HAL
open science

Rôle de la microstructure sur les mécanismes de corrosion marine d'un dépôt à base d'aluminium élaboré par projection dynamique par gaz froid (“ cold spray ”)

Pierre-Emmanuel Leger

To cite this version:

Pierre-Emmanuel Leger. Rôle de la microstructure sur les mécanismes de corrosion marine d'un dépôt à base d'aluminium élaboré par projection dynamique par gaz froid (“ cold spray ”). Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEM005 . tel-03118364

HAL Id: tel-03118364

https://pastel.hal.science/tel-03118364

Submitted on 22 Jan 2021

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Rôle de la microstructure sur les mécanismes de corrosion marine d'un dépôt à base d'aluminium élaboré par projection dynamique par gaz froid (« cold spray »)

Ecole doctorale n°432

SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR (SMI)

Spécialité SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

COMPOSITION DU JURY :

M. FAUCHAIS Pierre
Université de Limoges – SPCTS, Président

M. GUILEMANY Josep Maria
Centre de projecciò térmica – CPT, Rapporteur

M. LEGOUX Jean-Gabriel
National Research Council – IMI, Rapporteur

M. ICHIKAWA Yuji
Université de Tohoku – FRI, Examinateur

M. NORMAND Bernard
INSA Lyon – MATEIS, Examinateur

Mme. RICHARD Caroline
Université de Tours – LMR, Examinatrice

M. URIOS Thomas
ArcelorMittal, Examinateur

M. JEANDIN Michel
MINES ParisTech – MAT/SIP, Examinateur

M. DUCOS Maurice
DUCOS Consultant, Invité

Soutenue par **Pierre-Emmanuel LEGER**
le 17 janvier 2018

Dirigée par **Michel JEANDIN**

« Ce n’est pas la fin.
Ce n’est même pas le commencement de la fin.
Mais, c’est peut-être la fin du commencement. »
Winston Churchill

Remerciements

Le travail de thèse peut être comparé à l'exploration d'un donjon rempli de monstres et de mystères. La traversée de ce dernier a exigé du courage et de la patience. Les périls rencontrés et les énigmes résolues ont permis de répondre au problème corrosif posé. Après avoir parcouru toutes les salles de ce donjon, je pus me confronter au boss de fin. Heureusement, je ne fus pas seul dans cette quête de savoir mais escorté par de nombreux compagnons. Au fil des épreuves, ils m'ont aidé à réussir cette aventure. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui ont pu m'accompagner de près ou de loin dans cette quête de savoir que l'on appelle thèse.

Je tiens, tout d'abord, à remercier Alain pour m'avoir convaincu que les matériaux et la mécanique était le domaine qui me correspond le plus. Je le remercie aussi de m'avoir passé la fibre de la recherche. L'engagement dans une thèse fut motivé par mes tuteurs de stages qui m'ont accompagné au cours de ma formation d'ingénieur. Merci à Matthieu pour ces nombreuses discussions sur le principe d'une thèse et sur le travail de recherche. Merci à Ludovic pour sa rigueur scientifique et ses explications sur le quotidien d'un doctorant. Merci enfin à Anne-Françoise qui m'a accepté dans l'option matériaux de l'école des MINES ParisTech. Sans elle, je n'aurai jamais découvert le Centre des Matériaux et eu la chance de travailler dans cette structure.

En effet, pour réaliser une belle aventure, il faut qu'elle se déroule dans un donjon de qualité. Le Centre des Matériaux a tenu ce rôle pour moi pendant trois ans. Des larmes et du sang furent versés dans ses corridors parfois peu éclairés. Le Centre en Procédés de Projection (ou C2P) fut mon camp de base pour me ressourcer entre deux missions. Je voudrais remercier l'école des MINES ParisTech de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans des conditions propices à la recherche. J'en profite aussi pour remercier l'INSA Lyon d'avoir accepté de m'accueillir le temps d'une semaine afin de mener plusieurs quêtes annexes. Ces dernières permettront, j'en suis sûr, de poursuivre les travaux de recherche initiés dans cette aventure.

Une thèse commence par une rencontre fondatrice, celle avec mon directeur de thèse, Michel Jeandin. Ce dernier a tenu le rôle de maître du jeu ou MJ dans cette quête de savoir. Sans son concours et son soutien inconditionnel, cette aventure n'aurait pu se poursuivre durant ces trois belles années. Il m'a ainsi aidé à développer mes capacités d'aventurier dans une nouvelle classe inédite, celle des doctorants. Il m'a permis d'acquérir de nouvelles compétences et de grandir humainement et scientifiquement. Il a toujours su me guider dans les moments de doutes ou d'expériences aux résultats incertains. Son éternel optimisme (i.e. ses bons jets de dés) sur les résultats obtenus a toujours réussi à contrebalancer mon éternel scepticisme (i.e. mes mauvais jets de dés). J'ai souvent été étonné avec quelle facilité il est capable d'anticiper certains résultats ou certains comportements. Par exemple, il n'est pas intuitif de finir la rédaction de son manuscrit de thèse par le chapitre n°1 de bibliographie. Mais c'est effectivement la meilleure procédure à adopter. Enfin, il m'a aussi désappris l'emploi de certains « anglicismes » de la langue française. En effet, on ne dit pas « baser sur » mais « fonder sur » !

Comme tout bon personnage débutant, j'ai commencé cette aventure par acquérir de l'expérience et développer mes compétences. Cet apprentissage a été réalisé au contact des deux piliers du groupe C2P que sont François et Nicole. J'ai toujours adoré nos discussions qui m'ont remonté plus d'une fois le moral. Merci à François pour son soutien dans toutes mes galères de projection, de la réparation de la machine cold spray à l'élaboration de montages en passant par la fabrication de nombreux plots collés. Il m'a enseigné l'intérêt de l'utilisation du bois et de la vis M5 alors que je lui imposais d'écouter OUI FM. Merci à Nicole qui m'a initié à la caractérisation microstructurale des dépôts avec son accent chantant et son éternelle bonne humeur. Elle m'a tellement bien formé qu'à son départ, j'ai pu à mon tour aider Antoine, son remplaçant. Merci à ce dernier pour tout le temps qu'il a consacré à mes observations microscopiques souvent exotiques.

Mes débuts d'aventurier/doctorant ont aussi été marqués par la lecture du travail de mes prédécesseurs, compilé dans des grimoires d'une grande intelligence. Merci ainsi aux figures de légende du cold spray, Gilles, Serge, Damien, Sophie et Laure-Line. Ils ont posés les bases du cold spray moderne. Les rencontrer et échanger avec eux m'ont permis de mieux comprendre le rôle primordial du MJ dans cette quête de savoir.

De nombreuses personnes sont venues m'aider au fil des épreuves à la recherche d'indice pour résoudre cette épique aventure. J'aimerais ainsi remercier tous les ingénieurs de recherche et techniciens du Centre des Matériaux qui ont participé à cette quête de savoir. Merci à Lynh Thy, surnommée vielle tâche, qui a toujours su trouver la composition chimique de mes échantillons. Merci à Fabrice pour nos longues discussions pendant l'extraction des lames minces. Merci à Mohamed pour l'observation de ces dernières dans un noir quasi-complet. Ma vision nocturne a bénéficié d'un bonus d'XP énorme. Merci à Francesco pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter sur la simulation numérique malgré son éloignement géographique. Merci à Pachou pour son implication énorme sur les expériences

RX. Merci à Odile d'avoir toujours trouver en une petite heure LA publication dont j'avais besoin et que je cherchais depuis une semaine. Merci à Vincent pour ses nombreuses interrogations toujours pertinentes. Merci à Jean-Do pour sa vision infrarouge et son aide sur la caméra thermique. Merci à Karine de m'avoir aidé pour analyser mes poudres et mesurer l'adhérence de mes dépôts. Merci à Gérard, Mickaël, Greg et Olivier pour leur aide et leur surveillance informatique de tous les instants. Merci enfin à tous les membres de l'atelier et en particulier René, Jean-Pierre (qui nous a malheureusement quitté) et Christophe.

Une thèse ne peut se dérouler sans une bonne ambiance de bureau. Au fur et à mesure des découvertes humaines et scientifiques, des visages s'en allaient alors que de nouveaux apparaissaient. Merci à Georges pour son rire inimitable, à Yang pour sa bonne humeur perpétuelle, à Quentin pour ses conseils toujours avisés bien que parfois incompréhensibles, à François pour ses pétages de plombs réguliers afin de détendre l'atmosphère parfois trop studieuse du bureau et à Margaux pour ces discussions sur le rendement inexplicable des poudres d'aluminium. Merci aussi à Vincent pour toutes ces discussions sur le cold spray et pour toutes ses séances peintures. Merci à Daniel pour ces petites blagues inter-bureaux inimitables et à Thibaut pour ces questions toujours très pointues et parfois perturbantes. Merci à Raphaël pour ces discussions toujours inspirées et à Hélène pour son aide et sa bonne humeur quotidienne.

Je tenais aussi à remercier du fond du cœur mes co-aventuriers, Clémentine, Manon, Clément et Julien. Ces derniers menaient d'autres quêtes en parallèle de la mienne. Ils ont toujours su me déconnecter de la thèse à travers des pauses café et des soirées jeux régulières.

Une aventure requiert aussi des trajets où les rencontres aléatoires doivent être minimisées. Merci à l'équipe de l'arrêt Denfert-Rochereau de la navette et en particulier à Michel. Ce dernier a toujours une petite blague, dite blague du réveil, sous le coude pour vous stimuler intellectuellement le matin. Merci à Kamel de nous avoir amené sain et sauf tous les matins au centre et de nous avoir ramené le soir. Nos discussions sportives me manqueront.

Cette aventure a aussi pu s'achever grâce au concours de nombreuses personnes extérieures au Centre des Matériaux. En premier lieu, je tiens à remercier Maurice Ducos pour toute l'aide qu'il m'a apporté sur ce travail pour trouver les bons interlocuteurs et certaines poudres d'aluminium. D'autre part, cette thèse n'aurait pas pu être menée correctement sans le concours d'ArcelorMittal qui a cru en ce projet. Je tenais à remercier Thomas Urios pour son encadrement de tous les jours et ses réponses constructives sur mes nombreuses questions. Merci aussi pour son apport énorme pour la mise en place des essais de corrosion et l'exploitation des résultats obtenus. Sans ses analyses et ses explications, la partie corrosion de la thèse aurait été bien pauvre. Merci aussi à Anne qui a participé de près au départ du projet. Merci enfin à Christian et à Astrid pour la réalisation de différents essais de corrosion et pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour en comprendre les résultats.

Ces trois années, magnifiquement éprouvantes, se terminèrent par le forgeage du manuscrit que vous tenez dans vos mains ou que vous lisez sur votre écran. Après la remise de ce grimoire de connaissance, il fallut affronter le boss final de cette quête. En effet, il restait un dernier obstacle à surmonter en haut du donjon, l'affrontement ultime avec les gardiens du savoir dont certains étaient venus de loin (Canada, Japon, Espagne, Luxembourg). Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir évalué le travail accompli. Merci à M. Pierre Fauchais d'avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse et d'avoir brillamment animé la soutenance de thèse. Merci à M. Josep Maria Guilemany et M. Jean-Gabriel Legoux qui ont su lire jusqu'au bout mes phrases alambiquées et le pavé que j'ai lancé dans la marre que l'on appelle cold spray. Merci à Mme Caroline Richard et M. M. Yuji Ichikawa d'avoir enrichi la discussion par leur question sur ce sujet qui m'a passionné pendant trois ans. Merci à M. Bernard Normand pour ses nombreuses questions de corrosion et de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire à l'INSA Lyon. Je remercie également Sheng pour sa disponibilité et sa bonne humeur.

L'aventurier d'une telle quête de savoir est parfois solitaire et souvent incompris. Heureusement, j'ai pu compter sur de nombreux compagnons pour me soutenir alors qu'ils ne comprenaient pas forcément l'intérêt d'une telle quête. Merci à tous mes amis pour leur présence durant toute la thèse et à la soutenance. Merci notamment aux GMMs, Thomas, Alexis, Marie, Quentin, Julia, pour leur soutien indiscutable dans cette aventure mécanicienne. Les soirées afterworks, escape game, jeux de société, et peinture de figurines m'ont vraiment permis de souffler entre deux expériences ou entre deux chapitres à rédiger. Merci à mes compagnons de Donjons et Dragons, Etienne, Albéric, Adrien, Joseph, de m'avoir permis de monter de niveau mon personnage de nain un peu ronchon en même temps que mon personnage de doctorant.

L'aventurier que je suis a aussi pu compter sur un soutien de sa famille que je tiens à remercier du fond du cœur. Elle fut présente de la préparation du premier jour de thèse à la soutenance, en passant pas toutes les batailles. Merci à mes parents pour votre soutien dans les moments où ça ne marchait pas fort et pour l'organisation du pot de thèse. Merci à mes grands-parents pour leur soutien constant. Merci à mes frères d'avoir été présents, me

convainquant assez souvent de me déconnecter devant une partie d'Halo. Merci à mes grands-parents pour leur soutien constant. Merci à ma belle-famille pour ces parties de chasse et ces voyages en voilier.

Dire que j'étais seul sur ce projet est un raccourci que je ne peux me permettre. En effet, contrairement à la célèbre citation de Gabriel Légouvé, « derrière chaque grand homme se cache une femme », je dois de dire que « derrière chaque homme se cache une grande femme ». Merci à Lucie pour ta joie de vivre, ton aide incommensurable, ta confiance, ta sérénité, ta gentillesse et ton amour. Merci de m'avoir rassuré quand cela n'allait pas, d'avoir compté des splats d'alumine avec Guilhem lorsque mon chapitre 4 n'avançait pas et d'avoir vérifié que j'avais bien pris en compte toutes les corrections de Michel dans mon manuscrit. Merci de m'épauler chaque jour. Mes parents m'ont toujours répété que mon côté bourru ne trouverait jamais chaussure à son pied. Forte heureusement pour moi, pour eux et surtout pour la thèse, je t'ai trouvé et je n'aurais jamais assez de mots pour te dire à quel point je te remercie d'être tous les jours à mes côtés.

Mon aventure s'achève aujourd'hui, là où la vôtre commence peut-être. Armer vous de courage, ces trois années seront probablement les plus belles de votre vie, riches en joie, en rire et en découvertes mais aussi en coups durs et en déceptions. Elles le furent en tout cas pour moi. Je vous souhaite une très bonne lecture de ce léger manuscrit.

Pierre-Emmanuel LEGER

Remerciements

Table des matières

NOMENCLATURE 7
GLOSSAIRE 9
INTRODUCTION GENERALE 11

CHAPITRE 1 : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES 17

INTRODUCTION 21

1. LE PROCEDE COLD SPRAY 21
1.1. *Le petit monde de la projection thermique* 21
1.2. *Généralités sur la projection cold spray* 21
1.3. *Principe du cold spray* 22
1.4. *Vitesse des particules* 23
1.5. *Paramètres de projection* 23

2. ELABORATION DE DEPOTS A BASE D'ALUMINIUM 25
2.1. *Effet des paramètres de projection* 26
2.2. *Effet des caractéristiques de la poudre* 27
2.3. *Effet du substrat* 28

3. MICROSTRUCTURE D'UN DEPOT COLD SPRAY 29
3.1. *Théorie de l'adhésion* 29
3.2. *Adhésion d'un dépôt cold spray sur un substrat* 30
3.3. *Mesures de la porosité d'un dépôt* 34

4. SIMULATION DU PROCEDE COLD SPRAY 35
4.1. *Simulation du vol d'une particule de poudre* 35
4.2. *Simulation d'impact de particules élémentaires* 36
4.3. *Simulation de la construction d'un dépôt cold spray* 39
4.4. *Simulation de l'adhérence d'un dépôt cold spray* 40

5. COMPORTEMENT EN CORROSION DES DEPOTS A BASE D'ALUMINIUM 41
5.1. *Protection par un revêtement contre la corrosion* 41
5.2. *Les revêtements anodiques* 42
5.3. *Corrosion de revêtement cold spray à base d'aluminium* 43

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 45

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET PROCEDES 55

INTRODUCTION 59

1. MATERIAUX 59

1.1. Poudres métalliques à base d'aluminium 59
1.2. Poudres d'alumine 65
1.3. Poudres composites 67
1.4. Substrat 68

2. PROCEDE D'ELABORATION COLD SPRAY 72

2.1. Installation cold spray 72
2.2. Paramètres de projection 72
2.3. Mesure de la température du substrat 75
2.4. Mesure de la vitesse des particules en vol 78
2.5. Température des particules en vol 80

3. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET DES REVETEMENTS 81

3.1. Caractérisation d'élaboration 81
3.2. Caractérisation microstructurale 81
3.3. Caractérisation de l'adhérence par plot collé 85
3.4. Caractérisation du comportement en corrosion 87

CONCLUSION SUR LES MATERIAUX ET PROCEDES 90

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 91

CHAPITRE 3 : ELABORATION DE MICROSTRUCTURES DIFFERENCIEES 93

INTRODUCTION 97

1. ELABORATION DE DEPOTS A BASE DE POUDRES D'ALUMINIUM PUR 97

1.1. Influence des paramètres du procédé 97
1.2. Influence de la granulométrie de la poudre 101
1.3. Influence de la morphologie de la poudre 104
1.4. Influence de la rugosité du substrat 106
1.5. Conclusion sur l'effet de la poudre d'aluminium projetée 108

2. ELABORATION DE DEPOTS A BASE DE POUDRES AL-AL_2O_3 108

2.1. Effet de la forme de l'alumine 109
2.2. Effet du taux massique d'alumine 111
2.3. Effet de l'épaisseur du revêtement 113
2.4. Effet de la rugosité du substrat 115
2.5. Dureté des dépôts Al-Al_2O_3 117

2.6. Conclusion sur l'effet de l'ajout d'alumine ... 118

3. ELABORATION DE DEPOTS A BASE DE POUDRES D'ALLIAGE D'ALUMINIUM ... 118

3.1. Conditions de projection ... 118
3.2. Effet de la dureté de la poudre sur la microstructure ... 119
3.3. Conclusion sur l'effet de la dureté de la poudre projetée ... 120

4. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES SPLATS D'ALUMINIUM ET D'ALUMINE ... 120

4.1. Analyse morphologique des splats ... 120
4.2. Ecrasement de particules d'aluminium sur un substrat en acier ... 122
4.3. Ecrasement de particules d'aluminium sur un substrat en alumine ... 123
4.4. Enfoncement de particules d'alumine dans un substrat en aluminium ... 125
4.5. Conclusion sur l'étude morphologique des splats ... 128

5. ETUDE DES PARAMETRES D'IMPACT ... 128

5.1. Vitesse d'impact des particules ... 128
5.2. Température des particules à l'impact ... 137
5.3. Température du substrat pendant la projection ... 137
5.4. Conclusion et résumé des paramètres d'impact ... 140

CONCLUSION SUR L'ELABORATION DE MICROSTRUCTURES DIFFERENCIEES ... 141

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ... 142

CHAPITRE 4 : POROSITE MULTI-ECHELLE ... 145

INTRODUCTION ... 149

1. DEFINITION DE LA POROSITE ... 149

1.1. Des cavités dans la matière ... 149
1.2. Type de porosité ... 150
1.3. Descripteur de la porosité ... 152
1.4. Conclusion sur la définition de la porosité ... 153

2. ETUDE DE LA POROSITE D'INTERFACE DEPOT/SUBSTRAT ... 153

2.1. Adhérence d'un dépôt poreux ... 154
2.2. Etude fractographique ... 157
2.3. Premières étapes de la construction d'un dépôt cold spray ... 160
2.4. Limites de l'essai d'adhérence par plot collé ... 165
2.5. Conclusion sur la porosité d'interface dépôt/substrat ... 168

3. ORIGINES DE LA POROSITE DANS UN DEPOT COLD SPRAY ... 168

3.1. Création de la porosité dans la matrice aluminium ... 168
3.2. Propagation d'un défaut lors de l'empilement des particules ... 171
3.3. Influence de l'ajout de particules de céramique sur la porosité ... 173

3.4. *Conclusion sur les origines de la porosité* 179

4. POROSITE D'INTERFACE INTERPARTICULAIRE 179

4.1. *Présentation des lames minces* 179
4.2. *Etude de l'interface Al/Al* 180
4.3. *Amélioration des interfaces par ajout d'Al_2O_3* 183
4.4. *Conclusion sur la porosité d'interface* 185

CONCLUSION SUR LA POROSITE MULTI-ECHELLE 186

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 187

CHAPITRE 5 : SIMULATION MULTI-ECHELLE DE LA POROSITE 191

INTRODUCTION 195

1. PRESENTATION DU MODELE NUMERIQUE 195

1.1. *Présentation des modèles* 195
1.2. *Modèle pour matériau métallique* 198
1.3. *Modèle pour matériau céramique* 202
1.4. *Conclusion sur la présentation du modèle* 204

2. IMPACT D'UNE PARTICULE ELEMENTAIRE 204

2.1. *Modèle d'impact* 204
2.2. *Validation des modèles matériau* 208
2.3. *Influence des paramètres d'impact* 216
2.4. *Influence des paramètres du modèle* 218
2.5. *Conclusion sur les simulations d'impact de particule élémentaire* 219

3. POROSITE D'INTERFACE ET ADHERENCE 220

3.1. *Simulation d'adhérence sur substrat rugueux* 221
3.2. *Effet d'échelle* 222
3.3. *Adhésion du dépôt sur le substrat* 224
3.4. *Porosité d'interface* 225
3.5. *Conclusion sur la porosité d'interface* 226

4. POROSITE D'ENROBAGE 227

4.1. *Description générale du modèle* 227
4.2. *Effet d'échelle* 227
4.3. *Effet de forme* 229
4.4. *Effet de fragmentation* 231
4.5. *Discussion sur la porosité d'enrobage* 231

5. CONSTRUCTION D'UN DEPOT COMPOSITE PAR COLD SPRAY 232

5.1. *Génération aléatoire de mélanges de poudres* 232

5.2. Génération de microstructure numérique 234

CONCLUSION SUR LA SIMULATION DE LA POROSITE MULTI-ECHELLE 235

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 236

CHAPITRE 6 : MECANISMES DE CORROSION D'UN DEPOT COLD SPRAY 239

INTRODUCTION 243

1. MESURES ELECTROCHIMIQUES 243

1.1. Courbe de polarisation 244
1.2. Essais de chronovoltamétrie 244
1.3. Conclusion sur les mesures électrochimiques 245

2. ETUDE DU COMPORTEMENT DU DEPOT EN IMMERSION 246

2.1. Substrat non revêtu 247
2.2. Description générale du comportement en corrosion 247
2.3. Comportement en immersion en fonction de l'état de surface 252
2.4. Comportement en immersion en fonction de la poudre projetée 253
2.5. Conclusion sur le comportement en immersion du dépôt cold spray 256

3. ETUDE DU COMPORTEMENT DU DEPOT EN BROUILLARD SALIN 257

3.1. Description générale du comportement au cours de l'essai de brouillard salin 257
3.2. Comportement en bouillard salin en fonction du substrat 259
3.3. Comportement en brouillard salin en fonction de la poudre projetée 260
3.4. Conclusion sur le comportement en brouillard salin du dépôt cold spray 261

4. ETUDE MICROSTRUCTURALE DES PHENOMENES DE CORROSION 262

4.1. Corrosion uniforme de surface 262
4.2. Pénétration des agents corrosifs dans le dépôt cold spray 265
4.3. Corrosion localisée 270
4.4. Evolution temporelle de la corrosion 272
4.5. Protection cathodique de l'acier par l'aluminium en milieu marin 273
4.6. Conclusion sur la microstructure corrodée d'un dépôt cold spray 275

5. MECANISMES DE CORROSION 275

5.1. Réactions électrochimiques 275
5.2. Mécanismes de corrosion uniforme superficielle 276
5.3. Mécanismes de corrosion caverneuse 279
5.4. Protection cathodique 282
5.5. Conclusion sur les mécanismes de corrosion 283

CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN DEPOT COLD SPRAY. 284

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 285

CHAPITRE 7 : APPLICATION INDUSTRIELLE A LA PROTECTION D'UNE PALPLANCHE PAR COLD SPRAY 287

INTRODUCTION 291

1. CONTEXTE INDUSTRIEL 291

1.1. Présentation du produit palplanche 291
1.2. Corrosion et palplanche 292
1.3. Contraintes industrielles 293

2. INDUSTRIALISATION DU PROCEDE COLD SPRAY 293

2.1. Projection sur des surfaces de grande dimension 293
2.2. Reproductibilité de la projection cold spray 294
2.3. Garantie des propriétés mécaniques de l'acier 295
2.4. Comportement en corrosion marine 296

3. PROJECTION AVEC UNE INSTALLATION SEMI-INDUSTRIELLE 298

3.1. Présentation de la campagne à l'INSA Lyon 298
3.2. Influence de l'installation cold spray 300

4. ANALYSE ECONOMIQUE DU DEPOT PAR COLD SPRAY 303

4.1. Description du modèle économique 303
4.2. Temps de projection 305
4.3. Coût du dépôt cold spray 306
4.4. Limites de l'analyse 306

CONCLUSION SUR LA PROTECTION D'UNE PALPLANCHE PAR COLD SPRAY 307

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 308

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 309
ANNEXES DE L'ETUDE 319
PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES 337

Nomenclature des grandeurs physiques

Grandeurs physiques des matériaux

ρ	densité (kg.m^{-3})	E	module d'Young (GPa)
m	masse (kg)	υ	coefficient de Poisson (-)
M_m	masse molaire (kg.mol^{-1})	G	module de cisaillement (GPa)
M_a	masse atomique (kg.at.$^{-1}$)	R_m	résistance mécanique (MPa)
C_p	capacité thermique (J.kg^{-1}.K^{-1})	R_{ec}	limite d'élasticité en compression (MPa)
λ	conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1})	γ	coefficient adiabatique (-)
T_f	température de fusion (K)	R	constante universelle des gaz parfait (J.K^{-1}.mol^{-1})

Grandeurs liées au procédé cold spray

P_{gaz}	pression du gaz de projection (MPa)	v_p	vitesse de la particule (m.s^{-1})
T_{gaz}	température du gaz de projection (K)	d_p	diamètre de la particule (mm)
V_{gaz}	volume de gaz de projection (m^3)	N	nombre de particules dans le jet (-)
D_{gaz}	débit de gaz de projection (m^3.h^{-1})	T_p	température de la particule (°C)
v_{gaz}	vitesse de gaz de projection (m.s^{-1})	T_s	température du substrat (°C)
d_{proj}	distance de projection (mm)	t_{on}	durée de la projection (s)
v	vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	d_{dep}	pas de dépassement (mm)
S_{col}	surface du col de la buse (mm^2)	d_{rec}	pas de recouvrement (mm)

Grandeurs liées à la granulométrie de la poudre

$d(0,1)$	premier décile de la granulométrie (µm)	$d(0,9)$	dernier décile de la granulométrie (µm)
$d(0,5)$	médiane de la granulométrie (µm)		

Grandeurs liées à la topographie de surface

Rp	hauteur maximale des pics (µm)	Rz	hauteur maximale (µm)
Rv	profondeur maximale des vallées (µm)	Ra	moyenne des hauteurs (µm)

Grandeurs liées à la déformation des particules

σ	contrainte (MPa)	d	diamètre de la particule déformée (µm)
ε	déformation (-)	h	hauteur de la particule déformée (µm)
E	énergie (J)	p	profondeur d'enfoncement de la particule (µm)
TE	taux d'écrasement de la particule (-)	TP	taux d'enfoncement de la particule (-)

Grandeurs liées au modèle matériaux

Equation d'état de Mie-Grüneisen

c_0	vitesse du son (m.s^{-1})	Γ_0	coefficient de Grüneisen (-)
s	coefficient de pente linéaire d'Hugoniot (-)		

Modèle de Johnson-Cook

A	limite d'élasticité (MPa)
B	coefficient d'écrouissage linéaire (MPa)
n	coefficient d'écrouissage non linéaire (-)
C	coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (-)
m	coefficient d'adoucissement thermique (-)
$\dot{\varepsilon}_0$	vitesse de déformation de référence (s^{-1})
T_f	température de fusion (K)
T_0	température de référence (K)

Modèle de Preston-Tonks-Wallace

s_0	contrainte de saturation à 0K (-)
s_∞	contrainte de saturation à la température de fusion T_m (-)
y_0	contraintes à la limite élastique à 0K (-)
y_∞	contraintes à la température de fusion T_m (-)
y_1	coefficient de vitesse de déformation moyenne (-)
y_2	exposant de vitesse de déformation moyenne (-)
s_1	paramètre matériau (-)
κ	coefficient de dépendance à la température (-)
γ	coefficient de la sensibilité à la vitesse de déformation (-)
θ	vitesse d'écrouissage (-)
d	constante d'écrouissage (-)
D	paramètre matériau du cisaillement (GPa)
T_0	température de référence du cisaillement (K)

Modèle de Johnson-Holmquist

A	coefficient d'écrouissage linéaire du matériau intact (-)
N	coefficient d'écrouissage non linéaire du matériau intact (-)
C	coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (-)
D1	coefficient d'endommagement (-)
D2	coefficient d'endommagement (-)
T	résistance à la traction (GPa)
σ_{Fmax}	résistance normée à la fracture (-)
HEL	limite d'élasticité Hugoniot (GPa)
p_{HEL}	pression à HEL (GPa)
β	facteur de gonflement (-)
B	coefficient d'écrouissage linéaire du matériau fracturé (-)
M	coefficient d'écrouissage non linéaire du matériau fracturé (-)
$\acute{\varepsilon}_0$	vitesse de déformation de référence (s^{-1})
K1	module d'élasticité isostatique (GPa)
K2	constante de pression (GPa)
K3	constante de pression (GPa)
FS	« Fracture Strength »
$\varepsilon^{p}_{f,max}$	déformation plastique équivalente maximale (-)
$\varepsilon^{p}_{f,min}$	déformation plastique équivalente minimale (-)

Grandeurs liées au modèle économique

C	coût surfacique (€.m^{-2})
U	coût unitaire (€)

Glossaire

Les acronymes mentionnés dans le manuscrit de thèse sont définis dans ce glossaire.

AA : Alliage d'Aluminium

BS : Brouillard Salin

CS : Cold Spray

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy

FIB : Focused Ion Beam

JC : modèle viscoplastique de Johnson-Cook

JH2 : modèle de viscoplasticité et d'endommagement de Johnson-Holmquist

LASAT® : LAser Shock Adhesion Test

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MEB-BSE : Microscopie Electronique à Balayage en électrons rétrodiffusés (« Back Scattered Electrons »)

MEB-FEG : Microscopie Electronique à Balayage et à Emission de Champ (« Field Emission Gun »)

MEB-SE : Microscopie Electronique à Balayage en électrons secondaires (« Secondary Electrons »)

MEF : Méthode par Eléments Finis

MET : Microscopie Electronique en Transmission

MET-DF : Microscopie Electronique en Transmission avec un détecteur « Dark Field »

MET-HAADF : Microscopie Electronique en Transmission avec un détecteur annulaire (« High-Angle Annular Dark-Field »)

MG : équation d'état de Mie-Grüneisen

MO : Microscopie Optique

PTW : modèle viscoplastique de Preston-Tonks-Wallace

WDS : Wave Dispersion Spectroscopy

Introduction générale

Quatre stratégies sont employées pour protéger un produit métallique contre la corrosion : modifier l'environnement corrosif, le protéger à l'aide de courants imposés, modifier le produit lui-même (changer la nature de l'acier ou augmenter son épaisseur) ou le revêtir (effet barrière). Pour les produits palplanches, il est bien sûr impensable de modifier l'environnement marin pour le rendre moins corrosif. Faire circuler un courant dans un mur de palplanches est très contraignant en maintenance et onéreux dans un environnement portuaire. Le type d'acier du produit ne peut être changé pour des considérations technologiques, économiques et normatives. Certaines palplanches sont néanmoins fabriquées avec une épaisseur sacrificielle dont dépend leur durée de vie. Le revêtement de la palplanche apparaît donc comme la meilleure solution industrielle.

La protection par peinture reste, historiquement, la plus utilisée sur les palplanches car la plus facile à mettre en œuvre. Elle supprime tout contact entre l'acier et le milieu marin extérieur donc assure une protection « barrière ». Cependant, en cas de rayures (impact de bateaux ou de graviers au fond de l'eau), l'acier nu n'est plus protégé contre les éléments corrosifs. D'autres solutions de revêtements ont été utilisées comme le dépôt de zinc par galvanisation à chaud ou par projection à l'arc électrique. Ce type de revêtement assure une double protection à l'acier, une protection « barrière » et une protection cathodique. En cas de rayures du dépôt, ce dernier se corrodera préférentiellement protégeant ainsi l'acier. En revanche, ces solutions de revêtements sont coûteuses et difficiles à mettre en place sur une palplanche de 20m de long en moyenne et pesant plus de 2t. De plus, la projection à l'arc électrique crée des dépôts poreux et truffés d'oxydes qui n'assurent pas complètement l'effet barrière contre les agents corrosifs. Ces revêtements nécessitent l'utilisation de bouche-pores.

Obtenir un dépôt propre et peu poreux requiert le choix d'un procédé de projection thermique en plein essor industriel depuis une quinzaine d'années, la projection dynamique par gaz froid ou « cold spray ». Ce procédé permet de revêtir un large éventail de substrats, aux géométries plus ou moins complexes, avec d'excellents rendements. Les dépôts sont produits à partir d'un matériau sous forme de poudre. Dans ce procédé, un gaz chaud sous pression accélère des particules de poudres au travers d'une buse de Laval constituée d'un convergent et d'un divergent. Les particules atteignent des vitesses supersoniques (entre $400 m.s^{-1}$ et $1200 m.s^{-1}$). Du fait des températures mises en jeu, elles restent à l'état solide durant la projection. Elles subissent une très grande déformation plastique à l'impact avec le substrat. L'accumulation des particules déformées permet de créer un dépôt peu poreux et non oxydé. Le procédé cold spray apparaît ainsi comme séduisant dans le cadre d'une application anticorrosion en remplacement de la projection à l'arc électrique, très utilisée dans l'industrie.

Les revêtements de matériaux anodiques par rapport à l'acier comme le zinc ou l'aluminium, sont privilégiés dans l'industrie pour protéger l'acier contre la corrosion marine. L'aluminium et ses alliages sont notamment employés dans la construction navale pour la réalisation de pièces de fonderie, d'anodes sacrificielles ou de revêtements. La projection par cold spray de poudres d'aluminium ou d'alliages d'aluminium est donc une solution technique attractive pour protéger les palplanches contre la corrosion marine. Ces poudres peuvent être mélangées avec des poudres d'alumine. L'ajout d'alumine densifie les dépôts obtenus et augmente leur résistance à l'usure sans dégrader leurs propriétés en corrosion.

L'étude du comportement en corrosion d'un dépôt cold spray est une question peu abordée malgré son intérêt industriel évident. L'objectif de la thèse est de comprendre le rôle de la microstructure sur les mécanismes de corrosion marine d'un dépôt à base d'aluminium élaboré par cold spray. Les dépôts cold spray d'aluminium assurent une bonne protection à l'acier contre la corrosion marine. En effet, ils sont denses et adhérents (effet « barrière » assuré). Ils protègent aussi cathodiquement l'acier en cas de rayure du dépôt. Cependant, les mécanismes de corrosion d'un dépôt cold spray sont aujourd'hui peu ou pas compris. Ils sont liés à la nature du couple substrat/poudre, aux caractéristiques du substrat et de la poudre mais aussi à la microstructure du dépôt. Or ce procédé permet de produire des dépôts avec une grande variété de microstructures. La diversité des paramètres à examiner nécessite une étude approfondie des propriétés de corrosion couplée à une caractérisation poussée des microstructures avant et après corrosion. L'enjeu principal de la thèse est donc d'analyser le lien entre la microstructure et les propriétés en corrosion pour mettre en évidence les mécanismes de corrosion d'un dépôt cold spray. Cette analyse permet de proposer une solution de revêtement adaptée au cas particulier des palplanches.

Pour comprendre la relation entre la microstructure d'un dépôt cold spray et les mécanismes de corrosion, la thèse s'articule selon trois axes majeurs : l'élaboration et la caractérisation de microstructures différenciées, la simulation des processus de formation de microstructure cold spray et, enfin, la compréhension des mécanismes de corrosion d'un dépôt cold spray.

L'une des originalités revendiquées de la thèse est de s'affranchir des paramètres « procédé » de projection cold spray (pression, température, etc.) pour se concentrer sur les paramètres « matériaux » (poudres, substrats). En effet, l'influence de ces derniers sur la microstructure est devenue cruciale pour le développement de nouvelles microstructures. Peu de poudres développées et adaptées aux applications cold spray sont disponibles aujourd'hui. En effet, les paramètres liés à la poudre sont nombreux (morphologie, granulométrie, taux d'oxydation, pollution, etc.). Leur rôle sur la microstructure et les propriétés des dépôts cold spray n'est pas encore entièrement compris. Une optimisation des paramètres poudres est nécessaire pour maîtriser la microstructure des revêtements cold spray. Les microstructures obtenues peuvent être différenciées en fonction de la poudre utilisée grâce à des paramètres microstructuraux fondamentaux, définis dans la thèse. Par exemple, la porosité est un paramètre microstructural important qui n'a jamais été définie précisément pour les dépôts cold spray. En effet, ce procédé permet de produire facilement des microstructures avec peu de porosité (inférieure à 1%). L'étude de la porosité à plusieurs échelles n'apparaît pas comme essentielle pour la majorité des applications. Elle est néanmoins obligatoire pour l'application anticorrosion (garantie de l'effet « barrière »).

La définition du rôle des paramètres matériau sur la microstructure du dépôt nécessite de comprendre les processus à l'origine de la construction d'un dépôt cold spray. Or ces derniers ne peuvent être observés au cours de la projection du fait des vitesses de déformation très élevées. La simulation numérique est donc nécessaire pour explorer la formation d'un dépôt cold spray. Néanmoins, elle se limite à une dizaine de particules sphériques de taille identique dans la plupart des études. Une autre originalité de la thèse est de simuler l'impact de particule élémentaire non sphérique, de nature chimique hétérogène et de plusieurs tailles. La comparaison des morphologies obtenues expérimentalement et numériquement permet de confirmer le choix du modèle d'impact utilisé. Des simulations d'une centaine de particules intégrant les différentes tailles, morphologies et nature chimique des particules de poudre donnent accès au comportement des particules lors de la projection cold spray. Elles permettent ainsi de mieux décrire les phénomènes intervenant lors de la projection et ainsi les microstructures obtenues.

L'analyse des microstructures des dépôts cold spray facilite la compréhension des propriétés et des mécanismes de corrosion marine. L'étude de ces mécanismes est très bien documentée pour les matériaux massifs mais moins bien pour les dépôts. Le cold spray permet d'obtenir des dépôts très peu poreux donc des propriétés de corrosion peut-être comparables à celles des matériaux massifs. Il est nécessaire d'observer les microstructures avant et après corrosion pour vérifier l'effet « barrière » des revêtements cold spray. De plus, l'aluminium apporte une protection cathodique essentielle à l'acier en milieu marin. En cas de dégradation du dépôt (décollement ou rayure), la protection barrière n'est plus assurée par le dépôt. L'acier nu est exposé aux agents corrosifs. La protection cathodique de l'aluminium entraîne alors une corrosion préférentielle du dépôt donc la sauvegarde de l'intégrité de l'acier. Les différents mécanismes de corrosion proposés permettent d'expliquer la double protection offerte par les dépôts cold spray d'aluminium.

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

Le premier chapitre bibliographique porte sur l'élaboration et la microstructure de dépôts aluminium obtenus par cold spray. Il décrit aussi les mécanismes connus de construction d'un dépôt cold spray. Il présente enfin les propriétés d'adhérence et de corrosion marine de ces dépôts.

Le deuxième chapitre propose une caractérisation des poudres projetées d'aluminium, d'alliages d'aluminium et d'alumine ainsi que des substrats en acier utilisés. Les différentes techniques d'élaboration, de caractérisation et d'observation des dépôts cold spray y sont aussi développées.

Le troisième chapitre aborde l'élaboration de dépôts cold spray avec des microstructures différenciées en fonction de la poudre utilisée. L'influence des paramètres liés au procédé ainsi que du substrat est aussi précisée. Enfin, une étude morphologique de l'impact de particules élémentaires ainsi que des paramètres associés est présentée pour comprendre toutes les étapes de l'élaboration des dépôts.

Le quatrième chapitre s'attache à définir la porosité dans un dépôt cold spray. Une fois définie, la porosité est quantifiée dans le dépôt, à son échelle mais aussi à celle de la particule. Cette dernière nécessite l'examen des interfaces entre les particules du revêtement. Une méthode originale fondée sur la mesure d'adhérence des dépôts, est également proposée pour déterminer la porosité d'interface dépôt-substrat.

L'objectif du cinquième chapitre est de comprendre la construction d'un dépôt composite aluminium-alumine obtenu par cold spray via la simulation numérique. A partir de l'étude morphologique de l'impact de particules élémentaires, une optimisation des modèles matériau utilisés pour l'aluminium et l'alumine est proposée. Dans un deuxième temps, des simulations numériques d'impact de quelques particules sont présentées pour préciser la formation de la porosité dans un dépôt cold spray. Dans un troisième temps, la création de la porosité d'interface dépôt/substrat est expliquée au moyen d'une simulation numérique de l'essai d'adhérence par plot collé. Enfin, une première approche de la simulation numérique de la construction d'un dépôt cold spray d'une centaine de particules est développée.

Le sixième chapitre présente l'étude des propriétés de corrosion des dépôts cold spray en milieu marin. Le comportement en corrosion à court terme et à long terme de dépôts aux microstructures choisies est abordé. Des échantillons sont analysés avant et après corrosion pour expliciter les mécanismes de corrosion. Les différentes étapes de la corrosion marine d'un dépôt cold spray peuvent ainsi être précisées. De plus, la protection cathodique de l'acier par l'aluminium et ses alliages en milieu marin est aussi quantifiée. Enfin, une discussion sur les relations existant entre les mécanismes identifiés et la microstructure (notamment la porosité) du dépôt cold spray est menée.

Le septième chapitre propose une étude de la réalisation semi-industrielle d'un dépôt par cold spray protégeant l'acier de structure contre la corrosion. Pour cela, des projections sur une installation cold spray semi-industrielle, sont présentées. La caractérisation des microstructures obtenues est détaillée.

Chapitre 1 : Eléments bibliographiques

CHAPITRE 1 : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES 17

INTRODUCTION 21

1. LE PROCEDE COLD SPRAY 21

1.1. Le petit monde de la projection thermique 21

1.2. Généralités sur la projection cold spray 21

1.3. Principe du cold spray 22

1.4. Vitesse des particules 23

1.5. Paramètres de projection 23

1.5.1. Gaz de projection 23
1.5.2. Buse de projection 24
1.5.3. Cinématique 24
1.5.4. Poudre projetée 25
1.5.5. Substrat revêtu 25

2. ELABORATION DE DEPOTS A BASE D'ALUMINIUM 25

2.1. Effet des paramètres de projection 26

2.1.1. Influence du gaz de projection 26
2.1.2. Influence de la buse de projection 26
2.1.3. Influence de l'angle de projection 26
2.1.4. Influence du nombre de passages de buse 27

2.2. Effet des caractéristiques de la poudre 27

2.2.1. Influence de la composition chimique 27
2.2.2. Influence de l'ajout de particule 28

2.3. Effet du substrat 28

2.3.1. Influence de la composition chimique du substrat 28
2.3.2. Influence de la préparation de surface 29

3. MICROSTRUCTURE D'UN DEPOT COLD SPRAY 29

3.1. Théorie de l'adhésion 29

3.1.1. Liaison atomiques et moléculaires 29
3.1.2. Ancrage mécanique 30
3.1.3. Théorie de la diffusion 30

3.2. Adhésion d'un dépôt cold spray sur un substrat 30

3.2.1. Liaisons en cold spray 31
3.2.2. Mesure de l'adhérence d'un dépôt 32

3.3. Mesures de la porosité d'un dépôt 34

4. SIMULATION DU PROCEDE COLD SPRAY 35

4.1. Simulation du vol d'une particule de poudre 35

4.2. Simulation d'impact de particules élémentaires 36

4.2.1. Phénoménologie de l'impact 36
4.2.2. Modèle matériau 36
4.2.3. Rôle des caractéristiques de la particule 37
4.2.4. Rôle de la rugosité du substrat 38

4.3. Simulation de la construction d'un dépôt cold spray 39

4.3.1. Simulation d'empilement 39
4.3.2. Simulation de la microstructure du dépôt 40

4.4. Simulation de l'adhérence d'un dépôt cold spray 40

5. COMPORTEMENT EN CORROSION DES DEPOTS A BASE D'ALUMINIUM 41

5.1. Protection par un revêtement contre la corrosion 41

5.2. Les revêtements anodiques 42
5.2.1. Le zinc et ses alliages 42
5.2.2. L'aluminium et ses alliages 42

5.3. Corrosion de revêtement cold spray à base d'aluminium 43
5.3.1. Résistance à la corrosion en milieu salin 43
5.3.2. Mécanismes de corrosion 43

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 45

Introduction

Ce chapitre apporte les éléments bibliographiques et théoriques essentiels pour aborder la suite du manuscrit. Il reste néanmoins assez général. Des précisions bibliographiques sont ajoutées tout au long du manuscrit afin de compléter les résultats et analyses de cette étude. La première partie de ce chapitre décrit rapidement les procédés de projection thermique avant de détailler le principe de la projection dynamique par gaz froid ou cold spray (CS). La deuxième partie expose l'influence des principaux paramètres de projection sur l'élaboration par CS de dépôts à base d'aluminium. L'effet de l'ajout de renforts céramiques dans le dépôt est aussi rapidement montré. La troisième partie précise les mécanismes d'adhésion entre les particules conduisant à la microstructure du dépôt cold spray ainsi que les méthodes de mesure de la porosité de ces microstructures. La quatrième partie décrit les simulations numériques utilisées pour comprendre la construction d'un dépôt CS et pour quantifier son adhérence. La cinquième partie développe les différentes protections par revêtement cold spray de l'acier contre la corrosion marine.

1. Le procédé cold spray

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

1.1. Le petit monde de la projection thermique

Les procédés de projection utilisent un flux gazeux pour accélérer des particules qui viennent former un dépôt sur le substrat. Suivant la technique utilisée, les particules peuvent être à l'état fondu sous formes de gouttelettes ou rester à l'état solide. L'adhérence des particules sur le substrat est assurée par l'énergie thermique et cinétique qu'elles ont emmagasinée. Les procédés de projection thermique peuvent être classés (figure 1-1) suivant la température du gaz de projection (énergie thermique) et la vitesse des particules (énergie cinétique). Les procédés les plus utilisés [VAR16] sont actuellement la projection plasma, la projection à l'arc électrique, la projection à la flamme classique ou rapide (ou « HVOF spray », « High Velocity Oxy-Fuel spray ») et la projection dynamique par gaz froid, appelée plus communément cold spray (CS). Cette dernière technique de projection est en plein développement depuis une dizaine d'années comme le montre l'augmentation du nombre de publications sur ce procédé [LI16-1].

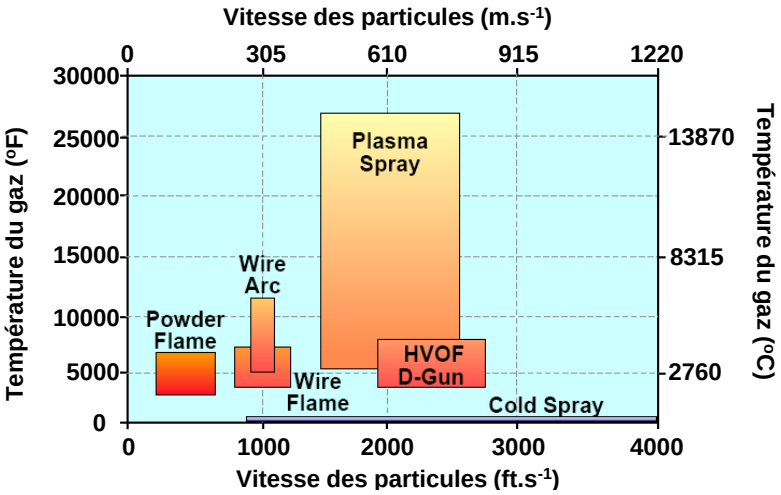


Figure 1-1 Comparaison des différents procédés de projection thermique suivant la vitesse des particules et la température du gaz de projection [CHA07].

1.2. Généralités sur la projection cold spray

Le cold spray est une technique de projection développée dans les années 80 à « l'Institute of Theoretical and Applied Mechanics » de l'Académie des sciences russes de Novosibirsk. Il fut breveté en 1994 et se développe énormément depuis les années 2000. Ce procédé est donc très jeune et en plein développement, principalement en Europe, en Amérique du Nord et au Japon. Les installations cold spray industriels peuvent se répartir en trois grandes catégories en fonction de la pression du gaz de projection.

- Cold spray « basse pression » (inférieure à 1,5MPa) : Centerline (Canada), Dymet-Dycomet (Pays-Bas).
- Cold spray « moyenne pression » (1 à 3MPa) : Centerline (Canada), Oerlikon Metco (Suisse) de conception CGT (Allemagne).
- Cold spray « haute pression » (de 2 à 5MPa) : Impact Innovations (Allemagne), Plasma Giken (Japon).

Ce procédé de projection possède de nombreux avantages vis-à-vis des autres techniques de projection thermique. En effet, la température du flux gazeux du CS est généralement inférieure à la température de fusion des particules de poudre. Ces dernières ne sont donc pas fondues et restent à l'état solide. Elles ne sont donc pas oxydées lors de la projection, ce qui garantit la propreté du dépôt (pas ou peu d'oxydes et pas de phases indésirables). Ce procédé permet, de plus, de conserver la microstructure des particules de poudre projetées contrairement aux autres procédés de projection thermique. Le cold spray permet ainsi d'obtenir des dépôts denses avec peu de porosité (<1%) allant jusqu'à quelques millimètres d'épaisseur. Le rendement de ce procédé est très élevé (souvent supérieur à 90%) comparé aux autres techniques de projection thermique (de l'ordre de 60% pour la projection à l'arc, par exemple). Enfin, de nombreux ouvrages sont aujourd'hui disponibles sur ce procédé et de ses applications [CHA07, FAU14-1, KAY16, VIL15]

1.3. Principe du cold spray

Le cold spray est un procédé de projection qui utilise un gaz sous pression. Ce dernier accélère des particules de poudres jusqu'à des vitesses supersoniques [DYK98]. Ces particules entrent alors en collision avec un substrat et forment un revêtement. Cette projection se déroule en plusieurs étapes (figure 1-2) :

1. Un gaz (l'air, l'hélium ou l'azote) sous pression est injecté dans le système CS à partir de bouteilles de gaz. Ce gaz est désigné sous l'appellation de « gaz de projection ».
2. Un module sépare le gaz en deux flux. La pression du gaz est diminuée à cette étape de 20MPa dans les bouteilles à 4-5MPa en fonction de l'installation CS.
3. Le plus grand flux de gaz est envoyé dans un réchauffeur. Il est alors chauffé par induction électrique entre 200°C et 1200°C. Une fois le gaz chauffé, il est dirigé vers le pistolet de projection.
4. Le plus faible flux de gaz est dirigé vers le distributeur de poudre. Il convoie alors la poudre placée dans ce distributeur vers le pistolet de projection.
5. Les deux flux de gaz se rejoignent dans le pistolet. Le gaz et les particules sont alors accélérés jusqu'à des vitesses supersoniques (entre 200m.s^{-1} et 1200m.s^{-1}) dans un convergent-divergent de Laval, appelé « buse » dans toute la suite du manuscrit. Une injection en amont de la buse est supposée dans tout ce manuscrit. Dans certaines installations, l'injection de la poudre peut être réalisée dans le divergent de la buse.
6. La buse permet de diriger le flux de particules vers le matériau à revêtir appelé substrat.
7. Les particules de poudres entrent en collision avec le substrat, se déforment pour adhérer à ce dernier ou rebondissent. Une particule déformée est désignée par le terme de « splat ». L'accumulation de splats à la surface du substrat permet de construire un revêtement.

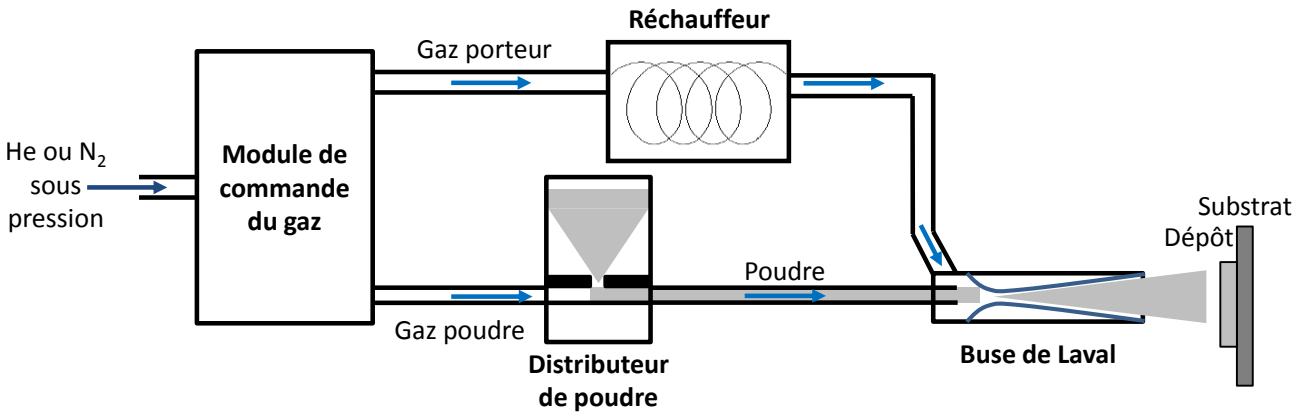


Figure 1-2 Schéma du principe du cold spray [DUC11].

Tous les paramètres permettant la projection des particules sont pilotés grâce à un ordinateur. Un ensemble de thermocouples et de capteurs de pression permet la mesure directe de la température et de la pression du gaz lors de la projection.

1.4. Vitesse des particules

Lors de la projection par cold spray, le gaz de projection convoie les particules de poudre. Lorsqu'une particule entre en collision avec le substrat, elle peut adhérer à ce dernier si sa vitesse à l'impact est suffisante [GUE09]. La vitesse critique représente un seuil de vitesse en-dessous duquel seulement des rebonds de particules sont observés. Le comptage du nombre de rebonds de particules est, d'ailleurs, une technique utilisée pour déterminer cette vitesse critique [RAL06]. Cette dernière peut être estimée expérimentalement [ITO16, MAU17], analytiquement (figure 1-3) comme proposé dans les travaux de Schmidt et al. [SCH06], ou par modélisation numérique (voir la section 4.1 de ce chapitre).

Lorsque la vitesse des particules de poudre est trop élevée, elles ont une trop grande énergie cinétique. Cela peut favoriser leur rebond. Une vitesse d'érosion est définie comme la vitesse au-dessus de laquelle les particules n'adhèrent plus au substrat et ne font qu'y rebondir [WU06]. De même, cette vitesse peut être déterminée expérimentalement, analytiquement ou numériquement [SCH06].

Pour adhérer à un substrat, la vitesse des particules de poudres doit donc être supérieure à la vitesse critique et inférieure à la vitesse d'érosion. Cet intervalle de vitesse est appelé la fenêtre de dépôt. Cette dernière résulte de la compétition entre l'énergie plastique de déformation qui favorise l'adhésion du splat sur le substrat et l'énergie de retour élastique qui favorise le rebond de la particule. Elle dépend principalement des caractéristiques du substrat [ITO16] et de la poudre projetée comme le diamètre des particules [JOD06] ou leur composition chimique [MAU17].

Plusieurs dispositifs sont aujourd'hui disponibles pour mesurer la vitesse des particules lors de la projection. Le plus utilisé d'entre eux est le dispositif DPV-2000© produit par TECNAR [FUK06, GIR14, HUA06, WON13]. D'autres ont développé des dispositifs de mesure de laboratoire [MEY16]. La particule a une vitesse à l'impact plus faible que la vitesse mesurée par ces dispositifs à cause d'une onde de choc ou « bow shock » à la surface du substrat [MOR04]. Cette dernière ralentit les particules en fonction de leur diamètre [HEL06].

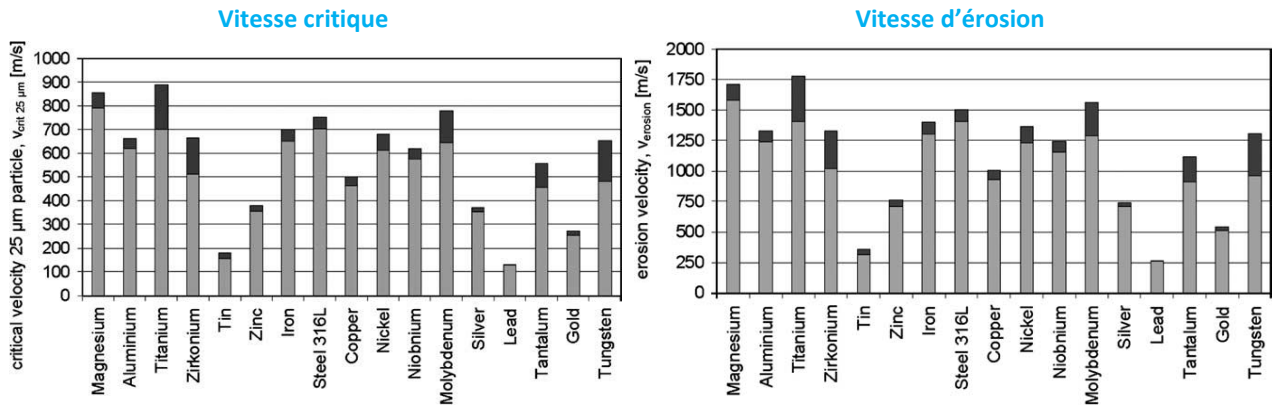


Figure 1-3 Vitesse critique et vitesse d'érosion de particules de poudre de 25µm de diamètre pour différents matériaux [SCH06]. La partie noire au-dessus des barres représentent l'incertitude sur ces valeurs.

1.5. Paramètres de projection

Les paramètres de projection peuvent se diviser en deux catégories, les paramètres du procédé (c'est-à-dire ceux liés au gaz de projection, à la cinématique de projection et à la buse de projection) et les paramètres matériau c'est-à-dire ceux liés au caractéristiques de la poudre et du substrat.

1.5.1. Gaz de projection

Le gaz de projection est utilisé pour convoyer les poudres jusqu'au substrat à des vitesses supersoniques. Les gaz historiquement utilisé en CS sont l'air, le diazote, l'hélium et leurs mélanges. L'air est un gaz peu cher mais qui favorise l'oxydation des particules de poudre lors de la projection. C'est pour cette raison que sont privilégiés le diazote et l'hélium. Le diazote est moins cher que l'hélium mais ce dernier atteint des vitesses plus élevées du fait des propriétés physique de ce gaz (densité, portance). Il permet ainsi de produire des dépôts plus denses que le diazote [BAL05]. La pression du gaz est généralement comprise entre 0,5 et 5MPa en fonction de l'installation cold spray. La température du gaz de projection est comprise entre 200°C et 1200°C. La température et la vitesse du gaz de projection sont toujours plus élevées que celles des particules de poudre.

1.5.2. Buse de projection

La buse de projection est un convergent-divergent de Laval. Elle est généralement droite (figure 1-4.a). Kiselev et al. [KIS17] ont fabriqué une buse supersonique radiale permettant des projections à l'intérieur d'un cylindre (figure 1-4.b). La section de la buse est majoritairement cylindrique, bien que des buses avec une section ellipsoïdale ou rectangulaire soient actuellement développées. Les buses CS sont fabriquées en différents matériaux comme des matériaux polymères ou céramiques (WC, SiC). Un refroidisseur peut être ajouté autour de la buse. Il permet une circulation d'eau autour de la buse, ce qui la refroidit lors des projections. Il permet ainsi d'éviter une agglomération des particules de poudre sur les parois de la buse donc son bouchage. Cela est d'autant plus critique que la température du gaz est proche de la température de fusion du matériau projeté, que le jet de particules est large et que la température est élevée dans la région proche du col de la buse [WAN15-1].

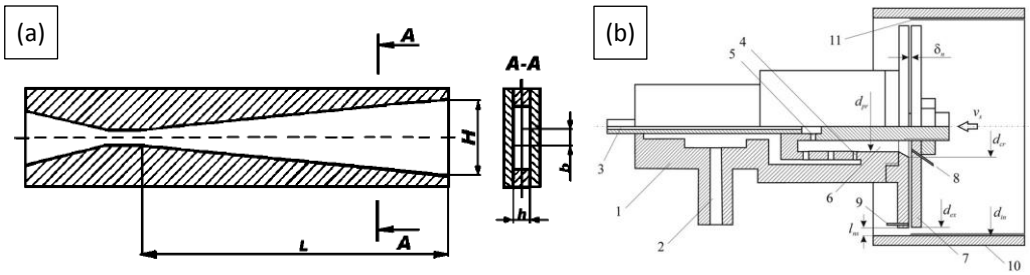


Figure 1-4 Représentation schématique en coupe d'une buse cold spray avec (a) la géométrie usuelle [ALK01] et (b) une géométrie radiale [KIS17].

L'injection des particules de poudres dans la buse est généralement réalisée avant le convergent [OZD17-1]. De nouvelles buses sont aujourd'hui développées pour réaliser cette injection dans la partie divergente de la buse. Ce type d'injection permet d'éviter le bouchage de la buse au niveau du col car les particules sont moins chauffées. En effet, la température du gaz de projection diminue dans la partie divergente de la buse tandis que sa vitesse augmente [HEL06].

1.5.3. Cinématique

Pour construire un dépôt homogène en épaisseur sur toute la surface du substrat, il est nécessaire que le pistolet et/ou le substrat à revêtir se déplace lors de la projection. Le pistolet et/ou le substrat est (sont) donc placé(s) sur un robot qui permet ce mouvement suivant une cinématique définie par l'utilisateur. Cette cinématique regroupe tous les paramètres liés au déplacement, à la vitesse relative du pistolet par rapport au substrat, appelée vitesse d'éclairement, ainsi qu'à la distance de projection. Cette dernière correspond à la distance entre la sortie de la buse et la surface du substrat. En cold spray, le jet de particules projetées est conique [YIN16]. Plus la distance de projection est élevée, plus la surface du substrat recouverte par les particules est grande mais plus la vitesse moyenne d'impact des particules est faible. Une diminution de la distance de projection permet ainsi d'augmenter le rendement de projection et l'épaisseur du dépôt [LI08-1]. Elle favorise aussi un échauffement du substrat qui peut l'oxyder.

Le substrat a généralement une section plane. Pour la recouvrir, le robot suit une trajectoire de créneaux superposés [CHE16] (figure 1-5.a) mais des trajectoires en spirale sont aujourd'hui étudiées [CHE17-4] (figure 1-5.b). Des sections plus complexes de substrat peuvent aussi être revêtues. Elles nécessitent, en revanche, une optimisation de la trajectoire du robot pour suivre la forme de la pièce à revêtir [CHE17-3]. Ce problème n'est pas particulier au cold spray mais partagé par toutes les techniques de projection thermique [CAI17].

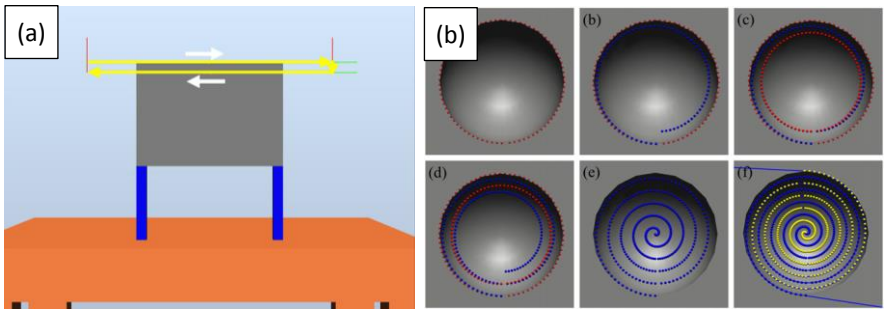


Figure 1-5 Exemples de vues du dessus de trajectoires (a) en créneaux superposés (en jaune) [CHE16] et (b) en spirale (en pointillés) [CHE17-4].

Enfin, il est nécessaire de fixer l'angle de projection c'est-à-dire l'angle entre l'axe de la buse et la surface à revêtir. Cet angle est généralement de 90° pour maximiser l'épaisseur du dépôt et le rendement de la poudre. Une diminution de cet angle de projection favorise, en effet, une diminution du rendement de projection [SIN17].

1.5.4. Poudre projetée

En cold spray, le matériau est projeté sous forme de fines particules de poudre (inférieur à 100µm). La nature du matériau à projeter est choisie en fonction de sa ductilité et de sa température de fusion. En effet, plus la température de fusion du matériau est faible, plus la vitesse critique de la particule est faible [SCH06]. De même, plus la ductilité du matériau est élevée, plus sa déformation à l'impact et sa capacité à adhérer au substrat est grande. Pour ces deux raisons les matériaux métalliques sont privilégiés en CS. Ils peuvent être classés en fonction de leur structure cristalline, cubique centrée (Mo, Nb, V, α-Fe), cubique à faces centrées (Al, Cu, Ni, Pt, Au) et hexagonale compact (Mg, Ti, Zn). Les matériaux cubiques à faces centrées possèdent de nombreux plans de glissement donc une grande capacité à se déformer.

Historiquement, l'aluminium et le cuivre sont les deux matériaux les plus étudiés en cold spray du fait de leur ductilité élevée. Avec l'apparition de nouvelles installations CS plus performantes (pression et température du gaz plus élevées), de nouveaux métaux ont pu être projetés comme le tantale [KUM16-2], le niobium [KUM17], le cobalt [CAV16-1], le nickel [CAV16-2], l'Inconel 718 [SIN17], le zinc [CHA13] ou l'acier [DIK16]. Aujourd'hui, les utilisateurs de CS essaient de projeter des polymères et des céramiques bien que ces matériaux restent difficilement projetables.

Pour combiner les propriétés de plusieurs matériaux, des mélanges de poudres peuvent être réalisés. Par exemple, une céramique plus dure peut être ajoutée à une poudre métallique pour augmenter la déformation des particules à l'impact [CHA17]. Des poudres métalliques peuvent aussi être ajoutées à des poudres polymères pour assurer une conduction électrique notamment en cas d'impact de foudre [BOR16-1]. D'autres mélanges de poudres métalliques [ALM13, MAE16] sont aussi étudiés pour obtenir des dépôts aux propriétés toujours plus élaborés.

Les nombreuses caractéristiques de la poudre (morphologie, granulométrie, etc.) influent sur la projection par cold spray [WON13]. Par exemple, la vitesse des particules de poudre dépend du débit de la poudre dans le distributeur [MEY17] qui dépend lui-même de la coulabilité de la poudre. L'optimisation des caractéristiques de la poudre est devenue une question essentielle pour ce procédé [JEA14] car le CS permet de conserver une hérédité de ces caractéristiques dans la microstructure et les propriétés du dépôt.

1.5.5. Substrat revêtu

Le procédé cold spray peut être utilisé sur une grande variété de substrats. Les matériaux du substrat sont majoritairement métalliques [JEA15] et plus rarement céramiques [DRE15] ou polymères [CHE17-1]. La composition chimique du substrat permet ou empêche la création de liaisons métallurgiques avec les particules de poudre projetées. Sa dureté superficielle est aussi un paramètre clé de la projection. En effet, en fonction des duretés relatives de la surface du substrat et de la particule, cette dernière peut se déformer ou s'enfoncer lors de l'impact avec le substrat [BAE08]. Chaque couple de matériaux poudre/substrat permet de produire des dépôts aux microstructures et propriétés différentes.

La préparation de surface du substrat est devenue aussi une question majeure en cold spray [BLO17, KUM16-1]. En effet, elle permet d'augmenter l'ancrage mécanique du dépôt sur le substrat donc son adhérence (voir la partie 3 de ce chapitre). Plusieurs préparations de surface sont étudiées en projection CS comme le sablage, le grenaillage ou la structuration laser.

La température de surface du substrat dépend de son préchauffage éventuel [XIE16] et de la température du gaz de projection [LEG07]. Elle est essentielle pour produire des dépôts denses car elle favorise une diminution de la vitesse critique de la poudre donc une augmentation du rendement de projection. En fonction du couple de matériaux dépôt/substrat, le préchauffage du substrat entraîne une augmentation de l'adhérence du dépôt sur le substrat [WAT15] sans affecter la microstructure du dépôt obtenu.

2. Elaboration de dépôts à base d'aluminium

Le rôle des paramètres de projection, celui des caractéristiques de la poudre et celui des propriétés du substrat sur la microstructure et les propriétés des dépôts à base d'aluminium, sont détaillés dans cette partie.

2.1. Effet des paramètres de projection

2.1.1. Influence du gaz de projection

La nature du gaz de projection, sa pression et sa température font partie des paramètres de projection les plus étudiés dans la bibliographie. D'après Balani et al. [BAL05], la projection avec de l'hélium pur produit un dépôt d'Al plus dense et plus dur que la projection avec un mélange d'hélium et de 20%vol. de diazote. L'utilisation d'hélium permet d'augmenter la déformation plastique de l'aluminium donc la densification du dépôt. En revanche, le dépôt obtenu présente une plus grande piqûration et une moins bonne résistance à la corrosion que le dépôt obtenu avec le mélange He+20%vol. N_2. L'augmentation de la pression du gaz de projection augmente la vitesse des particules donc le rendement du revêtement. Il permet aussi de densifier le dépôt [LEE10]. Enfin d'après les travaux de Huang et al. [HUA09], une augmentation de la température du gaz de projection favorise une élévation de la vitesse des particules et surtout une diminution significative de leur vitesse critique. Elle permet donc d'augmenter le rendement de projection du dépôt jusqu'à des valeurs supérieures à 95%.

2.1.2. Influence de la buse de projection

Un des problèmes majeur de la projection par CS de poudre à base d'aluminium est le bouchage de la buse et/ou de l'injecteur de poudre par agglomération de particules. Plusieurs solutions sont proposées pour éviter ce problème comme détaillé dans le paragraphe 1.5.2 de ce chapitre. Le matériau utilisé pour la buse a un effet majeur sur le rendement et l'épaisseur du dépôt obtenu. MacDonald et al. [MAC16] projettent une poudre d'alliage d'aluminium 7075 (AA7075) sur un substrat d'AA7075 avec des buses en polymère, céramique, acier et cuivre de géométrie identique. L'injection de la poudre est effectuée dans la partie divergente de la buse. Aucun dépôt ne se forme avec la buse polymère alors que le rendement est proche de 100% avec la buse en cuivre (figure 1-6.a). Ce résultat provient d'un échauffement des particules de poudre plus élevé avec la buse cuivre qu'avec la buse polymère (figure 1-6.b).

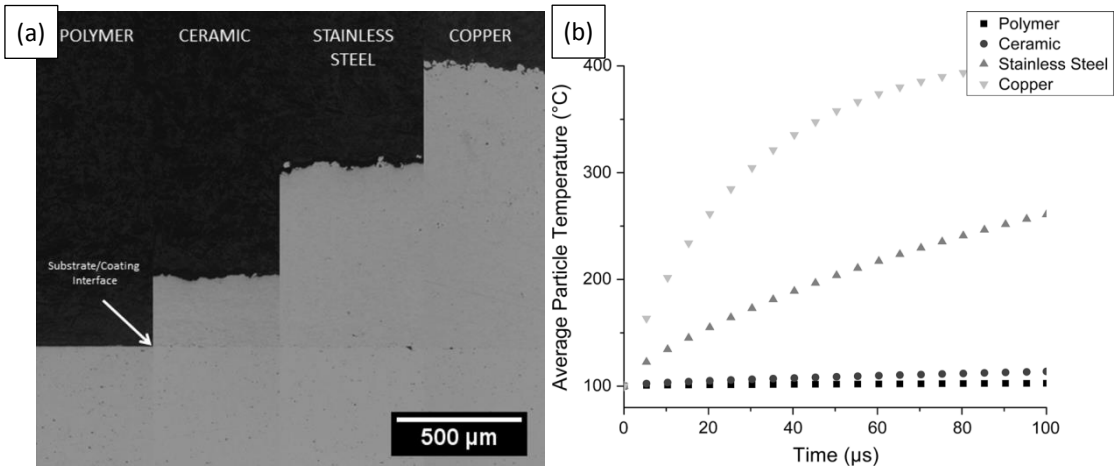


Figure 1-6 (a) Dépôts obtenus avec des buses de différents matériaux observés en coupe au MO [MAC16] et (b) échauffement d'une particule de poudre en contact avec la paroi de la buse par simulation numérique [MAC16].

2.1.3. Influence de l'angle de projection

La cinématique regroupe plusieurs paramètres (voir le paragraphe 1.5.3 de ce chapitre). L'angle formé par la buse et la normale de la surface à revêtir est apparu récemment comme critique. L'effet de cet angle reste peu étudié aujourd'hui alors qu'il est essentiel, par exemple, dans le cadre de réparations de pièces aéronautiques avec une géométrie complexe [BLO14]. Q. Blochet propose dans son travail de thèse [BLO15] une étude de cet effet à partir de projection d'Al pur sur un substrat d'AA2024-T3. Il montre que le rendement est maximal lorsque la buse est parallèle à la normale à la surface du substrat à revêtir (angle de 90° sur la figure 1-7). Lorsque l'angle entre la buse et la surface du substrat diminue, le rendement de projection diminue jusqu'à devenir quasiment nul.

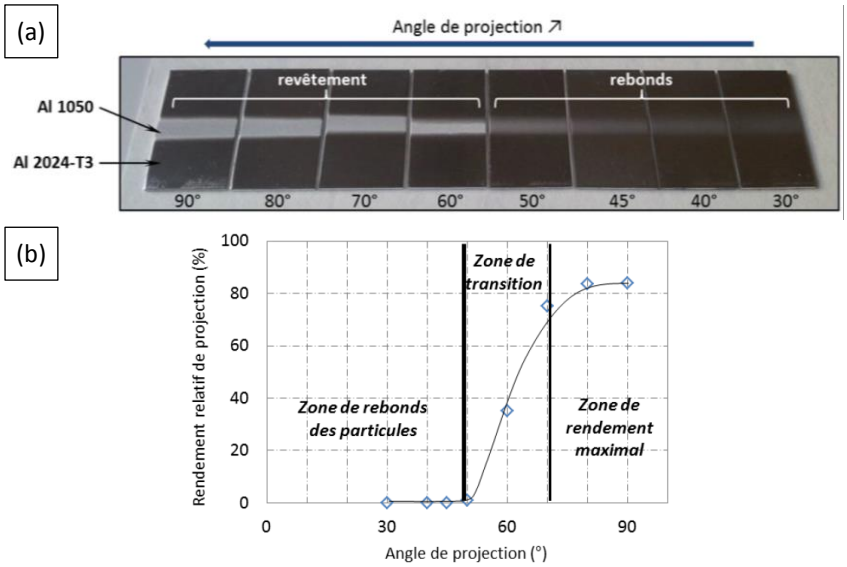


Figure 1-7 Effet de l'angle (a) sur la projection de dépôts d'Al sur substrat Al 2024-T3 en vue de dessus en photo optique et (b) sur leur rendement [BLO15].

2.1.4. Influence du nombre de passages de buse

Pour construire un dépôt épais, deux stratégies de surfaçage du substrat peuvent être adoptées. Il est possible de projeter le dépôt avec un seul passage de la buse ou alors d'effectuer plusieurs passages de la buse pour construire le dépôt en plusieurs couches. Le choix de cette stratégie est essentiel pour l'adhérence et la microstructure du dépôt. Moridi et al. [MOR14] et Rech et al. [REC14] étudient l'influence de ce choix sur les propriétés mécaniques du dépôt CS. Ces deux travaux concluent que les contraintes résiduelles dans un dépôt cold spray sont en compression et que la dureté finale du dépôt est indépendante de la stratégie adoptée. En revanche, ils ne sont pas d'accord sur l'influence de ces deux stratégies sur l'adhérence du revêtement. En effet, pour Rech et al., l'adhérence du dépôt est diminuée avec l'augmentation du nombre de passes et reste constante avec une augmentation de l'épaisseur du dépôt. Moridi et al. concluent exactement l'inverse. Les compositions chimiques des matériaux projetés et des substrats utilisés dans ces deux travaux diffèrent, bien qu'il s'agisse dans les deux cas de poudres d'alliage d'aluminium projetées sur des substrats en alliage d'aluminium. L'influence de ces deux stratégies de surfaçage n'est pas encore claire aujourd'hui et nécessitera probablement de nouveaux travaux avec le développement de la fabrication additive par cold spray.

2.2. Effet des caractéristiques de la poudre

2.2.1. Influence de la composition chimique

L'aluminium pur est un des métaux les plus projetés en CS. Depuis quelques années sont projetés des alliages d'aluminium. Ces derniers sont répartis en plusieurs catégories (tableau 1-1) en fonction des éléments d'alliage ajoutés à l'aluminium [ASM90, VAR10]. Ces séries sont désignées par un nombre à quatre chiffres. Chaque série se distingue d'une autre par le premier chiffre (les autres sont indiqués par des 0 et dépendent de l'alliage considéré). Ainsi, la série 2000 des alliages d'Al correspond aux alliages Al-Cu. La série 1000 correspond à l'aluminium pur. Pour cette série, l'indice de pureté de l'Al est indiqué à la place des 0. Par exemple, un aluminium 1050 et un aluminium 1090 sont constitués respectivement à 99,5%at. et 99,9%at. d'aluminium. Pour alléger le texte, les alliages d'aluminium sont désignés par la notation AA. L'AA2024 désigne un alliage d'aluminium 2024.

En projection cold spray, les séries 1000, 2000, 5000 et 7000 sont les plus étudiés pour des raisons différentes. La série 1000 correspond à l'aluminium plus ou moins pur, historiquement projetés en CS pour leur ductilité élevée et leur bas point de fusion. La série 2000 correspond aux alliages Al-Cu très utilisés dans le milieu aéronautique et spatial. La réparation de pièce aéronautique par cold spray est actuellement en plein développement. Cavaliere et al. [CAV17] ont, par exemple, projeté une poudre en AA2198 pour réparer des fissures dans une pièce en AA2099. La série des 5000 correspond aux alliages Al-Mg utilisés massivement dans le milieu nautique pour leur excellente résistance à la corrosion marine. Y. Wang et al. [WAN17] ont, par exemple, projeté une poudre d'AA5056 pour en étudier les propriétés en corrosion. Enfin, les particules de poudres d'alliage d'aluminium sont généralement plus dures que celles des poudres d'Al pur, ce qui entraîne une dureté plus élevé du dépôt obtenu [DEF11].

Tableau 1-1 Désignation des alliages d'aluminium et exemples d'alliages projetés par cold spray.

Désignation	Alliage	Exemples d'alliages projetés en cold spray
1000	Al pur	Al 1050 [BLO17], Al 1080 [NAS17], Al 1100 [ITO16]
2000	Al-Cu	AA2198 [CAV17], AA2024 [BLO14], AA2618 [AJD06]
3000	Al-Mn	
4000	Al-Si	A357 [PET17], A380 [QIU17], AA4047 [DEF11]
5000	Al-Mg	AA5056 [WAN17], AA5356 [DEF11]
6000	Al-Mg-Si	AA6061 [ALD17, ROK17-2], AA6082 [MOR14]
7000	Al-Zn	AA7050 [XIO15], AA7075 [ROK14-2]
8000	Autres alliages	

2.2.2. Influence de l'ajout de particule

Plusieurs ajouts de poudre à la poudre à base d'aluminium sont étudiés dans la bibliographie. L'ajout de céramique est le plus fréquent. Elles permettent de réduire la porosité du dépôt d'aluminium en augmentant la déformation des particules de poudre. Plusieurs types de renforts céramiques peuvent être ajoutés, comme le carbure de bore [SAN06], le nitrure de titane [LI08-2], le carbure de silicium [SAN08, WAN17], l'alumine [CON17, HEI14, HOD14, IRI07, SIL17, SHO15, SPE09, WAN13] ou plus récemment le disulfure de tungstène [LOG17]. L'ajout d'alumine permet d'améliorer l'adhérence du dépôt [IRI07] sans dégrader les propriétés en corrosion du dépôt d'Al. La quantité d'alumine retrouvée dans le dépôt est systématiquement inférieure à la quantité d'alumine ajoutée dans le mélange de poudre [SHO15]. Un modèle analytique est proposé par Sova et al. [SOV17] afin de déterminer la quantité de céramique dans le dépôt final à partir des caractéristiques du mélange de poudre et des probabilités d'adhésion et de rebond des différentes particules.

D'autres types d'ajouts ont aussi été étudiés. Par exemple, Kang et al. [KAN17] ont mélangé une poudre d'Al pur avec une poudre de Si pur. Un laser est ensuite venu refondre la couche supérieure du dépôt afin de produire in situ un alliage hypoeutectique d'Al-Si. Enfin, Wei et al. [WEI17] ont ajouté des billes d'acier de gros diamètre (quelques centaines de microns environ) à une poudre d'AA6061 afin d'en augmenter la densification (figure 1-8).

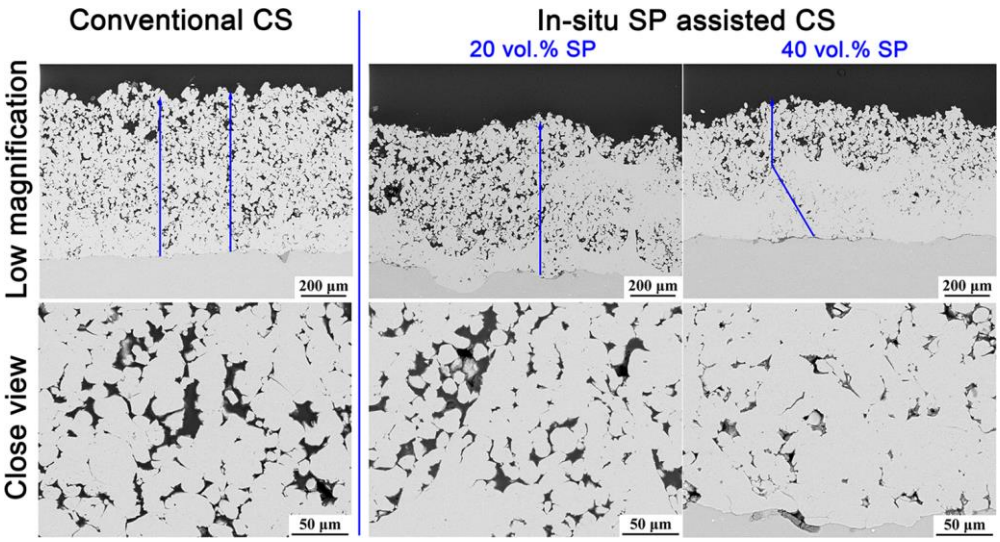


Figure 1-8 Coupes métallographiques d'un dépôt d'AA6061 déposé par cold spray avec et sans ajout de particules de grenaille en acier [WEI17].

2.3. Effet du substrat

2.3.1. Influence de la composition chimique du substrat

Ce paragraphe s'attache à étudier l'influence de la composition chimique du substrat sans préparation de surface particulière. D'après Zhang et al. [ZHA05], les poudres à base d'aluminium sont facilement projetables sur des substrats métalliques d'une dureté superficielle plus élevée que celle des particules de poudre. Ce type de substrat favorise, en effet, une grande déformation des particules de poudre donc leur adhésion métallurgique au substrat

(voir la section 3.1 de ce chapitre). Les substrats métalliques d'une dureté de surface plus faible que les particules d'aluminium sont en général sablés par la poudre d'aluminium. De plus, il est possible d'obtenir des dépôts d'Al sur des substrats céramiques. Drehman et al. [DRE15] ont ainsi réalisé des revêtements d'Al sur des substrats Al_2O_3, AlN, Si_3N_4 et SiC. Enfin, il est difficile de projeter de l'aluminium sur des composites à base organique renforcée par des fibres de carbone [CHE17-2] car les particules d'Al ne font qu'éroder la surface du substrat sans jamais y adhérer.

2.3.2. Influence de la préparation de surface

En étudiant la rugosité du substrat avant et après projection, Blochet et al. [BLO17] ont montré l'intérêt de la préparation de surface du substrat. Pour mieux comprendre l'interaction du substrat avec les particules de poudres, ils ont comparé la rugosité du substrat sablé avant et après projection. Lorsque la granulométrie du corindon utilisé pour le sablage du substrat augmente, une augmentation de l'adhérence du dépôt est constatée. La rugosité de surface du substrat améliore l'ancrage mécanique du dépôt sur le substrat (voir la section 3.1 de ce chapitre).

Nastic et al. [NAS17] ont comparé plusieurs préparations de surface, le polissage, le sablage et le jet d'eau pulsé (figure 1-10). Ils ont ainsi obtenu des rugosités différentes à la surface d'un acier sur lequel ils ont projeté une poudre d'Al pur. Ils ont montré qu'une faible rugosité de surface favorisait une diminution de l'adhérence du substrat par rapport à son polissage, alors qu'une rugosité élevée est bénéfique à l'adhérence du dépôt sur le substrat.

3. Microstructure d'un dépôt cold spray

La microstructure du dépôt cold spray est constituée d'un empilement de particules élémentaires, ou splats, grandement déformées (figure 1-9). Les frontières entres les splats peuvent être révélées par attaque chimique d'une coupe métallographique [IRI07]. Cette partie détaille les liaisons qui peuvent se former à l'interface dépôt/substrat mais aussi entre les particules du dépôt.

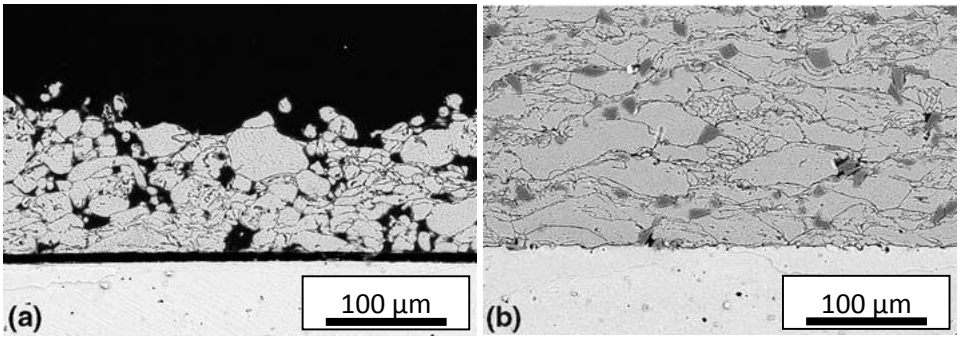


Figure 1-9 Microstructure de dépôts (a) d'Al pur et (b) d'Al +7%pds Al_2O_3 observée en coupe au MEB [IRI07].

3.1. Théorie de l'adhésion

L'adhésion est un phénomène physique qui permet un contact intime et interfacial entre deux matériaux [WU82]. Plusieurs mécanismes entrent en jeu à plusieurs échelles pour assurer cette adhésion en fonction de nombreux paramètres comme la nature des matériaux ou leur état de surface. Ces mécanismes peuvent se classer en trois grandes catégories, la formation de liaisons, l'ancrage mécanique, et la diffusion entre les deux matériaux [DAR03]. Les bases de ces différentes théories sont détaillées dans cette partie.

3.1.1. Liaison atomiques et moléculaires

Lorsqu'un contact intime se produit entre deux surfaces (d'une épaisseur inférieure à 0,5nm), les atomes ou les molécules de ces deux surfaces peuvent interagir pour créer des liaisons chimiques ou physiques en fonction de leur affinité [WEI95]. Les liaisons chimiques sont des liaisons fortes interatomiques se classant en trois types : covalente, ionique et métallurgique. L'énergie de cette dernière (de l'ordre de 110 à 260kJ.mol^{-1}) est plus faible que celle des deux autres (supérieure à 1000kJ.mol^{-1}). Les liaisons physiques correspondent à des liaisons intermoléculaires de faible énergie (inférieure à 50kJ.mol^{-1}) réparties en deux types, les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Walls [DAR03].

3.1.2. Ancrage mécanique

L'ancrage mécanique repose sur une pénétration de la matière dans les aspérités et/ou les porosités de surface d'un substrat. Le dépôt s'ancre alors mécaniquement dans ces aspérités (figure 1-10). L'état de surface d'un substrat donc ses aspérités forme sa rugosité superficielle. Cette dernière est, en général, liée à la préparation de surface du substrat [BOB16]. Une augmentation de la rugosité du substrat est souvent considérée comme bénéfique à l'adhérence du dépôt sur le substrat [HUS09], à une exception près. En effet, un faible sablage produit une faible rugosité qui peut entraîner une diminution de l'adhérence du dépôt, comparée à celle d'un substrat poli. Cela est notamment observé par Nastic et al. [NAS17]. L'augmentation de la rugosité du substrat augmente la densité et la taille des aspérités de surface donc la zone de contact entre le dépôt et le substrat. De plus, la plupart des préparations de surface permettent aussi un nettoyage et une activation de la surface du substrat. Elles améliorent l'adhésion du dépôt sur le substrat. En conclusion, les préparations de surface favorisent un ancrage mécanique plus élevé (aspérités de surface, plus grande surface de contact dépôt/substrat) mais aussi les autres types de liaisons (plus grande surface de contact dépôt/substrat, surface activée).

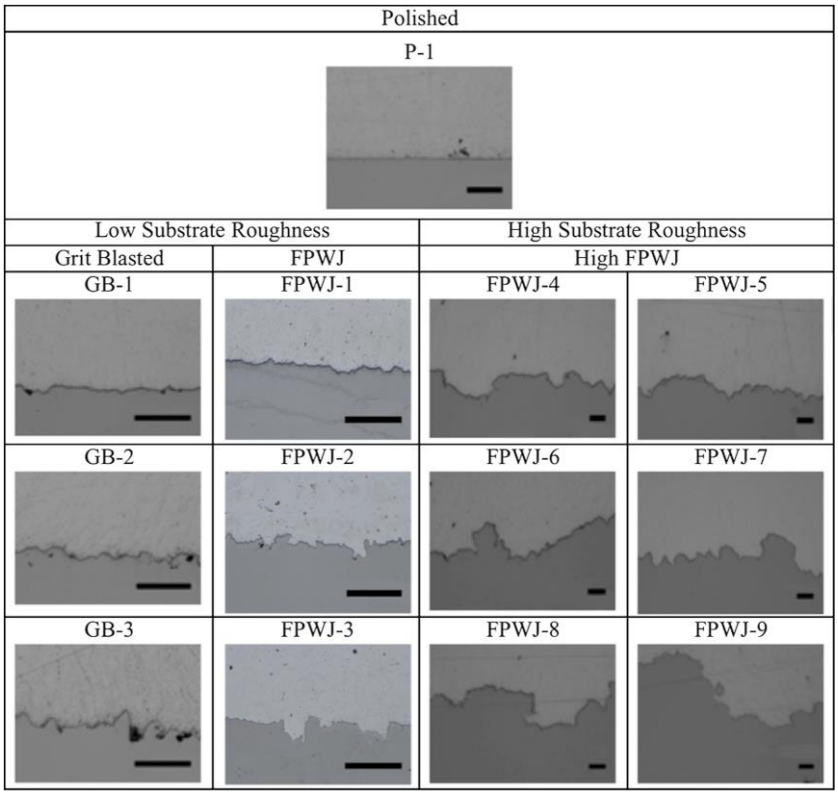


Figure 1-10 Coupe métallographique observées au MO de dépôts d'Al sur un substrat acier préparé par plusieurs préparations de surface : polissage, sablage et jet d'eau pulsé [NAS17] (échelle = 100µm).

3.1.3. Théorie de la diffusion

La diffusion repose sur la théorie de la diffusion atomique de la loi de Fick. Cette diffusion peut s'opérer à l'état solide ou à l'état liquide. Dans le cas du cold spray, elle a notamment été mise en évidence par S. Guetta dans ses travaux de thèse [GUE10]. L'impact des particules de poudre se fait à l'état solide. La sollicitation dynamique des particules à l'impact peut provoquer une fusion partielle de leur surface du fait de l'énergie libérée par les vitesses supersoniques des particules. Cette fusion locale conduit à une diffusion atomique à l'état liquide à l'interface dépôt/substrat ou aux interfaces interparticulaires. La présence d'une zone de transition entre les deux matériaux révèle la présence de diffusion atomique.

3.2. Adhésion d'un dépôt cold spray sur un substrat

La part de chacun de ces mécanismes d'adhésion dans l'adhérence du dépôt sur le substrat est encore aujourd'hui un sujet qui soulève de nombreuses interrogations [HUS09]. Il nécessite de nouvelles études à une échelle

fine des microstructures des dépôts. Plusieurs états de l'art sur ces phénomènes d'adhésion observés à l'interface particule/particule et particule/substrat sont disponibles [KIM16, ROK17-1].

3.2.1. Liaisons en cold spray

La phénoménologie de l'impact d'une particule projetée par cold spray sur un substrat, a été mis en évidence il y a une quinzaine d'années [ASS03]. Malgré cela, elle n'est pas encore entièrement comprise aujourd'hui et est sujette à de nombreuses interprétations [ROK17-1]. L'impact d'une particule projetée par cold spray sur un substrat entraîne une déformation intense de la particule (de l'ordre de 10^6 - $10^7 s^{-1}$) en des temps très courts. Cette déformation intense génère deux mécanismes qui entrent en compétition. Elle favorise un écrouissage du matériau donc une augmentation du nombre de dislocations dans le matériau ce qui augmente localement sa résistance mécanique. Parallèlement, elle entraîne une élévation locale de la température donc un adoucissement thermique, ce qui diminue le nombre de dislocations. Deux phénomènes se produisent alors à l'interface dépôt/substrat, le cisaillement adiabatique et la recristallisation dynamique.

3.2.1.1. Cisaillement adiabatique

Lorsque la particule entre en collision avec le substrat, elle se déforme dans le plan perpendiculaire à la direction de projection par cisaillement adiabatique. Ce phénomène provoque des jets de matière en périphérie de particule (figure 1-18). Il dépend de la vitesse de la particule à l'impact et de son diamètre. En effet, le cisaillement adiabatique apparaît lorsque la vitesse de la particule est supérieure à la vitesse critique d'après les travaux d'Assadi et al. [ASS03]. Ces derniers proposent aussi une formule semi-empirique du diamètre minimal critique à partir duquel est observé un cisaillement adiabatique. Ce phénomène dépend aussi de la composition chimique et de la dureté relative de la particule et du substrat (figure 1-11). Ito et al. [ITO16] ont réalisé des projections de particules élémentaires d'aluminium sur plusieurs substrats en Ni, Cu, Al et acier. Le jet de matière n'apparaît pas toujours malgré la projection de la particule à la vitesse critique. Bae et al. [BAE08] ont simulé numériquement l'impact d'une particule élémentaire sur un substrat en fonction de la dureté de la particule et de celle du substrat. Des jets de matière ne sont observés que lorsqu'un matériau mou est projeté sur un matériau mou ou alors lorsqu'un matériau dur est projeté sur un matériau dur. Les jets de matière permettent de créer localement en ancrage mécanique de la particule dans le substrat (sauf dans le cas d'impact de matériau mou sur substrat dur).

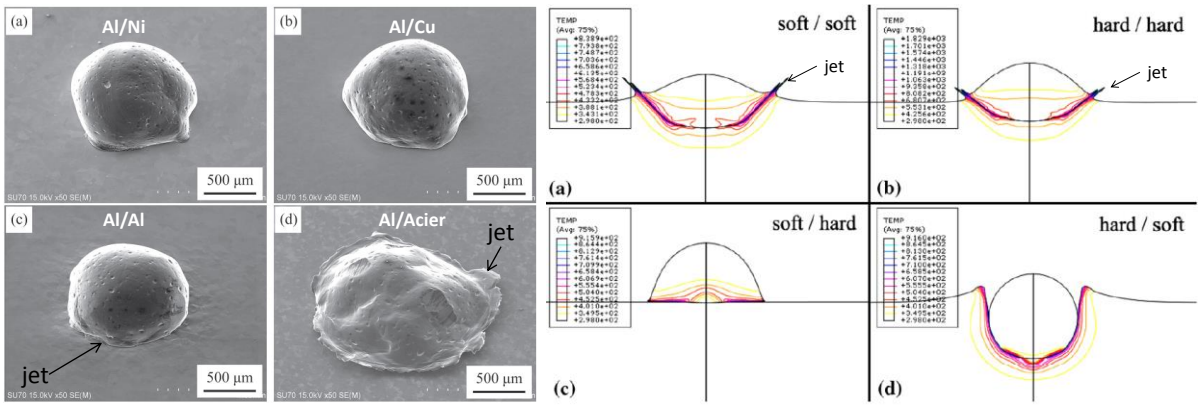


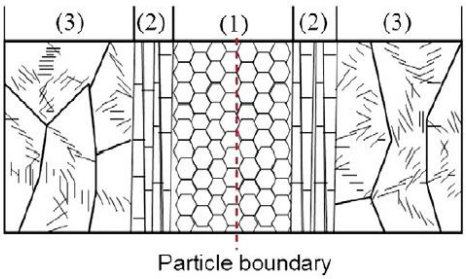
Figure 1-11 Cisaillement adiabatique en fonction de matériau particule/substrat [ITO16] (gauche) et en fonction de leur dureté relative [BAE08] (droite).

Le cisaillement adiabatique peut aussi favoriser la formation de liaisons métal-métal par nettoyage des oxydes de surface ou fusion superficielle. Cette liaison se produit principalement en périphérie du splat. Elle peut se matérialiser par l'apparition d'une phase d'intermétallique à l'interface [GUE09] ou par une amorphisation de l'interface (interface interparticulaire Al/Al [KIM16, LUO14], interface particule acier/substrat Al [KO15]). Bien qu'aucune preuve n'existe sur l'existence d'une liaison métallurgique Al/acier, Nastic et al. [NAS17] montre numériquement que cette liaison est possible en périphérie du splat, vu que des températures proches de la température de fusion de l'Al sont atteintes.

Pour certains couples de matériaux (comme Al/Cu), les jets de matière peuvent entraîner une fusion locale du matériau projeté et du substrat [GRU03]. Cette fusion partielle entraîne la formation d'une structure en vortex à l'interface dépôt/substrat.

3.2.1.2. Recristallisation dynamique

Le cisaillement adiabatique favorise localement en surface de la particule une conversion de l'énergie cinétique d'impact en énergie de déformation emmagasinée à l'interface sous forme de défauts. Ces derniers prennent la forme de dislocations ou de bandes de cisaillement. L'interface entre la particule et le substrat devient alors instable ce qui peut entraîner l'apparition de phénomènes de recristallisation et de restauration [KIM16]. La recristallisation consiste en la formation de cloisons dans les grains de la particule donc à une division du grain en sous-grains [ROK14-1]. Ces derniers se subdivisent encore, ce qui conduit à un affinement des grains proches de l'interface. Les sous-grains formés ont en général une forme allongée parallèle à l'interface de la particule [ROK14-2]. Le phénomène de restauration favorise une annihilation des dislocations de signe opposé par déplacement de ces dislocations dans le matériau. Les deux phénomènes sont toujours observés conjointement dans les matériaux. Néanmoins, en fonction des matériaux considérés, l'un est majoritaire et l'autre minoritaire. Pour l'aluminium, la restauration est majoritaire vu que peu d'affinement de grains est observé à l'interface particule d'Al/particule d'Al. Cette interface est d'ailleurs constituée de petits grains nanométriques équiaxes [KIM16]. Luo et al. [LUO14] répertorie les tailles de grains recristallisés en fonction du matériau. Pour l'aluminium, ces grains mesurent entre 100 et 500nm environ. Il propose aussi une représentation schématique de l'interface recristallisée entre deux splats projetés par cold spray (figure 1-12).



(1) Recrystallized equiaxed fine grains with high angle grain boundaries
(2) Directional ribbon structure subgrains with low angle grain boundaries
(3) Deformed grains with high density dislocation cells/walls

Figure 1-12 Représentation schématique d'une interface interparticulaire obtenue par cold spray [LUO14].

3.2.2. Mesure de l'adhérence d'un dépôt

L'adhérence est une propriété essentielle pour s'assurer de la tenue mécanique du dépôt sur le substrat. Cette propriété peut être mesurée par une multitude d'essais d'adhérence qui peuvent être regroupés en quatre catégories distinctes :

- les essais à mesure directe : une contrainte en traction ou en cisaillement est appliquée sur le dépôt jusqu'à la rupture de l'interface dépôt/substrat. L'essai emblématique de ce type de caractérisation est l'essai de plot collé.
- les essais à mesure indirecte : le système dépôt/substrat subit une sollicitation complexe. La détermination de son adhérence nécessite un calcul par simulation numérique (essai de rayure et de choc laser).
- les essais de rupture interfaciale : l'adhérence est calculée à partir de la mesure de l'énergie nécessaire pour propager une fissure à l'interface dépôt/substrat (essai de pelage ou essai d'indentation interfaciale).
- les essais non mécaniques utilisant les ultrasons, les émissions thermiques ou les émissions thermo-acoustiques.

Plutôt que de dresser une liste exhaustive des essais d'adhérence, seulement quelques essais représentatifs sont décrits dans la suite. Le choix d'un essai d'adhérence est difficile et dépend du système à solliciter ainsi que des contraintes matérielles. Jeandin et al. [JEA15] propose un tableau résumant toutes les valeurs d'adhérence parues dans la bibliographie pour les dépôts à base d'aluminium sur de nombreux substrats.

3.2.2.1. Mesure par méthode directe

L'adhérence d'un dépôt est souvent mesurée par l'essai de plot collé défini suivant la norme ASTM C633 [ASTM17]. Dans cet essai, un plot cylindrique est revêtu par le dépôt. Un contre-pion de même dimension est ensuite collé à la surface du dépôt. Il est nécessaire de s'assurer de l'alignement des deux pions lors de l'opération de collage. Le système pion/dépôt/colle/contre-pion constitue une éprouvette appelée plot collé. Pour certains substrats,

l'éprouvette est constituée de deux pions dont l'un est collé à la surface libre du substrat et l'autre à celle du dépôt (figure 1-13.a).

Le plot est sollicité sur une machine de traction. La contrainte mesurée lors de la rupture du plot correspond à son adhérence. La localisation de la rupture peut se produire en plusieurs endroits. Cet essai entraîne toujours la rupture de la zone de plus faible adhésion (si la rupture se produit à une interface) ou cohésion (si la rupture se produit dans le dépôt, dans le substrat ou dans la colle). Le principe de cet essai est simple mais les précautions à prendre pour le réaliser et son interprétation sont complexes.

Pour résoudre le problème éventuel de l'alignement du plot, est développée une nouvelle géométrie de plot collé [HUA12] (figure 1-13.c). Parallèlement s'est aussi créé un essai de plot collé portatif très utilisé dans un cadre industriel [BOB17]. Il ne nécessite, en effet, ni machine de traction ni alignement du plot. Un pion est collé à la surface du substrat puis un dispositif vient tirer sur le pion. La force nécessaire pour décoller le pion est mesurée. L'adhérence du dépôt peut être calculée en divisant la force à la rupture par la surface du pion.

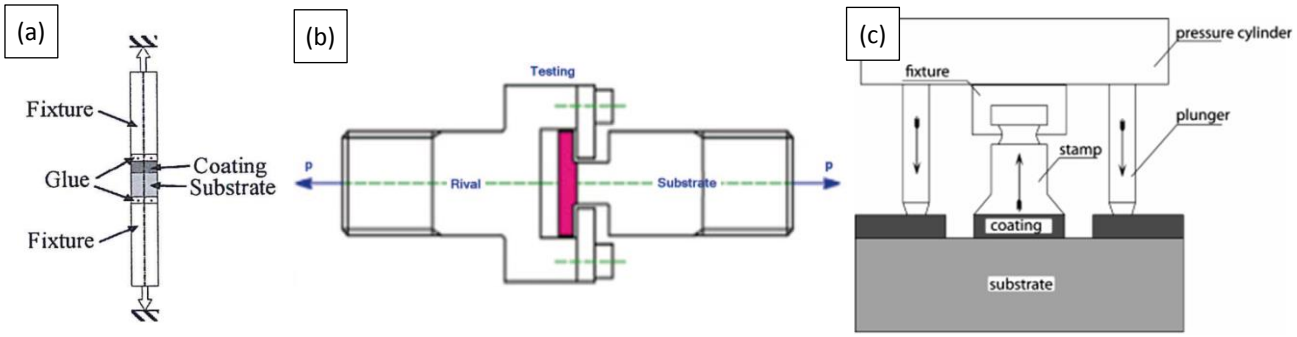


Figure 1-13 Mesure de l'adhérence par plot collé, (a) avec la géométrie usuelle [ARR06], (b) avec une géométrie améliorée [HUA12] et (c) dispositif portatif de mesure de l'adhérence par pion collé [BOB17].

Ichikawa et al. [ICH17] ont développé une méthode d'extraction de micro-éprouvette de traction à l'interface dépôt/substrat et/ou aux interfaces entre particules du dépôt (figure 1-14). L'usinage des éprouvettes est réalisé dans un FIB (« Focused Ion Beam ») équipé d'une source secondaire. L'adhérence mesurée localement est comparée ensuite à des essais de plots collé. Cette comparaison a permis de mettre en évidence une différence de comportement entre le matériau à l'échelle micrométrique et à l'échelle macroscopique.

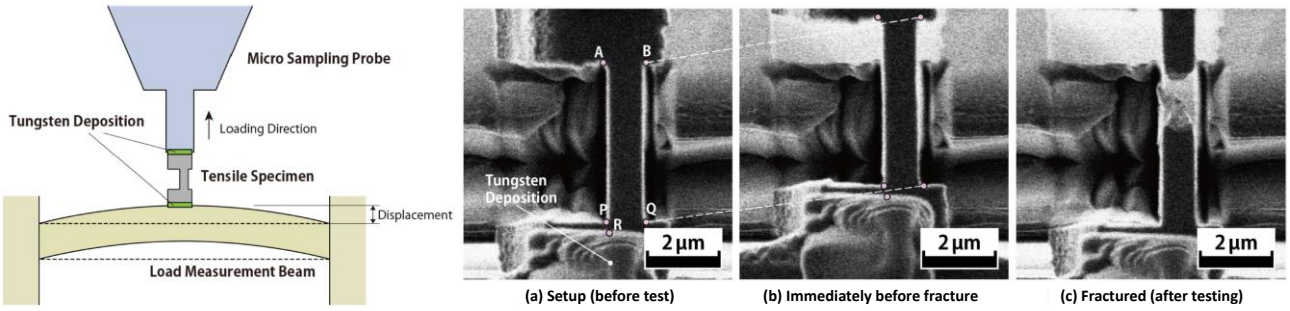


Figure 1-14 Mesure de l'adhérence par micro-éprouvette de traction [ICH17].

3.2.2.2. Mesure par méthode indirecte

Les difficultés liées à la mise en place et à l'interprétation des essais par plot collé ont favorisé l'émergence de nouveaux essais de mesure indirecte de l'adhérence comme l'essai LASAT® [BAR04]. Cet essai repose sur une sollicitation de l'interface dépôt/substrat créée par un faisceau laser. Ce dernier est focalisé à la surface libre du substrat. Il crée localement un plasma (figure 1-15). La détente de ce dernier génère plusieurs ondes de compression de plusieurs GPa d'amplitude qui se propagent dans l'épaisseur du substrat. Lorsqu'une onde de compression rejoint l'interface dépôt/substrat, une partie de l'onde est réfléchie et l'autre traverse l'interface. Cette dernière onde de compression se propage dans l'épaisseur du dépôt puis est réfléchie par la surface libre du dépôt. Si les paramètres de sollicitation sont suffisamment bien choisis, l'onde de compression dans le dépôt et une onde de compression dans le substrat se rejoignent simultanément au niveau de l'interface dépôt/substrat. Elles se réfléchissent et provoquent une traction de cette interface. Cette sollicitation en traction génère une fissure de l'interface dépôt/substrat donc le décollement du dépôt. En mesurant la longueur de cette fissure et en connaissant la puissance du laser utilisé, l'adhérence du dépôt peut être calculée par simulation numérique [BER11, BLO15].

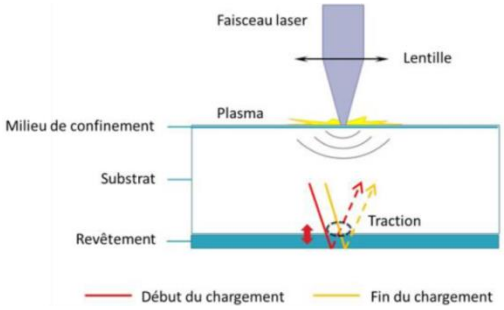


Figure 1-15 Principe de l'essai d'adhérence par choc laser [BLO15].

3.2.2.3. Comparaison de plusieurs méthodes de mesure

Arrigoni et al. [ARR06] et Blochet et al. [BLO17] ont comparé les adhérences mesurées par plusieurs essais. Les tendances données par tous les essais sont proches les unes des autres. Ainsi le dépôt le moins adhérent selon l'essai de plot collé l'est aussi selon l'essai LASAT® (« LAser Shock Adhesion Test »). En revanche, il est difficile de comparer directement les résultats d'adhérence obtenus par ces différents essais. En effet, l'essai de plot collé donne une mesure globale de l'adhérence alors que l'essai LASAT® ne permet qu'une mesure locale. L'essai de plot collé est un essai de principe simple mais complexe dans sa réalisation et son interprétation (localisation de la rupture du plot). Le principe de l'essai LASAT® est plus complexe ne donnant pas accès directement à une valeur d'adhérence. En effet, il requiert le passage par la simulation numérique pour calculer cette valeur. En revanche, il est plus rapide et plus simple à mettre en œuvre et permet une comparaison rapide des différents dépôts.

3.3. Mesures de la porosité d'un dépôt

L'empilement de particules dans un dépôt cold spray peut laisser des cavités, appelées pores. L'ensemble des pores d'un dépôt en constitue la porosité [FAU14-2]. La mesure de la porosité est essentielle pour les dépôts obtenus par cold spray notamment pour leur propriétés en corrosion [KUM17, SIL17, WAN17]. De nombreuses techniques de mesures de la porosité dans les revêtements à différentes échelles existent aujourd'hui. Elles sont comparées par Ilavsky [ILA10]. Elles peuvent être classées en quatre grandes catégories.

- Les techniques d'observations 2D : MO, MEB, MET.
- Les techniques d'observation 3D : microtomographie électronique et par rayons X.
- Les techniques intrusives : porosimétrie par intrusion de mercure ou de gaz.
- Les autres techniques : diffusion des neutrons ou des rayons X aux petits angles.

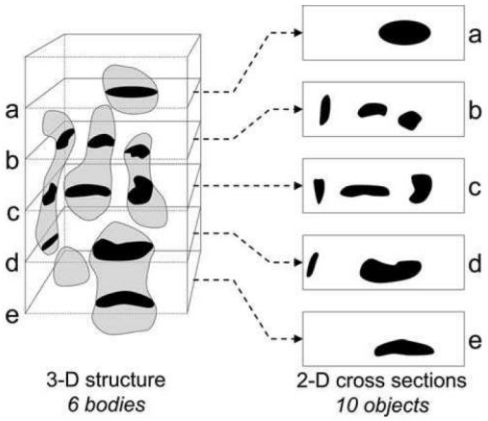


Figure 1-16 Comparaison schématique entre des coupes métallographiques 2D et un volume 3D [MON07].

Les techniques d'observations 2D sont les plus utilisées dans la bibliographie car elles donnent de nombreuses informations à partir de coupes métallographiques. Elles sont facilement mises en place. Néanmoins, les résultats obtenus doivent être exploités avec précaution (figure 1-16). En effet, selon Montavon et al. [MON07], la représentation 3D d'un pore à partie de coupes métallographiques 2D aléatoires requiert la mise en place de procédure d'analyse d'images.

Les techniques d'observation 3D sont en plein développement depuis une dizaine d'années [ROL10]. Elles permettent une observation in situ des pores en volume 3D. Elles améliorent sensiblement l'observation des

caractéristiques des pores dans le dépôt. Elles se démocratisent de plus en plus aujourd'hui [KLE17]. Le principe de la tomographie repose sur l'acquisition de plusieurs images 2D d'un volume de matière à étudier. Pour cela, une source émet des électrons (MEB, MET) ou des rayons X (tomographe de laboratoire, synchrotron) qui viennent traverser le matériau. Une cellule acquiert alors des images 2D. En appliquant une rotation au matériau, il est alors possible d'acquérir des clichés de tout le volume du matériau. A partir de ces derniers est reconstruit le volume 3D de matière étudié.

Les techniques intrusives permettent une mesure globale de la porosité ouverte du dépôt, c'est-à-dire la porosité en contact avec la surface du dépôt. La porosité fermée qui ne débouche pas à la surface du dépôt ne peut être mesurée. En revanche, elle peut être calculée à partir d'une comparaison entre la densité théorique du dépôt et sa densité apparente.

Pour décrire la porosité, plusieurs descripteurs peuvent être utilisés [ILA10]. Par exemple, le volume des pores est un des descripteurs les plus utilisés en cold spray car il permet de mettre en évidence la densification du dépôt. En fonction de la technique d'observation de la porosité, les informations liées à certains descripteurs ne sont pas accessibles. Ilavsky [ILA10] propose un tableau résumant les avantages et inconvénients des différentes techniques d'observation en fonction des descripteurs étudiés (tableau 1-2).

Tableau 1-2 Comparaison des informations obtenues sur la porosité d'un dépôt à partir de plusieurs techniques d'observation [ILA10].

Technique	Taille minimale (nm)	Taille maximale (m)	Volume des pores	Distribution de la taille des pores	Forme des pores	Connectivité des pores	Anisotropie des pores	Surface des pores	Principale limitations
MO	300	-	oui	oui	oui	non	oui	limité	résolution, préparation de la coupe, 2D
MEB	~5	-	oui	oui	oui	non	oui	limité	préparation de la coupe, 2D
MET	0,1-1	-	non	non	oui	non	non	non	préparation de la coupe, 2D, local
Adsorption de gaz	0,1	-	oui	limité	non	non	non	oui (pore ouvert)	requiert un volume large
Porosimetrie par mercure	10	100	oui	limité	non	non	non	oui (pore ouvert)	requiert un volume large
Microtomographie électronique	varie	-	oui	oui	oui	oui	oui	oui	dépouillement fastidieux
Microtomographie par rayons X	1000	varie	oui	oui	oui	oui	oui	oui	résolution limité

4. Simulation du procédé cold spray

Le cold spray conduit à un processus dynamique de formation d'un dépôt. Les vitesses de déformation des particules (10^6 - $10^7 s^{-1}$) empêchent l'observation in situ des phénomènes de collision des particules sur le substrat. La simulation numérique de ces phénomènes est donc envisagée pour pallier ce manque [DYK99]. Les simulations numériques peuvent être divisées en trois volets. Le premier repose sur des calculs de la mécanique des fluides pour déterminer la vitesse d'impact des particules de poudre. Le deuxième étudie l'impact d'une ou de quelques particules sur un substrat pour mettre en évidence les phénomènes d'adhésion observés en cold spray. Le troisième s'intéresse à l'empilement de nombreuses particules pour reconstruire numériquement la microstructure d'un dépôt cold spray.

4.1. Simulation du vol d'une particule de poudre

L'écoulement du gaz de projection dans la buse cold spray est un problème de mécanique des fluides, identique à celui de l'écoulement d'un gaz dans une tuyère. Les équations pour résoudre l'écoulement du gaz sont connues et

résolues en 1D. L'ajout de particules dans le flux de gaz complique ce problème de mécanique des fluides. Dans un premier temps, aucune interaction n'est supposée entre le gaz et les particules. La vitesse et la température d'impact des particules peuvent ainsi être facilement estimées par un modèle 1D analytique proposé par Helfritch et al. [HEL06]. Ce modèle simple nécessite, en revanche, de grosses hypothèses (1D, pas d'influence des particules sur le jet de gaz, pas de turbulence du jet de gaz, etc.). Des modèles 1D plus perfectionnés ont ainsi été développés afin de conserver la rapidité de calcul tout en s'affranchissant de certaines hypothèses [YE15]. L'apparition de turbulences dans le jet de gaz requiert un passage à une modélisation en deux dimensions puis en trois dimensions et surtout l'utilisation de la simulation numérique [YIN16]. Ces simulations sont comparées avec des clichés du flux de gaz in situ [FAI17, SAM09] (figure 1-17).

Les objectifs de ces simulations sont nombreux : prédire la vitesse critique de formation du dépôt [DYK03], optimiser la forme de la buse cold spray [ALK01], prédire l'effet du débit de gaz sur le flux de particules dans la buse [OZD17-2] ou prédire l'influence de la granulométrie de la poudre [PRI15].

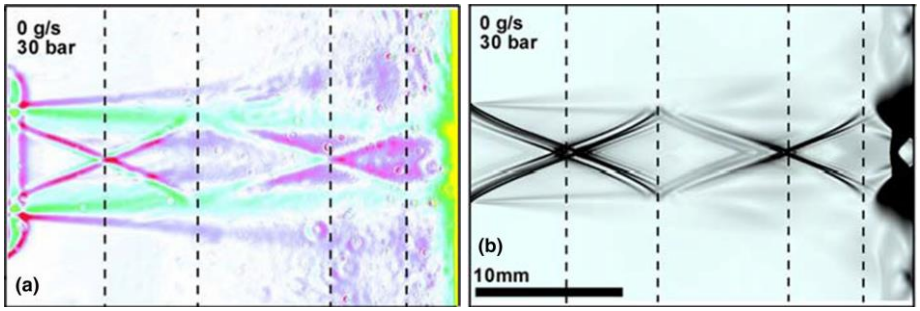


Figure 1-17 Comparaison du jet de gaz et de particule à la sortie de la buse cold spray (a) par simulation numérique et (b) par prise du vue de Schlieren [SAM09].

4.2. Simulation d'impact de particules élémentaires

L'observation des phénomènes d'interaction des particules avec le substrat et des particules entre elles, est difficile vu la durée de l'impact. La simulation numérique est utilisée comme un outil donnant accès au comportement d'une particule à l'impact [LI16-2].

4.2.1. Phénoménologie de l'impact

La première utilité de la simulation numérique de l'impact de particule élémentaire est de pourvoir observer les différentes étapes de l'impact. Par exemple, lors de l'impact d'une particule élémentaire Al sur un substrat Al [BLO15], les contraintes sont principalement dans l'axe de projection de la particule (figure 1-18). Au fur et à mesure de la déformation de cette dernière, l'écoulement de matière devient tangentiel à la contrainte. Cela entraîne un allongement de la particule dans le plan perpendiculaire à la direction d'impact. Il se crée alors une instabilité par cisaillement adiabatique qui se manifeste par l'apparition d'un jet de matière en périphérie de la particule [GRU04]. L'apparition de cette instabilité dépend des paramètres de contact entre le splat et le substrat [MEN15].

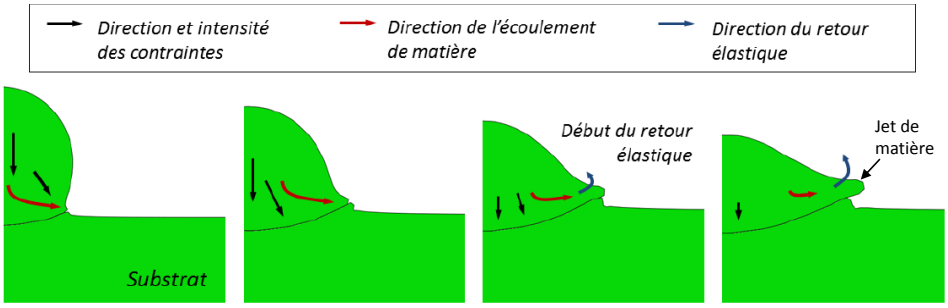


Figure 1-18 Phénoménologie de l'impact d'une particule sphérique sur un substrat plan [BLO15].

4.2.2. Modèle matériau

Le modèle matériau du substrat et celui de la particule sont essentiels en cold spray pour prédire la forme du splat après impact en fonction de la dureté relative des matériaux [BAE08] (figure 1-11).

La simulation numérique de la déformation de la particule nécessite l'utilisation d'un modèle matériau viscoplastique. Le modèle de Johnson-Cook [JOH83] est le modèle le plus utilisé car il ne requiert que quelques paramètres matériau et représentent bien le comportement du matériau en dynamique. En revanche, il est généralement optimisé pour des vitesses de sollicitation bien moindres que celles observées en cold spray. Rahmati et al. [RAH13] ont comparé d'autres modèles matériau viscoplastiques avec le modèle de Johnson-Cook. Ils ont étudié l'impact d'une particule de cuivre sur un substrat acier. La forme expérimentale du splat déformé est comparée à celle prédit par les différents modèles matériau (figure 1-19). D'après leurs travaux, le modèle de Preston-Tonks-Wallace [PRE03], ou PTW, semble être celui qui représente le plus précisément la déformation de la particule à l'impact. En revanche, peu de matériaux dispose d'un jeu de paramètres pour ce modèle. Ce modèle est utilisé dans les travaux de Nastic et al. [NAS17] pour l'aluminium.

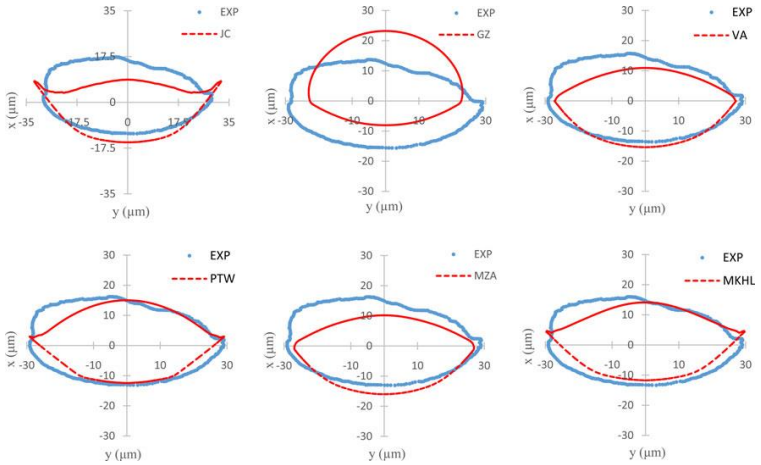


Figure 1-19 Comparaison de la forme finale d'un splat de cuivre sur un substrat en acier obtenu par l'expérience et par la simulation numérique en utilisant plusieurs modèles matériau [RAH13].

4.2.3. Rôle des caractéristiques de la particule

4.2.3.1. Influence de l'angle d'attaque

Dans la majorité des simulations numériques, la direction d'impact de la particule est supposée perpendiculaire à la surface libre du substrat. Or d'après les simulations numériques du flux de particules (voir la section 4.1 de ce chapitre), les particules peuvent entrer en collision obliquement par rapport à la surface du substrat. L'influence de l'angle d'attaque est étudié numériquement dans plusieurs travaux [BLO15, LI07, LI10, XIE14, YIN10] pour des impacts de particules métalliques sur substrat métallique. Peu d'études sont néanmoins disponibles sur l'effet de cet angle sur l'impact d'une particule céramique sur un substrat métallique. Chakrabarty et al. [CHA17] analysent l'influence de l'angle de projection sur l'impact et l'ancrage mécanique d'une particule de céramique sphérique dans plusieurs substrats (figure 1-20). Ils montrent ainsi qu'un impact oblique d'une particule de céramique peut avoir un effet bénéfique à la densification du dépôt sur des substrats mous (Al, Cu). L'étude de cet angle d'impact peut permettre une optimisation de la projection de dépôt composite métal-céramique. Une validation expérimentale de leurs résultats est, en revanche, requise pour confirmer leur conclusions.

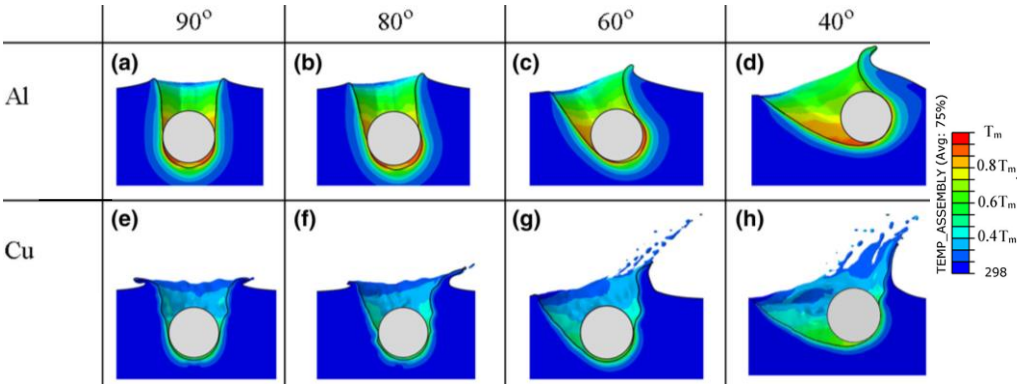


Figure 1-20 Influence de l'angle d'impact sur la température du substrat en fonction de la composition chimique du substrat [CHA17].

4.2.3.2. Influence de la morphologie de la particule

La morphologie des particules influe sur la construction du dépôt donc sa microstructure et ses propriétés. L'étude du comportement à l'impact d'une particule sur un substrat plan en fonction de sa morphologie peut être réalisée par simulation numérique.

Pour des simulations 2D, la morphologie de plusieurs particules est extraite à partir de coupe métallographiques en utilisant un logiciel de traitement d'image comme ImageJ© et une bibliothèque python open source SMIL, « Simple Morphological Image Library » [SMI00]. Le contour obtenu est ensuite simplifié puis intégré dans un logiciel de simulation numérique comme Abaqus/Explicit©. Cette procédure, proposée par Macdonald et al. [MAC17], permet de comparer l'impact de particules sphériques à celui de particules avec une morphologie irrégulière (figure 1-21.a).

F. Delloro et al. [DEL17] ont employé une méthode similaire, à l'exception du fait qu'ils utilisent des clichés obtenus par microtomographie pour récupérer la morphologie des particules de tantale en 3D. La procédure d'extraction est plus longue en 3D mais elle permet de mieux représenter la morphologie de toutes les particules de la poudre. En effet, les auteurs arrivent à classer les particules en fonction de leurs morphologies dans des grandes catégories et réduisent les simulations numériques à l'impact de quelques particules, chacune représentant une catégorie de morphologie de la poudre. Chaque morphologie de particules représentatives est ensuite intégrée dans le logiciel Abaqus/Explicit© puis l'impact de ces particules (de tantale) sur un substrat plan (en cuivre) est étudié (figure 1-21.b).

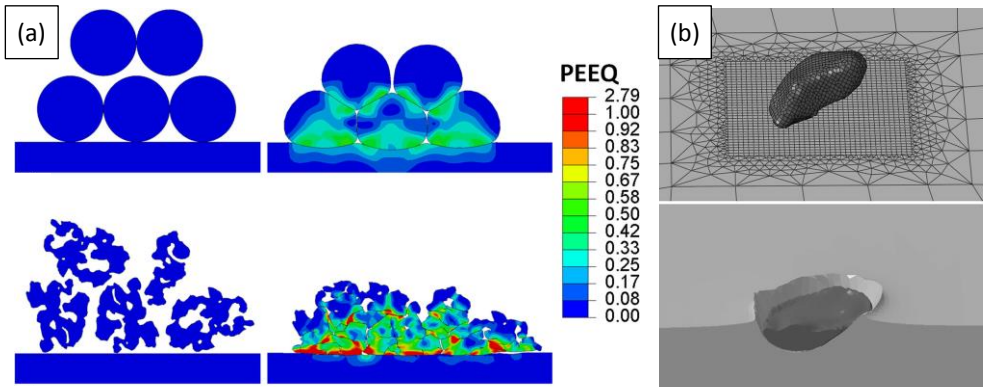


Figure 1-21 Influence de la morphologie des particules (a) en 2D lors de l'impact de particules de titane sur un substrat en titane [MAC17] et (b) en 3D lors de l'impact d'une particule de tantale sur un substrat en cuivre [DEL17].

4.2.4. Rôle de la rugosité du substrat

Une grande partie des simulations numériques de splats élémentaires considère que la surface du substrat est plane. Dans la réalité, des préparations de surface sont utilisées pour augmenter la rugosité du substrat et améliorer l'ancrage mécanique (voir le paragraphe 2.3.2 de ce chapitre).

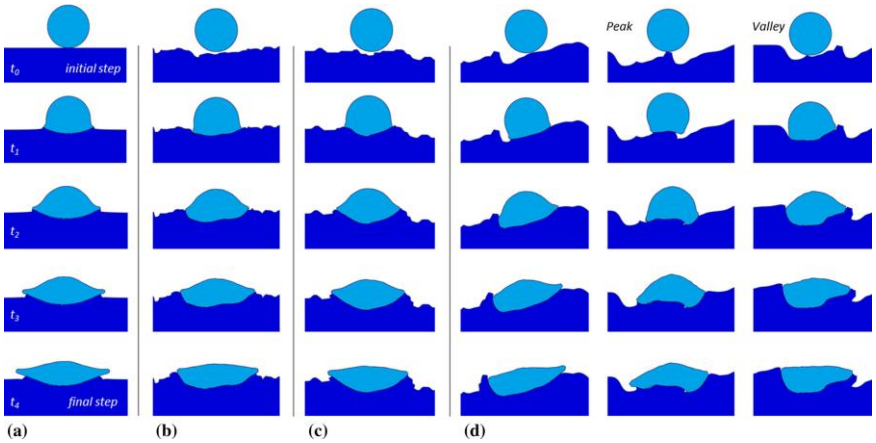


Figure 1-22 Simulations numériques de l'impact d'une particule d'Al sur substrat AA2024 (a) plan, (b) sablé finement, (c) sablé moyennement et (d) sablé grossièrement (t0 = 0ns, t1 = 50ns, t2 = 100ns, t3 = 150ns et t4 = 200 ns) [BLO17].

Kumar et al. [KUM16-1] prennent en compte la rugosité du substrat en modélisant la surface libre du substrat sous forme d'une sinusoïde périodique. A partir de la simulation numérique d'impact de particules élémentaires et de

multiples particules, ils concluent qu'il existe une taille optimale de rugosité du substrat pour maximiser l'adhérence du dépôt. Cette rugosité optimale dépend de la différence de dureté entre les particules de poudre et le substrat. Blochet et al. [BLO17] utilisent une procédure similaire à celle de Macdonald et al. [MAC17], pour extraire la morphologie de surface d'un substrat sablé (figure 1-22). Cette dernière est implémentée dans leur simulation numérique d'impact de particule sphérique d'aluminium. Elle leur permet d'étudier l'effet du sablage sur la déformation de la particule lors de son impact, notamment son ancrage mécanique. Ce dernier est facilité lorsque la taille des particules est inférieure aux dimensions des vallées du profil de rugosité du substrat.

4.3. Simulation de la construction d'un dépôt cold spray

L'objectif des simulations d'impact est de construire numériquement un dépôt cold spray. Pour cela, plusieurs stratégies de modélisation sont adoptées, les simulations d'empilement et les simulations de la microstructure du revêtement.

4.3.1. Simulation d'empilement

Les simulations d'empilement par méthode d'impact direct sont rapidement limitées par les temps de calcul lorsque le nombre de particules augmente. Deux approches sont adoptées pour ces simulations, l'approche lagrangienne [XIE14] et l'approche eulérienne [LI16-2]. Néanmoins, ces simulations restent limitées à la modélisation de quelques couches de particules dans l'épaisseur du dépôt, soit quelques dizaines de particules.

Des simulations numériques fondées sur la morphologie mathématique se sont ainsi développées pour simuler la microstructure d'un dépôt cold spray sur plusieurs couches [DES13, ROL10]. F. Delloro propose dans sa thèse [DEL15] une telle approche. Il a mesuré précisément la morphologie initiale des particules de poudre de tantale par microtomographie par rayons X. Il a ensuite classé les particules en différentes catégories en fonction de leur morphologie. Quelques morphologies caractéristiques de chaque catégorie ont ensuite été intégrées dans une simulation numérique d'impact élémentaire. La déformation du substrat et celle de la particule ont été mesurée par des traceurs (figure 1-23.A). Ces derniers sont ensuite utilisés pour réaliser par morphologie mathématique un dépôt cold spray multicouche [DEL17] (figure 1-23.B).

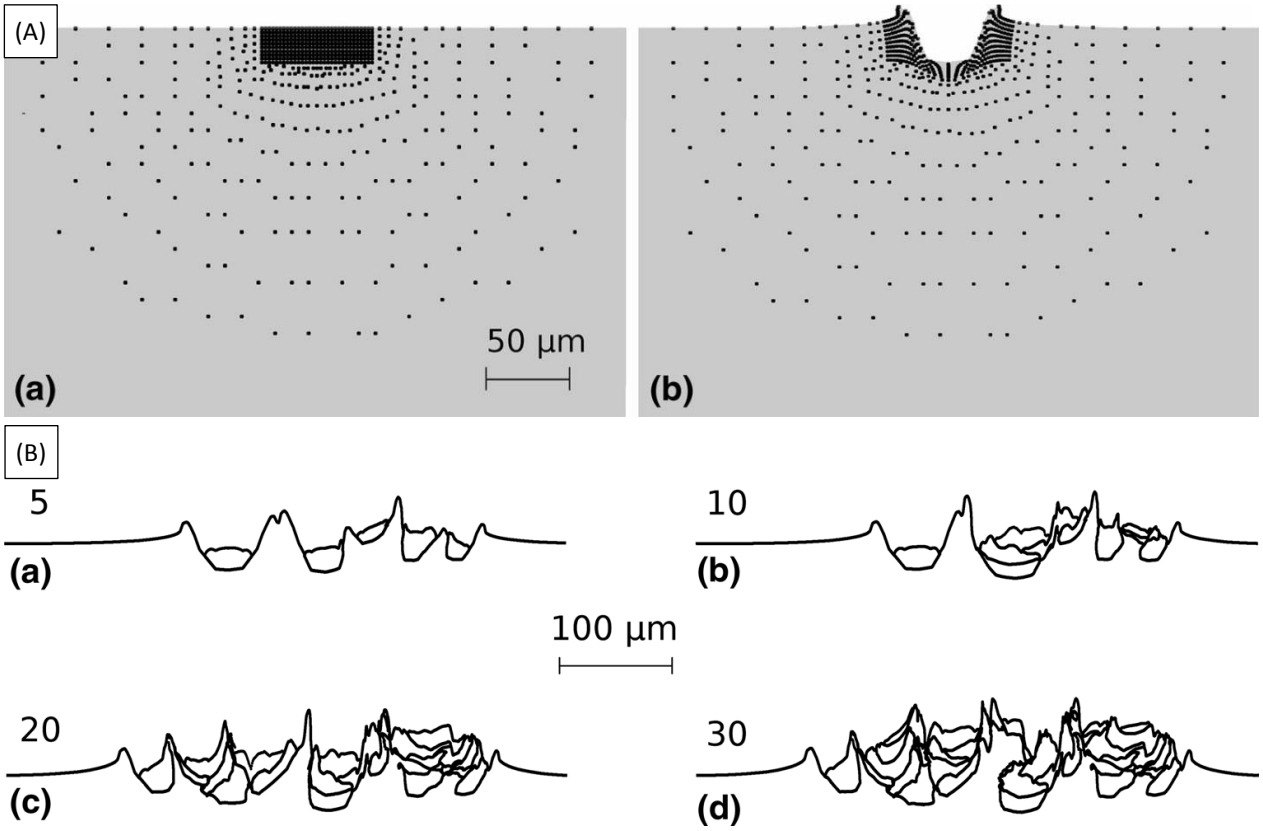


Figure 1-23 Modèle morphologique d'empilement [DEL17] : (A) impact de particule élémentaire avec traceurs de déformation et (B) empilement de plusieurs couches de particules (le nombre de particules est indiqué au-dessus de l'image).

4.3.2. Simulation de la microstructure du dépôt

La génération de microstructures d'un dépôt cold spray est complexe. Elle nécessite une approche stochastique. V. Bortolussi [BOR16-1] propose une des méthodes les plus abouties dans ce domaine. Il a développé dans son travail de thèse une simulation permettant de prédire la microstructure de dépôt cold spray de mélange de PEEK+Cu. Pour cela, il a acquis de nombreuses images au MO de ses dépôts en coupe métallographique (figure 1-24.a). Il a ensuite segmenté les différentes phases et a enlevé les défauts dus au polissage. Dans un deuxième temps, il a mis en place une procédure d'analyse d'image pour extraire des informations quantitatives de ces images à partir de trois critères morphologiques. Dans un troisième temps, il a produit des microstructures 2D puis 3D par un modèle de morphologie mathématique (figure 1-24.b). Ces microstructures ont, enfin, été optimisées à partir des trois paramètres de morphologie mathématique étudiés sur les microstructures réelles.

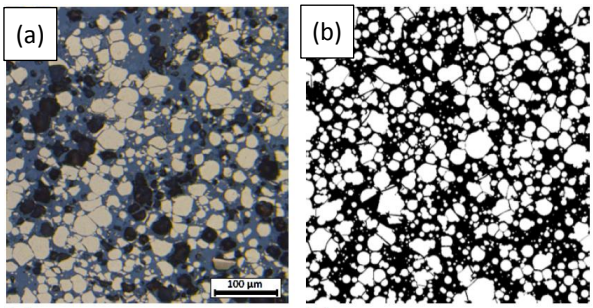


Figure 1-24 Microstructure en coupe d'un dépôt de PEEK+Cu (a) observé au MO et (b) obtenu par morphologie mathématique [BOR16-2].

4.4. Simulation de l'adhérence d'un dépôt cold spray

La simulation numérique peut aussi être utilisée pour étudier les propriétés d'un dépôt. Par exemple, certains auteurs ont développé des simulations numériques pour étudier numériquement l'adhérence de leur dépôt. Fernandez et al. [FER16] ont extrait la morphologie de surface du substrat (figure 1-25) selon une procédure similaire à celle développée par Macdonald et al. [MAC17]. L'interface dépôt/substrat est intégrée à un modèle 2D puis maillée finement. Le dépôt en cuivre est considéré comme un matériau homogène dense (sans porosité). Le substrat en acier est encastré. Un déplacement vertical est appliqué au dépôt. La mesure de la contrainte nécessaire à la rupture de l'interface dépôt/substrat donne une estimation de l'adhérence du dépôt. Cette dernière est proche de l'adhérence mesurée par l'essai de plot collé. Ce résultat montre que l'adhésion du dépôt en cuivre sur le substrat en acier est principalement due à un ancrage mécanique. Aucune liaison métallurgique n'est présente entre ces deux matériaux.

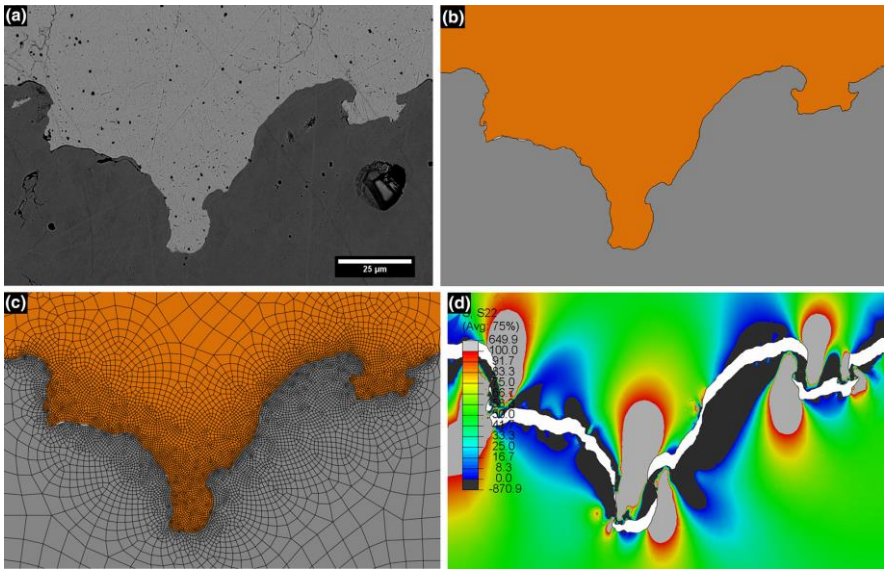


Figure 1-25 Procédure d'extraction et d'intégration du profil dépôt/substrat dans la simulation numérique [FER16].

5. Comportement en corrosion des dépôts à base d'aluminium

Le comportement en corrosion est une propriété souvent étudiée des dépôts cold spray, comme le souligne plusieurs états de l'art [BAL14, MCC07, VAR16] et différentes thèses [KOI10, WAN15]. Cette partie s'attache à donner quelques éléments sur les propriétés en corrosion des revêtements à base d'aluminium projetés sur substrat en acier par cold spray. Elle s'attarde notamment sur les mécanismes de corrosion de l'aluminium et de ses alliages.

5.1. Protection par un revêtement contre la corrosion

Quatre approches existent pour protéger un métal de la corrosion : modifier l'environnement corrosif, revêtir le métal (effet barrière), le protéger à l'aide de méthode électrique (de courant imposé par exemple) ou utiliser des métaux résistants à la corrosion [SHI13]. L'application de revêtements organiques (comme des vernis ou de la peinture) constitue la protection historique contre la corrosion marine. Depuis une cinquantaines d'années, la projection thermique s'est développée comme une méthode de substitution pour protéger l'acier contre la corrosion [KUR05, PAP08].

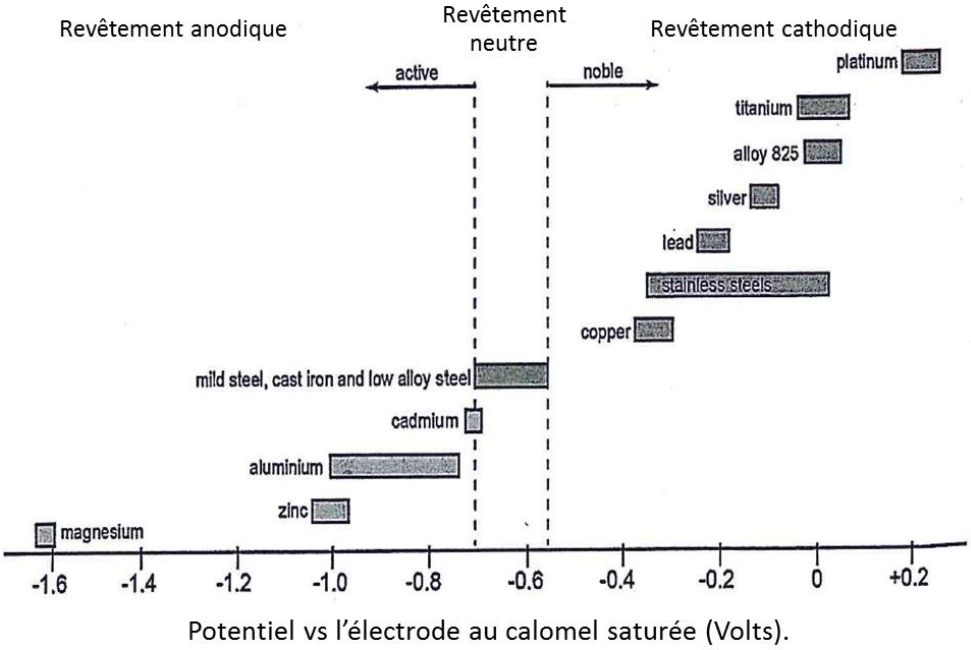


Figure 1-26 Comparaison des séries galvaniques de différents métaux avec celle de l'acier [SHI13].

Les revêtements peuvent garantir une protection cathodique, neutre ou anodique suivant l'application visée (figure 1-26). Les revêtements neutres ne sont ni anodiques, ni cathodiques vis-à-vis de l'acier. Les peintures sont les revêtements neutres les plus utilisés. Les revêtements cathodiques par rapport à l'acier sont en plein développement. Ils se corrodent très lentement mais, dans le cas d'une rayure ou de porosité ouverte, les agents corrosifs peuvent pénétrer jusqu'à l'acier et accélérer sa dissolution par corrosion galvanique. Les revêtements anodiques par rapport à l'acier sont les plus utilisés en projection thermique. Dans le cas d'une rayure ou d'une porosité ouverte, les agents corrosifs corrodent préférentiellement le dépôt plutôt que l'acier ce qui protège ce dernier.

De nombreux matériaux ont été projetés sur l'acier par cold spray pour le protéger contre la corrosion (tableau 1-3). Cette protection dépend de la porosité du dépôt, de son épaisseur, de la surface de l'acier en contact avec les agents corrosifs et du milieu corrosif (pH, température, etc.) [THO85]. L'aluminium, le zinc et leur alliages sont les matériaux les plus utilisés pour revêtir l'acier par projection thermique [KUR05, PAP08, RAM05, SHI13] et par cold spray [MCC07]. L'utilisation de la famille des alliages Zn ou des alliages Al dépend principalement des pays et de leur culture en projection thermique [RAM05].

Tableau 1-3 Exemples de matériaux projetés par cold spray pour protéger l'acier contre la corrosion.

Protection	Famille de matériaux	Exemples
anodique	Zinc et ses alliages	Zn [BLO05, CHA13, MÄK06], 85Zn+15Al [BLO05], Zn-25Al [ZHU12]
anodique	Aluminium et ses alliages	Al [BLO05], 55Al+45Zn [BLO05], AA5056+SiC [WAN17], Al+Al_2O_3 [IRI07, SIL17], AA6061 [WEI17]
cathodique	Aciers	Acier 316L+Co-Cr [ALM13]
cathodique	Nickel et ses alliages	Ni [KOI07, MÄK06], Ni-30Cu [KOI07]
cathodique	Cuivre	Cu [KOI07, MÄK06]
cathodique	Titane	Ti [WAN08]
cathodique	Tantale	Ta [KOI09, KUM16-2]

5.2. Les revêtements anodiques

Les revêtements anodiques procurent une protection cathodique à l'acier. En effet, lorsque les agents corrosifs pénètrent jusqu'au substrat en acier (pore ouvert ou rayure), le revêtement se corrode préférentiellement à la place du substrat. Historiquement, le zinc, l'aluminium et leurs alliages sont les matériaux les plus utilisés pour protéger l'acier de la corrosion [RAM05].

5.2.1. Le zinc et ses alliages

Le zinc est un matériau anodique par rapport à l'acier (figure 1-26) donc protège cathodiquement ce dernier. Le revêtement de zinc peut être appliqué sur l'acier par projection thermique ou par galvanisation. La projection de zinc par cold spray est une autre solution de revêtement en plein développement [BLO05, CHA13, ZHU12].

Les alliages de zinc-aluminium et d'aluminium-zinc combinent les propriétés en corrosion de l'aluminium (formation d'un film passif protecteur en milieu marin) et du zinc (bonne protection cathodique de l'acier). Plusieurs auteurs [BLO05, LAL05, RAM05, SHA85] ont remarqué l'excellent comportement en corrosion en milieu marin de l'alliage 85Zn-15Al comparé à celui de l'Al pur et du Zn pur. D'autres nuances d'alliages Al-Zn ont été étudiées comme l'alliage 75Zn-25Al [ZHU12] ou l'alliage 55Al-45Zn [BLO05] mais ils procurent une moins bonne protection contre la corrosion marine que l'alliage 85Zn-15Al.

5.2.2. L'aluminium et ses alliages

L'aluminium et ses alliages sont très souvent utilisés du fait de leur faible densité, leur bonne résistance à la corrosion et leur bonne conductivité thermique. Ces matériaux sont anodiques vis-à-vis des aciers et assure une protection cathodique à l'acier.

S. D. Berti et al. [BER02] comparent le comportement en corrosion de dépôt aluminium réalisés par différentes techniques de projection. Les dépôts CS sont moins poreux que ceux obtenus par projection à l'arc électrique ou à la flamme. Les dépôts obtenus par cold spray et projection à la flamme ont la même résistance à la corrosion qui est bien supérieure à celle des dépôts réalisés par projection à l'arc.

Des éléments d'alliages comme le zinc ou le magnésium peuvent être ajoutés à l'aluminium pour améliorer sa résistance à la corrosion. Le manganèse n'a aucun effet sur le comportement en corrosion de l'aluminium alors que le fer et le cuivre dégradent ses propriétés en corrosion. Les séries d'alliages d'aluminium présentant les meilleures propriétés en corrosion sont mentionnées ci-dessous [VAR10]:

- AA1000 (aluminium pur) : bonnes propriétés vis-à-vis de la corrosion marine et atmosphérique.
- AA3000 (alliage Al-Mn) : bonnes propriétés vis-à-vis de la corrosion atmosphérique.
- AA5000 (alliage Al-Mg) : bonnes propriétés vis-à-vis de la corrosion marine et très utilisé dans la marine américaine [SHI13].
- AA6000 (alliage Al-Mg-Si) : bonnes propriétés vis-à-vis de la corrosion atmosphérique.

5.3. Corrosion de revêtement cold spray à base d'aluminium

5.3.1. Résistance à la corrosion en milieu salin

Plusieurs auteurs ont réalisé des essais de polarisation sur les dépôts cold spray à base d'aluminium. Ces essais permettent généralement de révéler la qualité de la microstructure du dépôt CS. Une diminution de la porosité du dépôt permet par exemple d'obtenir un potentiel de corrosion du dépôt proche de celui du matériau à l'état massif (figure 1-27) et une résistance à la piqûration meilleure [TAO10]. Le potentiel de corrosion des dépôts d'Al est toujours inférieur à celui de l'acier qui est d'environ -0,65V/ECS (figure 1-26). Cela confirme que le revêtement en aluminium apporte une protection cathodique au substrat en acier.

Les paramètres procédé et ceux liés à la poudre projetée ont une influence sur le comportement en corrosion du dépôt. Par exemple, d'après Balani et al. [BAL05], la projection d'aluminium avec de l'hélium pur conduit à des dépôts plus denses et plus durs mais avec une moins bonne résistance à la corrosion que ceux réalisés avec un mélange de 80% d'hélium et 20% de diazote (figure 1-27). De plus, l'ajout de céramique (alumine ou silice) à la poudre d'aluminium n'affecte pas les propriétés du dépôt par cold spray. En revanche, ces particules améliorent la compacité du dépôt (voir le paragraphe 2.2.2 de ce chapitre) donc la résistance à la corrosion du dépôt [IRI07]. La corrosion du dépôt dégrade, en revanche, sa résistance à l'usure [CON17].

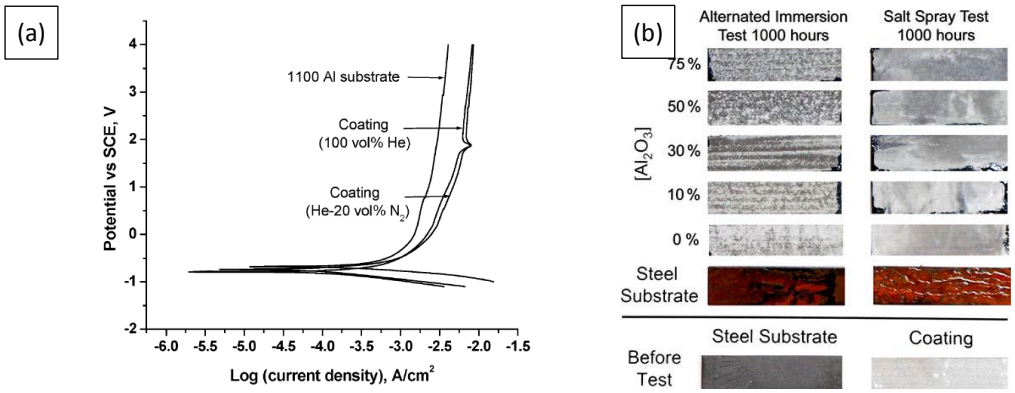


Figure 1-27 (a) Courbe de polarisation d'un dépôt d'Al sur substrat en Al obtenu par cold spray [BAL05] et (b) vue de dessus en photo optique de dépôts d'Al-Al_2O_3 après 1000h d'immersion alternée et de brouillard salin [IRI07].

5.3.2. Mécanismes de corrosion

Peu de mécanismes des dépôts cold spray d'Al sont aujourd'hui mis en évidence dans la bibliographie. En revanche, la porosité et la rugosité superficielle des revêtements cold spray sont les paramètres microstructuraux clés pour comprendre le comportement en corrosion de ces dépôts [IRI07, SIL17, WAN17].

La corrosion débute par la surface du dépôt où se forme une couche de produits d'oxydes d'aluminium [WEI17]. Y. Wang [WAN15-2] montre que dans une solution saline alcaline, la corrosion du dépôt est principalement causée par une corrosion caverneuse en surface de dépôt (figure 1-28). Cette dernière engendre une acidification locale du milieu, ce qui accélère la corrosion des particules. Lorsque cette corrosion est suffisante, une rupture de la zone corrodée de surface est observée. Une nouvelle surface non corrodée subit alors la corrosion caverneuse. Ce mécanisme de corrosion du revêtement peut être considéré comme une dégradation uniforme superficielle du dépôt, favorisée par la rugosité de surface du revêtement. Le mécanisme de corrosion superficielle conduit aussi à la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium en surface des dépôts d'Al+Al_2O_3. Cette couche mesure une trentaine de microns (figure 1-29.b).

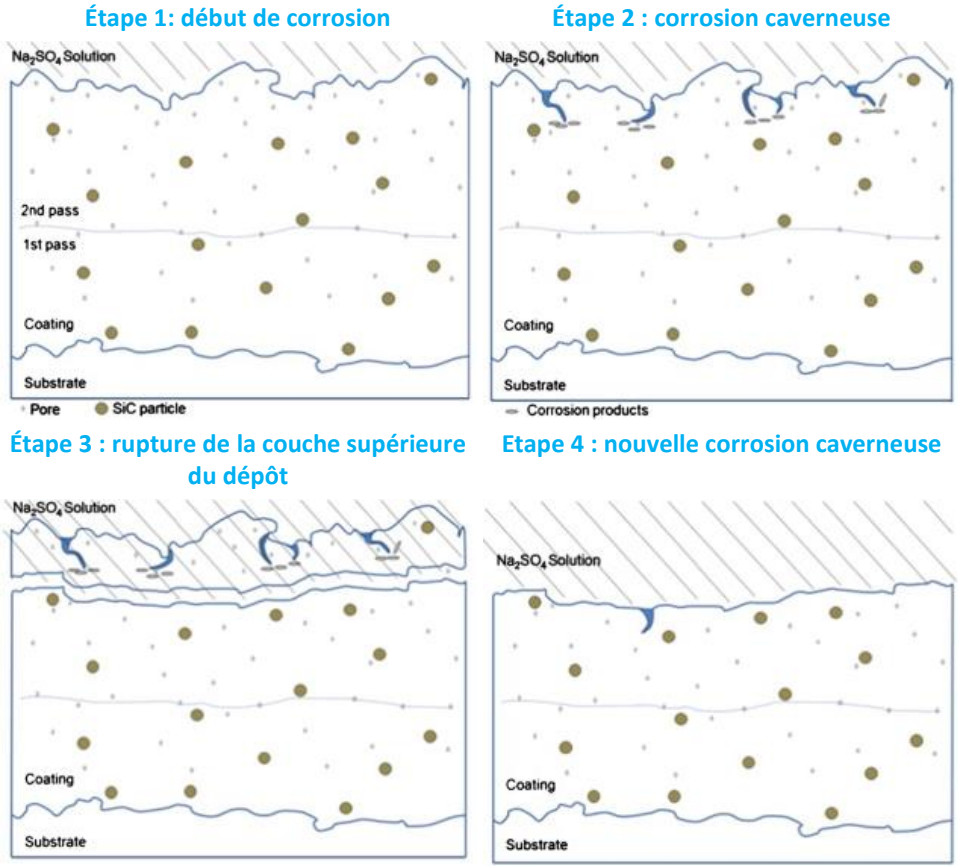


Figure 1-28 Mécanisme de corrosion d'un dépôt Al5056+SiC [WAN14].

En plus de ce mécanisme de corrosion superficielle, une pénétration des agents corrosifs se produit dans le dépôt par les pores débouchant à la surface du revêtement. Cette pénétration est illustrée par Silva et al. [SIL17] (figure 1-29.c). Elle favorise une corrosion des splats d'Al dans le dépôt. Les produits de corrosion ainsi formés remplissent les porosités, ce qui ralentit la corrosion du dépôt dans son épaisseur. Cette corrosion du dépôt permet d'assurer la protection appelée « barrière ». Le dépôt est ainsi étanche aux agents corrosifs et les empêchent d'atteindre le substrat en acier. Ce mécanisme peut aussi s'accompagner d'une corrosion par piqûre des splats d'aluminium [CON17].

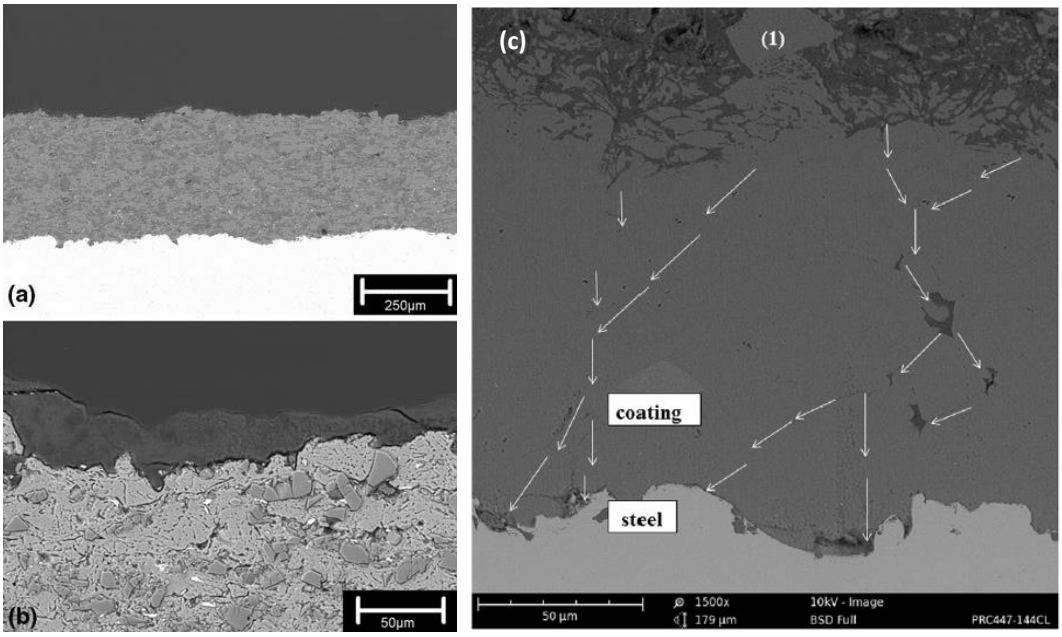


Figure 1-29 Microstructure corrodée (a) et (b) d'un dépôt d'Al +75%pds Al_2O_3 après essai d'immersion alterné [IRI07] et (c) d'un dépôt d'Al sur substrat en acier sablé après essai d'immersion [SIL17].

Références bibliographiques

[AJD06] Ajdelsztajn, L.; Zúñiga, A.; Jodoin, B.; Lavernia, E. J., « Cold gas dynamic spraying of a high temperature Al alloy », Surface and Coatings Technology, vol. 201, no. 6, p. 2109-2116, Dec. 2006.

[ALD17] Aldwell, B.; Kelly, E.; Wall, R.; Amaldi, A.; O'Donnell, G. E.; Lupoi, R., « Machinability of Al 6061 deposited with cold spray additive manufacturing », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1573-1584, Oct. 2017.

[ALK01] Alkhimov, A. P.; Kosarev, V. F.; Klinkov, S. V., « The features of cold spray nozzle design », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 10, no. 2, p. 375-381, Jun. 2001.

[ALM13] Al-Mangour, B.; Mongrain, R.; Irissou, E.; Yue, S., « Improving the strength and corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications using cold spray », Surface and Coatings Technology, vol. 216, p. 297-307, Feb. 2013.

[ARR06] Arrigoni, M.; Barradas, S.; Braccini, M.; Dupeux, M.; Jeandin, M.; Boustie, M.; Bolis, C.; Berthe, L., « A comparative study of three adhesion tests (EN 582, similar to ASTM C633, LASAT (LASer Adhesion Test), and bulge and blister test) performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates », Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 20, no. 5, p. 471-487, Jan. 2006.

[ASM90] ASM Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Asm International, 1990.

[ASS03] Assadi, H.; Gärtner, F.; Stoltenhoff, T.; Kreye, H., « Bonding mechanism in cold gas spraying », Acta Materialia, vol. 51, no. 15, p. 4379-4394, Sep. 2003.

[ASTM17] ASTM, C633-13 : Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings. ASTM, 2017.

[BAE08] Bae, G.; Xiong, Y.; Kumar, S.; Kang, K.; Lee, C., « General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings », Acta Materialia, vol. 56, no. 17, p. 4858-4868, Oct. 2008.

[BAL05] Balani, K.; Laha, T.; Agarwal, A.; Karthikeyan, J.; Munroe, N., « Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating », Surface and Coatings Technology, vol. 195, no. 2-3, p. 272-279, May 2005.

[BAL14] Bala, N.; Singh, H.; Karthikeyan, J.; Prakash, S., « Cold spray coating process for corrosion protection: a review », Surface Engineering, vol. 30, no. 6, p. 414-421, Dec. 2014.

[BAR04] Barradas, S, « Etude, à l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre/aluminium et cuivre/cuivre obtenues par projection thermique », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, déc. 2004.

[BER02] Berti, S. D.; Shaw, B. A.; Shaw, W. W., « Corrosion evaluation of aluminum sacrificial coatings applied by various sprayed metal techniques », in : 2002 NACE Conference Papers, Denver, U.S., April 7-11, 2002, Paper 02160, 15 p.

[BER11] Berthe, L.; Arrigoni, M.; Boustie, M.; Cuq-Lelandais, J. P.; Broussillou, C.; Fabre, G.; Jeandin, M.; Guipont, V.; Nivard, M., « State-of-the-art laser adhesion test (LASAT) », Nondestructive Testing and Evaluation, vol. 26, no. 3–4, p. 303-317, Sep. 2011.

[BLO05] Blose, R.E.; Vasquez, D., « Metal passivation to resist corrosion using the cold spray process », in: Thermal Spray 2005: Thermal spray connects: explore its surfacing potential !, in : International Thermal Spray Conference, Basel, Switzerland, May 2-4 2005, vol. 9, p. 126-134, 2005.

[BLO14] Blochet, Q.; Delloro, F.; N'Guyen, F.; Borit, F.; Jeandin, M., Roche, K. ; Surdon, G., « Influence of spray angle on cold spray with Al for the repair of aircraft components », in: Thermal Spray 2014, International Thermal Spray Conference, Barcelona, Spain, May 21-23 2014, DVS, p. 69-74.

[BLO15] Blochet, Q., « 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') », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, déc. 2015.

[BLO17] Blochet, Q.; Delloro, F.; N'Guyen, F.; Jeulin, D.; Borit, F.; Jeandin, M., « Effect of the cold-sprayed aluminum coating-substrate interface morphology on bond strength for aircraft repair application », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 4, p. 671-686, Apr. 2017.

[BOB16] Bobzin, K.; Öte, M.; Linke, T. F.; Sommer, J.; Liao, X., « Influence of process parameter on grit blasting as a pretreatment process for thermal spraying », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 1–2, p. 3-11, Jan. 2016.

[BOB17] Bobzin, K.; Öte, M.; Knoch, M. A., « Surface pre-treatment for thermally sprayed ZnAl15 coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 3, p. 464-472, Feb. 2017.

[BOR16-1] Bortolussi, V., « Étude expérimentale et numérique de la conductivité de revêtements composites métal-polymère déposés par projection dynamique par gaz froid sur substrat composite à matrice organique », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, déc. 2016.

[BOR16-2] Bortolussi, V.; Borit, F.; Chesnaud, A.; Jeandin, M.; Faessel, M.; Figliuzzi, B.; Willot, F.; Roche, K.; Surdon, G., « Cold spray of metal-polymer composite coatings onto carbon fiber-reinforced polymer (CFRP) », in : Thermal Spray 2016, International Thermal Spray Conference, Shanghai, May 10-12 2016, vol. 324, p. 437-443, 2016.

[CAI17] Cai, Z.; Qi, B.; Tao, C.; Luo, J.; Chen, Y.; Xie, C., « A robot trajectory optimization approach for thermal barrier coatings used for free-form components », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1651-1658, Oct. 2017.

[CAV16-1] Cavaliere, P.; Perrone, A.; Silvello, A., « Cold-sprayed nanostructured pure cobalt coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 6, p. 1168-1176, Aug. 2016.

[CAV16-2] Cavaliere, P.; Perrone, A.; Silvello, A., « Crystallization evolution of cold-sprayed pure Ni coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 6, p. 1158-1167, Aug. 2016.

[CAV17] Cavaliere, P.; Silvello, A., « Crack repair in aerospace aluminum alloy panels by cold spray », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 4, p. 661-670, Apr. 2017.

[CHA07] Champagne, V. K., The cold spray materials deposition process : fundamentals and applications, Woodhead, 2007.

[CHA13] Chavan, N. M.; Kiran, B.; Jyothirmayi, A.; Phani, P. S.; Sundararajan, G., « The corrosion behavior of cold sprayed zinc coatings on mild steel substrate », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 22, no. 4, p. 463-470, Apr. 2013.

[CHA17] Chakrabarty, R.; Song, J., « Effect of impact angle on ceramic deposition behavior in composite cold spray: a finite-element study », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1434-1444, Oct. 2017.

[CHE16] Chen, C.; Liao, H.; Montavon, G.; Deng, S., « Nozzle mounting method optimization based on robot kinematic analysis », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 6, p. 1138-1148, Aug. 2016.

[CHE17-1] Che, H.; Chu, X.; Vo, P.; Yue, S., « Cold spray of mixed metal powders on carbon fiber reinforced polymers », Surface and Coatings Technology, vol. 329, p. 232-243, Nov. 2017.

[CHE17-2] Che, H.; Vo, P.; Yue, S., « Metallization of carbon fiber reinforced polymers by cold spray », Surface and Coatings Technology, vol. 313, p. 236-247, Mar. 2017.

[CHE17-3] Chen, C.; Xie, Y.; Verdy, C.; Liao, H.; Deng, S., « Modelling of coating thickness distribution and its application in offline programming software », Surface and Coatings Technology, vol. 318, p. 315-325, May 2017.

[CHE17-4] Chen, C.; Gojon, S.; Xie, Y.; Yin, S.; Verdy, C.; Ren, Z.; Liao, H.; Deng, S., « A novel spiral trajectory for damage component recovery with cold spray », Surface and Coatings Technology, vol. 309, p. 719-728, Jan. 2017.

[CON17] Cong, D.; Li, Z.; He, Q.; Chen, H.; Zhao, Z.; Zhang, L.; Wu, H., « Wear behavior of corroded Al-Al2O3 composite coatings prepared by cold spray », Surface and Coatings Technology, vol. 326, Part A, p. 247-254, Oct. 2017.

[DAR03] Darque-Ceretti, E.; Felder, E., Adhésion et Adhérence, CNRS Editions, 2003.

[DEF11] DeForce, B. S.; Eden, T. J.; Potter, J. K., « Cold spray Al-5%Mg coatings for the corrosion protection of magnesium alloys », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 20, no. 6, p. 1352-1358, Jul. 2011.

[DEL15] Delloro, F., « Méthodes morphologique et par éléments finis combinées pour une nouvelle approche de la modélisation 3D du dépôt par projection dynamique par gaz froid ('cold spray') », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, 2015.

[DEL17] Delloro, F.; Jeandin, M.; Jeulin, D.; Proudhon, H.; Faessel, M.; Bianchi, L.; Meillot, E.; Helfen, L., « A morphological approach to the modeling of the cold spray process », Journal of Thermal Spray Technology, in press, 2017.

[DES13] Descurninges, L.-L., « Influence de l'oxydation des particules de poudres de tantale sur les propriétés des dépôts cold spray », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, 2013.

[DIK16] Dikici, B.; Yilmazer, H.; Ozdemir, I.; Isik, M., « The effect of post-heat treatment on microstructure of 316L cold-sprayed coatings and their corrosion performance », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 4, p. 704-714, Apr. 2016.

[DRE15] Drehmann, R.; Grund, T.; Lampke, T.; Wielage, B.; Manygoats, K.; Schucknecht, T.; Rafaja, D., « Interface characterization and bonding mechanisms of cold gas-sprayed Al coatings on ceramic substrates », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 24, no. 1-2, p. 92-99, Jan. 2015.

[DUC11] Ducos, M.; Jeandin, M.; Guise, A.; Ezo'o, G.; Montavon, G.; Smurov, I.; Bianchi, L., « Les possibilités du cold spray en France », Traitements & matériaux, vol. 411, p. 42-48, 2011.

[DYK98] Dykhuizen, R. C.; Smith, M. F., « Gas dynamic principles of cold spray », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 7, no. 2, p. 205-212, Jun. 1998.

[DYK99] Dykhuizen, R. C.; Smith, M. F.; Gilmore, D. L.; Neiser, R. A.; Jiang, X.; Sampath, S., « Impact of high velocity cold spray particles », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 8, no. 4, p. 559-564, Dec. 1999.

[DYK03] Dykhuizen, R. C.; Neiser, R. A., « Optimizing the cold spray process », in: Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, International Thermal Spray Conference, Orlando, May 5-8 2003, p. 5-8, 2003.

[FAI17] Faizan-Ur-Rab, M.; Zahiri, S. H.; Masood, S. H.; Jahedi, M.; Nagarajah, R., « PIV validation of 3D multicomponent model for cold spray within nitrogen and helium supersonic flow field », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 5, p. 941-957, Jun. 2017.

[FAU14-1] Fauchais, P. L.; Heberlein, J. V. R.; Boulos, M. I., « Cold Spray », in: Thermal Spray Fundamentals, Springer, p. 305-382, 2014.

[FAU14-2] Fauchais, P. L.; Heberlein, J. V. R.; Boulos, M. I., « Coating characterizations », in: Thermal Spray Fundamentals, Springer, p. 1113-1250, 2014.

[FER16] Fernández, R.; MacDonald, D.; Nastić, A.; Jodoin, B.; Tieu, A.; Vijay, M., « Enhancement and prediction of adhesion strength of copper cold spray coatings on steel substrates for nuclear fuel repository », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 8, p. 1577-1587, Dec. 2016.

[FUK06] Fukanuma, H.; Ohno, N.; Son, B.; Huang, R., « The influence of particle morphology on in-fright particle velocity in cold spray », in: Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, May 15-18 2006, vol. 5, p. 97-101.

[GIR14] Giraud, D., « Étude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes 'Aluminium/Polyamide6,6' et 'Titane/TA6V' », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, Juin 2014.

[GRU03] Grujicic, M.; Saylor, J. R.; Beasley, D. E.; DeRosset, W. S.; Helfritch, D., « Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process », Applied Surface Science, vol. 219, no. 3-4, p. 211-227, Dec. 2003.

[GRU04] Grujicic, M; Zhao, C. L; DeRosset, W. S; Helfritch, D, « Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process », Materials & Design, vol. 25, no. 8, p. 681-688, Dec. 2004.

[GUE09] Guetta, S.; Berger, M. H.; Borit, F.; Guipont, V.; Jeandin, M.; Boustie, M.; Ichikawa, Y.; Sakaguchi, K.; Ogawa, K., « Influence of particle velocity on adhesion of cold-sprayed splats », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, no. 3, p. 331-342, Sep. 2009.

[GUE10] Guetta, S., « Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l'aluminium », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, 2010.

[HEI14] Heimann, R. B.; Kleiman, J. I.; Litovsky, E.; Marx, S.; Ng, R.; Petrov, S.; Shagalov, M.; Sodhi, R. N. S.; Tang, A., « High-pressure cold gas dynamic (CGD)-sprayed alumina-reinforced aluminum coatings for potential application as space construction material », Surface and Coatings Technology, vol. 252, p. 113-119, Aug. 2014.

[HEL06] Helfritch, D.; Champagne, V., « Optimal particle size for the cold spray process », in: Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, May 15-18 2006, vol. 6, p. 103-107.

[HOD14] Hodder, K. J.; Nychka, J. A.; McDonald, A. G., « Comparison of 10 µm and 20 nm Al-Al2O3 metal matrix composite coatings fabricated by low-pressure cold gas dynamic spraying », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 23, no. 5, p. 839-848, Jun. 2014.

[HUA06] Huang, R. Z.; Sun, B.; Ohno, N.; Fukanuma, H., « Study on the influences of DPV-2000 software parameters on the measured results in cold spray », in: Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, May 15-18 2006, vol. 5.

[HUA09] Huang, R. Z.; Fukanuma, H., « The influence of spray conditions on deposition characteristics of aluminum coatings in cold spraying », in: Thermal Spray 2009, International Thermal Spray Conference, Las Vegas, May 4-7 2009, ed. B.R. Marple, ASM international, p. 279-284.

[HUA12] Huang, R.; Fukanuma, H., « Study of the influence of particle velocity on adhesive strength of cold spray deposits », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 21, no. 3-4, p. 541-549, Jun. 2012.

[HUS09] Hussain, T.; McCartney, D. G.; Shipway, P. H.; Zhang, D., « Bonding mechanisms in cold spraying: the contributions of metallurgical and mechanical components », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, no. 3, p. 364-379, Feb. 2009.

[ICH17] Ichikawa, Y.; Tokoro, R.; Ogawa, K., « Micro-scale strength evaluation for bonding interface of cold sprayed coatings », Materials Science Forum, vol. 879, p. 795-800, 2017.

[ILA10] Ilavsky, J., « Characterization of complex thermal barrier deposits pore microstructures by a combination of imaging, scattering, and intrusion techniques », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 19, no. 1-2, p. 178–189, Feb. 2010.

[IRI07] Irissou, E.; Legoux, J.-G.; Arsenault, B.; Moreau, C., « Investigation of Al-Al2O3 cold spray coating formation and properties », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, no. 5-6, p. 661-668, Dec. 2007.

[ITO16] Ito, K.; Ichikawa, Y.; Ogawa, K., « Experimental and numerical analyses on the deposition behavior of spherical aluminum particles in the cold-spray-emulated high-velocity impact process », Materials Transactions, vol. 57, no. 4, p. 525-532, 2016.

[JEA14] Jeandin, M.; Rolland, G.; Descurninges, L. L.; Berger, M. H., « Which powders for cold spray? », Surface Engineering, vol. 30, no. 5, p. 291-298, Mar. 2014.

[JEA15] Jeandin, M.; Koivuluoto, H.; Vezzu, S., « Coating Properties », in: Modern Cold Spray : materials, process and applications, ed. J. Villafuerte, p. 107-224, 2015.

[JOD06] Jodoin, B.; Ajdelsztajn, L.; Sansoucy, E.; Zúñiga, A.; Richer, P.; Lavernia, E. J., « Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 201, no. 6, p. 3422-3429, Dec. 2006.

[JOH83] Johnson, G. R.; Cook, W. H., « A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures », in: Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics, 1983, vol. 21, p. 541-547.

[KAN17] Kang, N.; Verdy, C.; Coddet, P.; Xie, Y.; Fu, Y.; Liao, H.; Coddet, C., « Effects of laser remelting process on the microstructure, roughness and microhardness of in-situ cold sprayed hypoeutectic Al-Si coating », Surface and Coatings Technology, vol. 318, p. 355-359, May 2017.

[KAY16] Kay, C. M.; Karthikeyan, J., High Pressure Cold Spray: Principles and Applications, ASM International, 2016.

[KIM16] Kim, J.; Lee, C., « Correlation of impact conditions, interface reactions, microstructural evolution, and mechanical properties in kinetic spraying of metals: a review », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 8, p. 1461-1489, Dec. 2016.

[KIS17] Kiselev, S. P.; Kiselev, V. P.; Klinkov, S. V.; Kosarev, V. F.; Zaikovskii, V. N., « Study of the gas-particle radial supersonic jet in the cold spraying », Surface and Coatings Technology, vol. 313, p. 24-30, Mar. 2017.

[KLE17] Klement, U.; Ekberg, J.; Kelly, S. T., « 3D analysis of porosity in a ceramic coating using X-ray microscopy », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 3, p. 456-463, Feb. 2017.

