

Thèse de doctorat



Université
de Limoges

Université de Limoges

ED 653 - Sciences et Ingénierie

IRCER : Institut de Recherches sur les Céramiques - UMR CNRS 7315

irCer

institut de recherche
sur les céramiques

Thèse pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Sciences des Matériaux

Élaboration de revêtements céramiques par projection cold spray : relation entre les caractéristiques des poudres et le rendement de dépôt

présentée et soutenue publiquement par

Dylan Chatelain

le vendredi 21 octobre 2022

Thèse dirigée par : Dr. Alain DENOIRJEAN, Dr. Fabrice ROSSIGNOL et Dr. Nicolas TESSIER-DOYEN

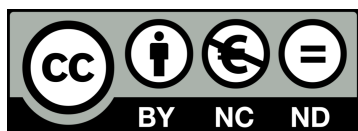
Jury :

Pr. Ghislaine BERTRAND,	INP Toulouse, France	Rapporteur
Pr. Bertrand JODOIN,	Faculty of engineering, University of Ottawa, Canada	Rapporteur
Pr. Jean-Marc HEINTZ,	INP Bordeaux, France	Examineur
Pr. Luca LUSVARGHI,	Universita di Modena e Reggio Emilia, Italie	Examineur
Dr. Vincent GUIPONT,	Centre des Matériaux, Mines Paristech, France	Examineur
Dr. Alain DENOIRJEAN,	IRCER, Limoges, France	Co-encadrant
Dr. Fabrice ROSSIGNOL,	IRCER, Limoges, France	Co-encadrant
Dr. Nicolas TESSIER-DOYEN,	IRCER, Limoges, France	Co-encadrant
Dr Francis TOURENNE,	Responsable Medicoat France, Etupes, France	Invité
Dr. José Manuel MARTIN,	CEIT IK4, San Sebastian, Espagne	Invité



Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France » disponible
en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Ghislaine Bertrand (Professeur des Universités à l'INP Toulouse) et Bertrand Jodoin (Professeur des Universités à Ottawa - Canada) d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse. Leurs remarques pertinentes m'ont permis de corriger plusieurs détails importants dans le document final. Je remercie également Luca Lusvardi (Professeur des Universités à Modène – Italie), Vincent Guipont (Chargé de recherches au CNRS à l'école des Mines de Paris) et le président de mon jury Jean-Marc Heintz (Professeur des Universités à Bordeaux) pour avoir participé aux intéressantes discussions lors de la soutenance. Enfin, merci à Francis Tourenne (Medicoat France) et José Manuel Martin (Professeur des Universités au centre de recherches CEIT IK4 San Sebastian – Espagne) pour leur présence lors de ma soutenance et leurs bienveillantes remarques.

Une thèse c'est trois ans (en général!). Trois ans cela paraît long au départ, mais cela passe si vite... Et il s'en passe des choses en trois ans. Des travaux et un manuscrit de thèse, certes, mais aussi la rencontre de personnes formidables, qui m'ont aidées à surmonter les hauts et les bas. Car pendant ces trois ans, il est évident qu'il y a eu des périodes de doutes, par le manque de résultats ou encore la crise sanitaire. Les échanges et les bons moments avec toutes les personnes du labo m'ont permis d'aller au bout de mes travaux, et je tiens à remercier quelques personnes en particulier. Je remercie pour commencer Philippe Thomas, directeur de l'IRCER pour son accueil au sein du laboratoire. Quel plaisir de travailler dans un institut dirigé par quelqu'un autant préoccupé par le bien-être de ses collaborateurs! Je dois avouer qu'un de mes gros regrets de ces trois années de thèse est de ne pas avoir pu faire ce match de foot tant attendu entre collègues! Qui sait, un jour peut-être...!

Je tiens à remercier tout particulièrement mes trois encadrants. La liberté et la confiance que vous m'avez donné pendant ces trois ans ont été extrêmement importantes pour moi, et m'ont permis je le pense de me dépasser et de mener à bien l'ensemble de mes recherches.

Fabrice, même si de par tes nombreuses fonctions tu avais peu de disponibilités, tu as toujours éclairé nos discussions lors des réunions de tes remarques pertinentes et parfois inattendues. Merci pour avoir partagé tes connaissances avec moi et pour avoir permis de rendre ces travaux plus robustes. Merci aussi pour ta sincérité à mon égard et pour tes valeurs, tant professionnelles que personnelles. Au plaisir de pouvoir partager d'autres moments avec toi comme à l'ECERS en Pologne, où nous avons bien mangé, mais aussi bien bu!

Nicolas, merci beaucoup pour tout le temps que tu as passé à mes côtés, tant pour les corrections d'articles et du manuscrit que pour les tâches administratives beaucoup plus barbantes. On en a passé du temps finalement aussi bien dans ton bureau qu'en salle de manips! Merci aussi pour ta bonne humeur, ton écoute, ta disponibilité et plein d'autres choses encore. Y compris aller au labo en catastrophe un samedi matin afin que je puisse avoir mon PC avec moi pour partir en conférence... Ça doit te rappeler quelques souvenirs!

Alain, que dire... Cela fait maintenant quelques années que tu suis mon parcours... Et il s'en est passé du temps depuis l'époque où on faisait des dépôts de cuivre sur bois pour s'amuser! Ce fut pour moi un réel plaisir de travailler avec toi et de pouvoir bénéficier de ton expertise dans le domaine de la projection thermique. Merci pour toutes ces anecdotes improbables, pour m'avoir transféré ce petit grain de folie et pour m'avoir

prouvé que transmettre c'est bien, mais le faire avec bonne humeur et le sourire c'est encore mieux. Je continuerai à conserver ce côté décalé dans la totalité de mes présentations à venir, quel que soit le domaine dans lequel je travaillerai!

Merci à Paule Denoirjean, Nicolas Pradeilles, Olivier Rapaud et Romain Lucas de m'avoir permis d'enseigner à l'IUT à leurs côtés pendant les deux dernières années de ma thèse. Ce fut pour moi un moyen de boucler la boucle, puisque j'ai moi-même commencé mon parcours à l'IUT. Aussi commencer à enseigner des matières que j'ai eu à l'époque et passer de l'autre côté en côtoyant d'une autre manière mes anciens profs a été une expérience extrêmement enrichissante, et j'espère pouvoir continuer ma carrière professionnelle dans cette voie. J'ai adoré transmettre mes connaissances et aider les étudiants à évoluer dans leur parcours universitaire. J'espère bien sûr ne pas les avoir trop traumatisés...

Merci également à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ces travaux : les ingénieurs ou techniciens, qui nous permettent d'être autonomes sur les manip, mais qui sont toujours prêts également à nous aider si besoin : Yann, Pierre, Patrice, Eloïse, Richard, Émeline, Marion, Julie, Étienne, Marina, Séverine, Sandra, Mickael, Patrice, Michael, Guillaume, Baptiste, etc. Le personnel administratif et technique, sans qui le labo ne pourrait évidemment pas tourner : Paméla, Cassandra, Élise, Chrystelle, Hélène, Béatrice, Nicolas, Stéphane, Jean-Philippe, Jean-Michel, etc. Les professeurs, maîtres de conférences et autres chercheurs du labo : Jérémie, Jean-René, Fabien, Chantal, Rémy, Vincent R, Olivier M, Olivier N, Jenny, Nicolas, Olivier R, Romain, Samuel, Sylvie, Vincent P, Corinne, Fred, Stéphane, Alan, Nicolas G, Alexandre, Gilles, Abid, etc. J'espère n'oublier personne...

