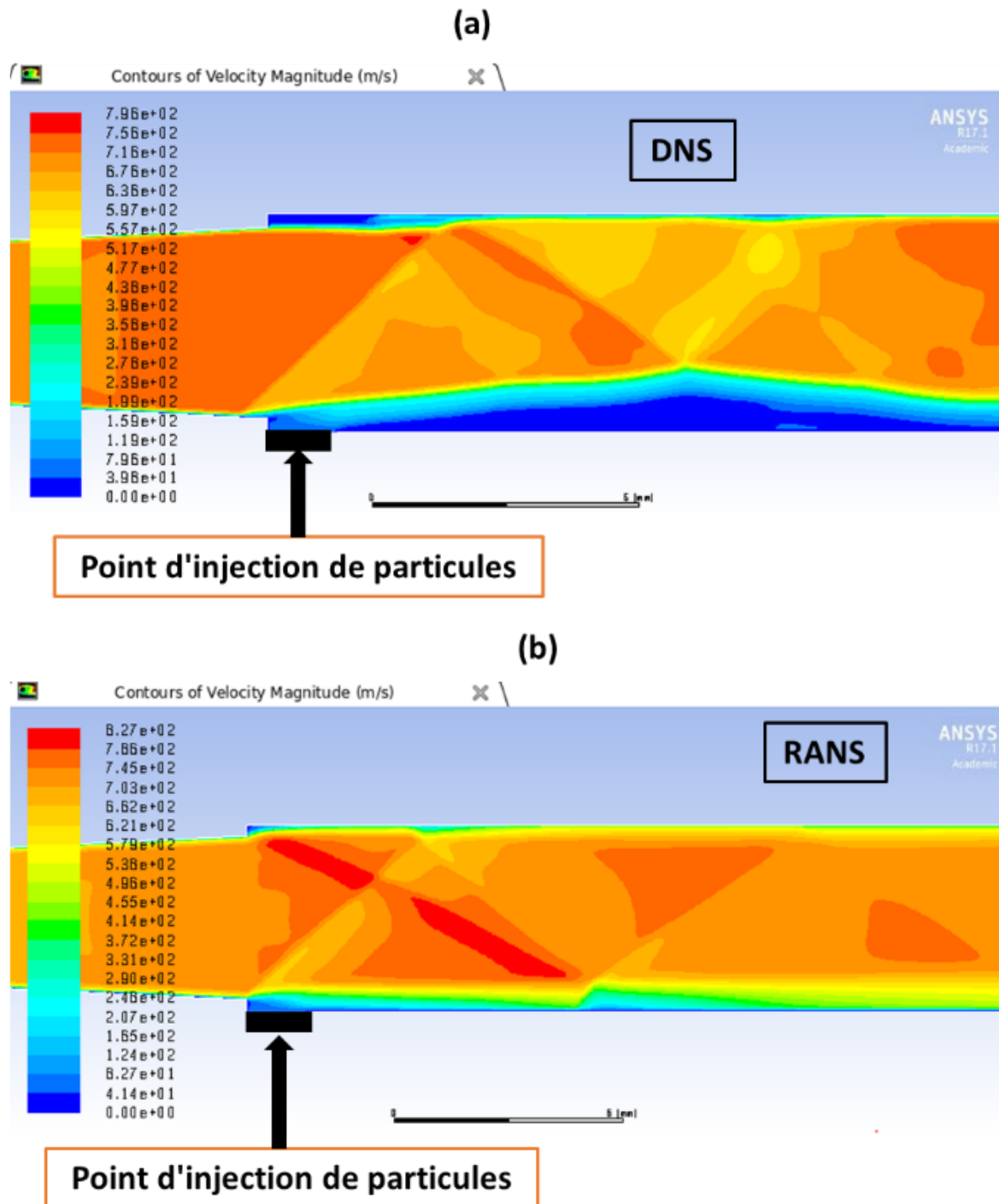


Figure 4.17. Contour de l'amplitude de la vitesse et de l'emplacement de l'injection de particules : résolution directe des équations de Navier-Stokes (a) et RANS (b).

De façon plus générale, la Figure 4.18 donne un aperçu de l'impact des deux simulation RANS et résolution directe des équations de Navier-Stokes. La formulation donnant une valeur moyennée des variables de l'écoulement du gaz, il n'y a pas de fluctuation contrairement à l'analyse résolution directe des équations de Navier-Stokes qui capture les variations brusques à la sortie de la buse en révélant une turbulence significative de l'écoulement (Figure 4.18a).



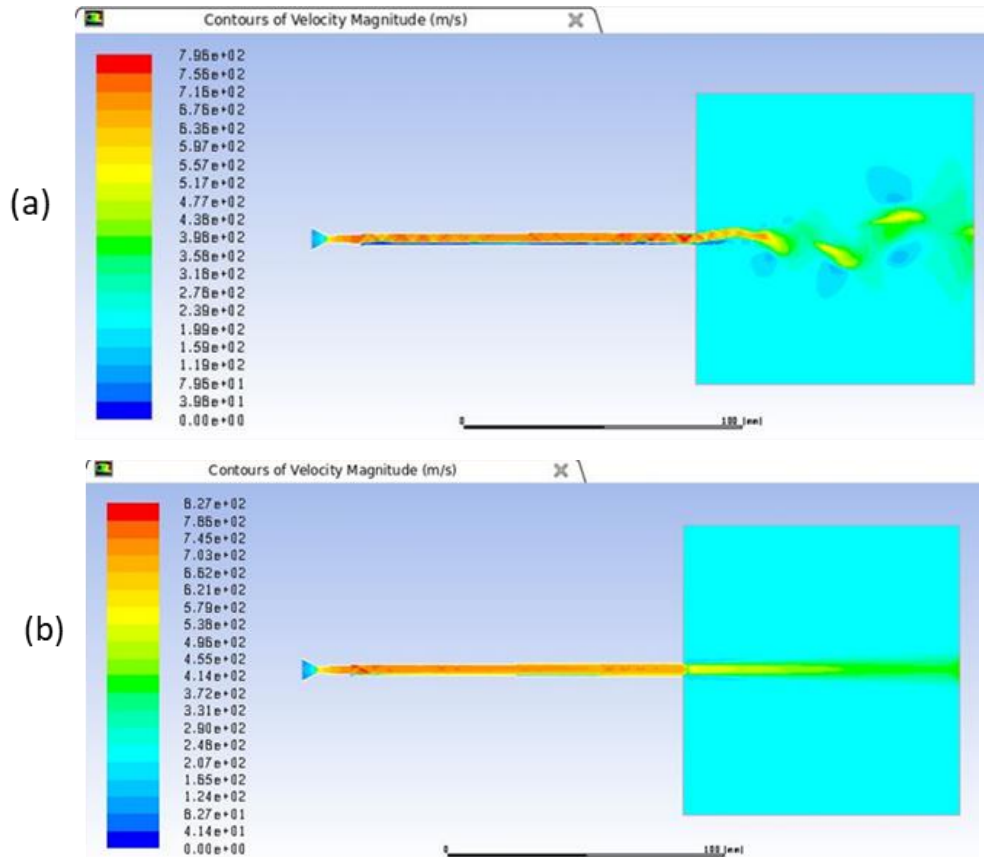


Figure 4.18. Vue globale : contour de l'amplitude de la vitesse en m/s montrant l'oscillation irrégulière de l'écoulement due à la turbulence (a) et la distribution étroite de l'amplitude de la vitesse dans le cas de RANS (b).

#### 4.4.2 Formation, cause et propagation de l'oscillation

La formation du motif oscillatoire commence près de l'orifice d'injection des particules où il est possible d'observer la déviation du flux sur les parois de la buse (Figure 4.19). Néanmoins, en plus de l'interaction entre les deux gaz (gaz secondaire des particules et gaz principal), des turbulences provoquent l'oscillation instable du gaz (Figure 4.20) par mouvements de rotation du fluide qui modifient alors la direction du flux entrant (Figure 4.21).

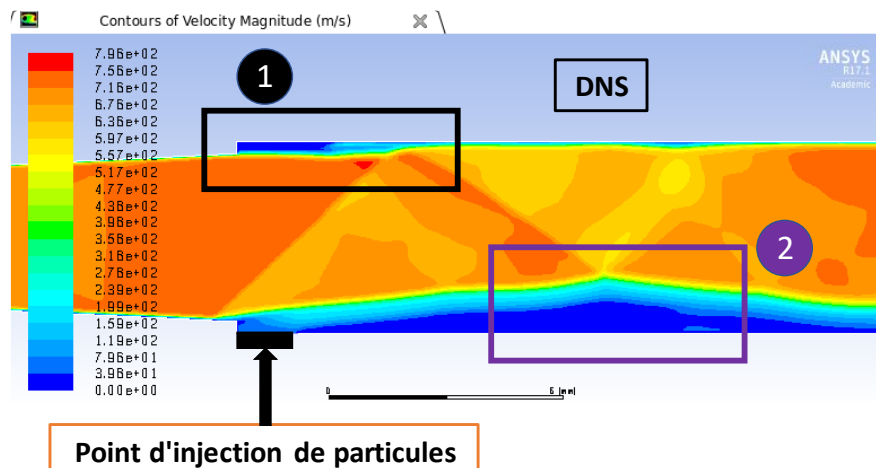


Figure 4.19. Emplacement d'occurrence de la déformation du flux dans le cas de la résolution directe des équations de Navier-Stokes ( $t=0.03$ secs).

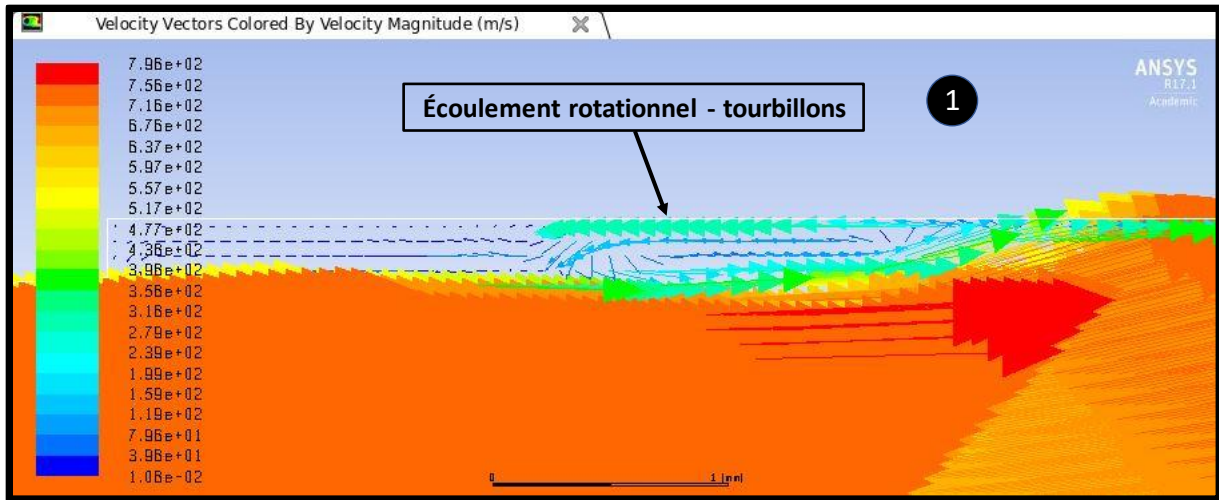


Figure 4.20. Apparition d'un flux de rotation qui dévie le flux de la paroi supérieure de la buse (t=0.03secs).

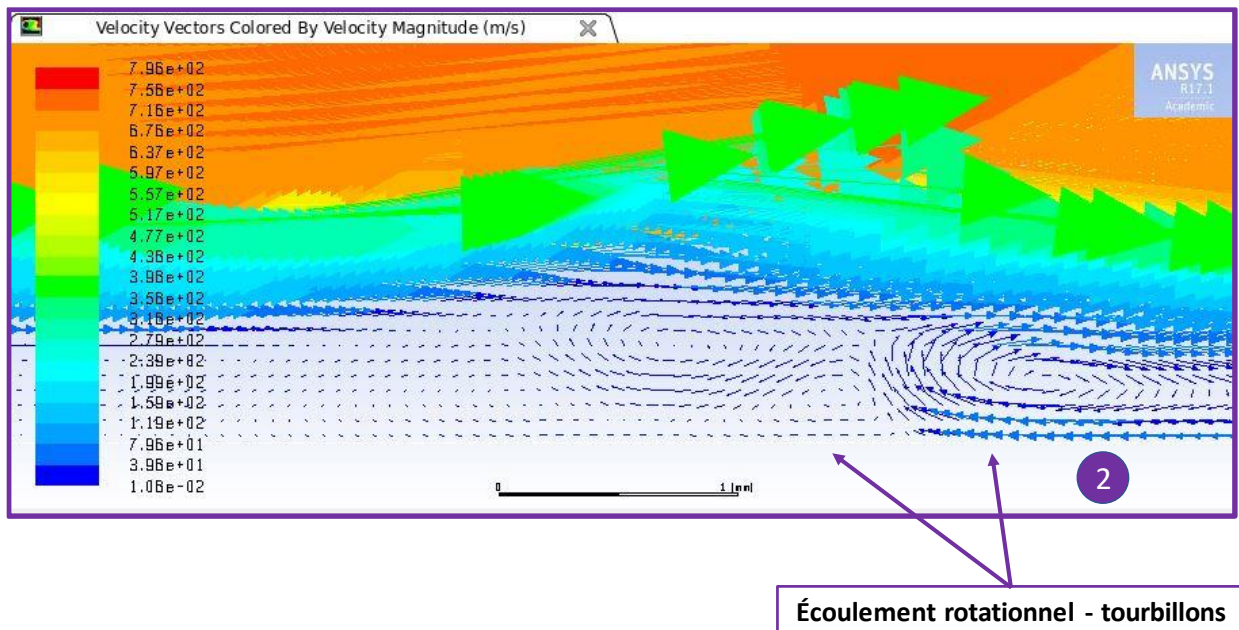


Figure 4.21. Apparition d'un flux de rotation qui dévie le flux de la paroi inférieure de la buse (t=0.03secs).

Ainsi, la formation d'un tel flux de rotation à l'intérieur de la buse peut conduire à la génération d'un mouvement oscillatoire du gaz. Un tel phénomène peut être aisément observé dans la section médiane arrière de la buse (section divergente) où des tourbillons sur les côtés des parois de la buse sont observés (Figure 4.22). Le cisaillement du flux est lui aussi évident et peut être représenté par le taux de rotation (Figure 4.23). Un tel effet peut s'expliquer en raison de l'écoulement du gaz secondaire des particules avec la force du gaz propulseur principal ce qui entraîne un effet de cisaillement d'une amplitude élevée de l'ordre de  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . L'amplitude des tourbillons varie à l'intérieur de la buse, le cisaillement du flux se produisant principalement du côté inférieur de la buse en raison du point d'injection du flux de gaz secondaire (Figure 4.23). Il est d'ailleurs intéressant de noter l'absence de tourbillon au cœur de la buse compte tenu de la vitesse supersonique du gaz propulseur après son expansion. L'amplitude du tourbillon sur les lignes 1, 2, 3 et 4 apparaît donc de nature différente et les fluctuations génèrent alors le mouvement oscillatoire du flux de gaz.

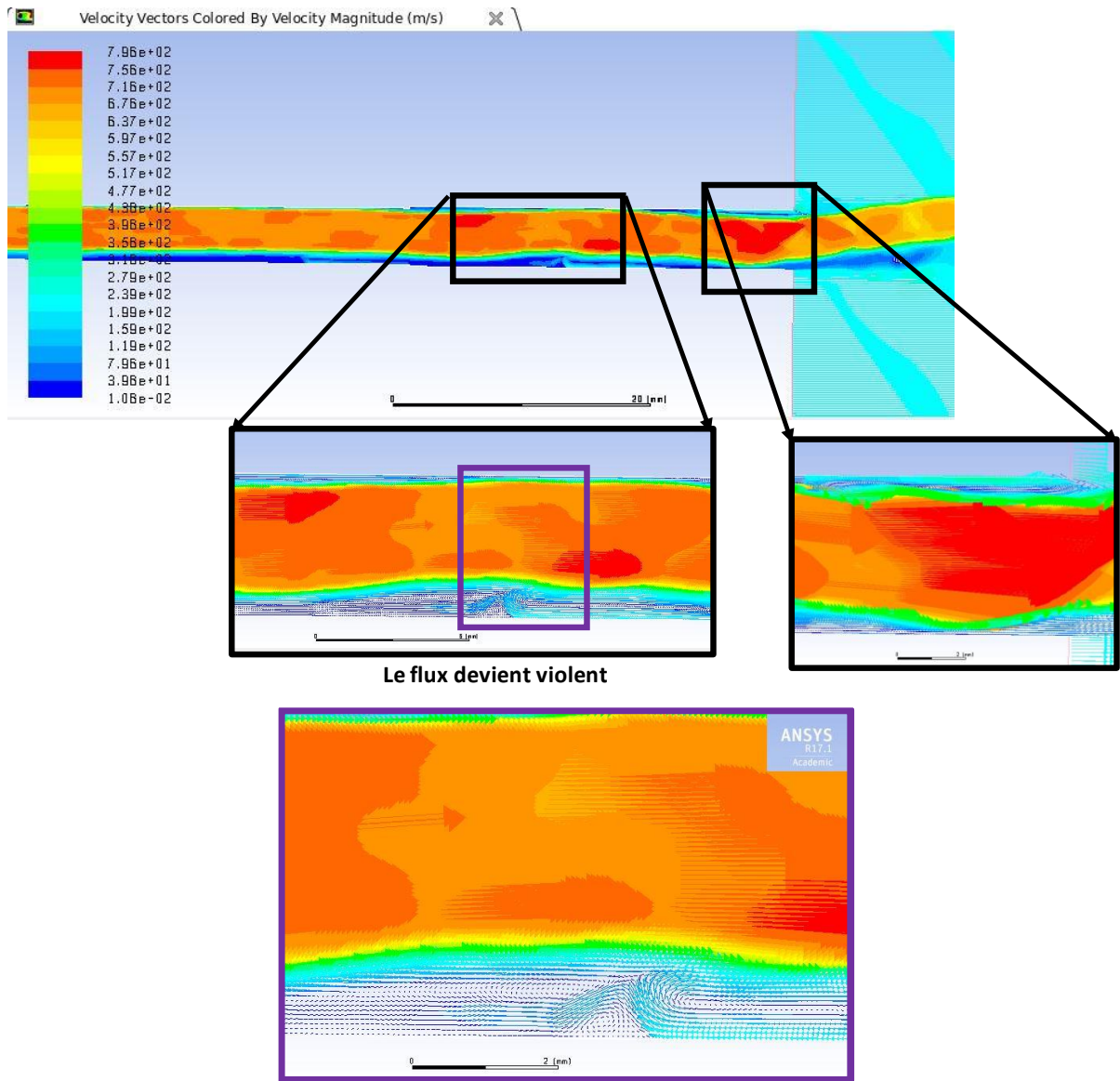
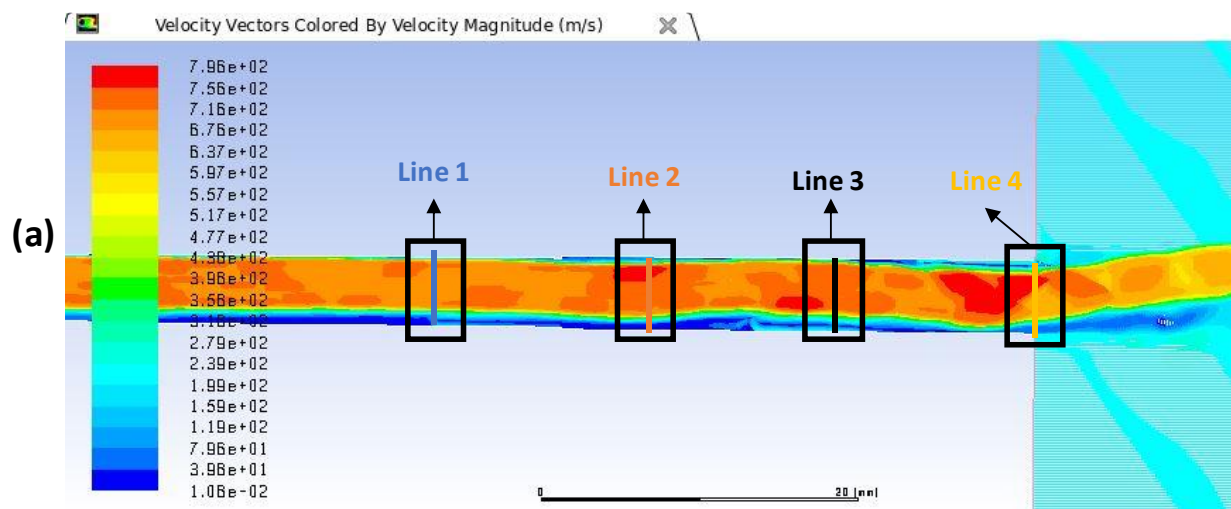


Figure 4.22. Tourbillons après la section médiane de la buse entraînant la génération d'un chemin oscillatoire.



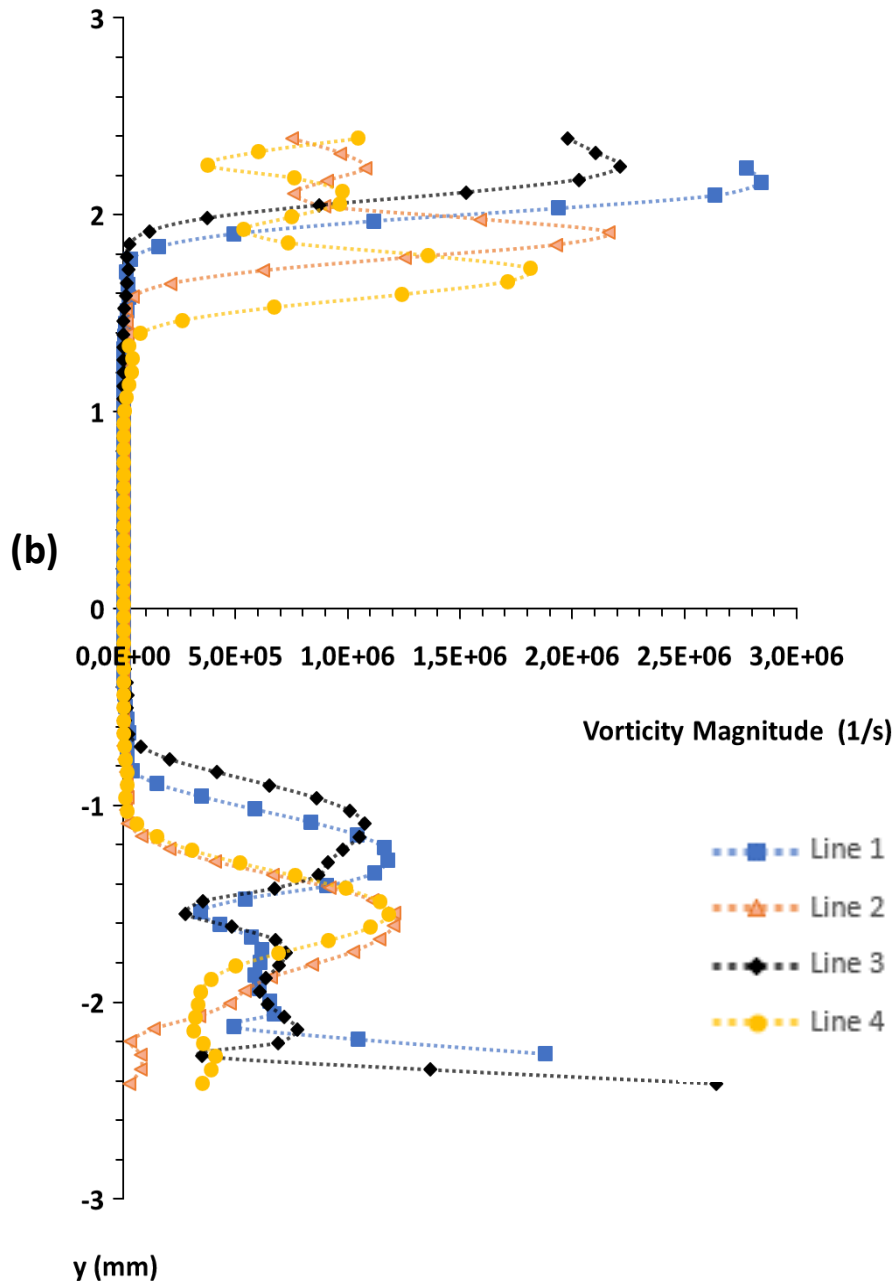


Figure 4.23. Amplitude du tourbillon à différents points après la section médiane de la buse : emplacement (a), graphique (b).

Ainsi la formation et la cause des fluctuations de l'écoulement semblent évidentes mais il est également important ici d'identifier le court comportement transitoire de l'écoulement. Au bout de  $2 \mu s$  secondes, la simulation RANS devient en effet stationnaire (Figure 4.24) alors qu'en réalité il n'y a pas de stationnarité de l'écoulement de par les phénomènes de turbulence comme le montre bien la simulation résolution directe des équations de Navier-Stokes (Figure 4.25). Il est également intéressant de voir l'évolution de la variation de champs données par la formulation résolution directe des équations de Navier-Stokes qui montre une instabilité de l'écoulement à la sortie de la buse (Figure 4.26). Cette instabilité, ainsi que la déviation d'écoulement, due à la formation de tourbillons à l'intérieur de la buse, conduit donc à la formation de ces fluctuations irrégulières.

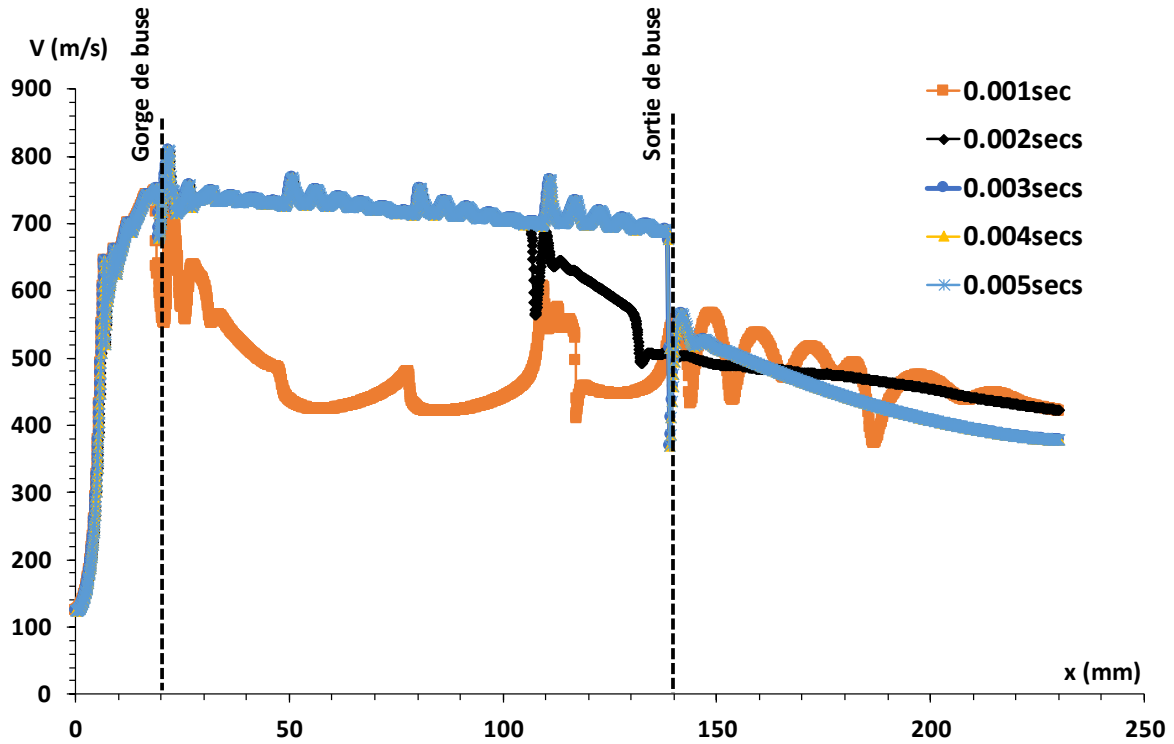


Figure 4.24. Amplitude de la vitesse le long de la ligne centrale pour divers pas de temps (analyse transitoire courte RANS).

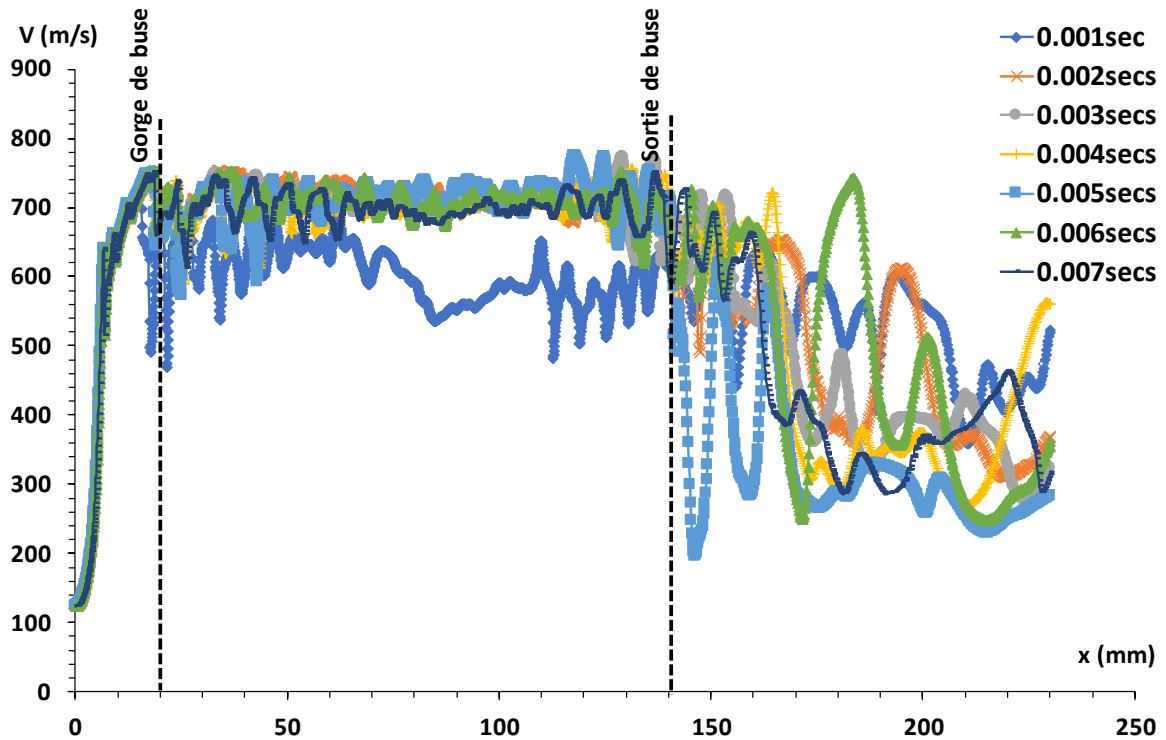


Figure 4.25. Amplitude de la vitesse le long de la ligne centrale pour divers pas de temps (analyse transitoire courte résolution directe des équations de Navier-Stokes).



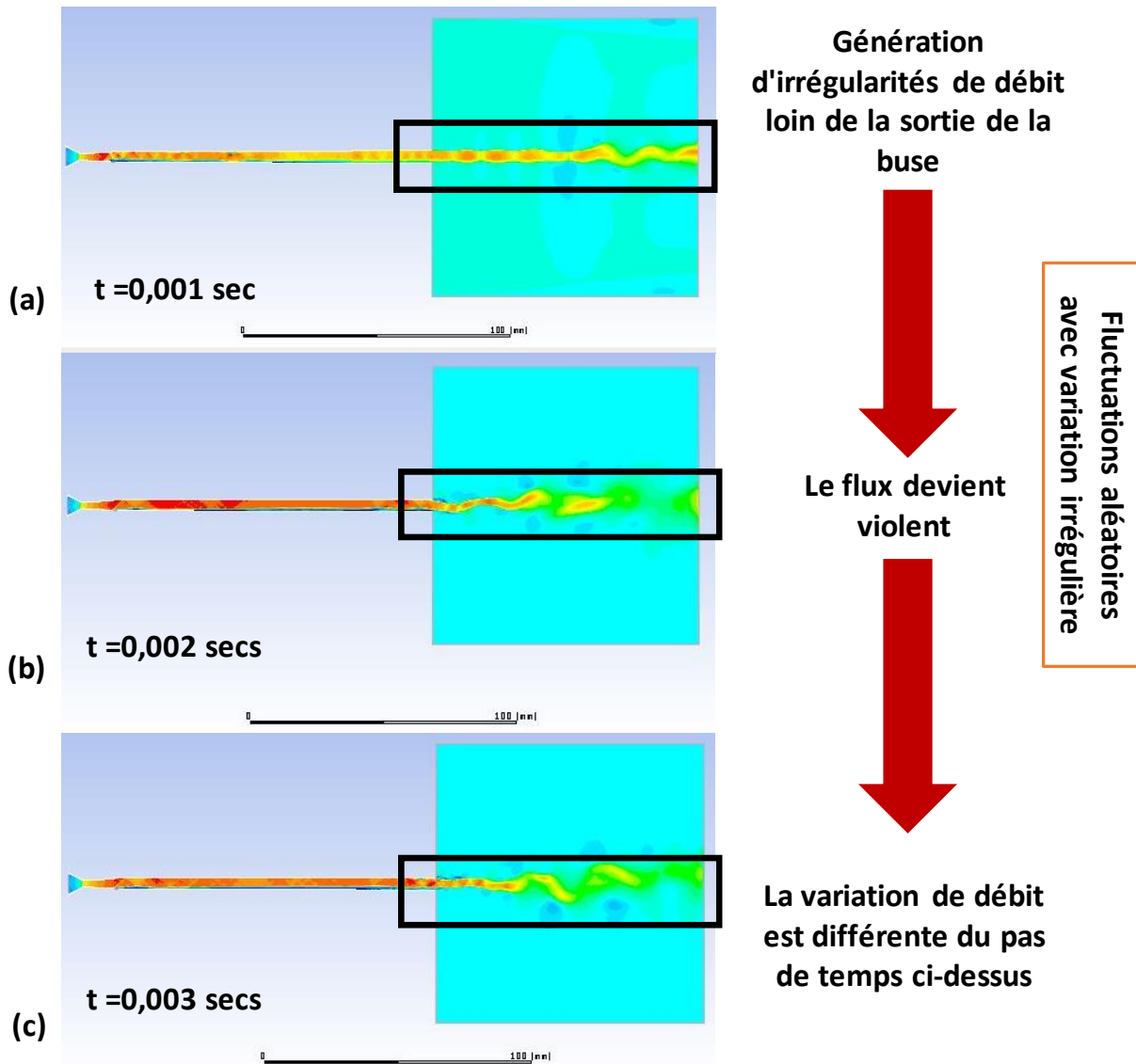


Figure 4.26. Comportement transitoire court du gaz à la sortie de la buse à différents intervalles de temps : 0,001sec (a), 0,002secs (b) et 0,003secs (c).

Ainsi, dans cette courte analyse transitoire, il a été montré que le flux sortant de la buse possède deux régimes :

1. Un régime de cisaillement en sortie de buse, en raison de l'interaction avec le milieu atmosphérique,
2. Un régime oscillatoire irrégulier qui augmente avec la distance de sortie de la buse.

Près de la sortie de la buse, un cisaillement de l'écoulement est généré par reflux du milieu atmosphérique (Figure 4.27). A la sortie, l'instabilité en amont perturbe également le flux aval ce qui génère l'apparition de tourbillons asymétriques dans le jet (Figure 4.28). Des tourbillons instables se produisent donc dans la région des couches cisailées, au-dessus puis en dessous et vice-versa alternativement à des intervalles de temps sporadiques (Figure 4.29). Avec l'éloignement de la buse, l'écoulement devient ensuite sévèrement turbulent et il y a un mélange rapide des flux. Il est maintenant clair que le débit de gaz n'est pas linéaire et qu'il y a beaucoup de perturbations, de discontinuités à l'intérieur et à l'extérieur de la buse. La compréhension de l'impact d'un tel comportement irrégulier du fluide gazeux sur le flux de particules s'impose donc.



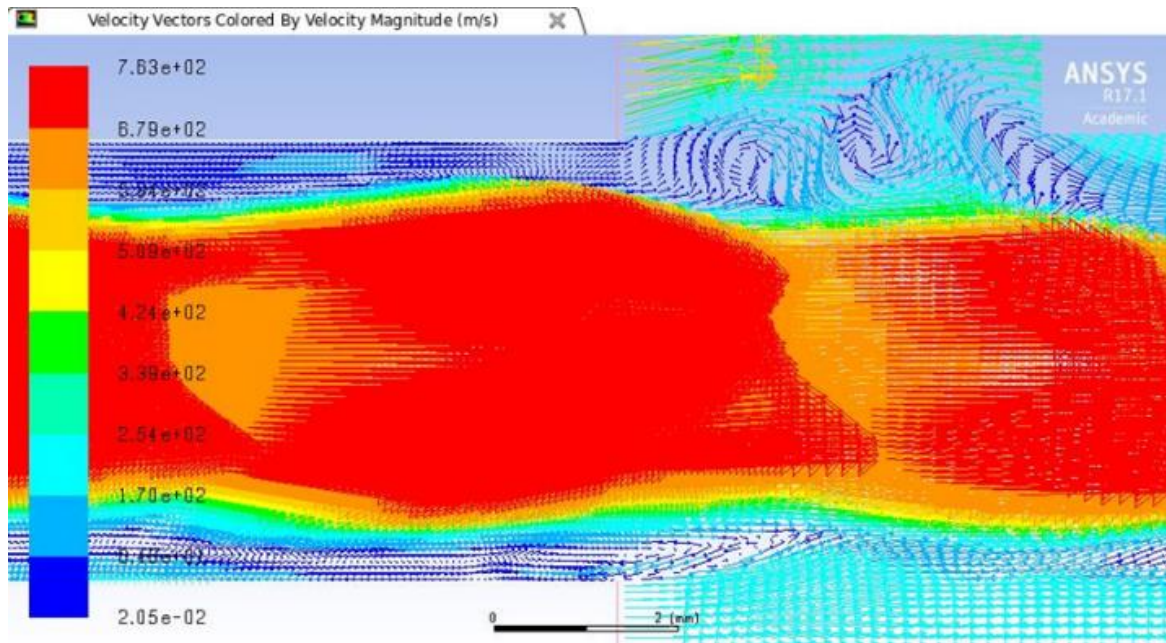


Figure 4.27. Cisaillement de l'écoulement dû à l'interaction avec le milieu atmosphérique ( $t=0.02$ secs).