[KO15] Ko, K. H.; Choi, J. O.; Lee, H.; Seo, Y. K.; Jung, S. P.; Yu, S. S., « Cold spray induced amorphization at the interface between Fe coatings and Al substrate », Materials Letters, vol. 149, p. 40–42, Jun. 2015.

[KOI07] Koivuluoto, H.; Lagerbom, J.; Vuoristo, P., « Microstructural studies of cold sprayed copper, nickel, and nickel-30% copper coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, no. 4, p. 488-497, Dec. 2007.

[KOI09] Koivuluoto, H.; Näkki, J.; Vuoristo, P., « Corrosion properties of cold-sprayed tantalum coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, no. 1, p. 75-82, Mar. 2009.

[KOI10] Koivuluoto, H., « Microstructural characteristics and corrosion properties of cold-sprayed coatings », Thèse, Tampere university, 2010.

[KUM16-1] Kumar, S.; Bae, Gyuyeol; Lee, Changhee, « Influence of substrate roughness on bonding mechanism in cold spray », Surface and Coatings Technology, vol. 304, p. 592-605, Oct. 2016.

[KUM16-2] Kumar, S.; Vidyasagar, V.; Jyothirmayi, A.; Joshi, S. V., « Effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion performance of cold-sprayed tantalum coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 4, p. 745-756, Apr. 2016.

[KUM17] Kumar, S.; Rao, A. A., « Influence of coating defects on the corrosion behavior of cold sprayed refractory metals », Applied Surface Science, vol. 396, p. 760-773, Feb. 2017.

[KUR05] Kuroda, S.; Sturgeon, A., « Thermal spray coatings for corrosion protection in atmospheric and aqueous environments », in : Corrosion: Materials, ASM Metal Handbook, ASM International, vol. 13B, 2005, p. 422-429.

[LAL05] Laliberte, L. H.; Miller, R. G.; Shaw, B. A.; Escarsega, J. A., « An evaluation of sacrificial metallic coatings for service life extension of U.S. army vehicles », in : Proceedings of Corrosion 2005, Nace International, Houston, April 3-7 2005, paper 05210, 29 p.

[LEE10] Lee, H.; Shin, H.; Ko, K., « Effects of gas pressure of cold spray on the formation of Al-based intermetallic compound », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 19, no. 1-2, p. 102-109, Jan 2010.

[LEG07] Legoux, J. G.; Irissou, E.; Moreau, C., « Effect of substrate temperature on the formation mechanism of cold-sprayed aluminum, zinc and tin coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, no. 5-6, p. 619-626, Dec. 2007.

[LI07] Li, G.; Wang, X.-F.; Li, W.-Y., « Effect of different incidence angles on bonding performance in cold spraying », Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 17, no. 1, p. 116-121, Jan. 2007.

[LI08-1] Li, W.-Y.; Zhang, C.; Guo, X. P.; Zhang, G.; Liao, H. L.; Li, C.-J.; Coddet, C., « Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying », Materials & Design, vol. 29, no. 2, p. 297-304, Dec. 2008.

[LI08-2] Li, W.-Y.; Zhang, G.; Liao, H. L.; Coddet, C., « Characterizations of cold sprayed TiN particle reinforced Al2319 composite coating », Journal of Materials Processing Technology, vol. 202, no. 1-3, p. 508-513, Jun. 2008.

[LI10] Li, W.-Y.; Yin, S.; Wang, X.-F., « Numerical investigations of the effect of oblique impact on particle deformation in cold spraying by the SPH method », Applied Surface Science, vol. 256, no. 12, p. 3725-3734, Apr. 2010.

[LI16-1] Li, R.-T.; Khor, K. A.; Yu, L.-G., « Identifying indicators of progress in thermal spray research using bibliometrics analysis », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 8, p. 1526-1533, Dec. 2016.

[LI16-2] Li, W. Y.; Yang, K.; Yin, S.; Guo, X. P., « Numerical analysis of cold spray particles impacting behavior by the eulerian method: a review », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 8, p. 1441-1460, Dec. 2016.

[LOG17] Loganathan, A.; Rengifo, S.; Hernandez, A. F.; Emirov, Y.; Zhang, C.; Boesl, B.; Karthikeyan, J.; Agarwal, A., « Effect of 2D WS2 addition on cold-sprayed aluminum coating », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1585-1597, Oct. 2017.

[LUO14] Luo, X.-T.; Li, C.-X.; Shang, F.-L.; Yang, G.-J.; Wang, Y.-Y.; Li, C.-J., « High velocity impact induced microstructure evolution during deposition of cold spray coatings: a review », Surface and Coatings Technology, vol. 254, p. 11-20, Sep. 2014.

[MAC16] MacDonald, D.; Leblanc-Robert, S.; Fernández, R.; Farjam, A.; Jodoin, B., « Effect of nozzle material on downstream lateral injection cold spray performance », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 6, p. 1149-1157, Aug. 2016.

[MAC17] MacDonald, D.; Fernández, R.; Delloro, F.; Jodoin, B., « Cold spraying of Armstrong process titanium powder for additive manufacturing », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, n°4, p. 598-609, april 2017.

[MAE16] Maestracci, R.; Sova, A.; Jeandin, M.; Malhaire, J.-M.; Movchan, I.; Bertrand, Ph.; Smurov, I., « Deposition of composite coatings by cold spray using stainless steel 316L, copper and Tribaloy T-700 powder mixtures », Surface and Coatings Technology, vol. 287, p. 1-8, Feb. 2016.

[MÄK06] Mäkinen, H.; Lagerbom, J.; Vuoristo, P., « Mechanical properties and corrosion resistance of cold sprayed coatings », in: Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, May 15-18 2006, vol. 6, p. 163-168, 2006.

[MAU17] Mauer, G.; Singh, R.; Rauwald, K.-H.; Schrüfer, S.; Wilson, S.; Vaßen, R., « Diagnostics of cold-sprayed particle velocities approaching critical deposition conditions », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1423-1433, Oct. 2017.

[MCC07] McCune, R. C., « The use of cold spray coating for corrosion protection », in: The Cold Spray Materials Deposition Process, Woodhead Publishing, p. 302–314, 2007.

[MEN15] Meng, F.; Aydin, H.; Yue, S.; Song, J., « The effects of contact conditions on the onset of shear instability in cold-spray », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 24, no. 4, p. 711-719, Apr. 2015.

[MEY16] Meyer, M. C.; Yin, S.; McDonnell, K. A.; Stier, O.; Lupoi, R., « Feed rate effect on particulate acceleration in cold spray under low stagnation pressure conditions », Surface and Coatings Technology, vol. 304, p. 237-245, Oct. 2016.

[MEY17] Meyer, M.; Yin, S.; Lupoi, R., « Particle in-flight velocity and dispersion measurements at increasing particle feed rates in cold spray », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 1-2, p. 60-70, Jan. 2017.

[MON07] Montavon, G.; Antou, G., « Quantifying thermal spray coating architecture by stereological protocols: Part I. A historical perspective », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, no. 1, p. 6-14, Mar. 2007.

[MOR04] Morgan, R.; Fox, P.; Pattison, J.; Sutcliffe, C.; O'Neill, W., « Analysis of cold gas dynamically sprayed aluminium deposits », Materials Letters, vol. 58, no. 7-8, p. 1317-1320, Mar. 2004.

[MOR14] Moridi, A.; Gangaraj, S. M. H.; Vezzu, S.; Guagliano, M., « Number of passes and thickness effect on mechanical characteristics of cold spray coating », Procedia Engineering, vol. 74, p. 449-459, 2014.

[NAS17] Nastic, A.; Vijay, M.; Tieu, A.; Rahmati, S.; Jodoin, B., « Experimental and numerical study of the influence of substrate surface preparation on adhesion mechanisms of aluminum cold spray coatings on 300M steel substrates », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1461-1483, Oct. 2017.

[OZD17-1] Ozdemir, O. C.; Widener, C. A., « Influence of powder injection parameters in high-pressure cold spray », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1411-1422, Oct. 2017.

[OZD17-2] Ozdemir, O. C.; Widener, C. A.; Carter, M. J.; Johnson, K. W., « Predicting the effects of powder feeding rates on particle impact conditions and cold spray deposited coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1598-1615, Oct. 2017.

[PAP08] Papavinasam, S.; Attard, M.; Arseneult, B.; Revie, R. W., « State-of-the-art of thermal spray coatings for corrosion protection », Corrosion Reviews, vol. 26, no. 2-3, p. 105-145, 2008.

[PET17] Petráčková, K.; Kondás, J.; Guagliano, M., « Mechanical performance of cold-sprayed A357 aluminum alloy coatings for repair and additive manufacturing », Journal of Thermal Spray Technology, in press, 10 p. 2017.

[PRE03] Preston, D. L.; Tonks, D. L.; Wallace, D. C., « Model of plastic deformation for extreme loading conditions », Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 1, p. 211-220, Jan. 2003.

[PRI15] Prisco, U., « Size-dependent distributions of particle velocity and temperature at impact in the cold-gas dynamic-spray process », Journal of Materials Processing Technology, vol. 216, p. 302-314, Feb. 2015.

[QIU17] Qiu, X.; Wang, J.-Q.; Tariq, N. ul H.; Gyansah, L.; Zhang, J.-X.; Xiong, T.-Y., « Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of A380 aluminum alloy deposited by cold spray », Journal of Thermal Spray Technology, in press, 10 p. 2017.

[RAH13] Rahmati, S.; Ghaei, A., « The use of particle/substrate material models in simulation of cold-gas dynamic-spray process », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 23, no. 3, p. 530-540, Dec. 2013.

[RAL06] Raletz, F.; Vardelle, M.; Ezo'o, G., « Critical particle velocity under cold spray conditions », Surface and Coatings Technology, vol. 201, no. 5, p. 1942-1947, Oct. 2006.

[RAM05] Ramadeva Shastry, C., « Corrosion of metallic coated steels », in: Corrosion: Materials, ASM Metal Handbook, vol. 13B, ASM International, p. 35–39, 2005.

[REC14] Rech, S.; Trentin, A.; Vezzù, S.; Vedelago, E.; Legoux, J.-G.; Irissou, E., « Different cold spray deposition strategies: single- and multi-layers to repair aluminium alloy components », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 23, no. 8, p. 1237-1250, Dec. 2014.

[ROK14-1] Rokni, M. R.; Widener, C. A.; Champagne, V. R., « Microstructural evolution of 6061 aluminum gas-atomized powder and high-pressure cold-sprayed deposition », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 23, no. 3, p. 514-524, Feb. 2014.

[ROK14-2] Rokni, M. R.; Widener, C. A.; Crawford, G. A., « Microstructural evolution of 7075 Al gas atomized powder and high-pressure cold sprayed deposition », Surface and Coatings Technology, vol. 251, p. 254–263, Jul. 2014.

[ROK17-1] Rokni, M. R.; Nutt, S. R.; Widener, C. A.; Champagne, V. K.; Hrabe, R. H., « Review of relationship between particle deformation, coating microstructure, and properties in high-pressure cold spray », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 6, p. 1308-1355, Aug. 2017.

[ROK17-2] Rokni, M. R.; Widener, C. A.; Ozdemir, O. C.; Crawford, G. A., « Microstructure and mechanical properties of cold sprayed 6061 Al in As-sprayed and heat treated condition », Surface and Coatings Technology, vol. 309, p. 641–650, Jan. 2017.

[ROL10] Rolland, G., « Élaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid ('cold spray') : application aux contacts électriques », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, 2010.

[SAM09] Samareh, B.; Stier, O.; Lüthen, V.; Dolatabadi, A., « Assessment of CFD modeling via flow visualization in cold spray process », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, no. 5-6, p. 934-943, Dec. 2009.

[SAN06] Sansoucy, E.; Jodoin, B.; Richter, P., « Effect of spraying parameters on the microstructure and bond strength of cold spray aluminum alloy coatings », in: Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, May 15-18 2006, p. 145-150, 2006.

[SAN08] Sansoucy, E.; Marcoux, P.; Ajdelsztajn, L.; Jodoin, B., « Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process », Surface and Coatings Technology, vol. 202, no. 16, p. 3988–3996, May 2008.

[SCH06] Schmidt, T.; Gärtner, F.; Assadi, H.; Kreye, H., « Development of a generalized parameter window for cold spray deposition », Acta Materialia, vol. 54, no. 3, p. 729-742, Feb. 2006.

[SHA85] Shaw, B.A.; Moran, P.J., « Characterization of the corrosion behavior of zinc-aluminum thermal spray coatings », Materials Performance, vol. 24, no. 11, p. 22-31, 1985.

[SHI13] Shiladitya, Paul, « Corrosion control for marine- and land-based infrastructure applications », in: Thermal Spray Technology, ASM Metal Handbook, vol. 5A, ASM International, p. 248-252, 2013.

[SHO15] Shockley, J. M.; Descartes, S.; Vo, P.; Irissou, E.; Chromik, R. R., « The influence of Al2O3 particle morphology on the coating formation and dry sliding wear behavior of cold sprayed Al–Al2O3 composites », Surface and Coatings Technology, vol. 270, p. 324-333, May 2015.

[SIL17] Silva, F. S. da; Bedoya, J.; Dosta, S.; Cinca, N.; Cano, I. G.; Guilemany, J. M.; Benedetti, A. V., « Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel », Corrosion Science, vol. 114, p. 57-71, Jan. 2017.

[SIN17] Singh, R.; Rauwald, K. -H.; Wessel, E.; Mauer, G.; Schruefer, S.; Barth, A.; Wilson, S.; Vassen, R., « Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718 », Surface and Coatings Technology, vol. 319, p. 249-259, Jun. 2017.

[SMIL00] « SMIL: Python NumPy interface », [en ligne], https://smil.cmm.mines-paristech.fr/doc/numpy_page.html (consulté le 30 novembre 2017).

[SOV17] Sova, A.; Maestracci, R.; Jeandin, M.; Bertrand, Ph.; Smurov, I., « Kinetics of composite coating formation process in cold spray: Modelling and experimental validation », Surface and Coatings Technology, vol. 318, p. 309-314, May 2017.

[SPE09] Spencer, K.; Fabijanic, D. M.; Zhang, M. -X., « The use of Al–Al2O3 cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys », Surface and Coatings Technology, vol. 204, no. 3, p. 336-344, Oct. 2009.

[TAO10] Tao, Y.; Xiong, T.; Sun, C.; Kong, L.; Cui, X.; Li, T.; Song, G.-L., « Microstructure and corrosion performance of a cold sprayed aluminum coating on AZ91D magnesium alloy », Corrosion Science, vol. 52, no. 10, p. 3191-3197, Oct. 2010.

[THO85] Thomason, W. H., « Cathodic protection of submerged steel with thermal-sprayed aluminum coatings », Materials performance, vol. 24, no. 3, p. 20-28, 1985.

[VAR10] Vargel C., « Métallurgie de l'aluminium », Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages, matériaux magnétiques et multimatériaux, M4663, Mar. 2010.

[VAR16] Vardelle, A.; Moreau, C.; Akedo, J.; Ashrafizadeh, H.; Berndt, C. C.; Berghaus, J. O.; Boulos, M.; Brogan, J.; Bourtsalas, A. C.; Dolatabadi, A.; Dorfman, M.; Eden, T. J.; Fauchais, P.; Fisher, G.; Gaertner, F.; Gindrat, M.; Henne, R.; Hyland, M.; Irissou, E.; Jordan, E. H.; Khor, K. A.; Killinger, A.; Lau, Y.-C.; Li, C.-J.; Li, L.; L., J.; Markocsan, N.; Masset, P. J.; Matejicek, J.; Mauer, G.; McDonald, A.; Mostaghimi, J.; Sampath, S.; Schiller, G.; Shinoda, K.; Smith, M. F.; Syed, A. A.; Themelis, N. J.; Toma, F.-L.; Trelles, J. P.; Vassen, R.; Vuoristo, P., « The 2016 thermal spray roadmap », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 8, p. 1376-1440, Dec. 2016.

[VIL15] Villafuerte, J., Modern Cold Spray : materials, process and applications, Springer, 2015.

[WAN08] Wang, H.-R.; Hou, B.-R.; Wang, J.; Wang, Q.; Li, W.-Y., « Effect of process conditions on microstructure and corrosion resistance of cold-sprayed Ti coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 17, no. 5-6, p. 736-741, Dec. 2008.

[WAN13] Wang, Q.; Birbilis, N.; Huang, H.; Zhang, M.-X., « Microstructure characterization and nanomechanics of cold-sprayed pure Al and Al-Al2O3 composite coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 232, p. 216-223, Oct. 2013.

[WAN14] Wang, Y.; Normand, B.; Mary, N.; Yu, M.; Liao, H., « Microstructure and corrosion behavior of cold sprayed SiCp/Al 5056 composite coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 251, p. 264-275, Jul. 2014.

[WAN15-1] Wang, X.; Zhang, B.; Lv, J.; Yin, S., « Investigation on the clogging behavior and additional wall cooling for the axial-injection cold spray nozzle », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 24, no. 4, p. 696-701, Apr. 2015.

[WAN15-2] Wang, Y., « Electrochemical behavior of cold sprayed coatings dedicated to corrosion protection applications - Role of microstructure », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2015.

[WAN17] Wang, Y.; Normand, B.; Mary, N.; Yu, M.; Liao, H., « Effects of ceramic particle size on microstructure and the corrosion behavior of cold sprayed SiCp/Al 5056 composite coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 315, p. 314-325, Apr. 2017.

[WAT15] Watanabe, Y.; Yoshida, C.; Atsumi, K.; Yamada, M.; Fukumoto, M., « Influence of substrate temperature on adhesion strength of cold-sprayed coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 24, no. 1-2, p. 86-91, Jan. 2015.

[WEI95] Weiss, H., « Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment », Surface and Coatings Technology, vol. 71, no. 2, p. 201-207, Mar. 1995.

[WEI17] Wei, Y.-K.; Luo, X.-T.; Li, C.-X.; Li, C.-J., « Optimization of in-situ shot-peening-assisted cold spraying parameters for full corrosion protection of Mg alloy by fully dense Al-based alloy coating », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 1-2, p. 173-183, Jan. 2017.

[WON13] Wong, W.; Vo, P.; Irissou, E.; Ryabinin, A. N.; Legoux, J.-G.; Yue, S., « Effect of particle morphology and size distribution on cold-sprayed pure titanium coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 22, no. 7, p. 1140-1153, Oct. 2013.

[WU82] Wu, S., Polymer Interface and Adhesion, CRC Press, 1982.

[WU06] Wu, J.; Fang, H.; Yoon, S.; Kim, H.; Lee, C., « The rebound phenomenon in kinetic spraying deposition », Scripta Materialia, vol. 54, no. 4, p. 665-669, Feb. 2006.

[XIE14] Xie, J., « Simulation of cold spray particle deposition process », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2014.

[XIE16] Xie, Y.; Planche, M.-P.; Raoelison, R.; Liao, H.; Suo, X.; Hervé, P., « Effect of substrate preheating on adhesive strength of SS 316L cold spray coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 1-2, p. 123-130, Jan. 2016.

[XIO15] Xiong, Y.; Zhuang, W.; Zhang, M., « Effect of the thickness of cold sprayed aluminum alloy coating on the adhesive bond strength with an aluminum alloy substrate », Surface and Coatings Technology, vol. 270, p. 259-265, May 2015.

[YE15] Ye, H.; Yin, Y.; Wang, J., « A one-dimensional flow model with adiabatic friction for rapid estimation of cold spray flow conditions », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 24, no. 6, p. 965-973, Aug. 2015.

[YIN10] Yin, S.; Wang, X.-F.; Li, W.-Y.; Xu, B.-P., « Numerical study on the effect of substrate angle on particle impact velocity and normal velocity component in cold gas dynamic spraying based on CFD », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 19, no. 6, p. 1155-1162, Dec. 2010.

[YIN16] Yin, S.; Meyer, M.; Li, W.; Liao, H.; Lupoi, R., « Gas flow, particle acceleration, and heat transfer in cold spray: a review », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 5, p. 874-896, Jun. 2016.

[ZHA05] Zhang, D.; Shipway, P. H.; McCartney, D. G., « Cold gas dynamic spraying of aluminum: The role of substrate characteristics in deposit formation », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 14, no. 1, p. 109-116, Mar. 2005.

[ZHU10] Zhu, Q. J.; Wang, K.; Wang, X. H., « Corrosion behavior of cold-spray aluminum coating in marine environment », Advanced Materials Research, vol. 160-162, p. 364-368, Nov. 2010.

[ZHU12] Zhu, Q. J.; Wang, K., « Corrosion properties of cold spray Zn-25Al coating in marine environment », Applied Mechanics and Materials, vol. 148-149, p. 345-348, 2012.

Chapitre 2 : Matériaux et procédés

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET PROCEDES 55

INTRODUCTION 59

1. MATERIAUX 59

1.1. Poudres métalliques à base d'aluminium 59
1.1.1. Morphologie et microstructure 59
1.1.2. Granulométrie des poudres 62
1.1.3. Microdureté des poudres 64

1.2. Poudres d'alumine 65
1.2.1. Morphologie et microstructure 65
1.2.2. Granulométrie des poudres d'alumine 66
1.2.3. Propriétés des poudres d'alumine 66

1.3. Poudres composites 67

1.4. Substrat 68
1.4.1. Substrat en acier 68
1.4.2. Substrat brut de laminage 69
1.4.3. Substrat grenaillé 70
1.4.4. Rugosité des substrats 70
1.4.5. Microdureté des substrats 71

2. PROCEDE D'ELABORATION COLD SPRAY 72

2.1. Installation cold spray 72

2.2. Paramètres de projection 72
2.2.1. Gaz de projection 73
2.2.2. Débit de poudre 73
2.2.3. Buses de projection 74
2.2.4. Cinématique de projection 75

2.3. Mesure de la température du substrat 75
2.3.1. Mesure de la température par caméra thermique 75
2.3.2. Mesure de température par thermocouples 77
2.3.3. Comparaison des deux techniques de mesures 77

2.4. Mesure de la vitesse des particules en vol 78
2.4.1. Mesure de la vitesse des particules 78
2.4.2. Réglage du dispositif d'acquisition 79
2.4.3. Traitement des cartographies de vitesse 80

2.5. Température des particules en vol 80

3. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET DES REVETEMENTS 81

3.1. Caractérisation d'élaboration 81
3.1.1. Rendement 81
3.1.2. Epaisseur macroscopique 81
3.1.3. Rugosité 81

3.2. Caractérisation microstructurale 81
3.2.1. Préparation des échantillons 81
3.2.2. Observation microstructurale 83
3.2.3. Analyse de la microstructure d'un dépôt 85
3.2.4. Mesure de microdureté 85

3.3. Caractérisation de l'adhérence par plot collé 85

3.4. Caractérisation du comportement en corrosion 87

3.4.1. Essai d'immersion 87

3.4.2. Essai de brouillard salin 87

3.4.3. Essais électrochimiques 89

CONCLUSION SUR LES MATERIAUX ET PROCEDES 90

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 91

Introduction

Ce chapitre présente les matériaux utilisés pour réaliser les dépôts : les poudres projetées et les substrats en acier. La thèse se concentre principalement sur l'influence des paramètres matériaux de la poudre et du substrat. La caractérisation de ces matériaux est donc essentielle à la compréhension des microstructures des dépôts obtenus. Trois types de poudres sont utilisés, des poudres métalliques à base d'aluminium, des poudres céramiques d'alumine et des mélanges de poudres d'aluminium pur et d'alumine. Le substrat en acier est aussi décrit. Le procédé d'élaboration cold spray des dépôts est ensuite détaillé. Ce chapitre se termine par une description des techniques de caractérisation : observation microstructurale, mesure de l'adhérence par plot collé et détermination des propriétés en corrosion des dépôts.

1. Matériaux

Dans cette section sont présentés les différentes poudres et substrats utilisés pour élaborer les revêtements CS d'Al sur substrat en acier. La morphologie, la granulométrie, les propriétés des poudres sont notamment décrites. La mesure de la rugosité de surface et la caractérisation des oxydes en surface des substrats, sont aussi détaillées.

1.1. Poudres métalliques à base d'aluminium

L'élaboration de dépôt cold spray nécessite la projection d'un matériau sous forme de poudre. Les différentes poudres de l'étude sont décrites dans cette section.

1.1.1. Morphologie et microstructure

1.1.1.1. Poudre d'aluminium pur

Quatre poudres commerciales d'aluminium pur sont choisies pour cette étude. Elles sont atomisées sous azote gazeux. Elles sont observées au MEB (figure 2-1) en poudre libre pour apprécier leur morphologie et, en coupe, pour révéler leur microstructure après attaque chimique « Keller » (voir la composition chimique de cette attaque dans le paragraphe 3.2.1.1 de ce chapitre). Cette solution attaque préférentiellement les joints de grains de l'Al.

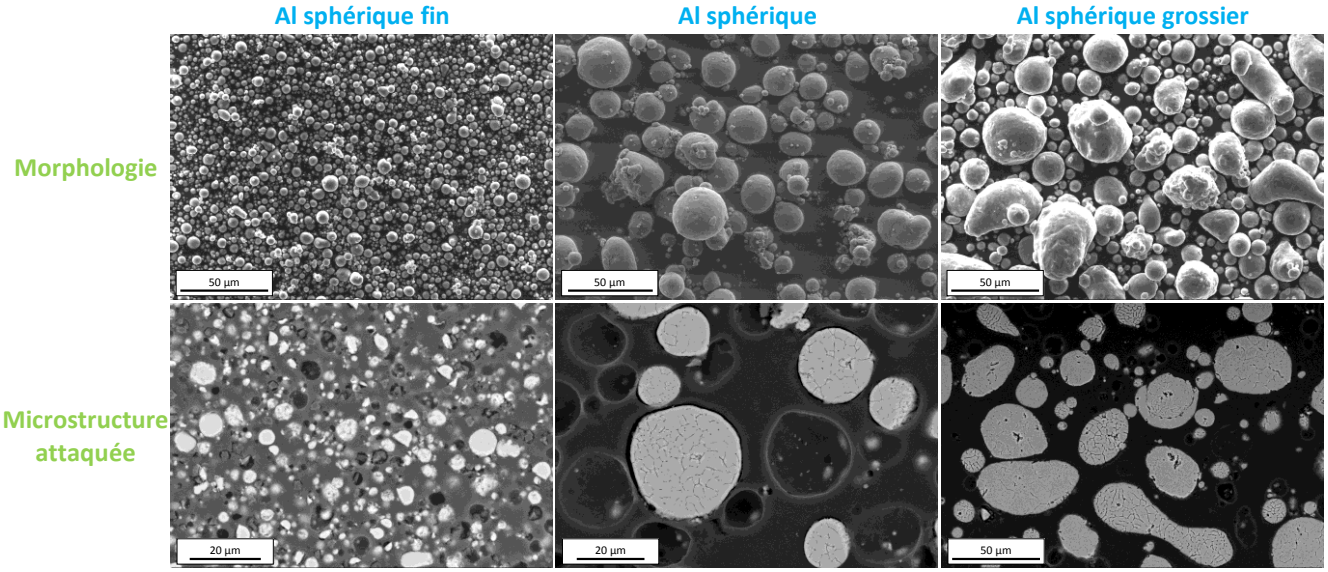


Figure 2-1 Morphologie et microstructure après attaque « Keller » des poudres d'aluminium sphérique pur, observées respectivement au MEB-SE et au MEB-BSE.

Trois poudres d'aluminium pur à 99,8% (Al1080) sont choisies pour comprendre l'influence de la taille des particules. Elles sont atomisées par la société Poudres Hermillon (Hermillon, France) et vendues sous les références ULT0465, ULT02065 et ULT02565. Leur granulométrie au catalogue est respectivement de [-10 +1,5µm], [-55 +5µm] et

[-75 +6µm] (notation expliquée dans le paragraphe 1.1.2 de ce chapitre). Ces trois poudres sont désignées respectivement par poudre d'Al sphérique fin, d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier dans la suite du manuscrit. Le terme « sphérique » est parfois abrégé en « sph. ».

La poudre Al sphérique est considérée comme la poudre de référence de l'étude. Il s'agit, en effet, d'une poudre aux caractéristiques (sphéricité, granulométrie, pureté) classiquement utilisée en cold spray [VIL15]. Elle est constituée de particules sphériques avec quelques satellites en périphérie. Chaque particule est composée de plusieurs grains d'aluminium (figure 2-1).

La poudre d'Al sphérique grossier est constituée d'un mélange de particules fines, de taille moyenne et de grande taille (figure 2-1). Ces dernières sont entourées de nombreux satellites et composées de plusieurs dizaines de grains d'aluminium.

La poudre d'Al sph. fin est composée de particules sphériques très fines. La faible taille de ces particules implique une très haute énergie de surface. Ces dernières se regroupent en amas de particules (figure 2-2) qui mesurent en moyenne plusieurs centaines de microns. Ils ne sont pas observés sur l'image de la poudre libre (figure 2-1) car la poudre a été volontairement étalée sur le ruban adhésif carboné pour en casser les amas de particules. Chaque particule possède moins d'une dizaine de grains d'aluminium (figure 2-1). Ces derniers sont plus difficilement révélés par l'attaque chimique.

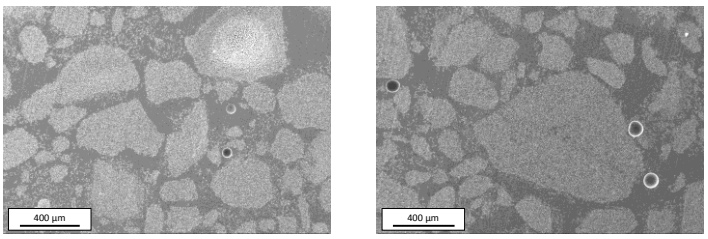


Figure 2-2 Amas de particules de poudre d'Al sphérique fin vu en coupe au MEB-SE.

En plus des trois poudres d'aluminium sphérique, est commandée une poudre d'aluminium pur à 99,5% (Al1050) produite par ECKA Granules (Allemagne). Elle est utilisée dans d'autres travaux [BLO15, GIR14, HEI14]. La granulométrie de cette poudre est de [-45µm] au catalogue. Les particules de cette poudre ont une forme sphéroïdale et sont entourées de quelques satellites (figure 2-3). Des petites crevasses sont visibles dans les microstructures attaquées des particules de cette poudre. Elles proviennent d'oxydes d'Al présents initialement à l'intérieur de cette poudre et attaqués préférentiellement par la solution « Keller » (voir le paragraphe 1.3.2 du chapitre 3).

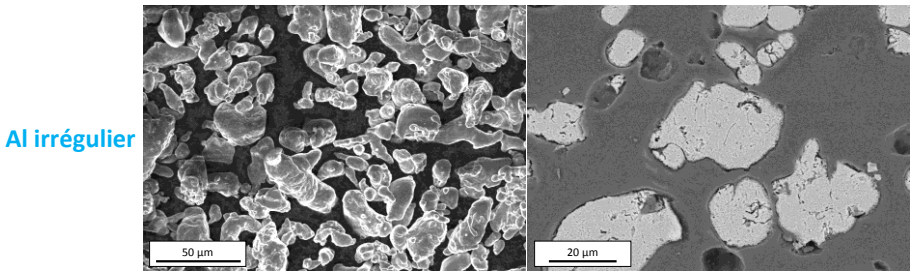


Figure 2-3 Morphologie et microstructure après attaque « Keller » de la poudre d'aluminium irrégulier, observées respectivement au MEB-SE et au MEB-BSE.

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) est effectuée sur les poudres d'Al sphérique et d'Al irrégulier (figure 2-4). Les pics des deux diffractogrammes sont identiques et correspondent à ceux de l'aluminium pur [WRI85]. Aucun oxyde d'aluminium n'est détecté par DRX et par MEB-EDS dans ces poudres.

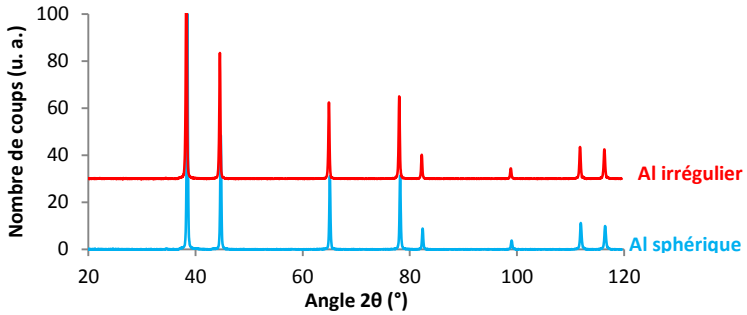


Figure 2-4 Diffractogramme X des poudres d'Al sphérique et d'Al irrégulier.

1.1.1.2. Poudre d'alliage d'Al

Une poudre d'alliage d'aluminium-magnésium, notée AlMg, et une poudre d'alliage d'aluminium-zinc, notée AlZn, sont projetées. Ces deux poudres sont atomisées sous azote par Toyal Europe (Accous, France). Elles ne sont pas commercialisées mais en développement. La morphologie de ces deux poudres est sphéroïdale (figure 2-5). Quelques particules sphériques sont néanmoins visibles. La microstructure des particules de ces deux poudres ne présente pas d'oxydes visibles en surface. La microstructure au MEB-BSE des particules de la poudre d'AlMg, est uniforme alors que celle de la poudre d'AlZn présente deux phases (figure 2-5). La phase plus foncée correspond à une phase enrichie en aluminium alors que la phase plus claire est enrichie en zinc. Cette dernière correspond aux joints de grains des particules. Le zinc migre donc préférentiellement vers les joints de grains appauvris en aluminium. Après attaque chimique « Keller » (voir la composition chimique de cette attaque dans le paragraphe 3.2.1.1 de ce chapitre), les joints de grains sont révélés dans les deux poudres. Chaque particule est composée de plusieurs dizaines de grains.

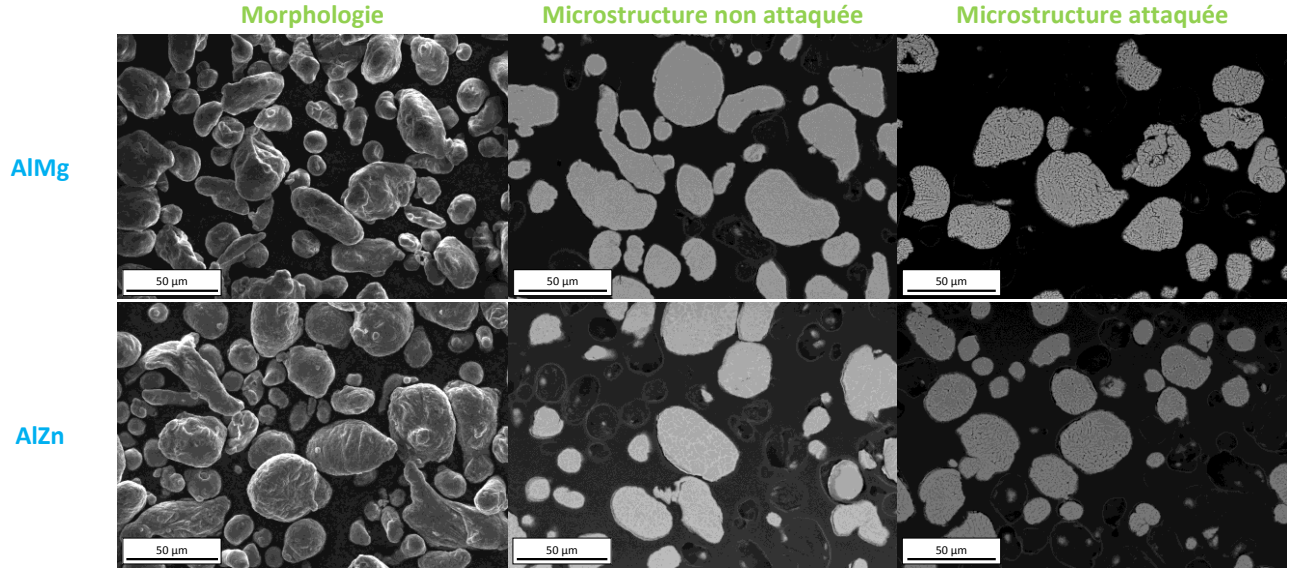


Figure 2-5 Morphologie et microstructure avant et après attaque « Keller » des poudres d'alliage d'aluminium AlMg et AlZn, observées respectivement au MEB-SE et au MEB-BSE.

Le fournisseur garantit la présence de 5% en masse de magnésium et de 4% en masse de zinc, respectivement dans les poudres d'AlMg et d'AlZn. Des pointés X sont donc réalisés par microsonde pour vérifier ces teneurs. Les taux massiques et atomiques sont calculés en moyennant les résultats d'une cinquantaine de pointés sur une dizaine de particules différentes. Les teneurs massiques annoncées par le fournisseur sont cohérentes avec les mesures expérimentales (tableau 2-1). De faibles teneurs en oxygène sont aussi détectées. Elles proviennent d'une légère oxydation des particules de poudre lors de leur fabrication (non observée au MEB, voir figure 2-5) ou de pollutions dues au polissage.

Tableau 2-1 Quantification des éléments présents dans les particules de poudre d'alliage d'aluminium.

		Al	Mg	Zn	O	Total
AlMg	%pds	95,3 ± 0,6	4,7 ± 0,6	-	0,8 ± 0,3	101 ± 0,4
	%at.	93,4 ± 0,8	5,2 ± 0,6	-	1,4 ± 0,5	100 ± 0
AlZn	%pds	95,1 ± 0,9	-	3,9 ± 0,8	1,5 ± 0,2	101 ± 0,6
	%at.	95,8 ± 0,6	-	1,6 ± 0,3	2,6 ± 0,4	100 ± 0

Des cartographies X sont réalisées avec la microsonde pour apprécier la répartition du magnésium et du zinc dans les particules de poudre (figure 2-6). L'aluminium et le zinc sont facilement discernables. Le zinc migre principalement au joint des grains des particules d'AlZn. Il est très peu présent à l'intérieur des grains d'aluminium. En revanche, l'aluminium et le magnésium sont plus difficiles à distinguer. Le magnésium est au joint de grains mais aussi dans les grains d'aluminium (voir les cartographies d'Al et de Mg de la figure 2-6). L'oxygène n'est quasiment pas détecté dans les particules de poudre. Quelques traces d'oxygène sont néanmoins présentes en périphérie des particules. Elles peuvent provenir de la résine (très riche en oxygène) ou de pollutions (saletés dues au polissage).

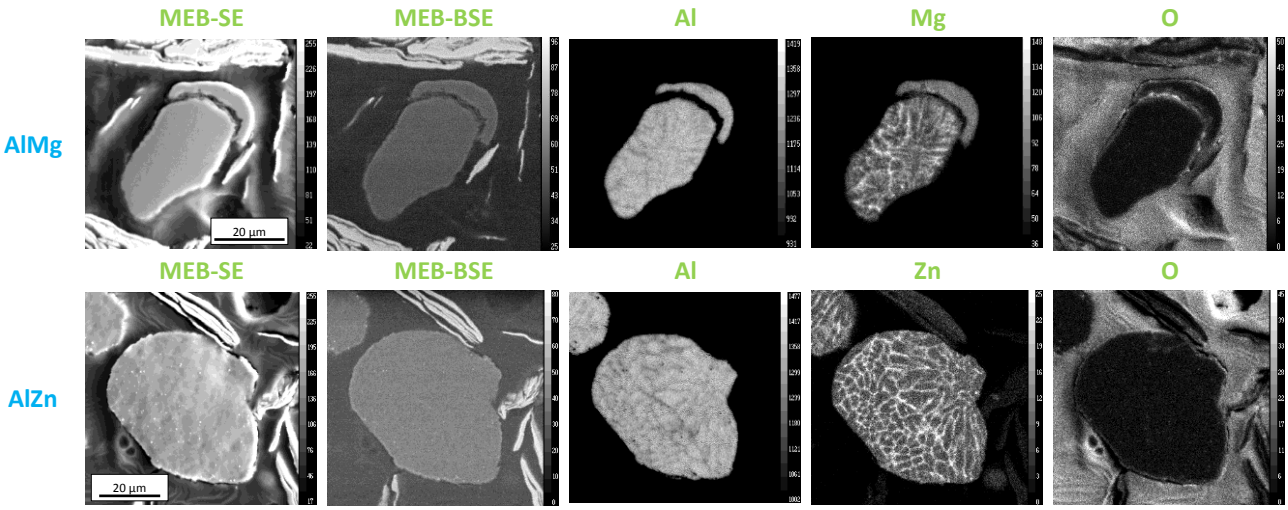


Figure 2-6 Cartographies en éléments chimiques obtenues par WDS, pour les poudres d'AlMg et d'AlZn.

Des analyses DRX sont effectuées sur les deux poudres d'alliage d'aluminium. Les pics des phases de la poudre d'AlMg et de la poudre d'AlZn sont indiqués respectivement en bleu et en rouge sur la figure 2-7. Plusieurs phases (Al) avec des paramètres de maille différents sont détectées dans ces deux poudres. Elles sont notées $(Al)_1$, $(Al)_2$ et $(Al)_3$ (figure 2-7).

Deux phases distinctes sont détectées par DRX dans l'alliage d'AlZn, une phase (Al) enrichie en aluminium et pauvre en zinc, et une phase (Zn) enrichie en zinc et appauvrie en aluminium [MUR90-1]. La phase (Al), notée $(Al)_3$, possède le même paramètre de maille que l'aluminium pur (a=4,05109 Å). La phase (Zn) est présente en très faible quantité, environ 4,0±0,5% en masse. Cette valeur est cohérente avec la valeur nominale de la poudre Al-4Zn et les mesures par microsonde (tableau 2-1). Cette phase (Zn) correspond à la phase identifiée aux joints de grains, enrichi en zinc, des particules d'AlZn (figure 2-6).

Dans la poudre d'AlMg, deux phases sont aussi détectées par DRX. Elles sont néanmoins très proches donc leurs pics sont difficiles à séparer. A partir des paramètres de maille, ces deux phases sont assimilées à une phase (Al), notée $(Al)_1$, contenant 3,5±0,5% de Mg en masse et une phase (Al) avec 8±0,5% de Mg en masse [MUR90-2]. A partir de ces deux phases, une teneur de 4,7±0,5%pds de Mg dans l'alliage est estimée, ce qui est cohérent avec les mesures par microsonde (tableau 2-1).

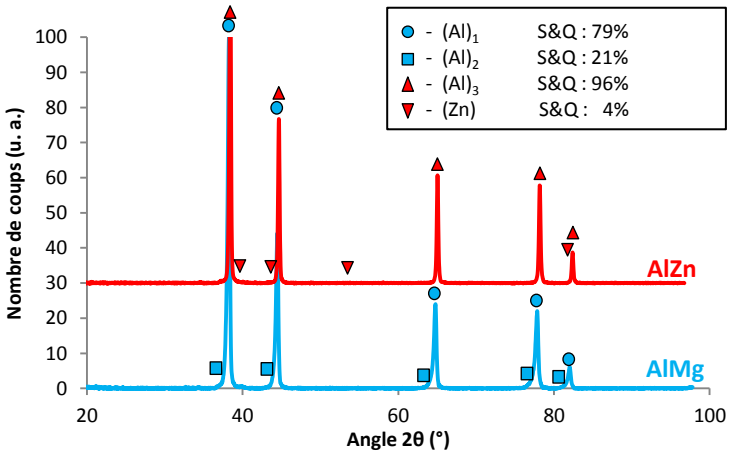


Figure 2-7 Analyse par DRX des poudres d'alliage d'aluminium, AlMg et AlZn.

1.1.2. Granulométrie des poudres

Une granulométrie caractérise la répartition des particules en fonction de leur taille. Si les particules sont de forme sphérique, cette taille correspond à leur diamètre. Pour caractériser la granulométrie sont indiqués les déciles d(0,1), d(0,5) et d(0,9) de taille en microns. Par définition, 10% des particules de poudres ont une taille inférieure au décile d(0,1), 50% au décile d(0,5) et 90% au décile d(0,9). Un intervalle granulométrique est en général indiqué sous la forme suivante [-d(0,9) +d(0,1)µm].

1.1.2.1. Mesure par granulomètre laser

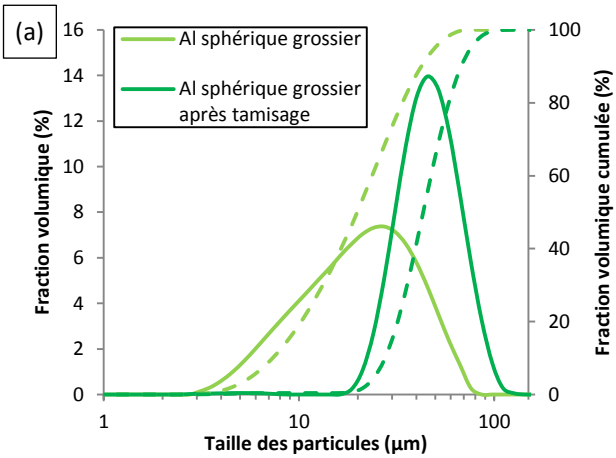
La granulométrie est mesurée par diffraction de la lumière à l'aide du granulomètre laser Mastersizer 3000© de MALVERN©. Deux voies sont possibles pour réaliser cette mesure, la voie sèche ou la voie humide. Dans les deux cas, les particules sont éclairées par un laser de longueur d'onde connue. Un capteur mesure la lumière réfléchie par les particules. Par voie sèche, les particules passent devant le capteur puis sont évacuées. Par voie humide, un échantillon de poudre est introduit dans de l'eau. Une circulation fermée permet de mener la poudre devant le système laser-capteur qui mesure le diamètre des particules. La mesure de granulométrie est ainsi réalisée plusieurs fois sur le même échantillon de poudre par voie humide. En revanche, un étalonnage préalable de la mesure du capteur à travers l'eau est nécessaire. La voie humide permet donc de mesurer plusieurs fois un même échantillon, contrairement à la voie sèche. Elle nécessite des échantillons de poudre plus petits que ceux la voie sèche. Enfin, elle différencie mieux, en théorie, les fines particules que la voie sèche car les amas de fines particules sont mieux séparés. Les deux méthodes sont utilisées pour toutes les poudres de l'étude et donnent des résultats comparables (voir l'Annexe A). Néanmoins, seule la voie humide est présentée dans ce chapitre.

D'autres techniques, comme l'analyse d'image de coupes métallographiques ou la mesure de vitesse par le système DPV-2000©, permettent aussi de déterminer la granulométrie d'une poudre. Néanmoins, la granulométrie obtenue par granulomètre laser est considérée, dans tout le manuscrit, comme la mesure de référence.

1.1.2.2. Granulométrie des poudres à base d'aluminium

Les différentes granulométries des poudres sont tracées dans ce paragraphe. Sur chaque graphique est tracée la fraction volumique en trait plein et la fraction volumique cumulée en pointillés. Cette notation est adoptée dans tout le manuscrit.

Pour étudier l'influence de la granulométrie de la poudre sur la microstructure d'un dépôt cold spray, trois poudres sont sélectionnées. La poudre d'Al grossier présente de nombreuses particules fines (figure 2-1). Sa granulométrie s'étend sur une large gamme de diamètre (entre 8µm et 48µm). Il est donc nécessaire de tamiser cette poudre pour recueillir les particules les plus grossières. Un échantillon de 250g de poudre est mis dans un tamis de 40µm, lui-même placé dans un vibrateur pendant 12h. Toutes les particules fines passent au travers du tamis et les plus grossières sont récupérées dans le tamis. Sur 250g de poudre initiale, seulement 30g de particules grossières sont obtenus en moyenne après tamisage. A partir de 15kg de poudre sont récupérés environ 2kg de poudre avec les particules plus grossières. La granulométrie de la poudre obtenue est de [-77 +31µm]. Cette poudre tamisée est considérée comme la poudre « Al sphérique grossier » par simplification dans toute la suite du manuscrit.

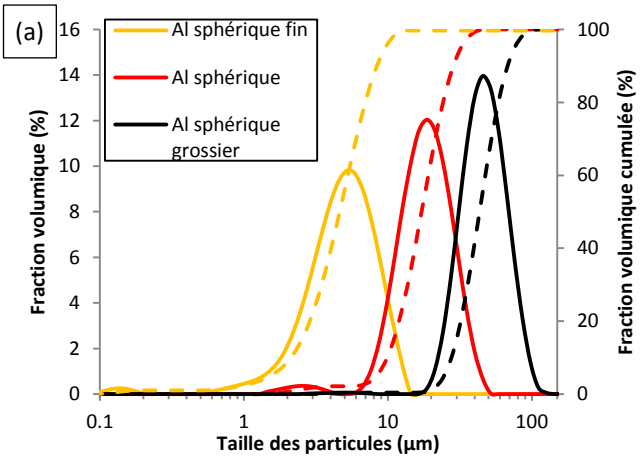


(b)

Al sph. grossier	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
Poudre initiale	8	23	48
Après tamisage	31	49	77

Figure 2-8 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques de la poudre d'Al grossier avant et après tamisage.

Les trois poudres d'Al sphérique, Al sph. fin, Al sph. et Al sph. grossier, ont des granulométries qui se recouvrent (figure 2-9.a). Le d(0,9) de l'Al sph. fin (10µm) correspond au d(0,1) de l'Al sph. (11µm) (figure 2-9.b). De même, le d(0,9) de l'Al sph. (32µm) correspond au d(0,1) de l'Al sph. grossier (31µm). Un petit pic proche de 2-3µm est mesuré pour la poudre d'Al sphérique. Il correspond aux satellites qui entourent les particules de cette poudre (figure 2-1).

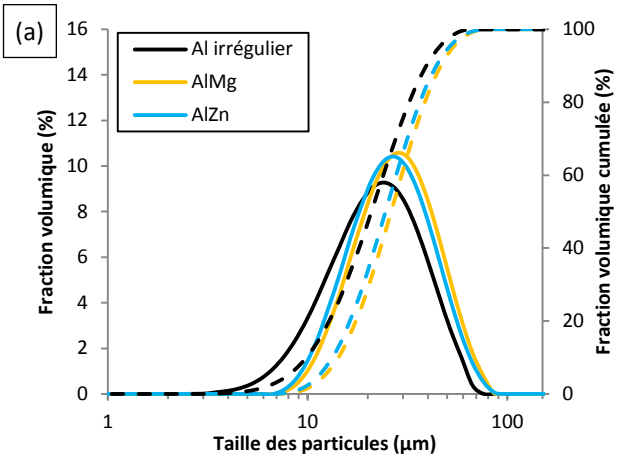


(b)

	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
Al sph. fin	2	5	10
Al sph.	11	19	32
Al sph. grossier	31	49	77

Figure 2-9 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques des poudres d'Al sphérique fin, d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier.

Les poudres d'AlMg et d'AlZn possède des granulométries proches, respectivement [-53 +16µm] et [-50 + 15µm]. L'Al irrégulier a une granulométrie [-45 +11µm] plus grossière que la poudre d'Al sphérique [-32 +11µm] mais plus fine que celle des poudres d'alliages d'aluminium.



(b)

	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
Al irrégulier	11	24	45
AlMg	16	30	53
AlZn	15	28	50

Figure 2-10 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques des poudres d'Al irrégulier, d'AlMg et d'AlZn.

1.1.3. Microdureté des poudres

Des mesures de microdureté Vickers (tableau 2-2) sont effectuées sur des coupes enrobées des poudres à base aluminium (figure 2-1 et figure 2-5). Deux charges sont utilisées pour ces mesures, 10g et 0,5g. Pour la majorité des poudres, une charge de 10g est suffisante pour mesurer la dureté d'une particule sans que la résine n'affecte la mesure. La taille plus fine des particules de poudre d'Al sph. fin nécessite une charge plus faible de 0,5g. Les duretés des poudres d'Al sph. et d'Al sph. grossier sont aussi mesurées sous cette charge à titre de comparaison.

Les poudres d'Al sphérique et d'Al irrégulier possèdent des microduretés identiques (28±2 HV0,01). La dureté de la poudre d'Al sphérique grossier est proche de celle de ces deux poudres (32±2 HV0,01). La poudre d'Al sphérique fin est légèrement moins dure (27±3 HV0,0005) que celles de la poudre d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier (respectivement 35±2 HV0,01 et 31±2 HV0,01). Néanmoins, la comparaison entre ces poudres n'est pas représentative. En effet, la pointe diamantée indente une particule dans son ensemble pour la poudre d'Al sphérique fin alors qu'elle indente quelques grains noyés dans une particule plus grande dans le cas des deux autres poudres d'aluminium. Les deux poudres d'alliages AlMg et AlZn sont plus dures que les poudres d'Al pur avec des duretés respectives de 76±6 HV0,01 et de 35±3 HV0,01.

Tableau 2-2 Microdureté des poudres à base aluminium.

	Al sphérique fin	Al sphérique	Al sphérique grossier	Al irrégulier	AlMg	AlZn
Dureté HV0,01	-	28±2	32±2	28±2	76±6	35±3
Dureté HV0,0005	27±3	35±5	31±2	-	-	-

1.2. Poudres d'alumine

Pour densifier les dépôts cold spray, une poudre céramique peut être mélangée avec la poudre d'aluminium. L'alumine est une céramique aux nombreux avantages. Cette partie détaille la morphologie, la microstructure et les propriétés des deux poudres d'alumine de l'étude.

1.2.1. Morphologie et microstructure

Les deux poudres d'alumine sont produites par Saint-Gobain (Cavaillon, France). Elles se distinguent par des morphologies de particules différentes. De nombreuses particules d'alumine sont fissurées sur les coupes métallographiques. Cette fracturation provient probablement du polissage. Le nombre de particules fracturées est plus faible lors des observations de la poudre libre par rapport aux observations en coupe.

La première poudre est une poudre d'alumine à morphologie anguleuse commercialisée sous la référence #184. Deux types de particules sont observés dans cette poudre (figure 2-11), des particules denses et des particules fragmentées. Cette poudre est notée dans la suite du manuscrit « Al_2O_3 anguleux » ou « Al_2O_3 ang. ».

La deuxième poudre d'alumine est une poudre en développement chez Saint-Gobain. Le lot de poudre utilisé dans cette étude, est issu des derniers lots de développement de cette poudre. Cette dernière est produite par sphéroïdisation plasma de la poudre d'alumine #184. Comme le rendement de ce procédé de fabrication n'est pas de 100%, quelques particules anguleuses sont visibles dans la poudre d'alumine sphéroïdisée (figure 2-11). Elles restent néanmoins une minorité. La plupart des particules ont une morphologie sphérique et sont denses. Certaines particules sphériques présentent des porosités internes et/ou sont fissurées. Des fragments de particules creuses sont d'ailleurs observés. Cette poudre est notée dans la suite du manuscrit « Al_2O_3 sphérique » ou « Al_2O_3 sph. ».

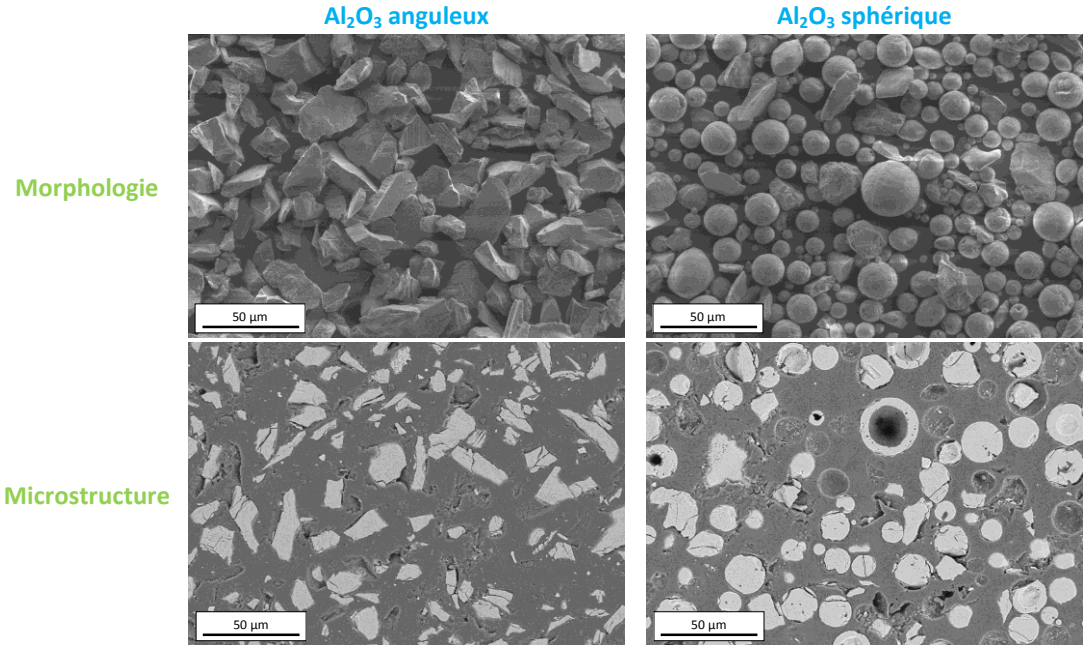


Figure 2-11 Morphologie et microstructure des poudres d'alumine pure, observées respectivement au MEB-SE et au MEB-BSE.

Une analyse par DRX des deux poudres d'alumine, est effectuée. La poudre d'alumine anguleuse est majoritairement constituée de la phase hexagonale stable α-Al_2O_3 et d'un petit peu de la phase cubique γ-Al_2O_3 métastable [WRIE85]. La poudre d'alumine sphérique présente les mêmes phases que l'alumine anguleuse avec, en plus, une autre phase métastable δ-Al_2O_3. Cette dernière est une forme transitoire qui apparaît lors de la conversion de la bohemite en corindon, α-Al_2O_3. Elle doit se former lors du processus de sphéroïdisation plasma.

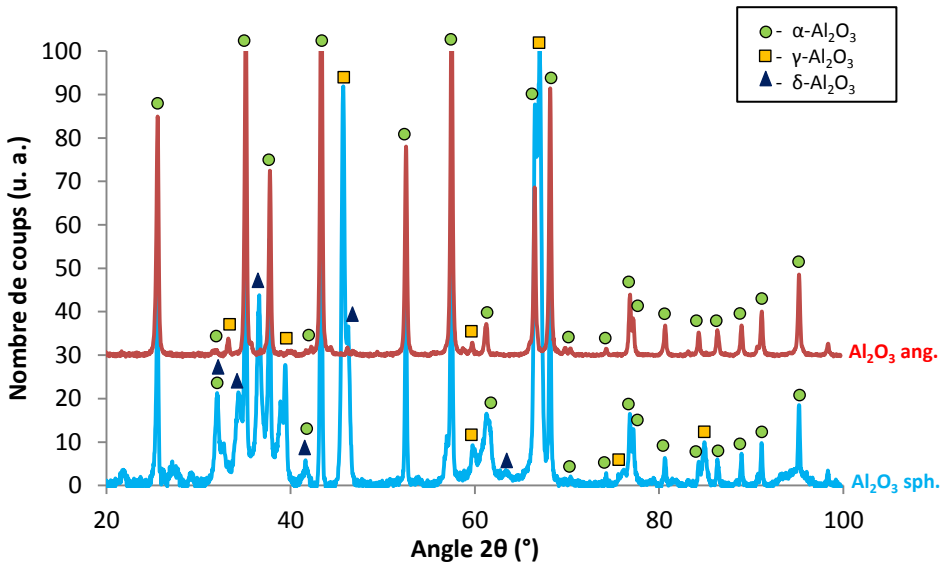
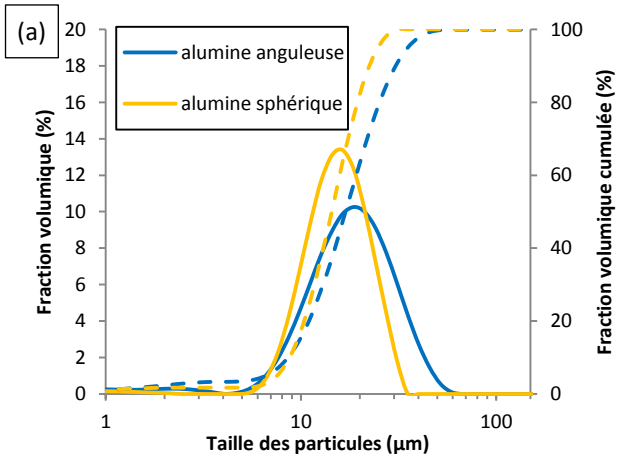


Figure 2-12 Diffractogramme X des poudres d'Al_2O_3 sphérique (en bleu) et d'Al_2O_3 anguleux (en rouge).

1.2.2. Granulométrie des poudres d'alumine

La granulométrie des deux poudres céramiques est mesurée au granulomètre laser (figure 2-13). Ces deux poudres ont des granulométries proches mais pas identiques. La poudre d'Al_2O_3 sphérique est plus fine, [-26 +10µm], que la poudre d'Al_2O_3 anguleux [-35 +10µm], bien que cette dernière ait été utilisée pour produire la poudre sphérique. Une faible quantité de fragments d'une taille comprise entre 1 et 4µm est détectée pour les deux poudres céramiques.



(b)

	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
Al_2O_3 ang.	10	19	35
Al_2O_3 sph.	10	16	26

Figure 2-13 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques des poudres d'Al_2O_3 anguleux et d'Al_2O_3 sphérique.

1.2.3. Propriétés des poudres d'alumine

La microdureté des deux poudres céramiques est mesurée à l'aide d'une pointe diamant Vickers. Elle est supérieure à 2000 HV0,01 pour les deux poudres (tableau 2-3).

Tableau 2-3 Dureté et densité apparente des deux poudres d'alumine.

	Al_2O_3 anguleux	Al_2O_3 sphérique
Dureté HV0,01	2200±280	2200±340
Densité apparente (-)	3,90±0,04	3,68±0,07

Des particules poreuses sont visibles sur la coupe métallographique de la poudre d'Al_2O_3 sphérique (figure 2-11). Des mesures de densité apparente sont effectuées par pycnométrie gazeuse avec de l'hélium pour évaluer le

pourcentage de particules poreuses. La densité apparente ρ_{ap} de l'Al_2O_3 anguleux (3,90±0,04) est très proche de la densité ρ_{th} de l'alumine massive [MOO00]. La densité apparente de l'Al_2O_3 sphérique (3,68±0,07) est inférieure à celle de l'Al_2O_3 anguleux. La porosité fermée dans cette poudre est ainsi évaluée à 5±0,1% selon la relation (eq. 2-1).

$$p = \frac{\rho_{th} - \rho_{ap}}{\rho_{th}} . 100 \qquad \text{(Eq. 2-1)}$$

1.3. Poudres composites

Pour densifier les dépôts cold spray d'aluminium, une poudre céramique peut être mélangée avec la poudre d'aluminium. Les mélanges de poudre Al-Al_2O_3, sont décrits dans cette section.

Huit mélanges Al-Al_2O_3 sont réalisés (tableau 2-4). Deux teneurs massiques d'alumine sont sélectionnées, 15 pourcents massiques (noté 15%pds) et 30 pourcents massiques (noté 30%pds). Chaque mélange est désigné dans la suite du manuscrit par un nom composé de la poudre d'Al, de la poudre d'Al_2O_3 et de la teneur massique d'alumine. Par exemple, la poudre « Al sph. + 15%pds Al_2O_3 sph. » désigne le mélange de la poudre d'Al sph. et de l'Al_2O_3 sph.. Les proportions du mélange sont respectivement de 85%pds d'Al et 15%pds d'Al_2O_3. Dans chaque mélange, la poudre d'Al constitue la matrice et la poudre d'alumine le renfort céramique.

Tableau 2-4 Poudres composites Al-Al_2O_3.

Poudre d'aluminium	Teneur en Al_2O_3	Poudre d'Al_2O_3	Nom complet de la poudre
Al sphérique	0%pds	-	Al sph.
	15%pds	Al_2O_3 anguleux	Al sph. + 15%pds Al_2O_3 ang.
	15%pds	Al_2O_3 sphérique	Al sph. + 15%pds Al_2O_3 sph.
	30%pds	Al_2O_3 anguleux	Al sph. + 30%pds Al_2O_3 ang.
	30%pds	Al_2O_3 sphérique	Al sph. + 30%pds Al_2O_3 sph.
Al irrégulier	0%pds	-	Al irr.
	15%pds	Al_2O_3 anguleux	Al irr. + 15%pds Al_2O_3 ang.
	15%pds	Al_2O_3 sphérique	Al irr. + 15%pds Al_2O_3 sph.
	30%pds	Al_2O_3 anguleux	Al irr. + 30%pds Al_2O_3 ang.
	30%pds	Al_2O_3 sphérique	Al irr. + 30%pds Al_2O_3 sph.

Un kilogramme est produit pour chaque mélange. Pour cela, les quantités nécessaires en poudres d'Al et d'Al_2O_3 sont, tout d'abord, pesées. Elles sont versées dans un pot en plastique qui est ensuite fermé et scellé au moyen de ruban adhésif pour garantir son étanchéité. Le pot est pesé avant et après mélange pour contrôler les fuites éventuelles de poudre. Le pot est mélangé dans un Turbula© T2A pendant 5h20min.

Pour s'assurer de la répartition de l'alumine dans le mélange, un contrôle par DRX et un autre par analyse d'image sont effectués sur certains mélanges. Le tableau 2-5 présente la comparaison pour le mélange Al irr. +30%pds Al_2O_3 sph.. Les teneurs massiques mesurées (35%pds) sont très proches de la teneur théorique (30%pds). Les écarts viennent probablement d'un manque de statistique (pas assez d'images analysées et trop peu de poudre dosée par DRX).

Tableau 2-5 Vérification de la teneur en alumine des mélanges Al-Al_2O_3.

Mélange de poudre	Teneur en Al_2O_3 théorique	Teneur en Al_2O_3 par analyse d'image	Teneur en Al_2O_3 par rayons X
Al irr. +30%pds Al_2O_3 sph.	30%pds	34±9%pds	35±5%pds

1.4. Substrat

Cette section se concentre sur le substrat en acier. Ce dernier est étudié avec deux états de surface différents. Le premier est un substrat brut de laminage (figure 2-14.a), noté substrat BL dans la suite du manuscrit. Le deuxième est un substrat grenaillé (figure 2-14.b), noté substrat G dans la suite du manuscrit.

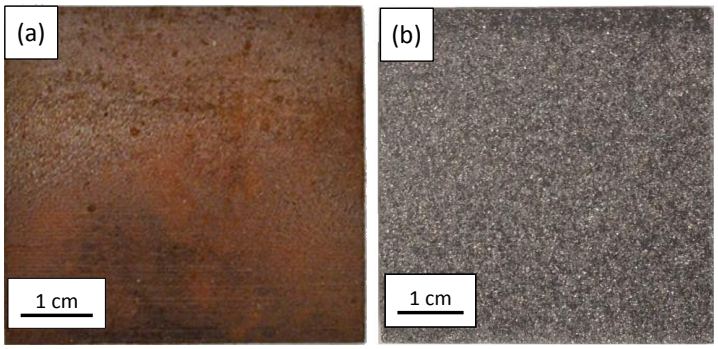


Figure 2-14 Photos des deux types de substrats, (a) substrat BL et (b) substrat G.

1.4.1. Substrat en acier

1.4.1.1. Description générale

L'acier du substrat est un acier de construction pour palplanche élaboré en four à arc électrique à partir de mitraille. La nuance d'acier S355 GP, est retenue pour cette étude. Elle est définie dans la norme EN 10248 intitulée « Palplanches laminées à chaud en aciers non alliés - Partie 1 : conditions techniques de livraison » [AFN06]. La composition chimique et les propriétés mécaniques recommandées pour cette nuance d'acier sont résumées respectivement dans le tableau 2-6 et dans le tableau 2-7. Cet acier est un acier bas carbone avec très peu d'éléments d'alliage.

Tableau 2-6 Propriétés mécaniques de l'acier S355GP selon la norme EN10248 [AFN06].

	Limite d'élasticité minimale (MPa)	Résistance minimale (MPa)	Allongement minimal (%)
S355 GP	355	480	22

Tableau 2-7 Composition chimique de l'acier S355GP selon la norme EN10248 [AFN06].

(%pds max)	Fe	C	Mn	Si	P	S	N
S355 GP	base	0,27	1,70	0,60	0,055	0,055	0,011

1.4.1.2. Microstructure

L'acier étudié possède une microstructure classique des aciers laminés à chaud (figure 2-15.a). Cette dernière est constituée de grains de ferrite (en blanc) et de grains de perlite (en noir). Au cœur de l'acier est observée une alternance de bandes de ferrite et de perlite allongées dans le sens de laminage (figure 2-15.a). En surface, la microstructure est arrangée selon un mélange plus homogène de ces deux types de grains (figure 2-15.b).

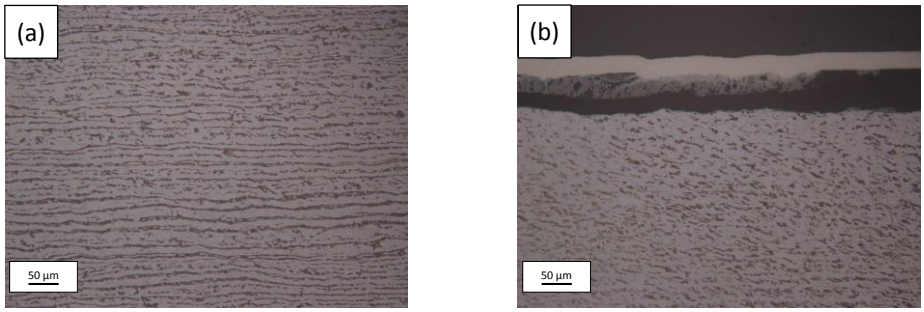


Figure 2-15 Microstructure de l'acier en coupe attaquée au « Nital » (voir la composition chimique de cette attaque dans le paragraphe 3.2.1.1 de ce chapitre) pendant 20s, (a.) à cœur et (b.) en surface observée au MO.

1.4.2. Substrat brut de laminage

Lors de la mise en forme des palplanches, l'acier est laminé à chaud. Le substrat brut de laminage (substrat BL) issu de ce procédé présente à sa surface de nombreux sillons dus aux cylindres du laminoir (figure 2-14.a). Cette opération forme une couche hétérogène d'oxydes de fer, appelée calamine, à la surface de l'acier. L'épaisseur et la composition de cette couche varient suivant les nuances d'acier et les conditions de laminage. Les mécanismes de formation de la calamine ne sont aujourd'hui pas encore entièrement compris [SZA00].

1.4.2.1. Analyse chimique de la calamine

Les oxydes de fer à la surface d'un substrat BL sont analysés et quantifiés par DRX (figure 2-16). D'après cette analyse, la calamine est majoritairement composée d'oxyde ferrique Fe_2O_3. Les deux autres oxydes de l'acier, Fe_3O_4 et FeO sont aussi présents dans une plus faible quantité à la surface de l'acier. Un mélange d'oxyde de fer FeO et de manganèse MnO est aussi détecté, ce qui est cohérent avec la composition chimique de l'acier (présence de manganèse dans l'acier, voir tableau 2-7).

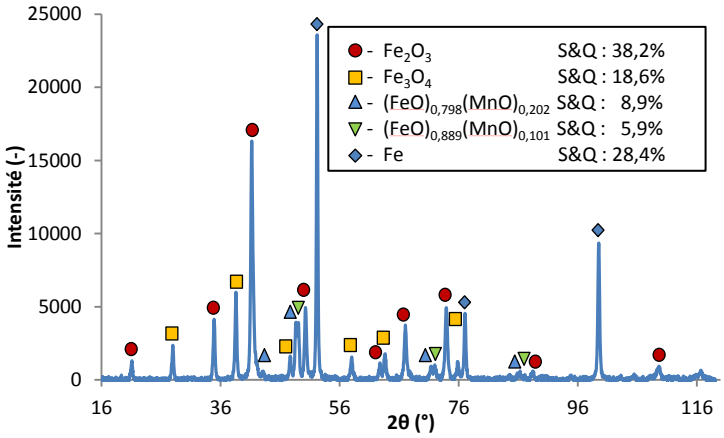


Figure 2-16 Analyse DRX de la calamine en surface d'un substrat BL.

1.4.2.2. Microstructure du substrat brut de laminage

Avant polissage, les échantillons sont recouverts d'une couche de nickel pour préserver leur état de surface (figure 2-17).

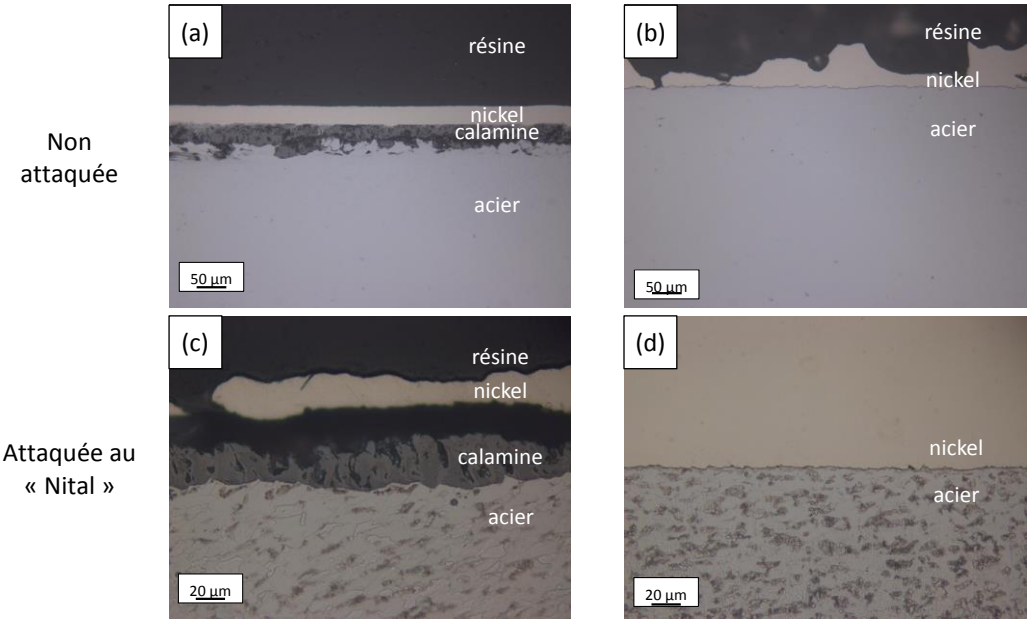


Figure 2-17 Microstructures en coupe au MO du substrat BL (a) et (c) avec calamine et (b) et (d) sans calamine.

La calamine a une épaisseur hétérogène à la surface de l'acier. Certaines zones du substrat ne sont pas recouvertes de calamine (figure 2-17.b et d) alors que d'autres sont recouvertes d'une couche d'une cinquantaine de microns (figure 2-17.a et c). La calamine est facilement enlevée par le polissage, et ce malgré un polissage très doux et l'utilisation d'une couche protectrice de nickel. Plusieurs phases sont détectées dans cette couche d'oxyde (figure 2-17.c).

La calamine est analysée à la microsonde électronique de Castaing (figure 2-18). Cette analyse confirme que deux phases sont visibles dans cette couche d'oxyde. La première phase, enrichie en fer, est composée d'un mélange de Fe_3O_4 et Fe_2O_3. La deuxième phase est enrichie en oxygène et en manganèse. Après analyse, elle est composée d'un mélange de FeO et MnO. La couche d'oxyde ferrique est la couche d'oxyde majoritaire dans la calamine ce qui confirme les résultats de l'analyse DRX (figure 2-16).

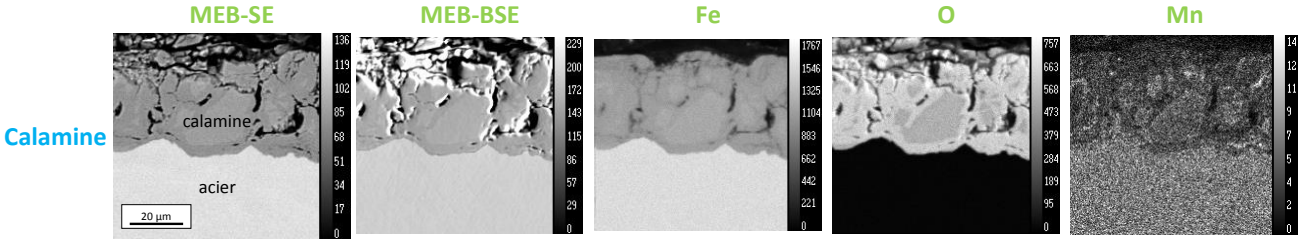


Figure 2-18 Cartographies en élément chimique de la calamine obtenues par WDS.

1.4.3. Substrat grenaillé

Une partie des substrats BL est grenaillé jusqu'au « proche métal blanc » ou « Sa2,5 » (voir l'Annexe B). Ce type de préparation de surface possède un double avantage. Il enlève la calamine en surface et augmente la rugosité de surface de l'acier, ce qui peut favoriser l'adhérence du dépôt. L'observation de la microstructure de ce substrat montre que la quasi-totalité de la calamine est partie suite au grenaillage (figure 2-19.a). Certain morceaux de calamine sont néanmoins piégés sous la surface de l'acier (figure 2-19.b). La microstructure attaquée de cet acier grenaillé montre une grande déformation des grains à la surface de l'acier (figure 2-19.c).

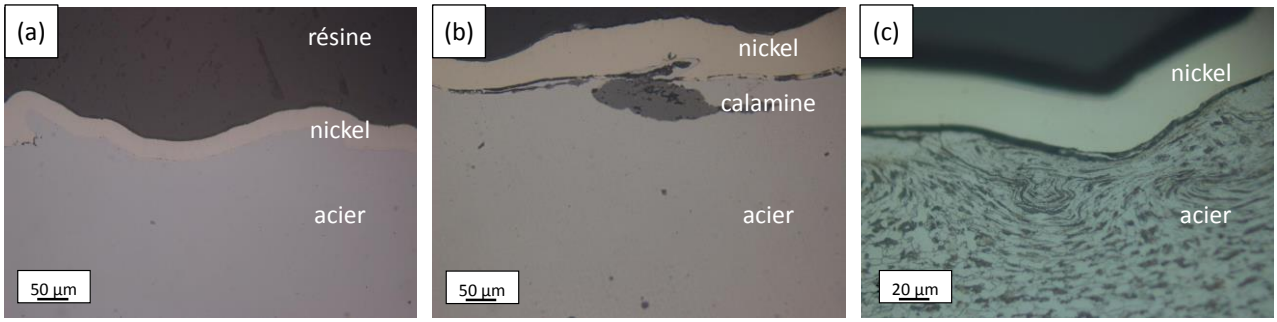


Figure 2-19 Observation en coupe au MO (a) de la microstructure non attaquée de l'acier, (b) de calamine piégée dans l'acier et (c) de la microstructure de l'acier après attaque au « Nital » (voir la composition chimique de cette attaque dans le paragraphe 3.2.1.1 de ce chapitre).

1.4.4. Rugosité des substrats

L'acquisition de la rugosité est réalisée au moyen d'un profilomètre (décrit dans le paragraphe 3.1.3 de ce chapitre). Les paramètres de rugosité obtenus sont donnés dans le tableau 2-8. Une surface de 8x8mm^2 est acquise pour chacun des deux substrats (figure 2-20).

Le substrat BL présente une surface plane parsemée de nombreux défauts (figure 2-20), comme des cratères ou des sillons. Ces derniers sont dus aux cylindres des laminoirs ainsi qu'aux impacts liés à la manutention de l'acier en sortie de laminage. Le substrat G présente un état de surface chaotique (figure 2-20) et une rugosité plus élevée que le substrat BL. Ce relief plus accidenté provient du grenaillage. Les défauts de surface observés sur le substrat BL ont, néanmoins, disparu après cette préparation de surface. Le Ra du substrat BL (2µm±0µm) est plus faible d'un ordre de grandeur par rapport à celui du substrat G (14±1µm). De même, l'écart Rz entre la plus haute crête et la plus profonde saillie est plus grand pour le substrat G (102±8µm) que pour le substrat BL (13±2µm). Cela confirme la rugosité plus accidenté du substrat G.

Des profils de rugosité sont réalisés dans la sens de laminage (sens L dans le tableau 2-8 et direction X sur la figure 2-20) et dans le sens perpendiculaire (sens LT dans le tableau 2-8 et direction Y sur la figure 2-20). La rugosité

suivant X (Rz =12±2µm) est moins accidentée que suivant Y (Rz = 14±2µm) sur le substrat BL. Cette différence provient des sillons, dus aux cylindres des laminoirs, qui sont orientés suivant l'axe X. La rugosité du substrat G est identique suivant le sens L et le sens LT (moins de 2% d'écart entre les paramètres de rugosité dans les deux directions). Le grenaillage homogénéise la rugosité de surface des échantillons.

Tableau 2-8 Paramètres de rugosité des substrats BL et G.

Paramètres de rugosité		substrat BL			substrat G		
		sens L	sens LT	global	sens L	sens LT	global
Rp (µm)	Hauteur maximale des pics	5±2	6±1	5±2	44±4	43±3	44±4
Rv (µm)	Profondeur maximale des vallées	7±1	9±1	8±1	59±5	60±6	59±5
Rz (µm)	Hauteur maximale	12±2	14±2	13±2	103±8	102±8	102±8
Ra (µm)	Ecart moyen arithmétique	2±0	2±0	2±0	14±1	14±1	14±1

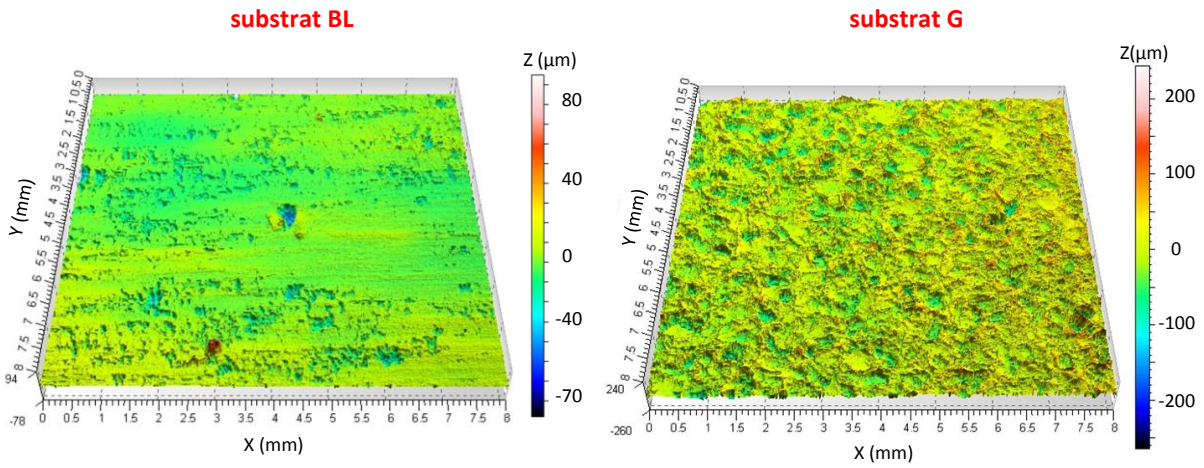


Figure 2-20 Etat de surface du substrat BL et du substrat G déterminé au profilomètre.

1.4.5. Microdureté des substrats

Des profils de microdureté sont effectués dans l'épaisseur du substrat pour étudier l'évolution de cette propriété (figure 2-21). Chaque point de la figure 2-21.a correspond à une dureté moyennée sur dix empreintes équidistantes entre elles. La figure 2-21.b montre des profils de dureté perpendiculaires à la surface du substrat. Les échantillons ont une épaisseur d'environ 6mm. Le cœur de l'échantillon est considéré comme étant à 3mm de la surface du substrat étudié.

Une légère diminution de la dureté en fonction de la distance à partir de la surface jusqu'au cœur du substrat est constatée (figure 2-21.a) et ce, indépendamment du substrat étudié. Le substrat G est plus dur en surface que le substrat BL à cause du grenaillage. Cette différence disparaît au cœur des substrats.

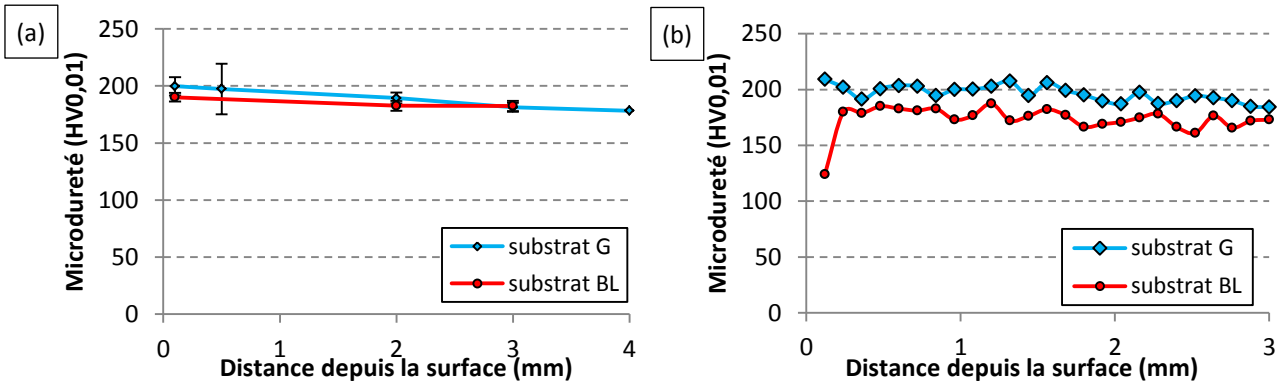


Figure 2-21 Dureté des substrats en fonction de la distance à partir de la surface jusqu'au cœur du substrat : (a) plusieurs profils de dix empreintes parallèles à la surface et (b) profil perpendiculaire à la surface.

2. Procédé d'élaboration cold spray

L'installation cold spray dans laquelle sont élaborés les dépôts, est tout d'abord décrite dans cette partie. Les différents paramètres d'élaboration sont ensuite détaillés. La mesure de la température du substrat et de la vitesse des particules en vol, sont aussi exposées.

2.1. Installation cold spray

L'installation de projection dynamique par gaz froid ou « cold spray » de l'équipe du Centre de Compétence en Procédés de Projection (C2P) [C2P00] du Centre des Matériaux [CEN00] est une installation « Kinetic 3000 » (figure 2-22.a). Elle fut achetée en 2006 à la société CGT depuis rachetée par le groupe Oerlikon Metco. Cette installation permet de projeter un gaz sous une pression comprise entre 1MPa et 3MPa et une température comprise entre 200°C et 600°C. Elle se compose de quatre éléments :

- une armoire de commande qui régule le gaz de projection et la poudre ;
- un distributeur de poudre qui contient la poudre à projeter ;
- un réchauffeur qui chauffe le gaz de projection jusqu'à sa valeur consigne définie par l'armoire de commande ;
- un pistolet cold spray où le gaz chaud sous pression et la poudre sont mélangés puis projetés vers le substrat.

La majorité des projections se déroulent dans une enceinte insonorisée dans laquelle est placée le pistolet (figure 2-22.b). Le substrat à revêtir est placé sur le chariot d'un bras robot XY. Ce dernier peut se déplacer jusqu'à 500mm.s^{-1}, suivant les axes X et Y. Dans cette configuration, l'échantillon se déplace et la buse reste immobile au cours de la projection. Certains échantillons de grande taille ne peuvent être revêtus dans cette enceinte. Le pistolet cold spray est alors placé dans une enceinte de 18m^3 de type CAPS, « Control Atmosphere Plasma Spraying » (figure 2-22.c). Dans cette dernière, la buse se déplace et l'échantillon est immobile.

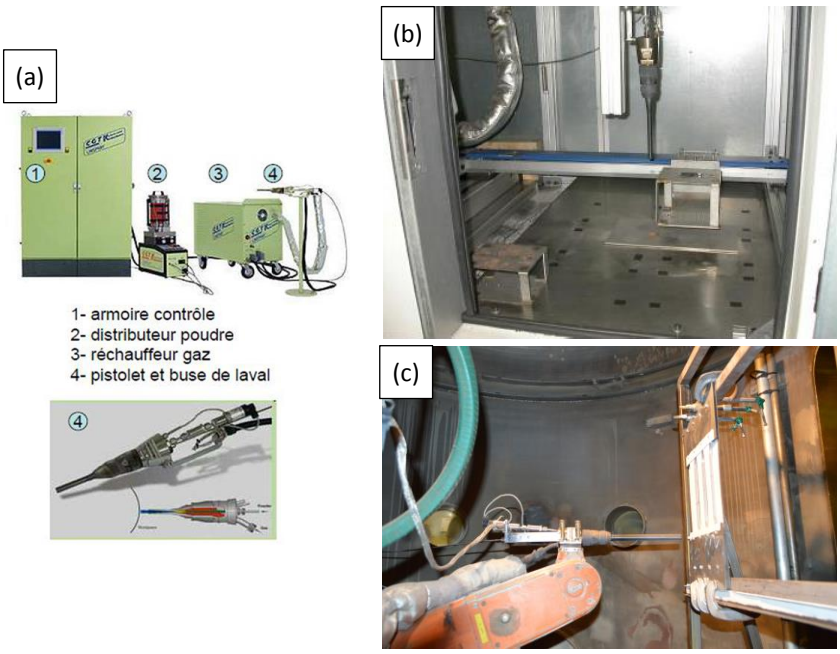


Figure 2-22 Installation cold spray Kinetic 3000, (b) montage de la cabine cold spray et (c) montage dans l'enceinte CAPS.

2.2. Paramètres de projection

Seuls les paramètres liés au procédé cold spray sont définis dans cette section. Ils se divisent en quatre sous-catégories : les paramètres du gaz de projection, les paramètres de débit de poudre, les paramètres de buse et les paramètres de surfaçage (trajectoire et cinématique de la buse). Les paramètres matériaux (substrat, poudre) sont détaillés dans le chapitre 3.

2.2.1. Gaz de projection

La nature du gaz, sa température et sa pression sont autant de paramètres du procédé liés au gaz de projection. L'installation Kinetic 3000 peut projeter comme gaz de l'azote pur, de l'hélium pur ou un mélange des deux gaz. L'hélium augmente la vitesse des particules mais est plus cher [BAL05]. L'azote est donc retenu. La pression et la température du gaz déterminent sa vitesse donc celle des particules de poudre en vol. Ces paramètres sont optimisés dans la section 1.1 du chapitre 3.

La pression et la température sont contrôlées respectivement au moyen de capteurs de pression et de thermocouples placés en différents endroits du cold spray (entrée de l'armoire de commande, sortie du réchauffeur et dans le pistolet cold spray). Ces points de contrôle permettent de réguler la température et la pression de gaz. Ils sont tous vérifiés lors des premières projections de l'étude. La régulation du gaz est réalisée en pression et non en débit. La pression et la température du gaz sont régulées par rapport aux valeurs mesurées au niveau du pistolet.

2.2.2. Débit de poudre

2.2.2.1. Paramètres de débit de poudre

Le débit de poudre ne peut pas être défini directement dans l'armoire de commande par l'utilisateur. Plusieurs paramètres permettent de réguler le débit de poudre : le type de disque pour le distributeur de poudre, sa vitesse de rotation et la proportion de gaz de projection.

Plusieurs géométries de disque existent pour le distributeur de poudre. Seule la version trouée est disponible au Centre des Matériaux (figure 2-23). Ce disque présente 120 trous sur sa périphérie. Il mesure 149,5mm de diamètre et chaque trou mesure 2,9mm de diamètre. Pendant la projection, la rotation de ce disque laisse couler de la poudre à chaque fois qu'un trou du disque est en face de la sortie du distributeur de poudre. L'augmentation de la vitesse de rotation du disque augmente le débit de poudre. Cette vitesse est comprise entre 0tr.min^{-1} et 8,5tr.min^{-1}.

Un vibrateur dans le pot de poudre casse les amas de poudre pour en améliorer la coulabilité. Ce vibrateur est réglé systématiquement à sa vitesse de vibration maximale. Cela nécessite une pression d'air comprimé qui fait vibrer le vibrateur, comprise entre 0,5MPa et 0,8MPa.

Le distributeur de poudre est mis sous pression lors de la projection. En effet, une proportion du gaz de projection, choisie par l'utilisateur, passe par le distributeur de poudre pour emporter la poudre jusqu'à l'injecteur dans le pistolet cold spray. Cette proportion peut varier entre 0 et 100% de gaz et est fixée à 7% dans toute l'étude.

Figure 2-23 Disque troué de 149,5mm de diamètre, placé dans le distributeur de poudre. Chaque trou mesure 2,9mm de diamètre.

2.2.2.2. Mesure du débit de poudre

Bien que le débit de poudre ne puisse être fixé, il peut être mesuré et étalonné en fonction de la vitesse de rotation du disque. Une mesure de débit est effectuée avant et après l'ensemble des projections. Pour mesurer ce débit, un bidon étanche avec un embout tubulaire en plastique est pesé. Le tube est ensuite placé au niveau de l'injecteur de poudre alors que la poudre coule. Le bidon se remplit pendant une minute. Il est ensuite pesé de nouveau. Le différentiel de masse mesurée correspond à la masse de poudre projetée pendant une minute. Trois mesures sont effectuées pour chaque condition (poudre/vitesse de rotation du disque). Le débit de poudre correspond à la moyenne sur ces trois mesures.

Cette mesure est très imprécise. L'incertitude peut varier de quelques pourcents à plus de deux cents pourcents. En effet, au début de l'étalonnage, le débit de poudre projetée est toujours plus élevé. Il est nécessaire de laisser couler la poudre pendant une ou deux minutes avant d'obtenir un débit stable. Ce dernier ne correspond pas, néanmoins, au débit de poudre lors de la projection par cold spray. En effet, lors de l'étalonnage, le débit de gaz est

fixé à 2,0m^3.h^{-1} alors qu'il est généralement proche de 5-6m^3.h^{-1} lors des projections. Une pression de gaz aussi élevée ne peut pas être utilisée pendant l'étalonnage car le bidon est alors en surpression et il est très difficile de maintenir le tube sous l'injecteur. Le débit en cours de projection est certainement plus élevé que celui mesuré lors de l'étalonnage. Des étalonnages à 0,5, 1,0 et 2,0m^3.h^{-1} de gaz sur plusieurs poudres montrent qu'une augmentation du débit de gaz, augmente légèrement le débit de poudre. Cette augmentation n'est malheureusement pas linéaire et dépend de la poudre projetée.

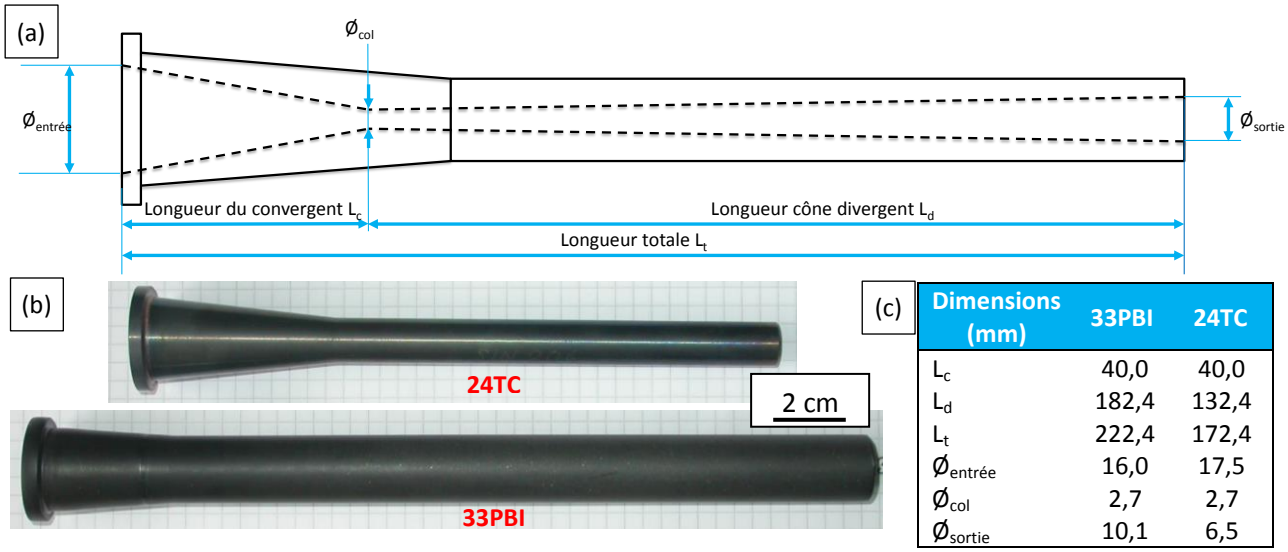
2.2.3. Buses de projection

2.2.3.1. Type de buse

Une buse cold spray est un convergent-divergent de type tuyère de Laval (figure 2-24.a). Cette géométrie permet d'accélérer le gaz donc les particules, jusqu'à des vitesses supersoniques. Deux types de buses sont utilisés pour les projections. Elles sont fabriquées par Oerlikon Metco.

La buse notée « 33PBI » (figure 2-24.b) est une buse polymère en polybenzimidazole de formule $(C_{20}H_{12}N_4)_n$. Ce matériau peut être utilisé dans des conditions sévères de température et de pression. La buse est ainsi garantie pour des conditions allant jusqu'à 3MPa et 400°C. En réalité, la buse fonctionne jusqu'à 350°C à 3MPa et jusqu'à 400°C à 2,5MPa. Au-delà de ces valeurs, le polymère fond, ce qui entraîne une dégradation des propriétés de la buse (élargissement et déformation du col). La buse peut rompre si ces paramètres de projection sont utilisés trop souvent ou trop longtemps. La buse notée « 24TC » (figure 2-24.b) est une buse en carbure de tungstène. Elle résiste à des pressions et à des températures plus élevées que la buse 33PBI.

Le choix de la buse 33PBI ou de la buse 24TC dépend de la poudre projetée. En effet, les poudres à base d'aluminium bouchent la buse 24TC. Ces poudres sont donc projetées avec la buse 33PBI. La poudre d'alumine érode la buse polymère 33PBI contrairement à la buse 24TC. Cette dernière est donc privilégiée lors des projections de mélange Al-Al_2O_3.



(c)

Dimensions (mm)	33PBI	24TC
L_c	40,0	40,0
L_d	182,4	132,4
L_t	222,4	172,4
Ø$_{entrée}$	16,0	17,5
Ø$_{col}$	2,7	2,7
Ø$_{sortie}$	10,1	6,5

Figure 2-24 (a) Schéma d'une buse cold spray, (b) photos des buses 33PBI et 24TC et (c) dimensions caractéristiques.

2.2.3.2. Paramètres de positionnement de la buse

Le positionnement de la buse par rapport au substrat à revêtir est aussi essentiel. Deux paramètres interviennent pour régler la position de la buse, la distance entre la buse et le substrat et l'angle entre la surface du substrat et la buse.

Lorsqu'elle est placée dans la cabine, la buse peut être positionnée à une distance comprise entre 10mm et 260mm de la surface du substrat. La vitesse des particules à l'impact est proportionnelle à cette distance [LI08].

L'angle de projection est compris entre 10° et 90°. Q. Blochet a montré dans sa thèse [BLO15] que le rendement d'une poudre d'aluminium diminuait lorsque l'angle de la buse diminuait jusqu'à devenir nul en-dessous de 50°.

2.2.4. Cinématique de projection

2.2.4.1. Type de surfaçage

Pour réaliser un dépôt cold spray, il est nécessaire de placer l'échantillon sous la buse cold spray. Si l'échantillon et la buse restent immobiles, un cône de particules se forme. Un dépôt d'épaisseur homogène nécessite soit un déplacement de l'échantillon, comme dans l'enceinte cold spray (figure 2-22.b), ou un déplacement de la buse, comme dans l'enceinte CAPS (figure 2-22.c). Un cordon correspond à un unique passage du substrat sous la buse (figure 2-25.a). Un surfaçage correspond à plusieurs passes de l'échantillon sous la buse suivant le schéma de la figure 2-25.b. Le recouvrement entre chaque passe est définit par le pas de recouvrement.

Un surfaçage est défini par quatre paramètres, les dimensions de l'échantillon, le pas de recouvrement, la vitesse d'éclairement et le nombre de passes. Les dimensions de l'échantillon sont généralement comprises entre 10mm et 200mm. Le pas de recouvrement dépend de la largeur d'un cordon. Il est, en général, de l'ordre de quelques millimètres. Il est fixé à 1 mm dans cette étude. La vitesse d'éclairement correspond à la vitesse relative entre la buse et l'échantillon. Elle est comprise entre 10mm.s^{-1} et 500mm.s^{-1}. Elle est fixée à 200mm.s^{-1} dans cette étude. Le nombre de passes dépend du pas de recouvrement et des dimensions de l'échantillon. Contrairement au schéma de la figure 2-25.b, les premiers cordons sont réalisés en dehors de l'échantillon (l'ordonnée y du « Départ » est donc plus élevée) pour s'assurer que toute la surface de l'échantillon est recouverte par le dépôt.

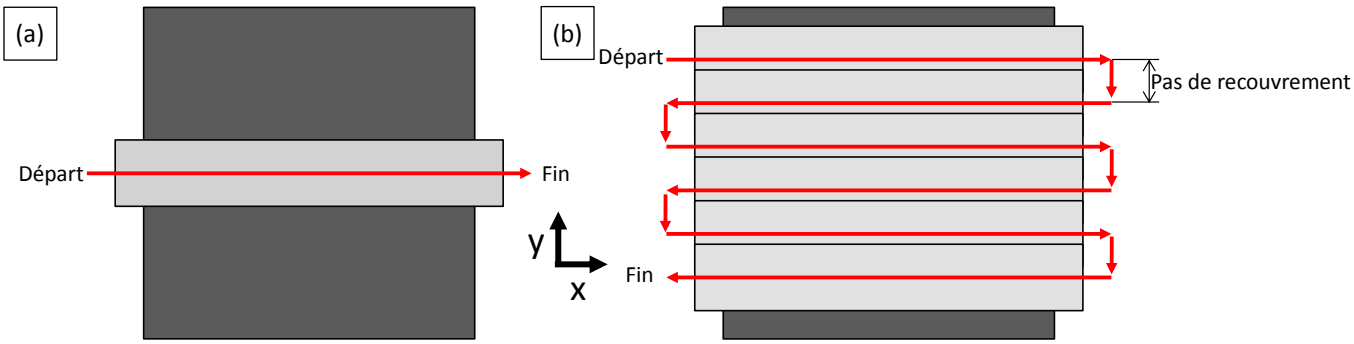


Figure 2-25 Schéma de principe (a) d'un cordon et (b) d'un surfaçage.

2.2.4.2. Type de dépôt

Le débit de poudre définit le nombre de particules de poudre projetée à la minute. Si ce débit est suffisant, un surfaçage du substrat permet d'obtenir un dépôt à la surface du substrat.

Ce débit peut être volontairement réduit pour ne projeter que quelques particules de poudre à la surface de l'échantillon. Ce type de projection se nomme projection de particules élémentaires ou « splats ». L'objectif de cette projection est d'étudier la déformation de quelques particules à la surface du substrat. Pour s'assurer d'un nombre suffisant de particules élémentaires, un surfaçage à débit de poudre réduit est systématiquement réalisé pour ce type de projection.

2.3. Mesure de la température du substrat

Lors de la projection par cold spray, la température du substrat est mesurée par des thermocouples et par une caméra thermique.

2.3.1. Mesure de la température par caméra thermique

Une caméra thermique est utilisée pour mesurer la température de surface des échantillons lors de projection. Une calibration de cette caméra est, en revanche, nécessaire pour chaque type de substrat car la mesure de température par caméra thermique dépend de la nature du matériau du substrat et de son état de surface.

2.3.1.1. Montage expérimental

Au cours de la projection par cold spray, la température de surface des échantillons est acquise au moyen d'une caméra thermique Flir SC7OO© et du logiciel Altair©. Cette caméra est placée dans la cabine cold spray de telle sorte

que son axe optique forme un angle de 70° par rapport à la surface des échantillons (figure 2-26.a). Pour protéger la caméra des particules de poudre, cette dernière est placée dans un boitier métallique protecteur (figure 2-27.a.) fermé par une fenêtre en polyéthylène. Cette dernière absorbe une partie des rayonnements émis par l'échantillon. Une calibration de la caméra thermique avec cette fenêtre est nécessaire. La fréquence d'acquisition est fixée à 100Hz pour suivre le mouvement du substrat durant la projection. Le flux lumineux mesuré est intégré sur une période de temps de 100µs afin d'éviter que le capteur lumineux ne sature. En effet, un grand temps d'intégration du flux lumineux entraîne une grande quantité de lumière reçue par le capteur donc sa saturation. La résolution spatiale de la caméra est d'environ 300µm.

La caméra thermique enregistre un flux lumineux émis par l'échantillon et intégré sur une période de temps donnée. Les niveaux de gris de l'image obtenue correspondent à l'intensité du flux lumineux. Grâce au coefficient d'émissivité, ce flux peut être converti en température d'échantillon. Les niveaux de gris peuvent aussi être associés à de fausses couleurs qui donnent un meilleur rendu de l'image, surtout en température (figure 2-26.b).

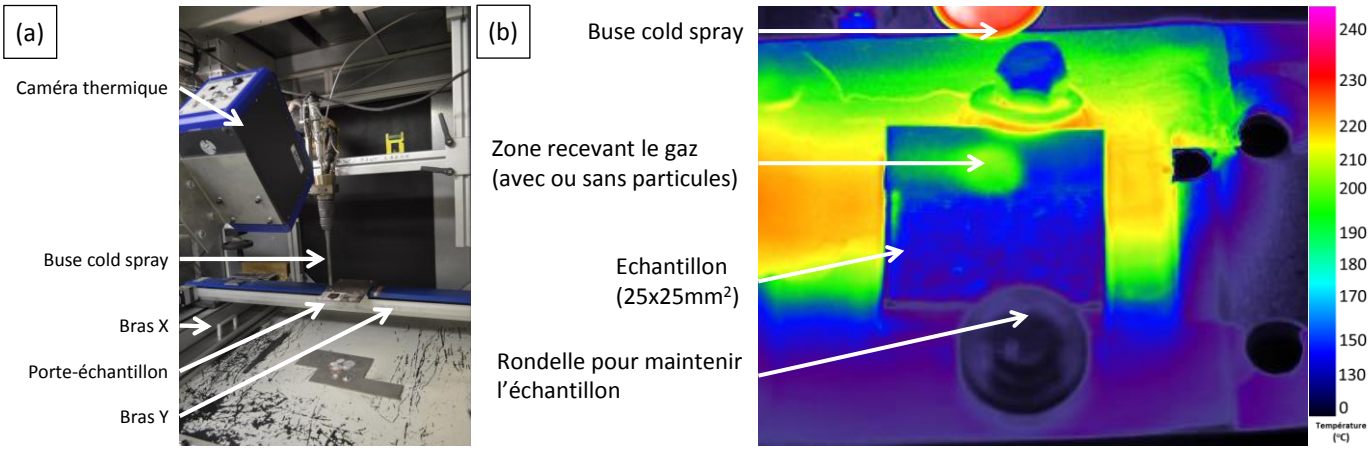


Figure 2-26 (a) Dispositif expérimental de mesure de la température par caméra thermique lors d'une projection cold spray et (b) image du champ de température de l'échantillon en fausse couleur pendant la projection.

2.3.1.2. Calibration de la caméra thermique

Une caméra thermique enregistre le rayonnement infrarouge émis par un corps. A l'équilibre thermique, le rayonnement émis par un corps noir s'équilibre avec son rayonnement absorbé. L'intensité du rayonnement émis, appelé luminance, est une fonction de la longueur d'onde suivant la loi de Planck. Cette intensité est reliée à la puissance rayonnée par le corps noir suivant la loi de Lambert. Or cette puissance est une fonction directe de la température suivant la loi de Stefan-Boltzmann. Donc l'intensité lumineuse émise par un corps noir, intégrée sur une période de temps, est une fonction de la température de ce corps. Cependant, la plupart des corps ne sont pas des corps noirs mais des corps gris. Ces derniers absorbent une partie du rayonnement incident, en transmettent une partie et en réfléchissent une autre partie. Le rayonnement émis par un corps gris est toujours inférieur ou égal à celui d'un corps noir. L'émissivité d'un corps est le rapport entre le flux de rayonnement émis par le corps gris et celui par un corps noir à la même température [MON13]. Ce coefficient est indépendant de la température mesurée. Il est toujours compris entre 0 et 1. Il dépend de la nature et de l'état de surface du matériau. Grâce à ce coefficient, la puissance du rayonnement émis par un corps gris peut être reliée à sa température.

Ce coefficient est mesuré pour les deux types de substrats. La caméra thermique est placée comme pour une projection dans le boitier métallique fermé par la fenêtre en polyéthylène (figure 2-27.a). Le bras de la table XY est repoussé au fond de la cabine. Une plaque chauffante est installée sur un support élévateur pour que les échantillons observés soient à la même distance de la caméra que s'ils étaient sur le chariot du bras XY. Un substrat BL et un substrat G sont posés sur la plaque chauffante. Une procédure en quatre étapes est alors effectuée :

1. La température de la plaque chauffante est élevée. On attend son homogénéisation (visible sur la caméra thermique).
2. Lorsque la température de la plaque chauffante est homogène, elle est mesurée au moyen d'un thermocouple de surface.
3. De même, lorsque la température des échantillons est homogène, leur température est mesurée au moyen de ce thermocouple de surface.
4. Le coefficient d'émissivité est ensuite changé dans le logiciel de la caméra jusqu'à ce que la température de l'échantillon indiquée par la caméra corresponde à celle mesurée par le thermocouple de surface.

L'émissivité est ainsi mesurée (figure 2-27.b) pour différentes températures entre 20°C (ambiante) et 230°C (température supposée la plus élevée lors de la projection). Les valeurs d'émissivité de 0,66 et de 0,29 sont respectivement choisies pour le substrat BL et le substrat G. Elles sont cohérentes avec les valeurs d'émissivité mesurées dans d'autres travaux [BRE92].

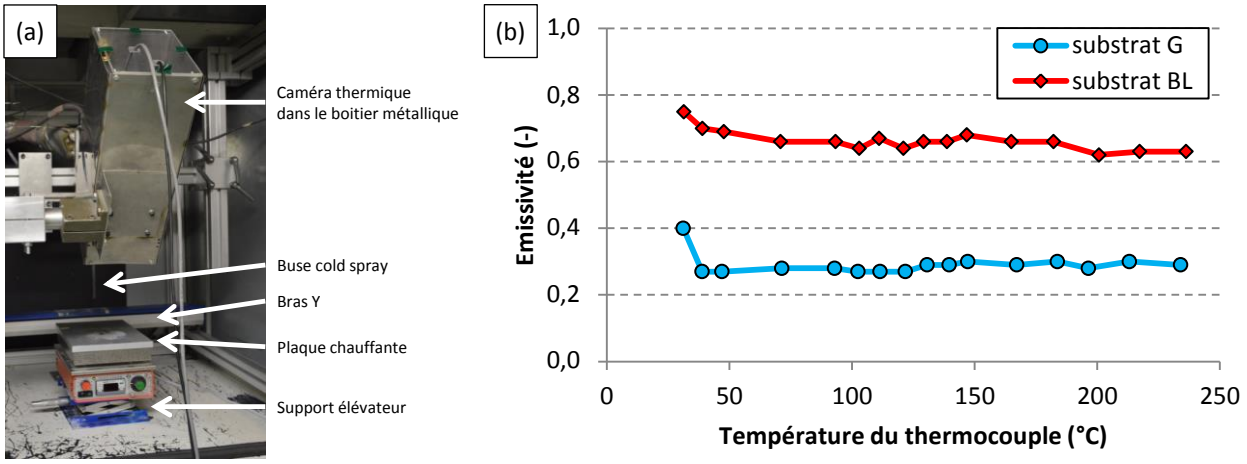


Figure 2-27 (a) Dispositif expérimental de mesure de la température par caméra thermique lors de l'étalonnage et (b) émissivité des substrats BL et G en fonction de la température de l'échantillon.

2.3.2. Mesure de température par thermocouples

Deux thermocouples sont placés sur l'échantillon pour suivre l'évolution de la température au cours de la projection et comparer aux mesures effectuées par caméra thermique.

Le premier est placé sur le substrat. Pour l'empêcher de bouger pendant la projection, il est tenu par une des deux rondelles qui elles-mêmes tiennent l'échantillon (figure 2-28.a). Ce thermocouple permet de vérifier la température en surface de l'échantillon et de la comparer avec celle mesurée par la caméra thermique lors du passage de la buse cold spray. Il est désigné dans la suite du manuscrit par « thermocouple de surface ».

Le deuxième thermocouple est placé sous l'échantillon (figure 2-28.b). Ce dernier est percé d'un trou borgne de 5mm de diamètre. Le thermocouple placé dans ce trou se situe à 1,0±0,4mm de la surface de l'échantillon. Il est maintenu en contact avec le fond du trou par un écrou et du ruban adhésif thermique. Il permet de mesurer la diffusion de la chaleur dans l'échantillon au cours de la projection cold spray. Il est désigné dans la suite du manuscrit par « thermocouple sous la surface ».

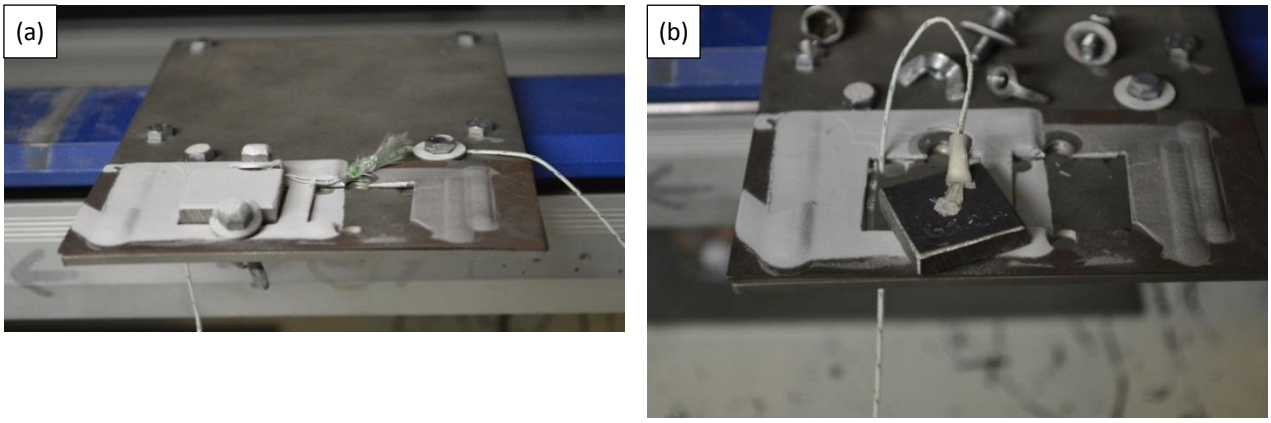


Figure 2-28 (a) Thermocouple sur la surface de l'échantillon après projection et (b) thermocouple sous la surface de l'échantillon après projection.

2.3.3. Comparaison des deux techniques de mesures

Pour pouvoir comparer la température mesurée par les deux techniques, il est nécessaire de mesurer la température sur les images prises par la caméra thermique au point où se trouve le thermocouple de surface. L'incertitude sur cette mesure est élevée compte tenu du mouvement rapide de l'échantillon lors de la projection cold spray. Une projection cold spray à une pression de gaz de 2,5MPa, avec une température de 400°C sans poudre et la

buse 33PBI est réalisée sur substrat G pour comparer les deux mesures (figure 2-29). Les mesures de température par la caméra thermique et par le thermocouple en surface, sont comparables.

La projection de gaz provoque une élévation de la température très rapide à la surface de l'échantillon (3-4s) jusqu'à 200°C. Cette dernière est plus lente et décalée dans le temps sous la surface de l'échantillon. Ce décalage permet de caractériser la diffusion de la chaleur dans le substrat. Les petites oscillations observées sur les trois courbes sont causées par les allers-retours de l'échantillon sous la buse. Leur amplitude est plus grande sur les mesures par caméra thermique et par thermocouple de surface. La projection dure entre dix et quinze secondes.

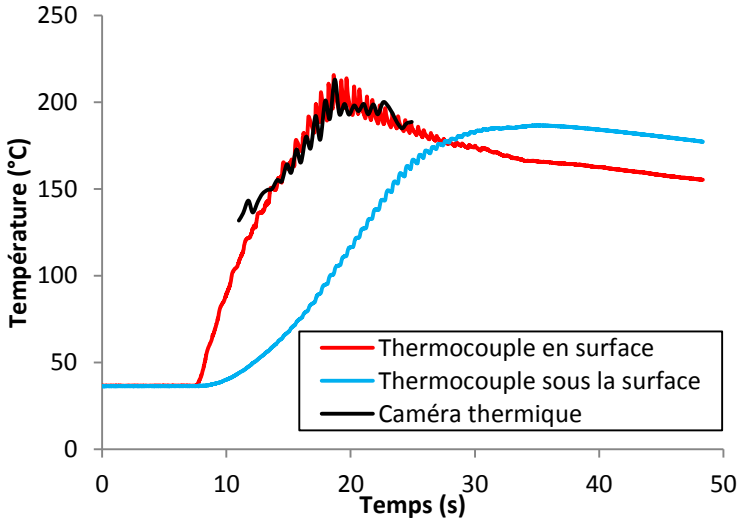


Figure 2-29 Température mesurée par les deux thermocouples et par la caméra thermique sur un substrat G.

La caméra thermique donne une appréciation visuelle de la variation de la température à la surface de l'échantillon au cours de la projection. Les thermocouples donnent une évolution quantitative de la température à la surface et dans l'épaisseur de l'échantillon. Les deux techniques de mesure de température sont complémentaires. La mesure de température par caméra thermique est une mesure sans contact avec une grande fréquence d'acquisition. Cette dernière permet un suivi précis des évolutions rapides de la température dues au gaz et au déplacement du robot lors de la projection. Ces fluctuations rapides de température ne sont pas observables avec les thermocouples car ces derniers possèdent une inertie thermique. Ils permettent, néanmoins, de suivre l'évolution globale de la température en un point du substrat. En revanche, les fils du thermocouple de surface bougent énormément lors de la projection sans poudre. Ils peuvent rentrer en contact et fausser la mesure de température. Enfin, le thermocouple placé dans l'épaisseur doit être en contact avec le substrat. Or le support de l'échantillon se déplace à grande vitesse donc le thermocouple peut être arraché. Une chute de la température mesurée est alors observée.

2.4. Mesure de la vitesse des particules en vol

La vitesse et la température des particules en vol régissent leur impact sur le substrat. Caractériser ces paramètres est primordial pour comprendre les mécanismes de déformation à l'impact. Cette partie détaille la caractérisation expérimentale de la vitesse des particules en vol.

2.4.1. Mesure de la vitesse des particules

2.4.1.1. Principe de fonctionnement

La vitesse des particules est mesurée au moyen d'un dispositif DPV-2000© produit par TECNAR. Le principe de fonctionnement de cet appareil (figure 2-30.a) est décrit ci-dessous.

- Un flux de particules passe à travers la buse cold spray.
- Un laser vient éclairer les particules à une distance de 30mm de la buse, ce qui correspond à la distance de projection.
- Les particules réfléchissent une partie de la lumière durant leur déplacement.
- L'intensité de la lumière réfléchie est mesurée par un capteur optique. Cette lumière réfléchie passe à travers deux fentes situées à 210µm l'une de l'autre. Deux pics d'intensité vont donc être mesurés par le capteur optique. Le délai de mesure entre les deux pics permet de calculer la vitesse de la particule identifiée.

Trois types d'informations peuvent être obtenus avec cet appareil : la vitesse des particules, leur nombre et leur diamètre. Grâce au bras XY du DPV-2000© (figure 2-30.b), le boitier capteur optique-laser peut se déplacer dans le plan (X,Y). Des cartographies de 8x8points^2 et de 16x8 points^2 dans le plan (X,Y) à Z constant (z=30mm) sont ainsi réalisées avec un pas de 2mm entre deux points de mesure. Les cartographies mesurent donc 14x14mm^2 et 30x14mm^2 respectivement.

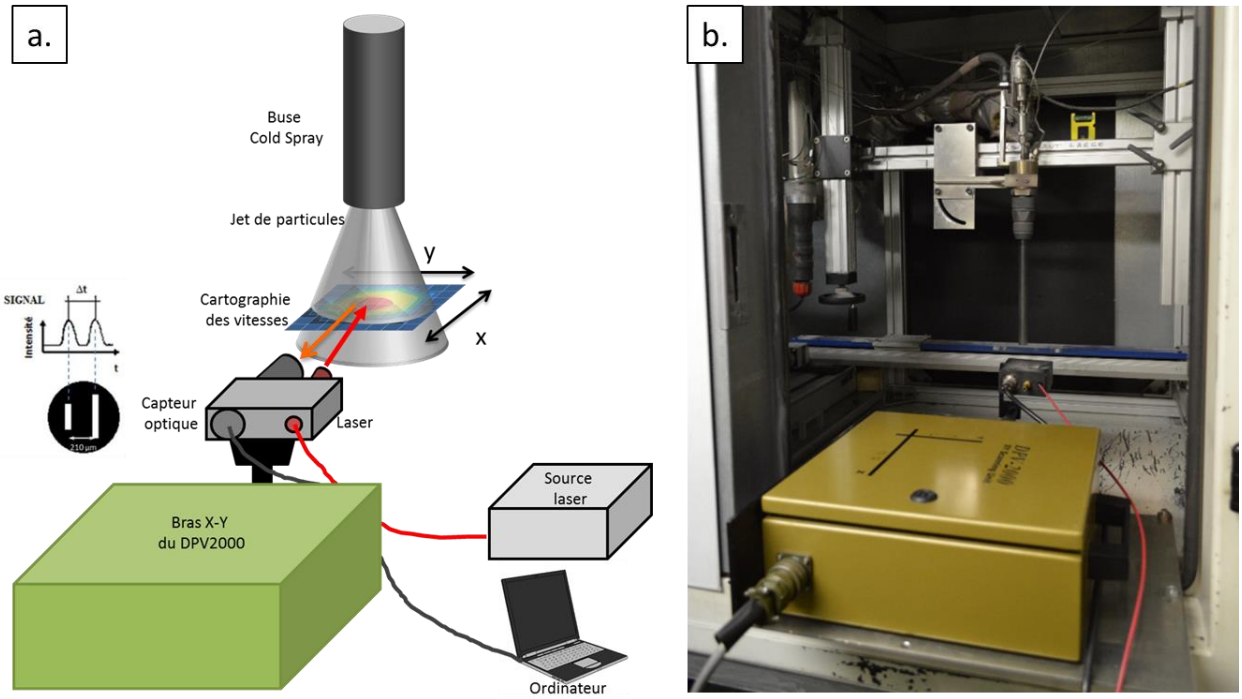


Figure 2-30 (a.) Représentation schématique de la mesure de vitesse des particules de poudres par le DPV-2000© et (b.) photo correspondante dans la cabine cold spray.

2.4.2. Réglage du dispositif d'acquisition

2.4.2.1. Paramètres d'acquisition

Trois paramètres d'acquisition du dispositif DPV-2000© doivent être calibrés en fonction du type du matériau projeté, le « trigger level », le « capture depth » et le « continuous sampling ». Le premier paramètre permet de régler le seuil de détection des particules par rapport au bruit de fond. Le deuxième détermine la profondeur de détection des particules suivant l'axe Y. Le dernier paramètre peut être activé pour mesurer les particules en continu. Cette dernière option n'est pas activée car elle génère beaucoup de bruit sur le signal mesuré par le capteur. Plusieurs valeurs de « trigger level » et de « capture depth » sont essayées lors d'une mesure de la vitesse des particules de la poudre d'Al sphérique. La granulométrie des particules de poudres détectée par le DPV-2000© est comparée avec celle mesurée par le granulomètre laser. Après optimisation de ces deux paramètres, le « trigger level » et le « capture depth » sont fixés respectivement à 450mV et 8µs.

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

2.4.2.2. Centrage du jet de particules

Un centrage automatique du repère local du bras XY est proposé dans le logiciel du DPV-2000©. Ce centrage est imparfait. En effet, le jet de particules est systématiquement coupé suivant l'axe X (figure 2-31.a) sur les cartographies 8x8points^2 du fait d'un mauvais centrage du capteur du DPV-2000©. Une cartographie de 16x8points^2, plus grande suivant l'axe X, permet de récupérer la mesure de l'intégralité du jet de particules. Pour simplifier les figures, les cartographies de 16x8pts^2 sont coupées en cartographies de 10x8points^2.

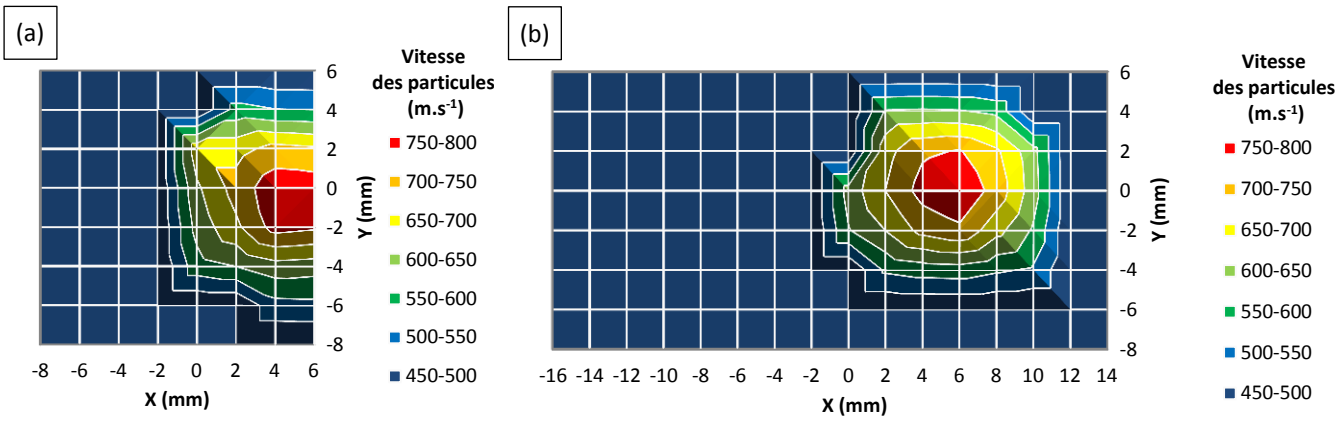


Figure 2-31 Cartographies en vitesse (a) 8x8points^2 et (b) 16x8points^2 de la poudre d'Al sphérique.

2.4.3. Traitement des cartographies de vitesse

En sortie du DPV-2000©, trois types de données sont obtenus, la vitesse moyenne, le diamètre moyen et le nombre de particules détectées en chaque point. La cartographie en nombre de particules détectées (figure 2-32.a) permet d'apprécier la morphologie du jet de particules. En revanche, il n'est pas possible de reconnaître la morphologie de ce jet sur la cartographie en vitesse (figure 2-32.b) et sur celle du diamètre moyen à cause du bruit du signal mesuré. Un seuillage en fonction du nombre de particules est réalisé. La vitesse et le diamètre de chaque point où moins de 100 particules sont détectées, sont fixés à leur valeur minimale, respectivement 400m.s^{-1} et 0µm. Par exemple, ce seuillage révèle la répartition spatiale des vitesses des particules suivant le plan (XY) (figure 2-32.c).

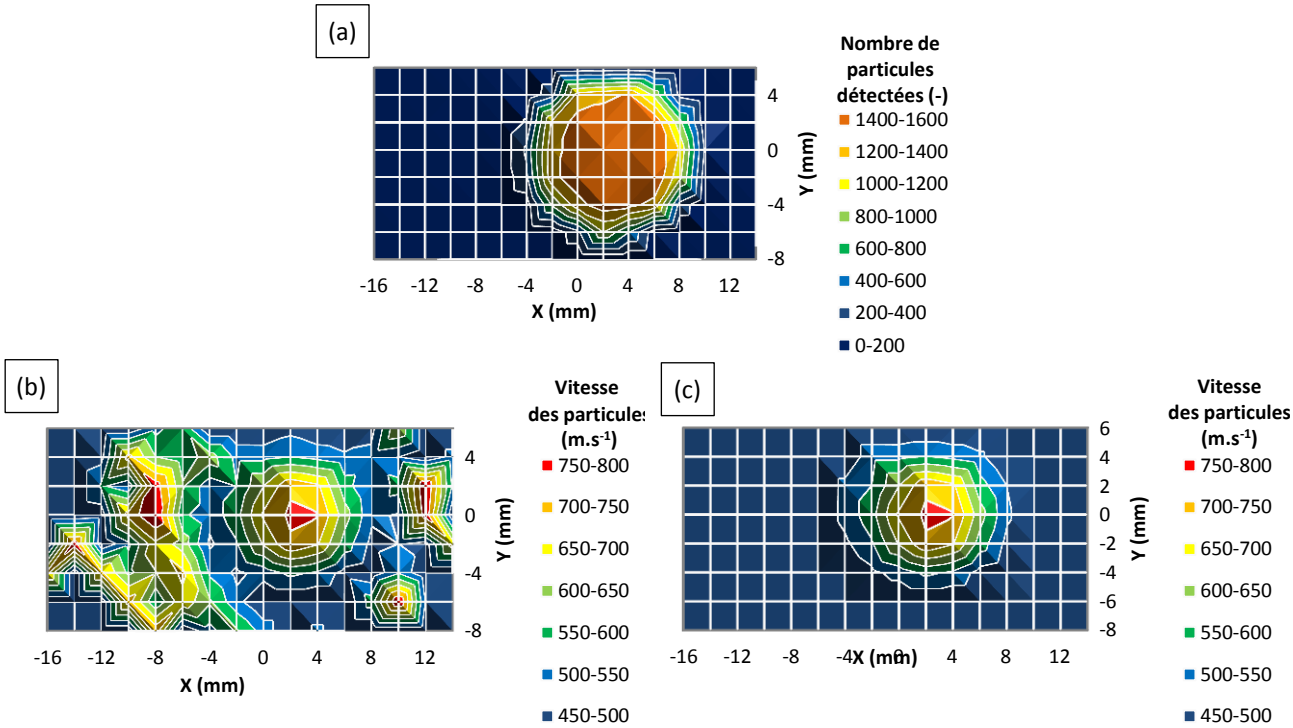


Figure 2-32 (a) Cartographie du jet de particules en nombre de particules détectées, (b) en vitesse sans seuillage et (c) en vitesse après seuillage.

2.5. Température des particules en vol

La mesure de la température des particules lors des projections n'est pas accessible. Il est nécessaire d'utiliser une autre méthode pour connaître cette température. Helfritch et al. proposent dans leur travaux [HEL06] un modèle analytique 1D pour estimer la vitesse et la température des particules en vol. Ce modèle a été codé dans un script python par F. Delloro dans son travail de thèse [DEL15]. Ce modèle 1D ne considère aucune influence des particules

sur le jet de gaz et aucun frottement du gaz sur la buse. De plus, il ignore les turbulences du jet de gaz en sortie de buse. Ces dernières affectent néanmoins la vitesse des particules en la réduisant de près de 20% d'après les travaux de Jodoin et al. [JOD06]. Dans une buse de Laval, les particules sont chauffées dans la partie convergente et accélérées dans la partie divergente. L'onde de choc proche du substrat, ou « bow shock », provoque une variation importante de la vitesse et de la température de la particule d'après la thèse de Kairet [KAI07].

3. Caractérisation des substrats et des revêtements

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

3.1. Caractérisation d'élaboration

3.1.1. Rendement

Le rendement de projection est le rapport de la masse de poudre déposée $m_{déposée}$ et de la masse de poudre projetée $m_{projetée}$ à la sortie de la buse. La masse de poudre déposée correspond à la différence de masse avant projection m_i et après projection m_f. La masse de poudre projetée est calculée à partir du produit du débit D de poudre projetée par le temps t de projection selon la relation (eq. 2-2).

$$DE = \frac{m_{déposée}}{m_{projetée}}.100 = \frac{m_f - m_i}{D.t}.100 \qquad \text{(Eq. 2-2)}$$

3.1.2. Epaisseur macroscopique

L'épaisseur de l'échantillon est mesurée avec un micromètre avant et après projection. L'épaisseur macroscopique du dépôt est obtenue par moyennage sur quatre échantillons de la différence entre ces deux épaisseurs. Cette mesure donne accès à l'épaisseur d'une grande surface (environ 20mm^2). En revanche, elle ne mesure que l'épaisseur entre les pics en surface du substrat et les pics en surface du dépôt. Or le dépôt remplit les creux des aspérités du substrat. Une mesure plus locale est donc requise pour compléter cette mesure macroscopique (voir le paragraphe 3.2.3 de ce chapitre).

3.1.3. Rugosité

La rugosité des échantillons est mesurée au moyen d'un profilomètre Altisurf© 500, piloté par le logiciel Phoenix V2©. Les profils de rugosité ainsi obtenus sont ensuite analysés grâce au logiciel AltiMap Topography XT©. Ce profilomètre permet d'acquérir des profils 1D et des surfaces 2D de rugosité. Sur chaque surface à étudier, une dizaine de profils selon l'axe X et une dizaine selon l'axe Y sont acquises, puis comparées. La rugosité est moyennée sur ces dix profils. Pour chaque échantillon, la topographie d'une surface de 8x8mm^2, est également étudiée pour obtenir une visualisation surfacique de la rugosité.

3.2. Caractérisation microstructurale

3.2.1. Préparation des échantillons

3.2.1.1. Revêtements

Pour observer les revêtements en coupe, ces derniers sont, tout d'abord, enrobés dans une résine époxy à prise lente (8h minimum) transparente produite par Struers© sous le nom d'EpoFix©. Cette dernière polymérise à froid avec une faible réaction exothermique et un faible retrait. Chaque échantillon est placé dans un moule cylindrique de taille adaptée, de telle sorte que le revêtement soit parallèle à la base du moule. Lorsque la résine est dure, un tronçonnage lent perpendiculaire au revêtement est effectué au moyen d'une tronçonneuse Struers© réglée à sa vitesse minimale (0,1mm.s^{-1}). Cette vitesse lente évite une dégradation du revêtement à cause du tronçonnage. Le sens de la rotation du disque de la tronçonneuse est choisi de manière à plaquer le dépôt sur le substrat.

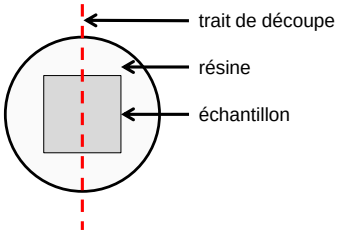


Figure 2-33 Représentation schématique de la découpe d'un échantillon en vue du dessus.

Deux coupes sont ainsi obtenues à partir d'un même échantillon (figure 2-33). L'une est utilisée pour l'observation de la microstructure du dépôt et l'autre pour la mesure de la microdureté du dépôt. Les deux coupes du revêtement sont polies manuellement avec des papiers abrasifs SiC (du grade 600 au grade 1200) puis sur des disques enduits d'une pate diamantée de granulométrie 3µm et 1µm. Un polissage court avec une solution de silice colloïdal achève le polissage de la coupe permettant les observations microstructurales. Ce dernier polissage n'est pas effectué pour la coupe servant à la mesure de microdureté pour ne pas l'écrouir. Entre chaque polissage, les échantillons sont nettoyés dans un bain d'éthanol pendant 30s pour ne pas créer de la porosité artificielle par cavitation. Pour révéler la microstructure du revêtement, la moitié de la coupe utilisée pour observer la microstructure, est attaquée chimiquement avec une solution de réactifs de « Keller ». Cette dernière se compose d'un mélange d'eau, d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique. La composition classique de cette attaque est : 1mL de HF, 1,5 mL de HCl, 2,5mL de HNO_3 et 95mL d'eau déminéralisée. La durée d'attaque est généralement comprise entre 18s et 30s en fonction de la poudre projetée et du dosage des acides. Cette attaque chimique révèle les joints de grains de l'aluminium et les frontières entre les particules du dépôt cold spray. De même, une attaque chimique avec une solution « Nital » est utilisée pour révéler la microstructure du substrat en acier. La composition de cette attaque est : 4mL de HNO_3 et 96mL de C_2H_6O. Dans toute la suite du manuscrit, l'utilisation d'une attaque chimique sur une coupe métallographique est toujours indiquée dans la légende de la figure concernée. Par défaut, les microstructures sont non attaquées.

Les échantillons observés au MEB sont collés sur des porte-échantillons métalliques avec du ruban adhésif carboné. La résine est recouverte de laque d'argent. Une fois cette dernière sèche, la surface des échantillons est métallisée par une couche d'Au-Pd de 2nm. Si l'échantillon doit être de nouveau étudié (MO, MEB, …) par la suite, la laque d'argent est retirée à l'aide d'un coton-tige et le dépôt d'Au-Pd par un léger polissage à 1µm.

3.2.1.2. Obtention de lame mince

Grâce au consortium MATMECA, des lames minces sont fabriquées par la méthode du « lift-out » dans un MEB muni d'une colonne « Focused Ion Beam », ou FIB, de 30 kV équipée d'une source gallium (figure 2-34). Cet équipement se trouve dans les locaux du laboratoire MSSMAT de l'Ecole Centrale/Supélec. Il permet d'usiner des éprouvettes à des échelles fines grâce à l'émission d'un flux d'ion Ga^+ focalisé. En effet, ce flux d'ions permet de couper les liaisons entre les atomes donc une abrasion de la surface de l'échantillon. Les atomes libérés par l'abrasion et les ions gallium se redéposent à la surface de l'échantillon. Ces pollutions sont retirées par un polissage plus fin. De plus, ce flux ionise les atomes en surface de l'échantillon cible ce qui génère un plasma. Ce dernier émet des électrons et des ions qui sont recueillis par un détecteur. Une image en contraste ionique est ainsi obtenue. Cette dernière permet de contrôler l'usinage du FIB. En revanche, certains ions galium peuvent s'implanter dans le matériau de l'échantillon et peuvent provoquer une amorphisation locale du matériau.

La zone où la lame doit être extraite est repérée (figure 2-34.a) puis protégée par un dépôt carbone (figure 2-34.b). La surface est ensuite creusée grossièrement (figure 2-34.c et d). La lame est usinée (figure 2-34.e), puis le bras d'extraction soudé au dépôt carbone de la surface de l'échantillon par un autre dépôt carbone (figure 2-34.f). L'usinage de la lame est alors achevé puis le bras extrait délicatement la lame (figure 2-34.g). Cette dernière est placée sur un porte-lame en cuivre (Omniprobe, USA), préalablement usinée (figure 2-34.h). Un amincissement fin réduit l'épaisseur de la lame à environ une centaine de nanomètres, ce qui permet une observation optimale de la lame au MET.

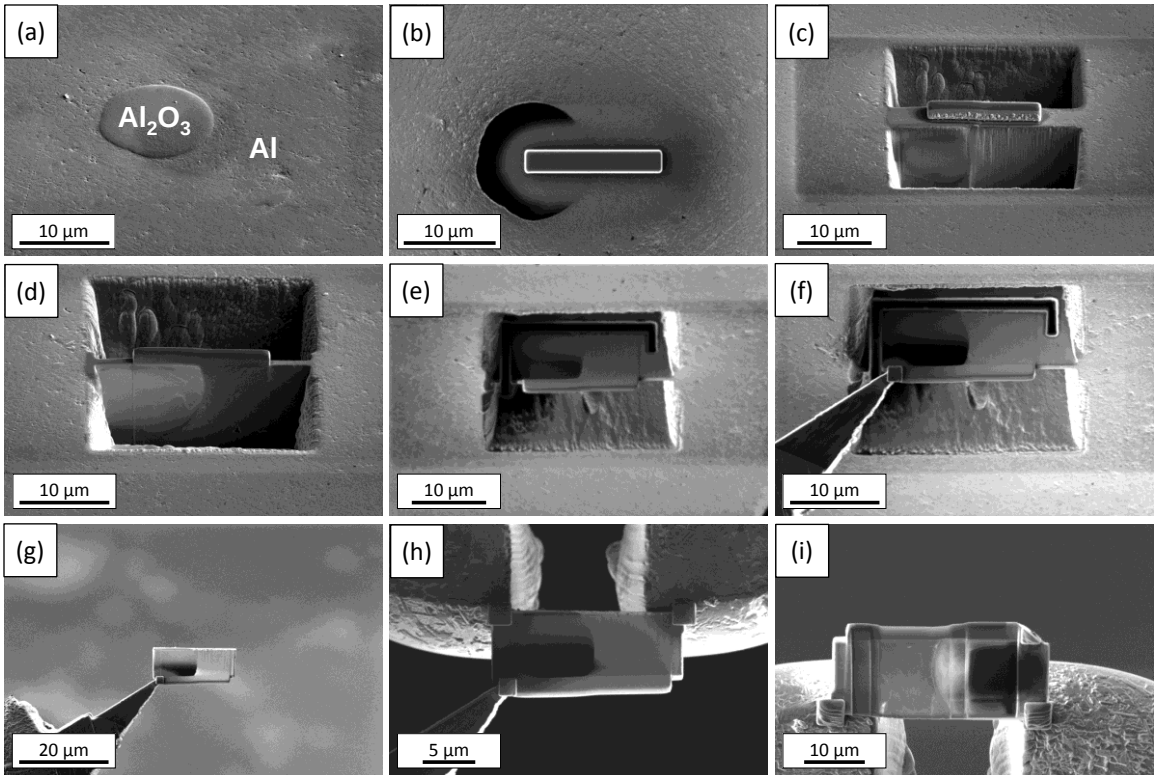


Figure 2-34 Usinage d'une lame mince par la méthode du « lift-out » par FIB : (a) sélection de la surface à étudier, (b) protection de la surface par un dépôt carbone, (c) et (d) amincissement grossier par FIB, (e) usinage de la lame, (f) et (g) extraction de la lame, (h) positionnement de la lame sur le support en cuivre, et (i) amincissement fin.

3.2.2. Observation microstructurale

3.2.2.1. Microscopie optique (MO)

Les échantillons sont observés avec deux microscopes optiques, noté MO dans le manuscrit. Le premier est un microscope Zeiss© Axiovert 450M© et le deuxième est un microscope Leica© DMI 5000©, plus récent. Ce dernier permet d'acquérir des cartographies d'images dans le plan (XY) de la coupe de l'échantillon et des images multifocus dans la direction Z, améliorant la netteté des images dans la profondeur. Une image multifocus est construite à partir d'une série d'images d'une même zone prises avec des mises au point différentes. L'alumine est translucide sur les images prises au microscope optique. Elle est difficilement discernable de la porosité des dépôts. L'observation au microscope optique permet un contrôle grossier de la microstructure des dépôts mais ne peut pas être utilisée pour son analyse fine.

3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation des microstructures des échantillons à fort grandissement nécessite l'utilisation de microscope à balayage, noté MEB dans le manuscrit. Plusieurs MEB sont utilisés dans cette étude, un microscope à balayage à pointe en tungstène (MEB) W LEO© 1450VP, et trois microscopes à balayage et à émission de champ (MEB-FEG), le MEB-FEG HR ZEISS© Gemini DSM982, le MEB-FEG FEI© Nova NanoSEM, et le MEB-FEG ZEISS© SIGMA 300. Tous ces microscopes sont équipés de détecteurs d'électrons secondaires (SE) et d'électrons rétrodiffusés (BSE). Ils sont aussi équipés d'un système de microanalyse X (EDS) sauf le MEB-FEG HR ZEISS© Gemini DSM982. Enfin, à l'exception du MEB LEO©, ils sont tous équipés d'un détecteur d'électrons secondaires « in Lens » situé à l'intérieur du canon d'électron. Les trois MEB-FEG permettent d'ailleurs de mélanger les différents signaux. Les signaux BSE et SE in Lens sont parfois ainsi combinés pour obtenir un compromis entre une information topographique et une autre chimique.

Les électrons secondaires donnent une bonne appréciation de la topographie de surface des échantillons. Le détecteur « in lens » possède une meilleure profondeur de champ que le détecteur SE placé dans la chambre mais les informations sur la topographie sont moins bonnes. La détection des électrons rétrodiffusés est privilégiée pour l'analyse des microstructures. Elle permet, en effet, d'obtenir un contraste chimique sur l'image, afin de mieux distinguer l'aluminium de l'alumine dans les dépôts Al-Al_2O_3. Des microanalyses X sur les échantillons sont aussi

réalisées pour déterminer les éléments présents dans certaines phases. Cette caractérisation permet de comparer plusieurs phases et facilite la quantification ultérieure à la microsonde électronique de Castaing.

3.2.2.3. Analyse des phases par rayons X

Chaque phase cristallographique d'un matériau peut être caractérisée par diffraction X. Le rayonnement $K_{\alpha 1}$ utilisé est obtenu à partir d'une anticathode de cuivre (λ_{Cu} = 1,540Å) et rendu monochromatique par un filtre. Il mesure environ 2x10mm^2 et pénètre dans l'aluminium sur une profondeur d'environ 40µm, estimée à partir d'un calcul de l'absorption du faisceau par l'aluminium. L'appareil utilisé est un Diffraktometer D500 Brucker© monté en configuration Brägg-Brentano, muni d'un détecteur linéaire gazeux PSD Elypse©. Il parcourt une plage d'angle situé entre 20° et 120° par pas de 0,032° avec une durée de 1,2s par pas. Lorsque ce rayon traverse le matériau à sonder, il peut être diffracté par le (ou les) plan(s) cristallographique(s) du matériau suivant la loi de Bragg (eq. 2-3). La distance d entre chaque plan cristallographique est connue. La variation de l'angle d'incidence du faisceau permet la variation du demi-angle θ entre le faisceau incident et le détecteur. Le nombre de plans en conditions de Bragg varie donc aussi, ce qui fait évoluer l'intensité du signal des rayons X mesuré par le détecteur.

$$2d.\sin\theta = n.\lambda \qquad \text{(Eq. 2-3)}$$

L'intensité du signal des rayons X diffractés est alors tracée en fonction de l'angle 2θ. Ce graphique, appelé diffractogramme, présente des pics caractéristiques d'une ou plusieurs phases cristallographiques du matériau. Il permet donc d'identifier ces phases dont les diffractogrammes sont connues. Une analyse semi-quantitative des phases présentes peut aussi être réalisée par cette technique.

3.2.2.4. Analyse chimique

Des microanalyses quantitatives X et des cartographies X sont réalisées grâce à une microsonde électronique de Castaing CAMECA© SX100. Cet appareil envoie un faisceau électronique sur l'échantillon. Le spectre de rayons X émis par l'échantillon est comparé à celui d'échantillons témoins permettant une quantification précise des éléments présents dans le matériau. Cette analyse est réalisée grâce à quatre spectromètres, chacun opérant dans une plage de longueur d'onde de rayons X donc pour la quantification de éléments donnés. La précision de la microsonde électronique de Castaing est de 1%pds en élément chimique et sa résolution spatiale est d'environ 1µm.

3.2.2.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les lames minces des dépôts cold spray sont étudiées au moyen du microscope électronique à transmission (MET) Tecnai F20-ST© (Thermo Ficher Scientific, USA) opérant à 200 kV et doté d'un canon à émission de champ. Il est équipé d'un système de balayage du faisceau (« Scanning Transmission Electron Microscopy » ou « STEM ») combiné à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (« High-Angle Annular Dark Field » ou « HAADF »), ce qui permet d'acquérir des images en contraste chimique en fonction du numéro atomique moyen du matériau (« Z-contrast images »). Grâce au mode STEM, il est possible de travailler en champ clair (« Bright Field » ou BF) ou en champ sombre (« Dark Field » ou « DF »). Le mode STEM est souvent associé à l'analyse chimique EDS grâce à un système de microanalyse de type EDAX. Le mode d'analyse principalement utilisé est le mode « line-scan » avec une taille de sonde d'environ 1nm. Des profils de concentrations sont ensuite calculés au moyen du logiciel « TEM Imagine & Analysis© » ou « TIA© » (FEI, USA).

Les observations en mode conventionnel (appelé aussi mode TEM) sont réalisées en mode champ clair (sélection du faisceau transmis uniquement) et les images, avec une large vue des lames, sont obtenues grâce à une caméra CCD Gatan© à grand angle de type Orius montée au-dessus de la chambre d'observation du microscope. Des observations en mode TEM haute résolution (HRTEM) sont également réalisées en utilisant une autre camera CCD Slow-scan située en dessous de la colonne du microscope. Les images obtenues en mode HRTEM permettent d'explorer la structure cristallographique des matériaux observés via l'exploitation des transformées de Fourier rapides (FFT) grâce au logiciel DigitalMicrograph© (Gatan©, USA).

Par ailleurs, grâce à un porte-échantillon spécial tomographie (inclinaison $\pm$ 80°) fabriqué par Gatan©, plusieurs projections de la même zone de l'échantillon peuvent être prises en inclinant l'échantillon suivant des angles différents. La série d'images obtenues (série dite « tiltée ») est ensuite utilisée pour reconstruire le volume 3D de la zone observée grâce à des routines installées sur le logiciel DigitalMicrograph©.

3.2.3. Analyse de la microstructure d'un dépôt

Dix images au grandissement x200 sont prises au MEB-BSE pour chaque revêtement. Une procédure d'analyse d'image automatique est implémentée sous ImageJ© pour traiter ces images. Cette procédure est résumée sur la figure 2-35. La résine est d'abord retirée de l'image. Grâce à différents seuillages, l'épaisseur, la porosité et la teneur en alumine du dépôt sont mesurées puis exportées et traitées sous Excel©.

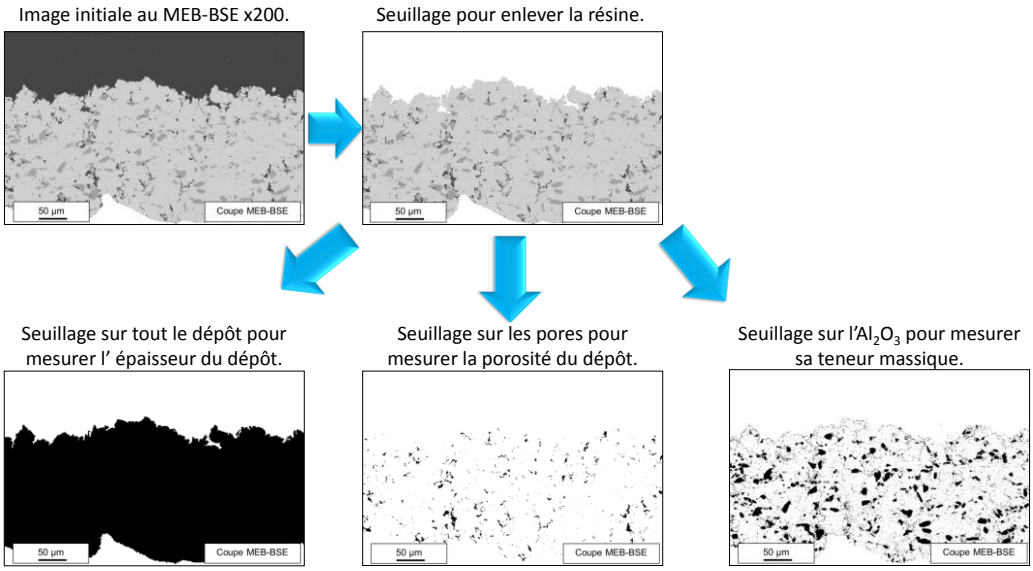


Figure 2-35 Procédure d'analyse d'image des dépôts cold spray.

3.2.4. Mesure de microdureté

Les mesures de microdureté sont effectuées sur des échantillons enrobés, coupés puis polis jusqu'à 1µm. Le polissage par OPS n'est pas réalisé car il peut affecter la mesure de dureté pour certains matériaux. De même, des échantillons de poudres sont enrobés puis polis jusqu'à 1µm.

La microdureté des revêtements et des poudres est mesurée à l'aide d'un microduromètre MicroMet 5124© Vickers de la marque Buehler©. Lors de la mesure, une pointe en diamant de type Vickers (pointe de type pyramidale à base carrée), s'applique sur la surface du matériau à analyser pendant 10s. La charge de l'indenteur, exprimée en grammes, est choisie pour laisser une empreinte suffisamment grande dans le matériau mais pas trop grande, ni profonde pour éviter que la résine n'affecte la mesure de dureté. La charge est fixée à 10g pour les poudres et à 100g pour les dépôts. Du fait de sa très faible granulométrie, la poudre d'Al sphérique fin nécessite une charge de 0,5g. Une fois l'indentation effectuée, les diagonales de l'empreinte carrée laissée par la pointe, sont mesurées et moyennées. Connaissant la force F en Newton utilisée et la moyenne d des longueurs diagonales de l'empreinte en mm, la dureté HV est calculée par la relation (eq. 2-4).

$$HV = \frac{2F.\sin(\frac{136°}{2})}{g.d^2} \cong 0{,}189.\frac{F}{d^2} \qquad \text{(Eq. 2-4)}$$

Dix empreintes sont réalisées sur chaque revêtement. Chaque empreinte est suffisamment espacée des autres empreintes pour éviter que cette empreinte ne soit affectée par les autres. De même, dix empreintes de l'indenteur sont réalisées dans dix particules de poudre différentes. La dureté de la poudre ou du revêtement correspond à la dureté moyenne mesurée sur ces dix empreintes. Plusieurs séries de dix empreintes sont comparées sur certains dépôts pour s'assurer de la reproductibilité des mesures de microdureté.

3.3. Caractérisation de l'adhérence par plot collé

L'essai de « plot collé » permet de mesurer l'adhérence d'un dépôt sur un substrat. Cet essai est réalisé selon la norme ASTM C633-1 intitulée : « Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings » [ASTM17]. Cette norme impose le suivi d'un grand nombre d'étapes pour préparer les plots collés et

interpréter les résultats obtenus. Cette interprétation peut s'avérer compliquée, du fait de l'utilisation d'une colle qui peut affecter les résultats obtenus.

Un « plot collé » est une éprouvette cylindrique de 25mm de diamètre. C'est un assemblage (figure 2-36) composé d'une pastille en acier (substrat) revêtue d'un revêtement et de deux pions en acier inoxydables APX X16CrNi16-2 (Aubert&Duval, France). La géométrie améliorée des pions, proposée par Han et al. [HAN93], est choisie. L'ensemble est collé au moyen d'une colle époxy mono-composant DELO-MONOPOX© AD286 - 440G/310ML (DELO, Allemagne). Le plot est ensuite tiré par une machine de traction. La contrainte à rupture permet de caractériser l'adhérence du dépôt.

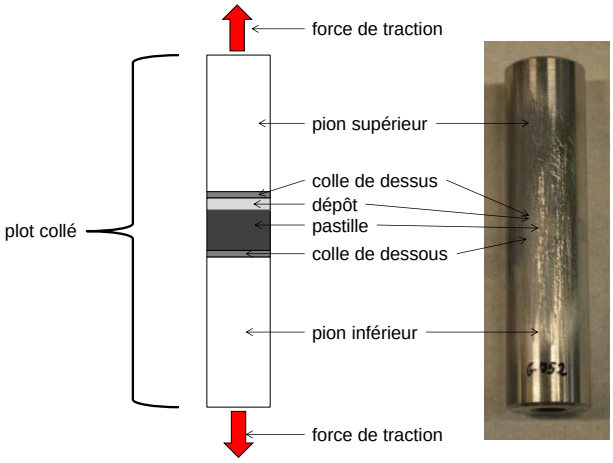


Figure 2-36 Représentation schématique d'un plot collé.

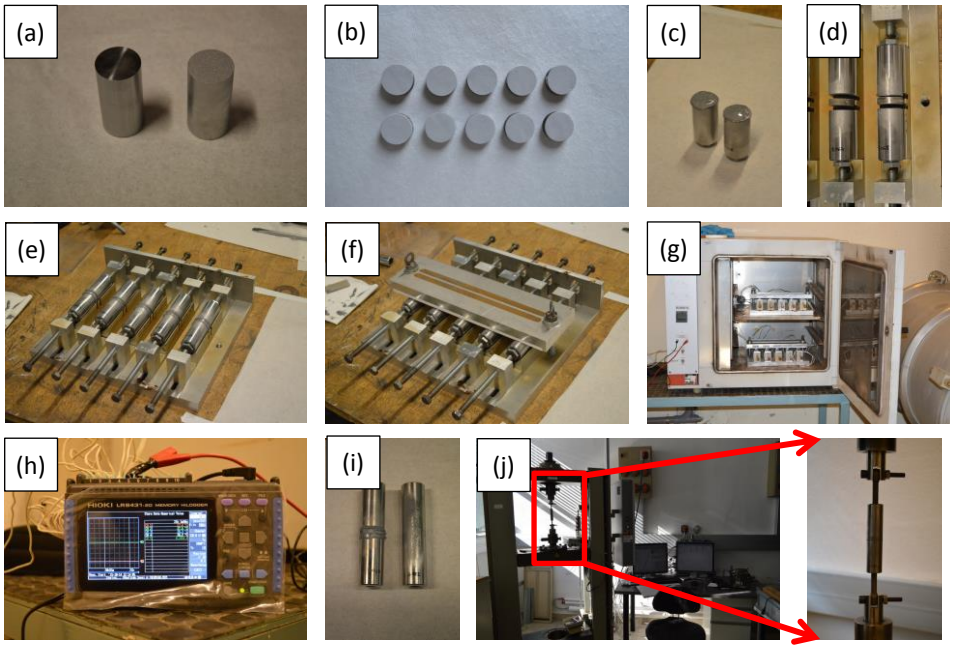


Figure 2-37 Procédure de fabrication des plots collés : (a) sablage des pions, (b) sablage des pastilles, (c) et (d) collage des pions, (e) et (f) alignement des plots collés, (g) traitement thermique dans le four, (h) contrôle de la température par le Hioki©, (i) ébavurage de la colle excédentaire, et (j) traction d'un plot collé.

Pour préparer un plot collé, la surface des pions (figure 2-37.a) et la surface non revêtue des pastilles (figure 2-37.b) sont sablées à l'aide de corindon d'une granulométrie de 300µm. La colle est ensuite appliquée sur chaque surface sablée des pions (figure 2-37.c). L'assemblage pions-pastille est placé dans un montage qui assure l'alignement du plot collé (figure 2-37.d, figure 2-37.e et figure 2-37.f). Chaque montage peut contenir cinq plots collés. Comme seulement deux montages sont disponibles, dix plots collés sont préparés par jour. Les montages sont ensuite placés dans un four convectif de la marque Heraeus© produit en Allemagne (figure 2-37.g). Ils sont chauffés jusqu'à 150°C puis maintenus pendant 2h à cette température. Le four est éteint et les montages refroidissent pendant la nuit. Plusieurs thermocouples sont placés sur les montages pour contrôler l'évolution de la température au cours du traitement thermique. Cette dernière est enregistrée à l'aide d'un dispositif de visualisation et d'enregistrement de la température, Hioki© LR8431-20 produit au Japon (figure 2-37.h). Le lendemain, les montages sont enlevés du four puis

démontés. Sur chaque plot collé, la colle excédentaire est délicatement limée, à la lime et au papier abrasif de grade 1200 (figure 2-37.i). Chaque plot est sollicité en traction sur une machine Ziwck/Roell 1474 équipée d'une cellule de force de 100kN (figure 2-37.j). Une précharge de 50N est appliquée pour aligner le montage au début de l'essai. La vitesse de précharge est de 3mm.s^{-1} et la vitesse d'essai est de 10^{-3}mm.s^{-1}. La mesure de la contrainte à la rupture permet de caractériser l'adhérence de l'éprouvette. Tous les plots collés du même revêtement sont soumis à l'essai de traction le même jour. Des photos de tous les faciès de rupture sont prises après essai. L'adhérence du dépôt correspond à la moyenne des contraintes à la rupture obtenues sur au moins cinq éprouvettes.

3.4. Caractérisation du comportement en corrosion

3.4.1. Essai d'immersion

Un essai d'immersion est réalisé pour caractériser le comportement d'un revêtement en milieu salin. Des substrats carrés de 25x25mm^2, sont recouverts d'un dépôt cold spray. Deux échantillons sont produits par condition étudiée. Chaque échantillon est pesé et mesuré avant l'essai. Du silicone neutre est ensuite appliqué sur un tube transparent en PVC de 20mm de diamètre et de 100mm de hauteur. Un tube est collé sur chaque échantillon grâce au silicone. Il est nécessaire de bien appuyer sur le tube à cette étape et de le tourner légèrement pour assurer une bonne étanchéité du silicone à l'interface dépôt-tube. Le silicone est laissé sécher pendant une nuit. Le tube est rempli le lendemain de 20mL d'eau salée à 0,5mol.L^{-1}, préparée à partir de NaCl solide pur à 99,2% et d'eau déminéralisée. Le niveau initial de l'eau est noté à l'aide d'un marqueur noir. Les fuites d'eau éventuelles sont rebouchées par du silicone frais, qui est laissé sécher 3-4h. Le tube est à nouveau rempli d'eau. Aucune fuite n'est alors constatée. Chaque tube est recouvert d'un film plastique transparent pour éviter l'évaporation et le développement de bactéries dans l'électrolyte. Tous les échantillons sont placés dans une caisse fermée. Cette dernière est rangée dans une armoire fermée pour isoler les échantillons de la lumière du jour afin de limiter l'apparition d'algues. La caisse est placée sur des mousses pour éviter toute vibration des échantillons ou d'éventuels mouvements de la caisse.

Figure 2-38 Description de l'essai d'immersion.

Des photos de la surface des échantillons sont prises régulièrement pour observer l'évolution de la corrosion à la surface des revêtements (figure 2-39). De l'eau déminéralisée est rajoutée pour compléter l'eau dans les tubes et contrebalancer l'évaporation. A la fin de l'essai, l'eau est évacuée. Le tube et le silicone sont retirés le plus délicatement possible. Des photos des échantillons sont prises avant et après élimination de l'eau salée, ainsi qu'après séchage. Aucun développement d'algues ou de bactéries n'est observé lors de ces essais.

Figure 2-39 Photos de la surface des échantillons en fonction du temps lors de l'essai d'immersion. Le disque observé mesure 20mm de diamètre.

3.4.2. Essai de brouillard salin

L'essai de brouillard salin est réalisé sur le site d'ArcelorMittal situé à Maizières-lès-Metz selon avec la norme ASTM B117 intitulée « Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus » [ASTM16]. Des échantillons

revêtus mesurant 75x75x6mm^3 sont, tout d'abord, mesurés et pesés. Trois échantillons par condition de projection sont utilisés. Une rayure de largeur 1mm environ est réalisée sur un des trois échantillons. L'envers et les bords de chaque échantillon sont recouverts de ruban adhésif pour protéger ces zones non revêtues de la corrosion. Les bords du dépôt sont aussi recouverts de ruban adhésif pour éviter un couplage anodique avec l'acier nu des bords de l'échantillon. Tous les échantillons sont placés dans une enceinte QFOG CCT1 pour être soumis à un brouillard salin continu (figure 2-40). La solution utilisée pour cet essai, est une solution d'eau salée avec 5% de NaCl. Le pH de la solution se situe entre 6,5 et 7,2. La température de l'enceinte est régulée à 35±2°C. Le débit de la solution d'eau salée est fixé à 1,5±0,5ml.h^{-1}.

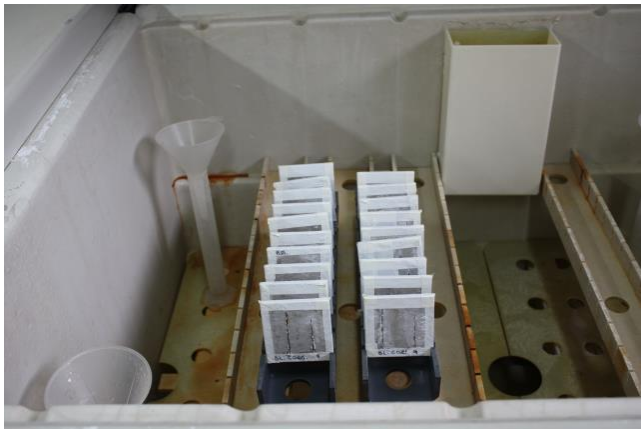


Figure 2-40 Dispositif de l'essai de brouillard salin.

Des photos de la surface des échantillons rincés puis séchés, sont prises à intervalle régulier pour évaluer l'évolution de la corrosion du revêtement au cours du temps (figure 2-41). Deux campagnes d'essai sont menées. La première campagne d'essai a duré 90 jours et la deuxième seulement 67 jours. Cette durée plus courte est jugée suffisante au regard du peu d'évolution de la corrosion entre le 60ème jour et le 90ème jour de la première campagne.

A la fin de l'essai, les échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée, séchés puis pesés. La perte de masse au cours de l'essai est alors calculée pour chaque échantillon.

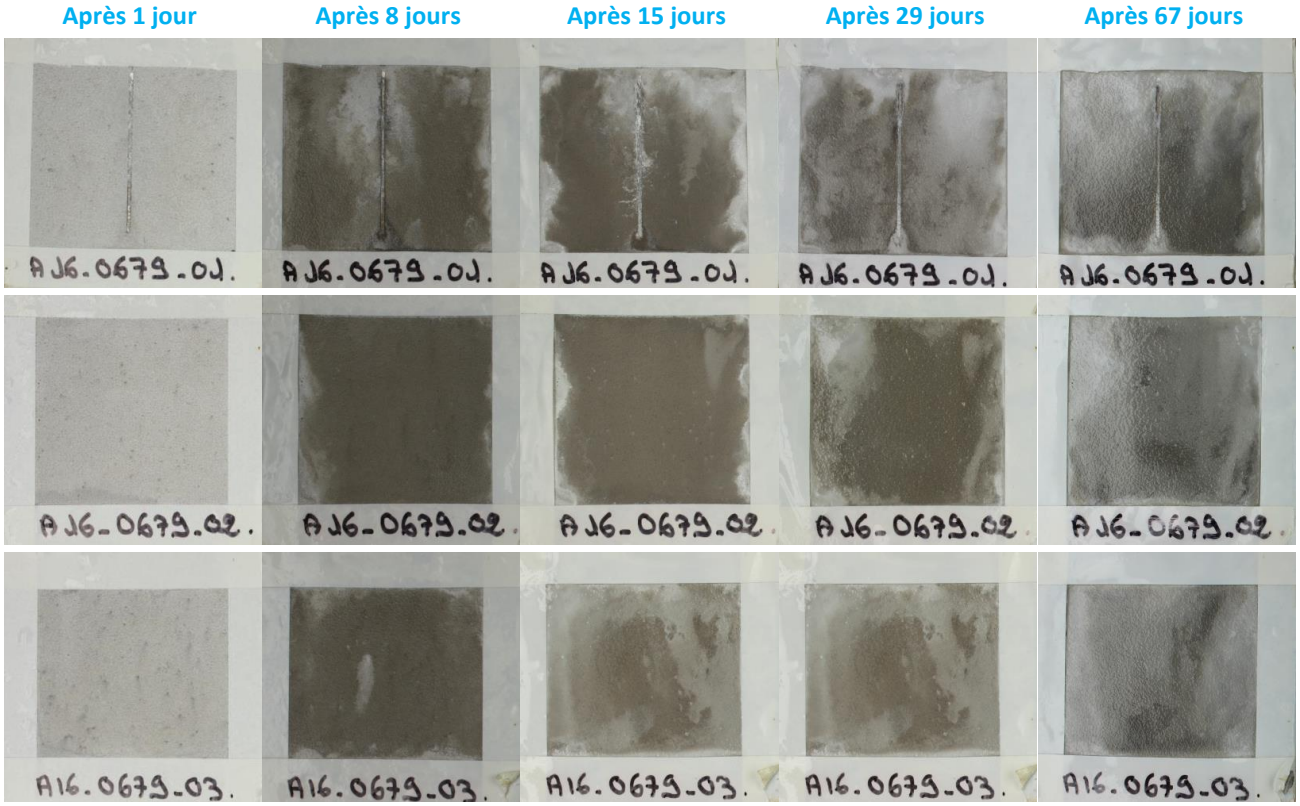


Figure 2-41 Photos de la surface des revêtements pendant l'essai de brouillard salin. La surface corrodée mesure environ 50x50mm^2.

3.4.3. Essais électrochimiques

Des essais de polarisation sont réalisés sur le site d'ArcelorMittal situé à Maizières-lès-Metz selon la norme ASTM G5-14, intitulée « Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements » [ASTM14]. Ces essais sont effectués dans une solution de NaCl5% à un pH de 7. Le montage de cet essai est constitué de trois électrodes, une électrode de référence au calomel saturé, une électrode auxiliaire en platine et l'électrode de travail qui est l'échantillon à analyser (figure 2-41). Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat Bio-Logic© (France), qui fait varier le potentiel entre l'électrode de travail et de référence, ou le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode auxiliaire est essentielle pour s'assurer qu'aucune intensité significative ne traverse l'électrode de référence [BER02]. Lors d'un essai de polarisation, on fait décroître de manière continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail à une vitesse de $1mV.s^{-1}$. La courbe de polarisation montre le logarithme de la densité de courant mesurée, $\log|J|$, en fonction du potentiel imposé E par rapport à l'électrode de référence.

Parallèlement aux essais de polarisation, sont effectués des essais de chronovoltamétrie. Tout d'abord, chaque échantillon est laissé, pendant 5min, à l'abandon c'est-à-dire qu'aucun courant ne traverse l'électrode de travail. Le potentiel mesuré à l'équilibre permet de vérifier le caractère anodique des revêtements par rapport à l'acier.

Chaque échantillon est ensuite mis à l'anode et son oxydation est forcée par le passage d'un courant imposé de 100µA/cm² pendant 6 jours. La polarisation anodique force la dissolution de la couche de produits de corrosion formée. C'est l'essai de chronovoltamétrie. L'évolution du potentiel entre l'échantillon et l'électrode de référence, est enregistrée. Si le dépôt n'assure plus sa protection cathodique, le potentiel mesuré prend la valeur du potentiel de l'acier. Dans le cas contraire, le potentiel reste inférieur à celui de l'acier.

Au bout de 6 jours d'essai, l'essai de chronovoltamétrie est arrêté. Le potentiel d'abandon est de nouveau mesuré pour évaluer la dégradation du revêtement. Les échantillons sont laissés à l'abandon pendant 24h avec mesure du potentiel.

Un deuxième essai de chronovoltamétrie est enfin réalisé dans les mêmes conditions (soit 100µA/cm² dans Nacl5% à pH=7) pendant six jours.

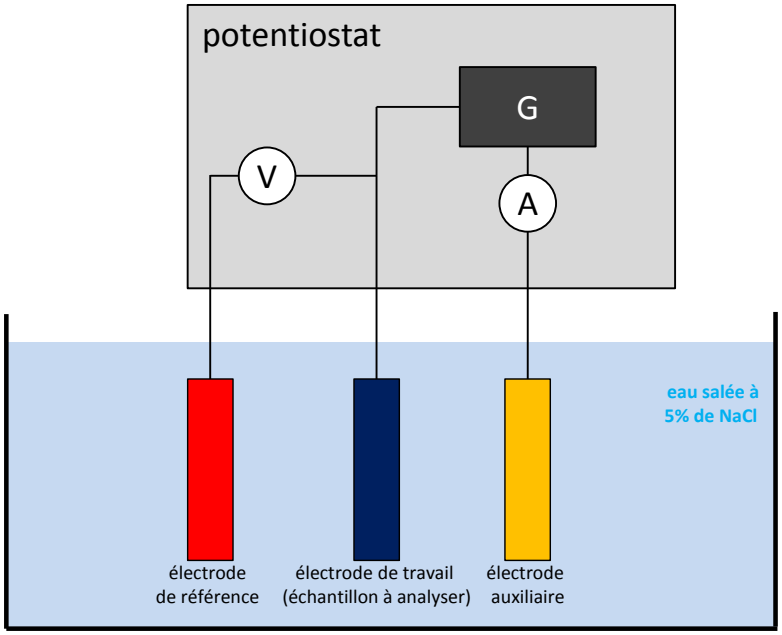


Figure 2-42 Schéma de principe de l'essai de polarisation.

Conclusion sur les matériaux et procédés

L'ensemble des poudres de la thèse sont présentées dans ce chapitre. Leurs morphologies, leurs granulométries et leurs propriétés sont rappelées dans le glossaire du tableau 2-9. Les principales caractéristiques des deux types de substrats en acier, sont décrites dans tableau 2-10. A partir de ces matériaux, des revêtements sont élaborés par cold spray. Les différents paramètres d'élaboration, ainsi que la caractérisation des paramètres d'impact (vitesse et température de la particule et température du substrat) sont abordés dans ce chapitre. Enfin, les techniques de caractérisation de la microstructure et des propriétés des revêtements, y sont aussi résumées.

Glossaires :

Tableau 2-9 Résumé des caractéristiques des poudres de la thèse.

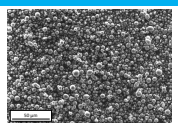
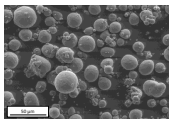
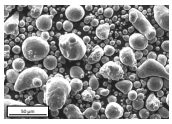
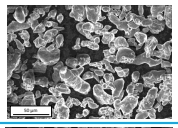
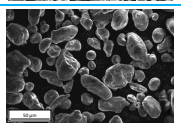
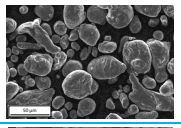
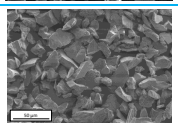
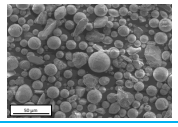
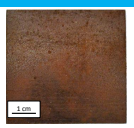
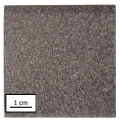
poudre	fournisseur	morphologie	granulométrie	dureté HV0,01	dureté HV0,0005	Photos
Al sphérique fin (Al sph. fin)	Poudres Hermillon	sphérique	[-10 +2µm]	-	27±3	
Al sphérique (Al sph.)	Poudres Hermillon	sphérique	[-32 +11µm]	28±2	35±5	
Al sphérique grossier (Al sph. grossier)	Poudres Hermillon	sphérique	[-77 +31µm] après tamisage	32±2	31±2	
Al irrégulier (Al irr.)	ECKA Granules	sphéroïdale	[-45 +11µm]	28±2	-	
AlMg	Toyal	sphéroïdale	[-53 +16µm]	76±6	-	
AlZn	Toyal	sphéroïdale	[-50 +15µm]	35±3	-	
Al_2O_3 anguleux (Al_2O_3 ang.)	Saint-Gobain	anguleuse	[-35 +10µm]	> 2000	-	
Al_2O_3 sphérique (Al_2O_3 sph.)	Saint-Gobain	sphérique	[-26 +10µm]	> 2000	-	

Tableau 2-10 Résumé des caractéristiques des substrats de la thèse.

substrat	Etat de surface	Calamine en surface ?	Rugosité Ra (µm)	Photos
Substrat BL	Plane avec défauts de laminage (sillons, cratères, etc.)	oui	2±0	
Substrat G	Sa2,5 chaotique	traces	14±1	

Références bibliographiques

[AFN06] AFNOR, PR NF EN 10248-1 - Palplanches laminées à chaud en aciers non alliés - Partie 1 : conditions techniques de livraison, juin 2006.

[ASTM14] ASTM, G5-14: Standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements, 2014.

[ASTM16] ASTM, B117-16 : Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, 2016.

[ASTM17] ASTM, C633-13 : Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings, 2017.

[BAL05] Balani, K.; Laha, T.; Agarwal, A.; Karthikeyan, J.; Munroe, N., « Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating », Surface and Coating Technology, vol. 195, no. 2–3, p. 272–279, May 2005.

[BER02] Béranger, G.; Mazille, H., Corrosion des métaux et alliages, Lavoisier, 2002.

[BLO15] Blochet Q., « 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') », Thèse de doctorat, Mines ParisTech, déc. 2015.

[BRE92] Brewster, M. Q., Thermal radiative transfer and properties, Wiley, 1992.

[C2P00] « C2P - Centre de Compétence en Procédés de Projection », [en ligne] http://www.mat.mines-paristech.fr/Equipements/Elaboration-et-traitements-thermiques/CAPS-COLD-SPRAY/ (consulté le 30 novembre 2017).

[CEN00] « Centre des Matériaux », [en ligne] http://www.mat.mines-paristech.fr/ (consulté le 30 novembre 2017).

[DEL15] Delloro, F., « Méthodes morphologique et par éléments finis combinées pour une nouvelle approche de la modélisation 3D du dépôt par projection dynamique par gaz froid (« cold spray »)», Thèse de doctorat, Mines ParisTech, juil. 2015.