Dans cette liste, je tiens en particulier à mettre en avant mes collègues de l'axe 2 : Geoffroy, ou l'homme le plus lent du monde! La force tranquille, l'as des extérieurs du pied ou encore le maître de la barbe soyeuse! Cela fait un petit moment qu'on se côtoie toi et moi, et j'espère que cela continuera à l'avenir. Nico, et tes blagues beaufs qui ont égayé nos journées au hall techno. Toujours à plaisanter, mais attention, gare à nous si on laisse traîner quelque chose ailleurs qu'à sa place! Simon G, l'homme à tout faire! Sans toi je ne sais pas comment le hall techno pourrait tourner! Toujours de bonne humeur et à l'inverse de Geo à 100 à l'heure! Francis, même si tu es une pièce rapportée de chez Safran, après tout personne n'est parfait...! Les discussions avec toi sont toujours intéressantes, et encore plus à Vienne avec nos amis de Prosit! Céline, Lucille, Maxence, les 3 infernaux! Que de bons moments passés avec vous tant au labo qu'en dehors autour de différentes soirées arrosées! Alberto, bien sûr qui m'a ouvert la voie et m'a appris énormément lorsque j'étais encore stagiaire de master. Merci beaucoup à toi.

Parmi mes collègues de l'axe 2, un en particulier mérite que l'on s'attarde sur son cas. Mon cher Simon B, mon grand compagnon de cabine! On en a passé des heures à échanger sciences, à bricoler des montages ou à dessiner des trucs sur Inkscape ou Freecad! Il est évident que sans toi les travaux de ce manuscrit ne seraient pas ce qu'ils sont! Sans t'en rendre compte, tu as contribué énormément à l'avancée de mes recherches, et je t'en remercie énormément! Tu as été un indéfectible support pendant ces 3 années et un ami très cher!

Pour terminer, je tiens à remercier tous les étudiants que j'ai eu le plaisir d'encadrer pendant ces trois années : Bastien, Manon, Sanaa et Romain, ce fut très agréable de travailler avec vous sur les projets de recherche Master. C'est juste dommage que le Covid ait perturbé les parties expérimentales chaque année. Mathieu, je termine par toi : mon premier stagiaire, ce n'est pas rien. Pour être honnête, je n'aurais pas pu rêver meilleur stagiaire : impliqué, sérieux, curieux, et surtout des skills dans de nombreux domaines

comme la pétanque, goal de foot ou les manèges à sensations fortes! C'est vraiment une fierté pour moi de voir que tu as l'air de suivre mon parcours et surtout que tu le fais avec brio! Je n'ai aucun doute sur le fait que tu vas trouver une thèse à l'issue de ton stage et que tu feras de l'excellent travail! Surtout ne change pas!

Maintenant que j'ai parlé de l'aspect professionnel, il convient de remercier également tous ceux avec qui j'ai pu passer du bon temps au labo et en dehors pendant toutes ces années.

Finalement être doctorant ou postdoc, c'est faire partie d'une grande famille. Merci à tous ceux que j'ai pu côtoyer pendant mes années au labo : Camille, Léna, Mariana, Lucas, Boris, Vincent, Marine, Florian, Paul, Tom, Antoine, Amélie, Laura, Emma, Bastien, Manon, Maxime C, Maxime B, Delphine, Rana, Céline, Maxence, Maxime G, Marion, Yves, Victor, Herbert, Daniel, Marwan, Fabien, Quentin, Lucie, Rémi, Hatim, Irving, Nicolas, Iñaki, etc. On en a passé des bons moments à jouer à la belote en salle de pause ou simplement à discuter tous ensemble lors des pauses le midi!

Évidemment, il est impossible de parler de ces moments de convivialité sans évoquer le formidable bureau RB064, aussi appelé « La cour des miracles ». En témoignent le nombre de noms sur la porte... Arthur, Micka, Elise, Simon, Martin, Mégane... Il est impossible que mes meilleurs souvenirs au labo puissent être avec d'autres personnes que vous... Entre les post it, les photos, les musiques en boucle (coucou Gandalf), les dessins sur le tableau, les bêtises dès que l'un de nous s'absentait, les fous rires... Je pourrais en parler pour au moins aussi long que le manuscrit! Aussi je vais me restreindre un peu...

Mégane, la première des invités récurrents! Tes dessins, tes chansons ou encore tes horoscopes ont rythmé nos journées. Pas toujours facile de se concentrer, mais qu'est-ce qu'on a pu rigoler! Merci à toi!

Martin, l'invité récurrent presque devenu parasite! Dire que tu avais élu domicile chez nous est un bel euphémisme! Ceci dit tu l'as payé en oubliant plusieurs fois de verrouiller ton ordinateur... Erreur de débutant... Merci pour tous ces bons moments et pour toutes ces branlées que tu as pris à TTA!

Micka, le plus fou de tous sans aucun doute! Eh oui, c'est bien toi qui a ce statut! L'as des lancers à 3 points entre les deux poubelles et du cassage de porte, mais aussi de l'amabilité! Hein quoi qu'est-ce qu'elle dit Chantal? Ouais voilà ça! Dire que j'ai failli soutenir avant toi... Pas facile de travailler avec un voisin pareil hein... Mais merci à toi pour tous ces fous rires!

Élise, Simon, je vous associe puisqu'au bureau vous étiez plus calmes, mais que de bons moments passés avec vous et notamment pendant le couvre-feu... « Bon les gars on fait quoi? On va chez Dylan? Allez c'est parti! » Que de soirées avec vous deux à rigoler, bien manger, bien boire et faire des tonnes de jeux rythmés au bruit de Titanic à la flûte ou Celebration... Simon doit encore en avoir des frissons... Merci à vous, vous avez été très importants pour moi pendant ces dernières années, et le serez encore je l'espère dans les années à venir.

Arthur... On commence à avoir fait un paquet de chemin ensemble hein? Depuis la licence, le master, en passant par la ligue de foot, l'Irlande, Londres, le Portugal... Quelle surprise de découvrir lors de mon premier jour au labo que je me retrouve encore une fois lié à toi en étant dans le même bureau... Merci à toi pour tout, tant pour ta bonne humeur, ta bienveillance, que pour me botter le cul lorsque j'en ai besoin... Et tu es bien placé pour savoir que c'est souvent! J'espère qu'on aura encore l'occasion de partager beaucoup ensemble, à grosses doses de rires, de randonnées, d'apéros, de vacances ou que sais-je... Surtout reste comme tu es!

L'avantage de faire une thèse, c'est que cela permet de faire des rencontres au-delà du

labo. Et d'autant plus depuis qu'un formidable événement existe : les Journées d'Échanges des Doctorants autour de l'Interdisciplinarité ou plus simplement JEDI. Si je suis fier de ma thèse, je suis fier aussi d'avoir participé à la création de cet événement si fédérateur au sein de l'université. Il a permis à tellement de gens de se rencontrer, de travailler ensemble, et aussi d'ouvrir les yeux sur l'intérêt de l'interdisciplinarité. Chaque domaine peut apporter aux autres et échanger entre nous est la clé de tout. Je tiens donc à remercier tous les gens que j'ai rencontré grâce à l'organisation de cet événement : Milène, Rachel, Juliette, Roua, Eduard, Julien, Jimmy, etc. Citer tout le monde prendrait trop de temps. . .

Parmi les gens que j'ai rencontré, mention spéciale à tous ceux qui ont fait partie de l'organisation : Stecy, Julie, Aurélien, Sylvestre, Issoufou, Thomas, Paul, Léa, Cédric, Arthur, et bien sûr quelqu'un qui lui aussi mérite quelques lignes à lui seul : Valentin. Toi, tes blagues pourries et ton comique de répétition. . . Pourquoi les bélugas n'ont pas d'enfants? Je laisse aux lecteurs le plaisir de répondre à cette question. . . Je ne pense pas qu'une seule personne que je connaisse ignore la (les) réponses grâce à toi. . . Tu as été depuis 1 an et demi une des personnes avec qui j'ai partagé le plus, et quelque chose me dit que peu importe où nous travaillerons plus tard, nous continuerons d'une certaine manière à aller dans la même direction. Même si tu n'es qu'un imbécile, merci à toi pour tous ces bons moments!