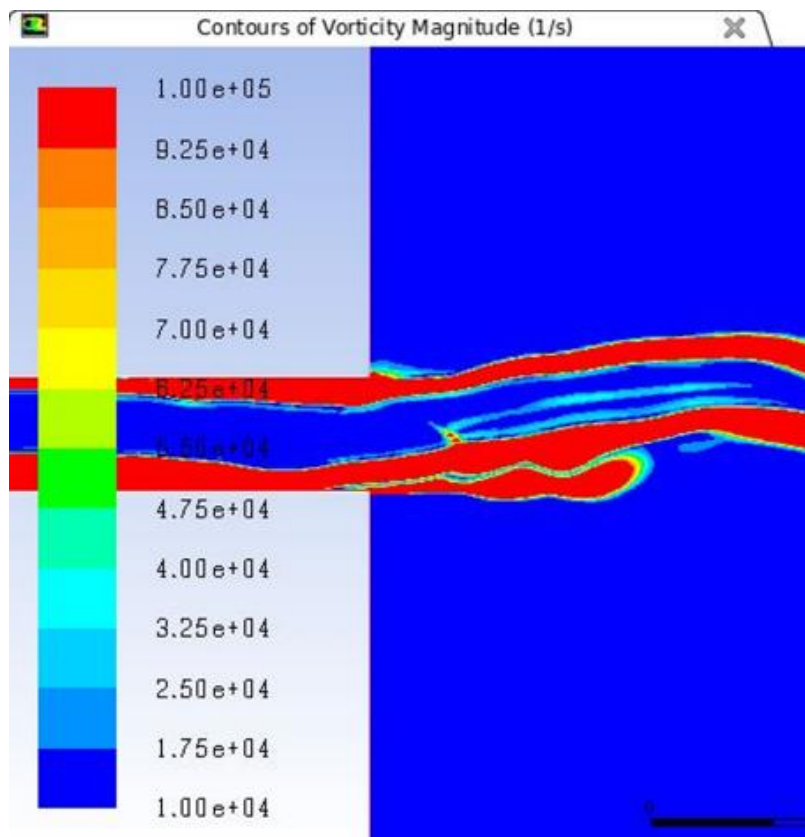


Figure 4.28. Amplitude du tourbillon asymétrique à la sortie de la buse.

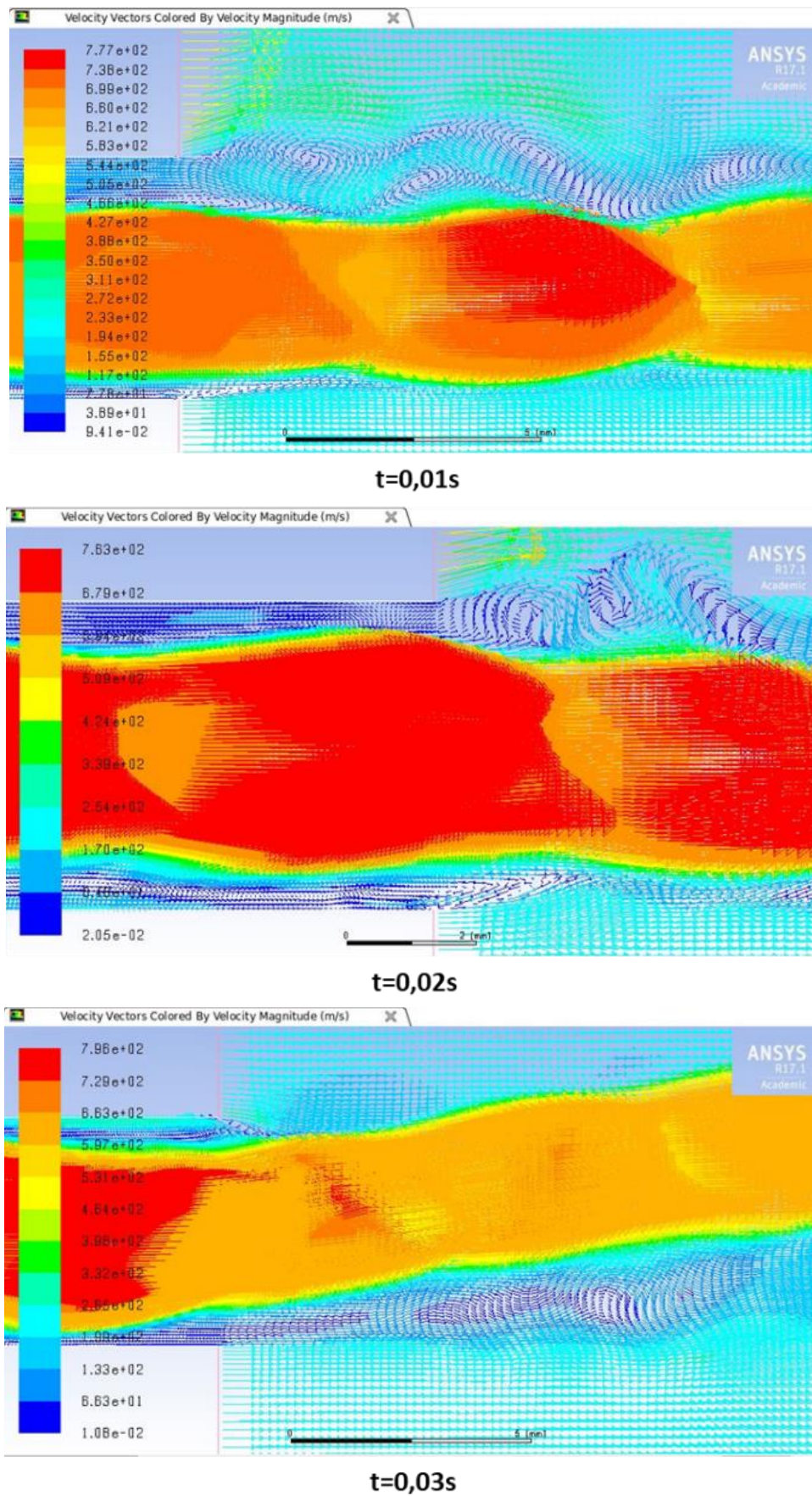


Figure 4.29. Des tourbillons instables dans la région des couches cisillées, en haut puis en bas et vice-versa alternativement à des intervalles de temps sporadiques.



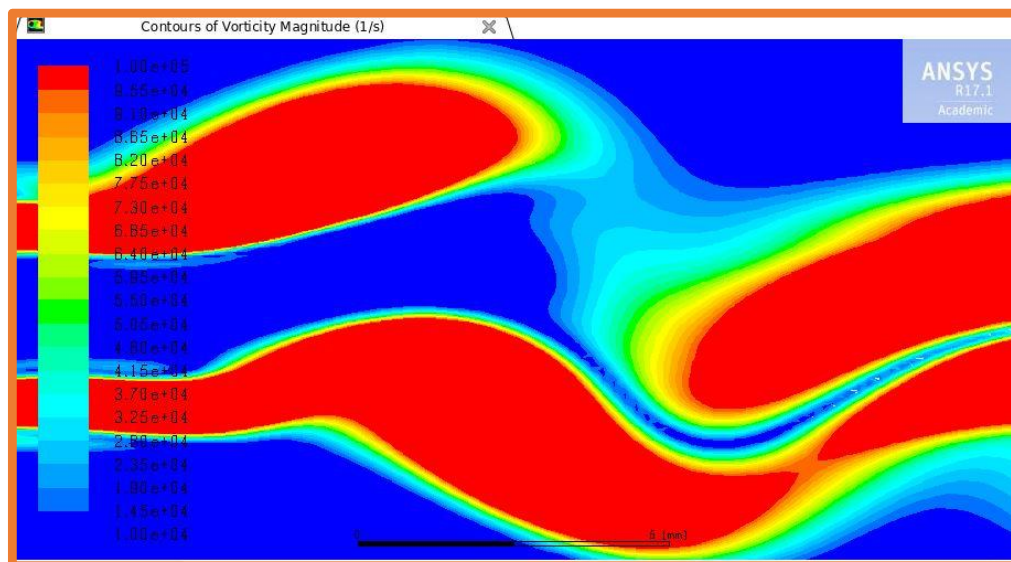
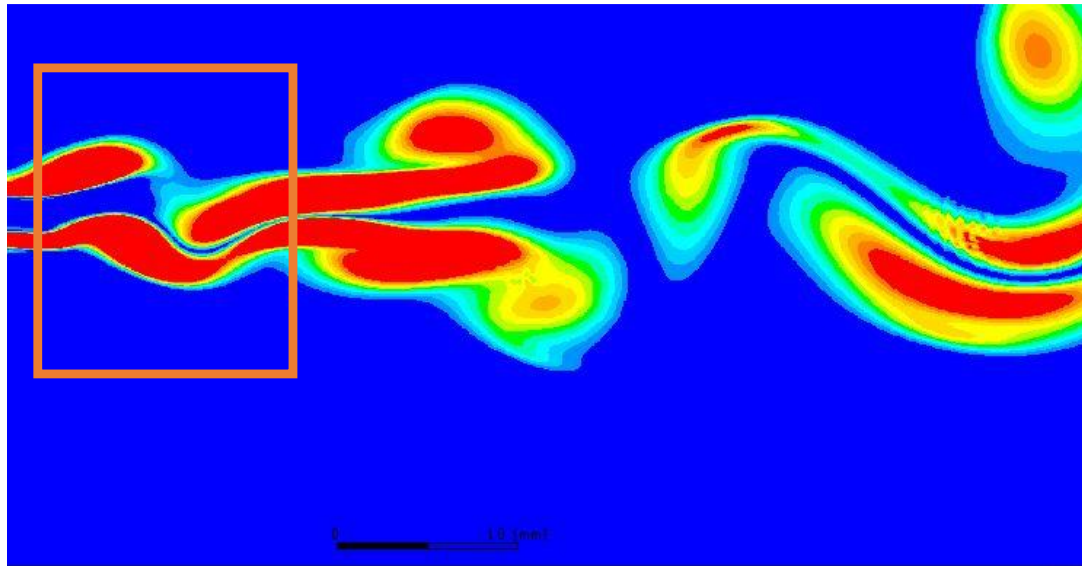


Figure 4.30. Mélange de gaz propulseur avec le milieu atmosphérique entraînant un violent écoulement turbulent et un élargissement du vortex.

#### 4.4.3 Comportement des particules de poudre lors du processus de projection à froid à basse pression avec loi de traînée et sans rotation

Dans la section précédente, l'apparition du régime instable en sortie de buse montre une faible déformation du jet sur une certaine distance du fait de la vitesse axiale élevée imposée par l'écoulement sortant. Ce régime de jet (stable) s'établit sur une courte distance en correspondance au régime de jet de poudre observé expérimentalement (chapitre 3). Toutefois, la simulation ne reproduit pas la dispersion expérimentale des poudres (Figure 4.31). La trajectoire des poudres, lors de la simulation, montre en effet un confinement axial sur une longue distance sans dispersion radiale significative lorsqu'on s'éloigne de la buse. Ceci montre qu'avec l'utilisation de la loi de traînée, il n'est pas possible de reproduire la dispersion des particules, observée expérimentalement, lorsque la distance augmente. Il existe donc une autre force déviante que privilégie un phénomène de déviation des trajectoires due à une portance. Pour les objets sphériques, la portance de Magnus peut agir sur les trajectoires. Différentes lois de portance Magnus ont donc été étudiées afin de mieux étudier les résultats expérimentaux (chapitre 3).

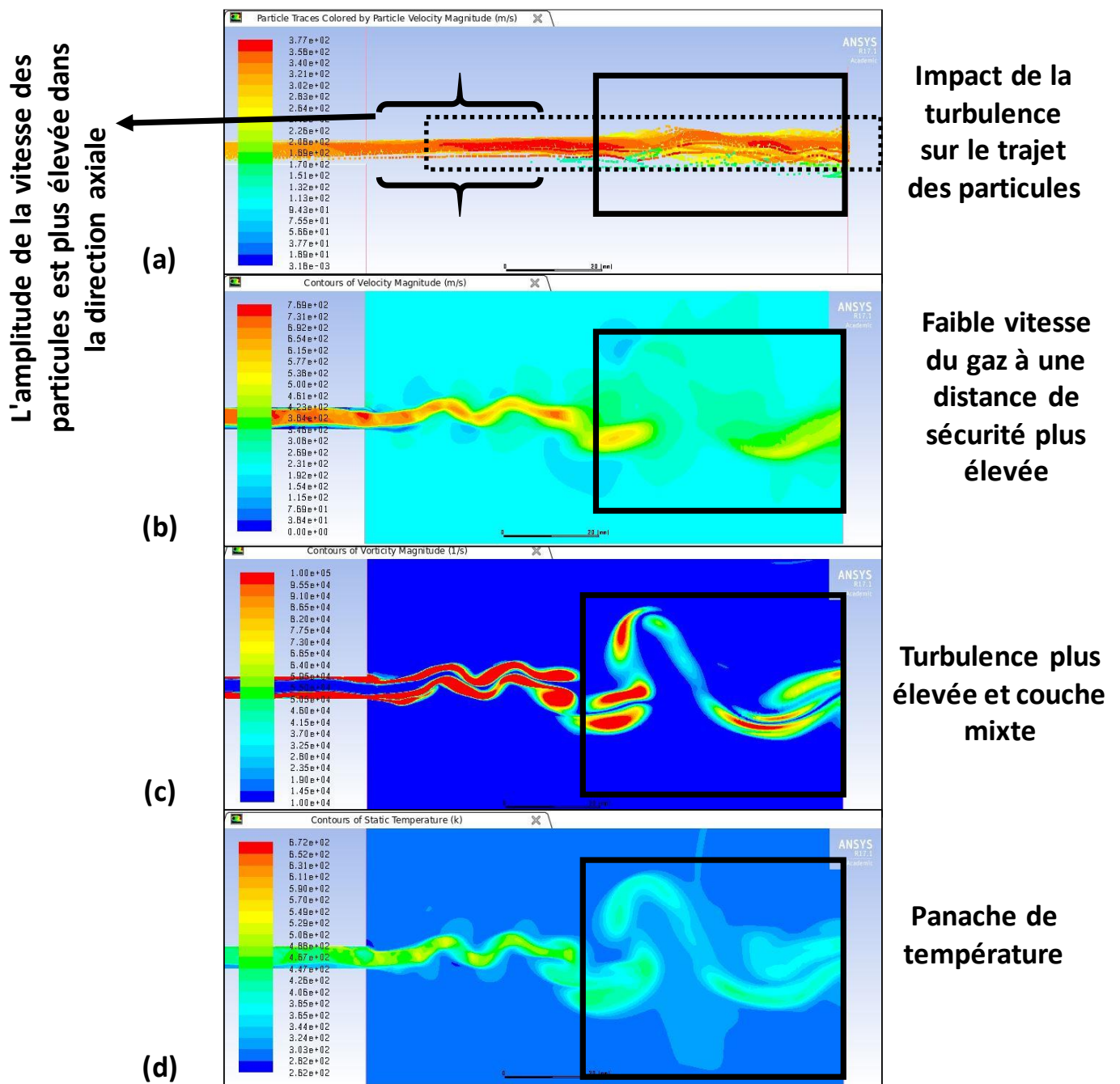


Figure 4.31. Comportement des particules avec les contours de support ( $t = 0,03$  s) : amplitude de la vitesse des particules (a), de la vitesse du gaz (b), de la vorticité (c) et contour de la température du gaz (d) - .

#### 4.4.4 Effet Magnus sur la dispersion des poudres

##### 4.4.4.1 L'effet Magnus

L'effet Magnus est un ph n m ne visible se produisant sur un objet en rotation lors de son passage dans un milieu fluide. L'objet en rotation peut donc être dévié vers différents côtés selon la distribution de pression induite par la rotation de l'objet autour de lui-même. Pour expliquer un tel effet (effet

Magnus) d'un point de vue physique, il faut s'appuyer sur la troisième loi de Newton qui représente chaque action agissante avec des forces égales et opposées. De même, en raison de la différence de pression, une force se génère et forme une action égale et opposée qui dévie la trajectoire des particules. En bref, l'air pousse le corps dans une direction tandis que le corps pousse l'air dans l'autre direction. Il en résulte une déviation de l'objet dans une direction différente. La prédiction de la force exercée par un fluide sur une particule [228] est d'un grand intérêt pour étudier le comportement en écoulement des particules. La modélisation de l'effet de Magnus peut donc générer le comportement réaliste des particules lors de leur déplacement dans un domaine fluide.

#### 4.4.4.2 Importance de la loi d'Oesterle Bui Dinh Magnus sur la loi de traînée

Pour mettre à l'échelle de tels effets, la force du Magnus est en fait équilibrée par un coefficient de portance rotationnelle défini par la loi de Oesterle et al. [229] et qui dépend à la fois du nombre de Reynolds rotationnel et du nombre de Reynolds des particules (technique trajectographique). Cette technique permet de générer ainsi le coefficient de portance pour un nombre de Reynolds supérieur (entre 100-2000) et pour des vitesses angulaires sans dimension allant de 1 à 6.

C'est précisément ce modèle de simulation qui a été utilisé pour ce travail. L'effet Magnus présente un impact énorme sur la dispersion des particules (Figure 4.32). La propagation des particules à l'intérieur de la buse est évidente avec une distribution aléatoire. En sortie de buse, après une courte zone de stabilité, une dispersion des particules apparaît et s'intensifie au fur et à mesure de l'éloignement de la buse (Figure 4.33).

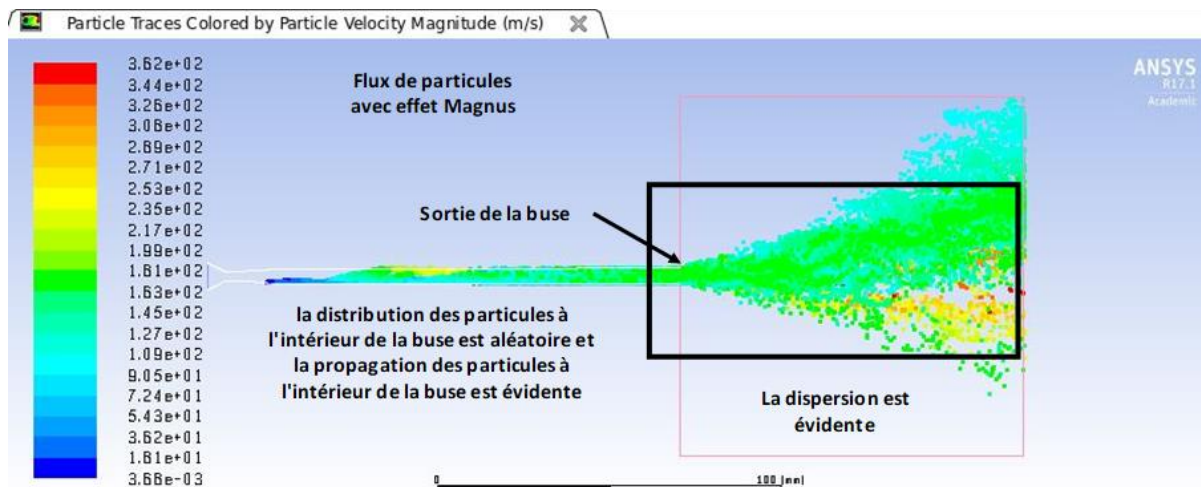


Figure 4.32. Comportement global de la dispersion des particules en utilisant la loi de portance de Magnus ( $t = 0,03$  s).

Deux paramètres principaux influent le modèle de force de portance Magnus de notre étude : un coefficient de portance rotationnelle et une vitesse angulaire relative des particules (Eq. 4.24).

$$\vec{F}_{ML} = \frac{\pi D_p^2}{8} \rho_g C_{ML} \frac{|\vec{V}|}{|\vec{\Omega}|} (\vec{V} \wedge \vec{\Omega}) \quad \text{Eq. 4.24}$$

Où  $D_p$ ,  $\rho_g$ ,  $C_{ML}$ ,  $V$ ,  $\Omega$  représentent respectivement le diamètre de la particule, la densité du gaz, le coefficient de portance par effet Magnus, la vitesse relative gaz/poudre, et la vitesse de rotation relative gaz/poudre.

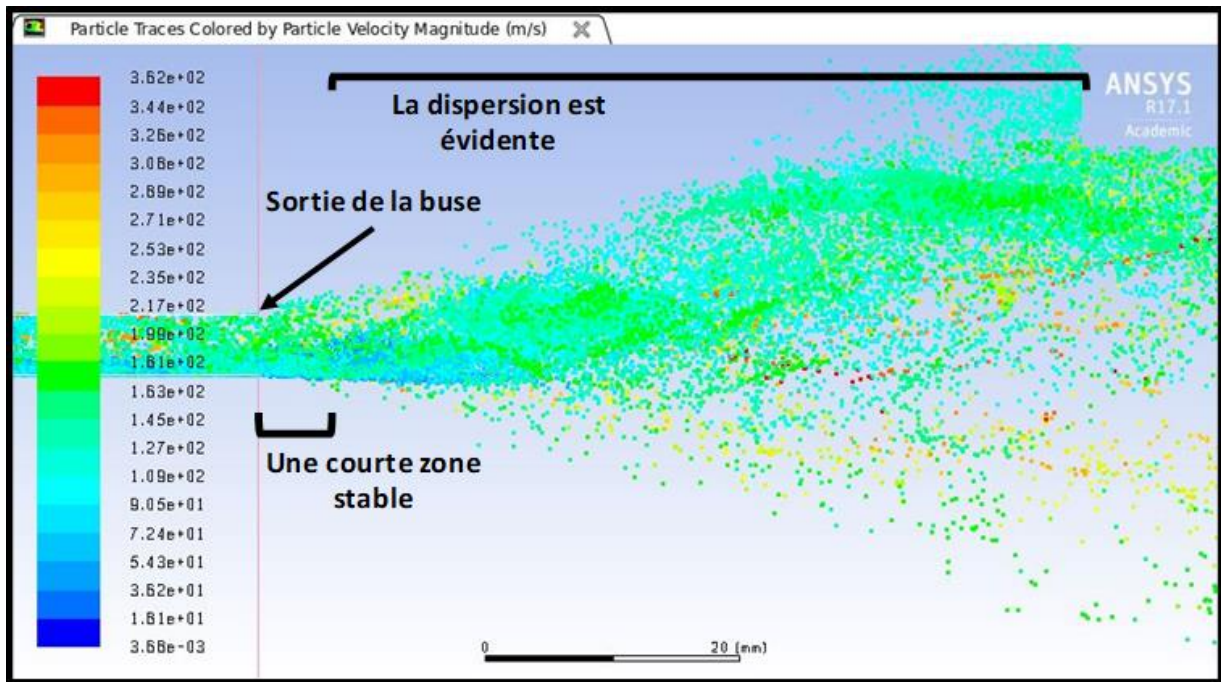


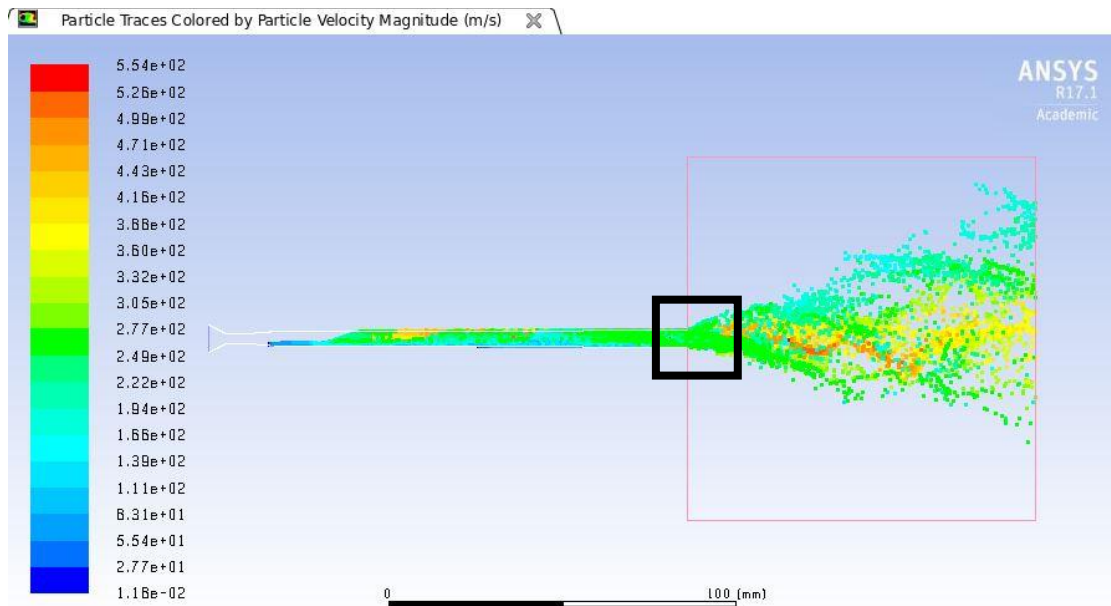
Figure 4.33. Zoom sur la zone stable courte et la zone de dispersion.

Bien qu'il soit difficile de mettre en évidence un gradient de pression sur des distances infinitésimales à l'échelle des poudres micrométriques en projection à froid, on peut cependant considérer cette force inertielle de Magnus pour régir la vitesse des poudres au sein de l'écoulement. L'ajout de cette force avec le modèle de force de traînée a permis donc de reproduire le comportement phénoménologique de la dispersion des poudres tel qu'elle a été caractérisée expérimentalement au chapitre 3. Le régime uniforme du jet de poudre est clairement visible sur une courte distance dès la sortie de la buse pour s'étendre ensuite avec l'augmentation de la distance. Une telle concordance suggère bien le rôle majeur de l'effet Magnus pour reproduire le comportement cinématique réaliste des poudres.

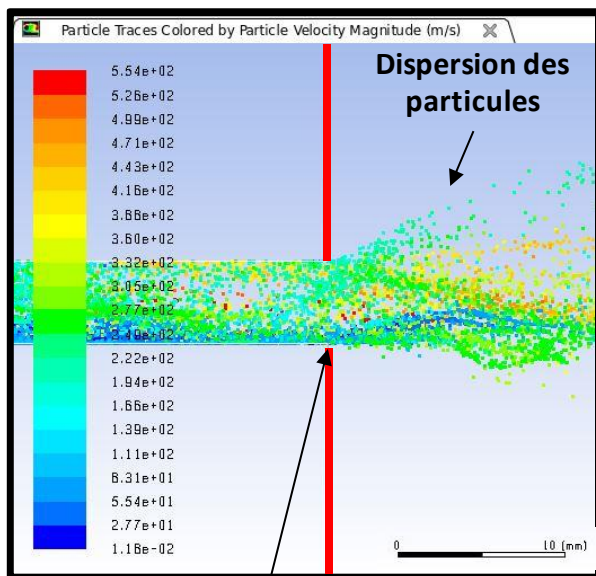
#### 4.4.5 Capacité de prédiction du modèle de simulation résolution directe des équations de Navier-Stokes avec effet Magnus sur la cinématique des poudres

Pour prédire le comportement réaliste de la cinématique des particules lors d'une projection à froid à basse pression, la simulation résolution directe des équations de Navier-Stokes avec effet Magnus a été étendue aux autres poudres investiguées expérimentalement au chapitre 3. La Figure 4.34 présente justement la comparaison expérimentale/numérique pour le cas de poudres de magnésium (Mg). Semblable aux résultats expérimentaux, la modélisation des particules de Mg présente une tendance à la dispersion lorsque la distance de séparation augmente. La Figure 4.35 illustre quant à elle le modèle prédictif de la dispersion des particules de PEEK qui présentent bien une longue zone de stabilité après la buse.



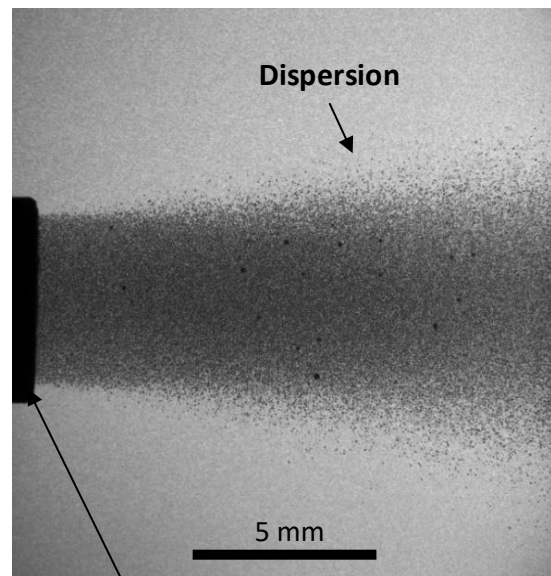


(a)



Sortie de buse

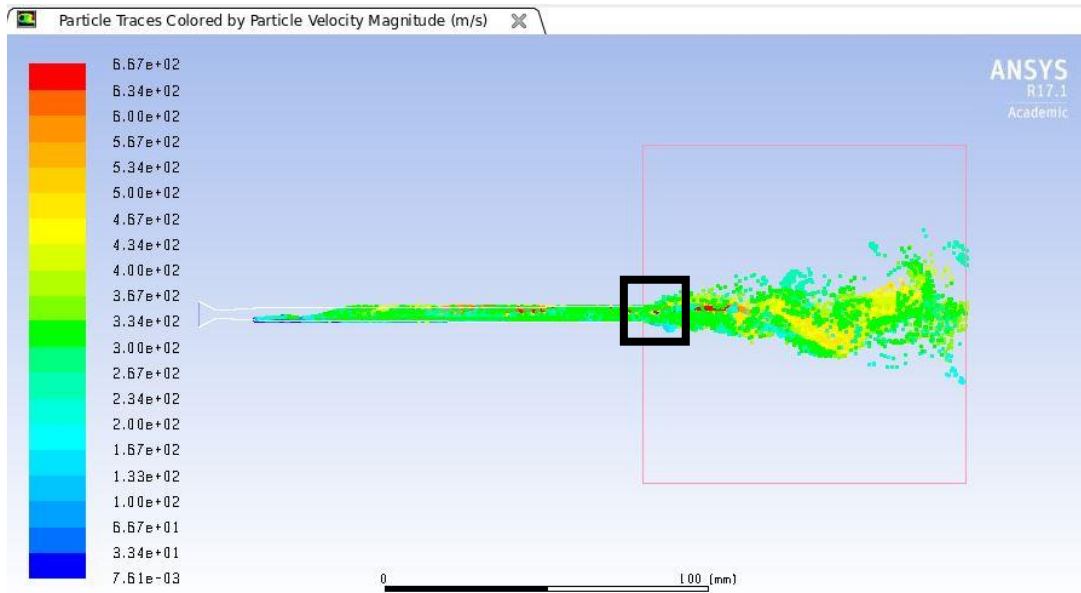
(b)



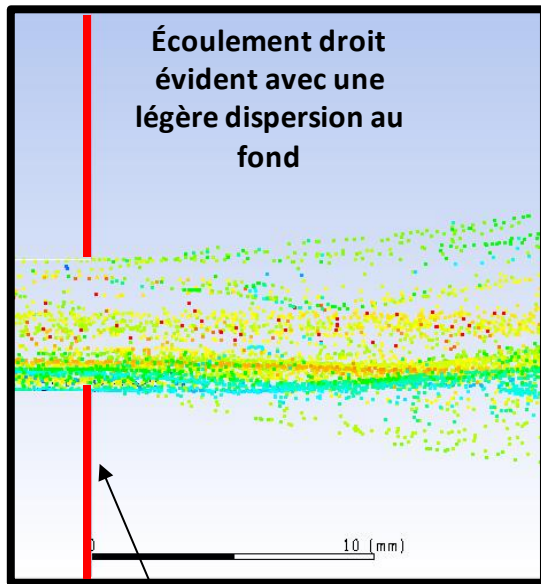
Sortie de buse

(c)

Figure 4.34. Dispersion de particules (contour de l'amplitude de la vitesse) de Mg avec effet Magnus (a), données zoomées du modèle (b) et, données expérimentales (c).

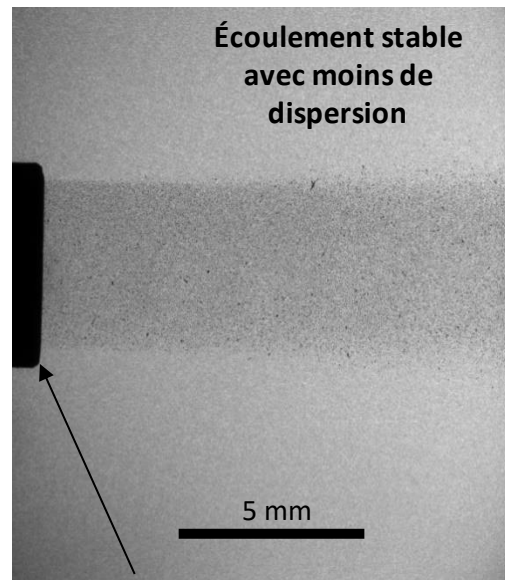


(a)



Sortie de buse

(b)



Sortie de buse

(c)

Figure 4.35. Dispersion de particules (contour de l'amplitude de la vitesse) de PEEK avec effet Magnus (a), partie zoomée de la pièce de simulation (b) et, partie expérience (c).

Pour valider l'écoulement des jets de particules avec les résultats de simulation, une comparaison du diamètre des jets a aussi été réalisée (Figure 4.36). Sur les 30 premiers millimètres de la sortie de la buse, une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques a été obtenue.

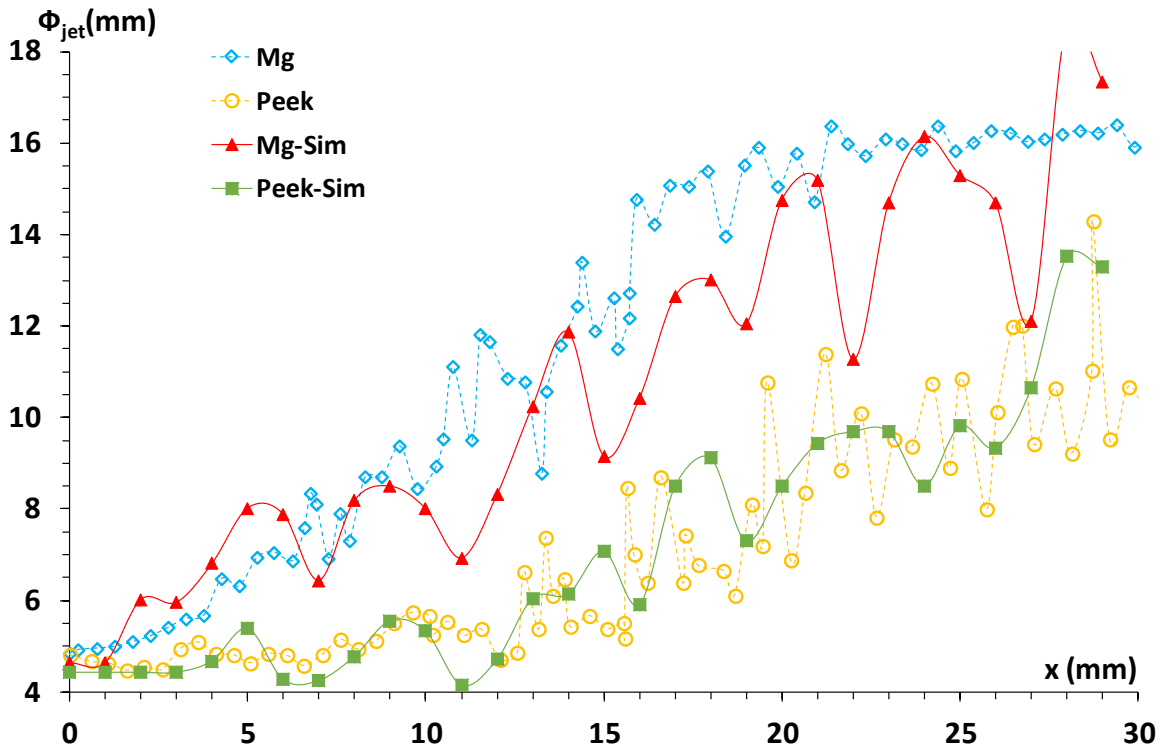


Figure 4.36. Comparaison du diamètre du jet de particules avec la direction de l'écoulement par analyse d'images (ImageJ).

La fluctuation aléatoire des particules de Mg et de PEEK est principalement due aux caractéristiques d'écoulement irrégulier combinant l'effet de rotation avec la portance Magnus. Il s'agit justement de l'une des parties les plus délicates de ce travail qui nécessite un approfondissement. Sur la figure (Figure 4.37), l'amplitude de la vitesse du gaz à 0,03 secondes est illustrée et la déformation du flux est clairement visible en raison de la turbulence et du cisaillement du gaz. Pour corrélérer les variations du flux déformé avec le flux de particules, le contour du diamètre des particules a alors été relevé (Figure 4.38). Les particules de petite taille suivent ces fluctuations du flux (turbulences).

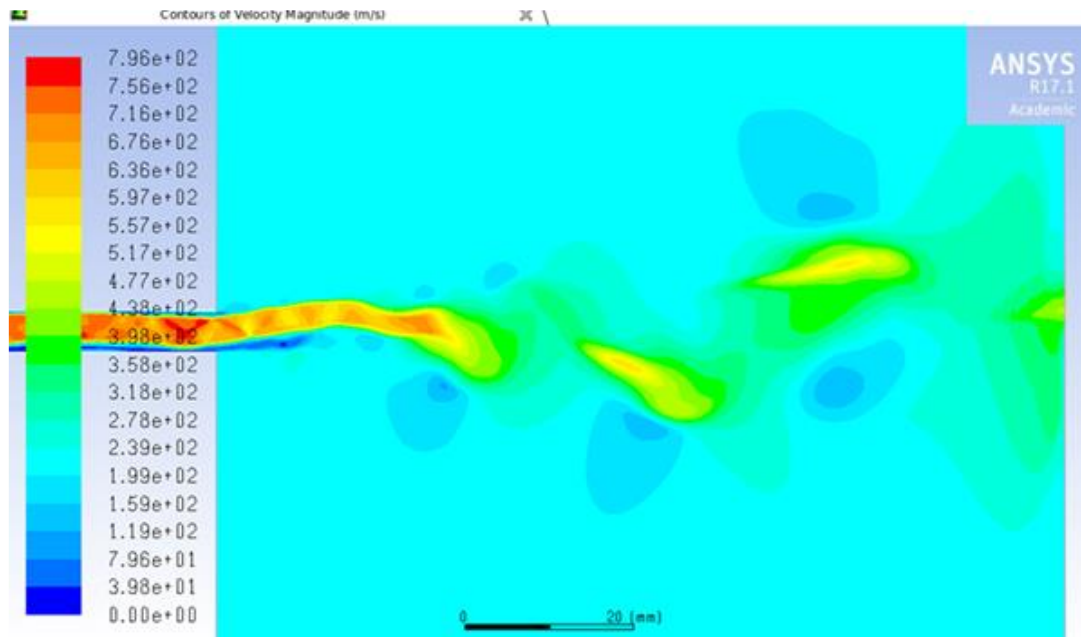


Figure 4.37. Contour de la magnitude de la vitesse du gaz à 0,03 s (à 6 bar et conditions de température ambiante).