[GIR14] Giraud, D., « Étude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes "Aluminium/Polyamide6,6" et "Titane/TA6V" », Thèse de doctorat, Mines ParisTech, juin 2014.

[HAN93] Han, W.; Rybicki, E. F.; Shadley, J. R., « An improved specimen geometry for ASTM C633-79 to estimate bond strengths of thermal spray coatings », Journal Thermal Spray Technology, vol. 2, no. 2, p. 145–150, Jun. 1993.

[HEI14] Heimann, R.B.; Kleiman, J. I.; Litovsky, E.; Marx, S.; Ng, R.; Petrov, S.; Shagalov, M.; Sodhi, R. N. S.; Tang, A., « High-pressure cold gas dynamic (CGD)-sprayed alumina-reinforced aluminum coatings for potential application as space construction material », Surface and Coatings Technology, vol. 252, p. 113‑119, Aug. 2014.

[HEL06] Helfritch, D.; Champagne, V., « Optimal particle size for the cold spray process », in: Thermal spray 2006, International Thermal Spray Conference, Seattle, 15-18 May 2006, vol. 6, p. 103‑107.

[JOD06] Jodoin, B.; Raletz, F.; Vardelle, M., « Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method », Surface and Coatings Technology, vol. 200, no 14-15, p. 4424‑4432, Apr. 2006.

[KAI07] Kairet, T., « A contribution to the study of cold gas dynamic spraying of copper : influence of the powder characteristics on the mechanical properties of the coating », Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, 2007.

[LI08] Li, W.Y.; Zhang, C.; Guo, X. P.; Zhang, G.; Liao, H. L.; Li, C.-J.; Coddet, C., « Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying », Materials & Design, vol. 29, no 2, p. 297‑304, 2008.

[MON13] Monchau, J.-P., « Mesure d'émissivité pour la thermographie infrarouge appliquée au diagnostic quantitatif des structures », Thèse de doctorat, Université Paris Est, 2013.

[MOO00] Moore, R. E., « Properties », in Ceramics and glasses, vol. 4, ASM International.

[MUR90-1] Murray, J. L., « Al-Zn (Aluminum-Zinc) », in : Binary alloy phase diagrams, ASM International., vol. 1, ed. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, 1990, p. 239–241.

[MUR90-2] Murray, J. L., « Al-Mg (Aluminum-Magnesium) », in : Binary alloy phase diagrams, ASM International., vol. 1, ed. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, 1990, p. 169–171.

[SZA00] Szabó, P. J.; Dénes, É., « SEM-EDS Investigation of scale formation on low carbon, low alloy steel », Microchimica Acta, vol. 132, no. 2–4, p. 345–348, Apr. 2000.

[VIL15] Villafuerte, J., Modern Cold Spray : materials, process and applications, Springer, 2015.

[WRI85] Wriedt, H. A., « The Al-O (Aluminum-Oxygen) system », Bulletin alloy phase diagrams, vol. 6, no. 6, p. 548-553, Dec. 1985.

Chapitre 3 : Elaboration de microstructures différenciées

CHAPITRE 3 : ELABORATION DE MICROSTRUCTURES DIFFERENCIEES 93

INTRODUCTION 97

1. ELABORATION DE DEPOTS A BASE DE POUDRES D'ALUMINIUM PUR 97

1.1. Influence des paramètres du procédé 97
1.1.1. Influence de la pression du gaz de projection 98
1.1.2. Influence de la température du gaz de projection 98
1.1.3. Influence de la distance de projection 99
1.1.4. Influence de la direction de laminage 100
1.1.5. Conclusion sur l'influence des paramètres de projection 101

1.2. Influence de la granulométrie de la poudre 101
1.2.1. Projection des poudres 101
1.2.2. Microstructure des revêtements 102

1.3. Influence de la morphologie de la poudre 104
1.3.1. Caractérisation macroscopique des revêtements 104
1.3.2. Analyse microscopique 104

1.4. Influence de la rugosité du substrat 106
1.4.1. Aspects macroscopiques 106
1.4.2. Microstructure des revêtements en fonction du substrat 107

1.5. Conclusion sur l'effet de la poudre d'aluminium projetée 108

2. ELABORATION DE DEPOTS A BASE DE POUDRES AL-AL_2O_3 108

2.1. Effet de la forme de l'alumine 109
2.1.1. Aspects macroscopiques 109
2.1.2. Microstructure en fonction de la morphologie de l'alumine 110

2.2. Effet du taux massique d'alumine 111
2.2.1. Aspects macroscopiques 111
2.2.2. Mesure du taux massique d'alumine 112
2.2.3. Microstructure en fonction du taux d'alumine 113

2.3. Effet de l'épaisseur du revêtement 113

2.4. Effet de la rugosité du substrat 115
2.4.1. Aspects macroscopiques 115
2.4.2. Microstructure des dépôts en fonction du substrat 116

2.5. Dureté des dépôts Al-Al_2O_3 117

2.6. Conclusion sur l'effet de l'ajout d'alumine 118

3. ELABORATION DE DEPOTS A BASE DE POUDRES D'ALLIAGE D'ALUMINIUM 118

3.1. Conditions de projection 118

3.2. Effet de la dureté de la poudre sur la microstructure 119

3.3. Conclusion sur l'effet de la dureté de la poudre projetée 120

4. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES SPLATS D'ALUMINIUM ET D'ALUMINE 120

4.1. Analyse morphologique des splats 120
4.1.1. Taux d'écrasement 120
4.1.2. Taux d'enfoncement 122

4.2. Ecrasement de particules d'aluminium sur un substrat en acier 122

4.3. Ecrasement de particules d'aluminium sur un substrat en alumine 123

4.3.1. Influence de la rugosité du substrat 123
4.3.2. Influence de la morphologie de la particule 124
4.3.3. Influence de la taille de la particule 125

4.4. Enfoncement de particules d'alumine dans un substrat en aluminium 125

4.4.1. Sous-couche d'aluminium 125
4.4.2. Influence de la morphologie de la particule d'alumine 126
4.4.3. Influence de la taille de la particule 128

4.5. Conclusion sur l'étude morphologique des splats 128

5. ETUDE DES PARAMETRES D'IMPACT 128

5.1. Vitesse d'impact des particules 128

5.1.1. Traitement des cartographies de vitesse 129
5.1.2. Analyse du jet de particules 130
5.1.3. Influence de la poudre projetée 133
5.1.4. Comparaison entre vitesses expérimentale et simulée 136

5.2. Température des particules à l'impact 137

5.3. Température du substrat pendant la projection 137

5.3.1. Rôle de la poudre 137
5.3.2. Rôle de la buse 139
5.3.3. Rôle du substrat 139

5.4. Conclusion et résumé des paramètres d'impact 140

CONCLUSION SUR L'ELABORATION DE MICROSTRUCTURES DIFFERENCIEES 141

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 142

Introduction

Les paramètres cold spray sont souvent interdépendants donc difficiles à optimiser. Elaborer des microstructures différenciées nécessite de les faire varier. Ils se classent en deux grandes familles, les paramètres « procédé » et les paramètres « matériaux » [VIL15]. L'influence des paramètres « procédé » sur les dépôts d'aluminium pur est étudiée dans la première partie de ce chapitre. Ces paramètres sont ensuite fixés dans toute la suite du manuscrit (sauf mention contraire). De même, l'épaisseur du dépôt est fixée aussi à 200µm environ. En s'affranchissant des paramètres du procédé, la première partie se concentre ensuite sur le rôle de paramètres matériau liés à la poudre d'aluminium et au substrat, sur la microstructure du dépôt. Toutes les microstructures présentées dans ce chapitre sont non attaquées, sauf mention contraire.

L'ajout de poudres céramiques dans les poudres métalliques est un moyen efficace pour améliorer les propriétés des dépôts cold spray. Différents types de renforts sont ajoutés aux poudres d'aluminium, comme le nitrure de titane [LI08-2], le carbure de bore [SAN06] ou encore le carbure de silicium [BLO15, SAN08]. Néanmoins, l'alumine [IRI07] est considérée comme le renfort idéal pour les poudres d'aluminium. En effet, cette céramique est inerte vis-à-vis de la corrosion, densifie les dépôts d'aluminium et améliore ses propriétés mécaniques comme la résistance à l'usure [SPE09]. Dans la deuxième partie de ce chapitre est décrite l'élaboration de dépôt composite d'aluminium-alumine suivant la forme de l'alumine retenue, sa proportion massique et le substrat utilisé.

Les alliages d'aluminium sont utilisés couramment dans l'industrie, notamment en projection thermique. Ils possèdent, par définition, des propriétés différentes de celles de l'aluminium pur [WAN14]. Ils n'ont pas le même comportement en projection cold spray et produisent des dépôts différents des dépôts d'Al pur. Les microstructures d'alliages d'aluminium AlMg et AlZn, sont décrites dans la troisième partie de ce chapitre.

La quatrième partie de ce chapitre détaille les morphologies des particules élémentaires projetées sur différents types de substrats. L'objectif de cette partie est d'observer et de quantifier la déformation des différents matériaux (Al, Al_2O_3 et acier) lors de la projection par cold spray. L'influence de la rugosité et celle de la dureté de surface du substrat sont aussi soulignées. Ces morphologies sont comparées à celles produites par simulation numérique dans le chapitre 5 pour valider les modèles matériau. Dans la cinquième partie de ce chapitre sont déterminés les paramètres d'impact des particules comme la vitesse et la température des particules, ou encore la température du substrat lors de la projection. Ces grandeurs régissent les interactions des particules de poudre entre elles et avec le substrat. Elles sont utilisées comme paramètre d'entrée de la simulation numérique (voir le chapitre 5).

1. Elaboration de dépôts à base de poudres d'aluminium pur

Dans cette partie est présentée l'élaboration des dépôts cold spray à base de poudre d'aluminium pur. Tout d'abord, les paramètres du procédé sont étudiés avant d'être fixés. Le rôle de la morphologie de la poudre d'aluminium et celui de la rugosité du substrat sont ensuite présentés.

1.1. Influence des paramètres du procédé

L'influence de quatre paramètres du procédé (indiqués par un point d'interrogation dans le tableau 3-1), est présentée dans cette section. Les autres paramètres sont fixés. Pour chaque jeu de paramètres, un unique cordon d'Al irrégulier est projeté sur des substrats BL et G. Une petite différence de masse sur un seul cordon implique une plus grande différence de masse sur un surfaçage (dizaines de cordons). Pour chacun des paramètres étudiés, une inspection visuelle des cordons ainsi qu'une mesure de leur masse et de leur épaisseur au micromètre, sont réalisées.

Tableau 3-1 Paramètres du procédé de projection cold spray.

Nature du gaz de projection	N_2	Type de buse	33PBI
Pression du gaz de projection (MPa)	?	Angle de projection	90°
Température du gaz de projection (°C)	?	Distance de projection (mm)	?
Débit cold spray ($m^3.h^{-1}$)	Fonction de la pression	Vitesse d'éclairement ($mm.s^{-1}$)	200
Proportion de gaz de projection (-)	7%	Nombre de passage de la buse	1
Vitesse de rotation du disque ($tr.min^{-1}$)	5	Pas de recouvrement (mm)	-
Débit massique de poudre ($g.min^{-1}$)	9,1±0,5	Direction de laminage	?

1.1.1. Influence de la pression du gaz de projection

La pression du gaz de projection détermine la vitesse du gaz donc celle des particules. Plus la pression est élevée, plus la vitesse des particules donc leur énergie cinétique à l'impact augmente [WU05]. Une trop grande énergie cinétique favorise le rebond de la particule et une trop faible énergie cinétique ne permet pas l'adhésion des particules [SCH06]. Dans les deux cas, le dépôt ne se forme pas. La pression du gaz est donc liée au rendement des dépôts aluminium par cold spray [LEE08]. Trois pressions sont essayées (tableau 3-2).

Tableau 3-2 Influence de la pression du gaz de projection.

Paramètres de projection	
Pression du gaz de projection (MPa)	**2,0MPa ; 2,5MPa : 3,0MPa**
Température du gaz de projection (°C)	400°C
Distance de projection (mm)	30mm
Direction de laminage (-)	⊥

Trois cordons sont réalisés sur substrat BL (figure 3-1.a) et sur substrat G (figure 3-1.b). De l'écaillage fin est observé sur les dépôts du substrat BL. Ces écailles proviennent soit d'une mauvaise adhérence du dépôt sur la calamine, soit d'un écaillage de la calamine lors de la projection. Le cordon réalisé à une pression de 2,5MPa est le plus large. Il est aussi plus homogène en largeur et en épaisseur. Ses bords sont mieux délimités. Peu d'écailles sont observées sur les cordons obtenus à cette pression sur substrat BL. Visuellement, une pression de gaz de 2,5MPa est à privilégier.

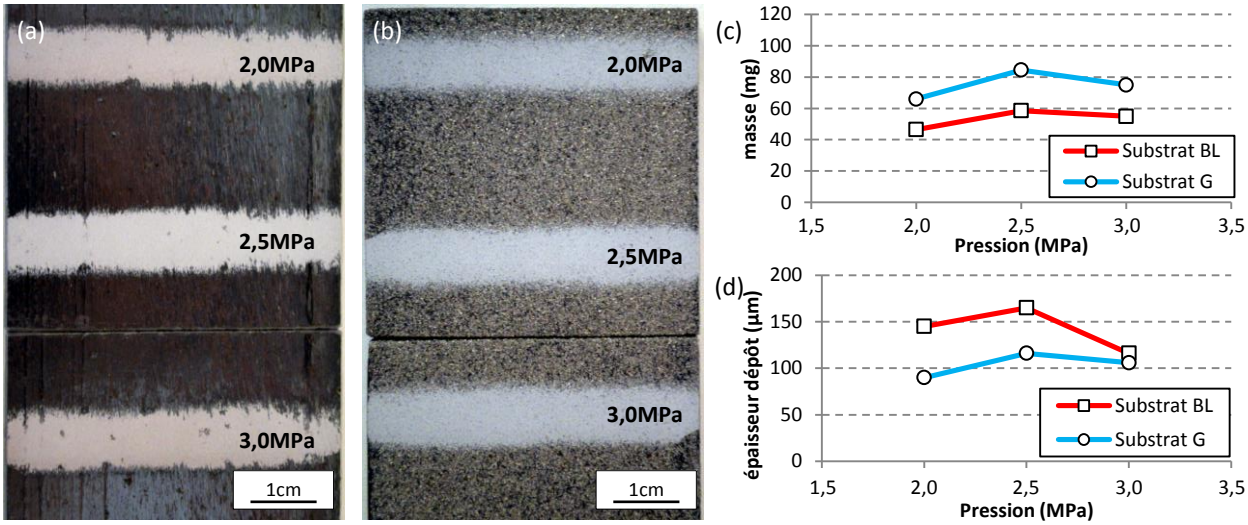


Figure 3-1 Influence de la pression du gaz de projection sur les cordons cold spray d'Al irrégulier : photos des cordons sur substrat BL et (b) sur substrat G, (c) masse des cordons et (d) épaisseur des cordons.

L'examen visuel est complété par une mesure de la masse (figure 3-1.c) et de l'épaisseur du dépôt (figure 3-1.d). Indépendamment de la pression utilisée, le dépôt est plus épais mais moins lourd sur le substrat BL que sur le substrat G. Cette différence de masse peut s'expliquer par l'écaillage des dépôts réalisés sur substrat BL ou par une compacité plus élevée du dépôt sur substrat G.

L'épaisseur et la masse du dépôt sont maximales à 2,5MPa. Cette observation confirme les conclusions de l'inspection visuelle. Une pression inférieure implique une énergie cinétique insuffisante des particules de poudre pour assurer leur adhésion au substrat ou au dépôt en construction. L'épaisseur et la masse déposées sont donc plus faibles. De même, une pression supérieure conduit à une énergie cinétique des particules plus élevée. Elle entraîne ainsi un plus grand nombre de rebonds de particules donc une chute de la masse déposée.

1.1.2. Influence de la température du gaz de projection

La température du gaz de projection détermine sa vitesse donc celle de la particule. Une élévation de cette température implique une augmentation de la vitesse et de la température de la particule [WU05] donc de sa déformation à l'impact. Comme la pression du gaz, ce paramètre est donc essentiel pour obtenir un dépôt homogène et dense par cold spray. Trois température sont étudiées (tableau 3-3).

Tableau 3-3 Influence de la température du gaz de projection.

Paramètres de projection	
Pression du gaz de projection (MPa)	2,5MPa
Température du gaz de projection (°C)	**200°C ; 300°C ; 400°C**
Distance de projection (mm)	30mm
Direction de laminage (-)	⊥

Trois cordons sont réalisés sur substrat BL (figure 3-2.a) et sur substrat G (figure 3-2.b). De petites écailles de dépôts sont observées en bordure des dépôts sur substrat BL. Elles sont présentes en plus petit nombre à l'intérieur du cordon. Le substrat est visible à travers les dépôts réalisés à 200°C. L'augmentation de la température du gaz conduit à des dépôts plus épais, plus large et surtout plus homogène. Néanmoins, l'utilisation de la buse 33PBI en polymère limite cette température à 400°C. Visuellement, une température de gaz à 400°C doit être choisie.

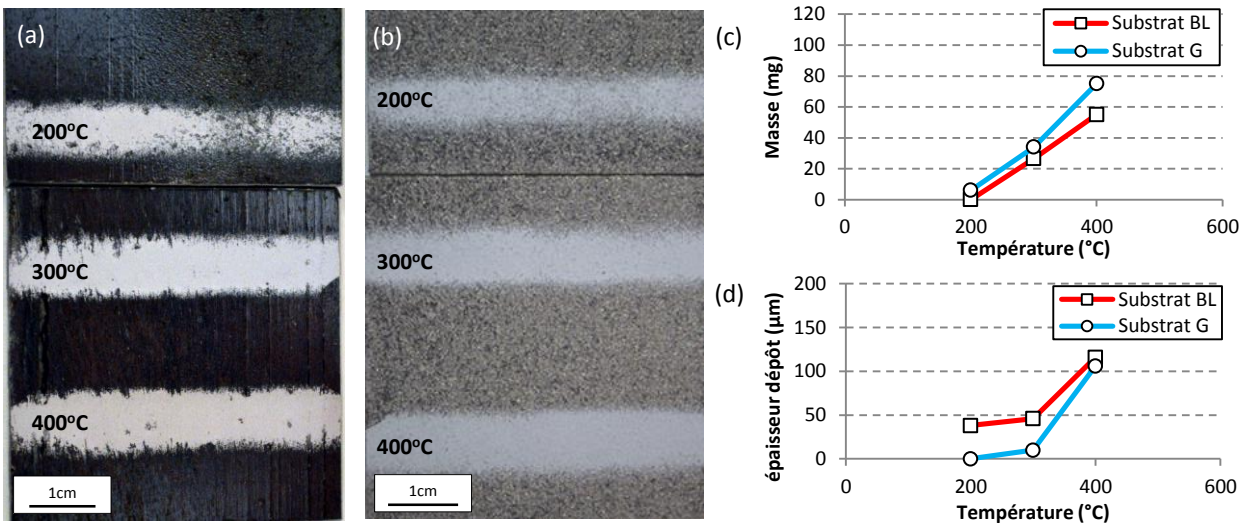


Figure 3-2 Influence de la température du gaz de projection sur les cordons cold spray d'Al irrégulier : photos des cordons (a) sur substrat BL et (b) sur substrat G, (c) masse des cordons et (d) épaisseur des cordons.

Pour compléter ces observations, des mesures de masse (figure 3-2.c) et d'épaisseur des dépôts (figure 3-2.d) sont réalisées. Comme observé pour l'influence de la pression, le dépôt est plus épais et plus léger sur substrat BL que sur substrat G. Cette différence peut s'expliquer par l'écaillage des dépôts sur substrat BL ou par une plus grande compacité des dépôts sur substrat G. Plus la température du gaz de projection augmente, plus la masse et l'épaisseur du dépôt augmentent (figure 3-2). Elles sont maximales à 400°C. L'utilisation de la buse 33PBI en polymère pour les poudres d'aluminium interdit la projection à des températures supérieures à 400°C. Cette température est donc choisie et fixée pour la suite des projections.

1.1.3. Influence de la distance de projection

La vitesse des particules de poudre diminue lorsqu'elles parcourent la distance entre la sortie de la buse et le substrat [HEL06]. La distance de projection est donc essentielle pour garantir une vitesse suffisante aux particules pour former un revêtement. Une faible distance de projection conduit à une énergie cinétique élevée des particules donc au rebond de ces dernières. De même, si la distance de projection est trop grande, les particules n'ont pas assez d'énergie cinétique à l'impact sur le substrat pour se déformer donc former un dépôt [LI08-1]. Trois distances de projection sont examinées (tableau 3-4).

Tableau 3-4 Influence de la distance de projection.

Paramètres de projection	
Pression du gaz de projection (MPa)	2,5MPa
Température du gaz de projection (°C)	300°C
Distance de projection (mm)	**10mm ; 20mm ; 30mm**
Direction de laminage (-)	⊥

Trois cordons sont réalisés sur substrat BL et sur substrat G. Visuellement, la diminution de la distance de projection conduit à une augmentation de la largeur, de l'épaisseur et de l'homogénéité du dépôt (figure 3-3.a et figure 3-3.b). Néanmoins, une distance trop faible (10 et 20mm) entraîne l'apparition de grosses écailles du dépôt sur substrat BL. Le dépôt a accumulé trop de contraintes internes lors de la projection et s'écaille. Sur substrat G, le cordon réalisé à 10mm est le plus régulier et le plus large. Une distance de 30mm est un compromis acceptable pour réaliser des dépôts corrects (sans écaille) sur substrat BL et G.

La masse (figure 3-3.c) et l'épaisseur (figure 3-3.d) du dépôt sont mesurées en fonction de la distance de projection. Sur substrat BL, les masses mesurées sont faussées du fait de l'écaillage. Néanmoins, l'augmentation de la distance de projection augmente l'épaisseur du dépôt sur substrat BL. Sur substrat G, les trois cordons sont sensiblement équivalents. Le cordon réalisé à une distance de 10mm est un peu plus épais et lourd que les autres. Une distance de projection de 30mm est le meilleur compromis pour assurer des dépôts adhérents sur les deux types de substrats.

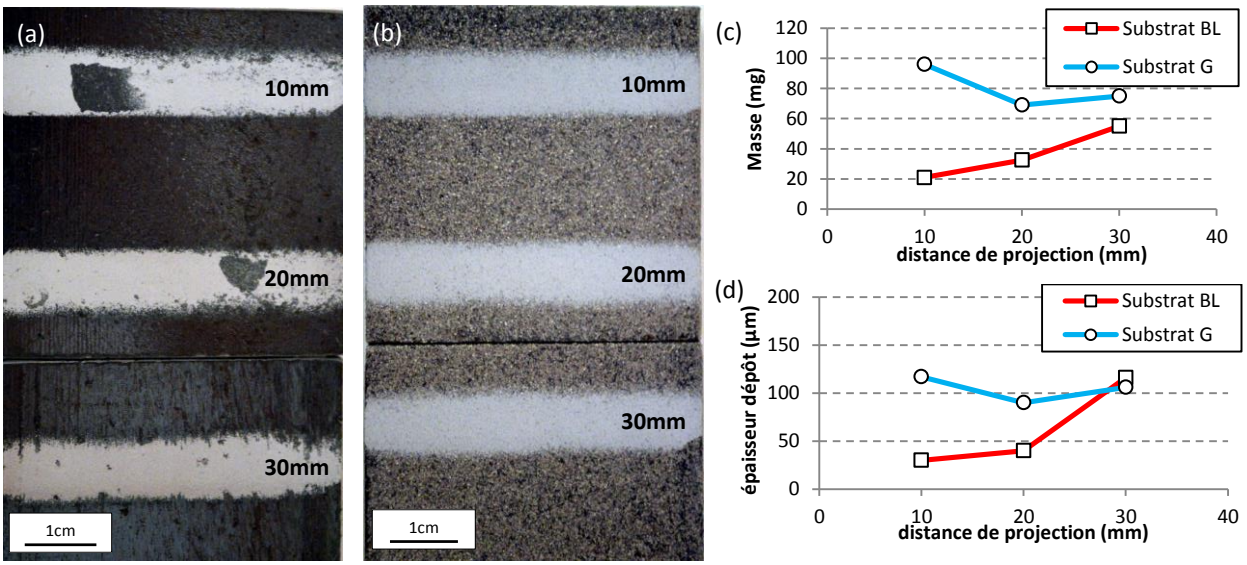


Figure 3-3 Influence de la distance de projection sur les cordons cold spray d'Al irrégulier : photos des cordons (a) sur substrat BL et (b) sur substrat G, (c) masse des cordons et (d) épaisseur des cordons.

1.1.4. Influence de la direction de laminage

La direction de laminage du substrat peut être placée parallèlement ou perpendiculairement à la direction de déplacement de l'échantillon lors de la projection. Ce paramètre, noté « direction de laminage », peut prendre deux valeurs : parallèle (//) ou perpendiculaire (⊥) (tableau 3-5). Il a peu d'influence sur la masse (figure 3-4.a) et l'épaisseur (figure 3-4.b) des cordons cold spray obtenus. Ce paramètre est fixé à (//) dans la suite du manuscrit.

Tableau 3-5 Influence de la direction de laminage.

Paramètres de projection	
Pression du gaz de projection (MPa)	2,5MPa
Température du gaz de projection (°C)	300°C
Distance de projection (mm)	30mm
Direction de laminage (-)	⊥ ; //

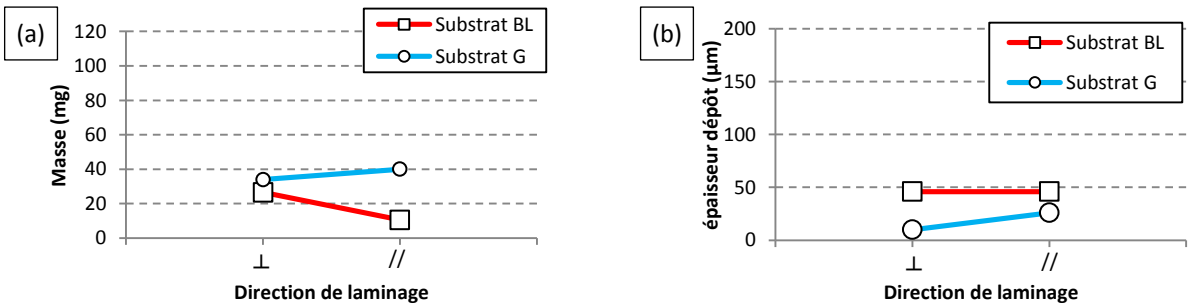


Figure 3-4 Masse et épaisseur des cordons cold spray d'Al irrégulier sur substrat BL et substrat G en fonction de la direction de laminage.

1.1.5. Conclusion sur l'influence des paramètres de projection

Cette section montre l'influence de plusieurs paramètres du procédé. Les rôles de la pression du gaz de projection, de sa température, de la distance de projection et de la direction de laminage sont détaillés. Des valeurs de ces paramètres permettant d'obtenir des dépôts cold spray, sont trouvées. Ce jeu de paramètres est d'ailleurs proposé dans d'autres travaux [VIL15]. Il est fixé dans la suite du manuscrit (en rouge dans le tableau 3-6), sauf mention contraire. Pour le jeu de paramètres retenu, plusieurs cordons cold spray avec la poudre Al irrégulier sur les deux types de substrats sont réalisés. Ces cordons sont parfaitement identiques, montrant la reproductibilité des projections cold spray et la robustesse des paramètres choisis.

Certains paramètres du procédé dépendent de la poudre projetée (en bleu dans le tableau 3-6). Par exemple, si la poudre contient de l'alumine, la buse 24TC est utilisée. Dans le cas contraire, la buse polymère 33PBI est privilégiée. De même, la vitesse d'éclairement, la rotation du disque du distributeur de poudre qui impose le débit massique, et le pas de recouvrement sont changés en fonction de la poudre projetée pour assurer un dépôt d'environ 200µm. Dans la suite du manuscrit, uniquement les valeurs de ces paramètres sont indiquées. Les autres paramètres sont considérés comme constants.

Tableau 3-6 Jeu de paramètres procédés génériques.

Nature du gaz de projection	N_2	Type de buse	**33PBI ou 24TC**
Pression du gaz de projection (MPa)	**2,5**	Angle de projection	90°
Température du gaz de projection (°C)	**400**	Distance de projection (mm)	**30**
Débit cold spray ($m^3.h^{-1}$)	environ 60	Vitesse d'éclairement ($mm.s^{-1}$)	**poudre**
Proportion de gaz de projection (-)	7%	Nombre de passage de la buse	1
Vitesse de rotation du disque ($tr.min^{-1}$)	**poudre**	Pas de recouvrement (mm)	**poudre**
Débit massique de poudre ($g.min^{-1}$)	**poudre**	Direction de laminage	**//**

1.2. Influence de la granulométrie de la poudre

La vitesse de la particule en vol donc à l'impact dépend de sa taille. En effet, une diminution de la taille de la particule donc de sa masse, augmente sa vitesse en vol. Cependant, elle augmente aussi son ralentissement avant impact par l'onde de choc ou « bow shock » qui se crée lors de la projection des particules [KIN10]. La dimension des particules influence ainsi leur déformation donc la microstructure globale du dépôt. De plus, les petites particules de poudre d'aluminium forment plus facilement des agglomérats que les grosses particules de poudre car elles sont plus sensibles aux forces électrostatiques. La projection de ces agglomérats peut causer une hétérogénéité du débit de poudre donc de la microstructure du dépôt [SPE11].

Trois poudres sphériques d'aluminium, Al sphérique fin, Al sphérique et Al sphérique grossier, sont projetées sur substrat G. L'objectif est d'obtenir des dépôts de 200µm environ. Ces trois poudres sont de pureté identique. Elles sont atomisées par le même procédé par un unique fournisseur de poudre. Elles sont composées de particules sphériques. Seule leur granulométrie diffère. Elle est de [-10 +2µm] pour l'Al sphérique fin, [-32 +11µm] pour l'Al sphérique et [-77 +31µm] pour l'Al sphérique grossier après tamisage (voir la section 1.1 du chapitre 2). Ces trois granulométries permettent d'étudier l'influence de la taille des particules de poudre entre 2 et 80µm.

1.2.1. Projection des poudres

Les trois poudres d'aluminium sont projetées avec succès sur substrat G avec des paramètres légèrement différents (tableau 3-7) pour obtenir un dépôt de 200µm en un seul surfaçage.

Tableau 3-7 Paramètres de projection des trois poudres d'aluminium sphérique en fonction de leur granulométrie.

Poudre	**Al sphérique fin**	**Al sphérique**	**Al sphérique grossier**
Type de buse	33PBI	33PBI	33PBI
Vitesse d'éclairement ($mm.s^{-1}$)	40	200	500
Pas de recouvrement (mm)	0,5	1,0	1,0
Vitesse de rotation du disque ($tr.min^{-1}$)	8,0	3,0	0,1
Débit massique de poudre ($g.min^{-1}$)	0,6±0,2	7,1±0,5	21,6±5,0

L'augmentation de la granulométrie de la poudre augmente sa coulabilité, ce qui nécessite de diminuer la vitesse de rotation du disque du distributeur de poudre (voir le paragraphe 2.2.2 du chapitre 2). Le débit massique de l'Al sphérique fin est très faible malgré une vitesse de rotation du disque maximale. Inversement, le débit massique de l'Al

sphérique grossier est très élevé malgré une vitesse du disque minimale. De grosses incertitudes pèsent d'ailleurs sur le débit massique de la poudre d'Al sphérique grossier car la poudre coule trop bien. La variation d'une mesure à l'autre est de l'ordre de ±5g.min^{-1}. Enfin, il est aussi nécessaire de réaliser un surfaçage plus lent lorsque la granulométrie de la poudre diminue.

D'après la figure 3-5.a, les épaisseurs des dépôts d'Al sphérique fin, d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier, sont de l'ordre de 200µm (respectivement 195±56µm, 223±30µm et 190±10µm). Néanmoins, l'hétérogénéité des épaisseurs augmente lorsque la granulométrie de la poudre projetée diminue. Cette dernière observation s'explique par la coulabilité des poudres. Plus la coulabilité de la poudre est élevée, plus elle est homogène dans le temps donc plus les dépôts obtenus ont une épaisseur homogène.

Les rendements des trois poudres sont très différents (figure 3-5.b). L'Al sphérique fin et l'Al sphérique grossier ont un rendement de l'ordre de 40%, respectivement 37±2% et 43±13%. L'incertitude sur la mesure du débit de l'Al sphérique grossier explique l'incertitude élevée sur son rendement. La poudre d'Al sphérique possède le rendement le plus élevé avec 60±3%. Une granulométrie de [-32+11µm] favorise donc l'obtention de dépôt avec un rendement élevé.

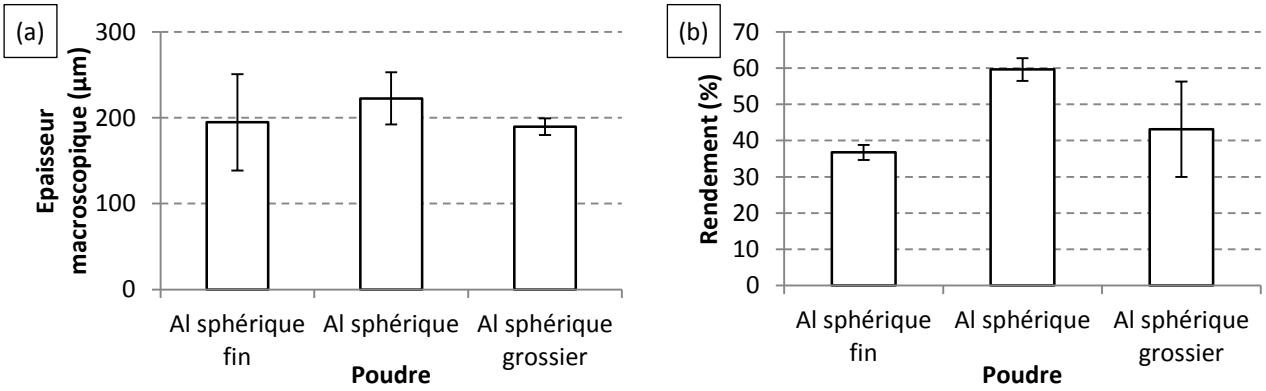


Figure 3-5 Influence de la granulométrie de la poudre d'aluminium sur l'épaisseur et le rendement du revêtement.

1.2.2. Microstructure des revêtements

L'effet de la granulométrie de la poudre d'aluminium sur la microstructure du dépôt est observé sur les coupes métallographiques (figure 3-6). Sur ces images, le dépôt est en gris clair, la résine en gris foncé et le substrat acier en blanc. D'après les figure 3-6.a, figure 3-6.b et figure 3-6.c, les trois dépôts épousent les aspérités du substrat G. Bien qu'atténuées, ces aspérités sont reconnaissables en surface du dépôt d'Al sphérique fin. Peu de pores à l'interface dépôt/substrat sont observés dans les dépôts d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier.

Le dépôt d'Al sphérique fin est très poreux (figure 3-6.a). Les particules de poudre d'Al sphérique fin sont parfaitement identifiables dans le dépôt. Plus elles sont proches du substrat, plus leur déformation s'accentue. En surface du dépôt, leur déformation est quasiment nulle. Par ailleurs, deux types de structures sont observés dans ces dépôts : des colonnes de particules et des amas denses de plusieurs particules (figure 3-6.d). Elles correspondent respectivement à la projection de particules élémentaires et d'amas de particules de plusieurs centaines de microns. Lors de la projection, l'empilement de particules fines les unes sur les autres forment des colonnes de particules, qui finissent pas se rejoindre verticalement. Le remplissage du dépôt se fait préférentiellement de manière verticale et non horizontale. Des colonnes de pores se forment par ce remplissage unidirectionnel. Ils forment un réseau poreux interconnectés. Lorsque la projection des particules se fait sous forme d'amas, le dépôt se remplit à la fois de manière verticale mais aussi horizontale. Les particules subissent une plus grande déformation et forment des zones denses sans porosité. Le martelage des particules densifie les amas projetés (voir le chapitre 4).

Le dépôt d'Al sphérique grossier est homogène en épaisseur (figure 3-6.c). En surface de ce dépôt, aucune particule sphérique n'est identifiable, contrairement à ce que l'on rencontre dans les deux autres dépôts. Ces particules de plus faible adhérence, car moins déformées, rebondissent ou sont éjectées lors de la projection par l'impact d'autre particules. Cela diminue le rendement de la poudre. De plus, la granulométrie plus élevée de la poudre d'Al sphérique grossier amplifie le martelage donc la densification du dépôt, comparée avec celle obtenue avec les deux autres poudres. La porosité est plus homogène. Toutes les particules déposées ont subi une grande déformation, plus élevée sur leur périphérie qu'à cœur (figure 3-6.f). Les contraintes accumulées du fait du martelage de la surface du dépôt en cours de construction par les particules projetées, entraînent l'apparition de microfissures aux frontières entre les particules (figure 3-6.f). Ce phénomène est mentionné dans les travaux de Schmidt et al. [SCH06].

La microstructure du dépôt d'Al sphérique est à mi-chemin entre celle de l'Al sphérique fin et celle de l'Al sphérique grossier. Néanmoins, la répartition spatiale de la porosité est plus homogène dans ce dépôt. Les particules

de poudres sont entièrement déformées, à cœur et en bordure. Aucune fissure entre les particules n'est observée. En revanche, des canaux de porosité dus à des défauts dans l'empilement de particules existent dans ce dépôt (voir le chapitre 4).

En conclusion, l'augmentation de la granulométrie conduit à une diminution globale de la porosité par augmentation de l'effet de martelage des grosses particules et par un remplissage homogène. Cette augmentation favorise aussi l'homogénéisation de répartition spatiale de la porosité dans le dépôt.

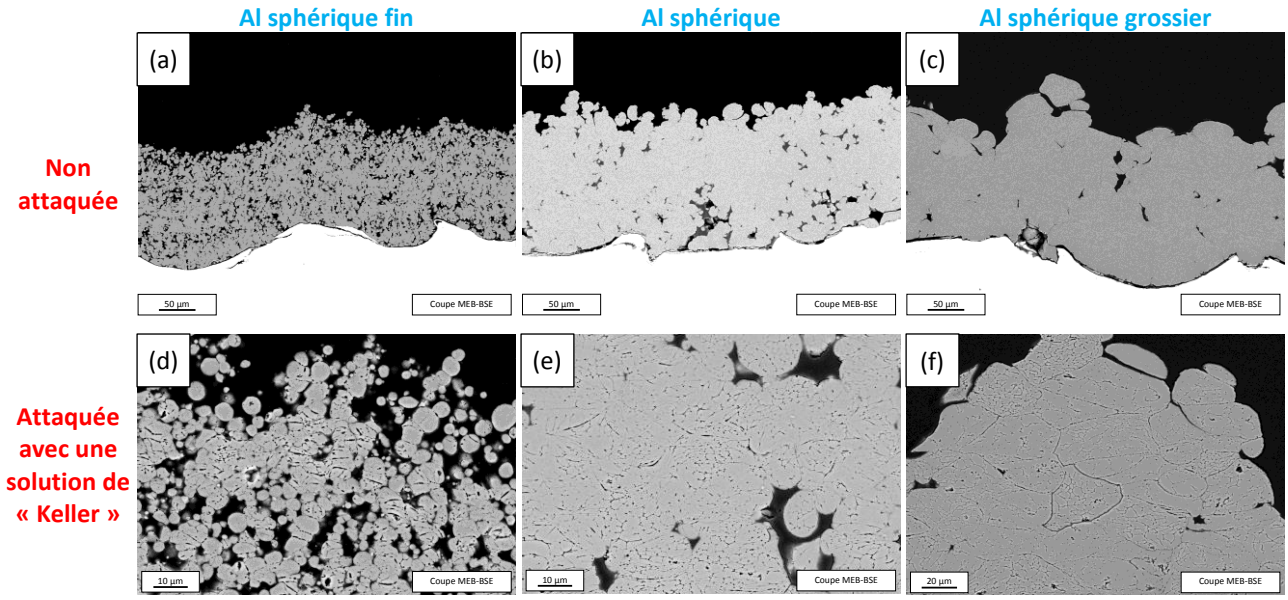


Figure 3-6 Microstructure de dépôt (a) d'Al sphérique fin, (b) d'Al sphérique et (c) d'Al sphérique grossier.

Des mesures de microdureté sont effectuées pour déterminer l'homogénéité des dépôts en fonction de la granulométrie de la poudre d'aluminium (figure 3-7). Les duretés des dépôts d'Al sphérique fin, d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier, sont très proches (respectivement 58±4 HV0,1, 60±3 HV0,1 et 56±3 HV0,1). Or ces trois poudres ont des duretés proches, de l'ordre de 30 HV0,0005 (respectivement 27±3 HV0,0005, 35±5 HV0,0005 et 31±2 HV0,0005 pour l'Al sphérique fin, pour l'Al sphérique et l'Al sphérique grossier). La déformation des particules de ces trois poudres est différente mais du même ordre de grandeur d'après les observations (figure 3-6). Il est donc cohérent que la dureté des dépôts soit comparable. Certaines différences sont néanmoins observées dans l'homogénéité de ces duretés.

La dureté du dépôt d'Al sphérique est supérieure à celle du dépôt d'Al grossier. Le cœur des particules d'Al sphérique grossier est moins déformé que leur bords alors que les particules d'Al sphérique sont entièrement déformées car plus fines en moyenne. Le dépôt d'Al sphérique grossier est donc plus mou que le dépôt d'Al sphérique car il a été moins écrouit et présente donc moins de dislocations.

La dureté des dépôts d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier est plus homogène que la dureté du dépôt d'Al sphérique fin. En effet, la dureté de ce dernier est plus élevée près de l'interface dépôt/substrat (60±2 HV0,1) par rapport à celle de la surface du dépôt (55±2 HV0,1). Cette différence révèle l'existence de deux couches de porosité dans le revêtement, à savoir une couche dense proche du substrat plus dure et une couche poreuse proche de la surface du dépôt plus molle. Cette hétérogénéité de microdureté reflète l'hétérogénéité de microstructure observée. Cette dernière est plus prononcée lorsque la granulométrie de la poudre diminue (voir le chapitre 4).

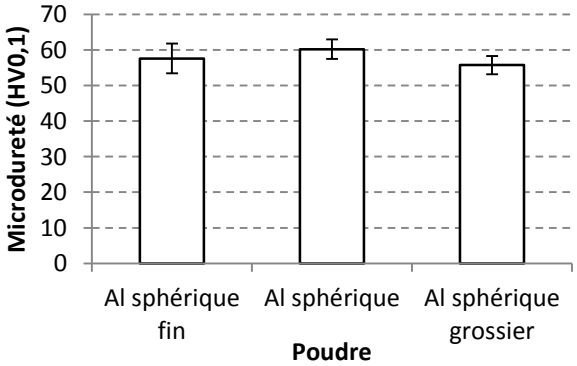


Figure 3-7 Microdureté du dépôt cold spray en fonction de la poudre d'aluminium utilisée.

1.3. Influence de la morphologie de la poudre

La morphologie de la poudre d'Al a une influence sur la construction du dépôt [JOD06-1]. En effet, les particules irrégulières ont une vitesse d'impact plus élevée que les particules sphériques donc une plus grande déformation à l'impact. Les poudres irrégulières ont ainsi un rendement plus élevé selon les travaux de Wong et al. [WON13]. Pour évaluer l'influence de la morphologie de la poudre sur la microstructure d'un dépôt cold spray, les poudres d'Al sphérique et d'Al irrégulier sont projetées sur un substrat G afin d'obtenir un dépôt de 200µm environ. Ces deux poudres ont des granulométries proches (respectivement [-32 +11µm] et [-45 +11µm]), des puretés chimiques proches (99,8% et 99,5% respectivement). Elles sont toutes les deux produites par atomisation sous azote. En revanche, les morphologies des particules sont différentes (comme présenté dans le paragraphe 1.1.1 du chapitre 2). Ces deux poudres sont projetées avec des paramètres de projection identiques (tableau 3-8). Elles présentent un débit moyen massique identique (7.1g.min^{-1}). Néanmoins, l'incertitude sur la mesure du débit d'Al irrégulier est très grande (1,5±g.min^{-1}), contrairement à celle de l'Al sphérique (de l'ordre de 0,2g.min^{-1}).

Tableau 3-8 Paramètres de projection pour les deux poudres d'aluminium pur.

Poudre	**Al sph./ Al irr.**
Type de buse	33PBI
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200
Pas de recouvrement (mm)	1
Vitesse de rotation du disque (tr.min^{-1})	6.0
Débit massique de poudre (g.min^{-1})	7,1±0,2/7,1±1,5

1.3.1. Caractérisation macroscopique des revêtements

Les deux poudres sont projetées avec succès sur le substrat G. Les dépôts de ces deux poudres ont des épaisseurs macroscopiques moyennes comparables (219±30µm pour l'Al sphérique et 220±24µm pour l'Al irrégulier). Les dépôts obtenus sont homogènes en épaisseur. Ils possèdent des rendements très proches de l'ordre de 50-60% suivant les campagnes de projection. L'effet de la morphologie sur le rendement n'a pu être expliqué dans le cadre de la thèse. En effet, d'une campagne de projection à l'autre, le rendement de l'Al sphérique reste constant entre 55% et 60% alors que celui de l'Al irrégulier varie énormément entre 38% et 68%. Ces écarts de rendements proviennent d'écarts sur la mesure du débit. En effet, la mesure du débit d'Al sphérique varie très peu dans le temps suivant les campagnes de projections. En revanche, le débit de l'Al irrégulier varie beaucoup pendant la mesure et d'une campagne de projection à l'autre, alors qu'un dépôt identique est obtenu.

1.3.2. Analyse microscopique

Des coupes métallographiques des dépôts d'Al sphérique (figure 3-8.a et figure 3-8.c) et d'Al irrégulier (figure 3-8.b et figure 3-8.d) sont effectuées pour comparer leur microstructure. L'épaisseur microscopique des deux dépôts est proche, respectivement 167±14µm et 178±43µm pour l'Al sphérique et l'Al irrégulier.

Les deux dépôts ont visuellement une porosité moyenne similaire. Cependant, dans le sens latéral de projection, la porosité est hétérogène dans le dépôt d'Al irrégulier, contrairement à celui de l'Al sphérique (voir la partie 3 du chapitre 4). Dans les deux dépôts, la plupart des pores sont remplies de résine (sauf les plus proches de l'interface dépôt/substrat). Lors de la préparation des échantillons, la résine se répand au travers de chemins de porosité depuis la surface du dépôt. Malgré la rugosité élevée des substrats G, l'interface entre le dépôt et le substrat est continue avec très peu de pores à l'interface dépôt/substrat. Plus on s'éloigne du substrat, plus la densité de pores augmente et moins les particules de poudres sont déformées. Des particules sphériques sont d'ailleurs discernables en haut du dépôt d'Al sphérique (figure 3-8.a). Les impacts successifs des particules augmentent la déformation des particules déjà déposées sur le substrat. Ce phénomène densifie la partie du dépôt proche du substrat. Plus les particules du dépôt sont loin du substrat, moins elles ont subi ce martelage, ce qui laisse des défauts dans l'empilement des particules donc de la porosité (voir la partie 3 du chapitre 4).

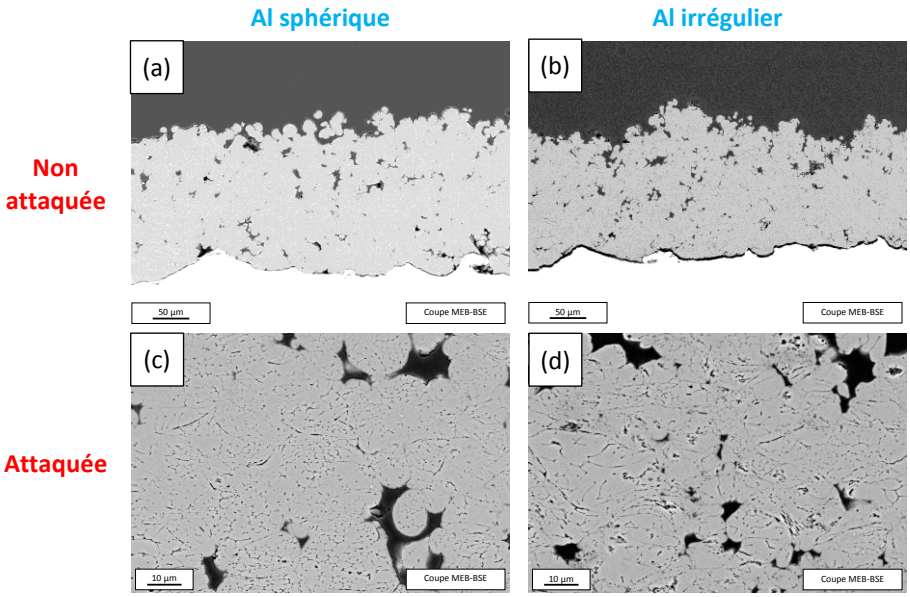


Figure 3-8 Microstructure des dépôts obtenus à partir de la poudre (a) et (c) d'Al sphérique, (b) et (d) d'Al irrégulier sur substrat G.

L'attaque chimique par un réactif de « Keller » révèle les joints de grains et les frontières interparticulaires dans un dépôt d'aluminium. Elle est cependant hétérogène au sein d'un même dépôt. Des particules peu attaquées côtoient des particules dont tous les grains sont parfaitement identifiables. Cette hétérogénéité d'attaque provient de la nature de la poudre d'aluminium, du temps de l'attaque et de l'orientation des grains. Les frontières interparticulaires sont plus facilement visibles dans le dépôt d'Al sphérique (figure 3-8.c) que dans celui d'Al irrégulier (figure 3-8.d). Le contraire est observé pour les joints de grains. La sphéricité des particules de la poudre d'Al sphérique se retrouve dans le dépôt correspondant, notamment en bordure des pores (figure 3-8.c). Ces particules ont des formes sphéroïdales, voire elliptiques suivant leur déformation. Leurs grains sont soit peu déformés, soit allongés dans la direction perpendiculaire à la projection. Ce phénomène traduit l'écrasement des particules à l'impact.

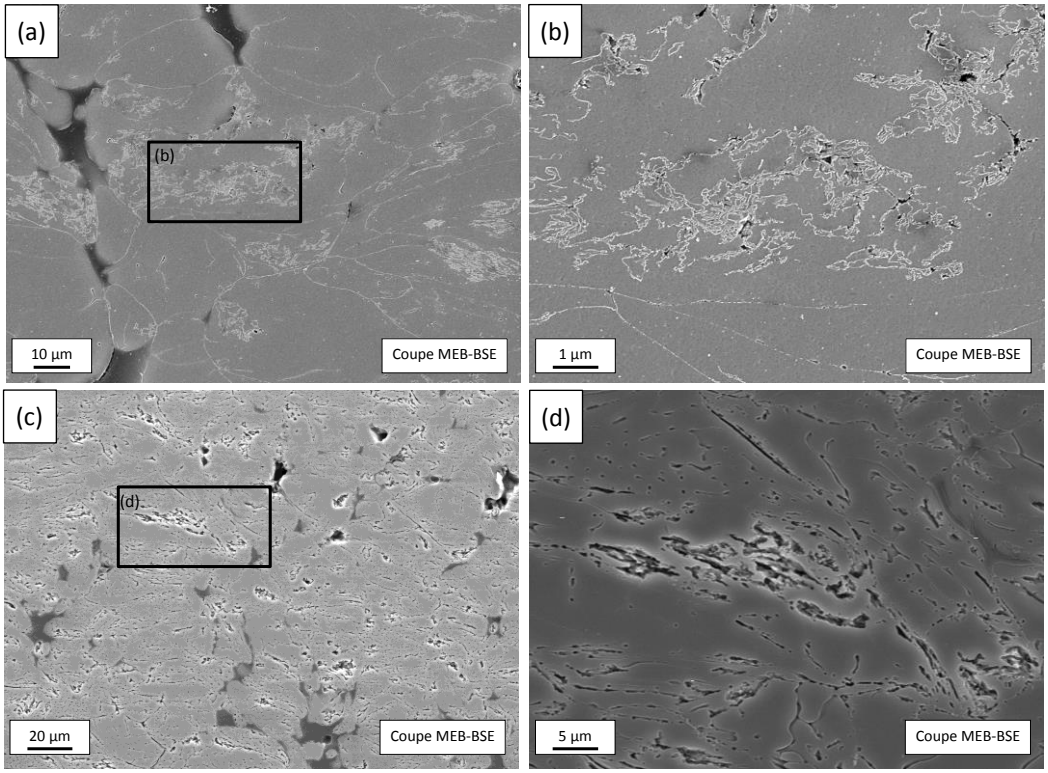


Figure 3-9 Oxydes d'aluminium présents dans un dépôt Al irrégulier au MEB-BSE (a) et (b) non attaqué et, (c) et (d) attaqué avec un réactif de « Keller » pendant 22s.

Dans les dépôts d'Al sphérique et d'Al irrégulier, les frontières des particules déformées sont reconnaissables à fort grandissement (supérieur à x3000) car une très fine couche d'oxydes les souligne. Cependant, dans le dépôt d'Al irrégulier, de minces filaments d'oxydes sont observés à l'intérieur des particules déformées (figure 3-9.a). Ils sont enchâssés sous forme d'amas à l'intérieur de la particule (figure 3-9.b). Ces inclusions ont une taille de quelques microns pour une dizaine de nanomètres d'épaisseur. L'analyse EDS de ces objets confirme qu'il s'agit d'oxyde d'aluminium, probablement de l'alumine. Aucun autre élément chimique n'est détecté, même à l'état de trace. Ils sont très difficilement observables sur les coupes non attaquées de la poudre.

L'attaque chimique par le réactif de « Keller » dissout les amas d'oxydes. Ces derniers libèrent des petits morceaux d'aluminium, ce qui forme des réseaux de crevasses plus grandes que les oxydes avant l'attaque chimique (figure 3-9.c et figure 3-9.d). Elles sont le marqueur de la présence de ces oxydes. Ces oxydes proviennent probablement du procédé d'atomisation de cette poudre. Ils sont, en effet, présents sur plusieurs lots de poudre utilisés durant la thèse et dans les dépôts d'autres travaux [BLO15, GIR14, HEI14], bien que jamais identifiés à ce jour.

1.4. Influence de la rugosité du substrat

Le substrat influence les premières étapes de la construction du dépôt. Lorsque l'épaisseur de ce dernier devient suffisante, la construction s'affranchit complètement de la rugosité du substrat. En revanche, cette dernière permet un verrouillage mécanique du dépôt sur le substrat. La dureté du substrat est aussi un paramètre qui influe sur la déformation de la particule à l'impact [ZHA05]. Enfin, la nature chimique du couple substrat/dépôt peut permettre la création de liaison métallurgique lors de l'impact. Les liaisons métallurgiques et mécaniques du revêtement avec le substrat déterminent l'adhérence du dépôt [HUS09].

Pour étudier l'influence du substrat sur la microstructure d'un dépôt CS d'aluminium, la poudre d'Al sphérique est projetée dans les mêmes conditions de projection que précédemment (voir la section 1.3 de ce chapitre) sur deux types de substrats, substrat BL et substrat G. Le substrat BL possède une surface recouverte d'une couche d'oxydes de fer appelé calamine. Cette couche est hétérogène et plane. Pour la retirer, l'acier peut être grenaillé. Un grenaillage de type Sa2,5 (voir la section 1.4 du chapitre 2) est retenu pour enlever la calamine. Le substrat G obtenu présente une rugosité beaucoup plus élevée que le substrat BL initial.

1.4.1. Aspects macroscopiques

La poudre d'Al sphérique est projetée avec succès sur les deux types de substrats. L'épaisseur des deux dépôts obtenus (figure 3-10.a), est comparable en moyenne (219±78µm sur substrat G et 218±32µm sur substrat BL). Le revêtement sur substrat G est plus hétérogène en épaisseur que celui sur substrat BL. Cette constatation résulte des aspérités du substrat G et du revêtement. En effet, avec le micromètre, il n'est pas possible de mesurer l'épaisseur du dépôt depuis les creux du substrat jusqu'au pic de la surface libre du dépôt.

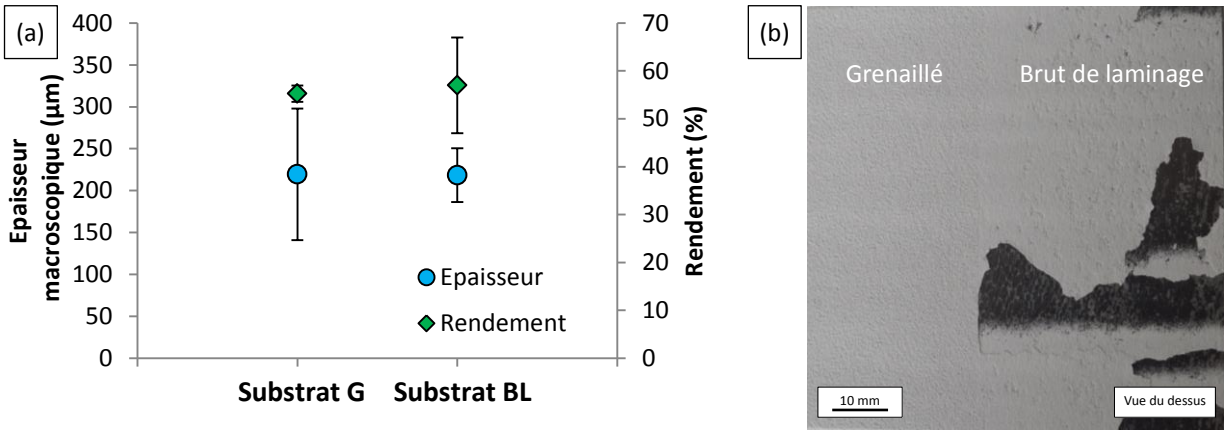


Figure 3-10 Influence de la rugosité du substrat sur l'épaisseur, le rendement et l'écaillage des dépôts d'Al sphérique.

D'après la figure 3-10.a, les rendements du dépôt d'Al sphérique sur les deux substrats sont identiques (55±2% sur substrat G et 57±10% sur substrat BL). L'incertitude plus élevée sur la détermination du rendement sur substrat BL s'explique par l'écaillage du dépôt. Cet écaillage est aléatoire d'un échantillon à l'autre. Il est généralement faible voire inexistant sur les petits échantillons (25x25mm^2). En revanche, sa fréquence et la taille des écailles augmentent avec la taille des échantillons. Pour comparer l'adhérence sur les deux types de substrats lors d'un même surfaçage, la moitié d'un échantillon de 75x75mm^2 est grenaillée et l'autre moitié est laissée brute de laminage. Pendant la projection, le dépôt s'écaille de manière complètement irrégulière sur la partie brute de laminage alors qu'aucun

écaillage n'est observé sur sa partie grenaillée (figure 3-10.b). Après examen des surfaces écaillées au MEB-BSE, ce phénomène résulte d'une rupture adhésive calamine-dépôt et d'une rupture cohésive au sein de la calamine. La cohésion de la calamine est très faible au vu de ces résultats. L'état de surface de l'acier a donc un effet direct sur l'adhérence du dépôt [SIN17].

1.4.2. Microstructure des revêtements en fonction du substrat

Les microstructures du dépôt d'Al sphérique sur les deux types de substrats sont observées au MO (figure 3-11). Le substrat est en gris foncé, le dépôt d'aluminium en gris clair et la résine en noir. La calamine, en marron foncé, se situe entre le substrat et le dépôt.

Bien que la rugosité du substrat G soit élevée, le revêtement d'Al sphérique recouvre entièrement le substrat (figure 3-11.a). Le dépôt est continu mais irrégulier en épaisseur. En effet, les aspérités du substrat sont reconnaissables en surface du dépôt bien qu'atténuées. Le dépôt est donc trop fin pour s'affranchir de l'influence de la rugosité du substrat. Un léger décollement du dépôt est observable. Ce dernier survient probablement pendant le polissage manuel de l'échantillon. En effet, suivant la durée du polissage et la force appliquée, ce décollement apparaîtra ou non. Il traduit aussi probablement une faible adhésion métallurgique entre l'aluminium et l'acier après projection. Des morceaux de calamine ayant pénétré dans le substrat lors du grenaillage, sont aussi identifiables (figure 3-11.a). La porosité à l'interface revêtement/substrat est faible comparée à celle dans l'épaisseur du dépôt. Elle provient généralement d'aspérités de grande taille que la poudre a des difficultés à remplir lors de la projection.

Sur substrat BL, le dépôt est homogène en épaisseur et en porosité (figure 3-11.b). Il recouvre entièrement le substrat. A l'interface revêtement/substrat, la couche de calamine a une épaisseur hétérogène variant d'une épaisseur nulle à une épaisseur d'une trentaine de microns. Lorsque cette couche d'oxyde est absente, l'acier est directement en contact avec le revêtement. Cette couche a aussi une morphologie de surface hétérogène. En effet, dans certaines zones, elle est lisse alors que dans d'autres, elle présente de petites aspérités (plus petites que celles du substrat G). Le dépôt s'adapte sans difficulté à ces aspérités lors de la projection. La porosité d'interface dépôt/substrat est ainsi plus faible sur substrat BL que sur substrat G. Aucune séparation à l'interface dépôt/substrat n'est observée en cas de polissage sévère. En revanche, ce dernier peut entraîner un délitement de la couche de calamine. Cette dernière possède donc une faible cohésion.

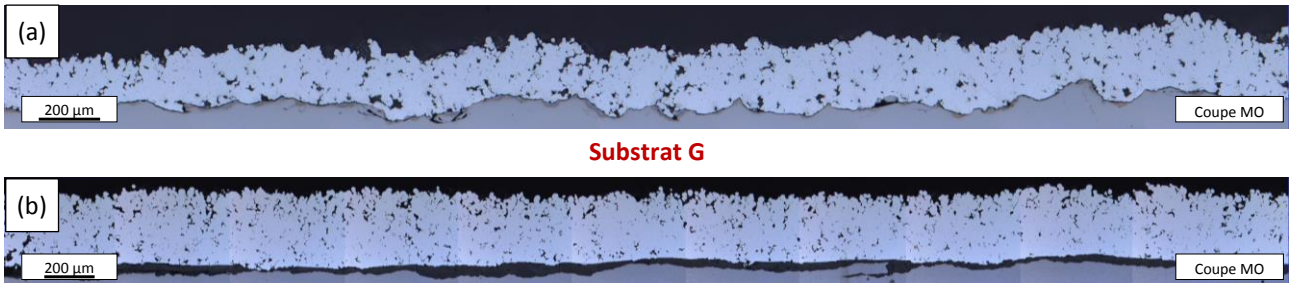


Figure 3-11 Microstructure de revêtement d'Al sphérique (a) sur substrat G et (b) sur substrat BL.

Les microstructures des dépôts proches de l'interface dépôt/substrat sur les deux types de substrats, sont observées au MO (figure 3-12). Les particules de poudre ont subi une déformation plus sévère sur la calamine du substrat BL que sur l'acier du substrat G. Le dépôt sur substrat G est plus mou (55±2 HV0,1) que sur substrat BL (61±2 HV0,1). La différence de dureté et de rugosité de surface entre les deux substrats peut expliquer cette observation. Sur substrat BL, une particule entre en collision avec la calamine quasiment plane et très dure (environ 325±30 HV0,05). Malgré sa friabilité au polissage, la calamine n'est pas fracturée par le dépôt cold spray. Cette couche agit comme une enclume plane sur laquelle entrent en collision les particules. Sa planéité permet une déformation plus élevée des particules dans le sens transverse du dépôt. Les impacts successifs augmentent la déformation des particules et densifient ainsi le dépôt (figure 3-12.d). Sur substrat G, une particule entre en collision avec l'acier nu lors de la projection. Ce dernier est moins dur que la calamine (275±18 HV0,05). Aucune déformation du substrat n'est observée (figure 3-12.b) lors de la projection. Le substrat G présente d'ailleurs de nombreuses petites aspérités de surface qui ne disparaissent pas lors de la projection. Il agit également comme une enclume bosselée et moins dure que la calamine. La déformation des particules est bloquée dans le sens transverse à la direction de projection. Du fait de la rugosité, les défauts dans l'empilement de particules sont plus fréquents (figure 3-12.a). Ces défauts peuvent être à l'origine de réseaux de pores qui peuvent aller jusqu'à la surface du revêtement (voir la partie 3 du chapitre 4 pour plus de détails).

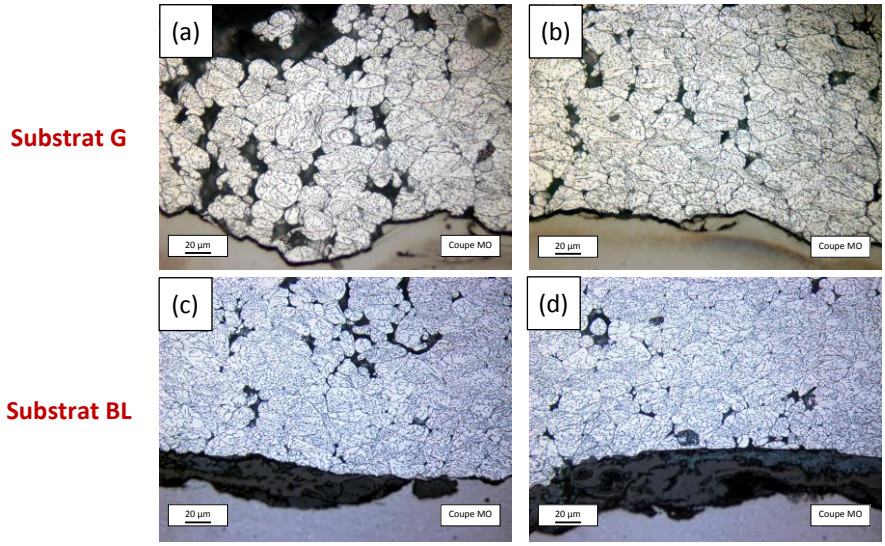


Figure 3-12 Déformations des particules de poudre d'Al sphérique en fonction du substrat utilisé.

1.5. Conclusion sur l'effet de la poudre d'aluminium projetée

L'effet de plusieurs paramètres du procédé est montré dans cette partie. Ces paramètres sont fixés dans la suite du manuscrit sauf mention contraire. Certains paramètres liés à l'écoulement de la poudre (type de buse, débit massique) et à la cinématique (vitesse de buse, pas de recouvrement) peuvent évoluer en fonction de la poudre projetée. De plus, la granulométrie de la poudre joue un rôle essentiel dans l'hétérogénéité de la microstructure du dépôt dans l'épaisseur (présence d'une couche dense et d'une couche poreuse). La morphologie de la poudre projetée influe sur l'homogénéité du dépôt dans le sens transversal du dépôt (alternance de zones denses et poreuses). La rugosité du substrat a un effet sur l'empilement des premières couches du dépôt. L'épaisseur des dépôts n'est pas suffisante pour s'affranchir de l'influence du substrat [BLO15].

2. Elaboration de dépôts à base de poudres Al-Al_2O_3

L'ajout d'alumine dans les dépôts cold spray d'aluminium densifie la microstructure du dépôt et améliore ses propriétés mécaniques (dureté, adhérence, usure). De nombreuses variables du mélange Al-Al_2O_3 influent sur cette amélioration. Leur étude est proposée dans cette partie. Deux poudres d'aluminium, sphérique (Al sph.) et irrégulière (Al irr.), sont mélangées avec deux poudres d'alumine, sphérique (Al_2O_3 sph.) et anguleuse (Al_2O_3 ang.). Deux taux massiques d'alumine, 15%pds et 30%pds, sont retenus. Tous les mélanges de poudres sont notés suivant la nomenclature rappelée dans le tableau 3-9. Toutes les poudres sont projetées sur le substrat G et sur le substrat BL. Les dépôts obtenus à partir des mélanges d'Al-Al_2O_3 sont des dépôts composites à matrice Al avec renforts céramiques Al_2O_3. L'effet de la rugosité du substrat, du taux massique d'alumine, de la morphologie de la matrice et des renforts sur l'élaboration et la microstructure des dépôts composites Al-Al_2O_3, est détaillé dans cette partie.

Tableau 3-9 Convention de notation des mélanges d'Al-Al_2O_3.

Poudre d'aluminium	Teneur en Al_2O_3	Poudre d'Al_2O_3	Nom complet de la poudre
Al sphérique	0%pds	-	Al sph.
	15%pds	Al_2O_3 anguleux	Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang.
	15%pds	Al_2O_3 sphérique	Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.
	30%pds	Al_2O_3 anguleux	Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang.
	30%pds	Al_2O_3 sphérique	Al sph. +30%pds Al_2O_3 sph.
Al irrégulier	0%pds	-	Al irr.
	15%pds	Al_2O_3 anguleux	Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang.
	15%pds	Al_2O_3 sphérique	Al irr. +15%pds Al_2O_3 sph.
	30%pds	Al_2O_3 anguleux	Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang.
	30%pds	Al_2O_3 sphérique	Al irr. +30%pds Al_2O_3 sph.

2.1. Effet de la forme de l'alumine

L'effet de la morphologie de l'alumine sur la microstructure et les propriétés des dépôts d'Al est une question très peu étudiée. La plupart des poudres disponibles ont une forme anguleuse. Néanmoins, des poudres d'alumine agglomérée et sphérique ont déjà été étudiés [HOD14, LEE05]. Selon Shockley et al. [SHO15], une plus faible quantité d'alumine sphérique par rapport à celle d'alumine anguleuse suffit dans le dépôt pour atteindre des propriétés en usure équivalentes. Les mélanges contenant 15%pds d'alumine sont projetés sur substrat G avec un débit massique proche de 7,0g.min^{-1}. L'influence de la forme de l'alumine est détaillée dans cette section. Les microstructures et les rendements des dépôts d'Al pur sont rappelés à titre indicatif.

2.1.1. Aspects macroscopiques

Les poudres d'Al-Al_2O_3 sont projetées dans des conditions similaires à celles des poudres d'Al pur (tableau 3-10). Deux différences sont néanmoins notables. Tout d'abord, les poudres composites sont projetées avec la buse 24TC en carbure de tungstène alors que les poudres d'aluminium sont projetées avec la buse 33PBI en polymère (voir la partie 2 du chapitre 2). Les buses n'ont pas la même géométrie, ce qui peut affecter la vitesse des particules en vol. Cet effet est étudié de manière plus approfondie dans la partie 5.1 du présent chapitre. De plus, une vitesse de rotation du disque du distributeur de poudre de 6,0tr.min^{-1} est nécessaire pour obtenir avec les poudres d'Al un débit de 7,0g.min^{-1} (tableau 3-8). L'ajout de poudre céramique dans la poudre d'aluminium permet de diminuer la vitesse de rotation du disque tout en conservant un débit de poudre identique. La poudre d'alumine sphérique permet d'ailleurs une plus grande diminution de cette vitesse que la poudre d'alumine anguleuse. En conclusion, la coulabilité de la poudre d'aluminium est augmentée par ajout d'une poudre céramique, notamment de poudre d'alumine sphérique.

Tableau 3-10 Conditions de projection des mélanges Al-Al_2O_3 en fonction des poudres utilisées.

Poudre	**Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.**	**Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang.**	**Al irr. +15%pds Al_2O_3 sph.**	**Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang.**
Type de buse	24TC	24TC	24TC	24TC
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200	200	200	200
Pas de recouvrement (mm)	1	1	1	1
Vitesse de rotation du disque (tr.min^{-1})	4,0	4,5	3,0	5,0
Débit massique de poudre (g.min^{-1})	7,1±0,5	6,9±0,5	7,0±0,5	7,0±0,5

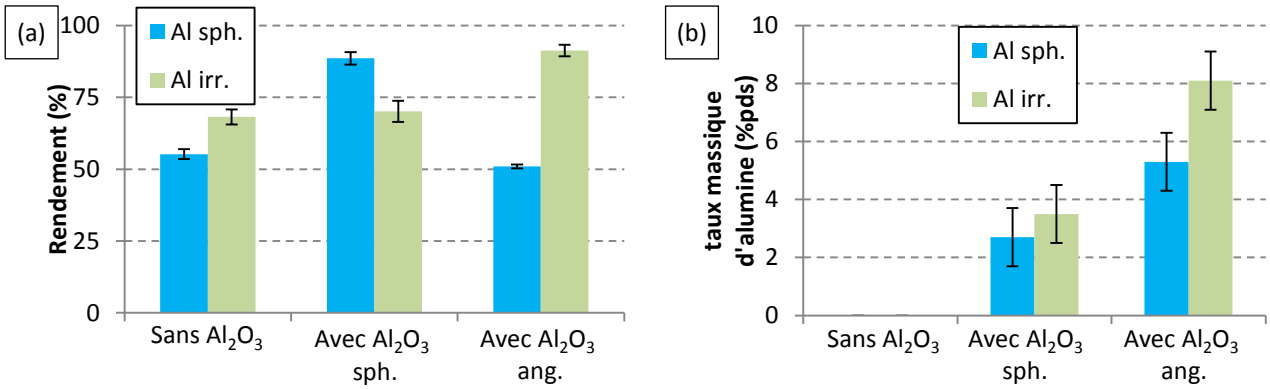


Figure 3-13 (a) rendement et (b) taux massique d'alumine (calculés par analyse d'image) dans le dépôt CS en fonction de la forme de l'aluminium et de l'alumine.

Le rendement et le taux massique d'alumine sont mesurés en fonction de la morphologie de l'aluminium et de l'alumine (figure 3-13). Les rendements sont comparables avec ceux obtenus dans d'autres travaux [SHO15, VIL15]. Malgré l'utilisation de conditions de projection proches, le rendement dépend directement de la morphologie des poudres d'aluminium et d'alumine (figure 3-13.a). L'addition d'alumine sphérique augmente le rendement des deux poudres d'aluminium. L'ajout d'alumine anguleuse augmente le rendement de l'Al irrégulier mais pas celui de la poudre d'Al sphérique. Le rendement maximal (90%) est atteint avec deux mélanges de poudres, c'est-à-dire Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang.. Une morphologie similaire des particules de poudres d'Al et d'Al_2O_3 est donc favorable à la production de revêtement avec un rendement élevé.

Le taux massique d'alumine dans les dépôts est déterminé par DRX et confirmé par analyse d'image (figure 3-13.b). Les dépôts d'aluminium pur ne contiennent ni alumine ni oxyde d'aluminium, tout comme les poudres initiales (voir la section 1.1 du chapitre 2). Le procédé cold spray oxyde ainsi très peu voire pas du tout la poudre

d'aluminium lors de la projection, ce qui est un des avantages reconnus de ce procédé [BOT15, SIL17]. Malgré un taux massique initial d'alumine de 15%pds, ce taux est inférieur à 15%pds dans les dépôts Al-Al_2O_3 (figure 3-13.b). La quantité d'alumine sphérique dans les dépôts est inférieure à celle d'alumine anguleuse, indépendamment de la poudre d'aluminium utilisée. De plus, la quantité d'Al_2O_3 est inférieure dans les dépôts d'Al sphérique par rapport à ceux d'Al irrégulier. Le taux massique d'alumine est maximal pour le mélange d'Al irr. et d'Al_2O_3 ang. (8,1±1%pds).

2.1.2. Microstructure en fonction de la morphologie de l'alumine

La microstructure des dépôts est observée au MEB-BSE. Sur les coupes métallographiques (figure 3-14), l'acier est en blanc, le dépôt Al est en gris, les particules d'alumine piégées dans le dépôt sont en gris foncés et la résine est en noir. Les quatre dépôts sont adhérents au substrat et le recouvrent entièrement. Une faible délamination est, en revanche, observée sur les dépôts d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. et d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 sph.. Elle est certainement causée par le polissage (voir le paragraphe 1.4.2 de chapitre).

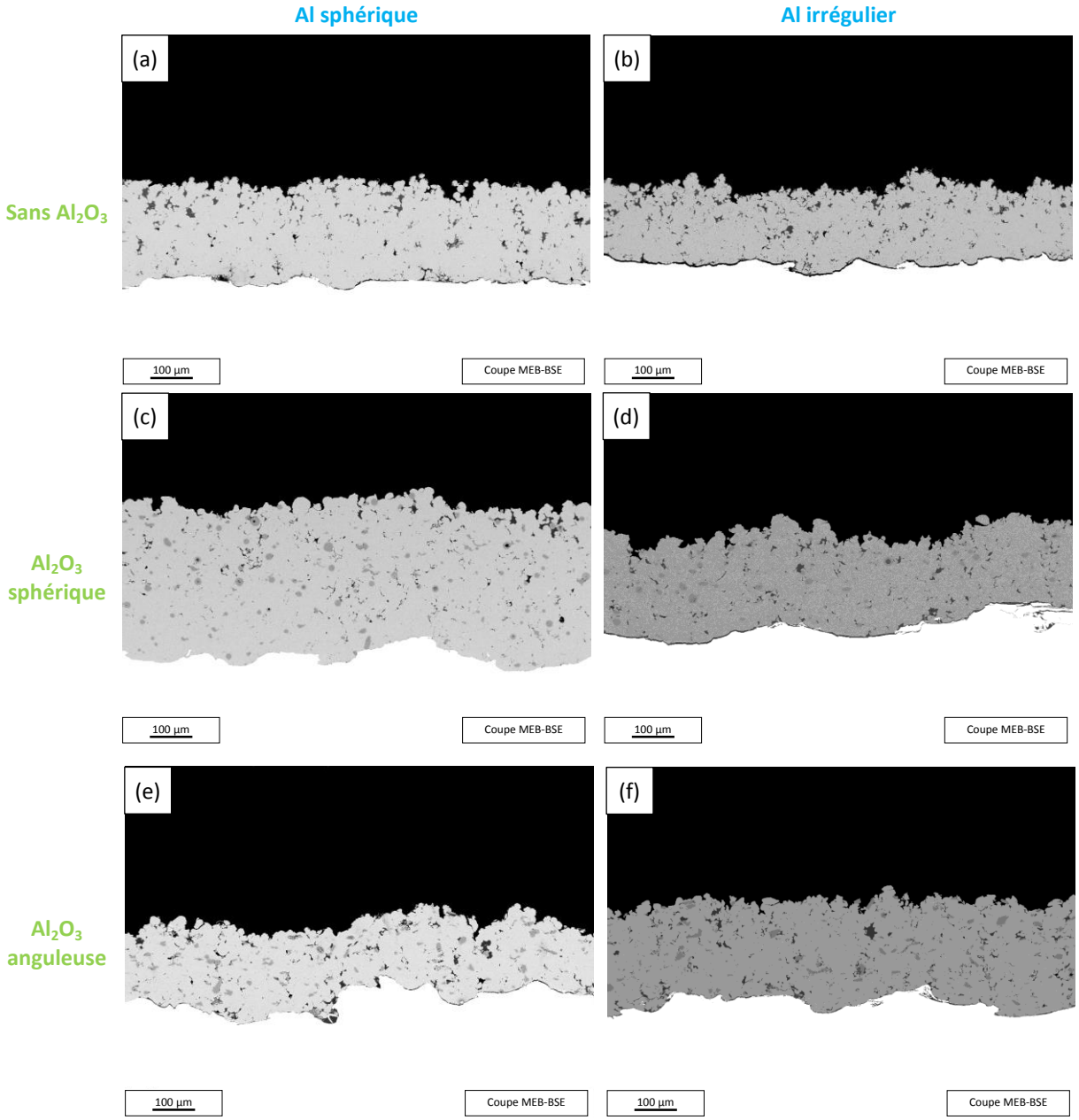


Figure 3-14 Microstructure de dépôts Al-Al_2O_3 : (a) Al sphérique, (b) Al irrégulier, (c) Al sph. + 15%pds Al_2O_3 sph., (d) Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang., (e) Al irr. +15%pds Al_2O_3 sph., et (f) Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang..

L'ajout d'alumine sphérique à la poudre initiale augmente l'épaisseur du dépôt, indépendamment de la poudre d'aluminium utilisée dans le mélange. L'addition d'alumine anguleuse augmente l'épaisseur du dépôt d'Al irrégulier

(figure 3-14.f) mais diminue celle du dépôt d'Al sphérique (figure 3-14.e). Le mélange d'Al sphérique et d'Al_2O_3 sphérique permet d'obtenir le dépôt le plus épais et le plus dense. Enfin, l'ajout d'alumine homogénéise la microstructure du dépôt d'Al en diminuant le nombre de défauts dans l'empilement et en augmentant la densification du dépôt.

Les particules d'alumine sont réparties de façon homogène dans la matrice Al (figure 3-14). L'examen visuel des microstructures confirme que la quantité d'alumine sphérique piégée dans le dépôt est inférieure à celle de l'alumine anguleuse, indépendamment de la poudre d'aluminium utilisée. Dans les dépôts d'Al-Al_2O_3 sphérique, la majorité des particules sont des particules sphériques denses ou creuses (figure 3-14.c et figure 3-14.d). Une minorité de particules anguleuses sont aussi identifiables comme dans la poudre initiale d'alumine sphérique (voir la section 1.2 du chapitre 2). De nombreux fragments d'alumine sont aussi observés dans ces dépôts. Leur quantité dans les dépôts est d'ailleurs plus élevée que celle dans la poudre initiale d'Al_2O_3 sphérique. Dans les dépôts d'Al-Al_2O_3 ang., la plupart des particules d'alumine ont une forme anguleuse et sont denses. Des fragments de particules fracturées sont aussi visibles (figure 3-14.e et figure 3-14.f). Des pores autour des particules d'alumine anguleuse sont observés alors que le contact entre les particules d'Al et d'Al_2O_3 sphérique semble être parfait, c'est-à-dire sans porosité (figure 3-18).

2.2. Effet du taux massique d'alumine

Le taux massique d'alumine présent initialement dans le mélange Al-Al_2O_3 a une influence direct sur la quantité d'alumine dans le dépôt [IRI07] mais aussi sur la microstructure du dépôt obtenu [HOD14]. En effet, la quantité de renforts céramique piégés dans le dépôt est toujours inférieure à la quantité d'alumine projetée. Il existe un taux massique d'alumine optimal pour les mélanges Al-Al_2O_3 qui se situe entre 15%pds et 30%pds en fonction des auteurs [SPE11, WAN10]. Trois taux massiques d'alumine sont retenus pour étudier l'influence de ce taux sur la microstructure du dépôt : 0%pds (poudre d'aluminium pur), 15%pds et 30%pds (tableau 3-9). Tous les dépôts sont projetés sur substrat G. L'objectif est d'obtenir des dépôts de 200µm environ.

2.2.1. Aspects macroscopiques

Des conditions de projection similaires sont utilisées pour les dépôts des mélanges de poudre d'Al sph.+Al_2O_3 (tableau 3-11) et d'Al irr.+Al_2O_3 (tableau 3-12). Pour obtenir un débit de 7,0g.min^{-1} avec la poudre d'Al sphérique, une vitesse de rotation du disque de 6,0tr.min^{-1} est nécessaire (tableau 3-8). L'ajout d'alumine dans le mélange entraîne une diminution de la vitesse de rotation du disque à débit de poudre constant. L'augmentation de la quantité d'alumine mélangée à la poudre d'Al améliore donc la coulabilité globale de la poudre d'aluminium. Cette conclusion ne dépend pas de la morphologie de l'aluminium ou de celle de l'alumine sauf pour le mélange d'Al irr. + Al_2O_3 sphérique.

Tableau 3-11 Conditions de projection des mélanges d'Al sphérique et d'Al_2O_3.

Poudre	**Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.**	**Al sph. +30%pds Al_2O_3 sph.**	**Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang.**	**Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang.**
Type de buse	24TC	24TC	24TC	24TC
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200	200	200	200
Pas de recouvrement (mm)	1	1	1	1
Vitesse de rotation du disque (tr.min^{-1})	4,0	3,5	4,5	3,0
Débit massique de poudre (g.min^{-1})	7,1±0,5	7,3±0,5	6,9±0,5	6,7±0,5

Tableau 3-12 Conditions de projection des mélanges d'Al irrégulier et d'Al_2O_3.

Poudre	**Al irr. +15%pds Al_2O_3 sph.**	**Al irr. +30%pds Al_2O_3 sph.**	**Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang.**	**Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang.**
Type de buse	24TC	24TC	24TC	24TC
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200	200	200	200
Pas de recouvrement (mm)	1	1	1	1
Vitesse de rotation du disque (tr.min^{-1})	3,0	4,0	5,0	2,5
Débit massique de poudre (g.min^{-1})	7,0±0,5	7,15±0,5	7,0±0,5	7,3±0,5

Le rendement du mélange Al-Al_2O_3 dépend de la morphologie de la poudre d'aluminium et de la poudre d'alumine (figure 3-15). Aucune véritable tendance ne peut malheureusement se dessiner de l'analyse des rendements. En effet, l'augmentation de la quantité d'alumine sphérique ajoutée entraîne une augmentation du rendement à 15%pds de la poudre d'Al sphérique puis sa diminution à 30%pds. L'augmentation de la quantité

d'alumine anguleuse dans le mélange n'a pas vraiment d'influence sur le rendement de la poudre d'Al sphérique (légère diminution du rendement à 15%pds et légère augmentation à 30%pds). Pour l'Al irrégulier, on constate que les deux alumines ont le même effet : augmentation du rendement à 15%pds et diminution à 30%pds. En revanche, l'étude de l'influence du taux massique confirme que le rendement maximal est obtenu pour les deux poudres d'aluminium à 15%pds d'alumine ajoutée.

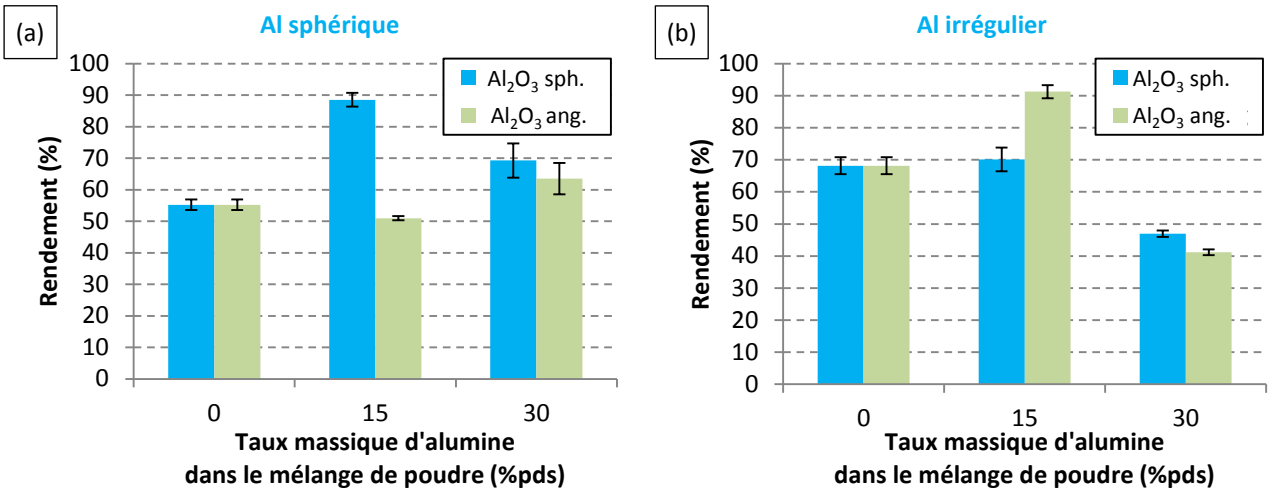


Figure 3-15 Rendement des dépôts (a) à matrice Al sphérique et (b) à matrice Al irrégulier en fonction du taux massique d'alumine.

2.2.2. Mesure du taux massique d'alumine

Les mesures de taux massique d'alumine sont effectuées par analyse d'image sur des coupes microstructurales et par DRX en analyse de surface. La première technique permet une appréciation de la répartition spatiale de l'alumine dans le dépôt. C'est une mesure néanmoins locale car réalisée sur une ou deux coupes du dépôt. La deuxième technique ne permet pas de déterminer la répartition spatiale des particules d'alumine dans le dépôt. En revanche, elle moyenne le taux massique sur un grand volume (environ 4cm^2 sur 30µm de profondeur) bien que surfacique (entre 30µm et 50µm de profondeur). Les taux massique d'alumine mesuré par ces deux techniques sont donc comparés (figure 3-16). Chaque point correspond à un unique dépôt d'Al-Al_2O_3. La droite des iso-valeurs est indiquée comme référence. Plus les points sont proches de cette droite, plus l'écart entre les taux massiques d'alumine mesurés par les deux techniques est faible. Lorsque le taux massique est faible, l'écart entre les deux techniques de mesure est négligeable. L'augmentation de ce taux implique une augmentation de l'écart entre les deux mesures. Le taux d'Al_2O_3 mesuré est plus élevé avec la DRX. L'incertitude sur cette dernière mesure est difficilement évaluable. Elle est fixée à ±1% (figure 3-16) mais cette valeur est totalement arbitraire. En effet, au vu des résultats obtenus et de leur reproductibilité, une augmentation de la quantité d'alumine dans le dépôt augmente l'incertitude de la mesure par DRX. Dans la suite du manuscrit, les deux types de mesures sont utilisés suivant les quantités à comparer. Sur les coupes, la mesure par analyse d'image est privilégiée alors que sur les mesures macroscopiques, la mesure par DRX est utilisée.

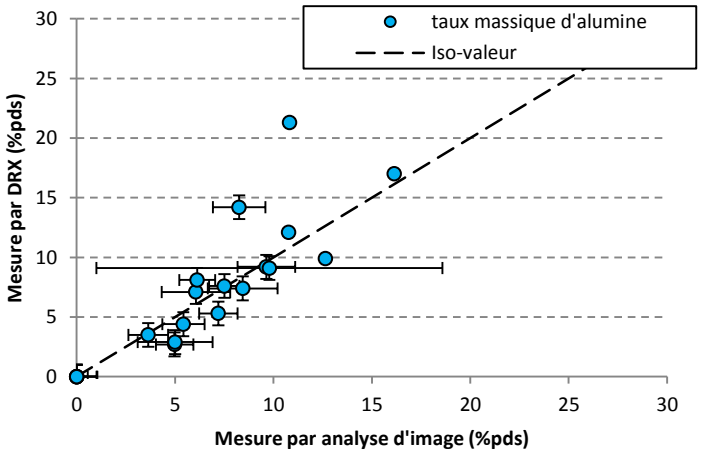


Figure 3-16 Influence de la technique de mesure du taux massique d'alumine dans le dépôt.

Les taux massiques d'alumine dans le dépôt, mesurés par DRX, sont comparés en fonction de la morphologie de l'alumine, de celle de l'aluminium et de la quantité d'alumine du mélange Al-Al_2O_3 (figure 3-17). L'augmentation du taux d'alumine dans le mélange de poudre initial augmente la quantité d'alumine piégée dans le dépôt, indépendamment de la morphologie de l'aluminium ou de l'alumine utilisée. En revanche, doubler la quantité d'alumine projetée ne double pas la quantité d'alumine piégée dans le dépôt. Cette dernière dépend de la morphologie de l'aluminium, de celle de l'alumine et du taux massique d'alumine dans la poudre initiale.

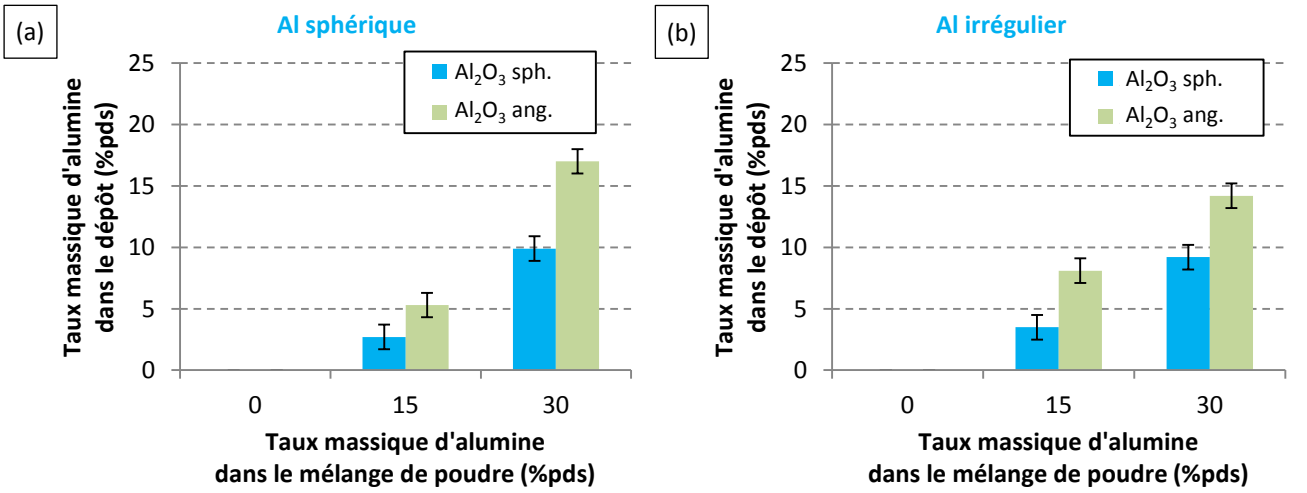


Figure 3-17 Taux massiques d'alumine présente dans le dépôt avec une matrice (a) d'Al sphérique et (b) d'Al irrégulier, mesurés par DRX, en fonction du taux initial d'alumine dans le mélange de poudre Al-Al_2O_3.

2.2.3. Microstructure en fonction du taux d'alumine

Les microstructures des dépôts d'Al sph. + Al_2O_3 sont comparées (figure 3-18). L'augmentation du taux d'alumine dans le mélange de poudre entraîne une diminution de la porosité globale dans les dépôts. De plus, la couche dense (voir la partie 3 du chapitre 4) augmente en épaisseur avec l'augmentation de la quantité d'alumine projetée (figure 3-18.a, figure 3-18.d, et figure 3-18.e). La répartition de l'alumine dans les dépôts est homogène et ne dépend pas du taux massique d'alumine dans la poudre initiale.

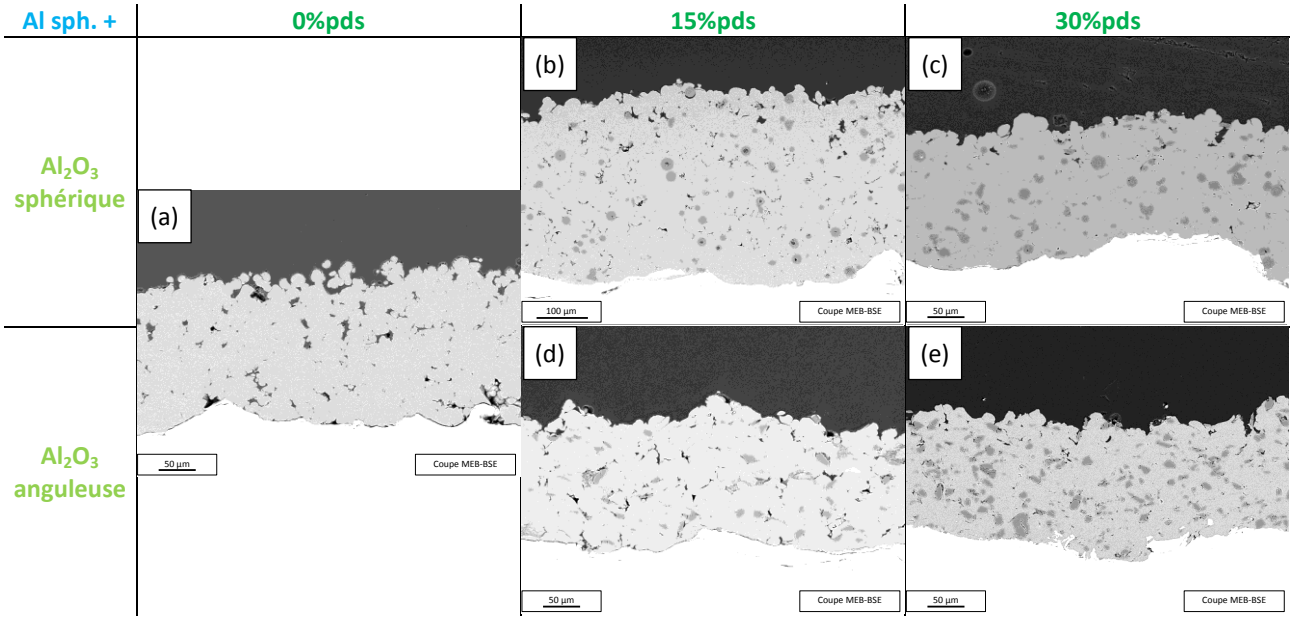


Figure 3-18 Microstructure des dépôts obtenus à partir des mélanges de poudre d'Al sphérique et d'Al_2O_3.

2.3. Effet de l'épaisseur du revêtement

Bien que l'épaisseur du dépôt soit fixée à 200µm dans cette étude, elle peut influer sur la microstructure du dépôt à cause d'un effet d'échelle. En effet, augmenter l'épaisseur du dépôt libère les contraintes compressives à

l'interface dépôt/substrat [MOR14]. De plus, cette augmentation influe sur les propriétés du dépôt, notamment l'adhérence en traction et en cisaillement [XIO15].

Des dépôts avec plusieurs épaisseurs, 100µm, 200µm et 400µm, sont élaborés. Ces épaisseurs restent fines (en-dessous du millimètre) pour garantir une influence éventuelle de la rugosité du substrat. La poudre d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. est projetée sur substrat G avec plusieurs débits pour faire varier l'épaisseur du revêtement. Les conditions de projection sont résumées dans le tableau 3-13. Dans la suite de cette section, chaque dépôt est identifié par rapport à l'épaisseur visée. Pour diminuer l'épaisseur du revêtement à 100µm, la vitesse d'éclairement de la buse est augmentée en conservant le débit constant par rapport aux conditions de projection du dépôt de 200µm. Pour augmenter l'épaisseur du dépôt à 400µm, le débit de poudre est changé en conservant les mêmes paramètres de surfaçage et de vitesse d'éclairement.

Tableau 3-13 Conditions de projection utilisées dans l'étude de l'influence de l'épaisseur du dépôt.

Poudre	Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.		
Epaisseur visée (µm)	100	200	400
Type de buse	24TC	24TC	24TC
Vitesse d'éclairement ($mm.s^{-1}$)	400	200	200
Pas de recouvrement (mm)	1,0	1,0	1,0
Vitesse de rotation du disque ($tr.min^{-1}$)	1,5	1,5	4,5
Débit massique de poudre ($g.min^{-1}$)	7,2	7,2	14,4

Deux techniques de mesures de l'épaisseur sont utilisées dans cette étude, une mesure microscopique par analyse d'image et une mesure macroscopique (voir la partie 3 du chapitre 2). L'épaisseur « macroscopique » correspond à l'épaisseur de plusieurs échantillons, mesurée au micromètre puis moyennées. Une ou deux mesures sont réalisées sur chaque échantillon. Elle permet d'apprécier l'hétérogénéité de l'épaisseur entre différents échantillons produits avec les mêmes conditions de projection. Elle est, de plus, facilement accessible. En revanche, elle reste grossière car seuls les pics des aspérités du substrat et de la surface du dépôt sont pris en compte et non les creux. Un appui trop fort avec le micromètre sur la surface du dépôt peut aussi plastifier les particules peu adhérentes et réduire ainsi l'épaisseur mesurée. L'épaisseur microscopique correspond à l'épaisseur mesurée par analyse d'image sur dix images prises sur une coupe métallographique d'un seul échantillon. Il s'agit donc d'une mesure locale qui peut varier d'un échantillon à l'autre (même si aucune variation significative n'est observée). Elle prend, cependant, en compte la rugosité du substrat et du dépôt. En conclusion, l'épaisseur macroscopique permet de quantifier l'hétérogénéité d'épaisseur sur plusieurs échantillons alors que l'épaisseur microscopique permet d'estimer l'hétérogénéité d'épaisseur suivant la rugosité. Ces deux mesures sont comparées (figure 3-19.b). Comme supposé, la mesure par le micromètre (épaisseur macroscopique) est plus élevée que la mesure microscopique prenant en compte un seul échantillon. Cette constatation s'explique par la rugosité supérieure du substrat G impliquant une hétérogénéité élevée de l'épaisseur du revêtement.

Le rendement présente peu de différences en fonction de l'épaisseur macroscopique (figure 3-19.a). Néanmoins, plus l'épaisseur du dépôt augmente, plus la variation du rendement est faible entre plusieurs échantillons. Le dépôt de 400µm est donc plus facilement reproductible avec un rendement constant que le dépôt de 100µm. De même, le taux massique d'alumine dans le dépôt varie très peu en fonction de l'épaisseur du dépôt (figure 3-19.c). Il est légèrement plus faible pour le dépôt de 100µm. Enfin, comme pour le rendement, une augmentation de l'épaisseur du dépôt diminue l'incertitude sur la mesure du taux massique de l'alumine.

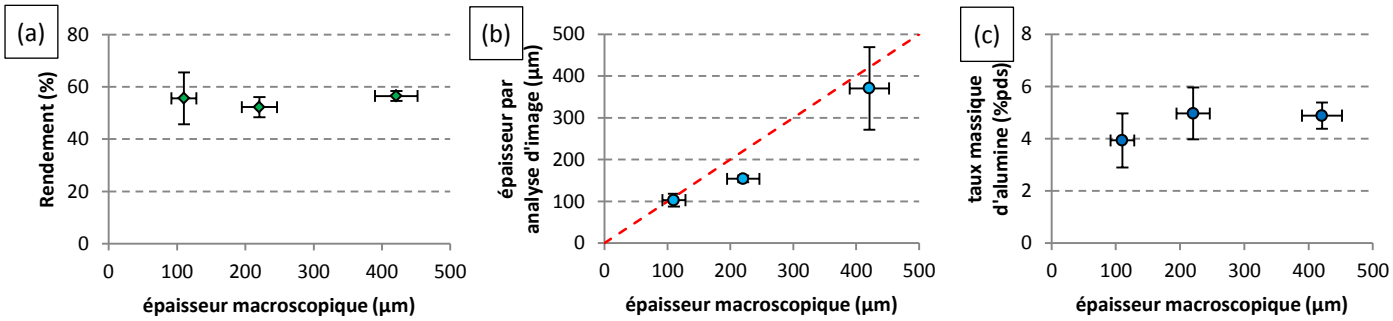


Figure 3-19 (a) Rendement du revêtement, (b) épaisseur microscopique et (c) taux massique d'alumine en fonction de l'épaisseur macroscopique mesurée avec un micromètre.

Des coupes métallographiques sont réalisées à partir des trois dépôts (figure 3-20). L'augmentation de l'épaisseur du revêtement homogénéise la répartition des particules d'alumine dans le dépôt. Le dépôt de 100µm présente une épaisseur très hétérogène avec notamment des zones où seulement quelques particules recouvrent le

substrat. Ce dépôt s'adapte difficilement à la rugosité élevée du substrat G. Augmenter l'épaisseur du revêtement homogénéise sa microstructure (répartition spatiale des pores et des particules d'alumine dans le dépôt) et permet de s'affranchir de l'influence de la rugosité du substrat. La porosité à l'interface dépôt/substrat apparaît comme indépendante de l'épaisseur du dépôt.

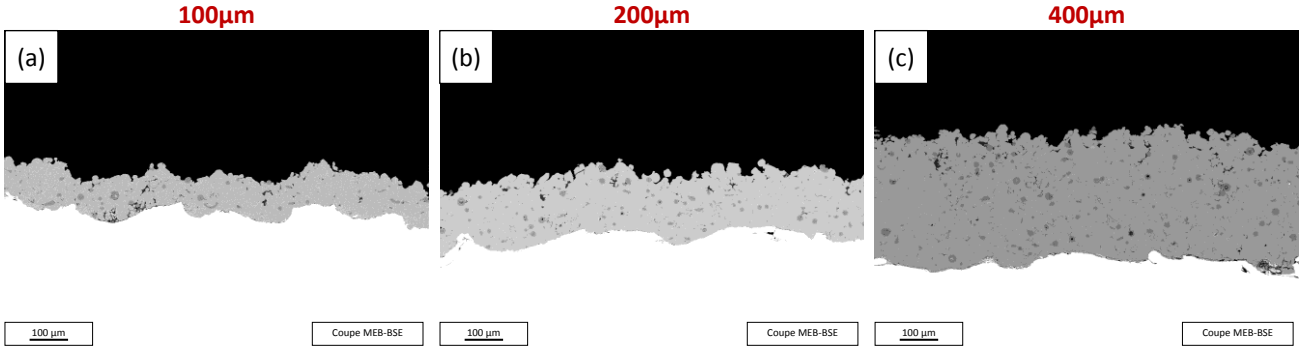


Figure 3-20 Microstructures du dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. en fonction de l'épaisseur du dépôt : (a) 100µm, (b) 200µm et (c) 400µm.

2.4. Effet de la rugosité du substrat

Le substrat joue un rôle majeur lors de l'impact des premières particules projetées donc sur la construction du dépôt cold spray. Pour comprendre ce rôle sur la construction de dépôt composite, tous les mélanges d'Al-Al_2O_3 sont projetés sur les deux types de substrats, substrat G et substrat BL. Seulement les dépôts obtenus à partir d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. et d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang. sont présentés dans cette section. Les résultats obtenus sont néanmoins valables pour les autres mélanges. Les conditions de projection (tableau 3-14) sont identiques sur les deux types de substrats. Comme les deux mélanges de poudres ne diffèrent que par la morphologie de la poudre d'Al utilisée, ils sont désignés, dans les graphiques de ce paragraphe, par le nom de la poudre d'Al.

Tableau 3-14 Conditions de projection des poudre d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. et d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang..

Poudre	**Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang.**	**Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang.**
Type de buse	24TC	24TC
Vitesse d'éclairement ($mm.s^{-1}$)	200	200
Pas de recouvrement (mm)	1	1
Vitesse de rotation du disque ($tr.min^{-1}$)	3,0	2,5
Débit massique de poudre ($g.min^{-1}$)	6,7±0,5	7,3±0,5

2.4.1. Aspects macroscopiques

Le rendement et l'épaisseur des dépôts Al-Al_2O_3 sont quasiment identiques sur les deux types de substrats (figure 3-21). L'incertitude sur le rendement et l'épaisseur est d'ailleurs similaire d'un substrat à l'autre pour les dépôts composites contrairement aux dépôts d'aluminium pur (voir le paragraphe 1.4.1 et la figure 3-10.b). En effet, l'ajout d'alumine à la poudre d'aluminium diminue l'écaillage des dépôts sur substrat BL. Ce dernier est très peu fréquent pour les dépôts avec 15%pds d'alumine et totalement absent pour les dépôts réalisés avec 30%pds d'alumine. Les mesures d'épaisseur et de rendements sont ainsi plus précises que pour le dépôt d'Al pur.

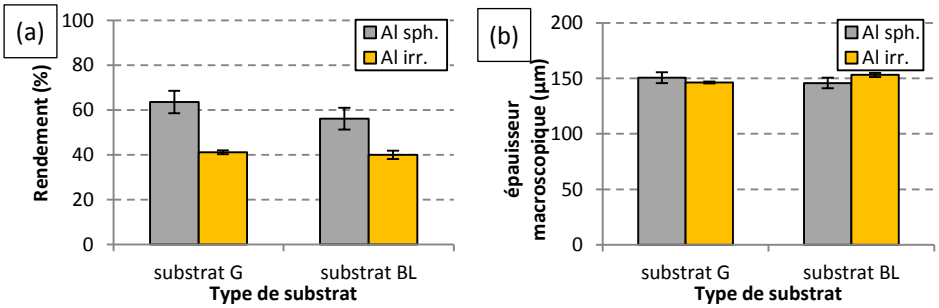


Figure 3-21 Rendement et épaisseur des dépôts d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. et d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang. en fonction du substrat.

2.4.2. Microstructure des dépôts en fonction du substrat

Les microstructures des dépôts composites d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. et d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang. sont observées au MEB-BSE en coupe (figure 3-22). Les revêtements ont tous une épaisseur comparable (environ 150µm), indépendamment du substrat utilisé. Les dépôts épousent les aspérités de surface des deux types de substrats. Peu de pores à l'interface dépôt/substrat sont d'ailleurs visibles. Le décollement du dépôt d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. est, certainement, causé par un polissage trop fort qui a fracturé la calamine et provoqué son décollement. L'ajout d'alumine ne semble pas avoir sablé les deux types de substrats. En effet, la rugosité de surface du substrat est quasiment identique avant et après projection. Cependant, peu de particules d'alumine sont directement en contact avec le substrat G et le substrat BL. Dans la majorité des cas, elles sont piégées dans la matrice Al. Les dépôts réalisés sur substrat G sont moins denses que ceux sur substrat BL. La densification supérieure des dépôts sur substrat BL est aussi observée pour les dépôts d'aluminium pur (voir le paragraphe 1.4.2 de ce chapitre). En revanche, l'effet marteau-enclume, joué respectivement par les particules à l'impact et par le substrat, est accentué par la présence de particules de céramique dans le mélange de poudre (voir la partie 3 du chapitre 4). En effet, la porosité des dépôts d'Al sph. (figure 3-8) est supérieure à celle des dépôts composites Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. (figure 3-22.a). Cette observation est indépendante du substrat et de la morphologie des poudres d'alumine et d'aluminium.

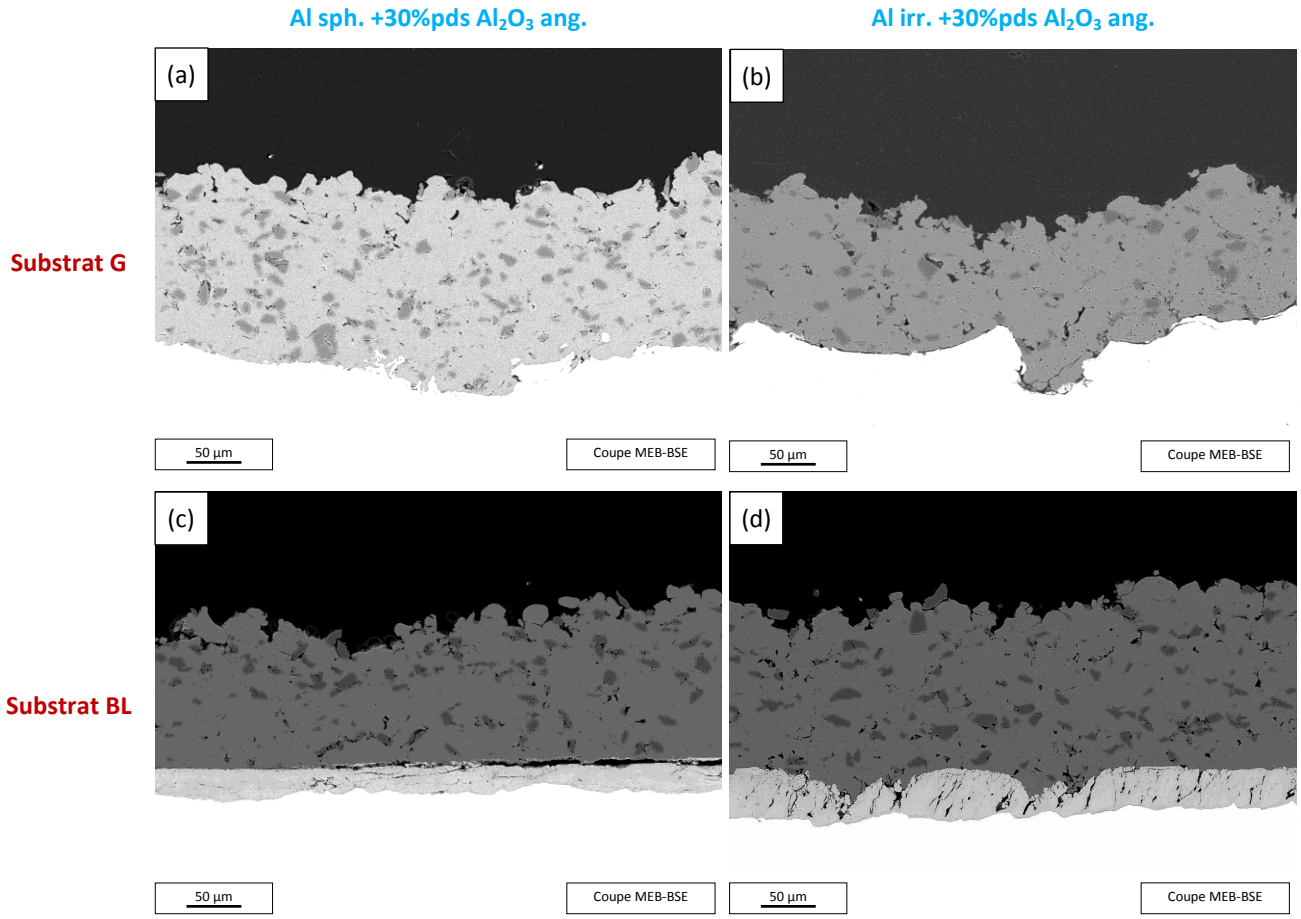


Figure 3-22 Microstructure des dépôts d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. et d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang. en fonction du substrat.

Le taux massique d'alumine dans le dépôt est comparé en fonction du type de substrat utilisé (figure 3-23). La quantité d'alumine dans le dépôt est mesurée par DRX. Elle est légèrement différente entre les deux types de substrats (figure 3-23). Néanmoins, ces différences restent dans l'incertitude de la mesure. Dans la suite du manuscrit, elles sont considérées comme négligeables. Les dépôts sur substrat G et sur substrat BL contiennent donc la même quantité d'alumine, à l'incertitude de mesure près.

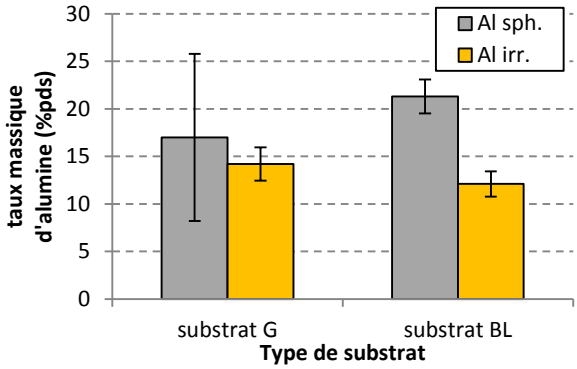


Figure 3-23 Taux massique d'alumine par DRX dans le dépôt en fonction du type de substrat pour les deux mélanges de poudres, Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. et Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang..

2.5. Dureté des dépôts Al-Al_2O_3

La dureté des dépôts d'Al-Al_2O_3 est mesurée (figure 3-24). Les duretés des dépôts d'aluminium pur (Al sphérique et Al irrégulier) sont indiquées à titre de comparaison. Les écarts de dureté entre les différents dépôts composites sont faibles (environ 20 HV0,1 de différence entre le dépôt le plus mou et le plus dur). Plusieurs séries d'empreintes de dureté sont effectuées pour chaque dépôt car l'erreur sur la dureté et celle sur le taux massique sont élevées. La dureté mesurée et l'erreur sur cette mesure sont reproductibles d'une série d'empreintes à l'autre.

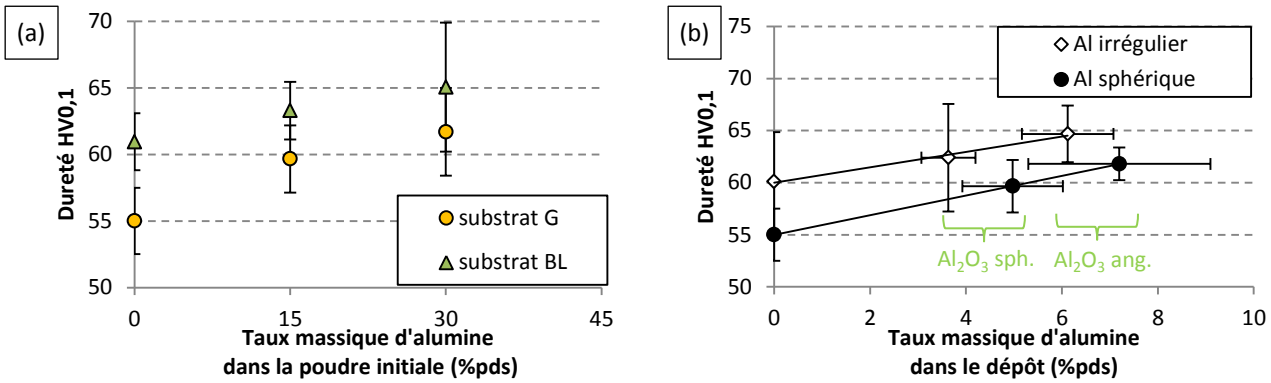


Figure 3-24 Dureté des dépôts composites Al sph. +Al_2O_3 sph. en fonction du substrat et du taux massique d'alumine dans le mélange Al-Al_2O_3, (b) dureté des dépôts composites Al+15%pds Al_2O_3 en fonction de la morphologie de l'Al, de celle de l'Al_2O_3 et du taux massique d'alumine dans le dépôt mesuré par analyse d'image.

La dureté des dépôts d'Al sph. +Al_2O_3 sph. est tracée en fonction du taux massique initial d'alumine et du type de substrat (figure 3-24.a). La première observation est que l'ajout d'alumine entraîne une augmentation de la dureté du dépôt, indépendamment du substrat utilisé. D'ailleurs, l'augmentation du taux massique d'alumine dans la poudre initiale entraîne une augmentation quasi linéaire de la dureté du dépôt. En effet, une augmentation du taux massique d'alumine dans le mélange Al-Al_2O_3 augmente la quantité d'alumine piégée dans le dépôt. Ces particules céramiques plus dures augmentent la déformation des particules d'Al donc densifient le dépôt. Cette densification ainsi que la présence des particules d'alumine plus dures piégées dans le dépôt, augmentent la dureté globale du dépôt. Enfin, les dépôts réalisés sur substrat G sont plus mous que sur substrat BL. Cette différence confirme les observations des microstructures. En effet, la déformation des particules d'Al est plus grande sur substrat BL que sur substrat G pour les dépôts d'Al sphérique pur (figure 3-11) mais aussi pour les dépôts composites d'Al sph. +Al_2O_3. Cette déformation plus élevée favorise une plus grande accumulation de dislocations donc un dépôt plus dur sur substrat BL que sur substrat G.

La dureté des dépôts Al-Al_2O_3 est tracée en fonction de la morphologie de l'Al, de celle l'Al_2O_3 et du taux massique d'alumine dans le dépôt (figure 3-24.b). Malgré une dureté similaire des poudres d'Al sph. et d'Al irr. (28±2 HV0,01), le dépôt d'Al irrégulier est plus dur (60±5 HV0,1) que le dépôt d'Al sphérique (55±2 HV0,1) mais sa dureté est plus dispersée. Cette plus grande dispersion s'explique par l'hétérogénéité de microstructure du dépôt d'Al irrégulier (figure 3-8). L'ajout d'alumine augmente la dureté du dépôt. Les dépôts à matrice Al irrégulier sont plus durs que les dépôts à matrice Al sphérique. La dureté des dépôts contenant de l'alumine anguleuse est plus élevée que celle des dépôts contenant de l'alumine sphérique. Cependant, la dureté est indépendante de la morphologie des particules d'alumine piégées dans la matrice Al. En fait, elle croît linéairement avec la quantité d'alumine dans le

dépôt. Or à taux massique identique dans le mélange Al-Al_2O_3, le taux massique d'alumine sphérique dans le dépôt est plus faible que le taux massique d'alumine anguleuse, indépendamment du substrat et de la morphologie de la poudre d'aluminium (figure 3-24.a). Les dépôts contenant de l'Al_2O_3 sphérique sont ainsi plus mous que les dépôts contenant de l'Al_2O_3 ang..

En conclusion, la dureté des dépôts Al-Al_2O_3 dépend du taux massique d'alumine dans la poudre initiale, du taux massique d'alumine piégée dans le dépôt (qui est fonction de la morphologie de l'alumine mais aussi du taux initial d'alumine dans le mélange de poudres), de la morphologie de la poudre d'Al et du substrat.

2.6. Conclusion sur l'effet de l'ajout d'alumine

Les effets de la morphologie de l'alumine et de son taux massique sont interdépendants. Ils dépendent également du substrat et de la morphologie de la poudre d'aluminium utilisée. Ils sont ainsi difficiles à mettre en évidence pour les dépôts Al-Al_2O_3. Certaines conclusions sont néanmoins possibles sur ces effets :

- L'ajout d'alumine augmente la coulabilité de la poudre d'aluminium. Les formes des particules d'alumine et d'aluminium sont interdépendantes. Le rendement est maximal pour les mélanges d'Al-Al_2O_3 avec des morphologies comparables : Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang..
- L'augmentation du taux massique d'alumine dans la poudre initiale augmente la quantité d'alumine dans le dépôt, même si cette dernière reste toujours inférieure à la quantité d'alumine projetée. L'augmentation de ce taux densifie le dépôt d'Al-Al_2O_3 en diminuant sa porosité.
- Les dépôts sont plus denses et plus durs sur substrat BL que sur substrat G. L'ajout d'alumine permet de diminuer l'écaillage des dépôts sur substrat BL. Le rendement et l'épaisseur des dépôts composites ne dépendent pas du type de substrat.
- La dureté des dépôts Al-Al_2O_3 dépend du taux massique d'alumine dans la poudre initiale, du taux massique d'alumine piégée dans le dépôt (qui est fonction de la morphologie de l'alumine mais aussi du taux initial d'alumine dans le mélange de poudres), de la morphologie de la poudre d'Al et du substrat.

3. Elaboration de dépôts à base de poudres d'alliage d'aluminium

L'ajout d'éléments d'alliage à la poudre d'aluminium modifie la microstructure, la dureté et les propriétés de la poudre donc du revêtement. Par exemple, plus la proportion de zinc est élevée dans un alliage d'AlZn, plus le rendement de la poudre diminue [BLO05]. De même, selon DeForce et al. [DEF11], la dureté plus élevée de la poudre d'alliage d'Al-5%Mg que celle de l'Al, nécessite des conditions de projection plus sévères (température et pression du gaz de projection). En revanche, elle augmente la dureté globale du dépôt.

Deux poudres d'alliage d'aluminium sont projetées sur le substrat G pour obtenir des dépôts de 200µm environ. La comparaison des microstructures de ces revêtements aide à la caractérisation du rôle de la dureté de la poudre. Ces deux poudres sont les poudres d'aluminium-magnésium et d'aluminium-zinc, notées respectivement AlMg et AlZn. Elles possèdent des granulométries proches ([-53 +16µm] et [-50 +15µm] respectivement pour AlMg et AlZn). Les particules de ces poudres sont sphéroïdales (voir le paragraphe 1.1.1 du chapitre 2). La poudre d'Al sphérique est prise comme référence pour comprendre l'effet de l'ajout d'élément d'addition à l'aluminium.

3.1. Conditions de projection

Les trois poudres sont projetées avec succès. Les dépôts obtenus ont une épaisseur d'environ de 200µm (193±8µm, 227±29µm et 223±30µm respectivement pour l'AlMg, l'AlZn et l'Al sph.). Les dépôts sont homogènes en épaisseur. En revanche, pour obtenir ces trois dépôts, les conditions de projection des trois poudres sont différentes (figure 3-25.a). La poudre d'AlZn et la poudre d'Al sphérique ont des conditions de projections similaires. En revanche, les paramètres de projection de l'AlMg diffèrent de ceux des deux autres poudres. Malgré un débit maximal (32g.min^{-1} pour une vitesse de rotation du disque de 8,0tr.min^{-1}), la vitesse d'éclairement est diminuée pour permettre de réaliser un dépôt de 200µm à partir de la poudre d'AlMg. On projette donc plus de poudre tout en déplaçant le robot moins vite. Par conséquent, le rendement de cette poudre doit être inférieur à celui des deux autres poudres, ce qui est confirmé expérimentalement (figure 3-25.b). L'augmentation de la dureté des particules de poudre diminue le rendement de projection de la poudre projetée. La relation entre ces deux grandeurs est d'ailleurs linéaire.

(a)

Poudre	AlMg	AlZn	Al Sph.
Buse	33PBI	33PBI	33PBI
Vitesse d'éclairement ($mm.s^{-1}$)	80	200	200
Pas de recouvrement (mm)	1	1	1
Vitesse de rotation du disque ($tr.min^{-1}$)	8,0	2,0	3,0
Débit massique de poudre ($g.min^{-1}$)	32±1,0	8,0±0,5	7,6±0,5

(b)

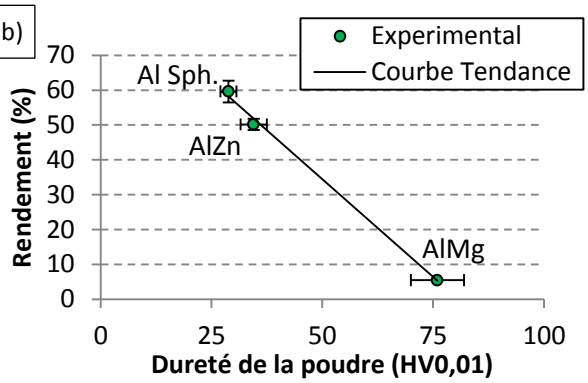


Figure 3-25 (a) Paramètres de projection des poudres d'alliage d'Al et (b) effet de la dureté de la poudre sur le rendement.

3.2. Effet de la dureté de la poudre sur la microstructure

La microstructure des dépôts d'AlMg, d'AlZn et d'Al sphérique sont observés en coupe au MEB-BSE puis au MO après attaque chimique (figure 3-26). La microstructure attaquée est, en effet, mieux révélée par l'observation au MO qu'au MEB pour ces poudres. Le revêtement d'AlMg est homogène en épaisseur et en porosité. Il est très dense, comparé aux deux autres dépôts (figure 3-26.a). Sa surface libre ne présente pas de particules peu ou pas déformées. En revanche, elle est accidentée ce qui révèle un nombre supérieur de rebonds des particules de poudre et corrobore le rendement faible mesuré. Le dépôt épouse les aspérités de surface du substrat sans qu'aucun pore à l'interface dépôt/substrat ne soit observé. Le dépôt d'AlZn est moins dense que le dépôt d'AlMg. Il possède une porosité plus élevée, notamment proche du substrat où quelques défauts dans l'empilement de particules sont visibles (figure 3-26.b). Il est homogène en épaisseur et quelques particules peu ou pas déformées sont visibles en surface du dépôt. Le dépôt d'Al sphérique est aussi homogène en épaisseur. La densité des pores et le nombre de particules peu déformées en surface du dépôt sont plus élevés que pour les deux autres dépôts. Les défauts dans l'empilement de particules sont aussi plus fréquents.

Les microstructures des dépôts d'AlMg, d'AlZn et d'Al sphérique sont attaquées avec le réactif de « Keller » pendant 4s, 4s et 18s respectivement. Les frontières entre les particules et les joints de grains de poudre d'Al sphérique sont parfaitement révélées par l'attaque chimique (figure 3-26.f). Ils sont, en revanche, plus difficilement identifiables dans le dépôt d'AlMg (figure 3-26.d) et dans le dépôt d'AlZn (figure 3-26.e). Néanmoins, les frontières interparticulaires peuvent être devinées. Une élévation de la dureté des particules de poudre (figure 3-25.b) implique une augmentation de la déformation de ces particules (figure 3-26.d, figure 3-26.e et figure 3-26.f). En effet, les particules d'AlMg sont très allongées dans la direction transverse par rapport à la direction de projection. Elles ont subi une déformation supérieure. Les particules d'AlZn et d'Al sphérique sont moins déformées. Leur forme initiale est plus facilement reconnaissable.

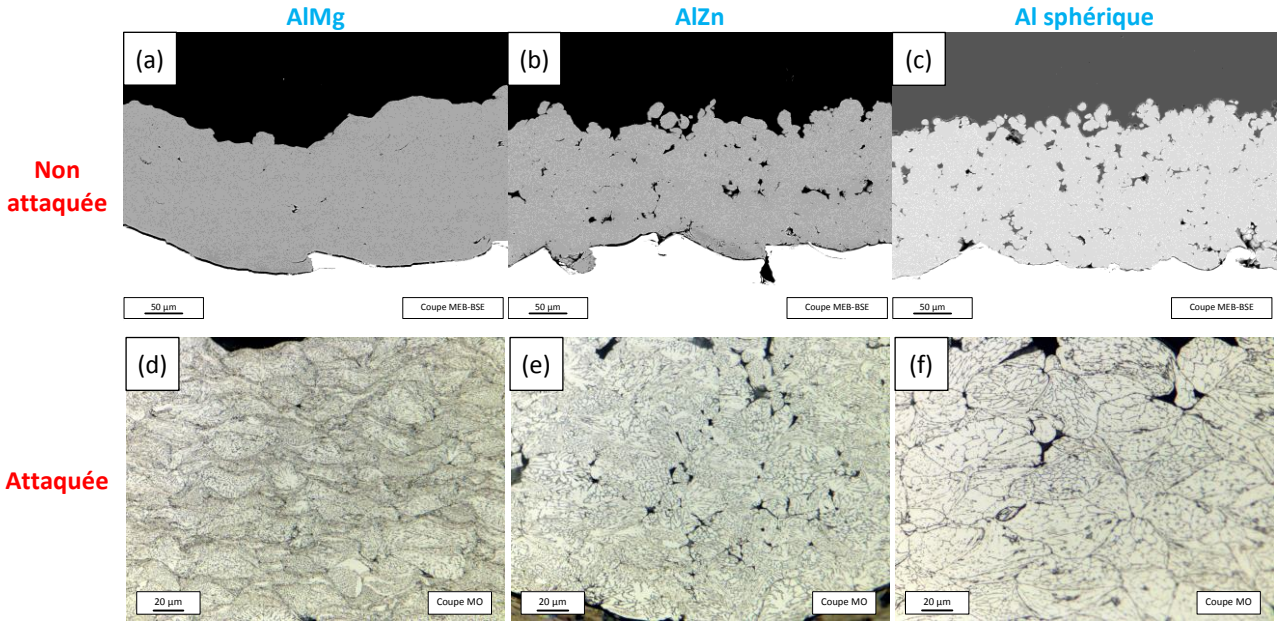


Figure 3-26 Influence de la dureté de la poudre sur la microstructure du dépôt.

3.3. Conclusion sur l'effet de la dureté de la poudre projetée

L'effet de la dureté de la poudre projetée sur l'élaboration de revêtements cold spray est étudié dans cette partie. L'augmentation de la dureté de la poudre favorise une augmentation du nombre de rebonds des particules, ce qui diminue le rendement global de la poudre. En revanche, cette augmentation accroît le sablage de la surface du dépôt en construction par les particules de poudre projetées. Cela favorise une plus grande déformation des particules donc une densification plus élevée du dépôt.

4. Etude morphologique des splats d'aluminium et d'alumine

Lors de la projection cold spray, de nombreuses interactions complexes se produisent entre les particules et le substrat, et entre les particules projetées. La déformation des particules est très élevée ($10^7 s^{-1}$) et intervient sur une durée très courte [KRE06]. Ces interactions ne sont donc pas visibles directement pendant la projection. Pour mieux comprendre ces interactions, une méthode indirecte existe néanmoins, à savoir la projection de particules élémentaires ou « splats » sur des substrats bien choisis. L'observation de ces splats permet d'analyser les mécanismes d'interaction mis en jeu sur des systèmes simples (une particule élémentaire qui entre en collision avec le substrat) [ZHA05]. Trois systèmes sont présentés dans cette partie : l'impact de particules d'aluminium sur les deux substrats acier, l'impact de particules d'aluminium sur substrat alumine et l'impact de particules d'alumine sur substrat aluminium. Le premier type d'impact s'attache à étudier l'interaction aluminium-acier qui intervient lors des premières étapes de la construction du dépôt. Grâce aux deux autres types d'impacts, un examen des relations entre les particules de poudre d'Al et d'Al_2O_3 dans les mélanges composites, est effectué. Pour tous les types d'impacts, des surfaçages des échantillons sont réalisés pour garantir la présence de suffisamment de splats à la surface des échantillons. Pour rappel, un surfaçage correspond à plusieurs passages de la buse au-dessus de l'échantillon afin qu'elle survole toute la surface de l'échantillon (voir le paragraphe 2.2.4 du chapitre 2).

4.1. Analyse morphologique des splats

Plusieurs moyens d'observation sont utilisés pour apprécier la déformation des splats après impact. Cette section détaille et compare les différents moyens utilisés.

4.1.1. Taux d'écrasement

Lorsqu'une particule molle est projetée sur un substrat plus dur, elle se déforme et s'écrase [BAE08]. Le taux d'écrasement, noté TE, de la particule est un coefficient utilisé pour mesurer la déformation globale de la particule après impact [KIN10]. Il s'agit du rapport entre la hauteur h du splat et son diamètre d (eq. 3-1). Le taux d'écrasement est inférieur ou égale à 100. En effet, la hauteur h du splat est toujours inférieure à son diamètre d. Une particule parfaitement sphérique et non déformée a un TE de 1 (car $d = h$). Plus ce taux est faible, plus la particule s'est écrasée c'est-à-dire qu'elle a subi une grande déformation dans la direction de l'impact avec un écoulement de matière dans la direction tangentielle à l'impact.

$$TE = \frac{d-h}{d}.100 \qquad \text{(Eq. 3-1)}$$

Pour mesurer le diamètre et la hauteur des splats, plusieurs techniques d'analyse sont utilisées, la profilométrie, l'observation en surface des splats et l'observation en coupe. Elles sont comparées pour la mesure du TE de splats d'Al sphérique projetés sur un substrat alumine (figure 3-27). Le profilomètre donne accès à la topographie de surface des échantillons donc des splats. Le diamètre moyen de la particule peut être mesuré avec une grande précision. Néanmoins, suivant l'état de surface du substrat, il est difficile de mesurer la hauteur du splat ainsi que d'identifier les splats des petites particules. De plus, il est impossible de séparer des tas de particules de particules élémentaires. Une technique autre que la profilométrie est l'observation des splats en surface au MEB-SE. L'échantillon est incliné d'un angle de 70° par rapport au faisceau incident d'électrons. Le diamètre d et la hauteur h^* sont mesurés directement pour chaque splat. La hauteur h^* est ensuite corrigée pour obtenir la hauteur h du splat. Cette technique donne une information visuelle sur la déformation 3D du splat et sur son décollement éventuel du substrat. La dernière façon de faire est d'observer les coupes des splats au MO ou au MEB-BSE avec un plus grand grandissement. Cette technique

permet une mesure directe du diamètre d et de la hauteur h du splat. En revanche, elle nécessite de s'assurer de réaliser la coupe au centre du splat, ce qui est impossible compte tenu de la taille des splats. Cette technique donne accès à l'interface splat/substrat donc à l'observation d'une éventuelle liaison métallurgique entre le dépôt et le substrat.

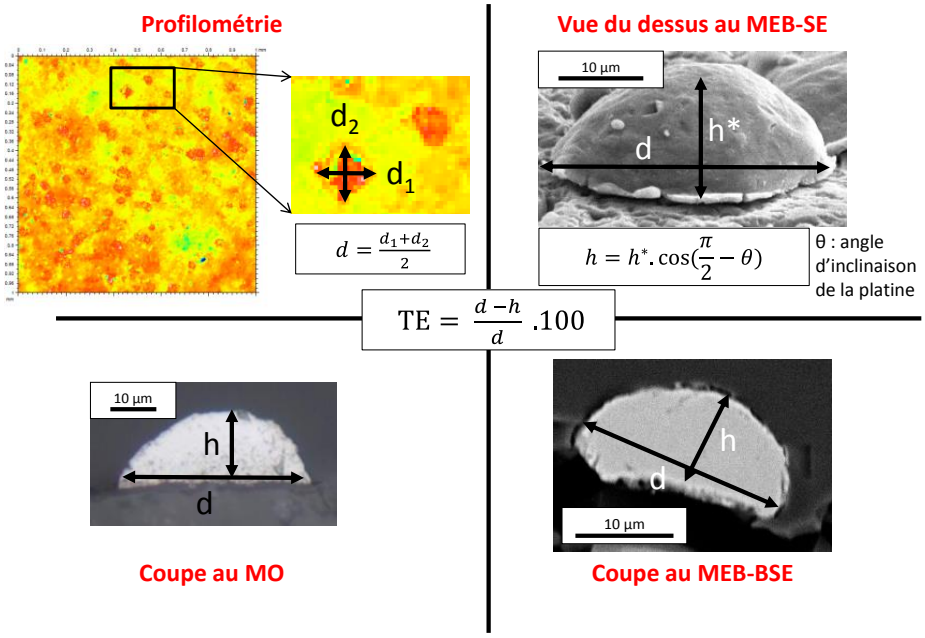
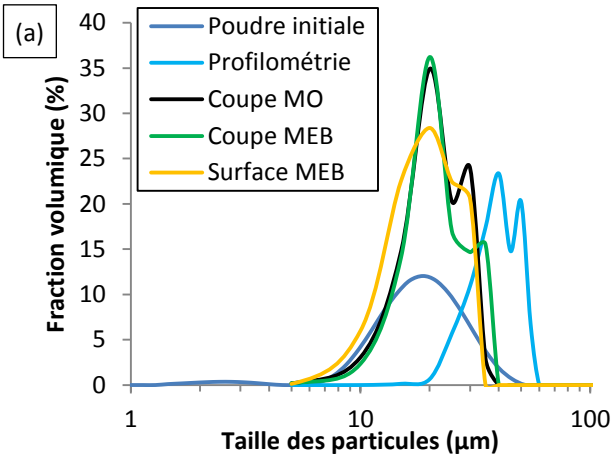


Figure 3-27 Mesures de la hauteur et du diamètre des splats d'aluminium après impact sur un substrat alumine.

Pour choisir entre ces trois techniques, les granulométries des particules déformées en fonction de la technique utilisée sont comparées. Chaque splat d'Al sphérique est caractérisé par un diamètre d et une hauteur h. Il peut être approché par une ellipse de grand diamètre d et de petit diamètre h. La surface de cette ellipse est calculée.

Comme la matière de la particule se conserve lors de l'impact, le rayon du disque équivalent de même surface que l'ellipse, est déterminé (voir l'Annexe A). Les particules déformées sont classées suivant leur rayon équivalent. La granulométrie des splats peut ainsi être estimée en fonction de la technique d'observation (figure 3-28) et comparée avec la granulométrie de la poudre initiale (voir le paragraphe 1.1.2 du chapitre 2). Le profilomètre surestime la taille des particules. Cette surestimation est causée notamment par les amas de particules pris en compte car identifiés à tort comme une particule élémentaire. Cette technique n'est donc pas privilégiée dans la suite de l'étude. Les trois autres techniques permettent d'obtenir des granulométries proches de celle de la poudre initiale. La détection de splats de grosses particules est néanmoins insuffisante. A partir de ces courbes, il est aussi possible d'estimer le nombre minimal de splats à observer pour s'approcher au mieux de la granulométrie de la poudre initiale. Environ 200 splats sont ainsi nécessaires.



(b)

	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
Poudre initiale	11,2	19,5	32,5
Profilométrie	27,2	36,8	49,5
Surface MEB	11,5	16,7	25,0
Coupe MO	9,9	18,6	25,8
Coupe MEB	9,8	17,8	26,1

Figure 3-28 (a) Répartition volumique de la granulométrie des particules en fonction de la technique d'observation et (b) diamètres caractéristiques correspondants.

4.1.2. Taux d'enfoncement

Lorsqu'une particule dure est projetée sur un substrat mou, elle s'enfonce dans ce dernier d'une certaine profondeur [BAE08]. C'est notamment le cas lors d'impact de particules d'alumine dans un substrat aluminium. L'évaluation de l'enfoncement de la particule se fait au travers d'un taux d'enfoncement, noté TP. Ce taux est le rapport de la profondeur p d'enfoncement de la particule à son diamètre d (eq. 3-2). Il peut être supérieur à 100% car certaines particules s'enfoncent dans le substrat d'une profondeur supérieure à leur diamètre. Plus ce taux est élevé, plus la particule s'est enfoncée dans le substrat.

$$TP = \frac{p}{d} * 100 \qquad \text{(Eq. 3-2)}$$

Le TP ne peut être déterminé par toutes les techniques d'analyses utilisées précédemment. Le profilomètre ne permet pas de mesurer la profondeur d'enfoncement, ni de détecter la présence ou l'absence des particules d'alumine. De même, la profondeur p ne peut être mesurée par l'observation de la surface des échantillons inclinés au MEB-SE. Seules les coupes sont appropriées pour ce type de mesure. L'alumine est néanmoins difficilement discernable de la résine au MO. La seule technique valable pour évaluer le TP des particules de poudre est d'observer des coupes au MEB-BSE. Pour s'assurer de la bonne estimation de la technique, la granulométrie des splats d'alumine est comparée avec la granulométrie de la poudre d'alumine initiale. Les deux concordent, même si une légère sous-estimation de la granulométrie des splats par cette technique d'analyse est constatée. Il est nécessaire d'observer au minimum une centaine de splats pour que ces deux granulométries coïncident.

4.2. Ecrasement de particules d'aluminium sur un substrat en acier

Pour comprendre l'influence du substrat en acier sur la déformation des particules d'aluminium, des projections de particules d'Al sphérique sont effectuées sur substrat G et sur substrat BL (tableau 3-15). Après projection, les splats sont observés au MEB-SE pour apprécier leur déformation. Pour rappel, dans la poudre initiale d'Al sph., toutes les particules sont sphériques. Elles sont entourées de petits satellites avant projection.

Tableau 3-15 Paramètres de projection de splats de la poudre d'Al sphérique.

Poudre	**Al sphérique**
Type de buse	33PBI
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200
Pas de recouvrement (mm)	1
Vitesse de rotation du disque (tr.min^{-1})	0,1
Débit massique de poudre (g.min^{-1})	0,3±0,1

Après projection, trois morphologies de splats sont repérées sur les deux types de substrats (figure 3-29). La morphologie du splat dépend de la vitesse d'impact de la particule [WU06]. La majorité des particules déformées a une forme hémisphérique (figure 3-29). Ces splats sont caractérisés par un diamètre et une hauteur proches. Elles ne sont jamais décollées du substrat. Elles présentent une surface libre régulière. Les satellites de la poudre initiale restent en général adhérents aux splats hémisphériques après impact. La deuxième morphologie de particule correspond à des splats plus écrasées dans le sens transverse à la direction de projection. Elles conservent néanmoins une forme hémisphérique plus aplatie et régulière. Leur hauteur est plus faible et leur diamètre est plus grand par rapport aux splats hémisphériques. De faibles jets de matière sont visibles sur les bords des splats [GRU04]. Ces derniers sont d'ailleurs légèrement décollés du substrat au niveau de ces jets de matière. La troisième morphologie correspond à des particules encore plus aplaties. Un écoulement de matière dans le sens transverse par rapport à la direction de l'impact ainsi que de grands jets de matière sont visibles sur ces splats. Elles possèdent une forme dite « en crêpe » aux bords irréguliers et déchiquetés. Les particules sont décollées partiellement voire entièrement du substrat. La surface libre de ces particules est généralement déformée et parsemée de nombreux cratères. Peu de satellites sont restés adhérents à la surface de ce type de splats après impact. Il est cependant difficile de distinguer les types deux et trois car ils dépendent de la taille de la particule et des jets de matière visibles. Pour simplifier, les particules sont divisées uniquement en deux catégories : les particules avec ou sans jets de matière. Une dernière catégorie de splats n'est pas observée sur les substrats en acier : ce sont les cratères des particules qui ont rebondi [ZHA05]. Malgré la projection dynamique des particules de poudre, seules les particules se déforment à l'impact et non le substrat. Parmi les particules observées sur substrat BL, environ 60% ne présentent pas de jets de matière. Les

particules avec jets de matière ont un taux d'écrasement moyen de 60±5% contre 50±5% pour les particules sans jets de matière. Ces taux d'écrasement sont indépendants du diamètre initial de la particule. Les jets de matière apparaissent donc lorsque la particule subit une très grande déformation (TE élevé) [ASS03, SCH06].

La surface des substrats BL peut être considérée comme plane. De petites aspérités sont néanmoins visibles. La surface des substrats G possèdent de grandes aspérités. Les particules peuvent entrer en collision avec l'arrête d'une crête, un flan d'une vallée ou le fond d'une vallée (figure 3-29.b). Les impacts se font généralement avec un certain angle, ce qui diminue la déformation globale des particules.

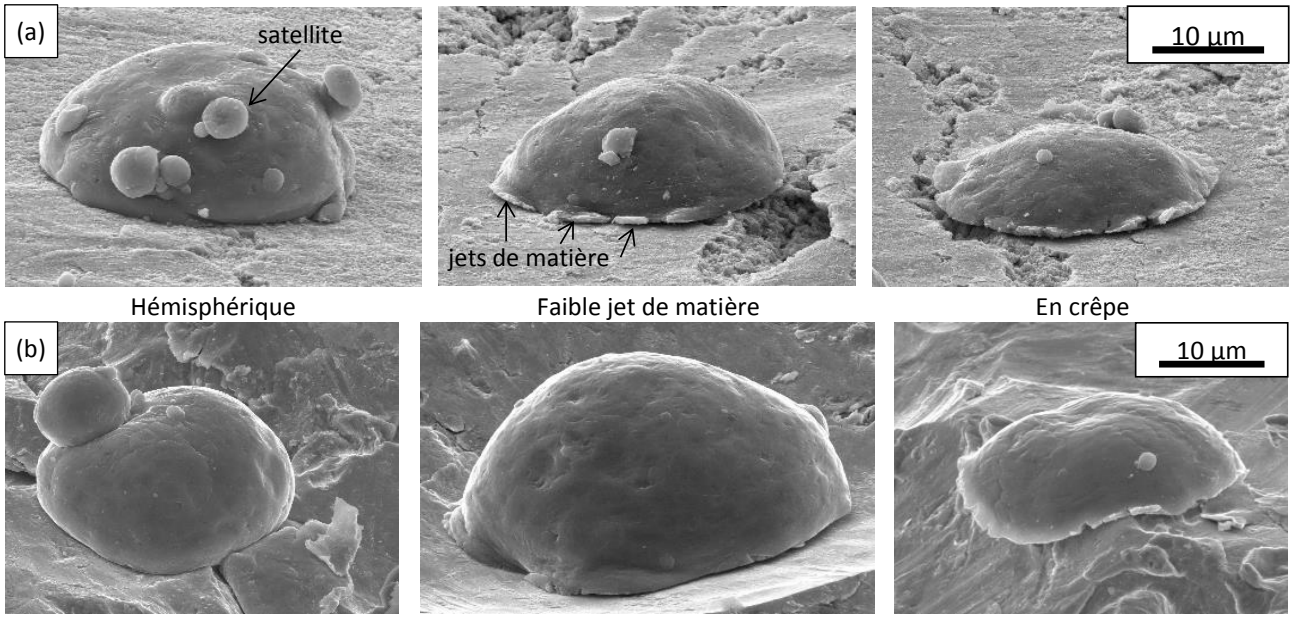


Figure 3-29 Splats d'Al sphérique (a) sur substrat BL et (b) sur substrat G, observés au MEB-SE.

4.3. Ecrasement de particules d'aluminium sur un substrat en alumine

Pour étudier l'interaction entre l'aluminium et l'alumine, il est nécessaire de projeter des particules d'aluminium sur un dépôt d'alumine projetée sur l'acier puis poli en surface. Or un dépôt adhérent d'alumine pur ne peut être réalisé sur substrat acier [HOD14]. C'est pourquoi des splats d'Al sph. et d'Al irr. sont réalisés sur deux types de substrats en alumine frittée (tableau 3-16). Tous les splats sont observés au MEB-SE avec une inclinaison de 70° de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons.

Tableau 3-16 Paramètres de projection pour les deux poudres d'aluminium pur aux morphologies différentes.

Poudre	Al sphérique	Al irrégulier
Type de buse	33PBI	33PBI
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200	200
Pas de recouvrement (mm)	1	1
Vitesse de rotation du disque (tr.min^{-1})	0,1	0,15
Débit massique de poudre (g.min^{-1})	0,3±0,1	0,3±0,1

4.3.1. Influence de la rugosité du substrat

Les particules d'aluminium sphérique sont projetées sur deux types de substrats. Le premier type est constitué de petites plaquettes d'alumine frittée (25x25x4mm^3) d'une pureté supérieure à 99,8% et fournies par FRIALIT-DEGUSSIT (Mannheim, Allemagne). Ces plaquettes sont utilisées dans d'autres travaux [BEA08]. Elles sont polies jusqu'au drap de 1µm et ont une rugosité (Ra) de 0,6±0,1µm (figure 3-30.a). Le deuxième type de substrat est constitué de plaquettes (30x20x5mm^3) découpées à la scie diamant à partir d'alumine frittée massive. De petites aspérités y sont visibles en surface (figure 3-30.b). Ces plaquettes ont une rugosité (Ra) de 4,1±0,1µm. Dans la suite de cette section, le premier substrat est désigné comme le substrat poli et le deuxième comme le substrat brut.

Les mêmes morphologies de splats sont observées sur les deux substrats d'alumine (figure 3-30) et sur le substrat BL (figure 3-29). Sur le substrat d'alumine poli, 72% des particules observées ont une forme hémisphérique contre 45% uniquement sur le substrat d'alumine brut. La proportion de particules avec des jets de matière y est donc plus élevée (55% sur substrat d'alumine brut contre 28% sur substrat d'alumine plan). La faible rugosité du substrat d'alumine brut augmente la déformation des particules donc l'apparition des jets de matière. En effet, les splats doivent s'adapter au contour des aspérités [DRE14]. Cette conclusion est confirmée par la mesure des taux d'écrasement sur les deux types de substrats. Le taux d'écrasement moyen des splats d'aluminium sphérique sur le substrat d'alumine poli est de 44±9% alors qu'il s'élève à 53±12% sur substrat d'alumine brut.

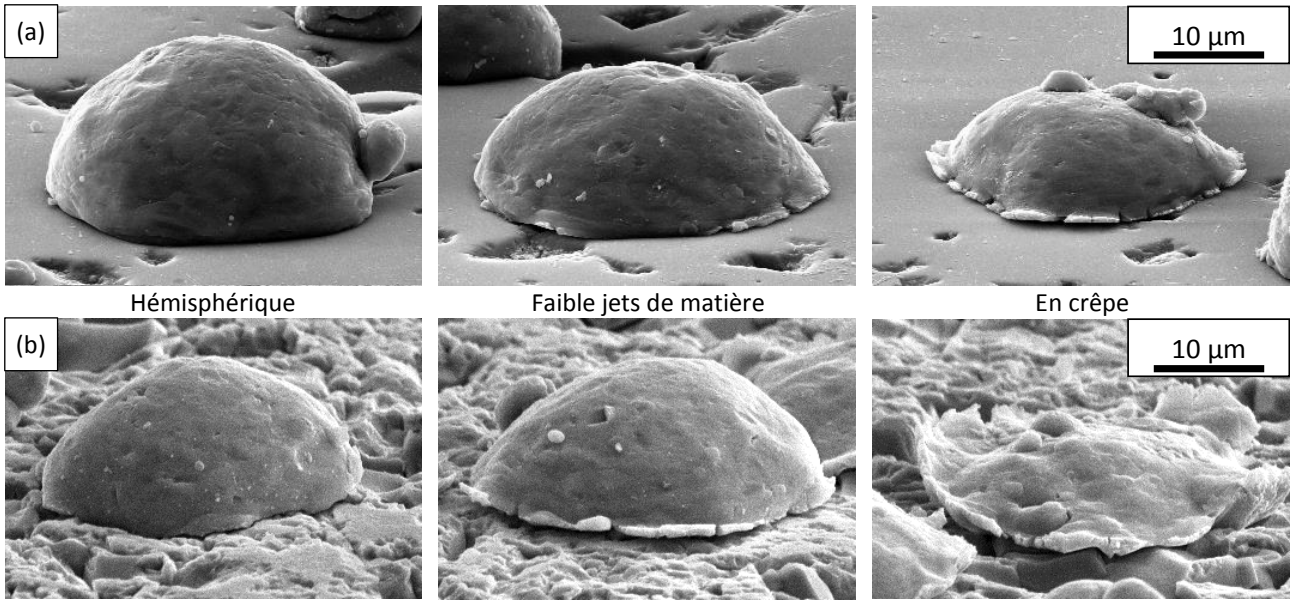


Figure 3-30 Splats d'aluminium sphérique (a) sur substrat d'alumine poli et (b) sur substrat d'alumine brut.

4.3.2. Influence de la morphologie de la particule

Pour comprendre l'influence de la morphologie de la particule sur sa déformation à l'impact, des splats d'Al irrégulier (figure 3-31) sont comparés avec les splats d'Al sphérique (figure 3-30.a). Ces splats sont projetés sur substrat d'Al_2O_3 poli. Les splats d'Al irr. présentent les mêmes types de morphologies que les splats d'Al sph.. En revanche, les splats d'Al sphérique présentent une forme hémisphérique régulière contrairement aux splats d'Al irrégulier. En effet, la forme irrégulière des particules (voir la section 1.1 du chapitre 2) entraîne un écoulement de matière hétérogène dans le plan perpendiculaire à la direction d'impact. La surface libre de ces particules est d'ailleurs parsemée de cratères. Ces derniers résultent soit de l'impact d'autres particules soit de l'écoulement de matière hétérogène. Enfin, les jets de matière sont visibles sur tout le pourtour des splats d'Al sphérique contrairement à ceux d'Al irrégulier. Cette observation confirme l'hétérogénéité d'écoulement de matière observée.

La granulométrie estimée à partir des splats d'Al irrégulier est proche de la granulométrie de la poudre initiale. Le nombre de splats observés est donc suffisant. La proportion de particules avec jets de matière est aussi plus élevée pour les particules d'Al irrégulier (environ 44% des particules observées) que pour celles de l'Al sphérique (seulement 28% des particules observées). L'écrasement des particules d'Al irrégulier (53±12%) est en moyenne plus grand que celui des particules d'Al sphérique (50±9%).

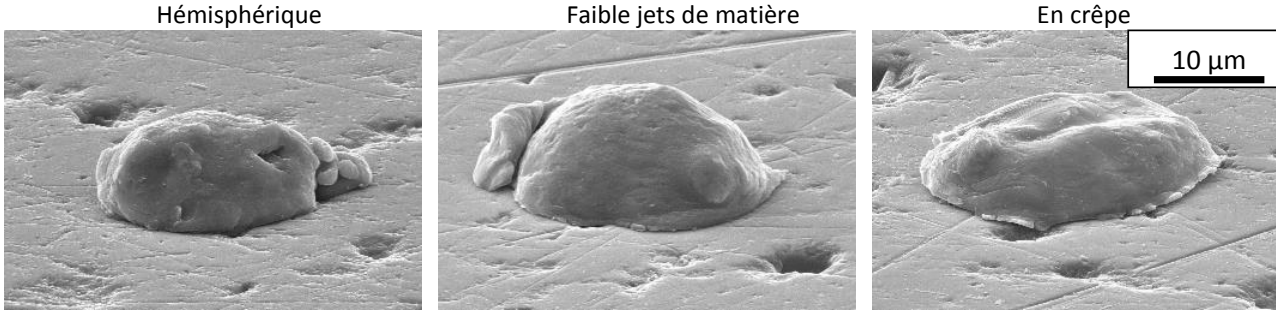


Figure 3-31 Splats d'aluminium irrégulier sur substrat d'alumine poli.

4.3.3. Influence de la taille de la particule

A partir des mesures du diamètre et de la hauteur des splats, le diamètre initial de la particule est estimé suivant la méthode proposée dans le paragraphe 4.1.1 (voir l'Annexe A pour plus de détails). Le taux d'écrasement des particules des poudres d'Al sphérique et d'Al irrégulier est tracé en fonction du diamètre estimé par cette méthode (figure 3-32). Malgré l'erreur élevée du taux d'écrasement, une légère augmentation de ce taux est observée lorsque le diamètre estimé de la particule initiale augmente. Cette conclusion est indépendante de la poudre d'aluminium utilisée et du substrat en alumine (poli ou brut).

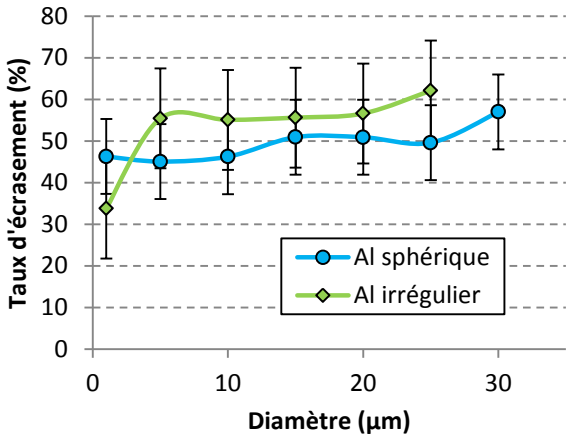


Figure 3-32 Taux d'écrasement en fonction du diamètre estimé, pour les splats d'Al sphérique et d'Al irrégulier sur substrat d'alumine poli.

4.4. Enfoncement de particules d'alumine dans un substrat en aluminium

L'ajout de particules céramiques plus dures à la poudre d'aluminium plus mou densifie le dépôt (voir le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre). Pour étudier l'interaction des particules d'alumine et d'aluminium lors de la projection, des particules d'alumine sont projetées sur un dépôt cold spray d'aluminium préalablement poli. L'utilisation de cette sous-couche d'aluminium aide à la compréhension du rôle des particules d'alumine sur la déformation des particules d'aluminium. Bien que des sous-couches d'Al sphérique et d'Al irrégulier soient réalisées, seuls les résultats obtenus avec la sous-couche d'Al sph. sont détaillés dans cette section.

4.4.1. Sous-couche d'aluminium

Pour produire une sous-couche d'aluminium, la poudre d'Al sphérique est projetée sur substrat G. L'épaisseur du dépôt est en moyenne de 2±1mm suivant les échantillons. Les dimensions de ces derniers sont soit de 25x25mm^2, soit de 50x50mm^2. Les échantillons sont polis jusqu'au drap de 3µm. Leur rugosité, Ra, est de 2±0,5µm après polissage. Leur épaisseur moyenne est de 640±30µm. Cette dernière est suffisante pour que l'impact des particules d'alumine soit considéré comme indépendant du substrat en acier (car trop loin de ce dernier).

Tableau 3-17 Paramètres de projection de la sous-couche d'Al sphérique.

Poudre	Al sphérique
Type de buse	33PBI
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200
Pas de recouvrement (mm)	1
Nombre de passes (-)	5
Vitesse de rotation du disque (tr.min^{-1})	4,0
Débit massique de poudre (g.min^{-1})	10,3±0,6

Les dépôts obtenus sont observés au MO (figure 3-33). La majeure partie de leur microstructure est dense avec une faible porosité (figure 3-33.a). Cependant, des défauts dans l'empilement de particules sont visibles dans les zones à porosité élevée (figure 3-33.b). L'optimisation grossière et rapide des paramètres du procédé CS (tableau 3-6)

explique la formation de ces zones poreuses. En revanche, la projection de particule d'alumine dans les zones poreuses donne une vision directe de la diminution de porosité apportée par l'ajout d'alumine.

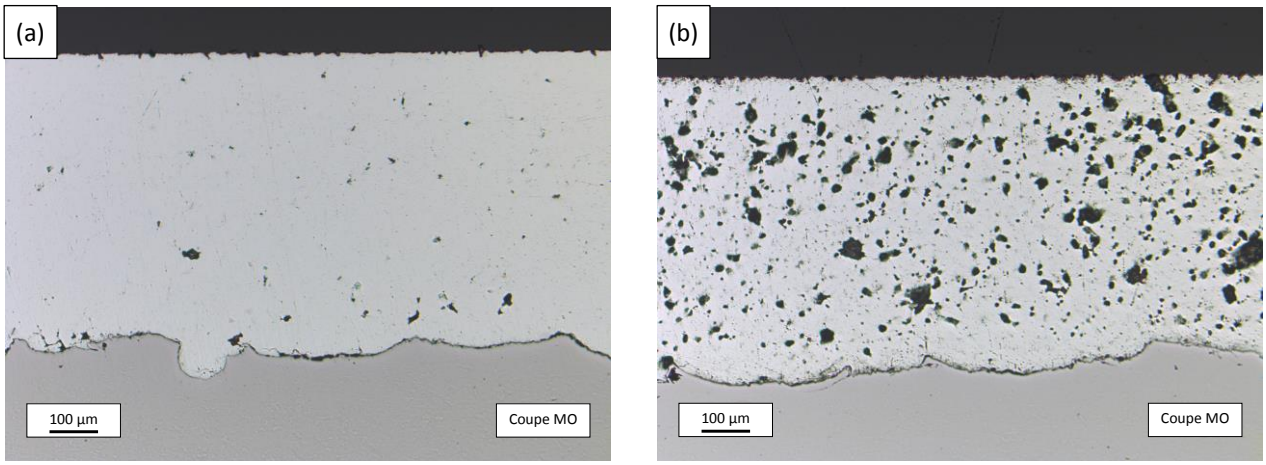


Figure 3-33 Sous-couche d'aluminium sphérique sur substrat G.

4.4.2. Influence de la morphologie de la particule d'alumine

Les deux poudres d'alumine, sphérique et anguleuse, sont projetées sur la sous-couche d'Al sphérique suivant les paramètres du tableau 3-18. Les splats sont observés au MEB-BSE en vue de dessus et en coupe après polissage.

Tableau 3-18 Paramètres de projection des splats d'alumine.

Poudre	**Al_2O_3 sph.**	**Al_2O_3 ang.**
Type de buse	24TC	24TC
Vitesse d'éclairement ($mm.s^{-1}$)	200	200
Pas de recouvrement (mm)	1	1
Vitesse de rotation du disque ($tr.min^{-1}$)	0,0	0,1
Débit massique de poudre ($g.min^{-1}$)	6,5±0,4	0,3±0,1

Les splats d'alumine anguleuse sont observés au MEB (figure 3-34). Sur les images, l'aluminium, l'alumine et la résine apparaissent respectivement en gris clair, en gris moyen et en gris très foncé. Dans la poudre initiale d'Al_2O_3 ang., la majorité des particules ont une forme anguleuse (voir la section 1.2 du chapitre 2). Certaines sont fracturées. Peu de fragments d'alumine sont repérés dans cette poudre. Les splats de la poudre d'Al_2O_3 ang. se sont enfoncés dans le substrat d'aluminium à l'impact. Ces particules peuvent être classées en trois catégories en fonction de la fracture de l'alumine : non fracturée ou intacte, fracturée et cratère. Une particule intacte interagit avec le substrat en aluminium sans se fracturer. Un ancrage mécanique s'est alors créé pour la retenir. Un léger écoulement d'aluminium dans le sens transverse à l'impact de la particule d'alumine est d'ailleurs parfois visible. Lors de l'impact, une trop grande vitesse de la particule d'alumine peut entraîner sa fracture voire sa fragmentation. La deuxième catégorie comprend donc les particules fracturées et les fragments de particules car ces deux types de particules sont difficilement différenciables. De même, il est parfois difficile de distinguer une particule intacte et un fragment unique d'une particule plus grosse. Dans la plupart des cas, la profondeur d'enfoncement de la particule permet de statuer. Enfin, le rebond d'une particule d'alumine peut résulter de la grande vitesse de la particule, ou de l'impact d'autres particules qui ont délogé la particule du substrat en aluminium. En cas de rebonds, la particule n'est plus présente dans le substrat. Son empreinte dans l'aluminium demeure néanmoins et correspond aux cratères observés.

Parmi les splats de la poudre d'Al_2O_3 ang., 60% des particules observées sont fracturées après projection. Le taux de rebond est évalué par comptage à partir d'observations de la surface des échantillons. Le nombre de cratères donc le nombre de rebonds, est évalué à 68±7% des impacts.

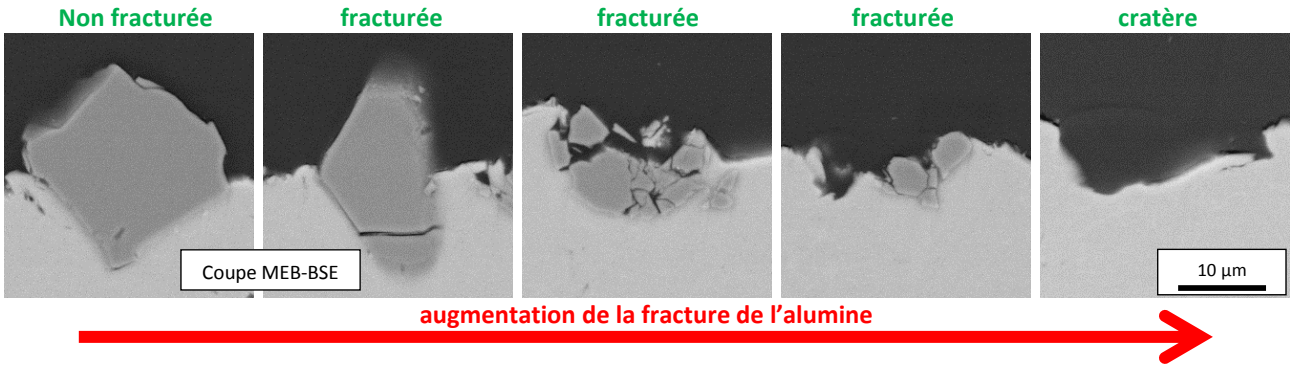


Figure 3-34 Coupe au MEB-BSE de splats d'Al_2O_3 ang. projetés sur une sous-couche d'Al sphérique.

Les splats d'alumine sphérique sont observés en coupe au MEB-BSE (figure 3-35). Dans la poudre initiale d'Al_2O_3 sphérique, les particules sont sphériques denses, sphériques creuses, anguleuses denses ou des fragments (voir la section 1.2 du chapitre 2). Après projection de cette poudre sur la sous-couche d'Al sphérique, les particules se sont enfoncées dans le substrat en aluminium à l'impact, laissant un cratère généralement semi-circulaire. Localement, un faible écoulement d'aluminium dans le sens transverse à l'impact de la particule d'alumine est d'ailleurs parfois visible. Les particules retrouvées après projection sont classées en trois catégories en fonction de leur état de fracture (figure 3-35) : intacte, fracturées et cratère. Les trois types de particules de la poudre initiale sont observés avec une fracture plus ou moins grande.

Contrairement à la poudre d'Al_2O_3 ang., il est facile de distinguer les trois types de particules pour la poudre d'Al_2O_3 sph.. Environ 50% des particules sont intactes après impact, 25% sont fracturées et 25% sont sous forme de fragments. La majorité des particules retrouvées sur la sous-couche d'Al sphérique ont une forme sphérique (environ 80%). Le reste des particules visibles a une forme anguleuse. Le taux de rebonds est évalué par comptage à partir d'observations de surface des échantillons. 59±11% des particules rebondissent après impact. Seulement 58% sont ancrées dans le substrat en aluminium.

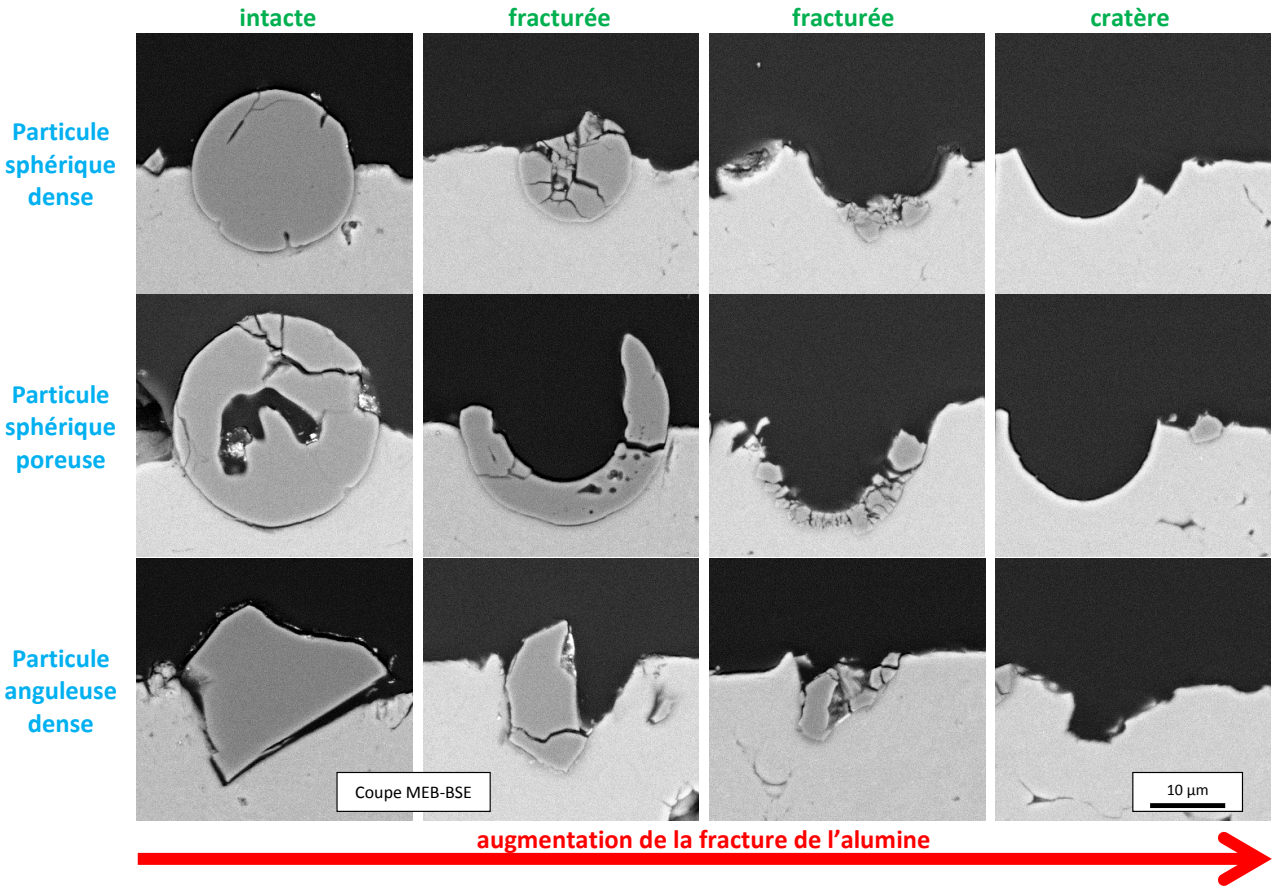


Figure 3-35 Coupe au MEB-BSE de splats d'Al_2O_3 sph. projetés sur une sous-couche d'Al sphérique.

4.4.3. Influence de la taille de la particule

Le diamètre du cercle circonscrit d'une particule d'alumine anguleuse et le diamètre d'une particule d'alumine sphérique sont utilisés pour décrire la taille de ces particules. Le taux d'enfoncement des particules des poudres d'alumine sphérique et d'alumine anguleuse est tracé en fonction de la taille des splats (figure 3-36). Une diminution du taux d'enfoncement de la particule d'alumine est constatée lorsque son diamètre augmente, et ce indépendamment de la forme de la particule. En revanche, l'incertitude sur ces mesures reste élevée à cause de la méthode de calcul et surtout de la fracture de l'alumine. Cette dernière est très grande pour les particules d'alumine anguleuse. Seule la taille des fragments restants sur la coupe métallographique sont pris en compte et non la taille initiale de la particule. Cela cause une grande surestimation de TP.

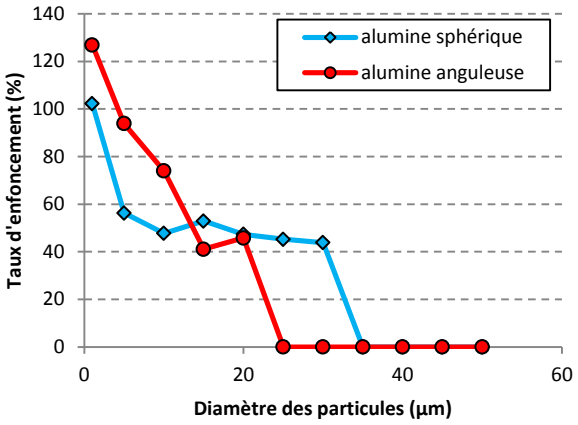


Figure 3-36 Taux d'enfoncement en fonction du diamètre estimé, pour les splats d'Al_2O_3 sphérique et d'Al_2O_3 anguleux sur substrat d'aluminium.

4.5. Conclusion sur l'étude morphologique des splats

L'étude morphologique des particules élémentaires, ou splats, sur plusieurs substrats améliore la compréhension des interactions entre les différents matériaux pendant la projection cold spray. L'impact d'une particule molle (aluminium) sur un substrat dur (acier ou alumine) cause un écoulement de matière de la particule dans le sens perpendiculaire à la direction d'impact. Cet écoulement dépend de la rugosité locale du substrat, de la dureté de ce dernier ainsi que de la morphologie initiale de la particule. Il est caractérisé par le taux d'écrasement (TE) de la particule. D'autre part, une particule dure (Al_2O_3) s'enfonce dans un substrat mou (Al) à l'impact. Cet enfoncement est quantifié par le taux d'enfoncement (TP) de la particule. La nature fragile de l'alumine peut occasionner sa fracture et sa fragmentation à l'impact. Cette observation explique en partie le taux massique d'alumine plus faible dans les dépôts Al-Al_2O_3 que dans le mélange initial de poudre (voir le paragraphe 2.2.2 de ce chapitre).

5. Etude des paramètres d'impact

Lors de la projection, les particules sont éjectées de la buse cold spray en direction du substrat. Elles entrent en collision avec le substrat ou avec d'autres particules déjà déposées avec une vitesse élevée et une température d'une centaine de degrés. Elles peuvent adhérer ou rebondir. Les impacts successifs augmentent la température de surface du substrat donc sa température globale par diffusion thermique. Les paramètres d'impact, vitesse et température des particules et température du substrat, sont donc des paramètres essentiels à l'élaboration d'un dépôt CS.

5.1. Vitesse d'impact des particules

La vitesse des particules en vol détermine leur vitesse à l'impact donc leur déformation. La fenêtre de dépôt de vitesse proposée par Schmidt et al. [SCH06] implique l'existence d'un intervalle [v_{crit}-v_{rebond}] de vitesses nécessaire à la formation du dépôt (voir la section 1.4 du chapitre 1). La vitesse v_{crit} et la vitesse v_{rebond} sont respectivement la vitesse minimale et maximale estimée pour garantir la formation d'un dépôt. En dessous de v_{crit}, la particule n'a pas une énergie cinétique suffisante pour se déformer et adhérer. Elle rebondit donc. Au-dessus de v_{rebond}, la vitesse de la

particule est trop élevée pour adhérer. Les particules d'une telle vitesse sablent le dépôt puis rebondissent. Pour l'aluminium, cet intervalle se situe entre 650m.s^{-1} et 1200m.s^{-1} d'après les estimations de Schmidt et al. [SCH06].

De nombreuses poudres sont utilisées pour élaborer des microstructures différenciées. Pour comprendre comment ces dépôts se sont formés, la vitesse des particules en vol est comparée en fonction de la poudre projetée. Chaque poudre est donc projetée dans les mêmes conditions que celles pour réaliser un dépôt (tableau 3-6), excepté qu'aucun substrat n'est placé sous la buse. Les vitesses mesurées ne prennent donc pas en compte l'onde de choc qui se forme à la surface du substrat lors de la projection en vue d'un dépôt. Des cartographies de 16x8points^2 sont réalisées pour chaque poudre. Seule la zone du jet de particules est montrée dans cette partie. Les données brutes de ces cartographies de vitesse ne peuvent être tracées directement en fonction du diamètre des particules projetées. Un traitement de ces données est donc nécessaire.

5.1.1. Traitement des cartographies de vitesse

Le DPV-2000 mesure la vitesse et le diamètre des particules en vol lors de la projection (voir la section 2.4 du chapitre 2). Cette mesure est réalisée en chaque point de la cartographie demandée. Deux fichiers sont obtenus à l'issue de cette mesure. Le fichier .prt contient les mesures de vitesse et de diamètre de toutes les particules en tous points de la cartographie. Le fichier .sts est un fichier contenant le nombre de particules détectées, la moyenne de leur vitesse et leur diamètre en chaque point de la cartographie. A partir de ce dernier, il n'est donc pas possible d'avoir accès à la répartition des vitesses ou à la granulométrie des particules de poudre en chaque point de la cartographie. De plus, si on trace le diamètre en fonction de la vitesse de toutes les particules du fichier .prt, on obtient une courbe illisible (figure 3-37). La seule information utile de cette courbe est la confirmation que la vitesse des particules détectées par ce dispositif, est comprise entre 200m.s^{-1} et 1260m.s^{-1}.