Viennent ensuite les moments de la vie privée, qui m'ont eux aussi permis de m'épanouir et donc d'être au top dans ma vie pour pouvoir performer au laboratoire. Merci à tous ceux de l'escalade pour leur gentillesse, leur bienveillance, les bons moments : Martin, Simon, Élise, Anna, Sonia, Raph, Pierrot, Will, Abel, Ricardo etc. Merci à tous ceux du Bayern de Monique : Andi, Daniel, François, Maël, Thomas, Joseph, Oualid, Tom, Alex, Ricardo, Arthur, etc. On l'a quand même gagnée cette première ligue! Merci à mes anciens collègues d'Alinéa, avec qui j'ai passé de si bons moments à l'époque et encore maintenant : Juliette, Elie, Clément, Amélie, Lucas, etc. Merci à tous ceux que j'ai rencontré ces dernières années et qui rendent chaque journée plus belle que la précédente : Luna, Julie, Erin, Daniel, Gloria, Will, Audrey, Mate, Kenza, Andi, Marine, Anaïs, etc.

Parmi vous un mérite lui aussi quelques mots : ce bon vieux Richie Boy, mon cher Mexicon, qui se laisse malgré lui entraîner en vadrouille assez facilement! La première fois c'était en Autriche, mais nul doute qu'il y en aura d'autres!

Merci à tous les étudiants que j'ai pu côtoyer! C'est un plaisir pour moi de vous voir réussir vos études les uns après les autres et trouver une place en thèse ou en entreprise. Je pense notamment à Mathieu, Oihan, Pierre-Loup, Thomas, Meryem, Lucien, Nathan, et toute la clique!

Roberta, même si notre relation a été tumultueuse, nous avons partagé tout de même beaucoup de très bons moments, je te remercie pour tout cela, et je te souhaite le meilleur pour la suite de ta vie tant professionnellement que personnellement.

Enfin, s'il y a bien des personnes sans qui je ne serais pas arrivé là, je pense que c'est bien ma famille. Merci à tous, vous avez été un soutien exceptionnel quelles qu'aient pu être les étapes de ma vie : Pépé Jacques, Mémé Odette, Mémé Monique, Tata Joëlle, Tata Marilyne, Tonton Jean-Pierre, Laurence, etc. pour ne citer que vous. Ce que vous m'avez offert depuis toujours, c'est une réelle chance, j'en ai conscience.

J'ai une pensée particulière pour mon Pépé Robert, qui aurait été très fier je pense de l'homme que je suis devenu. J'aurais aimé qu'il soit là pour me voir aujourd'hui.

Julie, Nico, Franck, plus que des cousins, vous êtes des frères et sœur pour moi. Vous êtes tous trois des personnes exceptionnelles sur qui j'ai toujours pu compter. Nous avons grandi ensemble et nous ne nous sommes pas dirigés dans les mêmes voies mais nous

avons toujours su garder cette complicité qui nous est cher. Des jeux chez pépé et mémé, nous sommes passés aux voyages ensemble, aux soirées, ponctués toujours par les formidables fêtes de famille pour tous se retrouver. Et quel bonheur de voir le petit Théo rejoindre désormais la famille et faire le bonheur de tous. Merci à vous.

Papa, maman, je vous dois tout... Depuis toujours vous avez cherché à me transmettre des valeurs qui vous semblaient importantes : travailler bien sûr pour réussir, mais surtout des valeurs comme le respect, la famille, la bienveillance, l'entraide. Je pense pouvoir sans prétention dire que j'ai fait un beau parcours, en laissant en général bonne impression partout où je suis passé, et cela c'est à vous que je le dois. Vous m'avez toujours soutenu, que ce soit financièrement ou moralement, et je ne vous remercierai jamais assez pour cela. Ce succès, c'est aussi le vôtre. Vous pouvez être fiers de vous.

Valentin ou cher Valoche, que dire à ton sujet... Tu es une des personnes les plus importantes pour moi, et je suis fier de la personne que tu es en train de devenir. Cela fait chaud au cœur de te voir si heureux depuis ton emménagement à Bourges. J'espère juste que tu ne vas pas te mettre de pression pour faire "aussi bien que moi". Quel que soit le parcours que tu feras, que tu fasses d'aussi longues études ou pas, quelles que soient tes décisions, ce sera aussi bien que moi, et ça j'en suis convaincu. Merci à toi d'être comme tu es, drôle très souvent sans le faire exprès. Même si parfois tu m'exaspères à être tout le temps dans la Lune, tu es une personne formidable qui m'a beaucoup aidé pour devenir ce que je suis aujourd'hui. Merci.

Enfin, Marie, voilà bientôt un an que tu es arrivée dans ma vie, et je dois dire que je ne m'attendais pas une telle rencontre. En un an, nous avons déjà partagé beaucoup aussi bien à Limoges qu'à Paris, en Angleterre, dans le sud et bientôt partout ailleurs. Merci pour ton soutien, pour m'avoir redonné confiance ou m'avoir remotivé lorsque j'en avais besoin. Merci pour t'être autant investie dans ma soirée de thèse, qui a été un grand succès en grande partie grâce à toi. Merci pour ta présence, tes petites attentions, tes excellents muffins, et tout le reste, puisqu'il est impossible de tout citer. Et merci surtout de me supporter au quotidien, chose qui n'est pas si simple...

Du fond du cœur, merci à tous.

Dylan

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	5
1.1 Généralités et contexte	7
1.2 Paramètres clés de la projection Cold Spray	15
1.3 Mécanismes mis en jeu à l'impact	26
1.4 Exemples de revêtements réalisés par Cold Spray et applications	38
1.5 Conclusions	46
2 Matériaux et Méthodes	49
2.1 Équipements utilisés pour la projection Cold Spray	50
2.2 Techniques de caractérisation	61
2.3 Caractéristiques des différents lots de poudre	64
2.4 Influence du traitement thermique	73
2.5 Comparaison des caractéristiques des trois poudres	77
2.6 Conclusions	81
3 Projection de granules individuels et mesures de vitesse	85
3.1 Observation des granules après projection	86
3.2 Caractérisation des splats en coupes préparées au FIB	89
3.3 Mesures de vitesse en HPCS	92
3.4 Mesures de vitesse en LPCS	97
3.5 Dispersion des mesures et traitement des données	101
3.6 Distance de tir et pression : création d'abaques	103
3.7 Conclusions	111
4 Optimisation des paramètres et caractérisations des dépôts	115
4.1 Points communs aux expériences de projection	117
4.2 Cold Spray Haute Pression (HPCS)	120
4.3 Cold Spray Basse Pression (LPCS)	127
4.4 Projection d'hydroxyapatite sur titane	134
4.5 Projection d'hydroxyapatite sur PEEK	140
4.6 Optimisation de la géométrie de la buse	149
4.7 Résultats de la projection de zircone et d'yttrine	151
4.8 Conclusions	153
5 Le Cold Spray sous vide : analogie avec l'Aerosol Deposition	157
5.1 Contexte	158
5.2 Élaboration et observation des splats	160
5.3 Caractérisation des splats en coupes préparées au FIB	162

5.4 Mesures de vitesse	165
5.5 Comparaison des revêtements obtenus sous air et sous vide	167
5.6 Conclusions	177
Conclusion	181
A Interface de programmation robot	i
B Analyses normées des poudres par le CRITT	iii