La traînée et la force de portance inertielle régissent donc la migration des particules au travers d'un milieu fluide [230]. La force de traînée entraîne les particules alignées sur leurs lignes de courant, tandis que la force d'inertie les éloigne du centre de la buse. Le nombre de Reynolds des particules, défini comme le rapport de la force d'inertie à la force visqueuse (Eq. 4.25), est donc un paramètre clé déterminant la dérive des particules [231].

$$Re_p = \frac{\text{Force inertielle}}{\text{Force visqueuse}} = \frac{\rho_g |V_g - V_p| d_p}{\mu} \quad \text{Eq. 4.25}$$

Où  $Re_p$  est le nombre de particules Reynolds,  $\rho_g$  densité de gaz,  $V_g$  vitesse du gaz,  $V_p$  vitesse des particules,  $d_p$  est le diamètre de la particule,  $\mu$  est la viscosité.

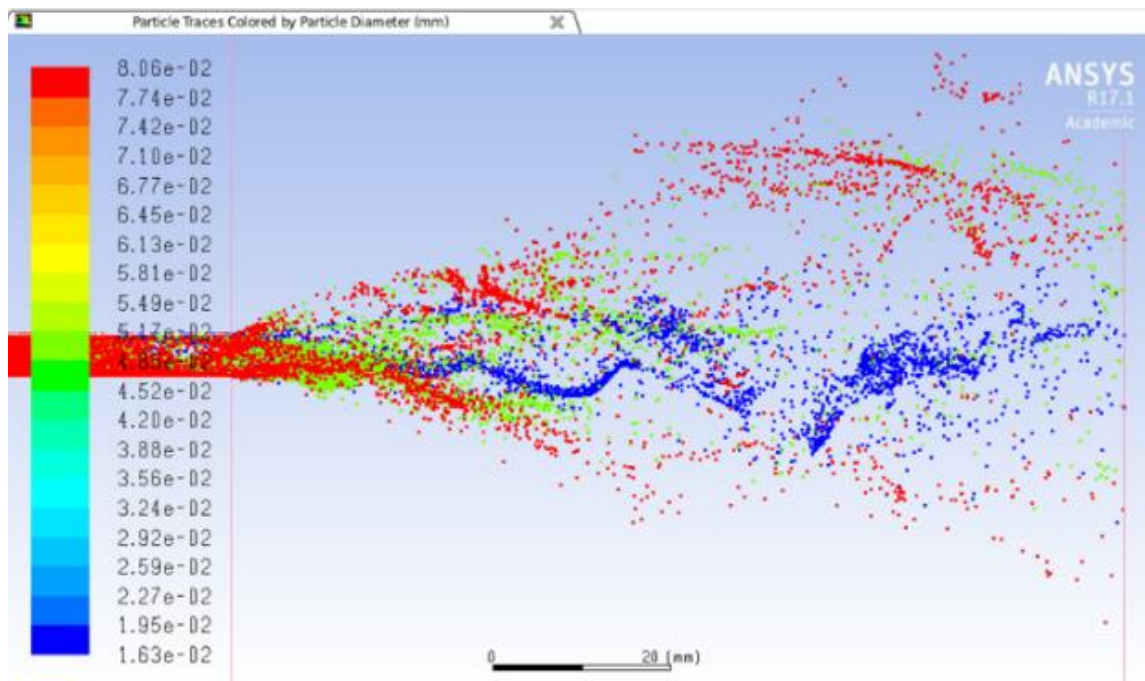


Figure 4.38. Contour du diamètre des particules de magnésium (mm) à 0,03 s (à 6bar et conditions de température ambiante).

Lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 1, la force visqueuse domine la force inertielle, ce qui signifie que la migration des particules ne se produit pas et qu'elles suivent les lignes de courant du flux (comportement de turbulence de l'écoulement). A l'inverse, lorsque le nombre de Reynolds est supérieur à 1, les particules ont tendance à dériver des lignes de courant en raison de leur force d'inertie plus élevée [230]. Comme observé Figure 4.38, il est donc évident que les particules de grande taille présentent une tendance plus forte à dériver des lignes de courant

Ainsi, plus le nombre de Reynolds des particules est élevé, plus la force Magnus a un effet prononcé sur la vitesse des particules ce qui peut même influencer le mouvement de translation des particules. A l'inverse, les particules à faible valeur de Reynolds (les petites particules) subissent une plus grande influence des turbulences du flux gazeux. Puisque l'inertie est négligeable par rapport aux forces de traînée et de portance des fluides, les petites particules suivent donc préférentiellement les lignes du fluide tandis que les particules de plus gros diamètre donnent lieu à des trajectoires plus complexes régies par leur propre inertie. De plus, il est notable que la réduction en vitesse des grosses particules est moindre par rapport aux petites. En effet, même si la vitesse du gaz a tendance à diminuer au fur et à mesure que la distance augmente, les particules de grande taille ont plutôt tendance à décélérer lentement ce qui donnera lieu à une plus grande dispersion.

## Conclusion et positionnement

L'étude menée sur le processus de projection à froid basse pression via la simulation nous a montré qu'il y a des perturbations dans l'écoulement et que cela a un impact sur la cinématique de l'écoulement des particules. Le comportement phénoménologique de l'écoulement et les effets négatifs de l'expansion du gaz supersonique sur la cinématique des particules ont donc été étudiés à l'aide d'un calcul résolution directe des équations de Navier-Stokes et corrélés avec le diamètre expérimental du jet d'écoulement des particules. Des oscillations le long de l'écoulement, caractérisant la turbulence phénoménologique de l'expansion supersonique, sont observées. Des oscillations auto-entretenues du flux à la sortie de la buse génèrent d'ailleurs des pics répétitifs de température et de vitesse près de la paroi de la buse. L'oscillation de l'écoulement développe donc des couches de cisaillement dissymétriques séparées avec un confinement thermique et cinématique plus élevé sur la paroi supérieure de la buse. Le flux instable à la sortie de la buse forme ainsi des tourbillons intermittents qui sont auto-entretenus. Le cycle se répète encore et encore et change donc le comportement du jet en un flux induit par oscillations avec une fluctuation auto-entretenue. Ces instabilités croissent dans la direction aval avec un changement brusque dû au développement de tourbillons. Une série de noyaux de tourbillons élevés apparaît donc de manière alternée en haut et en bas de l'écoulement. Le modèle résolution directe des équations de Navier-Stokes appliqué à différentes densités et tailles de particules a montré une bonne corrélation avec les observations expérimentales. Le nombre de Reynolds met en évidence l'effet de dérive des particules de grande taille par rapport aux lignes d'écoulement. L'utilisation du calcul résolution directe des équations de Navier-Stokes a donc permis de comprendre le comportement phénoménologique du gaz ainsi que la cinématique des poudres au sein de l'écoulement. Elle a aussi permis de comprendre les difficultés d'augmentation du rendement lors d'une projection à basse pression en raison de la dispersion des poudres imputable à un effet Magnus. Pour poursuivre les recherches sur la métallisation du PEEK, des projections à haute pression ont donc été testées en raison des différentes limites de la projection LPCS.







Chapitre 5. Optimisation de revêtements de cuivre sur substrats de PEEK par projection HPCS





## Introduction

Les chapitres précédents ont mis en évidence les difficultés qui limitent le rendement de dépôt en projection à froid à basse pression. Le seuil de 40% communiqué dans la littérature est en effet difficilement améliorable en raison de phénomènes préjudiciables. Par exemple, la turbulence de l'écoulement provoque un phénomène de dispersion et rend difficile l'optimisation cinématique des poudres fines pourtant préconisées pour accroître le rendement. Une courte distance de projection est de plus recommandée pour obtenir un jet de poudre uniforme non dispersé mais pour de telles distances, le revêtement a tendance à se dégrader par délaminage. Cet effet indésirable a d'ailleurs déjà été observé lors de la métallisation de substrat PEEK à basse pression selon la littérature (chapitre 1). Il existe alors une fenêtre de projection directement liée par la distance de projection et bornée par deux phénomènes : la dégradation du revêtement d'une part et la dispersion des poudres d'autre part. Cette fenêtre est très réduite en projection à basse pression en raison de l'insuffisance de la vitesse en vol des poudres. Cette carence implique donc généralement de travailler plutôt à pression plus élevée afin d'augmenter les vitesses des particules et optimiser ainsi les conditions d'élaboration des revêtements.

Dans ce chapitre, nous investiguons la faisabilité de la métallisation d'un substrat de PEEK pour atteindre un rendement élevé d'au moins 80% par projection à haute pression. Dans un premier temps, la fenêtre opératoire favorable à une faible dispersion des poudres et une faible exposition thermique du substrat est alors explorée due au préchauffage du gaz incontournable pour obtenir une vitesse de détente propice. Pour ce faire, des observations cinématiques seront alors couplées avec des mesures thermiques sans contact. Fort des résultats alors obtenus, une adaptation progressive des paramètres opératoires sera alors recherchée afin d'obtenir un rendement de projection maximal. Les variances de rendement, de conditions opératoires et de propriétés de dépôts seront alors caractérisées. Cette caractérisation comprendra entre autres une mesure de la conductivité électrique des revêtements nouvellement développés.

## 5.1 Analyse expérimentale paramétrique pour l'optimisation du rendement de dépôt.

### 5.1.1 Étude préalable pour l'identification des paramètres permettant un rendement élevé

En utilisant les résultats tirés des observations de flux de gaz et de particules par caméra CCD à grande vitesse (SprayCam), la zone optimale permettant la plus faible dispersion des particules a pu être sélectionnée. Bien évidemment, la pression du gaz aide à augmenter la zone de stabilité à l'extérieur de la buse. Au fur et à mesure de son augmentation, l'expansion du gaz devient de plus en plus importante et se traduit par une plus grande vitesse des particules [88]. Puisque la pression maximale atteignable sur le système à basse pression (LPCS DYMET 423) est limitée à 9bar, des essais à 10bar ont alors débutés à l'aide du système à haute pression afin de compléter le tableau expérimental. Trois niveaux de pression ont ensuite été considérés (10bar, 20bar, 30bar) avec une température de préchauffage du gaz de 200°C (Tableau 5.1). La pression de 30bar est la valeur maximale délivrée par le système utilisé dans le cadre de ce travail. La température de 200°C permet quant à elle de limiter l'exposition thermique du substrat PEEK et de minimiser ainsi sa dégradation. Notons qu'au-delà de tels paramètres, les vitesses des poudres deviennent supérieures à la limite d'observation préconisée par le dispositif SprayCam (500m/s) et ne permettent plus une visualisation nette du jet de poudres à l'extérieur de la buse. L'observation du jet de poudre de cuivre révèle en effet qu'avec l'augmentation de la pression du gaz, la zone uniforme du jet augmente (Figure 5.1) par l'augmentation de la force de

pression pour le lot de matière testé (17-44 $\mu$ m). A 10bar, le jet de poudre est uniforme jusqu'à une distance de 45mm pour s'étendre à 60mm pour des pressions plus élevées. Le jet commence à être dispersé sur une distance de projection de 60-90mm et devient éparse au-delà. Contrairement à la projection à basse pression, la longueur de jet uniforme est donc nettement plus élevée et permet ainsi d'éloigner le substrat pour le protéger d'une exposition thermique excessive et d'éviter en cela des phénomènes indésirables thermiquement activés. Comme l'illustre la Figure 5.2, la zone la plus reculée à dispersion minimale pour les conditions de pression élevées est à environ 45mm de la sortie de buse. C'est précisément cette distance qui a été retenue comme valeur de départ pour l'étude de la métallisation du PEEK avec des poudres sphériques de cuivre.

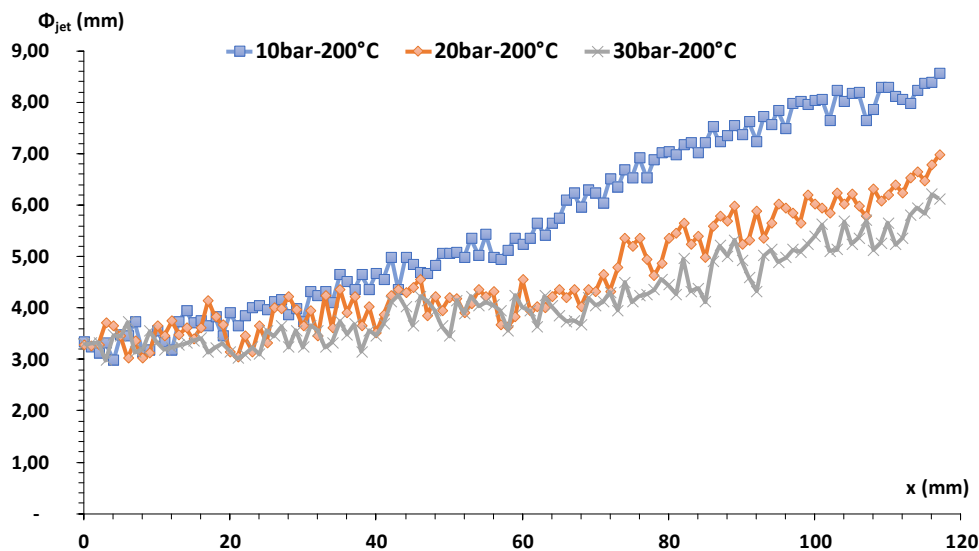


Figure 5.1. Reconstitution du diamètre de jet de poudres le long de l'écoulement pour le cas Cu (17-44 $\mu$ m) en fonction de la pression du gaz propulseur.

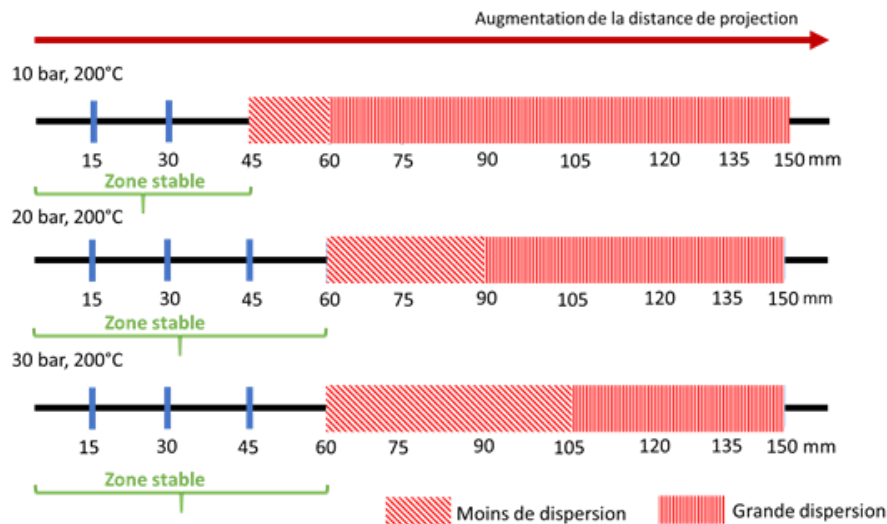


Figure 5.2. Caractérisation de la stabilité du jet de poudre de cuivre de granulométrie 17-44 $\mu$ m par observation SprayCam dans des conditions de fonctionnement de 10bar, 20bar et 30bar à température constante de 200°C.

L'exposition thermique du substrat a quant à elle été caractérisée à l'aide du système d'imagerie thermique FLIR-ONE en utilisant une émissivité de 0,95 fournie dans la littérature [41]. La température du substrat due à la convection avec le jet de gaz préchauffé à 200°C a été mesurée et comparée au cas préchauffé à 100°C et au cas non préchauffé. Comme l'indiquent les données du Tableau 5.1, il n'y a pas d'effet significatif de la vitesse de balayage de la buse sur la température à la surface du substrat.

En outre, la température du substrat reste faible dès lors que pour un préchauffage à 200°C, elle n'excède pas 150°C. Enfin, il est important de noter la réduction de la température du substrat avec la distance de projection dans la mesure où les conditions d'échanges du gaz avec l'atmosphère augmentent. Cette chute de température avec la distance de projection est toutefois faible, en l'occurrence de 10°C et quasi inexistante dans les autres cas (Tableau 5.1). Dans ces conditions de projection, l'effet thermique sur le substrat s'avère ainsi dérisoire.

Tableau 5.1. Mesures de température à la surface du substrat par imagerie thermique suivant les conditions de projection.

Numéro de série	P <sub>gaz</sub> (Bar)	T <sub>gaz</sub> (°C)	SoD (mm)	Vitesse transversale (mm/s)	T <sub>max</sub> (°C)
1	30	200	15	100	135
2				500	130
3				1000	125
4	30	200	45	100	135
5				500	125
6				1000	125
7	30	200	75	100	135
8				500	125
9				1000	125
10	30	200	105	100	125
11				500	120
12				1000	120
13	25	100	15	100	64
14				500	62
15				1000	60
16	25	100	45	100	60
17				500	60
18				1000	60
19	25	100	75	100	60
20				500	60
21				1000	60
22	25	100	105	100	60
23				500	60
24				1000	60
25	23	37	15	100	24
26				500	22
27				1000	20
28	23	37	45	100	20
29				500	20
30				1000	20
31	23	37	75	100	20
32				500	20
33				1000	20
34	23	37	105	100	20
35				500	20
36				1000	20

En projection, un gaz non chauffé convient généralement afin de prévenir les effets thermiques indésirables. Or, la pression du gaz maximale susceptible d'être sélectionnée sur le système haute pression sans préchauffage est de 25bar. Ainsi, afin de maximiser le comportement cinématique des poudres, une distance de projection de 45mm, conformément aux observations SprayCam (Figure 5.2) et une vitesse de balayage de la buse de 500 mm/s ont tout d'abord été retenus (avec un déplacement incrémentiel (IncD) entre deux trajets linéiques successifs de 3mm). Pour couvrir la surface du substrat,

un cycle de dépôt a de plus été défini comprenant 10 balayages répétés 5 fois pour atteindre une épaisseur d'environ 350-460 $\mu$ m (Figure 5.3). En outre, des dépôts comprenant un seul cycle ou deux cycles ont également été réalisés afin d'étudier la croissance du revêtement.

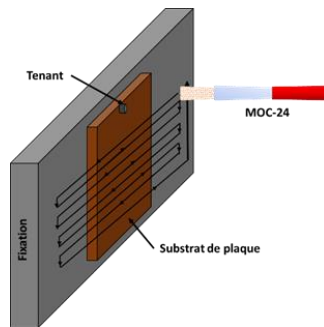
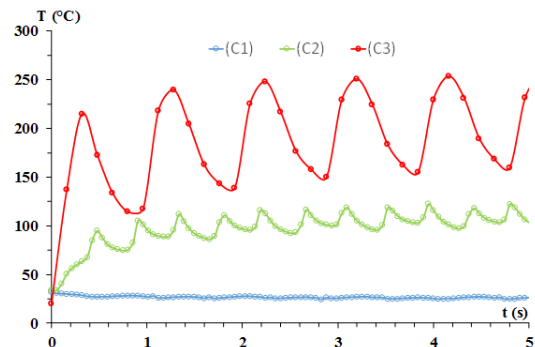


Figure 5.3. Schéma d'un cycle de projection comprenant un pas de 3 mm entre chaque piste.

Pour favoriser le rendement, une pression de travail élevée (30bar) afin de maximiser la vitesse des particules est souvent à conseiller. Toutefois, de telles conditions nécessitent aussi un préchauffage du gaz qui se doit d'être suffisant pour les conditions cinématiques de matière sans impacter thermiquement le substrat. Considérant les températures caractéristiques du matériau ( $T_f=323^{\circ}\text{C}$  ;  $T_g=160^{\circ}\text{C}$ ), deux températures de préchauffage du gaz ( $200^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ ) ont donc été sélectionnées avec de larges distances de projection. Pour confirmation, la température du substrat lors des essais à blanc (sans poudre) montre une élévation de la température de surface jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$  au maximum (Figure 5.4).

Gas conditions	$P_{\text{gas}}$ (MPa)	$T_{\text{gas}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	SoD (mm)	$V_{\text{nozzle}}$ (mm/s)	IncD (mm)	N° case
Unheated	2.5	29	45	500	3	(C1)
Preheated	3.0	200	75			(C2)
		400	105			(C3)



(a)

(b)

Figure 5.4. Paramètres opératoires pour l'identification préalable de la fenêtre de projection (a) et température à la surface du PEEK pour les différentes conditions d'étude préliminaires C1-C3 (b).

Pour rappel, la formation d'un revêtement par projection à froid s'opère en deux grandes étapes : la formation de la 1<sup>ère</sup> couche, caractérisée par l'adhésion des poudres sur le substrat, suivie de la croissance du dépôt, régie par la cohésion des poudres lors de leurs collisions additives sur la couche préalablement formée. Différents mécanismes de formation d'un dépôt ont été identifiés jusqu'alors [4]. En particulier, dans le cas d'un substrat ductile, les poudres impactantes pénètrent le substrat par ancrage mécanique et le revêtement métallique se développe alors par liaison métallique sur la première couche. Bien évidemment de tels phénomènes sont fortement tributaires des conditions thermiques employées. Lors de la métallisation du PEEK à froid par exemple (condition C1), les conditions thermiques de traitement ne semblent pas suffisantes pour former la première couche (Figure 5.5). La projection des poudres de cuivre laisse, en effet, quelques traces de rebond observables à la surface du substrat comme le montre le changement de couleur apparent dans la zone de balayage de la buse (Figure 5.5a). La compétition entre l'ancrage et l'érosion rend alors difficile la formation du revêtement et ce malgré l'augmentation du nombre de cycles de projection (Figure 5.5b) où seulement quelques traces de cuivre peuvent être observées sur la surface du substrat. Bien



que le niveau de pression du gaz soit supérieur à celui accessible par projection à basse pression (25bar), les conditions de projection des poudres de cuivre (vitesse, température) ne semblent néanmoins pas suffisantes pour permettre un ancrage en surface du PEEK dont la température reste d'environ 29°C (mesure effectuée à l'aide du dispositif de caméra thermique FLIR).

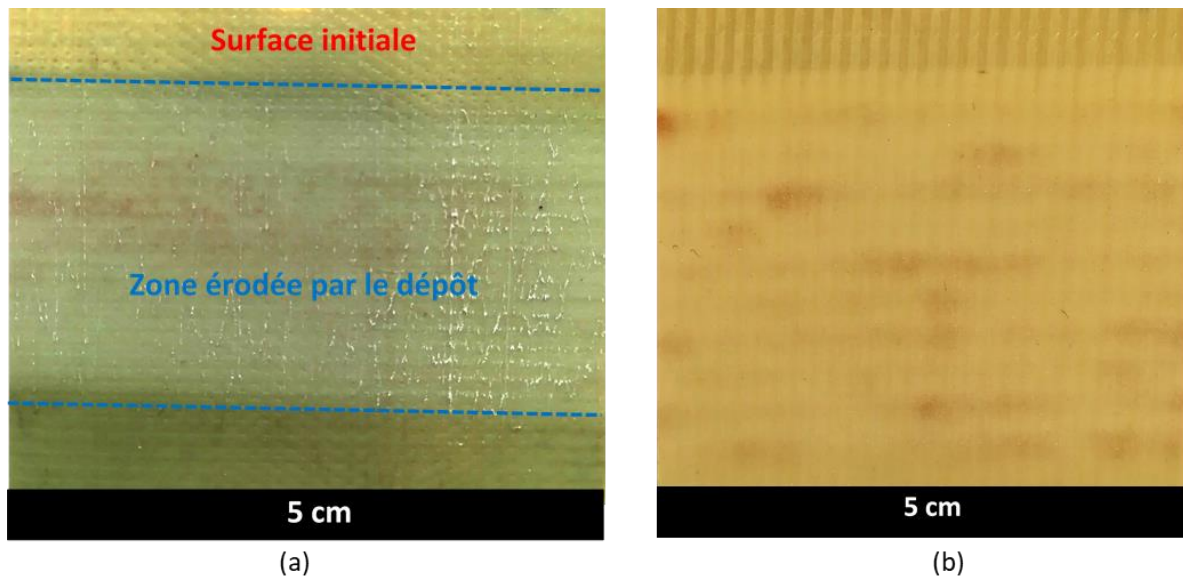


Figure 5.5. Projection sans préchauffage du gaz (condition C1) montrant une érosion superficielle du substrat PEEK après deux cycles de projection (a) ou après 5 cycles de projection (b).

En préchauffant le gaz à 200°C à la pression de 30bar (condition C2), un seul cycle de projection ne permet pas la formation de la 1<sup>ère</sup> couche sur toute la surface du substrat. Les poudres de cuivre adhèrent en effet de façon dispersée, sans recouvrir toute la surface soumise au jet (Figure 5.6a). C'est par l'augmentation du nombre de cycles de projection qu'un revêtement tend alors à se former progressivement en surface avec des rendements de 7.6% et 34% au bout de deux et cinq cycles respectivement. Pour justifier une telle discontinuité (Figure 5.6b), une première explication pourrait être liée à l'effet granulométrique des poudres (Cu 17-44µm). En effet, alors que les poudres de petite taille peuvent aisément atteindre la vitesse requise pour permettre un effet d'ancrage, les particules de plus gros diamètre peuvent provoquer en revanche une érosion de la surface en raison du manque de vitesse. C'est ainsi que certaines poudres se trouvent ancrées dans le substrat pour former une couche discontinue (Figure 5.6c). Au fur et à mesure du processus (multiplications des passes), une partie des poudres adhère donc sur la couche de cuivre préalablement déposée tandis que l'autre partie provoque plutôt une érosion aléatoire par déficience cinématique. De manière apparente, la zone érodée se révèle plutôt par la zone de cuivre la plus sombre tandis que la zone la plus claire correspond à la couche en cours d'élaboration (Figure 5.6c). Une vue MEB en surface du revêtement montre d'ailleurs la structure d'une couche intermédiaire composée de PEEK (zone brillante) qui émerge par l'indentation des particules (Figure 5.7a). Des grosses particules de Cu déformées ainsi que des traces de cratères peuvent aussi être observés justifiant ainsi une mauvaise cohésion générale du revêtement (Figure 5.7b).

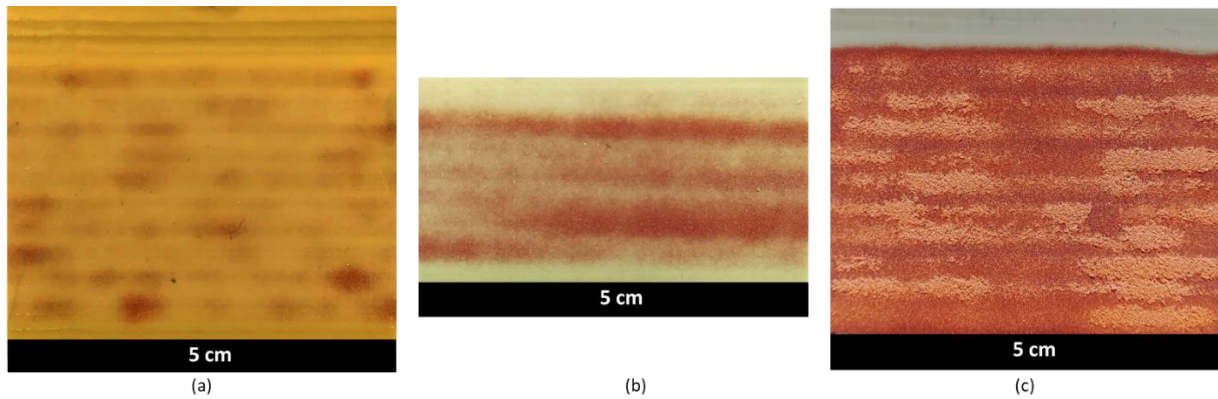


Figure 5.6. Vue en surface de revêtement de cuivre sur PEEK lors du premier cycle de projection (a), après deux cycles (rendement de 7.6%) (b), et après 5 cycles (rendement de 34%) (c) - dépôts obtenus dans la condition C2 avec un préchauffage du gaz à 200°C.

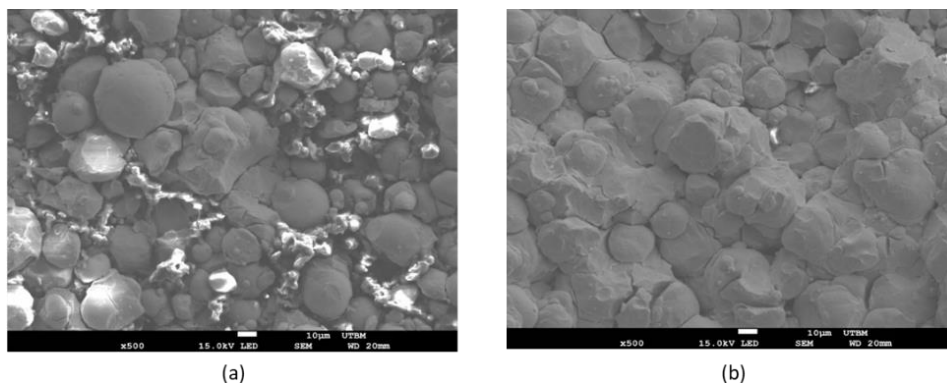


Figure 5.7. Observation MEB en surface de revêtements obtenus dans les conditions (C2) après 5 cycles.

Enfin, c'est dans les conditions C3 (préchauffage du gaz à 400°C) que la formation du revêtement peut être réalisée. Comme l'indiquent les mesures thermiques de surface (Figure 5.4), le flux de gaz chauffe le substrat jusqu'à environ 250°C, ce qui peut être propice à un ramollissement thermomécanique de la surface compte tenu de la température de transition vitreuse du PEEK ( $T_g=160^\circ\text{C}$ ). Combiné aux vitesses accrues des particules, cet effet thermique renforce donc l'ancrage mécanique du cuivre sur le polymère et forme une couche solidement ancrée sur toute la surface du substrat dès le premier cycle de balayage (Figure 5.8a) avec un rendement de 60%. La collision entre les particules de cuivre à partir du deuxième passage conduit ensuite à une formation continue et régulière du revêtement tant que la cohésion structurale du matériau résiste à l'érosion. Dans ces conditions (2 cycles de projection), la formation du revêtement se poursuit (Figure 5.8b) mais avec un rendement légèrement diminué à 52 %. Une telle baisse peut être imputable justement au phénomène d'érosion dû à l'impact des particules de cuivre. Enfin, après cinq cycles de projection, le revêtement atteint une épaisseur de 160  $\mu\text{m}$  (Figure 5.9a) avec un rendement qui s'élève à 67 %. Les conditions de projection (400°C, 30bar) favorisent donc une meilleure déformation plastique du matériau comme on peut l'observer sur la vue en surface du dépôt (Figure 5.9b). Les poudres se déforment comparativement à celles du revêtement obtenu à 200°C et 30bar (Figure 5.7b). En effet, malgré ces conditions (400°C, 3MPa), un délaminage du revêtement apparaît en surface avec de larges zones écaillées (Figure 5.8c).

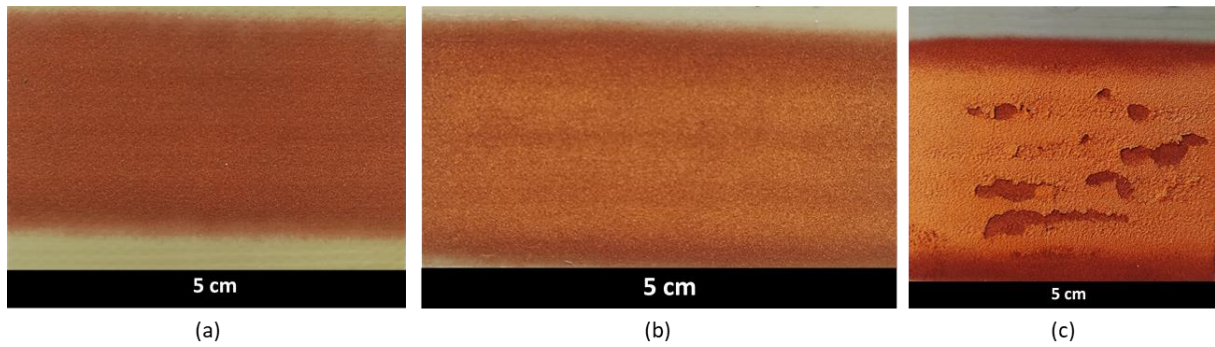


Figure 5.8. Revêtements obtenus avec un préchauffage du gaz à 400°C et 30 bars de pression (condition C3). (a) : après le premier cycle de projection, rendement de 60% ; (b) : après 2 cycles de projection ; (c) : après 5 cycles de projection ; rendement de 70%.

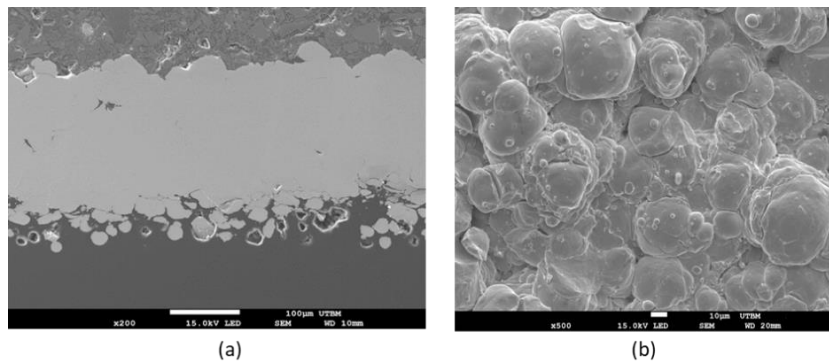


Figure 5.9. Observations en coupe (a) et en surface (b) par MEB d'un revêtement de cuivre suivant les conditions C3

Bien évidemment, de tels phénomènes d'érosion et de délaminage présentent des effets préjudiciables au matériau nouvellement élaboré qu'il est donc important d'étudier. Malgré tout, cette étude préliminaire a permis d'identifier les plages opératoires favorables à la formation et l'optimisation du revêtement qui conseille donc une pression de 30 bars avec une température minimale de 200°C de gaz. Les rendements de projection sont récapitulés dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2. Récapitulatif des conditions de projection testées pour l'identification de la fenêtre opératoire optimale.

Cas	$P_{\text{gaz}}$ (Bar)	$T_{\text{gaz}}$ (°C)	Distance de projection (mm)	Balayage (mm/s)	Rendement
C1	25	29	45		1 cycle : ~0
					5 cycles : ~0
C2	30	200	75	500	1 cycle : ~0
					2 cycles : 7.6%
C3	30	400	105		5 cycles : 34%
					1 cycle : 60%
					2 cycles : 52%
					5 cycles : 67%

### 5.1.2 Influence des paramètres opératoires et optimisation de la plage paramétrique

Les études de Vincent Gillet ont révélé les problématiques d'érosion/délamination qui altèrent la formation d'un revêtement même à des niveaux bas de pression et de température de gaz comme c'est le cas en projection à basse pression [137]. En effet, il a été montré qu'avec une pression de 8 bars et une température de gaz en sortie de buse de 330°C, il est possible d'obtenir une couche de

cuivre sur un substrat polymère [232]. Toutefois, la formation de la première couche n'empêche par l'érosion du matériau en raison de la nature ductile du polymère par absorption de l'énergie cinétique des projectiles. Les faibles vitesses en vol des particules rendent difficile la création de liaisons métallurgiques entre les grains. Les collisions générées entre grains de poudres ne sont pas toujours suffisantes en termes d'énergie d'impact pour créer de l'adhésion. A l'inverse, à haute pression (30bar), la vitesse des particules s'accroît mais l'énergie d'impact devient parfois trop élevée pour construire le revêtement et une érosion de la couche peut apparaître [232]. L'ancrage des poudres dans le substrat ne résiste donc pas à la force de collision des particules projetées qui érodent alors la première couche formée. Une chute du rendement de projection est ainsi à noter compte tenu des conditions excessives de pression et de température [232]. Pour limiter de tels effets, divers auteurs préconisent une augmentation de la distance de projection [89], [224]. Sur la base de telles données, une distance de 105mm a donc été retenue dans notre cas, malgré la dispersion des poudres engendrée, accompagnée de différents paramètres tels que la température du gaz (réglée à 200°C) et les vitesses de balayage (100mm/s et 500mm/s).

D'un point de vue thermique, la température du substrat a tout d'abord été mesurée et indique 130°C, pour la vitesse de balayage de 100mm/s, et 120°C pour le cas 500mm/s (Tableau 5.1). L'exposition thermique du substrat semble alors comparable dans les deux cas tandis que le bilan de projection change radicalement suivant la vitesse de balayage du pistolet en surface (Figure 5.10). En effet, à 500mm/s, la couche obtenue en une passe peine à se former tandis qu'un revêtement de forte épaisseur se construit dès la première passe à plus faible vitesse (100 mm/s). Une telle différence est notable d'ailleurs même au cœur de la matière (Figure 5.11). En effet, plus la vitesse de balayage est élevée, plus la quantité de poudres qui impacte le substrat est réduite. Le deuxième passage confirme d'ailleurs bien cet effet dès lors qu'une augmentation significative du revêtement est à noter à plus faible vitesse (Figure 5.10, Figure 5.11) avec un rendement de projection négligeable à 500mm/s.