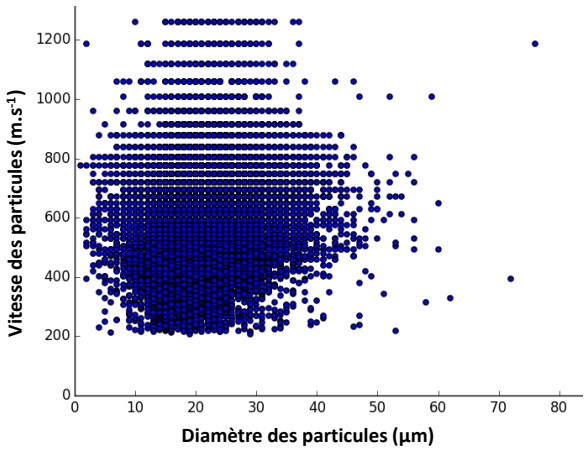


Figure 3-37 Vitesse des particules de la poudre d'Al sphérique en fonction de leur diamètre.

Un script python est donc développé pour remédier à cela. Les cartographies mesurent 16x8points^2 avec un espacement de 2mm entre chaque point. Le diamètre des particules détectées, leur vitesse et leur nombre sont désignés respectivement par d_p, v_p et N. On notera N_{max} le nombre maximal de particules détectées en un point de la cartographie (en général au centre du jet de particules). Ce script se décompose en cinq étapes :

1- Séparation du fichier .prt en 128 fichiers .txt correspondant chacun à un des points de la cartographie.
2- Application du seuillage sur chaque fichier .txt : si le nombre de particules détectées du fichier est inférieur à 10% du N_{max} (en général, inférieure à une centaine de particules détectées), le fichier est réinitialisé avec les valeurs par défauts (d_p=5µm, N=0, v_p=400m.s^{-1}).
3- Attribution d'une gamme granulométrique suivant laquelle sont classées les particules. Par exemple, pour une gamme de [0,10,20,30, 100], les particules seront classées suivant les intervalles de diamètre en microns, [0-10], [10-20], [20-30] et [30-100]. Si on impose un intervalle de diamètre [20-20], on peut récupérer uniquement les particules de 20µm de diamètre.
4- Création d'un fichier .prt et un fichier .sts pour chaque intervalle de diamètre ainsi que des fichiers « speed.txt » contenant la vitesse de toutes les particules d'un diamètre donné compris dans l'intervalle de diamètre.
5- Génération de différents graphiques (vitesse en fonction du nombre de particules détectées par exemple) et des cartographies de vitesse, de diamètre et de nombre en fonction des différents intervalles granulométriques. Ces mêmes graphiques sont aussi tracés pour les fichiers .prt et .sts initiaux après seuillage (voir la section 2.4 du chapitre 2).

5.1.2. Analyse du jet de particules

Le jet des particules présente une forme conique. Chaque cartographie est une coupe de ce cône à 30mm de la buse de projection. Seuls les résultats de la poudre d'Al sphérique sont présentés dans cette section mais les conclusions sont valables pour la majorité des poudres.

5.1.2.1. Morphologie du jet

Les cartographies de la vitesse moyenne des particules, de leur diamètre moyen et du nombre total de particules détectées (figure 3-38), sont tracées pour toutes les particules de poudre et non en fonction de leur diamètre.

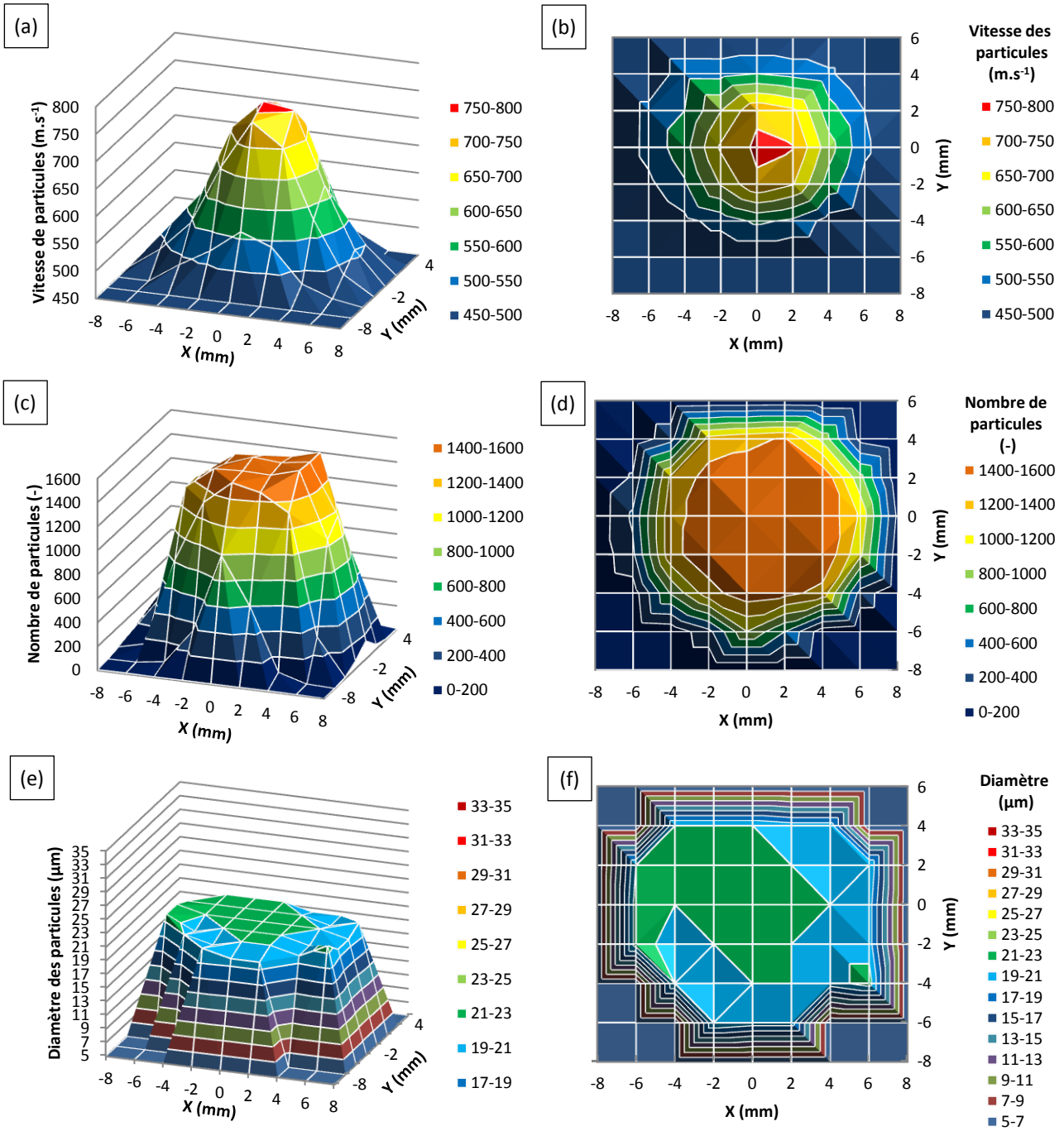


Figure 3-38 Cartographies (a) et (b) de la vitesse moyenne, (c) et (d) du nombre total, (e) et (f) du diamètre moyen des particules de la poudre d'Al sphérique.

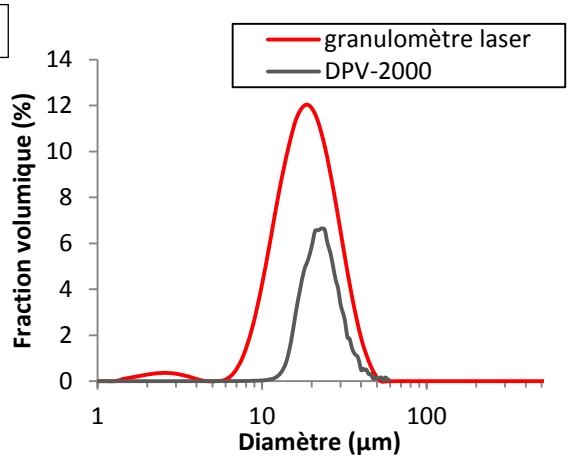
Le diamètre de sortie de la buse 33PBI mesure 10mm. A 30mm de cette sortie, le diamètre du flux de particules est presque circulaire avec un diamètre de 12mm (figure 3-38.d). Le nombre de particules est presque constant au

centre du jet (environ 1500 particules) mais diminue rapidement sur ses bords jusqu'à une centaine de particules (figure 3-38.c). Le quadrillage choisi pour réaliser les cartographies est donc suffisant pour apprécier la morphologie du jet de particules. Le diamètre moyen des particules est de 20±1µm. Il est très proche du d(0,5) qui est de 19,5µm pour cette poudre (voir le paragraphe 1.1.2 du chapitre 2). Ce diamètre moyen est constant sur toute la section du jet de particule (figure 3-38.f). Au centre du jet, la vitesse moyenne des particules est maximal (760m.s^{-1}). Ce centre apparaît en rouge sur la cartographie de vitesse (figure 3-38.b). De plus, la vitesse moyenne diminue lorsque l'on s'éloigne du centre du jet (figure 3-38.a). Une coupe de cette cartographie donne une courbe de forme gaussienne [RAL06].

5.1.2.2. Granulométrie des particules dans le jet

La granulométrie des particules détectées (figure 3-39) est comparée à celle mesurée par le granulomètre laser (voir la section 1.1 du chapitre 2). Le d(0,5) mesuré par les deux techniques est comparable bien que le pic de la courbe granulométrique du DPV-2000 (figure 3-39.a) soit légèrement décalé vers les diamètres élevés. Le DPV-2000 éprouve donc des difficultés à mesurer les populations de particules présentes en faible quantité dans la poudre initiale. De plus, le petit pic de particules aux alentours de 3µm présent sur le granulomètre laser est absent sur la mesure par DPV-2000 (figure 3-39.a). Ce dispositif détecte difficilement les petites particules en dessous de 10µm [HUA06]. En revanche, ces dernières sont présentes dans le jet de particules mais n'entrent probablement pas en collision avec le substrat à cause de l'onde de choc de surface ou « bow shock » [TAK08]. Le granulomètre laser détecte , quant à lui, une proportion non négligeable de petites particules qui sont probablement les satellites des particules. En effet, grâce au mélangeur du granulomètre par voie liquide, les particules et leurs satellites sont séparés efficacement (voir le paragraphe 1.1.2 du chapitre 2). Lors de la projection cold spray, ces satellites restent accrochés aux particules de poudre, comme suggéré par l'observation des splats (voir la section 4.2 de ce chapitre). Le DPV-2000 ne peut pas voir indépendamment la particule de ses satellites donc mesure le diamètre du tout. Cela peut expliquer la légère surestimation de la granulométrie mesurée par ce dispositif. Cette surestimation de la granulométrie de la poudre d'Al sph. est aussi observée pour les autres poudres d'aluminium et d'alumine.

(a)



(b)

	granulomètre	DPV-2000
d(0,1) (µm)	11,2	15,0
d(0,5) (µm)	19,5	20,0
d(0,9) (µm)	32,5	28,0

Figure 3-39 (a) Répartition volumique de la granulométrie de la poudre d'Al sphérique en fonction de la technique de mesure et (b) diamètres caractéristiques correspondants.

5.1.2.1. Vitesse en fonction de la taille des particules

La gamme granulométrique [0, 10, 20, 30, 40, 50, 76] est appliquée aux mesures de la poudre d'Al sphérique. Pour chaque intervalle, le diamètre moyen et la vitesse moyenne des particules sont calculés (figure 3-40).Le diamètre de la plus grosse particule détectée est de 76µm. L'augmentation du diamètre moyen des particules entraîne une croissance de la vitesse moyenne des particules. L'incertitude sur les mesures de vitesse est très grande (environ 150m.s^{-1}) alors que l'écart entre la plus faible et la plus forte vitesse moyenne n'est que de 60m.s^{-1}. En revanche, plusieurs cartographies effectuées sur la même poudre donnent des résultats similaires.

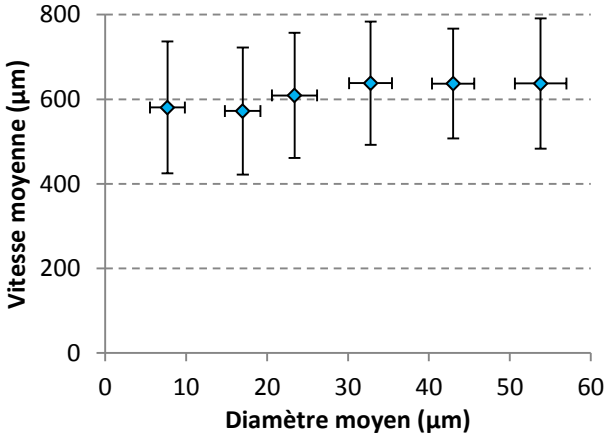


Figure 3-40 Vitesse moyenne des particules en fonction du diamètre moyen de chaque intervalle de diamètre.

Pour chaque intervalle de diamètre de la gamme granulométrique, est tracée une cartographie de la vitesse moyenne des particules (figure 3-41). La forme circulaire du jet est identifiable sur chacune des cartographies sauf pour celle des particules d'un diamètre supérieur à 50µm. En effet, seulement 17 particules d'un tel diamètre sont repérées. Ce nombre ne suffit pas à réaliser une statistique satisfaisante d'où la forme bruitée de la cartographie de la vitesse pour l'intervalle [50-76]. En comparaison, 22141 particules sont détectées dans l'intervalle de diamètre [10-20]. Une évolution de la répartition spatiale des particules en fonction de leur diamètre est aussi observée. Les particules fines (entre 0 et 10µm) sont principalement détectées en bordure du jet de particule. Lorsque le diamètre des particules augmente, ces dernières se concentrent au centre du jet. En effet, très peu de particules avec un diamètre supérieur à 40µm sont repérées en bordure du jet de particules. Cette concentration des particules plus grosses au centre du jet s'accompagne d'une augmentation de la surface en rouge qui correspond à une vitesse supérieure à 700m.s^{-1} (figure 3-41). Cette observation confirme la plus grande vitesse en moyenne des particules grossières.

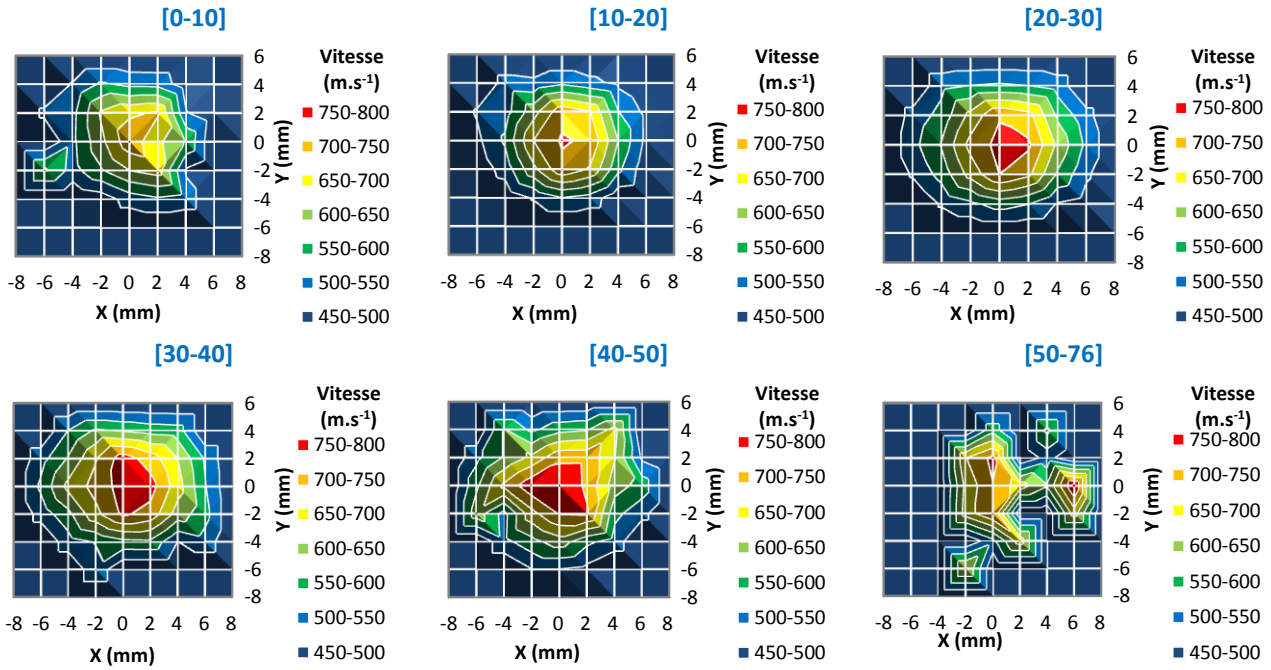


Figure 3-41 Cartographies de la vitesse moyenne des particules pour chaque intervalle de diamètre.

5.1.3. Influence de la poudre projetée

5.1.3.1. Influences de la morphologie et du matériau projeté

Toutes les poudres ont un d(0,5) proche de 20µm. Pour s'affranchir de l'effet de la taille des particules, les cartographies des particules entre 15µm et 20µm sont extraites pour les poudres d'Al sph., d'Al irr., d'Al_2O_3 sph. et d'Al_2O_3 ang..

Les vitesses moyennes de toutes les poudres étudiées sont comparées (figure 3-42). L'aluminium sphérique a une vitesse moyenne un peu plus élevée (578±150m.s^{-1}) que l'aluminium irrégulier (569±150m.s^{-1}). En revanche, cet écart est très faible et probablement peu significatif compte tenu de l'incertitude. Les deux poudres d'Al ont donc une vitesse moyenne semblable ce qui n'était pas escompté au regard d'autres travaux [FUK06]. En revanche, la différence de vitesse entre les poudres d'aluminium et d'alumine, est significative. Les particules d'alumine ont des vitesses plus élevées que les particules d'aluminium. Cet écart peut provenir de la différence de granulométrie, de matériau ou de buse entre les projections d'Al et d'Al_2O_3. En effet, les buses 33PBI et 24TC n'ont pas les mêmes géométries. La vitesse de projection du gaz donc des particules n'est, par conséquent, pas identique entre les deux buses.

La vitesse moyenne de projection de l'Al_2O_3 sphérique (614±79m.s^{-1}) est plus élevée que celle de l'Al_2O_3 anguleuse (678±109m.s^{-1}) ce qui est cohérent avec d'autres travaux [VIL15].

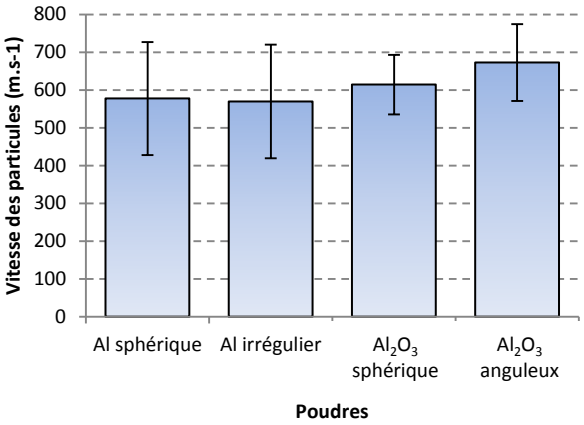


Figure 3-42 Influence de la morphologie et du matériau projeté sur la vitesse moyenne des particules de 15 à 20µm.

Les cartographies de vitesse des poudres d'aluminium et d'alumine ne peuvent pas être comparées car ces poudres ne sont pas projetées avec la même buse (figure 3-43). Le diamètre de sortie (10mm) de la buse 33PBI utilisée pour les poudres d'Al, est plus grand que celui (6mm) de la buse 24TC utilisée pour les poudres d'Al_2O_3. Ainsi, le jet des poudres d'aluminium est plus large que celui des poudres d'alumine.

Le jet de la poudre d'Al irrégulier (environ 12x10mm^2) est plus petit que celui de la poudre d'Al sphérique (environ 12x12mm^2). En revanche, la zone centrale contenant les particules aux vitesses les plus élevées (supérieures à 700m.s^{-1}), est plus petite pour l'Al sphérique (environ 2x1mm^2) que pour l'Al irrégulier (environ 2x2mm^2). Le centre du jet d'Al irrégulier est donc enrichi en particules aux vitesses élevées. Par conséquent, le jet d'Al irrégulier forme un cône plus droit dont le centre est enrichi en particules très rapides, par rapport au jet plus étalé d'Al sphérique. Cet effet est désigné comme « effet de la vitesse ».

Une conclusion similaire peut être tirée des cartographies de vitesse des poudres d'alumine. En effet, le jet de particules d'Al_2O_3 ang. est moins large que celui des particules d'Al_2O_3 sph.. De plus, la zone centrale avec les particules aux vitesses élevées, est plus large pour l'Al_2O_3 ang. (environ 2x2mm^2) que pour l'Al_2O_3 sph. (environ 1x1mm^2). Le jet de particules d'alumine anguleuse est donc plus droit et plus concentré en particules de hautes vitesses que celui des particules d'alumine sphérique.

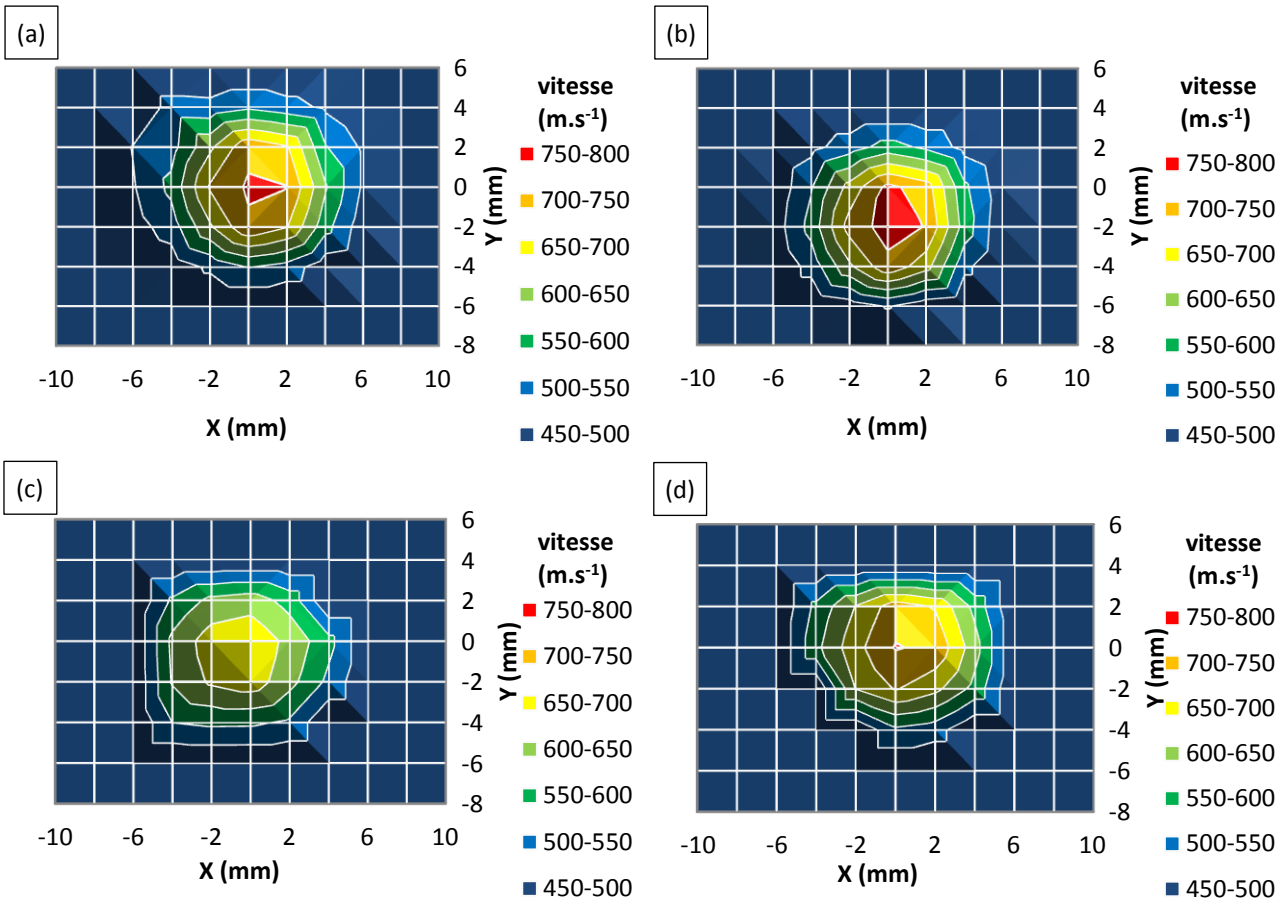


Figure 3-43 Cartographies des vitesses des particules de 15 à 20µm des poudres (a) d'Al sphérique, (b) d'Al irrégulier, (c) d'Al_2O_3 sph. et (d) d'Al_2O_3 ang..

5.1.3.2. Vitesses des mélanges Al-Al_2O_3

Des cartographies de vitesse de deux mélanges Al-Al_2O_3 sont réalisées avec les deux buses, la buse polymère 33PBI et la buse 24TC (figure 3-44). A partir de ces cartographies, la vitesse moyenne des particules de ces mélanges de poudre est calculée.

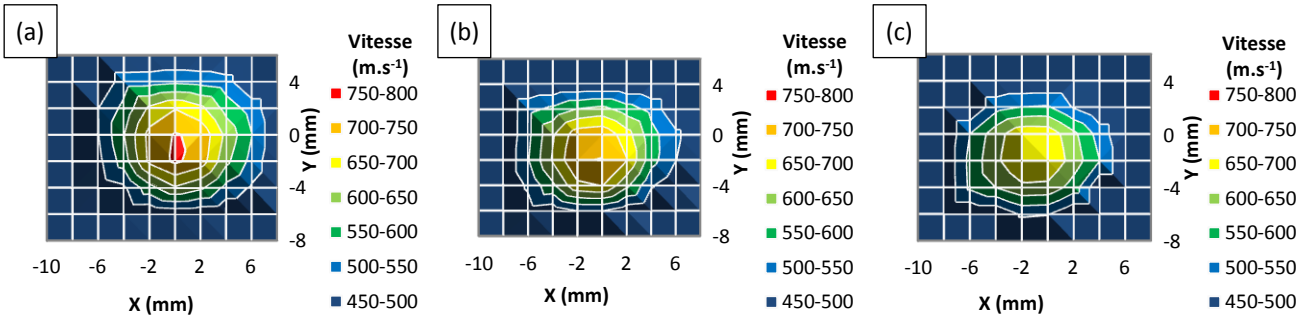


Figure 3-44 (a) Cartographies de la vitesse des particules de la poudres d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. obtenue avec la buse 33PBI, (b) et (c) cartographie de la vitesse des particules de poudres d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. obtenue respectivement avec la buse 33PBI et avec la buse 24TC.

Les mélanges Al sphérique + Al_2O_3 ont des vitesses moyennes supérieures à celle de l'Al sphérique. L'ajout d'alumine augmente la vitesse de la poudre d'Al sphérique. Elle est comparable pour les deux mélanges de poudre, Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang., (respectivement 607±141m.s^{-1} et 603±141m.s^{-1} lorsque ces mélanges sont projetés avec la buse 33PBI). Avec la buse 33PBI, l'ajout d'alumine anguleuse à la poudre d'Al sphérique implique un étalement du jet de particule dans le plan perpendiculaire à la direction de projection, 12x10mm^2 (figure 3-44.a) contre 12x8mm^2 pour l'ajout d'alumine sphérique (figure 3-44.b). L'ajout d'alumine anguleuse augmente donc le diamètre du jet de particules, ce qui entraîne une vitesse moyenne plus faible que lorsque de l'alumine sphérique est mélangée à l'Al sphérique. La projection par la buse 24TC augmente légèrement la

vitesse moyenne des mélanges de poudre par rapport aux projections avec la buse 33PBI. Pour le mélange Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph., elle est par exemple de 616±133m.s^{-1} avec la buse 24TC contre 607±141m.s^{-1} avec la buse 33PBI. L'influence de la buse de projection sur la répartition spatiale de vitesse dans le jet est comparée pour le mélange de poudre d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. (figure 3-44.b et figure 3-44.c). Le jet de particules est légèrement moins large avec la buse 24TC (10x8mm^2) qu'avec la buse 33PBI (12x8mm^2). Ces mesures sont cohérentes avec le diamètre de sortie de la buse 24TC (6mm) qui est inférieur à celui de la buse 33PBI (10mm).

Les vitesses moyennes des poudres d'aluminium et d'alumine sont notées respectivement v_{Al} et $v_{Al_2O_3}$. Les pourcentages massiques d'aluminium et d'alumine dans le mélange Al-Al_2O_3 sont notées respectivement m_{Al} et $m_{Al_2O_3}$. Les vitesses moyennes des poudres d'Al sph., d'Al_2O_3 sph. et d'Al_2O_3 ang. sont 592±150m.s^{-1}, 616±93m.s^{-1} et 677±106m.s^{-1}. A partir de ces données, les vitesses moyennes estimées par la loi des mélanges pour les mélanges Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang., sont 596m.s^{-1} et 604m.s^{-1}. Ces valeurs sont très proches des valeurs mesurées par le DPV-2000, respectivement 607±141m.s^{-1} et 603±141m.s^{-1}. Un ordre de grandeur de la vitesse moyenne $v_{mél}$ d'un mélange d'Al-Al_2O_3 peut être estimé par une loi des mélanges (eq. 3-3).

$$v_{mél} = v_{Al}.\%m_{Al} + v_{Al_2O_3}.\%m_{Al_2O_3} \qquad \text{(Eq. 3-3)}$$

5.1.3.3. Influence de la granulométrie

Pour étudier l'influence de la granulométrie sur la vitesse des particules, des mesures de vitesse sont réalisées sur la poudre d'Al sphérique fin, d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier. Malheureusement, le DPV-2000 détecte difficilement les particules de diamètre inférieur à 10µm (voir le paragraphe 5.1.2.2 de ce chapitre). Ainsi, lors de la mesure de la poudre d'Al sphérique fin, seulement une cinquantaine de particules sont identifiées par le dispositif. Cette quantité ne suffit pas pour dresser la cartographie des vitesses de cette poudre. Les cartographies de vitesse moyenne des poudres d'Al sphérique et d'Al sphérique grossier sont tracées (figure 3-45).

La vitesse moyenne (592±150m.s^{-1}) de la poudre d'Al sphérique est plus élevée que celle de la poudre d'Al sphérique grossier (561±110m.s^{-1}). Le jet de particules de la poudre d'Al sphérique grossier est plus large (16x12mm^2) que celui de l'Al sphérique (12x12mm^2). De plus, le centre de ce jet de particules est plus petit que celui de l'Al sphérique. Le jet de poudre de l'Al sphérique grossier est donc plus étalé dans le plan perpendiculaire à la direction de projection. Il est aussi moins concentré en particules à haute vitesse (figure 3-45).

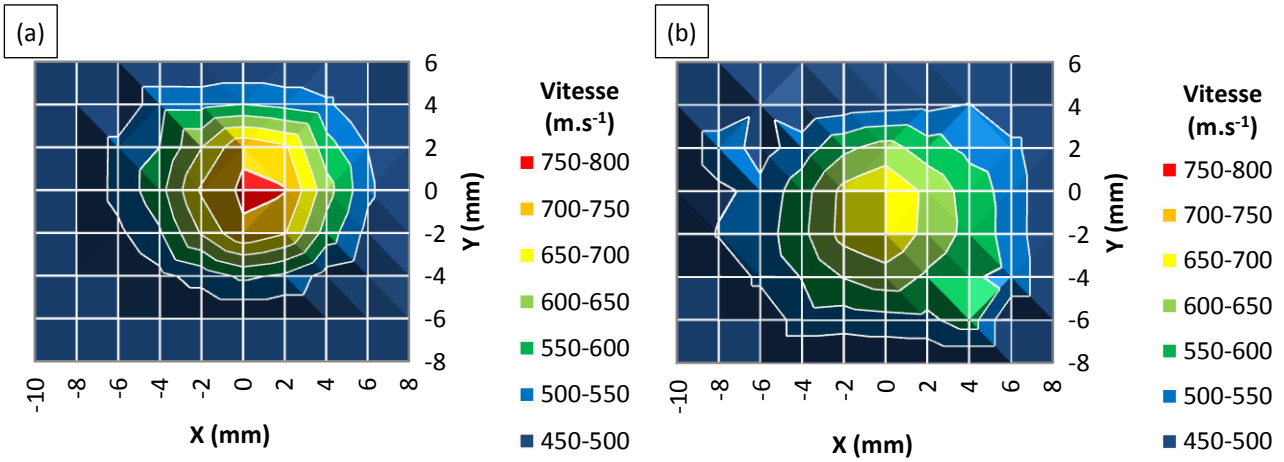


Figure 3-45 Cartographies de la vitesse moyenne des particules de la poudre (a) d'Al sphérique et (b) d'Al sphérique grossier.

5.1.3.4. Influence de la dureté du matériau projeté

Des cartographies de vitesse des poudres d'AlMg et d'AlZn sont réalisées. La répartition spatiale des vitesses est tracée pour les particules de diamètre entre 15 et 20µm pour ces deux poudres (figure 3-46). Les vitesses moyennes des particules d'AlMg et d'AlZn sont respectivement de 565±137m.s^{-1} et 563±139m.s^{-1}. Ces vitesses sont plus faibles que celles de l'Al sphérique (578±150m.s^{-1}). Cette diminution de vitesse peut provenir de la forme des particules des poudres d'alliage d'aluminium. En effet, ces dernières ne sont pas sphériques mais sphéroïdales. Les jets de particules de ces deux poudres sont comparables. Ils sont plus étalés dans le plan perpendiculaire à la direction de projection que celui de l'Al sphérique (figure 3-43.a). Les deux poudres d'alliages ont des granulométries légèrement supérieures à celle de l'Al sphérique (voir la section 1.1 du chapitre 2). Cette légère différence de granulométrie peut expliquer la faible diminution de la vitesse moyenne des particules et l'augmentation du diamètre du jet de particules.

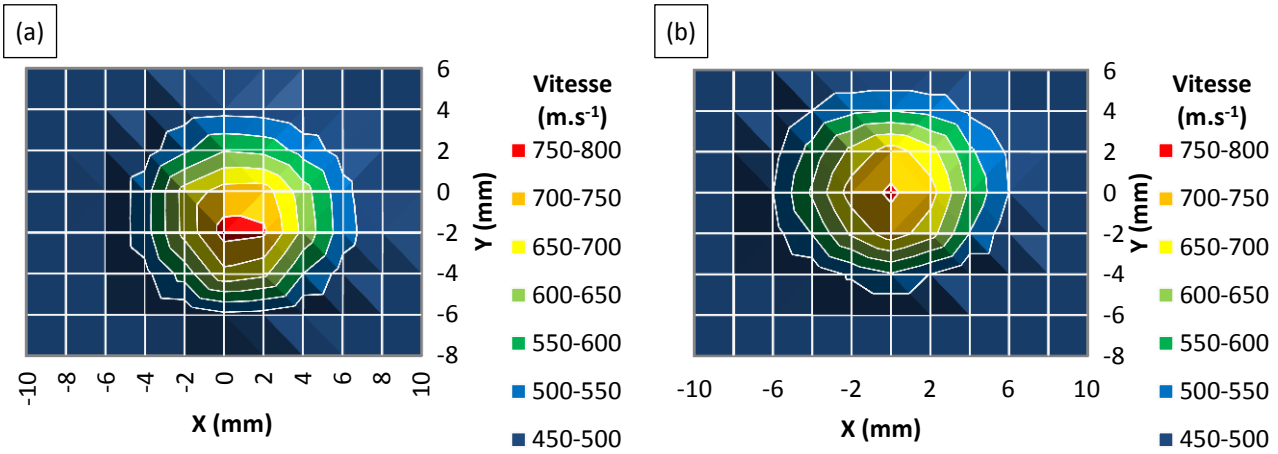


Figure 3-46 Cartographies de la vitesse moyenne des particules de diamètre entre 15 et 20µm des poudres (a) d'AlMg et (b) d'AlZn.

5.1.4. Comparaison entre vitesses expérimentale et simulée

Une simulation analytique 1D est développée s'inspirant des travaux de Helfritch et al. [HEL06] (voir la section 2.5 du chapitre 2). Cette simulation ne prend en compte que des particules sphériques, considérant que les particules n'interagissent pas avec le flux de gaz. L'onde de choc dite « bow shock » qui se crée à la surface du substrat, est ignorée pour ces simulations dans un premier temps. En effet, il n'y a pas de substrat lors des mesures de vitesse avec le DPV-2000. Il n'y a donc pas d'onde de choc qui diminue la vitesse des particules.

Les vitesses de l'Al sphérique et de l'Al_2O_3 sphérique sont calculées avec cet outil en fonction de la buse utilisée (figure 3-47.a). L'ordre de grandeur des vitesses mesurées correspond à celles calculées par la simulation analytique pour les particules de 20µm (de l'ordre de 600m.s^{-1}). En revanche, la simulation surestime la vitesse des petites particules et sous-estime celle des grosses particules. De plus, selon les mesures expérimentales, la vitesse des particules d'alumine est supérieure à celle des particules d'aluminium (voir le paragraphe 5.1.3.1 de ce chapitre), ce qui n'est pas le cas avec la simulation 1D. De même, la vitesse des particules projetées avec la buse 24TC est légèrement supérieure à celle des particules projetées avec la buse 33PBI (voir le paragraphe 5.1.3.2 de ce chapitre). Or l'inverse est prédit par la simulation analytique. Enfin, une légère augmentation de la vitesse est observée lorsque le diamètre des particules augmente (voir le paragraphe 5.1.2.1 de ce chapitre). La simulation analytique montre qu'au contraire, une augmentation du diamètre de la particule provoque une diminution de sa vitesse.

Une simulation de la vitesse des particules avec et sans « bow shock », est réalisée (figure 3-47.b). L'onde de choc diminue énormément la vitesse des petites particules. En dessous de 6µm, la vitesse des particules augmente avec le diamètre. Un pic de vitesse est observé pour les particules de 6-7µm. Lorsque le diamètre augmente au-delà de ce diamètre critique, la vitesse des particules diminue. Lorsque le diamètre atteint 20µm, les deux simulations avec et sans « bow shock » se rejoignent. Le phénomène d'onde de choc diminue en moyenne de 20% la vitesse des particules de faible diamètre, entre 1 et 20µm [JOD06-2]. Cela correspond à la quasi-totalité des poudres étudiées. En revanche, l'ordre de grandeur des vitesses prédites par la simulation analytique avec « bow shock » correspond à l'ordre de grandeur des vitesses mesurées avec le DPV-2000.

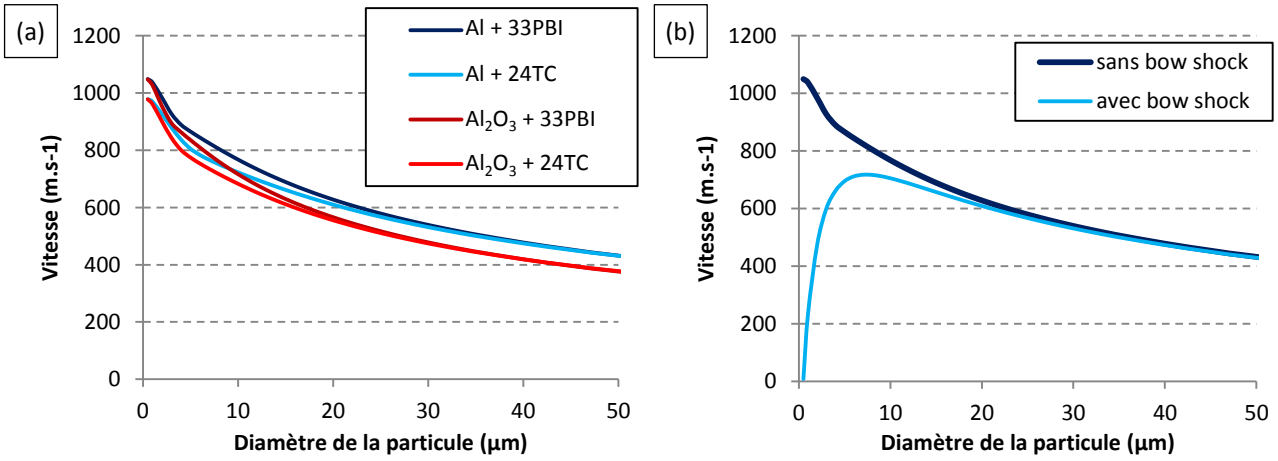


Figure 3-47 Simulation analytique de la vitesse d'une particule sphérique en fonction de son diamètre (a) suivant le matériau projeté et la buse utilisée, et (b) suivant la présence de l'onde de choc.

5.2. Température des particules à l'impact

Du fait de leur vitesse très élevée, il n'est pas possible de mesurer la température des particules au cours de la projection, notamment par caméra thermique (voir le paragraphe 5.3.1). Malgré l'erreur élevée de la simulation analytique de Helfritch et al. [HEL06] (voir le paragraphe 5.1.4 de ce chapitre), cette dernière est utilisée avec le « bow shock » pour déterminer la température de la particule à l'impact en fonction de son diamètre suivant le matériau projetée et la buse utilisée (figure 3-48). Les projections avec la buse 24TC entraîne une température de la particule plus élevée qu'avec la buse 33PBI. Pour les faibles diamètres, la température de la particule augmente rapidement avec son diamètre jusqu'à atteindre un maximum pour un diamètre critique. Elle diminue ensuite lorsque la taille des particules augmente. La valeur de la température maximale dépend uniquement de la géométrie de la buse. Le diamètre critique correspondant à ce pic de température dépend du matériau projeté. Ce pic se situe aux environs de 12µm pour l'alumine et 20µm pour l'aluminium. On peut considérer dans la suite du manuscrit que les particules d'alumine et les particules d'aluminium ont une température de 250°C à l'impact.

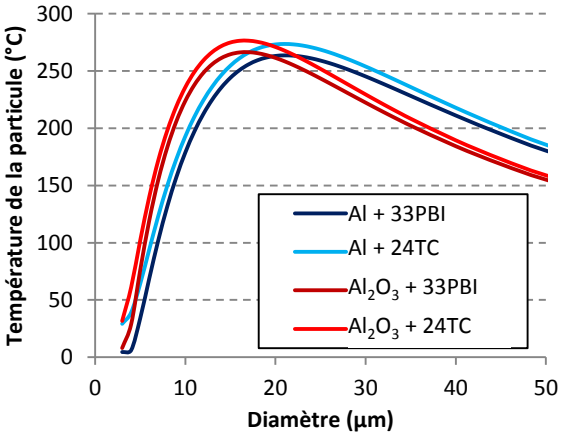


Figure 3-48 Température de la particule en fonction du diamètre de la particule suivant le matériau projeté et la buse utilisée.

5.3. Température du substrat pendant la projection

Malgré son appellation de « cold spray », la température du gaz de projection est comprise entre 200°C et 800°C pour l'installation CGT Kinetic 3000. La projection de gaz chaud et l'impact des particules provoquent une élévation locale de la température du substrat [LEG07]. L'objectif de cette partie est de caractériser l'influence thermique du procédé sur le substrat, suivant son état de surface. En effet, le substrat G a un état de surface proche de celui du métal blanc (sans oxyde) alors que le substrat BL est recouvert de calamine (mélange d'oxydes de fer). Ces deux types de substrats n'ont donc pas le même comportement lors de la projection (diffusion thermique différente). Cette différence de comportement est quantifiée par la mesure de la température pendant la projection au moyen d'une caméra thermique et de thermocouples (voir la section 2.3 du chapitre 2). Comme toutes les projections sont réalisées avec une pression de gaz de 2,5MPa et une température de gaz de 400°C, l'influence de ces deux paramètres sur la température du substrat n'est pas détaillée.

5.3.1. Rôle de la poudre

La poudre se dépose sur le substrat à très grande vitesse. Elle peut entraîner une élévation de la température du substrat. Pour vérifier cette hypothèse, la poudre d'Al irrégulier est projetée avec la buse 33PBI sur un substrat G. Les variations de la température mesurées par le thermocouple de surface (figure 3-49.a) et le thermocouple sous la surface (figure 3-49.b), sont tracées en fonction du temps. La projection dure une vingtaine de secondes au total. Elle élève rapidement la température du substrat jusqu'à un maximum. Une fois la projection finie (figure 3-49), la température du substrat diminue lentement jusqu'à atteindre la température ambiante (en une dizaine de minutes). Les petites oscillations de température correspondent aux allers-retours du porte-échantillon sous la buse cold spray. Enfin, un décalage d'une dizaine de secondes est observé entre la courbe du thermocouple en surface et celle du thermocouple sous la surface correspondant à la diffusion de la chaleur dans l'échantillon.

Les mesures des thermocouples avec et sans projection de la poudre sont identiques (figure 3-49.b). En revanche, la projection de la poudre perturbe la mesure du thermocouple de surface et celle de la caméra thermique

car un dépôt se forme alors à la surface du substrat (en vert clair sur la figure 3-50.d). Par conséquent, il est choisi de projeter uniquement le gaz sans la poudre pour ces mesures de températures.

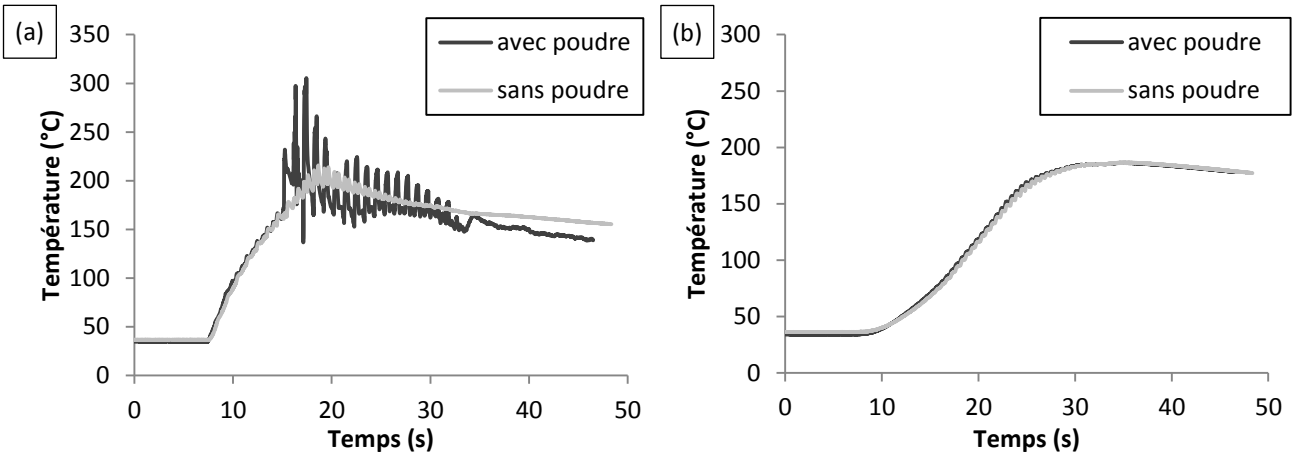


Figure 3-49 Evolution de la température mesurée (a) par le thermocouple de surface et (b) par celui sous la surface du substrat, en fonction du temps lors de projection avec et sans poudre d'Al irrégulier.

L'ajout d'alumine dans la poudre entraîne une plus grande densification du dépôt par sablage. Or ce sablage des particules céramiques peut aussi augmenter la température du substrat. Une projection de la poudre d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang. sur substrat G et avec la buse 24TC, est donc effectuée. La mesure du thermocouple de surface est encore plus perturbée par la projection de la poudre d'Al-Al_2O_3 (figure 3-50.a) que dans le cadre de la projection d'Al irrégulier (figure 3-49.a). Ce thermocouple est d'ailleurs recouvert très vite par le dépôt. Sa mesure est donc faussée. Un écart d'environ 5°C est observée dans les mesures du thermocouple sous la surface de l'échantillon entre la projection avec et celle sans poudre (figure 3-50.b). Cet écart est négligeable et dans l'incertitude de la mesure (estimée à une dizaine de degré).

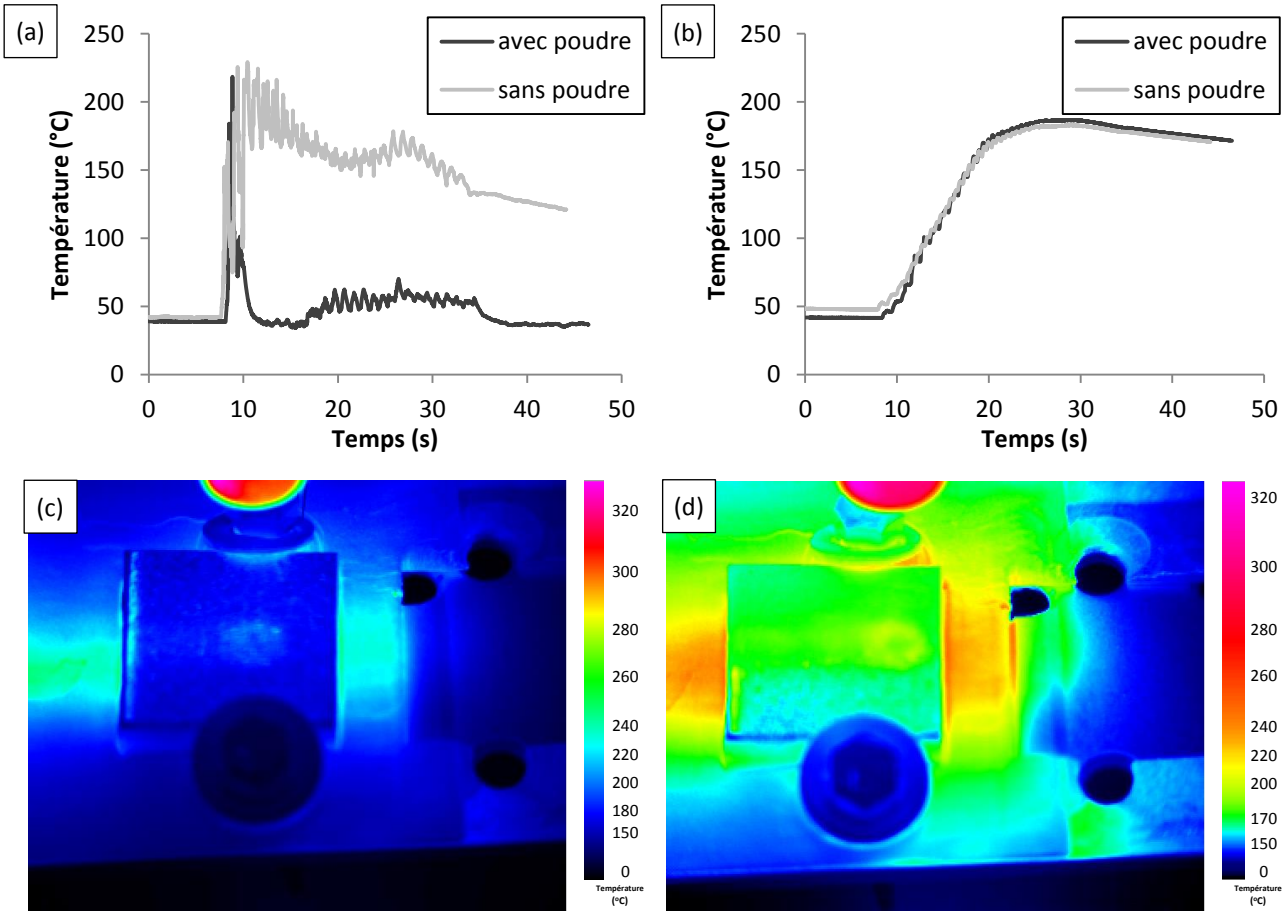


Figure 3-50 Evolution de la température mesurée (a) par le thermocouple de surface et (b) par celui sous la surface du substrat, en fonction du temps et image de caméra thermique lors de projection (c) sans et (d) avec poudre d'Al-Al_2O_3.

En conclusion, la température du substrat est indépendante de la projection de la poudre d'aluminium car elle ne dépend que de la projection du gaz (pression et température). Or la projection de poudre bruite le signal du thermocouple de surface et de la caméra thermique. Par conséquent, seul le gaz de projection (sans la poudre) est considéré dans la suite de l'étude.

5.3.2. Rôle de la buse

La géométrie de la buse influe sur la température du gaz donc sur la température du substrat. Une projection sur substrat G est réalisée avec la buse polymère 33PBI puis avec la buse 24TC en carbure de tungstène. Les mesures du thermocouple sous la surface de l'échantillon sont tracées en fonction du temps (figure 3-51). La différence de température entre les deux buses est largement inférieure à 10°C. Les deux courbes de température suivent la même tendance avec une augmentation rapide de la température jusqu'à un maximum puis une diminution lente avant de revenir à la température ambiante (non montrée sur cette figure).

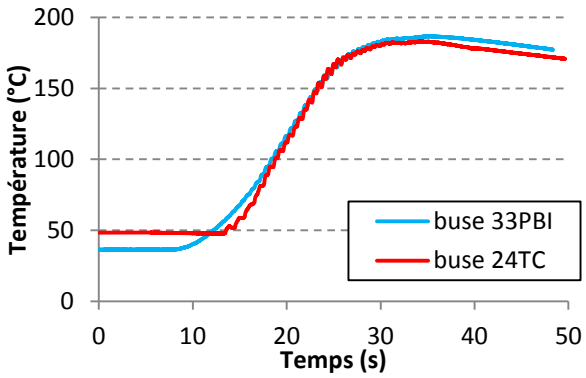


Figure 3-51 Mesure de température sous la surface du substrat G en fonction du temps et de la buse utilisée.

5.3.3. Rôle du substrat

Le substrat BL et le substrat G n'ont pas le même état de surface. La surface du substrat BL est oxydée alors que celle du substrat G est une surface fraîche où l'acier n'est pas recouvert d'une couche d'oxyde de fer. Leur conduction thermique n'est à priori pas le même lors de la projection cold spray. Pour le vérifier, une projection de gaz avec la buse 33PBI est réalisée sur les deux substrats (figure 3-52). Une différence d'une vingtaine de degrés est constatée entre les deux substrats, ce qui est confirmé par les mesures de la caméra thermique. Les échantillons G s'échauffent plus que les échantillons BL, du fait de la couche d'oxydes de fer qui réduit la conduction thermique de l'échantillon.

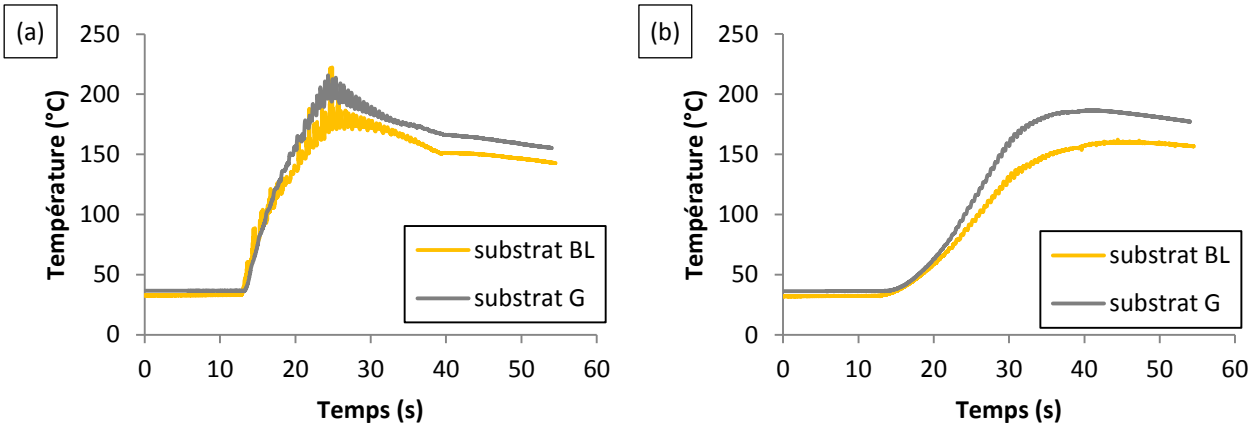


Figure 3-52 Températures du substrat (a) en surface et (b) sous la surface en fonction du type de substrat.

5.4. Conclusion et résumé des paramètres d'impact

Trois paramètres de l'impact d'une particule sur un substrat lors de la projection cold spray, sont étudiés dans cette partie. La poudre, la buse et le substrat déterminent ces paramètres d'impact.

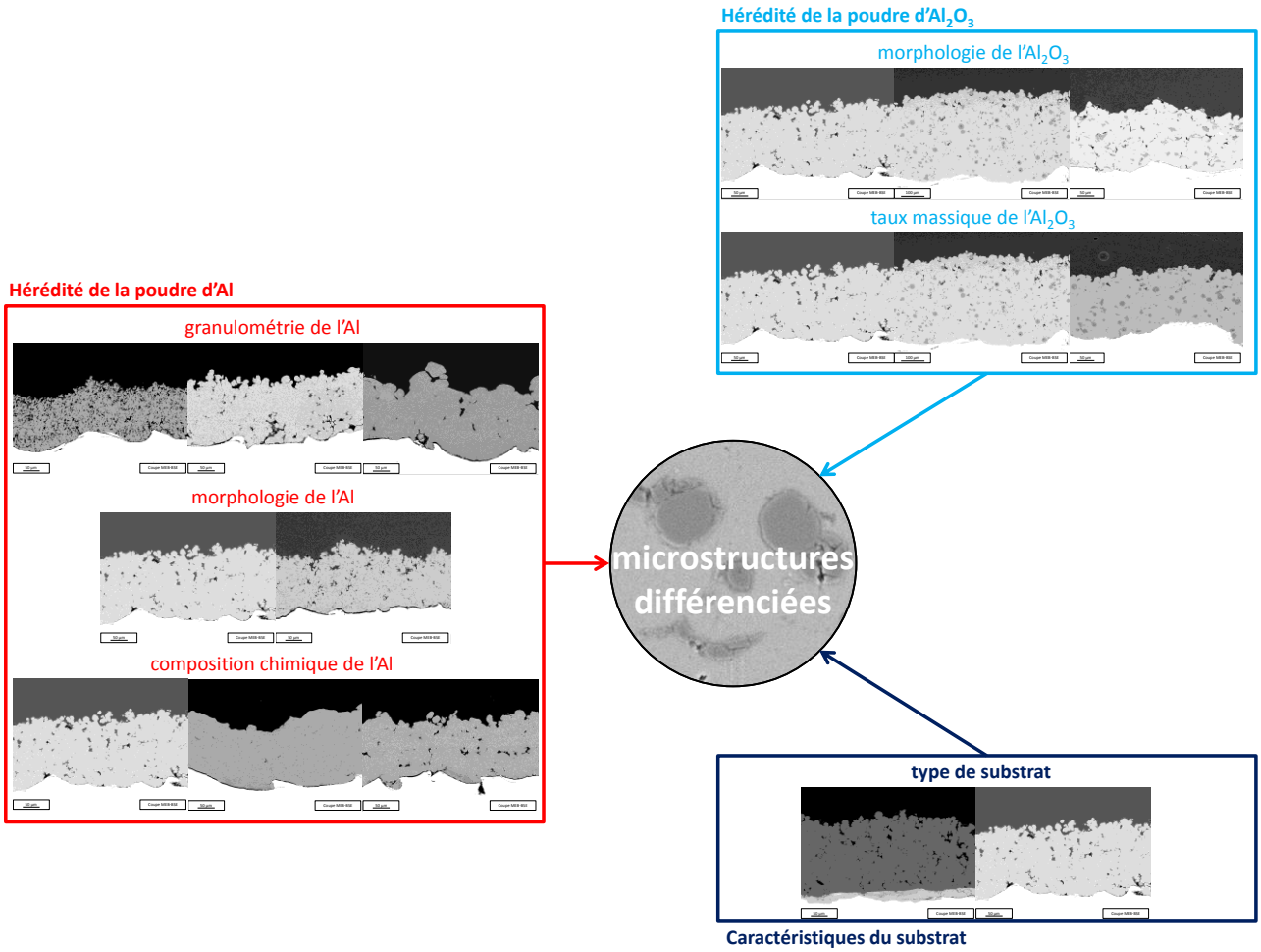
- La vitesse des particules de poudre dépend de la granulométrie de la poudre, de la morphologie des particules, de leur nature chimique et de la buse utilisée. Une analyse poussée du cône de vitesse en fonction du diamètre des particules, est proposée dans cette partie.
- La température des particules est liée à la nature du matériau projeté, à la granulométrie de la poudre utilisée et à la géométrie de la buse.
- La température du substrat est influencée par le gaz projeté et ne dépend pas de la poudre. Or la température du gaz dépend de la buse utilisée et de la température en entrée de buse. La température du substrat dépend donc de ces deux paramètres. Elle est enfin influencée par l'état de surface du substrat.

Les paramètres d'impact sont utilisés dans la simulation numérique (voir le chapitre 5). Ainsi, la température du substrat est fixée à 180°C. Les vitesses des particules d'aluminium et d'alumine sont fixées respectivement à 580 $m.s^{-1}$ et à 620 $m.s^{-1}$. Dans les simulations, on pourra considérer que les particules d'aluminium et d'alumine ont une température de 250°C à l'impact.

Conclusion sur l'élaboration de microstructures différenciées

Après une brève étude de leur influence, plusieurs paramètres du procédé cold spray sont fixés et ne sont plus considérés dans la suite de l'étude. De nombreux paramètres liés à la poudre projetée et à la topographie de surface du substrat, influent sur la microstructure du dépôt cold spray. Plus que dans d'autres techniques de projection thermique, le dépôt projeté par cold spray dépend des caractéristiques de la poudre initiale (morphologie, granulométrie, etc.). Une hérédité de la poudre existe donc dans la microstructure du dépôt CS. Les caractéristiques de la poudre régissent la vitesse et la température des particules à l'impact, l'empilement des particules et leur déformation à l'impact. De plus, l'ajout d'alumine densifie les dépôts d'aluminium. Cette céramique augmente la déformation des particules d'aluminium grâce à sa dureté plus élevée. Les dépôts composites Al-Al_2O_3 ont d'ailleurs une dureté qui dépend uniquement de la quantité d'alumine piégée dans le dépôt. De plus, la nature fragile de l'alumine peut causer fracture et fragmentation des particules à l'impact. La quantité d'alumine dans le dépôt est ainsi plus faible que la quantité d'alumine projetée. Enfin, la topographie de surface du substrat joue un rôle majeur dans la construction du dépôt. La déformation des particules dépend de la rugosité locale vue par la particule mais aussi de la différence de dureté entre la particule et le substrat. Une banque de microstructures différenciées est ainsi élaborée dans ce chapitre. Cette banque permet de révéler les mécanismes de corrosion des dépôts CS (voir le chapitre 6) suivant des paramètres microstructuraux connus (voir le chapitre 4).

Schéma récapitulatif :



Références bibliographiques

[ASS03] Assadi, H.; Gärtner, F.; Stoltenhoff, T.; Kreye, H., « Bonding mechanism in cold gas spraying », Acta Materialia, vol. 51, no 15, p. 4379‑4394, Sept. 2003.

[BAE08] Bae, G.; Xiong, Y.; Kumar, S.; Kang, K.; Lee, C., « General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings», Acta Materialia, vol. 56, no 17, p. 4858‑4868, Oct. 2008.

[BEA08] Beauvais, S.; Guipont, V.; Jeandin, M.; Jeulin, D.; Robisson, A.; Saenger, R., « Study of the porosity in plasma-sprayed alumina through an innovative three-dimensional simulation of the coating buildup," Metallurgical and materials transactions A, vol. 39, no. 11, pp. 2711–2724, Nov. 2008.

[BLO05] Blose, R.E.; Vasquez, D.; Kratochvil W., « Metal passivation to resist corrosion using the cold spray process », in : Thermal spray 2005 : Thermal spray connects : explore its surfacing potential !, 2005, vol. 9, p. 126‑134.

[BLO15] Blochet Q., « 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') », Thèse de doctorat, Mines ParisTech, déc. 2015.

[BOT15] Botef, I.; Villafuerte, J., « Overview », in: Modern Cold Spray : materials, process and applications, Springer, p. 1-29, 2015.

[DEF11] DeForce, B.S.; Eden, T.J.; Potter, J.K., « Cold Spray Al-5% Mg coatings for the corrosion protection of magnesium alloys », Journal of the Thermal Spray Technology, vol. 20, no 6, p. 1352‑1358, Dec. 2011.

[DRE14] Drehmann, R.; Grund, T.; Lampke, T.; Wielage, B.; Manygoats, K.; Schucknecht, T.; Rafaja, D., « Splat formation and adhesion mechanisms of cold gas-sprayed Al coatings on Al2O3 substrates », Journal of the Thermal Spray Technology, vol. 23, no 1‑2, p. 68‑75, Jan. 2014.

[FUK06] Fukanuma, H.; Ohno, N.; Son, B.; Huang, R., « The influence of particle morphology on in-flight particle velocity in cold spray », in : Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, 15-18 Mai 2006, vol. 5, p. 97‑101.

[GIR14] Giraud, D., « Étude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes "Aluminium/Polyamide6,6" et "Titane/TA6V" », Thèse de doctorat, Mines ParisTech, juin 2014.

[GRU04] Grujicic, M.; Zhao, C.L.; DeRosset, W.S.; Helfritch, D., « Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process », Materials & Design, vol. 25, no 8, p. 681‑688, Dec. 2004.

[HEI14] Heimann, R.B.; Kleiman, J.I.; Litovsky, E.; Marx, S.; Ng, R.; Petrov, S.; Shagalov, M.; Sodhi, R. N. S.; Tang, A., « High-pressure cold gas dynamic (CGD)-sprayed alumina-reinforced aluminum coatings for potential application as space construction material », Surface and Coatings Technology, vol. 252, p. 113–119, Aug. 2014.

[HEL06] Helfritch, D.; Champagne, V., « Optimal particle size for the cold spray process », in : Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, 15-18 May 2006, vol. 6, p. 103‑107.

[HOD14] Hodder, K.J.; Nychka, J.A.; McDonald, A.G., « Comparison of 10 µm and 20 nm Al-Al2O3 metal matrix composite coatings fabricated by low-pressure cold gas dynamic spraying », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 23, no 5, p. 839‑848, Jun. 2014.

[HUA06] Huang, R.H.; Sun, B.; Ohno, N.; Fukanuma, H., « Study on the influences of DPV-2000 software parameters on the measured results in cold spray », in: Thermal spray 2006, International Thermal Spray Conference, Seattle, 15-18 Mai 2006, vol. 5.

[HUS09] Hussain, T.; McCartney, D.G.; Shipway, P.H.; Zhang, D., « Bonding mechanisms in cold spraying : The contributions of metallurgical and mechanical components », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, no 3, p. 364‑379, Sept. 2009.

[IRI07] Irissou, E.; Legoux, J.G. ; Arsenault, B.; Moreau, C., « Investigation of Al-Al2O3 cold spray coating formation and properties », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, n° 5-6, p. 661- 668, Dec. 2007.

[JOD06-1] Jodoin, B.; Ajdelsztajn, L.; Sansoucy, E.; Zúñiga, A.; Richer, P.; Lavernia, E.J., « Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 201, no 6, p. 3422‑3429, Dec. 2006.

[JOD06-2] Jodoin, B.; Raletz, F.; Vardelle, M., « Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method », Surface and Coatings Technology, vol. 200, no 14-15, p. 4424‑4432, Apr. 2006.

[KIN10] King, P.C.; Jahedi, M., « Relationship between particle size and deformation in the cold spray process », Applied Surface Science, vol. 256, no 6, p. 1735‑1738, Jan. 2010.

[KRE06] Kreye, H.; Schmidt, T.; Gärtner, F.; Stoltenhoff, T., « The cold spray process and its optimization », in : Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, 15-18 Mai, 2006, vol. 5, p. 83‑87.

[LEE05] Lee, H.Y.; Jung, S.H.; Lee, S.Y.; You, Y.H.; Ko, K.H., « Correlation between Al2O3 particles and interface of Al–Al2O3 coatings by cold spray », Applied Surface Science, vol. 252, no 5, p. 1891‑1898, Dec. 2005.

[LEE08] Lee, H.; Shin, H.; Lee, S.; Ko, K., « Effect of gas pressure on Al coatings by cold gas dynamic spray », Materials Letters, vol. 62, no 10–11, p. 1579‑1581, Apr. 2008.

[LEG07] Legoux, J.G.; Irissou, E.; Moreau, C., « Effect of substrate temperature on the formation mechanism of cold-sprayed aluminum, zinc and tin coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, no 5‑6, p. 619‑626, Dec. 2007.

[LI08-1] Li, W.Y.; Zhang, C.; Guo, X.P.; Zhang, G.; Liao, H.L.; Li, C.-J.; Coddet, C., « Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying », Materials & Design, vol. 29, no 2, p. 297‑304, Dec. 2008.

[LI08-2] Li, W.Y.; Zhang, G.; Liao, H.L.; Coddet, C., « Characterizations of cold sprayed TiN particle reinforced Al2319 composite coating », Journal of Materials Processing Technology, vol. 202, no 1–3, p. 508‑513, Jun. 2008.

[MOR14] Moridi, A.; Hassani Gangaraj, S.M.; Vezzu, S.; Guagliano, M., « Number of passes and thickness effect on mechanical characteristics of cold spray coating », Procedia Engineering, vol. 74, p. 449‑459, 2014.

[RAL06] Raletz, F.; Vardelle, M.; Ezo'o, G., « Critical particle velocity under cold spray conditions », Surface and Coatings Technology, vol. 201, no 5, p. 1942‑1947, Oct. 2006.

[SAN06] Sansoucy, E.; Jodoin, B.; Richer, P., « Effect of spraying parameters on the microstructure and bond strength of cold spray aluminum alloy coatings », in : Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, 15-18 Mai 2006, p. 145‑150.

[SAN08] Sansoucy, E.; Marcoux, P.; Ajdelsztajn, L.; Jodoin, B., « Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process », Surface and Coatings Technology, vol. 202, no 16, p. 3988‑3996, Mai 2008.

[SCH06] Schmidt, T.; Gärtner, F.; Assadi, H.; Kreye, H., « Development of a generalized parameter window for cold spray deposition », Acta Materialia, vol. 54, no 3, p. 729‑742, Feb. 2006.

[SHO15] Shockley, J.M.; Descartes, S.; Vo, P.; Irissou, E.; Chromik, R.R., « The influence of Al2O3 particle morphology on the coating formation and dry sliding wear behavior of cold sprayed Al–Al2O3 composites », Surface and Coatings Technology, vol. 270, p. 324‑333, Mai 2015.

[SIL17] Silva, F.S. da; Bedoya, J.; Dosta, S.; Cinca, N.; Cano, I.G.; Guilemany, J. M.; Benedetti, A. V., « Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel », Corrosion Science, vol. 114, p. 57‑71, Jan. 2017.

[SIN17] Singh, R.; Rauwald, K.H.; Wessel, E.; Mauer, G.; Schruefer, S.; Barth, A.; Wilson, S.; Vassen, R., « Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718 », Surface and Coatings Technology, vol. 319, p. 249‑259, Jun. 2017.

[SPE09] Spencer, K.; Fabijanic, D.M.; Zhang, M.-X., « The use of Al–Al2O3 cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys », Surface and Coatings Technology, vol. 204, no 3, p. 336‑344, Oct. 2009.

[SPE11] Spencer, K.; Zhang, M.X., « Optimisation of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions », Surface and Coatings Technology, vol. 205, no 21–22, p. 5135‑5140, Aug. 2011.

[TAK08] Takana, H.; Ogawa, K.; Shoji, T.; Nishiyama, H., « Computational simulation of cold spray process assisted by electrostatic force », Powder Technology, vol. 185, no. 2, p. 116–123, Jul. 2008.

[VIL15] Villafuerte, J., Modern Cold Spray : materials, process and applications, Springer, 2015.

[WAN10] Wang, Q.; Spencer, K.; Birbilis, N.; Zhang, M.-X., « The influence of ceramic particles on bond strength of cold spray composite coatings on AZ91 alloy substrate », Surface and Coatings Technology, vol. 205, no 1, p. 50‑56, Sep. 2010.

[WAN14] Wang, Y.; Normand, B.; Mary, N.; Yu, M.; Liao, H., « Microstructure and corrosion behavior of cold sprayed SiCp/Al 5056 composite coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 251, p. 264‑275, Jul. 2014.

[WON13] Wong, W.; Vo, P.; Irissou, E.; Ryabinin, A.N.; Legoux, J.G.; Yue, S., « Effect of particle morphology and size distribution on cold-sprayed pure titanium coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 22, no 7, p. 1140‑1153, Oct. 2013.

[WU05] Wu, J.; Fang, H.; Yoon, S.; Kim, H.; Lee, C., « Measurement of particle velocity and characterization of deposition in aluminum alloy kinetic spraying process », Applied Surface Science, vol. 252, no 5, p. 1368-1377, Dec. 2005.

[WU06] Wu, J.; Fang, H.; Yoon, S.; Kim, H.; Lee, C., « The rebound phenomenon in kinetic spraying deposition », Scripta Materialia, vol. 54, no 4, p. 665‑669, Feb. 2006.

[XIO15] Xiong, Y.; Zhuang, W.; Zhang, M., « Effect of the thickness of cold sprayed aluminium alloy coating on the adhesive bond strength with an aluminium alloy substrate », Surface and Coatings Technology, vol. 270, p. 259‑265, Mai 2015.

[ZHA05] Zhang, D.; Shipway, P.H.; McCartney, D.G., « Cold gas dynamic spraying of aluminum : The role of substrate characteristics in deposit formation », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 14, no 1, p. 109-116, Mar. 2005.

Chapitre 4 : Porosité multi-échelle

CHAPITRE 4 : POROSITE MULTI-ECHELLE 145

INTRODUCTION 149

1. DEFINITION DE LA POROSITE 149

1.1. Des cavités dans la matière 149
1.1.1. Porosité dans un dépôt 149
1.1.2. Echelle de la porosité 149

1.2. Type de porosité 150
1.2.1. Porosité globale 150
1.2.2. Porosité ouverte/fermée 151
1.2.3. Porosité inter/intraparticulaire 151
1.2.4. Porosité d'interface 152
1.2.5. Combinaison de plusieurs types de porosités 152

1.3. Descripteur de la porosité 152
1.3.1. Taux de porosité globale 152
1.3.2. Microdureté d'un dépôt 153

1.4. Conclusion sur la définition de la porosité 153

2. ETUDE DE LA POROSITE D'INTERFACE DEPOT/SUBSTRAT 153

2.1. Adhérence d'un dépôt poreux 154
2.1.1. Adhérence de la colle 154
2.1.2. Lien entre porosité d'interface et adhérence 154
2.1.3. Adhérence en fonction du substrat 155
2.1.4. Adhérence en fonction de la poudre projetée 156

2.2. Etude fractographique 157
2.2.1. Rupture des dépôts sur substrat G 157
2.2.2. Rupture des dépôts sur substrat BL 159
2.2.3. Résumé des types de ruptures 160

2.3. Premières étapes de la construction d'un dépôt cold spray 160
2.3.1. Rôle du substrat 160
2.3.2. Liaisons mécanique et métallurgique 162
2.3.3. Origine de la porosité d'interface 164
2.3.4. Hérédité du substrat 165

2.4. Limites de l'essai d'adhérence par plot collé 165
2.4.1. Evaluation de la complexité de l'essai 165
2.4.2. Conditions d'utilisation de la colle 166

2.5. Conclusion sur la porosité d'interface dépôt/substrat 168

3. ORIGINES DE LA POROSITE DANS UN DEPOT COLD SPRAY 168

3.1. Création de la porosité dans la matrice aluminium 168
3.1.1. Phénoménologie de l'impact des particules de poudre 168
3.1.2. Recouvrement des particules 169

3.2. Propagation d'un défaut lors de l'empilement des particules 171
3.2.1. Notion de propagation de défaut 171
3.2.2. Homogénéité de l'épaisseur 171
3.2.3. Réseau de porosité 173

3.3. Influence de l'ajout de particules de céramique sur la porosité 173

3.3.1. Densification du dépôt 174
3.3.2. Fracturation de l'alumine 174
3.3.3. Enrobage des particules céramiques 175
3.3.4. Etude de l'enrobage d'une particule céramique 177

3.4. Conclusion sur les origines de la porosité 179

4. POROSITE D'INTERFACE INTERPARTICULAIRE 179

4.1. Présentation des lames minces 179

4.2. Etude de l'interface Al/Al 180

4.2.1. Etude microstructurale 180
4.2.2. Etude de pureté 181
4.2.3. Porosité d'interface interparticulaire 181

4.3. Amélioration des interfaces par ajout d'Al_2O_3 183

4.4. Conclusion sur la porosité d'interface 185

CONCLUSION SUR LA POROSITE MULTI-ECHELLE 186

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 187

Introduction

La construction d'un dépôt cold spray résulte de la déformation des particules et des interactions particule/substrat et particule/particule. L'empilement des particules possède un caractère aléatoire. Des défauts dans l'empilement des particules sont observés dans les dépôts cold spray d'aluminium. La cavité ainsi créée, est désignée par le terme de porosité. La mesure de cette dernière, dans tout le dépôt, constitue l'un des critères les plus utilisés pour décrire la microstructure d'un dépôt. De plus, elle favorise la pénétration des agents corrosifs dans le dépôt lors des essais de corrosion (voir le chapitre 6). Son étude est donc primordiale dans le cadre d'application anticorrosion. Néanmoins, les mécanismes de formation de la porosité dans un dépôt cold spray, ne sont aujourd'hui pas entièrement compris. Ce chapitre tente d'élucider ces mécanismes grâce aux différentes microstructures élaborées dans le chapitre 3.

La première partie du ce chapitre propose une définition de la porosité dans un dépôt cold spray. Elle présente aussi les différentes échelles considérées car la construction d'un revêtement CS est une question multi-échelle, nanométrique, micrométrique et macroscopique.

Les propriétés de surface du substrat sont déterminantes dans la création de défauts dans l'empilement lors des premières étapes de la construction du dépôt. La porosité ainsi créée est difficilement quantifiable directement. Une méthode originale fondée sur la mesure d'adhérence des dépôts, est proposée pour évaluer la porosité d'interface dépôt/substrat dans la deuxième partie de ce chapitre. Une fois les premières couches de particules déposées, les particules entrent en collision avec ces premières couches. Différentes interactions entre les particules participent à la formation de porosité dans l'épaisseur du dépôt, comme décrit dans la troisième partie de ce chapitre. Ces interactions dépendent principalement des caractéristiques de la poudre projetée.

La quatrième partie s'attache à étudier les interfaces entre les splats à l'échelle nanoscopique. Plusieurs interfaces entre particules Al/Al et Al/Al_2O_3 sont examinées sur des lames minces. Ces observations révèlent l'existence d'une porosité interparticulaire.

1. Définition de la porosité

1.1. Des cavités dans la matière

La porosité correspond à l'absence de matière dans un matériau. Cette cavité est remplie de gaz. Elle résulte d'un défaut aléatoire créé lors du processus de fabrication ou de mise en forme d'un matériau. Sa répartition spatiale dans les pièces est difficilement contrôlable et prédictible. Cette porosité affecte les propriétés thermiques, électriques et mécaniques du matériau [MBA17], et surtout son comportement en corrosion [CAO15].

1.1.1. Porosité dans un dépôt

En projection thermique, le dépôt résulte de l'accumulation de particules sur un substrat. Les interactions aléatoires entre les particules de poudre peuvent causer l'apparition de cavité, ou pore, entre les splats donc de la porosité [CTI06]. Si les interactions entre les particules sont parfaites, aucune porosité n'est en théorie observée.

Dans la majorité des procédés de projection thermique, les particules de poudre sont fondues. Lors de leur refroidissement, des fissures de retrait peuvent apparaître et/ou des bulles de gaz peuvent être piégées dans le dépôt, ce qui crée des cavités dans le dépôt. La projection par cold spray permet de produire des dépôts dont la porosité ne dépasse pas 1% c'est-à-dire dont le volume des cavités est inférieur à 1% du volume du dépôt [IRI07, VIL15, WAN13]. La porosité dans un dépôt cold spray est principalement causée par un défaut dans l'empilement des particules de poudre lors de la projection. La formation d'un tel défaut est aléatoire et dépend des caractéristiques de la poudre projetée ainsi que des conditions de projection [JOD06].

1.1.2. Echelle de la porosité

Trois échelles de porosité cohabitent dans un dépôt cold spray, l'échelle macroscopique, l'échelle microscopique et l'échelle nanoscopique. Les techniques d'observation et de mesure de la porosité varient en fonction de l'échelle considérée [ILA10].

L'échelle macroscopique est celle de l'échantillon (figure 4-1). La porosité macroscopique correspond à l'ensemble des cavités du dépôt. Cette porosité est accessible par porosimétrie [FAU14]. Elle ne donne en revanche

aucune information sur la forme, la répartition spatiale ou la quantité de pores dans le dépôt. De plus, elle ne permet pas de quantifier les pores fermés du dépôt (voir la définition de porosité ouverte/fermée dans le paragraphe 1.2.2).

L'échelle microscopique est celle du dépôt (figure 4-1). La porosité microscopique désigne l'étude de l'ensemble des pores du dépôt à une échelle microscopique. Elle est principalement réalisée à partir d'observation de coupes métallographiques. La morphologie, la quantité et la répartition spatiale des pores dans le dépôt sont autant d'outils utilisés pour décrire cette porosité. Cette échelle de porosité est la plus étudiée [FAU14]. Elle est, en revanche, souvent limitée par l'aspect 2D des techniques d'analyse utilisées [MON07]. L'essor récent des techniques d'observation des matériaux par microtomographie permet de compléter les analyses 2D des coupes métallographiques [ROL10].

L'échelle nanoscopique correspond à celle des interfaces entre les splats du dépôt (figure 4-1). La porosité nanoscopique est composée de pores de taille nanométrique, nécessitant des observations MET. Ce type de porosité est très peu étudié en projection thermique. Or la plupart des mécanismes intervenant en cold spray [GRU04] intéressent des zones submicroniques (zones d'interaction à l'impact). Le développement du cold spray encourage donc l'étude des dépôts à une échelle nanoscopique [BAL05].

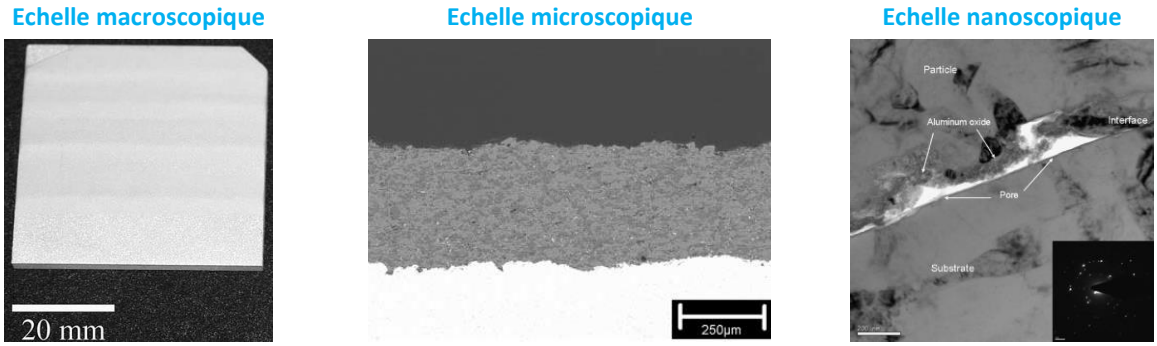


Figure 4-1 Trois échelles de porosité dans un dépôt cold spray : l'échelle macroscopique avec un dépôt d'Al 5083 sur un substrat en Al 6061 [HAL08], l'échelle microscopique avec un dépôt d'Al +75%pds Al_2O_3 sur acier [IRI07] et l'échelle nanoscopique avec un dépôt d'Al sur un substrat en Al [KAN08].

1.2. Type de porosité

Cette section propose une définition des différents types de porosités. Elles sont établies à partir des coupes métallographiques 2D de dépôts CS élaborés dans cette étude (voir le chapitre 3).

1.2.1. Porosité globale

Un dépôt dense, par définition, ne possède aucune porosité (figure 4-2.a). Le cold spray permet de produire des dépôts très denses, comparés aux dépôts obtenus par d'autres procédés de fabrication (de projection thermique par exemple). Néanmoins, le dépôt CS résulte d'un processus aléatoire d'empilement de particules. Des défauts dans l'empilement des particules peuvent ainsi se créer. La porosité d'un dépôt cold spray se définit par une absence de matière. Ces cavités sont appelées pores (en noir sur la figure 4-2.b).

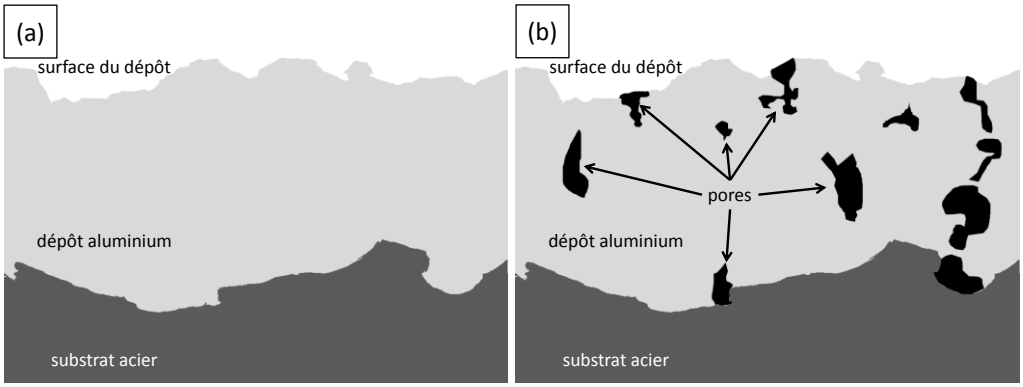


Figure 4-2 Schéma d'un dépôt cold spray (a) dense et (b) d'un autre poreux.

La porosité globale correspond au volume de l'ensemble des pores du dépôt, indépendamment de leur localisation, forme ou taille. L'observation des pores et la mesure de cette porosité globale sont des indicateurs généraux de la densification d'un dépôt cold spray. En fonction de leur localisation, de leur taille et de leur connectivité, les pores peuvent être classés en plusieurs catégories. Ces dernières sont décrites dans les paragraphes suivants.

1.2.2. Porosité ouverte/fermée

L'observation des coupes métallographiques des dépôts cold spray, révèle la présence de résine dans les pores du dépôt (figure 4-3.b). La résine agit ainsi comme un traceur d'un type de porosité, appelée porosité ouverte. Cette dernière se définit comme l'ensemble des pores en contact avec la surface extérieure du dépôt. Par opposition, la porosité fermée n'est pas en contact avec la surface du dépôt. Elle peut néanmoins être en contact avec le substrat.

Sur certaines coupes métallographiques sont observées des colonnes de pores (figure 4-3). Elles correspondent à un alignement dans l'épaisseur du dépôt de pores interconnectés les uns aux autres. La connexion entre les pores peut être visible, devinable ou invisible sur la coupe métallographique.

La porosité est dite traversante, lorsqu'elle relie la surface du dépôt à la surface du substrat. La porosité est dite non traversante dans le cas contraire. Les colonnes de porosité, traversent parfois toute l'épaisseur du dépôt (figure 4-3.b).

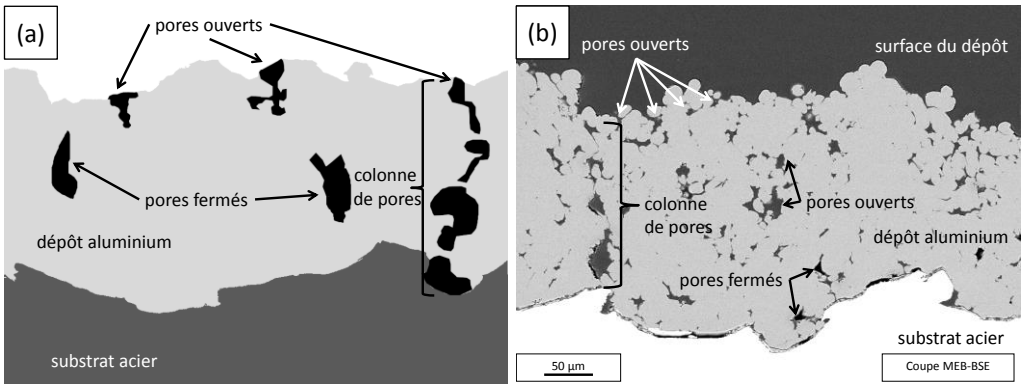


Figure 4-3 Porosité ouverte et fermée (a) dans un dépôt schématique et (b) dans un dépôt d'Al sphérique.

1.2.3. Porosité inter/intraparticulaire

La localisation des pores dans le dépôt cold spray est variable. Les pores sont majoritairement observés entre les splats (figure 4-4). Ce type de porosité est appelée porosité interparticulaire. Elle résulte d'un mauvais contact entre les splats, créant des cavités dans le dépôt. Ces pores sont visibles à l'échelle microscopique entre les splats d'aluminium (ou d'alliage d'aluminium) mais aussi entre les splats d'alumine et d'aluminium (figure 4-4.b). La majorité des interfaces entre splats sont non poreuses à l'échelle de la coupe métallographique. Elles peuvent, néanmoins, être poreuses à l'échelle nanoscopique (voir la partie 4 de ce chapitre).

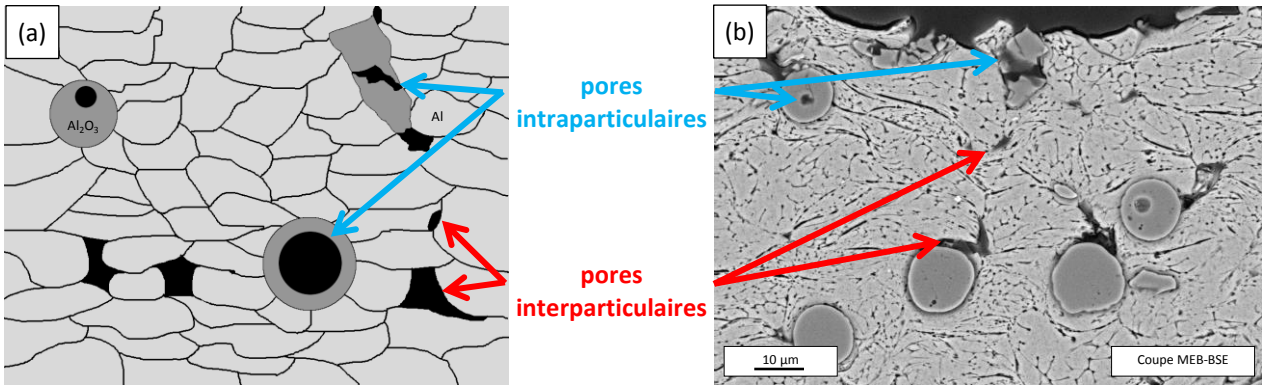


Figure 4-4 Porosités interparticulaire et intraparticulaire, (a) dans un dépôt schématique et (b) dans un dépôt d'Al sphérique + 15%pds Al_2O_3 sphérique, après attaque chimique « Keller ».

Par opposition à la porosité interparticulaire est définie une porosité intraparticulaire à l'intérieur des splats du dépôt. Les particules métalliques d'aluminium ou d'alliages d'aluminium ne montrent aucune porosité interne avant

projection (voir la section 1.1 du chapitre 2), ni après projection (voir les parties 1 et 3 du chapitre 3). Ce type de porosité ne peut provenir que des particules d'alumine dans le cadre de cette étude. En effet, certaines particules d'alumine sphérique présente des cavités internes. De plus, lors de la projection, certaines particules d'alumine se fissurent, ce qui crée aussi des pores internes. Tous ces pores constituent la porosité dite intraparticulaire. Par extension, lorsqu'une particule d'alumine se fragmente, un pore se situant entre plusieurs fragments d'une particule d'Al_2O_3, appartient à la porosité intraparticulaire, même si plusieurs splats d'aluminium sont en contact avec ces pores.

1.2.4. Porosité d'interface

La localisation de la porosité du dépôt est aussi un critère de catégorisation de la porosité d'un dépôt cold spray. La porosité d'interface dépôt/substrat inclut l'ensemble des pores du dépôt en contact avec le substrat (figure 4-5.a). Par opposition est définie une porosité du dépôt, qui comprend toute la porosité n'appartenant pas à la porosité d'interface. La distinction entre ces deux types de porosités est complexe par une observation en 2D des dépôts (figure 4-5.b). Ce dernier point est approfondi dans la partie 2 de ce chapitre.

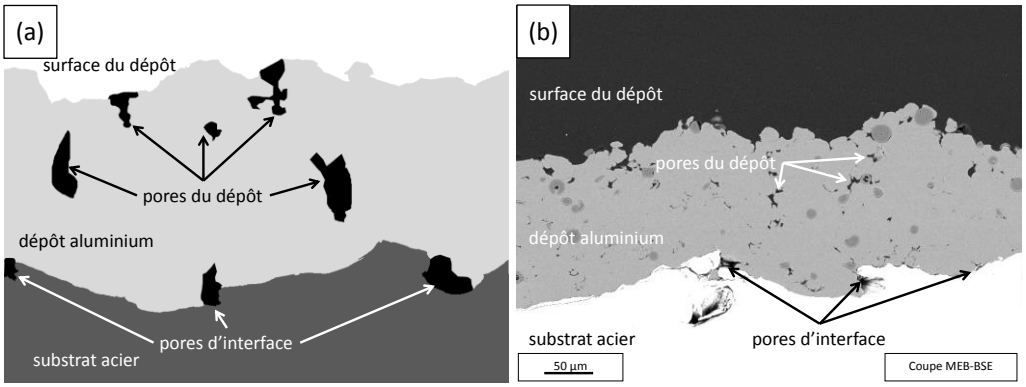


Figure 4-5 Porosité du dépôt et porosité à l'interface dépôt/substrat, (a) dans un dépôt schématique et (b) dans un dépôt d'Al sphérique + 15%pds Al_2O_3 sphérique.

1.2.5. Combinaison de plusieurs types de porosités

Plusieurs catégories de pores, sont définies dans cette section. Certains types de pores peuvent aussi se combiner. Par exemple, un pore à l'interface dépôt/substrat et dont la surface communique avec la surface du dépôt, appartient à la porosité ouverte et à la porosité d'interface. Il est donc qualifié de pore ouvert d'interface.

1.3. Descripteur de la porosité

La porosité d'un dépôt cold spray peut être quantifiée en fonction des catégories définies précédemment. Cette quantification nécessite des descripteurs de la porosité mesurés à l'aide de l'analyse d'image (voir la section 3.2 du chapitre 2). Certains descripteurs sont utilisés pour l'analyse 2D de la porosité et d'autres pour l'analyse 3D. Andreola et al. [AND00] proposent dans leurs travaux plusieurs descripteurs de la porosité d'un dépôt obtenu par projection thermique : la distance entre les pores, la surface des pores, leur volume et leur diamètre équivalent. Tous ces descripteurs sont utiles pour caractériser les pores d'un dépôt. Un descripteur plus global est, en revanche, retenu pour cette étude. Il s'agit du taux de porosité global.

1.3.1. Taux de porosité globale

Le dépôt cold spray se compose d'un volume de matière constitué de splats V_{splats} et d'un volume de pores V_{pores}. Le taux de porosité global se définit comme le rapport de V_{pores} au volume total du dépôt (eq. 4-1) d'après la norme ASTM : E2109-01 [ASTM17-1]. La porosité s'exprime généralement en pourcentage.

Ce descripteur est utile pour classifier les dépôts en fonction de leur porosité. Il donne une idée générale du volume de porosité présent dans le dépôt mais ne permet pas de décrire la morphologie des pores, ou leur répartition dans le dépôt. L'incertitude sur ce taux renseigne, en revanche, sur la répartition spatiale des pores dans le dépôt. En effet, une incertitude faible indique une homogénéité du taux de porosité dans le dépôt donc de la répartition spatiale

des pores. A l'inverse, une incertitude plus élevée de ce taux peut être reliée à une hétérogénéité de cette répartition spatiale.

$$p_{glob} = \frac{V_{pores}}{V_{splats} + V_{pores}} . 100 \qquad \text{(Eq. 4-1)}$$

1.3.2. Microdureté d'un dépôt

La microdureté d'un dépôt peut aussi être utilisée pour caractériser la répartition spatiale de la porosité au sein du dépôt. Par exemple, le dépôt d'Al irrégulier est constitué de zones denses et de zones poreuses (voir le paragraphe 3.1.2 de ce chapitre). La microdureté des zones denses (60-65 HV0,1) est plus élevée que celle des zones poreuses (50 HV0,1).

1.4. Conclusion sur la définition de la porosité

Cette partie propose une définition générale de la porosité dans un dépôt cold spray. Les termes et concepts définis sont ensuite utilisés dans les parties suivantes afin d'étudier la porosité dans un dépôt cold spray.

2. Etude de la porosité d'interface dépôt/substrat

Cette partie propose une étude de la porosité d'interface, c'est-à-dire la porosité entre le dépôt cold spray et le substrat (voir le paragraphe 1.2.4 de ce chapitre). Ce type de porosité est difficilement quantifiable par observation de coupes métallurgiques. En effet, l'information en deux dimensions apportée par ces images, n'est pas suffisante pour caractériser la tortuosité des porosités. De plus, un polissage un peu intense, peut créer un décollement artificiel du dépôt (figure 4-6.a). Même si ce dernier est retiré du calcul du taux de porosité, il augmente l'incertitude sur la mesure de ce taux. Enfin, l'épaisseur des dépôts est faible, environ 200µm pour la majorité des dépôts étudiés. Cette fine épaisseur gêne la distinction entre la porosité d'interface et la porosité du dépôt, comme sur la coupe métallographique du dépôt d'Al sphérique fin (figure 4-6.b). Pour remédier à ces problèmes, une méthode originale fondée à partir de la mesure d'adhérence par plot collé est proposée dans cette partie.

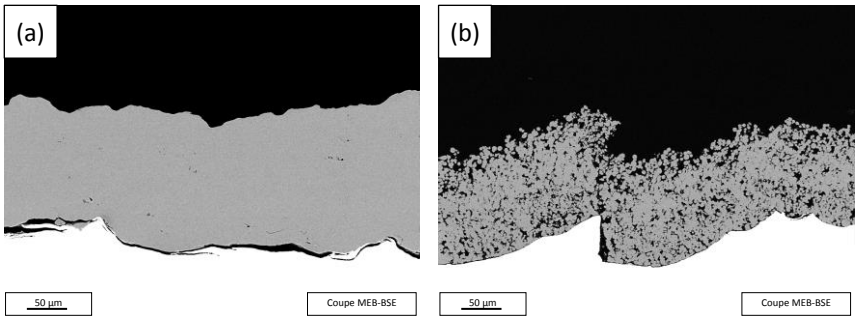


Figure 4-6 Microstructures observées au MEB-BSE (a) d'un dépôt d'AlMg et (b) d'un dépôt d'Al sphérique fin.

Dans cette partie est adoptée une convention de notation des différents éléments du plot collé (figure 4-7.a). Une rupture de plot est dite adhésive si elle se produit à l'interface entre deux éléments du plot collé. Elle est dite cohésive si elle se produit à l'intérieur d'un élément du plot. Par exemple, un plot rompant à l'interface dépôt/substrat présente une rupture adhésive dépôt/substrat. De même, un plot rompant dans la colle située sous le substrat, présente une rupture cohésive de la colle dessous. Tous les faciès de rupture de cette partie sont montrés avec le pion inférieur à gauche et le pion supérieur à droite (figure 4-7.b). La rupture se produit toujours en une seule localisation. Uniquement deux faciès de rupture complémentaire sont donc montrés. Aucune échelle n'est indiquée sur ces images. En revanche, tous les faciès de rupture sont des disques de 25mm de diamètre.

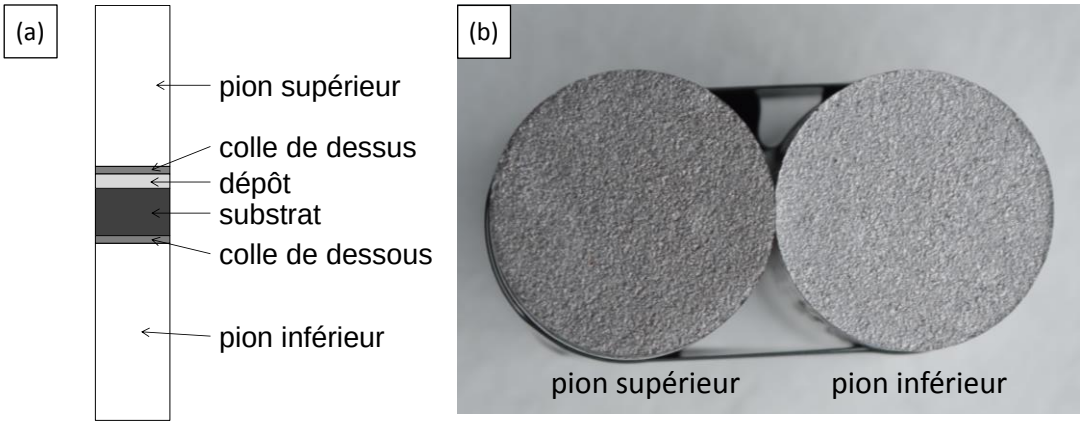


Figure 4-7 (a) Schéma d'une éprouvette de plot collé et (b) convention de présentation des faciès de rupture. Le diamètre des pions est de 25mm.

2.1. Adhérence d'un dépôt poreux

La porosité d'interface est composée de l'ensemble des pores situés entre le dépôt et le substrat. Ces cavités empêchent le contact donc l'adhésion du dépôt sur le substrat. Cette porosité est, en revanche, difficilement accessible sur les coupes métallographiques car les dépôts peuvent se décoller au polissage. Malgré des tentatives de recollement des dépôts par analyse d'image, il est compliqué de séparer la porosité d'interface originelle de la porosité d'interface artificielle créée par polissage. Pour contourner ce problème, une mesure de l'adhérence du dépôt par plot collé est réalisée (voir la section 3.3 du chapitre 2). Un lien entre la porosité d'interface et l'adhérence du dépôt est montré dans cette section.

2.1.1. Adhérence de la colle

Les plots collés sont préparés lors de deux campagnes, séparées d'un an. Un tube de colle est commandé deux mois avant chaque campagne. Selon la norme ASTM C633 [ASTM17-2], l'adhérence de la colle doit être vérifiée avant chaque campagne d'essai. La limite à la rupture de la colle, est donc mesurée à 81±14MPa lors de la première campagne et à 84±2MPa lors de la deuxième campagne. Cette limite est donc reproductible d'une campagne à l'autre. Elle est élevée par rapport à celle de colles usuelles, se situant autour de 40MPa. Une discussion sur la détermination de la limite à la rupture de la colle est proposée dans l'Annexe D.

2.1.2. Lien entre porosité d'interface et adhérence

Ce paragraphe tente de montrer un lien entre la porosité d'interface et l'adhérence du dépôt mesurée par plot collé. D'après les observations MEB, un remplissage parfait des aspérités du substrat est toujours corrélé avec un taux de porosité globale faible (inférieur à 1%). Par exemple, le taux de porosité du dépôt d'Al sph. fin et de celui d'Al sph. sur substrat G sont respectivement de 18,5±3,0% et 5,2±1,6%. L'interface dépôt/substrat de ces deux dépôts présente de nombreuses cavités non remplies par les particules de poudre (figure 4-8.a et figure 4-8.b). Ces cavités non remplies diminuent l'adhérence globale de ces dépôts (respectivement 56±7MPa et 55±5MPa). A l'opposé, le taux de porosité de l'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et celui de l'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang., sont de 1,3±0,8% et 0,4±0,1%. Les aspérités concaves du substrat G sont parfaitement remplies par ces deux dépôts (respectivement figure 4-8.c et figure 4-8.d). L'adhérence de ces dépôts est ainsi plus élevée (78±3MPa et 74±5MPa respectivement).

Le remplissage des aspérités du substrat donc la diminution de la porosité d'interface influence directement l'adhérence du dépôt. En quantifiant cette dernière sur les différents dépôts de l'étude, une évaluation de la qualité de l'interface dépôt/substrat donc de la porosité d'interface peut ainsi être obtenue.

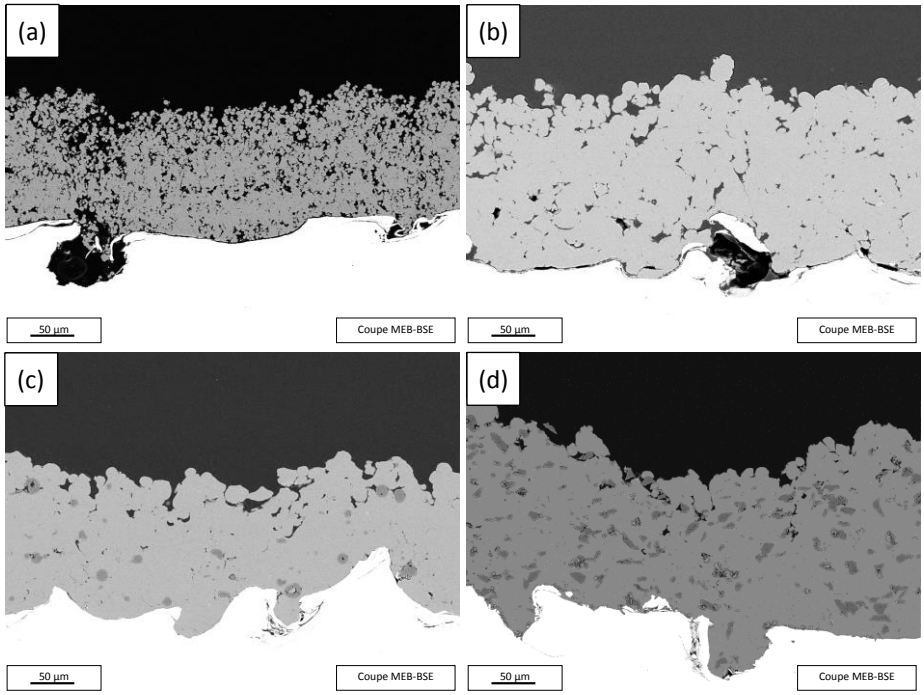


Figure 4-8 Microstructure observée en coupe au MEB-BSE d'un dépôt (a) d'Al sph. fin et (b) d'Al sph., (c) d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et (d) d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. sur substrat G.

2.1.3. Adhérence en fonction du substrat

L'adhérence des revêtements CS sur substrat G (55-80MPa) est supérieure à l'adhérence des revêtements CS sur substrat BL (25-40MPa). Cette conclusion est indépendante de la poudre ou du mélange de poudre projetée par cold spray (figure 4-9). L'adhérence de certains dépôts sur substrat BL est tellement faible qu'une rupture de plusieurs éprouvettes est même constatée pendant le limage de l'excédent de colle (voir la section 3.3 du chapitre 2). L'adhérence est indépendante de la poudre utilisée pour les dépôts sur substrat BL, contrairement aux dépôts sur substrat G. Tous les faciès de rupture des plots collés sur substrat BL présentent une rupture cohésive de la calamine plus ou moins majoritaire (voir le paragraphe 2.2.2 de ce chapitre). Cette rupture cohésive de la calamine ainsi que la rugosité plus élevée du substrat G permettent d'expliquer les valeurs d'adhérence plus élevée des dépôts sur substrat G par rapport à celles des dépôts sur substrat BL (voir le paragraphe 2.3.1 de ce chapitre). L'état de surface du substrat, notamment sa rugosité et l'absence d'oxyde à sa surface, apparaît comme primordial pour l'adhérence d'un dépôt cold spray.

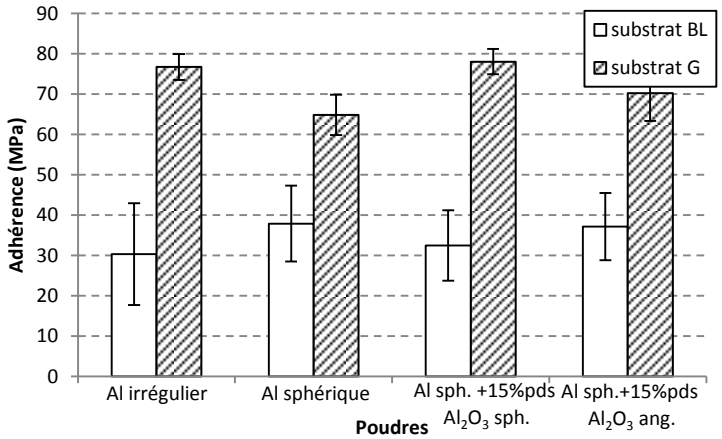


Figure 4-9 Adhérence de plusieurs dépôts en fonction du substrat.

2.1.4. Adhérence en fonction de la poudre projetée

Les caractéristiques de la poudre projetée peuvent avoir une influence sur l'adhérence des dépôts sur substrat G. Plusieurs effets des paramètres poudres sont décrits dans ce paragraphe : la granulométrie de la poudre d'Al, la morphologie de la poudre d'Al, la quantité d'alumine ajoutée aux mélanges Al-Al_2O_3, et la dureté de la poudre d'Al projetée.

2.1.4.1. Influence de la granulométrie de la poudre d'Al sur l'adhérence

La granulométrie de la poudre a peu d'effet sur l'adhérence du dépôt. En effet, les dépôts d'Al sph. fin, d'Al sph. et d'Al sph. grossier présente des adhérences comparables (respectivement 56±7MPa, 55±5MPa et 52±2MPa). Ces trois poudres doivent donc former avec le substrat des liaisons d'adhésion ou des ancrages mécaniques comparables. Les dépôts d'Al sphérique et d'Al sphérique fin présentent des remplissages des aspérités de surface du substrat comparables. Ce remplissage est bien meilleur pour le dépôt d'Al sphérique grossier (voir le paragraphe 1.2.2 du chapitre 3). En revanche, le martelage plus élevée des particules de poudre d'Al sphérique grossier cause des décohésions entre particules dans le dépôt et probablement à l'interface dépôt/substrat (figure 4-27.c).

2.1.4.2. Influence de la morphologie des particules sur l'adhérence du dépôt

Le dépôt d'Al irrégulier possède une adhérence plus élevée (77±3MPa) sur substrat G que le dépôt d'Al sphérique (55±5MPa). Cette adhérence plus élevée peut s'expliquer par la microstructure hétérogène de l'Al irrégulier (voir le paragraphe 3.1.2 de ce chapitre). Les zones denses de ce dépôt créent des points d'ancrage mécanique qui augmentent son adhérence globale. L'adhérence d'un revêtement dépend donc de la répartition spatiale des pores à l'interface dépôt/substrat.

2.1.4.3. Influence de la dureté de la poudre sur l'adhérence du dépôt

La dureté des particules de poudre modifie l'adhérence du dépôt obtenu. L'adhérence du dépôt d'AlMg, celle du dépôt d'AlZn et celle du dépôt d'Al sphérique sont respectivement de 19±3MPa, 50±MPa et 55±5MPa. Cette diminution peut être corrélée à une augmentation de la dureté des particules de poudre (figure 4-10). L'adhérence ne dépend pas uniquement de la porosité d'interface car cette dernière est élevée pour le dépôt Al sphérique (figure 4-8.b) et très faible pour le dépôt d'AlMg (figure 4-6.a). Elle dépend aussi de l'accumulation des contraintes du dépôt.

Lors de la projection, des liaisons métallurgiques se créent entre les particules ainsi qu'entre les particules et le substrat. Or, le martelage des particules d'AlMg est supérieur à celui des particules d'Al sphérique comme en témoigne la microstructure des deux dépôts (voir la section 3.2 du chapitre 3). Cette accumulation de contraintes nuit probablement aux liaisons métallurgiques et provoque le décollement local du dépôt, ce qui diminue sont adhérence macroscopique. Cela est confirmé par le décollement systématique du dépôt d'AlMg observé sur les coupes métallographiques. Ce dernier n'est pas uniquement causé par le polissage mais aussi par ce martelage élevé des particules de poudre d'AlMg (figure 4-6.a). Une augmentation de la dureté des particules de poudre diminue l'adhérence du dépôt obtenu.

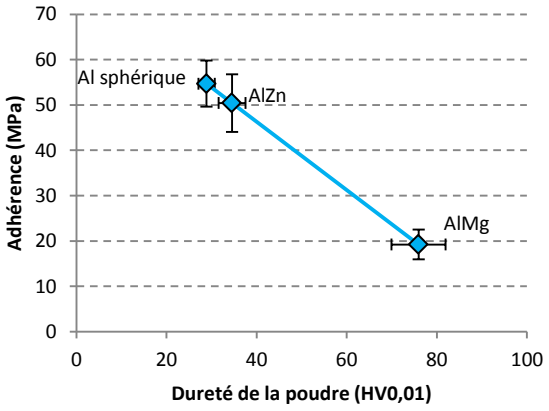


Figure 4-10 Adhérence des dépôts d'Al sphérique, d'AlMg et d'AlZn en fonction de la dureté des particules de ces poudres.

2.1.4.4. Influence de l'ajout d'alumine sur l'adhérence du dépôt

L'adhérence des dépôts d'Al-Al_2O_3 est mesurée par plot collé (figure 4-11). L'adhérence du dépôt d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 sphérique n'a pu être mesurée car tous les plots collés montraient des points de pénétration de colle ou des écailles de dépôt (voir le paragraphe 2.2.1.3 de ce chapitre). Les dépôts d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang. et d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang. ont une adhérence supérieure à celle de la colle car tous les plots collés de ces deux dépôts ont rompu dans la colle (voir le paragraphe 2.2.1.2 de ce chapitre). Leur adhérence n'a pu être mesurée par l'essai de plot collé. Seulement un seuil d'adhérence est indiqué (figure 4-11).

L'ajout d'alumine dans le dépôt permet de diminuer la porosité d'interface (figure 4-8) donc d'augmenter l'adhérence du dépôt. Par exemple, l'adhérence du dépôt d'Al sphérique est de 55±5MPa contre 78±3MPa pour le dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.. Cette conclusion n'est valable que si les poudres d'alumine et d'aluminium ont des morphologies de particules comparables. En effet, l'ajout de 15%pds d'alumine sphérique diminue l'adhérence du dépôt d'Al irrégulier (de 77±3MPa à 70±11MPa) contrairement à l'ajout de 15%pds d'alumine anguleuse (de 77±3MPa à plus de 80MPa dû à une rupture prématurée de la colle). De même, l'ajout d'alumine sphérique à la poudre d'aluminium sphérique augmente énormément l'adhérence du dépôt d'Al sphérique (de 55M±5Pa à 78±3MPa) alors que l'ajout d'alumine anguleuse l'augmente un peu moins (de 55±5MPa à 70±7MPa).

L'effet de la quantité d'alumine ajoutée au dépôt n'est, en revanche, pas très clair dans cette étude. Plusieurs travaux [LEE05, IRI07] montrent qu'une augmentation de la quantité d'alumine dans le mélange de poudre augmente l'adhérence du dépôt. Cette évolution n'est pas observée pour tous les mélanges de poudres et semble dépendre de la combinaison de morphologie de la poudre d'Al et d'Al_2O_3. Globalement, une diminution de l'adhérence du dépôt semble se dessiner lorsque la quantité d'alumine ajoutée passe de 15%pds à 30%pds.

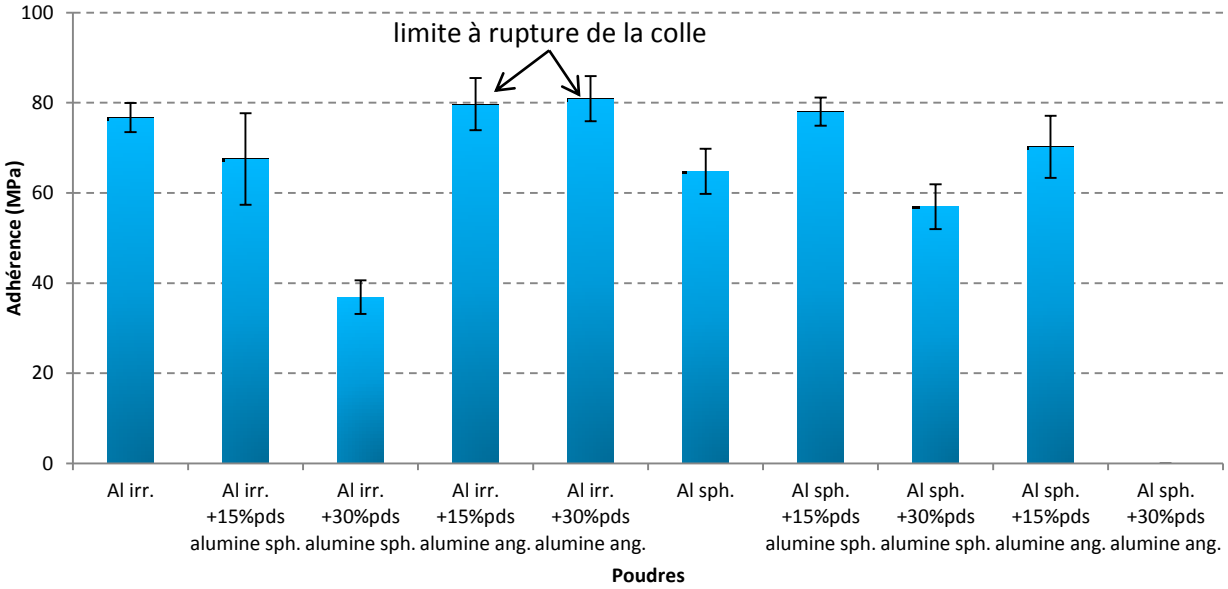


Figure 4-11 Adhérence des dépôts d'Al-Al_2O_3 sur substrat G.

2.2. Etude fractographique

Les plots collés présentent une variété de faciès de rupture. Ces derniers sont examinés macroscopiquement (prises de vues) et localement (observations MEB), pour déterminer le mode de rupture du plot (adhésive, cohésive) et sa localisation. Ces observations permettent aussi de contrôler la pénétration de la colle pour savoir si l'éprouvette peut être prise en compte dans le calcul d'adhérence, comme précisé dans la norme ASTM C633 [ASTM17-2].

2.2.1. Rupture des dépôts sur substrat G

2.2.1.1. Rupture adhésive dépôt/substrat

Ce type de rupture est caractéristique d'une rupture à l'interface dépôt/substrat (figure 4-12). La valeur d'adhérence mesurée correspond donc à la valeur d'adhérence du dépôt sur le substrat. Les éprouvettes présentant ce type de faciès sont prises en compte pour le calcul d'adhérence [ASTM17-2].

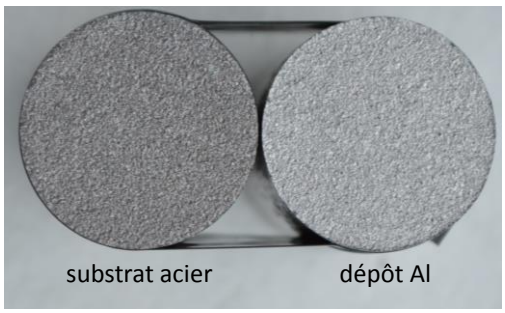


Figure 4-12 Faciès de rupture adhésive dépôt/substrat d'un dépôt d'Al sphérique grossier (Ø=25mm).

2.2.1.2. Rupture cohésive dans la colle

Certains plots collés se sont rompus dans la colle de dessus ou dans celle de dessous (figure 4-13.a). La localisation de la rupture est plus probable dans la colle de dessus que dans la colle de dessous (figure 4-7.a). Après examen des faciès de rupture en coupe, aucun point de collage du dépôt sur le substrat, n'est observé. Des particules d'aluminium et des empreintes de bulles sont visibles dans la colle (figure 4-13.b). Ces particules et ces bulles sont aussi présentes à la surface des plots collés utilisés pour mesure l'adhérence de la colle. Ces particules d'Al ne proviennent donc pas du revêtement mais sont ajoutées à la colle pour améliorer sa coulabilité par le fabriquant. Elles sont aussi mises en évidence dans la thèse de R. Maestracci [MAE16]. En outre, les bulles sont suspectées être à l'origine de la rupture des plots. L'étalement de la colle et la pression appliquée pendant le collage ne suffisent pas à chasser toutes les bulles de la colle (voir la section 3.3 du chapitre 2).

Les dépôts dont les plots présentent ce type de faciès de rupture, possèdent une adhérence supérieure à celle de la colle. Ces éprouvettes n'indiquent seulement qu'un seuil d'adhérence. Ces éprouvettes ne sont donc pas prises en compte dans le calcul de l'adhérence du dépôt mais dans celui d'un seuil d'adhérence.

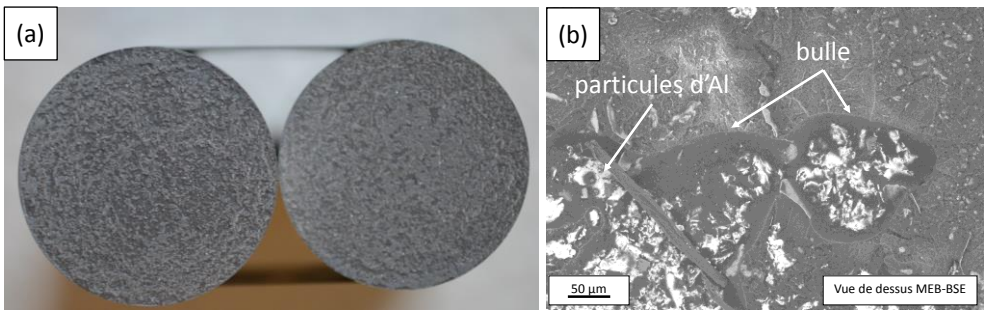


Figure 4-13 (a) Faciès de rupture cohésive dans la colle d'un plot collé d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang. (Ø=25mm) et (b) bulles observées sur ce type de faciès au MEB-BSE.

2.2.1.3. Rupture mixte adhésive-cohésive

Un petit nombre d'éprouvettes s'est rompu en partie dans la colle et en partie à l'interface dépôt/substrat. Des écailles de dépôt sur le substrat (pion inférieur), témoignent de la rupture de la colle (zone de rupture cohésive de la colle sur le pion supérieur de la figure 4-14.a). Les écailles peuvent être minoritaires sur le faciès de rupture (quelques écailles de quelques centaines de microns dans leur dimension la plus grande) ou alors majoritaires (nombreuses écailles de taille millimétrique).

Un examen au MEB de ces écailles (cadre noir de la figure 4-14.a), montre la présence de bulles en surface (indiquées par des flèche sur la figure 4-14.b) et la pénétration de la colle jusqu'au substrat en coupe (figure 4-14.c). Certaines zones du dépôt sont donc collées au substrat, ce qui crée des points d'ancrage artificiels. Ces zones augmentent localement l'adhérence du dépôt, ce qui entraîne une rupture de la colle. La pénétration de la colle est causée par l'épaisseur plus fine du dépôt par rapport à l'épaisseur minimale de 380µm recommandée par la norme ASTM C633 [ASTM17-2]. Les éprouvettes présentant ce type de rupture ne sont pas prises en compte dans le calcul de l'adhérence des dépôts. Elles renseignent, en revanche, sur la présence de porosité traversant le dépôt.

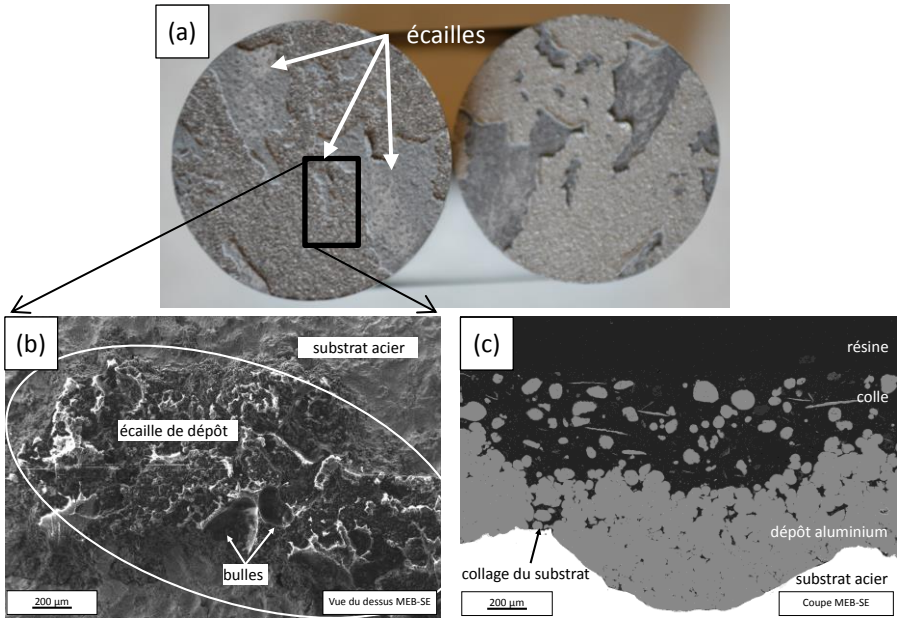


Figure 4-14 (a) Faciès de rupture mixte adhésive-cohésive d'un dépôt d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang. (Ø=25mm), (b) dont une écaille encadrée en noir est observée au MEB-SE, et (c) écaille d'un dépôt d'Al sph. observée au MEB-BSE en coupe.

2.2.2. Rupture des dépôts sur substrat BL

2.2.2.1. Rupture adhésive dépôt/substrat et cohésive dans la calamine

La majorité des plots collés réalisés à partir de substrat BL, rompent à l'interface dépôt/substrat (figure 4-15). Sur ces dépôts, deux types de ruptures cohabitent : une rupture adhésive dépôt/calamine et une rupture cohésive de la calamine (en marron sur la figure 4-15). La répartition surfacique entre ces deux modes de rupture est aléatoire. Certains faciès présentent une rupture adhésive dépôt/calamine majoritaire (figure 4-15.b) alors qu'elle est minoritaire sur d'autres (figure 4-15.a). Des petits points de rupture adhésive entre le dépôt et l'acier du substrat sont observés sur quelques faciès (indiqués en noir sur la figure 4-15.c). Ce mode de rupture est minoritaire par rapport à la surface de l'éprouvette. Il ne révèle que la présence de zones à la surface du substrat BL, dépourvues de calamine (voir le paragraphe 1.4.2 du chapitre 2). L'acier à nu dans ces zones, est directement recouvert par le dépôt. La rupture de ces zones, permet de comparer sur un même échantillon les liaisons dépôt-calamine et dépôt-acier. Ce type de plot collé est pris en compte dans le calcul de l'adhérence des dépôts sur substrat BL.

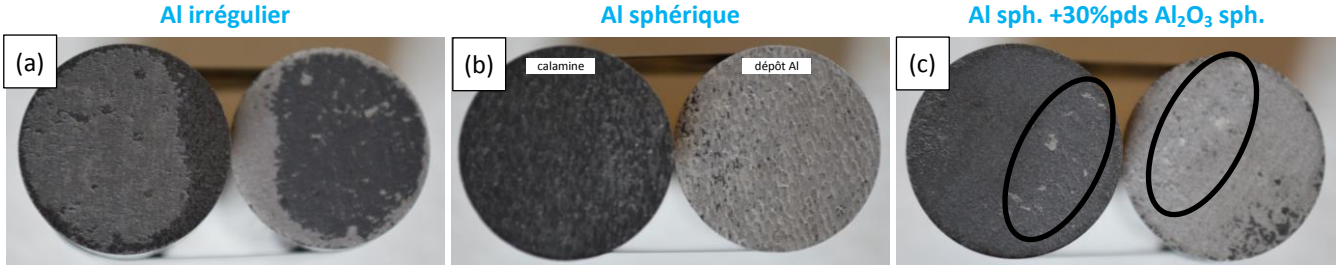


Figure 4-15 Faciès de rupture de dépôt sur substrat BL (Ø=25mm) (a) avec une rupture cohésive de la calamine majoritaire, (b) avec une rupture adhésive dépôt-calamine majoritaire et (c) présentant des petits points de rupture adhésive dépôt-acier (indiqués en noir).

2.2.2.2. Rupture mixte adhésive-cohésive

Comme pour certains plots collés de dépôt sur substrat G (voir le paragraphe 2.2.1.3 de ce chapitre), certains plots collés réalisés à partir de substrat BL présentent des écailles de dépôt (entourées en noir sur la figure 4-16). Elles sont aussi causées par une pénétration de la colle qui a collé le dépôt au substrat. Ce collage entraîne une élévation locale de la contrainte lors de l'essai de plot collé et une rupture prématurée de la colle. Des empreintes de bulles sont observées à la surface des écailles. Contrairement au substrat G, les écailles ne sont jamais majoritaires à la

surface des échantillons BL. La plus grosse écaille observée est montrée, à titre d'exemple, sur la figure 4-16. Généralement, les écailles ont une taille de quelques centaines de microns et moins d'une dizaine d'écailles sont visibles à la surface de quelques plots. Ce type de faciès est observé sur les mêmes dépôts sur substrat G et sur substrat BL. Sur ce dernier type de substrat, il correspond aux mesures d'adhérence les plus élevées. Il est en revanche moins présent sur substrat BL que sur substrat G. En effet, sur substrat BL, la calamine rompt de manière cohésive avant que la colle ne puisse se rompre et créer des écailles.

Ce type de faciès de rupture interdit de prendre en compte les résultats d'adhérence donnés par les plots correspondants.

Figure 4-16 Faciès de rupture mixte adhésive-cohésive avec des écailles d'un dépôt d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. sur substrat BL (Ø=25mm).

2.2.3. Résumé des types de ruptures

Les différents types de faciès de rupture et leur prise en compte dans le calcul d'adhérence sont résumés dans le tableau 4-1. Certains types de ruptures sont observés dans d'autres travaux [MAES16, SAN06].

Tableau 4-1 Tableau récapitulatif des différents faciès de rupture.

Substrat	Type de rupture ?	Prise en compte dans le calcul d'adhérence ?
Substrat G	Rupture adhésive dépôt/substrat	Oui
	Rupture cohésive dans la colle	Oui mais uniquement pour un seuil d'adhérence
	Rupture mixte cohésive-adhésive	Non
Substrat BL	Rupture adhésive dépôt/substrat + rupture cohésive de la calamine	Oui
	Rupture mixte cohésive-adhésive	Non

2.3. Premières étapes de la construction d'un dépôt cold spray

La construction d'un dépôt cold spray commence toujours par une interaction entre des particules de poudre et la surface d'un substrat. Lorsque la première couche de particules déposées recouvre entièrement le substrat, les interactions se limitent à des interactions particule-particule. La création de la première couche est néanmoins critique car elle va affecter toutes les suivantes.

2.3.1. Rôle du substrat

Dans le cadre de cette étude, un substrat en acier est choisi sous deux états de surface différents. Ce substrat est plus dur (200 HV0,1) que les poudres à base d'aluminium projetées. Cette différence de dureté entre le substrat en acier et les particules de poudre d'aluminium implique une déformation de ces dernières à l'impact (figure 4-17.a). Les particules s'étalent dans le plan perpendiculaire à la direction d'impact. Cet étalement dépend de la taille de la particule initiale, de sa vitesse et de la composition chimique de la particule. Cette déformation initiale est quantifiable à l'aide du taux d'écrasement mesuré sur les splats d'Al sur les deux types de substrats (voir la section 4.2 du chapitre 3). Elle est d'ailleurs plus élevée sur substrat BL que sur substrat G.

Cette déformation est ensuite accentuée par l'impact de nouvelles particules sur les particules déjà déposées (figure 4-17.b). Ce mécanisme de déformation peut être comparé au forgeage d'une lame. En effet, un forgeron qui fabrique une nouvelle lame pour son armurerie, la met en forme en la frappant de puissants coups de marteau sur

une enclume en fonte bien plus dure que l'acier de la lame. Cette image, illustre simplement le principe de construction d'un dépôt cold spray. Les nouvelles particules (le marteau) entrent en collision avec les particules déjà déposées (la lame) augmentant la déformation de ces dernières sur le substrat (l'enclume). Sur la figure 4-17.b, le splat d'aluminium impacté par une particule d'Al (situé au-dessus) est plus étalé que le splat de la figure 4-17.a qui a une forme hémisphérique.

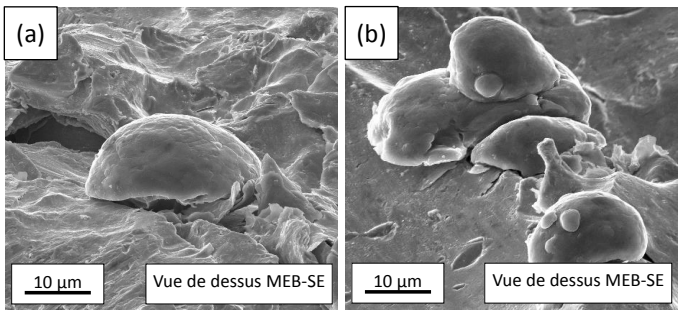


Figure 4-17 Impact sur substrat G (a) d'une particule et (b) de plusieurs particules d'Al sphérique.

Comme constaté dans la section 1.4 du chapitre 3, le taux de porosité global est plus faible pour un dépôt sur substrat BL que sur substrat G. Cette observation globale reste valable à une échelle plus locale, notamment à l'interface dépôt/substrat. Les dépôts sur substrat G présentent une plus grande densité de pores d'interface (figure 4-18.c) que ceux sur substrat BL (figure 4-18.a) La localisation, la quantité et la forme des pores sont hétérogènes au sein d'un même dépôt sur substrat G (figure 4-18.c). Cette conclusion reste valable malgré la porosité artificielle créée par le polissage (décollement du dépôt sur substrat G et fragmentation de la calamine du substrat BL).

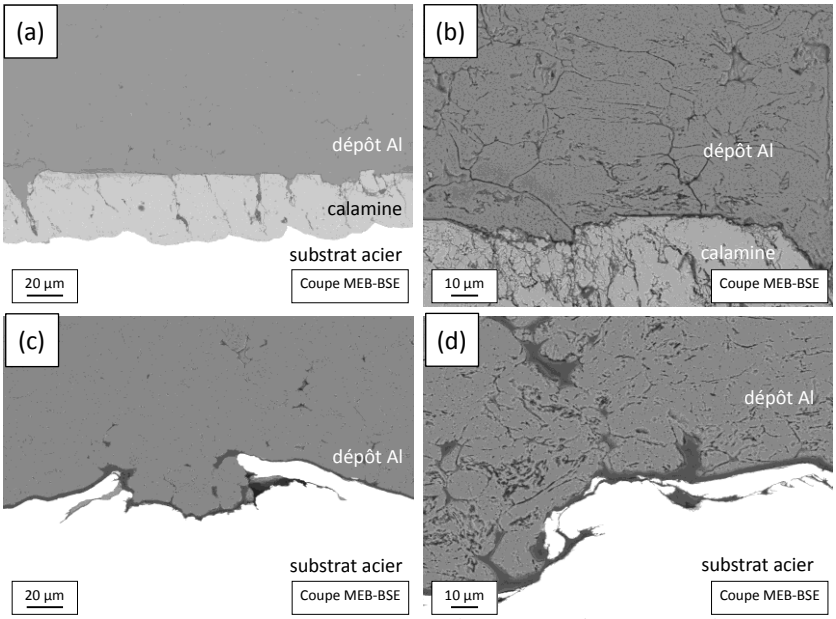


Figure 4-18 Microstructure observée au MEB-BSE en coupe d'un dépôt Al irr. sur substrat BL (a) non attaquée et (b) attaquée, et d'un dépôt Al irr. sur substrat G (c) non attaquée et (d) attaquée.

La disparité de la porosité entre les substrats peut s'expliquer par des différences de propriétés surfaciques entre les deux types de substrats, à savoir la composition chimique de surface, la ductilité superficielle, la dureté superficielle et la rugosité.

- **Composition chimique de surface :** les particules d'Al n'établissent pas les mêmes types de liaisons métallurgiques avec la calamine qu'avec l'acier nu (voir le paragraphe 2.3.2 de ce chapitre).

- **Ductilité superficielle :** la calamine est fragile. Elle se fragmente facilement au polissage ainsi que lors du transport des substrats. L'acier quant à lui est ductile. Il peut donc se déformer à l'impact pour absorber une partie de la déformation de la particule (voir le paragraphe 2.2.3 du chapitre 5). La déformation de la particule ne sera donc pas identique en fonction de la ductilité surfacique du substrat.

- **Dureté superficielle :** la présence d'oxyde à la surface de l'acier entraîne une élévation de sa dureté superficielle (325±30 HV0,1 pour la calamine contre 200±8 HV0,1 pour l'acier). Une augmentation de cette dureté de surface augmente la déformation des particules [BAE08]. La dureté surfacique plus élevée du substrat BL favorise une plus grande déformation des particules à l'impact. Cette différence s'accentue avec l'impact de nouvelles particules. Les particules d'Al irr. sont, en effet, plus déformées à l'interface lorsqu'elles sont projetées sur substrat BL (figure 4-18.b) que sur substrat G (figure 4-18.d).

- **Rugosité superficielle :** la rugosité affecte directement la déformation de la particule, comme montré par les splats d'Al projetés sur les deux substrats alumine (voir le paragraphe 4.3.1 du chapitre 3). En effet, la faible rugosité du substrat Al_2O_3 rugueux cause une déformation accrue des particules d'Al avec un taux d'écrasement de 53±12% contre 44±9% sur substrat Al_2O_3 plan.

Ces paramètres de surface favorisent le type de liaison entre le substrat et le dépôt. En résumé, le substrat BL est une enclume plane, dure mais fragile alors que le substrat G est une enclume plus molle, ductile et rugueuse.

2.3.2. Liaisons mécanique et métallurgique

L'adhésion d'un dépôt sur un substrat provient de son ancrage mécanique et des éventuelles liaisons métallurgiques qui peuvent se créer entre les splats et le substrat [HUS09].

2.3.2.1. Ancrage mécanique

La surface des deux types de substrats n'est pas plane (voir la section 1.4 du chapitre 2). La rugosité de ces substrats présente deux types d'aspérités, des aspérités convexes et concaves. Les aspérités convexes sont plus facilement recouvertes par le dépôt cold spray (figure 4-19). Elles n'apportent aucun ancrage mécanique au dépôt. Les aspérités concaves, appelées aussi concavités, (figure 4-19) sont plus difficiles à remplir par les particules du dépôt. Si les particules du dépôt les remplissent, ces aspérités créent des points d'ancrage mécanique, qui localisent la contrainte lors de l'essai de plot collé. Ces points de localisation de contrainte élèvent localement l'adhérence du dépôt donc son adhérence globale. Les aspérités concaves peuvent être comparées à celles d'un système de fixation crochet-boucle de type « Velcro® ». Une densité élevée de ces aspérités augmente donc l'adhérence du dépôt sur le substrat.

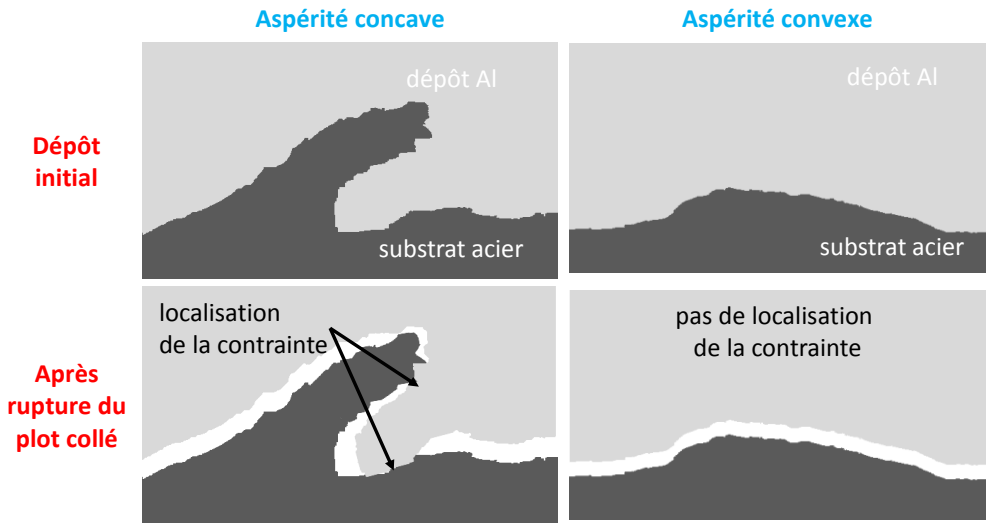


Figure 4-19 Schéma des aspérités convexes et concaves avant et après essai de plot collé.

Les aspérités convexes peuvent être mesurées au profilomètre par des profils de rugosité. En revanche, il n'est pas possible d'accéder à la forme des aspérités concaves par cette technique. Une observation MEB de coupes métallographiques montre néanmoins la présence d'aspérités concaves à la surface des deux types de substrats. Elles sont créées par le grenaillage sur le substrat G, et par la fabrication et la manipulation du produit sur substrat BL. Leur remplissage par les particules de poudre crée des points d'ancrage mécanique qui augmentent localement l'adhérence du dépôt. La densité et la taille des points d'ancrage mécanique sont plus faibles pour le substrat BL par rapport au substrat G.

De plus, le substrat G présente deux types de cratères de différentes tailles (figure 4-20). Les grands cratères mesurent plusieurs centaines de microns de diamètre et ont une forme ovoïdale. Leur taille correspond à celle des

particules de grenaille (voir l'Annexe B). Ces cratères sont créés lors du grenaillage et correspondent aux aspérités observées en coupe (figure 4-18.c). Parmi ces gros cratères sont observés de plus petits cratères sphériques dont le diamètre mesure quelques dizaines de microns (figure 4-20.a). Ils ne sont pas visibles à la surface des plots collés des dépôts ne contenant pas d'alumine. Ils sont parfois occupés par des splats d'Al ou d'Al_2O_3 qui ne se sont pas décrochés lors de la rupture du plot. La projection de particules céramiques sphériques crée ces petites aspérités, qui augmentent aussi l'adhérence du dépôt. Dans les mélanges Al-Al_2O_3 ang., ces petits cratères n'ont pas une forme sphérique (figure 4-20.b) mais une forme proche de l'empreinte laissée par les splats d'alumine projetés sur un substrat Al (voir la section 4.4 du chapitre 2). Ces petites aspérités améliorent l'ancrage mécanique local des dépôts renforcés par ajout d'alumine (voir le paragraphe 2.1.4.4 de ce chapitre).

L'ancrage mécanique est donc le principal facteur d'adhésion du dépôt sur le substrat. La densité de cavité concave plus élevée du substrat G explique l'adhérence plus élevée des dépôts sur ce substrat. Pour confirmer l'effet des aspérités concaves sur l'adhérence du dépôt sont réalisées des simulations numériques de l'essai de plot collé (voir la partie 3 du chapitre 5).

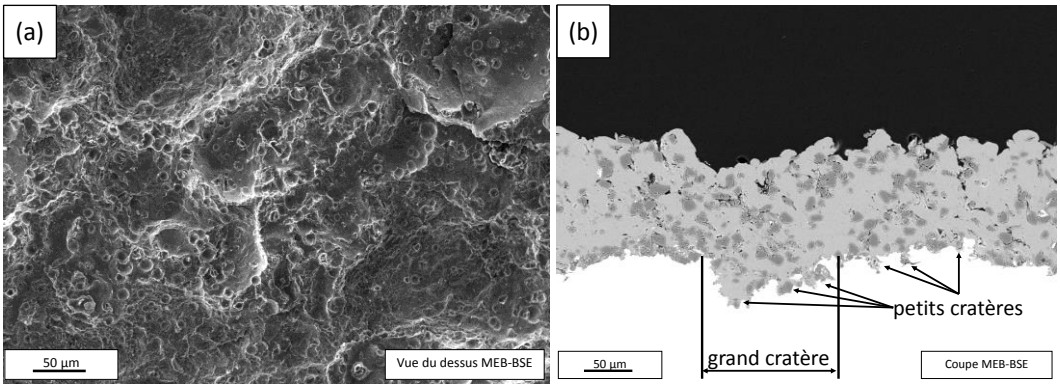


Figure 4-20 (a) Substrat G après rupture adhésive avec un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. observé au MEB-SE et (b) coupe métallographique d'un dépôt d'Al sph +15%pds Al_2O_3 ang. observée au MEB-BSE.

2.3.2.2. Liaison métallurgique

Le dépôt d'AlMg (figure 4-21.a) présente moins de porosité d'interface que le dépôt d'Al sphérique (figure 4-21.b). Il possède donc un meilleur ancrage mécanique (voir le paragraphe 2.3.2.1 de ce chapitre) en théorie. Or l'adhérence de ce dépôt est inférieure à celle du dépôt d'Al sphérique (voir le paragraphe 2.1.4.3 de ce chapitre). Il existe donc un autre type de liaison qui assure l'adhésion du dépôt sur le substrat qui peut expliquer cette différence. Cette constatation est confirmée par le polissage des coupes métallographiques de ces deux dépôts. En effet, le dépôt d'Al sphérique est peu décollé du substrat G par le polissage alors que le dépôt d'AlMg est systématiquement décollé du substrat G, malgré un polissage très léger.

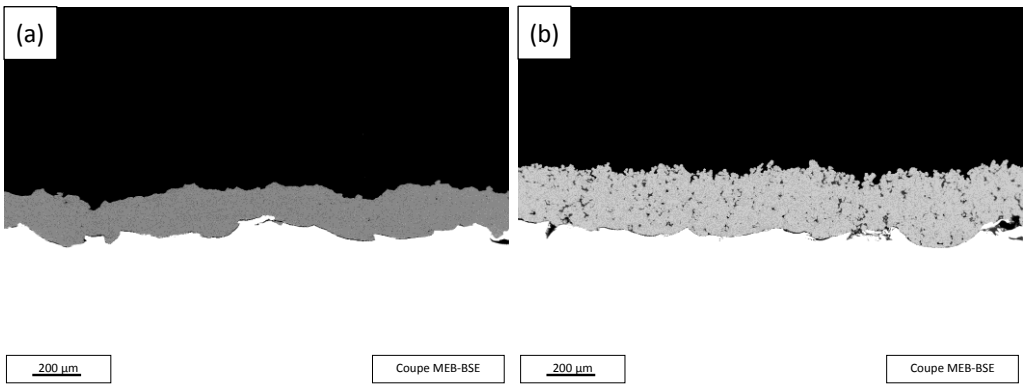


Figure 4-21 Microstructure observée au MEB-BSE en coupe (a) d'un dépôt d'AlMg et (b) d'un dépôt d'Al sph..

Il existe nécessairement une liaison métallurgique entre le dépôt d'Al et le substrat acier, bien qu'elle n'ait pu être mise en évidence qu'indirectement. Nastic et al. [NAS17] confirment aussi l'existence d'une telle liaison avec pour preuve des dépôts d'Al sur substrat poli en acier donc sans rugosité de surface. Cette liaison est néanmoins difficilement observable, comme le montre les travaux de Kim et al. [KIM15]. En effet, ces derniers n'observent aucun lien intime entre un splat d'Al et le substrat acier sur lequel il est projeté. A l'inverse, lorsque des particules de fer sont

projetées sur un substrat en aluminium, la phase amorphe se créant à l'interface est plus facilement discernable [KO15].

L'adhérence d'un dépôt Al sur substrat en acier peut donc être due à une combinaison d'ancrage mécanique et de liaison métallurgique. La répartition entre ces deux types d'adhésions peut être évaluée au travers de la simulation numérique de l'essai de plot collé (voir la partie 3 du chapitre 5). Des observations au MET d'un splat d'Al sur substrat acier et sur calamine permettraient de déterminer la nature de ces liaisons. Néanmoins, cette expérience n'a pu être tentée pendant la thèse, faute de temps.

2.3.3. Origine de la porosité d'interface

L'ancrage mécanique est le principal facteur d'adhérence du dépôt grâce aux points d'ancrage concaves. Il permet d'expliquer les différences d'adhérence observées entre les deux substrats. Néanmoins, il ne permet pas de comprendre les différences d'adhérence entre les dépôts si un remplissage parfait des aspérités est considéré.

2.3.3.1. Création

Le remplissage des concavités du substrat est considéré comme parfait jusqu'ici. Dans la réalité, il n'est parfois que partiel en fonction de la poudre utilisée. Vu que les aspérités sont plus grandes et plus fréquentes sur substrat G que sur substrat BL, les différences de remplissage des concavités des dépôts sur substrat BL, sont plus difficiles à observer. Ce paragraphe se concentre donc sur les substrats G mais les conclusions sont transposables au substrat BL.

Lors des premières étapes de construction du dépôt, des particules se déforment à proximité des aspérités. L'impact des particules suivantes (le marteau) enfonce ces premiers splats dans les concavités. Si ces particules sont molles, cet enfoncement est insuffisant (figure 4-8.b par exemple). En revanche, des particules plus dures (i.e. AlMg ou Al_2O_3) enfoncent beaucoup plus les particules de poudre déjà déposées dans les cavités, ce qui permet un meilleur remplissage de ces dernières (figure 4-6.a ou figure 4-8.c). Meilleur ce remplissage est, plus les concavités du substrat créent des points d'ancrage mécanique donc plus l'adhérence du dépôt est élevée. Un mauvais remplissage des cavités est synonyme de porosité à l'interface substrat/dépôt.

2.3.3.2. Propagation

Le mauvais remplissage des concavités de surface du substrat, peut se propager depuis l'interface substrat/dépôt dans l'épaisseur du dépôt. Cette observation n'est pas évidente sur les dépôts de 200µm (figure 4-21.b). En revanche, sur la sous-couche d'Al sphérique réalisée pour étudier les splats d'alumine (voir le paragraphe 4.4.1 du chapitre 3), cet effet est bien visible (figure 4-22). Par exemple, quand le dépôt remplit toutes les cavités surfaciques du substrat (figure 4-22.a), aucune porosité d'interface n'est visible. Aucune porosité dans le dépôt n'est aussi observée. Lorsque le remplissage des cavités est moins bon, les pores à l'interface dépôt/substrat, sont des défauts dans l'empilement que les particules suivantes recouvrent difficilement. Cela crée des zones poreuses et peut aboutir à des colonnes de porosité dans le dépôt (voir la section 3.2 de ce chapitre).

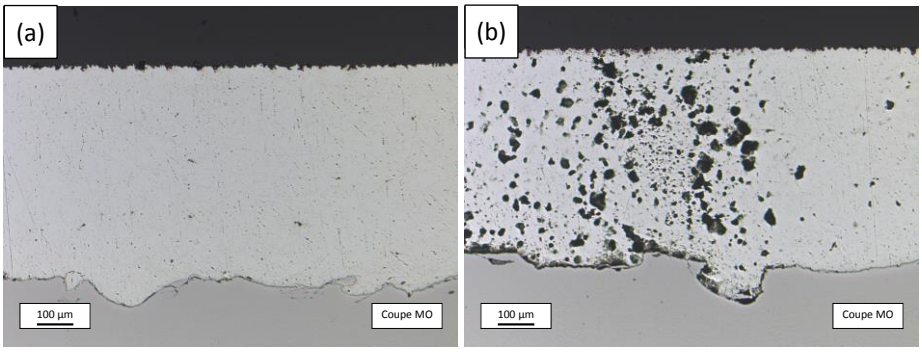


Figure 4-22 Dépôt d'Al sphérique (a) dense et (b) poreux dont la porosité d'interface s'est propagée dans le dépôt.

Le remplissage des aspérités du substrat est donc essentiel lors de la construction du dépôt. Un remplissage complet ne crée aucun défaut dans l'empilement des particules donc peu de porosité. Le dépôt est généralement dense dans ces zones. Un remplissage incomplet créé des défauts dans l'empilement dans les premières couches du dépôt que les particules suivantes remplissent difficilement. Ces défauts se propagent dans le dépôt, ce qui crée de la porosité. Ce mécanisme de remplissage est d'autant plus critique que l'épaisseur du dépôt est fine. En effet, un

remplissage incomplet peut laisser des régions du substrat nues, ce qui est gênant pour les essais d'adhérence (collage du substrat) et pour ceux de corrosion (accélération localisée de la corrosion du dépôt par protection cathodique).

2.3.4. Hérédité du substrat

Certains auteurs observent pour leur système dépôt/substrat un effacement de l'hérédité du substrat sur la construction du dépôt lorsque l'épaisseur de ce dernier devient suffisante [MOR14]. Dans la majorité des dépôts de cette étude, l'épaisseur est trop fine pour s'affranchir de l'effet de la rugosité du substrat. Cela est vérifié qualitativement par la révélation des défauts de surface du substrat par projection cold spray (figure 4-23).

Le substrat BL est couvert de défauts à sa surface comme des sillons ou des cratères. Ces derniers sont atténués par le grenaillage. Cependant, le revêtement par cold spray révèle ces défauts (figure 4-23). La projection de l'ensemble du dépôt est donc affectée par les défauts de surface du dépôt. Un autre indicateur du non effacement de l'effet du substrat, est la rugosité de surface du dépôt (tableau 4-2). Le Ra de la surface des dépôts sur substrat G est en moyenne de 12±1µm, ce qui est très proche du Ra initial (14±1µm) du substrat G. Le dépôt atténue un peu la rugosité du substrat G.

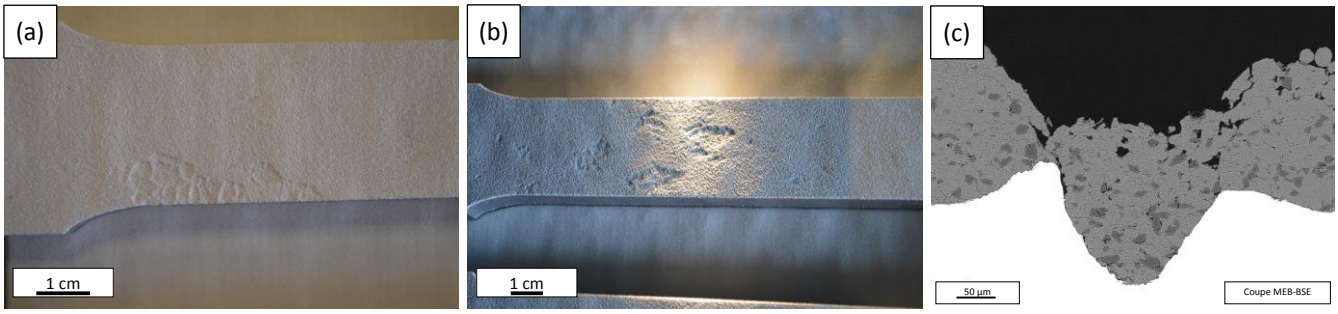


Figure 4-23 Défauts de surface du substrat, révélés par la projection cold spray, (a) et (b) vues de dessus d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et (c) vue en coupe d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang..

Tableau 4-2 Paramètres de rugosité du substrat G, d'un dépôt d'Al sphérique sur substrat G et d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. sur substrat G.

Paramètres de rugosité		substrat G	Al sphérique	Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.
Rp (µm)	Hauteur maximale des saillies	44±4	36±1	33±1
Rv (µm)	Profondeur maximale des creux	59±5	39±1	41±1
Rz (µm)	Hauteur maximale	103±8	126±10	132±14
Ra (µm)	Ecart moyen arithmétique	14±1	12±1	12±1

2.4. Limites de l'essai d'adhérence par plot collé

L'essai de plot collé est considéré comme l'essai standard de mesure de l'adhérence d'un dépôt, au vu du nombre de travaux l'utilisant [JEA15]. Néanmoins, cet essai présente plusieurs limites qui sont résumées dans cette partie.

2.4.1. Evaluation de la complexité de l'essai

Comparé à d'autres essais d'adhérence, le principe de la mesure d'adhérence par plot collé est simple (voir le paragraphe 3.2.2 du chapitre 1). Cependant, la complexité de cet essai simple est liée à la préparation minutieuse des éprouvettes et à la reproductibilité de la mesure. La rupture du plot est aussi influencée par la microstructure du dépôt. Tous ces points sont des sources complexes d'erreur sur la mesure de cet essai, difficilement corrigeables.

2.4.1.1. Préparation des plots collés

Le plot collé est une éprouvette de conception simple (figure 4-7.a) qui donne facilement une mesure de l'adhérence des dépôts. Sa fabrication requiert néanmoins plus d'une dizaine d'étapes minutieuses et chronophages. Leur préparation nécessite une attention soutenue pour éviter les erreurs de manipulation. Par exemple, il faut s'assurer de l'alignement des plots, de leur collage correct et d'un étalement suffisant de la colle sans bulle. L'étape du

limage de la colle en excès peut aussi être source d'erreur. En effet, un limage trop généreux de la colle, peut laisser des entailles profondes dans la colle ou le dépôt. Ces dernières peuvent causer des ruptures prématurées des plots, qui ne sont, d'ailleurs, pas discernables sur les faciès de rupture obtenus. Cela requiert une augmentation du nombre d'éprouvette afin d'augmenter la statistique de la mesure.

2.4.1.2. Reproductibilité de la mesure

Cinq éprouvettes sont préparées pour chaque condition étudiée. Ces cinq éprouvettes peuvent donner des résultats proches les unes des autres. Par exemple, les éprouvettes fabriquées à partir d'un dépôt d'Al irrégulier (figure 4-24.a), ont rompu à des contraintes proches (l'écart maximal n'est que de 8MPa). Les faciès de rupture sont identiques entre les cinq éprouvettes. Ce type de dépôt est le cas idéal. Cependant, dans la majorité des cas, une grande variabilité des résultats est observée. Par exemple, le dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. (figure 4-24.b) présente des faciès de rupture différents. Quatre plots ont rompu à l'interface dépôt/substrat et un plot montrent des écailles de dépôts. Cette hétérogénéité de faciès de rupture s'accompagne d'une disparité dans les contraintes à rupture, qui vont de 64MPa à plus de 82MPa. L'analyse de ces plots est beaucoup plus complexe que celle des plots du dépôt d'Al irrégulier.

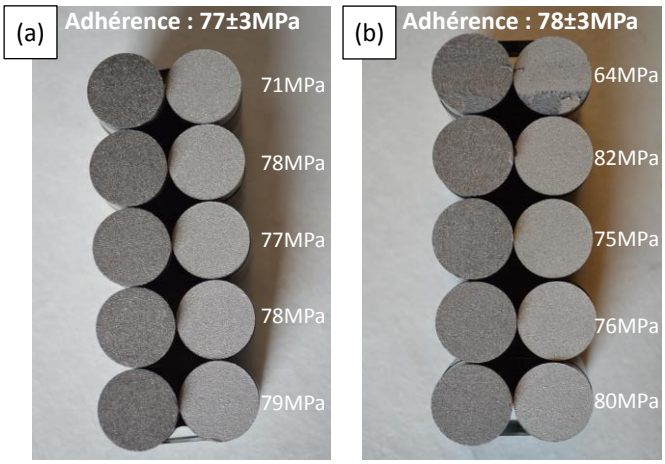


Figure 4-24 Reproductibilité des mesures d'adhérence et des faciès de rupture (Ø=25mm) pour le dépôt (a) d'Al irr. et (b) d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph..

2.4.1.3. Microstructure des dépôts

La microstructure des dépôts influence aussi les mesures d'adhérence. En effet, Moridi et al. [MOR14] montrent qu'une augmentation de l'épaisseur du dépôt implique une diminution de la contrainte compressive résiduelle à l'interface dépôt/substrat et de l'adhérence. La complexité des microstructures ainsi que leur reproductibilité d'une campagne de projection à l'autre, induisent aussi une disparité dans les mesures d'adhérence obtenue.

2.4.2. Conditions d'utilisation de la colle

La colle constitue le talon d'Achille de l'essai de plot collé. Son utilisation est primordiale pour fabriquer les éprouvettes, mais elle apporte néanmoins de nombreuses imprécisions sur la mesure et de questionnement sur la pertinence de l'essai (voir l'Annexe D).

2.4.2.1. Influence de l'écoulement de la colle

Lors de sa préparation, le plot collé est placé dans un montage. Une force de pression est appliquée dans le sens longitudinal de l'éprouvette pour assurer son collage (voir la section 3.3 du chapitre 2). Elle peut entraîner une infiltration de la colle dans le dépôt, du fait de la rhéologie de cette dernière. Cette pénétration est facilitée par la porosité ouverte de surface et par l'épaisseur fine du dépôt (figure 4-25.a). La norme ASTM C633 recommande une épaisseur de dépôts de 0,38±0,025mm. Cette dernière est censée garantir une pénétration limitée et maîtrisée de la colle dans le dépôt. Or la majorité des dépôts de cette étude ont une épaisseur plus fine (à cause de l'application visée).

La pénétration de la colle a deux principaux inconvénients, qui restent peu ou pas étudiés. Le premier est un renforcement du dépôt par pénétration de la colle [GIR14]. Le système caractérisé en adhérence n'est plus le système dépôt/substrat mais le système dépôt+colle/substrat. Les valeurs d'adhérence mesurées sont ainsi erronées. Cet effet est jugé négligeable pour les dépôts étudiés, vu le peu de pénétration observée. Le deuxième effet, plus critique, est un collage du dépôt sur le substrat. La pénétration de la colle peut, en effet, se faire au travers de colonnes de porosité, et ce jusqu'au substrat (figure 4-25.b). Ce phénomène crée des points de concentrations de contraintes. Ces derniers augmentent localement l'adhérence du dépôt car ce dernier est collé au substrat. Ces points de pénétration sont observés après rupture dans les écailles de dépôt sur les faciès de rupture. L'adhérence globale du dépôt peut ainsi être augmentée en fonction du nombre de points d'ancrage artificiels ainsi créés.

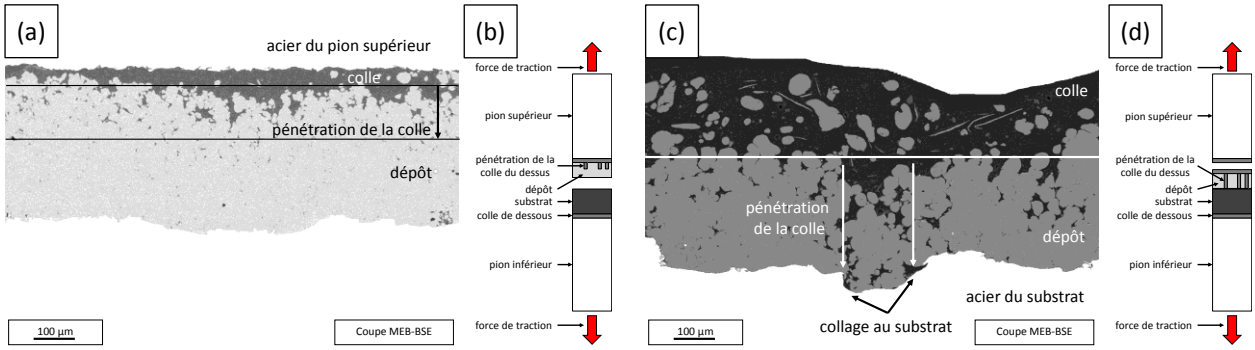


Figure 4-25 (a) et (b) Pénétration de la colle dans un dépôt d'Al sphérique et (c) et (d) collage au substrat dans un dépôt d'Al irrégulier. La résine est retirée des images des microstructures pour mieux distinguer la colle.

2.4.2.2. Traitement thermique de la colle

Lors de la préparation des éprouvettes, un traitement thermique de polymérisation de la colle est effectué. Il se compose d'un chauffage à 150°C pendant 2h, puis d'un maintien à 150°C pendant 2h et enfin d'un refroidissement dans le four pendant la nuit. Or un traitement thermique peut adoucir les propriétés du dépôt en relâchant les contraintes internes accumulées lors de la projection [HAL06]. Pour contrôler l'effet de ce traitement thermique de polymérisation, des mesures de microdureté sont réalisées sur des dépôts ayant subi ce traitement thermique mais sans collage. Elles sont ensuite comparées aux valeurs obtenues sans ce traitement thermique (figure 4-26). Les écarts entre les valeurs avec et sans traitement thermique sont faibles. Ce traitement thermique n'a donc pas d'influence sur la microdureté du dépôt donc par extension sur sa microstructure et probablement ses propriétés en adhérence.

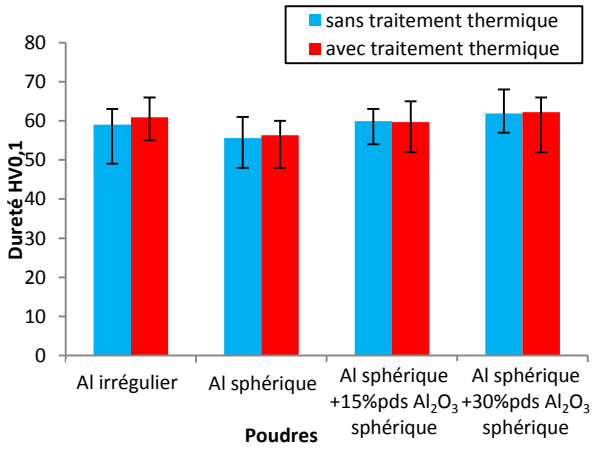


Figure 4-26 Influence du traitement thermique sur la microdureté des dépôts.

2.4.2.3. Limite à la rupture de la colle

La colle rompt autour de 80MPa (voir le paragraphe 2.1.1 de ce chapitre). Cette contrainte à la rupture est élevée pour une colle [ASTM17-2]. Malgré cela, certaines éprouvettes se sont rompues dans la colle. Aucune pénétration de la colle, n'est observée dans ces dépôts. Leur adhérence est donc supérieure à la limite à rupture de la colle, soit 80MPa. Il n'est donc pas possible de caractériser l'adhérence de ces dépôts avec cette colle, et par extension avec cette méthode de caractérisation par plot collé. Une colle possédant une limite à rupture plus élevée, serait donc nécessaire mais elle n'existe pas. Une autre alternative serait d'utiliser un autre essai d'adhérence (voir l'Annexe D).

2.5. Conclusion sur la porosité d'interface dépôt/substrat

La porosité d'interface est difficile à caractériser directement par observation de coupes (polissage) ou par observation de clichés tomographiques (peu de différence entre certaines phases). Une méthode originale de caractérisation est proposée à partir des résultats d'adhérence de plots collés et des faciès de rupture correspondants. Les adhérences des dépôts sur substrat G sont élevées comparées à celles mesurées dans d'autres travaux [JEA15, SHA15]. Cet essai présente néanmoins de nombreux inconvénients qui sont récapitulés dans cette partie. A partir de ces résultats sont proposés plusieurs mécanismes de construction des premières couches du dépôt et de la porosité d'interface. Un ancrage mécanique du dépôt dans le substrat et une liaison métallurgique dépôt/substrat, sont mis en évidence. La répartition entre ces deux types d'adhésions dans l'adhérence du dépôt sur le substrat n'est pas, en revanche, quantifiée. L'ancrage mécanique est suspectée être prépondérant, en accord avec les résultats obtenus dans d'autres travaux [HUA14]. Un passage par la simulation numérique est nécessaire pour quantifier la répartition entre ces deux types d'adhésions (voir la partie 3 du chapitre 5).

3. Origines de la porosité dans un dépôt cold spray

Du fait de l'épaisseur fine (200µm) des dépôts étudiés, la construction du dépôt n'est pas suffisante pour effacer l'effet du substrat. Néanmoins, des pores sont visibles dans le dépôt, sans lien direct et évident avec un défaut de surface du substrat. Cette partie s'attache à décrire ce type de porosité dans les dépôts d'Al et d'Al-Al_2O_3.

3.1. Création de la porosité dans la matrice aluminium

Deux types d'hétérogénéités de porosité sont identifiés dans les dépôts d'Al ou dans la matrice Al de dépôt Al-Al_2O_3, une porosité d'empilement dans l'épaisseur du dépôt et une porosité transverse. Comme aucune porosité interparticulaire n'est constatée dans les splats d'Al, cette section se concentre sur la porosité intraparticulaire.

3.1.1. Phénoménologie de l'impact des particules de poudre

Lors de la projection cold spray, des milliers de particules sont projetées vers le substrat. Par exemple, elles sont environ 2000 par seconde dans le jet de diamètre 12mm environ de la poudre d'Al sphérique (voir le paragraphe 5.1.2 du chapitre 3). La formation du dépôt CS repose sur la déformation simultanée de ces particules, qui viennent adhérer les unes aux autres. Cette déformation est ensuite amplifiée par l'impact d'autres particules de poudres. Pour reprendre l'image du forgeron du paragraphe 2.3.1, la poudre agit comme son marteau. Les centaines d'impacts (environ 300 impacts par seconde par mm^2 au centre du jet de la poudre d'Al sph.) des particules sur le dépôt en cours de construction (figure 4-27.a), agissent chacun comme de petits coups de marteaux. Ces derniers augmentent la déformation des particules martelées (figure 4-27.b). Cette déformation accrue améliore l'empilement des particules les unes sur les autres mais aussi le remplissage du dépôt dans le sens perpendiculaire à la projection. Elle favorise ainsi l'ancrage mécanique des splats dans le dépôt. Cependant, ces impacts successifs peuvent déloger aussi des particules du dépôt en construction [WUO05]. Ils créent ainsi de la porosité. De même, un trop grand martelage nuit à l'adhésion des particules les unes aux autres. Des décohésions entre particules sont ainsi observées dans le dépôt d'AlMg et dans celui d'Al sphérique grossier (figure 4-27.c). Elles participent aussi à la porosité du dépôt.

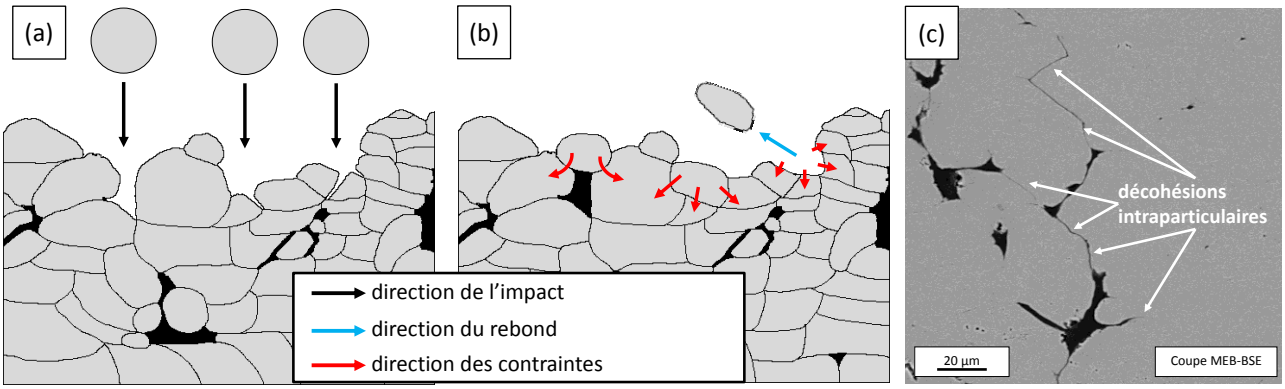
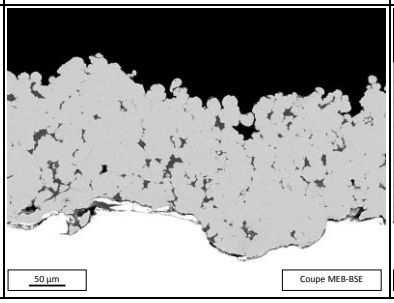
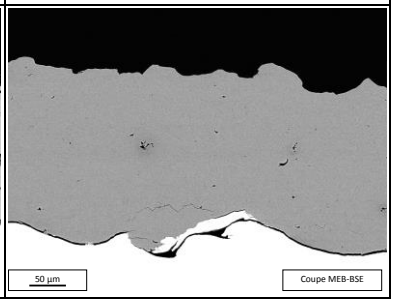


Figure 4-27 Représentation schématique en coupe du martelage des particules (a) avant impact et (b) après impact, et (c) décohésions intraparticulaires observées en coupe au MEB-BSE dans un dépôt d'Al sphérique grossier.

Cet effet de martelage est favorisé par une augmentation de la dureté des particules de poudre qui améliore la densification du dépôt. Ce phénomène est observé pour les mélanges Al-Al_2O_3 (voir le paragraphe 3.3.1 de ce chapitre) mais aussi pour le dépôt d'AlMg comparé à celui de l'Al sphérique (tableau 4-3). En effet, la dureté des particules d'AlMg (76±6 HV0,1) est supérieure à celle des particules d'Al sphérique (28±2 HV0,1). Par conséquent, le taux de porosité global du dépôt d'AlMg (1,3±0,5%) est inférieur à celui de l'Al sphérique (5,2±1,6%). Une dureté accrue de la poudre densifie donc le dépôt mais augmente aussi parallèlement la probabilité de rebond. En effet, le rendement de la poudre d'AlMg (5,5±0,2%) est très inférieur à celui de la poudre d'Al sphérique (60±3%). Un compromis est donc nécessaire pour obtenir un dépôt dense avec un bon rendement. Un mélange de poudres contenant majoritairement des particules molles (Al) et un peu de particules dures (Al_2O_3), peut permettre de remplir ces critères (voir la section 3.3 de ce chapitre). Wei et al. proposent même d'ajouter des particules de grenaille en acier inoxydable pour renforcer le martelage donc la densification du dépôt [WEI17].

Tableau 4-3 Porosité comparée de la poudre d'Al sphérique et de la poudre d'AlMg.

	Al sphérique	AlMg
Dureté de la poudre (HV0,1)	28±2	76±6
Taux de porosité globale (%)	5,2±1,6%	1,3±0,5%
Images MEB		

Le dépôt se densifie par le martelage des particules de poudre. Les dernières particules déposées lors de la projection, ne sont pas ou sont peu martelées par d'autres particules. Leur forme initiale peut être devinée à la surface du dépôt. Leur déformation est donc moins élevée. Ces particules forment une couche poreuse à la surface du dépôt. Le dépôt peut être divisé, de manière simplifiée, en deux couches : une couche dense proche du substrat et une couche poreuse à la surface du dépôt (figure 4-28). Cette notion de double couche est le résultat de nombreuses observations des microstructures différenciées (voir le chapitre 3). La proportion de couche poreuse/couche dense dépend de l'épaisseur du dépôt et de la poudre projetée. Plus l'épaisseur totale du dépôt augmente, plus l'épaisseur de la couche dense augmente, sans que cela n'affecte l'épaisseur de la couche poreuse. Une augmentation de la dureté des particules de poudre intensifie le martelage lors de la construction du dépôt donc sa densification. Cette couche poreuse mesure ainsi une centaine de microns dans le dépôt d'Al sphérique (figure 4-28.a), une dizaine de microns dans le dépôt d'Al sphérique +15%pds Al_2O_3 sphérique (figure 4-28.b) et n'existe quasiment pas dans le dépôt d'AlMg (tableau 4-3).

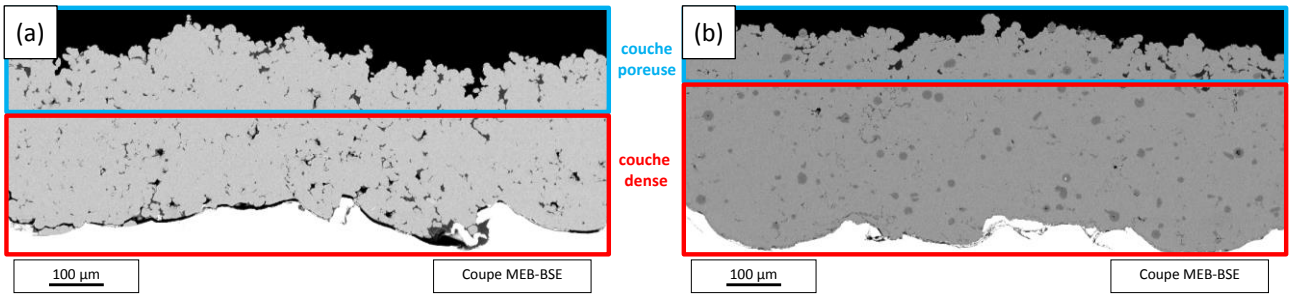


Figure 4-28 Double couche de porosité dans un dépôt cold spray (a) d'Al sphérique et (b) d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph..