Liste des figures

1	Logo du projet CERASOL	1
1.1	Principe général de la projection thermique	7
1.2	Nombre de publications par an associé au CS (source ScienceDirect)	9
1.3	Schéma de principe du HPCS (a) et du LPCS (b)	10
1.4	Comparaison des gammes de températures et de vitesses pour les grandes classes de procédés de projection thermique	13
1.5	La chimie c'est cool mais dangereux! [33]	15
1.6	Nombre de Mach en fonction de la température pour 3 vitesses de particules [35]	17
1.7	Ralentissement des particules en fonction du nombre de Mach [35]	17
1.8	Évolution du nombre de Mach en fonction du ratio d'expansion pour plusieurs ratio de chaleur [37]	18
1.9	Profil de la tuyère de Laval et évolution des propriétés associées	18
1.10	Buse type de Laval en coupe	19
1.11	Évolution du profil de vitesse en fonction de l'épaisseur de la couche limite	20
1.12	Schématisation des trois zones dans lesquelles agit l'onde de choc produite par un jet supersonique, adapté des travaux de Grujicic <i>et al.</i> [37]	21
1.13	Modélisation de l'onde de choc formée par le jet supersonique en fonction de la distance de tir [47]	22
1.14	Représentation du noyau supersonique de la tuyère [47]	23
1.15	Gamme de vitesse adaptée pour se situer dans la fenêtre de dépôt en CS, adapté des travaux de Schmidt <i>et al.</i> [50]	24
1.16	Comparaison de la vitesse des particules en fonction de leur masse volumique [47]	25
1.17	Impact d'une particule ductile par cold spray	27
1.18	Phénomènes d'enroulement des particules et du substrat, créant une meilleure cohésion	28
1.19	Étape de construction d'un dépôt ductile couche par couche	29
1.20	Fragmentation d'une particule céramique en fonction de la vitesse et de la taille [81]	31
1.21	Fenêtre de dépôt en taille et en vitesse adapté des travaux de [81]	32
1.22	État de la poudre agglomérée à différents niveaux d'échelle	33
1.23	Schématisation de l'impact et la fragmentation d'un granule de poudre aggloméré individuel	34
1.24	Schématisation de la construction par cold spray d'un dépôt de poudre dont le comportement est fragile	36
1.25	Schéma de principe de l'ADM	37
1.26	Exemple de revêtement CS pour protéger contre la corrosion [91]	39
1.27	Exemple de l'impression 3D d'une pièce via le CS [27]	40

1.28 Exemple de pièce endommagée réparée via CS [96]	40
1.29 Exemple de dépôt métallique avec ajout de particules céramiques [97]	41
1.30 Exemple de dépôt métallique avec une proportion maximale de SiC de 20% [62]	42
1.31 Images MEB de revêtements TiO ₂ sur Fe à 20°C (a), 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d)	43
1.32 Images MEB des revêtements obtenus avec : (a) HA-Ag 20/PEEK 80; (b) HA-Ag 40/PEEK 60; (c) HA-Ag 60/PEEK 40; (d) HA-Ag 80/PEEK 20 [106]	44
1.33 Morphologie en vue de dessus de splats d'HA sur TA6V et sur alliage aluminium [108]	44
1.34 Revêtements obtenus par Vilardell <i>et al.</i> (a) HA nanocristalline agglomérée; (b) HA microcristalline frittée [110]	45
1.35 Différence de compaction entre (a) le bas du dépôt et (b) le haut du dépôt [112]	45
1.36 Dépôts en coupe d'HA sur différents substrats (GA : Green Agglomerates; AS : Agglomerates Sintered) [51]	46
2.1 Éléments principaux du dispositif HPCS Impact spray system 5/11 (société Impact)	50
2.2 Schéma en coupe du pistolet Impact haute pression	51
2.3 Double distributeur de poudre Impact	52
2.4 Le dispositif HPCS installé dans la cabine de projection au laboratoire IRCER	53
2.5 Équipement de basse pression Dycomet	53
2.6 Le LPCS SEKOVA dans la cabine de projection de l'IRCER	54
2.7 Principe de fonctionnement du pistolet flamme DS8000 équipé de la buse pour polymères SSM40	55
2.8 Principe de fonctionnement de la torche triplex	56
2.9 Système de caméra Hi-watch	57
2.10 Schéma de fonctionnement du dispositif hi-watch	57
2.11 Cabine de sablage en surpression disponible à l'IRCER	59
2.12 Exemple de texturation laser; de gauche à droite : microscopie optique d'un échantillon texturé au laser; zoom sur un des creux; schéma de la zone texturée	60
2.13 Schéma de principe de l'atomisation séchage	65
2.14 Comparaison entre les différentes techniques de préparation et/ou de mise en forme des poudres	66
2.15 Images MEB des poudres Nanoe; (a-b) zircone yttrée; (c-d) yttrine	67
2.16 Diagramme DRX des poudres Nanoe	67
2.17 Distribution volumique en taille de particules des poudres de Nanoe (a) ZrO ₂ ; (b) Y ₂ O ₃	68
2.18 Images MEB de : (a) H; (b) H_900_24	69
2.19 Images MET de H	69
2.20 Images MET de H_900_24	70
2.21 DRX de : (a) H; (b) H_900_24	70
2.22 Granulométrie de : (a) H; (b) H_900_24	71
2.23 Résultats BET pour l'ensemble des TT réalisés	74
2.24 Analyses DRX pour l'ensemble des TT réalisés	74
2.25 Images MEB de la poudre H_700_24	75
2.26 Image MET de la poudre H_700_24	76

2.27 Distribution volumique des granules après traitement thermique à 700°C pendant 24h	76
2.28 Comparaison des 3 poudres au MET (x15 000)	78
2.29 FTIR des poudres H, H_700_24 et H_900_24	78
2.30 ATG des trois poudres d'HA	79
2.31 Essais de compaction sur les poudres	80
2.32 Essais brésilien	81
3.1 Cinématique robot de l'impact d'un granule seul sur le substrat	86
3.2 Splats obtenus en HPCS (a-d) H; (b-e) H_700_24; (c-f) H_900_24	87
3.3 Splats obtenus en LPCS (a-d) H; (b-e) H_700_24; (c-f) H_900_24	88
3.4 Images obtenues avec le MEB FIB en vue de dessus avant enlèvement de matière	89
3.5 Images obtenues avec le MEB FIB pour la poudre H	90
3.6 Images obtenues avec le MEB FIB pour la poudre H_700_24	90
3.7 Images obtenues avec le MEB FIB pour la poudre H_900_24	90
3.8 Mise en évidence de l'interface entre plusieurs granules	92
3.9 Mesures de vitesse en fonction de la pression pour différentes distances de tir	93
3.10 Mesures de vitesse en fonction de la distance de tir pour différentes pressions	94
3.11 Mesures de vitesse en fonction de la température du gaz procédé	95
3.12 Schéma des différentes positions possibles pour l'injecteur	96
3.13 Mesures de vitesse en fonction de la position de l'injecteur	96
3.14 Mesures de vitesse en LPCS en fonction de la distance de tir, de la température, et du débit de gaz procédé	98
3.15 Traces détectées en basse pression avec l'Hi-watch	99
3.16 Répartition des granules au sein du jet	99
3.17 Distribution radiale en vitesse en fonction de la position des granules dans le jet	99
3.18 Distribution en taille des granules en fonction de leur position dans le jet . .	100
3.19 Distribution en vitesse en fonction de la taille des granules	100
3.20 Valeurs de mesures erronées à l'Hi-watch	101
3.21 Vitesses des granules en fonction de la position de l'injecteur et de la température après correction	102
3.22 Vitesses des granules après réduction de la distribution granulométrique . .	102
3.23 Vitesses des granules en fonction de la distance de tir et de la pression avec et sans barres d'erreurs	103
3.24 Abaque de vitesse (m/s) des granules en fonction de la pression et de la distance de tir	104
3.25 Revêtements obtenus en suivant l'abaque de vitesse	105
3.26 Abaque d'énergie cinétique (J) des granules en fonction de la pression et de la distance de tir	107
3.27 Images MEB des poudres d'alumine et de zirconne yttrée utilisées	108
3.28 Distribution granulométrique des poudres d'alumine et de zirconne yttrée utilisées	109
3.29 Mesures de vitesse des poudres d'alumine et de zirconne yttrée	109
3.30 Abaque d'énergie cinétique (J) pour l'HA (noir) et l'alumine (rouge)	110
3.31 Abaque d'énergie cinétique (J) pour l'HA (noir) et la zirconne yttrée (bleu) .	111
4.1 Comparaisons entre les diagrammes de DRX des poudres et des dépôts . . .	119