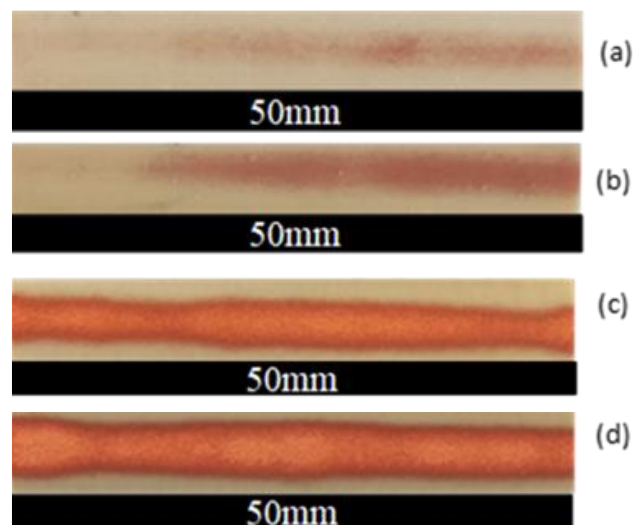


Figure 5.10. Observations en surface des cordons de revêtement élaborés dans les conditions suivantes (30bar, 200°C, 105mm) : une passe à 500mm/s (a), deux passes à 500mm/s (b), une passe à 100mm/s (c), deux passes à 100mm/s (d).



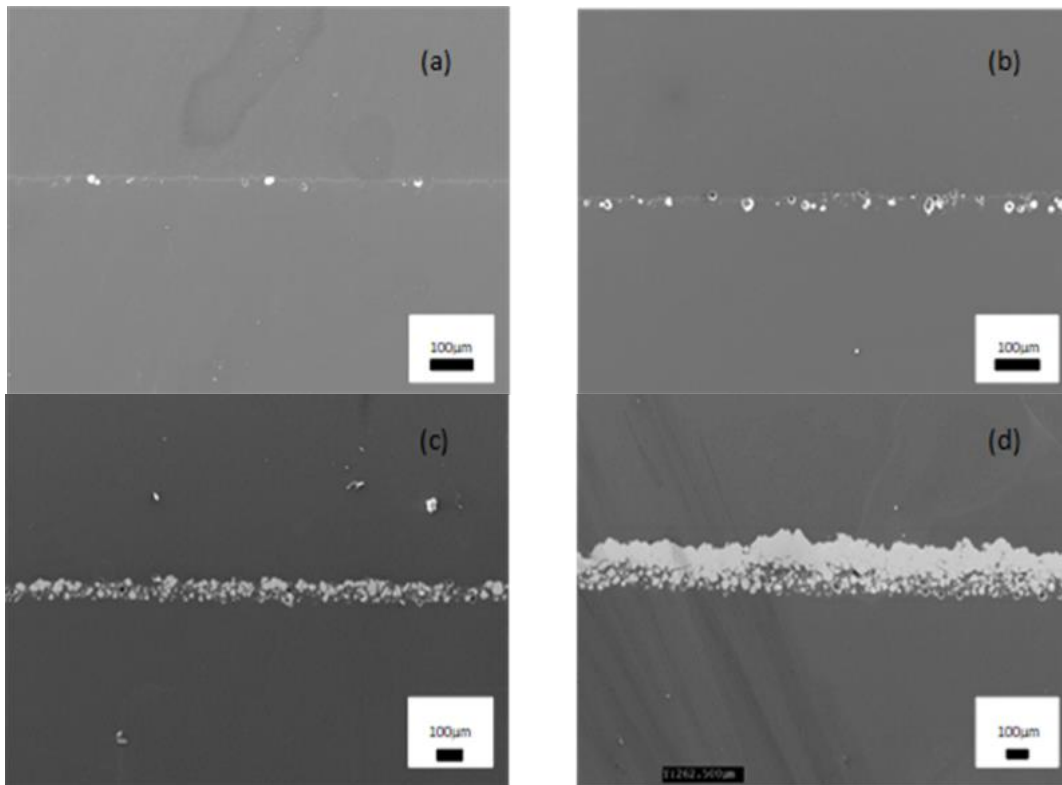


Figure 5.11. Coupes macrographiques des revêtements élaborés dans conditions suivantes (30bar, 200°C, 105mm) : une passe à 500mm/s (a), deux passes à 500mm/s (b), une passe à 100mm/s (c), deux passes à 100mm/s (d).

Par observation en surface des dépôts (MEB), l'origine de tels résultats peut être observée. La collision des premières particules en surface produit en effet l'ancrage individuel des grains à la surface du substrat mais les cratères observés à plusieurs endroits de cette surface dévoilent aussi une érosion ponctuelle de la matière (Figure 5.12). Le revêtement peut alors se reconstruire par ré-ancrage des poudres lors des collisions suivantes ou s'éroder en l'absence de liaisons métallurgiques suffisantes. La vitesse de balayage élevée favorise d'ailleurs cet effet par rapport aux conditions plus douces. A 100mm/s par exemple, le rendement de projection évolue de 25% à 28% (entre 1 et 2 passes) ce qui laisse apparaître un certain accroissement de matière et donc prédominance du phénomène d'adhésion par rapport à l'érosion. Dans notre cas, le revêtement atteint une épaisseur de 100μm dès deux passes de balayage à 100mm/s sans aspect de délaminage. Toutefois, l'épaisseur du revêtement, observée en coupe, n'apparaît pas uniforme (Figure 5.11d) et présente toujours des irrégularités topographiques. Ce profil imputable à une érosion par collision des poudres explique donc en partie le faible rendement obtenu. Par manque de vitesse, les poudres érodent le revêtement au fur et à mesure de sa formation. C'est la compétition entre l'adhésion cuivre/cuivre et l'érosion cuivre/cuivre qui gouverne alors le rendement lors de la formation des premières couches. Comme la quantité de poudres impactant le substrat est plus importante lors d'un balayage lent, il s'en suit une quantité de poudres plus importante susceptible de pénétrer le substrat PEEK (Figure 5.11). Une sous-couche plus épaisse se forme alors et résiste mieux aux collisions des particules par déformation plastique. A l'inverse, à forte vitesse de balayage, une fine sous-couche de matière se forme en surface et c'est plutôt le substrat PEEK qui absorbe l'énergie d'impact des grains en se déformant. Un tel phénomène limite alors la déformation des poudres lors de la collision et facilite l'érosion des poudres ancrées. On observe bien ces deux phénomènes par comparaison des revêtements obtenus à une vitesse de balayage de 500mm/s (Figure 5.12a) et de 100mm/s (Figure 5.12b). Pour le cas 100mm/s, la morphologie des particules révèle une forme aplatie par la collision, et en cela, une déformation plastique qui produit la croissance du revêtement lors des collisions multiples. Pour améliorer le rendement de dépôt, il convient alors de favoriser la déformation plastique des poudres par

l'accroissement de leur vitesse en vol. La pression de travail étant à sa capacité maximale, le préchauffage du gaz devient donc la seule variable opératoire ajustable pour augmenter la vitesse de détente de l'écoulement supersonique et donc de celle des poudres

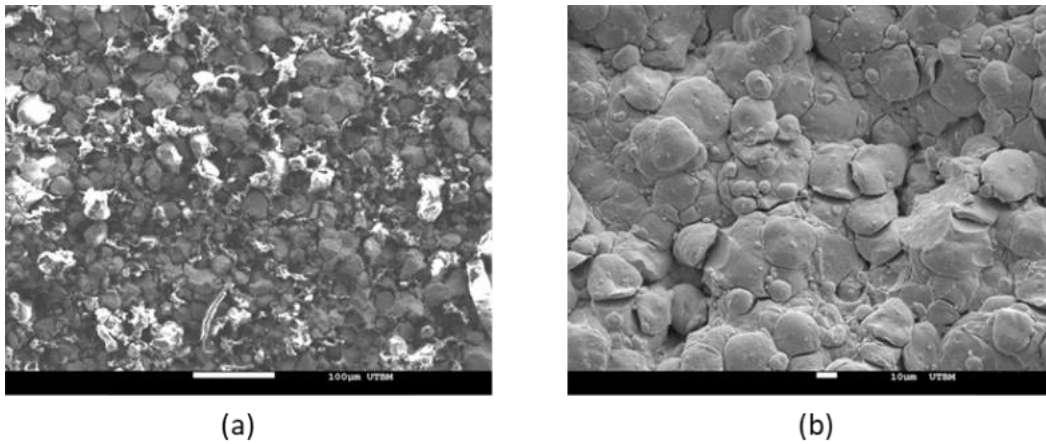


Figure 5.12. Vue en surface MEB du revêtement montrant l'ancrage des poudres et l'érosion lors d'un balayage à deux passes à 500mm/s (a), et à deux passes à 100mm/s. Jeu de paramètres :30bar, 200°C, 105mm.

Par augmentation du préchauffage du gaz à 300°C, toutes choses égales par ailleurs (balayage de 100mm/s, distance de projection de 105mm, pressurisation de 30bar, granulométrie de 17-44µm), des effets fulgurants se démarquent par rapport à la littérature. Dès la première passe, un revêtement homogène (Figure 5.13a) avec un rendement de 53% est en effet obtenu. Les particules de poudre adhèrent sur celles ancrées dans le substrat PEEK mais la croissance du revêtement s'accompagne aussi de phénomènes d'érosion comme le montre les cratères observés sur la face supérieure (Figure 5.13b). Compte tenu de la granulométrie des poudres (Cu 17-44µm), une large dispersion de vitesse des grains est en effet à noter. Les poudres qui n'atteignent pas la vitesse critique d'adhésion produisent un effet de martelage qui peut faciliter l'adhésion des grains de matière ou au contraire, éroder les poudres mal ancrées ou mal adhérentes pour ne laisser que les particules résistantes aux collisions ultérieures. Bien évidemment, ces deux effets contribuent en l'augmentation du rendement qui tend à augmenter jusqu'à 67% dès la deuxième passe. Toutefois, de mauvaises cohésions intergranulaires peuvent encore être observées et plus particulièrement à l'interface immédiate avec le substrat PEEK. La déformation plastique du PEEK empêche donc la formation d'une couche de liaison résistante au voisinage du substrat. Lors du deuxième passage, un délaminage sélectif face aux contraintes de collision peut ainsi apparaître (Figure 5.13c). Par observation MEB du faciès de rupture (Figure 5.13d), il est possible d'ailleurs de visualiser les défauts de cohésion entre les particules de poudre susceptibles de faciliter l'écaillage du matériau (Figure 5.13c). Ce phénomène de délaminage est donc le facteur limitant le rendement de projection. La sollicitation mécanique responsable de ce phénomène peut être attribuée à la force de pression de l'écoulement au point de contact avec le substrat ou à la contrainte de collision générée par la vitesse d'impact des poudres. Eloigner le substrat de la buse peut contribuer à la réduction de cette sollicitation mécanique car, d'une part la force de pression de l'écoulement diminue avec le frottement dans l'atmosphère ambiante, et d'autre part la dispersion des poudres sur les distances de projection élevées permet de répartir les collisions sur le substrat et abaisser ainsi la contrainte de collision.



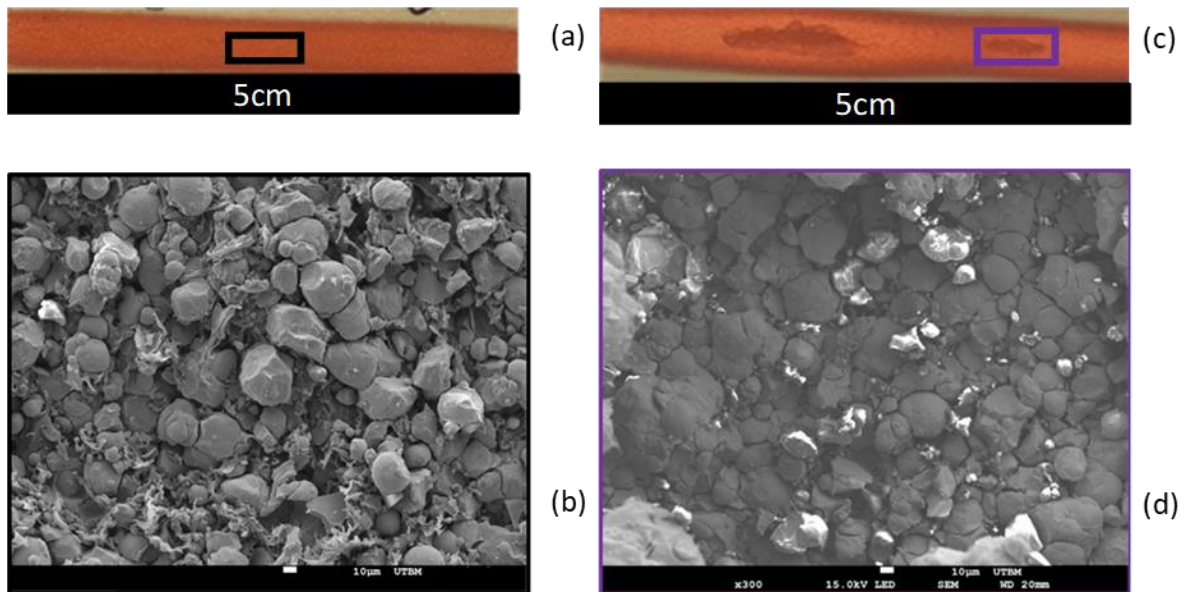


Figure 5.13. Revêtements élaborés à une température de préchauffage de 300°C (balayage de 100mm/s, distance de projection de 105mm, pressurisation de 30bar, granulométrie de 17-44 $\mu$ m). Essai à une passe (a) avec érosion du revêtement (b) pour un rendement de 53%, et essai à deux passes (c) avec un délaminage sélectif (d) qui limite le rendement à 70%.

Tenant compte des derniers résultats expérimentaux, la distance de projection est alors augmentée à 120mm pour observer son effet sur le phénomène de délaminage. Pour accroître la vitesse des particules, la température de préchauffage du gaz a en revanche aussi été modifiée (400°C) tandis que la pression de projection et la vitesse de balayage restent inchangées (30bar et 100mm/s) tout comme la granulométrie des poudres (17-44 $\mu$ m). En revanche, afin de pouvoir élaborer un revêtement d'une épaisseur significative, l'essai a été produit avec 5 passes de projection. Comme l'illustre la Figure 5.14, un revêtement sans délaminage apparent avec un rendement de 82% est alors obtenu. Ce rendement élevé s'explique par l'amélioration de la vitesse de collision des poudres (grâce à l'augmentation à 400°C de la température de préchauffage du gaz), combinée à la distance de projection plus large.

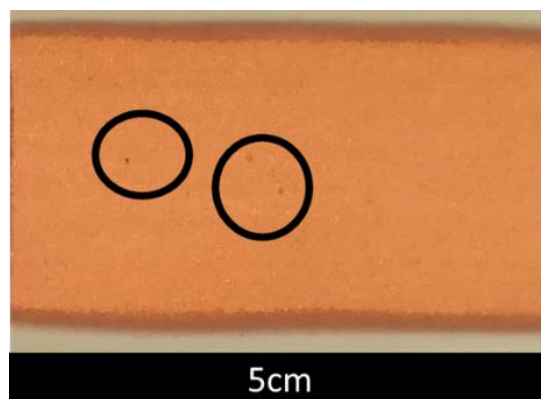


Figure 5.14. Revêtement obtenu avec un granulométrie de 17-44 $\mu$ m dans les mêmes conditions opératoires de projection (30 bars, 400°C, 100mm/s et 120mm).

Alors que la vitesse atteinte par les poudres permet une meilleure adhésion entre elles, leur dispersion évite le délaminage par dilution de la concentration de pression. Notons toutefois que le revêtement présente quelques points d'érosion révélant la présence persistante de liaisons déficientes. Optimiser simultanément la qualité du revêtement ainsi que le rendement de projection implique alors l'exploration d'autres paramètres. Pour ce faire, le rôle majeur de la cinématique des poudres emmène à considérer une granulométrie plus fine (15-34 $\mu$ m) pour optimiser la vitesse de collision.

Malheureusement, dans les mêmes conditions opératoires (pression de 30bars, préchauffage à 400°C, 5 passes avec un balayage de 100mm/s et une distance de projection de 120mm), la granulométrie de (15-34µm) ne donne pas d'évolution considérable du rendement de projection. Une valeur de 83% est toujours à noter ce qui est similaire de la granulométrie précédente (17-44µm). Toutefois la qualité du revêtement est significativement dégradée par un délaminage qui couvre des surfaces plus étendues (Figure 5.15).

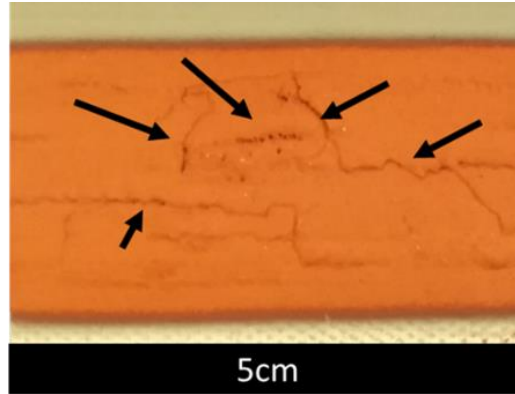


Figure 5.15. Revêtement obtenu avec un granulométrie de 15-34µm dans les mêmes conditions opératoires de projection (30 bars, 400°C, 100mm/s et 120mm).

Ce délaminage se produit d'ailleurs après la deuxième passe. La succession des passes régénèrent ainsi une croissance du revêtement dont l'épaisseur n'est plus uniforme et conduit à l'apparition de défauts morphologiques dus au rebouchage des zones écaillées. On peut attribuer à ce délaminage significatif une pression de collision importante puisque la granulométrie fine favorise des vitesses en vol plus importantes. Il subsiste ainsi au sein du revêtement des zones présentant de faibles liaisons interfaciales susceptibles de céder aux pressions de collisions élevées. La généralisation de ce phénomène au cas des poudres fines, pourtant adéquates pour une optimisation de vitesse, rend donc difficile l'extrapolation des résultats relatifs à la granulométrie des poudres. Pour répondre à de tels effets, l'absorption des impacts de collision par le substrat PEEK peut être une des raisons à avancer. L'optimisation du rendement dans le cas d'une combinaison dissymétrique cuivre/PEEK consiste alors à trouver les conditions qui favorisent l'effet de martelage, minimisent l'érosion et ne provoquent pas d'écaillage. Il a été impossible d'obtenir un revêtement sans ces phénomènes préjudiciables bien que le rendement de projection ait été augmenté jusqu'à 83% suivant le protocole empirique résumé dans le Tableau 5.3. Par la suite, l'identification des conditions optimales pour accroître le rendement comme la température de préchauffage du gaz, la vitesse de balayage mais aussi la distance de projection pour contrôler au mieux le phénomène d'écaillage ont donc été recherchés. Une démarche empirique a toujours été recherchée pour ajuster ces paramètres pour les deux granulométries testées (15-34µm et 17-44µm) afin d'éviter les phénomènes préjudiciables à la formation d'un revêtement exempt de défauts.

Tableau 5.3. Récapitulatif de l'étude des phénomènes préjudiciables.

Poudres	P <sub>gaz</sub> (Bar)	T <sub>gaz</sub> (°C)	Distance de projection (mm)	Balayage (mm/s)	Rendement	Phénomènes préjudiciables
17-44µm	30	200	105	500	1 passe : ~0	-
					2 passes : ~0	Erosion 1 <sup>ère</sup> couche
17-44µm	30	200	105	100	1 passe : 25%	Erosion 1 <sup>ère</sup> couche
					2 passes : 28%	Décohésion poudres
17-44µm	30	300	105	100	1 passe : 53%	Erosion 1 <sup>ère</sup> couche
					2 passes : 67%	Délaminage
17-44µm	30	400	120	100	5 passes : 82%	Erosion en surface
15-34µm	30	400	120	100	5 passes : 83%	Délaminage

### 5.1.3 Optimisation du rendement de projection et des qualités du revêtement

L'approche empirique a donc été adoptée au cours de ce travail pour générer vigoureusement le plus haut rendement de projection (DE) possible sur des polymères thermoplastiques tels que le PEEK. Le changement de paramètre (un seul paramètre à la fois) a donc été effectué pour chaque étape afin d'éviter les problèmes néfastes (érosion et délaminage) lors de la métallisation du PEEK et en même temps utiliser le paramètre approprié (identifié à partir de nos préliminaires (cf Section 5.1.1) et études préjudiciables (cf section 5.1.2)) pour l'amélioration du DE.

Quatre paramètres importants tels que la température du gaz, la vitesse transversale de la buse, la distance de projection et la taille des particules, connus pour affecter fortement le rendement de projection et les caractéristiques du revêtement, ont donc été discutés en détail. Les gammes de paramètres de fonctionnement testées dans cette étude empirique sont listées dans le Tableau 5.4. La pression d'entrée du gaz a été fixée à 30bars sur la base de la capacité maximale que le système de projection à froid haute pression peut fournir et de son influence sur le DE. Pour les autres paramètres, tels que la vitesse transversale, la distance de projection et la taille des particules, des plages de valeurs ont été testées plus largement.

Tableau 5.4. Gammes de paramètres étudiée avec une pression de gaz maintenue constante à 30bars.

Paramètres	Gamme
Température du gaz (°C)	300-500
Vitesse transversale (mm/s)	100-300
Distance de projection (mm)	105-135
Taille de particule (µm)	Cu (17-44µm) – Cu (15-34µm)

Comme mentionné préalablement, la pression du gaz est adoptée à sa valeur maximale compte tenu de la limite du système retenu mais aussi parce qu'elle permet d'assurer une longue distance de stabilité du jet dès sa sortie de buse et permettre ainsi des vitesses de particules plus élevées. Concernant la température du gaz, son but principal est d'augmenter la vitesse des particules et de permettre une élévation thermique des matériaux (PEEK et cuivre).

Différentes vitesses de buses transversales sont aussi adoptées afin de fournir une accumulation de chaleur différente en surface du substrat tout comme différentes quantités de particules (débit massique de la particule). En d'autres termes, une vitesse de buse transversale, ou vitesse de balayage, plus élevée conduit à une faible accumulation de chaleur dès lors que le temps de conduction du flux est moindre. De plus, de telles vitesses produisent un effet mécanique en surface du substrat. Par exemple, à faible vitesse transversale, la quantité de particules projetées en surface est plus importante, ce qui se traduit par un compactage plus élevé, une meilleure cohésion des grains de poudre entre eux, couplé à un ramollissement du substrat. Mais de tels effets (thermiques et mécaniques) ne sont pas uniquement dus aux notions de vitesse. En effet, la distance de projection (SoD) est aussi d'une grande importance dès lors, qu'à faible valeur, un flux thermique plus élevé sur le substrat et une force de pression plus importante sur les revêtements peuvent être relevés. Un changement approprié de la distance peut donc fournir la chaleur requise et la force de collision optimale (force mécanique/force de pression) sur les revêtements. Enfin, un changement de la taille des particules peut aussi influencer l'effet de martelage mécanique lors de la projection. C'est pourquoi, considérant tous ces éléments, il a été décidé de caractériser ces effets thermiques et mécaniques induits durant le processus de projection en fonction des différents paramètres opératoires tels que la température du gaz, la vitesse transversale et la distance de projection :

$$\text{Effect thermique} = F(T_{\text{gaz}}, V_{\text{buse}}, \text{SoD})$$

$$\text{Effect mécanique} = F(P_{\text{gaz}}, \text{SoD}, V_{\text{buse}}, \text{taille de particule})$$

C'est bien évidemment l'effet combinatoire du chauffage, de la déformation plastique (effet mécanique) et de la pression du gaz qui régit la qualité du dépôt et son DE. Par exemple, l'effet thermique peut évoluer suivant la température du gaz, la vitesse transversale de la buse et la distance d'écartement. Pour l'effet mécanique, en plus des autres paramètres préalablement cités, la taille des particules joue aussi un rôle, dès lors qu'une vitesse de particule élevée peut entraîner une force de collision plus élevée en particulier lors de l'utilisation de particules de petite taille.

De nombreuses études ont déjà fait part de certaines influences en particulier dans le cas de couples dissemblables tels que pour la métallisation d'un polymère. Chen et al., par exemple, ont constaté le défaut de déformation plastique et d'adhérence pour le couple Cuivre-PEEK [141]. De tels effets apparaissent principalement dès la première couche qui n'est pas toujours continue de par les phénomènes d'érosion et de délaminage. L'optimisation du rendement de projection dans le cadre de telles associations de matières rend donc difficile la démarche d'investigation.

Dans notre cas, la démarche (Figure 5.16) s'est appuyée majoritairement sur l'étude préliminaire car il était clair que la réduction de la vitesse transversale peut augmenter le rendement de projection.

En premier lieu, le cas **V1 (30bar,300°C,105mm)** avec une faible vitesse transversale de **100 mm/s** a donc été testé. Dans de telles conditions, l'objectif a été de permettre au plus grand nombre de particules d'atteindre la surface du substrat afin d'augmenter le temps d'impact (plus de temps d'indentation), l'effet de grenailage et l'accumulation de chaleur.



Figure 5.16. Chemin paramétrique défini pour V1.

Par ce choix, la température du gaz d'entrée a été maintenue à 300°C et le SoD à 105mm, distance suffisamment éloignée de la sortie de la buse. Le rendement de projection s'est ici avéré être de 67%, valeur relativement élevée due à l'effet cumulatif de la température du gaz et de la vitesse transversale. Par ramollissement du substrat PEEK ( $T_g = 160^{\circ}\text{C}$ ) et l'impact élevé des particules, un adoucissement supplémentaire aux interfaces peut de plus être avéré. Pour cette raison, les particules pénètrent facilement le matériau placé en vis-à-vis et retardent leur processus de refroidissement. L'effet combinatoire joue donc un rôle majeur après l'élaboration de la première couche puisque les particules de Cu se déforment plastiquement [233] tandis que d'autres, à faible énergie d'impact (faible vitesse), entraînent une érosion de la matière. Comme l'illustre la Figure 5.17, l'observation en surface du dépôt sur PEEK montre clairement la formation du revêtement avec de l'érosion (cercle) et un léger phénomène de délaminage (carré). Pour justifier de tels phénomènes, l'accumulation de chaleur et la différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux (Cu :  $17 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  ; PEEK :  $72 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) peuvent être avancés.

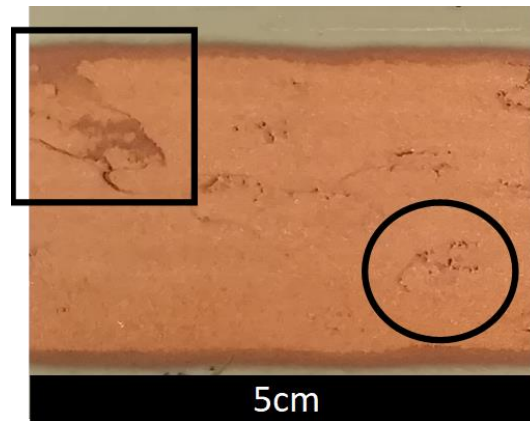


Figure 5.17. Observation en surface d'un dépôt de cuivre sur PEEK suivant les conditions V1 (30bar, 300°C, 100mm/s, 105mm) donnant lieu à un DE élevé de 67 %.

Pour poursuivre le processus d'amélioration du rendement de projection, l'approche empirique consistant à utiliser un autre paramètre a donc été proposée en particulier vis-à-vis de la vitesse des particules. Il est connu que l'accélération des particules peut être obtenue en augmentant la température du gaz [99]. Par cette augmentation paramétrique, une pénétration plus importante des particules peut alors être observée, générant plus de déformation plastique pendant la croissance du revêtement et ainsi un dépôt de meilleure « qualité ». C'est pourquoi, le chemin paramétrique **V2 (400°C, 100mm/s, 105mm)** a donc été déployé (Figure 5.18).

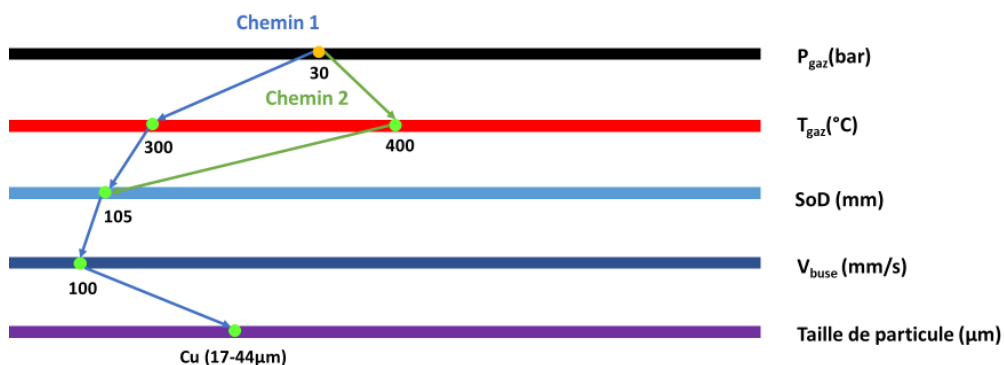


Figure 5.18. Chemin paramétrique défini pour les conditions de test V2.

Malheureusement, une température de gaz plus élevée avec une distance de projection relativement courte (105mm) transfère un flux de chaleur conséquent au substrat et aux particules. Comme en témoigne la Figure 5.19, Il apparaît alors un certain nombre de conséquences néfastes au sein même du revêtement telles que des phénomènes d'érosion, de délaminage (DE réduit de 30%) voire même d'oxydation par changement de couleur en surface. Une croissance significative de la température du matériau peut en effet être mesurée. Par caméra thermique, la température du substrat atteint 230°C, température bien supérieure à la température de transition vitreuse du PEEK. Ainsi, les variations de dilatation thermique des matériaux, associées à l'impact fort des particules (vitesse et force de collision beaucoup plus élevées) peuvent provoquer le décollement de la couche par délaminage.

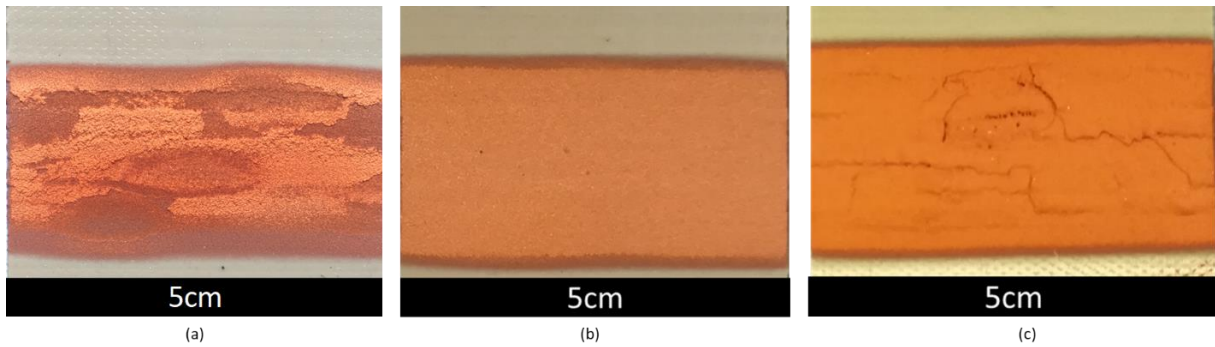


Figure 5.19. Observations en surface des dépôts de cuivre sur substrat de PEEK élaborés à l'aide de différentes variantes : V2 (a), V3 (b), and V4 (c).

Bien évidemment, d'un point de vue industriel, la qualité des revêtements est mauvaise et doit encore être optimisée. Pour poursuivre ce processus et réduire l'effet de la température, une voie possible peut être d'augmenter la distance de projection. Augmenter la distance entre la buse et le substrat réduit en effet le flux thermique échangé et c'est pourquoi, les conditions **V3 (400°C,100mm/s,120mm)** (Figure 5.20) ont donc été testées.

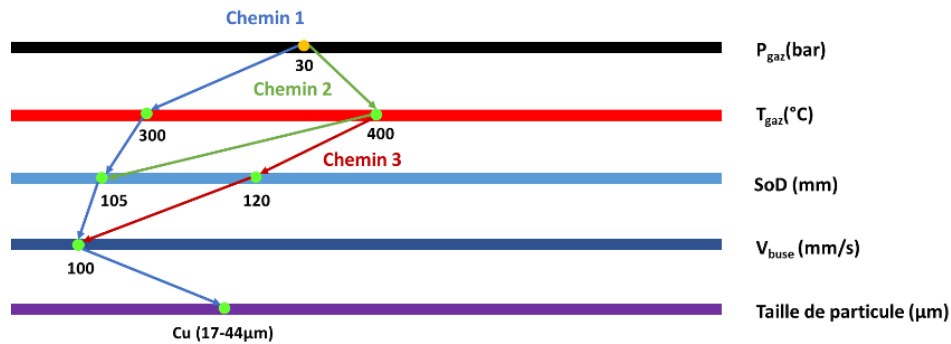


Figure 5.20. Chemin paramétrique défini pour les conditions V3.

Comme l'illustre la Figure 5.19, une amélioration du revêtement en construction apparait conduisant à un DE plus élevé (d'environ 82%). En effet, à mesure que la distance de projection augmente, la température sur le substrat diminue et la vitesse et la température des particules auraient pu devenir optimales pour un meilleur rendement de projection. Le dépôt présente donc une épaisseur (120µm), témoin toujours des phénomènes d'érosion et de rebonds des particules (Figure 5.19b). L'érosion et le rebond peuvent être expliqués par la dispersion de certaines particules (effet de la granulométrie des poudres) à une distance de projection plus élevée (chapitre 3). Pour éviter une érosion supplémentaire due à la faible vitesse des particules et aux phénomènes de dispersion, une option peut être proposée relative à la taille des particules susceptible d'augmenter la vitesse de ces dernières et de favoriser l'écoulement du jet (écoulement confiné) [90]. La réduction de la granulométrie entraîne en effet théoriquement une augmentation de la vitesse des particules en raison de leur perte de masse [74].

Pour explorer un tel changement, les conditions **V4 (400°C,100mm/s,120mm, Cu-15-34µm)** ont donc été testées avec une gamme de particules plus faible (Figure 5.21).



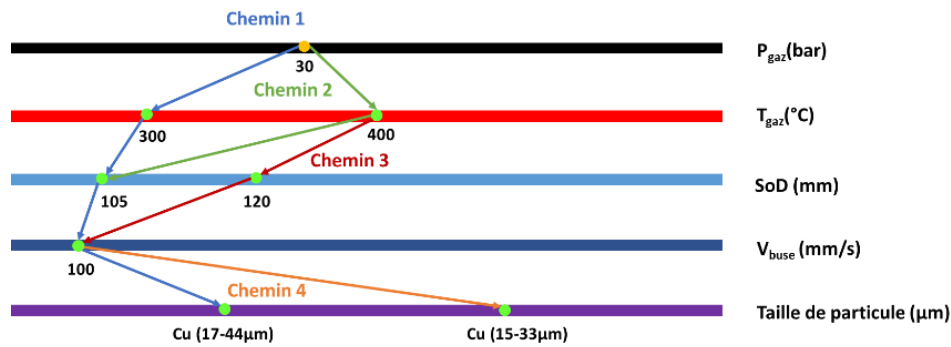


Figure 5.21. Chemin paramétrique défini pour les conditions V4.

Contrairement aux conditions précédentes (V3), les particules de petite taille gagnent ainsi en vitesse et conduisent à un DE plus élevé (d'environ 83%). L'épaisseur des revêtements a été estimée au-dessus de 300µm et ceci indique la formation d'un dépôt de particules avec une densité certainement plus élevée en raison de la vitesse accentuée des particules. Par simulation 2D, une vitesse de 488mm/s a d'ailleurs pu être calculée, ce qui est supérieur à la vitesse critique (412m/s – 1D simulation) de ce couple de matériaux [234]. Néanmoins, comme l'illustre la Figure 5.19c, quelques déformations par fissurations au sein du revêtement peuvent encore être relevées ce qui ne permet pas la finalisation complète du processus d'optimisation.

Sur la base de telles distorsions au cœur des revêtements, divers effets liés à la quantité de particules impactant le substrat, l'accumulation de température (accumulation de chaleur) et la différence de coefficient de dilatation thermique peuvent encore être évoqués. Ainsi, afin de réduire le nombre de particules projetées en surface, il est important d'augmenter légèrement la vitesse transversale de la torche/buse. C'est pourquoi, un changement de la vitesse de balayage a aussi été retenu dans les conditions **V5 (400°C, 200mm/s, 120mm, Cu-15-34µm)** (Figure 5.22).

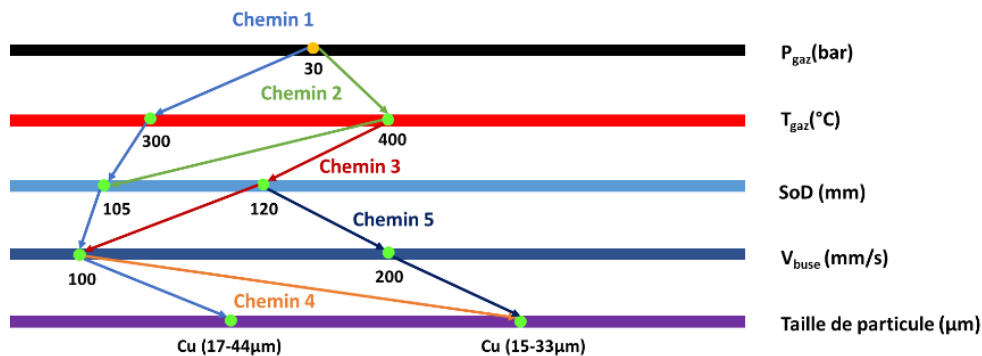


Figure 5.22. Chemin paramétrique défini pour les conditions V5.

Si théoriquement par le calcul de masse (chapitre 2) il peut être estimé une quantité de 7,01g de particules impactant le substrat dans les conditions V4, avec les conditions V5, cette valeur chute à 3,52g. L'augmentation de la vitesse transversale réduit donc l'accumulation de chaleur et le martelage mécanique pour conduire à un revêtement comme illustré Figure 5.23. D'une épaisseur supérieure à 450µm (Figure 5.23b) avec un DE d'environ **87%**, un revêtement prometteur peut être attendu d'un point de vue structural (grande densité) avec des conditions d'élaboration très favorables. Comme en témoigne la Figure 5.23c, une déformation des particules de grande taille peut être observée malgré quelques zones de rebond en raison de l'effet granulométrique.