3.1.2. Recouvrement des particules

La forme des particules de la matrice aluminium est essentielle dans la construction du dépôt CS, comme le révèle la comparaison des microstructures des dépôts d'Al sphérique et d'Al irrégulier. Le taux moyen de porosité global des dépôts d'Al sphérique et d'Al irrégulier est identique. En revanche, la répartition de la porosité dans les dépôts est différente. En effet, la porosité est plus homogène dans le dépôt d'Al sphérique car elle varie entre 5% et 8% suivant les images analysées. Dans le dépôt d'Al irrégulier, le taux de porosité varie entre 4% et 13% en fonction

des images étudiées. La microstructure de ce dépôt peut d'ailleurs être divisée en zones dites « denses » avec un taux de porosité compris entre 4% et 6%, et en zones dites « poreuses » avec un taux de porosité compris entre 8% et 13%. La figure 4-29 confirme ces mesures du taux de porosité. La répartition des pores dans le dépôt d'Al sphérique est homogène, alors qu'elle est hétérogène dans le dépôt d'Al irrégulier. Une alternance de zone dense et poreuse est d'ailleurs visible dans ce dernier dépôt. Elle est corroborée par une grande variabilité de la mesure de dureté dans ces deux dépôts. En effet, ces deux dépôts possèdent des duretés comparables (60 HV0,1). Cependant, le dépôt d'Al irrégulier a une dureté qui varie entre 51 HV0,1 (zones poreuses) et 65 HV0,1 (zones denses) alors que la dureté du dépôt d'Al sphérique est plus centrée autour de la moyenne. Elle varie entre 56 HV0,1 et 62 HV0,1.

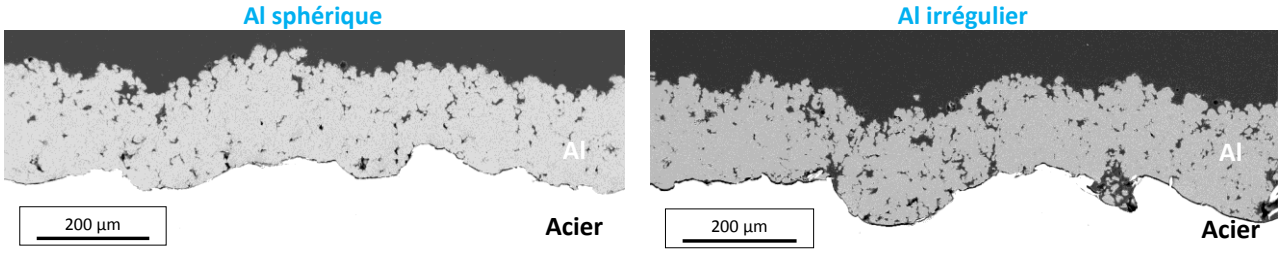


Figure 4-29 Répartition spatiale de la porosité dans les dépôts cold spray d'Al sphérique et d'Al irrégulier.

Cette hétérogénéité de microstructure peut s'expliquer par l'hétérogénéité des formes des particules qui est à l'origine d'une hétérogénéité de recouvrement. Ce dernier mécanisme est illustré par la figure 4-30. Lors de la projection des poudres d'Al sphérique et d'Al irrégulier, un dépôt d'aluminium se forme à la surface du substrat acier (étape 1).

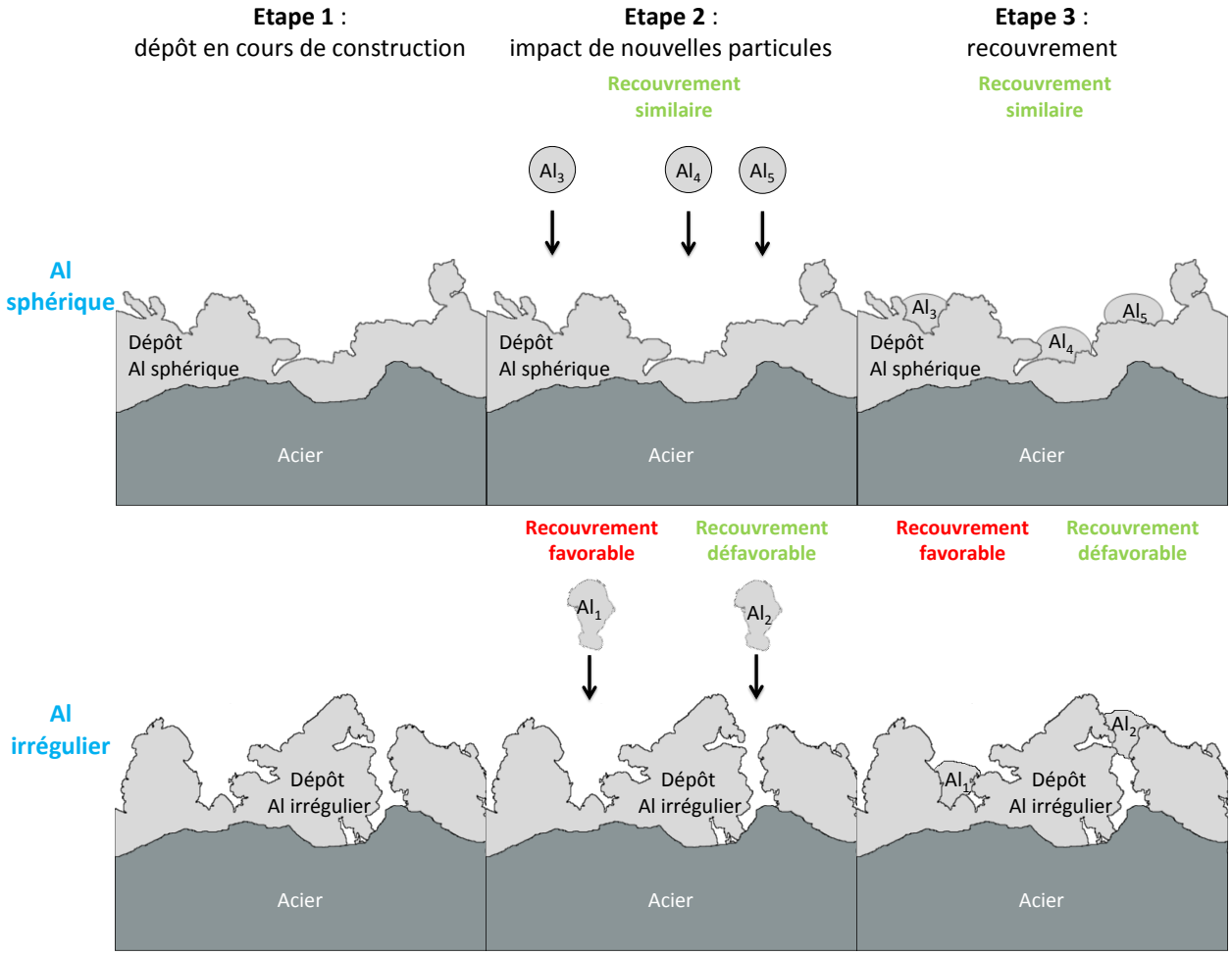


Figure 4-30 Construction d'un dépôt cold spray en fonction du recouvrement.

Lorsque de nouvelles particules d'Al irrégulier entrent en collision avec le dépôt qui est en cours de construction (étape 2), le recouvrement entre les particules et la surface du dépôt, peut être favorable ou défavorable. Lorsque le recouvrement est favorable, les particules de poudre se déforment à l'impact et adhèrent au dépôt. Les impacts

successifs densifient la couche de particules venant d'être déposée, donc le dépôt. Les régions dites denses résultent directement de ce mécanisme (étape 3). En revanche, lorsque le recouvrement est défavorable, les particules ne se déforment pas et peuvent rebondir. Elles laissent alors des régions poreuses dans le dépôt (étape 3).

Lorsque de nouvelles particules d'Al sphérique entrent en collision avec le dépôt qui est en cours de construction (étape 2), le recouvrement entre les particules projetées et la surface du dépôt, est similaire sur toute la surface du dépôt. Cela explique la répartition plus homogène de la porosité dans le dépôt d'Al sphérique (étape 3).

La forme des particules est ainsi directement responsable d'une construction hétérogène du dépôt cold spray dans le sens perpendiculaire à la direction de projection des particules.

3.2. Propagation d'un défaut lors de l'empilement des particules

3.2.1. Notion de propagation de défaut

La porosité d'un dépôt aluminium est créée initialement par un défaut dans l'empilement des particules. Ce dernier est dû à un martelage insuffisant (voir le paragraphe 3.1.1 de ce chapitre) ou à un recouvrement défavorable des particules de poudre (voir le paragraphe 3.1.2 de ce chapitre). Ces défauts peuvent être remplis ou recouverts par des grosses particules de poudre, leur propagation dans l'empilement du dépôt est alors bloquée (figure 4-31). Si la taille des particules est insuffisante, ces défauts ne peuvent être bouchés. Les particules s'empilent alors les unes sur les autres autour de ces défauts et créent des colonnes de porosité (figure 4-31). Ces dernières se propagent donc à travers le dépôt et peuvent déboucher à sa surface. Cette propagation dépend principalement de la taille des particules mais aussi de leur forme. En effet, la morphologie irrégulière des particules d'aluminium peut arrêter la propagation d'un défaut dans l'empilement, en cas de recouvrement favorable (figure 4-30). Néanmoins, l'influence de la morphologie des particules semble du second ordre par rapport à la taille des particules.

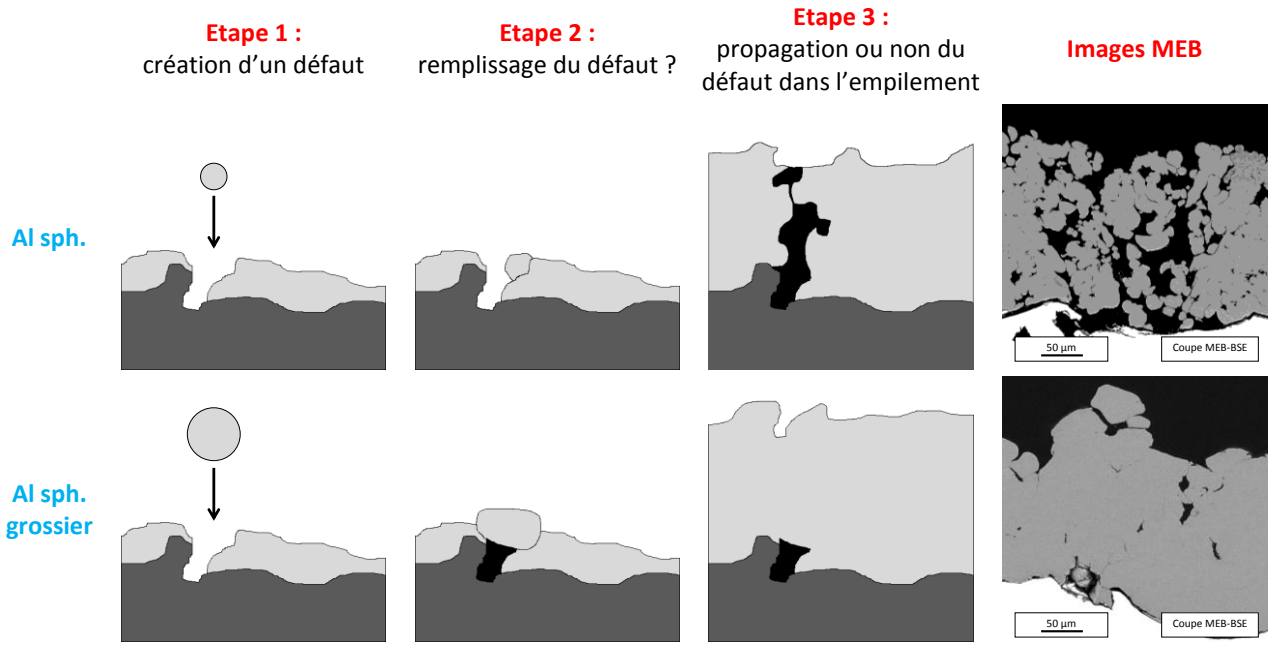


Figure 4-31 (a) Propagation ou (b) non propagation d'un défaut dans l'empilement lors de la construction d'un dépôt.

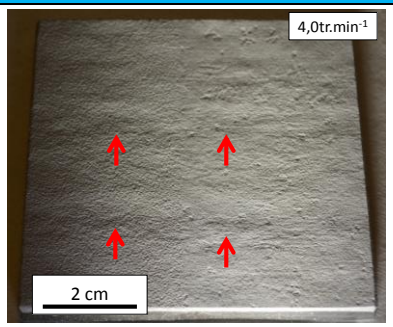
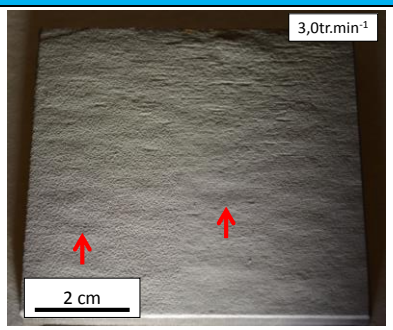
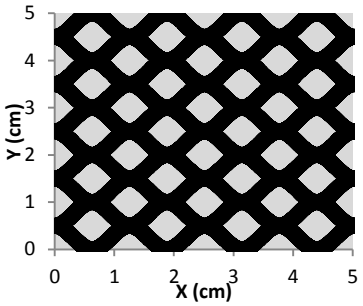
3.2.2. Homogénéité de l'épaisseur

L'épaisseur d'un dépôt cold spray n'est pas homogène. Elle varie en fonction de l'empilement des particules, surtout des dernières particules déposées, et de la poudre projetée. La propagation d'un défaut dans l'empilement de particules est facilitée par une épaisseur plus fine du dépôt. En effet, le martelage des particules est plus faible dans une zone d'épaisseur plus fine car moins de particules entrent en collision avec le dépôt en cours de construction. De plus, l'épaisseur du dépôt représente le chemin le plus court pour que le défaut dans l'empilement des particules traverse le dépôt (figure 4-32). Plus elle est petite, plus la propagation du défaut est facilitée jusqu'à la surface du dépôt. L'épaisseur a donc une influence sur la porosité du dépôt.

Figure 4-32 Dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sphérique observé en coupe au MO, les flèches en rouge indiquent les zones plus fines du dépôt.

Cet effet de l'épaisseur est d'autant plus critique que pour certains dépôts, une alternance de pics/creux est observée en surface (tableau 4-4). Cette alternance forme un motif régulier. Il n'est visible que pour les dépôts dont la vitesse de rotation du disque du distributeur de poudre (voir le paragraphe 2.2.2 du chapitre 2) est inférieure à 4,0 tr.min^{-1}. La périodicité des pics et des creux est régulière. L'écart de hauteur entre les pics et les creux est de l'ordre d'une dizaine de microns (mesurée par profilométrie). Elle ne dépend pas de la poudre projetée mais de la vitesse de rotation du disque et des paramètres de surfaçage [LUZ11], c'est-à-dire de la vitesse de déplacement de la buse et du pas de recouvrement (voir le paragraphe 2.2.4 du chapitre 2).

Tableau 4-4 Dépôts d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 sph. observés en lumière rasante et représentation schématique du motif pic/creux (les creux sont représentés par les lignes noirs). La vitesse de rotation du disque du distributeur de poudre est indiquée sur les images en haut à droite.

Poudre	Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.	Al irr. +15%pds Al_2O_3 sph.	Représentation schématique
Image en lumière rasante			

Ce phénomène provient de l'écoulement de la poudre au travers du disque troué du distributeur de poudre. Lors de la mesure du débit de poudre, cette dernière ne s'écoule pas en continu lorsque la vitesse de rotation est faible. Elle s'écoule sous forme de bouffées. Il était supposé que chaque bouffée correspond au passage d'un trou du disque troué en face du tube apportant la poudre dans le pistolet cold spray. Pour vérifier cela, la vitesse du disque est fixée à 1tr.min^{-1}. Durant une minute, moins de 120 bouffées de poudre sont comptées à la sortie de la buse alors que le disque présente 120 trous sur sa périphérie. Ce résultat est similaire pour d'autres vitesses de rotation comprises entre 0,1tr.min^{-1} et 4,0tr.min^{-1}. Au-dessus de 4,0tr.min^{-1}, les bouffées sont difficilement visibles car la poudre s'écoule davantage de manière continue. De plus, la quantité de poudre projetée à chaque bouffée fluctue dans le temps de manière sinusoïdale avec une période de temps qui dépend de la vitesse de rotation du disque (figure 4-33). Par exemple, pour 1tr.min^{-1}, la période de la sinusoïde est estimée à 24s environ. Lorsque la vitesse de rotation est inférieure à 0,5tr.min^{-1}, la poudre coule très peu. Une bouffée de poudre est observée de temps en temps mais son apparition est aléatoire. La combinaison de cette sinusoïde et des paramètres de surfaçage peut expliquer le motif de pics/creux obtenu à la surface du dépôt. En conclusion, il serait nécessaire de trouver un lien entre la vitesse de rotation du disque et la vitesse d'éclairement.

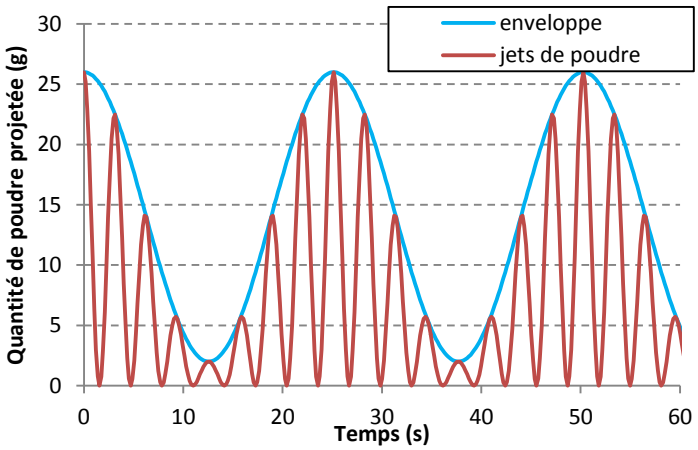


Figure 4-33 Représentation schématique des bouffées de poudre au cours du temps.

3.2.3. Réseau de porosité

La poudre d'Al sphérique fin conduit à une microstructure de dépôt distincte de celles des revêtements des autres poudres. Les particules de poudres sont majoritairement projetées sous forme d'amas poreux (voir la description de la poudre dans la section 1.1 du chapitre 2). Ces amas entrent en collision avec le substrat et se déforment. Quatre couches distinctes et superposées d'amas poreux sont d'ailleurs visibles dans le dépôt de cette poudre (figure 4-34). Au début de la projection, une première couche d'amas de particules se dépose à la surface du substrat. Cette couche mesure environ une vingtaine de microns. Les amas de poudre qui la constituent, sont projetés en périphérie du jet de particules de poudre, d'où l'épaisseur plus fine de cette couche. Lors du deuxième passage de la buse, une deuxième couche d'amas se dépose à la surface de la première. Elle densifie la première couche déposée par martelage, ce qui diminue la porosité interne de la première couche. En revanche, le recouvrement entre la première et la deuxième couche n'est pas parfait, ce qui génère une frontière de pores délimitant les deux couches déposées. La deuxième couche est composée d'amas de particules projetées proches du centre du jet de particules. Leur quantité est donc plus élevée, ce qui explique l'épaisseur d'une cinquantaine de microns. Cette dernière est la plus élevée de toutes les couches du dépôt. La troisième couche se dépose de la même manière. Son épaisseur est d'environ une quarantaine de microns. Elle est plus faible car cette couche est probablement constituée d'amas projeté plus loin du centre du jet de particules que la deuxième couche. La quatrième et dernière couche mesure une cinquantaine de microns. En revanche, elle n'est pas densifiée par martelage. Elle correspond à la couche poreuse de la double couche de porosité observée dans les autres dépôts (voir le paragraphe 3.1.1 de ce chapitre). La construction de ce dépôt est probablement similaire aux autres sauf que les particules des autres poudres sont remplacées par des amas de particules pour la poudre d'Al sphérique fin. La projection de particules ne permet pas d'observer les différentes couches de poudre déposées contrairement aux amas de particules.

Les amas de particules sont des agglomérats de particules rassemblées par force électrostatique (voir la section 1.1 du chapitre 2). Malgré la densification des différentes couches d'amas par martelage, toutes les cavités entre particules ne sont pas comblées. Ces pores dépendent de la taille des amas, de la quantité de particules qu'ils contiennent et de leur déformation. La répartition de porosité dans ce dépôt est hétérogène. En effet, le taux de porosité globale de cette poudre passe de 14% à 26% d'une image analysée à l'autre. Il est en moyenne de 18,5±3,2%. D'après l'observation des coupes métallographiques de ce dépôt, la résine d'enrobage a pénétré tous les pores de ce dépôt. Ces derniers sont donc connectés les uns aux autres ainsi qu'avec la surface du dépôt. Ce dépôt est donc composé uniquement de porosité ouverte interconnectée qui forme un vaste réseau traversant tout le dépôt.

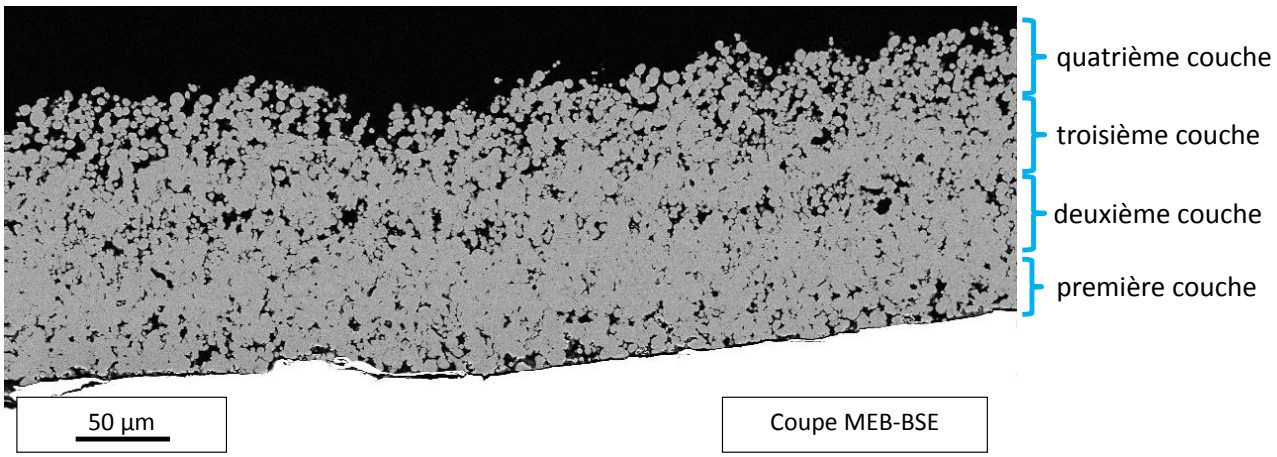


Figure 4-34 Empilement d'amas de particules d'Al sphérique fin, sous forme de couches superposées.

3.3. Influence de l'ajout de particules de céramique sur la porosité

L'ajout de particules céramique dans un dépôt cold spray est connu pour densifier la microstructure de ce dernier [IRI07]. L'ajout de particules d'alumine à de la poudre d'aluminium participe à la porosité du dépôt par plusieurs effets interdépendants qui sont décrits dans cette section : un effet de fracture des particules, un effet de densification du dépôt et un effet d'enrobage.

3.3.1. Densification du dépôt

L'intérêt le plus reconnu de l'ajout d'alumine est la densification des dépôts cold spray d'aluminium. Le taux de porosité global des dépôts est tracé en fonction de la quantité d'alumine présente dans le dépôt d'Al sphérique et dans celui d'Al irrégulier (figure 4-35). Ces deux grandeurs sont calculées par analyse d'image à partir de coupes métallographiques de dépôts sur substrat G. Les conclusions sont similaires sur substrat BL. L'augmentation du taux d'alumine dans le dépôt implique une diminution significative du taux de porosité dans le dépôt. Cette densification est d'ailleurs plus efficace avec les particules d'alumine sphérique qu'avec les particules d'alumine anguleuse, indépendamment de la poudre d'aluminium utilisée.

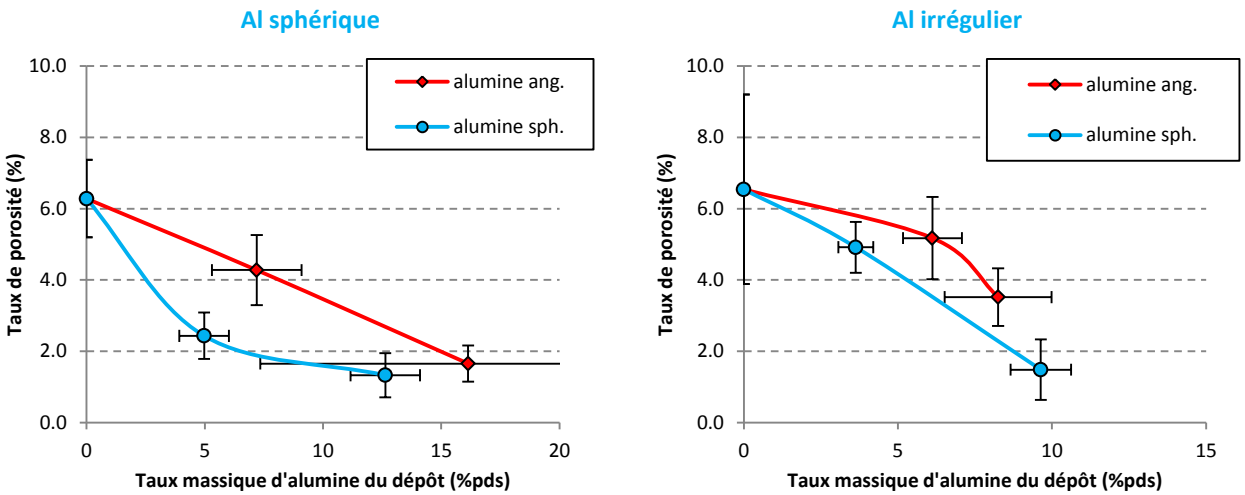


Figure 4-35 Porosité globale du dépôt en fonction du taux massique d'alumine dans les dépôts d'Al sphérique et d'Al irrégulier sur substrat G.

3.3.2. Fracturation de l'alumine

Les particules d'alumine, fragiles, peuvent se fracturer lorsqu'elles entrent en collision avec le substrat ou avec le dépôt en cours de construction [LEE05]. Ce phénomène de fracturation est à l'origine de porosité intraparticulaire (figure 4-36). La fracture de ces particules peut aussi être causée par un polissage excessif. Néanmoins, la surface des dépôts d'Al-Al_2O_3 révèle la présence de particules fracturées. Le polissage ne peut donc être responsable de toutes les fractures de particules observées, surtout qu'après polissage toutes les particules d'alumine ne sont pas fracturées. En revanche, le polissage amplifie la fracture de certaines particules lorsqu'il est trop intensif.

D'autre part, certaines particules d'alumine sphérique sont creuses. Lorsqu'elles entrent en collision avec le dépôt en cours de formation, elles peuvent rebondir, se fracturer ou bien s'intégrer au dépôt. Le ou les cavités qu'elles contiennent, s'ajoutent à celles plus nombreuses du dépôt (figure 4-36). Elles participent donc directement à la porosité intraparticulaire du dépôt.

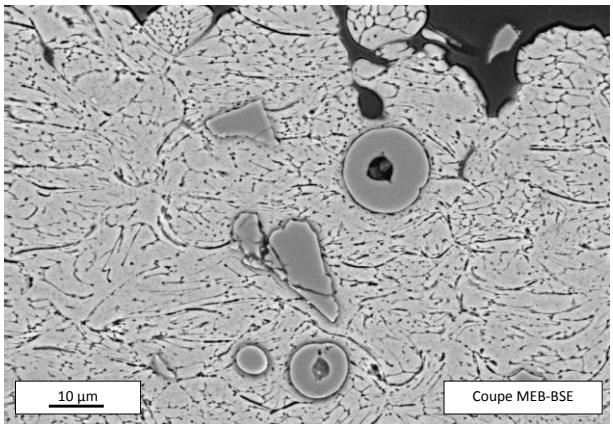


Figure 4-36 Porosité intraparticulaire liée à l'ajout d'alumine à la poudre d'aluminium.

3.3.3. Enrobage des particules céramiques

Les particules d'alumine sphérique apportent une meilleure densification aux dépôts CS que les particules d'alumine anguleuse (voir le paragraphe 3.3.1 de ce chapitre). Cette conclusion peut être expliquée par l'enrobage des particules d'alumine par les particules d'aluminium.

3.3.3.1. Définition de l'enrobage

Lorsqu'une particule d'alumine est projetée par cold spray, elle peut rebondir, se fissurer, se fragmenter ou s'ancrer dans le dépôt en construction (voir la section 4.4 du chapitre 3). L'enfoncement des particules d'alumine dans la matrice Al augmente la déformation des splats d'Al donc densifie le dépôt. C'est l'effet martelage décrit précédemment (voir la section 3.1 de ce chapitre). En plus de cet effet, lorsqu'une particule d'Al_2O_3 est piégée dans la matrice Al, d'autres particules d'Al viennent entrer en collision avec cette dernière. Elles peuvent la déloger de la matrice Al, la fissurer ou alors l'enrober. L'enrobage traduit la capacité des particules d'aluminium à entourer une particule d'alumine pour la retenir dans le dépôt. Il est considéré comme parfait ou complet lorsqu'aucun pore n'est présent autour de la particule d'alumine à l'échelle microscopique (figure 4-37). Dans le cas contraire, il est considéré comme imparfait ou incomplet. Un enrobage imparfait est synonyme de porosité dans le dépôt (figure 4-37).

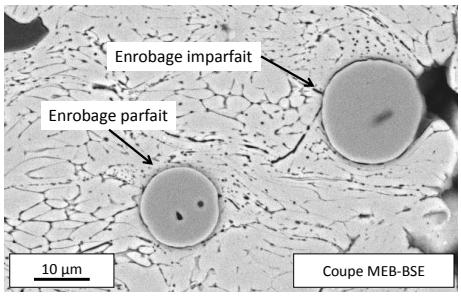


Figure 4-37 Enrobage de particules d'alumine par des particules d'aluminium sphérique.

3.3.3.2. Morphologie de la particule à enrober

Plusieurs morphologies de particules d'alumine parsèment les dépôts d'Al-Al_2O_3. Elles se classent en quatre catégories : les particules anguleuses denses, les particules sphériques denses, les particules sphériques creuses et les fragments (figure 4-38). Dans cette dernière catégorie sont répertoriées les particules fracturées et les petits fragments de particules. Il est d'ailleurs parfois difficile de distinguer une particule anguleuse dense d'un fragment de particule. Ces catégories correspondent aux différents types de particules observés dans les deux poudres d'alumine (voir la section 1.2 du chapitre 2). L'enrobage de la majorité des particules anguleuses est imparfait, alors que celui des particules sphériques est généralement complet.

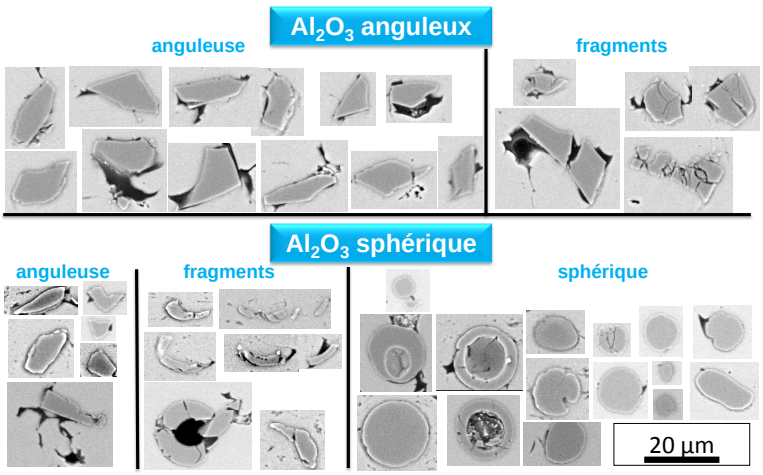


Figure 4-38 Catégorie des particules d'alumine piégées dans les dépôts projetés avec de l'Al_2O_3 anguleux ou de l'Al_2O_3 sphérique.

Pour confirmer ces premières observations, une opération de comptage est réalisée sur les coupes métallographiques de dépôts Al sph.-Al_2O_3 (tableau 4-5). Les particules sont répertoriées en fonction de leur forme et

de la présence ou non de porosité à leur frontière. Ce comptage ne tient compte ni de la taille des particules, ni des particules céramiques en surface du dépôt. Il permet de calculer la fraction totale de chaque catégorie de particules d'alumine présentes dans le dépôt puis la fraction de particules avec porosité. Par exemple, le dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. contient 42% de particules anguleuses d'Al_2O_3 avec porosité, 31% de particules anguleuses d'Al_2O_3 sans porosité, 20% de fragments d'Al_2O_3 entourés de porosité et 7% sans porosité d'enrobage. Il contient donc 73% de particules d'alumine anguleuse et 27% de fragments.

Tableau 4-5 Pourcentage des particules d'alumine en fonction de leur morphologie et de leur porosité d'enrobage.

Dépôt	Fraction	Particules anguleuses denses	Particules sphériques denses	Particules sphériques creuses	Fragments
Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang.	totale	73%	-	-	27%
	avec porosité	42%	-	-	20%
Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang.	totale	57%	-	-	43%
	avec porosité	17%	-	-	16%
Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.	totale	15%	52%	13%	19%
	avec porosité	7%	19%	5%	9%

L'augmentation de la quantité d'alumine ajoutée à la poudre d'aluminium, augmente la quantité d'alumine retrouvée dans le dépôt (voir la section 2.2 du chapitre 3), mais aussi la proportion de particules fracturées et celle de fragments dans le dépôt (tableau 4-5). Elle améliore aussi l'enrobage des particules car le nombre de particules céramiques entourées de porosité diminue lorsque cette quantité augmente. Par exemple, elle passe de 42% à 17% pour les particules d'alumine denses lorsque cette quantité est augmentée de 15%pds à 30%pds. Cette amélioration de l'enrobage s'explique par un plus grand martelage des particules d'alumine du fait de leur plus grand nombre.

L'utilisation d'une poudre d'alumine sphérique au lieu d'une poudre d'alumine anguleuse conduit à une diminution du nombre de particules avec enrobage imparfait. La fraction de particules mal enrobées est de 62% pour le dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. contre 40% pour le dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.. Les particules d'alumine sphériques sont, d'ailleurs, mieux enrobées que les particules d'alumine anguleuses. De même, les particules fracturées et les fragments issus de particules d'alumine sphérique, sont plus facilement enrobés par la matrice Al que les particules fracturées et les fragments issus de particules anguleuses (figure 4-38). L'enrobage des particules d'Al_2O_3 dépend donc principalement de leur morphologie.

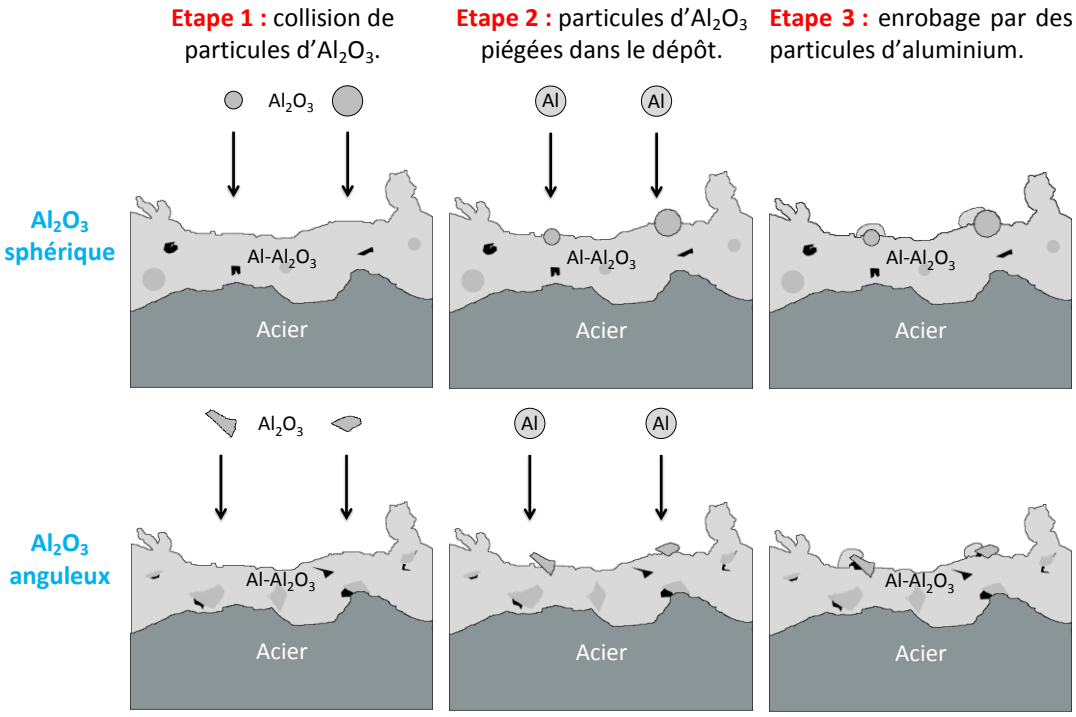


Figure 4-39 Enrobage des particules d'alumine en fonction de leur morphologie.

L'enrobage d'une particule céramique dépend de la forme de la particule à enrober. La forme sphérique convexe d'une particule d'alumine facilite l'enrobage de cette particule par les particules d'aluminium (figure 4-39). L'enrobage est généralement complet. La forme anguleuse d'une particule d'alumine, crée à la surface de la matrice Al une surface concave (voir le paragraphe 2.3.2 de ce chapitre). Cette dernière est difficile à remplir par les nouvelles particules d'Al qui viennent enrober la particule d'Al_2O_3 ang. (figure 4-39). L'enrobage est alors imparfait car des pores sont présents entre la particule d'alumine et la particule d'aluminium enrobant.

3.3.4. Etude de l'enrobage d'une particule céramique

Trois critères sont essentiels pour caractériser l'enrobage d'une particule céramique par la matrice aluminium : l'enfoncement de la particule céramique, sa surface enrobée et le taux de porosité d'enrobage.

3.3.4.1. Enfoncement de la particule céramique

Lorsqu'une particule d'alumine entre en collision avec le substrat, elle déforme ce dernier puis rebondit. En effet, très peu de particules céramiques sont observées en contact avec le substrat acier. Elles sont principalement piégées par enrobage dans la matrice Al du dépôt. L'enfoncement d'une particule d'alumine dans le dépôt se déroule en deux étapes. Tout d'abord, elle s'enfonce dans les splats d'Al lors de sa collision avec le dépôt en cours de construction. Cet enfoncement initial est ensuite accru par les particules d'aluminium qui viennent l'enrober. Ces deux étapes sont difficilement différenciables pour les particules d'Al_2O_3 piégées dans le dépôt.

L'enfoncement initial d'une particule d'alumine dans la matrice Al peut être mesuré grâce aux splats d'alumine projetés sur la sous-couche d'aluminium (voir la section 4.4 du chapitre 3). Il cause un écoulement de matière des splats d'aluminium autour de la particule céramique donc une augmentation de la déformation de ces splats. Une zone de particules autour de la particule d'alumine est affectée par l'enfoncement de la particule céramique. Elle est appelée Zone Affectée par l'enfoncement de la Particule (ou « ZAP »). Elle est caractérisée par un allongement des grains d'aluminium dans le sens transverse à la section de la particule d'alumine, pour que les splats d'Al épousent la forme de la particule céramique (figure 4-40). Lorsqu'un pore est présent sous les splats déformés, l'écoulement de matière conduit à un déplacement des splats d'Al pour le combler (figure 4-40). L'enfoncement de la particule d'alumine conduit donc à une réduction de la porosité par martelage. En revanche, le déplacement des splats d'aluminium ne permet pas de supprimer un pore lorsque la taille de ce dernier est trop grande, (figure 4-40).

L'enfoncement de la particule d'alumine est supposé être augmenté par l'enrobage des particules d'aluminium qui entrent en collision avec la particule céramique. Aucune preuve expérimentale ne peut, cependant, étayer cette conclusion. Des simulations d'impact sont donc réalisées pour confirmer cette hypothèse (voir la partie 4 du chapitre 5).

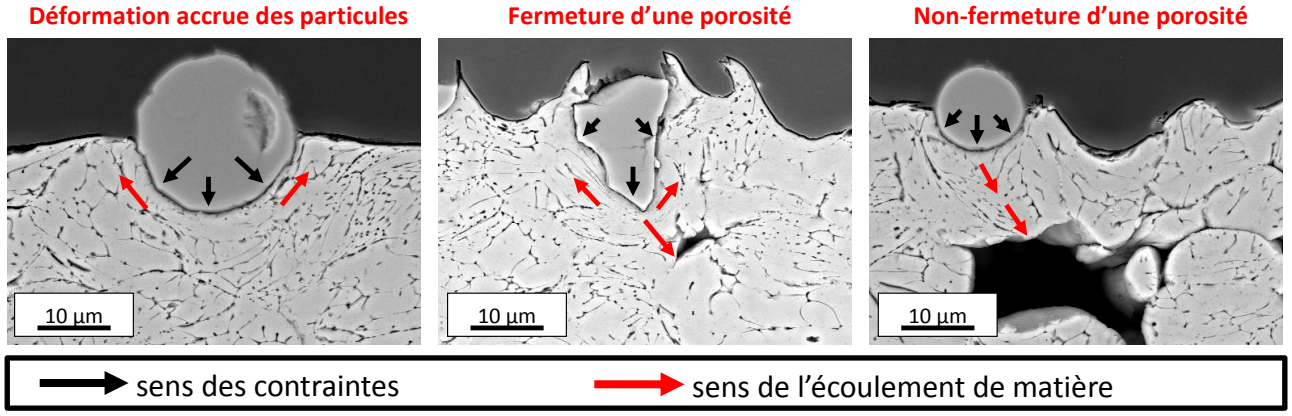


Figure 4-40 Enfoncement de particules céramiques dans une matrice d'Al sphérique, observé au MEB-BSE.

L'enfoncement de la particule céramique dans la matrice Al correspond à l'effet de martelage. Ce dernier est plus élevé avec l'ajout de particules d'alumine. Ces particules ont, en effet, une plus grande vitesse en vol donc d'impact que les particules d'aluminium. Par exemple, les particules d'Al_2O_3 sphérique ont une vitesse moyenne en vol de $614 \pm 79 m.s^{-1}$ contre $578 \pm 150 m.s^{-1}$ pour l'aluminium sphérique (voir le paragraphe 5.1.3 du chapitre 3).

3.3.4.2. Surface enrobée

La surface enrobée correspond au rapport de la surface externe $S_{enrobée}$ de la particule d'alumine enrobée par les particules d'aluminium, divisée par la surface externe totale S_{tot} de la particule d'alumine. Un enrobage parfait est synonyme d'une surface enrobée de 100%. Lorsque l'enrobage est imparfait, la surface enrobée est comprise entre 0% et 100%. La mesure de cette grandeur nécessite l'emploi de techniques d'observations 3D. Or la majorité des microstructures de cette étude s'appuie sur des observations 2D de coupes métallographiques. La surface enrobée est ainsi assimilée au rapport du périmètre enrobé de la particule céramique (en rouge sur la figure 4-41.a) au périmètre total de cette particule (eq. 4-2).

$$S_{en} = \frac{S_{enrobée}}{S_{tot}}.100 \approx \frac{P_{enrobée}}{P_{tot}}.100 \qquad \text{(Eq. 4-2)}$$

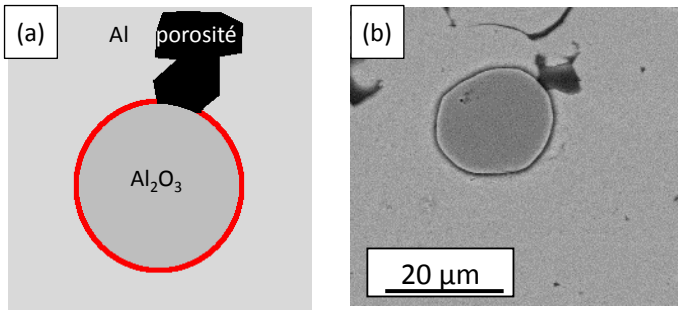


Figure 4-41 (a) Schéma de la porosité d'enrobage et image MEB-BSE d'une particule représentative.

Pour chaque particule non fracturée, la détermination de ce paramètre est possible avec une précision liée à la qualité de l'image de la particule. La fracture des particules céramiques cause une augmentation du nombre de fragments à enrober. Or cette fracture peut être amplifiée par un polissage trop intense. Les mesures de surface enrobée sur particules fracturées et sur les fragments, n'est donc pas réalisée car l'erreur sur cette mesure est trop grande. La surface enrobée des particules sphériques est supérieure à 80±5% contre 60±5% pour les particules d'alumine anguleuses. Cette mesure confirme le meilleur enrobage des particules d'alumine sphérique.

3.3.4.3. Taux de porosité d'enrobage

L'enrobage incomplet d'une particule d'alumine est à l'origine de cavité dans le dépôt donc de pore. Dans certains cas, ces pores sont déjà présents. Une particule d'alumine peut par exemple être intégrée dans une colonne de porosité (figure 4-42.a). Dans d'autres cas, l'enrobage imparfait d'une particule crée un défaut dans l'empilement des particules donc de la porosité (figure 4-42.b). Dans certaines configurations encore, la particule d'alumine vient remplir un défaut dans l'empilement et ainsi arrêté sa propagation dans le dépôt (figure 4-42.c). Néanmoins, une partie de sa surface est en contact avec une cavité donc de la porosité d'enrobage.

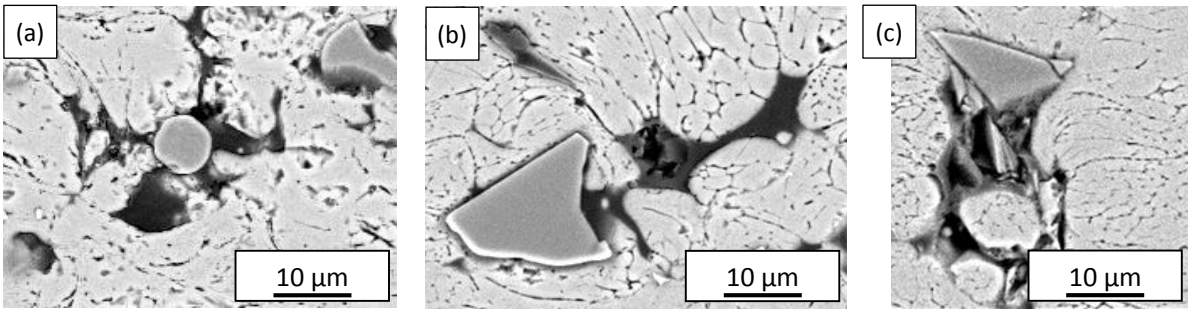


Figure 4-42 (a) Particule d'alumine intégrée dans une colonne de porosité, (b) enrobage incomplet d'une particule d'alumine à l'origine de porosité et (c) blocage de la propagation d'un défaut dans l'empilement grâce à une particule d'alumine.

Pour évaluer la contribution d'une particule à la porosité d'un dépôt, est défini le taux de porosité d'enrobage. Cette grandeur locale correspond au rapport du volume V_{pore} du pore autour de la particule d'alumine divisé par le volume $V_{alumine}$ de cette particule (eq. 4-3). Comme les microstructures de cette étude sont observées en coupe au MEB en 2D, cette grandeur peut être assimilée au rapport de la surface S_{pore} du pore autour de la particule d'alumine

divisée par la surface $S_{alumine}$ de la particule d'alumine (figure 4-41). Elle peut être supérieure à 100% lorsque le pore autour de la particule d'alumine possède une taille supérieure à celle de cette dernière. Lorsque la particule d'alumine est en surface de dépôt, ce taux est considéré comme infini. Pour les particules d'alumine anguleuse, ce taux de porosité est proche de 30% alors que pour les particules d'alumine sphérique, il n'est que de 15%. Cet écart montre que les pores entourant les particules d'alumine sphérique sont en moyenne deux fois plus petits que ceux entourant les particules d'alumine anguleuses.

$$p_{enrobage} = \frac{V_{pore}}{V_{alumine}}.100 \approx \frac{S_{pore}}{S_{alumine}}.100 \qquad \text{(Eq. 4-3)}$$

3.4. Conclusion sur les origines de la porosité

Les mécanismes proposés de création de la porosité lors de la construction du dépôt par cold spray, sont complexes et interdépendants. Le martelage des particules les unes sur les autres densifie le dépôt et est à l'origine de la formation d'une double couche de porosité. Il crée donc une hétérogénéité de porosité dans l'épaisseur du dépôt. Le recouvrement des particules entre elles est à l'origine d'une hétérogénéité de porosité dans le sens transverse du dépôt. Des défauts dans l'empilement des particules, peuvent produire des structures poreuses, allant de colonnes de porosité jusqu'à la formation de réseaux de porosité traversant tout le dépôt.

L'ajout d'alumine densifie le dépôt cold spray par effet de martelage. Ce dernier est légèrement différent entre les particules d'aluminium qui se déforment à l'impact et les particules d'alumine qui s'enfonce dans la matrice d'aluminium. La fragilité de l'alumine peut conduire à la fissuration des particules céramiques voire à leur fragmentation lors de l'impact. Ces fragments sont à l'origine de porosité intraparticulaire dans le dépôt. Les particules céramiques sont enrobées par des particules d'Al qui se déforment pour épouser les contours des particules céramiques. Cet enrobage est facilité par la forme convexe des particules d'Al_2O_3 sphérique. La qualité de cet enrobage est à l'origine de création, de propagation ou d'arrêt de défaut dans l'empilement de particules donc de porosité.

4. Porosité d'interface interparticulaire

La partie précédente s'est attachée à décrire la porosité à l'échelle microscopique. Les grandes déformations des particules lors de la projection cold spray, nécessitent un examen des interfaces entre splats à une échelle nanométrique. L'ajout de particules d'Al_2O_3, bénéfiques pour la densification du dépôt, est à l'origine de la création d'interfaces entre particules de natures chimiques différentes (Al et Al_2O_3). Ces interfaces sont observées au MET à partir de lames minces extraites d'un dépôt d'Al-Al_2O_3 (voir la section 3.2 du chapitre 2). Elles sont ensuite comparées aux interfaces de splats d'Al pour mettre en lumière le bénéfice de ces particules céramiques à une échelle nanoscopique.

4.1. Présentation des lames minces

Deux lames minces sont extraites d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sphérique suivant la procédure d'extraction décrite au paragraphe 3.2.1 du chapitre 2. Les observations et conclusions présentées dans cette partie sont issues principalement de la lame mince de la figure 4-43, mais elles sont valables pour l'autre lame. Le centre de la lame est amincie suffisamment (de l'ordre d'une centaine de nanomètres d'épaisseur) pour pouvoir être observé au MET. La surface de la lame est recouverte d'un dépôt carbone pour la protéger lors de la découpe FIB.

Cette lame est composée de six particules d'aluminium et d'une particule d'alumine sphérique (figure 4-43). Chaque particule d'aluminium est numérotée par souci de clarté. Les interfaces entre les particules apparaissent en gris très clair (figure 4-43). Dans la suite de cette partie, chaque interface est désignée par les particules qui la composent. Par exemple, l'interface entre les particules d'aluminium Al1 et Al2, est notée interface Al1/Al2. Une interface entre trois particules, par exemple les particules Al2, Al3 et Al4, est désignée par interface Al2/Al3/Al4. Les interfaces Al/Al et Al/Al_2O_3, désignent plus généralement les interfaces entre particules d'aluminium et les interfaces entre les particules d'aluminium et la particule d'alumine respectivement. La particule d'alumine est sphérique et non fissurée (figure 4-43). La sphéricité initiale des particules d'aluminium est plus difficilement discernable. Ces particules se sont grandement déformées à l'impact. Des petits pores microscopiques sont aussi visibles sur cette lame (en blanc sur la figure 4-43). Ils sont localisés dans trois zones, à l'interface Al5/Al6, à l'interface Al1/Al2 et à l'interface Al1/Al2/Al3/Al_2O_3.

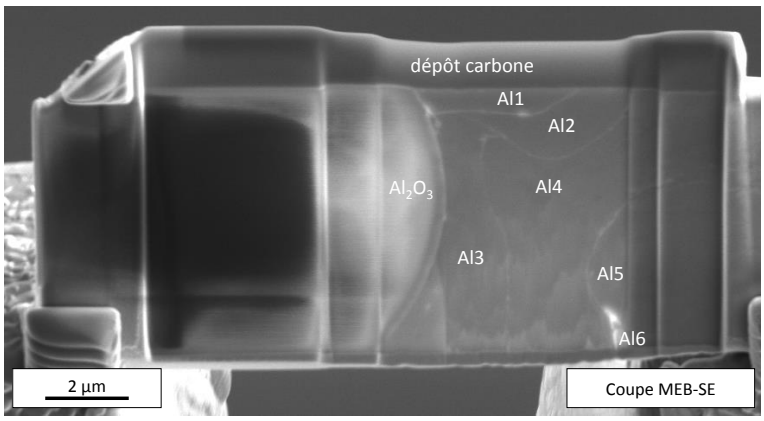


Figure 4-43 Lame mince d'un dépôt Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. observée au MEB-SE.

Lors de l'amincissement des lames, un polissage final très doux avec le FIB (voir le paragraphe 3.2.1 du chapitre 2) est réalisé pour nettoyer la surface des pollutions et des ions gallium. Malgré cela, une implantation d'ion gallium est visible sur les spectres EDS (figure 4-44). Elle est plus ou moins élevée en fonction des zones analysées. Or ce ne sont que des pollutions, qui n'ont jamais été détectées par ailleurs dans les dépôts cold spray de cette étude. Cette pollution n'est donc pas indiquée, ni quantifiée dans les spectres EDS de cette partie.

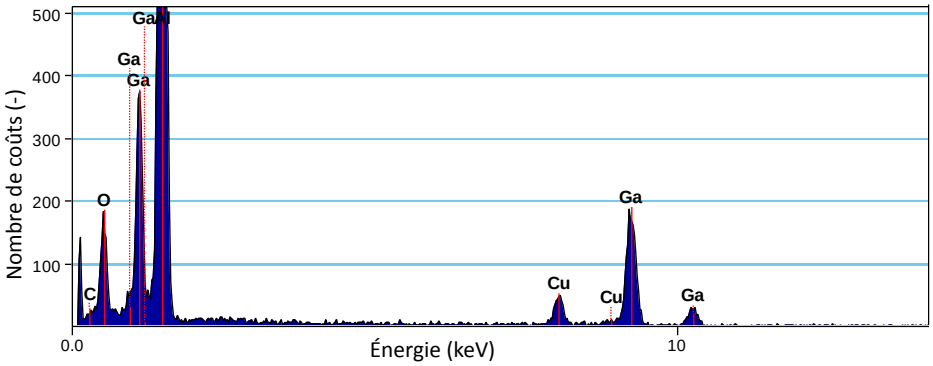


Figure 4-44 Spectre obtenu par EDS au MET à l'interface Al3/Al_2O_3.

4.2. Etude de l'interface Al/Al

L'analyse des interfaces entre les particules d'aluminium est détaillée dans cette section. Elle sert de point de comparaison avec les interfaces Al/Al_2O_3.

4.2.1. Etude microstructurale

La lame est observée en imagerie STEM-DF (figure 4-45.a). Les splats d'aluminium sont constitués de grains mesurant plusieurs centaines de nanomètres. Cette taille de grains est en accord avec les microstructures attaquées des dépôts d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. (figure 4-36 et figure 4-37 par exemple) et celles des particules de poudre d'Al sphérique (voir la section 1.1 du chapitre 2). La microstructure initiale de la particule est donc conservée par le procédé cold spray. Certains grains sont divisés en sous-grains nanométriques [ZHA11]. La déformation des grains est hétérogène. Certains grains sont grandement déformés, principalement en bord des splats, alors que d'autres sont très peu déformés, principalement au cœur des splats (figure 4-45.b). Les grains déformés sont généralement allongés parallèlement à l'interface, ce qui est en accord avec l'effet de martelage des particules (voir le paragraphe 3.1.1 de ce chapitre) et avec le cisaillement adiabatique [BAL05, GRU04]. De plus, un affinement de la taille de grains est constaté du cœur des splats vers leurs frontières (indiqué par des flèches blanches sur la figure 4-45.b). Des petits grains nanométriques sont observés à côté de l'interface en imagerie à haute résolution au MET (figure 4-48.b). Ce phénomène est causé par un mécanisme de recristallisation dynamique observé classiquement en cold spray [HAL08, WAN11].

Des bandes de cisaillement ou de glissement sont observées dans le splat Al3 et le splat Al4 (figure 4-45.c). Elles ne suivent pas les joints de grains mais coupent en deux plusieurs grains d'aluminium. Ces bandes sont parallèles à la surface de la particule d'alumine. Elles témoignent de la déformation des splats d'aluminium due à l'enfoncement de

la particule d'alumine dans la matrice aluminium (voir le paragraphe 3.3.4.1 de ce chapitre). Les particules Al1, Al2, Al5 et Al6 ne présentent pas de bandes de glissement. Les splats Al1 et Al2 ont dû entrer en collision avec le dépôt en cours de construction après la particule d'alumine. Les splats Al5 et Al6 sont trop éloignés de la particule d'alumine pour avoir été affectés par son enfoncement.

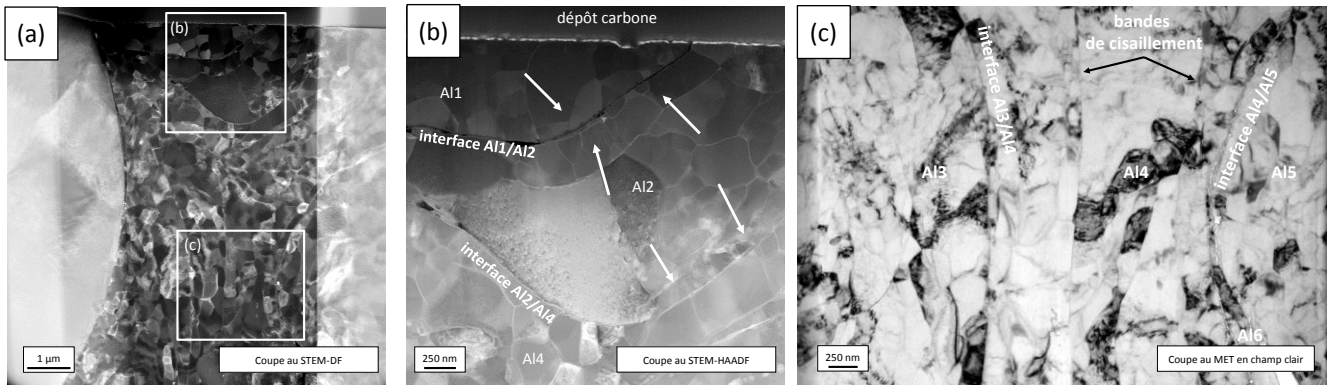


Figure 4-45 (a) Vue générale de la lame mince au STEM-DF, (b) afinement des grains (flèches blanches) à l'approche d'une interface Al/Al au STEM-HAADF et (c) bandes de cisaillement dans la particule Al4 observées au MET en champ clair.

4.2.2. Etude de pureté

La poudre d'Al sphérique est pure à 99,8% (voir la section 1.1 du chapitre 2) et présente principalement des impuretés de fer et de silicium. Des traces de ces deux éléments sont aussi détectées dans les particules de poudre, par des analyses EDS au MEB. En revanche, aucun précipité de fer ou de silicium n'est observé à cette échelle.

Des images en contraste chimique sont acquises en STEM-HAADF. En imagerie en champ sombre, plus une phase est constituée d'éléments lourds, plus elle apparaît en blanc. Des précipités blancs sont observés dans les particules d'Al (figure 4-46). Ces précipités sont donc composés d'éléments plus lourds que l'aluminium. D'après plusieurs pointés EDS, ils sont composés d'aluminium, de fer (entre 7 et 15at.%) et de silicium (entre 2 et 5at.%). Ils ne contiennent pas d'oxygène.

Ces précipités sont présents de manière hétérogène dans les particules d'aluminium. Ils ne sont pas observés dans certains splats, alors que d'autres en sont très riches. Ils sont visibles majoritairement aux joints de grains dans les particules. Certains sont présents à la surface des splats donc en contact avec les interfaces Al/Al et Al/Al_2O_3.

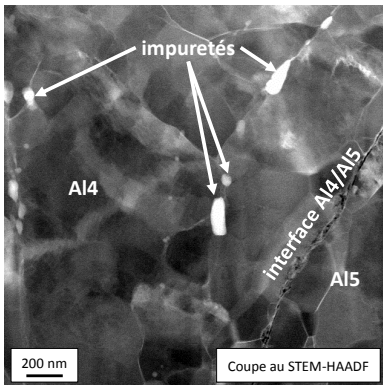


Figure 4-46 Impuretés de Fe-Si situées aux joints de grains dans une particule d'Al observée au STEM-HAADF.

4.2.3. Porosité d'interface interparticulaire

Deux échelles de porosité sont observées dans les interfaces Al/Al : des microporosités, visibles au MEB, et des nanoporosités, nécessitant l'utilisation du MET.

4.2.3.1. A l'échelle micrométrique

Plusieurs micropores sont observés aux frontières entre les splats d'aluminium (figure 4-47.a). Ils sont situés à l'interface Al1/Al2, à l'interface Al5/Al6 et à l'interface Al1/Al2/Al3/Al_2O_3. Les microporosités aux interfaces Al/Al

résultent d'une mauvaise adhésion des splats entre eux donc d'un décollement de l'interface [KIM16]. Un satellite d'Al est piégé à l'interface Al1/Al2 (figure 4-47.b). Il empêche les deux splats Al1 et Al2 d'adhérer l'une à l'autre donc génère de la microporosité.

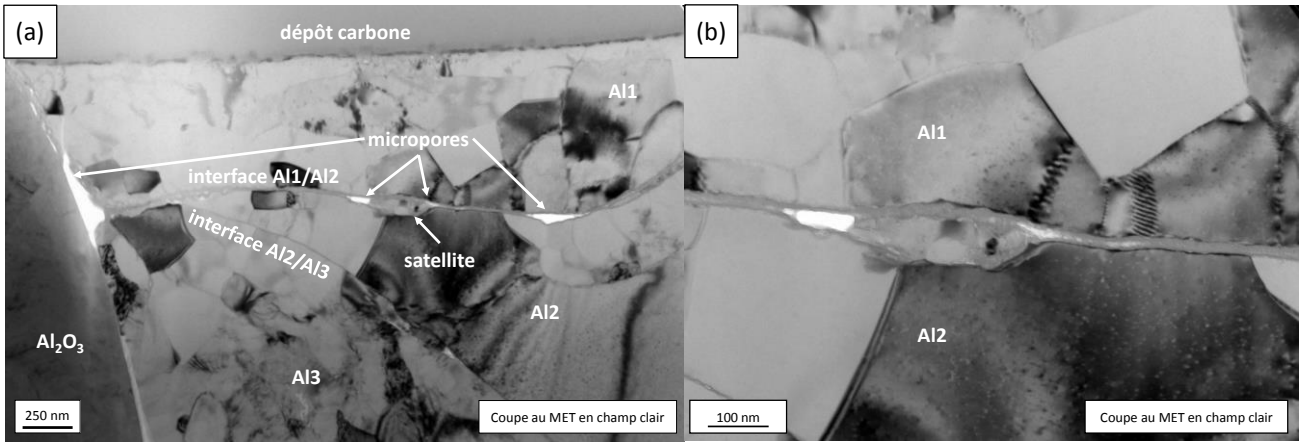


Figure 4-47 (a) Microporosité aux interfaces Al/Al et (b) satellite piégé entre deux particules d'aluminium.

4.2.3.2. A l'échelle nanométrique

De nombreuses interfaces Al/Al sont observées au MET (figure 4-48.a). Proche de cette interface, une diminution de la taille de grains est visible jusqu'à une taille de quelques nanomètres (figure 4-48.b). Des défauts d'empilement sont aussi visibles dans les grains d'aluminium proches de l'interface Al/Al. Cette interface est composée d'une phase amorphe, de nanograins d'aluminium et de pores nanométriques (nanopores en blanc sur la figure 4-48.a et sur la figure 4-48.b). La répartition spatiale, la forme et la taille de ces nanopores sont aléatoires dans l'interface. L'interface Al/Al est constituée d'un réseau de pores formant des nanocanaux de porosité.

Les colonnes de pores sont désignées par « canaux de porosité » dans de certains travaux [SIL17]. Pour éviter toute confusion avec les nanocanaux, la notation « colonne de porosité » est adoptée à la place dans tout le manuscrit.

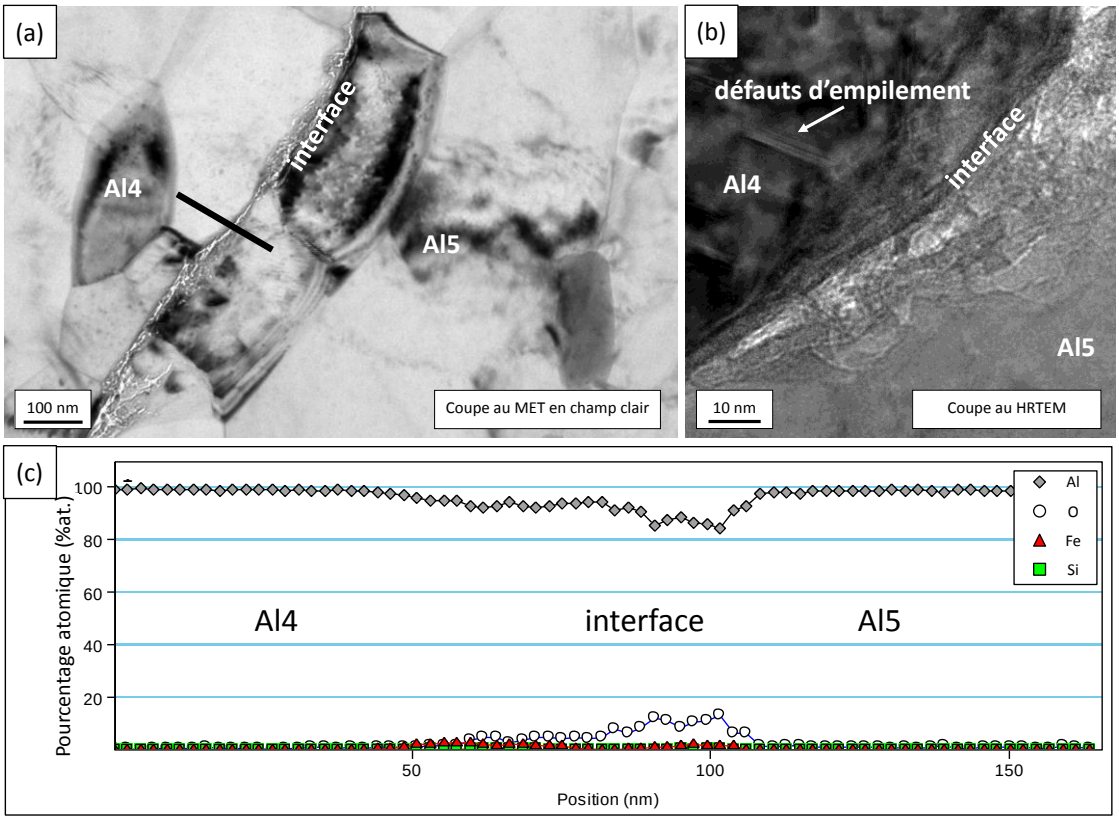


Figure 4-48 Interface Al/Al observée (a) en mode MET en champ clair, (b) en mode haute résolution (HRTEM) et (c) profils des concentrations atomiques au travers de cette interface.

Un profil de concentration atomique (ligne noire sur la figure 4-48.a) est réalisé au travers de l'interface Al4/Al5 (figure 4-48.c). Le fer et le silicium sont présents en quantités négligeables. Il s'agit de pollutions provenant du procédé d'atomisation de la poudre d'aluminium. Alors qu'aucun oxyde d'aluminium n'a été détecté par DRX ni observé au MEB à la surface des particules de poudres et dans les dépôts d'Al, une fine couche d'oxyde d'aluminium est détectée dans les interfaces Al/Al par des profils EDS [KIM15]. Son épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. La quantité d'oxygène détectée dans cette couche est inférieure à 20±5%at.. Cette couche n'est donc pas constituée d'alumine. Cette faible quantité d'oxygène confirme, en revanche, la pouvoir protecteur du procédé cold spray contre l'oxydation des poudres lors de leur projection [VIL15, SIL17].

Pour confirmer la connectivité des nanopores, une expérience de nanotomographie au MET est réalisée. Pour cela, la lame mince est placée sur un porte-échantillon spécial permettant une inclinaison de la lame entre -70° et 70°. Des images au MET en champ clair sont acquises tous les 2°. Le logiciel DigitalMicrograph© (Gatan©, USA) pilote l'inclinaison du porte-objet, la correction de la dérive XY et du point de focalisation, ainsi que l'acquisition des images. Une fois acquises, ces images peuvent être utilisées pour reconstruire un volume 3D de la zone observée. Plusieurs clichés d'une même interface sont pris par cette méthode (figure 4-49). Les images ne sont exploitables qu'entre -60° et 60°. La correction de la dérive XY est, cependant, insuffisante sur ces clichés, ce qui empêche une reconstruction précise des nanocanaux. En effet, ils sont décalés d'une image à l'autre. Ce décalage déforme les nanopores lors de la reconstruction en 3D, ce qui gêne leur observation en trois dimensions. Cela empêche de conclure à la connectivité de ces nanopores en 3D. Cependant, l'observation des images prises sur chaque cliché confirme que les nanopores sont reliés les uns aux autres (en noir sur la figure 4-49) et qu'ils forment un réseau nanoporeux à l'interface Al/Al.

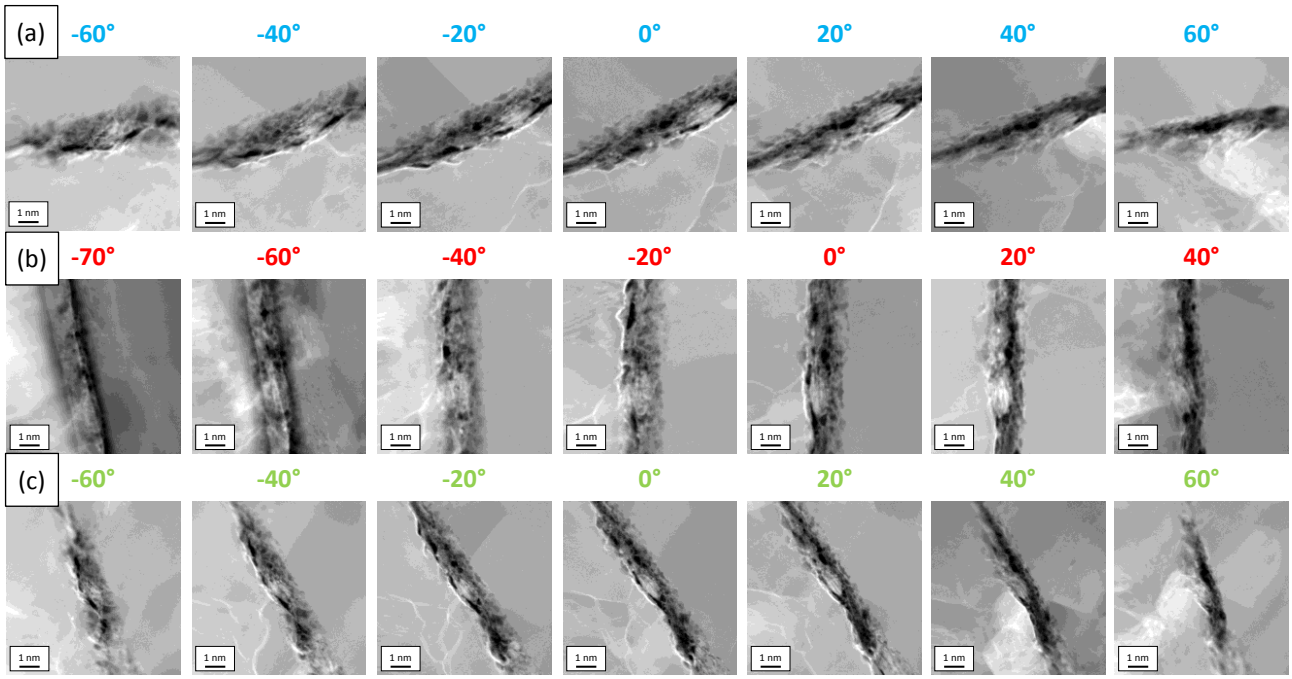


Figure 4-49 Exemples de séries de projections suivants différents angles d'une interface Al/Al observée au MET en champ clair.

4.3. Amélioration des interfaces par ajout d'Al_2O_3

Cette section s'attache à décrire la particule d'alumine et l'interface Al/Al_2O_3. La particule d'alumine est composée de grains de taille micrométrique d'α-Al_2O_3 (figure 4-45) entourés par une couche d'γ-Al_2O_3 de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cette observation est cohérente avec les mesures DRX sur les particules de la poudre d'Al_2O_3 sphérique (voir la section 1.2 du chapitre 2). Des pores dans la particule d'alumine sont observés sur la deuxième lame mince (figure 4-50). Ils correspondent à de petites bulles de gaz piégées lors de la production de la poudre d'alumine sphérique par sphéroïdisation plasma. Aucune déformation ou fracture de la particule d'alumine n'est observée, contrairement aux particules d'aluminium grandement déformées. La taille des grains d'aluminium diminue lorsque ces derniers sont proches de l'interface Al/Al_2O_3 [DRE14]. Ils sont, de plus, allongés parallèlement à la surface de la particule d'alumine (figure 4-50), ce qui est cohérent avec l'enfoncement de la particule d'alumine dans la matrice Al (voir le paragraphe 3.3.4.1 de ce chapitre).

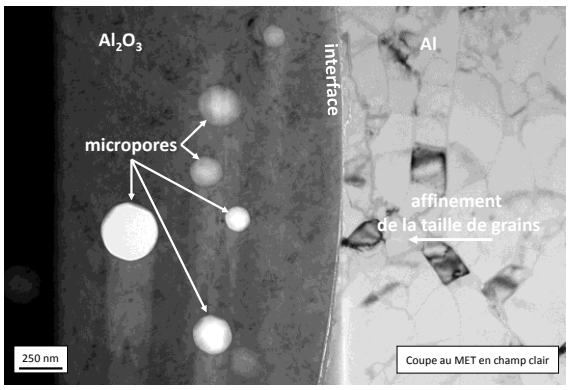


Figure 4-50 Porosité intraparticulaire dans une particule d'alumine.

L'interface Al/Al_2O_3 est composée de nanograins d'aluminium et d'une phase amorphe non identifiée. Elle mesure une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Cette interface ne comporte pas de pores nanométriques (figure 4-51.a). La particule d'alumine peut être supposée adhérente à la matrice d'aluminium. De plus, l'absence de porosité aux interfaces Al/Al_2O_3 montre une amélioration des interfaces du dépôt par ajout d'alumine. Un contact intime entre des particules d'aluminium et des particules d'alumine anguleuses est constaté dans les travaux de Wang et al. [WAN13]. Les observations de cette étude confirment ce contact entre les particules d'aluminium et d'alumine mais pour des particules d'alumine sphérique. Une Transformée de Fourier Rapide (« Fast Fourier Transform » ou « FFT » en anglais), d'une image HRTEM (figure 4-51.b), est équivalente à un cliché de diffraction électronique. L'exploitation de la FFT révèle une relation d'orientation à l'interface Al/Al_2O_3 [DRE15]. En effet, le plan (110) de l'γ-Al_2O_3 est parallèle au plan (111) de l'Al et la direction [1-10] de l'γ-Al_2O_3 est parallèle à la direction [1-10] de l'Al. Ce résultat est cohérent avec les structures cristallographiques cubiques de l'Al et de l'γ-Al_2O_3 [WRI85].

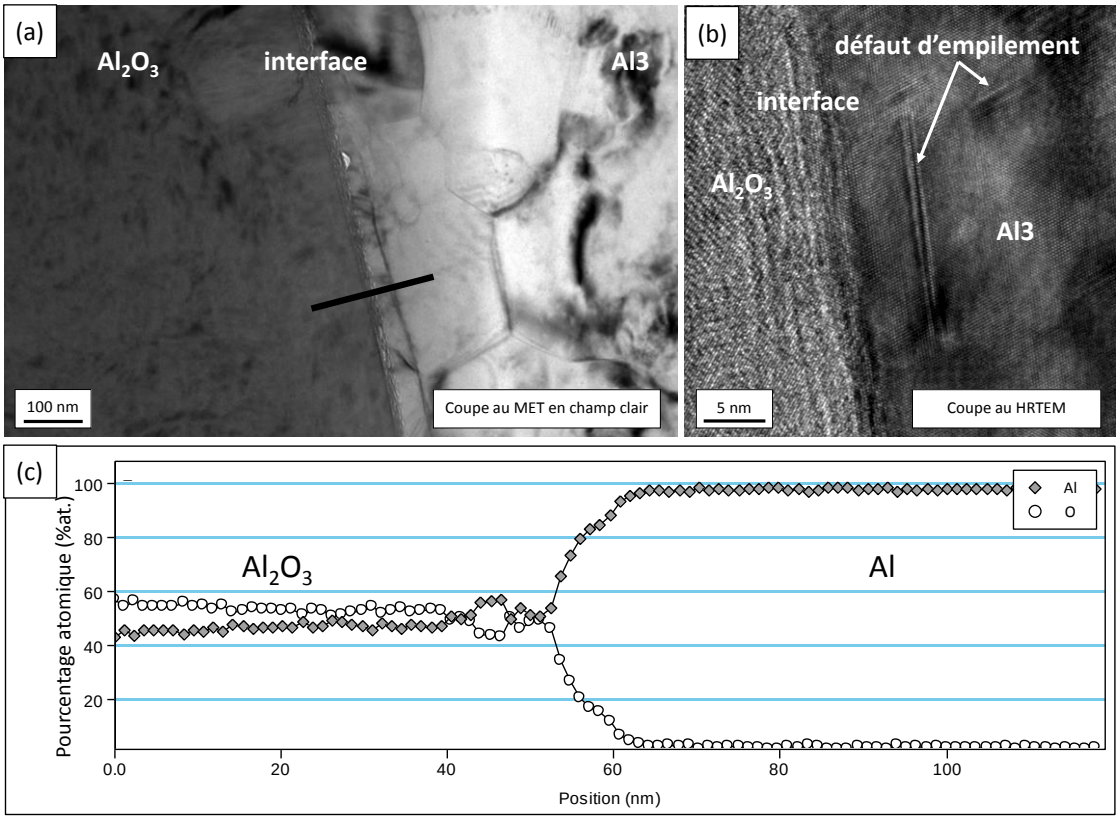


Figure 4-51 Interface Al/Al_2O_3 observée (a) en imagerie MET en champ clair, (b) en imagerie haute résolution et (c) profils des concentrations atomiques à travers cette interface.

Un profil de concentration atomique (ligne noire sur la figure 4-51.a) est effectué au travers de l'interface $Al3/Al_2O_3$ (figure 4-51.c). Aucune pollution de fer et de silicium n'est détectée dans la particule d'aluminium, dans celle d'alumine et à l'interface Al/Al_2O_3. Seulement de l'Al est détecté dans la particule d'aluminium. La quantité d'aluminium diminue et celle d'oxygène augmente lorsque le profil traverse l'interface. Ces quantités atteignent des valeurs en accord avec la composition de l'alumine dans la particule d'alumine (60%at. d'O et 40%at. d'Al).

4.4. Conclusion sur la porosité d'interface

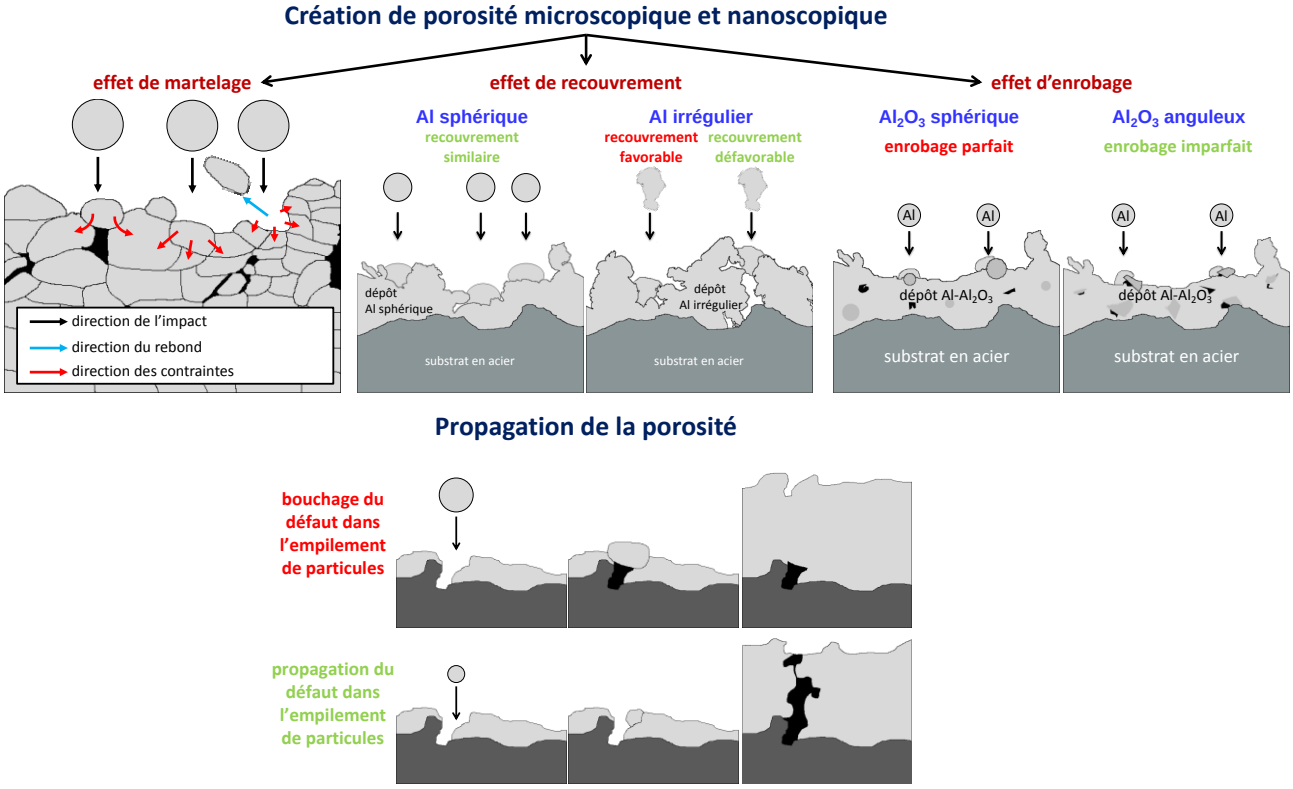
L'étude des interfaces Al/Al révèle l'existence d'une porosité microscopique et d'une porosité nanoscopique constituée d'un réseau de canaux nanométriques de porosité. Ces canaux sont problématiques car ils peuvent accélérer la pénétration de l'eau salée dans le dépôt donc dégrader ses propriétés en corrosion (voir le paragraphe 4.2.2 du chapitre 6). Une faible quantité d'oxygène est détectée dans ces interfaces, ce qui confirme le pouvoir protecteur du cold spray contre l'oxydation des particules de poudre. L'ajout d'alumine permet de réduire la porosité à l'échelle micrométrique mais aussi à l'échelle nanométrique. En effet, les interfaces Al/Al_2O_3 ne présentent pas de pores nanométriques. Ces observations ont aussi confirmé la composition des particules d'alumine sphérique qui sont constituées d'un cœur d'α-Al_2O_3 entouré d'une fine couche d'γ-Al_2O_3 (voir le paragraphe 1.2.1 du chapitre 2).

Conclusion sur la porosité multi-échelle

Ce chapitre donne une définition générale de la porosité d'un dépôt cold spray ainsi qu'une classification des pores en fonction de leur taille, de leur morphologie et de leur localisation dans le dépôt. Une caractérisation de la porosité à l'interface dépôt/substrat est proposée grâce à l'exploitation des résultats de l'essai de plot collé. Ce dernier montre l'existence d'un ancrage mécanique des dépôts dans les cavités du substrat. Une liaison métallurgique doit aussi se former à l'interface dépôt/substrat bien que son existence n'ait pu être mise en évidence qu'indirectement dans ce travail. La part de chacune des deux liaisons à l'adhérence du dépôt d'Al sur un substrat en acier n'est, en revanche, pas déterminée. Cela nécessite la simulation numérique de cet essai (voir la partie 3 du chapitre 5). La porosité d'interface est essentielle aux propriétés en corrosion du dépôt cold spray car elle peut permettre un contact direct entre l'eau salée et l'acier donc favoriser la corrosion de ce dernier (voir le chapitre 6).

Le procédé cold spray permet de produire des dépôts denses [WEI17], c'est-à-dire dont la porosité ne dépasse pas 1%, ou alors poreux [LEE10] en fonction de l'application visée. La prévision et la maîtrise de la porosité dans un dépôt cold spray sont améliorées grâce à l'élucidation de différents mécanismes de formation de cette porosité : effet de martelage des particules de poudre et effet de recouvrement dépendant de leur morphologie. Ces deux effets créent des défauts aléatoires dans l'empilement de particules qui peuvent se propager au sein du dépôt et ainsi favoriser la pénétration de l'eau jusqu'à l'acier lors des essais de corrosion (voir le chapitre 6). L'ajout d'alumine permet de densifier le dépôt à une échelle microscopique par effet de martelage et par effet d'enrobage. Cette densification est aidée par la forme sphérique des particules d'alumine. L'ajout d'alumine densifie aussi le dépôt à une échelle nanoscopique, avec pour preuve l'absence des nanocanaux de porosité des interfaces Al/Al_2O_3. Il améliore donc la qualité des interfaces du revêtement.

Schéma récapitulatif :



Références bibliographiques

[AND00] Andreola, F.; Leonelli, C.; Romagnoli, M.; Miselli, P., « Techniques used to determine porosity », American Ceramic Society Bulletin, vol. 79, no. 7, p. 49-52, 2000.

[ASTM17-1] ASTM, « E2109-01 : Standard test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings », ASTM International, 2017.

[ASTM17-2] ASTM, « C633-13 : Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings », ASTM International, 2017.

[BAE08] Bae, G.; Xiong, Y.; Kumar, S.; Kang, K.; Lee, C., « General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings », Acta Materialia, vol. 56, no. 17, p. 4858-4868, Oct. 2008.

[BAL05] Balani, K.; Agarwal, A.; Seal, S.; Karthikeyan, J., « Transmission electron microscopy of cold sprayed 1100 aluminum coating », Scripta Materialia, vol. 53, no. 7, p. 845-850, Oct. 2005.

[CAO15] Cao, F.; Shi, Z.; Song, G. –L.; Liu, M.; Dargusch, M. S.; Atrens, A., « Influence of casting porosity on the corrosion behaviour of Mg0.1Si », Corrosion Science, vol. 94, p. 255-269, May 2015.

[CTI06] Ctibor, P.; Lechnerová, R.; Beneš, V., « Quantitative analysis of pores of two types in a plasma-sprayed coating », Materials Characterization, vol. 56, no. 4-5, p. 297-304, Jun. 2006.

[DRE14] Drehmann, R.; Grund, T.; Lampke, T.; Wielage, B.; Manygoats, K.; Schucknecht, T.; Rafaja, D., « Splat formation and adhesion mechanisms of cold gas-sprayed Al coatings on Al2O3 substrates », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 23, no. 1-2, p. 68-75, Jan. 2014.

[DRE15] Drehmann, R.; Grund, T.; Lampke, T.; Wielage, B.; Manygoats, K.; Schucknecht, T.; Rafaja, D., « Interface characterization and bonding mechanisms of cold gas-sprayed Al coatings on ceramic substrates », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 24, no. 1-2, p. 92-99, Jan. 2015.

[FAU14] Fauchais, P. L.; Heberlein, J. V. R.; Boulos, M. I., « Coating characterizations », in: Thermal Spray Fundamentals, p. 1113–1250, 2014.

[GIR14] Giraud, D., « Étude des composantes mécanique et métallurgique dans la liaison revêtement-substrat obtenue par projection dynamique par gaz froid pour les systèmes “Aluminium/Polyamide6,6” et “Titane/TA6V” », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, juin 2014.

[GRU04] Grujicic, M.; Zhao, C. L.; DeRosset, W. S.; Helfritch, D., « Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process », Materials & Design, vol. 25, no. 8, p. 681-688, Dec. 2004.

[HAL06] Hall, A. C.; Cook, D. J.; Neiser, R. A.; Roemer, T. J.; Hirschfeld, D. A., « The effect of a simple annealing heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed aluminum », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 15, no. 2, p. 233-238, Jun. 2006.

[HAL08] Hall, A. C.; Brewer, L. N.; Roemer, T. J., « Preparation of aluminum coatings containing homogenous nanocrystalline microstructures using the cold spray process », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 17, no. 3, p. 352-359, Sep. 2008.

[HUA14] Huang, R.; Ma, W.; Fukanuma, H., « Development of ultra-strong adhesive strength coatings using cold spray », Surface and Coatings Technology, vol. 258, p. 832-841, Nov. 2014.

[HUS09] Hussain, T.; McCartney, D. G.; Shipway, P. H.; Zhang, D., « Bonding mechanisms in cold spraying: the contributions of metallurgical and mechanical components », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 18, no. 3, p. 364-379, Sept. 2009.

[ILA10] Ilavsky, J., « Characterization of complex thermal barrier deposits pore microstructures by a combination of imaging, scattering, and intrusion techniques », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 19, no. 1-2, p. 178-189, Jan 2010.

[IRI07] Irissou, E.; Legoux, J. G.; Arsenault, B.; Moreau, C., « Investigation of Al-Al2O3 cold spray coating formation and properties », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, no. 5-6, p. 661-668, Dec. 2007.

[JEA15] Jeandin, M.; Koivuluoto, H.; Vezzu, S., « Coating Properties », in: Modern Cold Spray, ed. J. Villafuerte, Springer, p. 107-224, 2015.

[JOD06] Jodoin, B.; Ajdelsztajn, L.; Sansoucy, E.; Zúñiga, A.; Richer, P.; Lavernia, E. J., « Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 201, no. 6, p. 3422-3429, Dec. 2006.

[KAN08] Kang, K.; Yoon, S.; Ji, Y.; Lee, C., « Oxidation dependency of critical velocity for aluminum feedstock deposition in kinetic spraying process », Materials Science and Engineering: A, vol. 486, no. 1-2, p. 300-307, July 2008.

[KIM15] Kim, K.; Li, W.; Guo, X., « Detection of oxygen at the interface and its effect on strain, stress, and temperature at the interface between cold sprayed aluminum and steel substrate », Applied Surface Science, vol. 357, Part B, p. 1720-1726, Dec. 2015.

[KIM16] Kim, J.; Lee, C., « Correlation of impact conditions, interface reactions, microstructural evolution, and mechanical properties in kinetic spraying of metals: a review », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 8, p. 1461-1489, Dec. 2016.

[KO15] Ko, K. H.; Choi, J. O.; Lee, H.; Seo, Y. K.; Jung, S. P.; Yu, S. S., « Cold spray induced amorphization at the interface between Fe coatings and Al substrate », Materials Letters, vol. 149, p. 40-42, Jun. 2015.

[LEE05] Lee, H. Y.; Jung, S. H.; Lee, S. Y.; You, Y. H.; Ko, K. H., « Correlation between Al2O3 particles and interface of Al–Al2O3 coatings by cold spray », Applied Surface Science, vol. 252, no. 5, p. 1891-1898, Dec. 2005.

[LEE10] Lee, H.; Ko, K., « Fabrication of porous Al alloy coatings by cold gas dynamic spray process », Surface Engineering, vol. 26, no. 6, p. 395-398, Aug. 2010.

[LUZ11] Luzin, V.; Spencer, K.; Zhang, M. -X., « Residual stress and thermo-mechanical properties of cold spray metal coatings », Acta Materialia, vol. 59, no. 3, p. 1259-1270, Feb. 2011.

[MAE16] Maestracci, R., « Influence de la microstructure sur les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L réalisés par projection dynamique par gaz froid "cold spray" », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, avr. 2016.

[MBA17] Mbarki, M.; Sharrock, P.; Fiallo, M.; Elfeki, H., « Hydroxyapatite bioceramic with large porosity », Materials Science and Engineering: C, vol. 76, p. 985-990, July 2017.

[MON07] Montavon, G.; Antou, G., « Quantifying thermal spray coating architecture by stereological protocols: Part I. a historical perspective », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, no. 1, p. 6-14, mar 2007.

[MOR14] Moridi, A.; Gangaraj, S. M. Hassani; Vezzu, S.; Guagliano, M., « Number of passes and thickness effect on mechanical characteristics of cold spray coating », Procedia Engineering, vol. 74, p. 449-459, 2014.

[NAS17] Nastic, A.; Vijay, M.; Tieu, A.; Rahmati, S.; Jodoin, B., « Experimental and numerical study of the influence of substrate surface preparation on adhesion mechanisms of aluminum cold spray coatings on 300M steel substrates », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1461-1483, Oct. 2017.

[ROL10] Rolland, G., « Élaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid ('cold spray') : application aux contacts électriques », Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, juin 2010.

[SAN06] Sansoucy, E.; Jodoin, Bertrand; Richter, P., « Effect of spraying parameters on the microstructure and bond strength of cold spray aluminum alloy coatings », in: Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Sucess, Seattle, May 15-18, 2006, p. 145-150, 2006.

[SHA15] Sharma, M. M.; Eden, T. J.; Golesich, B. T., « Effect of surface preparation on the microstructure, adhesion, and tensile properties of cold-sprayed aluminum coatings on AA2024 substrates », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 24, no. 3, p. 410-422, Feb 2015.

[SIL17] Silva, F. S. da; Bedoya, J.; Dosta, S.; Cinca, N.; Cano, I. G.; Guilemany, J. M.; Benedetti, A. V., « Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel », Corrosion Science, vol. 114, p. 57-71, Jan. 2017.

[VIL15] Villafuerte, J., Modern Cold Spray: materials, process and applications, Springer, 2015.

[WAN11] Wang, Q.; Birbilis, N.; Zhang, M. –X., « Interfacial structure between particles in an aluminum deposit produced by cold spray », Materials Letters, vol. 65, no. 11, p. 1576-1578, June 2011.

[WAN13] Wang, Q.; Birbilis, N.; Huang, H.; Zhang, M. –X., « Microstructure characterization and nanomechanics of cold-sprayed pure Al and Al-Al2O3 composite coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 232, p. 216-223, Oct. 2013.

[WEI17] Wei, Y. -K.; Luo, X. -T.; Li, C. –X.; Li, C. –J., « Optimization of in-situ shot-peening-assisted cold spraying parameters for full corrosion protection of Mg alloy by fully dense Al-based alloy coating », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 1-2, p. 173-183, Jan. 2017.

[WRI85] Wriedt, H. A., « The Al-O (Aluminum-Oxygen) system », Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 6, no. 6, p. 548–553, Dec. 1985.

[WU05] Wu, J.; Fang, H.; Yoon, S.; Kim, H.; Lee, C., « Measurement of particle velocity and characterization of deposition in aluminum alloy kinetic spraying process », Applied Surface Science, vol. 252, no. 5, p. 1368-1377, Dec. 2005.

[ZHA11] Zhang, Y. Y.; Zhang, J. S., « Recrystallization in the particles interfacial region of the cold-sprayed aluminum coating: strain-induced boundary migration », Materials Letters, vol. 65, no. 12, p. 1856-1858, June 2011.

Chapitre 5 : Simulation multi-échelle de la porosité

CHAPITRE 5 : SIMULATION MULTI-ECHELLE DE LA POROSITE 191

INTRODUCTION 195

1. PRESENTATION DU MODELE NUMERIQUE 195

1.1. Présentation des modèles 195
1.1.1. De la particule au dépôt 195
1.1.2. Hypothèses du calcul numérique 196
1.1.3. Extraction de morphologie non régulière 197
1.1.4. Maillage et remaillage 198

1.2. Modèle pour matériau métallique 198
1.2.1. Equation d'état et onde de choc 198
1.2.2. Modèles de viscoplasticité 199
1.2.3. Paramètres matériau pour l'aluminium et l'acier 201

1.3. Modèle pour matériau céramique 202
1.3.1. Modèle matériau simple 202
1.3.2. Modèle de Johnson-Holmquist 202
1.3.3. Paramètres mécaniques et thermiques de l'alumine 204

1.4. Conclusion sur la présentation du modèle 204

2. IMPACT D'UNE PARTICULE ELEMENTAIRE 204

2.1. Modèle d'impact 204
2.1.1. Description du modèle 205
2.1.2. Phénoménologie de l'impact d'une particule molle sur un substrat dur 205
2.1.3. Phénoménologie de l'impact d'une particule dure sur un substrat mou 207

2.2. Validation des modèles matériau 208
2.2.1. Modèle matériau de l'Al 208
2.2.2. Modèle matériau de l'Al_2O_3 211
2.2.3. Modèle matériau de l'acier 216
2.2.4. Conclusion sur les modèles matériau 216

2.3. Influence des paramètres d'impact 216
2.3.1. Effet de la vitesse et du diamètre de la particule 217
2.3.2. Effet de la température de la particule et du substrat 217

2.4. Influence des paramètres du modèle 218
2.4.1. Dimensions du modèle d'impact 218
2.4.2. Maillage et remaillage 218
2.4.3. Effet du frottement 219

2.5. Conclusion sur les simulations d'impact de particule élémentaire 219

3. POROSITE D'INTERFACE ET ADHERENCE 220

3.1. Simulation d'adhérence sur substrat rugueux 221
3.1.1. Description du modèle 221
3.1.2. Modèle matériau 221

3.2. Effet d'échelle 222
3.2.1. Effet de la largeur du profil du substrat 223
3.2.2. Effet de la hauteur 223

3.3. Adhésion du dépôt sur le substrat 224
3.3.1. Ancrage mécanique 224

3.3.2. Adhésion métallurgique 225

3.4. Porosité d'interface 225

3.5. Conclusion sur la porosité d'interface 226

4. POROSITE D'ENROBAGE 227

4.1. Description générale du modèle 227

4.2. Effet d'échelle 227

4.2.1. Influence du diamètre des particules enrobantes 227

4.2.2. Influence du nombre de particules enrobantes 228

4.2.3. Influence de la disposition spatiale des particules 228

4.3. Effet de forme 229

4.3.1. Influence de la morphologie des particules 229

4.3.2. Influence de l'angle d'impact de la particule d'alumine 230

4.4. Effet de fragmentation 231

4.5. Discussion sur la porosité d'enrobage 231

5. CONSTRUCTION D'UN DEPOT COMPOSITE PAR COLD SPRAY 232

5.1. Génération aléatoire de mélanges de poudres 232

5.1.1. Choix d'un profil de rugosité pour le substrat 232

5.1.2. Génération de la configuration spatiale 232

5.2. Génération de microstructure numérique 234

CONCLUSION SUR LA SIMULATION DE LA POROSITE MULTI-ECHELLE 235

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 236

Introduction

La création de la porosité dans les dépôts cold spray est un phénomène multi-échelle (voir le chapitre 4). De nombreux mécanismes à l'origine de la porosité interviennent lors de la construction du dépôt. Ils sont mis en évidence grâce aux microstructures différenciées élaborées dans le chapitre 3. Ils ne peuvent cependant être observés directement. En effet, les vitesses de projection (600m.s^{-1} en moyenne) et de déformation des particules (10^6 - 10^7s^{-1}) interdisent un examen direct de ces mécanismes lors de la projection cold spray. La simulation numérique présente un intérêt incontestable pour modéliser ces mécanismes pour un revêtement cold spray d'Al-Al_2O_3 sur substrat en acier.

Plusieurs modèles matériau existent pour modéliser le comportement d'un matériau soumis à de grandes vitesses de déformation. Il est donc nécessaire de trouver le modèle le plus adéquat aux simulations du procédé cold spray. La première partie de ce chapitre décrit les modèles numériques utilisés ainsi que les modèles matériau retenus pour représenter le comportement de l'aluminium, de l'alumine et de l'acier.

Dans la deuxième partie sont décrites les simulations d'impact d'une particule élémentaire. Ces dernières sont ensuite comparées avec les splats expérimentaux (voir la partie 4 du chapitre 3). Trois couples de matériaux particule/substrat sont retenus, Al/Al_2O_3, Al_2O_3/Al et Al/acier, pour couvrir toutes les possibilités d'interaction dans un dépôt Al-Al_2O_3 sur acier. Les impacts de particules élémentaires permettent de choisir et/ou d'améliorer le modèle matériau pour l'aluminium, l'alumine et l'acier.

La porosité d'interface est difficilement mesurable par coupe métallographique. Pour étudier l'influence des pores d'interface, une méthode originale fondée sur la mesure d'adhérence par plot collé est proposée dans la deuxième partie du chapitre 4. La présence de porosité d'interface diminue la surface de contact entre le substrat et le dépôt. Elle dégrade donc l'ancrage mécanique et l'adhésion métallurgique du dépôt sur le substrat donc son adhérence. Pour vérifier cette conclusion sont entrepris des simulations de l'essai de plot collé dans la troisième partie de ce chapitre. Le dépôt est alors considéré dans son ensemble comme un matériau homogène. Les valeurs d'adhérence calculées, sont comparées aux mesures expérimentales en fonction de la rugosité du substrat.

Dans la quatrième partie sont détaillées des simulations d'empilement de quelques particules. L'objectif de cette partie est d'étudier les interactions entre les particules de poudre à l'intérieur du dépôt lors de la projection. Plusieurs mécanismes de création de la porosité du dépôt y sont décrits.

La construction d'un dépôt d'Al-Al_2O_3 par la simulation d'empilement, est présentée dans la dernière partie. Des mélanges aléatoires d'Al-Al_2O_3 sont, tout d'abord, générés en fonction de la morphologie des particules d'aluminium et d'alumine, de la rugosité du substrat et du taux massique d'alumine. Ces mélanges sont ensuite utilisés dans le modèle d'empilement.

1. Présentation du modèle numérique

Cette partie présente de manière générale les différentes modélisations numériques et les modèles matériau nécessaires à la simulation de la construction d'un dépôt cold spray. Chaque simulation (impact d'une ou plusieurs particules, adhérence) est détaillée dans les parties suivantes. Toutes les simulations numériques s'appuient sur les travaux de thèse de Q. Blochet [BLO15] et de F. Delloro [DEL15].

1.1. Présentation des modèles

1.1.1. De la particule au dépôt

Deux types de simulations sont étudiés dans ce chapitre, des simulations d'impact d'une ou plusieurs particules (voir les parties 2, 4 et 5 de ce chapitre) et des simulations d'adhérence d'un dépôt sur un substrat (voir la partie 3 de ce chapitre). Ainsi, toutes les simulations sont constituées d'un dépôt ou de particules sur un substrat. Les simulations numériques dynamiques sont effectuées au moyen du logiciel Abaqus/Explicit© avec une formulation lagrangienne [DAS14]. Pour intégrer un couplage thermomécanique dans le calcul dynamique, la procédure « Dynamic-Temp-Disp-Explicit » est choisie.

La modélisation en 2D est privilégiée dans la plupart des cas (figure 5-1.a). Elle permet une appréciation visuelle dans le plan (x, y) de la déformation du substrat et des particules ou du dépôt. De plus, elle demande des temps de calcul courts (maximum une journée pour l'impact d'une particule 2D). La vitesse de déplacement de la particule ou du dépôt suit la direction y. Pour ces simulations, une interaction « surface to surface » est utilisée [DAS14]. Cette dernière est implémentée entre le substrat et la ou les particules pour les simulations d'impact, et entre le substrat et le dépôt pour les simulations d'adhérence.

En revanche, certaines options n'existent pas avec un contact 2D de type « surface to surface » comme le contact de la particule avec elle-même (« self-contact »), ou le contact cohésif. Ainsi, un passage à la modélisation 3D (figure 5-1.b) est obligatoire pour certaines simulations qui nécessitent une loi de contact de type « general contact » [DAS14]. Les simulations 3D sont néanmoins gourmandes en temps et en puissance de calcul. Un compromis est donc trouvé entre temps de calcul et loi de contact : les simulations sont réalisées en « faux 3D ». Ce sont des simulations 3D qui sont identiques aux simulations 2D dans le plan (x, y). Elles possèdent, en revanche, des éléments 3D qui leur confèrent une « épaisseur » dans la direction z. Les deux types de simulations, 2D et « faux 3D », sont comparés dans la partie 2 de ce chapitre.

Dans les simulations d'impact (voir les parties 2, 4 et 5 de ce chapitre), la déformation plastique équivalente ou « Equivalent Plastic Strain » est notée PEEQ dans la suite du manuscrit. Cette grandeur est utilisée pour comparer la déformation des particules et du substrat après impact. Pour les simulations d'adhérence (voir la partie 3 de ce chapitre), le tracé du champ de contrainte S22, est privilégié.

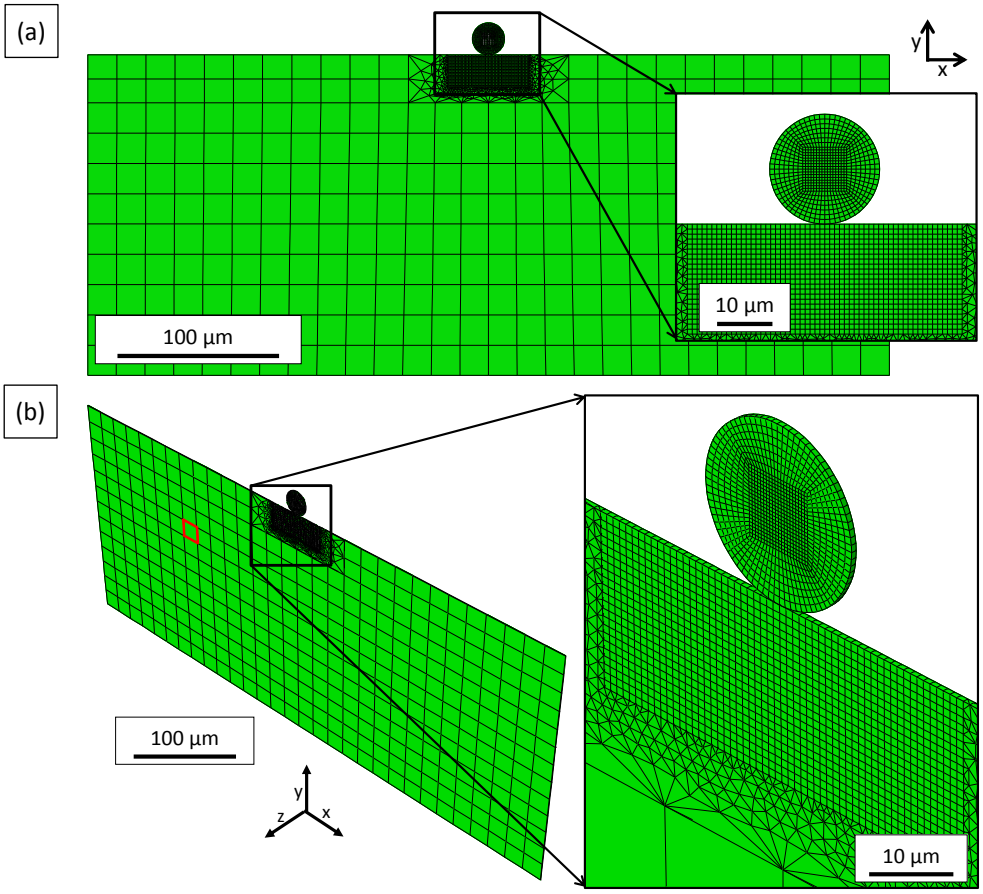


Figure 5-1 Modèle numérique (a) 2D et (b) « faux 3D » dans le cadre de l'impact d'une particule élémentaire sur un substrat plan.

1.1.2. Hypothèses du calcul numérique

Plusieurs hypothèses sont posées pour ce calcul. Elles sont valables pour la plupart des calculs numériques (sauf mention contraire).

- La température est supposée homogène dans le substrat, dans le dépôt et dans les particules.
- Les échanges de chaleur sont interdits entre particule(s)/substrat et entre dépôt/substrat.
- La diffusion thermique est, en revanche, considérée à l'intérieur de la particule, du dépôt et du substrat.
- La vitesse d'impact des particules est toujours parallèle à la direction y.
- Les particules d'aluminium sont considérées comme non oxydées. Aucune couche d'alumine n'est donc modélisée autour de ces particules à la différence de ce que l'on trouve dans les travaux de Kim et al. [KIM15].
- Aucun mécanisme d'adhésion n'est considéré (sauf mention contraire).

- Le frottement particule/particule, particule/substrat et dépôt/substrat est pris en compte par une loi de Coulomb modifiée par l'ajout d'une limite à la force de frottement. Cette loi permet de relier la force de frottement τ à la pression de contact N par un coefficient de frottement dynamique μ. La force de frottement τ ne peut dépasser une valeur τ_{max} maximale fixée à 0,95GPa.

$$\tau = \mu . N \qquad \text{(Eq. 5-1)}$$

1.1.3. Extraction de morphologie non régulière

Les substrats G ont une rugosité élevée non régulière. De même, certaines poudres ont des particules de forme irrégulière (Al irr.) et anguleuse (Al_2O_3 ang.). Ces morphologies non régulières ne peuvent directement être dessinées dans Abaqus/Explicit©. Une procédure d'analyse d'image similaire à celle employée dans les travaux de Macdonald et al. [MAC17], est donc mise en place pour récupérer ces morphologies (figure 5-2). Plusieurs images MEB du substrat G et des particules de poudre sont prises au MEB-BSE. A partir de ces images, plusieurs profils du substrat et plusieurs contours de particule, sont isolés puis extraits grâce à la bibliothèque python open source SMIL, « Simple Morphological Image Library » [SMI00]. Généralement, ces contours sont ensuite simplifiés pour gommer les petites aspérités. Ils sont enfin intégrés au modèle numérique.

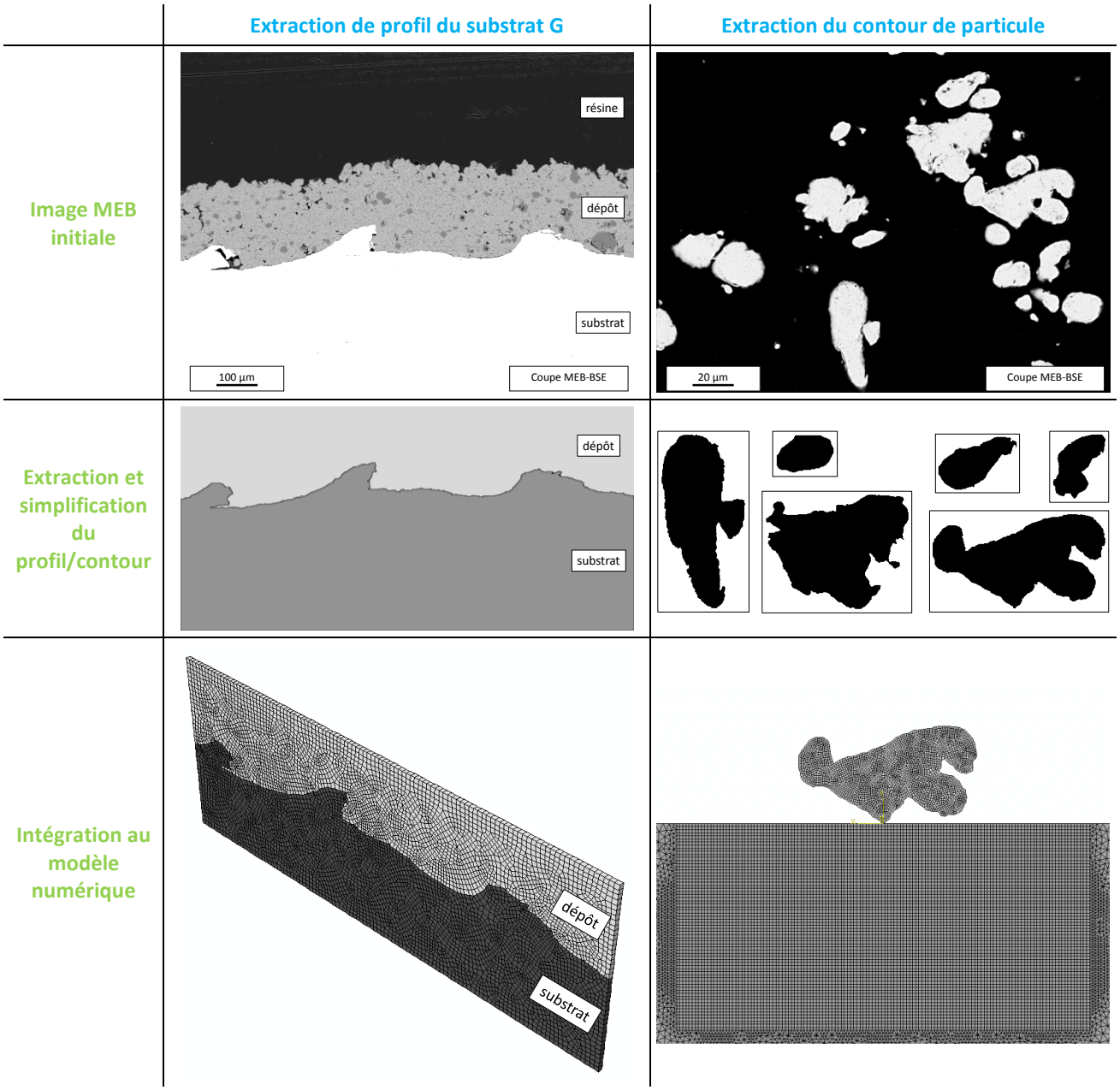


Figure 5-2 Extraction d'un profil de rugosité d'un substrat et du contour de particules de forme non régulière.

1.1.4. Maillage et remaillage

Pour les simulations 2D, le modèle est maillé avec des éléments quadrilatéral de type « CPE4RT » et triangulaire de type « CPE3T ». Pour les simulations en « faux 3D », des éléments cubiques « C3D8RT » et prismatiques triangulaires « C3D6T » sont utilisés. Dans la majorité des géométries, un maillage structuré et régulier peut être effectué. Néanmoins, certaines géométries de particule (voir la partie 4 de ce chapitre) ou de substrat (voir la partie 3 de ce chapitre) nécessitent des maillages non réguliers.

La taille m d'une maille est choisie en fonction de la taille D_p de la particule suivant la relation (eq. 5-2). Lorsque la particule est sphérique, la taille de la particule correspond à son diamètre. Dans le cas contraire, la taille de la particule correspond au diamètre du cercle circonscrit à la particule.

$$m = \frac{D_p}{30} \qquad \text{(Eq. 5-2)}$$

Le choix du maillage est critique dans le cas de sollicitations dynamiques en grande déformation. En effet, certaines mailles peuvent se déformer excessivement lors du calcul et en empêcher la convergence. De plus, le temps de chaque incrément est proportionnel à la taille de l'élément le plus petit dans le maillage. Or la très grande déformation des éléments conduit parfois à une diminution élevée de cette dimension, donc à de très long temps de calcul. Pour remédier à ce problème, est adoptée une procédure de remaillage adaptatif, ou « Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) adaptative meshing » dans Abaqus/Explicit©. Cette méthode permet de réduire la distorsion des éléments en déplaçant localement les nœuds des éléments. Elle requiert deux paramètres, n le nombre d'itérations du remaillage et f la fréquence du remaillage. Tous les f incréments de temps, n itérations de remaillage sont effectuées. Comme souligné dans la thèse de F. Delloro [DEL15], ce remaillage ne permet pas toujours au calcul de converger, malgré l'optimisation des paramètres n et f. Il entraîne aussi une déperdition d'énergie plus ou moins élevée en fonction du nombre d'itérations du remaillage.

Enfin, pour diminuer la distorsion des éléments, le remaillage tend à grossir les éléments du maillage, sauf s'il est forcé à coller au plus près du maillage initial. L'agressivité du remaillage se définit comme la capacité du remaillage à conserver la cohérence du maillage avant et après remaillage. Il est piloté par un coefficient appelé « curvature refinement » et noté c. Lorsque ce paramètre vaut 0, le remaillage est indépendant de la déformation du maillage en cours. L'augmentation de ce paramètre augmente l'agressivité du remaillage pour que le raffinement du maillage obtenu après remaillage soit proche de celui du maillage initial. La valeur par défaut de ce paramètre est de 1, ce qui permet d'obtenir un remaillage proche du maillage initial dans la majorité des simulations numériques.

1.2. Modèle pour matériau métallique

L'impact d'une particule en cold spray entraîne une déformation dynamique de cette dernière. Pour décrire le comportement d'un matériau métallique en cas de choc rapide, deux équations d'état sont nécessaires. Le modèle de Mie-Grüneisen est choisi pour représenter la réponse élastique d'un matériau au choc solide-solide. Deux modèles de viscoplasticité sont comparés pour décrire la réponse plastique du matériau.

1.2.1. Equation d'état et onde de choc

Les grandes déformations de la particule entraînent une réponse élastique non linéaire du matériau. Pour décrire la réponse d'un matériau à un choc (celui de la particule sur le substrat), une équation d'état est retenue plutôt qu'un modèle d'élasticité non linéaire. Une équation d'état est une équation qui relie plusieurs grandeurs thermodynamiques entre elles. Elle décrit le comportement du matériau après le passage d'une onde de choc, notamment sa réponse élastique. En supposant que la réponse du matériau soit adiabatique, cette relation (eq. 5-3) relie la pression p, la densité ρ et l'énergie interne massique E du matériau. L'équation d'état de Mie-Grüneisen est la plus utilisée dans le cas de matériaux solides soumis à un choc. Elle est décrite dans le manuel d'Abaqus [DAS14]. Elle est notée MG dans la suite du manuscrit.

$$p - p_H = \Gamma\rho(E - E_H) \qquad \text{(Eq. 5-3)}$$

avec p la pression définie selon le critère de Von Mises (p est positive lors d'une compression), E l'énergie interne massique du matériau, p_H et E_H respectivement la pression et l'énergie interne massique de Hugoniot et Γ le coefficient de Grüneisen.

Le coefficient de Grüneisen Γ dépend uniquement de la densité actuelle ρ du matériau (eq. 5-4). Le terme ρ_0 représente la densité initiale du matériau et Γ_0 est un paramètre matériau.

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{\rho_0}{\rho} \qquad \text{(Eq. 5-4)}$$

La pression et l'énergie interne massique de Hugoniot sont uniquement des fonctions de la densité actuelle du matériau suivant les équations (eq. 5-5) et (eq. 5-6).

$$E_H = \frac{p_H \eta}{2\rho_0} \qquad \text{(Eq. 5-5)}$$

$$p_H = \frac{\rho_0 c_0^2 \eta}{(1 - s\eta)^2} \qquad \text{(Eq. 5-6)}$$

avec $\eta = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho}$, c_0 la vitesse du son dans le matériau et s le coefficient de Hugoniot.

L'ensemble des états d'équilibre que peut atteindre un matériau après le passage d'une onde de choc, est représenté par la courbe d'Hugoniot-Rankine. Une relation linéaire entre la vitesse de l'onde de choc U_s et la vitesse des particules U_p de matière, permet de décrire cette courbe (eq. 5-7).

$$U_s = c_0 + sU_p \qquad \text{(Eq. 5-7)}$$

L'équation de Mie-Grüneisen (eq. 5-3) peut s'écrire sous la forme d'Hugoniot (eq. 5-8) dans laquelle la pression p est une fonction linéaire de l'énergie interne massique E. Les paramètres matériau de cette relation sont c_0, Γ_0 et s.

$$p = \frac{\rho_0 c_0^2 \eta}{(1 - s\eta)^2} \left(1 - \frac{\Gamma_0 \eta}{2}\right) + \Gamma_0 \rho_0 E \qquad \text{(Eq. 5-8)}$$

1.2.2. Modèles de viscoplasticité

1.2.2.1. Modèle de Johnson Cook

Pour les simulations de l'impact de particules projetées par cold spray, le modèle de viscoplasticité le plus utilisé est le modèle de « Johnson-Cook » [JOH83]. Ce modèle est noté JC dans la suite du manuscrit. Il permet de relier la limite d'élasticité σ_{JC} au sens de Von Mises à la déformation plastique équivalente ε (eq. 5-9), au taux de déformation $\dot{\varepsilon}$ et à la température absolue T^* du matériau. Cette loi se compose de trois termes qui modélisent respectivement l'écrouissage du matériau (coefficients A, B et n), l'écrouissage dynamique (coefficient C) et l'adoucissement thermique (coefficient T_0, T_f et m). La température absolue T^* est définie par la relation (eq. 5-10). Les coefficients T_0 et $\dot{\varepsilon}_0$ dépendent uniquement des conditions d'essai utilisées pour déterminer les différents paramètres. Ils sont fixés respectivement à 298K et à 1s^{-1}.

$$\sigma_{JC} = (A + B(\varepsilon)^n)\left(1 + C\ \ln\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right)[1 - (T^*)^m] \qquad \text{(Eq. 5-9)}$$

avec

$$T^* = \begin{cases} 0 & si\ T < T_0 \\ \dfrac{T - T_0}{T_f - T_0} & si\ T_0 \leq T \leq T_f \\ 1 & si\ T \geq T_f \end{cases} \qquad \text{(Eq. 5-10)}$$

où :

- A est la limite d'élasticité (MPa),
- B et n sont respectivement le coefficient d'écrouissage linéaire (MPa) et le coefficient d'écrouissage non linéaire (-),
- C et $\dot{\varepsilon}_0$ sont respectivement le coefficient de sensibilité à la déformation (-) et la vitesse de déformation de référence (s^{-1}),
- T_0 et T_f sont respectivement la température de référence (K) et la température de fusion (K),
- m est le coefficient d'adoucissement thermique (-).

Ce modèle de viscoplasticité requiert seulement 8 paramètres. Il permet de bien représenter les phénomènes intervenant lors de sollicitations dynamiques rapides (écrouissage dynamique et adoucissement thermique). A l'heure actuelle, c'est modèle le plus utilisé dans le domaine du cold spray pour un nombre toujours croissant de matériaux différents [VIL15]. En revanche, ce modèle est optimisé pour des vitesses de déformation de l'ordre de 10^2 à $10^4 s^{-1}$ [JOH83]. Or les vitesses de déformation des particules projetées par CS sont plus élevées (de l'ordre de 10^7 et 10^9 s^{-1} [ASS03]). Ce modèle présente donc des difficultés à décrire les phénomènes se produisant à très haute vitesse de déformation. Il surestime, en général, la déformation de la particule [RAH14]. D'autre part, les différents paramètres utilisés dans ce modèle sont déterminés généralement par des essais de barres de Hopkinson [BAE08]. Or ces essais sont effectués à des vitesses de déformation inférieures à celles des particules en cold spray. Les valeurs des paramètres de ce modèle ne sont donc pas calibrées pour la gamme de vitesse de déformation du cold spray.

1.2.2.2. Modèle Preston-Tonks et Wallace

Le modèle de viscoplasticité de Preston-Tonks-Wallace [PRE03] est un modèle complexe pour décrire le comportement d'un matériau soumis à de grandes déformations. Ce modèle est noté PTW dans la suite du manuscrit. Il a été créé à partir de la description du déplacement des dislocations lors de la déformation plastique d'un matériau. Il est applicable dans un intervalle de vitesse de déformation allant de 10^{-3} à $10^{12} s^{-1}$. Ce modèle propose une meilleure description de l'impact d'une particule en projection cold spray que le modèle classique de Johnson-Cook [RAH14] mais il est composé de nombreux paramètres matériau (13 contre 8 pour Johnson-Cook).

Dans ce modèle, la contrainte $\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p, T)$ au sens de Von Mises est exprimée en fonction de la contrainte τ nécessaire pour déformer plastiquement le métal (eq. 5-11). Cette dernière est normée, $\hat{\tau}$, par le module de cisaillement $\mu(\rho, T)$ selon la relation (eq. 5-12) qui dépend de la densité actuelle ρ du matériau et de sa température T.

$$\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p, T) = 2\tau \qquad \text{(Eq. 5-11)}$$

$$\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p, T) = 2\hat{\tau}\mu(\rho, T) \qquad \text{(Eq. 5-12)}$$

Le module de cisaillement $\mu(\rho, T)$ peut s'exprimer en fonction de la température T par la relation (eq. 5-13) du modèle « Mechanical Threshold Stress » [GOT00, VIG12].

$$\mu(\rho, T) = \mu_0(\rho) - \frac{D}{\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1} \qquad \text{(Eq. 5-13)}$$

avec $\mu_0(\rho)$ le module de cisaillement à 0K, D et T_0 des paramètres matériau.

Lorsque le régime est thermiquement activé, le modèle propose une formulation (eq. 5-14) de $\hat{\tau} = \frac{\tau}{\mu(p,T)}$ en fonction de la déformation plastique ε_p, de la contrainte normée d'écrouissage $\hat{\tau}_s = \frac{\tau_s}{\mu(p,T)}$ et de la contrainte normée à la limite d'élasticité $\hat{\tau}_y = \frac{\tau_y}{\mu(p,T)}$.

$$\hat{\tau} = \hat{\tau}_s + \frac{1}{d}(s_0 - \hat{\tau}_y) \ln\left[1 - \left[1 - e^{\left(-d\frac{\hat{\tau}_s - \hat{\tau}_y}{s_0 - \hat{\tau}_y}\right)}\right] e^{\left\{-\frac{d\theta\varepsilon_p}{(s_0 - \hat{\tau}_y)\left[e^{\left(p\frac{\hat{\tau}_s - \hat{\tau}_y}{s_0 - \hat{\tau}_y}\right)} - 1\right]}\right\}}\right] \qquad \text{(Eq. 5-14)}$$

avec d un paramètre matériau sans dimension, θ le coefficient d'écrouissage, $s_0 = \hat{\tau}_s(T = 0)$.

Les contraintes $\hat{\tau}_s$ et $\hat{\tau}_y$ sont définies dans le modèle respectivement par les relations (eq. 5-15) et (eq. 5-16) en fonction de la vitesse de déformation plastique $\dot{\varepsilon}_p$ du matériau.

$$\hat{\tau}_s = \max\left\{s_0 - (s_0 - s_\infty)\mathrm{erf}\left[\kappa\hat{T}\ln\left(\frac{\gamma\xi}{\dot{\varepsilon}_p}\right)\right], s_0\left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\gamma\xi}\right)^{s_1}\right\} \qquad \text{(Eq. 5-15)}$$

$$\hat{\tau}_y = \max\left\{y_0 - (y_0 - y_\infty)\mathrm{erf}\left[\kappa\hat{T}\ln\left(\frac{\gamma\xi}{\dot{\varepsilon}_p}\right)\right], \min\left\{y_1\left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\gamma\xi}\right)^{y_2}, s_0\left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\gamma\xi}\right)^{s_1}\right\}\right\} \quad \text{(Eq. 5-16)}$$

avec

- γ le coefficient de la sensibilité à la vitesse de déformation,
- κ le coefficient de dépendance à la température,
- s_1 un paramètre matériau,
- $s_0 = \hat{\tau}_s(T=0)$ et $s_\infty = \hat{\tau}_s(T_f)$ les contraintes de saturation à 0K et à la température de fusion T_f,
- $y_0 = \hat{\tau}_y(T=0)$ et $y_\infty = \hat{\tau}_y(T_f)$ les contraintes à la limite d'élasticité à 0K et à la température de fusion T_f,
- y_1 et y_2 respectivement le coefficient et l'exposant de la vitesse de déformation moyenne.

Le paramètre ξ est défini par la relation (eq. 5-17) où M_a est la masse atomique du matériau.

$$\xi(\rho) = \frac{1}{2}\left(\frac{4\pi\rho}{3M_a}\right)^{1/3}\left(\frac{\mu_0(\rho)}{\rho}\right)^{1/2} \quad \text{(Eq. 5-17)}$$

La contrainte $\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p, T)$ au sens de Von Mises peut être simplement exprimée par la relation (eq. 5-18).

$$\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p, T) = 2\left[\hat{\tau}_s + \alpha\ln\left[1 - \varphi e^{\left(-\beta - \frac{\theta\varepsilon_p}{\alpha\varphi}\right)}\right]\right]\mu(p,T) \quad \text{(Eq. 5-18)}$$

avec $\alpha = \frac{s_0 - \hat{\tau}_y}{d}$, $\beta = \frac{\hat{\tau}_s - \hat{\tau}_y}{\alpha}$ et $\varphi = e^{\beta} - 1$ (Eq. 5-19)

et θ la vitesse d'écrouissage.

1.2.3. Paramètres matériau pour l'aluminium et l'acier

L'équation d'état de Mie-Grüneisen est utilisée pour modéliser la réponse élastique de l'aluminium et de l'acier au choc solide-solide. Les paramètres de Mie-Grüneisen n'ont pas pu être trouvés pour l'acier étudié. Les paramètres du fer sont utilisés à la place. L'ensemble des paramètres mécaniques, thermiques et du modèle de Mie-Grüneisen sont résumés dans le tableau 5-1.

Seul le modèle viscoplastique de Johnson-Cook est utilisé pour l'acier (voir le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre). Pour l'aluminium, les modèles de JC et PTW sont comparés. Le modèle de Johnson-Cook est implémenté dans Abaqus/Explicit©. Le modèle de Preston-Tonks-Wallace est implémenté en tant que matériau utilisateur dans le logiciel par Rahmati et al. [RAH14]. Plusieurs jeux de paramètres pour ces deux modèles existent pour l'aluminium dans la bibliographie. L'influence du modèle utilisé et celle des différents paramètres de chaque modèle, sont détaillés dans la section 2.2 de ce chapitre.

Tableau 5-1 Paramètres mécaniques et thermiques pour la simulation par MEF de l'aluminium et de l'acier.

	Symbole	Description	Al	Acier
Réf.			[BLO17]	[FOR16-1] [MAR80]
Propriétés mécaniques et thermiques	ρ	densité (kg.m^{-3})	2700	7850
	Cp	capacité thermique (J.kg^{-1}.K^{-1})	899	450
	λ	conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1})	229	100
	E	module d'Young (GPa)	69	205
	υ	coefficient de Poisson (-)	0,33	0,30
	G	module de cisaillement (GPa)	25,9	78,8
Equation d'état Mie-Grüneisen	c_0	vitesse du son (m.s^{-1})	5386	3574
	s	coefficient de pente linéaire d'Hugoniot (-)	1,339	1,920
	Γ_0	coefficient de Grüneisen (-)	2,16	1,69

1.3. Modèle pour matériau céramique

L'alumine est une céramique fragile. Elle peut donc se fissurer ou se fragmenter à l'impact sur un substrat (voir la section 4.4 du chapitre 3). Pour représenter l'endommagement et la fracture de l'alumine, le modèle de Johnson-Holmquist, ou JH2, est sélectionné [JOH94]. Un modèle matériau plus simple est proposé au début de cette section puis comparé avec le modèle JH2 dans le paragraphe 2.2.2 de ce chapitre.

1.3.1. Modèle matériau simple

Les céramiques sont des matériaux élasto-fragiles d'une dureté élevée. Un modèle élasto-plastique parfait est adopté pour décrire simplement le comportement de l'alumine à l'impact [VAN06]. La fracture et l'endommagement de l'Al_2O_3 ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Les paramètres de ce modèle sont détaillés dans le tableau 5-2.

Tableau 5-2 Paramètres du modèle élasto-plastique parfait de l'alumine [VAN06].

	Symbole	Description	Al_2O_3
Propriétés mécaniques et thermiques	ρ	densité (kg.m^{-3})	3890
	Cp	capacité thermique (J.kg^{-1}.K^{-1})	88
	λ	conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1})	18
	E	module d'Young (GPa)	350
	υ	coefficient de Poisson (-)	152
	G	module de cisaillement (GPa)	0,22
	R_m	résistance mécanique (MPa)	600
	R_{ec}	limite d'élasticité en compression (MPa)	2400

1.3.2. Modèle de Johnson-Holmquist

Le modèle de Johnson-Holmquist est implémenté comme un matériau utilisateur dans Abaqus/Explicit©. Ce modèle est composé de nombreux paramètres (16 obligatoires et 3 optionnels). Ces derniers sont optimisés dans la deuxième partie de ce chapitre.

Ce modèle décrit l'endommagement d'un matériau fragile au travers d'un coefficient D. La fracture partielle de l'alumine peut ainsi être prise en compte dans une équation d'état (partie élastique du modèle) et dans la partie plastique du modèle grâce à ce coefficient. Le modèle de Johnson-Holmquist est performant en dynamique bien que complexe. Il nécessite en effet la calibration d'au moins 16 coefficients.

1.3.2.1. Endommagement

Le coefficient D représente l'endommagement du matériau fragile. Il est compris entre 0 et 1. En dessous de la limite d'élasticité d'Hugoniot (HEL), le matériau a un comportement élastique sans endommagement (D=0). Au-dessus de cette limite, la résistance en cisaillement du matériau diminue et ce dernier commence à se comporter comme un fluide. Le matériau s'adoucit graduellement lorsque sa déformation plastique augmente. Il est donc partiellement endommagé ou partiellement fracturé (D>0). Lorsque son endommagement est maximal (D=1), le matériau se fracture complètement. L'accumulation d'endommagement est donnée par la relation (eq. 5-20).

$$D = \sum \frac{\Delta\varepsilon^p}{\varepsilon_f^p} \qquad \text{(Eq. 5-20)}$$

avec $\Delta\varepsilon^p$ l'incrément de déformation équivalente et ε_f^p la déformation plastique équivalente pour fracturer le matériau sous une pression P.

La déformation plastique équivalente ε_f^p est définie par la relation (eq. **5-21**).

$$\varepsilon_f^p = D_1(P^* + T^*)^{D_2} \;\; avec \;\; \varepsilon_{f,min}^p \leq \varepsilon_f^p \leq \varepsilon_{f,max}^p \qquad \text{(Eq. 5-21)}$$

où

- D_1 et D_2 sont des paramètres matériau.

- $\varepsilon_{f,min}^{p}$ et $\varepsilon_{f,max}^{p}$ sont les déformations plastiques équivalentes minimales et maximales. Ces coefficients sont optionnels.
- P^* et T^* sont respectivement la pression actuelle normée et la pression hydrostatique normée maximale en traction.

La pression actuelle P et la pression hydrostatique maximale en traction T sont normées par la pression P_{HEL} à la limite d'élasticité d'Hugoniot respectivement suivant les relations (eq. 5-22) et (eq. 5-23).

$$P^* = \frac{P}{P_{HEL}} \qquad \text{(Eq. 5-22)}$$

$$T^* = \frac{T}{P_{HEL}} \qquad \text{(Eq. 5-23)}$$

1.3.2.2. Equation d'état

Lorsque le matériau n'est pas endommagé (D=0), le modèle propose une équation d'état (eq. 5-24) qui relie la pression hydrostatique P à la densité ρ. Cette équation permet de décrire la réponse élastique du matériau. K_1, K_2 et K_3 sont des constantes matériau avec K_1 le module d'élasticité isostatique du matériau. L'endommagement du matériau (D>1) peut impliquer son gonflement ou une dilatation de son volume. Pour prendre en compte ces phénomènes, un incrément de pression ΔP est ajouté à la relation entre P et ρ.

$$P = \begin{cases} K_1\mu + K_2\mu^2 + K_3\mu^3 + D\Delta P & si\ \mu \geq 0 \\ K_1\mu + D\Delta P & si\ \mu < 0 \end{cases} \qquad \text{(Eq. 5-24)}$$

avec $\mu = \frac{\rho}{\rho_0} - 1$, ρ la densité actuelle et ρ_0 la densité initiale du matériau.

L'incrément de pression $\Delta P_{t+\Delta t}$ se calcule à chaque pas de temps grâce à la relation (eq. 5-25). Le coefficient β $(0 \leq \beta \leq 1)$ traduit la fraction d'énergie élastique perdue convertie en énergie potentielle hydrostatique.

$$\Delta P_{t+\Delta t} = -K_1\mu_{t+\Delta t} + \sqrt{(K_1\mu_{t+\Delta t} + \Delta P_t)^2 + 2\beta K_1 \Delta U} \qquad \text{(Eq. 5-25)}$$

avec ΔU l'énergie interne élastique perdue entre t et t+Δt.

1.3.2.3. Partie plastique du modèle

Dans ce modèle, la contrainte σ au sens de Von Mises est normée par la contrainte σ_{HEL} à la limite d'élasticité d'Hugoniot (eq. 5-26).

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\sigma_{HEL}} \qquad \text{(Eq. 5-26)}$$

Pour représenter l'accumulation d'endommagement, le matériau est divisé en une partie intacte et une partie fracturée. La contrainte normalisée σ^* s'écrit alors en fonction de la contrainte de la partie intacte σ_i^* et de celle de la partie endommagée σ_f^* (eq. 5-27).

$$\sigma^* = \sigma_i^* - D\left(\sigma_i^* - \sigma_f^*\right) \qquad \text{(Eq. 5-27)}$$

Le modèle propose une formulation de σ_i^* (eq. 5-28) et de σ_f^* (eq. 5-29) en fonction de la pression normalisée P^* et de la pression hydrostatique normalisée maximale en traction T^*.

$$\sigma_i^* = A\,(P^* + T^*)^N \left(1 + C\ \ln\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right) \leq \sigma_i^{max} \qquad \text{(Eq. 5-28)}$$

$$\sigma_f^* = B\,(P^*)^M \left(1 + C\ \ln\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right) \leq \sigma_f^{max} \qquad \text{(Eq. 5-29)}$$

où :

- A, B, C, M, N sont des paramètres du matériau.

- σ_i^{max} et σ_f^{max} sont les contraintes maximales respectivement de la partie intacte et de la partie fracturée du matériau. Ces coefficients sont optionnels et ne conviennent pas à tous les matériaux.

1.3.2.4. Fracture de l'alumine

Le modèle de Johnson-Holmquist est implémenté dans le logiciel Abaqus/Explicit©. Ce logiciel permet de retirer les éléments endommagés (D=1). Cette suppression d'éléments conduit à la création de nouvelles surfaces libres qui étaient auparavant à l'intérieur de la particule ou du substrat. Cette fracture de l'alumine est pilotée au travers du coefficient « FS », qui signifie certainement « fracture strength » et qui n'est répertorié dans le manuel du logiciel. Une discussion sur ce paramètre est proposée dans le paragraphe 2.2.2.2 de ce chapitre

1.3.3. Paramètres mécaniques et thermiques de l'alumine

Les paramètres mécaniques et thermiques de l'alumine, nécessaire au modèle, sont donnés dans le tableau 5-3.

Tableau 5-3 Paramètres mécaniques et thermiques de l'alumine.

	Symbole	Description	Al_2O_3
Propriétés mécaniques et thermiques	ρ	densité ($kg.m^{-3}$)	3890
	Cp	capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	88
	λ	conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	18
	G	module de cisaillement (GPa)	152

1.4. Conclusion sur la présentation du modèle

L'impact dynamique d'une particule projetée par cold spray sur un substrat, nécessite de nombreux modèles matériau plus ou moins complexes. Malgré le faible nombre de matériaux étudiés (trois), plusieurs solutions de modèles matériau peuvent être adoptées. Toutes ces solutions sont résumées dans le tableau 5-4.

Tableau 5-4 Modèles matériau en fonction du matériau étudié.

	acier	aluminium		alumine	
Modèle	**MG+JC**	**MG+JC**	**MG+PTW**	**Elasto-plastique**	**JH2**
Modèle élastique	Mie-Grüneisen	Mie-Grüneisen	Mie-Grüneisen	Elastique parfait	Johnson-Holmquist
Modèle viscoplastique	Johnson-Cook	Johnson-Cook	Preston-Tonks-Wallace	Plastique parfait	Johnson-Holmquist
Modèle d'endommagement	-	-	-	-	Johnson-Holmquist
Fracture	non	non	non	non	oui

2. Impact d'une particule élémentaire

Les résultats de la simulation d'impact d'une particule élémentaire sur un substrat plan peuvent être comparés avec les résultats expérimentaux sur les splats de la partie 4 du chapitre 3. Ce premier type de simulation permet de déterminer les nombreux paramètres matériau mais aussi d'étudier les paramètres de maillage et les paramètres d'impact. L'objectif de cette partie est de montrer les effets de tous ces paramètres ainsi que les limites du modèle afin de maîtriser la simulation numérique d'impact. Ce travail préparatoire est obligatoire pour les simulations d'impact plus complexes des parties suivantes. Le maillage n'est pas toujours montré sur les figures de cette partie par souci de clarté.

2.1. Modèle d'impact

Le modèle d'impact d'une particule est décrit dans cette partie. Deux types d'impact sont considérés, l'impact d'une particule molle sur un substrat dur et l'impact d'une particule dure sur un substrat mou. La dureté considérée (mou/dur) correspond à la dureté relative entre la particule et le substrat.

2.1.1. Description du modèle

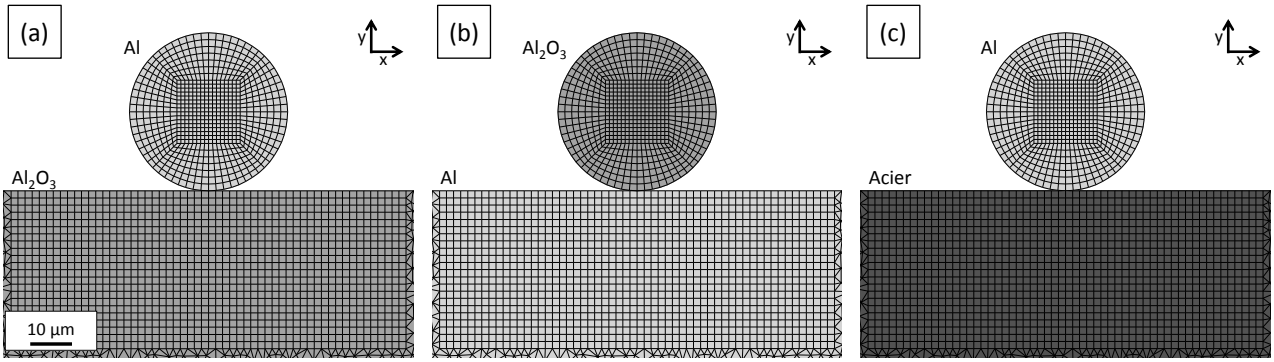
Le modèle d'impact est un modèle 2D (sauf mention contraire). Il simule la collision d'une particule sphérique de 20µm de diamètre sur un substrat plan. Ce dernier est encastré sur tous les bords sauf celui qui subit l'impact. La particule entre en collision avec le substrat avec une vitesse perpendiculaire à la surface du substrat. Cette dernière est fixée à 580m.s^{-1}. Les températures initiales du substrat et de la particule sont fixées respectivement à 20°C et 250°C (voir la partie 5 du chapitre 3). Les éléments du maillage ont une taille de 0,6µm d'après la relation (eq. 5-2). Le substrat mesure 1,2mm de long et 0,6mm de haut. Il est considéré comme infini au vu de la taille de la particule. Il est divisé en trois zones (figure 5-1). La zone proche de la collision avec la particule, est maillée finement avec des éléments de 0,6µm. La zone loin de l'impact est maillée plus grossièrement pour limiter le nombre d'éléments du modèle donc le temps de calcul. La zone intermédiaire permet le passage du maillage grossier au maillage fin. Seule la zone maillée finement est montrée après impact dans la suite de cette partie et dans la partie 4.

Trois types d'impacts sont décrits dans cette partie, l'impact d'une particule d'Al sur un substrat Al_2O_3, l'impact d'une particule d'Al_2O_3 sur un substrat Al et l'impact d'une particule d'Al sur un substrat en acier plan (figure 5-3). La notation suivante est adoptée pour désigner chaque impact: matériau de la particule/matériau du substrat. Par exemple, l'impact d'une particule d'aluminium sur un substrat en acier est noté « impact Al/Acier ». Les splats issus du calcul numérique sont notés « splats numériques » par opposition aux splats issus de l'expérience, notés « splats expérimentaux ».

L'impact Al/Al_2O_3 est utile pour déterminer le meilleur modèle matériau pour l'aluminium (figure 5-3.a). Le modèle matériau de Johnson-Holmquist est utilisé pour l'alumine, par défaut, avec les coefficients JH2_1 du tableau 5-7. Le taux d'écrasement (TE) de la particule d'aluminium sur substrat d'alumine est utilisé pour comparer les splats expérimentaux (voir la section 4.3 du chapitre 3) et numériques. Cette comparaison justifie le choix du modèle matériau pour l'aluminium.

L'impact Al_2O_3/Al est utilisé pour choisir le modèle matériau de l'alumine (figure 5-3.b). Le modèle matériau déterminé précédemment pour l'aluminium est imposé pour ce type d'impact. La comparaison du taux d'enfoncement (TP) expérimental (voir la section 4.4 du chapitre 3) et numérique, justifie le choix du modèle matériau pour l'alumine.

Enfin l'impact Al/Acier permet de comparer la morphologie des splats expérimentaux (voir la section 4.2 du chapitre 3) et numériques et de déterminer les coefficients du modèle de Johnson-Cook pour l'acier (figure 5-3.c).



Validation du modèle de l'Al — Validation du modèle de l'Al_2O_3 — Validation du modèle de l'acier

Figure 5-3 Modèles numériques de l'impact d'une particule élémentaire sur un substrat plan en fonction des matériaux du couple particule/substrat : (a) Al/Al_2O_3, (b) Al_2O_3/Al et (c) Al/Acier.

2.1.2. Phénoménologie de l'impact d'une particule molle sur un substrat dur

L'impact d'une particule molle sur un substrat dur présente les mêmes étapes que l'impact d'une particule molle sur un substrat mou [BLO15]. Lorsqu'une particule molle entre en collision avec un substrat plus dur, elle se déforme violemment et s'écrase [BAE08]. Cette collision peut être divisée en trois étapes successives : l'amorçage de la collision (étape 1), la déformation de la particule (étape 2 et 3) et, enfin le rebond (étape 4) éventuel de la particule (figure 5-4). Pour simuler ces trois étapes, trois étapes de calcul dans le logiciel Abaqus/Explicit© sont adoptées.

1. Au début de l'impact, la particule entre en contact avec le substrat.
2. La particule se déforme dans le sens perpendiculaire à l'impact. Une onde de choc de pression se déplace dans la particule et dans le substrat [KLI05].
3. La particule subit un cisaillement adiabatique et s'écrase dans le sens perpendiculaire à la direction d'impact de la particule [KIN10]. Des jets de matière se forment lors de cette phase.

4. La particule rebondit après l'impact car aucune adhésion entre la particule et le substrat n'est considérée dans cette simulation. Elle se détache du substrat et repart dans la direction opposée à celle de la collision. Certaines contraintes internes se relâchent et la forme de la particule évolue un petit peu à cette étape.

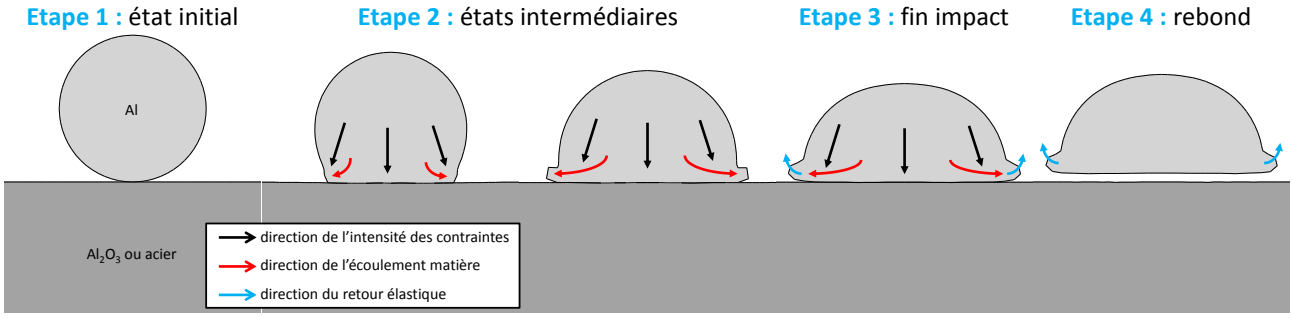


Figure 5-4 Phénoménologie de l'impact d'une particule molle sur un substrat dur.

Un bilan énergétique est réalisé pendant la collision afin de déterminer sa durée (figure 5-5). L'énergie totale du modèle E_{tot} est la somme (eq. 5-30) de l'énergie cinétique E_{cin}, de l'énergie de dissipation visqueuse E_{vis}, de l'énergie plastique dissipée E_{plas}, de l'énergie dissipée par frottement E_{frot} et de l'énergie accumulée élastiquement $E_{éla}$.

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{vis} + E_{plas} + E_{frot} + E_{éla} = cste \qquad \text{(Eq. 5-30)}$$

L'impact se déroule dans un système fermé dans lequel l'énergie se conserve. L'énergie totale du modèle est ainsi constante en théorie au cours de l'impact. Or une diminution de 10% de l'énergie totale du modèle est observée au cours de l'impact (figure 5-5). Elle provient très certainement du remaillage (voir le paragraphe 2.4.2 de ce chapitre).

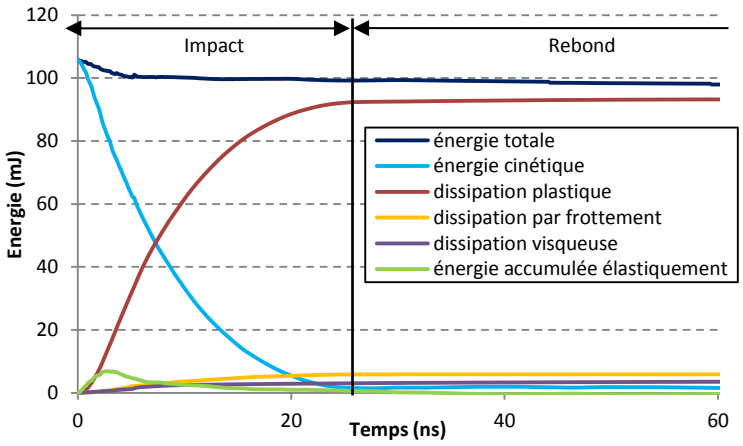


Figure 5-5 Evolution du bilan énergétique au cours de l'impact d'une particule d'Al sur un substrat Al_2O_3.

Avant l'impact, toute l'énergie cinétique est concentrée dans la particule. Au début de l'impact, l'énergie cinétique de la particule diminue et se transforme principalement en énergie dissipée plastiquement et en énergie accumulée élastiquement (figure 5-5). Cette dernière atteint un pic en début d'impact puis diminue, ce qui entraîne un retour élastique en bord de la particule (figure 5-4). L'énergie cinétique continue de diminuer pendant l'impact, se dissipant principalement par déformation plastique, par frottement et par dissipation visqueuse. A la fin de l'impact, il reste moins de 1% de l'énergie cinétique initiale à la particule (figure 5-5). L'énergie dissipée par déformation plastique représente 88% de l'énergie totale. L'énergie dissipée par frottement et l'énergie de dissipation visqueuse représentent respectivement 5% et 3% de l'énergie totale considérée. Elles peuvent donc être quasiment négligées, comparé à l'énergie dissipée par déformation plastique. Cette dernière est donc le principal moteur de déformation de la particule et surtout de création de liaison métallurgique à l'interface particule/substrat.
A la fin de l'impact, l'énergie cinétique atteint un plateau (figure 5-5). La détection d'une dérivée nulle de la courbe d'énergie cinétique permet de détecter la fin de l'impact. Ce critère est utilisé dans les simulations numériques pour déterminer le taux d'écrasement de la particule avant rebond, vu qu'aucune adhésion n'est considérée dans le modèle implémenté. Pendant le plateau, l'énergie cinétique de la particule varie très légèrement. En effet, l'énergie élastique emmagasinée continue à se transformer en énergie cinétique. C'est le phénomène de retour élastique qui s'observe au niveau des jets de matière (figure 5-4). Ce phénomène décolle la matière du substrat et participe au

rebond de la particule. En définitif, le rebond d'une particule est le résultat de l'énergie cinétique restante après impact mais aussi de l'énergie élastique accumulée qui décolle la particule du substrat (figure 5-4).

2.1.3. Phénoménologie de l'impact d'une particule dure sur un substrat mou

L'impact particule dure/substrat mou présente les mêmes étapes que l'impact particule molle/substrat dur. Lorsqu'une particule dure entre en collision avec un substrat plus mou, elle s'enfonce dans le substrat qui se déforme. Cette collision peut être divisée en trois étapes successives : le début de la collision (étape 1), l'enfoncement (étape 2 et 3) et enfin le rebond (étape 4) éventuel de la particule (figure 5-6). Pour simuler ces trois étapes, trois étapes de calcul ou « step » dans le logiciel Abaqus/Explicit©, sont adoptées.

1. Au début de l'impact, la particule entre en contact avec le substrat. Les contraintes sont normales à la surface d'impact.
2. La particule s'enfonce dans le substrat. La matière s'écoule autour de la particule pour épouser son contour. Des petits jets de matière se forment autour de la particule d'alumine. Un cisaillement adiabatique se produit entre la particule et le substrat.
3. Au-delà d'une certaine profondeur d'enfoncement (évaluée à environ la moitié de la taille de la particule), le substrat n'arrive plus à se déformer suffisamment pour entourer la particule. Les jets de matière cessent de grandir. La surface libre du substrat s'élève par déplacement de matière par réaction. Elle repousse ainsi la particule.
4. La particule rebondit car aucune adhésion entre la particule et le substrat n'est considérée dans les simulations. Elle se détache du substrat et repart dans la direction opposée à celle de la collision. Certaines contraintes internes se relâchent dans le substrat, qui se déforme élastiquement.

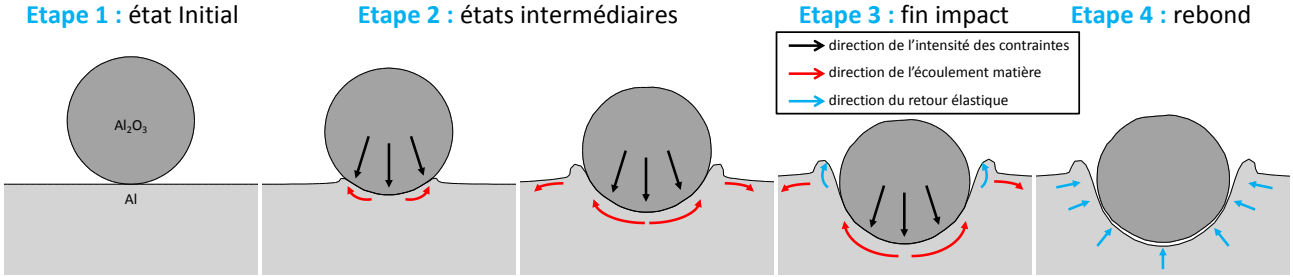


Figure 5-6 Phénoménologie de l'impact d'une particule dure sur un substrat mou.

Le bilan énergétique de l'impact d'une particule d'Al_2O_3 sur substrat Al (figure 5-7), est identique à celui de l'impact d'une particule molle sur un substrat dur (eq. 5-30). L'impact se déroule dans un système fermé dans lequel l'énergie se conserve. L'énergie totale du modèle est constante en théorie au cours de l'impact. Or une diminution de 5% de l'énergie totale du modèle est observée au cours de la collision (figure 5-7). Elle provient très certainement du remaillage (voir le paragraphe 2.4.2). Les conclusions sur l'évolution des diverses énergies lors de l'impact Al/Al_2O_3 (voir le paragraphe 2.1.2), restent valables lors l'impact Al_2O_3/Al. Deux différences sont néanmoins observées. La collision dure plus longtemps lorsque qu'une particule dure entre en collision avec un substrat mou (45ns contre 23ns). L'énergie accumulée élastiquement est moins élevée lors d'un impact de particule dure sur substrat mou.

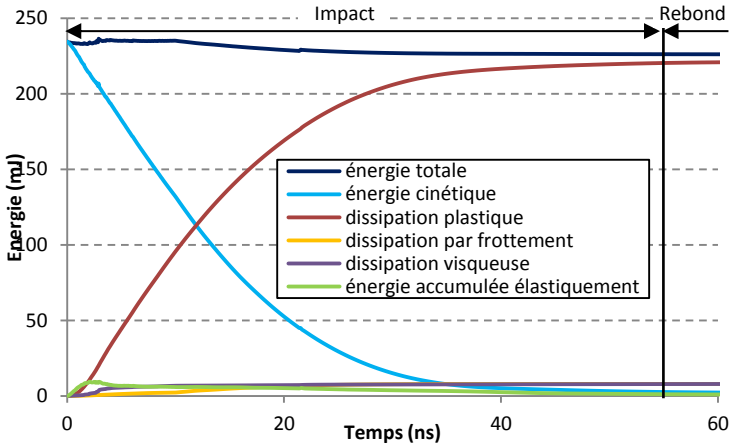


Figure 5-7 Evolution du bilan énergétique au cours de l'impact d'une particule d'Al_2O_3 sur un substrat Al.

2.2. Validation des modèles matériau

2.2.1. Modèle matériau de l'Al

Ce paragraphe se concentre sur l'impact d'une particule sphérique d'aluminium sur un substrat d'alumine plan.

2.2.1.1. Influence des paramètres de Johnson-Cook

Le modèle de Johnson-Cook est un modèle viscoplastique simple car nécessitant peu de coefficients (uniquement 5 paramètres matériau à optimiser, les trois autres étant référencés dans la bibliographie). A partir des valeurs de paramètres trouvées dans d'autres travaux [BAE08, BLO17], une étude paramétrique de ce modèle est réalisée (figure 5-8). Cette étude n'a aucune portée physique. Elle essaie de comprendre les différentes influences des paramètres du modèle JC sur le taux d'écrasement de la particule d'Al. Elle permet aussi d'optimiser les coefficients pour obtenir un taux d'écrasement proche de celui mesuré expérimentalement (voir la section 4.3 du chapitre 3).

Une diminution des paramètres A et B entraîne une diminution très faible du taux d'écrasement (inférieur à 5%). Néanmoins, le taux d'écrasement (TE) reste supérieur à celui mesuré expérimentalement (80%-90% contre 50±9%). Une conclusion similaire est tirée de l'influence des paramètres n et m. Le paramètre C permet, en revanche, de diminuer fortement l'écrasement de la particule pour atteindre une valeur de TE proche de celle mesurée expérimentalement (57% pour C=0,25 contre 50±9% expérimentalement). La vitesse de déformation est donc le paramètre le plus critique, du modèle de déformation plastique du matériau. Cela est cohérent avec le principe du cold spray (grande déformation des particules à une vitesse élevée).

A partir de cette optimisation est généré un jeu de paramètres optimisés et désigné par « Al_JC3 » dans le tableau 5-5.

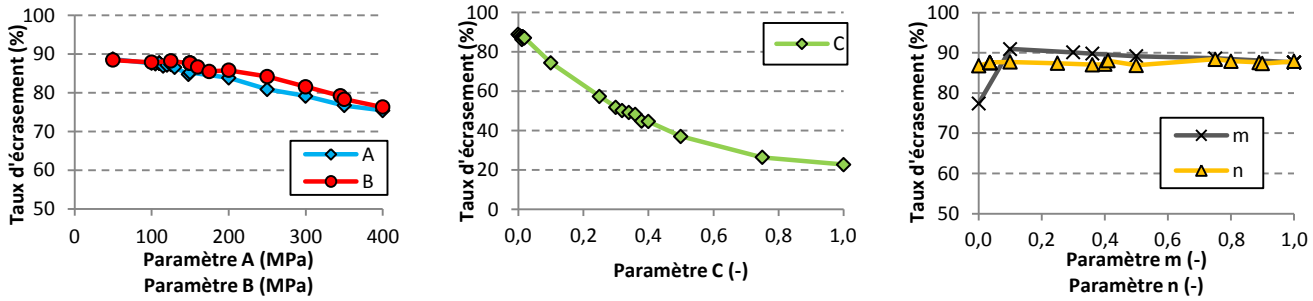


Figure 5-8 Influence des paramètres A, B, C, m et n du modèle de Johnson-Cook sur le taux d'écrasement lors d'impact Al/Al_2O_3.

2.2.1.2. Choix d'un modèle matériau pour l'aluminium

Pour représenter le comportement de l'aluminium à l'impact, deux types de modèles viscoplastiques sont sélectionnés, le modèle de JC et le modèle de PTW (voir la section 1.2 de ce chapitre). Les autres paramètres matériau sont identiques à ceux du tableau 5-1. Plusieurs jeux de paramètres existent dans la bibliographie pour ces deux modèles. Ils sont résumés dans le tableau 5-5 et dans le tableau 5-6 respectivement pour les modèles de JC et de PTW. Chaque jeu de paramètres est noté en fonction du nom du modèle et d'un chiffre arbitraire. Le jeu de paramètres optimisés (voir le paragraphe 2.2.1.1 de ce chapitre) du modèle de JC est donné dans le tableau 5-5, sous le nom de « Al_JC3 ». Une optimisation est aussi réalisée pour le modèle PTW. Le jeu de paramètres optimisés est indiqué dans le tableau 5-6 sous le nom de « Al_PTW3 ».

Tableau 5-5 Paramètres de Johnson-Cook pour la simulation par MEF de l'aluminium.

Symbole		Description	Al_JC1	Al_JC2	Al_JC3
Réf.			[BLO17]	[BAE08]	-
Modèle de Johnson-Cook (JC)	A	limite d'élasticité (MPa)	130	148,4	130
	B	coefficient d'écrouissage linéaire (MPa)	160	345,5	160
	C	coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (-)	0,014	0,183	0,52
	m	coefficient d'adoucissement thermique (-)	1,00	0,001	1,00
	n	coefficient d'écrouissage non linéaire (-)	0,41	0,895	0,036
	$\dot{\varepsilon}_0$	vitesse de déformation de référence (s^{-1})	1	1	1
	T_f	température de fusion (K)	931,15	916	931,15
	T_0	température de référence (K)	298	293	298

Tableau 5-6 Paramètres du modèle de Preston-Tonks-Wallace pour la simulation par MEF de l'aluminium.

Symbole		Description	Al_PTW1	Al_PTW2	Al_PTW3
Réf.			[FUG05]	[PRI13]	-
Modèle de Preston-Tonks-Wallace (PTW)	γ	coefficient de la sensibilité à la vitesse de déformation (-)	$1,522 \times 10^{-4}$	$2,283 \times 10^{-8}$	$1,522 \times 10^{-4}$
	θ	vitesse d'écrouissage (-)	0,0529	0,0529	0,0529
	d	constante d'écrouissage (-)	3,0	3,0	3,0
	κ	coefficient de dépendance à la température	0,494	0,494	0,137
	s_0	contrainte de saturation à 0K (-)	0,032	0,048	0,054
	s_∞	contrainte de saturation à la température de fusion (-)	0,00791	0,00791	0,00791
	y_0	contraintes à la limite d'élasticité à 0K (-)	$9,42 \times 10^{-3}$	$3,297 \times 10^{-3}$	$9,42 \times 10^{-3}$
	y_∞	contraintes à la température de fusion (-)	$5,66 \times 10^{-3}$	$1,981 \times 10^{-3}$	$5,66 \times 10^{-3}$
	y_1	coefficient de vitesse de déformation moyenne (-)	$14,2 \times 10^{-3}$	$5,681 \times 10^{-3}$	$14,2 \times 10^{-3}$
	y_2	exposant de vitesse de déformation moyenne (-)	0,40	1,5	0,40
	s_1	paramètre matériau (-)	0,23	0,25	0,23
	D	paramètre matériau du cisaillement (GPa)	4,45	4,45	4,45
	T_0	température de référence du cisaillement (K)	248,5	248,5	248,5
	M_a	masse atomique ($kg.at.^{-1}$)	$4,48 \times 10^{-26}$	$4,48 \times 10^{-26}$	$4,48 \times 10^{-26}$

Les splats numériques obtenus à partir des différents modèles sont comparés entre eux (figure 5-9). La déformation plastique équivalente, notée PEEQ, permet de comparer la déformation de la particule d'aluminium suivant la modélisation choisie. Cette variable est disponible pour tous les modèles matériau montrés dans ce manuscrit, sauf pour le modèle JH2 utilisé pour l'alumine. Elle ne peut donc pas être calculée pour la particule d'alumine. Cette dernière apparaît ainsi en gris sur les images. Des jets de matière sont visibles sur chaque splat, et ce indépendamment de la taille de la particule ou du modèle sélectionné. Les modèles Al_JC1, Al_JC2 et Al_PTW2 produisent des splats avec une forme très allongée, avec un taux d'écrasement très élevé. Les modèles Al_JC3, Al_PTW1 et Al_PTW3 permettent d'obtenir des splats avec une forme plus proche de celle observée expérimentalement (voir la section 4.3 du chapitre 3). L'écrasement des particules est plus faible et les jets de matière sont aussi plus petits avec ces modèles.

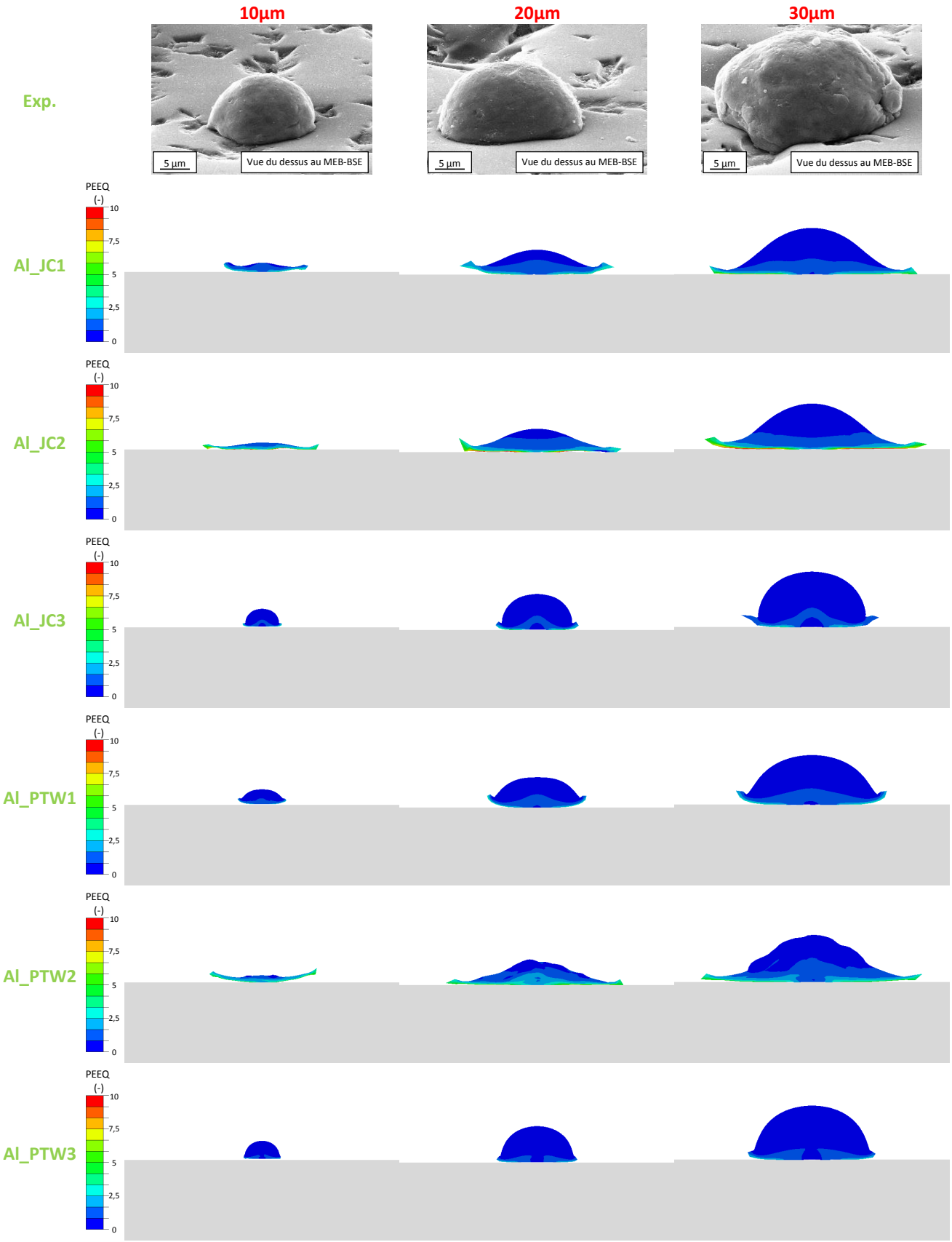


Figure 5-9 Morphologie des splats d'Al après impact sur un substrat Al_2O_3 plan, en fonction du diamètre initial de la particule et du modèle matériau.

Le taux d'écrasement d'un splat d'Al sur un substrat d'Al_2O_3, est comparé en fonction du jeu de paramètres choisi et du diamètre initial de la particule (figure 5-10). Le taux moyen d'écrasement des splats expérimentaux (avec et sans jets de matière) et celui des splats expérimentaux avec jets de matière, sont aussi indiqués en fonction du

diamètre initial estimé (voir la partie 4 du chapitre 3) sur la figure 5-10. Vu que tous les splats numériques présentent des jets de matière (figure 5-9), il est nécessaire de comparer le taux d'écrasement des splats numériques avec celui des splats expérimentaux présentant des jets de matière.

Comme la morphologie des splats numériques l'indique, les modèles Al_JC1, Al_JC2 et Al_PTW2 surestiment le taux d'écrasement du splat d'Al, indépendamment du diamètre initial de la particule (figure 5-10). De plus, le taux d'écrasement avec ces modèles diminue lorsque le diamètre de la particule augmente. Cette observation n'est pas cohérente avec les mesures expérimentales. Le taux d'écrasement calculé par le modèle Al_PTW1 est plus proche du taux d'écrasement expérimental (environ 69% pour les splats numériques contre 57% pour les splats expérimentaux avec jets de matière). En revanche, ce taux diminue aussi lorsque le diamètre de la particule augmente comme pour les modèles Al_JC1, Al_JC2 et Al_PTW2.

Les modèles Al_JC3 et Al_PTW3 donnent un taux d'écrasement moyen très proche de celui obtenu expérimentalement pour les splats avec jet de matière. Avec ces modèles, une augmentation de la taille de la particule d'Al implique une augmentation de son taux d'écrasement, ce qui est cohérent avec les mesures expérimentales. Le modèle Al_PTW3 est légèrement meilleur que le modèle Al_JC3, même si la différence entre les deux modèles est ténue. En effet, ce modèle permet d'obtenir des morphologies de splats (figure 5-9) très proches de celles observées expérimentalement avec des jets de matière faibles en périphérie. De plus, en fonction de la vitesse de la particule, les jets de matière peuvent être absents avec ce modèle, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales (voir la section 4.3 du chapitre 3). Le modèle Al_JC3 ne permet pas d'obtenir des splats sans jets de matière. Le modèle Al_PTW3 est donc privilégié pour modéliser le comportement de l'aluminium dans la suite de ce chapitre.

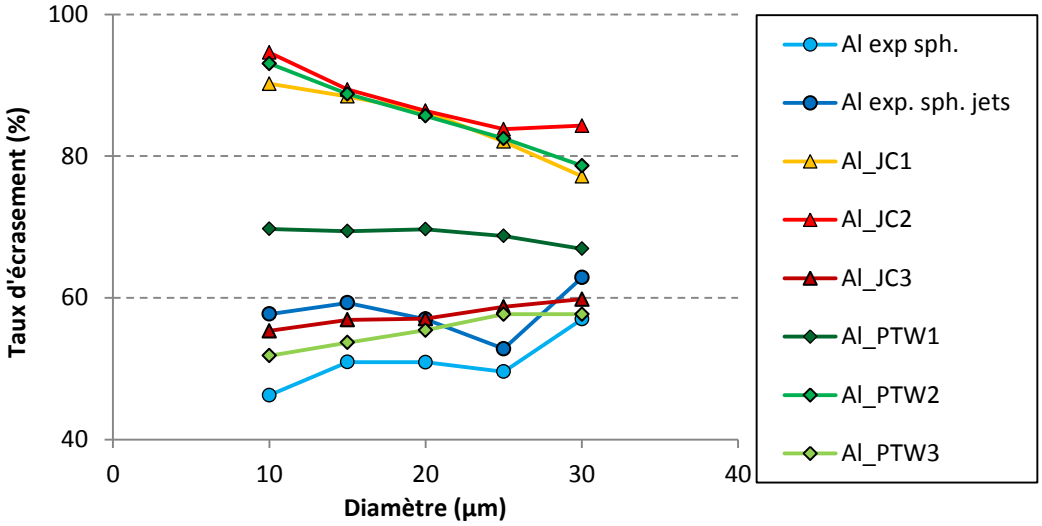


Figure 5-10 Taux d'écrasement en fonction du diamètre de la particule d'Al pour les différents modèles viscoplastiques.

2.2.2. Modèle matériau de l'Al_2O_3

Ce paragraphe se concentre sur l'impact d'une particule sphérique d'alumine sur un substrat d'aluminium plan. Les deux modèles matériau proposés dans la partie 1 de ce chapitre sont tout d'abord comparés. Une étude de l'influence des paramètres du modèle de Johnson-Holmquist est ensuite proposée. Enfin, une optimisation du modèle de l'aluminium est effectuée.

2.2.2.1. Comparaison des deux modèles matériau

Deux modèles matériau sont proposés dans cette étude pour représenter le comportement de l'alumine, un modèle élasto-plastique parfait (tableau 5-2) et le modèle de Johnson-Holmquist. Plusieurs jeux de valeurs pour les paramètres du modèle JH2 sont disponibles dans la bibliographie (tableau 5-7).

Tableau 5-7 Paramètres de Johnson-Holmquist pour la simulation par MEF de l'alumine.

Symbole		Description	JH2_1	JH2_2	JH2_3
Référence			[AND95]	[CHI13]	[KLA12]
Modèle de Johnson-Holmquist (JH2)	A	coefficient d'écrouissage linéaire du matériau intact (-)	0,88	0,88	0,88
	N	coefficient d'écrouissage non linéaire du matériau intact (-)	0,64	0,64	0,64
	B	coefficient d'écrouissage linéaire du matériau fracturé (-)	0,28	0,28	0,45
	M	coefficient d'écrouissage non linéaire du matériau fracturé (-)	0,6	0,6	0,6
	C	coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (-)	0,007	0,007	0,007
	$\acute{\varepsilon}_0$	vitesse de déformation de référence (s^{-1})	1	1	0,001
	T	résistance à la traction (GPa)	0,262	0,462	0,462
	σ_{Fmax}	résistance normée à la fracture (-)	1	1	1
	HEL	limite d'élasticité Hugoniot (GPa)	6,57	7	7
	p_{HEL}	pression à HEL (GPa)	1,46	1,46	1,46
	β	facteur de gonflement (-)	1	1	1
	D1	coefficient d'endommagement (-)	0,01	0,01	0,0125
	D2	coefficient d'endommagement (-)	0,7	0,7	0,7
	K1	module d'élasticité isostatique (GPa)	231	231	231
	K2	constante de pression (GPa)	-160	-160	-160
	K3	constante de pression (GPa)	2774	2774	2774

Le taux d'enfoncement, noté TP, d'une particule sphérique d'Al_2O_3 entrant en collision avec un substrat plan d'Al, est tracé en fonction du jeu de paramètres choisi et du diamètre de la particule (figure 5-11). Le TP expérimental des splats d'alumine sphérique en fonction de leur diamètre est aussi indiqué sur ce graphique.

Le modèle élasto-fragile sous-estime l'enfoncement de l'alumine dans l'aluminium. L'utilisation du modèle de Johnson-Holmquist permet d'augmenter TP, même si les valeurs expérimentales ne sont pas atteintes. Il est difficile de choisir parmi les trois jeux de paramètres du tableau 5-7 pour le modèle JH2. Comme le jeu de paramètres JH_3 permet d'obtenir les taux d'enfoncement les plus élevés, il est privilégié dans la suite. Néanmoins, il est nécessaire d'optimiser ce jeu de paramètres pour se rapprocher du taux d'enfoncement expérimental.