4.2	Offset en Z du robot respectivement dans le cas d'un recouvrement de 50% et 0%	120
4.3	Résultats des dépôts obtenus en HPCS avant optimisation des paramètres	121
4.4	Résultats des dépôts obtenus en HPCS après optimisation des paramètres	123
4.5	Résultats des dépôts obtenus avec le mélange de poudre 50/50	124
4.6	Diagramme de DRX des dépôts obtenus avec le mélange de poudre 50/50	124
4.7	Résultats des dépôts de H_900_24 obtenus avec la sous-couche de H, avec et sans consolidation thermique	125
4.8	Diagramme de DRX des dépôts de H_900_24 obtenus avec la sous-couche H	126
4.9	Comparaison des dépôts obtenus en LPCS avec variation du débit de gaz procédé	128
4.10	Comparaison des dépôts obtenus en LPCS avec variation de la température	129
4.11	Comparaison des dépôts de poudre H obtenus en LPCS pour différents pas (mm) à distance de tir constante (50 mm)	131
4.12	Modification du pas et de la distance de tir entre les couches	131
4.13	Croisement du pas sans recouvrement	132
4.14	Croisement du pas sans recouvrement (4 couches)	132
4.15	Projection des autres poudres HA en LPCS	134
4.16	Images MEB de la poudre Ti utilisée pour réaliser la sous-couche en haute pression	135
4.17	Images MEB des sous-couches de titane obtenues par CS et APS	136
4.18	Dépôts HA obtenus sur sous-couche Ti déposée en CS	137
4.19	Dépôts obtenus avec la poudre H sur sous-couche Ti déposée en APS	138
4.20	Dépôts obtenus avec la poudre H_700_24 sur sous-couche Ti déposée en APS	139
4.21	Dépôts obtenus avec la poudre H_900_24 sur sous-couche Ti déposée en APS	140
4.22	Dépôts obtenus avec H_700_24 sur PEEK massif	141
4.23	Images MEB de la poudre PEEK utilisée pour réaliser les sous-couches	142
4.24	Images en microscopie optique des sous-couches PEEK en FS et APS	143
4.25	Comparaison en DRX de la poudre de PEEK à ses dépôts FS, APS et au massif	144
4.26	Comparaison des dépôts d'HA obtenus sur sous-couche PEEK réalisées par FS (haut) et APS (bas), (a), (b) et (c) correspondant aux conditions de tir (<i>cf</i> début de section)	145
4.27	Comparaison des dépôts d'H obtenus sur sous-couche PEEK réalisées en FS (en haut) et sur TA6V (en bas), (a), (b) et (c) correspondant aux conditions de tir (<i>cf</i> début de section)	146
4.28	Comparaison des dépôts d'H_700_24 obtenus sur sous-couche PEEK réalisées en FS (en haut) et sur TA6V (en bas), (a), (b) et (c) correspondant aux conditions de tir (<i>cf</i> début de section)	147
4.29	Comparaison des dépôts d'H_900_24 obtenus sur sous-couche PEEK réalisées en FS (en haut) et sur TA6V (en bas), (a), (b) et (c) correspondant aux conditions de tir (<i>cf</i> début de section)	148
4.30	Création d'un bouchon à l'intérieur de la buse en LPCS	149
4.31	Buse fournie avec le LPCS	149
4.32	Schéma de principe de l'injection de biais	150
4.33	Dépôts obtenus avec la poudre de zircone yttrée	151
4.34	Comparaison des diagrammes de DRX des dépôts obtenus avec la poudre de zircone yttrée	152
4.35	Dépôts obtenus avec la poudre d'yttrine	152

5.1	Enceinte à atmosphère contrôlée du CDM	159
5.2	Images MEB des splats obtenus sous air et sous vide à faible grossissement	161
5.3	Images MEB des splats obtenus sous air et sous vide à fort grossissement	161
5.4	Splats d'HA après CS sous vide et avant enlèvement de matière au FIB	162
5.5	Images obtenues avec le MEB FIB pour les splats de H sous air et sous vide	163
5.6	Images obtenues avec le MEB FIB pour les splats de H_700_24 sous air et sous vide	163
5.7	Images obtenues avec le MEB FIB pour les splats de H_900_24 sous air et sous vide	163
5.8	Évolution de la porosité au sein d'un splat de H_900_24 obtenu sous vide	164
5.9	Mesures de vitesse effectuées sous air au CDM à différentes pressions	165
5.10	Schéma du système positionné devant la caméra pour empêcher le dépôt de poudre sur l'objectif	166
5.11	Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H (conditions 1, 2 et 3 - tableau 5.4)	168
5.12	Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H (conditions 4 et 5 - tableau 5.4)	169
5.13	Diagrammes DRX des dépôts obtenus avec H sous air et sous vide	169
5.14	Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H_700_24 (conditions 1, 2 et 3 - tableau 5.4)	170
5.15	Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H_700_24 (conditions 4 et 5 - tableau 5.4)	170
5.16	Diagrammes DRX des dépôts obtenus avec H_700_24 sous air et sous vide	171
5.17	Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H_900_24 (conditions 1, 2 et 3 - tableau 5.4)	171
5.18	Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H_900_24 (conditions 4 et 5 - tableau 5.4)	172
5.19	Diagrammes DRX des dépôts obtenus avec H_900_24 sous air et sous vide	172
5.20	Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur aluminium et PEEK massif (conditions 6 & 7 - tableau 5.6)	174
5.21	Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur sous-couche PEEK déposées par APS (1 passage - condition 8 - tableau 5.6)	175
5.22	Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur sous-couche PEEK déposées par APS (2 passages - condition 9 - tableau 5.6)	175
5.23	Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur sous-couche PEEK déposées par FS (1 passage - condition 10 - tableau 5.6)	176
5.24	Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur sous-couche PEEK déposées par FS (2 passages - condition 11 - tableau 5.6)	177
A.1	Station LPCS utilisée pour la programmation lors des expérimentations	i
A.2	Déclaration des variables dans un programme robotstudio	ii
A.3	Exemple de programme en translation classique	ii
B.1	Analyses du CRITT pour la poudre H	iv
B.2	Analyses du CRITT pour la poudre H_700_24	v
B.3	Analyses du CRITT pour la poudre H_900_24	vi

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des propriétés des gaz utilisés en projection thermique	10
1.2	Récapitulatif des avantages et inconvénients du CS	12
1.3	Évolution du ratio d'expansion optimal à autres paramètres fixés	19
1.4	Propriétés du revêtement en fonction des paramètres de projection	25
2.1	Propriétés de plusieurs substrats utilisés dans ces travaux	58
2.2	Paramètres de rugosité obtenus en fonction du sable utilisé pour du TA6V .	59
2.3	Norme ISO 4288	64
2.4	Nomenclature des poudres	66
2.5	Propriétés des poudres Nanoe	68
2.6	Comparaison entre les propriétés de la poudre non traitée et la poudre traitée thermiquement à 900°C pendant 24h	71
2.7	Résultats des analyses réalisées par le CRITT	72
2.8	Comparaison entre les propriétés de la poudre non traitée et celles des poudres traitées thermiquement	75
2.9	Résultats des analyses réalisées par le CRITT pour la poudre traitée à 700°C pendant 24h	77
3.1	Paramètres de tir utilisés lors de la réalisation des splats en HPCS	87
3.2	Paramètres de tir utilisés lors de la réalisation des splats en LPCS	88
3.3	Taille moyenne des cristallites avant et après dépôt	91
3.4	Porosité mesurée par ImageJ au sein des splats d'HA	91
3.5	Paramètres de tir utilisés pour les mesures de vitesse en HPCS	93
3.6	Correspondance entre la position réelle de l'injecteur et les données du graphe	96
3.7	Paramètres de tir utilisés pour les mesures de vitesse en LPCS	97
3.8	Conditions de mesures approfondies	98
3.9	Comparaison de la distribution en taille des granules avant et pendant le tir	101
3.10	Conditions de tir pour réaliser l'abaque de vitesse des granules	103
3.11	Conditions de tir pour vérifier le fonctionnement de l'abaque	105
3.12	Propriétés de l'alumine et de la zircone yttrée utilisées pour comparaison avec l'abaque	108
3.13	Conditions de tir pour réaliser les mesures de vitesse avec l'alumine et la zircone yttrée	108
4.1	Paramètres de tir utilisés lors de la première campagne	120
4.2	Paramètres de tir utilisés après optimisation des paramètres de tir	122
4.3	Paramètres de tir utilisés en LPCS pour optimiser le débit de gaz procédé . .	127
4.4	Paramètres de tir utilisés en LPCS pour optimiser la température	129
4.5	Paramètres de tir utilisés en LPCS pour optimiser la cinématique robot . . .	130
4.6	Paramètres de tir utilisés en LPCS pour tester les autres poudres d'HA	133