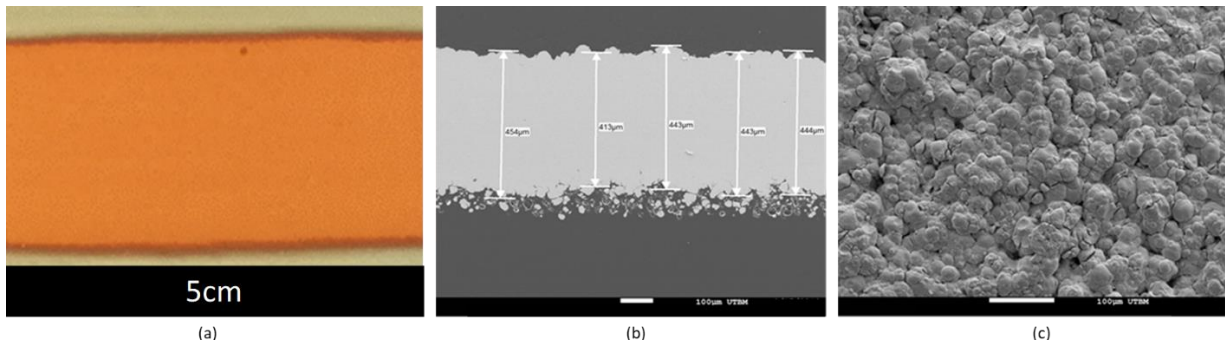


Figure 5.23. Dépôt de Cu sur PEEK élaboré dans les conditions V5 après 5 passes : vue en surface du revêtement (a), vue en coupe MEB (b), image MEB de la surface du revêtement (c).

Enfin, afin d'améliorer encore le rendement de projection, une augmentation de la température du gaz a encore été envisagée comme mentionné dans les conditions V6 (500°C, 200mm/s, 120mm, Cu-15-34µm) (Figure 5.24) afin d'augmenter toujours la vitesse des particules (515m/s) [234].

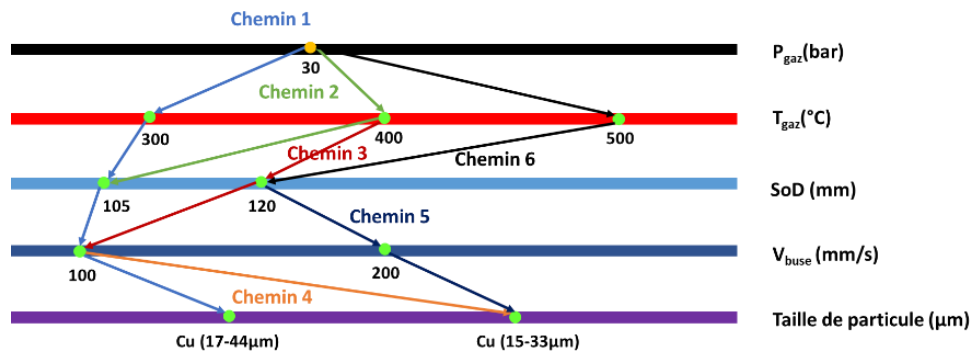


Figure 5.24. Chemin paramétrique défini pour les conditions V6.

Dans de telles conditions, le rendement de projection a légèrement augmenté à 88%, ce qui n'est pas si élevé par rapport aux conditions précédentes (V5). En effet, après le 1<sup>st</sup> passage de torche, une érosion de la matière a en effet pu être observée tandis qu'après la 2<sup>nd</sup>e passe, un délaminage sur quelques zones du substrat est à noter. Il est très clair ici que des phénomènes d'érosion et de délaminage perdurent après 5 passes (Figure 5.25). La zone interfaciale entre le revêtement et le substrat n'est d'ailleurs pas dense et peut être corrélée à la température du substrat (Figure 5.25b). En effet, malgré l'absence de mesure de la température en surface du substrat PEEK à 500°C, les valeurs mesurées à 400°C ont conduit néanmoins à 230°C, valeur largement supérieure au Tg du matériau (Figure 5.4).

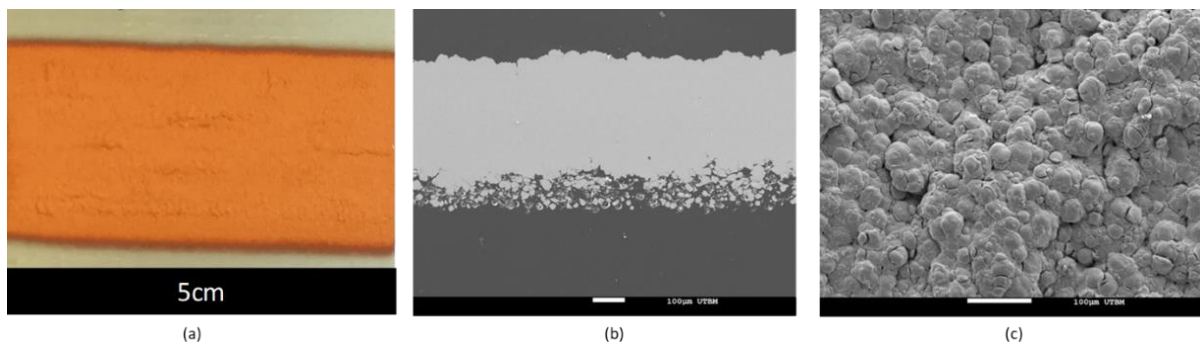


Figure 5.25. Dépôt de Cu sur PEEK obtenu dans les conditions V6 après 5 passes : vue de dessus du revêtement (a), image MEB en coupe (b), image MEB en surface du revêtement (c).

Afin de compenser cet effet thermique, la distance de projection a encore pu être augmentée comme le récapitulent les conditions **V7 (500°C, 200mm/s, 135mm)** (Figure 5.26).

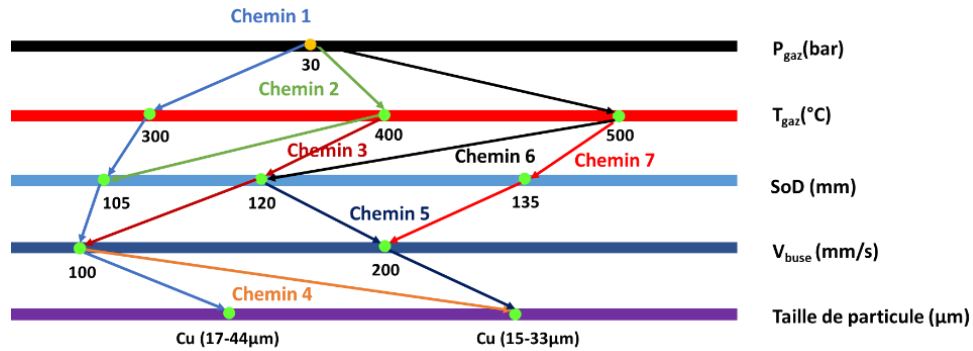


Figure 5.26. Chemin paramétrique défini pour les conditions V7.

Comme prévu, le rendement de projection a légèrement augmenté pour atteindre 90%. L'éloignement du substrat (augmentation de la distance de projection) a tendance en effet à réduire la vitesse des particules avant leur impact. De telles conditions peuvent alors être favorables d'un point de vue érosion même si de faibles traces peuvent encore être observées (Figure 5.27). Certes, l'interface est toujours peu dense avec peu de déformation plastique des particules (Figure 5.27b) mais vue en surface, des déformations élevées avec peu de cratères peuvent être révélées (Figure 5.27c). Par réduction de la vitesse des particules (due à l'éloignement du substrat), des changements phénoménologiques peuvent donc être notés même s'il subsiste toujours quelques indicateurs de rebonds en particulier pour les petites particules (Figure 5.27c marqué comme 1). La vue en surface montre également quelques phénomènes de décohésion (Figure 5.27c marqué comme 2) entre particules qui peuvent conduire à une réduction du rendement pendant la projection dès lors que ces particules faiblement liées peuvent se détacher sous l'effet de la force de pression. La section transversale du revêtement (Figure 5.27b) confirme d'ailleurs de tels aspects avec une surface pas très uniforme en cohérence avec les effets de rebond et de délaminage.

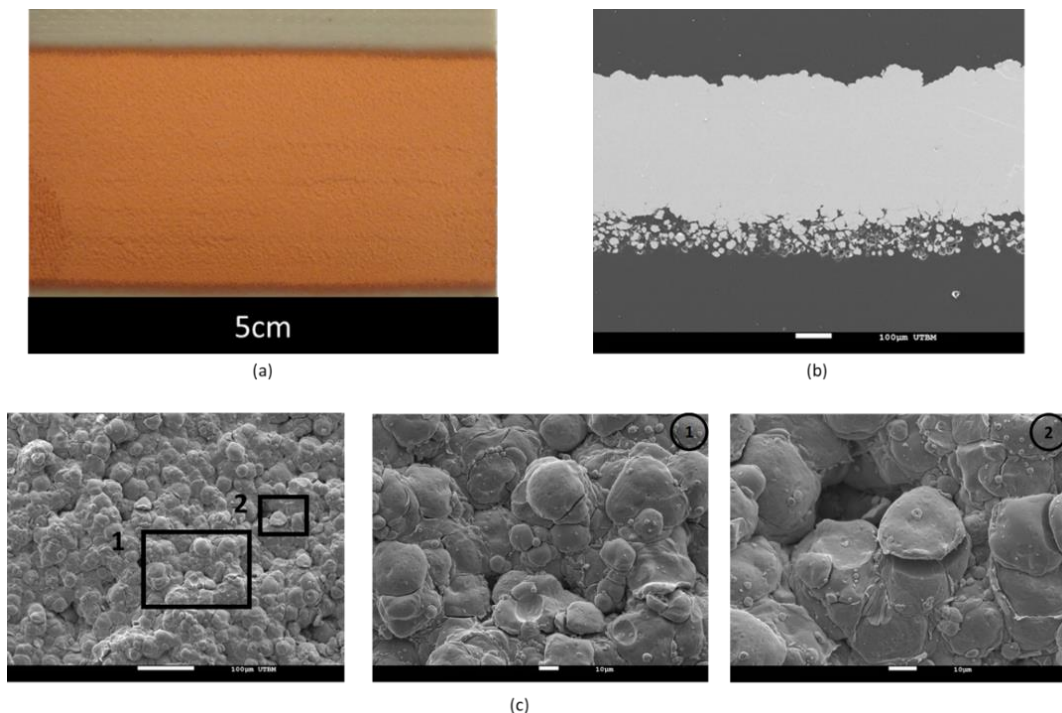


Figure 5.27. Dépôt de Cu sur PEEK obtenu dans les conditions V7 après 5 passes : vue en surface du revêtement (a), image MEB en coupe (b), image MEB en surface du revêtement (c).

Enfin, fort de tous ces éléments et différents tests, un chemin paramétrique finale **V8 (500°C,300mm/s,135mm)** a donc été déployé (Figure 5.28) en ajustant la vitesse transversale afin de diminuer encore le débit de matière à considérer.

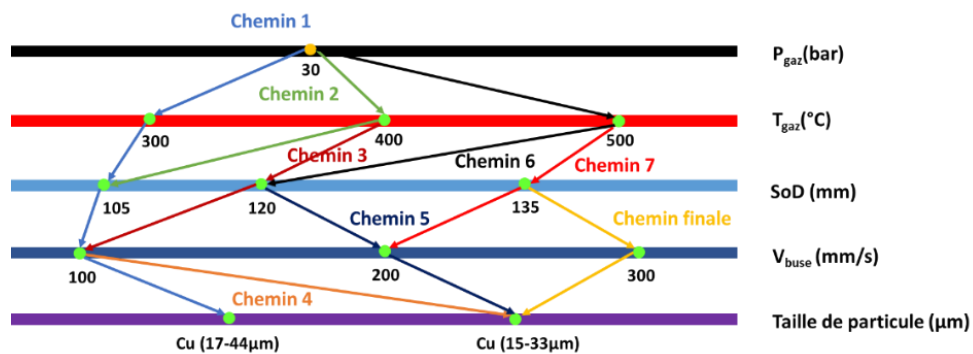


Figure 5.28. Chemin paramétrique défini pour les conditions V8.

Le rendement de projection obtenu dans de telles conditions est d'environ 91%. La surface supérieure des revêtements présente un dépôt relativement régulier sans trace d'érosion ni de délamination (Figure 5.29a). L'observation en coupe (Figure 5.29b) confirme de même la formation d'un revêtement dense même si les propriétés interfaciales du couple semblent encore perfectibles. Encore une fois, aucune amélioration d'un point de vue déformation des particules de Cu n'apparaît à l'interface, très certainement à relier aux propriétés ductiles du matériau PEEK. De plus, la température du gaz transfère suffisamment de chaleur pour assouplir le matériau en surface. Néanmoins, la vue en surface du revêtement montre les particules de Cu hautement déformées ce qui indique un certain compactage des particules les unes avec les autres dès lors que la première couche de métal est établie (Figure 5.29c). La surface semble donc plus uniforme par rapport au cas précédent comme en témoigne la Figure 5.29b.

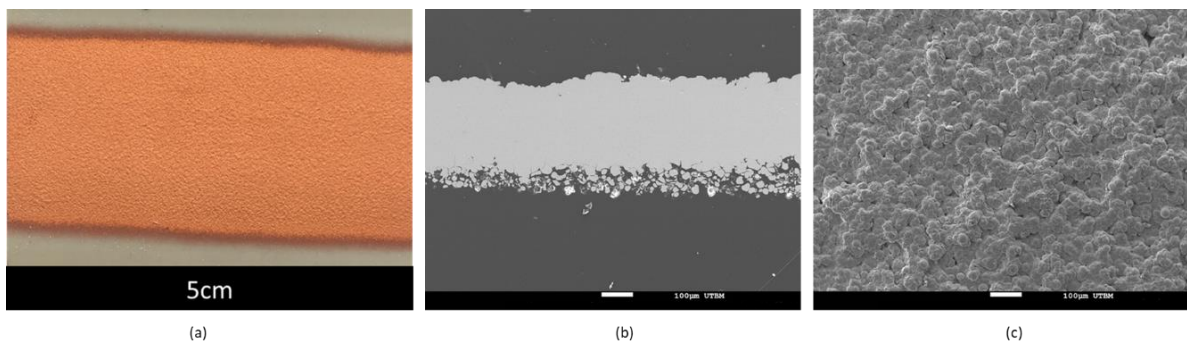


Figure 5.29. Dépôt de Cu sur PEEK obtenu dans les conditions V8 après 5 passes : vue de dessus du revêtement (a), image MEB en coupe (b), image MEB en surface du revêtement (c).

En raison des problèmes d'érosion, de délamination et de l'impossibilité d'augmenter encore la température de traitement, il est impossible d'obtenir un revêtement métallique sur PEEK avec un rendement de projection de 100%. Malgré tout, un rendement de projection de 91% a néanmoins pu être mesuré à l'aide d'une approche empirique résumée dans le Tableau 5.5. Fort de tels revêtements, une caractérisation s'impose donc en vérifiant un certain nombre de propriétés telles que la conductivité électrique, la porosité etc.

Tableau 5.5. Récapitulatif du processus d'Optimisation du rendement de projection pour le cas de dépôts de cuivre sur substrat de PEEK.

Paramètres	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	Ref. [141]
Température du gaz (°C)	300	400	400	400	400	500	500	500	300
Vitesse transversale (mm/s)	100	100	100	100	200	200	200	300	50
Distance de projection (mm)	105	105	120	120	120	120	135	135	30
La taille des particules (µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (17-44µm)	Cu (15-34µm)	Cu (15-34µm)	Cu (15-34µm)	Cu (15-34µm)	Cu (15-34µm)	Cu (17-42µm)
DE	67%	30%	82%	83%	87%	88%	90%	91%	>50

## 5.2 Caractérisation des propriétés du revêtement

Les revêtements de cuivre étant maintenant élaborés sur les substrats de PEEK avec des conditions affinées, une caractérisation plus approfondie des propriétés de ces nouveaux matériaux bi-couches est alors envisagée. Après une observation générale du dépôt (mesures du profil), des études internes au sein du matériau sont alors abordées comme l'analyse du taux de porosité suivant les conditions d'élaboration, la teneur en oxydes (gage de qualité d'un point de vue électrique) pour terminer enfin par la conductivité électrique des matériaux qui est l'un des objectifs de la métallisation du PEEK.

### 5.2.1 Evaluation du profil de matière (profilomètre)

Pour estimer l'impact des paramètres de projection sur les conditions d'élaboration, des profils 2D des surfaces ont été développés dans les conditions optimales identifiées au cours de cette étude. En premier lieu, seule la vitesse de balayage a été étudiée (Tableau 5.6).

Tableau 5.6. Paramètres de projection optimisés retenus pour les mesures de profilométrie.

Cases	Pression (bar)	Température de gaz (°C)	Vitesse de balayage (mm/s)	Distance de projection (mm)
V8	30	500	300	135
V7	30	500	200	135

Comme l'illustre la Figure 5.30, le cordon semble relativement uniforme quelles que soient les conditions d'élaboration.



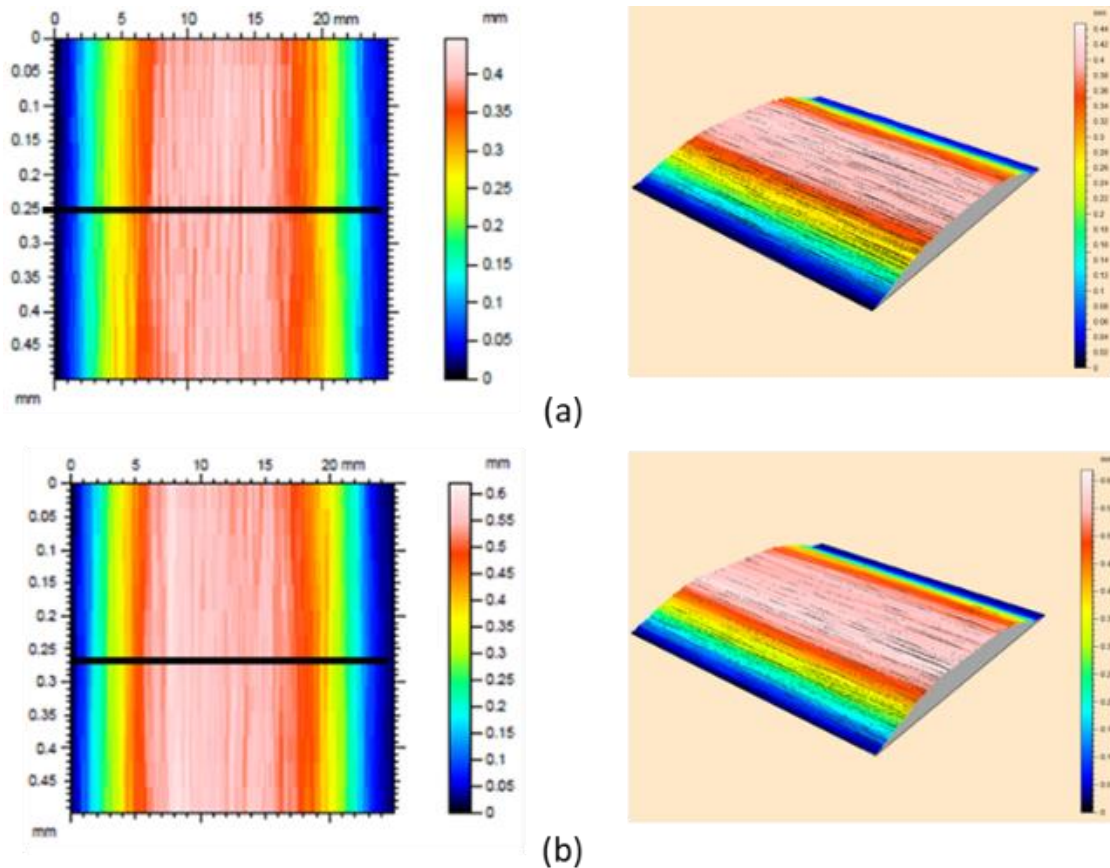


Figure 5.30. Profil de surface 2D obtenus dans les conditions de projection finales V8 (a) et V7 (b).

En termes de profil, la Figure 5.31 compare d'ailleurs les deux conditions et témoigne d'une épaisseur plus élevée à faible vitesse de passage (200mm/s) dès lors que le débit de matière impactant à un instant donné devient plus important. Le dépôt atteint quelques centaines de microns d'épaisseur mais le profil n'apparaît néanmoins pas entièrement uniforme avec de nombreuses fluctuations. En effet, si la vitesse transversale est faible, l'apport de chaleur s'accumule et peut induire un impact sur le profil et les propriétés des revêtements. Tan et al. par exemple ont étudié l'effet des vitesses de balayage sur les propriétés des revêtements (Ti64 ELI) et ont constaté que l'augmentation de la vitesse (100, 300 et 500 mm/s) entraîne une diminution de la rugosité de surface (8,89, 8,76 et 7,23 $\mu$ m, respectivement) [97]. Ceci est assez évident compte tenu de la déformation plastique sévère des particules, accentuée par leur distribution plus ou moins importante. C'est exactement ce qui semble se produire dans notre cas où une **vitesse transversale plus élevée a donné un profil beaucoup plus uniforme avec de petites fluctuations**. D'autre part, à une vitesse réduite (V7), il en résulte une rugosité de surface plus élevée qui peut être attribuée à l'épaisseur par passe de matière (grande quantité de particules impactantes) tout comme aux phénomènes de rebond et d'érosion (Figure 5.27c)). Ainsi, la rugosité de surface tend donc à s'accroître avec l'apparition de pics prononcés. Il existe alors une combinaison optimale des paramètres nécessaires pour une distribution beaucoup plus uniforme des particules. Lorsque l'on compare par exemple ces profils avec la variante paramétrique finale (vitesse transversale V8 -300mm/s), la présence d'excroissances (pics) apparaît beaucoup plus aléatoire (Figure 5.31), le profil semble plus lisse (plus parabolique sans pics élevés), ce qui suggère de meilleures conditions d'impact des particules. Ceci est important car les meilleures conditions d'impact des particules se traduiront par de meilleures propriétés de revêtement



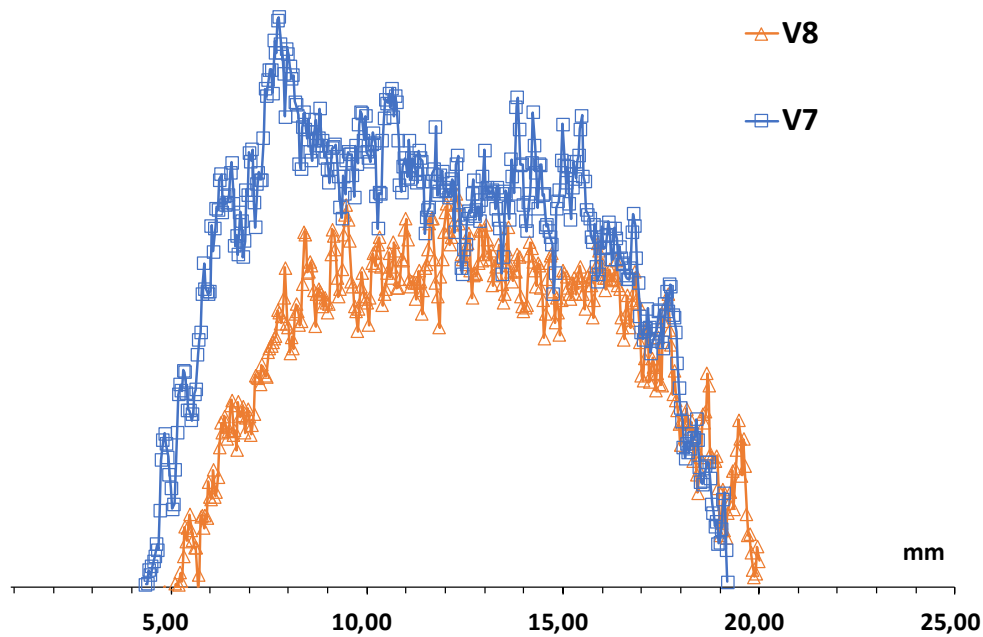


Figure 5.31. Comparaison du tracé du profil de surface entre V8 et V7.

De la même façon, il est également important d'observer l'influence du changement de température sur le profil de surface des revêtements. Pour cela, deux conditions ont été comparées (Tableau 5.7).

Tableau 5.7. Paramètres de projection optimisés retenus pour les mesures de profilométrie.

Cases	Pression (bar)	Température de gaz (°C)	Vitesse de balayage (mm/s)	Distance de projection (mm)
V6	30	500	200	120
V5	30	400	200	120

Comme l'illustre la Figure 5.32, **une température d'entrée de gaz plus élevée (500°C) semble générer un profil de surface plus rugueux par rapport à des conditions moins énergétiques (400°C)**. Cela peut être attribué à la forte déformation plastique des particules de cuivre qui peut différer suivant leur taille (effet de granulométrie). Pour envisager de tels comportements, les conditions cinétiques des particules se doivent bien évidemment d'être rappelées compte tenu de la forte influence de la température du jet sur les particules. En effet, comme le montrent les résultats par simulation 2D, les particules peuvent atteindre des vitesses différentes selon les conditions thermiques, à savoir : 515m/s à 500°C de gaz propulseur contre 488m/s à 400°C et se traduire donc par des forces de collision variables sur le substrat. Ainsi, en raison de cette différence de vitesse, le comportement au choc et les déformations associées diffèrent pour les deux températures. Il est à noter qu'à une température de gaz élevée (V6), une érosion peut être remarquée dès le 1<sup>er</sup> passage tandis qu'après le 2<sup>ème</sup> passage, un délaminage sur quelques zones de la surface du substrat peut être révélé (Figure 5.25a). L'apparition de ces problèmes est attribuée à l'augmentation de la vitesse des particules et à l'accumulation de chaleur (augmentation de la chaleur après plusieurs passages).

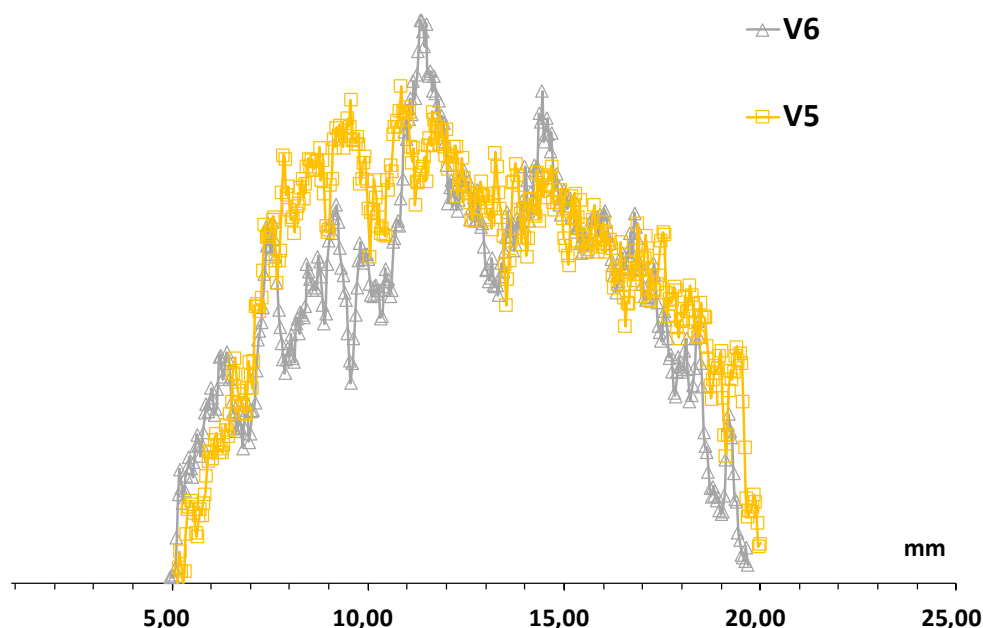


Figure 5.32. Comparaison des profils suivant la température d'entrée du gaz : V6 et V5 (5 passes).

A 500°C, un fort pic apparaît au centre des revêtements, comme précédemment démontré (section 5.1.3) où il évoque clairement l'érosion survenue lors du 2<sup>ème</sup> passage. De plus, la couche supérieure du revêtement montre une tendance au gonflement qui peut s'expliquer par la température élevée du gaz (Figure 5.25a). L'effet thermique expose donc clairement la surface du matériau après érosion.

En complément de tous ces éléments, la distance de projection peut également entraîner des évolutions dans les conditions d'impacts des particules et donc des profils de matière. La Figure 5.34 par exemple, relate l'influence de deux distances testées : 135 et 120mm comme rappelé dans le Tableau 5.8.

Tableau 5.8. Paramètres de projection optimisés retenus pour les mesures de profilométrie.

Cases	Pression (bar)	Température de gaz (°C)	Vitesse de balayage (mm/s)	Distance de projection (mm)
V7	30	500	200	135
V6	30	500	200	120

On constate que le profil semble inégal pour les deux cas. À une distance de projection plus élevée (135mm pour le cas **V7**), l'irrégularité des pics apparaît en effet moindre par rapport aux conditions **V6**. Par simulation, il est à noter en effet que la température de la particule atteint 250°C en sortie de buse pour descendre en dessous de 170°C avant d'atteindre la surface du substrat (simulation 1-D). Une telle diminution est principalement attribuée à l'interaction de la particule avec l'environnement atmosphérique. Ces particules pourraient alors avoir un fort impact sur la surface du substrat et conduire à des phénomènes d'érosion. Néanmoins, simultanément, la vitesse des particules diminue avec l'augmentation de la distance de projection comme démontré par Li et al. pour différentes tailles de particules (Figure 5.33) [89]. Ainsi, avec la réduction de leur vitesse, certaines particules peuvent être affectées par la dynamique de l'écoulement (chapitre 3) et entraîner alors une dispersion. Des impacts obliques sur la surface du substrat peuvent ainsi se produire et entraîner une déformation surfacique (perte de la vitesse normale des composants) [35]. A l'inverse, lorsque la distance de

projection diminue (**cas V6 ; 120mm**), les irrégularités de profil tendent toujours à s'accroître compte tenu de la plus forte concentration des particules de vitesse normale (Figure 5.34).

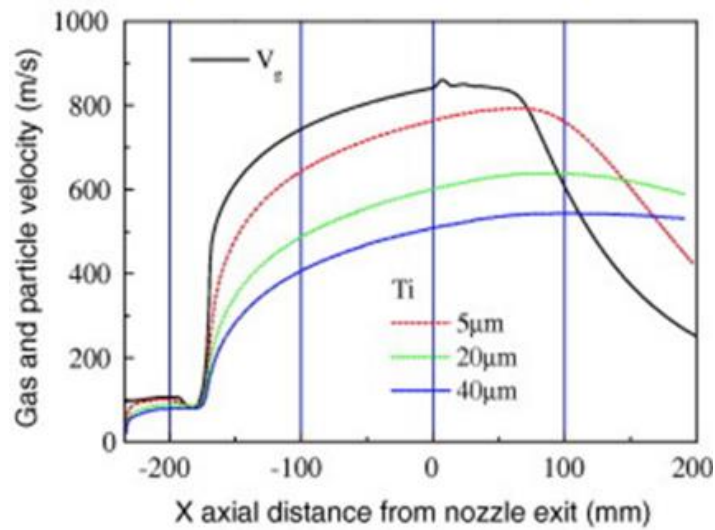


Figure 5.33. Changements de vitesse des particules le long de l'axe de la buse sans présence de substrat pour les poudres de Ti dans les conditions de projection (28bar, 520°C, 200mm/s) [89].

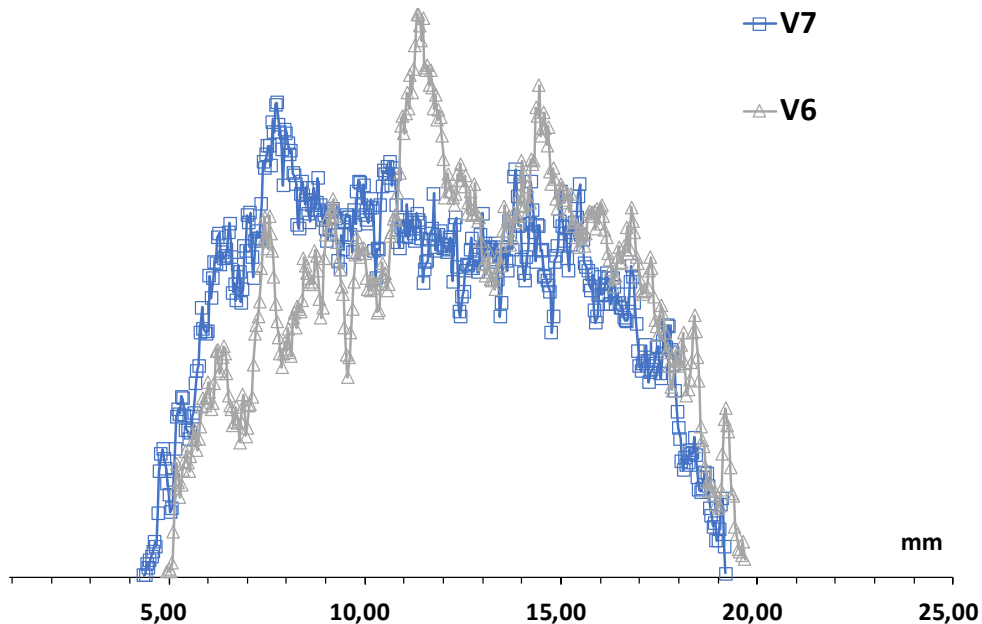


Figure 5.34. Comparaison des profils suivant la distance de projection : cas V7 et V6.

Le profil généré dans les conditions **V7** indique donc clairement une **meilleure uniformité du jet de poudre**. L'augmentation de la distance de projection crée en effet une réduction des forces de collision qui par augmentation (conditions **V6**) peuvent à l'inverse provoquer des phénomènes d'érosion des particules et créer ainsi beaucoup plus de rugosité (Figure 5.34).

Ainsi, sur la base de tous ces paramètres, il semble clair qu'à vitesse optimale de balayage (transversale) en combinaison avec une distance de projection adéquate, un profil parabolique favorable à l'élaboration d'un dépôt de « bonne qualité » peut être envisagé comme défini dans les conditions V8. Une caractérisation au cœur de la matière s'impose alors maintenant.

### 5.2.2 Caractérisation de la porosité

Le Cold-Spray à haute pression produit des dépôts relativement exempts de défauts majeurs visibles compte tenu entre autres de la haute pression du gaz et de sa température élevée. Suivant les conditions d'élaboration (Tableau 5.9), quelques variations peuvent néanmoins être observées comme en témoigne la Figure 5.35. Bien que très faible, la porosité des revêtements peut en effet fluctuer de quelques pourcents compte tenu de la zone d'observation (analyses d'un cliché).

Tableau 5.9. Paramètres de projection retenus pour les mesures de la porosité.

Cases	Pression (Bar)	Température de gaz (°C)	Vitesse de balayage (mm/s)	Distance de projection (mm)
V5	30	400	200	120
V6	30	500	200	120
V7	30	500	200	135
V8	30	500	300	135

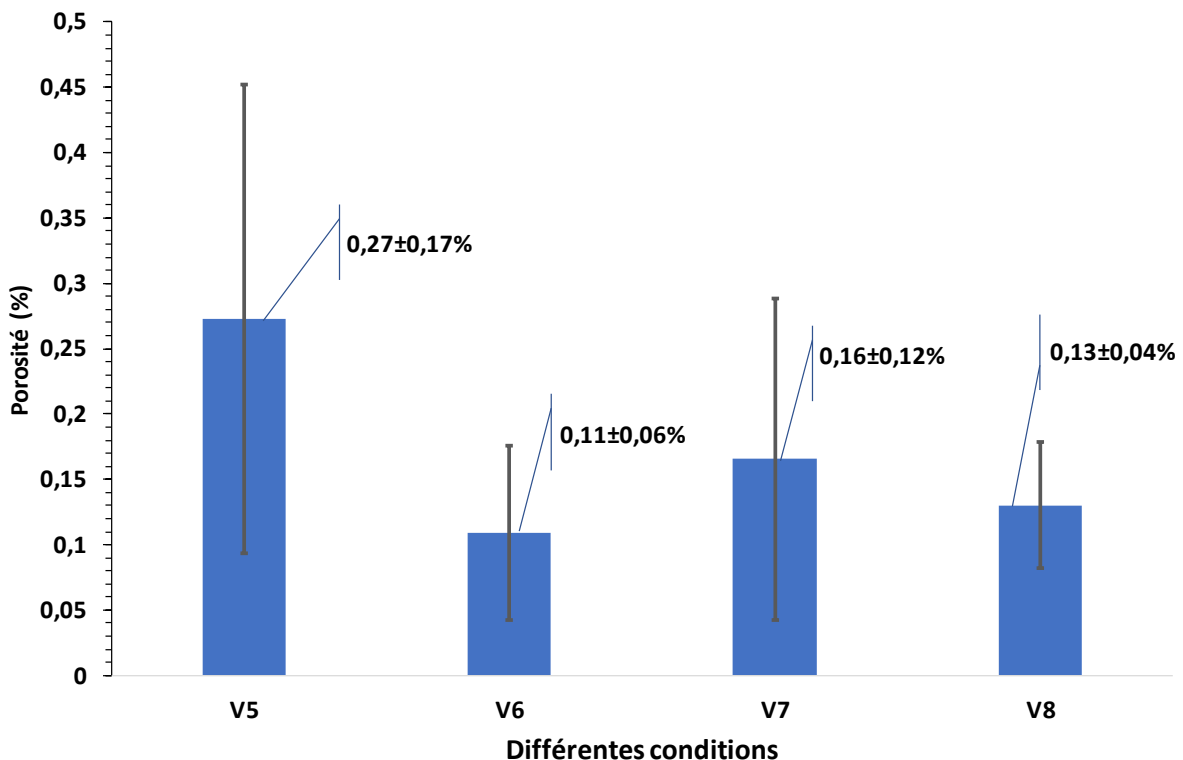


Figure 5.35. Evolution de la porosité des revêtements suivant les conditions d'élaboration : V5, V6, V7, et V8.

Pour visualiser de tels phénomènes, des observations en coupe des revêtements ont d'ailleurs été réalisées (Figure 5.36), révélant une densité certaine quel que soit les conditions d'élaboration. Dans tous les cas, les matériaux apparaissent homogènes et réguliers. Au travers des conditions énergétiques, la déformation des particules de cuivre et leur compactage semblent effectivement confirmés comme l'illustre la Figure 5.37 après attaque chimique. Dans tous les cas, la porosité des revêtements est inférieure à 1%, ce qui garantit généralement une certaine qualité de revêtement d'un point de vue propriétés physiques en particulier [141].