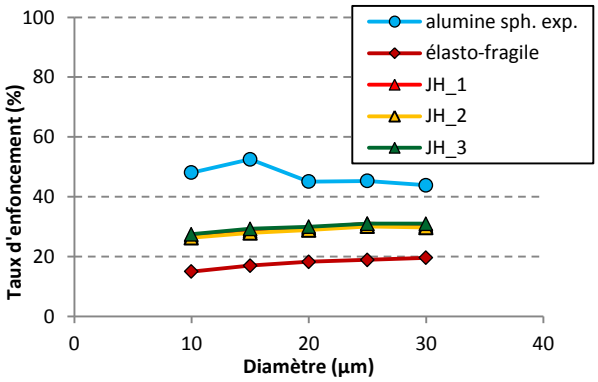


Figure 5-11 Taux d'enfoncement de la particule d'Al_2O_3 dans un substrat Al en fonction de son diamètre et du modèle matériau choisi.

Pour compléter la mesure de TP, une comparaison qualitative est proposée entre les splats numériques des différents modèles (figure 5-12).

Le modèle élasto-fragile ne décrit pas correctement le comportement de l'alumine à l'impact. En effet, l'alumine se déforme à l'impact alors qu'expérimentalement, sa déformation est limitée voire inexistante. Ce modèle ne convient pas pour décrire l'alumine.

Le modèle de Johnson-Holmquist est donc privilégié. Parmi les trois jeux de paramètres, celui de Klasztorny et al. [KLA12] est le plus proche des résultats expérimentaux. Néanmoins, le modèle JH2 ne décrit pas complètement le comportement de l'alumine. La particule céramique ne s'enfonce pas suffisamment dans le substrat métallique, comparé aux observations expérimentales. De plus, aucune fracture de l'alumine n'est observée et la particule se déforme très légèrement à l'impact (environ 7% de déformation). Une optimisation des paramètres de ce modèle est donc nécessaire pour corriger ces problèmes.

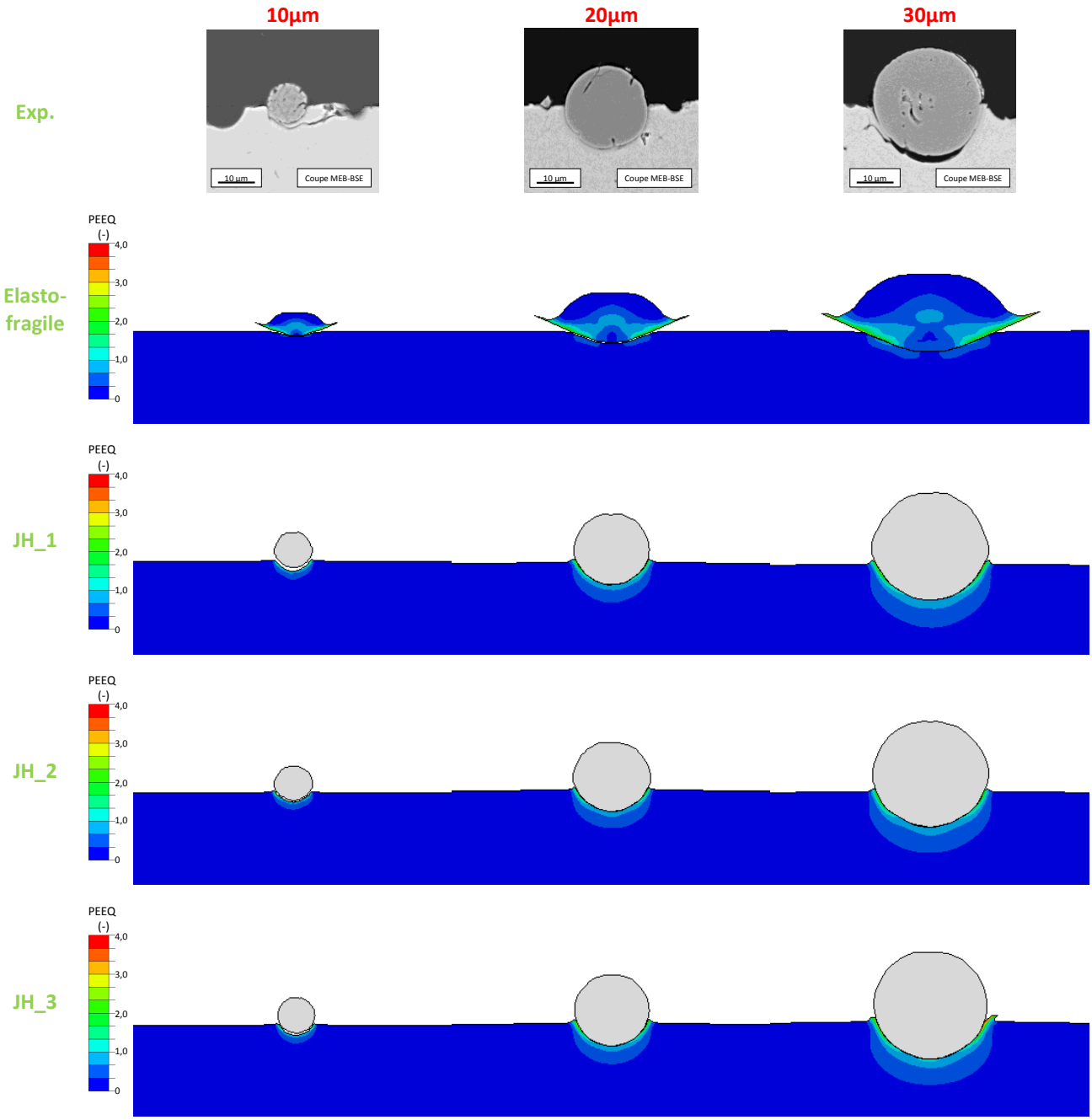


Figure 5-12 Morphologie des splats d'Al_2O_3 après impact sur un substrat Al plan en fonction du diamètre initial de la particule et du modèle matériau.

2.2.2.2. Influence des paramètres du modèle de Johnson-Holmquist

Une étude paramétrique est réalisée à partir des coefficients du modèle de Johnson-Holmquist proposés par Klasztorny et al. [KLA12]. Avec ce jeu de paramètres, le TP d'une particule d'alumine de 20µm dans un substrat d'aluminium, est de 30% contre 47±15% expérimentalement. Cette étude vise donc à augmenter le TP de la particule d'alumine et à comprendre la signification de certains coefficients du modèle de Johnson-Holmquist implémenté dans Abaqus/Explicit©. Lors de cette étude, des simulations de l'impact d'Al_2O_3/Al et d'Al/Al_2O_3 sont effectuées en parallèle et comparées aux résultats expérimentaux.

Parmi les 16 coefficients du modèle (tableau 5-7), seuls cinq sont présentés (figure 5-13). Aucun coefficient du modèle JH2 n'a d'influence majeure sur TP. Ce dernier n'évolue que de ±5% suivant le coefficient étudié (figure 5-13). Pour augmenter TP afin qu'il corresponde à celui mesuré expérimentalement, il est nécessaire de retravailler le modèle de l'aluminium.

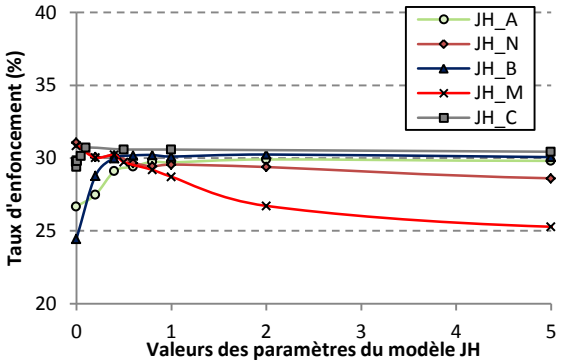


Figure 5-13 Influence de certains paramètres du modèle de Johnson-Holmquist sur le taux d'enfoncement de la particule d'alumine dans le substrat d'aluminium.

Grâce à cette étude, d'autres effets des différents paramètres du modèle sont observés. Par exemple, le processus de fissuration de l'alumine peut être modélisé bien que cette modélisation reste encore mal maîtrisée. Suivant les valeurs des coefficients D1 et D2 (voir la description du modèle dans le paragraphe 1.3.2 de ce chapitre), il est possible d'augmenter ou de diminuer l'endommagement de l'alumine donc sa fissuration. Cette dernière peut être activée grâce à un coefficient non référencé dans le manuel d'Abaqus/Explicit©, appelé FS, qui doit probablement signifier « fracture strength ». Lorsque ce paramètre est nul, l'alumine ne se fissure pas. Lorsque ce coefficient est strictement positif, l'alumine se fissure en suivant la propagation de l'onde de choc (onde de pression) qui traverse le matériau. Les éléments endommagés (D=1) sont retirés du modèle, ce qui modélise la fissuration du matériau. En augmentant ou en diminuant les valeurs de D1 et D2, il est possible d'accélérer ou diminuer la vitesse de propagation de cette fissuration. Dans l'exemple de la figure 5-14, FS est fixé à 0,2. La valeur de FS n'a aucune influence sur la vitesse de fissuration de l'alumine, sur le TE de la particule d'Al et sur le TP de la particule d'Al_2O_3.

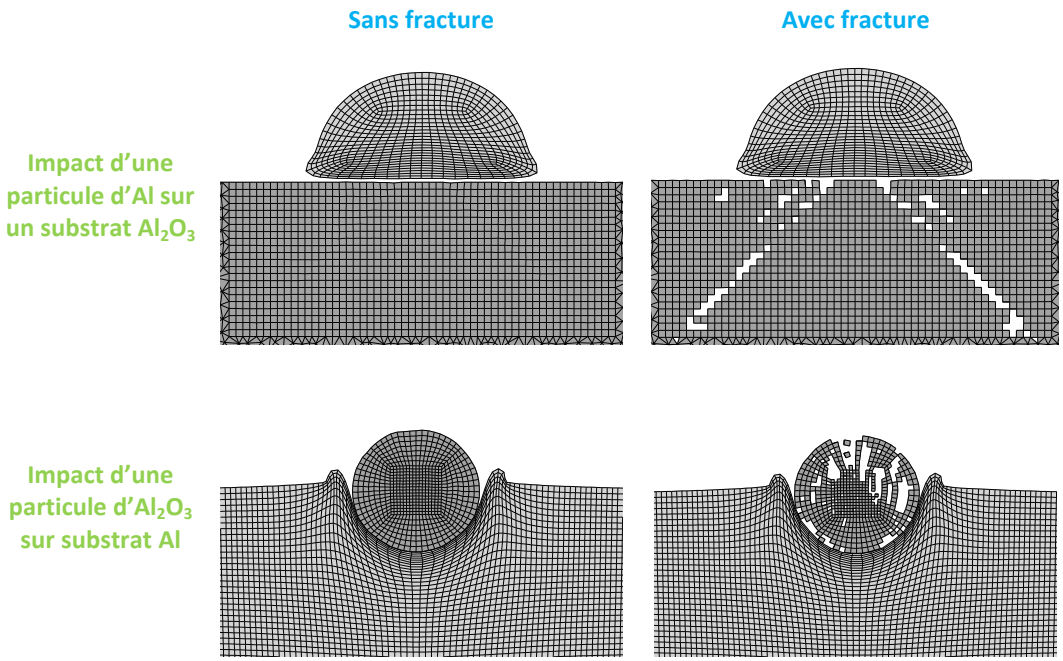


Figure 5-14 Exemple de la fissuration de l'alumine.

De même, une déformation plastique de la particule d'alumine est prédit numériquement (figure 5-12). Or cette dernière n'est absolument pas visible expérimentalement (voir la section 4.4 du chapitre 3). Le coefficient $\varepsilon_{f,min}^{p}$ est par défaut nul (eq. 5-21). Imposer une valeur strictement positive à ce coefficient, diminue la déformation de la particule d'alumine de 7% à moins de 1% (figure 5-15). La valeur choisie pour $\varepsilon_{f,min}^{p}$ n'a par contre aucune influence sur le taux d'enfoncement tant qu'elle est strictement supérieure à 0. Elle est donc fixée à 1 dans la suite du manuscrit.

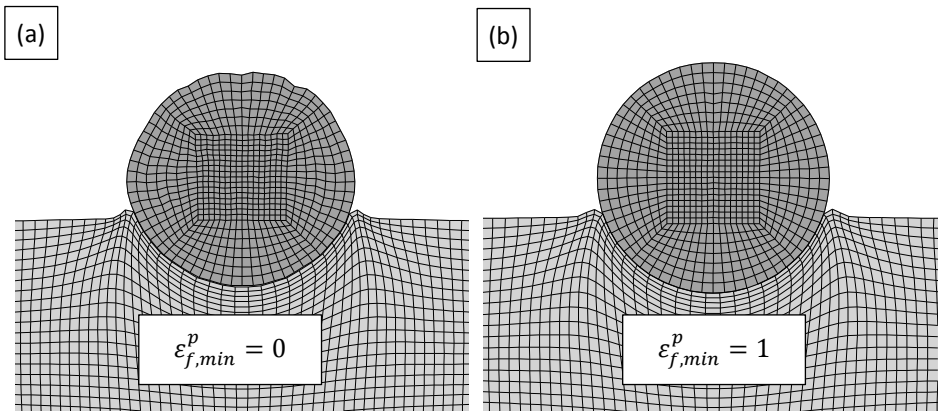


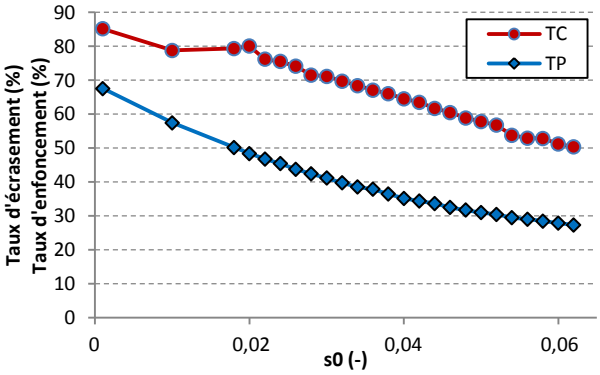
Figure 5-15 Morphologie de la particule d'Al_2O_3 après impact sur un substrat Al en fonction du coefficient $\varepsilon^p_{f,min}$.

2.2.2.3. Influence du modèle de l'aluminium

Dans ce paragraphe, des simulations d'impact d'Al/Al_2O_3 et d'Al_2O_3/Al sont réalisées. Elles sont respectivement comparées avec les résultats expérimentaux au travers du taux d'écrasement, TE, et du taux d'enfoncement, TP.

L'enfoncement d'une particule d'alumine est indépendant des coefficients utilisés pour le modèle JH2 (voir le paragraphe précédent). Une nouvelle optimisation des paramètres du modèle de l'Al est donc requise. Le paramètre s_0, la contrainte de saturation à 0K du modèle de PTW, est identifié comme le paramètre critique. Il influe notamment sur les valeurs de TE et TP (figure 5-16).

Pour des valeurs faibles de ce paramètre (de l'ordre de 0,22), le TP de la particule d'Al_2O_3 dans le substrat d'aluminium correspond au TP mesuré expérimentalement, respectivement 47% et 47±15% (figure 5-16.a). En revanche, le TE de la particule d'Al ne correspond pas au TE expérimental, respectivement 76% contre 53±9%. Lorsque ce paramètre augmente, l'Al se déforme moins avec un TE plus élevé donc. Cependant, l'Al_2O_3 s'enfonce plus difficilement dans l'Al, son TP diminuant. Lorsque ce paramètre atteint la valeur de 0,054, le TE de l'Al est de 53%, ce qui correspond aux résultats expérimentaux (53±9%) alors que le TP de l'Al_2O_3 a diminué à 30%, ce qui est plus éloigné de la valeur expérimentale (47±15%).



		s_0 (-)	TE (%)	TP (%)
Expérimental	-	-	53±9	47±15
Simulation	Impact Al	0,054	54	30
	Compromis	0,044	62	34
	Impact Al_2O_3	0,022	76	47

Figure 5-16 (a) Influence du paramètre s_0 sur le taux d'écrasement de la particule d'aluminium et sur le taux d'enfoncement de la particule d'alumine et (b) valeurs optimisées de ce paramètre en fonction de l'impact considéré.

Le paramètre s_0 dépend de la vitesse de sollicitation de l'aluminium et de son écrouissage. En effet, lorsque l'aluminium entre en collision avec l'alumine, la particule n'est initialement pas écrouie mais subit une grande déformation en très peu de temps (quelques dizaines de nanosecondes). En revanche, lorsque l'aluminium joue le rôle de substrat, il est fortement écrouie (car déjà projeté par cold spray, puis poli) et se déforme moins. Trois valeurs sont donc proposées pour ce paramètre (figure 5-16.b). La première valeur est idéale pour l'impact d'une particule d'Al sur un substrat Al_2O_3. La troisième est idéale pour l'impact d'une particule d'Al_2O_3 sur un substrat Al. La deuxième valeur est un compromis entre les deux simulations d'impact. Suivant le rôle de l'aluminium (particule ou substrat), la première ou la troisième valeur sont privilégiées dans la suite du manuscrit. Deux jeux de paramètres différents du modèle PTW sont donc utilisés pour l'aluminium en fonction de son rôle (substrat ou particule).

2.2.3. Modèle matériau de l'acier

Le modèle de Johnson-Cook suffit pour décrire le comportement de l'acier. Des paramètres de ce modèle pour un acier proche de celui de cette étude (tableau 5-8), sont proposés dans les travaux de Forni et al. [FOR16-1]. Le taux d'écrasement d'une particule d'Al sur un substrat plan en acier nu n'a pu être mesuré. En effet, le substrat en acier est soit plan et recouvert d'une couche de calamine (substrat BL), soit rugueux et nu (substrat G). Le modèle de JC pour l'acier ne peut donc être validé par les splats expérimentaux. Les morphologies des splats numériques (figure 5-17) et des splats expérimentaux obtenus sur substrat BL et sur substrat G (voir la section 4.2 du chapitre 3), sont néanmoins comparables.

Tableau 5-8 Paramètres de Johnson-Cook pour la simulation par MEF de l'acier.

	Symbole	Description	Acier
Réf.			[FOR16-1] [FOR16-2]
Modèle de Johnson-Cook (JC)	A	limite d'élasticité (MPa)	448
	B	coefficient d'écrouissage linéaire (MPa)	782
	C	coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (-)	0,0247
	m	coefficient d'adoucissement thermique (-)	1,0
	n	coefficient d'écrouissage non linéaire (-)	0,562
	$\dot{\varepsilon}_0$	vitesse de déformation de référence (s^{-1})	1
	T_f	température de fusion (K)	1793
	T_0	température de référence (K)	298

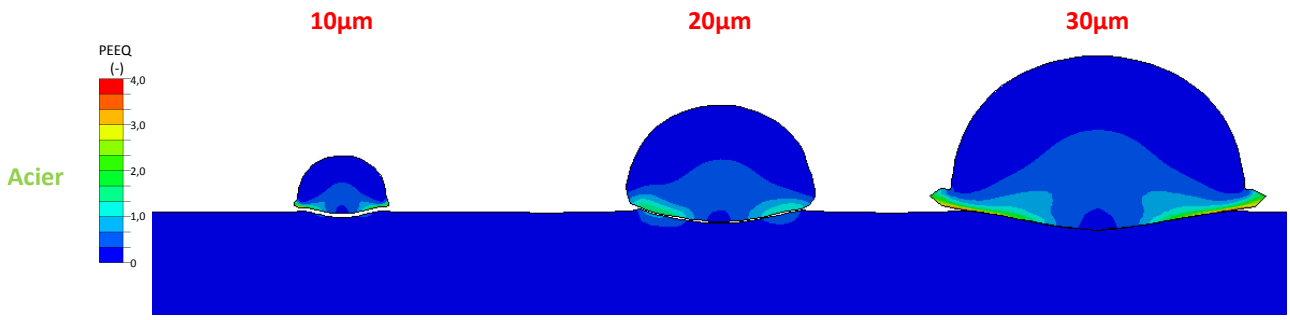


Figure 5-17 Morphologie des splats d'Al après impact sur un substrat en acier plan en fonction du diamètre initial de la particule.

2.2.4. Conclusion sur les modèles matériau

Le modèle viscoplastique de Johnson-Cook est un modèle simple qui permet d'obtenir un ordre de grandeur de la déformation de la particule à l'impact, proche de l'expérimental (voir la section 4.3 du chapitre 3). Néanmoins, ces splats présentent systématiquement des jets de matière, contrairement aux splats expérimentaux. Le modèle PTW améliore la modélisation de l'impact d'une particule d'aluminium, notamment la morphologie des splats.

Le modèle de Johnson-Holmquist permet de décrire complètement le comportement d'une céramique en cas de sollicitation dynamique. Les différents paramètres de ce modèle ont été optimisés. La fissuration de la céramique est ajustable grâce aux paramètres D1, D2 et FS. L'enfoncement de l'alumine dans le substrat d'aluminium dépend du paramètre s_0 du modèle PTW de l'aluminium. Ce paramètre est critique pour les deux types d'impacts, Al/Al_2O_3 et Al_2O_3/Al. Deux valeurs de ce paramètre sont retenues, en fonction du rôle de l'aluminium (substrat ou particule).

2.3. Influence des paramètres d'impact

Différents paramètres d'impact, c'est-à-dire la vitesse de la particule et les températures de la particule et du substrat, sont déterminés expérimentalement (voir la partie 5 du chapitre 3). Ils sont entrés dans le modèle numérique d'impact. Néanmoins, ils peuvent influer sur la morphologie de la particule après impact et son écrasement ou son enfoncement. La sensibilité du modèle à ces paramètres est présentée dans cette partie.

2.3.1. Effet de la vitesse et du diamètre de la particule

Le diamètre de la particule influe peu sur le TE de la particule d'Al alors la vitesse d'impact de la particule influe beaucoup sur le TE (figure 5-18.a).

L'augmentation de la vitesse initiale de la particule céramique entraîne un plus grand enfoncement de cette particule dans le substrat d'aluminium (figure 5-18.b). Cette augmentation est d'autant plus élevée que le diamètre de la particule est faible. En effet, elle est quasiment linéaire pour les particules grossières (80µm) alors qu'elle suit une loi de type carré pour les particules plus fines (10µm).

En conclusion, le TE d'une particule molle sur substrat dur dépend principalement de sa vitesse d'impact. Le TP d'une particule dure dans un substrat mou dépend de sa vitesse et de son diamètre.

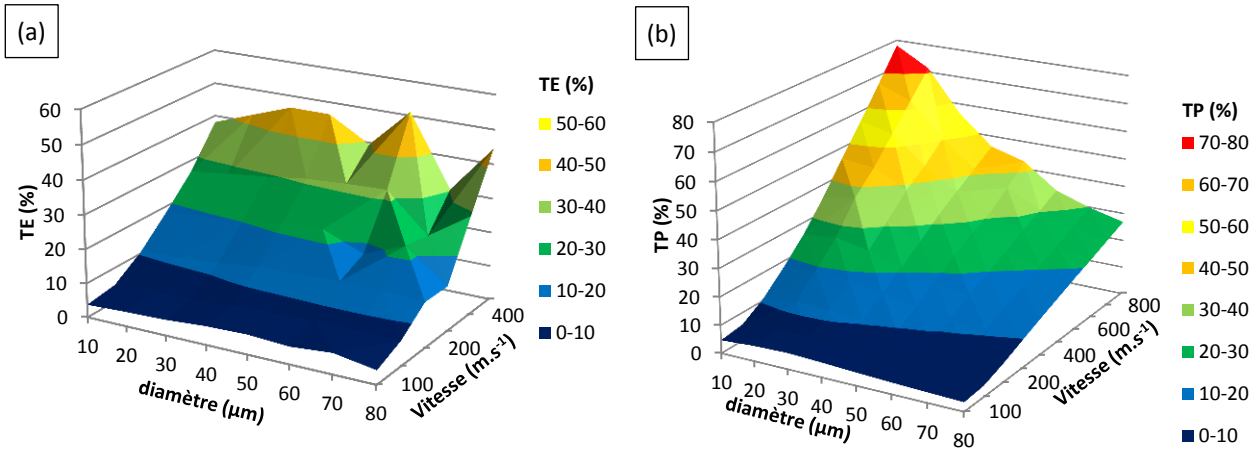


Figure 5-18 Influence du diamètre et de la vitesse d'impact de la particule sur le taux d'écrasement d'une particule d'Al sur un substrat d'alumine et le taux d'enfoncement d'une particule d'Al_2O_3 dans un substrat d'aluminium.

2.3.2. Effet de la température de la particule et du substrat

Le taux d'écrasement et le taux d'enfoncement sont tracés (figure 5-19) en fonction de la température de la particule (en bleue) et de celle du substrat (en rouge).

Le taux d'écrasement de la particule d'Al ne dépend que de la température de la particule. L'augmentation de cette dernière augmente la déformation de la particule donc son écrasement. Le taux d'enfoncement de la particule d'Al_2O_3 dépend linéairement de la température du substrat Al. Elle est indépendante de la température de la particule d'alumine. Ces observations sont cohérentes avec les modèles matériau choisis. La température est prise en compte dans le modèle matériau de l'Al mais pas dans celui de l'Al_2O_3.

Enfin, lorsque la température du substrat d'aluminium augmente ou lorsque la température de la particule d'aluminium augmente, les TE et TP obtenus respectivement, sont dans l'incertitude des valeurs expérimentales (respectivement 47±15% et 53±9%). L'influence de ces températures peut donc être négligée.

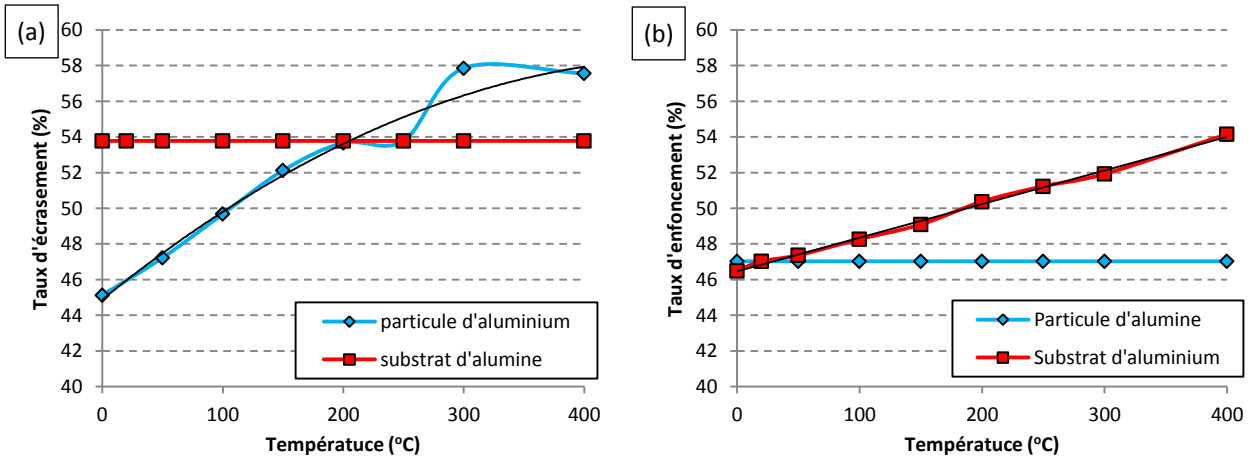


Figure 5-19 Effet de la température de la particule et du substrat sur le taux d'écrasement d'une particule d'Al sur un substrat en aluminium et le taux d'enfoncement d'une particule d'Al_2O_3 dans un substrat d'aluminium.

2.4. Influence des paramètres du modèle

2.4.1. Dimensions du modèle d'impact

La simulation en 2D et celle en « faux 3D » sont comparées au travers la collision d'Al/Al_2O_3 (figure 5-20). Les jets de matière sont inexistants dans la simulation en « faux 3D » alors qu'ils sont visibles sur la simulation en 2D. L'écrasement de la particule est ainsi plus élevé dans la simulation 2D (54%) que dans la simulation en « faux 3D » (47%). Cette différence peut s'expliquer par une prise en compte différente des phénomènes de contact entre les deux modèles, notamment du cisaillement adiabatique qui est à l'origine des jets de matière.

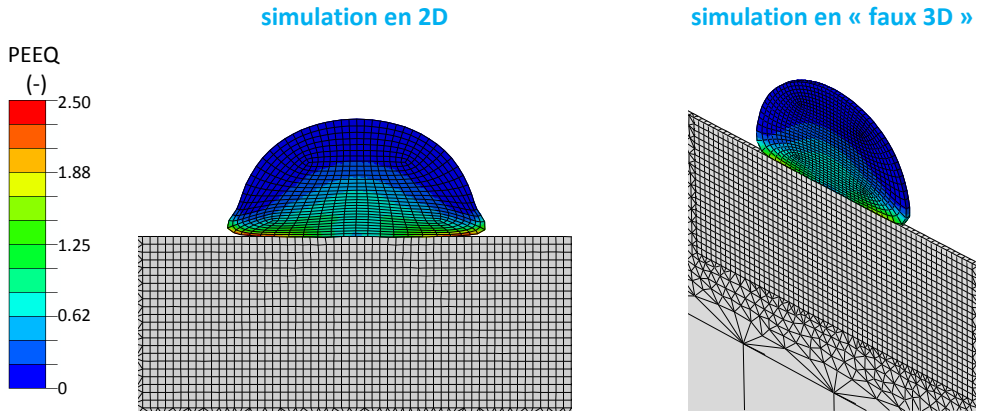


Figure 5-20 Modélisation en 2D et en « faux 3D » de la collision d'une particule d'Al sur un substrat Al_2O_3 plan.

2.4.2. Maillage et remaillage

Le maillage de la particule est déterminé par son diamètre selon la relation (eq. 5-2). Pour vérifier la pertinence de cette relation, plusieurs simulations d'impact de particules élémentaires, sont réalisées avec des tailles de maillage m différentes (figure 5-21) et une agressivité du remaillage c plus ou moins élevée (voir le paragraphe 1.1.4 de ce chapitre). Ces deux paramètres ont très peu d'influence sur le TE de la particule d'Al sur substrat Al_2O_3 ou sur le TP de la particule d'Al_2O_3 dans le substrat Al. Les écarts observés sont dans l'incertitude de ceux mesurés expérimentalement. Une faible augmentation du remaillage augmente les jets de matière de l'aluminium à l'impact, qu'il soit particule ou substrat.

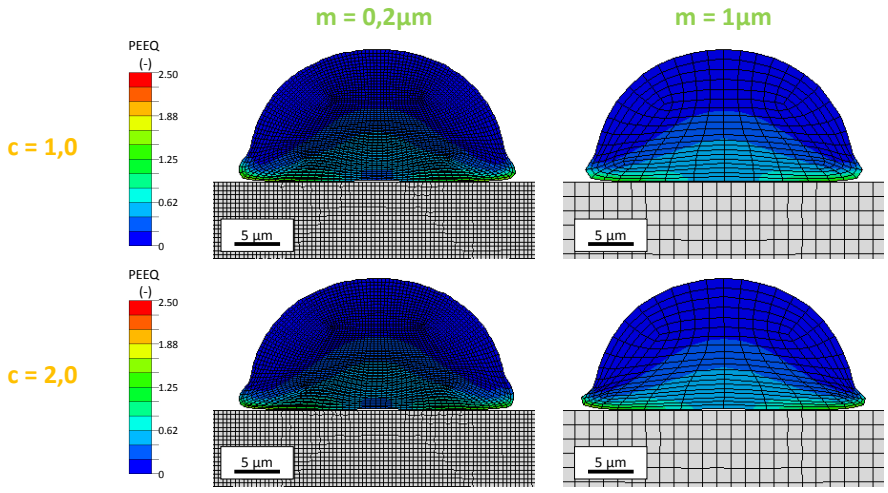


Figure 5-21 Morphologies des splats d'aluminium sur substrat en alumine en fonction de la taille de la maille m et de l'agressivité du remaillage c.

Pour minimiser l'énergie perdue, il est nécessaire d'adopter une taille de maille de 0,6µm, et ce indépendamment de l'impact considérée (figure 5-22.a). Ce minimum correspond à celui calculé par la relation (eq. 5-2). L'augmentation de l'agressivité du remaillage c entraîne une augmentation de l'énergie perdue (figure 5-22.b). Néanmoins, lorsque c est compris entre 0 et 1, certaines simulations ne convergent pas à cause d'une distorsion trop

élevée d'éléments. Ce paramètre est ainsi fixé à 1, qui est un compromis entre la convergence du modèle et le remaillage agressif pour conserver le raffinement du maillage.

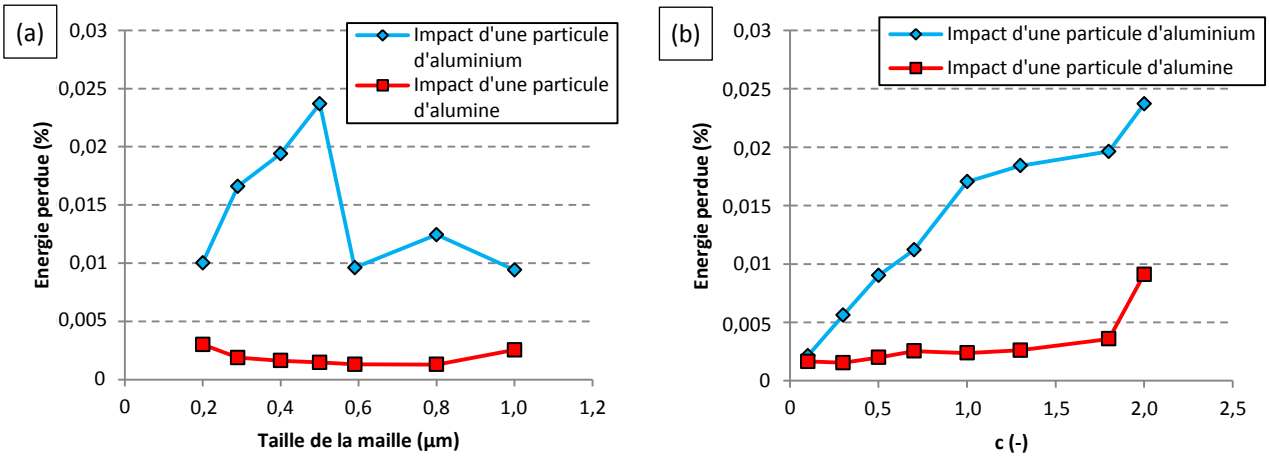


Figure 5-22 Energie perdue lors de l'impact d'une particule d'Al sur un substrat Al_2O_3 et d'une particule d'Al_2O_3 sur un substrat Al, en fonction (a) de la taille de la maille m et (b) de l'agressivité du remaillage c.

2.4.3. Effet du frottement

La force de frottement τ suit une loi de Coulomb suivant l'équation (eq. 5-1). Elle ne peut pas dépasser une valeur maximale τ_{max} fixée à 0,95GPa (voir le paragraphe 1.1.2 de ce chapitre). Cette limite maximale est changée pour étudier son influence sur l'écrasement d'une particule d'Al sur un substrat Al_2O_3 (figure 5-23.a) et sur l'enfoncement d'une particule d'Al_2O_3 dans un substrat Al (figure 5-23.b). L'effet de ce coefficient sur le taux d'écrasement de la particule d'Al et sur le taux d'enfoncement de la particule d'Al_2O_3, peut être considéré comme négligeable. Ce coefficient reste donc fixé à 0,95GPa dans la suite du manuscrit.

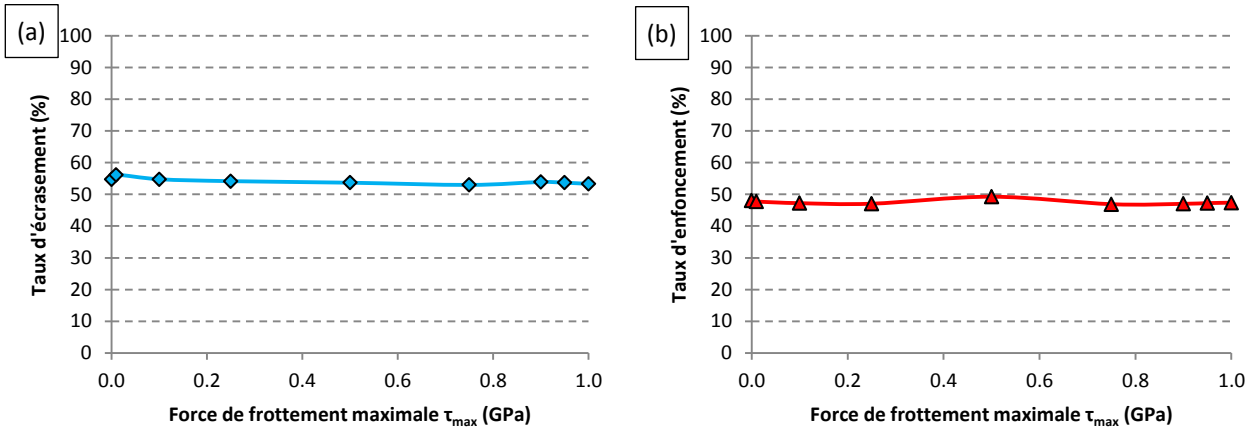


Figure 5-23 (a) Taux d'écrasement d'une particule d'Al sur un substrat Al_2O_3 et (b) taux d'enfoncement d'une particule d'Al_2O_3 dans un substrat Al en fonction de la force de frottement maximale.

2.5. Conclusion sur les simulations d'impact de particule élémentaire

Cette partie montre la détermination des paramètres de plusieurs modèles matériau, à partir de l'impact d'une particule élémentaire sur un substrat plan. Plusieurs modèles matériau sont confrontés, PTW contre JC pour l'aluminium, et « élasto-fragile » contre JH2 pour l'alumine. Les résultats obtenus par simulation numérique sont vérifiés par comparaison avec les résultats expérimentaux du chapitre 3. Les coefficients des modèles de PTW et JH2, utilisés respectivement pour modéliser les comportements à l'impact de l'aluminium et de l'alumine, sont résumés dans le tableau 5-9 et le tableau 5-10. Le comportement différent de l'aluminium en tant que particule ou substrat est pris en compte. De même, la fissuration de l'alumine peut être activé ou non.

En plus de la détermination de ces paramètres, cette partie montre l'influence de plusieurs paramètres du modèle, comme les paramètres d'impact et certains paramètres du modèle. Les modèles en 2D et en « faux 3D » sont comparés. Ces deux types de modèles donnent des résultats semblables, bien que le modèle en « faux 3D » demande des ressources et des temps de calcul plus grands. L'effet du remaillage est aussi montré dans cette partie.

Tableau 5-9 Paramètres optimisés du modèle de Preston-Tonks-Wallace pour la simulation par MEF de l'aluminium.

Symbole		Description	Al_PTW particule	Al_PTW substrat
Modèle de Preston-Tonks-Wallace	γ	coefficient de la sensibilité à la vitesse de déformation (-)	1,522 x 10^{-4}	1,522 x 10^{-4}
	θ	vitesse d'écrouissage (-)	0,0529	0,0529
	d	constante d'écrouissage (-)	3,0	3,0
	κ	coefficient de dépendance à la température	0,137	0,137
	s_0	contrainte de saturation à 0K (-)	**0,054**	**0,022**
	s_∞	contrainte de saturation à la température de fusion (-)	0,00791	0,00791
	y_0	contraintes à la limite d'élasticité à 0K (-)	9,42 x 10^{-3}	9,42 x 10^{-3}
	y_∞	contraintes à la température de fusion (-)	5,66 x 10^{-3}	5,66 x 10^{-3}
	y_1	coefficient de vitesse de déformation moyenne (-)	14,2 x 10^{-3}	14,2 x 10^{-3}
	y_2	exposant de vitesse de déformation moyenne (-)	0,40	0,40
	s_1	paramètre matériau (-)	0,23	0,23
	D	paramètre matériau du cisaillement (GPa)	4,45	4,45
	T_0	température de référence du cisaillement (K)	248,5	248,5
	M_a	masse atomique (kg.at.$^{-1}$)	4,48 x 10^{-26}	4,48 x 10^{-26}

Tableau 5-10 Paramètres de Johnson-Holmquist pour la simulation par MEF de l'alumine.

Symbole		Description	JH2_1 sans fracture	JH2_2 avec fracture
Modèle de Johnson-Holmquist (JH2)	A	coefficient d'écrouissage linéaire du matériau intact (-)	0,88	0,88
	N	coefficient d'écrouissage non linéaire du matériau intact (-)	0,64	0,64
	B	coefficient d'écrouissage linéaire du matériau fracturé (-)	0,28	0,28
	M	coefficient d'écrouissage non linéaire du matériau fracturé (-)	0,6	0,6
	C	coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (-)	0,007	0,007
	$\acute{\varepsilon}_0$	vitesse de déformation de référence (s^{-1})	1	1
	T	résistance à la traction (GPa)	0,462	0,462
	σ_{Fmax}	résistance normée à la fracture (-)	10000	10000
	HEL	limite d'élasticité Hugoniot (GPa)	7	7
	p_{HEL}	pression à HEL (GPa)	1,46	1,46
	β	facteur de gonflement (-)	1	1
	D1	coefficient d'endommagement (-)	0,01	0,01
	D2	coefficient d'endommagement (-)	0,7	0,7
	K1	module d'élasticité isostatique (GPa)	231	231
	K2	constante de pression (GPa)	-160	-160
	K3	constante de pression (GPa)	2774	2774
	FS	« fracture strength »	**0**	**0,2**
	$\varepsilon^p_{f,max}$	déformation plastique équivalente maximale (-)	1,2	1,2
	$\varepsilon^p_{f,min}$	déformation plastique équivalente minimale (-)	1,0	1,0

3. Porosité d'interface et adhérence

La porosité d'interface est difficilement observable et quantifiable directement. Sa présence entraîne néanmoins une diminution de la surface de contact entre le substrat et le dépôt. Elle nuit donc à l'adhésion du dépôt sur le substrat, notamment à son ancrage mécanique et son adhésion métallurgique. Cette porosité est quantifiée de manière indirecte grâce aux résultats d'un essai d'adhérence par plot collé (voir la partie 2 du chapitre 4). Cependant, seulement une approche qualitative est adoptée dans le chapitre 4. Une quantification du lien entre porosité d'interface et adhérence du dépôt est proposée dans cette partie grâce à la simulation de l'essai de plot collé, comme présenté dans d'autres travaux [FER16, NAS17]. Cette simulation a pour objectif de prédire la contrainte liée à la déformation du dépôt en fonction de la morphologie de l'interface dépôt/substrat.

La première section de cette partie s'attache à décrire le modèle numérique de décollement du dépôt. L'effet des dimensions géométriques du modèle étudié est détaillé dans la deuxième section de cette partie. La troisième section essaie de déterminer la part de l'ancrage mécanique et de la liaison métallurgique à l'adhérence globale du dépôt. Enfin, l'effet de la porosité d'interface sur l'adhérence du dépôt est quantifié dans la dernière section de cette partie.

3.1. Simulation d'adhérence sur substrat rugueux

3.1.1. Description du modèle

Un modèle numérique de décollement en « faux 3D » est utilisé pour simuler l'adhérence d'un dépôt sur un substrat (figure 5-24.a). L'épaisseur de la tranche dans la direction z est fixée à 10µm. Bien que le modèle soit du « faux 3D », seulement la face présentant le profil de rugosité étudié, est montré dans le reste du chapitre par souci de clarté.

Ce modèle est constitué d'un substrat encastré et d'un dépôt (figure 5-24.a). Un profil de rugosité, extrait par analyse d'image à partir d'images MEB (voir le paragraphe 1.1.3 de ce chapitre), constitue l'interface dépôt/substrat. Cette dernière est placée suivant x. Plusieurs profils sont extraits par cette méthode. La rugosité de chaque profil est quantifiée par analyse d'image. Aucune adhésion n'est supposée entre le dépôt et le substrat dans un premier temps. Le substrat et le dépôt mesure la même longueur que l'interface dans la direction x. Leur hauteur dans la direction y est aussi fixée à 200µm. Aucune rotation du dépôt et du substrat n'est autorisée. Le dépôt ne peut se déplacer que dans la direction y avec une vitesse de 0,1mm.s^{-1}. Le modèle de Johnson-Cook est utilisé pour l'acier (tableau 5-8). Les vitesses de déformation des matériaux sont moins élevées que pour des simulations d'impact. Plusieurs modèles matériau sont, de nouveau, comparés dans cette partie pour modéliser le dépôt aluminium (voir le paragraphe 3.1.2 de ce chapitre).

Le maillage est constitué majoritairement d'éléments cubiques C3D8R et minoritairement d'éléments prismatiques triangulaires C3D6. L'usage de ces deux types d'éléments permet un maillage raffiné proche de l'interface dépôt/substrat. La taille de la maille est fixée à 10µm. A la fin du calcul, la contrainte σ_{22} ou σ_{yy} ou S22 dans Abaqus/Explicit©, est intégrée sur l'ensemble des éléments de la surface libre du dépôt. Cette contrainte est tracée en fonction du temps. Elle atteint un maximum lorsque le dépôt rompt. Ce maximum représente l'adhérence du dépôt (figure 5-24.b). La durée de l'essai est très courte (de l'ordre de 10^{-6}s), ce qui requiert un calcul avec Abaqus/Explicit© en formulation lagrangienne.

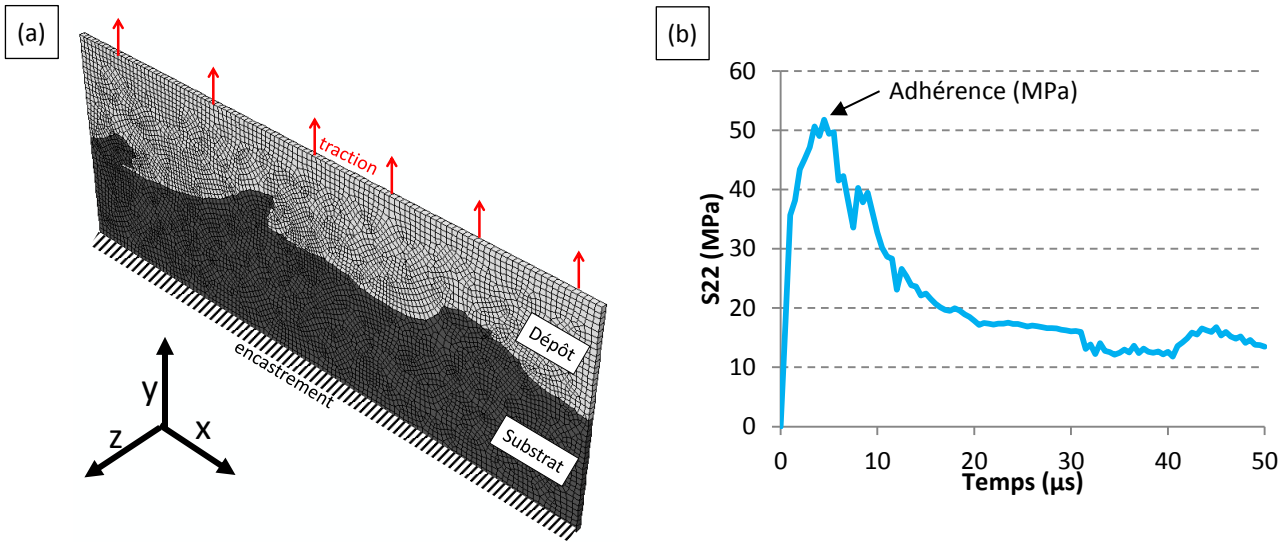


Figure 5-24 (a) Principe du modèle numérique de décollement utilisé pour simuler l'essai de plot collé, et (b) graphique représentant l'évolution de la contrainte σ_{22} à la surface libre du dépôt en fonction du temps de l'essai.

3.1.2. Modèle matériau

Plusieurs modèles matériau pour l'aluminium sont comparés, Al PTW substrat (tableau 5-9), Al PTW particule (tableau 5-9) et, Al_JC3 (tableau 5-5). Un petit profil de rugosité (280µm de long) est sélectionné pour cette comparaison (figure 5-25). L'adhérence obtenue, le temps de calcul et le champ des contraintes S22 sont résumés sur

la figure 5-26. Une localisation des contraintes est observée et ce indépendamment du modèle matériau utilisé. Elle est causée par l'ancrage mécanique du dépôt dans l'aspérité du substrat.

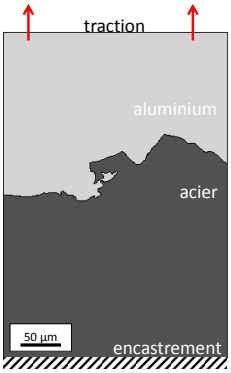


Figure 5-25 Système dépôt-substrat modélisé numériquement pour simuler l'essai de plot collé.

Les deux jeux de paramètres du modèle PTW donnent des adhérences comparables, voisines de 20MPa (figure 5-26). Le modèle de Johnson-Cook avec les coefficients Al_JC3 permet d'obtenir une adhérence deux fois supérieure, proche des adhérences mesurées expérimentalement (voir la partie 2 du chapitre 4). En revanche, l'incertitude sur cette adhérence est aussi beaucoup plus élevée avec le modèle de JC qu'avec le modèle de PTW. Ce dernier permet de bien modéliser le comportement d'un matériau sur des plages de vitesse de déformation élevée. Il requiert néanmoins une calibration assez fine (voir le paragraphe 2.2.2.3 de ce chapitre). Le modèle de Johnson-Cook peut être utilisé sur un intervalle de vitesse de déformation plus étendue, avec une calibration plus grossière des coefficients du modèle. Expérimentalement, l'adhérence du dépôt d'Al sphérique est de 55±5MPa. L'adhésion du dépôt sur le substrat dépend de l'ancrage mécanique (pris en compte dans par le modèle matériau et la rugosité du substrat) et l'adhésion métallurgique (non pris en compte). La part de chacune de ces deux types de liaisons dans l'adhérence globale du dépôt reste inconnue. Il est donc difficile de décider quel modèle est le plus proche de l'expérience. La sélection du modèle matériau est réalisée suivant la ressource de calcul demandée. L'utilisation du modèle Al_JC3 permet de diviser le temps de calcul par deux au minimum. C'est donc ce modèle qui est utilisé dans la suite du manuscrit pour les simulations d'adhérence.

	Al_JC3	Al_PTW particule	Al_PTW substrat
Adhérence (MPa)	52±27	21±8	19±7
Temps de calcul (min)	34	72	93

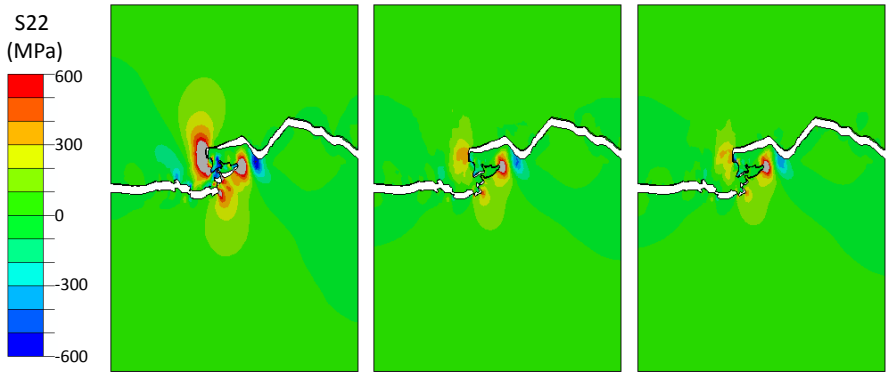


Figure 5-26 Adhérence et champ des contraintes en fonction du modèle matériau de l'aluminium.

3.2. Effet d'échelle

D'après le paragraphe précédent, les aspérités du substrat permettent une localisation des contraintes lors de l'essai d'adhérence donc un ancrage mécanique. Or cette ancrage mécanique dépend de la densité d'aspérités concaves de l'interface dépôt/substrat (voir le paragraphe 2.3.2 du chapitre 4) et des dimensions du dépôt et du substrat. Cette partie montre ainsi l'effet d'échelle sur la simulation numérique de l'essai d'adhérence.

3.2.1. Effet de la largeur du profil du substrat

Plusieurs profils de substrats sont extraits à partir d'images MO et MEB. Leur largeur et leur rugosité sont données dans le tableau 5-11. Le profil 1 est court, il permet une approche locale du phénomène d'ancrage mécanique. Les profils 2 et 3, plus longs, donnent une approche plus globale de l'adhérence. L'adhérence obtenue par simulation numérique n'est pas proportionnelle au Ra des profils de rugosité. En revanche, elle augmente fortement lorsque la longueur du profil diminue. Elle est de 52±27MPa pour le profil 1 de 280µm contre 22±20MPa pour le profil 3 de 1250µm. La durée des calculs numériques augmentent aussi fortement avec la largeur du profil passant de 34min pour le profil 1 à 730min pour le profil 3.

Tableau 5-11 Caractéristiques des profils de rugosité étudiés et adhérence obtenue par calcul numérique.

	Profil 1	Profil 2	Profil 3
Largeur du substrat (µm)	280±10	500±20	1250±20
Ra (µm)	54±5	14±2	14±2
Adhérence (MPa)	52±27	39±27	22±20
Temps de calcul (min)	34	46	730

Les différents profils sont comparés après rupture par l'essai simulé de plot collé (figure 5-27). Un seul point d'ancrage est visible sur chaque profil. Le profil 1 est compris dans le profil 3. La contrainte S22, est quasiment homogène dans chaque profil de rugosité. Seuls les points d'ancrage mécanique présentent une contrainte S22 localement plus élevée. Ce sont les facteurs de l'adhérence mécanique du dépôt. Lorsque la longueur du dépôt augmente, l'effet du point d'ancrage sur l'adhérence diminue.

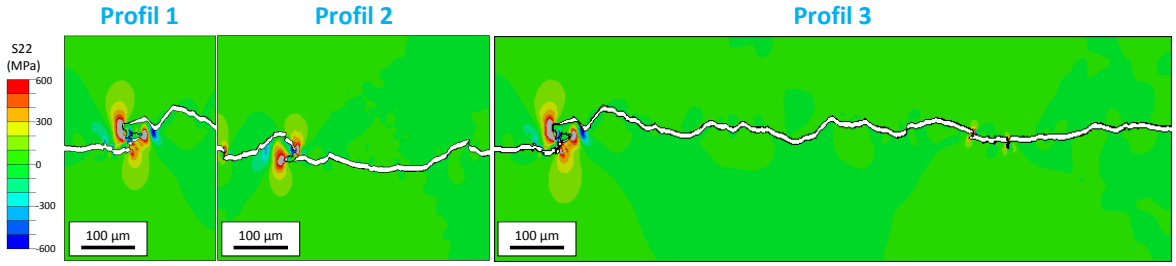


Figure 5-27 Simulations du décollement d'un dépôt par plot collé réalisées à partir de plusieurs profils de substrat.

3.2.2. Effet de la hauteur

A partir du profil 1 (tableau 5-11 et figure 5-27), plusieurs valeurs de hauteur du substrat et du dépôt, sont retenues (figure 5-28). Le choix du profil 1 pour ces simulations s'explique par la faible longueur de ce profil de rugosité, ce qui limite les temps de calcul. Le champ de contrainte S22 autour du point d'ancrage mécanique, est indépendante des dimensions du substrat et de celles du dépôt. En revanche, la zone affectée par la déformation peut être coupée si ces hauteurs sont trop faibles. Par exemple, lorsque le dépôt est fin (100µm), toute la zone affectée par la déformation n'est pas prise en compte (figure 5-28).

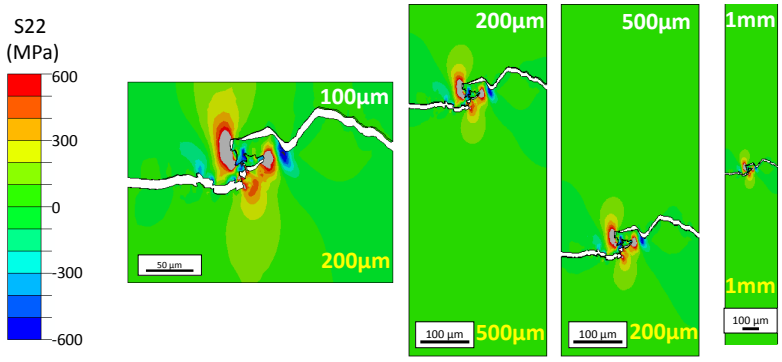


Figure 5-28 Champ de contrainte S22 dans le système dépôt-substrat du profil 1 de rugosité, après traction, en fonction des hauteurs du dépôt et du substrat, respectivement indiquées en blanc et jaune.

La contrainte S22 est tracée en fonction de la hauteur du dépôt et de celle du substrat (figure 5-29) pour le profil 1 (figure 5-27). Une dissymétrie de hauteur entre le dépôt et le substrat n'influe pas sur l'adhérence obtenue. Une augmentation de la hauteur du substrat ou de la hauteur du dépôt, diminue l'adhérence du dépôt. Lorsque les hauteurs du dépôt et du substrat augmentent d'un facteur 10, la contrainte S22 diminue de près de 25% passant de 66MPa à 49MPa. Expérimentalement, la hauteur du dépôt cold spray, est de 200µm environ. Celle du substrat est proche des 6mm. Cette dernière dimension requiert un nombre élevé d'éléments et de longs temps de calcul, même en grossissant le maillage loin de l'interface dépôt/substrat. La hauteur du substrat est donc fixée à 200µm qui est un compromis entre nombre d'éléments et précision sur l'adhérence obtenue.

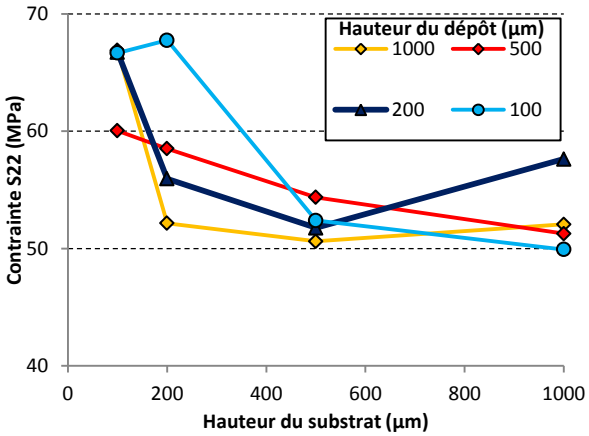


Figure 5-29 Influence de la hauteur du dépôt et de celle du substrat sur l'adhérence pour le profil 1.

3.3. Adhésion du dépôt sur le substrat

Le dépôt cold spray adhère au substrat grâce à deux types de liaisons, l'ancrage mécanique et l'adhésion métallurgique. L'influence de ces liaisons sur l'adhérence du dépôt cold spray d'aluminium sur un substrat en acier, est détaillée dans cette section.

3.3.1. Ancrage mécanique

L'adhérence de plusieurs profils de 1250µm de long est déterminée à l'aide de la simulation numérique (figure 5-30). Le profil (a) correspond au profil 3 du paragraphe 3.2.1 de ce chapitre. Le profil (b) a une rugosité moyenne Ra supérieure à celui des profils (a) et (c) pour une adhérence inférieure. De même, les profils (a), (c) et (d) ont des rugosités moyennes différentes pour une adhérence identique, proche de 22MPa. La rugosité moyenne n'est pas le bon paramètre pour expliquer l'ancrage mécanique. Ce type d'adhésion provient des concentrations de contraintes locales. Ces dernières sont causées par des aspérités concaves (indiquées par des flèches noires sur la figure 5-30). En effet, le profil (a) possède une grande aspérité concave et deux petites. Le profil (c) possède 5 petites aspérités concaves et le profil (d) possède 3 aspérités de taille moyenne.

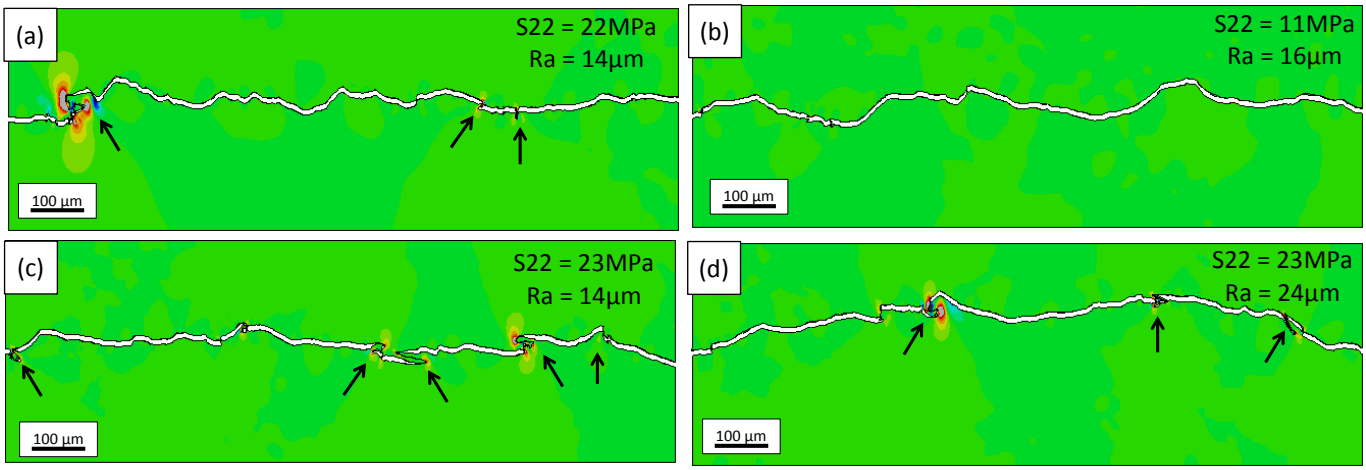


Figure 5-30 Champ de contrainte S22 dans différents profils de rugosité après simulation du décollement du dépôt. Les flèches noires indiquent les aspérités concaves.

3.3.2. Adhésion métallurgique

Une adhésion métallurgique peut être ajoutée artificiellement entre le dépôt et le substrat. Pour cela, une interaction de type « Cohesive Behavior » [DAS14] est imposée entre eux. Trois coefficients, Knn, Kss et Ktt, définissent l'intensité de l'adhésion dépôt/substrat. Ils peuvent prendre des valeurs différentes mais ils sont fixés à une valeur identique, notée K dans cette étude. L'adhérence obtenue à partir du profil 1 (tableau 5-11 et figure 5-27), est tracée en fonction du logarithme de K (figure 5-31). Elle augmente très peu lorsque K augmente en-dessous de 0,25MPa. Au-delà de 1MPa, l'adhérence du dépôt augmente très rapidement jusqu'à atteindre un plateau à 3700MPa. L'ajout d'une adhésion métallurgique entre le dépôt et le substrat permet donc d'augmenter l'adhérence du dépôt sur le substrat. Le niveau d'adhésion métallurgique entre le dépôt aluminium et le substrat en acier ne peut, en revanche, être déterminé avec exactitude par cette méthode, au vu des incertitudes sur les adhérences simulées.

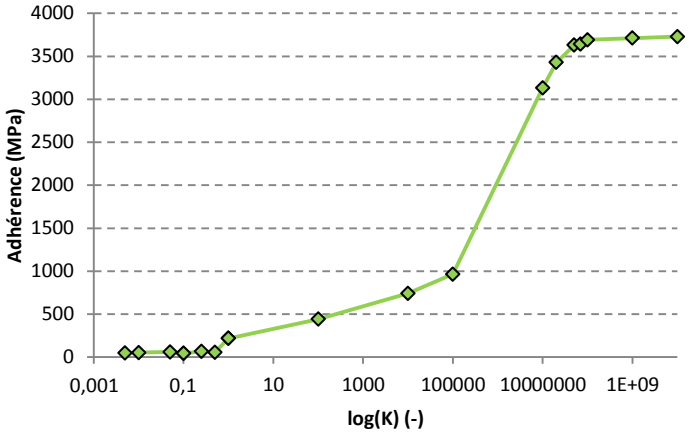


Figure 5-31 Adhérence du dépôt sur le substrat en fonction du logarithme de K.

3.4. Porosité d'interface

Les points d'ancrage mécanique constituent la principale cause d'adhérence des dépôts Al sur substrat G. Si des pores sont présents à l'interface dépôt/substrat au niveau de ces points d'ancrage, l'adhérence est supposée diminuer d'après les résultats du chapitre 4. Pour vérifier cette conclusion, des pores sont ajoutés manuellement à un profil de rugosité (figure 5-32). Le dépôt, le substrat et la porosité d'interface sont respectivement en gris clair, en gris foncé et en blanc sur ces images. Le taux de porosité d'interface, indiqué sur chaque image, est déterminé par analyse d'image.

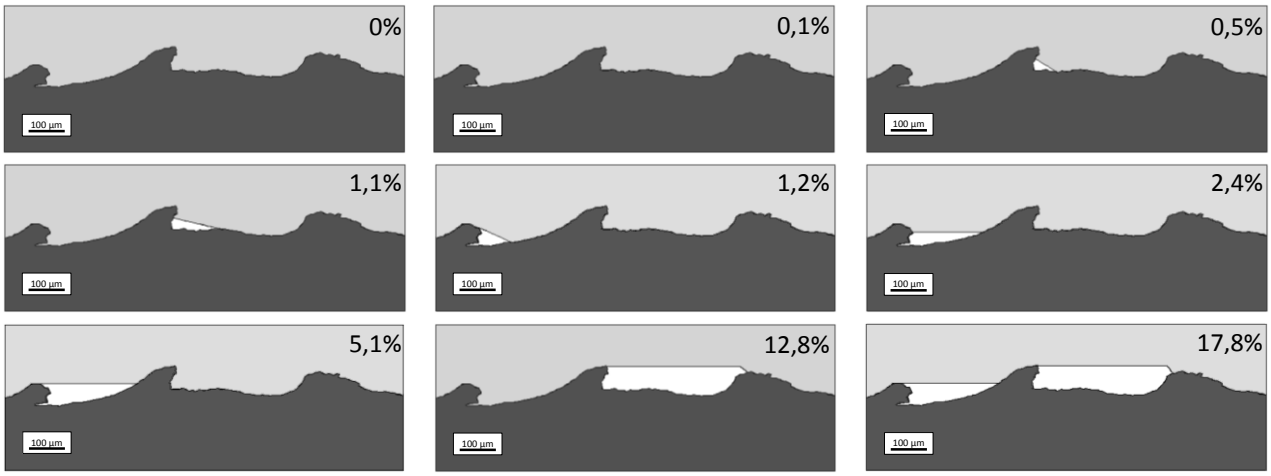


Figure 5-32 Profils de rugosité (état initial) en fonction de la porosité (en blanc) d'interface ajoutée. Le taux de porosité est indiqué en haut à gauche de chaque profil.

L'adhérence mesurée est tracée en fonction de la porosité d'interface (figure 5-33). La conclusion du chapitre 4 se vérifie ainsi numériquement. La présence de porosité au niveau de points d'ancrage mécanique, annule l'effet d'encastrement du dépôt dans le substrat (figure 5-34). La contrainte ne se localise plus en ces points, ce qui diminue localement l'adhérence du dépôt sur le substrat. De plus, deux pores de même taille mais localisés en des points

d'ancrage différents, conduisent à une adhérence identique du dépôt. La présence de pores d'interface au niveau des aspérités concaves, diminue donc l'adhérence globale du dépôt. Un très faible volume de porosité d'interface est d'ailleurs nécessaire pour en entraîner une chute significative, comme le montre la comparaison des résultats de la figure 5-33 et de la répartition spatiale du champ de contrainte S22 (figure 5-34).

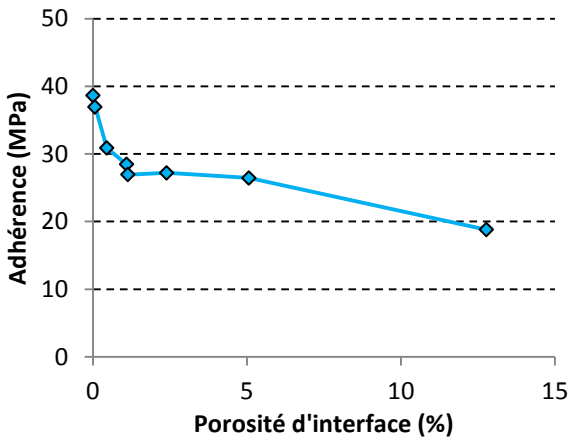


Figure 5-33 Adhérence des dépôts en fonction de la porosité d'interface.

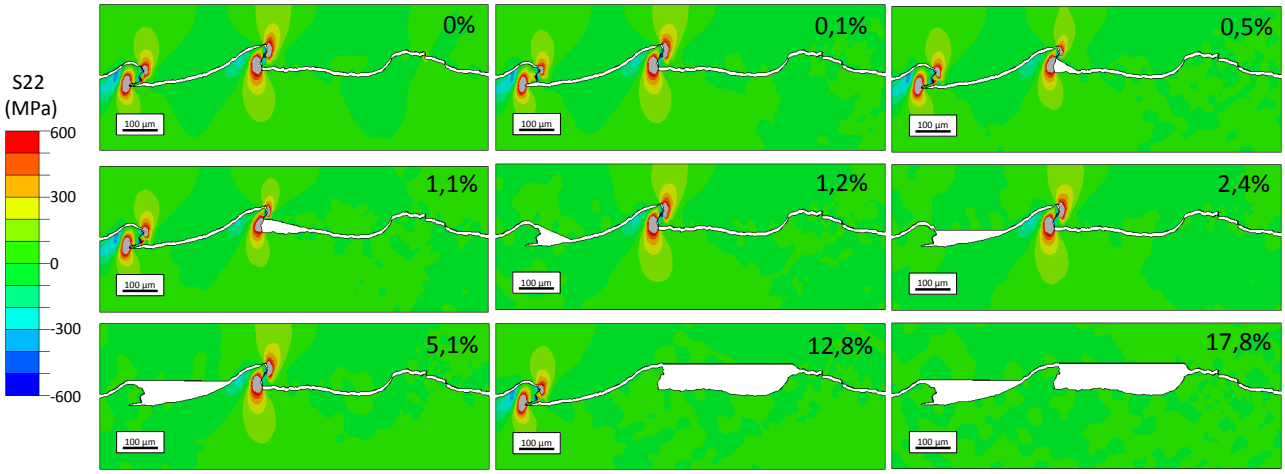


Figure 5-34 Champ de contrainte S22 en fonction de la porosité d'interface rajoutée (état final).

Un pore est rajouté à l'interface dépôt/substrat loin des points d'ancrage mécanique du profil de rugosité (figure 5-35). Après traction du dépôt, une localisation des contraintes est observée au niveau des aspérités concaves du profil de rugosité, similaire à celle du profil initial. L'adhérence mesurée est identique (38MPa) pour le profil initial et le profil avec le pore loin des points d'ancrage. La porosité d'interface n'a donc aucune influence sur l'adhérence du dépôt lorsqu'elle est éloignée des points d'ancrage du profil de rugosité.

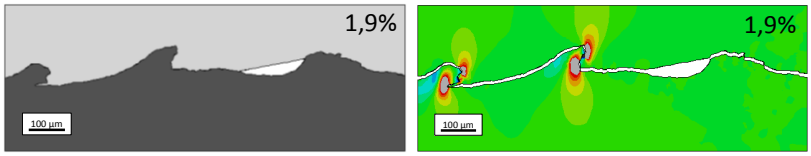


Figure 5-35 Ajout d'une porosité d'interface dans une zone qui n'est pas un point d'ancrage.

3.5. Conclusion sur la porosité d'interface

L'essai d'adhérence par plot collé est modélisé avec succès dans cette partie avec des profils de rugosité expérimentaux importés sous Abaqus/Explicit©. En revanche, l'incertitude élevée sur les résultats obtenus est problématique. Elle est due aux modèles matériau utilisés et aux caractéristiques géométriques des profils de rugosité retenus (longueur, rugosité, hauteur).

Ce type de simulation permet néanmoins de représenter la part de l'adhésion par ancrage mécanique du dépôt sur le substrat et celle de l'adhésion métallurgique. Dans le cas des dépôts cold spray d'aluminium sur acier, l'ancrage mécanique est jugé comme étant majoritaire. La part de chacune des deux types de liaisons à l'adhérence globale du dépôt ne peut, en revanche, être évaluée précisément à cause de l'incertitude élevée. Enfin, cette étude a permis de vérifier qu'un ajout de porosité d'interface aux points d'ancrage mécanique diminue considérablement l'adhérence globale du dépôt. De plus, la présence un pore d'interface dans une autre zone qu'une aspérité d'ancrage, n'a aucun effet sur l'ancrage mécanique du dépôt.

4. Porosité d'enrobage

Pour appréhender les mécanismes d'enrobage des particules d'alumine par des particules d'aluminium, il est nécessaire de comprendre les interactions entre les particules de poudre au cours de la projection. Un modèle numérique est ainsi développé pour modéliser l'enrobage de particules d'alumine par des particules d'aluminium. Les premières étapes de la construction du dépôt cold spray ne sont pas considérées dans cette partie donc le substrat en acier non plus. Toutes les simulations numériques présentées dans cette partie sont des cas modèles.

4.1. Description générale du modèle

Pour modéliser les interactions entre particules, le modèle numérique 2D est utilisé. Une seule particule d'alumine est enrobée. Les particules sont majoritairement sphériques. Les comportements en déformation des particules d'aluminium et du substrat d'aluminium, sont décrits respectivement par les modèles matériau Al PTW particule et Al PTW substrat (tableau 5-9). Pour la particule d'alumine, les deux modèles matériau du tableau 5-10, sont utilisés en fonction de l'activation de la fracture de l'alumine. Dans la majorité des cas, cette dernière n'est pas considérée. Après impact, la déformation plastique équivalente, ou PEEQ dans Abaqus/Explicit© est représentée afin de montrer les déformations locales des particules.

4.2. Effet d'échelle

L'enrobage d'une particule d'alumine par des particules d'aluminium dépend des caractéristiques des particules enrobantes. Des modèles simples sont proposés dans cette section pour appréhender l'effet de la taille, du nombre et de la disposition spatiale des particules enrobantes. Le diamètre de la particule d'alumine est fixé à 20µm dans cette section.

4.2.1. Influence du diamètre des particules enrobantes

Plusieurs enrobages de la particule d'alumine sont tout d'abord effectués avec deux particules d'aluminium de diamètre 10µm, 20µm et 40µm (figure 5-36). Avec des particules de 20µm et de 40µm, la particule d'alumine est parfaitement enrobée. Les particules d'aluminium de 10µm n'enrobent que 70% de la surface de la particule d'alumine. Le diamètre des particules d'aluminium est donc directement lié à la capacité de ces particules à enrober la particule d'alumine. L'enfoncement de la particule d'alumine est identique dans ces trois simulations (environ 57±5%).

Plutôt que d'enrober avec le même nombre de particules, des simulations sont tentées avec le même volume de particules (figure 5-37), soit 16 particules de 10µm, 4 de 20µm et 1 seule de 40µm. Dans ce cas l'enrobage de la particule d'alumine est parfait, et ce indépendamment du diamètre des particules d'aluminium. Néanmoins, l'enfoncement de la particule d'alumine n'est plus identique. Le taux d'enfoncement de la particule d'alumine est de 47±5%, 51±5% et 83±5% lorsqu'elle est enrobée respectivement par 16 particules de 10µm, 4 particules de 20µm et 1 seule particule de 40µm de diamètre.

Ces simulations montrent aussi l'aspect local de la densification par ajout de particule céramique dans un revêtement cold spray. Le substrat est rarement déformé au-delà de 10µm autour de la particule d'alumine. L'enfoncement de cette dernière n'est d'ailleurs jamais de 100%. Elle affleure donc toujours en surface du substrat d'aluminium et nécessite un enrobage par d'autres particules d'aluminium. Cet enrobage se déroule en deux étapes, un premier enfoncement de la particule céramique dans le substrat puis l'enrobage de cette dernière par les particules d'aluminium. Ces dernières augmentent alors l'enfoncement de la particule d'alumine.

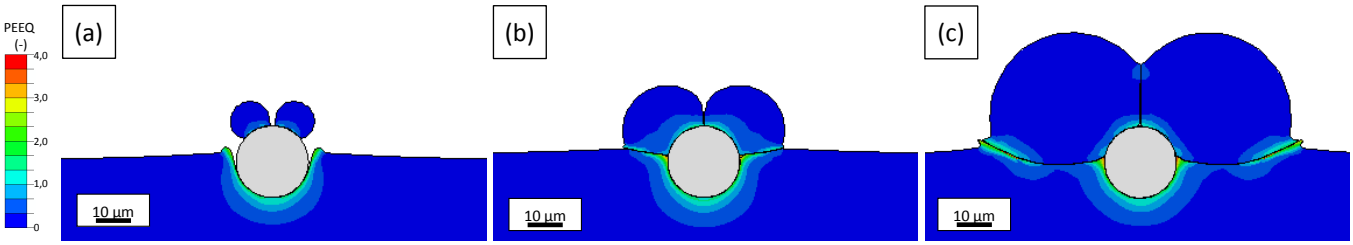


Figure 5-36 Enrobage d'une particule d'Al_2O_3 par deux particules d'Al en fonction de leur diamètre, (a) 10µm, (b) 20µm et (c) 40µm.

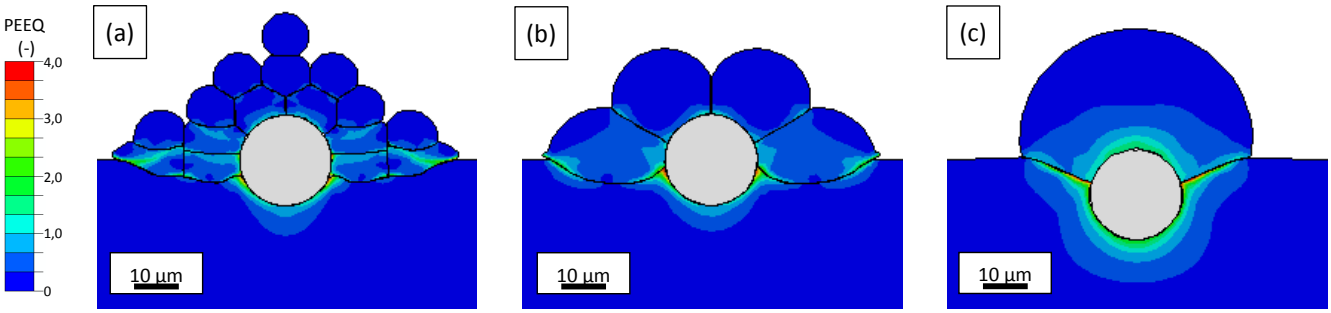


Figure 5-37 Enrobage d'une particule d'Al_2O_3 par le même volume de particules d'Al en fonction de leur diamètre, (a) 16 particules de 10µm, (b) 4 particules de 20µm et (c) 1 particule de 40µm.

4.2.2. Influence du nombre de particules enrobantes

Une ou plusieurs particules sont projetées autour d'une particule d'alumine sphérique (figure 5-38). Le diamètre initial de toutes les particules est fixé à 20µm. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'influence du nombre de particule sur l'enrobage de l'alumine par les particules d'aluminium. Lorsque deux, trois ou quatre particules d'aluminium enrobent la particule d'alumine, l'enrobage est parfait. Aucune porosité à l'interface entre les particules n'est observée. En revanche, lorsqu'une seule particule enrobe la particule d'alumine, l'enrobage n'est pas complet. Seul 74±5% de la surface de la particule d'alumine est enrobée. De même lorsque cinq particules enrobent la particule d'alumine, l'enrobage est imparfait (environ 74±5% de la surface de la particule d'alumine). Le taux d'enfoncement de la particule d'alumine est quasiment indépendant du nombre de particules d'aluminium.

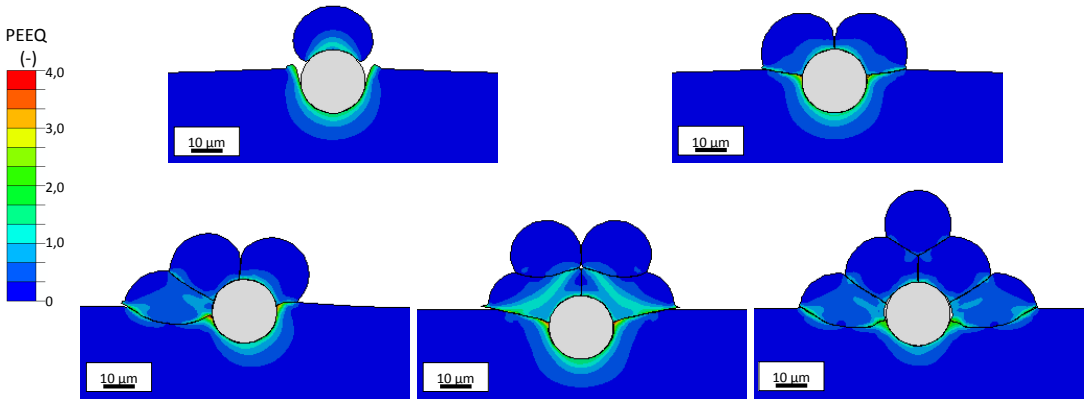


Figure 5-38 Enrobage d'une particule d'Al_2O_3 en fonction du nombre de particules d'aluminium.

4.2.3. Influence de la disposition spatiale des particules

Quatre particules d'aluminium sphérique et une particule d'alumine sont projetées sur un substrat d'aluminium. Les particules d'aluminium sont placées suivant différentes configurations spatiales (figure 5-39). Deux d'entre elles ne permettent pas un enrobage parfait de la particule d'alumine. La configuration spatiale de la figure 5-39.e enrobe la particule d'alumine à 71% et celle de la figure 5-39.d permet un enrobage de 83% de l'alumine. La disposition spatiale des particules d'aluminium autour de la particule d'alumine influe donc sur la porosité d'enrobage autour de cette particule céramique. Dans la plupart des configurations étudiées, un enrobage parfait favorise une augmentation de l'enfoncement de la particule d'alumine dans le substrat d'aluminium. En effet, le TP de la configuration de la figure

5-39.e n'est que de 52% contre 73% pour celui des configurations de la figure 5-39.c et de la figure 5-39.f par exemple. La figure 5-39.a est une exception à cette règle car le TP de la particule d'alumine n'est que de 52% alors que l'enrobage est parfait.

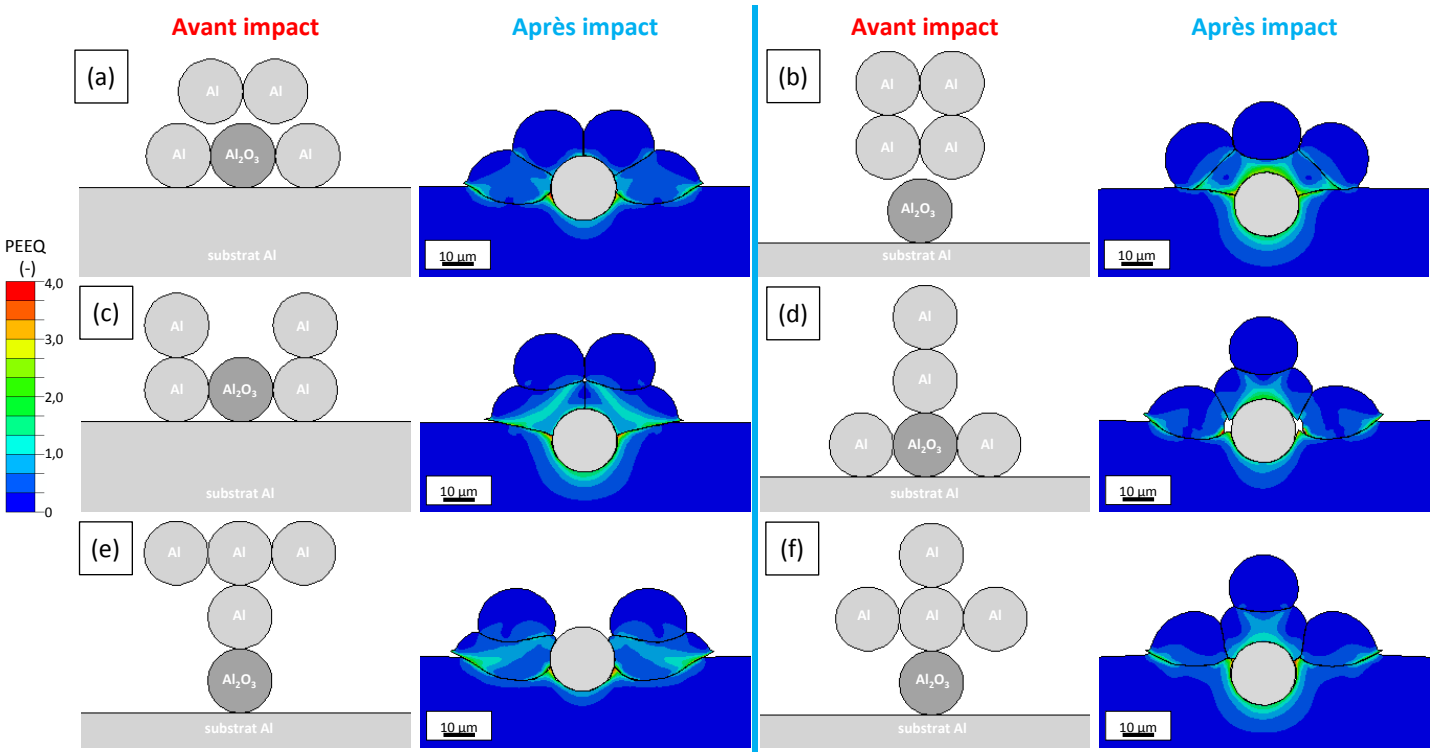


Figure 5-39 Enrobage d'une particule d'Al_2O_3 en fonction de la disposition spatiale des particules d'aluminium.

4.3. Effet de forme

4.3.1. Influence de la morphologie des particules

Pour étudier l'influence de la forme de l'alumine, quatre configurations d'impact sont étudiées dans cette partie (figure 5-40). Chaque configuration est composée d'une particule d'alumine (en gris foncé) et de deux particules d'aluminium (en gris clair). Ces particules entrent en collision avec un substrat d'aluminium. Les particules ont des morphologies différentes. Les particules sphériques sont représentées par un disque de diamètre 20µm. Les morphologies des particules d'Al irrégulier et d'Al_2O_3 anguleux, sont extraites de micrographies selon la procédure décrite dans le paragraphe 1.1.3 de ce chapitre. Elles sont ensuite importées dans le logiciel Abaqus/Explicit©.

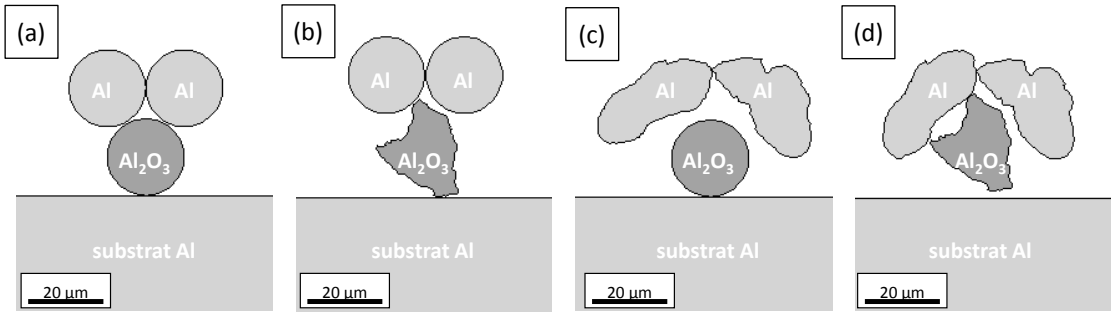


Figure 5-40 Configuration d'impact numérique : (a) impact de trois particules sphériques, (b) impact d'une particule d'Al_2O_3 ang. et de deux particules d'Al sph., (c) impact d'une particule d'Al_2O_3 sph. et de deux particules d'Al irr., et (d) impact d'une particule d'Al_2O_3 ang. et de deux particules d'Al_2O_3 irr..

Aucune porosité d'enrobage n'est observée dans le cas d'impact (a) de la figure 5-41, qui correspond donc au meilleur enrobage donc la meilleure cohésion parmi les quatre cas étudiés. Les trois autres cas d'impact montrent une porosité d'enrobage non nulle de 4%, 29% et 8% respectivement pour les cas (b), (c) et (d) de la figure 5-41. La particule d'alumine est enrobée à 80%, 61% et 78% respectivement pour ces trois cas. L'enrobage d'une particule

sphérique est plus facile que celui d'une particule anguleuse, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales (voir la figure 5-41 et la section 3.3 du chapitre 4). De plus, les particules d'Al sphérique donnent un meilleur enrobage des particules d'alumine que les particules d'Al irr.. Enfin, un meilleur enrobage de la particule d'alumine favorise un plus grand enfoncement de cette particule dans le substrat d'aluminium. Cela permet donc une meilleure densification du dépôt cold spray. En effet, le TP du cas (a) est de 82 % contre environ 50±5% dans les autres cas.

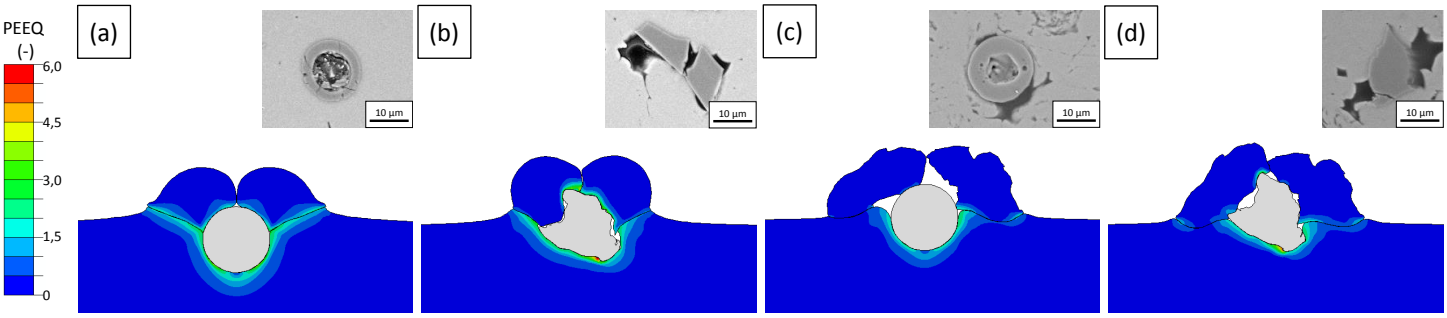


Figure 5-41 Enrobage d'une particule d'alumine par deux particules d'aluminium en fonction de leur forme, et leur correspondance expérimentale.

4.3.2. Influence de l'angle d'impact de la particule d'alumine

L'influence de l'angle d'impact de particules céramiques sphériques sur un substrat plan est montrée dans les travaux de Chakrabarty et al. [CHA17]. Son influence n'a, en revanche, pas été déterminée pour les particules non sphériques. Par exemple, les particules d'alumine anguleuses de cette étude ont des angles saillants (voir le paragraphe 1.2.1 du chapitre 2). Lorsque ces particules volent, elles tournent sur elle-même. En fonction de cette rotation, elles entrent en collision avec le substrat ou les particules déjà déposées avec un bord saillant ou avec une face. Leur enrobage est alors plus ou moins facile. Pour étudier cet aspect, sont réalisées plusieurs simulations d'enrobage d'une particule d'Al_2O_3 ang. par deux particules d'Al sphérique. La particule d'alumine est tournée d'un angle de 45° entre chaque simulation (figure 5-42). La particule initiale à 0° est choisie arbitrairement. Chaque simulation est désignée par l'angle de rotation de la particule d'alumine. Les simulations à 90°, 135° et 225° ne convergent pas et l'enrobage de la particule d'alumine est systématiquement imparfait, c'est-à-dire que la porosité d'enrobage est infinie et que la surface enrobée inférieure à 50%. Ces simulations ne sont donc pas présentées dans ce paragraphe.

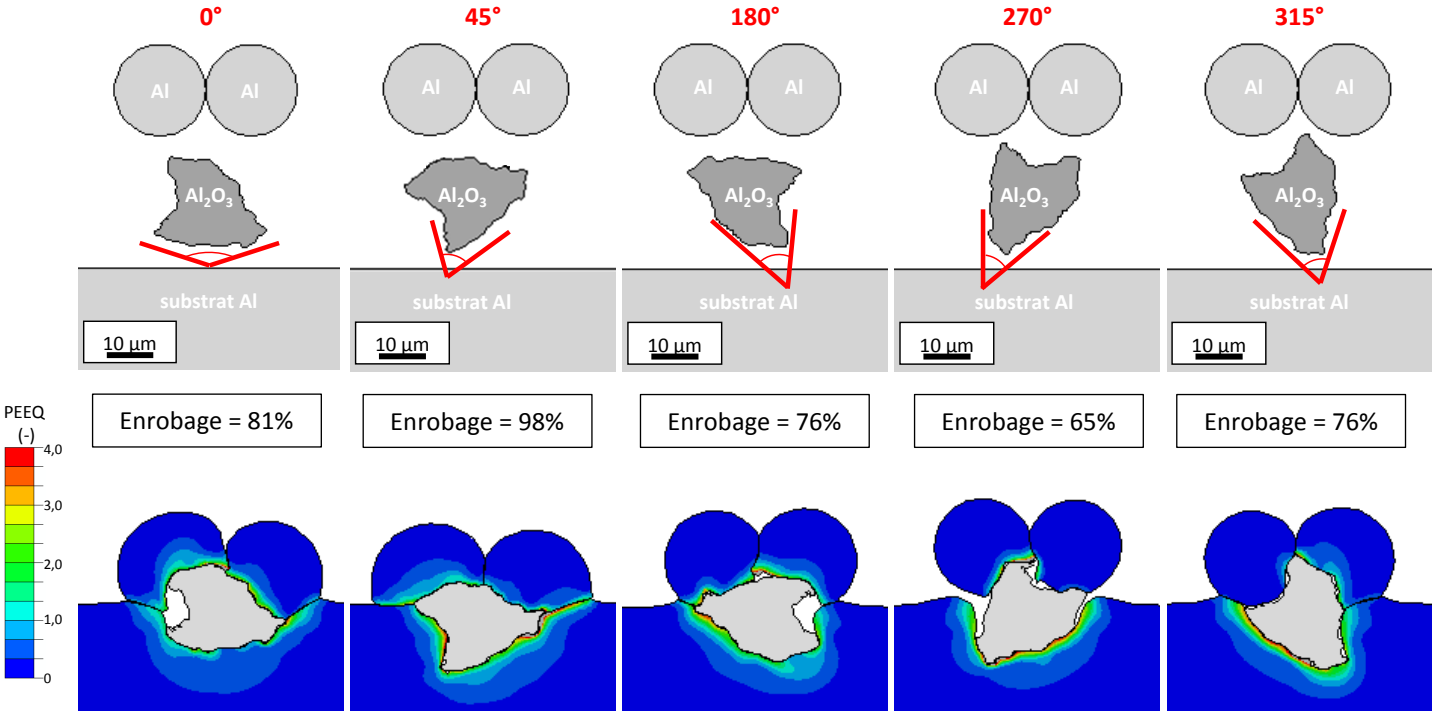


Figure 5-42 Enrobage par deux particules d'Al sph., d'une particule d'Al_2O_3 ang. en fonction de son angle d'attaque indiqué par l'équerre rouge.

L'angle d'attaque d'une particule est défini comme l'angle formé par ces faces qui entrent en collision avec le substrat lors de l'amorçage de l'impact (indiqué par une équerre rouge sur la figure 5-42). Les simulations de la particule tournée à 0°, 45°, 180°, 270° et 315°, montrent que l'enrobage de la particule dépend de l'angle d'attaque de la particule d'alumine par rapport à la surface du substrat (figure 5-42). En fonction de cet angle, l'enrobage de la particule d'alumine varie entre 65% et 98%. Lorsque la particule céramique est tournée à 270°, une des deux particules d'aluminium n'arrive pas à entrer en contact avec le substrat d'aluminium. Ce phénomène crée un défaut dans l'empilement des particules qui peut ensuite se propager dans le revêtement. Ces simulations montrent aussi l'existence d'un angle d'or qui permet de minimiser la porosité d'enrobage (voir la simulation à 315°). Il dépend de la forme de la particule d'alumine, de la topographie du substrat d'aluminium et de la forme des particules d'Al. Malgré le travail d'optimisation des modèles matériau, notamment celui de l'alumine (voir le paragraphe 2.2.2 de ce chapitre), la particule d'alumine se déforme plastiquement dans ces simulations alors qu'elle ne le devrait pas. Le blocage de la fracture de l'alumine est probablement la cause de cette déformation plastique. Si la fracture est activée, les simulations convergent très difficilement. Il est donc choisi de permettre à la particule céramique de se déformer légèrement, plutôt que de se fracturer.

4.4. Effet de fragmentation

Les particules d'alumine peuvent se fissurer à l'impact lors de la projection cold spray. L'enrobage des fragments obtenus est plus ou moins difficile en fonction de leur taille (voir la section 3.3 du chapitre 4). L'enrobage d'une particule d'alumine sphérique par deux particules d'aluminium sphérique est simulé dans cette partie, en tenant compte de la fracture du modèle. Cette dernière suit l'onde de pression qui se propage dans la particule à l'impact. Des éléments endommagés sont retirés du modèle, ce qui représente numériquement la fracture de la particule (figure 5-43). Ce retrait d'éléments peut conduire à une non-convergence du calcul numérique, du fait d'une déformation excessive des éléments restants dans la particule d'alumine. Le calcul numérique de l'explosion d'une particule sphérique creuse n'a malheureusement pas convergé.

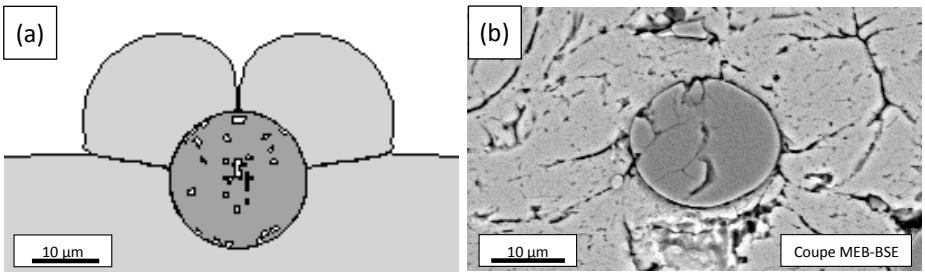


Figure 5-43 Porosité due à la fracture de l'alumine, observée (a) par simulation d'impact et (b) sur une coupe métallographique au MEB-BSE d'un dépôt d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 sph..

4.5. Discussion sur la porosité d'enrobage

Grâce à l'ensemble des cas modèles exposés dans cette partie, la création d'une porosité d'enrobage autour des particules de renforts céramiques, est mise en évidence.

Lorsque la particule d'alumine entre en collision avec le dépôt aluminium en formation, elle s'enfonce en partie dans ce substrat local. La partie de la particule affleurant doit être enrobée par d'autres particules d'aluminium. Cet enrobage dépend du nombre, de la forme et de la taille des particules d'aluminium l'enrobant mais aussi de la forme et de l'angle d'impact de la particule d'alumine. La porosité d'enrobage varie entre 0% (enrobage parfait) et l'infini (enrobage incomplet). En revanche, aucune conclusion ne peut être faite sur une forme optimisée de la particule d'alumine pour assurer un renfort optimal du dépôt Al-Al_2O_3.

Il est possible d'agir sur certains paramètres expérimentaux pour améliorer l'enrobage des particules céramiques. Par exemple, une diminution du taux massique d'alumine dans les mélanges Al-Al_2O_3, implique une augmentation du nombre de particules d'Al par rapport à celui des renforts céramiques. Cela permet d'améliorer l'enrobage des particules d'alumine donc de diminuer la porosité globale du dépôt. De même, mélanger une poudre d'Al plus grossière avec une poudre d'Al_2O_3 plus fine conduit à une réduction de la porosité d'enrobage donc à une amélioration de la porosité globale du dépôt.

L'enrobage est meilleur avec des particules d'Al sphérique qu'avec des particules d'Al irrégulier. Il est plus facile autour de particule d'Al_2O_3 sphérique qu'autour des particules d'Al_2O_3 anguleuse. En revanche, ces dernières créent des points d'ancrage mécanique dans le dépôt. Si l'utilisateur recherche un dépôt non poreux et une cohésion du dépôt par adhésion métallurgique, un mélange de poudres d'Al sphérique et d'Al_2O_3 sphérique, est à privilégier. Si

l'utilisateur préfère un dépôt un peu plus poreux mais avec une meilleure cohésion grâce à un plus grand ancrage mécanique, il privilégiera un mélange de poudre d'Al sphérique et d'Al_2O_3 anguleux.

5. Construction d'un dépôt composite par cold spray

La génération de dépôt cold spray par voie numérique est un désir onirique. En effet, les temps de calcul, le nombre de paramètres et la complexité des phénomènes mis en jeu restreignent la simulation complète de la construction d'un dépôt cold spray. Une simplification est ainsi nécessaire. Dans la majorité des travaux, une répartition spatiale régulière de particules sphériques est modélisée [LI16] L'objectif de cette partie est de partir de travaux précédents de F. Delloro [DEL15] afin d'améliorer cette modélisation dans le cadre de dépôt Al-Al_2O_3. Cette dernière requiert tout d'abord de positionner les particules dans l'espace par rapport à la rugosité du substrat considéré. La répartition spatiale des particules ainsi obtenue, est ensuite utilisée directement dans Abaqus/Explicit© dans un modèle d'impact 2D.

5.1. Génération aléatoire de mélanges de poudres

Avant de générer une microstructure par voie numérique, il est nécessaire de positionner dans l'espace les particules les unes par rapport aux autres et par rapport à la rugosité du substrat. Cette partie décrit les étapes nécessaires à la génération d'une configuration spatiale qui contient les positions des particules et du substrat dans l'espace (x, y).

5.1.1. Choix d'un profil de rugosité pour le substrat

Avant de générer une configuration spatiale de particules, le profil du substrat doit être sélectionné. Grâce à l'expérience acquise dans la partie 3 de ce chapitre, deux profils de rugosité sont choisis à partir d'images MEB (figure 5-44). Ces profils sont courts (250µm), ne présentent ni petites aspérités ni concavités pouvant empêcher la convergence du calcul.

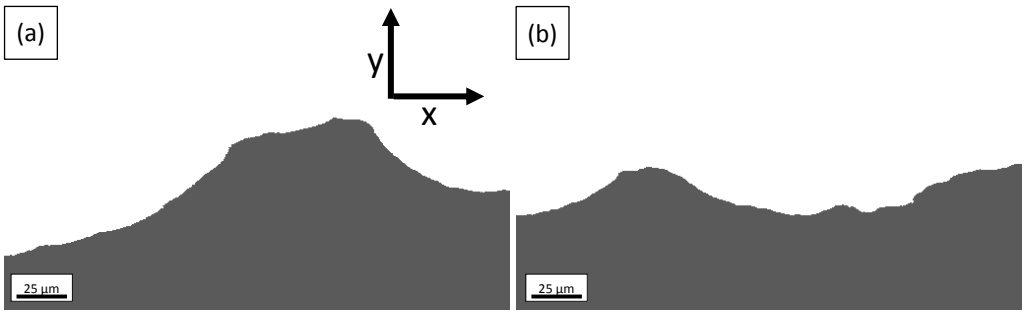


Figure 5-44 Profils de rugosité des substrats utilisés pour la simulation de la construction d'un dépôt cold spray.

5.1.2. Génération de la configuration spatiale

Plusieurs poudres et mélanges de poudres sont projetés dans cette étude. Le but de cette partie est de placer aléatoirement dans l'espace des particules de chaque poudre étudiée. La génération de cette configuration spatiale aléatoire s'est effectuée en plusieurs étapes détaillées ci-dessous pour modéliser des poudres de plus en plus complexes. L'objectif est de placer 100 particules de poudre dans l'espace par rapport au profil de rugosité du substrat. Plusieurs configurations spatiales sont générées pour chaque poudre étudiée. Aucune particule sphérique creuse et aucun fragment ne sont considérés dans les mélanges de poudres Al-Al_2O_3. L'aluminium, l'alumine et l'acier sont colorés respectivement en gris clair, gris moyen et gris foncé sur les figures de cette partie.

Etape 1 : Les particules de la poudre d'Al sphérique sont, tout d'abord, modélisées sous formes de disques. Le diamètre de ces derniers est tiré aléatoirement à partir de la granulométrie de cette poudre mesurée au granulomètre laser (voir la partie 1 du chapitre 2). Ces disques sont ensuite placés aléatoirement au-dessus du profil de rugosité du substrat (figure 5-45). Leur abscisse est limitée par les dimensions du profil du substrat. Leur ordonnée est toujours supérieure aux ordonnées du profil du substrat et inférieure à une distance choisie arbitrairement, de manière à minimiser le vide entre les particules. Pour les particules d'Al sphérique, cette distance est fixée à 500µm.

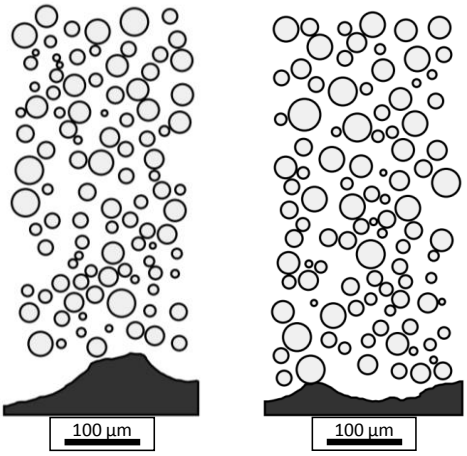


Figure 5-45 Etape 1 : position des particules de poudre d'Al sphérique (en gris clair) sur les deux profils sélectionnés (en gris très foncé).

Etape 2 : des mélanges d'Al sphérique et d'Al_2O_3 sphérique sont ensuite modélisés. Des taux massiques de 5%pds, 10%pds, 15%pds sont imposés. Un nombre de particules d'alumine est tiré aléatoirement parmi les 100 particules. Les diamètres des particules d'alumine et d'aluminium sont déterminés de manière aléatoire, respectivement à partir des granulométries d'Al sph. et d'Al_2O_3 sph.. Le taux réel d'alumine dans le mélange de particules obtenu, est alors calculé. Le mélange est valide si ce taux réel est à ±10% de la valeur du taux imposé. Cette règle est choisie arbitrairement. Si le mélange est valide, les particules sont positionnées dans l'espace (x, y). Sinon, un nouveau mélange est généré.
Le positionnement des particules est identique au positionnement des particules d'Al sphérique. La figure 5-46 montre trois mélanges d'Al-Al_2O_3 avec trois taux imposés de 5%pds, 10%pds et 15%pds. Les taux réels calculés à partir de la surface des particules utilisées, sont respectivement 5,1%pds, 10,4%pds et 15,5%pds.

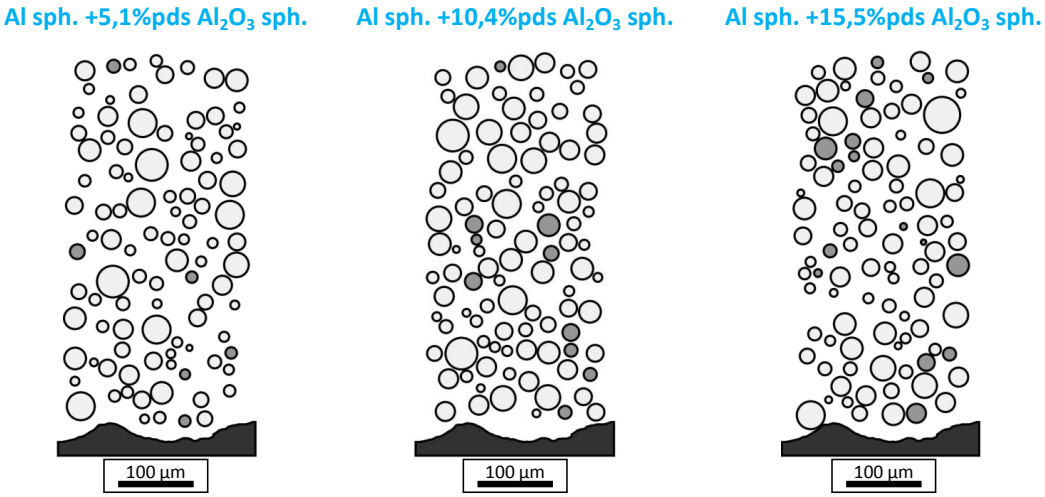


Figure 5-46 Etape 2 : position des particules de poudre de mélanges d'Al sph. (gris clair) et d'Al_2O_3 sph. (gris foncé).

Etape 3 : l'intégration de morphologies de poudre non sphérique est enfin réalisée. A partir de la procédure décrite dans le paragraphe 1.1.3 de ce chapitre, les morphologies de nombreuses particules d'Al irrégulier et d'Al_2O_3 anguleux, sont extraites à partir d'images MEB. La granulométrie des particules extraites est comparée à la granulométrie de la poudre mesurée au granulomètre. Le nombre de particules extraites est considéré comme suffisant lorsque ces deux granulométries sont proches.
Les morphologies de poudres sont ensuite intégrées au modèle pour générer des configurations spatiales à partir de ces poudres ou de mélanges de ces poudres, comme pour les particules sphériques à deux différences près (figure 5-47). Le diamètre du cercle circonscrit à chaque particule non sphérique, est utilisé comme diamètre de référence (comme le diamètre des particules sphérique). La distance entre le profil de rugosité et l'ordonnée des particules d'Al irrégulier est fixée à 800µm, contre 500µm pour les particules d'Al sphérique (voir étape 1).

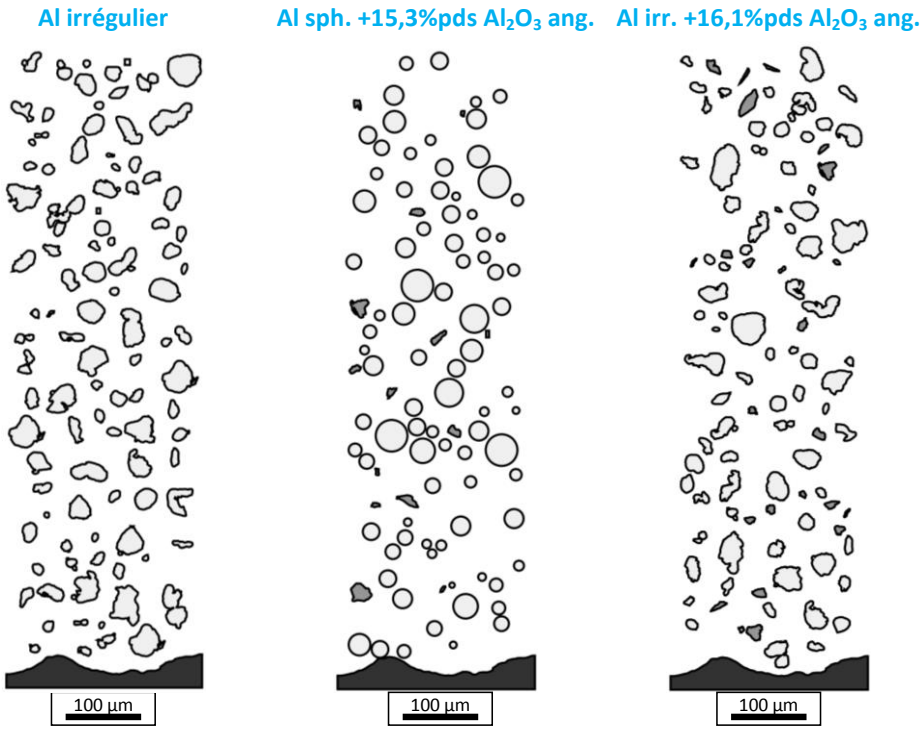


Figure 5-47 Etape 3 : position des particules de poudre d'Al irr., d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. et d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang. (les particules d'Al, celles d'Al_2O_3 et le substrat en acier sont respectivement en gris clair, gris foncé et gris très foncé).

5.2. Génération de microstructure numérique

A partir du choix du profil de rugosité et du positionnement des particules dans l'espace (voir la section 5.1 de ce chapitre), une simulation d'une centaine d'impacts de particules peut être générée dans Abaqus/Explicit© (figure 5-48). Le mélange étudié est un mélange d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.. Cette simulation fonctionne. En revanche, le temps de calcul dépasse la semaine. Or pour assurer de sa convergence, il est nécessaire de modifier les paramètres de remaillage et de durée des étapes de calculs. Ces paramètres sont toujours en cours d'ajustement. C'est pourquoi aucune simulation n'a pu être terminée pendant la thèse.

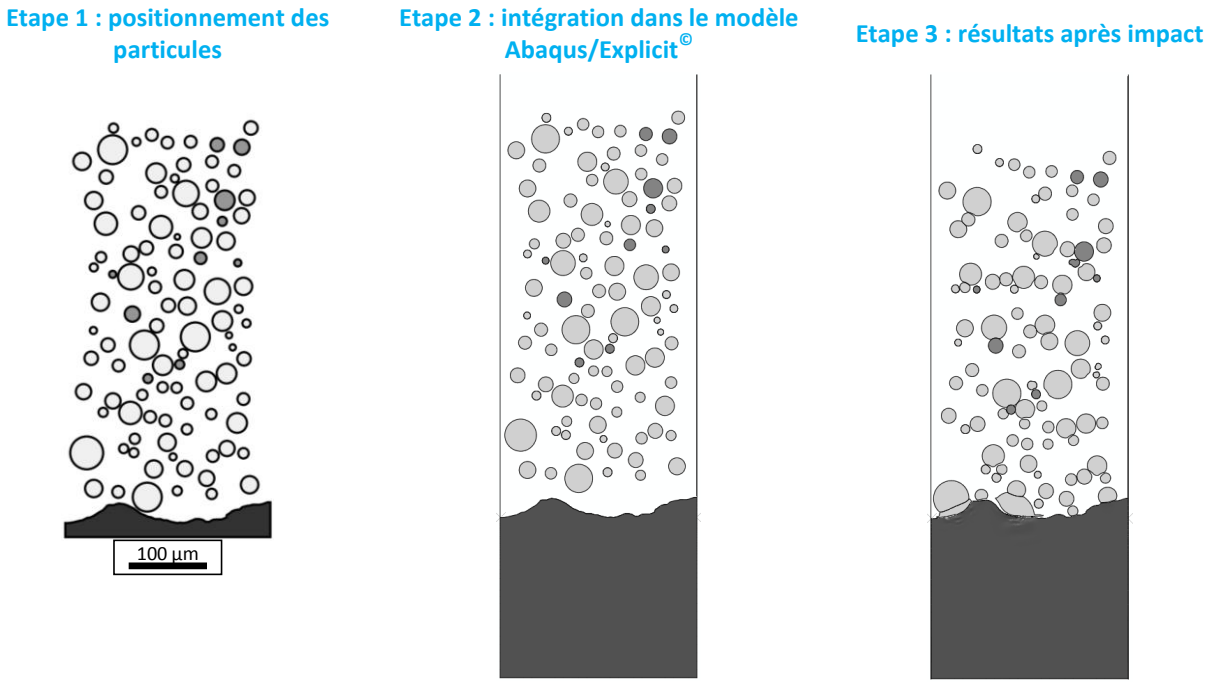


Figure 5-48 Simulation de la construction d'un dépôt cold spray d'Al sph. +9,2%pds Al_2O_3 sph..

Conclusion sur la simulation de la porosité multi-échelle

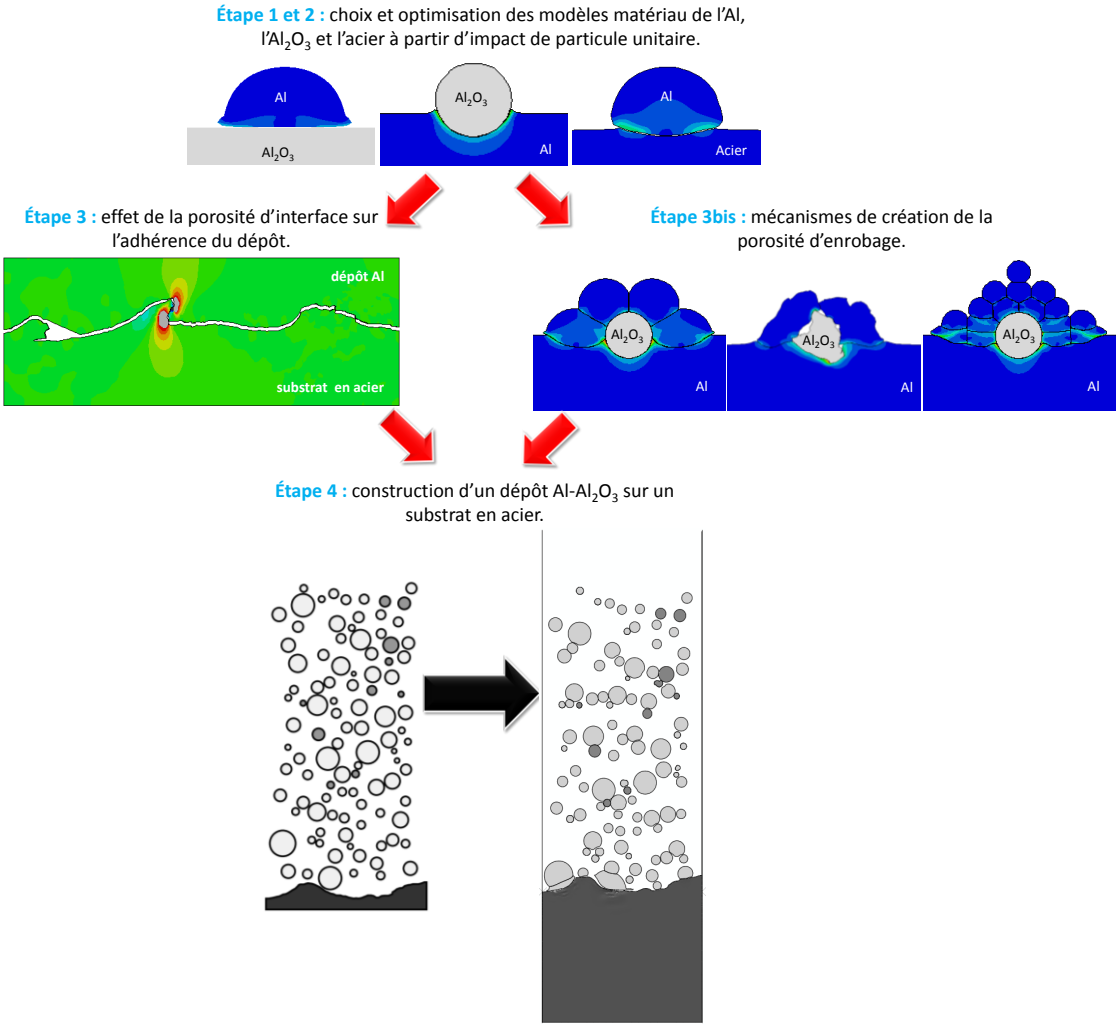
Les simulations numériques ont permis de modéliser la formation de la porosité d'un dépôt cold spray Al-Al_2O_3 à plusieurs échelles. Des modèles matériau pour l'aluminium, l'alumine et l'acier, sont optimisés à partir de simulations d'impact de particule élémentaire. Plusieurs paramètres d'impact sont d'ailleurs étudiés pour compléter les résultats obtenus expérimentalement dans le chapitre 3.

Grâce à ces modèles matériau, l'essai de plot collé est modélisé avec succès sur plusieurs profils de rugosité, malgré une incertitude élevée sur les adhérences obtenues. Une adhésion métallurgique existe d'après ces simulations à l'interface Al/Acier, même si son importance n'a pu être déterminée. Cela confirme les observations de Nastic et al. [NAS17]. L'adhérence d'un dépôt Al sur un substrat en acier est principalement causée par un ancrage mécanique. L'ajout de porosité au niveau des points d'ancrage diminue notablement l'adhérence des dépôts, ce qui confirme les conclusions du chapitre 4. Les pores dans les autres zones de l'interface que les points d'ancrage n'ont aucun effet sur l'adhérence.

A partir des modèles matériau, l'enrobage d'une particule d'alumine par plusieurs particules d'aluminium est étudié. Pour cela, l'impact de plusieurs particules d'aluminium autour d'une particule d'alumine est simulé. La porosité d'enrobage autour de l'alumine, dépend de la forme des particules, de leur nombre ainsi que de leur positionnement dans l'espace. Ces simulations donnent quelques pistes de réflexion afin d'améliorer les mélanges Al-Al_2O_3.

Grâce à toutes ces simulations, une simulation de projection de nombreuses particules est réalisée. Cette dernière demande de longs temps de calcul mais peut être réalisée pour des poudres ou des mélanges de poudres aux formes variées. Cette simulation est encore aujourd'hui en cours de calcul.

Points-clés:



Références bibliographiques

[AND95] Anderson, C. E.; Johnson, G. R.; Holmquist, T. J., « Ballistic experiments and computations of confined 99.5%-Al2O3 ceramic tiles », in : Ballistics '95 : 15th International Symposium on Ballistics, Jerusalem, 1995, p. 65–72.

[ASS03] Assadi, H.; Gärtner, F.; Stoltenhoff, T.; Kreye, H., « Bonding mechanism in cold gas spraying », Acta Materialia, vol. 51, no 15, p. 4379‑4394, Sep. 2003.

[BAE08] Bae, G.; Xiong, Y.; Kumar, S.; Kang, K.; Lee, C., « General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings», Acta Materialia, vol. 56, no 17, p. 4858‑4868, Oct. 2008.

[BLO15] Blochet Q., « 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') », Thèse de doctorat, Mines ParisTech, déc. 2015.

[BLO17] Blochet, Q.; Delloro, F.; N'Guyen, F.; Jeulin, D.; Borit, F.; Jeandin, M., « Effect of the cold-sprayed aluminum coating-substrate interface morphology on bond strength for aircraft repair application », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 4, p. 671–686, Apr. 2017.

[CHA17] Chakrabarty, R.; Song, J., « Effect of impact angle on ceramic deposition behavior in composite cold spray: a finite-element study », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1434-1444, Oct. 2017.

[CHI13] Chi, R.; Serjouei, A.; Sridhar, I.; Tan, G. E. B., « Ballistic impact on bi-layer alumina/aluminium armor: A semi-analytical approach », International Journal Impact Engineering, vol. 52, p. 37–46, Feb. 2013.

[DAS14] Dassault System, Abaqus analysis user's guide (6.14), 2014.

[DEL15] Delloro, F., « Méthodes morphologique et par éléments finis combinées pour une nouvelle approche de la modélisation 3D du dépôt par projection dynamique par gaz froid (« cold spray ») », Thèse de doctorat, Mines ParisTech, juil. 2015.

[FER16] Fernández, R.; MacDonald, D.; Nastić, A.; Jodoin, B.; Tieu, A.; Vijay, M., « Enhancement and prediction of adhesion strength of copper cold spray coatings on steel substrates for nuclear fuel repository », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 8, p. 1577–1587, Dec. 2016.

[FOR16-1] Forni, D.; Chiaia, B.; Cadoni, E., « Strain rate behaviour in tension of S355 steel: base for progressive collapse analysis », Engineering Structures, vol. 119, p. 164–173, Jul. 2016.

[FOR16-2] Forni, D.; Chiaia, B.; Cadoni, E., « High strain rate response of S355 at high temperatures », Material Design, vol. 94, p. 467–478, Mar. 2016.

[FUG05] Fugate, M.; Williams, B.; Higdon, D.; Hanson, K. M.; Gattiker, J.; Chen, S.-R.; Unal, C., « Hierarchical Bayesian analysis and the Preston-Tonks-Wallace model », Las Alamos National Laboratory, Report LA-UR-05-3935 2005.

[GOT00] Goto, D. M; Bingert, J. F.; Reed, W. R.; Garrett Jr, R. K., « Anisotropy-corrected MTS constitutive strength modeling in HY-100 steel », Scripta Materialia, vol. 42, no. 12, p. 1125–1131, Jun. 2000.

[JOH83] Johnson, G. R.; Cook, W. H., « A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures » in: Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics, the Hague, the Netherlands, 1983, vol. 21, p. 541–547.

[JOH94] Johnson, G. R.; Holmquist, T. J., « An improved computational constitutive model for brittle materials », AIP Conference Proceedings, Colorado Springs, Colorado (USA), 1994, vol. 309, p. 981–984.

[KIM15] Kim, K.; Li, W.; Guo, X., « Detection of oxygen at the interface and its effect on strain, stress, and temperature at the interface between cold sprayed aluminum and steel substrate », Applied Surface Science, vol. 357, Part B, p. 1720–1726, Dec. 2015.

[KIN10] King, P.C.; Jahedi, M., « Relationship between particle size and deformation in the cold spray process », Applied Surface Science, vol. 256, no 6, p. 1735‑1738, Jan. 2010.

[KLA12] Klasztorny, M.; Swierczewski, M., « Numerical modelling and validation of 12.7 mm fsp impact into alfc shield – armox 500t steel plate system », Journal of KONES Powertrain and Transport, vol. 19, no. 4, p. 91-299, 2012.

[KLI05] Klinkov, S. V.; Kosarev, V. F.; Rein, M., « Cold spray deposition: significance of particle impact phenomena », Aerospace Science and Technology, vol. 9, no. 7, p. 582–591, Oct. 2005.

[LI16] Li, W.; Yang, K.; Zhang, D.; Zhou, X., « Residual stress analysis of cold-sprayed copper coatings by numerical simulation », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 25, no. 1–2, p. 131–142, Jan. 2016.

[MAC17] MacDonald, D.; Fernández, R.; Delloro, F.; Jodoin, B., « Cold spraying of Armstrong process titanium powder for additive manufacturing », Journal of Thermal Spray Technology, p. 598-609, April 2017.

[MAR80] Marsh, S. P., LASL shock hugoniot data, Univ. of California press, 1980.

[NAS17] Nastic, A.; Vijay, M.; Tieu, A.; Rahmati, S.; Jodoin, B., « Experimental and numerical study of the influence of substrate surface preparation on adhesion mechanisms of aluminum cold spray coatings on 300M steel substrates », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1461-1483, Oct. 2017.

[PRE03] Preston, D. L.; Tonks, D. L.; Wallace, D. C., « Model of plastic deformation for extreme loading conditions », Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 1, p. 211–220, Jan. 2003.

[PRI13] Price, M. C.; Kearsley, A. T.; Burchell, M. J., « Validation of the Preston–Tonks–Wallace strength model at strain rates approaching ∼1011 s−1 for Al-1100, tantalum and copper using hypervelocity impact crater morphologies », International Journal of Impact Engineering, vol. 52, p. 1–10, Feb. 2013.

[RAH14] Rahmati, S.; Ghaei, A., « The use of particle/substrate material models in simulation of cold-gas dynamic-spray process », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 23, no. 3, p. 530–540, Feb. 2014.

[SMIL00] « SMIL: Python NumPy interface », [en ligne], https://smil.cmm.mines-paristech.fr/doc/numpy_page.html (consulté le 30 novembre 2017).

[VAN06] Vanichayangkuranont, T., Maneeratana, K., and Chollacoop, N., « Numerical simulations of level 3A ballistic impact on ceramic/steel armor », in: Proceedings of the 20th Conference of Mechanical Engineering Network of Thailand (ME-NETT20), Nakhon Ratchasima, Thailand, Oct. 18-20, 2006.

[VIG12] Vignjevic, R.; Djordjevic, N.; Campbell, J.; Panov, V., « Modelling of dynamic damage and failure in aluminium alloys », International Journal Impact Engineering, vol. 49, p. 61–76, Nov. 2012.

[VIL15] Villafuerte, J., Modern Cold Spray : materials, process and applications, Springer, 2015.

Chapitre 6 : Mécanismes de corrosion d'un dépôt cold spray

CHAPITRE 6 : MECANISMES DE CORROSION D'UN DEPOT COLD SPRAY 239

INTRODUCTION 243

1. MESURES ELECTROCHIMIQUES 243

1.1. Courbe de polarisation 244

1.2. Essais de chronovoltamétrie 244

1.2.1. Mesures du potentiel de corrosion en début d'essai 244
1.2.2. Oxydation forcée des dépôts 245

1.3. Conclusion sur les mesures électrochimiques 245

2. ETUDE DU COMPORTEMENT DU DEPOT EN IMMERSION 246

2.1. Substrat non revêtu 247

2.2. Description générale du comportement en corrosion 247

2.2.1. Evolution temporelle 247
2.2.2. Reproductibilité de l'essai 249
2.2.3. Corrosion uniforme 249
2.2.4. Corrosion localisée 250

2.3. Comportement en immersion en fonction de l'état de surface 252

2.3.1. Influence du substrat 252
2.3.2. Influence de l'état de surface du dépôt 252

2.4. Comportement en immersion en fonction de la poudre projetée 253

2.4.1. Influence de la granulométrie de la poudre 253
2.4.2. Influence de la morphologie de l'Al 254
2.4.3. Influence de l'épaisseur du dépôt 254
2.4.4. Influence des éléments d'addition 255
2.4.5. Influence de l'ajout d'alumine 256

2.5. Conclusion sur le comportement en immersion du dépôt cold spray 256

3. ETUDE DU COMPORTEMENT DU DEPOT EN BROUILLARD SALIN 257

3.1. Description générale du comportement au cours de l'essai de brouillard salin 257

3.1.1. Evolution temporelle 257
3.1.2. Reproductibilité 258
3.1.3. Types de corrosion 258
3.1.4. Protection cathodique 259

3.2. Comportement en bouillard salin en fonction du substrat 259

3.3. Comportement en brouillard salin en fonction de la poudre projetée 260

3.4. Conclusion sur le comportement en brouillard salin du dépôt cold spray 261

4. ETUDE MICROSTRUCTURALE DES PHENOMENES DE CORROSION 262

4.1. Corrosion uniforme de surface 262

4.1.1. Description générale 262
4.1.2. Identification des oxydes d'aluminium 263
4.1.3. Corrosion intergranulaire 265

4.2. Pénétration des agents corrosifs dans le dépôt cold spray 265

4.2.1. A l'échelle micrométrique 266
4.2.2. A l'échelle nanométrique 267

4.3. Corrosion localisée 270
4.3.1. Etude des piqûres 270
4.3.2. Etude des particules blanches 271
4.3.3. Etude des cloques blanches 272
4.4. Evolution temporelle de la corrosion 272
4.5. Protection cathodique de l'acier par l'aluminium en milieu marin 273
4.6. Conclusion sur la microstructure corrodée d'un dépôt cold spray 275
5. MECANISMES DE CORROSION 275
5.1. Réactions électrochimiques 275
5.1.1. Corrosion de l'acier 275
5.1.2. Corrosion de l'aluminium 276
5.1.3. Réactions avec les chlorures 276
5.1.4. Corrosion du zinc 276
5.2. Mécanismes de corrosion uniforme superficielle 276
5.2.1. Cas général 277
5.2.2. Corrosion intergranulaire 278
5.3. Mécanismes de corrosion caverneuse 279
5.3.1. Cas général 279
5.3.2. Localisation de la corrosion 280
5.4. Protection cathodique 282
5.5. Conclusion sur les mécanismes de corrosion 283
CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN DEPOT COLD SPRAY 284
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 285

Introduction

Le dépôt cold spray d'aluminium assure une double protection à l'acier vis-à-vis de la corrosion marine, une protection « barrière » et une protection cathodique [CHA07]. Lorsqu'il se corrode, les oxydes formés remplissent les pores du dépôt ralentissant sa vitesse de corrosion. Si les agents corrosifs arrivent à pénétrer dans le dépôt jusqu'au substrat, le dépôt continue à protéger l'acier par protection cathodique, c'est-à-dire que l'Al se corrode de manière préférentielle à la place de l'acier. Cette double protection dépend principalement de la microstructure du dépôt. Le paramètre clé du comportement du dépôt vis-à-vis de la corrosion marine est la porosité, comme souligné par Wang et al. [WAN17]. Pour mettre en lumière la relation porosité/corrosion sont élaborés des revêtements avec des microstructures différenciées (voir le chapitre 3). L'analyse de ces microstructures révèle l'hétérogénéité de la porosité dans le dépôt cold spray ainsi que plusieurs mécanismes présidant à sa création à plusieurs échelles (voir les chapitres 4 et 5). Le taux de porosité globale de ces microstructures varie de très faibles valeurs (AlMg, Al-Al_2O_3, Al sph. grossier) à des valeurs très élevées (Al sph. fin). Des essais de corrosion sont entrepris sur l'ensemble de ces dépôts afin de déterminer leurs propriétés en corrosion marine. L'évolution de la microstructure des dépôts corrodés permet de déterminer les paramètres microstructuraux qui favorisent la corrosion du dépôt. L'ensemble des essais de corrosion sont réalisés par ArcelorMittal (Maizières-lès-Metz, France), à l'exception de l'essai d'immersion.

Des essais électrochimiques sont entrepris afin de mesurer le potentiel de corrosion des différents dépôts et d'étudier leur comportement en début d'immersion. Ces essais sont décrits dans la première partie de ce chapitre.

Deux types d'essais modèles sont adoptés pour caractériser le comportement des dépôts en milieu marin au cours du temps. Ils sont décrits dans la deuxième et la troisième partie de ce chapitre. L'essai d'immersion est utilisé pour évaluer le comportement des dépôts en immersion complète, c'est-à-dire en contact permanent avec de l'eau salée. L'essai de brouillard salin permet de simuler l'environnement salin atmosphérique avec de fines gouttelettes d'eau de mer. Ce dernier correspond à une zone appelée la zone des plus basses eaux (voir la section 1.2 du chapitre 7). Ces deux essais complémentaires permettent d'analyser le comportement des revêtements au-dessus et au-dessous de la ligne d'eau.

La quatrième partie de ce chapitre tente de montrer la double protection apportée par l'aluminium à l'acier dans un milieu corrosif salé, c'est-à-dire la protection barrière par remplissage des pores et la protection cathodique. La microstructure du dépôt corrodé est observée afin de montrer la localisation, la quantité et le type de produits de corrosion qui se sont formés pendant les essais. L'étude du remplissage des pores du dépôt par la formation d'oxydes d'aluminium est effectuée au travers de ces microstructures. De plus, en milieu marin, l'aluminium apporte une protection cathodique à l'acier. Par exemple, des électrodes sacrificielles en Al sont ajoutées sur les bras d'hélices des bateaux pour les protéger de la corrosion marine. Le comportement en corrosion par brouillard salin d'échantillons rayés jusqu'au substrat, est étudié pour vérifier cette protection cathodique.

La microstructure des dépôts est comparée avant et après essais de corrosion pour proposer plusieurs mécanismes de corrosion des revêtements à base d'aluminium expliquant leurs propriétés en corrosion. Cette analyse met notamment en lumière la criticité de la porosité et de l'épaisseur du dépôt sur les propriétés en corrosion des dépôts Al. La cinquième partie s'attache à préciser les relations entre la porosité et le comportement en corrosion en retraçant la chronologie de la corrosion d'un dépôt cold spray d'aluminium.

Plusieurs conventions de notation sont adoptées dans ce chapitre. Tout d'abord, les dépôts étudiés sont issus de deux campagnes de projection, l'une en juillet 2015 et l'autre en août 2016. Lorsqu'une distinction entre ces deux campagnes est requise, la date de projection des dépôts correspondant aux deux campagnes, 2015 ou 2016, est précisée après le nom du dépôt. De plus, l'électrode au calomel saturé est utilisée comme électrode de référence. Elle est notée ECS dans tout le chapitre. Enfin, lorsqu'aucun type de substrat n'est précisé, il est sous-entendu que le dépôt est projeté sur un substrat grenaillé (substrat G). Lorsqu'une précision sur le type de substrat est nécessaire, elle est indiquée.

1. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont indispensables pour étudier l'amorçage et la propagation de la corrosion dans un matériau, a fortiori dans un dépôt. Des essais de polarisation sont, tout d'abord, entrepris pour examiner la corrosion en milieu salin des différents dépôts. Les courbes de polarisation obtenues sont comparées dans la première section de cette partie. Le potentiel d'abandon des dépôts est mesuré pour déterminer le potentiel du système dépôt/eau salée au début de la corrosion saline. Un courant est ensuite imposé dans le dépôt, placé à l'anode, pour permettre la dissolution des oxydes et étudier la durée de la protection contre la corrosion apportée par le dépôt à l'acier.

Pour rappel, le potentiel de l'acier se situe autour de -0.65V/ECS [SHI13]. Il n'est pas indiqué sur toutes les courbes de cette section. Pour apporter une protection cathodique à l'acier, il est nécessaire que le potentiel des dépôts soit inférieur au potentiel de l'acier. Deux campagnes d'essais d'électrochimie sont entreprises au cours de la thèse. Elles donnent des résultats similaires. Les essais de la campagne de projection de 2016 sont privilégiés dans cette partie car ils permettent de comparer plus de dépôt, notamment les alliages d'aluminium.

1.1. Courbe de polarisation

Des essais de polarisation sont menés sur plusieurs dépôts. Les courbes de polarisation de tous les dépôts ne sont pas toutes tracées sur le même graphique par souci de clarté (figure 6-1). Celle du dépôt d'Al sphérique est tracée sur chaque graphique comme courbe de référence. L'abscisse du minimum de la courbe de polarisation permet de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} du dépôt (figure 6-1.e). Plus ce potentiel est faible, plus le dépôt est cathodique par rapport à l'acier donc meilleure est la protection cathodique apportée par le dépôt.

La courbe de polarisation du dépôt d'Al sph. est similaire à celle des travaux de Balani et al. [BAL05]. Les courbes des dépôts d'Al sph. et d'Al sph. fin sont comparables (figure 6-1.a). Ces deux dépôts sont un peu moins nobles que le dépôt d'Al irr. (figure 6-1.b) et beaucoup moins nobles que le dépôt d'Al sph. grossier (figure 6-1.a). L'écart entre les courbes des dépôts d'Al sph. avec et sans alumine est faible [SPE09]. Le dépôt est très légèrement moins noble avec l'ajout d'alumine. Les écarts entre celles des dépôts d'Al sph. et des alliages à base d'Al sont plus élevés. En effet, l'AlZn est le moins noble de tous les dépôts. L'AlMg est plus noble que le dépôt d'AlZn mais moins noble que le dépôt d'Al sphérique. A partir de ces courbes sont déterminés le potentiel de corrosion E_{corr} et le courant I_{corr} (tableau 6-1).

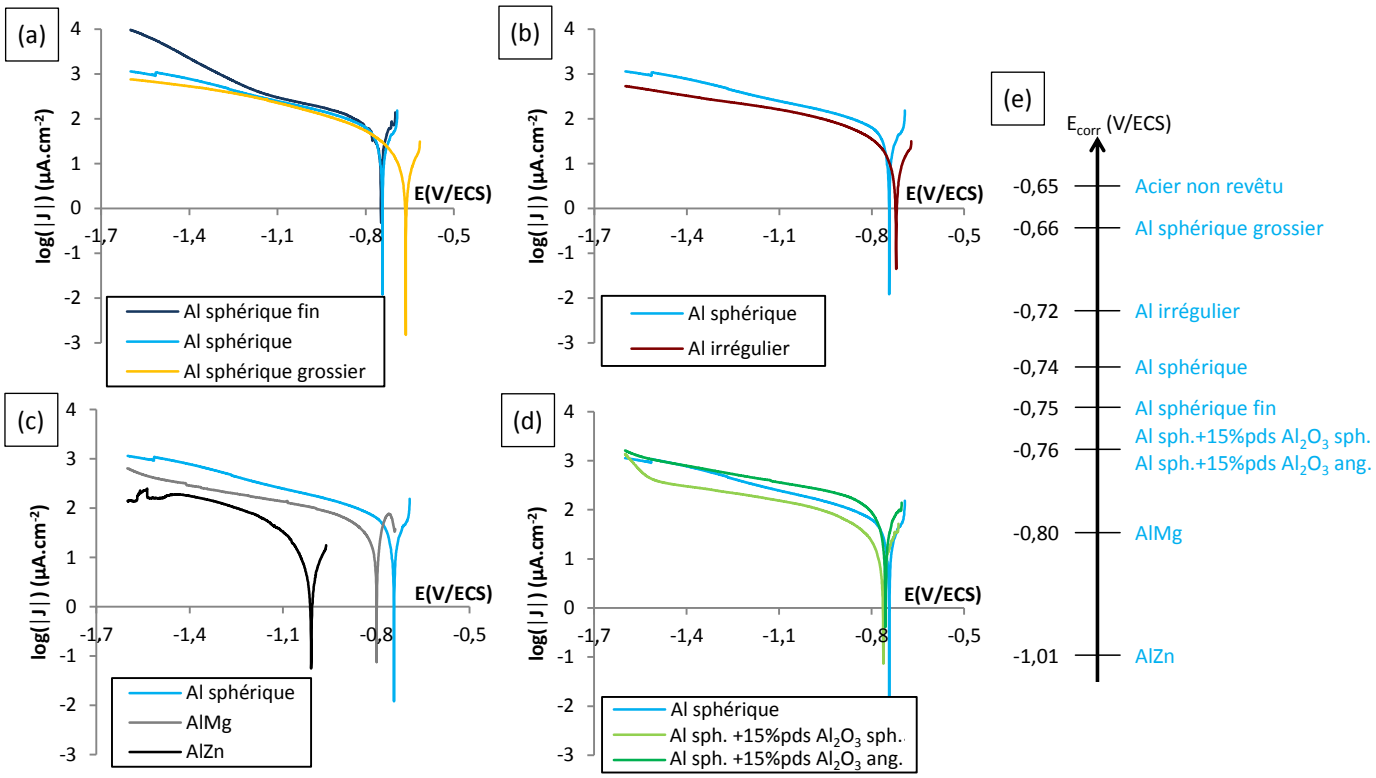


Figure 6-1 Courbes de polarisation correspondantes en fonction de la poudre projetée : (a) influence de la granulométrie, (b) influence de la morphologie, (c) influence de la composition chimique, et (d) influence de l'ajout d'alumine. (e) Série galvanique obtenue à partir de la mesure du potentiel de corrosion.

1.2. Essais de chronovoltamétrie

1.2.1. Mesures du potentiel de corrosion en début d'essai

Le potentiel d'abandon ou potentiel en circuit ouvert est le potentiel adopté par un matériau dans un milieu corrosif. Il n'est pas nécessairement synonyme d'équilibre électrochimique. Il permet de caractériser la réactivité d'un matériau dans un milieu corrosif. Il est mesuré pour les dépôts d'Al sph., d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph., d'AlMg et d'AlZn. Les potentiels d'abandon sont respectivement de -0,75V/ECS, -0,84V/ECS, - 0,79V/ECS et -1,09V/ECS pour ces

dépôts. Ces valeurs sont très proches des potentiels E_{corr} mesurés pour ces dépôts (voir le paragraphe 1.1 de ce chapitre).

Les potentiels d'abandon sont mesurés de nouveau après les essais de chronovoltamétrie. Ils sont très proches de ceux mesurés avant essai. Cette constatation confirme que les dépôts continuent à assurer une protection cathodique à l'acier, même après dégradation forcée du dépôt (voir le paragraphe suivant).

1.2.2. Oxydation forcée des dépôts

Durant l'essai de chronovoltamétrie, l'oxydation du dépôt est forcée par un courant imposé choisi de 100µA.cm^{-2}. Le potentiel mesuré par rapport à l'ECS renseigne sur la protection contre la corrosion procurée par le dépôt à l'acier. En effet, si le revêtement n'assure plus cette protection, le potentiel mesuré est proche du potentiel de l'acier, soit 0,65V/ECS. Pour les deux campagnes de projection, la protection est toujours assurée par les différents dépôts (figure 6-2) car les potentiels mesurés ne s'approchent pas de celui de l'acier.

Au début de l'essai, les potentiels des dépôts Al sph., Al irr., AlMg et Al-Al_2O_3 diminue. Cette évolution peut s'expliquer par une dissolution de la couche d'oxydes d'aluminium naturellement présente à la surface des particules du dépôt. Le courant imposé force ensuite l'oxydation des particules de poudre. Une couche isolante de produits de corrosion se forme à la surface des particules de poudre d'Al, ce qui ralentit la corrosion. Cela favorise une augmentation du potentiel mesuré. Lorsque l'ensemble des particules de surface sont corrodées, les splats situés en dessous se corrodent, ce qui entraîne une diminution du potentiel. Ce comportement est observé pour les dépôts d'Al et d'Al-Al_2O_3. Il est d'ailleurs étonnant d'observer la même évolution de potentiel sur ces dépôts. Aucune explication à ce phénomène n'est trouvée.

La corrosion du dépôt d'AlMg semble plus stable dans le temps. Cette stabilité provient probablement d'une couche de produits de corrosion moins isolante ou plus fine à la surface de ce dépôt et/ou de la présence du magnésium dans les particules de poudre qui permettent une oxydation en continu de ces particules. Le potentiel de la poudre d'AlZn n'évolue que très peu au cours de l'essai. Il assure une protection uniforme dans le temps au substrat acier. Il ne doit jamais être recouvert d'une couche isolante d'oxydes d'aluminium (potentiel constant au cours du temps), mais il s'oxyde de manière uniforme au cours du temps. En revanche, il est probable que ce dépôt soit le premier dépôt qui ne protège plus l'acier car il se corrode beaucoup plus rapidement que les autres dépôts.

En conclusion, l'oxydation des dépôts d'Al et d'Al-Al_2O_3 peut être considérée comme similaire. Le dépôt d'AlMg présente une oxydation proche des dépôts d'Al mais plus uniforme. Le dépôt d'AlZn est le dépôt qui apporte la meilleure protection cathodique à l'acier mais aussi celui qui se corrode le plus rapidement.

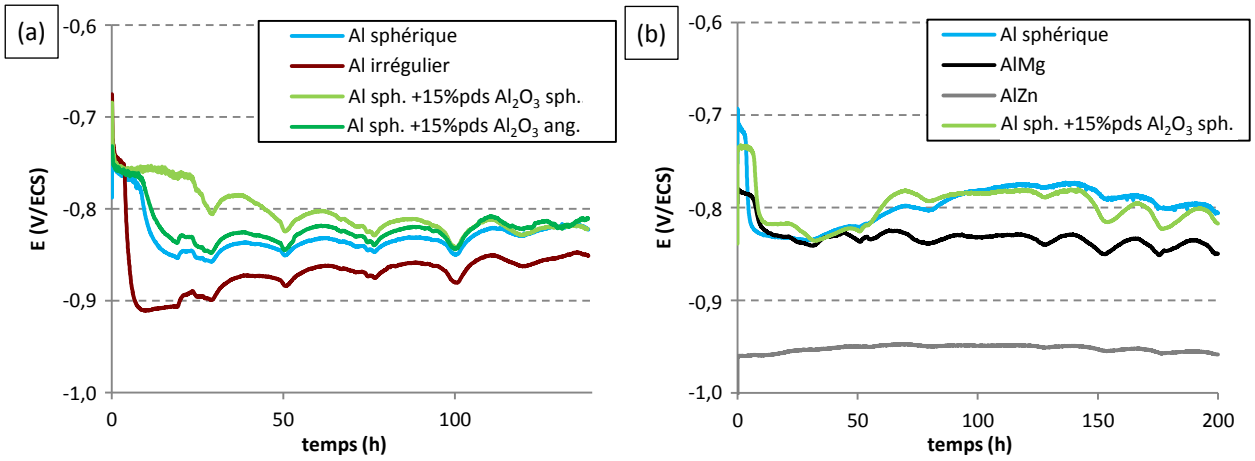


Figure 6-2 Evolution du potentiel mesuré par rapport à l'ECS pour les dépôts projetés (a) lors la campagne de 2015 et (b) lors de la campagne de 2016.

1.3. Conclusion sur les mesures électrochimiques

Les dépôts d'Al sph., d'Al irr. et les mélanges Al-Al_2O_3 peuvent être considérés comme ayant des propriétés de corrosion proches. Le dépôt d'Al sphérique grossier est le moins noble des dépôts observé et le dépôt d'AlZn est le plus noble. Le dépôt d'AlMg est légèrement plus noble que le dépôt d'Al sphérique. D'après les mesures, l'alliage d'AlZn apporte la meilleure protection cathodique à l'acier. La protection apportée par le dépôt d'AlMg est le meilleur compromis entre protection cathodique efficace et à long terme.

Tableau 6-1 Résumé des propriétés en corrosion des dépôts.

Poudre	OCP (V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	I_{corr} ($A.cm^{-2}$)
Al sphérique fin	-	-0,75	8,5E-05
Al sphérique	-0,75	-0,74	6,7E-05
Al sphérique grossier	-	-0,66	4,1E-05
Al irrégulier	-	-0,72	6,3E-05
AlMg	-0,79	-0,80	6,1E-05
AlZn	-1,02	-1,01	3,3E-05
Al sph. + 15%pds Al_2O_3 sph.	-0,84	-0,76	6,5E-05
Al sph. + 15%pds Al_2O_3 ang.	-	-0,76	1,5E-04

2. Etude du comportement du dépôt en immersion

Un essai d'immersion (figure 6-3) est entrepris sur tous les dépôts dont l'élaboration est décrite dans le chapitre 3. L'objectif de cet essai est de caractériser le comportement des revêtements dans un milieu marin. Deux campagnes d'immersion sont menées à partir des deux campagnes de projection (2015 et 2016). Cette partie propose une analyse macroscopique des états de surface des échantillons au cours du temps. La surface initiale des échantillons est parfois montrée lorsque cela est nécessaire. La surface à l'état final correspond à la surface corrodée du dépôt après 110 jours d'immersion et séchage de cette surface. Deux échantillons de chaque dépôt sont immergés en même temps lors de chaque campagne d'essai. Sauf mention contraire, tous les substrats étudiés sont des substrats G. Pour rappel, la surface immergée du dépôt correspond à un disque de 20mm de diamètre (voir le paragraphe 3.4.1 du chapitre 2). Aucune échelle n'est indiquée sur les photos des échantillons. Ces dernières sont prises au travers de l'eau. Certaines photos sont donc légèrement floues. En effet, la mise au point sur la surface corrodée est quelquefois difficile par absence d'éléments saillants et par la présence de morceaux de dépôt en suspension dans l'eau. De plus, les photos peuvent conduire à une légère surestimation de la taille des objets par effet loupe de l'eau. Le relief blanc présent autour de la surface corrodée correspond au silicone qui empêche toute fuite de l'eau durant l'essai (voir l'état initial de la figure 6-4).

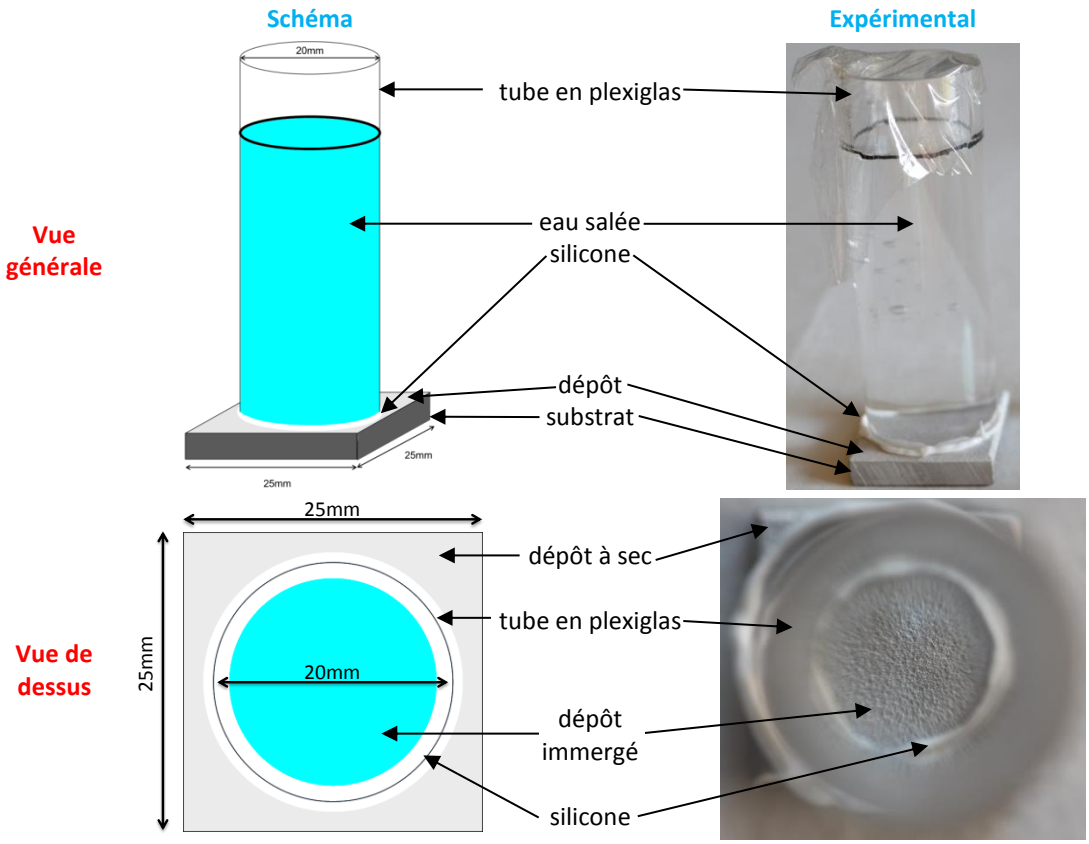


Figure 6-3 Représentation schématique de l'essai d'immersion en vue général et en vue du dessus, et photos optiques correspondantes d'un dépôt d'AlMg.

2.1. Substrat non revêtu

Un essai d'immersion est conduit sur des substrats BL et sur des substrats G non revêtus par cold spray (figure 6-4). Ces échantillons témoins permettent d'évaluer la vitesse de dégradation des substrats dans un milieu salin. Ces échantillons sont immergés pendant une durée de 70 jours car leur état de surface est complètement corrodé après cette période. Une rapide dégradation de la surface des échantillons est observée (figure 6-4). L'eau prend la couleur de la rouille, après 1 ou 2 jours d'immersion. Plusieurs cloques blanches apparaissent à la surface de l'échantillon BL et forment des zones de rouille. L'échantillon G présente une piqûration élevée de sa surface.

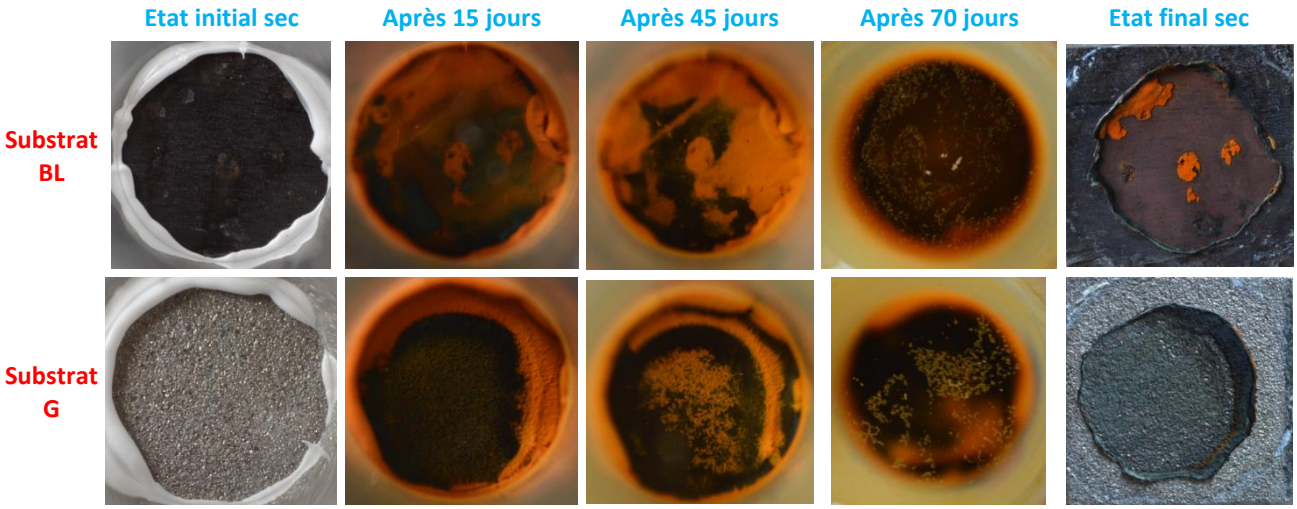


Figure 6-4 Vues de dessus en photo optique de la surface immergée (Ø=20mm) d'un substrat BL et d'un substrat G non revêtus au cours de l'essai d'immersion.

2.2. Description générale du comportement en corrosion

Cette section décrit macroscopiquement les phénomènes de corrosion observés lors de l'essai d'immersion, indépendamment du dépôt étudié. Les processus de corrosion mis en évidence sont utilisés dans les sections suivantes pour comparer les dépôts en fonction du substrat (voir la section 2.3 de ce chapitre) et de la poudre projetée (voir la section 2.4 de ce chapitre)

2.2.1. Evolution temporelle

Des photos optiques des surfaces des échantillons sont prises au cours de l'essai d'immersion (figure 6-5).

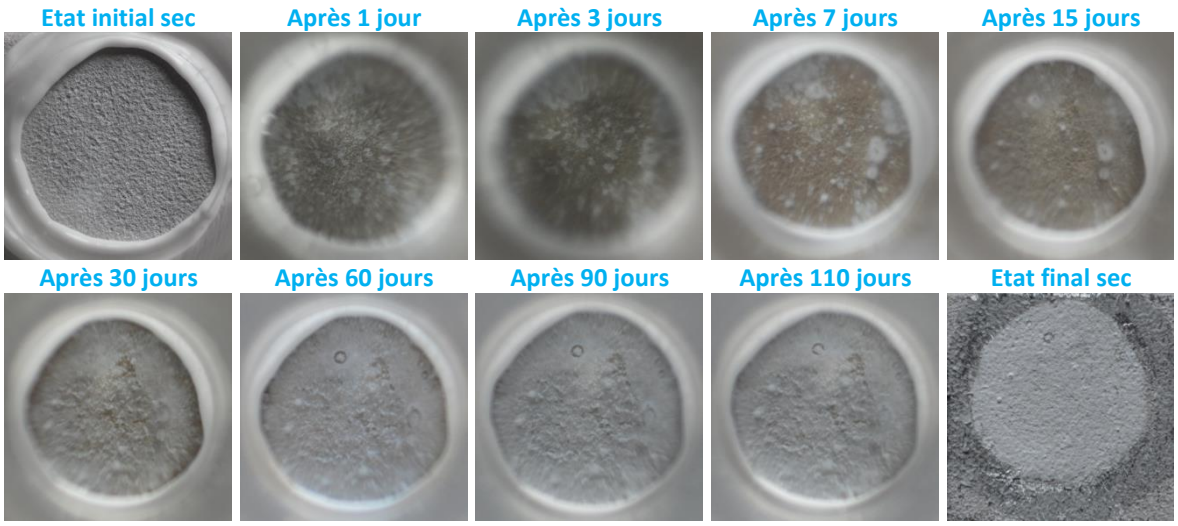


Figure 6-5 Vues de dessus en photo optique de l'évolution de la surface immergée (Ø=20mm) du dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. (campagne de projection de 2016) pendant l'essai d'immersion.

Lors de la campagne d'essai d'immersion de 2015, les premières photos des dépôts corrodés sont prises après 20 jours d'essai. Or la surface des dépôts est entièrement corrodée après cette durée. Aucune évolution significative de la surface des dépôts n'est visible entre le 30ème jour et le 110ème jour d'essai. Lors de la deuxième campagne d'essai d'immersion de 2016, les premières photos sont prises régulièrement au début de l'essai (après 1, 3, 7 et 15 jours) puis tous les 15 jours. La plupart des processus de corrosion (uniforme, localisée) commencent lors de la première semaine d'essai avant de se stabiliser (figure 6-5). Ils n'évoluent que très peu après 1 mois d'essai. La surface du dépôt est quasiment identique entre le 30ème jour d'essai et le 110ème. Dans certains dépôts, une explosion de cloques ou l'apparition de piqûres est néanmoins observée mais ces phénomènes restent minoritaires.

Une durée de 110 jours est suffisamment longue pour permettre une analyse des mécanismes de corrosion du dépôt et suffisamment courte pour éviter une corrosion du substrat par dégradation du dépôt. En effet, cette dernière nuirait à l'analyse des microstructures corrodées.

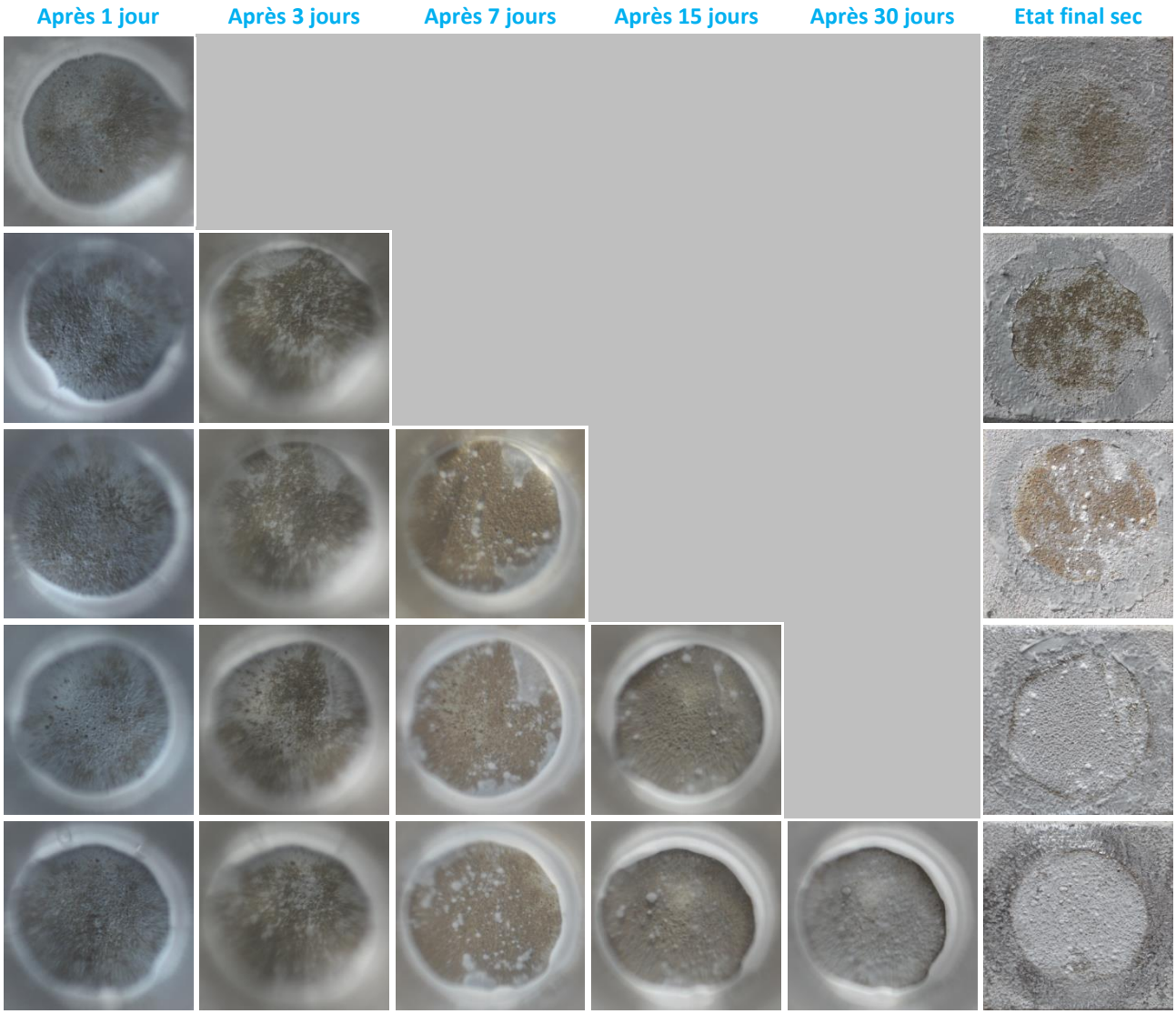


Figure 6-6 Vues de dessus en photo optique de la surface (Ø=20mm) de cinq échantillons d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. (campagne de projection de 2016) au cours d'un essai d'immersion interrompu.

Les principaux mécanismes de corrosion en immersion interviennent lors des trente premiers jours d'essai. De plus, l'observation des surfaces corrodées est difficile au travers de l'eau. Pour ces deux raisons, des essais interrompus d'immersion sont effectués sur certains dépôts pour conserver la microstructure du dépôt corrodé après une durée déterminée. Cinq échantillons d'un même dépôt sont immergés en même temps. L'immersion d'un des échantillons est interrompue après 1 jour, 3 jours, 7 jours, 15 jours et 30 jours. Des photos des échantillons sont prises après chacune de ces durées (figure 6-6). Les échantillons dont l'immersion est arrêtée, sont séchés puis placés dans un dessiccateur sous vide. L'étude des photos prises pendant ce type d'essai confirme que l'essai est reproductible d'un échantillon à l'autre pour un même dépôt. Les surfaces corrodées (voir l'état final du dépôt de la figure 6-6) permettent d'établir la chronologie des phénomènes de corrosion dans un dépôt cold spray. Par exemple, une phase

marron apparaît après 1 jour de corrosion. Elle se renforce (c'est-à-dire qu'elle devient plus foncée) après 3 jours de corrosion puis commence à disparaître après une semaine d'immersion. Une phase gris clair/blanc de produits de corrosion se crée entre le 7ème et le 15ème jour d'essai.

Deux outils sont donc utilisés pour apprécier l'évolution temporelle de la corrosion des dépôts cold spray au cours du temps : les photos des surfaces prises pendant l'essai et l'étude des microstructures des dépôts après un essai de corrosion interrompu (voir la partie 4 de ce chapitre).

2.2.2. Reproductibilité de l'essai

L'essai d'immersion est reproductible d'un échantillon à l'autre comme montré dans le paragraphe précédent (figure 6-6). La reproductibilité de l'essai entre les deux campagnes est plus difficilement visible (figure 6-7).

Lors de la campagne de 2015, la surface des échantillons corrodés est restée grise alors que pendant la campagne de 2016, une phase marron à la surface des dépôts est apparue (figure 6-7). Il est possible que cette phase marron se soit formée sur les échantillons de la campagne de 2015 mais qu'elle ait disparu après 20 jours d'essai, ce qui correspond aux premières prises de vue. En effet, cette phase apparaît après 1 jour d'immersion (figure 6-6) et disparaît quasiment entièrement après 15 jours d'essai. Elle est présente à la surface de tous les dépôts étudiés pendant la campagne de 2016 (Al sph., Al sph. fin, Al sph. grossier, AlZn, Al-Al_2O_3), à l'exception des dépôts d'AlMg. A la phase marron près, les dépôts présentent exactement les mêmes surfaces corrodées après 110 jours d'essai (figure 6-7). Cela est particulièrement visible sur les surfaces après séchage.

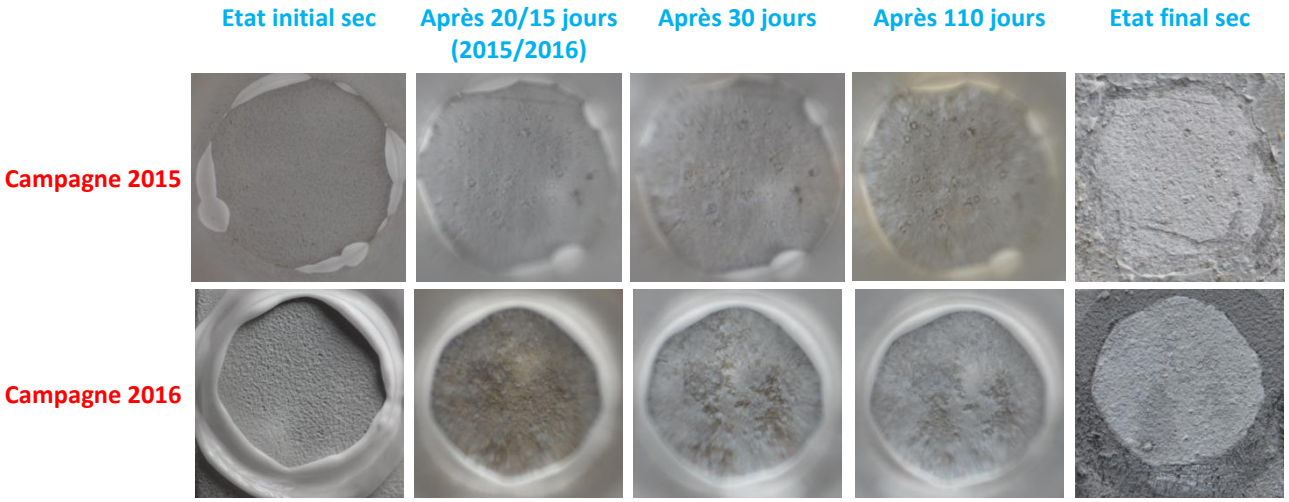


Figure 6-7 Vues de dessus en photo optique de la surface (Ø=20mm) du dépôt d'Al sphérique pendant l'essai d'immersion en fonction de la campagne de projection.

2.2.3. Corrosion uniforme

Plusieurs observations des dépôts montrent une corrosion uniforme ou corrosion généralisée de ce dernier. Tout d'abord, il se forme à la surface du dépôt des structures que l'on appellera « mousseline » de dépôts. Ces dernières donnent un aspect flou et très accidenté à la surface du dépôt. La formation de ces mousselines est uniforme. En revanche, l'épaisseur de ces structures dépend du dépôt observé. Lors du nettoyage des échantillons à la fin de l'essai d'immersion, ces mousselines disparaissent (figure 6-8). Elles doivent probablement être en suspension au-dessus de la surface du dépôt. Certaines mousselines sont même visibles à la surface de l'eau pendant l'essai. Aucune mousseline n'a pu être récupérée après essai pour analyse.

Après 110 jours d'immersion, les surfaces corrodées de tous les échantillons sont d'un gris plus clair que le gris initial du dépôt (comparé l'état initial à l'état final de la figure 6-7). Cette observation est indépendante de la campagne d'immersion considérée. Une couche d'oxyde s'est donc formée à la surface des dépôts. Elle est d'ailleurs adhérente au dépôt car il est impossible de l'enlever malgré un nettoyage énergique de sa surface (brosse).

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, une phase marron apparaît à la surface de tous les dépôts, à l'exception du dépôt d'AlMg, lors de la deuxième campagne d'immersion (figure 6-7). Cette phase se forme au bout d'un jour d'essai et disparaît quasiment entièrement après 15 jours d'essai (figure 6-6). Elle est plus ou moins claire en fonction du dépôt observé. Elle correspond probablement à la formation d'un hydroxyde d'aluminium transitoire qui disparaît lorsque l'essai dure plus de quinze jours. Une identification de cette phase est proposée dans la section 4.1 de ce chapitre.

Figure 6-8 Vues de dessus en photo optique de la surface corrodée (Ø=20mm) d'un dépôt d'Al irrégulier (campagne de projection de 2015) après 110 jours d'essai, avant et après séchage.

2.2.4. Corrosion localisée

Trois types de points de corrosion sont observés à la surface de l'échantillon : des piqûres, des particules blanches et des cloques blanches. Leur formation s'accompagne en général d'un bullage à la surface des dépôts.

2.2.4.1. Bulles de surface

Dès les premiers jours d'immersion des échantillons se forment des bulles à la surface des dépôts (figure 6-9). Elles disparaissent au bout de 15 jours d'essai. Leur disparition révèle systématiquement une zone du dépôt grandement corrodée. La densité surfacique de points de corrosion est proportionnelle à la taille des bulles et à leur densité surfacique. Ces deux derniers paramètres dépendent eux-mêmes du dépôt et du substrat étudié (voir les sections 2.3 et 2.4 de ce chapitre). Certaines bulles apparaissent plus tard (après 30 jours de corrosion) mais disparaissent rapidement (dans la semaine qui suit). Ces bulles sont composées très certainement de dihydrogène issu de la réduction de l'eau en milieu acide. En effet, un pH de 4,3 est mesuré dans les tubes tout au long de l'essai d'immersion de la campagne de 2016. Il n'est malheureusement pas mesuré lors de la campagne de 2015. Ce pH est beaucoup trop acide pour de l'eau de mer, qui a un pH entre 7 et 8.

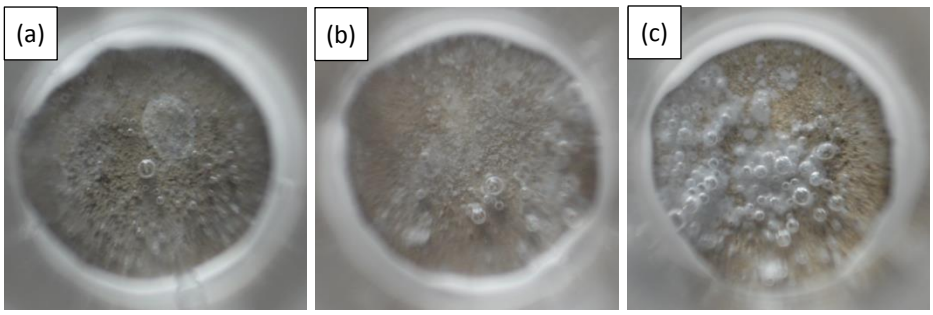


Figure 6-9 Vues de dessus en photo optique de la surface corrodée (Ø=20mm) d'un dépôt (a) d'Al sph. fin, (b) d'Al sph. et (c) d'Al sph. grossier (campagne de projection de 2016).

2.2.4.2. Piqûres

De nombreux petits points noirs parsèment la surface des dépôts (indiqués par des cercles noirs sur la figure 6-10). Ils sont désignés par le terme générique de « piqûre » dans la suite du manuscrit. Ce terme est utilisé dans son acceptation générale sans association avec le mécanisme de corrosion par piqûration. Leur répartition et leur taille sont hétérogènes. Certaines piqûres sont très petites donc difficilement observables, alors que d'autres présentent un diamètre millimétrique. Beaucoup de piqûres sont stables et évoluent très peu au cours du temps. Les particules blanches et les cloques blanches observées à la surface des dépôts se forment à partir d'une piqûre (voir la partie 4 de ce chapitre).

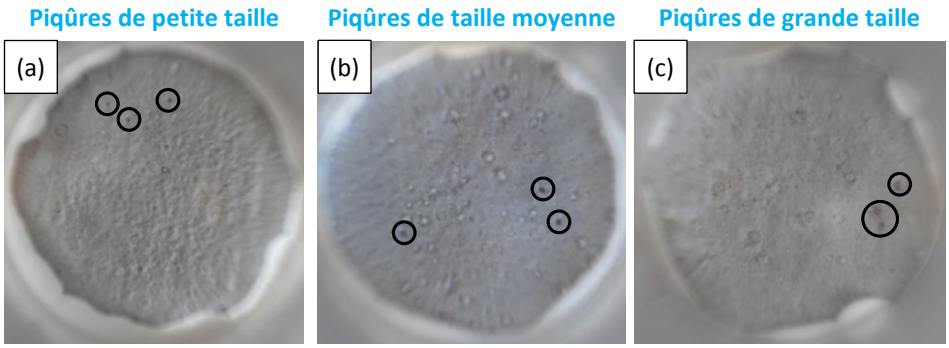


Figure 6-10 Vues de dessus en photo optique de piqûres (entourées en noir) à la surface (Ø=20mm) d'un dépôt (a) d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 sph., (b) d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 ang. et (c) d'un dépôt d'Al sph. (campagne de projection de 2015).

2.2.4.3. Particules blanches

Des petits amas d'oxydes se forment à la surface des dépôts (figure 6-11). Ils ont une couleur gris clair/blanche. Leur taille et leur répartition ne sont pas uniformes d'un échantillon à l'autre. Des petites piqûres noires sont souvent observées avant leur apparition. Ces particules sont entourées d'un anneau gris plus foncé que celui du dépôt. Ce dernier permet de les identifier facilement. Cette différence de couleur doit probablement traduire une différence de relief entre la particule blanche, le dépôt et l'anneau (voir le paragraphe 4.3.2 de ce chapitre). Ces amas d'oxydes sont plus difficilement distinguables après nettoyage et séchage du dépôt.

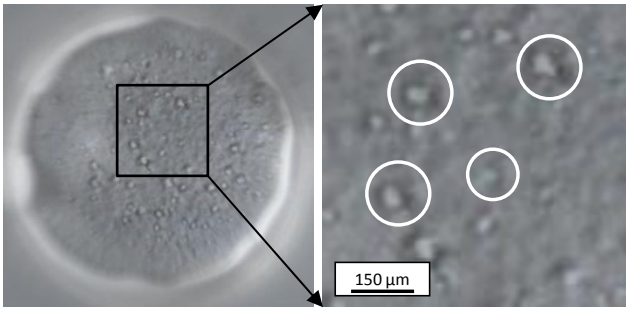


Figure 6-11 Vues de dessus en photo optique de particules blanches (entourées en blanc) à la surface (Ø=20mm) d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. (campagne de projection de 2015) immergé pendant 110 jours.