4.7	Paramètres de tir utilisés en HPCS pour réaliser la sous-couche Ti	135
4.8	Mesures de rugosité pour les sous-couches Ti obtenues par CS et APS	136
4.9	Paramètres de tir utilisés en LPCS les dépôts d'HA sur titane	137
4.10	Paramètres de tir utilisés en LPCS pour les dépôts d'HA sur titane (sous-couche APS)	138
4.11	Conditions de tir utilisées avec le LPCS pour les dépôts sur sous-couche titane (déposée en APS)	138
4.12	Paramètres de tir utilisés en LPCS pour les dépôts sur PEEK massif	141
4.13	Paramètres de tir utilisés en FS et APS pour obtenir les sous-couches PEEK sur TA6V	143
4.14	Paramètres de rugosité mesurés sur les sous-couche PEEK FS et APS	144
4.15	Paramètres de tir utilisés en LPCS pour les dépôts d'HA sur sous-couche PEEK	145
4.16	Paramètres de tir utilisés en LPCS pour les dépôts de ZrO_2 et Y_2O_3	151
5.1	Paramètres de tir utilisés lors de la réalisation des splats en LPCS sous air et sous vide au CDM	160
5.2	Porosité mesurée par ImageJ au sein des splats d'HA sous air et sous vide	164
5.3	Taille moyenne des cristallites avant et après dépôt, sous air et sous vide	165
5.4	Conditions de tir utilisées avec le LPCS pour les dépôts sous air et sous vide au CDM	167
5.5	Paramètres de tir utilisés lors de la première campagne sous air et sous vide au CDM	168
5.6	Conditions de tir utilisées avec le LPCS pour les dépôts sous vide sur autres substrats au CDM	173
5.7	Paramètres de tir utilisés lors de la campagne sous vide sur autres substrats au CDM	174

Introduction générale

« Sometimes you gotta run before you can walk. »

Tony Stark

Bien que récemment découvert dans les années 1990, la projection Cold Spray (CS) est une technologie de plus en plus utilisée dans le domaine de la projection thermique. Elle s'illustre en comparaison aux procédés plus conventionnels, par des revêtements élaborés présentant des propriétés singulières grâce à l'utilisation d'une forte énergie cinétique à l'impact au lieu d'imposer un changement d'état de la matière sous la forme de gouttelettes liquides à très haute température. Une densité élevée, l'absence d'oxydation et de réaction chimique à l'interface entre le dépôt et le substrat ainsi que la conservation des caractéristiques intrinsèques de la poudre initiale (taille moyenne des grains, morphologie) comme de celles du substrat sont les principaux avantages du procédé CS.

Historiquement, il s'agit d'un procédé réservé aux matériaux à comportement mécanique ductile présentant une déformation importante à l'impact. Cependant, depuis une quinzaine d'années, de nombreuses équipes de chercheurs ont élargi le spectre d'utilisation de cette technologie à la projection de matériaux céramiques.

Ce travail de thèse vise à répondre à cette problématique spécifique qui concerne la réalisation de revêtements céramiques en utilisant le cold spray (CS), et s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche plus élargi financé par l'Agence Nationale de la Recherche : CERASOL (ANR-19-CE08-0009). CERASOL est l'acronyme de Poudres agglomérées pour des revêtements épais CERAmiques par projection dynamique à l'état SOLide [1]. En plus du laboratoire IRCER (UMR 7315), ce projet implique l'école des mines de Paris ainsi que les deux entreprises que sont Medicoat et Nanoe.



FIGURE 1 – Logo du projet CERASOL

Le but de cette collaboration est d'étudier en laboratoire l'aptitude à la projection par CS de lots de poudres céramiques industrielles et ce en utilisant différents équipements CS opérant à haute et à basse pression. Les résultats des travaux présentés dans ce manuscrit sont complémentaires à ceux obtenus par Geoffrey Céleste, doctorant à l'école

des Mines de Paris en parallèle sur la même période. Les enjeux scientifiques d'intérêt abordés sont les suivants :

- Optimiser la préparation des poudres avant projection ainsi que les conditions de traitement thermique pour favoriser l'obtention de dépôts viables;
- Démontrer une potentielle relation entre la morphologie des poudres de départ et la qualité de l'interface revêtement/substrat;
- Comprendre et maîtriser les mécanismes mis en jeu au cours de l'impact des particules projetées sur un substrat métallique rugueux;
- Transposer les résultats obtenus à d'autres types de matériaux céramiques.

L'école des Mines de Paris [2], et plus précisément le Centre des Matériaux (CDM), est au même titre que l'IRCER une unité mixte de recherche liée au CNRS (UMR 7633). Elle a pour vocation de développer des activités de recherche et de formation. Ses domaines de compétences concernent les matériaux et la simulation numérique. Le laboratoire possède aussi un équipement de Cold Spray original qui permet d'effectuer des essais sous atmosphère contrôlée ou sous vide, ainsi qu'une expertise dans la mesure de l'adhérence de dépôts par choc laser appelée LASAT (LAsEr Shock Adhesion Test) [3], [4].

Medicoat est une société spécialisée dans la projection thermique qui a vu le jour en 1989 [5] et possède une accréditation conforme à la norme ISO 13485 qui concerne les dispositifs médicaux depuis 2010. Son domaine de compétences s'étend de la production de lots de poudres optimisés à usage médical à la réalisation et à l'optimisation de revêtements pour des industriels. Les poudres qui respectent des normes ISO (13779) et ASTM (1185 et 1088) sont destinées à des applications dans le domaine du biomédical et concernent essentiellement des matériaux à base de titane et d'HydroxyApatite (HA). En outre, l'entreprise propose également ses propres systèmes de projection, s'échelonnant du plasma aux technologies sous vide en passant par le CS et l'HVOF (High Velocity Oxy Fuel).

Nanoe est une entreprise fondée en 2008 [6] spécialisée dans l'élaboration de nanopoudres céramiques destinées à la production de pièces céramiques techniques de hautes performances. Ses principaux produits sont l'alumine et la zircone yttrée, céramiques très largement employées dans l'industrie. Les poudres commercialisées concernent des pièces céramiques aussi bien par projection thermique sous forme de couches qu'en frittage conventionnel. Nanoe possède également une expertise dans la fabrication de filaments céramiques destinés à la technologie d'impression 3D FDM (Fused Deposition Modeling).

L'objectif principal des travaux présentés dans ce manuscrit est notamment de corrélérer la morphologie des poudres, modifiée par différents traitements thermiques, au rendement de dépôt, mais aussi à l'adhérence ou encore à l'épaisseur obtenue pour les revêtements. Plus spécifiquement, le matériau le plus utilisé est l'HA ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), mais quelques expérimentations ont aussi été menées avec d'autres céramiques comme la zircone yttrée, l'alumine ou encore l'yttrine.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- Le premier expose brièvement le contexte de ces travaux, et notamment la place du CS dans la famille plus large des procédés dits de projection thermique. Par la suite, les paramètres clés de cette technique sont expliqués et notamment les phénomènes d'accélération qui ont lieu au sein de la buse de type de Laval (géométrie convergent-divergent). Les mécanismes mis en jeu lors de l'impact des granules (ou agglomérats) sont également exposés, en s'appuyant sur les travaux de plusieurs équipes de recherche, et ce aussi bien pour des matériaux ductiles que fragiles.