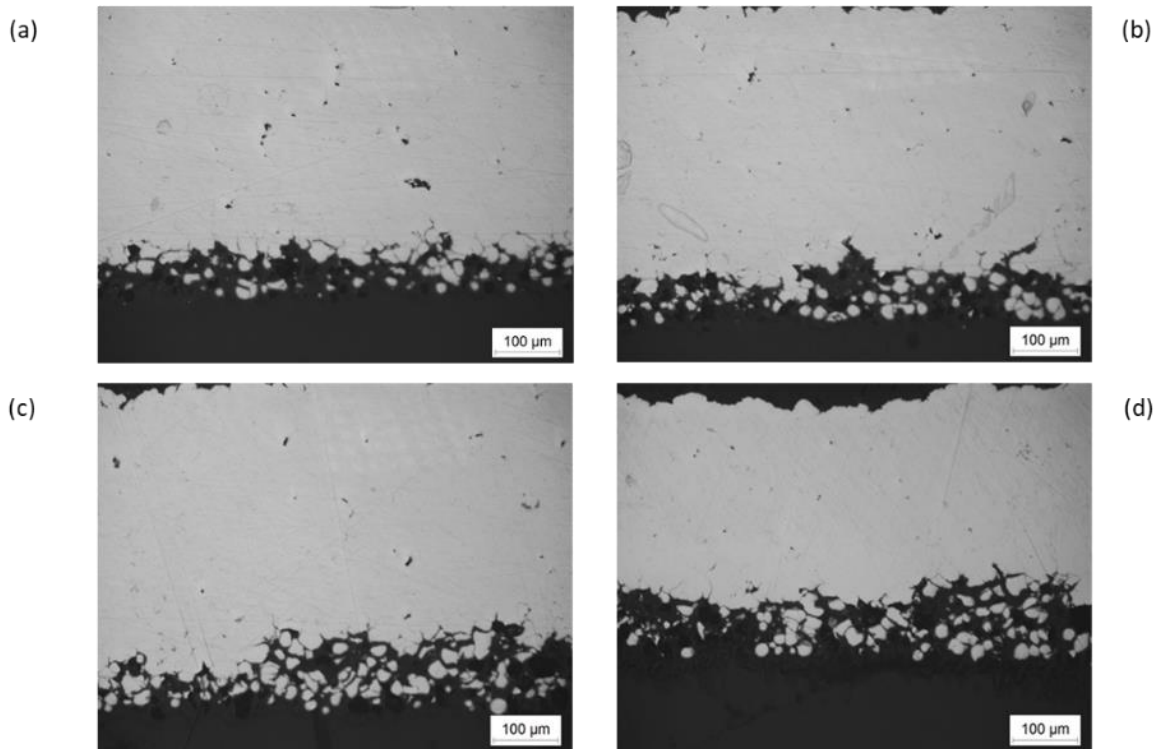


Figure 5.36. Microscopies optiques des sections transversales des revêtements élaborés dans les conditions : V5 (a), V6 (b), V7 (c) et V8 (d).

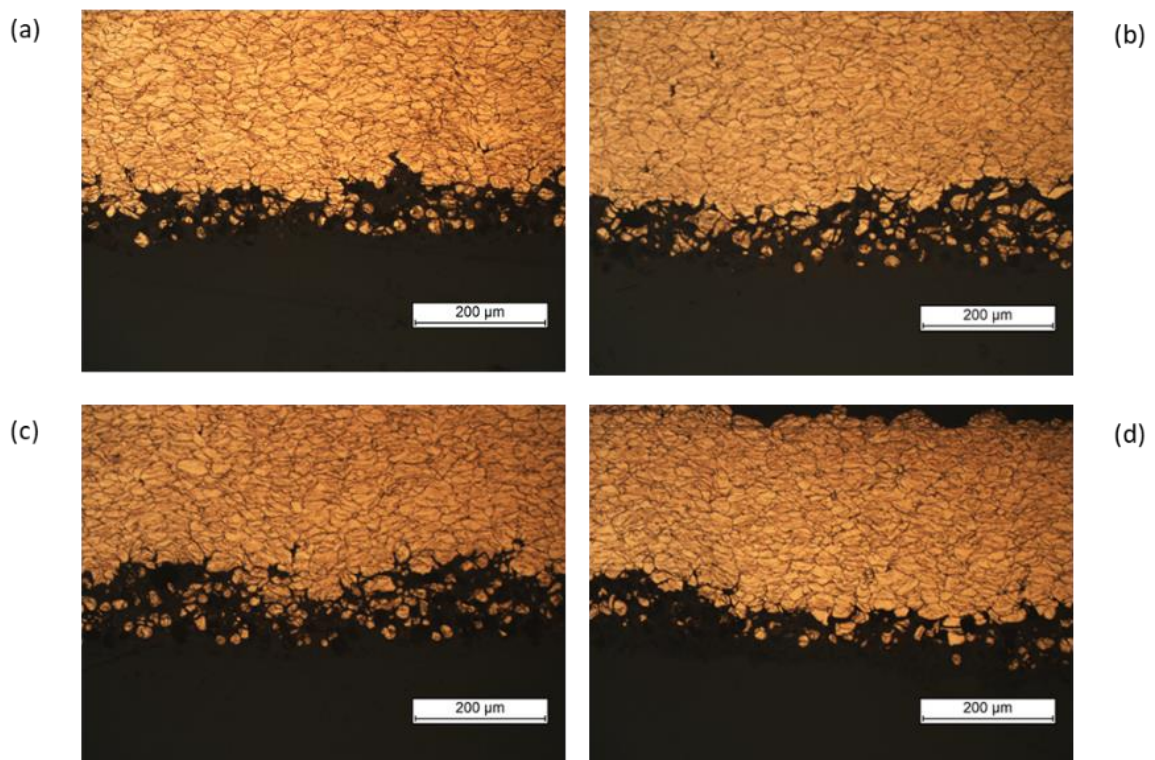


Figure 5.37. Microscopies optiques après attaques chimiques des revêtements élaborés dans les conditions : V5 (a), V6 (b), V7 (c) et V8 (d).

Comme mentionné précédemment, les taux de porosité sont très faibles et ceci est principalement dû aux conditions de projection des matériaux. Selon les conditions paramétriques, il est à remarquer en

effet un taux de porosité élevé pour le cas V5, certainement dû à la faible température du gaz de fonctionnement conduisant à une faible vitesse de particules [79]. Il en résulte alors une déformation plastique moindre des grains de poudre pendant le processus de projection ce qui conduit à une porosité plus élevée [235]. A l'inverse, lorsque la température du gaz augmente (cas V6), la vitesse des particules augmente aussi en raison des forces de traînées plus puissantes agissant sur la matière. Une telle variation entraîne donc une déformation plastique plus élevée de la particule (Figure 5.37b) et conduit à une réduction du facteur de porosité [236].

Ainsi, quelques fluctuations en termes de densité peuvent être évaluées au travers de ces différents paramètres principalement dues aux variations de vitesses d'impacts induites par les distances de projection et de la dispersion des jets de poudre.

En complément de tels effets, la vitesse transversale conduit aussi à divers résultats susceptibles d'être optimisés. Avec l'augmentation de la vitesse de balayage par exemple, la réduction de la température du dépôt associée à la diminution du nombre de particules martelant le substrat conduit à des taux de porosité élevés comme l'ont déjà démontré Tan et al. [97]. A faible vitesse (100mm/s), un taux de porosité de 0,5% a donc été mesuré contre des valeurs plus élevées (2,7 et 3,2%) à 300mm/s et 500mm/s respectivement.

De même, il est également important d'analyser l'interface substrat-revêtement où une grande diversité morphologique peut être notée. En effet, toutes les particules ne présentent pas la même forme, le même taux d'étalement (certaines apparaissent d'ailleurs encore sphériques, Figure 5.38) et de nombreuses microfissures entre les particules peuvent de plus être détectées (Figure 5.38). Pour expliquer de tels phénomènes, il est important de se remémorer les conditions d'impact. En effet, en raison de la faible dureté du substrat de PEEK, la déformation plastique des particules de cuivre est souvent insuffisante lors de la construction de la première couche. Tel que rapporté par King [237], le mécanisme de liaison est plutôt dû à un verrouillage mécanique par capture des particules de cuivre au sein du matériau organique ce qui leurs permet de pénétrer dans le substrat PEEK. C'est pourquoi, compte tenu de ces conditions particulières d'impacts, des particules encore sphériques peuvent alors être visualisées avec une mauvaise cohésion ou adhérence entre elles, des microfissures, voire même de la porosité.

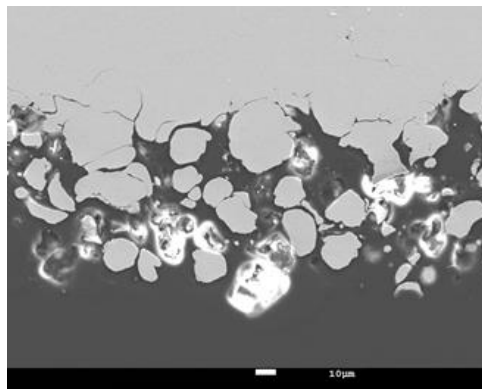


Figure 5.38. Microscopies optiques des sections transversales montrant de nombreuses microfissures entre les particules de Cu non déformées dans les conditions d'élaboration V8.

En bref, la déformation plastique est bien évidente dans tous les cas et, à l'interface également, il y a une diffusion des particules avec moins de déformation. L'augmentation et la diminution de la porosité de V5 à V8 indiquent clairement néanmoins l'influence de différents paramètres en relation avec la déformation plastique (due à la compaction) des particules de Cu. Il est difficile de modifier le comportement des particules à l'interface, même avec d'autres paramètres, en raison de la nature du PEEK.



### 5.2.3 Teneur en oxyde des revêtements

La teneur en oxyde des revêtements peut être un paramètre important selon les propriétés recherchées comme en termes de conductivité électrique par exemple. En effet, si la présence d'oxygène est révélée entre les particules, un problème de transfert de charges peut être avéré, ce qui conduit souvent à une faible conductivité électrique. Comme l'illustre la Figure 5.39, des taux d'oxydes à hauteur de quelques pourcents ont pu être mesurés selon les paramètres d'élaboration V5, V6, V7 et V8 (Tableau 5.10).

Tableau 5.10. Paramètres de projection optimisés retenus pour les mesures de teneur en oxyde.

Cases	Pression (Bar)	Température de gaz (°C)	Vitesse de balayage (mm/s)	Distance de projection (mm)
V5	30	400	200	120
V6	30	500	200	120
V7	30	500	200	135
V8	30	500	300	135

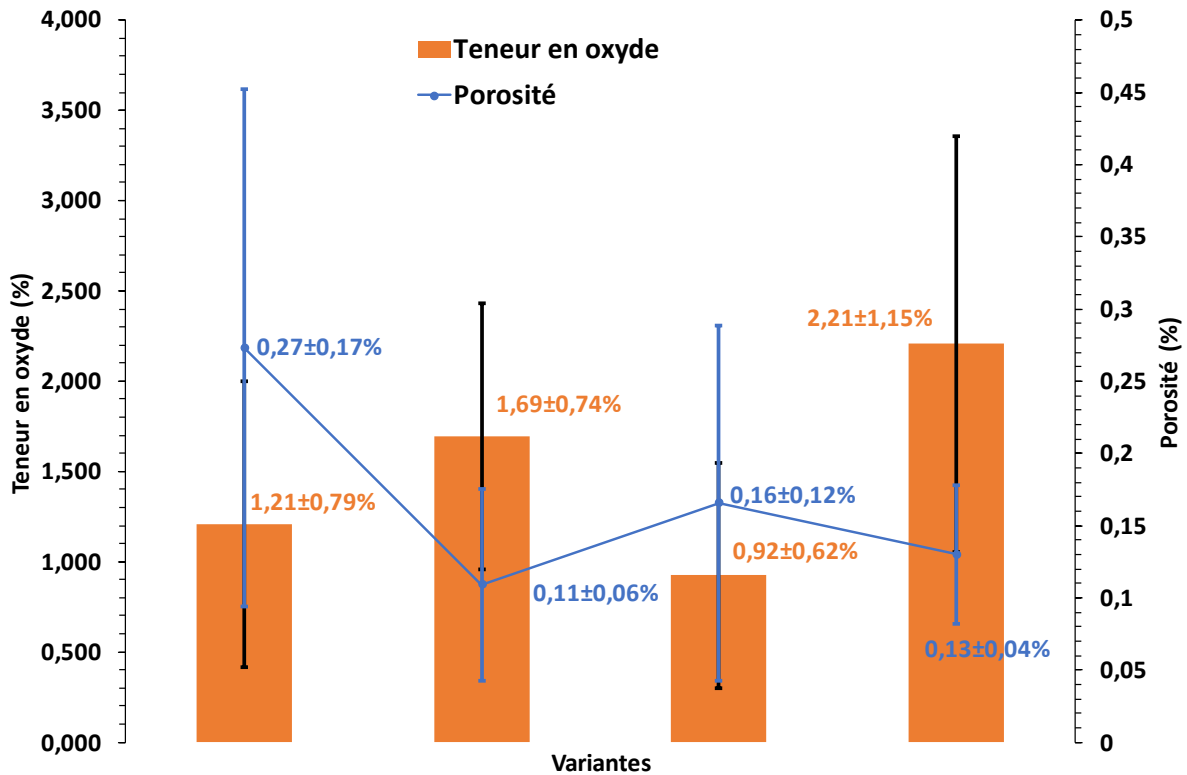


Figure 5.39. Evolution du taux de porosité avec la teneur en oxyde pour différentes conditions d'élaboration.

Les résultats obtenus sont comparativement très faibles d'un point de vue global et les valeurs de porosité peuvent également être corrélées avec la teneur en oxyde. Néanmoins, dans les conditions ultimes, une inversion est à noter et une légère augmentation de la teneur en oxyde malgré le faible taux de porosité apparaît et vice versa. En effet, suivant les conditions V8, une teneur en oxyde plus élevée est à relever, qui peut être principalement attribuée à l'augmentation de la vitesse transversale et de la distance de projection. Lorsque la compaction tend à se réduire lors de la projection (c'est-à-dire qu'il y a moins de déformation plastique des particules), un risque de piégeage de l'oxygène entre les particules peut en effet survenir.

De plus, une teneur en oxygène plus élevée ( $1,69 \pm 0,73\%$ ) a été remarquée aussi dans les conditions **V6** par rapport aux **V5** ( $1,21 \pm 0,79\%$ ) principalement due à l'augmentation de la température d'entrée des gaz qui transfère la chaleur en surface du substrat. L'oxydation développée dans les revêtements devient donc beaucoup plus élevée et se traduit par une teneur élevée en oxyde. A l'inverse, avec les paramètres **V7**, une faible teneur en oxyde ( $0,92 \pm 0,62\%$ ) est révélée (par rapport au cas **V6**) principalement due au faible apport de chaleur et à la plus forte dispersion des particules à la distance de projection retenue.

Enfin, comme l'illustre la Figure 5.39, il est important de noter **que la porosité et la teneur en oxyde sont inversement proportionnels**. À ce stade, nous ne sommes pas sûrs des différentes raisons et des analyses multiples (50 au lieu de 10) doivent donc être envisagées. Un plus grand nombre de points de mesure dans les revêtements donne en effet de meilleurs résultats. Néanmoins, l'effet de telles caractéristiques sur la conductivité électrique des revêtements est connu et reconnu. C'est pourquoi, des mesures de conductivité électrique se doivent d'être abordées pour envisager alors leurs liens avec les caractéristiques structurales des revêtements.

## 5.2.4 Conductivité électrique des matériaux nouvellement élaborés

Pour bien conduire l'électricité, un matériau se doit d'être parfaitement homogène, sans défauts, afin de garantir une parfaite continuité électronique. D'un point de vue structural, cela implique alors une parfaite continuité au sein de la matière et entre les particules si un procédé de projection est retenu pour élaborer ce dernier. En projection à froid, fort de la pression élevée du gaz propulseur et de la vitesse élevée des particules, une certaine cohésion entre les particules peut être notée, assurée par la grande déformation particulaire et pouvant se traduire par un faible taux de porosité. Ainsi, il est à noter une certaine relation entre la conductivité électrique des revêtements projetés à froid avec la force cohésive des particules. De plus, dans le cas des métaux, la continuité élémentaire se doit d'être assurée afin de garantir la propagation du flux électronique. Le taux d'oxydes se doit donc d'être le plus faible possible afin de limiter toute variation de composition.

Ainsi, pour positionner les revêtements de cuivre élaborés par projection à froid à haute pression sur PEEK, les valeurs de conductivité électrique (Norme internationale de cuivre recuit - %IACS) ont été mesurées dans le cadre de cette étude et comparées au cuivre massif. Comme en témoigne la Figure 5.40, les valeurs des revêtements élaborés sur substrats de PEEK sont relativement proches et comparables à d'autres natures de substrats [238], [239], [240]. Les valeurs de conductivité électrique mesurées en termes de IACS (norme internationale de cuivre recuit) pour le revêtement de Cu sur un substrat PEEK varient entre **43% et 62,3%** des valeurs du cuivre brut (58MS/m).

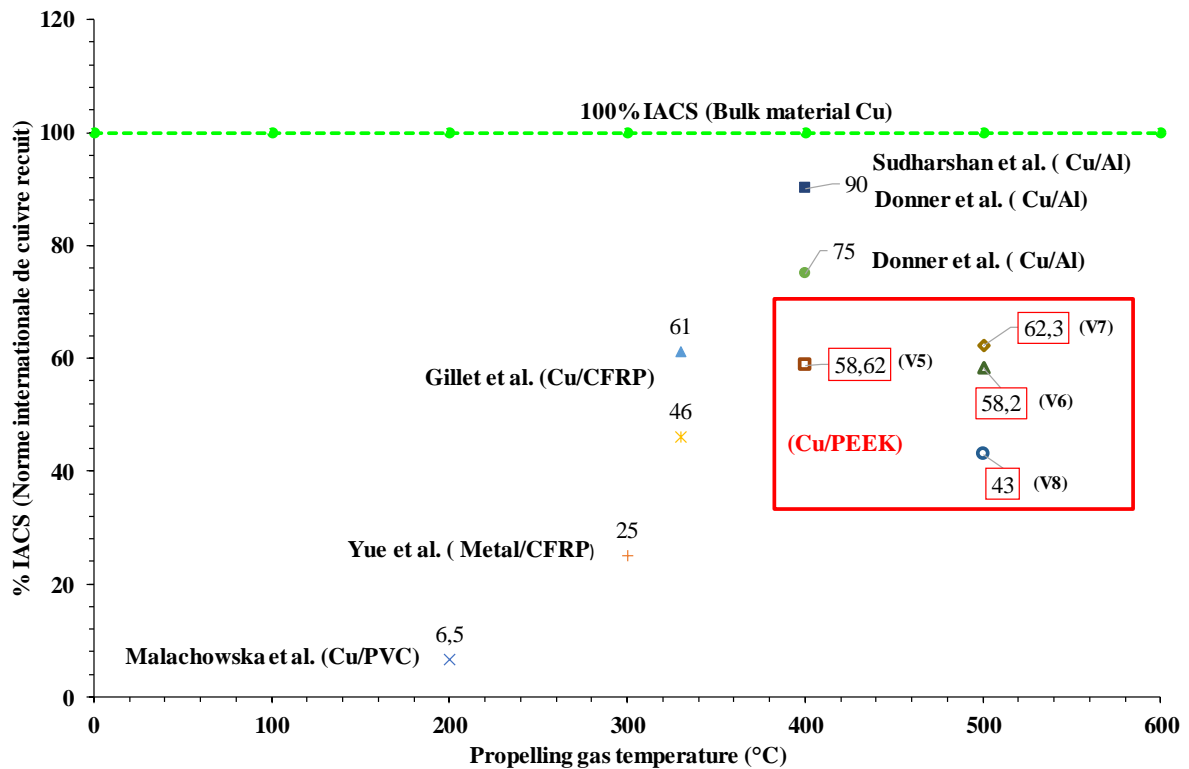


Figure 5.40. Comparaison de la conductivité électrique des revêtements de Cu suivant la nature des matériaux métalliques et polymères [238], [239], [240], [241].

A la lecture du graphique, il apparaît que les valeurs de conductivité des revêtements de cuivre élaborés sur substrats métalliques sont relativement bons conducteurs (90%) par rapport aux couples Cu/polymères. Comme démontré par Ganesan ([115] [50]), les paramètres de projection conduisent souvent à un martèlement important des particules entre elles avec un niveau thermique limité ce qui conduit plutôt à un revêtement de porosité réduite avec de faibles teneurs en oxydes.

La raison pour laquelle les conditions V7 (30bar, 500°C, 200mm/s, 135mm) présentent une conductivité électrique plus élevée par rapport aux autres paramètres, repose essentiellement sur l'optimisation des conditions de projection. En effet, la combinaison optimale de la distance de projection et de la vitesse transversale favorisent les meilleures conditions d'élaboration en particulier d'un point de vue vitesses d'impacts qui pourraient ne pas dépasser la vitesse d'érosion. Pour cette raison, la déformation plastique des matériaux semble alors appropriée pour conduire à un revêtement pouvant présenter de bonnes caractéristiques. De plus, comme illustré Figure 5.41, la diversité des grandeurs en termes de porosité et de teneurs en oxydes peut justifier toutes les variations de mesures. Il est très clair en effet que la **conductivité électrique la plus élevée (62,3 ± 1,81% IACS) est obtenue suivant les paramètres V7, caractéristiques d'un dépôt présentant une faible porosité (0,17 ± 0,12%) et une faible teneur en oxyde (0,92 ± 0,62%)**. Une certaine corrélation entre toutes ces caractéristiques semble alors évidente. Néanmoins, compte tenu des caractéristiques physiques ( $T_g = 160^\circ\text{C}$ ) et mécaniques du substrat (ductilité), il semble difficile d'élargir encore plus cette gamme de conductivité. La dispersion des particules de cuivre à l'interface revêtement-substrat ne permet pas en effet une parfaite cohérence entre les matériaux.

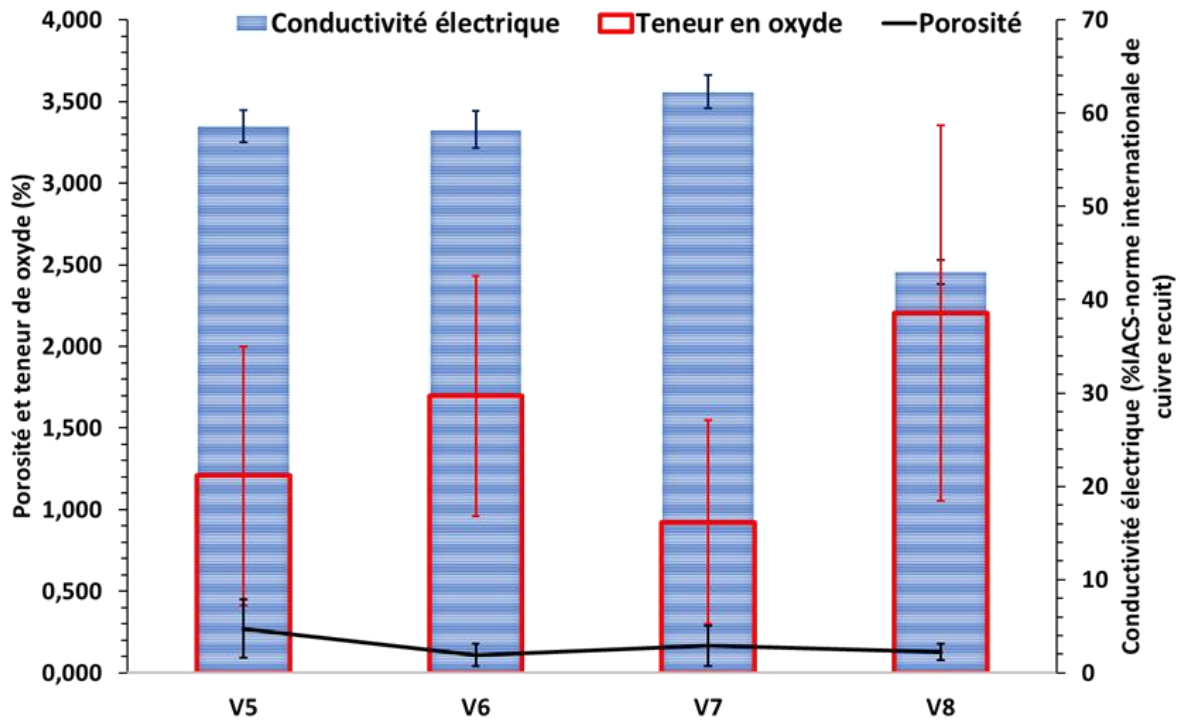


Figure 5.41. Evolution de la conductivité électrique des revêtements de Cu obtenus selon les conditions d'élaboration et comparaison avec les valeurs de porosité et de taux d'oxydes.

Dans la littérature, il est affirmé que les revêtements métalliques projetés à froid sur un substrat métallique peuvent atteindre jusqu'à 90%IACS de la conductivité du cuivre brut [242]. Dans ce contexte, nos résultats obtenus apparaissent donc faibles mais d'autres traitements doivent alors être considérés. Koivuluoto et al. par exemple ont rapporté qu'avec une conductivité électrique initiale de 79%IACS pour des revêtements métalliques élaborés par HPCS (couple métal-métal), il est possible d'augmenter cette conductivité à 90% IACS avec un traitement thermique adapté (400°C, pendant 2 heures) [243]. Malheureusement, de tels résultats peuvent apparaître difficiles à obtenir dans nos conditions compte tenu de la forte sensibilité thermique du substrat de PEEK.

### 5.2.5 Mesures d'adhérence

Enfin, pour terminer l'analyse phénoménologique, des mesures d'adhésion interfaciale ont été réalisées dans les conditions optimales d'élaboration (V8 - 30b, 500°C, 300mm/s, 135mm). Parce que l'objectif de cette étude était principalement d'optimiser le rendement de projection, seul un jeu de paramètres a donc été testé ici. Suivant les conditions de test normalisé (5 mesures), une valeur moyenne de **7.8±1.0 MPa** a donc été mesurée (Figure 5.42). Certes, la force d'adhérence est relativement faible mais l'objectif de ce travail portait uniquement sur les conditions de projection et non sur l'optimisation de l'interface. En effet, lorsque l'on compare les résultats avec d'autres données de la littérature (métal/métal -Cu/Al alliages), un fort décalage s'impose, qui confirme de fait la médiocre qualité interfaciale de ce couple de matériaux nouvellement élaboré [137]. Les problèmes de discontinuité de matière et de déformation des particules de cuivre se révèlent encore une fois et justifient ainsi l'intérêt de préparations de surface (grenailage, texturation, etc.) comme démontrées dans la littérature ([137], [157], [244]–[246]).

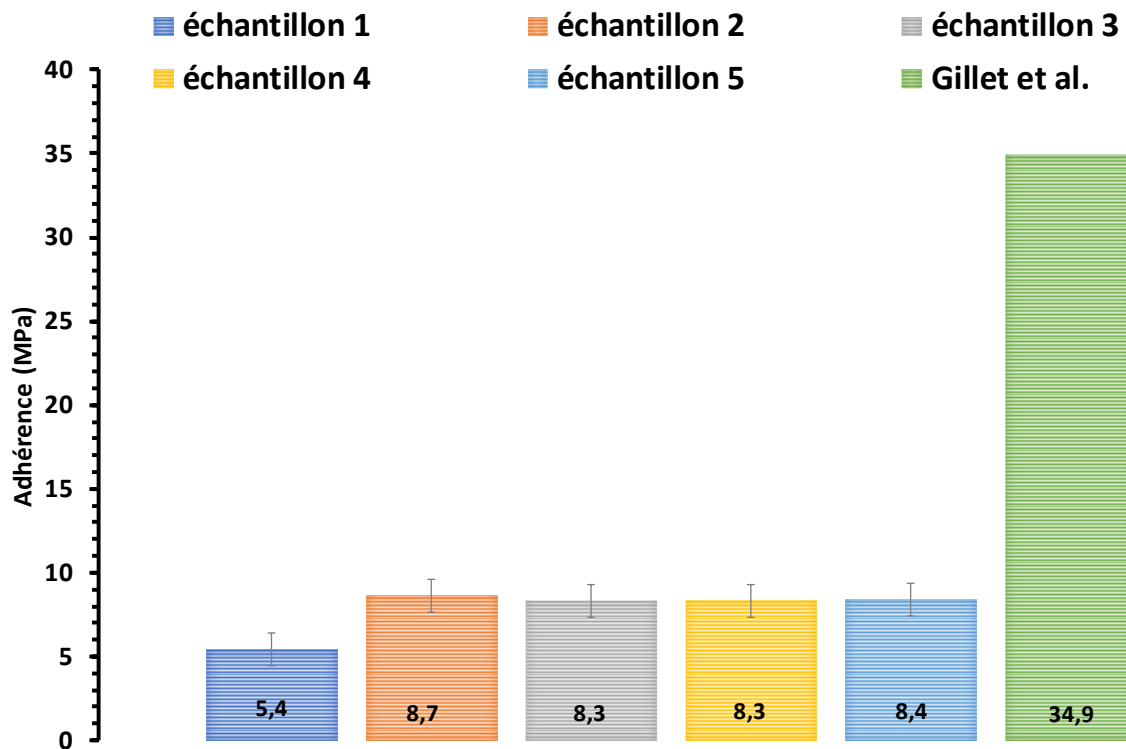


Figure 5.42. Evolution des valeurs d'adhérence pour les revêtements Cu/PEEK (cinq échantillons) et comparaison avec des résultats de la littérature [137]

Comme en témoigne le zoom de l'interface (Figure 5.43), des particules individuelles de cuivre se trouvent ancrées au cœur de la matière organique et potentiellement fragilisées (fissures) et sujettes à des phénomènes d'arrachement (cratères). Vus en surface, les faciès de rupture confirment d'ailleurs ces défauts de cohésion par la mise en évidence des cratères de rupture (Figure 5.44). Une telle interface apparaît alors sensible et fragile aux forces d'arrachement de la structure et altère de fait l'intégrité structurelle du revêtement métallique.

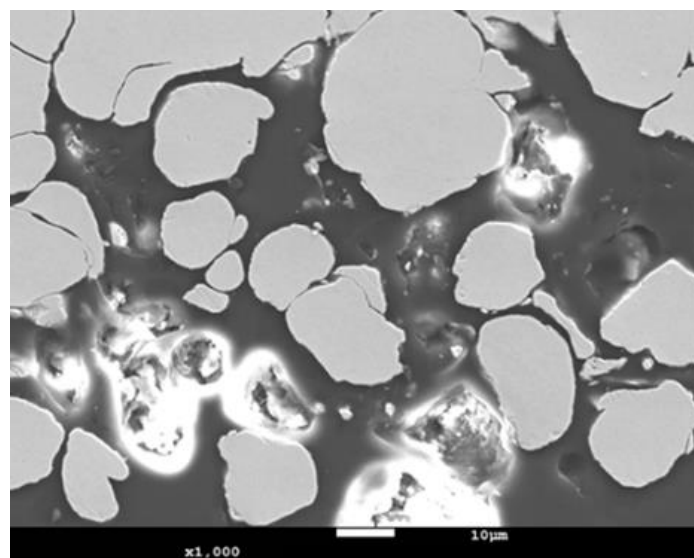


Figure 5.43. Observation MEB de l'interface Cu/PEEK (V8 - 30b, 500°C, 300mm/s, 135mm)

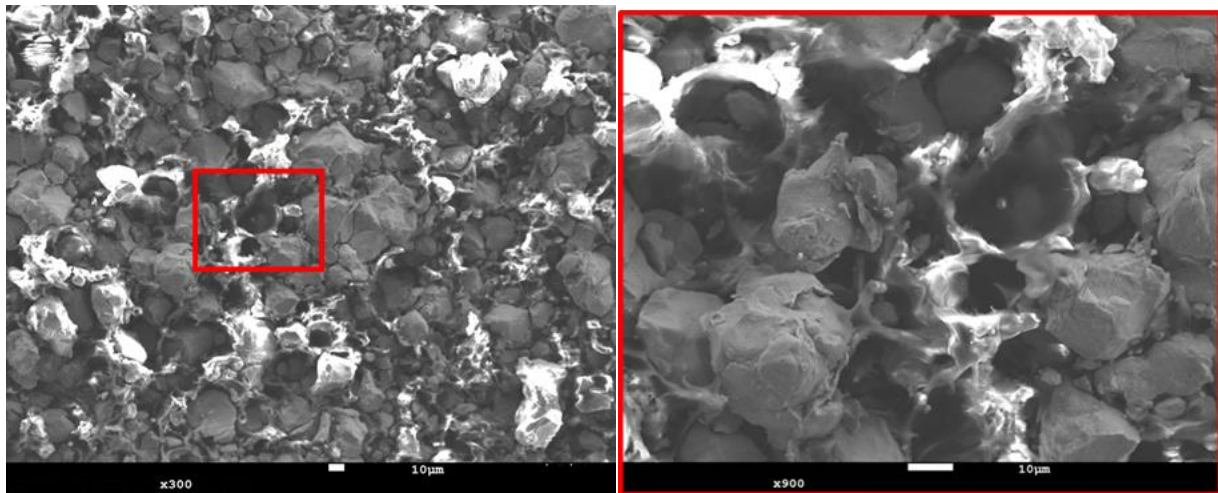


Figure 5.44. Faciès de rupture du couple Cu/PEEK (V8 - 30b, 500°C, 300mm/s, 135mm).

Une nouvelle étude plus axée sur l'optimisation des propriétés interfaciales s'impose donc !

## Conclusion et positionnement

Le chapitre 4 a apporté une meilleure compréhension du comportement cinématique des poudres en projection à froid en expliquant les difficultés d'amélioration du rendement de projection. C'est pourquoi dans notre cas, la projection à haute pression s'est imposée comme possibilité d'augmentation de la vitesse des poudres pour un rendement optimal. La métallisation d'un substrat polymère dans ces conditions est un champ d'investigation nouveau dans la littérature qui a longtemps préconisé la projection à basse pression afin d'éviter une exposition thermique indésirable. Dans ce chapitre, on a voulu explorer le travail à haute pression sur une large plage de température pour atteindre un rendement supérieur à 90% lors de la métallisation d'un substrat de PEEK. Une étude préliminaire consistait à cerner la plage opératoire favorable à la formation d'un dépôt en partant d'une principale conclusion tirée des chapitres précédents : Il existe une fenêtre de projection directement liée à la distance de projection et bornée par deux phénomènes liés à la dégradation du revêtement d'une part et à la dispersion des poudres d'autre part. Avec une granulométrie de 17-44µm, les observations ombroscopiques ont identifié une distance uniforme du jet de poudres inférieure à 60 mm. Trois niveaux de pression ont alors été considérés (**10bar, 20bar, 30bar**) avec une température de gaz de **200°C**. L'observation du jet de poudres a **révélé que lorsque la pression du gaz augmente, le jet uniforme s'allonge**. Ceci est dû à l'augmentation de la **force de pression**. Avec une pression de 10bar, **le jet de poudre est uniforme jusqu'à une distance de 45mm en sortie de buse**. Pour les **pressions supérieures, la distance de jet uniforme s'étend jusqu'à 60mm**. On a trouvé que **le jet se dispersait après 60mm et devenait clairsemé au-delà de 90mm**. Contrairement à la projection basse pression dont la distance uniforme du jet est courte, la projection à froid à haute pression offre ainsi **l'avantage d'éloigner le substrat de la sortie de buse et de protéger le substrat PEEK d'une exposition thermique excessive**. L'exposition thermique quant à elle a été quantifiée à l'aide d'une caméra thermique sans contact (dispositif commercial Flir Camera). Préchauffer le gaz en-dessous de 200°C limite la température de surface du substrat à 130°C environ. De plus, **il n'y a pas d'effet significatif de la vitesse transversale de la buse sur la température de surface du substrat**. Mais il y a une légère baisse de cette température à mesure que la distance de projection augmente. Sans préchauffage du gaz, la température du substrat est de l'ordre de 40°C. Toutefois, cette condition ne permet pas la formation d'un revêtement, même si la pression de projection est réglée à sa capacité maximale (~25bar). Aucune trace de dépôt n'est perceptible en surface en raison de la faible vitesse des particules qui érodent juste le substrat. Une croissance de revêtement avec un rendement croissant est cependant possible avec un préchauffage du gaz à 400°C et une pression de 30bar. L'influence de la température (mesure thermique Flir Camera) sur le matériau montre d'ailleurs



qu'avec ces conditions opératoires, l'exposition thermique du substrat le situe dans la plage d'adoucissement thermomécanique. La combinaison de cet adoucissement avec la vitesse des poudres plus élevées explique donc la formation du revêtement. C'est donc le **chauffage du gaz** (préchauffage de 400°C) **combiné à la pression de projection** (30bar) qui ont été privilégiés dans cette étude tandis que les autres paramètres ont simplement été ajustés **pour permettre la croissance du revêtement avec un rendement optimal**. Ce travail d'ajustement par essais-erreur a été basé sur l'observation des phénomènes préjudiciables au bon développement du revêtement. En raison d'une absence de déformation mécanique suffisante des poudres lors de leurs collisions sur le substrat, il y a en général une compétition entre érosion, délaminage et cohésion. La première couche de poudres ancrées à la surface du PEEK peut en effet s'éroder lors des collisions ultérieures ou faire croître le revêtement si la vitesse de collision des poudres est suffisante pour permettre une inter cohésion. **Les observations fines de l'interface révèlent toutefois une faible déformation plastique avec des décohésions interfaciales entre les poudres**. Ces zones sont situées au voisinage immédiat de l'interface revêtement/substrat et peuvent rompre par écaillage lors de la croissance du revêtement. C'est le contrôle de cette réponse de l'interface qui permet d'ailleurs d'aboutir à la formation d'un revêtement acceptable à rendement élevé. **Bien que notre approche ait été focalisée sur une méthode essai-erreur, elle a malgré tout permis d'une part d'observer ces difficultés de métallisation, et d'autre part d'optimiser le rendement à 90% suivant des paramètres adaptés** (granulométrie de 15-34 $\mu$ m, pression de projection de 30bar, préchauffage à 500°C, distance de projection de 135mm et vitesse de balayage de la buse de 200-300mm/s). Malheureusement, compte tenu des phénomènes d'érosion inévitables des premières couches, il est impossible d'obtenir un rendement de projection de 100% bien que ce comportement indésirable s'atténue avec l'augmentation du nombre de passes. Au bout de **5 passes, des revêtements homogènes ont malgré tout été obtenus avec des rendements de 91% !**

Enfin, bien qu'un rendement élevé puisse être obtenu dorénavant lors de la métallisation du PEEK par projection à froid, l'intégrité structurale du revêtement souffre toujours d'une mauvaise adhésion interfaciale revêtement/substrat. Les essais d'adhésion indiquent une adhérence de l'ordre de 8MPa ce qui est médiocre comparativement aux niveaux d'adhérence classique d'un revêtement métallique sur un substrat métallique de même nature. L'adhésion peut être néanmoins améliorée en étudiant une technique adéquate de préparation de surface favorisant une géométrie adaptée et propice à l'ancrage des particules. C'est une des perspectives principales qui ressort de cette étude. Les problèmes liés à l'érosion et au délaminage peuvent être étudiés, en outre, par une approche de simulation numérique. C'est une orientation scientifique que nous suggérons pour la poursuite des travaux engagés durant cette thèse. Enfin, les revêtements obtenus ont aussi fait l'objet d'autres caractérisations. Suivant les meilleures conditions d'élaboration, des taux de porosité inférieurs à 0,27  $\pm$  0,18% et d'oxydes de 2,21  $\pm$  1,15% ont été obtenus. Les mesures de conductivité électrique ont de plus montré des dépôts relativement bons conducteurs électriques avec un IACS rapporté à 62,3%.



## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse concerne les dépôts de cuivre élaborés par projection à froid sur substrat PEEK. Les matériaux organiques tels que les thermoplastiques et thermodurcissables sont en effet d'un grand intérêt pour les industries aérospatiales et automobiles en raison de leurs propriétés mécaniques intéressantes et de leur fort rapport résistance/poids. Toutefois, leur utilisation reste limitée en raison d'une mauvaise conductivité électrique, d'une faible résistance à l'érosion et d'une faible température de fonctionnement [45], [61]. Cela les rend donc très sensibles aux sollicitations extérieures voire environnementales comme dans le cas d'impacts de foudre lorsqu'ils sont utilisés dans des aérostructures [247]. Une couche métallique est donc l'un des moyens possibles de restaurer les propriétés et de les protéger des conditions environnementales difficiles.

Il existe de nombreuses façons de métalliser des polymères tels que le dépôt physique par phase vapeur (PVD), la projection thermique par projection de plasma en suspension (SPS), la projection plasma atmosphérique (APS) et enfin la projection à froid (CS). Le matériau PEEK étudié dans cette étude est un thermoplastique semi-cristallin présentant un point de fusion ( $T_m=342^\circ\text{C}$ ) et une température de transition vitreuse ( $T_g=160^\circ\text{C}$ ) élevées [141]. Ce matériau est largement utilisé dans les domaines pétroliers et gaziers, automobile, nucléaire, chimique mais aussi et surtout dans l'industrie aéronautique et aérospatiale [144]. Il a montré qu'il peut remplacer le verre, l'acier inoxydable et même le titane dans une large gamme d'applications [145]. Le procédé de projection à froid a été choisi en raison de ses caractéristiques uniques de température de fonctionnement basse et de vitesse de particules plus élevée qui sont les conditions les plus souhaitables pour le travail d'un matériau sensible à la température. Toutefois, le rendement de projection est limité à 50% selon les résultats actuels de la littérature. Les travaux présentés dans ce manuscrit s'attachent donc à comprendre l'origine de cette limitation. Une approche combinant analyse expérimentale et numérique a été privilégiée pour atteindre cet objectif.

Le premier chapitre a été consacré à l'état de l'art du procédé de projection à froid en sa focalisation sur la formation du revêtement, l'importance de la vitesse critique, et les problématiques d'amélioration du rendement. Il comprend aussi une revue actualisée de la métallisation des polymères par projection à froid, avec les difficultés qui prévalent d'un point de vue revêtements et rendements de dépôt.

Les moyens utilisés pour les travaux de recherche sont brièvement décrits dans le chapitre 2. Il s'agit entre autres des dispositifs expérimentaux de projection (système basse pression et haute pression), des matériaux (substrat et poudres) et des techniques d'observation phénoménologique de l'écoulement et de caractérisation des revêtements. Nous nous sommes intéressés plus exactement à une analyse du comportement cinématique des poudres dans le jet en sortie de buse en utilisant un système d'observation ombroscopique dynamique. La caractérisation des revêtements a porté sur la porosité, la morphologie de surface par profilomètre, et les mesures de conductivité électrique.

Les observations expérimentales du jet de poudre à l'aide du dispositif SprayCam, présentées au Chapitre 3, ont permis de comprendre le comportement des écoulements pour différentes natures de particules. La comparaison des poudres a révélé un comportement générique constitué d'une zone confinée uniforme (zone stable) en sortie immédiate de la buse suivi d'une zone dispersée. Une caractérisation quantitative a donc été réalisée à partir de ces observations. La zone de jet uniforme est caractérisée par son diamètre et sa distance par rapport à la sortie de la buse. Pour toutes les poudres étudiées, le diamètre immédiat du jet en sortie correspond au diamètre interne de la buse. Le flux supersonique en sortie de la buse étant essentiellement axial, les particules sont alors entraînées suivant l'axe, se traduisant ainsi par un flux de jet uniforme. Ensuite, au-delà d'une certaine distance, une dispersion apparaît révélant une transition entre un jet uniforme axial et un jet dispersé

radialement. Cette distance est très importante car elle caractérise le comportement des particules en fonction de leur nature et peut altérer les conditions d'élaboration des revêtements. En effet, la déviation de la trajectoire des particules par dispersion peut conduire à des collisions obliques sur la surface du substrat et entraîner une diminution du rendement de projection (DE) par réduction de la composante normale de la vitesse des particules. Cette sensibilité met ainsi en évidence l'intérêt de distinguer les différentes zones comportementales du jet en identifiant une distance de projection critique pour chaque nature de particules de façon à définir le meilleur emplacement du substrat. La caractérisation quantitative de la dispersion des particules s'est ensuite focalisée sur l'évolution du diamètre du jet le long de l'écoulement. Il a été clairement observé que la distance critique est influencée par la combinaison de la densité et du diamètre de la particule ( $\rho_p D_p$ ) mais il n'y a pas de tendance généralisable lorsqu'on étend l'étude sur une large variance de  $\rho_p D_p$  ainsi qu'une large plage granulométrique. On constate par exemple que le diamètre de dispersion augmente rapidement lorsque  $\rho_p D_p$  diminue dans le comparatif des poudres de Cuivre, Aluminium et Magnésium, contrairement au cas des poudres fines légères (PEEK ou Cermet respectivement). Les résultats montrent clairement que les poudres les plus légères semblent plus sensibles à un entrainement axial. Les poudres PEEK sont en effet confinées axialement sur une longueur quatre fois supérieure à la distance critique de la poudre Mg. Le même comportement a été observé pour la poudre de Cermet, de granulométrie identique à celle des poudres PEEK, alors que sa plage de valeurs  $\rho_p D_p$  est proche de celle de l'aluminium. Il en ressort alors un effet de taille des poudres qui explique l'absence de dispersion significative. Une suggestion de granulométrie de l'ordre 10-19 $\mu\text{m}$  pour une projection à dispersion minimisée peut alors être proposée. Néanmoins, malgré ces résultats factuels, les observations expérimentales n'ont pas permis d'identifier clairement ni l'origine de ce phénomène de dispersion, ni son effet contradictoire dans la gamme des poudres à faibles facteur  $\rho_p D_p$ . C'est pourquoi, pour comprendre l'origine d'une telle dispersion de particules, une analyse phénoménologique des flux par simulation numérique a donc été réalisée dans le Chapitre 4.

Une approche de type simulation directe a permis d'observer le comportement phénoménologique diphasique fluide/particules à l'intérieur et à l'extérieur de la buse. L'objectif de ce modèle était de fournir des visualisations de l'écoulement qui sont en effet difficiles à obtenir via des techniques expérimentales de caractérisation.

La simulation CFD montre qu'il y a perturbation de l'écoulement avec un fort impact sur la cinématique des particules. En raison du flux de gaz secondaire introduit au point d'injection des poudres, l'écoulement supersonique se déforme en effet immédiatement dans la buse pour rester ensuite instable. En sortie de buse, le cisaillement de l'air environnant par le jet supersonique crée des tourbillons auto-entretenus qui génèrent donc dans le temps une oscillation des propriétés locales du fluide. Cette turbulence est répétitive comme l'ont révélé les variations de température et de vitesse prises à la sortie immédiate de la buse. Ensuite, par un phénomène de cisaillement, l'écoulement commence à fluctuer de manière aléatoire au-delà d'une certaine distance de la buse en produisant une série de vortex dans les parties supérieures et inférieures de l'écoulement. Ce comportement phénoménologique gouverne donc la cinématique des particules. Il permet d'expliquer le régime de jet de poudres uniforme puis dispersé qu'on a observé expérimentalement en sortie de buse. La force de traînée exercée par le fluide n'est en revanche pas à l'origine de la déviation radiale significative de la trajectoire des poudres. Bien que la turbulence de l'écoulement soit phénoménologiquement simulée, la force de traîne qu'elle exerce sur les poudres oriente en effet essentiellement la trajectoire de poudre le long de l'écoulement sans qu'une dispersion comparable aux observations expérimentales ait lieu. Du point de vue phénoménologique, c'est la considération d'un effet Magnus qui permet de reproduire qualitativement et aussi quantitativement la dispersion expérimentale. Le diamètre simulé du jet de poudre correspond relativement bien au diamètre expérimental et corrobore en cela le rôle de l'effet Magnus. Les poudres de tailles fines sont moins sensibles à cet effet. D'où le jet uniforme plus rallongé dans le cas des poudres PEEK. Cette réduction d'effet Magnus imputable à la taille de la poudre mérite toutefois une analyse plus approfondie. Néanmoins la

compréhension de cette phénoménologie cinématique des poudres en projection à froid a permis de mieux cerner d'une part le choix des paramètres opératoires pour une vitesse normale de collision optimale, et d'autre part d'en déduire les difficultés d'optimisation du rendement pour un travail à basse pression. Il en ressort la nécessité de travailler à des pressions plus élevées pour permettre une croissance optimale du revêtement sans délaminage. Le chapitre 5 a porté sur cet aspect.

La métallisation du PEEK à haute pression a d'abord été entreprise avec les conditions opératoires (29°C, 25bar, 45mm, 500mm/s) afin de limiter l'apport de chaleur au substrat et d'éviter en cela sa détérioration. Les paramètres de projection ont été ensuite ajustés pour passer d'un rendement de 70% au seuil maximal de 91%. L'ajustement des paramètres a consisté donc à réduire les phénomènes d'érosion ou de délaminage. Un manque de vitesse favorise l'érosion et une vitesse trop importante provoque un écaillage car l'adhésion du revêtement sur le substrat est constituée d'une couche de poudres peu déformée. La couche de liaison interfaciale présente alors des mauvaises cohésions qui rompent facilement sous la contrainte générée par la collision continue des poudres. Les essais d'adhésion indiquent d'ailleurs une adhérence interfaciale de l'ordre de 8MPa ce qui est médiocre comparativement aux niveaux d'adhérence classique d'un revêtement métallique sur un substrat métallique de même nature. Néanmoins, suivant les meilleures conditions d'élaboration, des taux de porosité inférieurs à  $0,27 \pm 0,17\%$  et d'oxydes de  $2,21 \pm 1,15\%$  ont été obtenus. Les mesures de conductivité électrique ont alors montré des dépôts relativement bons conducteurs électriques avec un IACS rapporté à 62,3%.

Enfin, pour la métallisation d'un substrat polymère, si l'obtention d'un rendement supérieur à 90% est possible avec une projection à haute pression, il peut également être réalisé en utilisant un système à basse pression. Cependant, la problématique d'une mauvaise adhérence interfaciale est toujours un facteur limitant. Les perspectives d'amélioration peuvent donc concerner cet aspect. Pour ce faire, une géométrie adaptée du substrat semblerait favorable (par texturation laser par exemple, stries, grilles, etc.) afin de générer des sites d'ancrage mécanique. En effet, d'après nos résultats, il était très clair qu'à l'interface entre le substrat Cuivre et le PEEK, la densité des particules est moindre, dispersée et sans déformation ce qui laisse supposer un ancrage interfacial relatif. De plus, une étude des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X serait également intéressante à réaliser pour voir la distribution des contraintes au sein des revêtements et du substrat. Cela pourrait nous aider en effet à expliquer davantage la cause du délaminage. Enfin, l'obtention de ces dépôts de Cu sur du matériau thermoplastique PEEK ouvre la voie à de nouvelles études. Outre la poursuite de la caractérisation mécanique des dépôts (adhérence, test de résistance à la fatigue, etc.), de nouveaux travaux exploratoires peuvent aussi être envisagés tels que la métallisation de plastiques thermodurcissables ou composites comme le CFRP, le polyester etc.

De plus, pour mieux comprendre et expliquer la déformation des particules, une simulation FEM utilisant le modèle Abaqus/Explicit peut également être utilisée, ce qui ouvre alors la voie aux phénomènes d'érosion et de délaminage. L'objectif principal d'une telle étude reste bien évidemment de donner accès à des données difficilement accessibles par observations expérimentales et à certains comportements mis en évidence à l'échelle micrométrique.

Enfin, le modèle de simulation présenté dans cette étude a déjà permis d'obtenir de nombreux résultats quantitatifs et qualitatifs. Cependant, des pistes d'amélioration restent à explorer. Le principal serait d'introduire le modèle de collision (particule-particule) tel que le modèle de collision stochastique, qui devrait grandement affiner les résultats et ainsi obtenir des résultats réalistes plus proches. Comme la turbulence est de nature 3D, il serait également intéressant de faire une analyse en modèle 3D en utilisant l'approche de résolution directe des équations de Navier-Stokes. A ce titre, il existe également une option d'introduction de maillage adaptatif, moins rigide du fait de la possibilité de remaillage du modèle lors du calcul, qui peut être considérée comme une voie d'amélioration. La difficulté de réaliser un tel maillage et le manque de temps ont fait que cette possibilité est restée aux

## Conclusion générale et perspectives

prémises et donc non présentée dans ce manuscrit. De plus, les techniques de maillage adaptatif auraient entraîné plus de temps de calcul en plus de l'analyse transitoire. L'interaction des particules avec le gaz (peut également faire ressortir certains résultats) reste plus de place à l'amélioration. Enfin, la définition de la loi de traînée avec la loi de force de portance de Magnus ont certainement permis d'obtenir des résultats qui restent cohérents notamment compte tenu de la dispersion des particules (de nature différente) avec l'observation expérimentale. Dans le futur, la modélisation d'un maillage mobile (flux de gaz sur un substrat) pour comprendre les variations de température à la surface du substrat serait intéressant à envisager.



## Références

- [1] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [2] P. Fauchais, A. Vardelle, and B. Dussoubs, 'Quo Vadis Thermal Spraying?', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 10, pp. 44–66, Mar. 2001, doi: 10.1361/105996301770349510.
- [3] A. S. M. Ang, N. Sanpo, M. L. Sesso, S. Y. Kim, and C. C. Berndt, 'Thermal Spray Maps: Material Genomics of Processing Technologies', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 1170–1183, Oct. 2013, doi: 10.1007/s11666-013-9970-3.
- [4] E. Irissou, J.-G. Legoux, A. N. Ryabinin, B. Jodoin, and C. Moreau, 'Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, no. 4, pp. 495–516, Dec. 2008, doi: 10.1007/s11666-008-9203-3.
- [5] V. K. CHAMPAGNE, '1 - Introduction', in *The Cold Spray Materials Deposition Process*, V. K. Champagne, Ed. Woodhead Publishing, 2007, pp. 1–7.
- [6] R. N. Raelison *et al.*, 'Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date', *Addit. Manuf.*, vol. 19, pp. 134–159, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2017.07.001.
- [7] E. Irissou, J.-G. Legoux, A. N. Ryabinin, B. Jodoin, and C. Moreau, 'Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, no. 4, pp. 495–516, Dec. 2008, doi: 10.1007/s11666-008-9203-3.
- [8] A. Papyrin, 'The development of the cold spray process', in *The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications*, 2007, pp. 11–42.
- [9] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov, and V. Fomin, 'Chapter 1 - Discovery of the cold spray phenomenon and its basic features', in *Cold Spray Technology*, A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov, and V. Fomin, Eds. Oxford: Elsevier, 2007, pp. 1–32.
- [10] Ramin Ghelichi and Mario Guagliano, 'Coating by the Cold Spray Process: a state of the art', *Frat. Ed Integrità Strutt.*, vol. 3, no. 8, Jan. 1970, doi: 10.3221/IGF-ESIS.08.03.
- [11] A. Moridi, S. M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, and M. Dao, 'Cold spray coating: review of material systems and future perspectives', *Surf. Eng.*, vol. 30, no. 6, pp. 369–395, Jun. 2014, doi: 10.1179/1743294414Y.0000000270.
- [12] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, and T. Klassen, 'Cold spraying – A materials perspective', *Acta Mater.*, vol. 116, pp. 382–407, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.06.034.
- [13] R. N. Raelison, Ch. Verdy, and H. Liao, 'Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications', *Mater. Des.*, vol. 133, pp. 266–287, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.07.067.
- [14] A. Martín Vilardell, N. Cinca, A. Concustell, S. Dosta, I. Garcia Cano, and J. M. Guilemany, 'Cold spray as an emerging technology for biocompatible and antibacterial coatings: state of art', *J. Mater. Sci.*, vol. 50, Jul. 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9013-1.
- [15] J. Cizek and J. Matejicek, 'Medicine Meets Thermal Spray Technology: A Review of Patents', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 27, no. 8, pp. 1251–1279, Dec. 2018, doi: 10.1007/s11666-018-0798-8.
- [16] J. Villafuerte, 'Current and future applications of cold spray technology', *Met. Finish.*, vol. 108, no. 1, pp. 37–39, Jan. 2010, doi: 10.1016/S0026-0576(10)80005-4.
- [17] O. Nooririnah, A. Y. Khalil, M. S. Aludin, A. Rohana, and R. R. Zuraidah, 'Overview potential applications of cold spray process for aviation industry in Malaysia', in *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 701, pp. 375–377.
- [18] S. Yin *et al.*, 'Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications', *Addit. Manuf.*, vol. 21, pp. 628–650, May 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.017.
- [19] M. Diab, X. Pang, and H. Jahed, 'The effect of pure aluminum cold spray coating on corrosion and corrosion fatigue of magnesium (3% Al-1% Zn) extrusion', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 309, pp. 423–435, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.11.014.
- [20] S. Pathak and G. C. Saha, 'Development of Sustainable Cold Spray Coatings and 3D Additive Manufacturing Components for Repair/Manufacturing Applications: A Critical Review', *Coatings*, vol. 7, no. 8, p. 122, Aug. 2017, doi: 10.3390/coatings7080122.
- [21] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov, and V. M. Fomin, 'Cold Spray Technology', *Cold Spray Technol.*, 2007, doi: 10.1016/B978-0-08-045155-8.X5000-5.

- [22] Harminder Singh, T.S. Sidhu, and S.B.S. Kalsi, 'Cold spray technology: future of coating deposition processes', *Frat. Ed Integrità Strutt.*, vol. 6, no. 22, Sep. 2012, doi: 10.3221/IGF-ESIS.22.08.
- [23] J. R. Davis and A. S. M. I. T. S. S. T. Committee, *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, 2004.
- [24] M. Meyer and R. Lupoi, 'An analysis of the particulate flow in cold spray nozzles', *Mech. Sci.*, vol. 6, pp. 127–136, Aug. 2015, doi: 10.5194/ms-6-127-2015.
- [25] M. R. Rokni, S. R. Nutt, C. A. Widener, V. K. Champagne, and R. H. Hrabe, 'Review of Relationship Between Particle Deformation, Coating Microstructure, and Properties in High-Pressure Cold Spray', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 26, no. 6, pp. 1308–1355, Aug. 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0575-0.
- [26] A. Kashirin, O. Klyuev, T. Buzdygar, and A. Shkodkin, 'Modern applications of the low pressure cold spray', *PDF Online*, 2017.
- [27] R. G. Maev and V. Leshchynsky, 'Cold-Spray Coatings: Recent Trends and Future perspectives', *Low-Press. Cold Spray*, pp. 95–142, 2018.
- [28] F. Meng, S. Yue, and J. Song, 'Quantitative prediction of critical velocity and deposition efficiency in cold-spray: A finite-element study', *Scr. Mater.*, vol. 107, pp. 83–87, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.05.026.
- [29] L. Brewer, J. F. Schiel, E. Menon, and D. J. Woo, 'The connections between powder variability and coating microstructures for cold spray deposition of austenitic stainless steel', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 334, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.10.082.
- [30] S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, and V. S. Shikalov, 'Influence of nozzle velocity and powder feed rate on the coating mass and deposition efficiency in cold spraying', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 367, pp. 231–243, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.004.
- [31] J. Villafuerte, 'Cold spray: A new technology', *Weld. J.*, vol. 84, no. 5, pp. 24–29, 2005.
- [32] V. K. CHAMPAGNE, '1 - Introduction', in *The Cold Spray Materials Deposition Process*, V. K. Champagne, Ed. Woodhead Publishing, 2007, pp. 1–7.
- [33] R. Singh, S. Schrufer, S. Wilson, J. Gibmeier, and R. Vassen, 'Influence of coating thickness on residual stress and adhesion-strength of cold-sprayed Inconel 718 coatings', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 350, pp. 64–73, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.080.
- [34] R. C. Dykhuizen and M. F. Smith, 'Gas dynamic principles of cold spray', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 205–212, Jun. 1998, doi: 10.1361/105996398770350945.
- [35] D. L. Gilmore, R. C. Dykhuizen, R. A. Neiser, M. F. Smith, and T. J. Roemer, 'Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 576–582, Dec. 1999, doi: 10.1361/105996399770350278.
- [36] T. Schmidt *et al.*, 'From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 5, p. 794, Aug. 2009, doi: 10.1007/s11666-009-9357-7.
- [37] C. J. Li, W. Y. Li, Y. Y. Wang, and H. Fukanuma, 'Effect of spray angle on deposition characteristics in cold spraying', *Therm. Spray*, pp. 91–96, 2003.
- [38] X.-T. Luo, Y.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Yang, and C.-J. Li, 'Effect of spray conditions on deposition behavior and microstructure of cold sprayed Ni coatings sprayed with a porous electrolytic Ni powder', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 289, pp. 85–93, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.01.058.
- [39] S. Yin, X. Suo, J. Su, Z. Guo, H. Liao, and X. Wang, 'Effects of Substrate Hardness and Spray Angle on the Deposition Behavior of Cold-Sprayed Ti Particles', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 76–83, Jan. 2014, doi: 10.1007/s11666-013-0039-0.
- [40] R. A. Seraj, A. Abdollah-zadeh, S. Dosta, H. Canales, H. Assadi, and I. G. Cano, 'The effect of traverse speed on deposition efficiency of cold sprayed Stellite 21', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 366, pp. 24–34, May 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.03.012.
- [41] G.-J. Yang, C.-J. Li, K.-X. Liao, X.-L. He, S. Li, and S.-Q. Fan, 'Influence of gas flow during vacuum cold spraying of nano-porous TiO<sub>2</sub> film by using strengthened nanostructured powder on performance of dye-sensitized solar cell', *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, pp. 4709–4713, May 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.021.
- [42] I. Burlacov, J. Jirkovský, L. Kavan, R. Ballhorn, and R. B. Heimann, 'Cold gas dynamic spraying (CGDS) of TiO<sub>2</sub> (anatase) powders onto poly(sulfone) substrates: Microstructural characterisation and photocatalytic efficiency', *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 187, no. 2, pp. 285–292, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.10.023.
- [43] D. Zhang, P. H. Shipway, and D. G. McCartney, 'Cold gas dynamic spraying of aluminum: the role of substrate characteristics in deposit formation', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 109–116, 2005.

- [44] R. Lupoi and W. O'Neill, 'Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 2167–2173, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.128.
- [45] X. L. Zhou, A. F. Chen, J. C. Liu, X. K. Wu, and J. S. Zhang, 'Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 1, pp. 132–136, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.005.
- [46] A. S. Alhulaifi, G. A. Buck, and W. J. Arbegast, 'Numerical and experimental investigation of cold spray gas dynamic effects for polymer coating', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 21, no. 5, pp. 852–862, 2012.
- [47] P. C. King, S. Zahiri, M. Jahedi, and J. Friend, 'Aluminium coating of lead zirconate titanate—A study of cold spray variables', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 2016–2022, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.084.
- [48] D. Seo, M. Sayar, and K. Ogawa, 'SiO<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> formation on Inconel 625 surface via SiC coating deposited by cold spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 11, pp. 2851–2858, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.12.010.
- [49] S. Dosta, M. Couto, and J. M. Guilemany, 'Cold spray deposition of a WC-25Co cermet onto Al7075-T6 and carbon steel substrates', *Acta Mater.*, vol. 61, no. 2, pp. 643–652, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.011.
- [50] A. Ganesan, M. Yamada, and M. Fukumoto, 'Cold spray coating deposition mechanism on the thermoplastic and thermosetting polymer substrates', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, no. 8, pp. 1275–1282, 2013.
- [51] M. Gardon, A. Latorre, M. Torrell, S. Dosta, J. Fernández, and J. M. Guilemany, 'Cold gas spray titanium coatings onto a biocompatible polymer', *Mater. Lett.*, vol. 106, pp. 97–99, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.04.115.
- [52] A. S. M. Ang, C. C. Berndt, and P. Cheang, 'Deposition effects of WC particle size on cold sprayed WC-Co coatings', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 10, pp. 3260–3267, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.11.045.
- [53] G.-C. Ji, H.-T. Wang, X. Chen, X.-B. Bai, Z.-X. Dong, and F.-G. Yang, 'Characterization of cold-sprayed multimodal WC-12Co coating', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, pp. 536–543, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.08.021.
- [54] M. Yandouzi, E. Sansoucy, L. Ajdelsztajn, and B. Jodoin, 'WC-based cermet coatings produced by cold gas dynamic and pulsed gas dynamic spraying processes', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 2, pp. 382–390, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.095.
- [55] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, and H. Kreye, 'Bonding mechanism in cold gas spraying', *Acta Mater.*, vol. 51, no. 15, pp. 4379–4394, Sep. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00274-X.
- [56] X. Zhou, A. Chen, J. Liu, X. Wu, and J. Zhang, 'Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 1, pp. 132–136, 2011.
- [57] D.-Y. Kim *et al.*, 'Cold Spray Deposition of Copper Electrodes on Silicon and Glass Substrates', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 1092–1102, Oct. 2013, doi: 10.1007/s11666-013-9953-4.
- [58] W. Li, K. Yang, S. Yin, X. Yang, Y. Xu, and R. Lupoi, 'Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A review', *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 3, pp. 440–457, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.09.015.
- [59] C. Chen *et al.*, 'Evaluation of the interfacial bonding between particles and substrate in angular cold spray', *Mater. Lett.*, vol. 173, pp. 76–79, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.03.036.
- [60] Y. Zou, W. Qin, E. Irissou, J.-G. Legoux, S. Yue, and J. A. Szpunar, 'Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial region of cold-sprayed nickel coating: Electron backscatter diffraction characterization', *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 9, pp. 899–902, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.07.020.
- [61] H. Che, X. Chu, P. Vo, and S. Yue, 'Metallization of Various Polymers by Cold Spray', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 169–178, Jan. 2018, doi: 10.1007/s11666-017-0663-1.
- [62] T. Hussain, D. G. McCartney, and P. H. Shipway, 'Bonding between aluminium and copper in cold spraying: story of asymmetry', *Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 12, pp. 1371–1378, 2012.
- [63] A. P. Alkhimov, 'A method of cold gas-dynamic deposition', in *Sov. Phys. Dokl.*, 1990, vol. 35, pp. 1047–1049.
- [64] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, and H. Kreye, 'Development of a generalized parameter window for cold spray deposition', *Acta Mater.*, vol. 54, no. 3, pp. 729–742, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2005.10.005.
- [65] T. H. Van Steenkiste *et al.*, 'Kinetic spray coatings', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 111, no. 1, pp. 62–71, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00709-9.

## Références

- [66] T. H. Van Steenkiste, J. R. Smith, and R. E. Teets, 'Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 154, no. 2, pp. 237–252, May 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00018-X.
- [67] Y. Kim, S. Yang, J.-W. Lee, J.-O. Choi, S.-H. Ahn, and C. S. Lee, 'Photovoltaic characteristics of a dye-sensitized solar cell (DSSC) fabricated by a nano-particle deposition system (NPDS)', *Mater. Trans.*, vol. 54, no. 10, pp. 2064–2068, 2013.
- [68] R. Fernandez and B. Jodoin, 'Cold spray aluminum–alumina cermet coatings: effect of alumina content', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 603–623, 2018.
- [69] H. Y. Lee, Y. H. Yu, Y. C. Lee, Y. P. Hong, and K. H. Ko, 'Interfacial studies between cold-sprayed WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and Si substrate', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 227, no. 1, pp. 244–249, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2003.11.073.
- [70] D.-M. Chun and S.-H. Ahn, 'Deposition mechanism of dry sprayed ceramic particles at room temperature using a nano-particle deposition system', *Acta Mater.*, vol. 59, no. 7, pp. 2693–2703, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.01.007.
- [71] C.-J. Li, W.-Y. Li, and H. Liao, 'Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 212–222, Jun. 2006, doi: 10.1361/105996306X108093.
- [72] J. Villafuerte, *Modern cold spray: materials, process, and applications*. Springer, 2015.
- [73] T. VAN STEENKISTE, '8 - The role of particle temperature and velocity in cold spray coating formation', in *The Cold Spray Materials Deposition Process*, V. K. Champagne, Ed. Woodhead Publishing, 2007, pp. 127–147.
- [74] H. Assadi *et al.*, 'On Parameter Selection in Cold Spraying', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, pp. 1161–1176, 2011, doi: 10.1007/s11666-011-9662-9.
- [75] S. Klinkov and V. Kosarev, 'Measurements of Cold Spray Deposition Efficiency', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, pp. 364–371, 2006, doi: 10.1361/105996306X124365.
- [76] F. Raletz, M. Vardelle, and G. Ezo'o, 'Critical particle velocity under cold spray conditions', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 5, pp. 1942–1947, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.061.
- [77] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt, and H. Kreye, 'The cold spray process and its potential for industrial applications', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 223–232, 2006.
- [78] R. Ghelichi and M. Guagliano, 'Coating by the cold spray process: a state of the art', *Frat. Ed Integrità Strutt.*, vol. 3, no. 8, pp. 30–44, 2009.
- [79] V. Gillet *et al.*, 'Development of low pressure cold sprayed copper coatings on carbon fiber reinforced polymer (CFRP)', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 364, pp. 306–316, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.011.
- [80] V. F. KOSAREV, S. V. KLINKOV, and A. N. PAPYRIN, '10 - Supersonic jet/substrate interaction in the cold spray process', in *The Cold Spray Materials Deposition Process*, V. K. Champagne, Ed. Woodhead Publishing, 2007, pp. 178–216.
- [81] L. Ajdelsztajn, A. Zuniga, B. Jodoin, and E. J. Lavernia, 'Cold gas dynamic spraying of a high temperature Al alloy', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2109–2116, 2006.
- [82] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov, and V. Fomin, 'Chapter 5 - Current status of the cold spray process', in *Cold Spray Technology*, A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov, and V. Fomin, Eds. Oxford: Elsevier, 2007, pp. 248–323.
- [83] J. Wu, H. Fang, S. Yoon, H. Kim, and C. Lee, 'Measurement of particle velocity and characterization of deposition in aluminum alloy kinetic spraying process', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 5, pp. 1368–1377, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.02.108.
- [84] M. Fukumoto, H. Terada, M. Mashiko, K. Sato, M. Yamada, and E. Yamaguchi, 'Deposition of copper fine particle by cold spray process', *Mater. Trans.*, pp. 0904200749–0904200749, 2009.
- [85] G. Huang, H. Wang, X. Li, L. Xing, and J. Zhou, 'Deposition efficiency of low pressure cold sprayed aluminum coating', *Mater. Manuf. Process.*, vol. 33, no. 10, pp. 1100–1106, Jul. 2018, doi: 10.1080/10426914.2017.1415443.
- [86] M. R. Rokni, C. A. Widener, and G. A. Crawford, 'Microstructural evolution of 7075 Al gas atomized powder and high-pressure cold sprayed deposition', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 251, pp. 254–263, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.035.
- [87] J. Lee, S. Shin, H. Kim, and C. Lee, 'Effect of gas temperature on critical velocity and deposition characteristics in kinetic spraying', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 7, pp. 3512–3520, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.07.061.

- [88] M. Winnicki *et al.*, 'Numerical and experimental analysis of copper particles velocity in low-pressure cold spraying process', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 268, pp. 230–240, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.059.
- [89] W.-Y. Li *et al.*, 'Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying', *Mater. Des.*, vol. 29, no. 2, pp. 297–304, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.matdes.2007.02.005.
- [90] L. L. Koithara, R. N. Raoelison, and S. Costil, 'Flow phenomenon of micron-sized particles during cold spray additive manufacturing: High-speed optic observation and characterization', *Adv. Powder Technol.*, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.apt.2019.12.037.
- [91] W. Y. Li and C. J. Li, 'Optimization of spray conditions in cold spraying based on the numerical analysis of particle velocity', *Trans Nonferrous Met Soc China*, vol. 14, no. 2, pp. 43–48, 2004.
- [92] B. Jodoin, 'Cold spray nozzle mach number limitation', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 11, no. 4, pp. 496–507, 2002.
- [93] J. Karthikeyan, 'Cold spray processing of titanium powder', *Therm. Spray-Surf. Eng. Appl. Res. Montr.* 2000, pp. 255–262, 2000.
- [94] F. Meng, D. Hu, Y. Gao, S. Yue, and J. Song, 'Cold-spray bonding mechanisms and deposition efficiency prediction for particle/substrate with distinct deformability', *Mater. Des.*, vol. 109, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.103.
- [95] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, and W. O'Neill, 'Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 8, pp. 1443–1454, 2008.
- [96] M. Faizan-Ur-Rab, S. H. Zahiri, S. H. Masood, T. D. Phan, M. Jahedi, and R. Nagarajah, 'Application of a holistic 3D model to estimate state of cold spray titanium particles', *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 1227–1241, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.10.075.
- [97] A. Tan *et al.*, 'Effects of Traverse Scanning Speed of Spray Nozzle on the Microstructure and Mechanical Properties of Cold-Sprayed Ti6Al4V Coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 26, pp. 1–14, Aug. 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0619-5.
- [98] P. Richer, A. Zúñiga, M. Yandouzi, and B. Jodoin, 'CoNiCrAlY microstructural changes induced during Cold Gas Dynamic Spraying', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, no. 3, pp. 364–371, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.09.014.
- [99] K. Binder, J. Gottschalk, M. Kollenda, F. Gärtner, and T. Klassen, 'Influence of Impact Angle and Gas Temperature on Mechanical Properties of Titanium Cold Spray Deposits', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 234–242, Jan. 2011, doi: 10.1007/s11666-010-9557-1.
- [100] V. Katranidis, S. Kamnis, B. Allcock, and S. Gu, 'Effects and Interplays of Spray Angle and Stand-off Distance on the Sliding Wear Behavior of HVOF WC-17Co Coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 28, no. 3, pp. 514–534, Feb. 2019, doi: 10.1007/s11666-019-00831-x.
- [101] W. Y. Li, 'Study on the effect of particle parameters on deposition behavior, microstructure evolution and properties in cold spraying', *Xi'an Jiotong Univ. China*, 2005.
- [102] C. Ding, H. Chen, X. Liu, and Y. Zeng, 'Study on the effect of particle parameters on depos', *Moreau B Marple Publ. ASM Int. Mater. Park Ohio USA*, pp. 455–458, 2003.
- [103] R. Lupoi, 'Current design and performance of cold spray nozzles: experimental and numerical observations on deposition efficiency and particle velocity', *Surf. Eng.*, vol. 30, no. 5, pp. 316–322, Jun. 2014, doi: 10.1179/1743294413Y.0000000214.
- [104] A. Sova, A. Okunkova, S. Grigoriev, and I. Smurov, 'Velocity of the Particles Accelerated by a Cold Spray Micronozzle: Experimental Measurements and Numerical Simulation', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, Feb. 2013, doi: 10.1007/s11666-012-9846-y.
- [105] R. Lupoi and W. O'Neill, 'Powder stream characteristics in cold spray nozzles', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 6, pp. 1069–1076, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.061.
- [106] H. Tabbara, S. gu, D. McCartney, T. Price, and P. Shipway, 'Study on Process Optimization of Cold Gas Spraying', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, pp. 608–620, Mar. 2011, doi: 10.1007/s11666-010-9564-2.
- [107] P. C. King and M. Jahedi, 'Relationship between particle size and deformation in the cold spray process', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 6, pp. 1735–1738, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.09.104.
- [108] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, and W. O'Neill, 'Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 8, pp. 1443–1454, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.065.
- [109] R. C. Dykhuizen, 'Optimizing the cold spray process', *ITSC2003*, pp. 19–26, 2003.
- [110] W. Wong, P. Vo, E. Irissou, A. N. Ryabinin, J.-G. Legoux, and S. Yue, 'Effect of Particle Morphology and Size Distribution on Cold-Sprayed Pure Titanium Coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 1140–1153, Oct. 2013, doi: 10.1007/s11666-013-9951-6.