2.2.4.4. Cloques blanches

Un gonflement du dépôt est observé dans certaines zones du dépôt. Il correspond à une cloque (entourées en blanc sur la figure 6-12). Cette dernière a une forme circulaire et une couleur blanche. Elle est de taille millimétrique. Elle est entourée d'un anneau gris foncé qui la délimite du reste de la surface du dépôt. Comme pour les particules blanches, cet anneau traduit une différence d'épaisseur de la couche d'oxyde en surface du dépôt. Certaines cloques blanches tendent à grossir pendant la durée de l'essai jusqu'à éventuellement exploser. De la rouille rouge se répand alors à la surface de la cloque (figure 6-12).

Figure 6-12 Vues de dessus en photo optique de l'évolution au cours de l'essai d'immersion de plusieurs cloques (entourées en blanc à l'état final) à la surface (Ø=20mm) d'un dépôt d'Al sphérique sur substrat BL (campagne de projection de 2015).

2.3. Comportement en immersion en fonction de l'état de surface

Le comportement en immersion dépend de la surface de contact entre les agents corrosifs, le substrat et le dépôt. L'influence de l'état de surface du substrat et de celle du dépôt sur le comportement en corrosion observé, sont décrites dans cette section.

2.3.1. Influence du substrat

Des dépôts projetés sur substrat BL et sur substrat G sont immergés lors de la campagne de 2015. Les dépôts projetés sur substrat G résistent mieux à la corrosion que ceux projetés sur substrat BL (figure 6-13). En effet, la surface de ces derniers se dégrade plus rapidement. Ils présentent de nombreuses particules et cloques blanches en surface. De la rouille se forme sur plusieurs dépôts réalisés sur substrat BL alors qu'elle n'est jamais observée sur les dépôts projetés sur substrat G, à part sur le dépôt d'Al sph. fin. (figure 6-15). Les mousselines sont présentes en plus grande quantité à la surface des dépôts sur substrat BL.

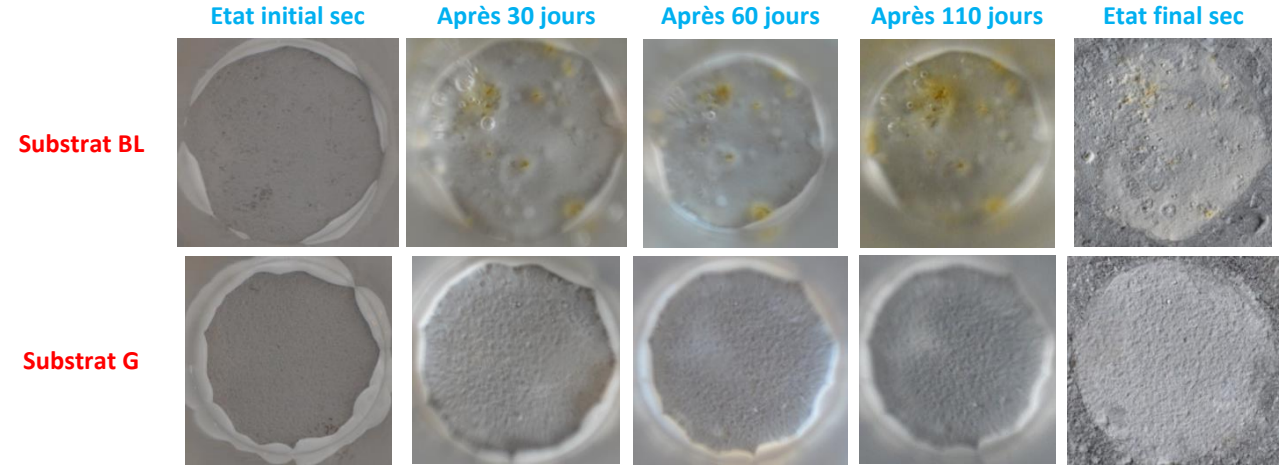


Figure 6-13 Vues de dessus en photo optique de l'évolution lors de l'essai d'immersion de la surface (Ø=20mm) d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. en fonction du substrat utilisé (campagne de projection de 2015).

2.3.2. Influence de l'état de surface du dépôt

Un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. est poli jusqu'au drap de 1µm suivant la procédure de polissage décrite dans le paragraphe 3.2.1 du chapitre 2. Un dépôt non poli et un dépôt poli sont immergés pendant 30 jours (figure 6-14).

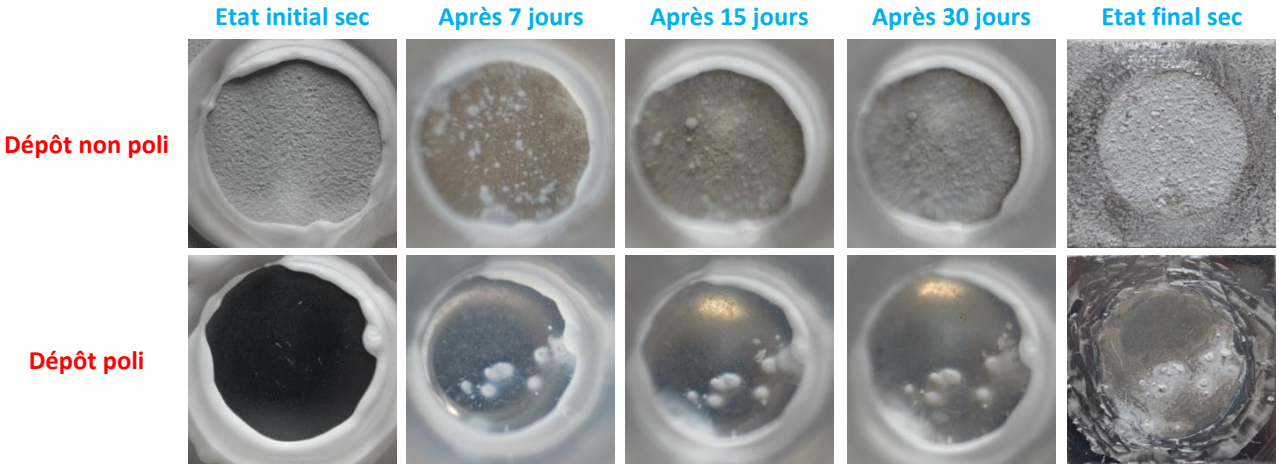


Figure 6-14 Vues de dessus en photo optique de l'évolution de la surface immergée (Ø=20mm) d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. en fonction du de l'état de surface du dépôt (campagne de projection de 2016).

La phase marron apparaît dès les premiers jours d'essai en surface des deux dépôts. Elle disparaît de la surface des échantillons non polis alors qu'elle persiste à la surface des échantillons polis (figure 6-14). Au bout d'une semaine d'essai, se forment des points de corrosion localisés (particules et cloques blanches). Leur taille est plus grande à la surface du dépôt poli comparée à celle du dépôt non poli. En revanche, aucune mousseline de produits de corrosion n'est observée en surface du dépôt poli, contrairement à celle du dépôt non poli. Des piqûres sont visibles à la surface de l'échantillon non poli, contrairement à celle de l'échantillon poli. Il doit nécessairement y en avoir à la surface de ce dernier car des cloques blanches sont présentes en surface. Ces piqûres ne sont néanmoins pas visibles à cause de la surface polie réfléchissante. Une rugosité de surface du dépôt élevée favorise une corrosion plus uniforme alors qu'une rugosité plus faible favorise une corrosion localisée. Cette observation est confirmée par l'observation des microstructures (voir la partie 4 de ce chapitre).

2.4. Comportement en immersion en fonction de la poudre projetée

L'objectif de cette section est d'établir une relation entre la poudre projetée et les propriétés en immersion du revêtement au travers des caractéristiques de surface des échantillons corrodés (voir la section 2.1 de ce chapitre).

2.4.1. Influence de la granulométrie de la poudre

Les surfaces des dépôts corrodés d'Al sph. fin, d'Al sph. et d'Al sph. grossier sont comparées pour analyser l'effet de la granulométrie de la poudre sur les propriétés en immersion du revêtement (figure 6-15). En début d'essai, est observée l'apparition de la phase marron en surface des trois dépôts. Elle s'accompagne d'une production de dihydrogène plus ou moins intense lors de la première semaine d'essai. La quantité de bulles présentes en surface est similaire pour les dépôts d'Al sphérique fin et d'Al sphérique grossier (une cinquantaine de bulles) et moindre pour l'Al sph. (une trentaine seulement). La taille des bulles est en moyenne proportionnelle à la granulométrie de la poudre projetée. En effet, le dépôt d'Al sphérique fin présente des petites bulles (de diamètre inférieur au millimètre) contrairement au dépôt d'Al sph. grossier où le diamètre des bulles se situe entre 2 et 3mm. Après 30 jours d'essai, la phase marron a presque entièrement disparu des trois dépôts. Elle n'est visible que dans les creux du dépôt. A la fin de l'essai, elle n'est plus visible à la surface des dépôts. En revanche, de la rouille rouge est observée en surface du dépôt d'Al sph. fin. La densité de piqûres est plus élevée à la surface du dépôt d'Al sph. grossier par rapport à celles des autres dépôts. Plusieurs cloques blanches millimétriques sont visibles à la surface de ce dépôt. D'après ces observations, le dépôt d'Al sphérique semble le plus résistant à la corrosion marine.

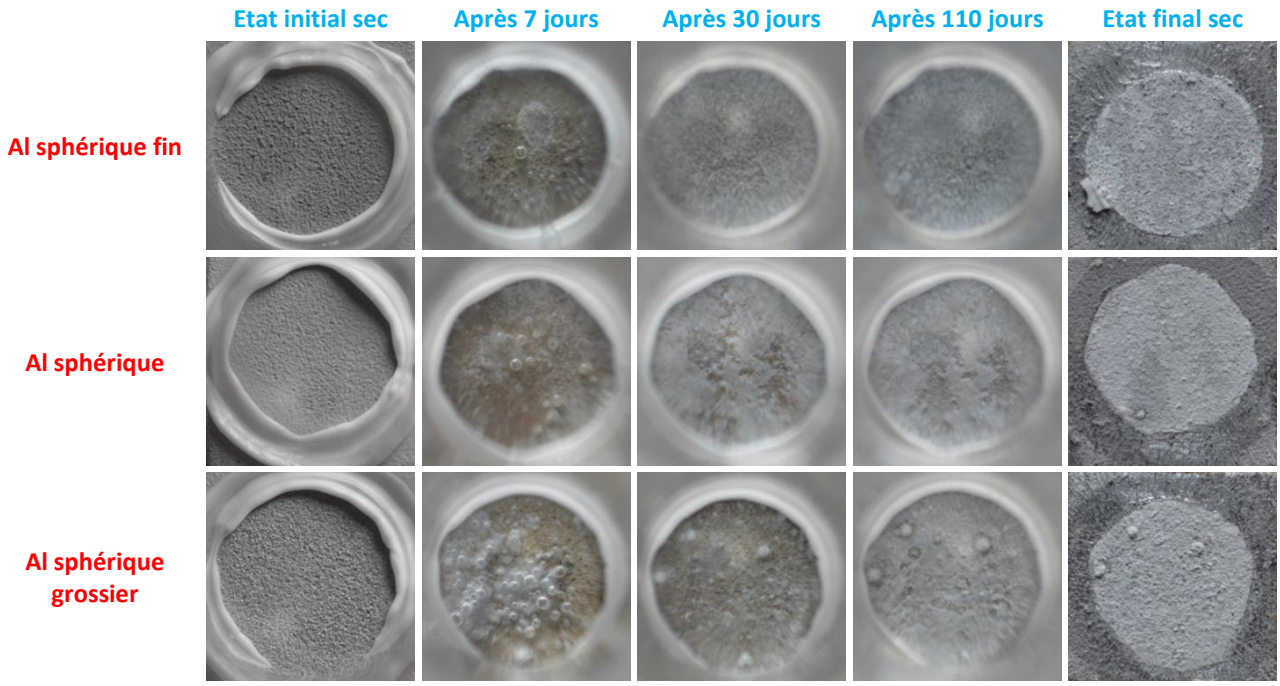


Figure 6-15 Vues de dessus en photo optique de l'évolution de la surface immergée (Ø=20mm) des dépôts d'Al sph. fin, d'Al sph. et d'Al sph. grossier au cours de l'essai d'immersion (campagne de projection de 2016).

2.4.2. Influence de la morphologie de l'Al

Les dépôts d'Al sph. et d'Al irr. sont étudiés en immersion lors des deux campagnes d'essai. Les résultats obtenus sont similaires, à l'exception de l'apparition de la phase marron en surface des échantillons de la campagne d'essai de 2016. Le dépôt d'Al sphérique présente une surface moins corrodée que le dépôt d'Al irrégulier pendant l'essai (figure 6-16), même si cette observation est plus difficile sur les surfaces nettoyées et séchées des deux dépôts. En effet, la surface du dépôt d'Al irr. est recouverte entièrement d'une mousseline de produits de corrosion contrairement à celle du dépôt d'Al sph.. De même, la densité de piqûres et celle de particules blanches sont plus élevées à la surface du dépôt d'Al irr. que du dépôt d'Al sph.. Elle témoigne d'une localisation de la corrosion plus grande dans le dépôt d'Al irr. et plus uniforme dans le dépôt d'Al sph..

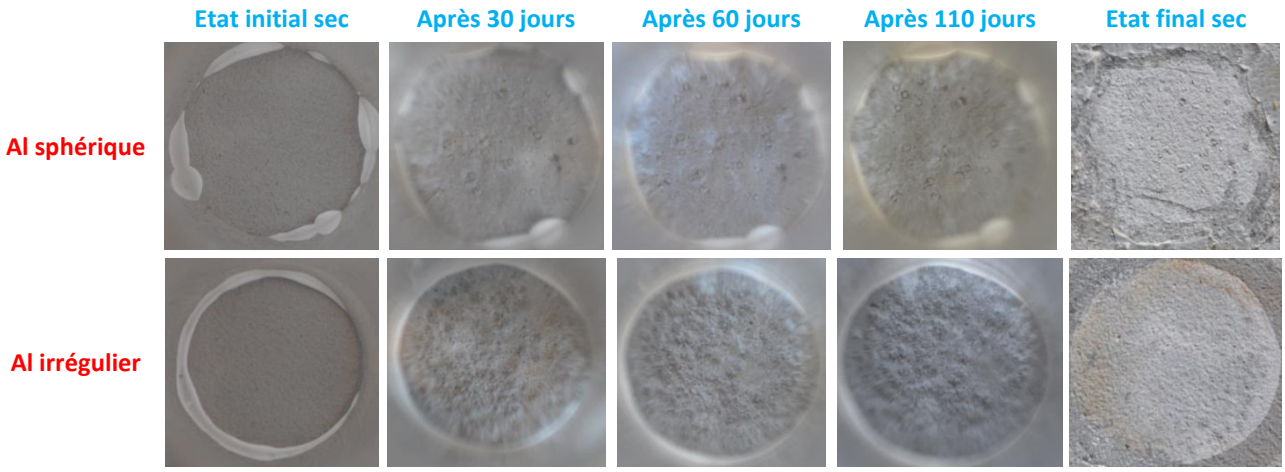


Figure 6-16 Vues de dessus en photo optique de la surface immergée (Ø=20mm) des dépôts en fonction de la morphologie de la poudre d'aluminium (campagne de projection de 2015) lors de l'essai d'immersion.

2.4.3. Influence de l'épaisseur du dépôt

Des dépôts d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. de 100µm, de 200µm et de 400µm d'épaisseur sont projetés sur le substrat G (voir la section 2.3 du chapitre 3). Ces dépôts sont immergés pendant 30 jours (figure 6-17).

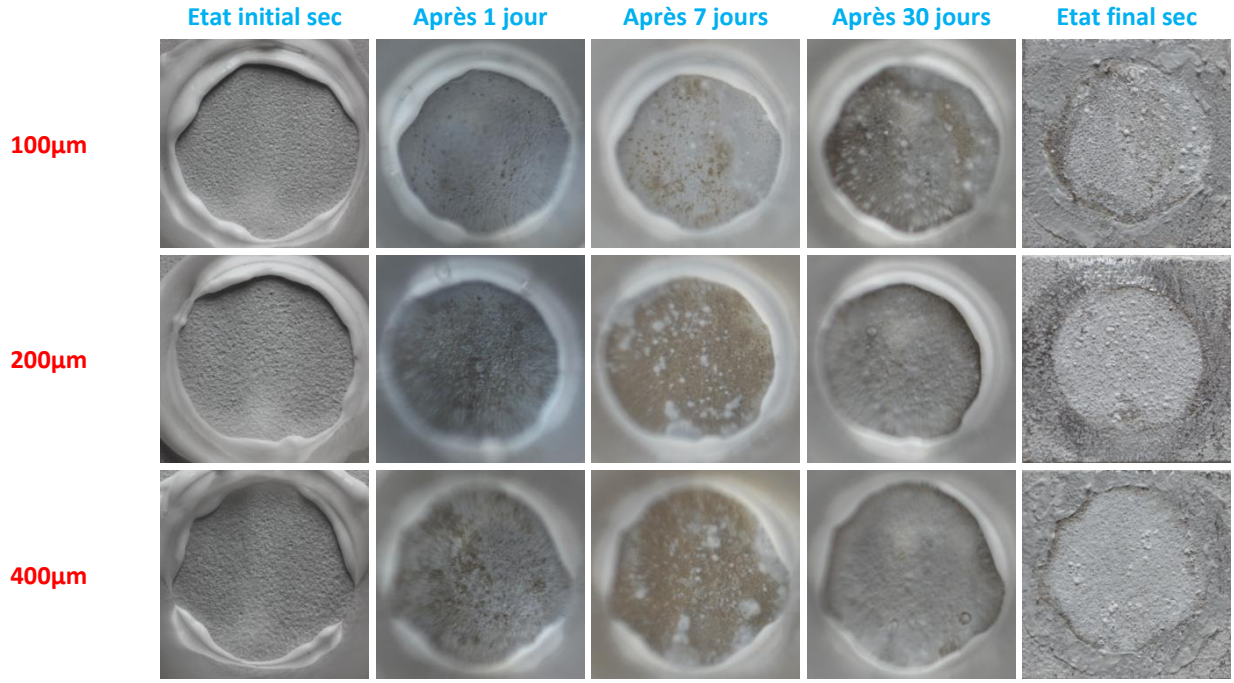


Figure 6-17 Vues de dessus en photo optique la surface immergée (Ø=20mm) de dépôts d'Al sph. + 15%pds Al_2O_3 sph. en fonction de l'épaisseur initiale du dépôt (campagne de projection de 2016) lors de l'essai d'immersion.

La phase marron apparaît plus tardivement lorsque l'épaisseur du dépôt augmente (figure 6-17). Elle disparaît de la surface des dépôts de 200µm et de 400µm alors qu'elle est observée après 30 jours d'essai sur le dépôt de 100µm. La surface recouverte de mousseline blanche est d'autant plus grande que l'épaisseur des dépôts est moindre (figure 6-17). Un résultat identique est constaté pour la densité surfacique de points de corrosion (piqûres, particules et cloques). Une augmentation de l'épaisseur du dépôt cold spray favorise donc une amélioration de ses propriétés en corrosion [SPE11].

2.4.4. Influence des éléments d'addition

Des dépôts d'Al sphérique, d'AlMg et d'AlZn sur substrat G sont immergés pendant 110 jours afin de montrer l'influence des éléments d'alliages (Mg et Zn) sur le comportement en corrosion du revêtement (figure 6-18).

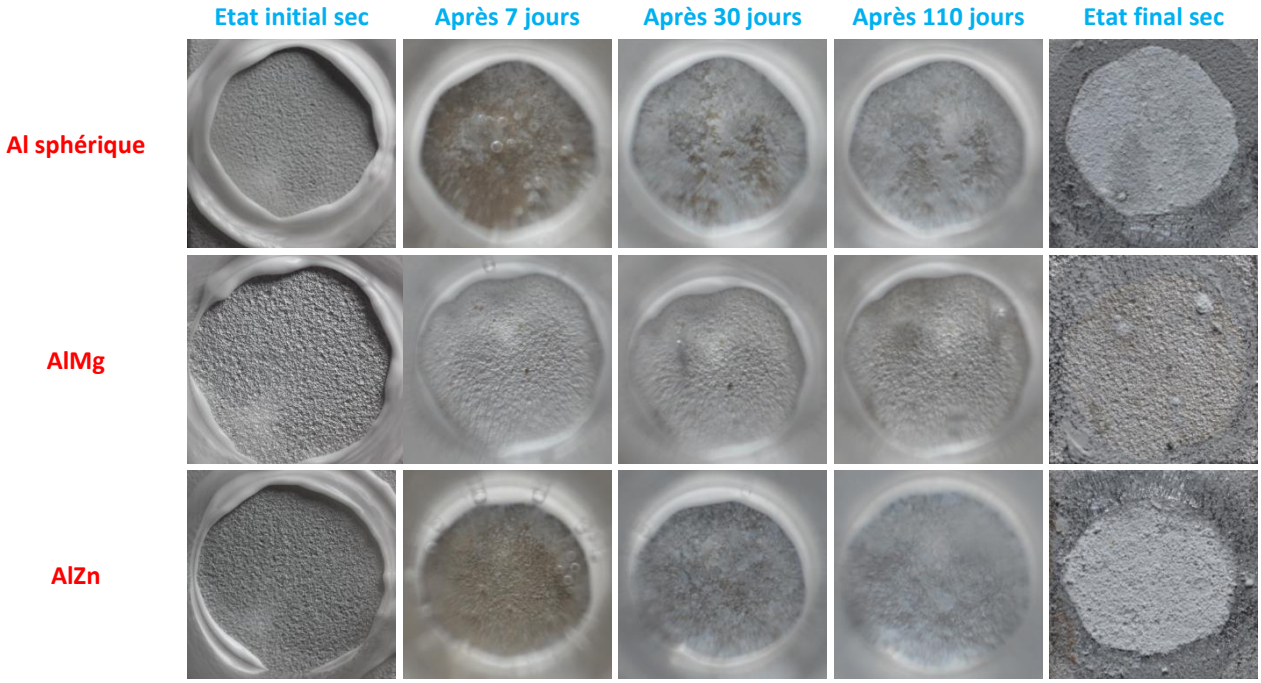


Figure 6-18 Vues de dessus en photo optique de l'évolution de la surface immergée (Ø=20mm) des dépôts d'Al sphérique, d'AlMg et d'AlZn (campagne de projection de 2016) lors de l'essai d'immersion.

Aucune phase marron ne se forme à la surface du dépôt d'AlMg. Peu de points de corrosion (piqûres, particules blanches et cloques blanches) et peu de bulles sont observés à la surface de ce dépôt. A la fin de l'essai, le dépôt d'Al sphérique et celui d'AlMg présentent des surfaces corrodées similaires. Contrairement aux photos de la figure 6-18, la surface du dépôt d'AlMg est d'un gris plus clair que celle du dépôt d'Al sphérique. Le dépôt d'Al sph. montre un plus grand nombre de points de corrosion de petite taille alors que le dépôt d'AlMg n'en présente que quelques-uns mais de taille millimétrique.

Le dépôt d'AlZn se corrode plus que les deux autres dépôts (figure 6-18). De nombreuses bulles se forment après 7 jours d'essai (une trentaine environ), comme pour le dépôt d'Al sph.. Néanmoins, les phénomènes de corrosion se ralentissent sur ce dernier dépôt alors qu'ils continuent rapidement sur le dépôt d'AlZn. En effet, la mousseline y est plus épaisse et recouvre intégralement le dépôt alors qu'elle ne semble présente que dans certaines zones de la surface du dépôt d'Al sph.. Après immersion, la surface du dépôt d'AlZn est d'un gris très clair proche du blanc. De nombreuses piqûres et quelques points de corrosion sont visibles à la surface de ce dépôt.

La corrosion en immersion est constante au cours du temps pour le dépôt d'AlZn alors qu'elle se ralentit pour les dépôts d'Al sphérique et d'AlMg. Ces derniers ont une surface à l'état final proche de celle à l'état initial, contrairement au dépôt d'AlZn.

2.4.5. Influence de l'ajout d'alumine

Tous les mélanges Al-Al_2O_3 sont immergés lors de la campagne de 2015 et seulement une partie lors de la campagne de 2016 (figure 6-19). Les conclusions tirées de ces essais sont identiques d'une campagne à l'autre (hormis l'apparition de la phase marron). Peu de différences sont observées entre les mélanges réalisés à partir de la même poudre d'aluminium (Al sph. ou Al irr.). Le bullage et la présence de points de corrosion diminuent lorsque la quantité d'alumine ajoutée augmente. De même, les mousselines semblent être moins épaisses et recouvrent une plus petite surface des dépôts immergés lorsque l'alumine est présente dans le dépôt. L'ajout d'alumine anguleuse à la poudre projetée conduit à des surfaces plus corrodées par rapport à celui d'alumine sphérique. Pour améliorer les propriétés en corrosion d'un dépôt cold spray d'aluminium, l'ajout d'alumine sphérique est donc à privilégier.

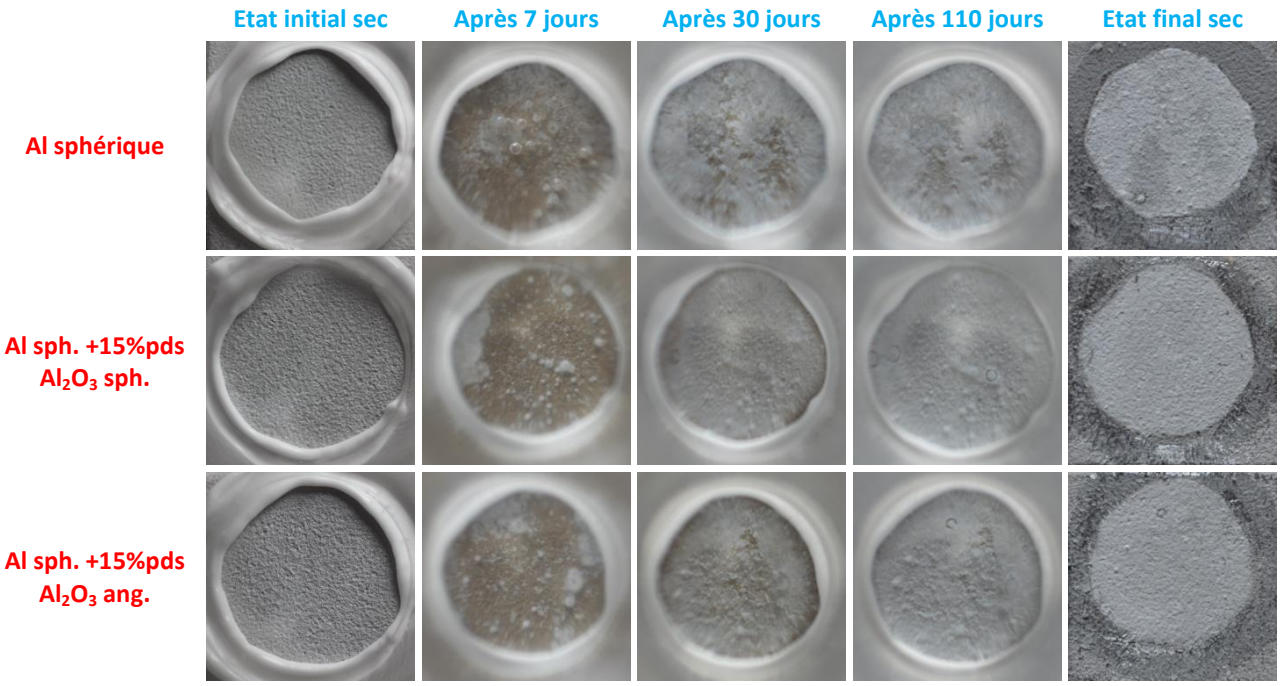


Figure 6-19 Vues de dessus en photo optique de l'évolution de la surface immergée (Ø=20mm) des dépôts d'Al sph., d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. (campagne de projection de 2016) lors de l'essai d'immersion.

2.5. Conclusion sur le comportement en immersion du dépôt cold spray

L'essai d'immersion est un essai dont le principe est simple. L'observation de l'évolution de la corrosion des dépôts cold spray est riche et permet d'établir plusieurs mécanismes de corrosion (voir la partie 4 de ce chapitre). Le comportement en milieu salin des dépôts cold spray est décrit dans cette partie. La corrosion uniforme des dépôts se traduit par la formation d'une couche d'oxydes marron en début d'essai qui se transforme en une couche d'oxydes gris clair. Des amas d'oxydes en suspension au-dessus du dépôt, appelés mousselines, se forment aussi lors de l'essai. Une corrosion localisée se développe dans certaines zones du dépôt et se traduit par la création de piqûres, de particules blanches et de cloques blanches. Ces dernières peuvent gonfler pendant l'essai et finir par exploser en libérant de la rouille rouge. Aucune rouille n'est visible à la surface des dépôts réalisés sur substrat G, contrairement à plusieurs dépôts sur substrat BL. Un effet de la poudre projetée est aussi détaillé dans cette partie. Les influences de l'épaisseur du dépôt, de la granulométrie de la poudre projetée, de la morphologie des particules de poudre, de l'ajout d'alumine à la poudre ou d'éléments d'alliages, sont notamment explorées. Les dépôts d'AlMg et d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. possèdent la meilleure résistance à la corrosion en immersion (surface peu corrodée et peu de points de corrosion).

3. Etude du comportement du dépôt en brouillard salin

L'essai de brouillard salin, noté BS, permet de caractériser le comportement des dépôts dans une zone des plus basses eaux, c'est-à-dire une zone immergée dans une eau très aérée (voir la section 1.2 du chapitre 7). Cet essai est conduit selon la norme ASTM B117 [ASTM16], ce qui a pour avantage d'être reproductible et de pouvoir comparer les revêtements corrodés avec ceux obtenus dans d'autres travaux [IRI07]. Comme pour l'essai d'immersion, le comportement en corrosion de plusieurs dépôts dont l'élaboration est décrite dans le chapitre 3, est étudié en brouillard salin. Deux campagnes d'essai sont menées à partir des échantillons produits pendant les deux campagnes de projection, la première en 2015 pendant 107 jours et la deuxième en 2016 pendant 67 jours. Cette partie propose une analyse des états de surface des dépôts au cours du temps. Les conclusions sont proches de celles obtenues grâce à l'essai d'immersion.

Les dépôts de la campagne de 2015 sont projetés sur des substrats dont la moitié de la surface est grenaillée (figure 6-20.a). Ce type de substrat permet d'étudier à la fois le dépôt sur substrat BL et sur substrat G sur un même échantillon (figure 6-20.b). Les dépôts de la campagne de 2016 sont projetés sur des substrats G. Trois échantillons de chaque condition étudiée (dépôt/substrat) sont corrodés lors de cet essai. Un de ces échantillons est rayé. S'il est constitué d'un substrat BL/G, deux rayures sont réalisées (figure 6-20.c). La rayure mesure 1 mm de largeur et parcourt le dépôt sur toute la longueur de l'échantillon. Elle traverse toute l'épaisseur de l'échantillon jusqu'au substrat acier. La surface à l'état final correspond à la surface corrodée du dépôt après la fin de l'essai et séchage de cette surface. Les échantillons mesurent 75x75mm^2 (figure 6-20.a). Leurs arrêtes sont recouvertes de ruban adhésif pour limiter les effets de bords et ne pas corroder les zones non revêtues des échantillons. La surface corrodée mesure environ 50x50mm^2 (figure 6-20.b).

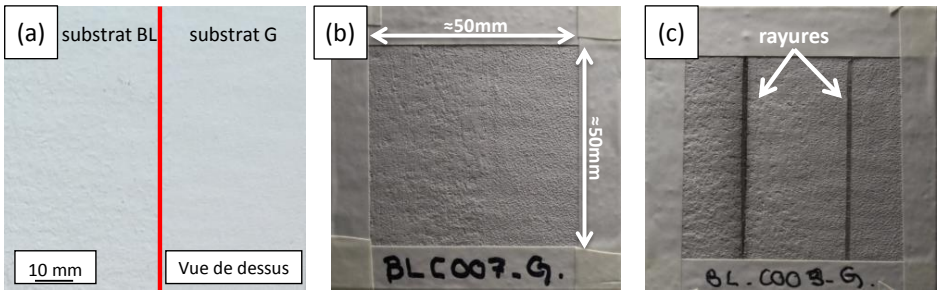


Figure 6-20 Vues de dessus en photo optique de la surface d'un dépôt d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 sph. projeté lors de la campagne de 2015 (a) avant collage du ruban adhésif et (b) après collage en lumière rasante, et (c) rayures d'un échantillon du même dépôt (traits noirs verticaux).

3.1. Description générale du comportement au cours de l'essai de brouillard salin

Cette section propose une description des phénomènes de corrosion observés lors de l'essai de brouillard salin, indépendamment du dépôt étudié. Les processus de corrosion décrits dans cette partie sont utilisés dans les sections suivantes afin de comparer les dépôts en fonction du substrat et de la poudre projetée.

3.1.1. Evolution temporelle

La surface des échantillons est prise en photos régulièrement au cours de l'essai (figure 6-21). Une phase gris/marron d'oxyde d'aluminium se forme à la surface des échantillons pendant le premier mois d'essai. Cette phase disparaît ensuite et il se forme une couche d'oxydes gris foncé. Des particules blanches et de nombreuses piqûres sont aussi visibles à la surface des échantillons. La corrosion n'évolue que très peu après 72 jours d'essai. C'est pour cela que la deuxième campagne d'essai est arrêtée après 67 jours.

Figure 6-21 Vues de dessus en photo optique de l'évolution de la surface du dépôt d'Al irr. +30%pds Al_2O_3 sph. pendant l'essai de brouillard salin (campagne de projection de 2015).

3.1.2. Reproductibilité

La reproductibilité entre deux échantillons d'une même campagne de projection et la reproductibilité entre des échantillons des deux campagnes d'essais sont étudiées. L'état de surface d'échantillons d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. sont comparés (figure 6-22). Les deux échantillons de la campagne de projection de 2016 montrent un état de surface comparable après rinçage et séchage. Ils semblent moins corrodés que la surface de l'échantillon de la campagne de projection de 2015. Cela peut provenir du rinçage des échantillons qui n'est pas réalisé lors de la prise de vues pendant cette campagne d'essai. Tous les dépôts corrodés de la campagne de projection de 2015 ont ainsi une surface « plus sale » (présence d'une plus grande quantité de produit de corrosion à leur surface) que ceux de la campagne de 2016. En conclusion, le comportement en brouillard salin des dépôts cold spray est reproductible dans le temps (c'est-à-dire d'une campagne d'essai à l'autre) et entre plusieurs échantillons.

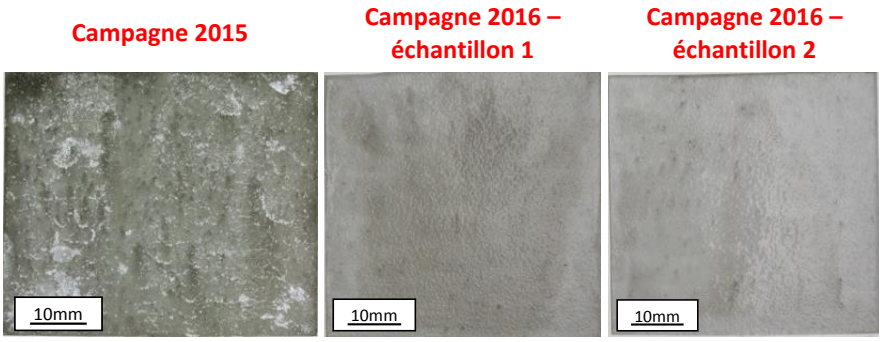


Figure 6-22 Vues de dessus en photo optique du comportement en brouillard salin d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. après 35 jours d'essai en fonction de la campagne d'essai et de l'échantillon observé.

3.1.3. Types de corrosion

Les deux types de corrosion observés sur les dépôts en immersion sont aussi visibles sur les dépôts en brouillard salin, à savoir une corrosion uniforme du dépôt et une corrosion localisée.

La corrosion uniforme se manifeste lors de la première semaine d'essai (figure 6-21). Une phase gris/marron apparaît à la surface des échantillons. Elle se transforme ensuite, petit à petit, en une phase gris foncé (figure 6-23.a). Ce type d'évolution est similaire à celui des dépôts en immersion (voir le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre). Une couche gris clair/blanc de produits de corrosion se développe aussi à la surface des échantillons de manière uniforme. Elle est retirée par rinçage de la surface des dépôts corrodés. L'épaisseur de cette couche et sa répartition surfacique dépend du dépôt étudié. Elle est néanmoins très épaisse à la surface des échantillons rayés (figure 6-24).

La corrosion localisée est plus difficilement identifiable à la surface des dépôts non rincés (figure 6-22.a). Deux types de points de corrosion sont néanmoins observés. De très petites particules blanches (de l'ordre de quelques

centaines de microns) sont visibles à la surface de plusieurs échantillons (figure 6-23.b et figure 6-23.c). Elles sont différentes de la couche blanche de corrosion uniforme car elles apparaissent de manière hétérogène à la surface du revêtement. De nombreuses piqûres sont aussi constatées à la surface des dépôts (figure 6-23.c). Elles sont néanmoins plus difficiles à examiner à la surface des dépôts en brouillard salin qu'à la surface des dépôts en immersion (voir le paragraphe 2.2.4 de ce chapitre). Leur taille et leur répartition spatiale sont hétérogènes en fonction du dépôt. Contrairement à l'essai d'immersion, aucune cloque blanche ne se forme à la surface du dépôt durant le brouillard salin.

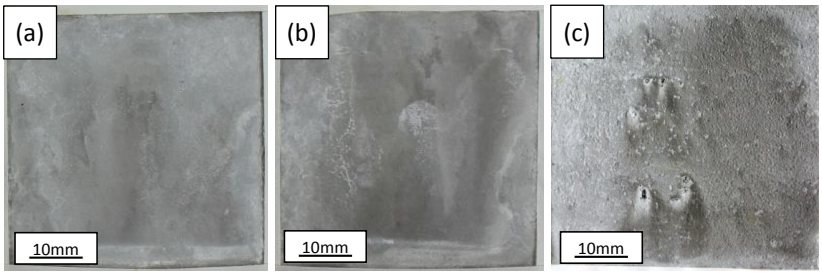


Figure 6-23 Vues de dessus en photo optique de la surface (a) et (b) d'un dépôt d'Al sph. 15%pds Al_2O_3 sph. après 67 jours de brouillard salin (campagne 2016) et (c) d'un dépôt d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang. après 107 jours de brouillard salin (campagne 2015).

3.1.4. Protection cathodique

Comme mentionné précédemment, un des trois échantillons de chaque dépôt est rayé jusqu'au substrat (figure 6-20.c). Lors de l'essai de brouillard salin, le revêtement autour de cette rayure se corrode beaucoup plus rapidement que le reste du dépôt (figure 6-24). Une épaisse couche blanche de produits de corrosion se développe autour de la rayure. Elle témoigne d'une corrosion préférentielle du dépôt aluminium plutôt que du substrat en acier, pourtant exposé aux agents corrosifs. Elle peut gêner l'observation de la corrosion dans la rayure. C'est pourquoi elle est retirée lors de la deuxième campagne (par rinçage de l'échantillon) pour savoir si le dépôt continue à assurer la protection cathodique à l'acier. Si c'est le cas, aucune rouille rouge ne doit être observée dans la rayure. Or la présence de rouille rouge est très rarement constatée au fond des rayures sur substrat G, même après 107 jours d'essai.

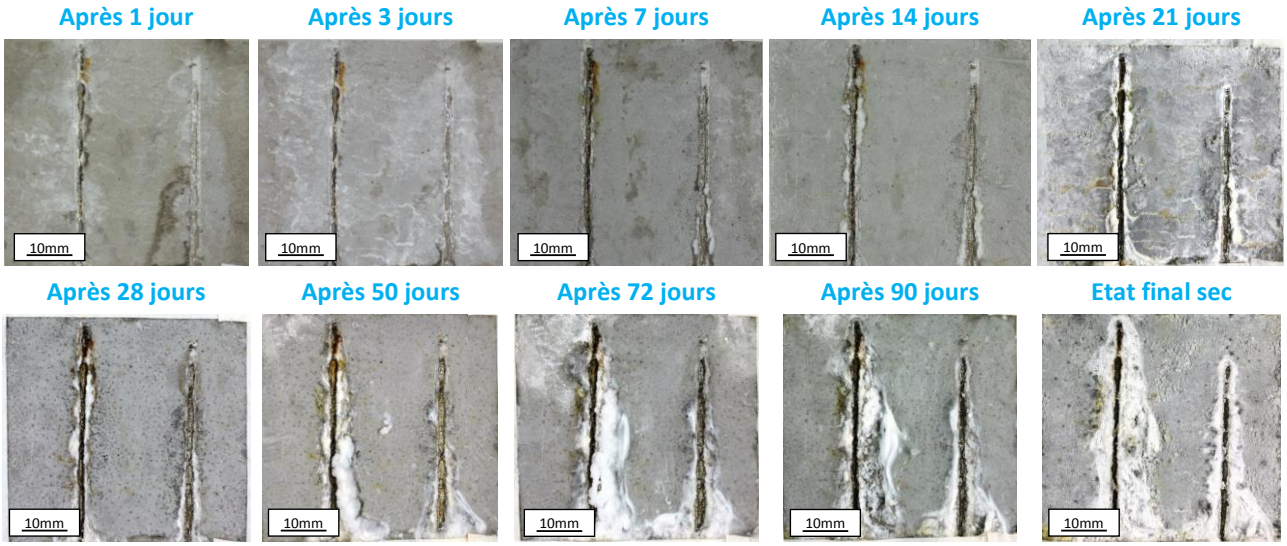


Figure 6-24 Vues de dessus de l'évolution de l'état de surface pendant le brouillard salin d'un dépôt rayé d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. projeté lors de la campagne d'essai de 2015.

3.2. Comportement en bouillard salin en fonction du substrat

Les dépôts de la campagne de projection de 2015 sont projetés sur des substrats dont la moitié de la surface est grenaillée (figure 6-20). La partie BL de l'échantillon est toujours placée à gauche sur les photos. Sur tous les dépôts de cette campagne, il est facile d'identifier la partie BL de la partie G (figure 6-25). En effet, le dépôt sur substrat BL présente une surface avec une corrosion accélérée (couche blanche, particules blanches, piqûres). De la rouille rouge

est systématiquement observée au fond des rayures des dépôts sur la partie BL de l'échantillon alors qu'elle est quasiment absente des rayures sur la partie G. Le dépôt sur la partie BL se corrode tellement que les produits de corrosion peuvent recouvrir la surface du substrat G (figure 6-25).

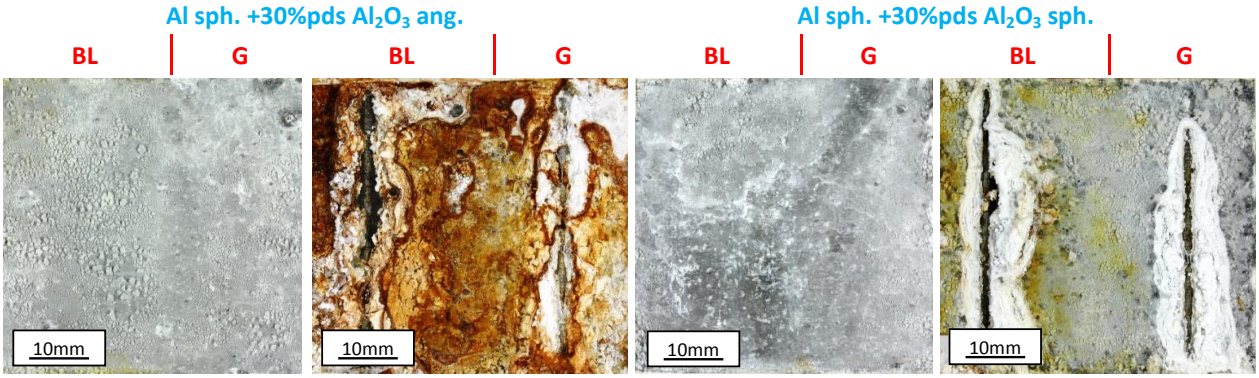


Figure 6-25 Vues de dessus en photo optique de la surface corrodée après 107 jours d'essai de dépôts non rayés et rayés d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. et d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. (campagne de projection de 2015).

3.3. Comportement en brouillard salin en fonction de la poudre projetée

L'influence de la poudre projetée sur le comportement en corrosion d'un dépôt cold spray est similaire en brouillard salin et en immersion. Pour être plus précis, un dépôt qui présente une bonne résistance à la corrosion en immersion (peu d'oxydes en surface, peu de points de corrosion), présente aussi une bonne résistance à la corrosion en brouillard salin (figure 6-26).

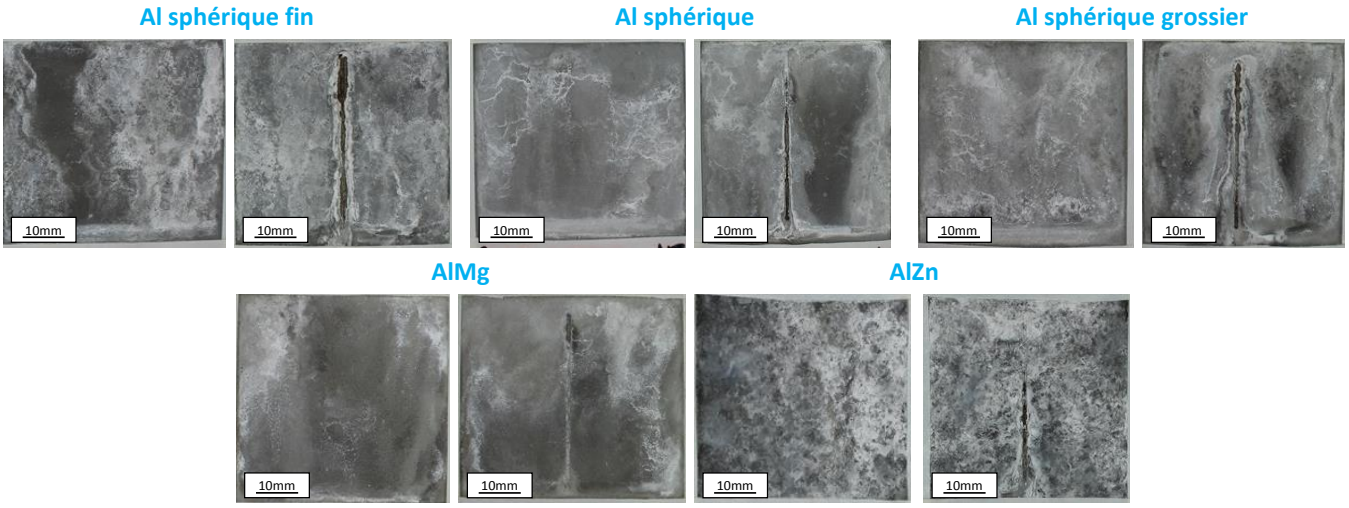


Figure 6-26 Vues de dessus en photo optique de la surface corrodée, rincée et séchée après 67 jours d'essai de dépôts non rayés et rayés de plusieurs poudres à base d'aluminium (campagne de projection de 2016) : Al sph. fin, Al sph., Al sph. grossier, AlMg et AlZn.

Les dépôts d'Al sph. fin et d'Al sph. grossier sont plus corrodés après 67 jours de brouillard salin que le dépôt d'Al sph. (figure 6-26). Ces trois dépôts présentent des mécanismes de corrosion similaires mais la corrosion est plus rapide sur les dépôts d'Al sph. fin et d'Al sph. grossier. De la rouille rouge est observée au fond de la rayure du dépôt d'Al sph. fin (figure 6-26). Cela révèle une corrosion du substrat en acier donc de la dégradation de la protection cathodique apportée par le dépôt d'Al sph. fin. Aucune rouille rouge n'est visible sur les dépôts d'Al sph. et d'Al sph. grossier.

Le dépôt d'AlMg est moins corrodé que le dépôt d'Al sphérique (figure 6-26), ce qui est en accord avec les travaux de DeForce et al. [DEF11]. Aucune rouille rouge n'est observée dans la rayure de ce dépôt. Les produits de corrosion issus de ce dépôt tendent à reboucher la rayure, ce qui n'est jamais observé pour les autres dépôts. Le dépôt d'AlZn est beaucoup plus corrodé que tous les autres dépôts étudiés lors de la campagne de projection de 2016 (figure 6-26). Une couche blanche d'oxyde se forme à la surface de l'échantillon [BLO05]. Elle est plus blanche que la

couche d'oxydes gris clair/blanche se formant à la surface des dépôts d'Al. Elle correspond probablement à la rouille blanche observée classiquement lorsque le zinc se corrode [MÄK06].

La partie BL de certains échantillons d'Al sphérique et d'Al irrégulier s'est écaillée lors de la projection en 2015 sur les échantillons utilisés en brouillard salin. L'acier est donc nu dans ces zones. Pour éviter sa corrosion prématurée, la partie BL de ces échantillons est recouverte de ruban adhésif (figure 6-27). Le dépôt d'Al sphérique se corrode moins vite que le dépôt d'Al irrégulier (figure 6-27). De nombreuses piqûres sont visibles en surface. Aucune rouille rouge n'est observée dans les rayures de ces deux dépôts. La rouille observée à la surface de l'échantillon rayé d'Al sphérique provient d'une corrosion de l'acier non revêtu situé sous le ruban adhésif (figure 6-27).

Contrairement aux résultats des travaux d'Irissou et al. [IRI07], l'ajout d'alumine influence le comportement en BS du dépôt. L'ajout d'alumine anguleuse dégrade les propriétés en corrosion du dépôt d'Al sphérique (figure 6-27). En effet, de nombreuses piqûres et particules blanches sont visibles à la surface des dépôts d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. et d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 ang.. De la rouille rouge est observée dans les rayures de la partie BL des échantillons de ces deux dépôts. L'ajout d'alumine sphérique améliore les propriétés en corrosion de l'aluminium sphérique (figure 6-27). En effet, il diminue par exemple le nombre de piqûres et de particules blanches observées. Aucune rouille rouge n'est visible dans les rayures des dépôts d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et d'Al sph. +30%pds Al_2O_3 sph., hormis dans la partie BL de l'échantillon rayé de ce dernier dépôt. D'après les observations à partir de ces prises de vues, le dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et le dépôt d'AlMg sont ceux qui résistent le mieux à la corrosion en brouillard salin.

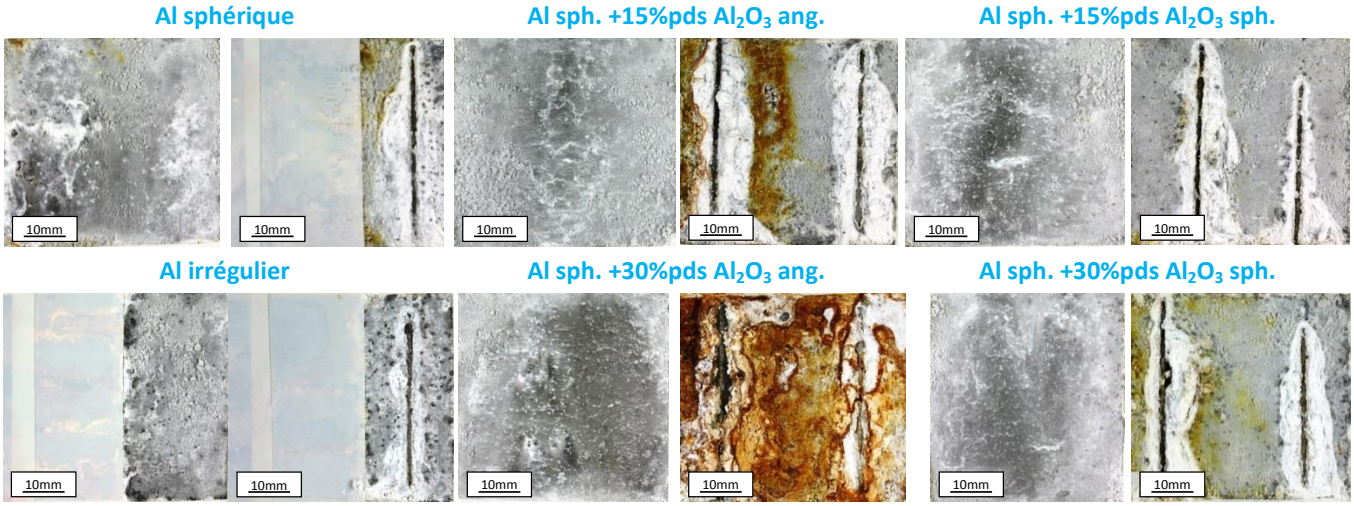


Figure 6-27 Vues de dessus en photo optique de la surface corrodée, séchée mais non rincée, après 107 jours d'essai de dépôts non rayés et rayés de plusieurs poudres à base d'aluminium et de mélanges Al-Al_2O_3 (campagne de projection de 2015).

3.4. Conclusion sur le comportement en brouillard salin du dépôt cold spray

L'essai de brouillard salin est plus complexe que l'essai d'immersion et sollicite le dépôt en corrosion d'une manière dynamique dû au ruissellement à la surface des dépôts. Néanmoins, les mécanismes de corrosion dans ces deux essais semblent similaires. Les dépôts se corrodent de manière uniforme avec l'apparition d'un mélange d'oxydes marron qui se transforme en une couche gris clair/gris foncé. Des points de corrosion, particules blanches et piqûres, sont aussi observées. Au travers de la corrosion des échantillons rayés est révélée la protection cathodique du dépôt d'aluminium vis-à-vis de l'acier. L'effet du substrat utilisé et celui de la poudre projetée sont identiques entre les deux essais. Comme pour l'essai d'immersion, les dépôts d'AlMg et d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. sont ceux qui résistent le mieux à la corrosion en brouillard salin (surface peu corrodée et peu de points de corrosion).

4. Etude microstructurale des phénomènes de corrosion

Les essais d'immersion et de brouillard salin aboutissent à des comportements similaires en corrosion saline des dépôts cold spray d'aluminium. La microstructure corrodée de ces dépôts est analysée dans cette partie. Cette dernière décrit, dans une première section, les phénomènes de corrosion uniforme à la surface du dépôt puis, dans une deuxième section, ceux dans l'épaisseur du dépôt. Ensuite, plusieurs points de corrosion localisée sont étudiés afin de mettre en évidence leurs origines. Enfin, plusieurs dépôts rayés sont observés pour vérifier la protection cathodique de l'aluminium.

L'acier, le dépôt aluminium, l'alumine, la couche d'oxyde et la résine sont respectivement en blanc, gris clair, gris moyen, gris foncé et noir sur les toutes les microstructures en coupe observées dans cette partie et dans la suivante (figure 6-28). Les produits de corrosion sont facilement arrachés par le polissage. De nombreux débris sont ainsi parfois visibles dans la résine située au-dessus du dépôt. Enfin, toutes les microstructures de cette partie et de la suivante ne sont pas attaquées chimiquement.

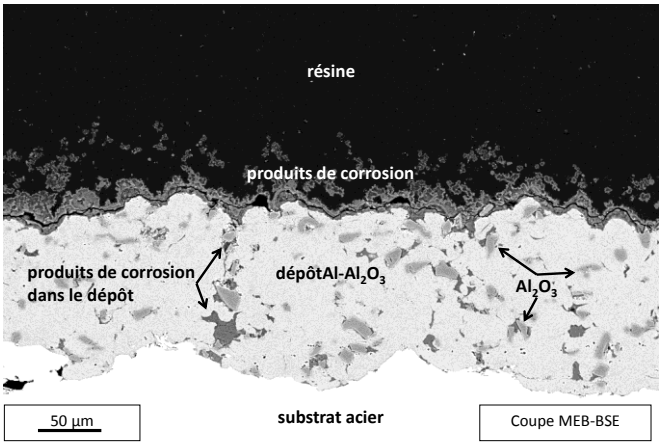


Figure 6-28 Microstructure d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. après 110 jours d'immersion

4.1. Corrosion uniforme de surface

La corrosion uniforme se déroule principalement à la surface du dépôt comme décrit dans cette section. En effet, cette zone du dépôt est celle qui présente la plus grande surface de contact avec les agents corrosifs.

4.1.1. Description générale

Les dépôts corrodés par immersion sont recouverts intégralement d'une couche d'oxydes d'aluminium. L'observation au MEB de cette couche en coupe révèle une microstructure en deux parties (figure 6-29.b). Un film fin et dense d'oxydes (environ une dizaine de microns) épouse la surface libre du dépôt (figure 6-29.d). Il recouvre toutes les zones en contact avec les agents corrosifs. Certaines particules sont même intégralement entourées par ce film. Des fissures sont observées dans ce film dense parallèlement à la surface libre du dépôt. Elles sont probablement causées par le polissage. Ce film est homogène dans sa composition chimique sur toute la surface du dépôt d'après les analyses EDS.

Ce film fin est recouvert de colonnes de feuillets d'oxydes empilés les uns sur les autres (figure 6-29.a). Ces feuillets ont une section polygonale et mesurent en moyenne une dizaine de microns de diamètre. Leur empilement peut être régulier ou totalement désordonné (figure 6-29.c). Les colonnes constituent une couche poreuse d'épaisseur variable allant d'une dizaine de microns à plusieurs centaines de microns, en fonction des zones observées dans le dépôt. En coupe, cette couche de colonne de feuillets est décollée du film fin d'oxyde par le polissage, ce qui permet de l'identifier (figure 6-29.b). Elle est donc peu adhérente au film d'oxyde de surface. Elle ressemble à du corail marin qui aurait poussé à la surface du dépôt. Sur les coupes, la bordure des colonnes est en gris clair alors que leur centre est en gris plus foncé (figure 6-29.d). Cela est dû à une différence de relief (vérifié en MEB-SE). En effet, la couleur gris foncé correspond à des oxydes en creux. Aucune différence de composition chimique n'est constatée entre ces deux phases. Il est admis que les colonnes sont constituées d'une seule phase d'oxyde. La forme et la répartition spatiale de ces colonnes sont aléatoires.

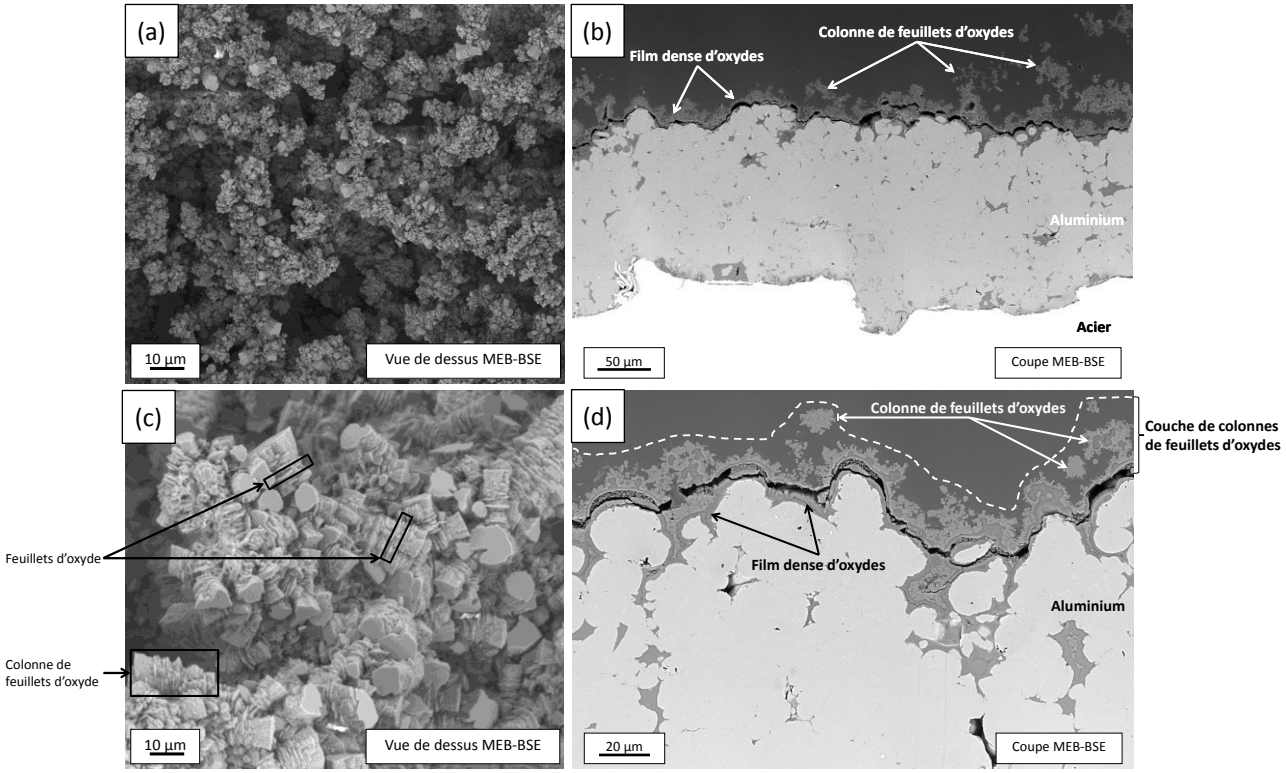


Figure 6-29 (a) et (c) Dépôt corrodé en immersion d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang. observé en vue de dessus au MEB-BSE, et (b) et (d) dépôt corrodé en immersion d'Al sphérique observé en coupe au MEB-BSE.

Après l'essai de brouillard salin, le dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. est observé en coupe au MEB-BSE (figure 6-30.a). Des cartographies d'éléments chimiques de ce dépôt sont réalisées (figure 6-30.b). Comme pour les coupes métallographiques des dépôts après immersion, un fin film d'oxydes est visible en surface du dépôt. Son épaisseur est d'environ 10µm. Ce film d'oxydes est composé d'aluminium et d'oxygène. Les colonnes de feuillets d'oxyde ne sont pas visibles à la surface du dépôt. Cela s'explique, peut-être, par le nettoyage et le rinçage des échantillons avant observation en coupe. Aucune trace de fer n'est présente dans le dépôt ou à sa surface dans le film d'oxydes. Un léger décollement entre le dépôt et le substrat est constaté (voir la cartographie du carbone de figure 6-30.b). Il est probablement dû à un polissage trop intense.

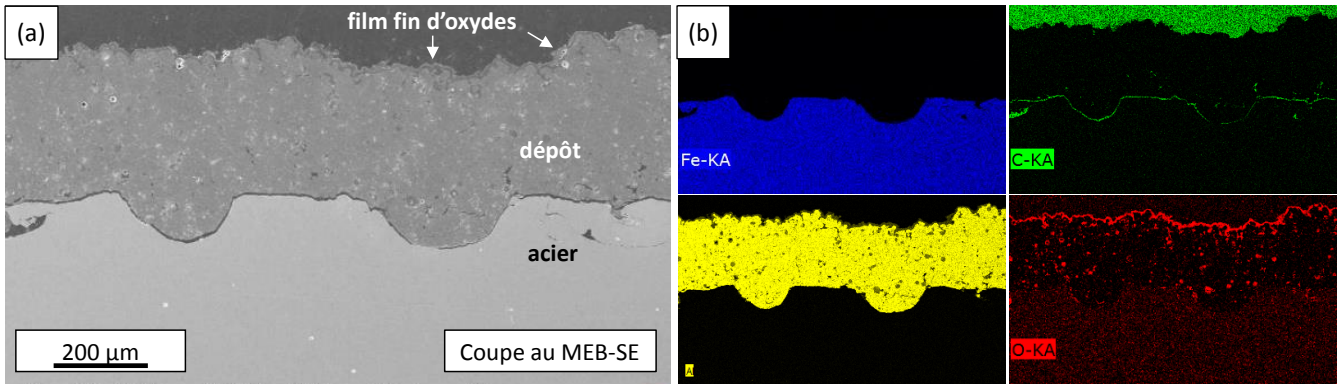


Figure 6-30 Dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. après brouillard salin, (a) observé au MEB-SE et (b) observé en fonction des éléments chimiques par MEB-EDS.

4.1.2. Identification des oxydes d'aluminium

Une cartographie en fonction des éléments chimiques du film fin de surface est acquise par analyse WDS (figure 6-31). Aucun oxyde de fer ou de manganèse (principal élément d'addition dans l'acier d'après la section 1.4 du chapitre 2), n'est détecté dans cette couche d'oxyde. Cette dernière est composée d'aluminium, d'oxygène et d'une faible quantité de chlore en surface. Des pointés quantitatifs effectués dans cette couche montrent que cette couche est composée de 70-75%at. d'oxygène, 20-25%at. d'aluminium et d'1-5%at de Cl.

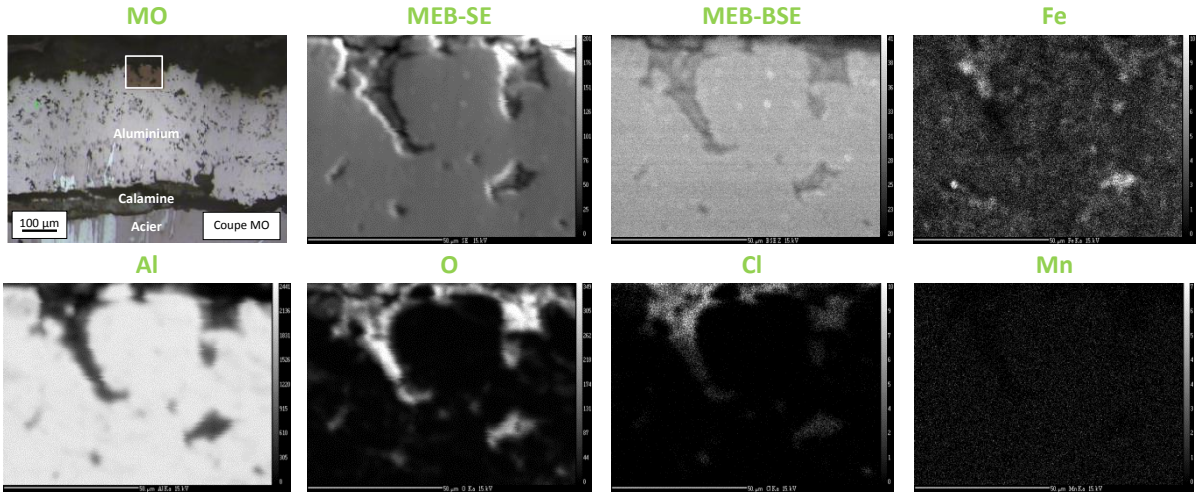


Figure 6-31 Cartographies en composition chimique obtenue à la microsonde du film fin superficiel d'oxydes d'aluminium d'un dépôt d'Al irr. sur substrat BL corrodé par immersion pendant 110 jours.

L'analyse de la couche de produit de corrosion à la surface des dépôts par DRX met en évidence la présence d'un hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ sous deux formes cristallographiques monocliniques assimilables aux minéraux de gibbsite [ANT01-1] et la bayerite [ANT01-2]. La gibbsite est gris clair/blanc et la bayerite est transparente ou blanche. Ces deux phases sont en accord avec les observations macroscopiques (voir le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre). Ces deux formes cristallographiques possèdent la même composition chimique, en accord avec les observations au MEB-BSE (voir le paragraphe précédent). La formulation chimique de ces composés est aussi cohérente avec les mesures effectuées par microsonde.

Comme décrit dans le paragraphe 2.2.3, une phase marron se forme à la surface des échantillons au début de l'essai d'immersion. Elle disparaît après 30 jours d'immersion. L'identification de cette phase nécessiterait des analyses DRX poussées. La surface d'un dépôt d'Al irrégulier corrodé en immersion pendant 3 jours, est analysée au MEB.

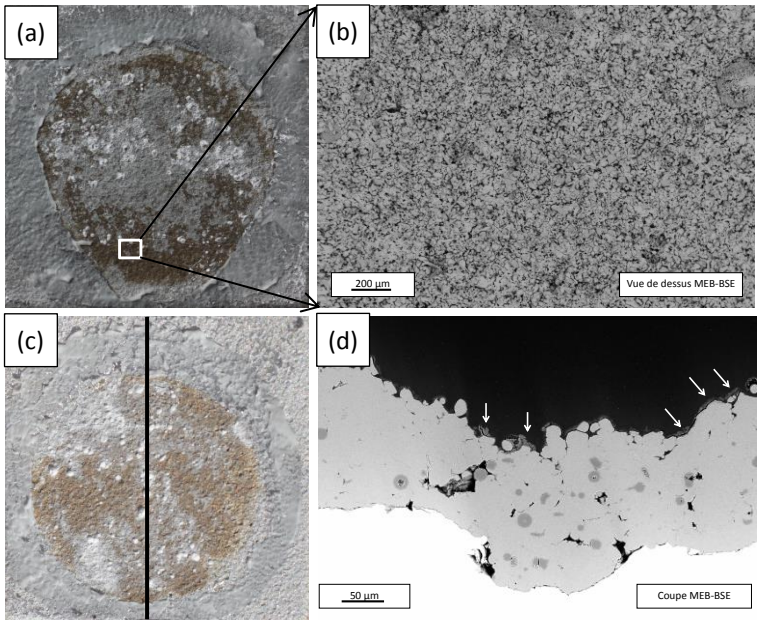


Figure 6-32 Dépôt d'Al irrégulier après 3 jours d'immersion (a) en vue de dessus et (b) observé au MEB-BSE (le cadre blanc indique la position de la région observée au MEB), et dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. après 3 jours d'immersion observé (c) en vue de dessus et (d) en coupe au MEB-BSE (indiquée par la ligne noire).

Une zone de cette surface où la phase marron et la phase gris clair sont visibles macroscopiquement, est observée en électrons rétrodiffusés (carré blanc sur la figure 6-32 .a). Si ces deux phases n'ont pas les mêmes compositions chimiques, une différence de niveaux de gris devrait être observée sur le cliché pris au MEB. Or ce n'est pas le cas (figure 6-32 .b). La phase corrodée marron et celle gris clair ont donc une composition chimique proche.

D'après les analyses EDS au MEB, la phase marron est composée d'un petit peu moins d'oxygène que la phase gris clair. Plusieurs dépôts corrodés avec cette phase marron en surface sont observés en coupe (ligne noir sur la figure 6-32 .c). Une très fine couche d'oxyde est observée en surface du dépôt (figure 6-32 .d). Elle correspond probablement à la phase marron observée en surface. En dehors de cette zone, le dépôt n'est pas corrodé. Le gris observé en surface du dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. après 3 jours d'immersion correspond donc à la surface du dépôt non oxydé. La phase marron se développe en début d'immersion et se transforme après en une phase gris clair identifiée comme un mélange de gibbsite et de bayerite. D'après une recherche bibliographique, la diaspore, de formule AlOOH [ANT01-3], peut correspondre à cette phase. Il s'agit d'une alumine moins hydratée qu'$Al(OH)_3$. Une autre possibilité est que la gibbsite de formule $Al(OH)_3$ peut prendre une couleur marron [ANT01-1] si elle est présente en faible épaisseur, ce qui est en accord avec les observations du dépôt en coupe.

4.1.3. Corrosion intergranulaire

Tous les dépôts présentent une corrosion superficielle qui se traduit par l'apparition d'un film mince d'oxydes d'aluminium sur leur surface libre. Seul le dépôt d'AlZn présente, en plus, un autre type de corrosion (figure 6-33.a). Les joints de grains sont visibles en blanc sur la microstructure de la figure 6-33.b. Certains joints sont corrodés. Cette corrosion intergranulaire se continue ensuite en une corrosion des grains des splats. Il est d'ailleurs parfois difficile de reconnaître la forme initiale du splat tellement la corrosion est avancée (figure 6-33.d). Ce type de corrosion est principalement constaté en surface du dépôt d'AlZn (figure 6-33.a). Elle est néanmoins hétérogène. Certaines zones superficielles du dépôt présentent une corrosion intergranulaire avancée alors que d'autres ne sont pas affectées par ce type de corrosion. Quelques splats sont aussi corrodés de cette manière au cœur du dépôt (figure 6-33.c) lorsqu'elles sont en contact avec des porosités ouvertes traversantes (voir la partie 1 du chapitre 4). Un mélange d'oxydes d'aluminium et de zinc est détecté par EDS dans cette phase de produits de corrosion. La composition chimique exacte n'a pas pu, en revanche, être déterminée par DRX.

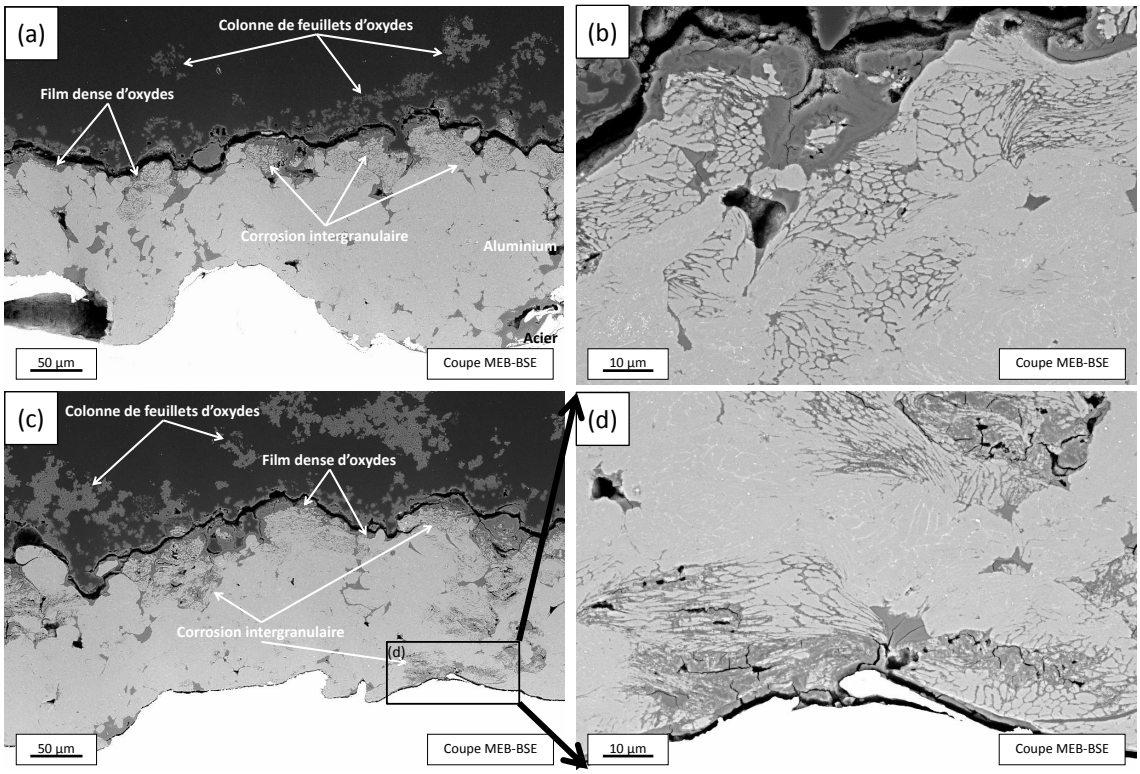


Figure 6-33 Microstructure d'un dépôt d'AlZn après immersion pendant 110 jours, observé au MEB-BSE.

4.2. Pénétration des agents corrosifs dans le dépôt cold spray

La corrosion de surface des dépôts aluminium s'accompagne d'une pénétration des agents corrosifs dans le dépôt. Cette section propose une description de cette pénétration à deux échelles, à l'échelle micrométrique (c'est-à-dire celle du dépôt) et à l'échelle nanométrique (c'est-à-dire celle du splat d'aluminium).

4.2.1. A l'échelle micrométrique

Les agents corrosifs, c'est-à-dire l'eau salée pour l'essai d'immersion, ont pénétré l'intérieur du dépôt grâce à la porosité ouverte. Après 110 jours d'immersion, aucune porosité ouverte n'est encore observée dans le dépôt (figure 6-34). Même le dépôt d'Al sph. fin dont la porosité est élevée (voir le paragraphe 1.2.2 du chapitre 3), est entièrement bouché par les produits de corrosion (figure 6-34.a).

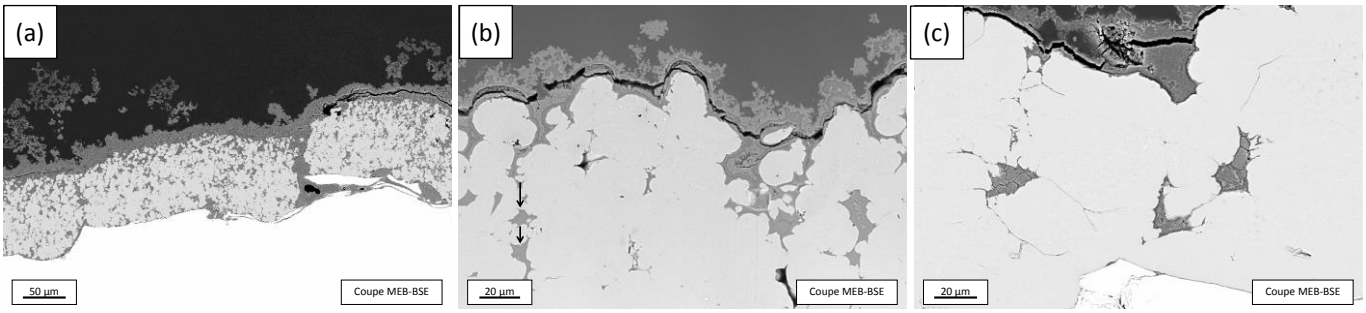


Figure 6-34 Microstructure après essai d'immersion d'un dépôt (a) d'Al sph. fin, (b) d'Al sph. et (c) d'Al sph. grossier.

Les rares porosités encore présentes dans les dépôts cold spray doivent être des porosités fermées (figure 6-34.b). Les agents corrosifs semblent avoir aussi corrodé certaines interfaces Al/Al (figure 6-34.c). Cette observation nécessite l'utilisation du MET pour être vérifiée à une échelle nanométrique (voir le paragraphe 4.2.2 de ce chapitre). Plusieurs zones des dépôts présentent une corrosion à travers toute leur épaisseur, c'est-à-dire que les produits de corrosion se sont formés dans les pores du dépôt et même dans ceux à l'interface dépôt/substrat. La propagation probable des agents corrosifs est indiquée par des flèches noires sur la figure 6-34.b. Ce type de corrosion correspond donc à un remplissage des pores du dépôt par les produits de corrosion (voir la section 3.2 du chapitre 4).

Les produits de corrosion qui bouchent le dépôt, forment une phase dense et adhérente au dépôt. En revanche, cette phase est fragile, comme le film fin d'oxyde en surface (voir le paragraphe 4.1.1 de ce chapitre). Plusieurs fissures sont apparues dans les zones où la densité d'oxydes est élevée (figure 6-34.c). Il est néanmoins difficile de savoir si ces fissures sont présentes pendant l'essai ou sont dues au polissage.

Des cartographies en composition chimique sont effectuées par microsonde sur les produits de corrosion dans l'épaisseur du dépôt. Une zone de produits corrodés au cœur du dépôt (zone 1 de la figure 6-35) et une autre proche de l'interface dépôt/substrat (zone 2 de la figure 6-36), sont étudiées par cette technique d'analyse.

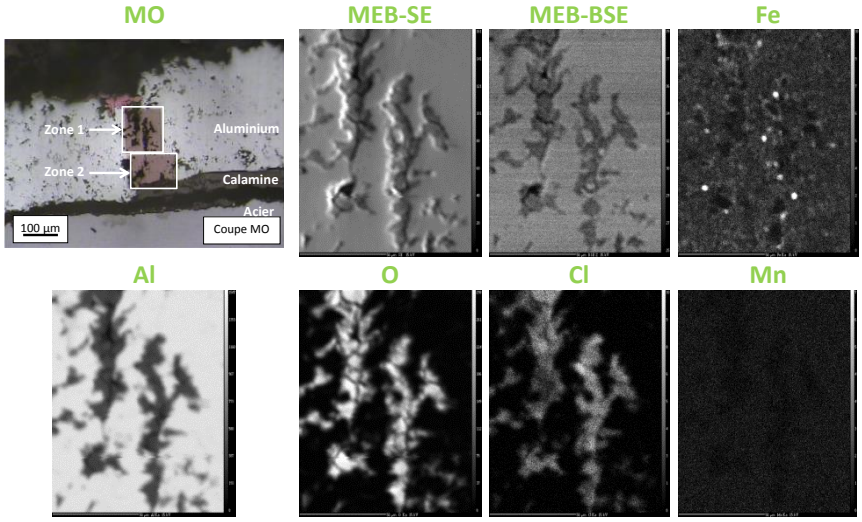


Figure 6-35 Cartographies en composition chimique obtenues à la microsonde de la zone 1 de produits de corrosion située au cœur d'un dépôt d'Al irr. sur substrat BL.

Dans la zone 1, les produits de corrosion sont constitués principalement d'aluminium et d'oxygène. Ces deux éléments sont répartis spatialement de façon homogène. Des analyses quantitatives montrent que la composition chimique de ce produit est cohérente avec l'hydroxyde d'aluminium détectée par DRX (voir le paragraphe 4.1.2 de ce chapitre). Des petits points de concentration de fer (de l'ordre de 10%at.) sont repérés parmi les oxydes d'Al (en blanc sur la cartographie du fer de la figure 6-35). Des oxydes de fer se forment donc au cœur du dépôt mais sont

minoritaires par rapport aux hydroxydes d'aluminium. Aucun oxyde de fer n'est détecté dans les produits de corrosion proche de la calamine (figure 6-36). Aucun oxyde de manganèse n'est détecté dans les deux zones étudiées, sauf dans la calamine. Le chlore présente un gradient de composition chimique de la surface vers le cœur du dépôt (figure 6-35). Il est quasiment absent des produits de corrosion proche de la calamine (figure 6-36).

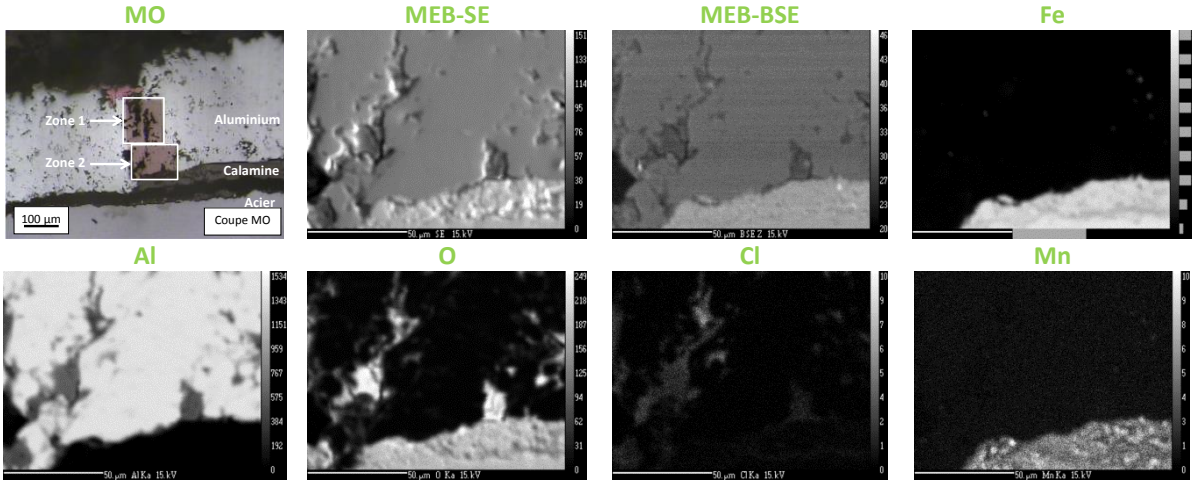


Figure 6-36 Cartographies en composition chimique obtenues à la microsonde de la zone 2 de produits de corrosion située au cœur d'un dépôt d'Al irr. sur substrat BL.

4.2.2. A l'échelle nanométrique

Une analyse des interfaces corrodées Al/Al et Al/Al_2O_3 est effectuée à partir de lames minces extraites d'un dépôt après immersion pendant 107 jours. Après avoir présenté les deux lames minces, ce paragraphe étudie les produits de corrosion au MET puis les interfaces entre splats.

4.2.2.1. Présentation des lames minces

Deux lames minces sont extraites d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. corrodé par immersion pendant 107 jours, suivant la procédure d'extraction décrite au paragraphe 3.2.1 du chapitre 2. La surface des deux lames est recouverte d'un dépôt carbone pour la protéger lors de la découpe FIB. Les lames seront désignées par A ou B en fonction de la notation adoptée sur la figure 6-37. La lame A est extraite dans une zone du dépôt où des produits de corrosion sont visibles en surface. Elle est composée d'une particule d'alumine sphérique, de deux particules d'aluminium et de trois zones de produits de corrosion. Pendant le processus d'amincissement de la lame, les produits de corrosion se sont rompus, créant un pore dans le dépôt. Cela témoigne du caractère fragile des hydroxydes d'aluminium. Le détachement de cet oxyde aurait pu conduire à la rupture de la lame mince. Pour éviter cela, la lame n'est pas amincie sur toute sa largeur. Seul deux zones sont amincies. Le centre de la lame est plus épais pour éviter la dégradation de la lame (figure 6-37.a). La deuxième lame est extraite du dépôt dans une zone où aucun produit de corrosion n'est visible en surface. Aucun oxyde n'est repéré sur cette lame mince au MEB (figure 6-37). Elle est composée d'une particule d'alumine sphérique et de cinq particules d'aluminium.

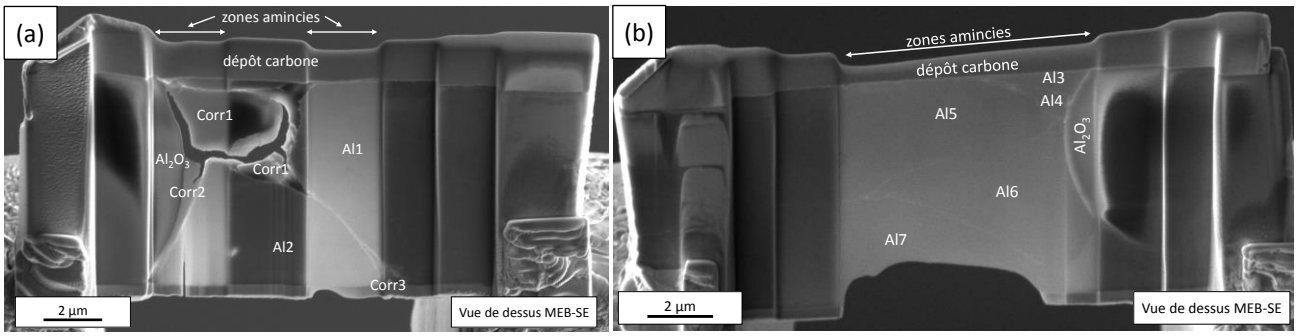


Figure 6-37 Lames minces (a) et (b) d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. immergé pendant 107 jours.

Pour différencier les particules d'aluminium, ces dernières sont numérotées 1 et 2 pour la lame A (figure 6-37.a) et de 3 à 7 pour la lame B (figure 6-37.b). Les zones corrodées de la lame A sont numérotées de 1 à 3 (figure 6-37.a).

Dans la suite de cette partie, chaque interface est désignée par les particules qui la composent. Par exemple, l'interface entre les particules d'aluminium Al1 et Al2, est notée interface Al1/Al2. Une interface entre trois particules, par exemple les particules Al3, Al4 et Al5, est désignée par interface Al3/Al4/Al5. Les interfaces Al/Al et Al/Al_2O_3, désignent plus généralement les interfaces entre particules d'aluminium et les interfaces entre les particules d'aluminium et la particule d'alumine respectivement.

4.2.2.2. Etude des produits de corrosion

La zone Corr1 est composée de produits de corrosion. Lors des premières observations au MET, cette zone est complètement amorphe. En revanche, au fur et à mesure de l'observation, la zone observée se cristallise sous l'action du faisceau électronique sous forme de petits cristaux (figure 6-38.b). Le nombre de ces derniers augmentent ensuite jusqu'à former une zone cristallisée (figure 6-38.a). Pour vérifier ce phénomène, plusieurs clichés de la zone encadrée en blanc sur la figure 6-38.a, sont acquis au cours du temps (figure 6-38.c). Au début, les clichés de diffraction sont diffus et aucune tache de diffraction ne peut être identifiée. Les produits de corrosion sont donc amorphes. Lorsque le faisceau est laissé longtemps au travers de cette surface, des taches de diffraction apparaissent (points blancs formant des anneaux sur la figure 6-38.c). Ils témoignent d'une nano-cristallisation de la zone amorphe observée.

Des analyses par EDS de la zone Corr1 au MET montrent que les produits de corrosion sous forme amorphe sont constitués à 25%at. d'aluminium et de 75%at. d'oxygène. Cette composition chimique correspond bien à l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ détecté par DRX. Les mêmes analyses montrent aussi que les zones cristallisées sont composées à 40%at d'aluminium et de 60%at. d'oxygène. Cette composition chimique se rapproche plus de l'alumine.

D'après Jiang et al. [JIA11], l'hydroxyde d'aluminium se transforme en alumine sous l'action du faisceau d'électrons au MET en libérant du dihydrogène et du dioxygène.

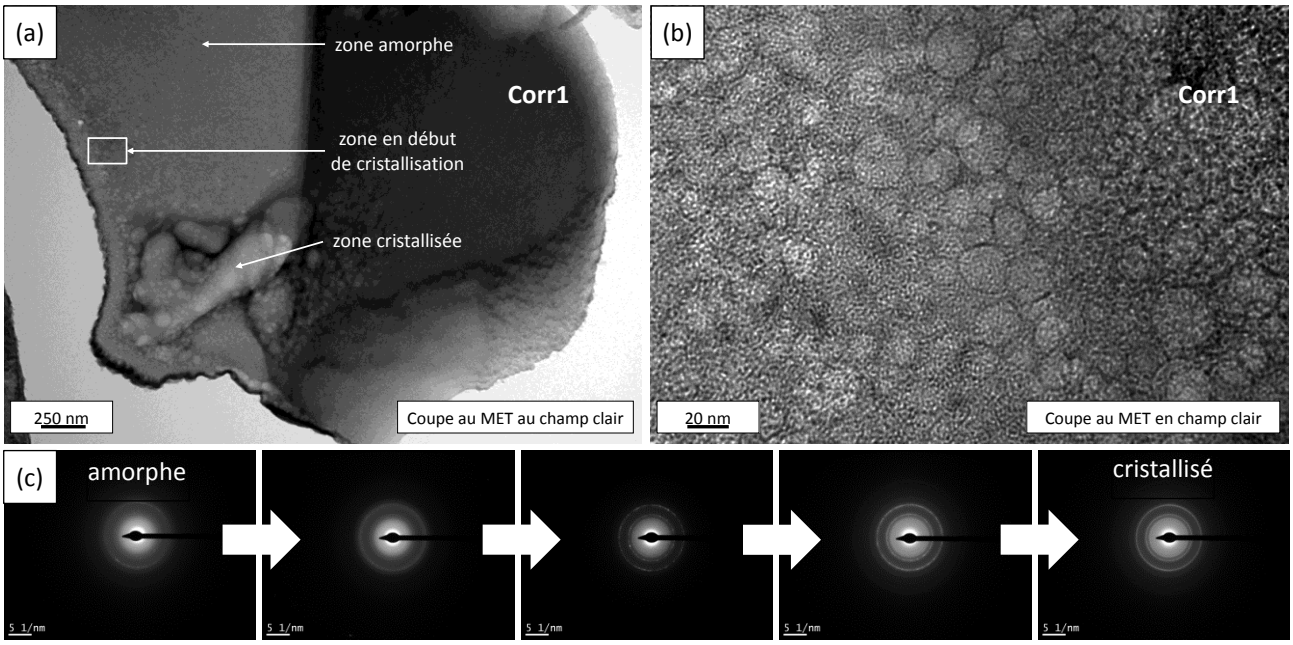


Figure 6-38 Etude des produits de corrosion au MET, (a) vue général, (b) zone en début de cristallisation sous l'action du faisceau encadrée en blanc et (c) clichés de diffraction au cours du temps.

4.2.2.3. Etude de l'interface Al/Al après corrosion

Des produits de corrosion sont observés dans certaines interfaces Al/Al au MEB (figure 6-34.c). Pour vérifier cela, plusieurs interfaces Al/Al sont étudiées au MET (figure 6-39). Des produits de corrosion, zone Corr1 et zone Corr3, sont visibles des deux côtés de l'interface Al1/Al2 (figure 6-39.b). Cette dernière est aussi entièrement remplie de produits de corrosion (figure 6-39.c). La phase amorphe et les nanoporosités ne sont plus visibles entre les deux splats d'aluminium (voir le paragraphe 4.2.3 du chapitre 4). Ils sont remplacés par des produits de corrosion monophasiques. Cette phase est composée de 55%at. d'Al et 44%at.% d'O d'après les profils de concentrations chimiques réalisés au travers de l'interface Al1/Al2. Cette phase correspond probablement à un mélange d'$Al(OH)_3$ et d'Al_2O_3 cristallisés. Sa largeur est identique à celle de l'interface Al/Al observée sur les dépôts non corrodés (voir le paragraphe 4.2.3 du chapitre 4). L'interface Al1/Al2 se corrode donc au cours de l'essai d'immersion. Les agents corrosifs ont pénétré à travers cette interface, probablement par les nanocanaux de porosité. Toutes les interfaces Al/Al ne sont pas, en

revanche corrodées. En effet, sur la lame B, les interfaces Al/Al sont identiques à celles observées sur les dépôts non corrodés (figure 6-39.e et figure 6-39.f). Les nanocanaux des interfaces Al/Al sont, notamment, visibles sur cette lame.

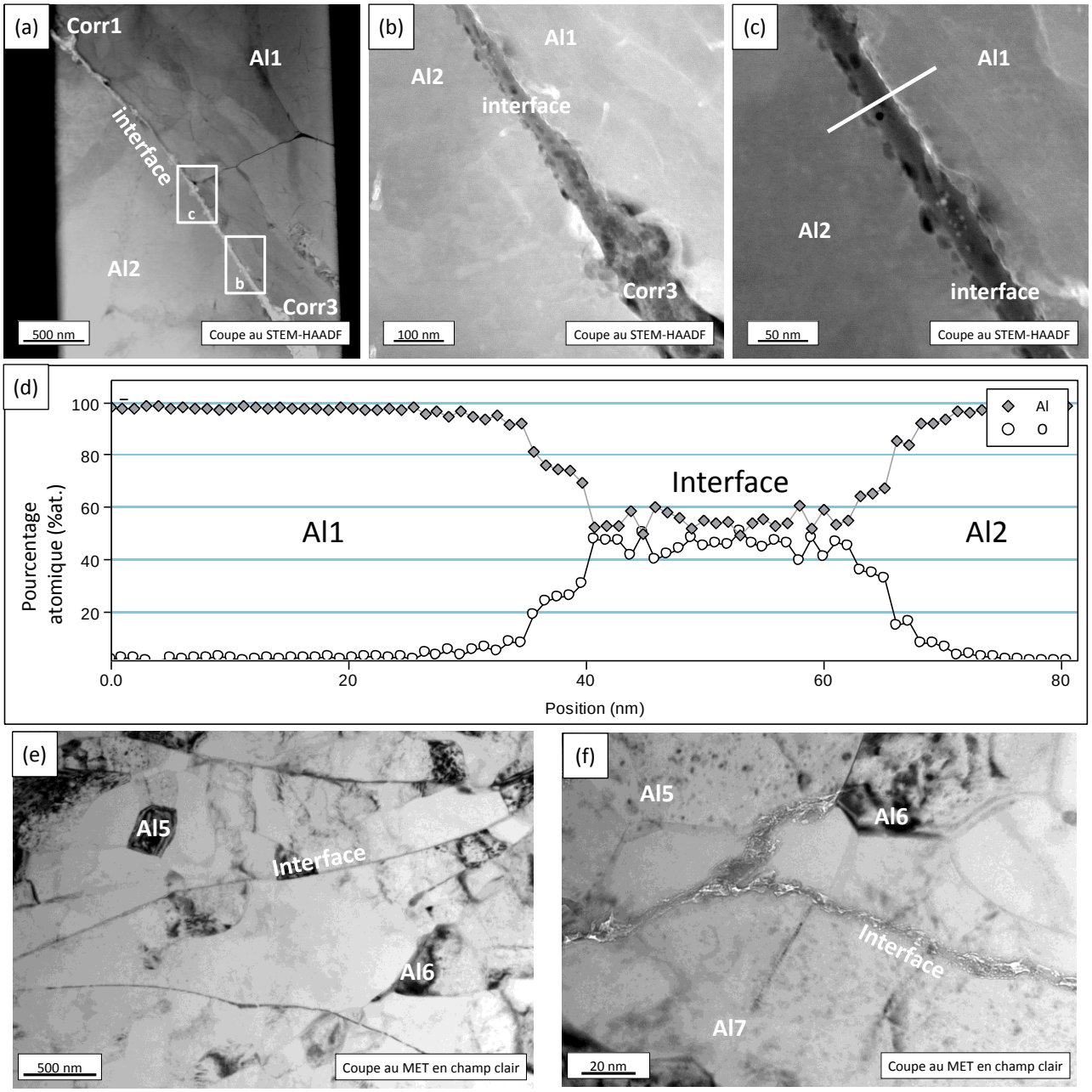


Figure 6-39 (a), (b) et (c) Interfaces Al/Al observées en imagerie STEM-HAADF, (c) profils des concentrations atomiques à travers l'interface, (d) et (e) interfaces Al/Al observé en coupe en mode TEM champ clair.

4.2.2.4. Etude de l'interface Al/Al_2O_3 après corrosion

Deux interfaces Al/Al_2O_3 sont observées en mode TEM champ clair sur les deux lames minces. Les particules d'alumine des deux lames sont sphériques et denses (pas de pores internes visibles). Elles ne sont pas fissurées.

Sur la lame mince A (figure 6-40.a), des produits de corrosion sont visibles entre le splat d'Al2 et la particule sphérique d'Al_2O_3. La largeur des produits de corrosion mesure plus d'une centaine de microns alors que l'interface Al/Al_2O_3 de dépôt non corrodé a une largeur d'une dizaine de microns (voir la section 4.3 du chapitre 4). La particule d'Al_2O_3 et le splat Al2 ne devait donc pas être en contact l'un avec l'autre avant l'immersion de l'échantillon. Un pore microscopique devait séparer ces deux particules. Lors de l'immersion, des produits de corrosion se sont formés et ont fermé le micropore. Cette hypothèse est confirmée par la présence de la zone corrodée Corr1 qui peut aussi être associée à la présence initiale d'un micropore autour de la particule d'alumine. Un mauvais enrobage de cette dernière par les particules d'aluminium (voir le paragraphe 3.3.3 du chapitre 4) peut expliquer la présence de ce pore.

Sur la deuxième lame mince (figure 6-40.b), aucun produit de corrosion n'est visible entre le splat Al6 et la particule d'alumine sphérique. L'interface Al6/Al_2O_3 est identique aux interfaces Al/Al_2O_3 des dépôts non corrodés (voir le section 4.3 du chapitre 4).

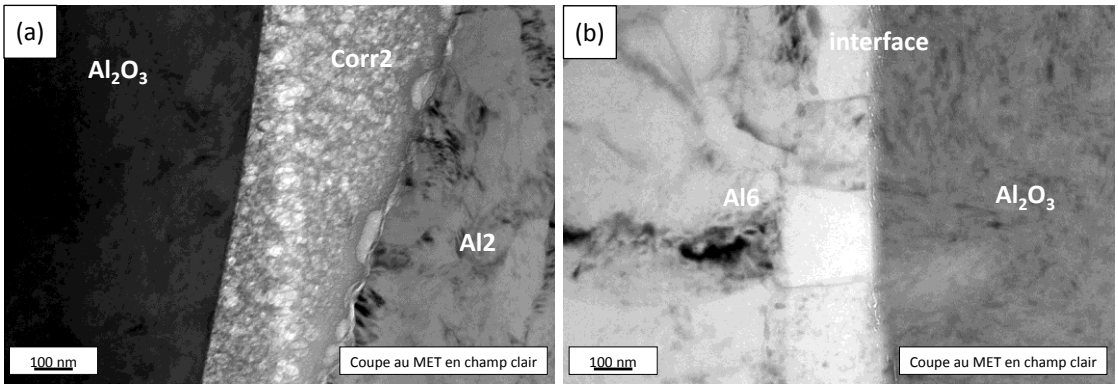


Figure 6-40 Interfaces Al/Al_2O_3 observées en mode TEM champ clair (a) sur la lame mince A et (b) sur la lame mince B.

4.3. Corrosion localisée

Une localisation de la corrosion est mise en évidence par les observations macroscopiques des surfaces corrodées des dépôts après immersion (voir le paragraphe 2.2.4 de ce chapitre) et après brouillard salin (voir le paragraphe 3.1.3 de ce chapitre). Cette section étudie ces points de corrosion par des observations microscopiques afin d'établir leur origine.

4.3.1. Etude des piqûres

Les piqûres correspondent à des points noirs sur les prises de vues optiques (voir le paragraphe 2.2.4 de ce chapitre). Plusieurs piqûres sont repérées de cette manière à la surface d'un dépôt d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang.. Elles apparaissent aussi comme des points noirs au MEB-SE. Deux morphologies de piqûres sont détectées (figure 6-41). La première correspond à un trou dans la couche de colonnes d'oxydes à la surface du dépôt (figure 6-41.a). La deuxième présente une morphologie qui ressemble à un volcan. Un anneau se développe autour de la piqûre (voir les paragraphes 4.3.2 et 4.3.3 de ce chapitre).

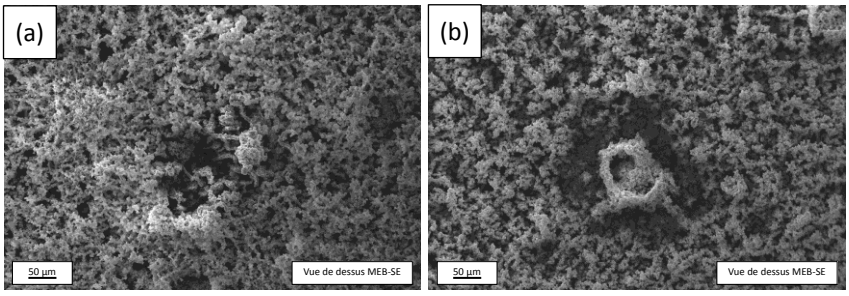


Figure 6-41 Piqûre observée au MEB-SE à la surface (a) d'un dépôt d'Al sphérique sur substrat BL et (b) d'un dépôt d'Al irr. +15%pds Al_2O_3 ang. sur substrat G.

Une porosité ouverte débouchant est détectée sous chaque piqûre (figure 6-42.b). Cette conclusion ne peut être tirée des observations au MEB-SE. En effet, lors de ces observations, la surface corrodée de l'échantillon charge à cause de la faible conductivité des oxydes, ce qui gêne l'appréciation du fond de la piqûre (figure 6-42.a). Une coupe métallographique est réalisée à partir d'un dépôt corrodé par immersion d'Al sph.. Une piqûre est repérée à la surface de ce dépôt puis sur la coupe métallographique (figure 6-42.c). La morphologie en volcan de la piqûre est identifiable sur cette coupe. Une colonne de pores est observée sous la porosité. Elle est bouchée par des produits de corrosion. Le terme de « piqûre » n'est donc pas des plus appropriés. En effet, ces structures résultent d'une corrosion caverneuse et non d'une corrosion par piqûration (voir le paragraphe 5.3.2 de ce chapitre).

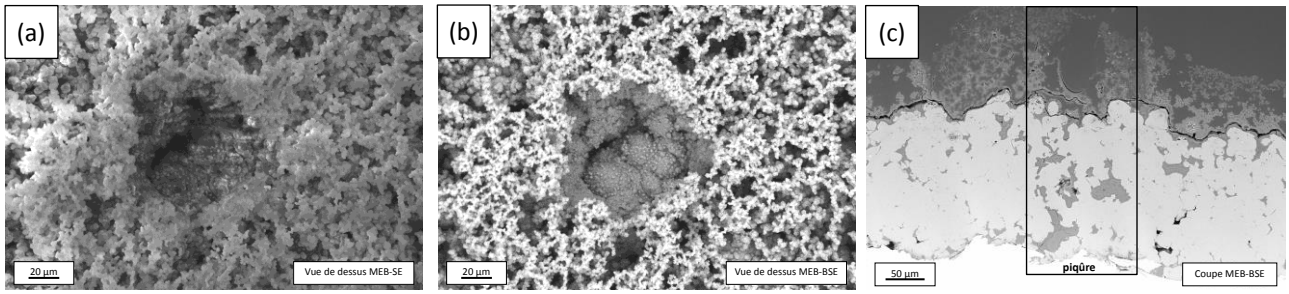


Figure 6-42 Piqûre à la surface d'un dépôt d'Al sphérique sur substrat BL, observée (a) au MEB-SE et (b) au MEB-BSE et (c) piqûre dans un dépôt d'Al sphérique sur substrat G observée en coupe au MEB-BSE.

4.3.2. Etude des particules blanches

Une particule blanche est un amas de produits de corrosion d'une taille comprise entre une dizaine et une centaine de microns (figure 6-43.a). Cet amas forme un agglomérat compact d'oxydes mais fissurée (figure 6-43.c). Lorsque la taille de la particule est de l'ordre d'une centaine de microns, la particule est entourée d'un anneau gris foncé (voir le paragraphe 2.2.4.3). Cet anneau correspond à une zone entourant la particule où la couche de colonnes feuillets d'oxydes est absente (figure 6-43.b). Comme pour certaines piqûres, la morphologie des particules de splats de surface du dépôt CS est identifiable dans cet anneau. Une coupe métallographique d'une particule blanche est observée au MEB-BSE (figure 6-44). L'anneau de particule peu corrodée est plus difficilement identifiable. La particule blanche correspond à une corrosion localisée superficielle. Sous cette dernière est constatée systématiquement une ou plusieurs colonne(s) de pores traversant éventuellement l'épaisseur du dépôt.

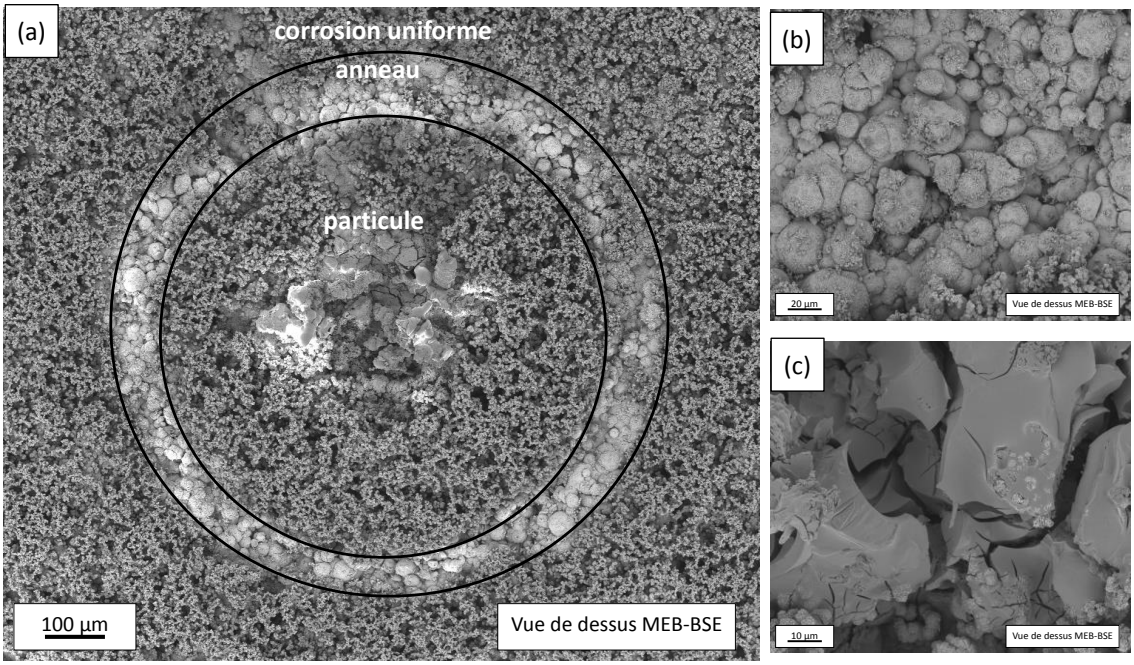


Figure 6-43 Morphologie d'une particule blanche à la surface d'un dépôt corrodée en immersion d'Al sph. sur substrat BL observée au MEB-BSE, (a) vue globale, (b) anneau entourant la particule blanche et (c) particule blanche.

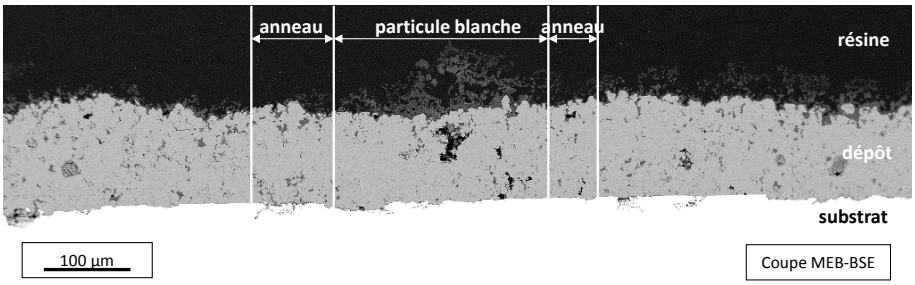


Figure 6-44 Coupe métallographique d'une particule blanche à la surface d'un dépôt corrodé en immersion d'Al irr. sur substrat BL observée au MEB-BSE.

4.3.3. Etude des cloques blanches

Les cloques blanches sont des points de corrosion millimétriques ressemblant aux particules blanches mais d'une taille supérieure (voir le paragraphe 2.2.4.4 de ce chapitre). D'après les observations MEB, une cloque blanche correspond à un gonflement de la couche d'oxyde en surface du dépôt corrodé (figure 6-45). Du dihydrogène s'est probablement formé sous le film fin d'oxyde qui épouse la surface libre des splats. Le gaz est ensuite resté piégé sous ce film provoquant son gonflement avec l'apparition macroscopique d'une cloque. Lorsque la cloque a une taille trop élevée, elle se perce. Elle laisse alors s'échapper des produits de corrosion (présence de rouille à la surface du dépôt de la figure 6-12) et du gaz qui forme des bulles en surface du dépôt (apparition de bulles après le 30ème jour d'essai d'immersion). La cloque est entourée d'un anneau de splats d'Al peu corrodés (figure 6-45.a) comme certaines piqûres (figure 6-42) et les particules blanches de grande taille (figure 6-43). Une colonne de porosité traversante est systématiquement détectée sous la cloque (figure 6-45.b). Les produits de corrosion en surface se sont formés autour d'une bulle de gaz, probablement du dihydrogène.

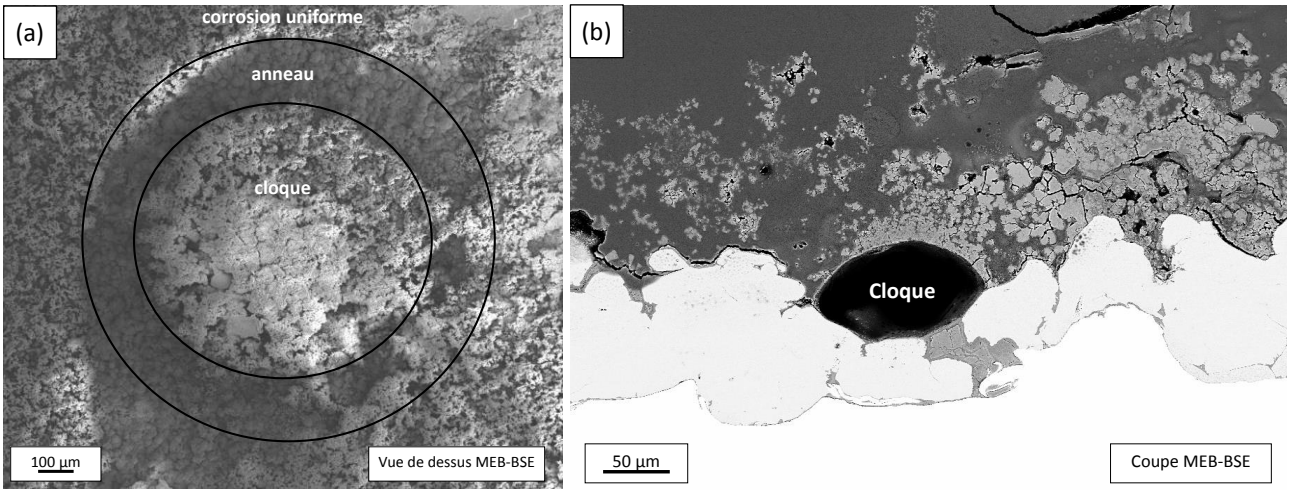


Figure 6-45 (a) Cloque de grande taille à la surface d'un dépôt d'Al sph. sur substrat BL observée au MEB-SE et (b) cloque de petite taille à la surface d'un dépôt d'Al sph. grossier sur substrat G observée en coupe au MEB-BSE.

4.4. Evolution temporelle de la corrosion

La corrosion d'un dépôt est un phénomène cinétique. Les coupes métallographiques d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. immergé pendant 1 jour, 3 jours, 7 jours et 15 jours sont observées au MEB-BSE (figure 6-46). Après 1 jour d'immersion, le dépôt est très peu corrodé dans l'épaisseur. De nombreux pores sont visibles dans le dépôt. Quelques pores proches de la surface et de petite taille (inférieure à 10µm dans leur dimension la plus grande), sont remplis de produits de corrosion. Quelques zones de corrosion superficielle sont observées (figure 6-46.a) mais elles sont très rares. Après 3 jours d'immersion, les zones de corrosion superficielle sont plus nombreuses et plus étendues (figure 6-46.b). Elles ne recouvrent pas encore tout le dépôt. Les pores d'une taille inférieure à 20-30µm dans leur dimension la plus grande, sont bouchés par les hydroxydes d'aluminium. Les pores de plus grande taille ne sont pas encore bouchés et aucun produit de corrosion n'y est visible à l'intérieur. Après 7 jours d'immersion (figure 6-46.c), la couche de corrosion superficielle recouvre environ 80% de la surface du dépôt. La majorité des pores de surface ainsi qu'une partie des pores situés dans l'épaisseur du dépôt sont bouchés par des produits de corrosion. La pénétration des agents corrosifs semble hétérogène dans le dépôt. En effet, certaines zones du dépôt sont entièrement scellées par les produits de corrosion (par remplissage des pores) alors que d'autres ne semblent pas avoir été affectées par la corrosion. Après 15 jours d'immersion (figure 6-46.d), la surface du dépôt est entièrement recouverte de la couche superficielle de produits de corrosion. Les pores du dépôt sont pratiquement tous remplis par les produits de corrosion.

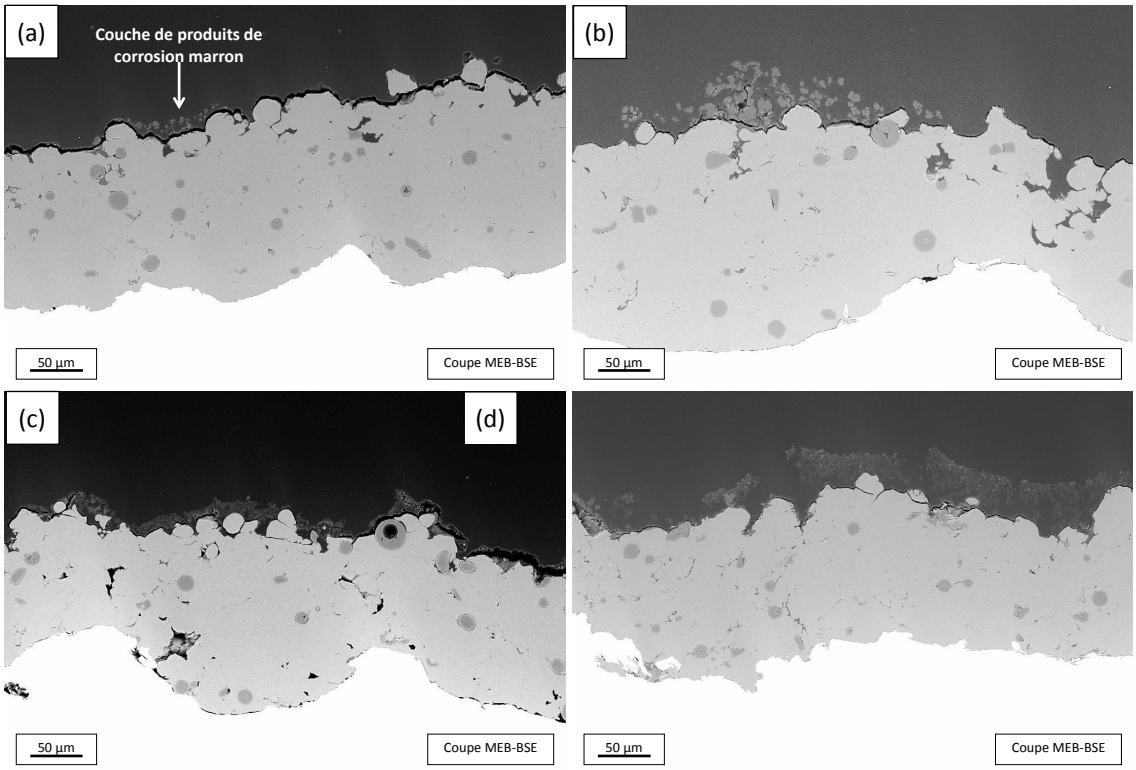


Figure 6-46 Microstructures observées en coupe au MEB-BSE d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. immergé pendant (a) 1 jour, (b) 3 jours, (c) 7 jours et (d) 15 jours.

4.5. Protection cathodique de l'acier par l'aluminium en milieu marin

En milieu marin et salin, l'aluminium est plus électronégatif que l'acier. Cette affirmation est confirmée par les mesures du potentiel de corrosion et du potentiel d'abandon (voir la section 1.3 de ce chapitre). L'aluminium se corrode donc préférentiellement par rapport à l'acier d'après l'observation des échantillons rayés pendant l'essai de brouillard salin (voir le paragraphe 3.1.4 de ce chapitre). En effet, aucune rouille n'apparaît dans la rayure alors que l'acier est en contact avec les agents corrosifs. De plus, la présence d'acier accélère la corrosion de l'aluminium. En effet, une couche épaisse d'oxydes d'aluminium se forme autour de la rayure de l'acier (figure 6-24).

Une coupe métallographique d'un dépôt rayé après brouillard salin est observée au MEB-SE (figure 6-47). Des cartographies en éléments chimiques sont réalisées par EDS. Aucun oxyde de fer n'est visible au fond de la rayure et sur les zones du dépôt qui bordent la rayure. Cela confirme que la protection cathodique de l'Al est encore effective, même après 107 jours de brouillard salin. Une couche d'oxydes d'aluminium d'une centaine de microns s'est formée au-dessus du dépôt aux bords de la rayure. Elle est compacte et fissurée. Cette fissuration peut être causée par le polissage. Cette couche se différencie très facilement du fin film d'oxydes observé à la surface des dépôts non rayés (figure 6-24). Une piqûration intense est visible dans le dépôt autour de la rayure (figure 6-47). Le dépôt est consommé sur toute son épaisseur dans ces zones. Sur certains échantillons, le dépôt en bordure de la rayure est totalement consommé par corrosion.

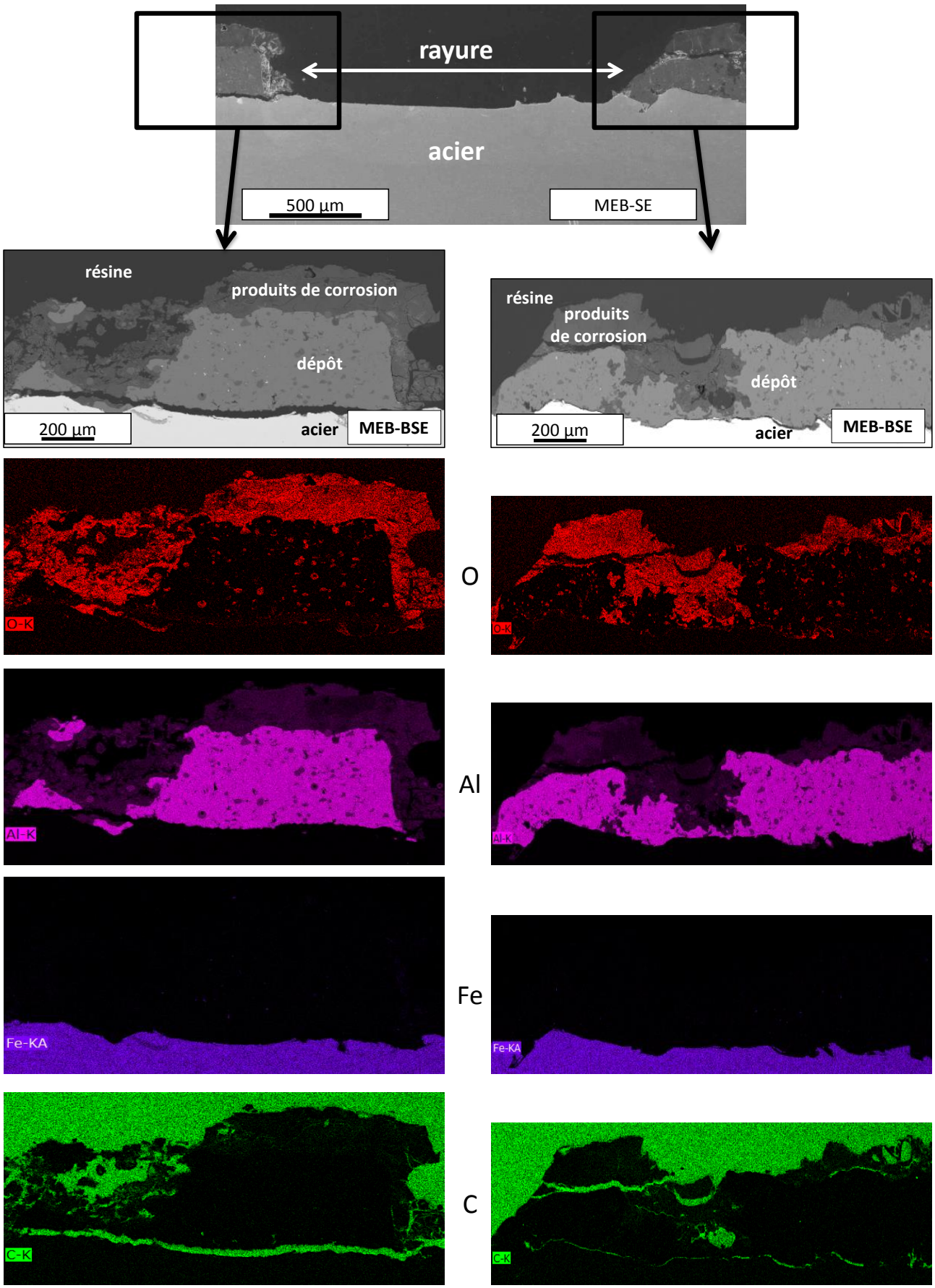


Figure 6-47 Dépôt rayé d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. après brouillard salin, observé en coupe au MEB-BSE et en cartographies d'éléments par MEB-EDS.

4.6. Conclusion sur la microstructure corrodée d'un dépôt cold spray

Les dépôts cold spray à base d'aluminium présentent deux types de corrosions, une corrosion uniforme et une corrosion localisée. La corrosion uniforme ou généralisée se traduit par la formation d'une double couche de produits de corrosion. Cette dernière est composée d'un film fin d'oxydes qui épouse la surface libre des splats de poudre et d'une couche de colonnes de feuillets d'oxydes empilés les uns sur les autres. La corrosion uniforme correspond à une corrosion interparticulaire de la surface de tous les dépôts, à l'exception du dépôt d'AlZn. En effet, ce dernier montre une corrosion intergranulaire au niveau des joints de grains enrichis en zinc (voir la section 1.1 du chapitre 2).

La corrosion localisée se manifeste par la formation de piqûres, de particules blanches et de cloques blanches. Ces points de corrosion sont souvent entourés par un anneau de splats peu corrodés qui permet de les identifier plus facilement macroscopiquement (voir le paragraphe 2.2.4 de ce chapitre). Elles se forment en général à l'aplomb d'une ou plusieurs colonnes de pores dans le dépôt (voir le paragraphe 3.2.1 du chapitre 4).

Le dépôt d'aluminium projeté par cold spray apporte une double protection à l'acier. En effet, la pénétration des agents corrosifs dans le dépôt crée une phase d'oxydes dans l'épaisseur du dépôt qui remplit les pores de ce dernier. Ce phénomène scelle le dépôt et permet ainsi d'assurer la protection barrière du dépôt. Si les agents corrosifs pénètrent dans le dépôt et entre en contact avec l'acier, l'aluminium assure une protection cathodique à l'acier. En effet, le dépôt se corrode à la place de l'acier mais sa dégradation est alors accélérée.

5. Mécanismes de corrosion

L'étude macroscopique des dépôts et celle de leur microstructure permettent de mettre en évidence plusieurs mécanismes de corrosion marine d'un dépôt cold spray à base d'aluminium. Ces derniers se produisent simultanément dans le revêtement au cours de sa corrosion. Ces mécanismes sont connus dans la bibliographie [ASTM03, REB05]. Ils sont appliqués à un dépôt cold spray, comme détaillé par Silva et al. [SIL17] ou Wang dans sa thèse [WAN15]. Cette partie s'attache à décrire ces différents mécanismes pour les dépôts de cette étude de manière simplifiée.

5.1. Réactions électrochimiques

Plusieurs réactions électrochimiques se produisent entre le dépôt d'Al, le substrat acier et le milieu salin. Elles sont exposées dans cette section puis utilisées afin d'expliquer les modes de corrosion des dépôts cold spray. Le pH de l'eau en immersion est inconnu lors de la première campagne d'immersion et acide lors de la deuxième campagne d'immersion. Les essais de brouillard salin se sont déroulés dans un environnement de pH neutre.

L'eau peut agir à la fois comme un oxydant ou comme un réducteur en fonction du pH et du potentiel des espèces chimiques présentes. L'eau peut s'oxyder pour former du dioxygène (eq. 6-1) ou se réduire en formant du dihydrogène (eq. 6-2). D'après les résultats de la partie 1 de ce chapitre, le potentiel libre des dépôts est compris entre -0,75V/ECS et -1V/ECS. Dans cette gamme de potentiel, la réaction de réduction de l'eau est la plus probable sous la forme de la relation (eq. 6-3). Le dioxygène dissous peut aussi réagir avec le dihydrogène (eq. 6-4) formé lors des différentes réactions d'oxydoréduction.

$$O_{2\,(dis)} + 2H_2O + 4e^- \rightleftarrows 4OH^- \qquad \text{(Eq. 6-1)}$$

$$H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_{2\,(g)} \qquad \text{(Eq. 6-2)}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightleftarrows H_{2\,(g)} + 2OH^- \qquad \text{(Eq. 6-3)}$$

$$O_{2\,(dis)} + 2H_{2\,(g)} \rightleftarrows 2H_2O \qquad \text{(Eq. 6-4)}$$

5.1.1. Corrosion de l'acier

Si l'acier n'est pas recouvert par un dépôt, il se corrode rapidement (voir la section 2.1 de ce chapitre). Le fer s'oxyde naturellement en milieu aqueux suivant la relation (eq. 6-5) d'après le diagramme de Pourbaix du fer [POU63]. Elle s'accompagne d'une réduction de l'eau (eq. 6-3). L'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ se forme alors suivant la relation (eq. 6-6). Cette réduction peut continuer jusqu'à former l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ (eq. 6-7).

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(Eq. 6-5)}$$

$$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_{2\,(g)} \quad \text{(Eq. 6-6)}$$

$$2Fe(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + H_{2\,(g)} \quad \text{(Eq. 6-7)}$$

5.1.2. Corrosion de l'aluminium

D'après les mesures par DRX et en accord avec le diagramme de Pourbaix de l'aluminium [POU63], ce dernier se passive en formant de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Cet hydroxyde correspond à de l'alumine Al_2O_3 hydraté. Il peut aussi s'écrire Al_2O_3, $3H_2O$. Il peut d'ailleurs se transformer lentement en Al_2O_3. Lors de sa formation, il peut passer par une phase transitoire (AlOOH, H_2O) qui correspond à un état moins hydraté de l'alumine. Cette phase peut correspondre à la phase marron transitoire observée sur les échantillons immergés (voir le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre).

Pour former cet hydroxyde, l'aluminium s'oxyde suivant la relation (eq. 6-8). En fonction du milieu dans lequel il se trouve, une réduction du dioxygène dissous dans l'eau (eq. 6-9) et/ou de l'eau (eq. 6-10) peut accompagner cette oxydation pour former $Al(OH)_3$. Dans une eau neutre et aérée, la réduction du dioxygène dissous dans l'eau est majoritaire. Plus l'acidité de l'eau augmente, plus la réduction de l'eau devient la réaction majoritaire. Le dihydrogène formé se combinera avec le dioxygène dissous dans l'eau pour former de l'eau (eq. 6-4).

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \quad \text{(Eq. 6-8)}$$

$$4Al + 3O_{2\,(dis)} + 6H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 \quad \text{(Eq. 6-9)}$$

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 3H_{2\,(g)} + 2Al(OH)_3 \quad \text{(Eq. 6-10)}$$

5.1.3. Réactions avec les chlorures

Les ions chlore Cl^- ont une petite taille. Cette dernière leur permet de pénétrer dans le fin film d'hydroxyde d'aluminium et de le dissoudre [MCC03]. De plus, il empêche sa reformation [SIL17] car il forme un complexe avec le cation Al^{3+} (voir (eq. 6-11), (eq. 6-12) et (eq. 6-13)). Aucun complexe d'Al et de Cl n'est repéré dans les différents produits de corrosion étudiés (par EDS, microsonde et DRX), bien qu'un peu de chlore (entre 1 et 5%at.) soit, en général, détecté dans ces produits. De plus, la morphologie de la couche de produits de corrosion de surface semble montrer une action du chlore pendant la corrosion des dépôts (voir le paragraphe 5.2.1 de ce chapitre).

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H^+ \quad \text{(Eq. 6-11)}$$

$$Al(OH)^{2+} + Cl^- \rightleftarrows Al(OH)Cl^+ \quad \text{(Eq. 6-12)}$$

$$Al(OH)Cl^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_2Cl + H^+ \quad \text{(Eq. 6-13)}$$

5.1.4. Corrosion du zinc

Les dépôts de l'alliage AlZn forment une phase d'oxyde blanc différente de celle des dépôts d'aluminium. Selon Pourbaix [POU63], cette phase de produits de corrosion peut correspondre à l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ appelé parfois « rouille blanche ». Elle se forme selon la réaction d'oxydoréduction (eq. 6-15) par une oxydation du zinc (eq. 6-14) et une réduction du dioxygène dissous dans l'eau (eq. 6-1).

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(Eq. 6-14)}$$

$$2Zn + O_{2\,(dis)} + 2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)_2 \quad \text{(Eq. 6-15)}$$

5.2. Mécanismes de corrosion uniforme superficielle

A partir des microstructures corrodées de la partie 4 et des observations macroscopiques des parties 2 et 3, deux propositions de mécanismes de corrosion de la surface du dépôt sont détaillés dans cette section.

5.2.1. Cas général

En régime permanent, tous les pores du dépôt sont entièrement bouchés par les produits de corrosion. La corrosion uniforme ou généralisée se déroule alors uniquement à partir de la surface du dépôt. Un mécanisme en plusieurs étapes (figure 6-48) est proposé pour expliquer la formation du film fin d'hydroxydes en surface des splats et de la couche de colonne de feuillets d'hydroxydes empilés les uns sur les autres (voir le paragraphe 4.1.1 de ce chapitre). Ce type de corrosion favorise une réduction de l'épaisseur du dépôt [BAI17].

- **Etape 0 :** le dépôt initial avant immersion présente une rugosité de surface plus ou moins élevée en fonction du dépôt considéré. Des pores ouverts proches de la surface du dépôt sont présents.
- **Etape 1 :** le dépôt est immergé dans l'eau salée. L'eau pénètre dans tous les pores de surface du dépôt. Les agents corrosifs entrent en contact avec la surface libre des splats d'aluminium.
- **Etape 2 :** une couche d'hydroxyde d'aluminium se forme et remplit tous ces pores suivant les réactions chimiques du paragraphe 5.1.2 de ce chapitre.
- **Etape 3 :** les chlorures pénètrent la couche de passivation ainsi créée puis la rompt, accélérant ainsi la corrosion du dépôt (voir le paragraphe 5.1.3 de ce chapitre). Les agents corrosifs peuvent pénétrer plus loin dans l'épaisseur du dépôt, notamment par les nanocanaux de porosité (voir le paragraphe 4.2.2 de ce chapitre). Une corrosion interparticulaire se produit lors de cette étape. Une couche d'hydroxyde se forme autour des splats d'aluminium comme observé sur les microstructures corrodées (figure 6-29.d). Des ions H^+ sont libérés par les réactions entre l'aluminium et les ions chlorures (voir le paragraphe 5.1.3 de ce chapitre). Cette acidification du milieu attire les ions chlorure, ce qui augmente la vitesse de corrosion.
- **Etape 4 :** les chlorures favorisent alors une nouvelle rupture de la couche d'hydroxyde qui entraîne une libération des splats d'aluminium dans l'eau salée. Ces splats continuent à se corroder dans l'eau salée. Ils forment avec les morceaux de produits de corrosion, les mousselines de dépôt (voir le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre). La rupture de la couche d'hydroxyde favorise une pénétration des agents corrosifs plus loin dans l'épaisseur du dépôt. Certaines zones rompues de la couche de produits de corrosion se réarrangent et forment la couche de colonnes de feuillets empilés d'hydroxydes à la surface du dépôt.
- **Etape 5 :** de nouvelles particules quittent le dépôt par rupture du film fin d'hydroxyde. Les agents corrosifs corrodent de nouveau le dépôt dans l'épaisseur et ainsi de suite.

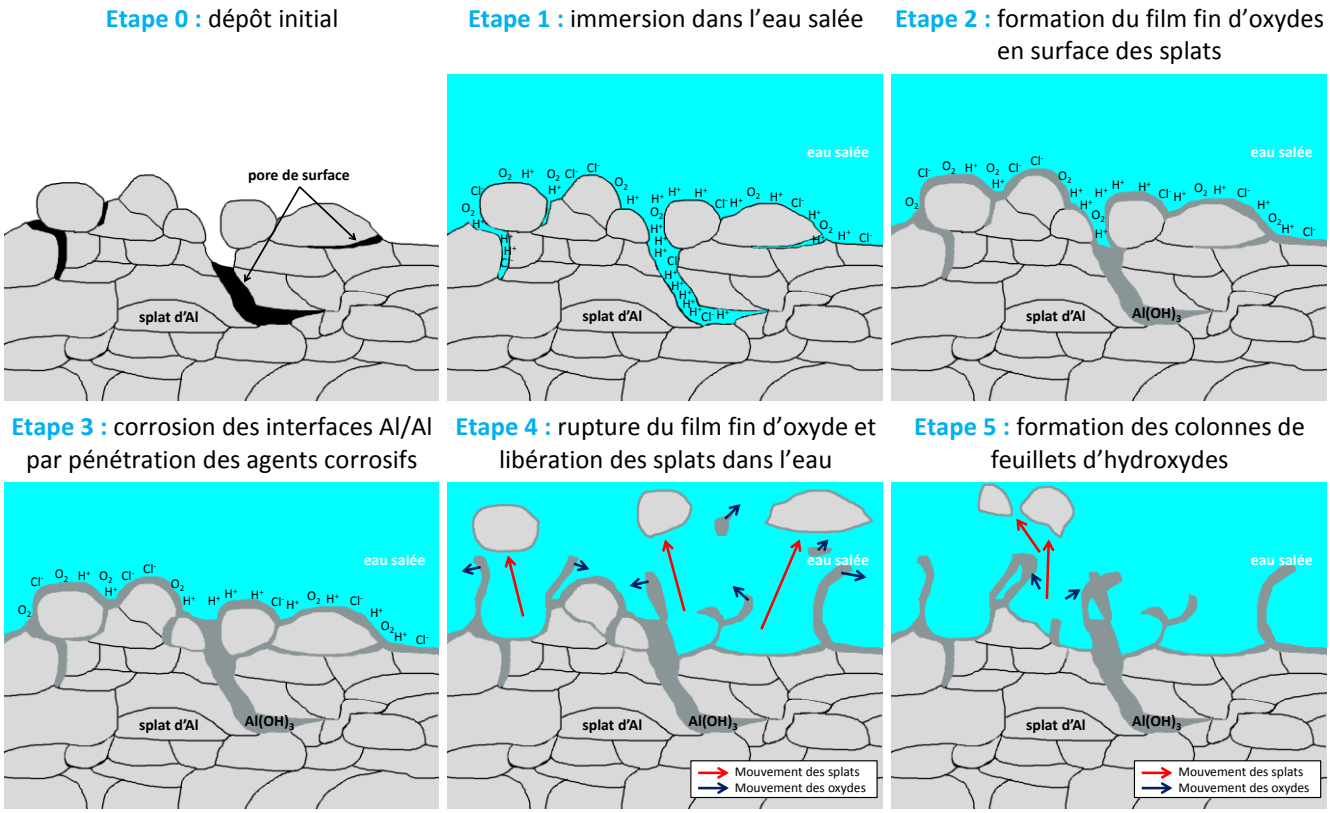


Figure 6-48 Mécanisme de corrosion uniforme de la surface du dépôt.

Ce mécanisme de corrosion uniforme superficielle est favorisé par la couche poreuse de surface (voir la section 3.1 du chapitre 4) et par une mauvaise adhérence entre les splats.

Les pores en surface du dépôt appartiennent à la couche poreuse décrite dans le paragraphe 3.1.1 du chapitre 4. Le dépôt cold spray est constitué d'une double couche de porosité, une couche dense proche de l'interface dépôt/substrat et une couche plus poreuse en surface du dépôt. La présence de cette dernière est causée par un martelage insuffisant des particules de poudres lors de la projection. Dans la majorité des dépôts, les pores ouverts de la couche dense du dépôt sont remplis par les produits de corrosion lors de la phase initiale de corrosion, c'est-à-dire les trente premiers jours de l'immersion. Seuls les pores fermés sont encore visibles (figure 6-49.a). La couche poreuse de surface se corrode ensuite suivant le mécanisme exposé précédemment. En théorie, si cette couche n'est pas présente à la surface du dépôt, ce dernier ne devrait pas présenter la double couche de corrosion observée à la surface des dépôts comme décrit précédemment. C'est le cas à la surface du dépôt d'AlMg. Ce dépôt ne présente qu'une très fine couche d'oxydes à sa surface (figure 6-49.c). Aucune colonne de feuillets d'oxydes n'est visible à la surface de ce dépôt. De manière similaire, la surface d'un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. est polie (voir le paragraphe 2.3.2 de ce chapitre). Très peu de produits de corrosion superficielle sont visibles après 15 jours d'essai (figure 6-49.d) contrairement au même dépôt non poli (figure 6-46.d). La porosité de surface a donc une grande influence sur le comportement en corrosion uniforme du dépôt cold spray [WEI17].

Le dépôt d'Al sphérique grossier est constitué de très peu de porosité proche de sa surface. Or la corrosion uniforme est présente à la surface de ce dépôt (figure 6-49.b). L'absence de porosité de surface est contrebalancée par la présence de nombreux décollements de splats à la surface et dans l'épaisseur de ce dépôt. Ces zones favorisent une corrosion caverneuse locale du dépôt (voir le paragraphe 5.3.1 de ce chapitre), qui accélère la corrosion superficielle du dépôt.

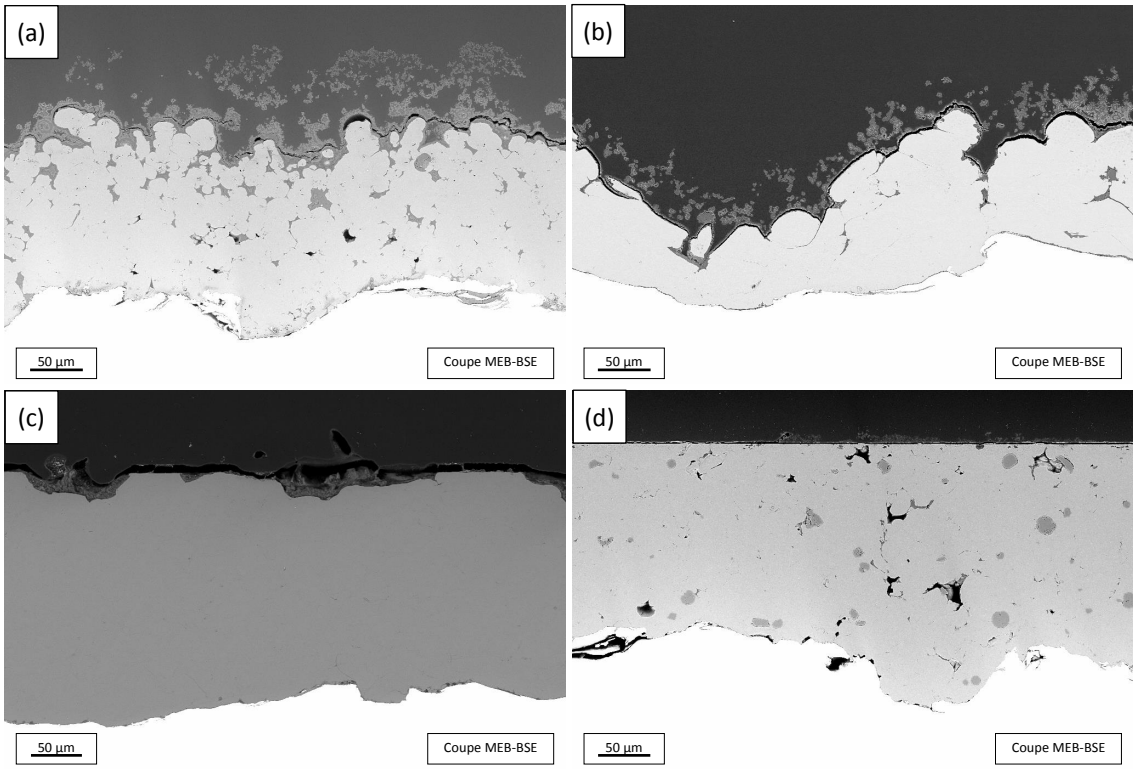


Figure 6-49 Microstructure observée en coupe au MEB-BSE de dépôts (a) d'Al sphérique, (b) d'Al sphérique grossier et (c) d'AlMg, immergés pendant 110 jours observées en coupe au MEB-BSE, et (d) d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. après 15 jours d'immersion.

5.2.2. Corrosion intergranulaire

La corrosion superficielle interparticulaire s'accompagne d'une corrosion intergranulaire dans les splats du dépôt d'AlZn. Cette dernière peut s'expliquer par un enrichissement en zinc et un appauvrissement en aluminium des joints de grains des particules de cette poudre (voir la section 1.1 du chapitre 2). Lorsque le dépôt est immergé, il se crée localement des piles (voir l'étape 1 de la figure 6-50), le potentiel de corrosion de l'aluminium étant supérieur à celui du zinc [MÄK06, SHI13, ZHU12]. Les grains du splat d'Al jouent donc le rôle de cathode locale et les joints de grains celui d'anode. Ces derniers se dissolvent donc anodiquement suivant la réaction du paragraphe 5.1.4 de ce chapitre (voir les étapes 2 et 3 de la figure 6-50). Cette dissolution accélère la corrosion du splat d'aluminium dont les grains

sont alors séparés les uns des autres par des produits de corrosion (voir l'étape 4 de la figure 6-50). La microstructure finale du dépôt présente deux mécanismes de corrosion, une corrosion interparticulaire entre les splats et une corrosion intergranulaire (intraparticulaire) favorisé par la présence de zinc aux joints de grains des splats d'AlZn (voir l'étape 5 de la figure 6-50).

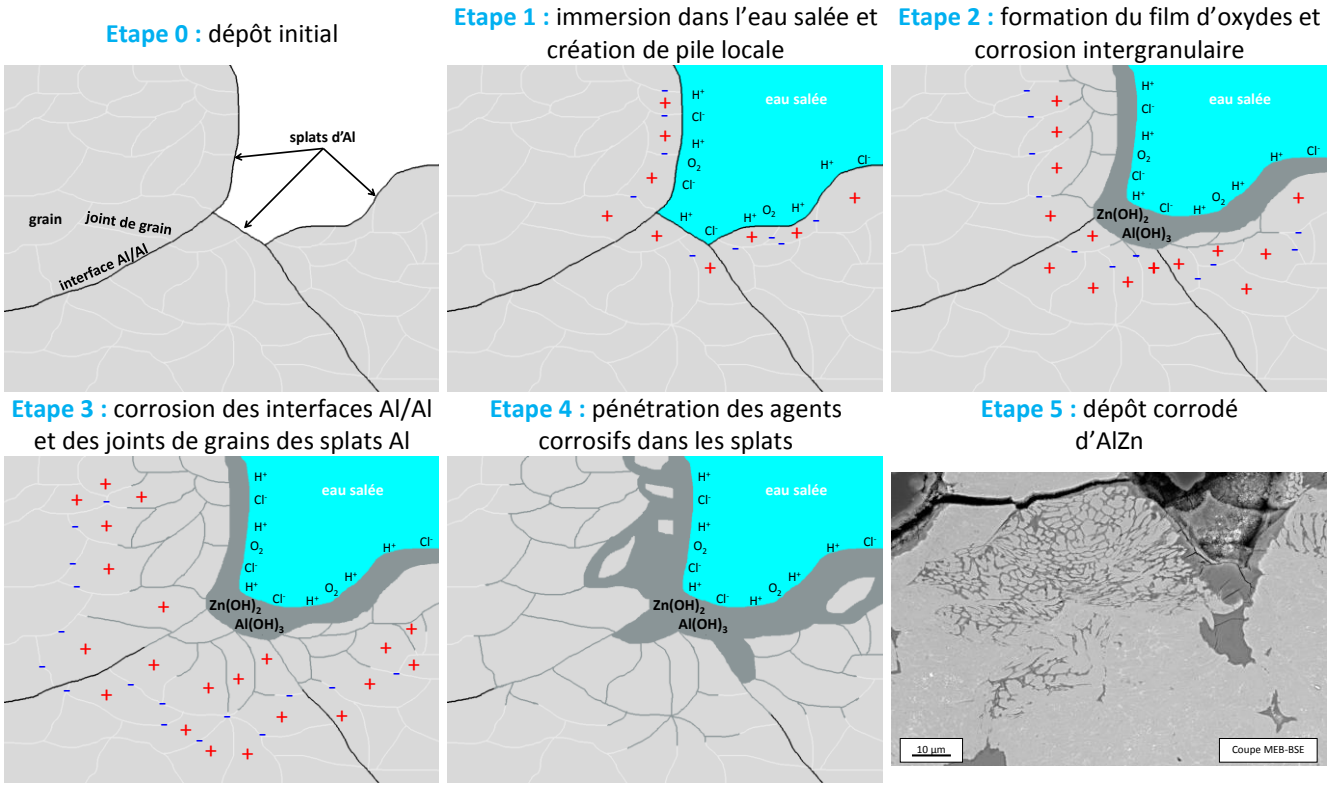


Figure 6-50 Mécanisme de corrosion de la surface d'un dépôt d'AlZn.

5.3. Mécanismes de corrosion caverneuse

Lors des essais de corrosion, la majorité des pores du dépôt sont bouchés par des produits de corrosion. Ce phénomène résulte d'une corrosion caverneuse, décrite dans cette section.

5.3.1. Cas général

Une corrosion caverneuse s'opère dans les pores micrométriques et nanométriques du dépôt cold spray. Un mécanisme de ce type de corrosion est proposé pour expliquer le bouchage des pores du dépôt (figure 6-51). Une diminution de la porosité permet donc d'augmenter la résistance à la corrosion du dépôt [WAN08].

- **Etape 0 :** le dépôt initial avant immersion présente plusieurs pores ouverts débouchant et des pores fermés isolés de la surface du dépôt. Certains pores peuvent même traverser l'épaisseur du dépôt.
- **Etape 1 :** le dépôt est immergé dans l'eau salée. L'eau pénètre dans tous les pores du dépôt.
- **Etape 2 :** une couche d'hydroxyde se forme dans tous les pores ouverts selon la réaction décrite dans le paragraphe 5.1.2 de ce chapitre. Cela provoque une acidification du milieu aqueux dans les pores et une diminution de la quantité de dioxygène dissous, qui se recombine avec le dihydrogène pour former de l'eau. Cette diminution favorise la création d'une pile d'aération différentielle entre les pores du dépôt et la surface de ce dernier. Cette pile accélère les phénomènes de corrosion du dépôt. Lorsque la quantité d'oxygène dissous dans les pores n'est plus suffisante, le dihydrogène remonte à travers les pores et forment des bulles en surface du dépôt.
- **Etape 3 :** l'acidification du milieu favorise une corrosion accélérée dans les pores ouverts par apport d'ions chlorures et augmentation de la conductivité. Les agents corrosifs corrodent les interfaces Al/Al par les nanocanaux de pores. Ils atteignent les pores fermés qu'ils commencent à corroder.
- **Etapes 4 et 5 :** le dépôt est entièrement bouché. La corrosion interne du dépôt est provisoirement arrêtée. La protection barrière du dépôt Al est ainsi assurée.

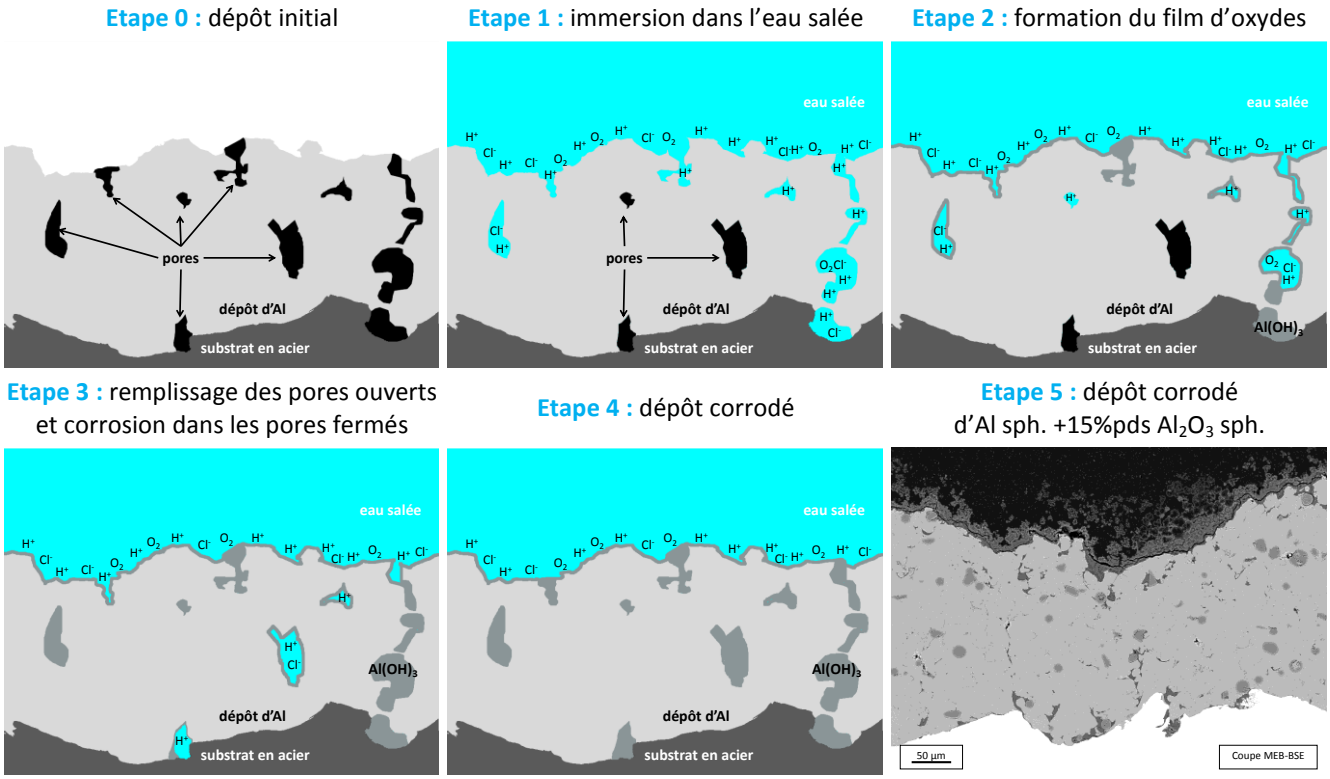


Figure 6-51 Mécanisme de corrosion caverneuse au sein des pores du dépôt cold spray.

5.3.2. Localisation de la corrosion

La localisation de la corrosion dans le dépôt cold spray a pour origine une ou plusieurs colonnes de pores traversant éventuellement le dépôt (voir la section 4.3 de ce chapitre). Elle est désignée à tort par le terme de « piqûres » uniquement parce que, macroscopiquement, elle ressemble à des piqûres (voir le paragraphe 2.2.4 de ce chapitre). Elle entraîne aussi la formation de particules et de cloques blanches à la surface du dépôt.

5.3.2.1. Création d'une piqûre

Un mécanisme de corrosion caverneuse en plusieurs étapes est proposé pour expliquer la formation des structures corrodées appelées piqûres (figure 6-52).

- **Etape 0 :** le dépôt initial avant immersion présente une colonne de pores traversant éventuellement l'épaisseur du dépôt. En réalité, cette dernière n'est qu'un seul pore ouvert débouchant à la surface du dépôt. L'observation 2D empêche d'apprécier l'unicité de ce pore et ne permet d'en observer que quelques parties. Par simplification, le dépôt considéré est supposé n'avoir qu'une seule colonne de pores.
- **Etape 1 :** le dépôt est immergé dans l'eau salée. L'eau pénètre dans tous les pores du dépôt.
- **Etape 2 :** une couche d'hydroxyde se forme en surface du dépôt et dans la colonne de pores selon la réaction décrite dans le paragraphe 5.1.2 de ce chapitre. Cela provoque une acidification du milieu aqueux dans la colonne de pores et une diminution de la quantité de dioxygène dissous. Une pile d'aération différentielle peut alors se créer et favorise une accélération des processus de corrosion.
- **Etape 3 :** l'acidification du milieu favorise une corrosion accélérée dans les pores ouverts par apport d'ions chlorure et augmentation de la conductivité. Ces derniers se remplissent de produits de corrosion, ce qui les bouche. Cela arrête la corrosion caverneuse. La piqûre ne se forme pas.
- **Etape 3 bis :** l'acidification du milieu favorise une corrosion accélérée dans les pores ouverts. La quantité de dioxygène dissous ne suffit pas à reformer de l'eau par réaction avec le dihydrogène. Ce dernier remonte en surface pour former une bulle macroscopique. Elle empêche la formation des colonnes de feuillets d'oxydes. Un trou dans cette couche apparaît ainsi à la surface du dépôt. La piqûre est née.
- **Etape 4 :** Une pile locale se crée alors dans le dépôt. L'anneau observé autour des piqûres (figure 6-41) est à la cathode de cette pile. Une réduction de l'eau s'y produit. La piqûre est placée à l'anode. Les pores du dépôt ne sont pas refermés par les produits de corrosion. Des agents corrosifs restent en contact avec le dépôt provoquant une corrosion accélérée de ce dernier.

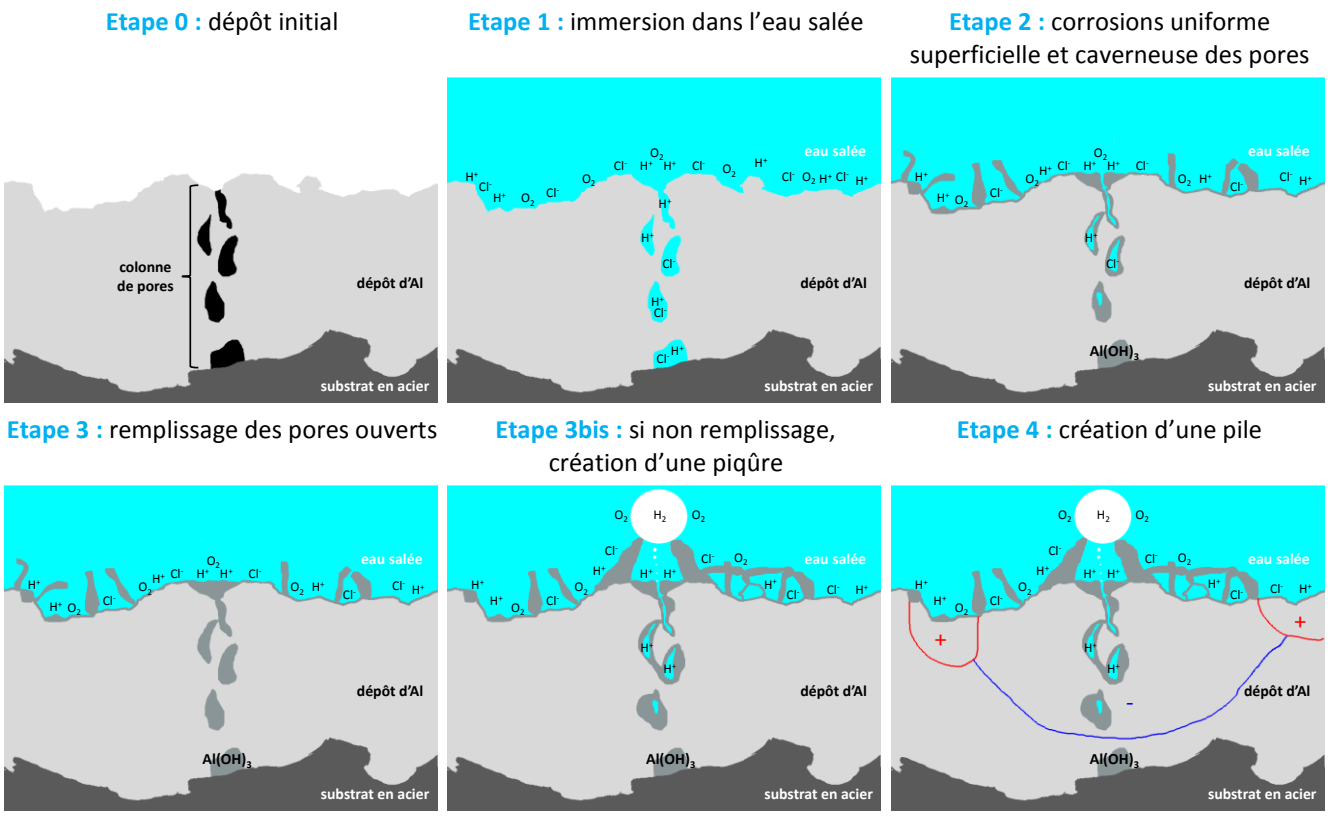


Figure 6-52 Mécanisme de création d'une piqûre.

5.3.2.2. Transformation de la piqûre

D'après les observations expérimentales, une piqûre peut se transformer en particule blanche ou en cloque blanche selon les mécanismes de la figure 6-53.

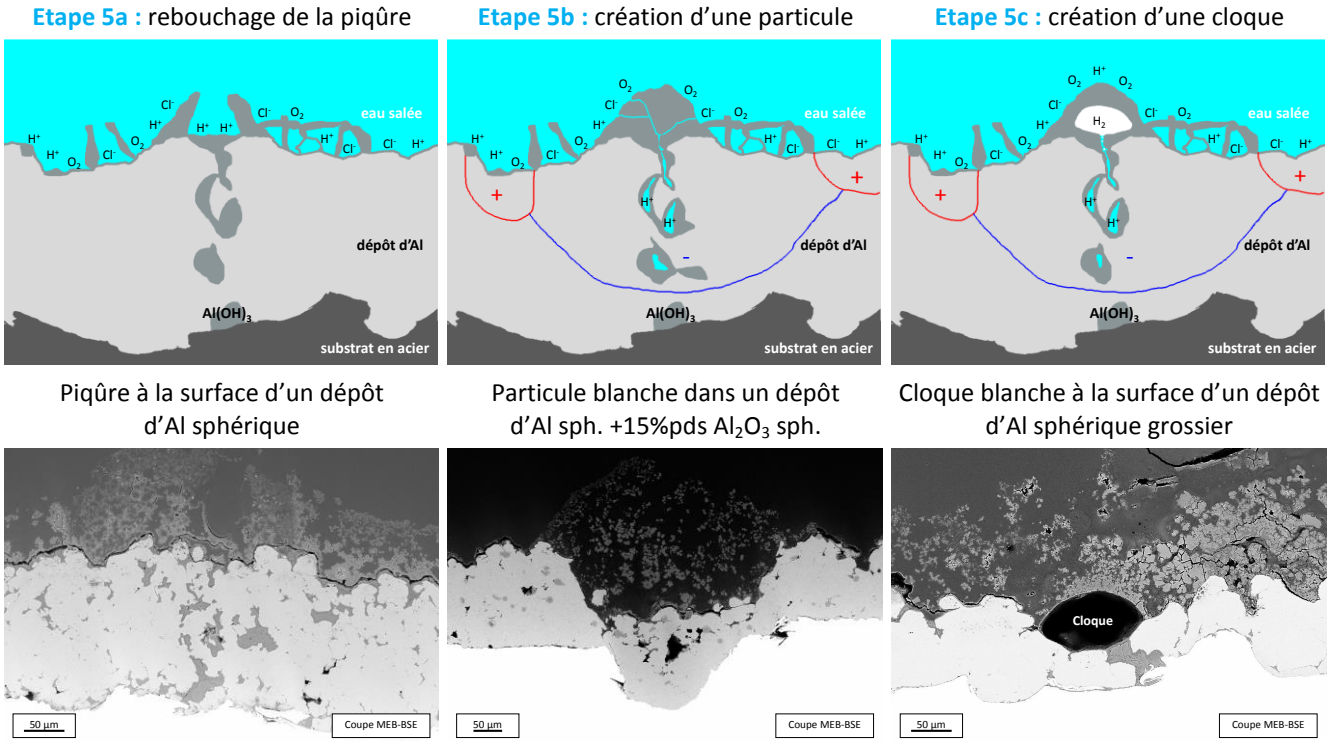


Figure 6-53 Transformations possibles de la piqûre et observations expérimentales correspondantes.

Les mécanismes de formation des points de corrosion sont décrits ci-dessous.

- **Etape 5a :** la piqûre se remplit d'hydroxydes d'aluminium. Elles se bouchent. La corrosion caverneuse s'arrête alors temporairement. Elle peut, en revanche, reprendre si les chlorures rompent le film d'hydroxydes. Cela explique l'apparition de bulles de dihydrogène en surface des dépôts immergés, observée après le 30ème jour d'immersion (voir le paragraphe 2.2.4 de ce chapitre).
- **Etape 5b :** des produits de corrosion se forment à l'aplomb de la piqûre. Ils l'isolent du milieu corrosif, ralentissant fortement la corrosion caverneuse. Ces particules ne sont que transitoires. Elles évoluent ensuite en cloques. Ce type de transformation n'est que peu observée parce que le temps d'essai de corrosion n'est probablement pas suffisant. Il est visible néanmoins sur les dépôts ayant le plus mauvais comportement en corrosion (certains dépôts sur substrat BL par exemple).
- **Etape 5c :** des produits de corrosion se développent autour de la bulle de dihydrogène pour former une cloque. La corrosion caverneuse continue. Le dihydrogène créé dans la piqûre rejoint la bulle de gaz dans la cloque. Lorsque la pression du gaz dans cette bulle est trop grande, la cloque se perce ou explose par rupture des produits de corrosion l'entourant.

5.4. Protection cathodique

Le potentiel de corrosion du dépôt d'aluminium est plus faible que celui de l'acier (voir la section 1.1 de ce chapitre). Le mécanisme de protection cathodique de l'acier par l'aluminium est causé par une corrosion galvanique entre l'aluminium et l'acier. Cette dernière est décrite dans cette section (figure 6-54).

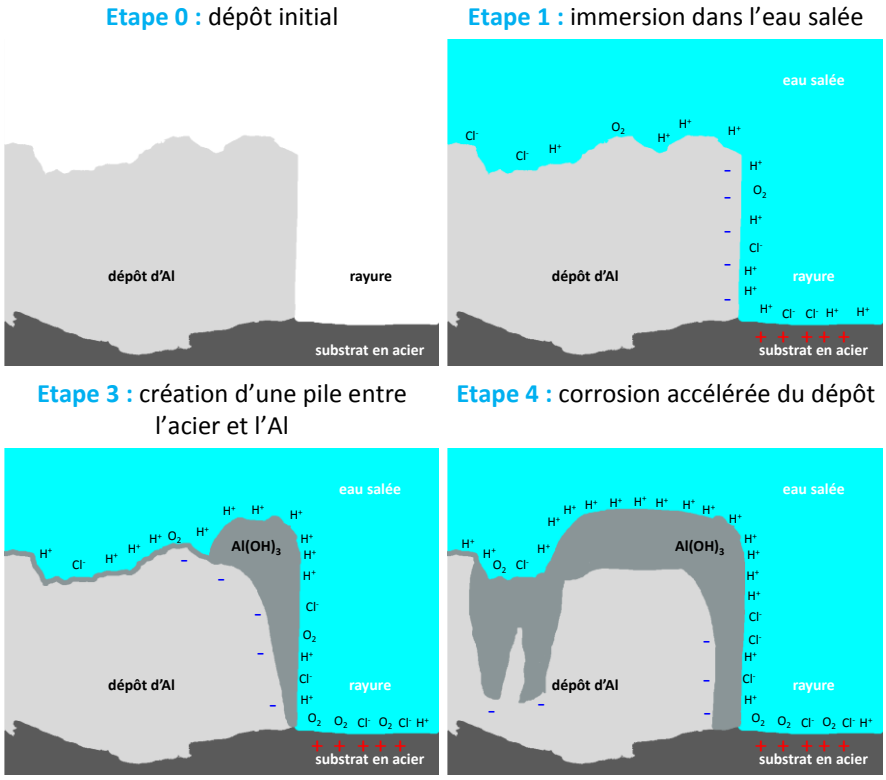


Figure 6-54 Mécanisme de protection cathodique de l'acier par l'aluminium.

Une rayure du dépôt ou une porosité ouverte traversant le dépôt laissent la surface libre de l'acier (voir l'étape 0 de la figure 6-54). Le milieu salin est alors en contact avec l'acier mais aussi avec le dépôt aluminium. Une pile locale se créé entre ces deux matériaux (voir l'étape 1 de la figure 6-54). L'acier se place à la cathode de la pile. Du dihydrogène se forme à la surface de l'acier. L'aluminium se consomme à l'anode de la pile pour former l'hydroxyde d'aluminium. L'acier ne se corrode pas tant que de l'aluminium est présent en contact avec lui et avec le milieu salin. Sa protection cathodique est donc assurée. En revanche, cette pile provoque une corrosion accélérée du dépôt d'aluminium (voir l'étape 4 de la figure 6-54).

5.5. Conclusion sur les mécanismes de corrosion

Plusieurs mécanismes de corrosion sont proposés dans cette partie. Le comportement d'un dépôt cold spray en corrosion marine fait intervenir plusieurs types de corrosions : corrosion uniforme superficielle, corrosion caverneuse et corrosion galvanique. Ces phénomènes interviennent en même temps et permettent au dépôt d'Al de protéger efficacement le substrat en acier.

La porosité du dépôt influe sur ces mécanismes de corrosion donc sur le comportement en corrosion du revêtement [KUM17]. La corrosion uniforme superficielle dépend de la porosité de surface du dépôt. Cette dernière appartient à la couche poreuse de surface observée sur de nombreux revêtements CS, à l'exception du revêtement d'AlMg. Cela peut expliquer les excellentes propriétés de ce dépôt. La corrosion caverneuse se développe au travers des pores ouverts du dépôt ainsi que des interfaces Al/Al poreuses. Elle entraîne une acidification du milieu corrosif localement qui accélère la formation des oxydes d'aluminium. Ces derniers remplissent intégralement les pores. Cela assure la protection barrière du dépôt. Lorsque le volume d'un pore est grand (ce qui est synonyme de colonne de pores sur une coupe métallographique), la corrosion caverneuse crée une piqûre. Cette dernière peut, si la corrosion se poursuit, se transformer en particule blanche ou en cloque blanche. Enfin, la corrosion galvanique se produit en cas de rayures ou de pores traversant le dépôt jusqu'à la surface du substrat. Une pile locale se crée alors entre l'acier et l'aluminium. Ce dernier se corrode alors rapidement afin de protéger l'acier.

Conclusion sur le comportement en corrosion d'un dépôt cold spray

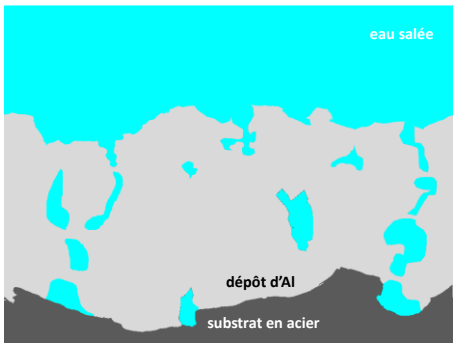
Le comportement en corrosion marine des dépôts cold spray à base d'aluminium est étudié dans ce chapitre. Ce type de dépôt assure une double protection à l'acier, une protection barrière et une protection cathodique. La pénétration des agents corrosifs dans le dépôt remplit les pores du dépôt par corrosion des splats d'Al. Ce phénomène scelle le dépôt, assurant la protection barrière du dépôt. Si les agents corrosifs pénètrent dans le revêtement et entrent en contact avec l'acier, l'aluminium protège cathodiquement l'acier. En effet, le dépôt se corrode à la place de l'acier mais sa dégradation est alors accélérée. Les propriétés en corrosion des différents dépôts sont déterminées grâce à des essais de polarisation. Tous les dépôts sont cathodiques par rapport à l'acier. D'après les mesures, l'alliage d'AlZn apporte la meilleure protection cathodique à l'acier. La protection apportée par le dépôt d'AlMg est le meilleur compromis entre protection cathodique efficace et protection à long terme car son potentiel de corrosion est plus faible que celui de l'acier tout en restant proche de ce dernier.

Plusieurs mécanismes de corrosion des dépôts sont proposés grâce aux résultats des essais d'immersion et de brouillard salin. La corrosion uniforme se traduit par l'apparition à la surface du dépôt d'une phase marron transitoire d'hydroxyde d'aluminium qui se transforme en une phase gris clair d'hydroxyde d'Al. Cette corrosion s'accompagne d'une pénétration des agents corrosifs au travers du dépôt, ce qui bouche les pores du dépôt. Les colonnes de pores sont à l'origine d'une corrosion localisée du revêtement. Une piqûre peut se former par corrosion caverneuse. Cette dernière peut ensuite se boucher ou évoluer en une particule blanche ou en une cloque en fonction du dégagement de dihydrogène. En conclusion, la corrosion uniforme du dépôt et la protection barrière permettent de réduire la vitesse de corrosion du dépôt donc d'améliorer sa résistance à la corrosion. A l'inverse, la corrosion localisée et la protection cathodique accélère la corrosion du dépôt ce qui dégrade ses propriétés en corrosion donc la protection qu'il apporte au substrat.

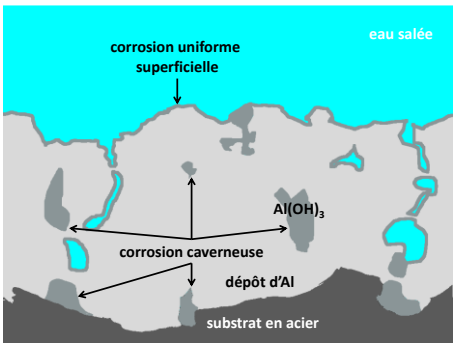
Un lien entre la porosité du dépôt et le type de corrosion est établi dans ce chapitre. La corrosion agit comme un révélateur de la porosité du dépôt, principalement de la porosité ouverte débouchant. La porosité fermée peut aussi être bouchée par des produits de corrosion car les agents corrosifs s'infiltrent par les nanopores des interfaces Al/Al.

Schéma récapitulatif :

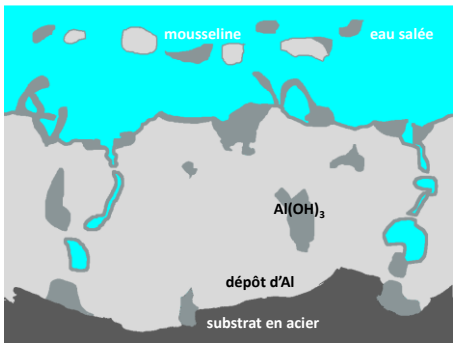
Etape 1 : immersion dans l'eau salée



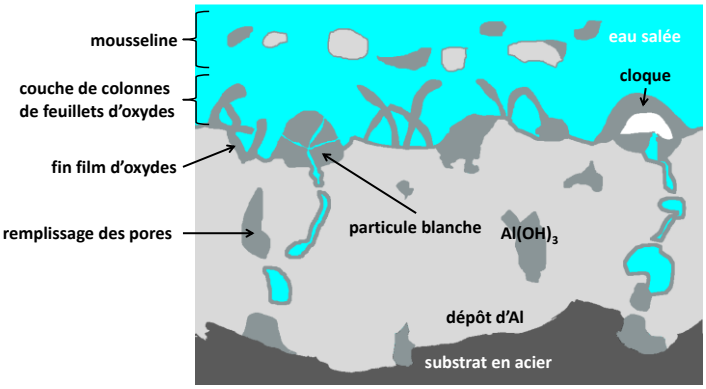
Etape 2 : corrosions uniforme superficielle et corrosion caverneuse



Etape 3 : formation de la mousseline et remplissage des pores du dépôt



Etape 4 : dépôt corrodé



Références bibliographiques

[ANT01-1] Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., « Gibbsite », in: Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, 2001.

[ANT01-2] Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., « Bayerite », in: Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, 2001.

[ANT01-3] Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., « Diaspore », in: Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, 2001.

[ASTM03] ASTM, « Corrosion: fundamentals, testing, and protection », in: ASM handbook, ASM International., vol. 13A, p. 509-513, 2003.

[ASTM16] ASTM, B117-16 : Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, ASTM International, 2016.

[BAI17] Bai, Xiaomin; Tang, Jianqun; Gong, Jianming; Lv, Xiaoliang, « Corrosion performance of Al-Al2O3 cold sprayed coatings on mild carbon steel pipe under thermal insulation », Chinese Journal of Chemical Engineering, vol 25, n°4, p. 533-539, 2017.

[BAL05] Balani, K.; Laha, T.; Agarwal, A.; Karthikeyan, J.; Munroe, N., « Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating », Surface and Coatings Technology, vol. 195, no. 2-3, p. 272-279, May 2005.

[BLO05] Blose, R.E.; Vasquez, D., « Metal passivation to resist corrosion using the cold spray process », in: Thermal Spray 2005: Thermal spray connects: explore its surfacing potential !, International Thermal Spray Conference, Basel, Switzerland, May 2-4 2005, vol. 9, p. 126-134, 2005.

[CHA07] Champagne, Victor K., The cold spray materials deposition process : fundamentals and applications, Woodhead. 2007.

[DEF11] DeForce, B. S.; Eden, T. J.; Potter, J. K., « Cold spray Al-5% Mg coatings for the corrosion protection of magnesium alloys », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 20, no. 6, p. 1352-1358, Jul. 2011.

[IRI07] Irissou, E.; Legoux, J.G. ; Arsenault, B.; and Moreau, C., « Investigation of Al-Al2O3 cold spray coating formation and properties », Journal of Thermal Spray Technology, 2007, vol. 16 (5-6), p. 661- 668.

[JIA11] Jiang, Nan; Spence, John C. H., « In situ EELS study of dehydration of Al(OH)3 by electron beam irradiation », Ultramicroscopy, vol. 111, no. 7, p. 860-864, Jun. 2011.