Cette partie s'inspire notamment de travaux de simulation. Enfin, des exemples de revêtements obtenus par projection CS sont présentés à la fin du premier chapitre concernant à la fois des matériaux ductiles et fragiles ;

- Le second chapitre a pour but de présenter l'ensemble des équipements utilisés pour la réalisation des dépôts (Cold Spray haute et basse pression), mais aussi ceux qui ont servi à leur caractérisation et à celle des poudres (Microscopie Électronique à Balayage, Diffraction des Rayons X, Microscopie Électronique en Transmission, *etc.*). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont également détaillées et un intérêt particulier est porté aux traitements thermiques réalisés sur lesdites poudres. Trois poudres d'HA ont notamment été rigoureusement analysées afin de corrélérer de manière la plus précise possible les propriétés de la poudre aux dépôts obtenus ;
- Le troisième chapitre a un objectif fondamental puisqu'il s'agit dans un premier temps d'étudier l'impact de granules seuls sur le substrat, en haute et en basse pression. En plus des observations classiques effectuées par microscopie électronique, un MEB FIB (Focus Ion Beam) est également utilisé pour étudier plus en détails l'interface des dépôts après enlèvement de matière. L'idée est alors d'observer le comportement des granules à l'impact et d'identifier une fragmentation et/ou une potentielle déformation des particules. Dans un second temps, des mesures de vitesse ont été réalisées afin de corrélérer l'influence des paramètres du procédé sur la vitesse en vol des granules, et donc sur l'énergie cinétique d'impact dont va dépendre la création du dépôt. À cet effet, des abaques ont été également établis en fonction de la vitesse ou de l'énergie mise en jeu ;
- Le quatrième chapitre concerne l'ensemble de l'étude des revêtements obtenus et constitue le coeur de ce travail de thèse. Dans un premier temps, une optimisation des paramètres de tir à la fois en haute pression puis en basse pression a été effectuée. Par la suite, cette optimisation n'étant plus vraiment possible en faisant simplement varier les paramètres de tir, d'autres stratégies sont proposées, notamment en changeant la nature du substrat ou en déposant une sous couche d'accroche. Les conséquences d'une modification de la géométrie de la buse ont également été étudiées ;
- Enfin, le cinquième chapitre correspond à des expérimentations réalisées au Centre des Matériaux à Paris par CS sous vide. Compte-tenu des débits de gaz mis en jeu, il s'agit plus exactement d'un vide dynamique. La démarche expérimentale présentée dans les deux chapitres précédents, à savoir l'analyse des particules à l'impact, les mesures de vitesse et la réalisation de dépôts (avec optimisation paramétrique et changement de substrat) a été transposée à ces conditions particulières opérant sous vide.

Chapitre 1

État de l'art

« Remember to look up at the stars and not down at your feet. »

Stephen Hawking

Sommaire

1.1 Généralités et contexte	7
1.1.1 La projection thermique	7
1.1.2 Émergence du procédé CS	7
1.1.3 Évolution de l'intérêt porté à la projection CS	8
1.1.4 Généralités sur le CS	9
1.1.5 Les différents gaz procédés	10
1.1.6 Avantages et inconvénients	11
1.1.7 Comparaison entre le CS et les autres techniques de projection	13
1.1.8 Intérêt de développer des dépôts céramiques avec le CS	14
1.1.9 Sécurité	15
1.2 Paramètres clés de la projection Cold Spray	15
1.2.1 Effets de la pression et de la température sur la vitesse	15
1.2.2 Nombre de Mach en sortie de la buse	16
1.2.3 Tuyère de Laval (convergent-divergent)	18
1.2.4 Écoulement des gaz à travers une buse de type de Laval	20
1.2.5 Phénomène d'onde de choc	21
1.2.6 Vitesse critique et fenêtre de dépôt	23
1.2.7 Influence des principaux paramètres de projection	25
1.3 Mécanismes mis en jeu à l'impact	26
1.3.1 Mécanismes dans le cas des matériaux ductiles	26
1.3.2 Poudre à matrice métallique et nature du substrat	29
1.3.3 Matériaux fragiles : impact d'une particule	30
1.3.4 Matériaux fragiles : obtention d'un dépôt	35
1.3.5 Augmentation de l'épaisseur du dépôt	35
1.3.6 Garantie de la cohésion du dépôt	36
1.3.7 Analogie avec l'ADM	37
1.4 Exemples de revêtements réalisés par Cold Spray et applications	38
1.4.1 Exemples de revêtements ductiles	38

1.4.2 Exemples de dépôts hybrides (céramique/métal ou polymère) . . .	41
1.4.3 Exemples de revêtements céramiques	42
1.4.4 Cas de l'hydroxyapatite	43
1.5 Conclusions	46

1.1 Généralités et contexte

1.1.1 La projection thermique

La projection thermique est un procédé industriel de traitement de surface qui a pour but de déposer un matériau sur un support afin de former un revêtement [7]-[9]. Ce dernier a pour objectif de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques du matériau de base en termes de conduction électrique ou thermique, de résistance à la corrosion, à l'usure, etc. On peut alors parler de fonctionnalisation de surface. Le matériau initial à déposer peut se présenter sous la forme d'un fil solide, d'une poudre sèche, d'une suspension de poudre dans un solvant ou encore d'une solution de précurseurs. Dans la plupart des cas, le solide est fondu ou partiellement fondu et transporté par un gaz porteur à très haute vitesse (à plusieurs centaines de m/s) et le dépôt obtenu peut avoir une épaisseur variable s'échelonnant de quelques microns à plusieurs millimètres. La figure 1.1 permet d'illustrer ce phénomène.

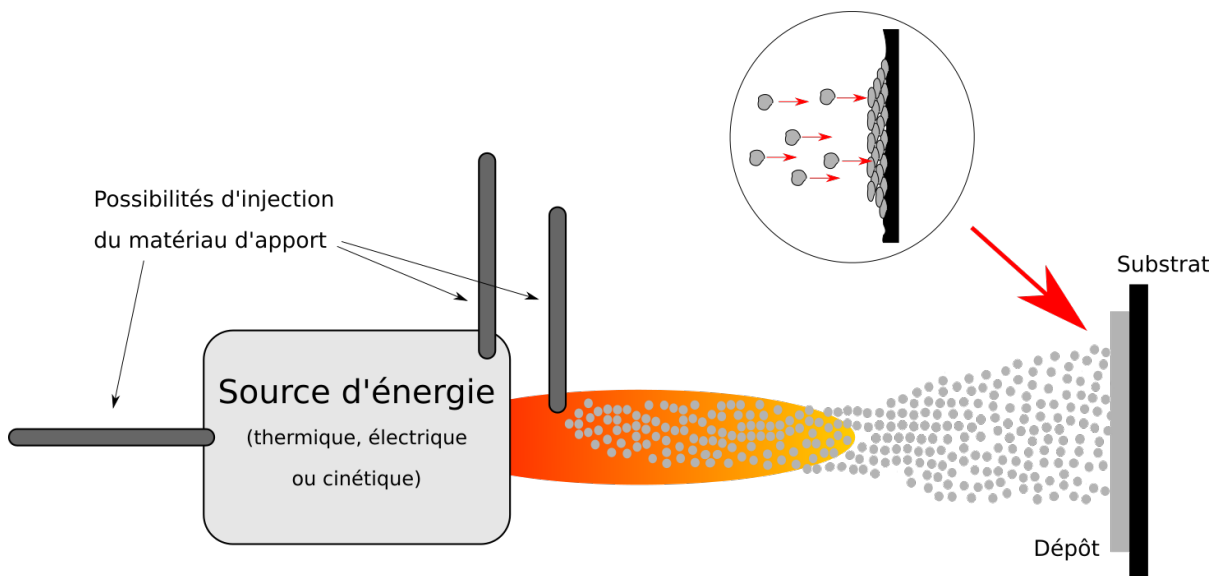


FIGURE 1.1 – Principe général de la projection thermique

D'un point de vue industriel, la projection thermique regroupe différents procédés qui sont utilisés dans de nombreux domaines d'application, tels que l'aérospatial, l'automobile ou encore le secteur de la santé.