- [111] B. Jodoin, L. Ajdelsztajn, E. Sansoucy, A. Zúñiga, P. Richer, and E. J. Lavernia, 'Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3422–3429, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.232.
- [112] N. Cinca, J. M. Rebled, S. Estradé, F. Peiró, J. Fernández, and J. M. Guilemany, 'Influence of the particle morphology on the Cold Gas Spray deposition behaviour of titanium on aluminum light alloys', *J. Alloys Compd.*, vol. 554, pp. 89–96, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.069.
- [113] V. N. V. Munagala, V. Akinyi, P. Vo, and R. R. Chromik, 'Influence of Powder Morphology and Microstructure on the Cold Spray and Mechanical Properties of Ti6Al4V Coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 27, no. 5, pp. 827–842, Jun. 2018, doi: 10.1007/s11666-018-0729-8.
- [114] X.-T. Luo, Y.-J. Li, and C.-J. Li, 'A comparison of cold spray deposition behavior between gas atomized and dendritic porous electrolytic Ni powders under the same spray conditions', *Mater. Lett.*, vol. 163, pp. 58–60, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.10.048.
- [115] A. Ganesan, J. Affi, M. Yamada, and M. Fukumoto, 'Bonding behavior studies of cold sprayed copper coating on the PVC polymer substrate', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 207, pp. 262–269, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.06.086.
- [116] M. Winnicki *et al.*, 'Corrosion protection and electrical conductivity of copper coatings deposited by low-pressure cold spraying', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 318, pp. 90–98, 2017.
- [117] J. Lagerbom, H. Koivuluoto, J. Larjo, M. Kylmälahti, and P. Vuoristo, 'Comparison of coatings prepared by two different cold spray processes', in *International Thermal Spray Conference, 2007*, vol. 2007.
- [118] A. P. Alkhimov, V. F. Kosarev, and A. N. Papyrin, 'A method of cold gas-dynamic spraying', *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 315, no. 5, pp. 1062–1065, 1990.
- [119] S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, and M. Rein, 'Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena', *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 7, pp. 582–591, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.ast.2005.03.005.
- [120] M. Fukumoto *et al.*, 'Effect of substrate temperature on deposition behavior of copper particles on substrate surfaces in the cold spray process', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 5–6, pp. 643–650, 2007.
- [121] J. Wu, H. Fang, H. Kim, and C. Lee, 'High speed impact behaviors of Al alloy particle onto mild steel substrate during kinetic deposition', *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 417, no. 1, pp. 114–119, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2005.11.011.
- [122] P. Richer, B. Jodoin, and L. Ajdelsztajn, 'Substrate Roughness and Thickness Effects on Cold Spray Nanocrystalline Al-Mg Coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, pp. 246–254, Jun. 2006, doi: 10.1361/105996306X108174.
- [123] S. Kumar, G. Bae, and C. Lee, 'Influence of substrate roughness on bonding mechanism in cold spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 304, pp. 592–605, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.082.
- [124] K. Tosha, J. Lu, B. Guelorget, and E. Nagashima, 'Shot peening and grit blasting-effects on surface integrity', *Icsp9 Shot Peen*, vol. 16, pp. 400–405, 2005.
- [125] D. Garcia-Alonso, N. Serres, C. Demian, S. Costil, C. Langlade, and C. Coddet, 'Pre-/During-/Post-Laser Processes to Enhance the Adhesion and Mechanical Properties of Thermal-Sprayed Coatings with a Reduced Environmental Impact', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. 719–735, Jun. 2011, doi: 10.1007/s11666-011-9629-x.
- [126] R. Kromer, S. Costil, C. Verdy, S. Gojon, and H. Liao, 'Laser surface texturing to enhance adhesion bond strength of spray coatings – Cold spraying, wire-arc spraying, and atmospheric plasma spraying', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 352, pp. 642–653, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.007.
- [127] R. Kromer, S. Gojon, C. Verdy, S. Costil, and H. L. Liao, 'Laser Patterning Prior-Treatments in Cold Spraying to Enhance Adhesion Bond Strength by Anchoring Mechanisms', 2015.
- [128] S. Dong, B. Song, B. Hansz, H. Liao, and C. Coddet, 'Improvement in the properties of plasma-sprayed metallic, alloy and ceramic coatings using dry-ice blasting', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 24, pp. 10828–10833, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.113.
- [129] S. Dong, B. Song, B. Hansz, H. Liao, and C. Coddet, 'Improvement in the microstructure and property of plasma sprayed metallic, alloy and ceramic coatings by pre-/during-treatment of dry-ice blasting', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 220, pp. 199–203, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.071.
- [130] Q. Blochet, 'Influence de la rugosité de surface du substrat sur l'adhérence de revêtements à base d'aluminium élaborés par projection dynamique par gaz froid (" cold spray")', Paris, ENMP, 2015.
- [131] M. N. H. Mat *et al.*, 'Influence of divergent length on the gas-particle flow in dual hose dry ice blasting nozzle geometry', *Powder Technol.*, vol. 364, pp. 152–158, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2020.01.060.
- [132] T. Samson, D. MacDonald, R. Fernández, and B. Jodoin, 'Effect of pulsed waterjet surface preparation on the adhesion strength of cold gas dynamic sprayed aluminum coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 24, no. 6, pp. 984–993, 2015.



- [133] A. Sturgeon, B. Dunn, S. Celotto, and W. O'Neill, 'Cold sprayed coatings for polymer composite substrate', *ESA SP*, vol. 616, no. 1, pp. 1–5, 2006.
- [134] J. Affi, H. Okazaki, M. Yamada, and M. Fukumoto, 'Fabrication of aluminum coating onto CFRP substrate by cold spray', *Mater. Trans.*, pp. 1108081451–1108081451, 2011.
- [135] G. Damien, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, and J. M. Malhaire, 'Metallization of a polymer using cold spray: Application to aluminum coating of polyamide 66', *Proc. Int. Therm. Spray Conf.*, May 2012.
- [136] A. Małachowska *et al.*, 'Possibility of spraying of copper coatings on polyamide 6 with low pressure cold spray method', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 318, pp. 82–89, May 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.001.
- [137] V. Gillet *et al.*, 'Development of low pressure cold sprayed copper coatings on carbon fiber reinforced polymer (CFRP)', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 364, pp. 306–316, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.011.
- [138] V. Gillet, 'Revêtement de cuivre par projection à froid basse pression sur substrats d'aluminium texturés et composites PEEK/Carbone. Approche expérimentale et numérique. : approche expérimentale et numérique', thesis, Nantes, 2018.
- [139] M. Sharma, H. Sharma, and S. Shannigrahi, '17 - Tribology of advanced composites/biocomposites materials', in *Biomedical Composites (Second Edition)*, L. Ambrosio, Ed. Woodhead Publishing, 2017, pp. 413–429.
- [140] M. Menningen and H. Weiss, 'Application of fracture mechanics to the adhesion of metal coatings on CFRP', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76–77, pp. 835–840, Dec. 1995, doi: 10.1016/0257-8972(95)02627-4.
- [141] C. Chen *et al.*, 'Metallization of polyether ether ketone (PEEK) by copper coating via cold spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 342, pp. 209–219, May 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.087.
- [142] 'Antibacterial Property of Cold-Sprayed HA-Ag/PEEK Coating | SpringerLink'. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11666-008-9283-0> (accessed Oct. 03, 2019).
- [143] M. J. Vucko, P. C. King, A. J. Poole, C. Carl, M. Z. Jahedi, and R. de Nys, 'Cold spray metal embedment: an innovative antifouling technology', *Biofouling*, vol. 28, no. 3, pp. 239–248, 2012.
- [144] C. Vacogne and R. Wise, 'Joining of high performance carbon fibre/PEEK composites', *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 16, no. 4, pp. 369–376, 2011.
- [145] 'Plaque en polyéthéréthercétone PEEK beige, 500mm x 50mm x 5mm | RS Components'. <https://fr.rs-online.com/web/p/plaques-en-plastique-pleines/0514679/> (accessed Feb. 04, 2020).
- [146] 'Cold Spraying - an overview (pdf) | ScienceDirect Topics'. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/cold-spraying/pdf> (accessed Nov. 08, 2019).
- [147] Y. Xie, 'Étude de la déformation particule/substrat au mécanisme de liaison en projection à froid', 2016.
- [148] X. Wang, B. Zhang, J. Lv, and S. Yin, 'Investigation on the clogging behavior and additional wall cooling for the axial-injection cold spray nozzle', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 24, no. 4, pp. 696–701, 2015.
- [149] P. Magarò *et al.*, 'Effect of process parameters on the properties of Stellite-6 coatings deposited by Cold Gas Dynamic Spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 377, p. 124934, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124934.
- [150] H. Fukanuma, N. Ohno, B. Sun, and R. Huang, 'In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 5, pp. 1935–1941, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.035.
- [151] 'Control Vision Inc'. <http://www.controlvisioninc.com/applicationsproducts/thermalsprayspraycam.html> (accessed Jul. 25, 2020).
- [152] V. Srinivasan, M. Friis, A. Vaidya, T. Streibl, and S. Sampath, 'Particle injection in direct current air plasma spray: salient observations and optimization strategies', *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 27, no. 5, pp. 609–623, 2007.
- [153] C. ASTM, '633-79 Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings', *ASTM Int. West Conshohocken PA USA*, 1999.
- [154] C. R. C. Lima and J. M. Guilemany, 'Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 8, pp. 4694–4701, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.10.005.
- [155] A. Vencl *et al.*, 'Evaluation of adhesion/cohesion bond strength of the thick plasma spray coatings by scratch testing on coatings cross-sections', *Tribol. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 1281–1288, 2011.

- [156] R. Varavallo, M. Manfrinato, L. Rossino, O. Maluf, and F. Camargo, 'Adhesion of Thermally Sprayed Metallic Coating', in *18th International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering*, ASTM International, 2012.
- [157] K. S. KAPPAGANTULA and F. F. KRAFT, 'Ultra-conductive metal composite forms and the synthesis thereof', WO2018064137A1, Apr. 05, 2018.
- [158] X.-J. Ning, J.-H. Jang, and H.-J. Kim, 'The effects of powder properties on in-flight particle velocity and deposition process during low pressure cold spray process', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 18, pp. 7449–7455, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.03.031.
- [159] Juha Lagerbom, Heli Koivuluoto, Jussi Larjo, Mikko Kylmälahti, and Petri Vuoristo, 'Comparison of coatings prepared by two different cold spray processes', May 2007, vol. Beijing, China.
- [160] Y. T. R. Lee, H. Ashrafizadeh, G. Fisher, and A. McDonald, 'Effect of type of reinforcing particles on the deposition efficiency and wear resistance of low-pressure cold-sprayed metal matrix composite coatings', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 324, pp. 190–200, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.057.
- [161] M. Kulmala and P. Vuoristo, 'Influence of process conditions in laser-assisted low-pressure cold spraying', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 18, pp. 4503–4508, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.034.
- [162] G. Huang, H. Wang, X. Li, L. Xing, and J. Zhou, 'Deposition efficiency of low pressure cold sprayed aluminum coating', *Mater. Manuf. Process.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–7, Dec. 2017, doi: 10.1080/10426914.2017.1415443.
- [163] R. N. Raelison, E. Aubignat, M.-P. Planche, S. Costil, C. Langlade, and H. Liao, 'Low pressure cold spraying under 6bar pressure deposition: Exploration of high deposition efficiency solutions using a mathematical modelling', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 302, pp. 47–55, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.068.
- [164] A. Moridi, S. M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, and M. Dao, 'Cold spray coating: review of material systems and future perspectives', *Surf. Eng.*, vol. 30, no. 6, pp. 369–395, 2014.
- [165] X.-T. Luo, Y.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Yang, and C.-J. Li, 'Effect of spray conditions on deposition behavior and microstructure of cold sprayed Ni coatings sprayed with a porous electrolytic Ni powder', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 289, pp. 85–93, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.01.058.
- [166] X. Wang, B. Zhang, J. Lv, and S. Yin, 'Investigation on the Clogging Behavior and Additional Wall Cooling for the Axial-Injection Cold Spray Nozzle', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 24, no. 4, pp. 696–701, Apr. 2015, doi: 10.1007/s11666-015-0227-1.
- [167] 'Particle velocity and dispersion of high Stokes number particles by PTV measurements inside a transparent supersonic Cold Spray nozzle - ScienceDirect'.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301932217304184> (accessed Jan. 28, 2020).
- [168] T. H. Van Steenkiste *et al.*, 'Kinetic spray coatings', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 111, no. 1, pp. 62–71, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00709-9.
- [169] F. Raletz, M. Vardelle, and G. Ezo'o, 'Critical particle velocity under cold spray conditions', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 5, pp. 1942–1947, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.061.
- [170] M. Meyer and R. Lupoi, 'An analysis of the particulate flow in cold spray nozzles', *Mech. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 127–136, Aug. 2015, doi: 10.5194/ms-6-127-2015.
- [171] R. Lupoi and W. O'Neill, 'Powder stream characteristics in cold spray nozzles', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 6, pp. 1069–1076, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.061.
- [172] M. Faizan-Ur-Rab, S. H. Zahiri, S. H. Masood, T. D. Phan, M. Jahedi, and R. Nagarajah, 'Application of a holistic 3D model to estimate state of cold spray titanium particles', *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 1227–1241, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.10.075.
- [173] X.-J. Ning, Q.-S. Wang, Z. Ma, and H.-J. Kim, 'Numerical Study of In-flight Particle Parameters in Low-Pressure Cold Spray Process', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 1211–1217, Dec. 2010, doi: 10.1007/s11666-010-9548-2.
- [174] V. Gillet *et al.*, 'Development of low pressure cold sprayed copper coatings on carbon fiber reinforced polymer (CFRP)', *Surf. Coat. Technol.*, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.011.
- [175] R. N. Raelison, 'Analytical description of solid particles kinematics due to a fluid flow and application to the depiction of characteristic kinematics in cold spraying', *Powder Technol.*, vol. 319, pp. 191–203, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.06.029.
- [176] R. N. Raelison *et al.*, 'Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date', *Addit. Manuf.*, vol. 19, pp. 134–159, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2017.07.001.

- [177] C.-J. Li, W.-Y. Li, Y.-Y. Wang, G.-J. Yang, and H. Fukanuma, 'A theoretical model for prediction of deposition efficiency in cold spraying', *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1, pp. 79–85, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.05.002.
- [178] D. L. Gilmore, R. C. Dykhuizen, R. A. Neiser, T. J. Roemer, and M. F. Smith, 'Particle Velocity and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 576–582, Dec. 1999, doi: 10.1361/105996399770350278.
- [179] C.-J. Li, W.-Y. Li, Y.-Y. Wang, G.-J. Yang, and H. Fukanuma, 'A theoretical model for prediction of deposition efficiency in cold spraying', *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1–2, pp. 79–85, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.05.002.
- [180] C.-J. Li, W.-Y. Li, and H. Liao, 'Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 212–222, Jun. 2006, doi: 10.1361/105996306X108093.
- [181] G. LI, X. WANG, and W. LI, 'Effect of different incidence angles on bonding performance in cold spraying', *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, no. 1, pp. 116–121, Jan. 2007, doi: 10.1016/S1003-6326(07)60058-2.
- [182] W.-Y. Li, S. Yin, and X.-F. Wang, 'Numerical investigations of the effect of oblique impact on particle deformation in cold spraying by the SPH method', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 12, pp. 3725–3734, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.01.014.
- [183] S. Ahmad Alidokht, P. Vo, S. Yue, and R. R. Chromik, 'Erosive wear behavior of Cold-Sprayed Ni-WC composite coating', *Wear*, vol. 376–377, Part A, pp. 566–577, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.wear.2017.01.052.
- [184] H. X. Hu, S. L. Jiang, Y. S. Tao, T. Y. Xiong, and Y. G. Zheng, 'Cavitation erosion and jet impingement erosion mechanism of cold sprayed Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating', *Nucl. Eng. Des.*, vol. 241, no. 12, pp. 4929–4937, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.nucengdes.2011.09.038.
- [185] K. Binder, J. Gottschalk, M. Kollenda, F. Gärtner, and T. Klassen, 'Influence of Impact Angle and Gas Temperature on Mechanical Properties of Titanium Cold Spray Deposits', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 1–2, pp. 234–242, Jan. 2011, doi: 10.1007/s11666-010-9557-1.
- [186] C.-J. Li, W.-Y. Li, and Y.-Y. Wang, 'Effect of Spray Angle on Deposition Characteristics in Cold Spraying', in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, Orlando, Florida, May 2003, pp. 91–96.
- [187] S. Yin, X. Suo, J. Su, Z. Guo, H. Liao, and X. Wang, 'Effects of Substrate Hardness and Spray Angle on the Deposition Behavior of Cold-Sprayed Ti Particles', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 76–83, Jan. 2014, doi: 10.1007/s11666-013-0039-0.
- [188] R. Singh *et al.*, 'Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718', *Surf. Coat. Technol.*, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.072.
- [189] W.-Y. Li *et al.*, 'Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying', *Mater. Des.*, vol. 29, no. 2, pp. 297–304, 2008, doi: 10.1016/j.matdes.2007.02.005.
- [190] R. N. Raelison, 'Analytical description of solid particles kinematics due to a fluid flow and application to the depiction of characteristic kinematics in cold spraying', *Powder Technol.*, vol. 319, pp. 191–203, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.06.029.
- [191] R. N. Raelison *et al.*, 'Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date', *Addit. Manuf.*, vol. 19, no. Supplement C, pp. 134–159, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2017.07.001.
- [192] B. Jodoin, L. Ajdelsztajn, E. Sansoucy, A. Zúñiga, P. Richer, and E. J. Lavernia, 'Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3422–3429, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.232.
- [193] N. Cinca, J. M. Rebled, S. Estradé, F. Peiró, J. Fernández, and J. M. Guilemany, 'Influence of the particle morphology on the Cold Gas Spray deposition behaviour of titanium on aluminum light alloys', *J. Alloys Compd.*, vol. 554, pp. 89–96, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.069.
- [194] V. Gillet, 'Revêtement de cuivre par projection à froid basse pression sur substrats d'aluminium texturés et composites PEEK/Carbone. Approche expérimentale et numérique. : approche expérimentale et numérique', thesis, Nantes, 2018.
- [195] V. Gillet *et al.*, 'Development of low pressure cold sprayed copper coatings on carbon fiber reinforced polymer (CFRP)', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 364, pp. 306–316, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.011.
- [196] M. Alletto and M. Breuer, 'Prediction of turbulent particle-laden flow in horizontal smooth and rough pipes inducing secondary flow', *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 55, pp. 80–98, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.04.009.

- [197] E. Calvo, J. A. García, J. L. Santolaya, I. García, and L. Aísa, 'Periodic structure of the dispersed phase in a forced jet and their effects on the particle dispersion', *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 82, pp. 119–142, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.02.009.
- [198] G. Sun, J. C. Hewson, and D. O. Lignell, 'Evaluation of stochastic particle dispersion modeling in turbulent round jets', *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 89, pp. 108–122, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.10.005.
- [199] F. De Gregorio, 'Free compressible jet investigation', *Exp. Fluids*, vol. 55, no. 3, p. 1693, 2014.
- [200] A. N. Volkov, Yu. M. Tsirkunov, and B. Oesterlé, 'Numerical simulation of a supersonic gas–solid flow over a blunt body: The role of inter-particle collisions and two-way coupling effects', *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 31, no. 12, pp. 1244–1275, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2005.07.002.
- [201] J. Yan, K. Luo, J. Fan, Y. Tsuji, and K. Cen, 'Direct numerical simulation of particle dispersion in a turbulent jet considering inter-particle collisions', *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 34, no. 8, pp. 723–733, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2008.02.004.
- [202] B. Samareh, O. Stier, V. Lüthen, and A. Dolatabadi, 'Assessment of CFD Modeling via Flow Visualization in Cold Spray Process', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 5, p. 934, Aug. 2009, doi: 10.1007/s11666-009-9363-9.
- [203] Y. Hardalupas, S. Sahu, A. M. Taylor, and K. Zarogoulidis, 'Simultaneous planar measurement of droplet velocity and size with gas phase velocities in a spray by combined ILIDS and PIV techniques', *Exp. Fluids*, vol. 49, no. 2, pp. 417–434, 2010.
- [204] N. A. Buchmann, C. Cierpka, C. J. Kähler, and J. Soria, 'Ultra-high-speed 3D astigmatic particle tracking velocimetry: application to particle-laden supersonic impinging jets', *Exp. Fluids*, vol. 55, no. 11, p. 1842, 2014.
- [205] X.-J. Ning, J.-H. Jang, and H.-J. Kim, 'The effects of powder properties on in-flight particle velocity and deposition process during low pressure cold spray process', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 18, pp. 7449–7455, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.03.031.
- [206] R. N. Raelison, 'Analytical description of solid particles kinematics due to a fluid flow and application to the depiction of characteristic kinematics in cold spraying', *Powder Technol.*, vol. 319, pp. 191–203, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.06.029.
- [207] R. N. Raelison, E. Aubignat, M.-P. Planche, S. Costil, C. Langlade, and H. Liao, 'Low pressure cold spraying under 6bar pressure deposition: Exploration of high deposition efficiency solutions using a mathematical modelling', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 302, pp. 47–55, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.068.
- [208] S. Yin, M. Meyer, W. Li, H. Liao, and R. Lupoi, 'Gas Flow, Particle Acceleration, and Heat Transfer in Cold Spray: A review', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no. 5, pp. 874–896, Jun. 2016, doi: 10.1007/s11666-016-0406-8.
- [209] X.-J. Ning, Q.-S. Wang, Z. Ma, and H.-J. Kim, 'Numerical Study of In-flight Particle Parameters in Low-Pressure Cold Spray Process', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 1211–1217, Dec. 2010, doi: 10.1007/s11666-010-9548-2.
- [210] M.-W. Lee *et al.*, 'Numerical studies on the effects of stagnation pressure and temperature on supersonic flow characteristics in cold spray applications', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 1085–1097, 2011.
- [211] A. P. Alkimov, 'Method of applying coatings', *Russ. Pat. No 1618778*, 1990.
- [212] A. P. Alkimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev, N. I. Nesterovich, and M. M. Shushpanov, *Gas-dynamic spraying method for applying a coating*. Google Patents, 1994.
- [213] 'Optimal design of a novel cold spray gun nozzle at a limited space | SpringerLink'. <https://link.springer.com/article/10.1361%2F105996305X59404> (accessed Jan. 29, 2020).
- [214] 'Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder - ScienceDirect'. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026130690600166X?via%3Dihub> (accessed Jan. 29, 2020).
- [215] 'Numerical simulation of the cold gas dynamic spray process | SpringerLink'. <https://link.springer.com/article/10.1361/105996306X146866> (accessed Jan. 29, 2020).
- [216] 'Numerical investigations on cold gas dynamic spray process with nano- and microsize particles - ScienceDirect'. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931005003571?via%3Dihub> (accessed Jan. 29, 2020).

- [217] 'Numerical Study of Combination Parameters for Particle Impact Velocity and Temperature in Cold Spray | SpringerLink'. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11666-007-9087-7> (accessed Jan. 29, 2020).
- [218] 'Effects of spray conditions on coating formation by the kinetic spray process | SpringerLink'. <https://link.springer.com/article/10.1361%2F105996305X59369> (accessed Jan. 29, 2020).
- [219] 'Study on Process Optimization of Cold Gas Spraying | SpringerLink'. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11666-010-9564-2> (accessed Jan. 29, 2020).
- [220] H. Takana, H. Li, K. Ogawa, T. Kuriyagawa, and H. Nishiyama, 'Computational and experimental studies on cavity filling process by cold gas dynamic spray', *J. Fluids Eng.*, vol. 132, no. 2, 2010.
- [221] G. Huang, D. Gu, X. Li, L. Xing, and H. Wang, 'Numerical simulation on syphonage effect of laval nozzle for low pressure cold spray system', *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no. 11, pp. 2497–2504, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.05.014.
- [222] T.-C. Jen, L. Li, W. Cui, Q. Chen, and X. Zhang, 'Numerical investigations on cold gas dynamic spray process with nano- and microsize particles', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 48, no. 21, pp. 4384–4396, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.05.008.
- [223] X. K. Suo, T. K. Liu, W. Y. Li, Q. L. Suo, M. P. Planche, and H. L. Liao, 'Numerical study on the effect of nozzle dimension on particle distribution in cold spraying', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 220, pp. 107–111, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.09.029.
- [224] B. Samareh and A. Dolatabadi, 'A Three-Dimensional Analysis of the Cold Spray Process: The Effects of Substrate Location and Shape', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 5, pp. 634–642, Dec. 2007, doi: 10.1007/s11666-007-9082-z.
- [225] J. Tu, G.-H. Yeoh, and C. Liu, 'Chapter 5 - CFD Solution Analysis—Essentials', in *Computational Fluid Dynamics (Second Edition)*, J. Tu, G.-H. Yeoh, and C. Liu, Eds. Butterworth-Heinemann, 2013, pp. 177–217.
- [226] S. A. J. Morsi and A. J. Alexander, 'An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems', *J. Fluid Mech.*, vol. 55, no. 2, pp. 193–208, 1972.
- [227] R. N. Raelison, M. R. Guéchi, and E. Padayodi, 'In-flight temperature of solid micrometric powders during cold spray additive manufacturing', *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 157, p. 106422, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2020.106422.
- [228] R. Chhabra and M. G. Basavaraj, Eds., 'Chapter 6 - Motion of Particles in a Fluid', in *Coulson and Richardson's Chemical Engineering (Sixth Edition)*, Butterworth-Heinemann, 2019, pp. 281–334.
- [229] B. Oesterle and T. B. Dinh, 'Experiments on the lift of a spinning sphere in a range of intermediate Reynolds numbers', *Exp. Fluids*, vol. 25, no. 1, pp. 16–22, 1998.
- [230] T. Yamaguchi, T. Ishikawa, and Y. Imai, Eds., '7 - Microfluidic Devices Based on Biomechanics', in *Integrated Nano-Biomechanics*, Boston: Elsevier, 2018, pp. 217–263.
- [231] S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, A. A. Sova, and I. Smurov, 'Calculation of particle parameters for cold spraying of metal-ceramic mixtures', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 5–6, p. 944, 2009.
- [232] S. Pathak and G. C. Saha, *Cold Spray in the Realm of Additive Manufacturing*. Springer.
- [233] L. L. Koithara, R. N. Raelison, S. Costil, and X. Xie, 'High deposition efficiency and delamination issues during high-pressure cold spraying metallization of PEEK using spherical copper powders', *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 107, no. 11, pp. 4427–4436, Apr. 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05349-z.
- [234] Z. Khalkhali, W. Xie, V. K. Champagne, J.-H. Lee, and J. P. Rothstein, 'A comparison of cold spray technique to single particle micro-ballistic impacts for the deposition of polymer particles on polymer substrates', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 351, pp. 99–107, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.053.
- [235] H. Koivuluoto, J. Näkki, and P. Vuoristo, 'Corrosion properties of cold-sprayed tantalum coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 1, pp. 75–82, 2009.
- [236] M. R. Rokni, S. R. Nutt, C. A. Widener, V. K. Champagne, and R. H. Hrabe, 'Review of relationship between particle deformation, coating microstructure, and properties in high-pressure cold spray', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 26, no. 6, pp. 1308–1355, 2017.
- [237] P. C. King, A. J. Poole, S. Horne, R. de Nys, S. Gulizia, and M. Z. Jahedi, 'Embedment of copper particles into polymers by cold spray', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 216, pp. 60–67, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.023.
- [238] K.-R. Donner, F. Gaertner, and T. Klassen, 'Metallization of Thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers in Power Electronics Using Cold Gas Spraying', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 299–306, Jan. 2011, doi: 10.1007/s11666-010-9573-1.
- [239] A. Małachowska *et al.*, 'Possibility of spraying of copper coatings on polyamide 6 with low pressure cold spray method', *Surf. Coat. Technol.*, vol. 318, pp. 82–89, May 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.001.



## Références

- [240] H. Che *et al.*, 'Metallization of Carbon Fiber Reinforced Polymers for Lightning Strike Protection', *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 27, no. 10, pp. 5205–5211, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11665-018-3609-y.
- [241] P. S. Phani, D. S. Rao, S. V. Joshi, and G. Sundararajan, 'Effect of process parameters and heat treatments on properties of cold sprayed copper coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 3, pp. 425–434, 2007.
- [242] T. Stoltenhoff, H. Kreye, and H. J. Richter, 'An analysis of the cold spray process and its coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 11, no. 4, pp. 542–550, Dec. 2002, doi: 10.1361/105996302770348682.
- [243] H. Koivuluoto, A. Coleman, K. Murray, M. Kearns, and P. Vuoristo, 'High pressure cold sprayed (HPCS) and low pressure cold sprayed (LPCS) coatings prepared from OFHC Cu feedstock: overview from powder characteristics to coating properties', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 21, no. 5, pp. 1065–1075, 2012.
- [244] D. Goldbaum *et al.*, 'The effect of deposition conditions on adhesion strength of Ti and Ti6Al4V cold spray splats', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 21, no. 2, pp. 288–303, 2012.
- [245] R. Huang and H. Fukanuma, 'Study of the influence of particle velocity on adhesive strength of cold spray deposits', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 21, no. 3–4, pp. 541–549, 2012.
- [246] Y. Watanabe, C. Yoshida, K. Atsumi, M. Yamada, and M. Fukumoto, 'Influence of substrate temperature on adhesion strength of cold-sprayed coatings', *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 24, no. 1–2, pp. 86–91, 2015.
- [247] T. M. Group, 'Using Thermoplastics in Aerospace Applications'.  
<https://www.aerodefensetech.com/component/content/article/adt/features/articles/32727> (accessed Aug. 08, 2020).



## Publications

- “Flow phenomenon of micron-sized particles during cold spray additive manufacturing: High-speed optic observation and characterization”, Libin Lalu Koithara, Rija Nirina Raelison, Sophie Costil, **Advance Powder Technology**, Volume 31, issue 3, March 2020, Pages 1060-1079.
- “High deposition efficiency and delamination issues during high-pressure cold spraying metallization of PEEK using spherical copper powders”, Libin Lalu Koithara, Rija Nirina Raelison, Sophie Costil, Xinliang Xie, **The International Journal of Advance Manufacturing Technology**, 107,1060-1079 (2020).
- “Turbulences of the supersonic gas flow during cold spraying and their negative effects: A DNS CFD analysis coupled with experimental observation and laser impulse high-speed shadowgraphs of the particles in-flight flow”, R. N. Raelison, L.L. Koithara, S. Costil, C. Langlade, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Volume 147, February 2020, 118894.

## Conférences

- **Materials Conference 2018, Strasbourg, France (November 19<sup>th</sup> to 23<sup>rd</sup>)**: “Additive Manufacturing of metals by low pressure cold spraying: analysis of the Phenomenological behavior of the two-phase gas/Micrometric powders supersonic flow” (**Présentation orale**), Libin Lalu Koithara, Rija Nirina Raelison, Sophie Costil
- **Materials Conference 2018, Strasbourg, France (November 19<sup>th</sup> to 23<sup>rd</sup>)**: “Variance of powder jets during additive Manufacturing with supersonic flow at low pressure and low temperature: experimental visualization and Virtual Phenomenological simulation” (**Présentation orale**), Libin Lalu Koithara, Rija Nirina Raelison, Sophie Costil
- **ITSC Conference 2019, Yokohama, Japan (May 26<sup>th</sup> to 29<sup>th</sup>)**: “Powder jet variations using Low Pressure Cold Spraying – for an improvement of the spraying yield” (**Présentation orale**), Sophie Costil, Rija Nirina Raelison, Libin Lalu Koithara
- **ITSC Conference 2019, Yokohama, Japan (May 26<sup>th</sup> to 29<sup>th</sup>)**: “Capability of cold spraying to obtain high deposition efficiency for the metallization of PEEK” (**Présentation orale**), Sophie Costil, Rija Nirina Raelison, Libin Lalu Koithara
- **Cold Spray Club meeting 2019, Paris, France (Sept 27<sup>th</sup>)**: “Cold spraying as electrical functionalization of polymer substrate: Achievements and limitations in case of copper deposition” (**Présentation orale**), Libin Lalu Koithara, Rija Nirina Raelison, Sophie Costil
- **ITSC Conference 2021, Quebec, Canada (May 24<sup>th</sup> to 27<sup>th</sup>)**: “Cold Spray Coating of PEEK Surface by Copper Deposition: Interfacial Adhesion at High Deposition Efficiency and Bonding strength”, Sophie Costil, Libin Lalu Koithara, Rija Nirina Raelison
- **ITSC Conference 2021, Quebec, Canada (May 24<sup>th</sup> to 27<sup>th</sup>)**: “Computational analysis of phenomenological gas flow behavior and particle kinematics during cold spray additive manufacturing”, Rija Nirina Raelison, Libin Lalu Koithara, Sophie Costil
- **34th International Conference on Surface Modification Technologies Poitiers, France (April 13<sup>th</sup> to 16<sup>th</sup> 2021)**: “Cold spray metallization of polymers: a comparison between Cu/PEEK and Cu/Cu combinations and effect of the PEEK behaviour on the bonding strength and the deposition efficiency”, Sophie Costil, Rija Nirina Raelison, Libin Lalu Koithara
- **34th International Conference on Surface Modification Technologies, Poitiers, France (April 13<sup>th</sup> to 16<sup>th</sup> 2021)**: “Particles in-flight flow during cold spraying: analysis of dispersion phenomena, Rija Nirina Raelison, Sophie Costil, Libin Lalu Koithara

## Titre : Caractérisation et prédiction du rendement de projection lors du procédé de projection à froid – cas de la métallisation des polymères

**Mots clés :** Projection à froid, Rendement de projection, Dispersion, Analyse CFD, Métallisation des polymères, Conductivité électrique

**Résumé :** Ce travail de thèse porte sur la métallisation de substrat polymère par projection à froid en visant un rendement de dépôt optimal à l'aide d'une analyse expérimentale combinée à la simulation numérique. Les observations expérimentales du jet de poudre à l'aide d'une analyse ombroscopique ont permis de révéler un comportement générique constitué d'une zone confinée uniforme en sortie immédiate de la buse suivi d'une zone dispersée. Le flux supersonique en sortie de la buse étant essentiellement axial, les poudres sont entraînées pour former un jet uniforme. Au-delà d'une certaine distance, une dispersion apparaît. Cette distance est très importante car elle caractérise le comportement des poudres. Elle peut altérer les conditions d'élaboration des revêtements dès lors qu'une déviation de la trajectoire des poudres peut conduire à des collisions obliques sur la surface du substrat et réduire la composante normale de la vitesse de collision. Il a été clairement observé que cette distance critique est influencée par la combinaison de la densité et du diamètre des poudres ( $\rho_p D_p$ ) bien qu'il n'y ait pas de tendance généralisable lorsqu'on étend l'étude sur une large variance de  $\rho_p D_p$ .

Une étude par une simulation CFD a permis de mieux comprendre le comportement phénoménologique de l'écoulement fluide/poudres. En sortie de buse, le cisaillement de l'air environnant par le jet supersonique crée des tourbillons auto-entretenus qui génèrent une oscillation des propriétés locales du fluide. Cette turbulence est répétitive et produit une instabilité dans les parties supérieure et inférieure de l'écoulement. La force de traînée exercée par le fluide n'est pas à l'origine de la déviation radiale de la trajectoire des poudres. Du point de vue phénoménologique, c'est la considération d'un effet

Magnus qui permet de reproduire qualitativement et aussi quantitativement la dispersion expérimentale. Le diamètre simulé du jet de poudre correspond relativement bien au diamètre expérimental et corrobore en cela le rôle de l'effet Magnus. Les poudres de tailles fines sont moins sensibles à cet effet. Cette sensibilité mérite toutefois une analyse plus approfondie. Néanmoins, la compréhension de cette phénoménologie cinématique des poudres a permis d'expliquer la limitation du rendement de projection à basse pression et de montrer la nécessité de travailler à des pressions plus élevées pour permettre une croissance optimale du revêtement.

La métallisation du PEEK à haute pression a donc pu être entreprise avec les conditions opératoires qui évite la détérioration du substrat. Les paramètres de projection ont été ensuite ajustés pour passer d'un rendement de 70% à un seuil maximal de 91%. L'ajustement des paramètres consiste à réduire les phénomènes d'érosion ou de délaminage. Un manque de vitesse favorise l'érosion et une vitesse trop importante provoque un écaillage dès lors que l'adhésion du revêtement est constituée d'une couche interfaciale de cohésion médiocre (8MPa). Suivant les meilleures conditions d'élaboration, des taux de porosité inférieurs à  $0,27 \pm 0,179\%$  et d'oxydes de  $2,21 \pm 1,150\%$  ont été obtenus. Les mesures de conductivité électrique ont montré des valeurs relativement bonnes (62,3% IACS). Si l'obtention d'un rendement supérieur à 90% est dorénavant possible avec une projection à froid à haute pression, la problématique de l'adhérence interfaciale reste néanmoins un facteur limitant qui conduit à de nouvelles perspectives d'amélioration de la métallisation de substrats organiques.

## Title: Characterization and prediction of the deposition efficiency during the cold spraying process – case of polymer metallization

**Keywords:** Cold Spray, Deposition Efficiency (DE), Dispersion, CFD analysis, Metallization of polymers, Electrical conductivity

**Abstract:** This thesis work deals with the cold spray metallization of polymer substrates by aiming at an optimal deposition efficiency using experimental analysis combined with numerical simulation. Experimental observations of the powder jet using an ombroscopic analysis have revealed a generic behavior consisting of a uniform confined zone at the immediate exit of the nozzle followed by a dispersed zone. The supersonic flow at the nozzle exit being essentially axial, the powders are entrained to form a uniform jet. Beyond a certain distance, a dispersion appears. This distance is very important because it characterizes the behavior of the powders. It can alter the conditions for the elaboration of coatings since a deviation of the powder trajectory can lead to oblique collisions on the substrate surface and reduce the normal component of the collision speed. It has been clearly observed that this critical distance is influenced by the combination of powder density and diameter ( $\rho_p D_p$ ) although there is no generalizable trend when extending the study over a large variance of  $\rho_p D_p$ .

A CFD simulation study has provided a better understanding of the phenomenological behaviour of the fluid/powder flow. At the nozzle outlet, the shearing of the surrounding air by the supersonic jet creates self-sustaining vortices that generate an oscillation of the local properties of the fluid. This turbulence is repetitive and produces instability in the upper and lower parts of the flow. The drag force exerted by the fluid does not cause the radial deviation of the powder trajectory. From a phenomenological point of view, it is the

consideration of a Magnus effect that allows to reproduce qualitatively and also quantitatively the experimental dispersion. The simulated diameter of the powder jet corresponds relatively well to the experimental diameter and thus corroborates the role of the Magnus effect. Powders of fine sizes are less sensitive to this effect. However, this sensitivity deserves further analysis. Nevertheless, the understanding of this powder kinematic phenomenology has helped to explain the limitation of the spray yield at low pressure and to show the necessity to work at higher pressures to allow an optimal growth of the coating.

The metallization of PEEK at high pressure could therefore be undertaken with operating conditions that avoid substrate deterioration. The spraying parameters were then adjusted from an efficiency of 70% to a maximum threshold of 91%. The adjustment of the parameters consists in reducing the phenomena of erosion or delamination. A lack of speed favours erosion and too high a speed causes spalling when the coating adhesion is made up of an interfacial layer of poor cohesion (8MPa). According to the best processing conditions, porosity rates of less than  $0.27 \pm 0.179\%$  and oxides of  $2.21 \pm 1.150\%$  were obtained. Electrical conductivity measurements showed relatively good values (62.3% IACS). If the achievement of an efficiency higher than 90% is now possible with cold spraying at high pressure, the problem of interfacial adhesion remains nevertheless a limiting factor that leads to new perspectives for improving the metallization of organic substrates.