[KUM17] Kumar, S.; Rao, A. Arjuna, « Influence of coating defects on the corrosion behavior of cold sprayed refractory metals », Applied Surface Science, vol. 396, p. 760-773, Feb. 2017.

[MÄK06] Mäkinen, H.; Lagerbom, J.; Vuoristo, P., « Mechanical properties and corrosion resistance of cold sprayed coatings », in: Thermal spray 2006, International Thermal Spray Conference, Seattle, 15-18 May 2006, vol. 6, p. 163-168, 2006.

[MCC03] McCafferty, E., « Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions », Corrosion Science, vol. 45, no. 7, p. 1421-1438, Jul. 2003.

[POU63] Pourbaix, M., Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier Villars, 1963.

[REB05] Reboul M., « Corrosion des alliages d'aluminium », in : Techniques de l'ingénieur Matériaux : résistance à la corrosion et au vieillissement, COR325, Juin 2005.

[SHI13] Shiladitya, Paul, « Corrosion control for marine-and land-based infrastructure applications », in : Thermal Spray Technology - ASM Metal Handbook., vol. 5A, ASM International, p. 248-252, 2013.

[SIL17] Silva, F. S. da; Bedoya, J.; Dosta, S.; Cinca, N.; Cano, I. G.; Guilemany, J. M.; Benedetti, A. V., « Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel », Corrosion Science, vol. 114, p. 57-71, Jan. 2017.

[SPE09] Spencer, K.; Fabijanic, D. M.; Zhang, M. -X., « The use of Al–Al2O3 cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys », Surface and Coatings Technology, vol. 204, no 3, p. 336-344, Oct. 2009.

[SPE11] Spencer, K.; Zhang, M. -X., « Optimisation of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions », Surface and Coatings Technology, vol. 205, no. 21-22, p. 5135–5140, Aug. 2011.

[WAN08] Wang, H.-R.; Hou, B.-R.; Wang, J.; Wang, Q.; Li, W. -Y., « Effect of process conditions on microstructure and corrosion resistance of cold-sprayed Ti coatings », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 17, no. 5-6, p. 736-741, Dec. 2008.

[WAN15] Wang, Y., « Electrochemical behavior of cold sprayed coatings dedicated to corrosion protection applications -Role of microstructure », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2015.

[WAN17] Wang, Y.; Normand, B.; Mary, N.; Yu, M.; Liao, H., « Effects of ceramic particle size on microstructure and the corrosion behavior of cold sprayed SiCp/Al 5056 composite coatings », Surface and Coatings Technology, vol. 315, p. 314-325, Apr. 2017.

[WEI17] Wei, Y. –K.; Luo, X. –T.; Li, C. –X.; Li, C. –J., « Optimization of in-situ shot-peening-assisted cold spraying parameters for full corrosion protection of Mg alloy by fully dense Al-based alloy coating », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 1-2, p. 173-183, Jan. 2017.

[ZHU12] Zhu, Qing Jun; Wang, Kai, « Corrosion properties of cold spray Zn-25Al coating in marine environment », Applied Mechanics and Materials, vol. 148-149, p. 345-348, Dec. 2012.

Chapitre 7 : Application industrielle à la protection d’une palplanche par cold spray

CHAPITRE 7 : APPLICATION INDUSTRIELLE A LA PROTECTION D'UNE PALPLANCHE PAR COLD SPRAY 287

INTRODUCTION 291

1. CONTEXTE INDUSTRIEL 291

1.1. Présentation du produit palplanche 291

1.2. Corrosion et palplanche 292

1.3. Contraintes industrielles 293

2. INDUSTRIALISATION DU PROCEDE COLD SPRAY 293

2.1. Projection sur des surfaces de grande dimension 293

2.2. Reproductibilité de la projection cold spray 294

2.3. Garantie des propriétés mécaniques de l'acier 295

2.4. Comportement en corrosion marine 296

3. PROJECTION AVEC UNE INSTALLATION SEMI-INDUSTRIELLE 298

3.1. Présentation de la campagne à l'INSA Lyon 298

3.1.1. Installation cold spray 298
3.1.2. Matériaux 299
3.1.3. Conditions de projection 299

3.2. Influence de l'installation cold spray 300

3.2.1. Epaisseur du dépôt 300
3.2.2. Microstructure des revêtements 300
3.2.3. Microdureté des revêtements 302
3.2.4. Conclusion sur l'influence de l'installation de projection 302

4. ANALYSE ECONOMIQUE DU DEPOT PAR COLD SPRAY 303

4.1. Description du modèle économique 303

4.1.1. Coût total de la projection cold spray 303
4.1.2. Coût de la poudre projetée 304
4.1.3. Coût du gaz projeté 304
4.1.4. Coût du chauffage du gaz 304
4.1.5. Coût des équipements 305

4.2. Temps de projection 305

4.3. Coût du dépôt cold spray 306

4.4. Limites de l'analyse 306

CONCLUSION SUR LA PROTECTION D'UNE PALPLANCHE PAR COLD SPRAY 307

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 308

Introduction

L'objectif industriel de la thèse est de revêtir par cold spray un produit long en acier de structure appelé palplanche. Le passage des échantillons expérimentaux de quelques centimètres carrés à des palplanches de plusieurs dizaines de mètres carrés, requiert une étude de l'effet d'échelle à la projection. Ce chapitre expose les premiers jalons de cette analyse. Avant de projeter un dépôt par cold spray sur ce produit long, il est nécessaire de comprendre les objectifs et les contraintes d'une telle application dans un cadre industriel. Ce contexte industriel est donc, tout d'abord, décrit dans la première partie de ce chapitre. Dans un deuxième temps est réalisée une étude de l'industrialisation de ce procédé à partir de l'installation cold spray du Centre des Matériaux. La garantie des propriétés mécaniques de l'acier revêtu, la reproductibilité des dépôts au cours du temps et la projection sur de grandes surfaces, sont autant d'obstacles dont il faut s'affranchir pour s'assurer d'une éventuelle industrialisation du procédé. Ces points sont détaillés dans la deuxième partie de ce chapitre. Un essai d'immersion dans l'océan Atlantique y est aussi décrit. Bien que performante, l'installation cold spray du Centre des Matériaux n'est pas récente (2006). Des projections cold spray sont réalisées sur une installation moderne achetée par l'INSA Lyon en 2016. Les dépôts obtenus sont ensuite comparés aux dépôts obtenus au Centre des Matériaux. Cette comparaison est détaillée dans la troisième partie de ce chapitre. Ce dernier propose, enfin, une estimation du coût d'un dépôt cold spray par mètre carré de palplanche. Cette première approche donne un ordre de grandeur qui peut être affiné en fonction du type de poudre, de l'installation et du substrat choisi.

1. Contexte industriel

1.1. Présentation du produit palplanche

Le produit palplanche est utilisé pour bâtir des murs séparant un (ou des) milieu(x) terrestre(s) ou atmosphérique(s) d'un environnement marin (figure 7-1). Les palplanches mesurent en moyenne une vingtaine de mètres pour une masse comprise entre 65kg.m^{-1} et 120kg.m^{-1}. En fonction du cahier des charges, différentes sections de ces produits sont disponibles, les plus courantes étant les sections en Z et en U. Des systèmes de serrures permettent d'emboiter les palplanches les unes avec les autres et de former ainsi un mur tout en répartissant les contraintes mécaniques. Les palplanches livrées sans préparation de surface sont partiellement recouvertes de calamine, ce qui leur donne un aspect brunâtre (état de surface du substrat BL). Les murs de palplanches sont des aménagements artificiels utilisés dans de nombreuses applications comme pour les quais et les jetées portuaires, les batardeaux, les berges des rivières et les canaux fluviaux.

Figure 7-1 Exemples d'utilisation de mur de palplanches [ARC14, PAL17].

Une palplanche est fabriquée majoritairement par laminage à chaud. Une ébauche de poutrelle ou « beam-blank » est tout d'abord produite en aciérie. Elle mesure moins d'une dizaine de mètres de long et a une section en I. Ce demi-produit est chauffé jusqu'à 1250°C dans un four à longerons mobiles. Il passe ensuite successivement dans plusieurs cages de laminage pour lui donner petit à petit sa forme finale (figure 7-2). Après passage dans les laminoirs, le produit peut mesurer jusqu'à 100m de long. Il est découpé à la scie pour lui donner sa longueur finale. La palplanche est ensuite refroidie de 500°C à environ 60°C à l'air libre sur des lits de refroidissement (figure 7-2), avant d'être dressée pour assurer sa rectitude. Elle quitte enfin son lieu de fabrication vers son lieu de mise en œuvre où elle est enfoncée dans le sol via vibrofonceur, marteau hydraulique ou marteau diesel.

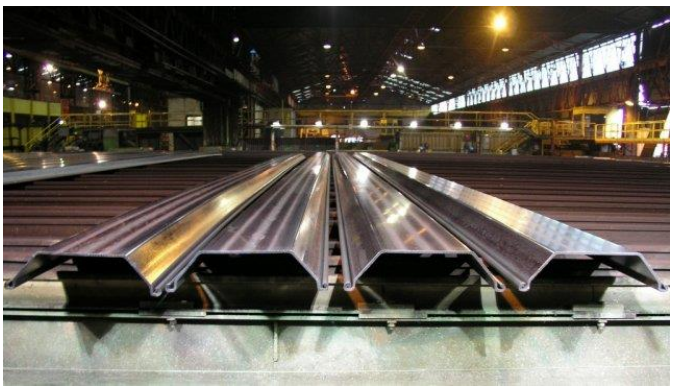


Figure 7-2 Palplanche de section en U sur lit de refroidissement après laminage [PAL17].

1.2. Corrosion et palplanche

L'ennemi n°1 des palplanches est la corrosion marine, fluviale, atmosphérique et des sols. La durée de vie d'une palplanche est comprise entre 50 et 100 ans, en fonction de son épaisseur, de la nuance d'acier et du milieu corrosif. En effet, la palplanche se corrode en moyenne cinq fois moins vite dans le sol que dans l'eau de mer. Dans le milieu marin, elle ne se corrode pas uniformément. Ainsi, la surface de la palplanche en contact avec le milieu marin peut être découpée en cinq zones de corrosion avec des mécanismes et des vitesses de corrosion différents (figure 7-3). Ces zones sont (de la surface de la mer vers les fonds marins) : une zone soumise à la corrosion atmosphérique, une zone d'embruns, une zone de marnage, une zone des plus basses eaux, une zone d'immersion permanente et une zone dans le sol au fond de la mer. Selon les valeurs de l'Eurocode 3-5 [EUR07], la vitesse de corrosion de la surface de la palplanche est comprise entre 14µm.an^{-1} et 110µm.an^{-1} suivant la zone corrodée. Les zones les plus corrosives sont la zone d'embruns et la zone des plus basses eaux.

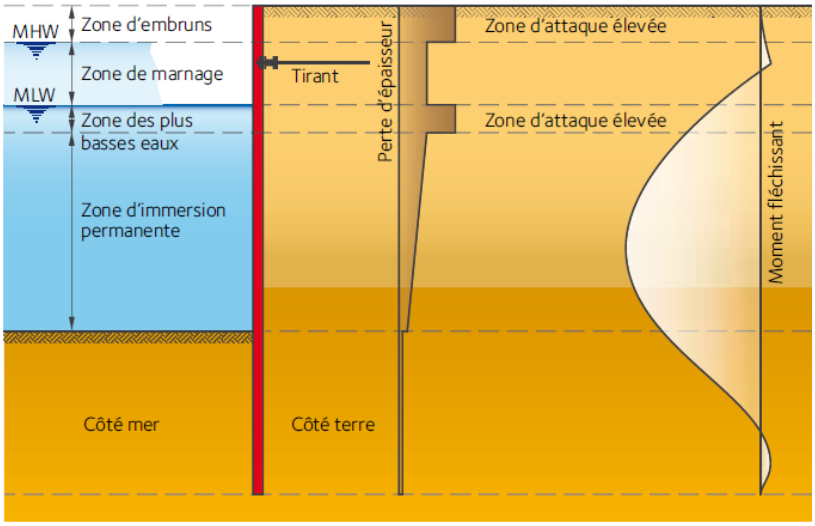


Figure 7-3 Schéma de la palplanche et des zones de corrosion [ARC14].

Aujourd'hui, de nombreuses solutions existent pour protéger l'acier des palplanches contre la corrosion marine. Dans la majorité des applications, aucune protection contre la corrosion n'est appliquée au mur de palplanches. Cela est dû au coût onéreux de l'application d'un revêtement ou d'incompatibilités liées à la mise en œuvre de la palplanche. Pour certaines applications, les palplanches sont produites avec une épaisseur sacrificielle qui conditionne leur durée de vie. Elles peuvent néanmoins être recouvertes de peintures ou d'un revêtement zinc protecteur par galvanisation à chaud. Ce revêtement procure une protection cathodique à l'acier. Ce type de protection peut aussi être complété par d'autres protections cathodiques comme par le rajout d'anode sacrificielle ou d'un courant imposé au travers de la palplanche. Toutes ces protections ne sont pas parfaites mais complémentaires. Elles doivent donc être utilisées conjointement pour assurer une protection optimale à la palplanche contre la corrosion.

1.3. Contraintes industrielles

Les palplanches sont quelquefois revêtues par de la peinture ou par galvanisation à chaud. Le cahier des charges d'un revêtement cold spray de palplanche est défini par rapport à celui d'un dépôt de zinc obtenu par galvanisation à chaud. L'objectif est de projeter un dépôt par cold spray répondant au cahier des charges suivant :

- une microstructure du dépôt propre avec peu de porosité ;
- un dépôt homogène en épaisseur dont l'épaisseur maximale est d'environ 200µm pour obtenir entre 500g et 600g de dépôt par mètre carré de palplanche (équivalent à 90µm de zinc déposé par galvanisation à chaud) ;
- une adhérence « suffisante » du dépôt pour résister au transport et à l'enfoncement de la palplanche dans le sol ;
- une garantie de la préservation de la microstructure et des propriétés mécaniques de l'acier après dépôt cold spray ;
- une résistance à la corrosion du dépôt apportant une augmentation de la durée de vie de la palplanche ;
- un dépôt pouvant être projeté sur des surfaces de plusieurs mètres carré en 1h à 2h, nécessitant un débit de poudre et une vitesse de robot élevés.

2. Industrialisation du procédé cold spray

Dans cette étude, les poudres sont projetées sur des substrats de petite taille, entre 25x25mm^2 et 75x75mm^2. Pour industrialiser ce procédé, les dépôts doivent être projetés sur des échantillons de plus grande surface. Une première approche de ce type de projection est proposée dans cette partie. De plus, l'industrialisation de ce procédé nécessite de garantir la reproductibilité des projections, comme décrit dans la deuxième section de cette partie. D'autre part, les propriétés mécaniques de l'acier revêtu sont mesurées pour vérifier l'absence d'un éventuel traitement thermique causé par la projection. Un essai de traction est réalisé dans cette optique, comme exposé dans la troisième section de cette partie. Enfin, les essais d'immersion et de brouillard salin de cette étude révèlent le comportement des dépôts dans des environnements modèles. Un essai d'immersion dans l'océan est donc effectué. Il est ensuite comparé aux essais de corrosion modèles afin de garantir la protection anticorrosion du dépôt cold spray en milieu marin.

2.1. Projection sur des surfaces de grande dimension

Les dépôts de cette étude sont projetés sur des échantillons de petite dimension, entre 25x25mm^2 et 75x75mm^2. Or la surface d'une palplanche mesure plusieurs dizaines de mètres carrés. Un effet d'échelle de la projection par cold spray est possible entre les petits échantillons et une palplanche complète. Une plaque de taille intermédiaire est revêtue par un dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. pour déterminer si cet effet d'échelle existe. N'ayant plus suffisamment de matière sur la palplanche de la thèse, deux plaques d'acier provenant d'une autre palplanche, sont soudées l'une à l'autre. La plaque totale mesure 750x200mm^2 et pèse 17,4kg. Elle est composée du même acier que celui étudié jusqu'ici mais elle est plus épaisse (15mm) que les substrats de cette étude (6mm). Elle est grenaillée Sa2,5. La soudure n'est plus visible après grenaillage. Du fait des dimensions et de la masse de la plaque, cette dernière est revêtue dans l'enceinte « Control Atmosphere Plasma Spraying » ou CAPS du Centre des Matériaux (figure 7-4.a). Un portique est fabriqué pour tenir la plaque et garantir la perpendicularité entre la surface de la plaque et le pistolet cold spray (figure 7-4.b).

Figure 7-4 (a) Montage de la plaque sur portique dans le CAPS avant projection, et plaque (b) avant et (c) après projection.

La projection est effectuée dans le sens long de la plaque, perpendiculairement à la soudure. La stratégie de surfaçage est identique à celle exposée dans le paragraphe 2.2.4 du chapitre 2. Les paramètres de projection sont similaires à ceux utilisés dans la thèse, à une exception près (tableau 7-1). En effet, les projections de la poudre d'Al-Al_2O_3 sont réalisées avec la buse en carbure de tungstène 24TC (voir le paragraphe 2.2.3 du chapitre 2) dans cette étude. Pour cette projection, l'utilisation de la buse 33PBI est privilégiée, malgré l'érosion du polymère par les particules céramiques. Cette buse permet de s'assurer d'aucun bouchage de la buse pendant cette longue projection

Tableau 7-1 Paramètres de projection de la plaque.

Nature du gaz de projection	N_2	Type de buse	33PBI
Pression du gaz de projection (MPa)	2,5	Angle de projection	90°
Température du gaz de projection (°C)	400	Distance de projection (mm)	30
Débit cold spray ($m^3.h^{-1}$)	Environ 70	Vitesse d'éclairement ($mm.s^{-1}$)	200
Proportion de gaz de projection (-)	7%	Nombre de passage de la buse	1
Vitesse de rotation du disque ($tr.min^{-1}$)	1,5	Pas de recouvrement (mm)	1
Débit massique de poudre ($g.min^{-1}$)	13,4	Sens de laminage	//

La projection dure une vingtaine de minutes. Cette durée tient compte des bords de la plaque. En effet, la buse doit dépasser hors de la plaque au début de la projection (en haut de la plaque) pour être sûr que la poudre coule correctement en début de projection. La buse dépasse aussi sur les côtés droit et gauche de la plaque pour éviter des effets de bord, c'est-à-dire une épaisseur hétérogène du dépôt sur les bords de la plaque (figure 7-4.c). En retirant le temps des dépassements de la buse hors de la plaque, la buse passe 12,5min au-dessus de la plaque. Le dépôt obtenu est homogène en épaisseur (figure 7-5) bien qu'un motif soit visible à la surface de ce dépôt (similaire à ceux détaillés dans la section 3.2 du chapitre 4). La soudure est d'ailleurs révélée par la projection, ce qui confirme que l'épaisseur des dépôts est trop fine pour supprimer l'influence des défauts de surface du substrat. L'épaisseur moyenne, mesurée avec un micromètre, est estimée à 150µm environ.

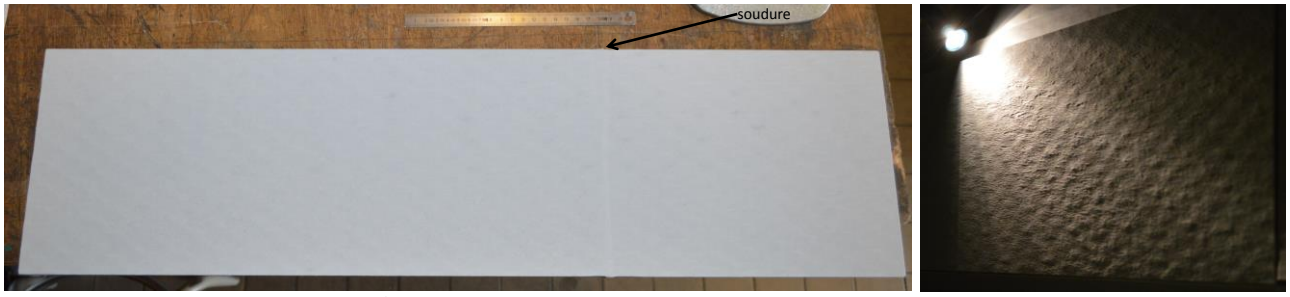


Figure 7-5 Plaque (700x200x15mm^3) revêtue par dépôt cold spray en vue de dessus et en lumière rasante.

En conclusion, passer de petits échantillons à de grands échantillons est possible à l'aide du procédé cold spray. Aucun nouveau phénomène n'est constaté lors de ce passage (différence de morphologie du dépôt, d'épaisseur, etc.). L'effet d'échelle se définit comme la manifestation d'un phénomène amplifiée par les dimensions d'un échantillon. Dans le cadre de cette définition, un effet d'échelle est effectivement présent. En effet, la projection sur une surface de grandes dimensions met plus en évidence la topographie superficielle du dépôt, notamment le motif décrit dans la section 3.2 du chapitre 4. Ce motif n'affecte pas les propriétés des dépôts sur petits échantillons comme l'ont démontré de nombreux essais de caractérisation. Il ne devrait probablement pas avoir d'influence sur celles du dépôt projeté sur une surface de grandes dimensions.

La projection sur une section de palplanche d'1m de long au moins, est maintenant nécessaire pour garantir l'absence de tout autre effet d'échelle. En effet, la section réelle d'une palplanche n'est pas plane contrairement à tous les substrats étudiés dans la thèse. La forme de la section du substrat, notamment la présence de congé d'arrête, peut influencer la construction du dépôt car elle nécessite une cinématique de projection optimisée pour éviter tout effet d'angle. En effet, une diminution de l'angle entre la buse et le substrat favorise une diminution du rendement de la poudre [BLO15].

2.2. Reproductibilité de la projection cold spray

La reproductibilité des projections est un facteur essentiel pour l'industrialisation du procédé. Tout au long de cette étude, plusieurs dépôts de même nature (même composition de la poudre, mêmes conditions de projection et même substrat) sont projetés pour s'assurer de cette reproductibilité. Les résultats obtenus sur les dépôts d'Al sphérique sont donnés à titre d'exemple en fonction du temps (tableau 7-2). Trois campagnes de projection sont

sélectionnées, celle de mai 2015, juin 2016 et d'août 2016. Le dépôt de juin 2016 n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie de ses propriétés et de sa microstructure.

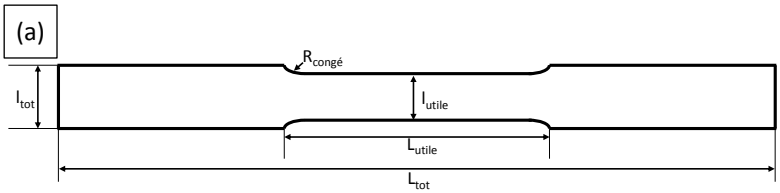
Pour l'élaboration de ces dépôts, une différence de coulabilité est observée (tableau 7-2) car la rotation des disques est différente, passant de 6,0tr.min^{-1} à 3,0tr.min^{-1}. Un changement d'une vanne à boisseau sphérique dans le distributeur de poudre est à l'origine de cet écart, car la nouvelle vanne permet une meilleure coulabilité des poudres projetées (cette observation est valable pour d'autres poudres). Le débit et l'épaisseur sont identiques sur les dépôts au cours du temps. Un léger écart de rendement est, en revanche, observé mais il peut provenir de l'incertitude élevée liée à la méthode de calcul de cette grandeur. L'écart entre la porosité mesurée en mai 2015 et en août 2016, est minime (tableau 7-2). Elle résulte probablement de l'emplacement de la coupe métallographique. Les écarts de dureté et d'adhérence entre les dépôts de mai 2015 et ceux d'août 2016, sont également dans les incertitudes de mesures. Ces deux grandeurs peuvent donc être considérées comme similaires dans le temps. Les potentiels de corrosion des deux dépôts mesurés par électrochimie sont proches. Cela confirme que les microstructures (épaisseur, porosité) des deux dépôts sont similaires. En conclusion, les dépôts cold spray sont reproductibles dans le temps.

Tableau 7-2 Élaboration, microstructure et propriétés d'un dépôt d'Al sphérique sur substrat G en fonction du temps.

	Période	mai 2015	juin 2016	août 2016
Elaboration	Rotation du disque cranté (tr.min^{-1})	6,0	3,0	3,0
	Débit (g.min^{-1})	7,1±3,0	7,0±3,5	7,6±3,8
	Epaisseur (µm)	219±78	227±33	223±30
	Rendement (%)	55±2	70±2	60±3
Microstructure	Porosité (%)	6,3±1,1	-	5,2±1,6
Propriétés	Dureté (HV0,1)	55±2	-	60±2
	Adhérence (MPa)	65±5	-	55±5
	E_{corr} (V/ECS)	-0,74±0,02	-	-0,75±0,02

2.3. Garantie des propriétés mécaniques de l'acier

Certains types de revêtements modifient la microstructure de surface de l'acier et ainsi ses propriétés mécaniques globales [SWA32]. Des essais de traction sont entrepris afin de vérifier une éventuelle diminution des propriétés mécaniques de la palplanche (figure 7-6.a et figure 7-6.b). Six éprouvettes de traction sont usinées à partir d'une palplanche du même acier que les substrats de la thèse mais d'une épaisseur supérieure (10,2mm contre 6mm pour les substrats BL et G). Leurs faces avant et arrière sont grenaillées Sa2,5. Trois d'entre elles sont laissées nues. Les trois autres sont revêtues sur leur face avant et sur leur face arrière, par un dépôt de 200µm du mélange Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. (figure 7-6.c). Seule la partie utile des éprouvettes est revêtue. Le revêtement mesure 150µm en moyenne sur chaque face des éprouvettes. L'épaisseur des éprouvettes revêtues est donc de 300µm plus grande que celle des éprouvettes nues.



(b)

Dimension	Symbole	Valeur
Longueur totale (mm)	L_{tot}	500
Longueur utile (mm)	L_{utile}	185
Largeur totale (mm)	l_{tot}	40
Largeur utile (mm)	l_{utile}	30
Rayon du congé (mm)	$R_{congé}$	95
Epaisseur (mm)	e	10,2

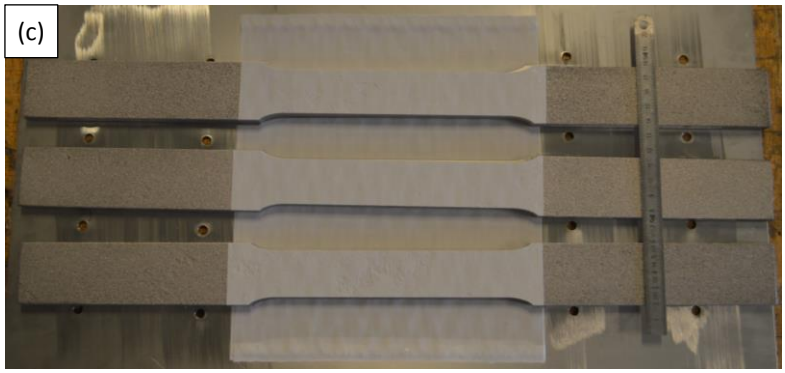


Figure 7-6 (a) Schéma et (b) dimensions de l'éprouvette de traction, et (c) photos des éprouvettes revêtues.

Les propriétés mécaniques des éprouvettes revêtues et non revêtues, sont comparées (tableau 7-3) à celles préconisées pour l'acier S355GP selon la norme EN10248 [AFN06]. L'écart de propriétés est faible après ajout du revêtement cold spray. Cet écart peut être expliqué par l'écart de section entre les deux types d'éprouvettes, revêtue et non revêtue. L'ajout d'un revêtement cold spray sur l'acier des palplanches n'a donc aucune influence sur ses propriétés mécaniques.

Tableau 7-3 Propriétés mécaniques des éprouvettes revêtues et non revêtues.

Moyenne sur 3 éprouvettes	Limite apparente d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite supérieure d'écoulement R_{eH} (MPa)	Limite de résistance à la traction R_m (MPa)	Allongement à la rupture A (%)	Section S (mm^2)
Norme S355GP [AFN06]	> 355	-	> 480	> 22	-
Non revêtues	410	420	551	24	309
Revêtues	401	412	539	23	318
Différence	-2%	-2%	-2%	-5%	-2%

2.4. Comportement en corrosion marine

Les mécanismes de corrosion sont établis dans le chapitre 6 à partir d'essais de corrosion modèles (essai en immersion et essai de brouillard salin). Un essai d'immersion dans la mer est effectué sur la grande plaque revêtue (voir la section 2.1 de ce chapitre). Les faces non revêtues de la plaque sont recouvertes d'une peinture antifooling pour les protéger contre la corrosion marine. Seule la face revêtue par le dépôt cold spray d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. est en contact avec le milieu marin. La plaque est immergée au deux tiers environ pendant 3 mois dans l'océan Atlantique à La Rochelle. La soudure est laissée à l'air libre. Des mesures de potentiel sont effectuées pendant l'essai mais le signal obtenu est bruité par les dimensions de la plaque et par le marnage qui a émergé partiellement la plaque. Aucune observation n'est réalisée pendant l'essai. La plaque est ensuite sortie de l'eau et prise en photo (figure 7-7).

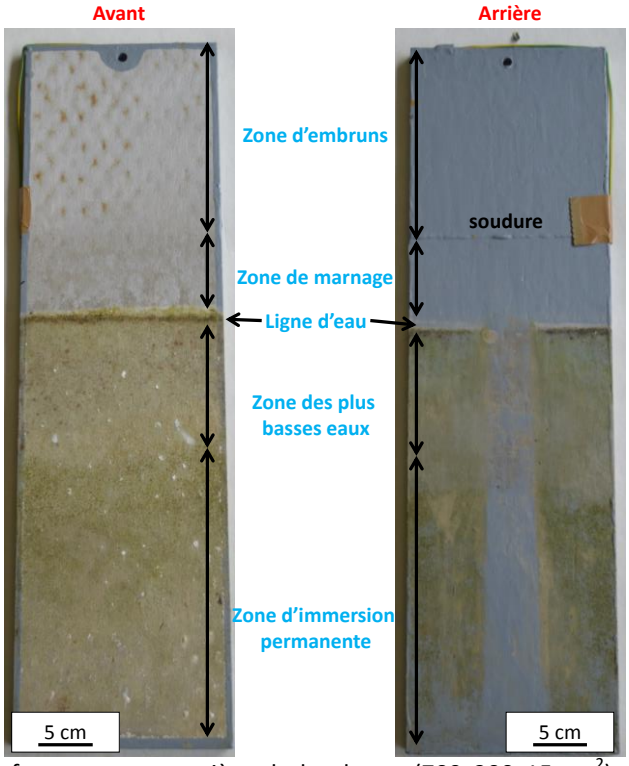


Figure 7-7 Vues optiques des faces avant et arrière de la plaque (700x200x15mm^2) après immersion dans l'océan Atlantique pendant 3 mois.

La partie émergée de la plaque garde la couleur gris clair du dépôt alors que la partie immergée de la plaque présente une couleur marron clair. Cette dernière correspond probablement à l'hydroxyde d'aluminium mis en évidence dans les essais d'immersion (voir le paragraphe 2.2.3 du chapitre 6) ou à des particules de saleté en suspension dans l'eau qui se sont déposées à la surface du dépôt. Une analyse des produits de corrosion est

néanmoins requise pour vérifier cette affirmation. Elle n'a pu être menée durant la thèse du fait de problèmes de découpe de la plaque qui n'assurait pas une préservation des oxydes de surface.

La plaque peut être divisée en plusieurs zones en fonction de la corrosion : la zone d'embruns, la zone de marnage, la zone des plus basses eaux et la zone d'immersion permanente (figure 7-3). Des sillons parallèles à la direction de laminage (perpendiculaire à la ligne d'eau) sont visibles à la surface du dépôt (figure 7-8 et figure 7-9.b). Ils sont révélés par l'essai de corrosion mais sont présents avant l'essai sauf qu'ils étaient peu visibles. Ils correspondent probablement aux défauts de laminage en surface des substrats BL, atténués par grenaillage et révélés par le cold spray (voir le paragraphe 3.2.2 du chapitre 4).

La zone complètement émergée correspond à la zone d'embruns. Cette zone est corrodée par l'air marin et par des projections d'eau saline. Une corrosion atmosphérique saline est donc le principal moteur de la corrosion dans cette zone. Un motif périodique de rouille y est d'ailleurs visible. Il correspond au creux du motif pic/creux observé après projection cold spray (figure 7-8). Les zones d'épaisseurs plus fines (creux) sont corrodées jusqu'au substrat (présence de rouille à leur surface). Cette corrosion localisée est favorisée par l'épaisseur plus fine du dépôt dans les creux et par la présence de pore ouvert due à un martelage plus faible du dépôt lors de sa construction. Cette corrosion accélère la dégradation du dépôt qui ne protège plus l'acier.

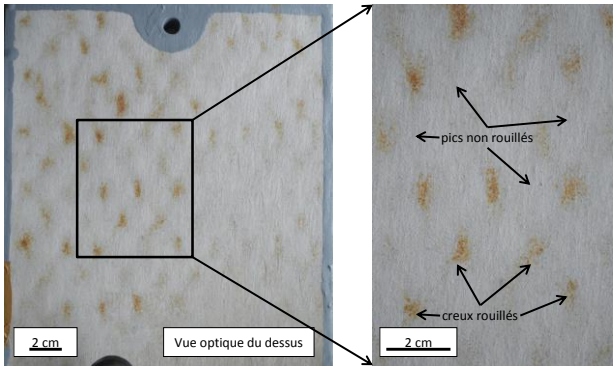


Figure 7-8 Vues optiques de la surface de la zone complétement émergée de la plaque après immersion.

Dans la zone de marnage, plus proche de la ligne d'eau que la zone d'embruns, la surface du dépôt est gris clair/marron clair. Cela doit probablement correspondre à un mélange d'hydroxydes d'aluminium (voir la section 2.2 du chapitre 6). Une corrosion plus homogène est observée dans cette zone (figure 7-9.a). Le motif pic/creux n'est pas identifiable. Cette zone présente une corrosion à mi-chemin entre la zone d'embruns et la zone immergée. La surface du dépôt (figure 7-9.b) est similaire à celle obtenue après une ou deux semaines de brouillard salin (figure 7-9.c). De très rares piqûres de couleur noire entourées d'une surface de couleur rouille sont observées dans cette zone. Elles correspondent à des pores ouverts traversant l'épaisseur du dépôt. Ces derniers favorisent la localisation de la corrosion donc la dégradation de la protection du dépôt contre la corrosion marine donc la corrosion de l'acier (points de rouille).

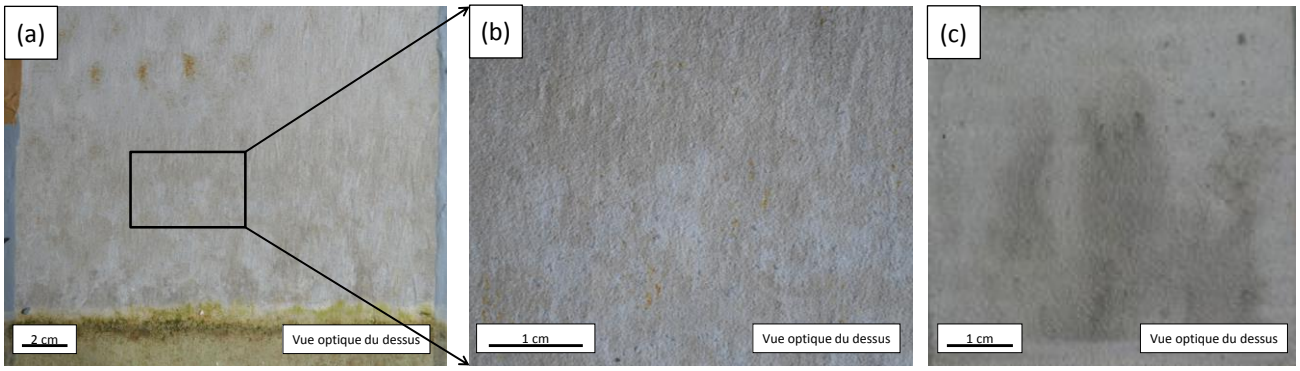


Figure 7-9 Vues optiques de la surface de la zone de marnage de la plaque après immersion (a) en vue générale et (b) en vue rapprochée, et (c) vue optique de la surface corrodée du dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. après 15 jours de brouillard salin.

La ligne d'eau est facilement identifiable car elle est verdâtre (figure 7-10). Des restes d'algues de surface de l'eau sont visibles dans cette zone. La surface du dépôt apparaît comme plus corrodée alors que ce n'est pas le cas. Après un rapide nettoyage, il est possible de retirer le reste des algues mais une partie des oxydes s'enlève avec. C'est pourquoi il est choisi de laisser les algues pour les photos de cette plaque.

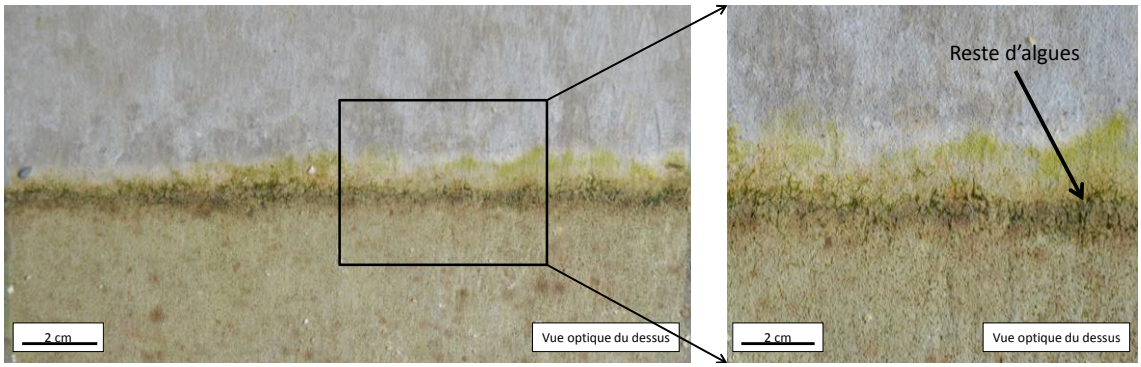


Figure 7-10 Vues optiques de la surface de la plaque corrodée au niveau de la ligne d'eau.

La zone des plus basses eaux et la zone d'immersion permanente présentent une corrosion proche. Dans ces zones, le dépôt est recouvert d'hydroxyde d'aluminium (figure 7-11). Des amas blancs sont visibles à la surface de ces deux zones. Ils sont semblables à ceux observés lors des essais de brouillard salin après 2 mois ou lors des essais d'immersion (voir le chapitre 6). La seule différence entre ces deux zones est la densité de piqûres qui est beaucoup plus élevée dans la zone des plus basses eaux que dans la zone d'immersion permanente. Cette observation est cohérente avec le fait que la zone des plus basses eaux est une zone d'attaque privilégiée de la corrosion (figure 7-3).

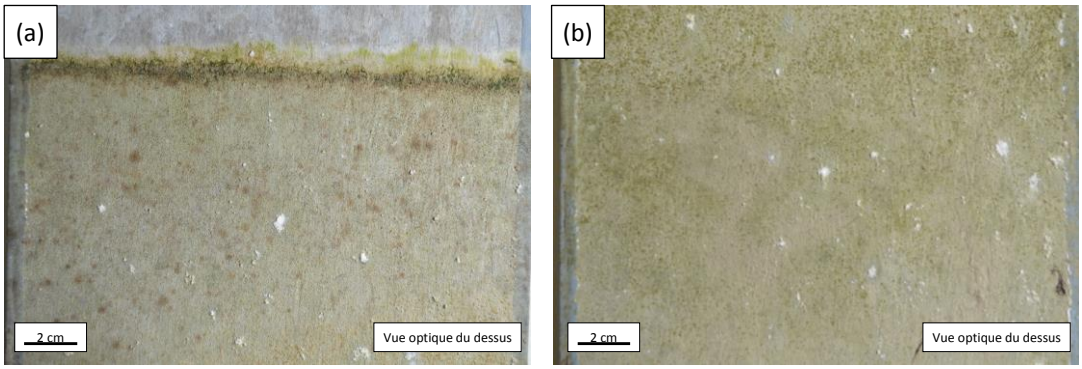


Figure 7-11 Vues optiques (a) de la zone des plus basses eaux et (b) de la zone d'immersion permanente.

L'essai d'immersion dans l'océan Atlantique est conduit sur une plaque revêtue par un dépôt cold spray. Différents types de corrosions sont identifiables à la surface de cette plaque : corrosion marine, atmosphérique et localisée (piqûres, particules blanches). Aucune cloque ni aucun décollement du dépôt n'est, en revanche, observé sur cette plaque. Les essais d'immersion et de brouillard salin permettent de caractériser, en partie, la corrosion marine d'un dépôt cold spray. En revanche, un essai de corrosion est requis pour représenter la corrosion atmosphérique de la zone d'embruns.

3. Projection avec une installation semi-industrielle

Le revêtement de palplanche nécessite l'utilisation d'une installation cold spray dans un cadre industriel. Or le cold spray Kinetic 3000 du Centre des Matériaux [CEN00], date de 2006. Par conséquent, des projections sont réalisées sur une installation plus moderne. L'objectif est de poser les premières bases d'une industrialisation de ce type de revêtement sur palplanche. Pour cela, des dépôts sont produits sur l'installation Impact Innovations de l'INSA Lyon dans le cadre d'un partenariat INSA Lyon-MINES ParisTech.

3.1. Présentation de la campagne à l'INSA Lyon

3.1.1. Installation cold spray

L'INSA Lyon s'est doté d'une installation cold spray en avril 2016. Il s'agit d'une installation 5/8 (figure 7-12.a), produite par Impact Innovations en Allemagne [IMP00]. Elle peut projeter le gaz (azote, hélium) à une pression comprise entre 0,5MPa et 5MPa pour une température allant jusqu'à 800°C. Elle se compose d'une armoire de commande, de deux distributeurs de poudre, d'un panneau de contrôle et d'un pistolet cold spray (figure 7-12.a).

L'armoire de commande contient toute l'électronique nécessaire au fonctionnement du cold spray et le système de régulation de la pression et du débit de gaz. L'installation cold spray de l'INSA Lyon est munie de deux distributeurs de poudre, permettant de projeter deux poudres simultanément ou en différé. Le pistolet cold spray contient le réchauffeur qui chauffe le gaz, et la buse cold spray (figure 7-12.c). La poudre est injectée axialement dans la buse. Cette dernière est une buse en SiC produite par Impact Innovations. Un système de refroidissement à eau est ajouté autour de la buse. Il permet d'éviter son colmatage par les particules de poudres qui s'agglomèrent d'autant plus facilement que la température est élevée. Le tableau de commande gère les différents paramètres et points de mesures (débitmètres, capteurs de pression et thermocouples) du cold spray (figure 7-12.b). Le pistolet cold spray et les distributeurs de poudre sont placés dans une enceinte insonorisée équipée d'une puissante aspiration d'air (figure 7-12.c). Les autres éléments du cold spray sont disposés autour de cette enceinte de forme parallélépipédique rectangle qui mesure 3,6x3,6x3,3m^3. Le pistolet cold spray se déplace dans l'enceinte grâce à un robot 3 axes, produit par Stäubli (France). Ce robot peut se déplacer jusqu'à une vitesse de 250mm.s^{-1} en mode manuel et jusqu'à une vitesse de 10m.s^{-1} en mode automatique. Le mode automatique n'est pas encore, à ce jour, utilisable à l'INSA Lyon. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon (figure 7-12.d) constitué d'un support en acier fixé sur une plaque en polychlorure de vinyle (PVC). Trois porte-échantillons sont installés sur une table tournante, ou carrousel. Ce dernier peut être tourné manuellement. Une mesure de l'angle de rotation de la table permet de s'assurer de la perpendicularité entre le jet de particules et la surface des échantillons.

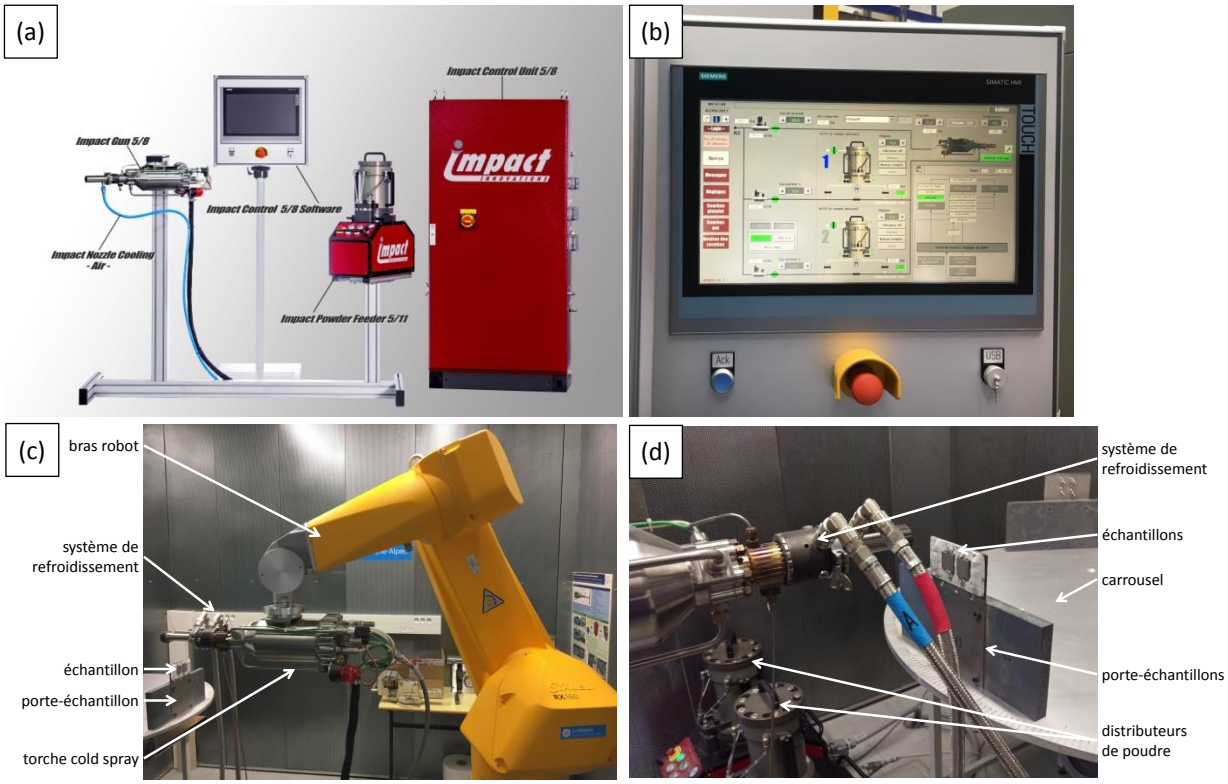


Figure 7-12 (a) Composants l'installation cold spray 5/8 produite par Impact Innovations [IMP00], (b) tableau de commande du cold spray de l'INSA Lyon, (c) et (d) pistolet cold spray dans l'enceinte insonorisée.

3.1.2. Matériaux

Cinq poudres sont choisies pour cette campagne de projection : la poudre d'Al sphérique, d'AlZn, d'AlMg, d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang.. Elles sont projetées sur des substrats G de 25x25mm^2.

3.1.3. Conditions de projection

Les conditions de projection utilisées sont identiques à celles de la section 1.1 du chapitre 3 (tableau 7-4). La poudre d'AlMg est projetée à deux pressions de gaz différentes, 2,5MPa et 3,0MPa. Le débit de poudre ne peut être actuellement mesuré sur cette installation. La majorité des poudres sont projetées avec une vitesse de rotation du disque du distributeur de poudre de 5,0tr.min^{-1}, sauf la poudre d'AlMg et la poudre d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.. Cette dernière est projetée avec une vitesse de rotation du disque de 3,0tr.min^{-1}. La poudre d'AlMg est projetée avec

une vitesse de rotation du disque de 8,0tr.min^{-1} et de 5,0tr.min^{-1}, lorsque la pression du gaz est respectivement de 2,5MPa et de 3,0MPa. Tous les dépôts sont désignés par la poudre qui les constitue à l'exception du dépôt d'AlMg. La pression du gaz de projection suit le nom de la poudre. Ainsi le dépôt d'AlMg projeté avec une pression de gaz de 3,0MPa est désigné par dépôt d'AlMg – 3,0MPa.

Tableau 7-4 Paramètres de projection utilisés à l'INSA Lyon.

Nature du gaz de projection	N_2	Type de buse	**buse SiC Impact**
Pression du gaz de projection (MPa)	**2,5/3,0**	Angle de projection	90°
Température du gaz de projection (°C)	**400**	Distance de projection (mm)	**30**
Débit cold spray (m^3.h^{-1})	Environ 60	Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200
Proportion de gaz de projection (-)	7%	Nombre de passage de la buse	1
Vitesse de rotation du disque (tr.min^{-1})	**5,0**	Pas de recouvrement (mm)	1
Débit massique de poudre (g.min^{-1})	**Non mesuré**	Direction de laminage	//

3.2. Influence de l'installation cold spray

Les dépôts obtenus à l'INSA Lyon sont comparés aux dépôts obtenus avec l'installation CGT Kinetic 3000 du Centre des Matériaux des MINES ParisTech dans le cadre de cette étude.

3.2.1. Epaisseur du dépôt

L'épaisseur macroscopique des dépôts est comparée en fonction de l'installation de projection utilisée (figure 7-13). Les dépôts d'Al sph., d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et d'AlZn présentent une épaisseur similaire d'une installation à l'autre. La poudre d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. a coulé en début de projection puis s'est arrêtée de couler. Il s'est alors avéré impossible de la faire couler de nouveau. Une prise d'humidité est suspectée être à l'origine de ce phénomène. Seulement un tiers de la surface des échantillons est revêtu par un dépôt. Cela explique la faible épaisseur du revêtement de cette poudre obtenu avec l'installation Impact Innovations. Les revêtements d'AlMg - 2,5MPa et d'AlMg - 3,0MPa sont plus épais avec l'installation Impact Innovations qu'avec l'installation CGT Kinetic 3000.

Le débit de poudre ne pouvant être mesuré, aucun calcul de rendement n'est possible pour les revêtements projetés à l'INSA Lyon.

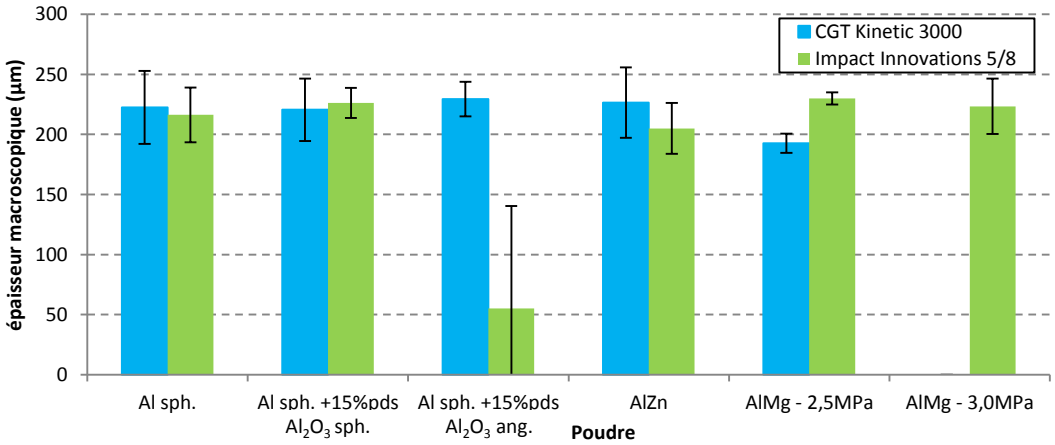


Figure 7-13 Epaisseur macroscopique des dépôts cold spray en fonction de l'installation utilisée.

3.2.2. Microstructure des revêtements

Des coupes métallographiques de tous les revêtements sont observées au MEB-BSE (figure 7-14). Les microstructures des dépôts d'AlZn et d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. sont similaires d'une installation cold spray à l'autre. Le dépôt d'Al sph. est moins poreux pour une épaisseur comparable lorsqu'il est projeté avec l'installation cold spray du Centre des Matériaux. Le dépôt d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. est plus fin lorsqu'il est projeté avec l'installation cold spray de l'INSA Lyon. Avec cette dernière, la poudre s'est, en effet, arrêtée de couler lors de la projection. Le dépôt d'AlMg est beaucoup plus poreux lorsqu'il est projeté à 2,5MPa à l'INSA Lyon qu'au Centre des

Matériaux. Une augmentation de la pression du gaz permet de réduire cette porosité et d'obtenir une microstructure proche de celle obtenue avec l'installation CGT Kinetic 3000.

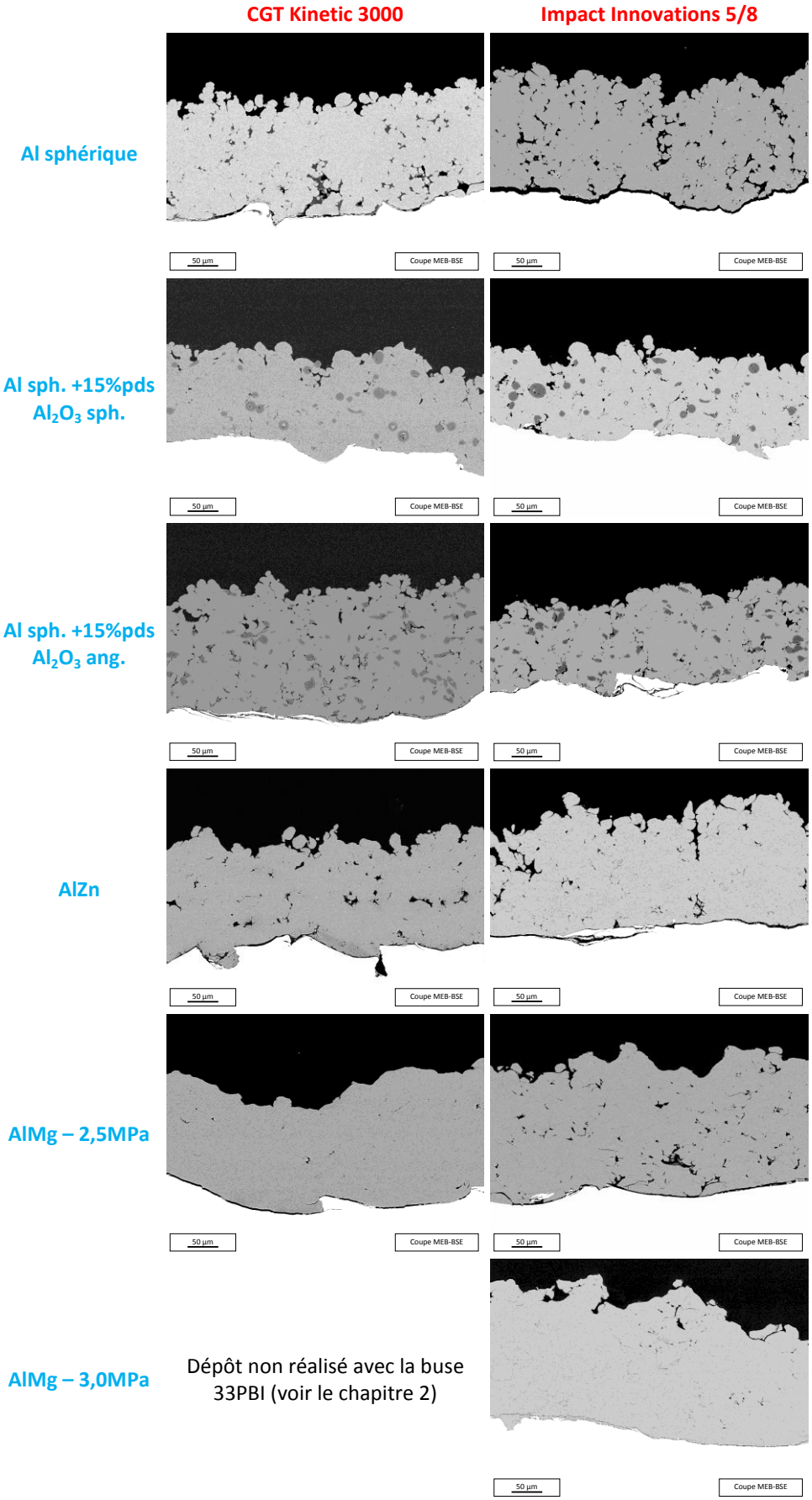


Figure 7-14 Microstructure des revêtements en fonction de l'installation cold spray utilisée.

Dans les dépôts d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph. et d'Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang. projetés avec l'installation Impact Innovations 5/8, l'alumine est répartie de manière homogène. Le taux d'alumine retrouvée dans ces dépôts est respectivement de 7,6±1,4%pds et 7,8±1,0%pds. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées pour les dépôts projetés avec l'installation CGT Kinetic 3000 (respectivement 5,0±1,0%pds et 6,8±1,8%pds). Les quantités de fragments et de particules fissurées sont inférieures dans les dépôts projetés avec l'installation semi-industrielle. La fissuration, la fragmentation et le rebond des particules d'alumine sont plus faibles avec l'installation de l'INSA Lyon. Le taux d'alumine sphérique dans le dépôt est inférieur à celui de l'alumine anguleuse, ce qui est en accord avec le mécanisme d'enrobage des particules céramiques (voir la section 3.3 du chapitre 4).

La porosité des dépôts est quantifiée par analyse d'image (figure 7-15). L'installation cold spray de l'INSA Lyon permet de produire des dépôts de porosité supérieure ou comparable à ceux obtenus au Centre des Matériaux. Le martelage des particules de poudre est donc différent en fonction de l'installation retenue. En revanche, le dépôt d'AlMg projeté à 2,5MPa au Centre des Matériaux et le dépôt d'AlMg projeté à 3,0MPa à l'INSA Lyon présentent une porosité identique (figure 7-14).

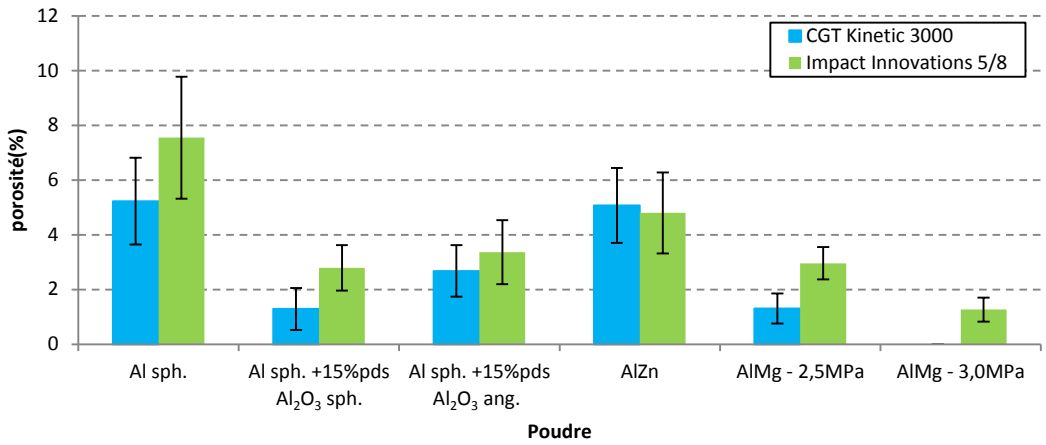


Figure 7-15 Porosité des différents dépôts en fonction de l'installation cold spray.

3.2.3. Microdureté des revêtements

La microdureté des dépôts est comparée en fonction de l'installation cold spray utilisée (tableau 7-5). Les dépôts projetés à l'INSA Lyon sont moins durs que les dépôts projetés au Centre des Matériaux, à l'exception du dépôt d'AlZn. Les écarts entre les mesures sont aussi plus élevés pour les dépôts projetés avec l'installation Impact Innovations 5/8. Ils reflètent une hétérogénéité de microstructure des dépôts et surtout un martelage plus faible. Cette hétérogénéité est aussi observée grâce aux mesures de porosité (voir le paragraphe précédent).

Tableau 7-5 Microdureté des dépôts cold spray en fonction de l'installation cold spray.

Dureté (HV0,1)	Al sphérique	Al sph. +15%pds Al_2O_3 sph.	Al sph. +15%pds Al_2O_3 ang.	AlZn	AlMg – 2,5MPa	AlMg – 3,0MPa
Centre des Matériaux	60±3	62±4	63±4	60±1	122±4	-
INSA Lyon	58±3	61±7	62±7	60±6	109±12	119±11

3.2.4. Conclusion sur l'influence de l'installation de projection

Les dépôts projetés avec les deux installations cold spray se ressemblent mais ne sont pas parfaitement identiques. L'épaisseur des dépôts est similaire d'une installation à l'autre en utilisant des conditions de projection comparables. En revanche, un manque de martelage des particules est constaté sur les dépôts projetés avec l'installation cold spray d'Impact Innovations 5/8. Trois raisons peuvent être avancées à ces différences de projection : l'absence de mesure des débits de poudre, l'utilisation d'une buse cold spray différente et le vieillissement de la poudre.

Toutes les conditions de projection sont rigoureusement identiques entre les deux installations CS, à l'exception du débit de poudre. En effet, toutes les projections de la thèse sont menées en fonction du débit de poudre afin d'obtenir un dépôt cold spray d'environ 200µm. Ne pas pouvoir mesurer ce débit handicape l'optimisation des paramètres de projection et peut expliquer les différentes microstructures obtenues.

La géométrie de la buse Impact Innovations est différente de celle des buses 33PBI et 24TC du CGT Kinetic 3000. Elle est moins longue et a un ratio d'expansion plus faible. La vitesse des particules est peut-être différente d'une buse à l'autre. Pour vérifier cette hypothèse, la simulation analytique 1D développée dans les travaux de Helfritch et al. [HEL06] est utilisée (voir le paragraphe 5.1.4 du chapitre 3). La vitesse des particules est estimée par cette simulation en fonction de la buse utilisée sans prise en compte de l'onde de choc à l'impact, ou « bow shock » (figure 7-16). La vitesse des particules est identique avec les trois buses de projection.

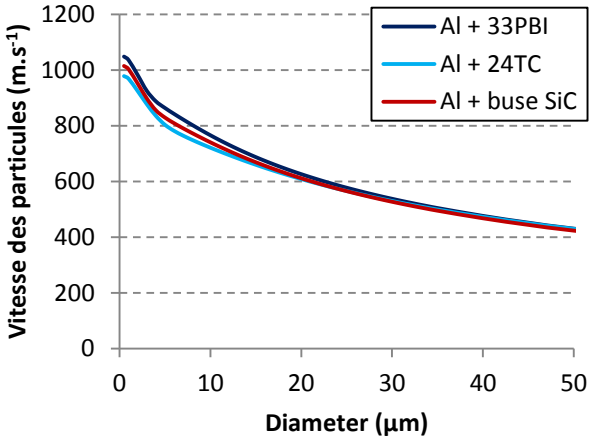


Figure 7-16 Simulation analytique de la vitesse d'une particule d'Al sphérique en fonction de son diamètre pour les différents types de buses.

La poudre peut aussi être responsable des variations de porosité observée. Les lots de poudre utilisés sont conservés pendant toute l'étude dans des bidons fermés sous air. Une prise d'humidité ou un vieillissement de la poudre peuvent affecter le comportement des particules lors de la projection [CHA07]. Une augmentation de la vitesse des particules est donc nécessaire pour obtenir un dépôt identique. Cela est confirmé par les projections de la poudre d'AlMg. En effet pour obtenir un dépôt similaire, il est nécessaire d'augmenter la pression du gaz de projection (de 2,5MPa à 3,0MPa), ce qui permet d'augmenter la vitesse des particules de poudre [WU05].

4. Analyse économique du dépôt par cold spray

Une industrialisation du procédé cold spray pour l'application visée requiert une estimation des coûts de fabrication des revêtements. Cette estimation est effectuée d'après le modèle économique de la projection cold spray proposé par Helfritch et al. [HEL15], qui s'appuie sur les travaux de Stier [STI14]. Cette partie décrit un modèle économique simple pour comparer les coûts des dépôts cold spray en fonction de la poudre projetée.

4.1. Description du modèle économique

Toutes les projections sont réalisées avec une pression P du gaz de projection de 2MPa et une température T de gaz de 400°C. Le coût d'un revêtement est donné en €/m^2 et hors taxe (HT). Il est supposé que le revêtement recouvre une plaque carré de 1m de côté et que son épaisseur est d'environ 200µm. Le coût de fabrication de la plaque n'est pas considéré dans cette étude.

4.1.1. Coût total de la projection cold spray

Le coût de la projection cold spray peut se diviser en trois catégories : les coûts de la poudre et du gaz, les coûts de main d'œuvre et les autre coûts [HEL15]. Ces derniers comprennent tous les coûts liés à l'administration (le bâtiment, la lumière, etc.) et ceux des autres consommables (eau, air comprimé, etc.). Les coûts de main d'œuvre et les autres coûts ne sont pas pris en compte dans cette analyse. Pour calculer les coûts matériels, est utilisée la formule (eq. 7-1) développée par Stier [STI14]. Le coût total C_{tot} correspond à la somme du coût de la poudre projetée C_{poudre}, du coût du gaz projetée C_{gaz}, du coût du chauffage du gaz C_{elec} et du coût des équipements C_{eqp}.

$$C_{tot} = C_{poudre} + C_{gaz} + C_{elec} + C_{eqp} \qquad \text{(Eq. 7-1)}$$

Dans ses travaux, Stier [STI14] suppose que le cold spray fonctionne en continu. La mise sous pression et le chauffage du gaz ne sont donc pas considérés. La poudre est projetée pendant une durée t_{on} et elle est arrêtée pendant une durée t_{off} pour changer de pièce sur laquelle projetée. Il est supposé, au vu de la dimension des palplanches, qu'une seule pièce est recouverte d'un dépôt à la fois. Le temps t_{off} est ainsi nul.

4.1.2. Coût de la poudre projetée

Le coût de la poudre projetée C_{poudre} pour réaliser un dépôt correspond au produit du prix de la poudre U_{poudre}, du temps de projection t_{on} et du débit de poudre d_{poudre} selon la relation (eq. 7-2).

$$C_{poudre} = U_{poudre} d_{poudre} t_{on} \quad \text{(Eq. 7-2)}$$

Pour les mélanges Al-Al_2O_3, le prix du mélange de poudre U_{mel} est calculé par une loi des mélanges en fonction du taux massique des constituants du mélange et de leur prix selon l'équation (eq. 7-3).

$$U_{mel} = \%pds_{Al} U_{Al} + \%pds_{Al_2O_3} U_{Al_2O_3} \quad \text{(Eq. 7-3)}$$

4.1.3. Coût du gaz projeté

Le calcul du coût du gaz projeté C_{gaz} nécessite de connaître le coût unitaire U_{gaz} par kg de gaz projeté. Or le calcul de ce dernier ne peut se faire sans le calcul de la densité du gaz ρ_{gaz}. La loi des gaz parfaits (eq. 7-4) permet d'exprimer cette densité en fonction de la pression P_{gaz} et de la température T_{gaz} du gaz.

$$\rho_{gaz}(\mathrm{P},\mathrm{T}) = \frac{P_{gaz} M_m}{R T_{gaz}} \quad \text{(Eq. 7-4)}$$

avec M_m la masse molaire du diazote en kg.mol^{-1} et R est la constante universelle des gaz parfait en J.K^{-1}.mol^{-1}.

Le gaz est contenu dans un cadre de plusieurs bouteilles reliées entre elles. Le cadre, sa livraison et sa location coûte U_{cadre}. Ce cadre contient un volume V_{cadre} de gaz sous une pression P_{cadre} à température ambiante T_{amb}. Le prix unitaire U_{gaz} du gaz en €.kg^{-1} peut se calculer par la relation (eq. 7-5).

$$U_{gaz} = \frac{U_{cadre}}{V_{cadre}\rho_{cadre}} = \frac{U_{cadre} R T_{amb}}{V_{cadre} P_{cadre} M_m} \quad \text{(Eq. 7-5)}$$

Le calcul du coût de gaz projeté requiert aussi de connaître le débit de gaz D_{gaz} en kg.h^{-1} au niveau du col de la buse selon la relation (eq. 7-6) [STI14].

$$D_{gaz} = P_{gaz} S_{col} \gamma \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\frac{(1+\gamma)}{2(1-\gamma)}} (\gamma R T_{gaz})^{-\frac{1}{2}} \quad \text{(Eq. 7-6)}$$

avec S_{col} la surface du col de la buse en m^2 et γ le coefficient adiabatique, sans unité.

Le coût du gaz C_{gaz} peut ainsi s'exprimer en fonction du coût d'un kilogramme de gaz U_{gaz}, du temps de projection t_{on} et du débit de gaz D_{gaz} en kg.h^{-1} d'après la relation (eq. 7-7).

$$C_{gaz} = U_{gaz} D_{gaz} t_{on} = \frac{U_{cadre} R T_{amb}}{V_{cadre} P_{cadre} M_m} P_{gaz} S_{col} \gamma \left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\frac{(1+\gamma)}{2(1-\gamma)}} (\gamma R T_{gaz})^{-\frac{1}{2}} t_{on} \quad \text{(Eq. 7-7)}$$

4.1.4. Coût du chauffage du gaz

Le chauffage du gaz se fait au travers du réchauffeur (voir la section 2.1 du chapitre 2) qui ne nécessite qu'un apport en électricité E_{elec}. Le coût de chauffage du gaz C_{elec} peut être approché par la formule (eq. 7-8) [STI14].

$$C_{elec} = U_{elec} E_{elec} = U_{elec} C_p (1 + HL)(T_{gaz} - T_{amb}) \frac{D_{gaz} t_{on}}{3600} \quad \text{(Eq. 7-8)}$$

avec :

- U_{elec} le prix d'un kilowattheure d'électricité en €.kWh^{-1}.
- C_p la capacité thermique massique du gaz en J.K^{-1}.kg^{-1}.
- HL un coefficient qui représente les pertes thermiques dans le réchauffeur. Il est fixé à 0,4 [STI14].
- T_{gaz} et T_{amb} respectivement la température du gaz et la température ambiante, en K.

4.1.5. Coût des équipements

Le coût des équipements prend en compte le coût d'achat des équipements, comme le cold spray, les buses de projection, le robot, ainsi que leur amortissement. Ce coût est difficilement quantifiable. Il n'est donc pas considéré dans cette étude. Tous les calculs de coût sont donc réalisés à une constante près.

4.2. Temps de projection

Le temps de projection peut être calculé à partir des paramètres de la cinématique retenue et des dimensions du substrat à revêtir (figure 7-17). Ce dernier est supposé avoir une surface carré de 1m de côté c_{sub}. Les paramètres de surfaçage sont le pas de recouvrement d_{rec} et la vitesse d'éclairement v, c'est-à-dire la vitesse de déplacement de l'échantillon car la buse est immobile. Un dernier paramètre est nécessaire, le pas de dépassement (figure 7-17). En effet, pour éviter des effets de bords lors du surfaçage du substrat, la buse doit sortir de la surface du substrat. Le pas de dépassement d_{dep} représente la distance parcourue par la buse à chaque trajet en-dehors du substrat. D'après la partie 5.1.2 du chapitre 3, le diamètre du centre du jet de particules est d'environ 1,5mm. Le pas de dépassement est donc fixé à 2mm pour s'assurer que tout le jet de particules se trouve hors de la surface de l'échantillon.

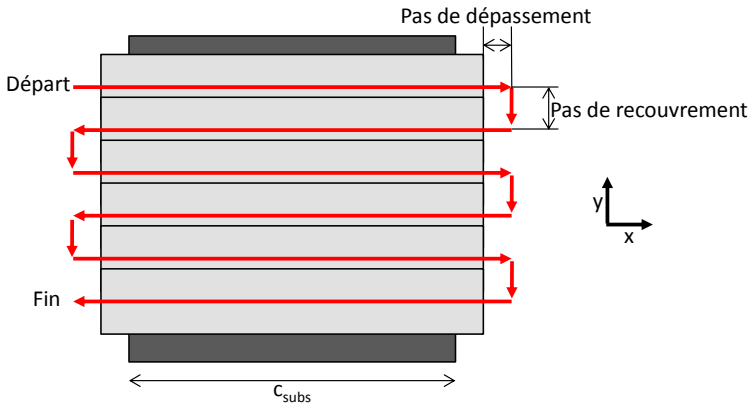


Figure 7-17 Schéma du surfaçage du cold spray.

La surface recouverte par le dépôt est donc un carré de côté $c_{sub} + 2d_{dep}$. Le temps de projection peut ainsi être calculé par la formule (eq. 7-9) avec d_{buse} la distance parcourue par la buse lors de la projection.

$$t_{on} = \frac{d_{buse}}{v} = \frac{\left(c_{sub} + 2d_{dep}\right)^2}{v.d_{rec}} \qquad \text{(Eq. 7-9)}$$

Quatre jeux de paramètres de surfaçage sont utilisés dans la thèse, quatre temps de projections sont donc calculés. Pour revêtir une surface carrée d'1m de côté de palplanche, un temps de projection de 1,5h est requis pour la plupart des poudres. Pour la poudre d'Al sph. grossier, il n'est que de 0,6h alors qu'il est de 15h pour la poudre d'Al sph. fin ! Vu qu'une palplanche mesure en moyenne 20m de long pour une section de 1m de large, le cold spray revêtirait une seule face de la palplanche en 29h. Une augmentation du débit de poudre et de la vitesse d'éclairement est donc indispensable pour diminuer ce temps de projection afin d'atteindre des cadences industrielles.

Tableau 7-6 Calcul du temps de projection par mètre carré de palplanche en fonction de la poudre utilisée.

Poudre	**Al sph., Al irr., AlZn, Al-Al_2O_3**	**AlMg**	**Al sph. fin**	**Al sph. grossier**
Vitesse d'éclairement (mm.s^{-1})	200	80	40	500
Pas de recouvrement (mm)	1,0	1,0	0,5	1,0
Pas de dépassement (mm)	2,0	2,0	2,0	2,0
Temps de projection (h.m^{-2})	1,5	3,8	15,0	0,6

4.3. Coût du dépôt cold spray

Le coût du dépôt cold spray est calculé en fonction de la poudre projetée (figure 7-18.b) à partir de leur prix (figure 7-18.a). Le dépôt d'AlMg est le plus cher du fait du coût élevé de cette poudre, de son mauvais rendement, d'un long temps de projection (15h) et d'un débit élevé (32±1g.min^{-1}). Malgré ses excellentes propriétés en corrosion, une optimisation des paramètres de projection est indispensable pour projeter cette poudre industriellement. Le coût des dépôts d'AlZn et d'Al irr. est comparable (environ 70€.m^{-2}) et bien plus faible que celui de la poudre d'AlMg. De même, il est encore plus faible pour les dépôts d'Al sph., d'Al sph. fin et d'Al sph. grossier. La poudre d'Al sph . ne coûte pas cher mais son temps de projection élevé (15h) augmente sensiblement le coût du chauffage du gaz et du gaz projeté pour ce dépôt. Les dépôts d'Al sph. et d'Al sph.+Al_2O_3 ont des coûts de projection comparables (environ une trentaine d'euros). La production d'un dépôt d'Al sph. grossier est la moins chère de toutes (environ une vingtaine d'euros). Enfin, cette première analyse économique permet de classer les coûts en fonction de leur participation au coût global. Le coût de la poudre projetée est le critère majeur du coût global de la projection cold spray, suivie par le coût du chauffage et par le coût du gaz projeté.

(a)

Poudre	Prix (€.kg^{-1})
Al irr.	65
Al sph. fin	18
Al sph.	12
Al sph. grossier	17
AlMg	70
AlZn	70
Al_2O_3 ang.	15
Al_2O_3 sph.	50

(b)

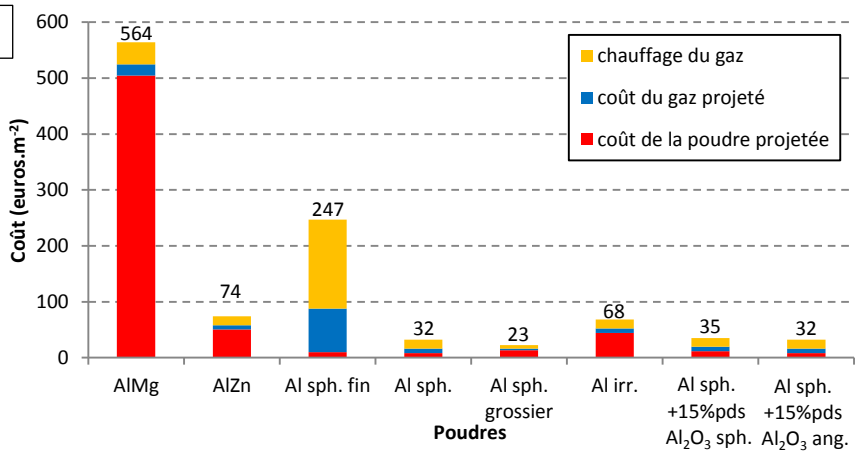


Figure 7-18 (a) Prix des poudres de cette étude et (b) coût par mètre carré de palplanche d'un dépôt cold spray d'environ 200µm d'épaisseur en fonction de la poudre projetée. Le coût total du dépôt par mètre carré de palplanche est indiqué au-dessus de chaque barre de l'histogramme.

4.4. Limites de l'analyse

Cette analyse présente plusieurs limites qui sont résumées ci-dessous.

- Seulement de petites quantités de poudre (inférieures à 15kg) sont commandées dans cette étude. De plus, certaines poudres sont encore au stade de développement (AlMg, AlZn) ou au début de leur production (Al_2O_3 sphérique). Leur prix est appelé à varier, probablement à la baisse.
- Toutes les données expérimentales sont tirées des projections réalisées lors de cette étude sur une installation de laboratoire de dix ans d'âge. Dans le cas général, le coût de chauffage du gaz et celui du gaz projeté sont réduits sur une installation cold spray industrielle optimisée pour une application donnée [CHA07]. De plus, l'incertitude sur la mesure du débit de poudre est élevée, ce qui augmente sensiblement l'incertitude sur le coût de la poudre projetée.
- La vitesse de déplacement du robot est limitée en laboratoire à 500mm.s^{-1}. Dans l'industrie, augmenter la vitesse de projection permettrait de réduire grandement le temps de projection donc le coût de la projection. La vitesse de déplacement du robot peut atteindre des valeurs de plusieurs mètres par secondes. Un compromis doit être trouvé entre ces grandes vitesses de déplacement et le débit de la poudre.
- Le prix du gaz correspond à un prix négocié par les MINES ParisTech avec le fournisseur dans un contexte d'établissement public. En pratique, un facteur correctif doit être nécessairement appliqué à ce prix pour un emploi industriel.
- Cette analyse économique ne prend en compte ni les coûts de main d'œuvre, ni les coûts d'équipements, ni les coûts indirects (les coûts liés au bâtiment, à l'administratif, à l'aspiration des poudres, etc.). Ces coûts dépendent énormément de l'application visée.

Conclusion sur la protection d'une palplanche par cold spray

Le cold spray est une technique de projection à très fort potentiel dans un cadre industriel, comme le montre déjà plusieurs démonstrateurs industriels réalisés par cold spray, notamment sur des pièces aéronautiques [BLO15, CAV17]. Ces démonstrateurs se limitent, cependant, à des revêtements sur de petites surfaces (inférieures à $1m^2$) [DUC17]. Or l'application visée par cette étude est de revêtir un produit long en acier fabriqué par laminage, appelé palplanche. Elle requiert donc une étude de l'effet d'échelle à la projection. Dans cette optique, ce chapitre définit les objectifs industriels puis pose les bases d'une industrialisation de ce type de revêtement sur les palplanches.

Le dépôt de poudre à base d'aluminium présente un très bon rendement (de l'ordre de 80-90%). Il est peu poreux et adhère à la surface de l'acier (60-70MPa par l'essai de plot collé, voir la section 2.1 du chapitre 4). Il garantit la conservation des propriétés mécaniques du substrat en acier. Il peut être projeté sur des grandes surfaces. Un effet d'échelle est observé (présence du motif pic/creux en surface) mais il ne doit pas affecter les propriétés du dépôt au vu des résultats obtenus sur les petits échantillons. Cette dernière hypothèse reste toutefois à vérifier. La projection du revêtement par cold spray est reproductible dans le temps, tant que la poudre est conservée correctement (endroit sec à température contrôlée d'une vingtaine de degrés voire sous vide). Ce revêtement peut d'ailleurs être projeté sur des installations cold spray différentes avec des conditions de projection similaires. Enfin, il garantit une bonne protection de l'acier contre la corrosion marine.

Dans ce chapitre sont proposés les premiers jalons d'une étude de transfert technologique du procédé cold spray pour l'application de revêtements sur palplanche avec une productivité élevée. Certains manques sont mis en lumière par cette étude. Ils nécessiteront une analyse ultérieure approfondie. En effet, pour ce qui est de l'adhérence, le dépôt sur une palplanche sera sollicité en cisaillement (enfoncement de la palplanche dans le sol) alors que l'essai de plot collé sollicite le dépôt en traction. Un essai de fonçage en laboratoire [MIM98] ou sur site est donc requis pour caractériser cette adhérence. De même, l'essai de corrosion par immersion dans l'océan Atlantique montre la nécessité de trouver un essai de corrosion atmosphérique pour compléter les essais d'immersion et de brouillard salin. De plus, la vitesse d'éclairement et le débit de poudre doivent être augmentés pour atteindre les objectifs industriels de productivité. En effet, le temps de projection du dépôt sur une palplanche durerait plus d'une journée avec une installation de laboratoire non optimisée d'un point de vue industriel. Une optimisation de la cinématique du robot sur une installation industrielle est donc requise. Elle est d'ailleurs facilement réalisable d'après les projections réalisées à l'INSA Lyon. Enfin, cette étude montre la nécessité de définir plusieurs préconisations industrielles sur la mesure précise du débit et sur la conservation de la poudre (prise d'humidité) pour garantir la microstructure et les propriétés du dépôt.

Points-clés :

Avantages de la projection cold spray pour la protection de palplanche

- Protection contre la corrosion en milieu marin
- Garantie des propriétés de l'acier
- Projection possible et reproductible sur différentes installations
- Projection reproductible dans le temps
- Prix faible du dépôt
- Préconisations industrielles : conservation de la poudre, mesure précise du débit

Défis de la projection cold spray pour la protection de palplanche

- Effet du vieillissement et de la conservation de la poudre
- Optimisation de la cinématique de projection pour diminuer le temps de projection
- Effet d'échelle
- Mesure de l'adhérence du dépôt par un essai de fonçage
- Mesure des propriétés de corrosion du dépôt en corrosion atmosphérique saline
- Nécessité d'un chiffrage économique plus précis sur une installation industrielle

Références bibliographiques

[AFN06] AFNOR, PR NF EN 10248-1 - Palplanches laminées à chaud en aciers non alliés - Partie 1 : conditions techniques de livraison, juin 2006.

[ARC14] ArcelorMittal, Palplanche - Catalogue général, 2014.

[BLO15] Blochet Q., « 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') », Thèse de doctorat, MINES ParisTech, décembre 2015.

[CAV17] Cavaliere, P.; Silvello, A., « Crack repair in aerospace aluminum alloy panels by cold spray », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 4, p. 661–670, Apr. 2017.

[CEN00] MINES ParisTech, «Centre des Matériaux », [en ligne] http://www.mat.mines-paristech.fr/ (consulté le 30 novembre 2017).

[CHA07] Champagne, V. K., The cold spray materials deposition process : fundamentals and applications, Woodhead, 2007.

[DUC17] Ducos, M.; Jeandin, M.; Léger, P.-E.; Richter, P.; Kondas, J., « Advanced high-pressure cold spray coatings and selected applications », in : Proceeding of the 24th IFHTSE Congress, Nice, 24-29 June, 2017, ed. J. Lesage et al., A3TS Publ., Paris,P S-16-6, 2017.

[EUR07] European Committee for Standardisation, EN 1993-5: Eurocode 3: Design of steel structures - Part 5: Piling, 2007.

[HEL06] Helfritch, D.; Champagne, V., « Optimal particle size for the cold spray process », in : Thermal Spray 2006 : Building on 100 Years of Success, International Thermal Spray Conference, Seattle, 15-18 May 2006, vol. 6, p. 103‑107.

[HEL15] Helfritch, D.; Stier, O.; Villafuerte, J., « Cold spray economics », in : Modern Cold Spray : materials, process and applications, Springer, p. 377–401, 2015.

[IMP00] Impact Innovations GmbH, «Impact Innovations GmbH », [en ligne] http://www.impact-innovations.com/ (consulté le 30 novembre 2017).

[MIM98] Mimouni, N., « Etude expérimentale du frottement latéral à l'interface sol-structure en dynamique : cas d'une interaction limon-acier », Thèse de doctorat, Université du Havre, 1998.

[PAL17] ArcelorMittal, « Palplanches d'ArcelorMittal », [en ligne] http://palplanches.arcelormittal.com/ (consulté le 30 novembre 2017).

[STI14] Stier, O., « Fundamental cost analysis of cold spray », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 23, no. 1-2, p. 131–139, Jan. 2014.

[SWA32] Swanger, W. H.; France, R. D., « Effect of zinc coatings on the endurance properties of steel », Bureau of standards Journal of Research, vol. 9, no. 1, p. 9–24, Apr. 1932.

[VIL15] Villafuerte, J., Modern Cold Spray : materials, process and applications, Springer, 2015.

[WU05] Wu, J.; Fang, H.; Yoon, S.; Kim, H.; Lee, C., « Measurement of particle velocity and characterization of deposition in aluminum alloy kinetic spraying process », Applied Surface Science, vol. 252, no. 5, p. 1368-1377, Dec. 2005.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Obtenir un dépôt dense et adhérent est nécessaire pour protéger un acier contre la corrosion. Les dépôts d'aluminium apportent une double protection à l'acier contre la corrosion marine. Néanmoins, la compréhension du comportement en corrosion d'un revêtement cold spray (CS) est une question peu abordée malgré son intérêt industriel évident. L'étude présentée dans ce manuscrit a permis de mieux appréhender le rôle de la microstructure sur les mécanismes de corrosion marine d'un dépôt à base d'aluminium élaboré par cold spray. Dans cette optique, trois parties ont été développées. Tout d'abord, l'élaboration et la caractérisation des dépôts ont permis de différencier les microstructures en fonction de plusieurs paramètres, notamment la porosité. La formation de cette dernière a été étudiée à plusieurs échelles, expérimentalement et numériquement. Cette étude couplée à une analyse des microstructures corrodées a montré le lien entre la porosité et le comportement en corrosion des dépôts cold spray. De nombreux moyens de caractérisation et d'observation ont été utilisés pour explorer les différents aspects de l'étude à plusieurs échelles. Enfin, ce travail s'inscrivait dans un cadre industriel où les premières bases d'un transfert technologique ont pu être posées.

1. Elaboration de dépôts

Après une brève optimisation des paramètres de projection du procédé cold spray, la première partie s'est attachée à montrer l'hérédité de la poudre dans la microstructure du dépôt cold spray. Cette étude a nécessité l'emploi et la caractérisation de plusieurs poudres à base d'aluminium et de différents substrats. Grâce aux poudres choisies, l'effet de la morphologie de la particule, celui de sa composition chimique et celui de la granulométrie sur la microstructure et les propriétés du dépôt, ont été mis en évidence. Ces projections ont démontré que les caractéristiques de la poudre régissaient la vitesse et la température des particules à l'impact, la température du substrat, l'empilement des particules et leur déformation à l'impact. Tous ces paramètres déterminent la qualité de la construction du dépôt donc sa microstructure et ses propriétés. De plus, l'ajout d'alumine densifie les dépôts d'aluminium. En revanche, la quantité d'alumine ajoutée dans le mélange de poudres est plus élevée que celle retrouvée dans le dépôt. En effet, cette céramique, fragile, se fissure, se fragmente ou rebondit lors de la projection. Des projections de particules élémentaires ont permis de confirmer ces observations. Un vieillissement de la poudre d'aluminium a aussi été constaté. Ce dernier a entraîné une différence de microstructure dans le dépôt. Enfin, les microstructures élaborées ont été différenciées en fonction de paramètres macroscopiques (rendement, épaisseur) et microscopiques (porosité, taux d'alumine dans le dépôt, déformation des splats). Cette banque de microstructures a été ensuite utilisée dans les deux autres parties de l'étude.

2. Porosité multi-échelle : analyse expérimentale et numérique

Une classification des pores en fonction de leur taille, de leur morphologie et de leur localisation dans le dépôt a été proposée. Ces pores résultent de défauts dans l'empilement des particules de poudre. Grâce aux poudres choisies de manière appropriée, les microstructures des dépôts obtenues ont présenté une large gamme de porosités allant de très élevée (de l'ordre de 20% pour le dépôt d'Al sphérique fin) à très faible (de l'ordre de 1% pour le dépôt d'AlMg). Cet ensemble de microstructures a permis d'élucider la formation de la porosité dans le dépôt cold spray. Deux effets sont avancés pour expliquer la création de pores dans le revêtement : une diminution de l'effet de martelage et un effet de recouvrement par les particules projetées. L'effet de martelage dépend de la dureté des particules et de leur vitesse à l'impact. L'effet de recouvrement dépend de la morphologie des particules de poudre et de la topographie de surface du dépôt en cours de construction. Ces deux effets ont favorisé la création de défauts dans l'empilement des particules qui ont ensuite pu se propager à travers l'épaisseur du revêtement. De la porosité nanométrique formant un réseau de nanocanaux, a été mis en évidence aux interfaces Al/Al. L'ajout d'alumine a permis de densifier le dépôt à une échelle microscopique par effet de martelage et par effet d'enrobage. Il densifie aussi le dépôt à une échelle nanoscopique, avec pour preuve l'absence des nanoporosité aux interfaces Al/Al_2O_3. Il améliore donc la qualité des interfaces du revêtement. Cette densification est aidée par la forme sphérique des particules d'alumine qui en a favorisé l'enrobage. Enfin, la propagation de ces défauts dans l'empilement de particules peut être arrêtée par l'effet de recouvrement ou par la présence de particules d'alumine.

Contrairement à la porosité située dans l'épaisseur du revêtement, il a été plus difficile d'observer la porosité à l'interface dépôt/substrat à partir de coupes métallographiques. Une caractérisation des pores d'interface a donc été effectuée grâce à la mesure d'adhérence des dépôts par plot collé. La présence de pores a diminué, en effet, l'adhérence du revêtement sur le substrat. Deux types de liaisons entre le substrat et le dépôt ont assuré cette

adhérence : un ancrage mécanique et une liaison métallurgique. Un pore d'interface dépôt/substrat diminue la surface de contact entre le dépôt et le substrat donc l'adhésion métallurgique. Un pore dans une cavité convexe diminue l'ancrage mécanique du dépôt dans le substrat. En revanche, la part de chacune des deux liaisons dans l'adhérence du dépôt n'a pu être déterminée dans cette étude.

Afin de compléter cette étude phénoménologique de la porosité, a été menée une exploration de la création de la porosité lors de la projection par simulation numérique. Cette dernière a aidé à mieux décrire les phénomènes intervenant lors de la projection donc les microstructures obtenues.

La simulation numérique nécessitait l'optimisation de lois de comportements pour modéliser la déformation à l'impact des particules. Ces lois de comportement constituent un modèle matériau, propre à chaque type de matériau. A partir des projections de splats élémentaires, des paramètres de modèle matériau ont été déterminés pour l'aluminium, l'acier et l'alumine. Pour l'Al, un modèle viscoplastique de Preston-Tonks-Wallace a notamment été comparé au modèle de Johnson-Cook historiquement utilisé en modélisation numérique d'impact par CS. Pour l'alumine, un modèle viscoplastique d'endommagement de Johnson-Holmquist a été mis en place. Les splats expérimentaux sont comparés aux splats obtenus par simulation numérique selon leur taux d'écrasement ou leur taux d'enfoncement. Ces comparaisons ont permis d'optimiser les modèles matériau et la valeur de leurs coefficients.

L'essai de plot collé a été modélisé avec succès sur différents profils de rugosité. L'ancrage mécanique a semblé être la principale source d'adhérence du dépôt sur le substrat, même si les simulations ont confirmé l'existence d'une liaison métallurgique. L'ajout de porosité d'interface a diminué l'adhérence du dépôt lorsque les pores sont situés dans des aspérités convexes de la surface du substrat. Il n'a eu aucun effet lorsqu'ils se situent dans des aspérités concaves de la surface du substrat.

L'enrobage d'une particule d'alumine par plusieurs particules d'aluminium a été simulé numériquement. En fonction du nombre, du positionnement et de la forme des particules d'Al, une porosité d'enrobage a pu se former autour de la particule d'alumine. Elle dépend de la forme et de la taille des particules d'aluminium et de celles des particules d'alumine. Une originalité de ce travail a été d'avoir développé des simulations numériques prenant en compte la forme réelle des particules et la topographie réelle superficielle du substrat.

Grâce à ce travail de simulation numérique, un modèle de projection de nombreuses particules a été développé. Des limitations d'ordre numérique en ont empêché néanmoins une application satisfaisante.

3. Mécanismes de corrosion

Plusieurs essais de corrosion (immersion naturelle et en laboratoire, brouillard salin) ont été menés au cours de ce travail. Ils ont confirmé la double protection apportée à l'acier par l'aluminium contre la corrosion marine. La pénétration des agents corrosifs dans l'épaisseur du dépôt crée des produits de corrosion qui bouchent ses pores. C'est la protection barrière. Ce remplissage ralentit la corrosion du dépôt et empêche les agents corrosifs d'atteindre le substrat d'acier. Si jamais cela survient, l'acier ne se corrode pas car l'aluminium, plus électronégatif, se corrode préférentiellement. Une pile se crée entre l'acier et l'aluminium conduisant à la dégradation accélérée du revêtement. Il s'agit de la protection cathodique du substrat par le dépôt. Elle entraîne une corrosion préférentielle de l'aluminium donc la sauvegarde de l'intégrité de l'acier.

La comparaison des microstructures avant et après corrosion a permis de proposer plusieurs mécanismes de corrosion des dépôts. Une corrosion uniforme superficielle est observée. Elle se traduit par l'apparition de deux couches d'hydroxydes d'aluminium à la surface du dépôt. Elle s'accompagne d'une pénétration des agents corrosifs dans le dépôt qui bouchent les pores. Cette pénétration s'effectue au travers des pores microscopiques du dépôt et des nanocanaux des interfaces Al/Al. De plus, les colonnes de pores créent des zones de localisation de la corrosion. Une structure corrodée, appelée piqûre (dans le sens général du terme), se forme alors par corrosion caverneuse. Ce type de corrosion est révélé par l'apparition de bulles de gaz en surface du revêtement. Cette piqûre peut être rebouchée par corrosion caverneuse ou évoluer en particule blanche ou en cloque blanche.

Il existe donc un lien entre la porosité du dépôt et ses propriétés en corrosion marine. Les essais de corrosion ont révélé la porosité du revêtement. Cette étude a conduit à une redéfinition de la porosité du dépôt CS en fonction des mécanismes de corrosion. En effet, le dépôt CS est constitué d'une couche poreuse proche de la surface du dépôt et d'une couche dense proche de l'interface dépôt/substrat. La porosité de la couche poreuse est principalement ouverte. Elle est assimilée à de la porosité superficielle qui favorise la corrosion uniforme de surface du dépôt. La porosité de la couche dense constitue une porosité qui entraîne une localisation de la corrosion donc la corrosion caverneuse. On la désigne par « porosité interne » du dépôt.

La réduction de la porosité ouverte permet de ralentir la corrosion uniforme de surface donc d'améliorer les propriétés du dépôt. La diminution de la porosité interne bloque la pénétration des agents corrosifs dans l'épaisseur du dépôt. Cela limite la corrosion caverneuse donc la localisation de la corrosion. Une réduction de la porosité du dépôt permet d'améliorer les propriétés en corrosion du dépôt.

A partir de l'ensemble des résultats qui viennent d'être exposés, le rôle de la porosité sur le comportement d'un dépôt cold spray à base d'aluminium a été montré. L'élaboration de microstructures (chapitre 3) et l'étude numérique de la porosité (chapitre 5) sont deux outils qui ont été utilisés afin d'étudier la porosité du dépôt cold spray à plusieurs échelles (chapitre 4). Cette dernière est essentielle pour comprendre les mécanismes de corrosion mis en évidence (chapitre 6). Ces mécanismes ont permis de redéfinir la porosité d'un dépôt cold spray. Ces résultats ont permis de proposer une optimisation de la microstructure d'un dépôt cold spray pour améliorer sa résistance à la corrosion marine. En effet, il est nécessaire de diminuer la porosité du dépôt (par effet de martelage ou ajout de particules céramiques). Cette optimisation peut être effectuée par une amélioration de l'élaboration des dépôts cold spray à base d'aluminium.

Application industrielle

Pour protéger un acier de structure contre la corrosion marine, l'application d'un revêtement cathodique est recommandée d'après les résultats de cette étude. Le procédé cold spray est prometteur pour l'application sur de grandes pièces de structure en acier comme les palplanches. Ce travail de thèse en a montré le bien-fondé.

De nombreuses poudres ont été projetées. La caractérisation microstructurale des dépôts et la mesure de leurs propriétés (adhérence, comportement en corrosion) a permis de sélectionner plusieurs poudres pour cette application. Elles permettent d'obtenir un compromis entre microstructure dense, bon rendement, revêtement adhérent et bonne résistance à la corrosion marine. Deux demandes de brevets en ont résulté.

D'après cette étude, la projection CS est applicable à de grandes surfaces malgré quelques limites dues à la cinématique de projection, notamment une vitesse d'éclairement trop faible pour une application industrielle. L'utilisation du CS dans un cadre industriel requiert, en effet, une adaptation de ce procédé aux dimensions des palplanches tout en garantissant des temps de projection raisonnables. Ce travail a aussi montré la possibilité de réaliser ce type de dépôt sur des installations cold spray différentes mais en utilisant des conditions similaires de projection. Il a mis en évidence la reproductibilité dans le temps des projections avec un excellent rendement. D'autre part, ce travail a révélé que le revêtement n'affectait pas les propriétés mécaniques de l'acier et le protégeait de la corrosion marine. Un essai d'immersion dans l'océan Atlantique a, de plus, été mené.

Plusieurs préconisations sur la conservation de la poudre, sur la mesure du débit de poudre et sur l'état de surface du substrat sont proposées. En effet, un vieillissement de la poudre dégrade l'empilement des particules donc la microstructure du dépôt. Une mesure du débit précise est requise pour ces projections afin de s'assurer de leur reproductibilité. Enfin, un grenaillage du produit est souhaitable avant son revêtement pour augmenter l'adhérence du dépôt et améliorer ses propriétés en corrosion.

Une analyse économique de la projection par cold spray dans le cadre du laboratoire, a mis en évidence l'influence de la poudre projetée sur le coût de ce type de projection. Cette analyse reste néanmoins assez grossière, le coût des équipements et de la main d'œuvre n'ayant pas été pris en compte en particulier.

Perspectives de l'étude

1. Elaboration de dépôt

Cette étude présente un travail sur l'influence de la poudre sur le dépôt cold spray. De nombreuses poudres métalliques à base d'aluminium sont projetées. L'utilisation de mélanges de ces poudres peut se révéler séduisante pour combiner les propriétés des différentes poudres. Plusieurs idées de mélanges sont proposées dans cette optique. Leur utilité devra néanmoins être vérifiée. Par exemple, une projection d'un mélange de poudre d'Al et d'AlMg pourrait éventuellement favoriser la production de dépôt peu poreux grâce au martelage des particules d'AlMg et un bon rendement grâce à la ductilité de l'Al sphérique. Des traitements thermiques de la poudre d'AlMg peuvent aussi être effectués pour diminuer sa dureté et améliorer son rendement tout en conservant les propriétés en corrosion du dépôt obtenu. De même, des mélanges d'AlMg et d'Al_2O_3 devraient permettre d'obtenir des dépôts avec de plus hauts rendements, une meilleure adhérence et une résistance à la corrosion similaire. Enfin, un mélange des trois poudres d'Al sphérique aux granulométries différentes permettrait peut-être d'obtenir un dépôt moins poreux grâce à un meilleur remplissage des petites cavités par les petites particules et un plus fort martelage des grosses particules.

Un vieillissement de la poudre d'Al sphérique a été constaté en fin de thèse. Une comparaison des dépôts obtenus avec cette poudre et avec une poudre produite plus récemment donnerait une meilleure compréhension de ce phénomène donc une date de péremption de la poudre. Cette dernière définirait la durée pendant laquelle la poudre peut être projetée sans changement de la microstructure et des propriétés du dépôt obtenu. Des dépôts de poudre conservée dans des conditions différentes pourraient être comparés afin de calculer cette date de péremption. Une conservation de la poudre sous vide, une autre sous air dans un milieu sec et une autre sous air dans un milieu humide pourraient notamment permettre de déterminer les meilleures conditions de conservation de la poudre en fonction de sa prise d'humidité et, plus généralement, de son vieillissement.

Les particules des poudres d'AlMg et d'AlZn ont une dureté plus élevée que celle des particules de poudre d'aluminium pur. Une projection de particules élémentaires de ces deux poudres devrait être effectuée afin de calculer le taux de rebond de ces particules mais aussi leur déformation à l'impact avec le substrat grâce au taux d'écrasement.

L'élaboration des dépôts ne peut se contenter des paramètres de projection du procédé fixés dans ce travail. En effet, en fonction de la poudre retenue, une optimisation de ces paramètres est nécessaire. Elle pourrait, avantageusement, s'accompagner du développement d'une buse dans un matériau déterminé pour éviter l'agglomération des particules de poudre d'Al mais autorisant des projections à des températures supérieures à 400°C. Elle requerrait aussi une mesure plus précise du débit et un travail sur d'autres géométries de disque troué dans le distributeur de poudre.

2. Porosité multi-échelle : analyse expérimentale et numérique

Ce travail propose plusieurs mécanismes de création de la porosité à partir d'observations 2D. Dans sa thèse, G. Rolland [ROL10] a montré qu'il pouvait exister une différence notable entre une quantification 2D et une quantification 3D de la porosité dans un dépôt cold spray. Cette étude nécessiterait, en complément, une analyse 3D par microtomographie X des dépôts obtenus pour mesurer précisément la densité des pores, leur taille et leur morphologie [KLE17]. De plus, cette analyse permettrait de confirmer les mécanismes de formation de la porosité établis par observation des coupes métallographiques.

En plus d'étudier la porosité microscopique, ce travail de recherche a permis l'observation 2D des interfaces Al/Al et Al/Al_2O_3 au MET. Une caractérisation en 3D de ces interfaces est à envisager pour quantifier les nanocanaux de porosité. Elle pourrait s'effectuer soit au MET en améliorant celle proposée dans ce manuscrit ou au synchrotron sur une ligne de lumière réservée à l'observation à l'échelle nanométrique (comme la ligne ANATOMIX® en construction au synchrotron SOLEIL). En complément à ces analyses, les interfaces AlZn/AlZn et AlMg/AlMg pourraient être observées au MET pour montrer l'influence des éléments d'alliage dans la construction du dépôt et dans la propagation des agents corrosifs aux interfaces interparticulaires et aux joints de grains. De plus, la nature de l'interface Al/Acier reste, à ce jour, inconnue du fait du décollement des dépôts au polissage. Seulement des preuves indirectes de l'existence d'une liaison métallurgique entre l'aluminium et l'acier, ont pu être apportées dans ce travail. Nastic et al. [NAS17] ont montré qu'elle devait nécessairement exister pour assurer l'adhérence de dépôt d'Al sur un substrat poli en acier. En revanche, Kim et al. [KIM15] n'ont pas observé de lien intime, c'est-à-dire de liaison métallurgique entre un substrat en acier et une particule élémentaire d'aluminium. Une étude au MET de cette interface permettrait de lever l'incertitude quant à la présence éventuelle de liaison métallurgique entre l'acier et le dépôt d'aluminium.

L'adhérence du dépôt d'Al a pour origine un ancrage mécanique fort et une possible liaison métallurgique. Elle a été néanmoins mesurée uniquement en traction par plot collé. Des essais LASAT® ont été entrepris, même si le dépôt ne se décollait quasiment pas du substrat (voir l'Annexe D). Une étude plus approfondie des dépôts par cet essai est nécessaire avec un laser plus puissant. De plus, dans le cadre industriel de cette étude, une sollicitation en cisaillement du revêtement est beaucoup plus probable (lors du fonçage de la palplanche dans le sol) qu'une sollicitation en traction. Un essai d'adhérence en cisaillement devrait donc être développé. Dans ces travaux de thèse [MIM98], N. Mimouni a développé un essai d'enfoncement d'éprouvette pour étudier l'interaction sol-pieu lors de l'enfoncement. La force appliquée en cisaillement permet de représenter le sol dans lequel est enfoncé le pieu. Cet essai pourrait être adapté au cas d'un échantillon revêtu par dépôt cold spray pour étudier le comportement du dépôt lors d'une sollicitation en cisaillement.

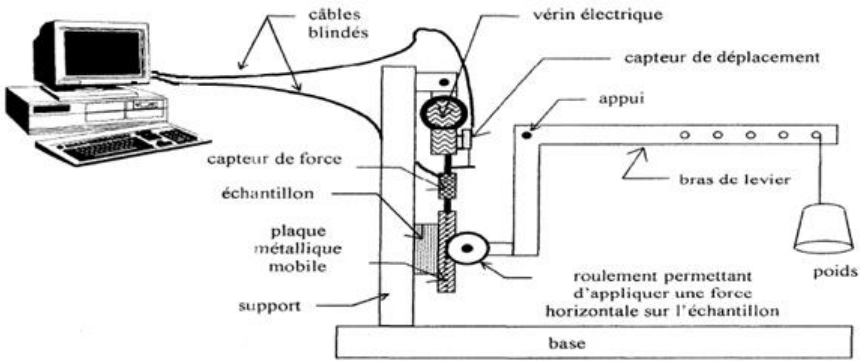


Figure 8-1 Dispositif expérimental de sollicitation d'une interface sol-pieu [MIM98].

Une optimisation des modèles matériau est réalisée dans cette étude. Ces modèles ne permettent pas de prendre en compte, cependant, tous les phénomènes de déformation de la particule à l'impact. Un développement plus poussé des modèles existants et l'intégration de nouveaux modèles matériau à la simulation numérique amélioreraient le modèle numérique. Ils permettraient, notamment, une meilleure maîtrise et une meilleure prédiction de la fissuration de l'alumine à l'impact, ainsi que de la déformation de l'aluminium.

Les simulations développées n'ont pris en compte que la morphologie 2D des particules. Une mesure 3D de leur morphologie par microtomographie X peut ensuite être intégrée dans un modèle 3D. Elle améliorerait la qualité des simulations d'impact, à l'image de ce qu'ont montré les travaux de F. Delloro et al. [DEL17].

Le processus d'enrobage des particules d'alumine a été étudié. Bien que la sphéricité des particules d'alumine semble favoriser leur enrobage, une optimisation de la forme des particules enrobées et enrobantes peut être envisagée. Les formes optimales obtenues devront ensuite être fabriquées sous forme de poudre puis projetées pour vérifier qu'elles permettent un meilleur enrobage. De même, une analyse systématique de l'effet de l'angle d'attaque de la particule d'alumine en fonction de sa morphologie devrait être entreprise [CHA17].

Tous les résultats de la thèse constituent une base permettant de développer un modèle d'impact 3D plus précis et surtout un modèle d'impact mettant en jeu de nombreuses particules. Cette étude a montré la possibilité de générer aléatoirement des configurations spatiales de mélanges de particules. Une diminution du temps de calcul de la simulation numérique multi-impact est, en revanche, requise. Ces simulations permettraient de prédire la microstructure d'un dépôt à partir des caractéristiques de la poudre ou du mélange de poudres.

3. Mécanismes de corrosion

Plusieurs mécanismes de corrosion des dépôts cold spray à base d'aluminium ont pu être proposés dans cette étude. Il reste néanmoins une interrogation majeure sur la nature de la phase dite marron sur les échantillons corrodés par immersion et en brouillard salin. Une analyse DRX de cette phase est souhaitable pour compléter ces travaux. Elle permettrait peut-être aussi de confirmer la présence de composés Al-O-Cl à la surface du dépôt corrodé.

Le comportement en corrosion marine du dépôt peut être simulé par les essais d'immersion et de brouillard salin. Il manque, en revanche, un essai de corrosion atmosphérique à ce travail. Ce type de corrosion est essentiel pour les dépôts cold spray au vu des résultats de la plaque partiellement immergée dans l'océan Atlantique (chapitre 7).

De plus, comme pour l'analyse de la porosité, l'analyse phénoménologique de la corrosion des dépôts repose sur des observations de coupes métallographiques des microstructures corrodées. Une étude par microtomographie X complèterait avantageusement ces résultats. L'observation d'un échantillon corrodé par cette technique est démontrée dans ce travail (voir l'Annexe C). L'acier, la calamine, l'aluminium et les produits de corrosion sont

différenciables grâce à cette technique. Deux stratégies d'observation complémentaires sont à envisager. La première consisterait à observer in situ par microtomographie un échantillon pendant qu'il se corrode en immersion. Il faut, cependant, au préalable vérifier que l'eau salée n'affecte pas les clichés de microtomographie. Elle serait complétée par l'observation d'échantillons corrodés à plusieurs intervalles de temps distincts pour constater l'évolution de la microstructure du dépôt au cours d'une immersion à long terme.

Perspectives d'application industrielle

Cette étude a montré l'intérêt d'un transfert technologique de la projection par cold spray dans une optique d'utilisation industrielle du procédé pour l'application visée. Les premiers jalons de ce transfert y sont posés. En revanche, certains manques à ce transfert sont identifiés. En effet, l'application envisagée nécessite la projection du revêtement sur de grandes surfaces (supérieures à $1m^2$) avec des cadences de production élevées. L'influence de la cinématique de projection (vitesse d'éclairement et pas de recouvrement) et celle du débit de poudre sur la microstructure du dépôt et ses propriétés devront être déterminées pour garantir la projection dans un cadre industriel. Une augmentation du débit de poudre permettrait probablement de faire disparaître les bouffées de poudre donc le motif pic/creux mis en évidence à la surface du dépôt. Cette dernière hypothèse reste toutefois à vérifier. Une diminution du temps de projection est envisagée par optimisation de la cinématique de projection.

Un effet d'échelle a été révélé par les projections réalisées sur une installation cold spray de laboratoire. Pour évaluer cet effet, probablement faible, sur de plus grandes surfaces, des projections pourraient être réalisées sur des sections de palplanche d'1m de long par exemple. Elles se feraient dans une installation cold spray plus récente que celle du Centre des Matériaux. Un échantillon revêtu témoin pourrait éventuellement être soudé à une palplanche puis enfoncé dans le sol afin de vérifier l'adhérence du dépôt.

Enfin, grâce à ces projections, un chiffrage plus précis du coût réel du revêtement cold spray sur palplanche pourrait être effectué à partir du modèle utilisé dans la thèse. De nombreux coûts (main d'œuvre, équipements, consommables, etc.) avaient été ignorés pour la première approche de ce calcul. Ils devront être pris en compte dans la perspective d'un transfert industriel.

Références bibliographiques

[CHA17] Chakrabarty, Rohan; Song, Jun, « Effect of impact angle on ceramic deposition behavior in composite cold spray: a finite-element study », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1434-1444, Oct. 2017.

[DEL17] Delloro, F.; Jeandin, M.; Jeulin, D.; Proudhon, H.; Faessel, M.; Bianchi, L.; Meillot, E.; Helfen, L., « A morphological approach to the modeling of the cold spray process », Journal of Thermal Spray Technology, in press, 2017.

[KIM15] Kim, KeeHyun; Li, Wenya; Guo, Xueping, « Detection of oxygen at the interface and its effect on strain, stress, and temperature at the interface between cold sprayed aluminum and steel substrate », Applied Surface Science, vol. 357, Part B, p. 1720-1726, Dec. 2015.

[KLE17] Klement, U.; Ekberg, J.; Kelly, S. T., « 3D analysis of porosity in a ceramic coating using X-ray microscopy », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 3, p. 456-463, Feb. 2017.

[MIM98] Mimouni, N., « Etude expérimentale du frottement latéral à l'interface sol-structure en dynamique : cas d'une intéraction limon-acier », Thèse de doctorat, Université du Havre, 1998.

[NAS17] Nastic, A.; Vijay, M.; Tieu, A.; Rahmati, S.; Jodoin, B., « Experimental and numerical study of the influence of substrate surface preparation on adhesion mechanisms of aluminum cold spray coatings on 300M Steel substrates », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1461-1483, Oct. 2017.

[ROL10] Rolland, G., « Élaboration et étude de l'endommagement de dépôts composites obtenus par projection dynamique par gaz froid ('cold spray') : application aux contacts électriques », Thèse de doctorat, MINES ParisTech, 2010.

Annexes de l’étude

ANNEXES DE L'ETUDE 319

A. ANNEXE A : DETERMINATION DE LA GRANULOMETRIE D'UNE POUDRE 323

A.1. Mesures par granulométrie laser 323

A.2. Mesures à partir de coupes métallographiques 326

B. ANNEXES B : TRAITEMENT DE SURFACE PAR GRENAILLAGE 329

B.1. Caractérisation de la grenaille 329

B.2. Grenaillage d'un substrat en acier 329

B.3. Grenaillage dans une sableuse 331

C. ANNEXE C : OBSERVATION D'UN DEPOT CORRODE APRES IMMERSION EN LAMINOGRAPHIE 332

D. ANNEXE D : COMPLEMENTS SUR LA MESURE D'ADHERENCE DES DEPOTS AL SUR SUBSTRAT EN ACIER 333

D.1. Analyse critique de la rupture de la colle 333

D.2. Mesure d'adhérence par choc laser 334

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 336

Annexe A : détermination de la granulométrie d'une poudre

La granulométrie d'une poudre est essentielle à mesurer avant une projection par cold spray. En effet, elle a un effet sur la vitesse d'impact des particules donc la microstructure du dépôt (voir le chapitre 3). Les poudres de cette étude ont une taille maximale inférieure à 100µm, à l'exception de l'Al sphérique grossier.

La détermination de la granulométrie par granulomètre laser est considérée comme la mesure de référence dans cette étude. D'autres analyses des particules, comme les impacts de particules élémentaires, ont nécessité un calcul de la granulométrie à partir de coupes métallographiques. L'objectif de ce calcul est de s'assurer de la représentativité des populations de particules observées.

A.1. Mesures par granulométrie laser

La mesure de la granulométrie par diffraction de la lumière à l'aide du granulomètre laser (Mastersizer 3000© de MALVERN©) est considérée comme la mesure de référence de la granulométrie dans cette étude.

A.1.1 Comparaison de la répartition en nombre et en volume

Le granulomètre laser compte le nombre de particules éclairées en fonction de leur diamètre. Il donne ensuite une répartition volumique de la granulométrie des particules en fonction de classes granulométriques prédéfinies. Cette répartition peut alors être tracée sous la forme d'un histogramme ou d'une courbe (figure A-1.a). Le volume moyen de chaque classe de particules peut être calculé à partir du diamètre moyen de chaque classe. Ce volume permet d'accéder à une répartition en nombre des particules de poudre. Cette dernière est calculée pour chacune des poudres de cette étude. En nombre de particules, les particules de faible volume (c'est-à-dire de faible diamètre) représente une part élevée du nombre totale de particules de la poudre (70-90% en nombre). En revanche, en volume, ces particules sont négligeables (2-3%). La répartition en nombre et en volume sont donc complémentaires pour évaluer la granulométrie d'une poudre (figure A-1.b). Par souci de clarté, la répartition en nombre n'est pas montrée dans le manuscrit car certaines poudres présentent un grand nombre (qui représente un faible volume) de petites particules (satellites de l'Al sphérique par exemple ou fragments de l'Al_2O_3 sphérique). Ce dernier gêne les comparaisons entre plusieurs poudres à partir de la répartition en nombre de la granulométrie.

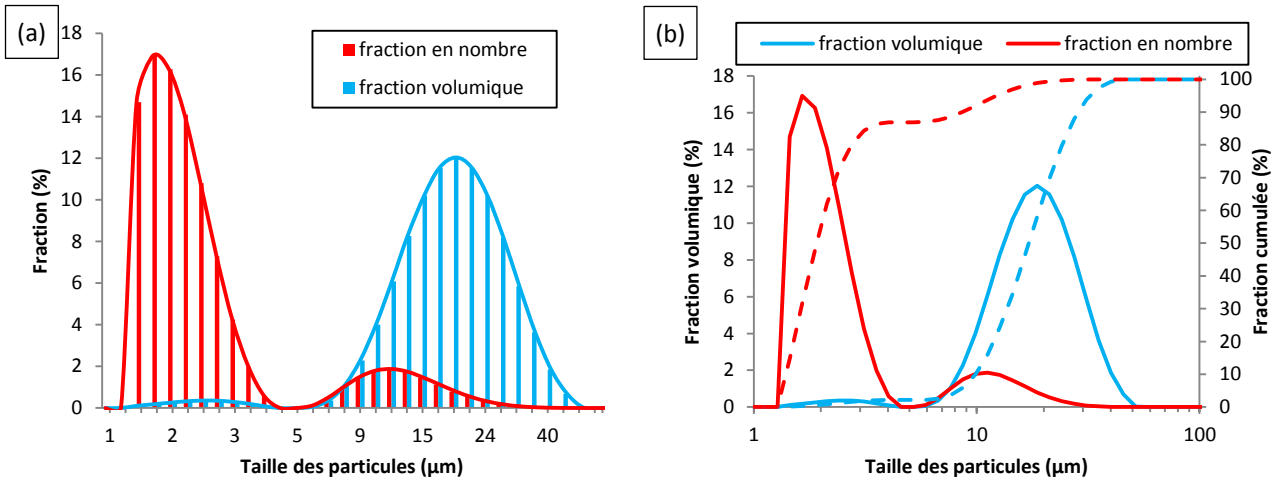
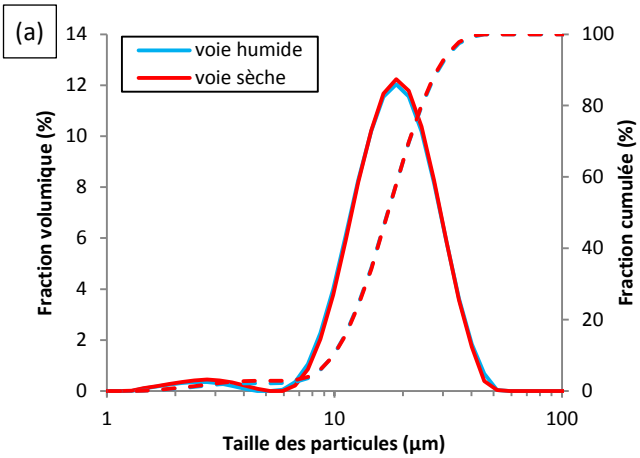


Figure A-1 Répartition volumique et répartition en nombre des particules de la poudre d'Al sphérique détectées par le granulomètre laser.

A.1.2. Comparaison des techniques de mesure

Deux voies sont possibles pour réaliser la mesure par granulomètre laser, la voie sèche ou la voie humide. Ces deux voies sont décrites dans le paragraphe 1.1.2.1 du chapitre 2. Il y est d'ailleurs mentionné que des résultats identiques sont obtenus par ces deux méthodes. Cette affirmation est illustrée dans cette section pour la poudre d'Al sphérique (figure A-2). Les deux méthodes donnent effectivement des résultats quasiment identiques (jusqu'au

dixième de micron sur les diamètres caractéristiques). En revanche, la voie humide permet une meilleure détection des particules fines d'une taille inférieure à 5µm (figure A-2.a). Elle permet de mieux séparer donc de mieux détecter les petits satellites de la poudre d'Al sphérique. C'est pourquoi la voie humide est privilégiée dans cette étude.



(b)

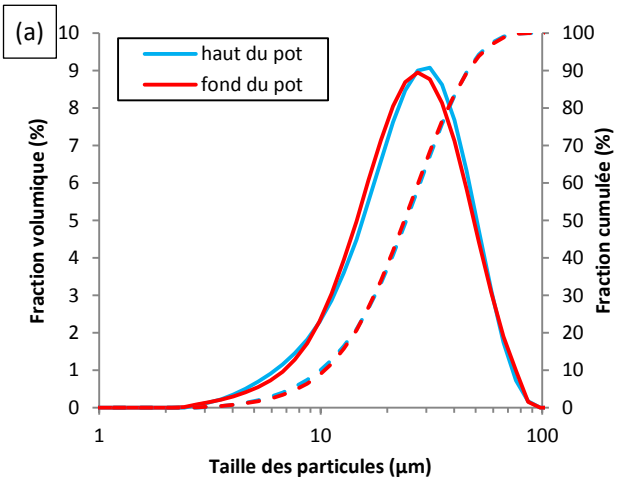
	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
Voie humide	11,2	19,5	32,2
Voie sèche	11,3	19,5	32,5

Figure A-2 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques de la poudres d'Al sphérique en fonction de la technique d'analyse du granulomètre laser.

A.1.4. Influence de la poudre

A.1.4.1. Influence de la position de l'échantillon de poudre dans le pot

Un lot de 10kg poudre d'Al irrégulier est commandé lors de la thèse de Quentin Blochet [BLO15]. Ce même lot est projeté par cold spray en début de cette étude pour optimiser certains paramètres de projection (voir la section 1.1 du chapitre 3). La granulométrie de ce lot de poudre est donc réalisée par Q. Blochet dans sa thèse [BLO15] en haut du pot de poudre. Une autre granulométrie de la même poudre est effectuée durant ce travail avec la fin du pot de poudre. Les deux granulométries sont donc comparées (figure A-3). La différence entre les deux courbes est minime. Les diamètres caractéristiques sont quasiment identiques. En haut du pot, moins de particules de faible diamètre sont détectées qu'en fond de pot. Cette observation peut s'expliquer par une chute des petites particules au fond du pot lors de la manipulation de ce dernier. En effet, ces petites particules peuvent se mouvoir entre les grosses particules. Cela est classiquement observé en métallurgie des poudres.

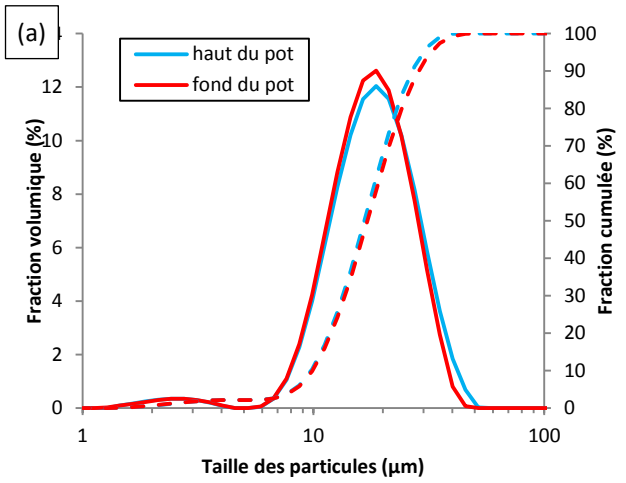


(b)

	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
haut du pot	11,4	27,9	52,6
fond du pot	11,8	27,1	52,6

Figure A-3 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques de la poudres d'Al irrégulier en fonction de la position de l'échantillon analysé dans le pot de poudre.

Un lot de 15kg de poudre d'Al sphérique est commandé au début de la thèse (2015). La granulométrie de la poudre est mesurée en haut du pot et en fond du pot de poudre (figure A-4). La différence entre les deux courbes de répartition volumique de la granulométrie est minime. Les diamètres caractéristiques sont plus faibles en fond de pot qu'en haut du pot. Cela est en accord avec les observations sur la poudre d'Al irrégulier.



(b)

	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
haut du pot	11,2	19,5	32,5
fond du pot	11,1	18,9	30,5

Figure A-4 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques de la poudres d'Al sphérique en fonction de la position de l'échantillon analysé dans le pot de poudre.

A.1.4.2. Influence du lot de poudre

Deux lots de poudre d'Al irrégulier et d'Al sphérique sont commandés respectivement à la société ECKA Granules (Allemagne) et à la société Poudres Hermillon (Hermillon, France).

Deux lots de 10kg de la poudre d'Al irrégulier sont commandés respectivement en 2013 (pour la thèse de Q. Blochet [BLO15]) et en 2015. Les granulométries de ces deux lots sont réalisées lors de la réception des pots de poudre (figure A-5.b). Au catalogue, la granulométrie de la poudre est censée être de -45µm. La granulométrie du lot de 2013 et celle du lot de 2015 sont respectivement de [-52 +11µm] et de [-45 +11µm]. Le diamètre médian d(0,5) du lot de 2013 est de 28µm contre 24µm pour le lot de 2015. Un léger décalage du pic de la répartition granulométrique est ainsi observé. La granulométrie du lot de 2013, [-53 +11µm], est légèrement plus grossière que la granulométrie, [-45 +11µm], du lot de 2015.

De même, deux lots de 15kg de la poudre d'Al sphérique ont été commandés respectivement en 2015 et en 2016. Les granulométries de ces deux lots sont effectuées lors de la réception des deux pots de poudre (figure A-5.a). Au catalogue, la granulométrie de la poudre d'Al sphérique est censée être de [-55 +5µm]. Le diamètre médian d(0,5) du lot de 2015 et celui du lot de 2016 sont respectivement de 19µm et de 18µm. Les pics de la répartition granulométrique des deux poudres sont centrés sur des valeurs proches. La granulométrie du lot de 2015, [-32 +11µm], est légèrement plus fine que la granulométrie, [-37 +7µm], du lot de 2016. Le lot de 2016 a une répartition volumique plus étalée de la granulométrie que le lot de 2015.

En conclusion, de faibles différences de granulométrie sont observées entre les lots de poudre. Ces écarts se manifestent par un décalage du pic de la granulométrie (taille des particules la plus représentée dans la population de particule) ou alors par un étalement de la courbe granulométrique.

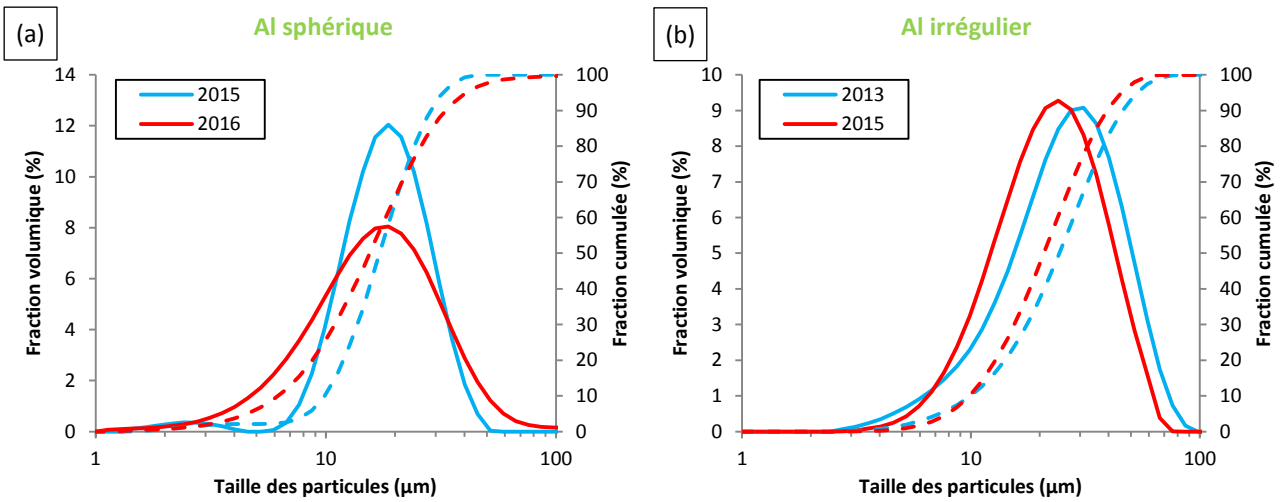


Figure A-5 Répartition volumique de la granulométrie en fonction du lot de poudre (a) d'Al sphérique et (b) d'Al irrégulier.

A.2. Mesures à partir de coupes métallographiques

La granulométrie peut aussi être déterminée à partir de coupes métallographiques par microscopie optique.

A.2.1. Calcul du diamètre apparent et du diamètre équivalent

Lorsqu'une particule est observée au MO, la surface de la particule qui affleure à la surface de la coupe a un rayon r inférieur ou égale au rayon R de la particule. La probabilité $< A_p >$ que l'aire A de la surface observée corresponde à la moitié de la sphère, peut se calculer par les équations suivantes (figure A-6).

$$r = \sqrt{(R^2 - h^2)} \qquad \text{(Equ. A.1)}$$

$$A = \pi r^2 = \pi(R^2 - h^2) \qquad \text{(Equ. A.2)}$$

$$< A_p > = \int_0^R A\, dr = \int_0^R \frac{\pi(R^2 - h^2)}{R} dh \qquad \text{(Equ. A.3)}$$

$$< A_p > = \frac{2}{3}\pi < R >^2 \qquad \text{(Equ. A.4)}$$

Le diamètre équivalent $< D >$ à l'aire observée peut donc se calculer par la relation (equ A.5). Le diamètre apparent D_p peut se calculer par la relation (equ. A.6). Ces deux diamètres sont comparés dans le paragraphe suivant.

$$< D > = 2\sqrt{\frac{3}{2}\frac{< A_p >}{\pi}} \qquad \text{(Equ. A.5)}$$

$$D_p = 2\sqrt{\frac{< A_p >}{\pi}} \qquad \text{(Equ. A.6)}$$

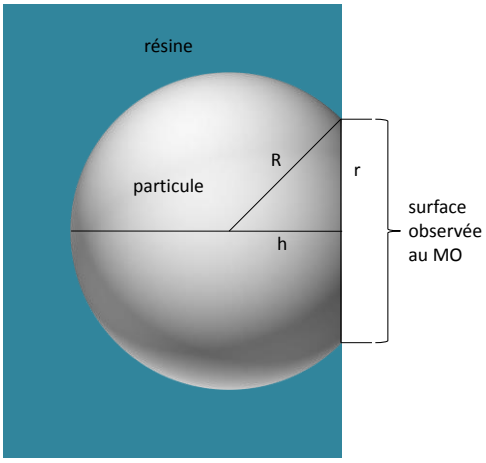
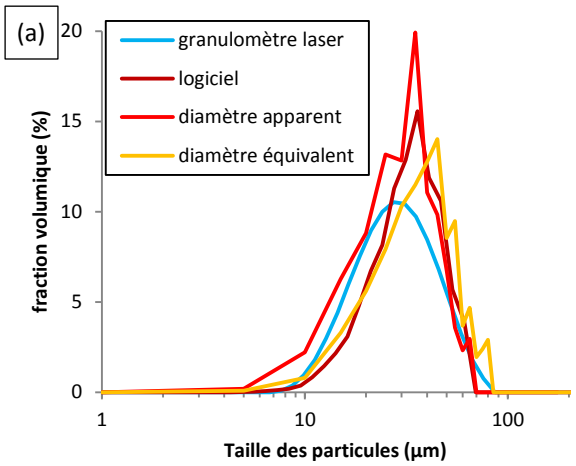


Figure A-6 Schéma d'une particule enrobée dans la résine.

A.2.2. Granulométrie des particules de poudre enrobées

Des coupes métallographiques de la poudre d'AlMg sont observées au MO. Seize clichés sont acquis au microscope Leica© DMI 5000©. Seules des particules et de la résine sont présentes sur ces clichés. Un seuillage est appliqué afin de mesurer la surface de chaque particule visible. Il permet d'identifier 3511 particules. La surface apparente de chacune d'entre elles est mesurée. A partir de cette surface, le diamètre apparent et le diamètre équivalent sont calculés pour chaque particule. Les granulométries sont ensuite comparées en fonction du diamètre calculé (diamètre apparent ou diamètre équivalent). Le logiciel du microscope optique propose aussi un calcul de la granulométrie de la poudre de manière automatique à partir des clichés (figure A-7).

Le calcul de la granulométrie par le diamètre apparent semble être la technique de détermination de la granulométrie la plus proche de la mesure au granulomètre laser. Le calcul du diamètre équivalent surestime la granulométrie de la poudre. Ce résultat n'a malheureusement pas pu être vérifié sur d'autres poudres. Cette vérification est néanmoins nécessaire car cette comparaison est effectuée sur des particules de poudres de morphologie sphéroïdale et non sphérique (voir la section 1.1 du chapitre 2).



(b)

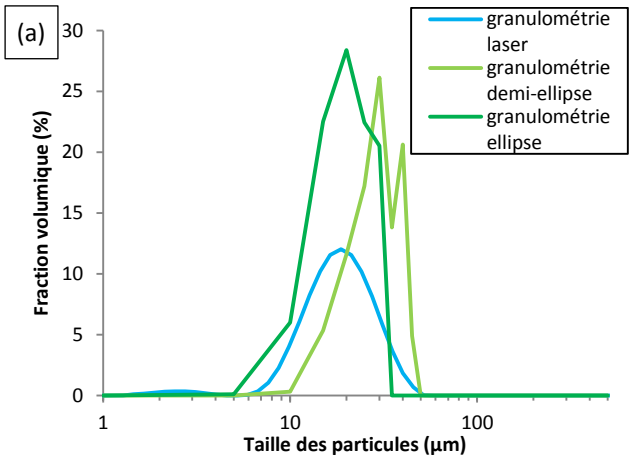
	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
granulomètre	16	30	53
logiciel MO	20	31	47
diamètre apparent	16	33	50
diamètre équivalent	18	39	62

Figure A-7 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques de la poudres d'AlMg en fonction de la technique de calcul de la granulométrie.

A.2.3. Granulométrie de splats élémentaires

Pour déterminer la granulométrie des splats observés, il est nécessaire de calculer le diamètre initial des particules avant l'impact. Le diamètre d et la hauteur h du splat sont mesurés après impact (voir la partie 4 du chapitre 3). Ces mesures sont réalisées sur les vues du dessus de l'échantillon incliné au MEB-SE.

La forme de la particule déformée peut être assimilée, en deux dimensions, à une demi-ellipse de petit rayon h et de grand rayon d/2. L'aire de cette demi-ellipse est calculée. Vu que la matière se conserve, le diamètre initial de la particule est le diamètre du disque de même aire que cette demi-ellipse. La granulométrie obtenue est supérieure à celle mesurée par le granulomètre laser (figure A-8). Une procédure identique est menée en considérant que la particule déformée est une ellipse de petit rayon h/2 et de grand rayon d/2. La granulométrie obtenue par cette méthode est beaucoup plus proche de la granulométrie mesurée à l'aide du granulomètre laser. Il manque néanmoins les grosses particules de poudres mais peu de splats de ces particules sont observés expérimentalement.



(b)

Granulométrie	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
laser	11,2	19,5	32,5
demi-ellipse	16,2	23,6	35,4
ellipse	11,5	16,7	25,0

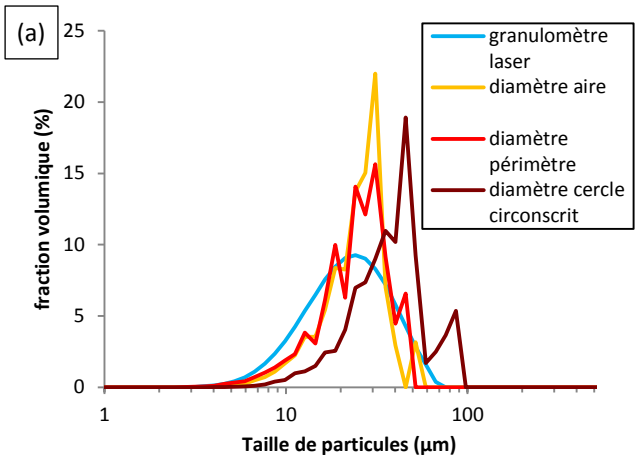
Figure A-8 (a) Répartition volumique de la granulométrie et (b) diamètres caractéristiques de splats d'Al sph. observés au MEB-SE en vue du dessus, en fonction de la technique de calcul de la granulométrie.

A.2.4. Descripteurs de la taille d'une particule non sphérique

La taille des particules de morphologie irrégulière ne peut être caractérisée par un diamètre. Plusieurs descripteurs de leur taille existent. Plusieurs d'entre eux sont comparés. Le meilleur descripteur est sélectionné pour choisir aléatoirement les particules de poudre d'Al irr. et d'Al_2O_3 ang.. Ces dernières sont ensuite utilisées lors de la création d'une simulation multi-impact avec ces poudres (voir la partie 5 du chapitre 5). Ces descripteurs sont décrits succinctement ci-dessous. Une description plus détaillée est proposée dans la thèse de F. Delloro [DEL15].

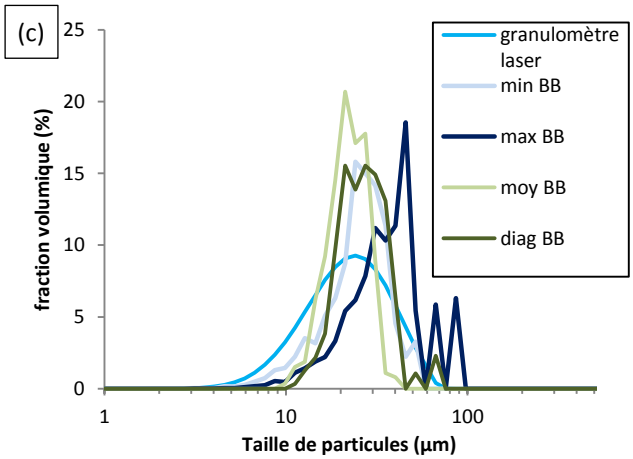
- Le diamètre D_{disque} du disque de même surface que celle de la particule.
- Le diamètre D_{cercle} du cercle de même périmètre que celui de la particule.
- Le diamètre $D_{circonscrit}$ du cercle circonscrit à la particule.
- Le minimum, le maximum, la moyenne des dimensions de la boite englobante (« Bounding Box » ou BB) en anglais) autour de la particule.
- La diagonale de la boite englobante autour de la particule.

Pour comparer ces descripteurs, cinquante images de particules de poudre d'Al irr. sont acquises au MEB-BSE. Elles permettent d'extraire 1076 particules. Les descripteurs sont calculés pour chaque particule par analyse d'image (script Python). La granulométrie de la poudre mesurée par le granulomètre laser est comparée avec les granulométries obtenues par ces descripteurs (figure A-9). Le diamètre D_{cercle} et le minimum des dimensions de la boite englobante autour de la particule sont les deux descripteurs qui donnent une granulométrie la plus proche de celle obtenue avec le granulomètre laser. Un résultat similaire est obtenu pour les particules d'Al_2O_3 ang..



(b)

Granulométrie	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
laser	11	24	45
diamètre aire	13	24	33
diamètre périmètre	12	24	36
diamètre cercle circonscrit	19	36	65



(d)

Granulométrie	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
laser	11	24	45
min BB	13	25	35
max BB	17	35	55
moyenne BB	15	21	28
diagonale BB	13	19	28

Figure A-9 (a) et (c) Répartition volumique de la granulométrie et (b) et (d) diamètres caractéristiques de splats d'Al irr. en fonction du descripteur de la taille d'un splat.

Annexes B : traitement de surface par grenaillage

L'opération de grenaillage est essentielle pour enlever la calamine des substrats BL. Elle permet d'obtenir un état de surface proche du métal blanc et d'augmenter la rugosité superficielle du substrat (voir la section 1.4 du chapitre 2). Cette annexe vise à présenter la grenaille ainsi qu'une meilleure compréhension de cette opération.

B.1. Caractérisation de la grenaille

La grenaille est une poudre d'acier produite par W Abrasives (France) sous l'appellation « Grenaille PW123 ». Elle est composée de particules broyées de taille millimétrique (figure B-1). Cette poudre possède une dureté d'environ 537 HV1. Cette dureté très élevée permet de déformer tout type de substrat métallique. Cette grenaille est projetée par air comprimé (0,8MPa).

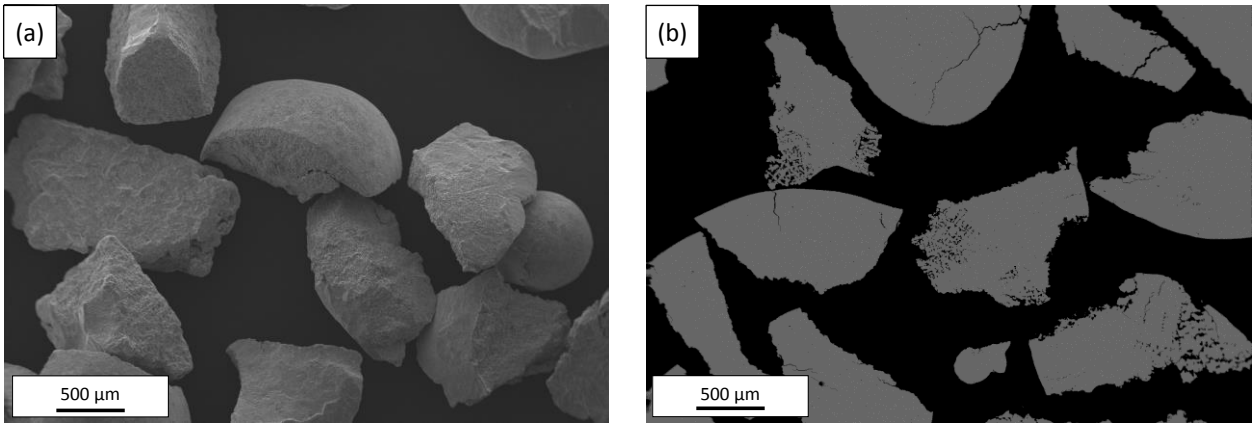


Figure B-1 Morphologie et microstructure des particules de grenaille observées (a) en poudre libre et (b) en coupe au MEB-SE.

B.2. Grenaillage d'un substrat en acier

Le grenaillage est une opération délicate, requérant un savoir-faire et une accréditation. Ce type de préparation de surface sur acier est décrit par la norme NF EN ISO 8501-1 intitulée : « Préparation des subjectiles d'acier avant application de peintures et de produits assimilés - Évaluation visuelle de la propreté d'un subjectile - Partie 1 : degrés de rouille et degrés de préparation des subjectiles d'acier non recouverts et des subjectiles d'acier après décapage sur toute la surface des revêtements précédents » [AFN07].

Cette norme définit l'état de surface initial de l'acier en fonction de sa surface piquée et de sa surface calaminée. Quatre états de surface initiaux de l'acier y sont décrits (figure B-2).

- Le Grade A correspond à un état de surface avec peu de calamine adhérente.
- Le Grade B correspond à un état de surface avec beaucoup de calamine adhérente. C'est ce grade qui correspond le mieux à l'état de surface du substrat BL.
- Le Grade C correspond à un état de surface avec beaucoup de calamine adhérente et un peu de piqûres.
- Le Grade D correspond à un état de surface avec beaucoup de calamine adhérente et beaucoup de piqûres.

Suivant l'état de surface initial de l'acier à grenailler, la norme définit l'aspect visuel de l'état de surface final après grenaillage. Elle ne contient en revanche aucune définition de la rugosité de la surface nettoyée. Quatre qualités de nettoyage sont accessibles par grenaillage (figure B-3):

- Le nettoyage Sa1 est un nettoyage très léger qui enlève peu de calamine.
- Le nettoyage Sa2 est un nettoyage traversant qui enlève la majorité de la calamine.
- Le nettoyage Sa2,5 est un nettoyage proche du métal blanc. Peu de calamine et de piqûres sont encore présentes à la surface de l'acier.
- Le nettoyage Sa3 est le nettoyage jusqu'au métal blanc. Aucune calamine ni aucune piqûre ne sont observées à la surface de l'acier.

Pour les palplanches, un nettoyage Sa2,5 est choisi car il permet de retirer plus de 98% de la calamine présente à la surface de l'acier.

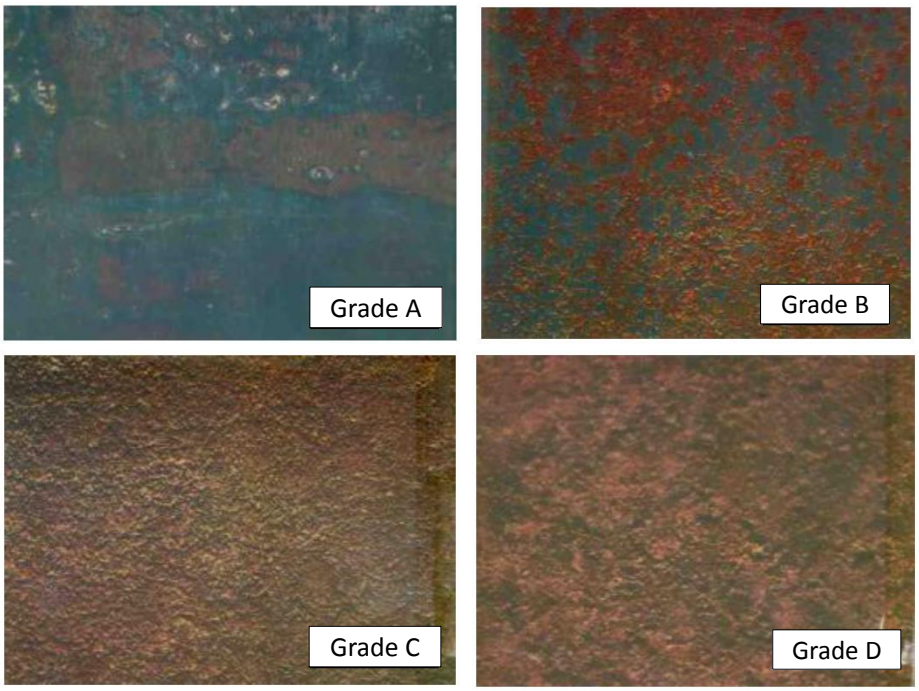


Figure B-2 Etats de surface de l'acier en fonction de la surface calaminée et de la surface piquée selon la norme NF EN ISO 8501-1 [AFN07].

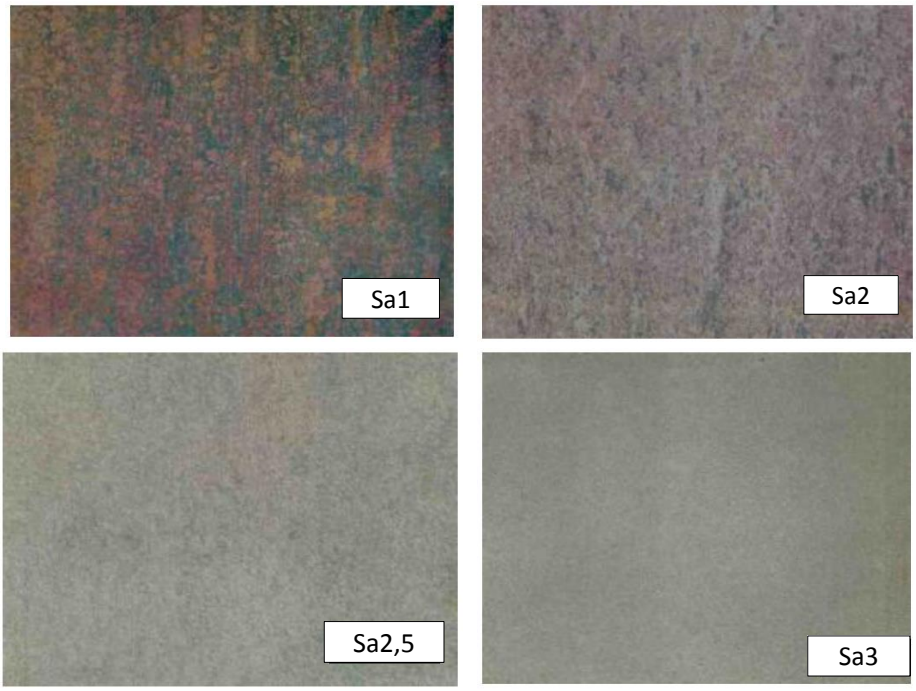


Figure B-3 Etats de surface de l'acier après différents types de nettoyages par grenaillage selon la norme NF EN ISO 8501-1 [AFN07].

B.3. Grenaillage dans une sableuse

Tous les substrats G de cette étude sont produits par un grenaillage de substrat BL. Ce traitement de surface est réalisé manuellement à une pression de 0,8MPa par un sous-traitant d'ArcelorMittal suivant la norme NF EN ISO 8501-1 [AFN07]. Une comparaison est tentée entre ce grenaillage industriel et un grenaillage au laboratoire. Pour cela, un grenaillage manuel est essayé sur des échantillons de 25x25mm^2 dans une sableuse au Centre des Matériaux avec la grenaille utilisée par ce sous-traitant (figure B-4).

Figure B-4 Sableuse du Centre des Matériaux.

Différents temps de grenaillage sont essayés, 5min, 10min et 30min. La rugosité des échantillons obtenus est observée en coupe au microscope optique (figure B-5.b) et comparée avec celle d'un substrat G (figure B-5.c). Le grenaillage avec la sableuse permet de retirer toute la calamine de surface des substrats BL donc d'obtenir un état de surface Sa2,5 selon la norme NF EN ISO 8501-1 [AFN07]. En revanche, la rugosité est différente entre les échantillons grenaillés avec la sableuse et les substrats G. Cette rugosité est mesurée par profilométrie (figure B-5.a). Le temps de grenaillage du substrat BL est considéré comme nul et celui du substrat G est placé arbitrairement à 45min (figure B-5.a). Plus le temps de grenaillage est long, plus la rugosité obtenue est élevée. Malheureusement, le grenaillage avec la sableuse ne suffit pas pour atteindre la rugosité du substrat G du sous-traitant d'ArcelorMittal. Cette différence a pour origine la différence de pression employée pour propulser la grenaille. Elle est d'environ 0,4MPa seulement dans la sableuse du Centre des Matériaux contre 0,8MPa chez le sous-traitant d'ArcelorMittal (0,8MPa).

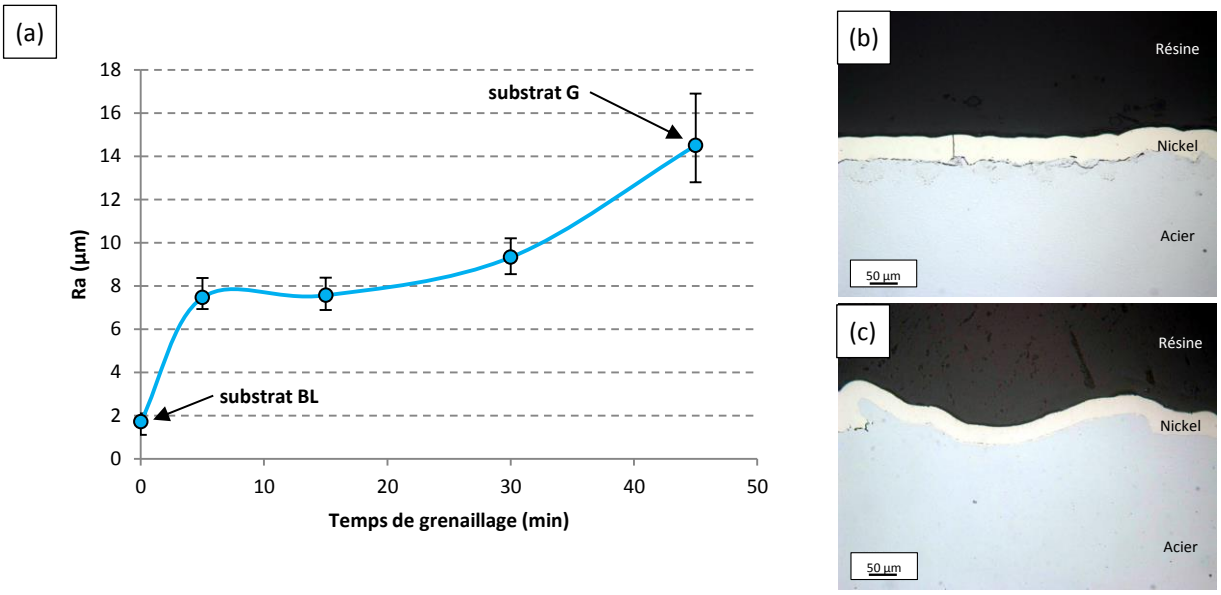


Figure B-5 (a) Rugosité obtenues en fonction du temps de grenaillage, et microstructure au MO (b) d'un substrat grenaillé par la sableuse et (c) d'un substrat G.

Annexe C : observation d'un dépôt corrodé après immersion en laminographie

L'étude a montré les limites et inconvénients de l'observation d'un dépôt CS en deux dimensions par des coupes métallographiques (voir les chapitres 4 et 6). Une première observation en trois dimensions d'un échantillon corrodé est donc réalisée pour confirmer la possibilité d'utiliser la microtomographie sur de tels échantillons.

Dans la tomographie X [ESRF00], un rayonnement traverse un échantillon (figure C-1.a). Un capteur recueille ce rayonnement X et permet d'acquérir une projection en deux dimensions de l'échantillon. La rotation de l'échantillon permet de prendre plusieurs clichés ou « scans » à travers cet échantillon. L'association de ces derniers permet de reconstruire l'échantillon en trois dimensions. Plus récemment, une technique d'observation d'échantillons de type plaque, appelée laminographie, s'est développée [ESRF00]. Elle repose sur une rotation de la source et du détecteur ou sur une rotation de l'échantillon par un goniomètre (figure C-1.b).

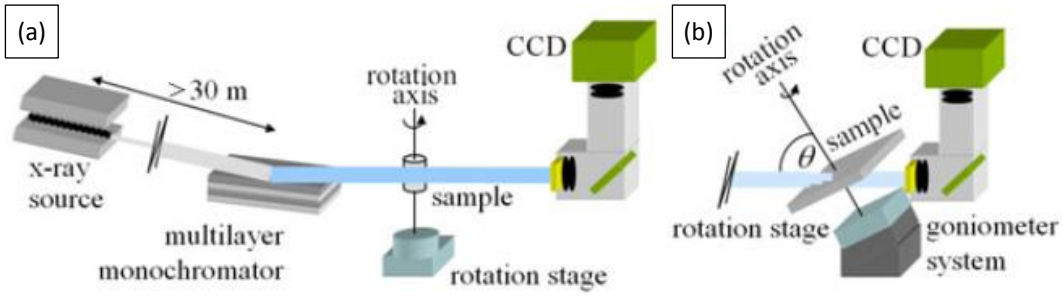


Figure C-1 Principe des techniques d'observation en trois dimensions : (a) tomographie X et (b) laminographie X [ESRF00].

Une observation par laminographie X est effectuée sur la ligne de lumière ID19 du synchrotron « European Synchrotron Radiation Facility » ou « ESRF » situé à Grenoble en France [ESRF00]. Le rayonnement X a une énergie de 36KeV. L'échantillon observé est un dépôt d'Al irrégulier sur substrat BL corrodé pendant 110 jours par immersion lors de la campagne de 2015 (voir la partie 2 du chapitre 6). L'aluminium, les produits de corrosion et l'acier sont facilement séparables à partir des clichés obtenus. La calamine ne peut pas, en revanche, être identifiée. Aucune porosité n'est visible dans l''échantillon, ce qui est en accord avec les observations des coupes métallographiques (voir la partie 4 du chapitre 6). Grâce aux clichés acquis, un volume en trois dimensions de l'échantillon est reconstruit (figure C-2) à l'aide d'une bibliothèque python, « pymicro », développée par H. Proudhon [PRO15]. La laminographie X semble donc adaptée pour observer en trois dimensions ce type d'échantillon.

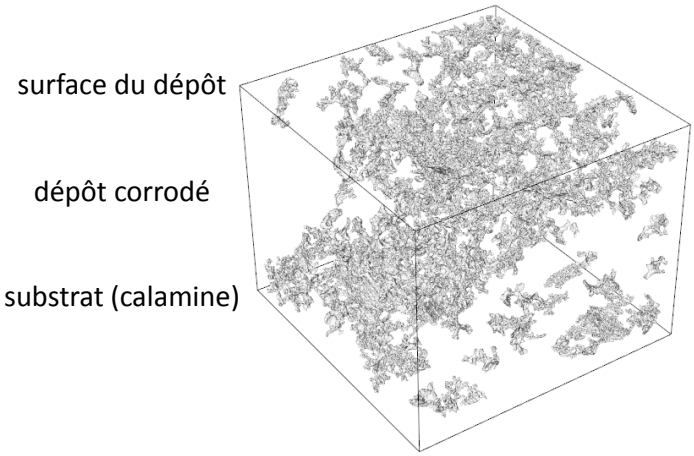


Figure C-2 Volume reconstruit en trois dimensions des produits de corrosion contenus dans un dépôt d'Al irr. sur substrat BL corrodé pendant 110 jours par immersion.

Annexe D : compléments sur la mesure d'adhérence des dépôts Al sur substrat en acier

Comme détaillé dans la partie 2 du chapitre 4, la mesure de l'adhérence d'un dépôt par plot collé est grandement discutable. Malgré la simplicité de l'essai, sa mise en place et son interprétation sont délicates. Cette annexe propose une analyse critique sur la rupture de la colle ainsi qu'un autre type de mesure d'adhérence par LASAT®.

D.1. Analyse critique de la rupture de la colle

La norme ASTM C633 [ASTM17] impose une mesure de l'adhérence de la colle avant chaque campagne d'essais de plots collés. Cette mesure doit s'effectuer sur un système pion/colle/pion (plot collé A de la figure D-1.a). Des mesures d'adhérence sont effectuées sur un système pion/colle/pastille/colle/pion avec plusieurs préparations de surface de la pastille (plot collé B de la figure D-1.b) : substrat BL sans préparation de surface, substrat BL sablé et substrat G.

La rupture de la colle est quasiment identique d'une campagne à l'autre. Globalement, les ruptures des plots collés de type A sont supérieures à celles de type B. La préparation de surface de la pastille a aussi une influence sur la rupture de la colle. Les plots collés avec les substrats BL nus rompent de manière cohésive dans la calamine et/ou de manière adhésive à l'interface calamine/colle de dessus. L'adhérence mesurée est de 56±13MPa. Elle correspond à la limite supérieure des adhérences des dépôts sur substrat BL. Ces plots ont permis de mesurer l'adhésion et la cohésion de la couche de calamine à la surface des substrats BL. Les plots collés avec les substrats G nus ont une adhérence de 75±3MPa. Elle est plus élevée que celle des plots avec substrat BL nu. En revanche, elle est moins élevée que l'adhérence moyenne des plots avec dépôts sur substrat G qui rompent dans la colle (autour de 80MPa). Les plots collés avec substrat BL sablé ont une adhérence moyenne de 79±1MPa, ce qui correspond à l'adhérence moyenne des dépôts sur substrat G qui ont rompus dans la colle. Cela est en accord avec le type de faciès observé pour ces plots. En effet, lorsqu'un plot collé d'un dépôt sur substrat G rompt dans la colle, il rompt généralement dans la colle du dessous c'est-à-dire au niveau de la surface sablée du substrat G. En effet, le dessous de chaque pastille est sablé avant collage (voir la section 3.3 du chapitre 2).

En conclusion, la limite à la rupture de la colle doit être quantifiée par un plot collé de type A. En revanche, si des plots collés de type B avec revêtements sont utilisés, une évaluation du comportement de ces plots sans dépôt est requise afin de comprendre les résultats des faciès obtenus. Cela n'est pas mentionné dans la norme.

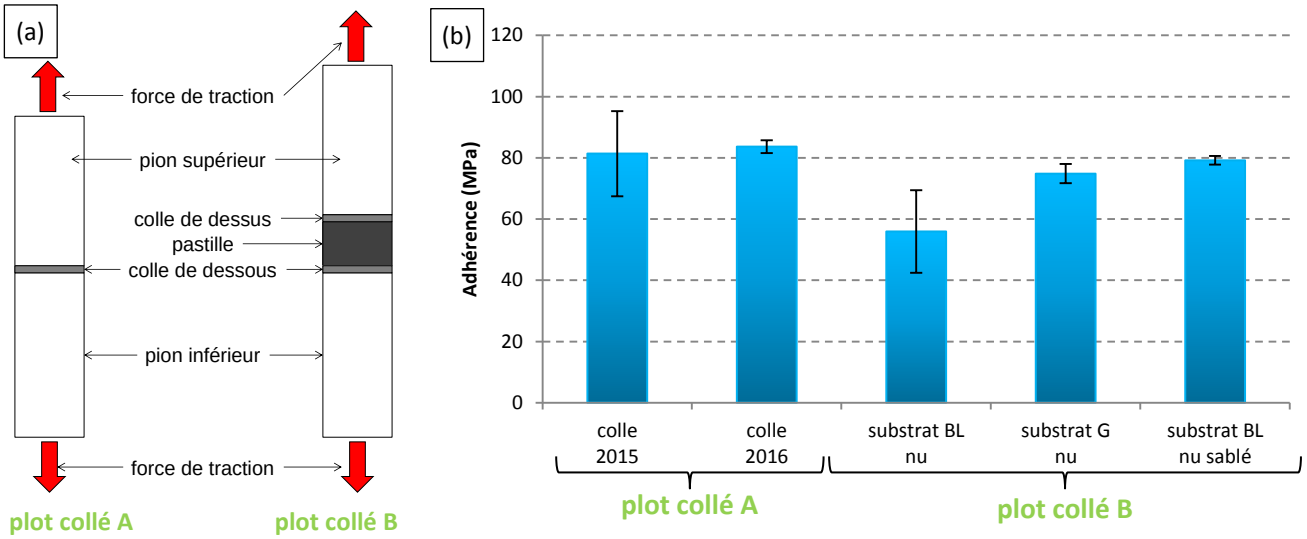


Figure D-1 (a) représentation schématique des deux géométries de plot collé et (b) adhérence de la colle en fonction de la géométrie du plot collé et de la préparation de surface.

D.2. Mesure d'adhérence par choc laser

Au vu du nombre d'inconvénients de l'essai de plot collé, une mesure de l'adhérence par choc laser ou LASAT® est effectuée pendant la thèse. Le principe de cet essai est décrit dans le paragraphe 3.2.2 du chapitre 1. Une description plus détaillée est proposée dans la thèse de Q. Blochet [BLO15].

Des mesures d'adhérence par LASAT® sont effectuées au début de la thèse dans l'installation du Centre des Matériaux (figure D-2). Cette installation est constituée d'un laser SAGA 300 (λ=300nm et P_{max} = 2J), d'un joulemètre pour faire varier la puissance du laser, et d'une cabine sous atmosphère ambiante. Des bras robots pilotés par un logiciel permettent de mouvoir l'échantillon et le porte-échantillon. L'impulsion de chaque tir de laser dure 5,2ns environ.

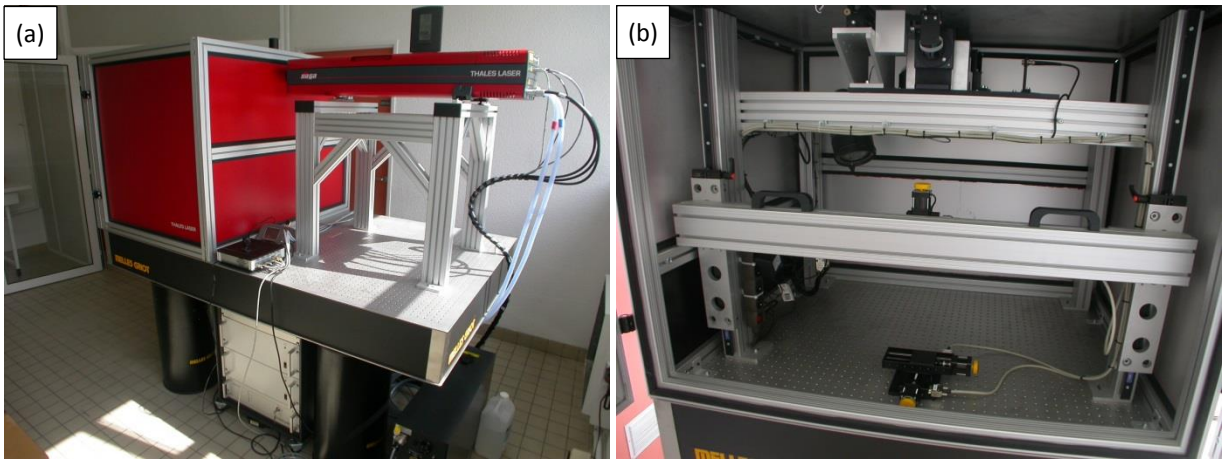


Figure D-2 Dispositif expérimental LASAT® : (a) laser et cabine d'essai, (b) intérieur de la cabine d'essai.

Lors de l'essai, le flux du laser est augmenté graduellement entre chaque tir de laser afin d'entraîner une décohésion à l'interface dépôt/substrat. Pour augmenter le flux du laser, on peut soit augmenter sa puissance par le joulemètre, soit diminuer le diamètre de la tâche du laser. Pour cela, une lentille de focalisation est placée entre l'échantillon et le laser. Elle permet de focaliser le laser sur l'échantillon en fonction de la distance lentille-échantillon donc de faire varier le diamètre de la tâche du laser.

La décohésion entre le dépôt et le substrat n'est pas visible lorsque le flux du laser est trop faible (état 1 de la figure D-3). L'augmentation du flux laser entraîne une zone de décohésion plus grande. Le dépôt forme alors un bombé identifiable macroscopiquement. Ce bombé peut se fissurer voire s'écailler. Le diamètre de la zone de décohésion à l'interface dépôt/substrat permet par calcul numérique de déterminer l'adhérence du dépôt sur le substrat [BLO15].

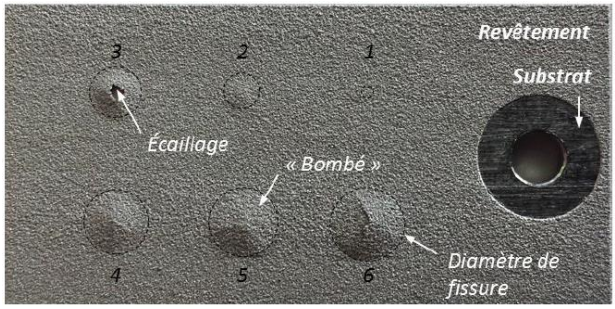


Figure D-3 Morphologies d'un dépôt d'Al irrégulier sur substrat AA2024-T3 après des tirs de LASAT® à différentes puissances [BLO15].

Plusieurs essais d'adhérence laser sont menés sur un dépôt d'Al irrégulier sur substrat BL. Toutes les zones sollicitées s'écaillent. Cela est probablement dû à la nature fragile de la calamine en surface des substrats BL. C'est, d'ailleurs, en accord avec les résultats des plots collés. De même, plusieurs essais d'adhérence par choc laser sont entrepris sur des dépôts d'Al irr. sur substrat G. Aucun bombé du dépôt n'est observé après essai (ni à l'œil nu, ni par profilométrie, ni par caméra thermique). Des coupes métallographiques de ce dépôt sont donc effectuées dans deux zones du dépôt ayant reçu le maximum de flux laser.

Un très léger décollement du dépôt est observé (figure D-4). Il est néanmoins difficile à interpréter car il peut aussi être amplifié par le polissage (voir la section 1.4 du chapitre 3). Ce décollement n'est pas suffisant pour obtenir une mesure de l'adhérence du dépôt. Pour améliorer la mesure, il serait nécessaire de diminuer l'épaisseur du substrat avant choc laser [BLO15]. Les substrats n'ont pu être amincis qu'à 2mm environ. Des substrats de 1mm d'épaisseur ont pu être produits en fin de thèse par électro-érosion avec des dépôts corrodés. Lorsque les dépôts ne sont pas corrodés, ils se délitent pendant l'amincissement du substrat en-dessous de 2mm.

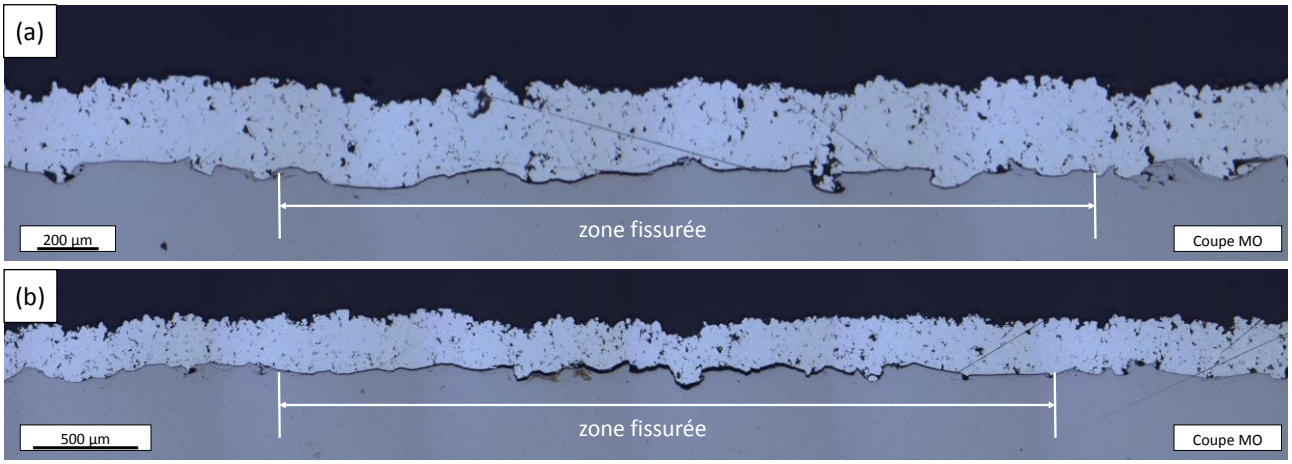


Figure D-4 Décollements du dépôt d'Al irrégulier sur substrat G dus à un choc laser, observés en coupe au MO.

Références bibliographiques

[AFN07] AFNOR, NF EN ISO 8501-1 - Préparation des subjectiles d'acier avant application de peintures et de produits assimilés - Évaluation visuelle de la propreté d'un subjectile - Partie 1 : degrés de rouille et degrés de préparation des subjectiles d'acier non recouverts et des subjectiles d'acier après décapage sur toute la surface des revêtements précédents, 2007.

[ASTM17] ASTM, C633-13 : Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings. ASTM International, 2017.

[BLO15] Blochet Q., « 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') », Thèse de doctorat, MINES ParisTech, déc. 2015.

[DEL15] Delloro, F., « Méthodes morphologique et par éléments finis combinées pour une nouvelle approche de la modélisation 3D du dépôt par projection dynamique par gaz froid (« cold spray ») », Thèse de doctorat, MINES ParisTech, juil. 2015.

[ESRF00] ESRF, « Synchrotron-radiation computed laminography », [en ligne] http://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight37laminography/index_html (consulté le 07 novembre 2017).

[PRO15] Proudhon, H., « Three dimensional study of deformation and fracture in polycrystalline materials: from synchrotron X-ray investigations to computational mechanics », Habilitation à Diriger des Recherches, MINES ParisTech, 2015.

Publications scientifiques

Publications avec comité de lecture

P.E. LEGER, M. SENNOUR, F. DELLORO, F. BORIT, A. DEBRAY, F. GASLAIN, M. JEANDIN, M. DUCOS, « Multiscale experimental and numerical approach to the powder particle shape effect on Al-Al_2O_3 coating build-up », Journal of Thermal Spray Technology, vol. 26, no. 7, p. 1445-1460, Oct. 2017.

P.E. LEGER, M. SENNOUR, F. DELLORO, F. BORIT, A. DEBRAY, F. GASLAIN, M. JEANDIN, M. DUCOS, « Porosity characterization through corrosion mechanisms determination in aluminum based cold spray coatings », pour être soumis à publication dans Corrosion Science, 2018.

P.E. LEGER, M. SENNOUR, F. DELLORO, F. BORIT, A. DEBRAY, F. GASLAIN, M. JEANDIN, M. DUCOS, « Enhancement of Al and Al2O3 particles interaction modelling in aluminum based cold spray coatings », pour être soumis à publication dans Surface and Coatings Technology, 2018.

Actes de congrès avec comité de lecture

P.E. LEGER, F. BORIT, N. FABREGUE, M. JEANDIN, M. DUCOS, « Influence of the powder characteristics on the microstructure and bond strength of cold-sprayed aluminum coating », in: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC '15), Shanghai, China, May 9-12, 2016, J. Jerzembeck et al., DVS Media GmbH, Düsseldorf, Germany, ISBN 978-3-87155-574-9, 2016, p.579-585.

M. JEANDIN, F. DELLORO, P.E. LEGER, V. BORTOLUSSI, M. SENNOUR, « Cold spray under the banner of thermal spray in the whirlwind of additive manufacturing », in: Proceedings of the 31st International Conference on Surface Modification Technologies (SMT31), V. Vitry et al. eds., July 5-7, 2017, Mons, Belgium.

M. DUCOS, M. JEANDIN, P.E. LEGER, P. RICHTER, J. KONDAS, « Advanced high pressure cold spray coatings and selected applications », in: Proceedings of 24th IFHTSE Congress, June 26-29, 2017, Nice, France.

Brevets

T. URIOS, A. FAGOT, P.E. LEGER, M. JEANDIN, M. DUCOS, demande de brevet PCT/IB2017/000816 : tôle revêtue de AlMg déposé par cold spray.

T. URIOS, A. FAGOT, P.E. LEGER, M. JEANDIN, M. DUCOS, demande de brevet PCT /IB2017/000818 : tôle revêtue de AlZn déposé par cold spray.

Résumé

Le principe de la projection dynamique par gaz froid ou « cold spray » repose sur la projection de particules de poudres convoyées par un gaz à des vitesses supersoniques vers un substrat. La déformation des particules à l'impact avec ce dernier permet la construction d'un dépôt. Ce procédé permet de conserver la microstructure des particules de poudre et de produire des dépôts peu poreux. Cette dernière caractéristique est essentielle dans le cadre d'applications anticorrosion. L'ambition de la thèse est de comprendre le rôle de la microstructure sur les mécanismes de corrosion marine d'un dépôt à base d'aluminium élaboré par cold spray. Pour atteindre cet objectif sont projetées des poudres à base d'aluminium (aluminium pur, alliages d'aluminium et mélanges avec ajout d'alumine) sur un substrat en acier. Les microstructures des dépôts sont étudiées jusqu'à l'échelle nanométrique (MET). L'adhérence des dépôts est mesurée par l'essai de plot collé. A partir des microstructures sont proposés plusieurs mécanismes de formation de la porosité dans un dépôt cold spray à différentes échelles. Une étude numérique par éléments finis complète cette analyse microstructurale. Grâce aux mesures de la vitesse (DPV-2000) et de la température (caméra thermique) d'impact des particules, les paramètres de nouveaux modèles matériau sont optimisés pour simuler le comportement de l'aluminium et de l'alumine à l'impact. De plus, plusieurs essais de corrosion marine (immersion et brouillard salin) sont conduits. L'étude des microstructures corrodées permettent d'établir différents mécanismes de corrosion du dépôt cold spray. Un lien entre la porosité du dépôt et son comportement en corrosion est notamment montré. Enfin, une première approche du transfert de technologie du procédé à l'échelle industrielle est décrite.

Mots Clés

Cold spray, revêtement, aluminium, alumine, poudre, porosité, simulation par éléments finis, MET, adhérence, corrosion marine.

Abstract

Cold spray process is based on spraying particles carried by a gas at a supersonic speed onto a substrate. Particle deformation during impact with the substrate creates a coating. This spraying process can retain particle microstructure and produce very dense coating. This property is crucial for anticorrosion applications. The aim of this work is to understand the effect of cold spray aluminum coating microstructure on marine corrosion mechanisms. To achieve this goal, several aluminum powders (including pure aluminum, aluminum alloys and mixtures with alumina) are sprayed onto a steel substrate. Coating microstructure is studied down to a nanoscale (TEM). The coating-substrate bond strength is determined using pull-off testing. From a thorough microstructure study, various mechanisms are proposed to explain multiscale porosity formation in coatings. A numerical study using finite elements modeling complements this microstructure analysis. From particle speed (DPV-2000) and temperature (thermal camera) measurements during impact, new material models are optimized to model aluminum and alumina behavior at particle impact. Moreover, corrosion tests are conducted (including immersion and salt spray tests). The study of corroded coating microstructures is used to identify corrosion mechanisms which occur in the coating. A relationship between coating porosity and its corrosion behavior is particularly brought into light. Finally, a first approach to a technological transfer of this process to an industrial application is proposed.

Keywords

Cold Spray, coating, aluminum, alumina, powder, porosity, finite element simulation, TEM, bond strength, marine corrosion.