1.1.2 Émergence du procédé CS

La communauté scientifique internationale s'accorde unanimement à dire que le CS moderne a vu le jour lors d'expériences menées en Russie durant les années 80. Néanmoins, dès le début du XX^{ème} siècle, plusieurs groupes de scientifiques avaient déjà commencé à effectuer de la projection dont des conditions expérimentales se rapprochant de celles utilisées en Cold Spray.

En effet, en août 1902, Samuel H. Thurston a proposé un brevet intitulé « Method of Impacting One Metal on Another » [10]. A l'époque, les particules étaient simplement entraînées par un système pneumatique sous pression et propulsées sur le substrat. Il n'est pas fait mention dans le brevet de tuyère de type de Laval ou de préchauffage du gaz porteur, ce qui conduit à penser que ce procédé était plutôt réservé à des matériaux ductiles tels que l'aluminium ou le cuivre.

Par la suite, en février 1915, un autre brevet concernant cette technologie a été déposé par Max Schoop [11]. Cette fois-ci, un système pour préchauffer le gaz et les particules est bien présent dans le but d'améliorer le dépôt sur le substrat. Mais c'est véritablement en 1963 qu'apparaît le premier système muni d'une tuyère supersonique convergent-divergent dans le cadre des travaux de Charles Rocheville [12]. Cependant, ce dernier avait choisi de ne pas employer de système de préchauffage du gaz procédé. Ces deux techniques développées par Schoop et Rocheville ont montré leur faisabilité indépendamment l'une de l'autre (les résultats obtenus étaient de meilleure qualité que ceux de Thurston) mais leurs performances n'étaient pas encore analogues à celles obtenues en utilisant les équipements modernes de procédé Cold Spray que nous connaissons aujourd'hui.

Ce sont finalement des chercheurs russes de l'équipe du professeur Anatolii Papyrin, travaillant à "l'Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences" localisé à Novosibirsk en Sibérie qui l'ont véritablement découvert par hasard. En effet, ils réalisaient des travaux d'optimisation de souffleries supersoniques, et pour mieux visualiser les flux générés, ils ont décidé d'incorporer au gaz de fines particules métalliques. Lors de leur impact à faible vitesse sur le substrat, ils ont alors observé un sablage avec rebond des particules sur la surface alors qu'à vitesse élevée, un dépôt intègre pouvait se former. Ces observations ont permis de mettre en évidence la notion de vitesse critique, qui sera évoquée plus en détails au § 1.15. Un brevet de ce procédé a été déposé en 1994 par cette équipe [13]. Les européens ont eux aussi déposé un brevet l'année suivante [14].

L'équipe russe a très rapidement intégré à son équipement à la fois le système de préchauffage du gaz et la tuyère de type de Laval. L'utilisation d'un gaz porteur à faible masse volumique comme l'hélium ou l'azote a aussi été mise en oeuvre.

Enfin, ce n'est que plus récemment, en 2005, qu'Heinrich *et al.* ont eux aussi proposé un brevet concernant la géométrie particulière des tuyères de type de Laval (constituées de parties convergente puis divergente) [15] : la partie divergente présente une géométrie concave au moins dans son premier tiers tandis que les deux tiers restants peuvent invariablement être sous forme rectiligne, conique, ou toujours concave, pourvu que la transition entre les parties ne soit pas trop brutale pour ne pas perturber l'écoulement du gaz. L'intérêt d'une telle géométrie est d'obtenir un flux de gaz en dehors de la buse davantage parallèle à sa paroi, mais aussi que le flux soit plus homogène c'est à dire moins sensible aux variations de pression dans le jet. En outre, si le flux est davantage parallèle (divergence inférieure à 10°), il est aussi plus facile de contrôler la zone de projection des particules.

1.1.3 Évolution de l'intérêt porté à la projection CS

Depuis sa découverte, la projection CS connaît un intérêt croissant, et notamment dans le domaine de la science des matériaux [16]. En effet, le nombre de publications dédiées à cette technologie est en constante augmentation (figure 1.2 d'après ScienceDirect) ce qui est en grande partie lié à la possibilité d'élaborer un revêtement à basses températures à la différence des techniques de projection plus conventionnelles. Cet atout offre ainsi la possibilité de déposer des matériaux dont la diversité des propriétés est potentiellement beaucoup plus grande. À titre de comparaison avec la projection thermique classique, il s'agit en outre d'une technologie encore récente que de plus en plus d'industriels et de laboratoires explorent dans le cadre de leurs études de recherche et développement.

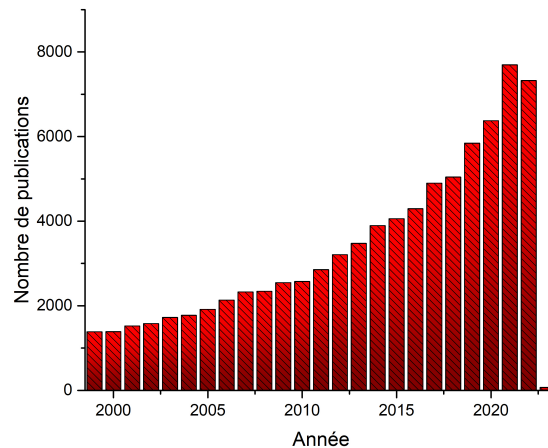


FIGURE 1.2 – Nombre de publications par an associé au CS (source ScienceDirect)

1.1.4 Généralités sur le CS

Le Cold Spray est un procédé dans lequel la poudre à déposer est propulsée à travers une tuyère de type de Laval (géométrie convergent-divergent) sur un substrat par l'intermédiaire d'un gaz sous pression dont la vitesse supersonique varie entre 300 et 1200 $m.s^{-1}$ [17]-[21]. Les particules de cette poudre restent sous forme solide pendant la totalité du processus, y compris lors de l'impact. La cohésion et la qualité du dépôt sont donc très largement dépendantes des conditions d'impact des particules sur le substrat. Il existe deux grandes familles de CS : le High Pressure Cold Spray (HPCS) et le Low Pressure Cold Spray (LPCS) [22]. La différence notable entre les deux concerne la zone d'injection mise en jeu. Pour le HPCS, elle a lieu avant le col de la buse, soit dans la zone à plus forte pression et pour le LPCS, l'injection a lieu dans le divergent, soit dans une zone à pression plus faible. De manière générale, par extension, les dispositifs LPCS opèrent typiquement entre 5 et 50 *bar*, alors que les dispositifs basse pression sont plutôt conçus pour travailler en dessous de 10 *bar*. Une comparaison des deux technologies est présentée sur la Figure 1.3 [23], [24].

Le HPCS est usuellement connecté directement à un rack de bouteilles de gaz. Le chemin parcouru par le gaz est alors séparé en deux trajets. Le premier va traverser un système de chauffage alors que le deuxième va passer dans le distributeur de poudre. Les deux trajets de gaz se rejoignent juste avant le convergent-divergent puis le mélange est accéléré à vitesse supersonique formant ainsi un jet de particules. Pour ce qui est du LPCS, il s'agit d'un système potentiellement portable, connecté plutôt à un compresseur dans la majorité des cas mais il peut être aussi relié à un rack. Ce dispositif présente un trajet unique du gaz puisque l'injection de la poudre est située en sortie du convergent-divergent à l'intérieur du divergent lui-même. En effet, la pression dans cette zone est moins élevée ce qui permet de distribuer la poudre plus lentement avec l'avantage d'une consommation de gaz significativement plus faible que pour le HPCS. Si l'on tient compte de sa portabilité, ce système est bien adapté pour la réparation de composants par exemple. Un autre avantage du LPCS est une meilleure homogénéité du flux de particules par rapport au HPCS où la poudre est insérée en amont de la tuyère dans une chambre où s'effectue le mélange. Cela donne un flux pulsé et non continu. Dans le cas du LPCS, l'injection ayant lieu directement dans le divergent, il n'existe pas de chambre de mélange, ce qui garantit une meilleure homogénéité du flux. Toutefois, de manière gé-

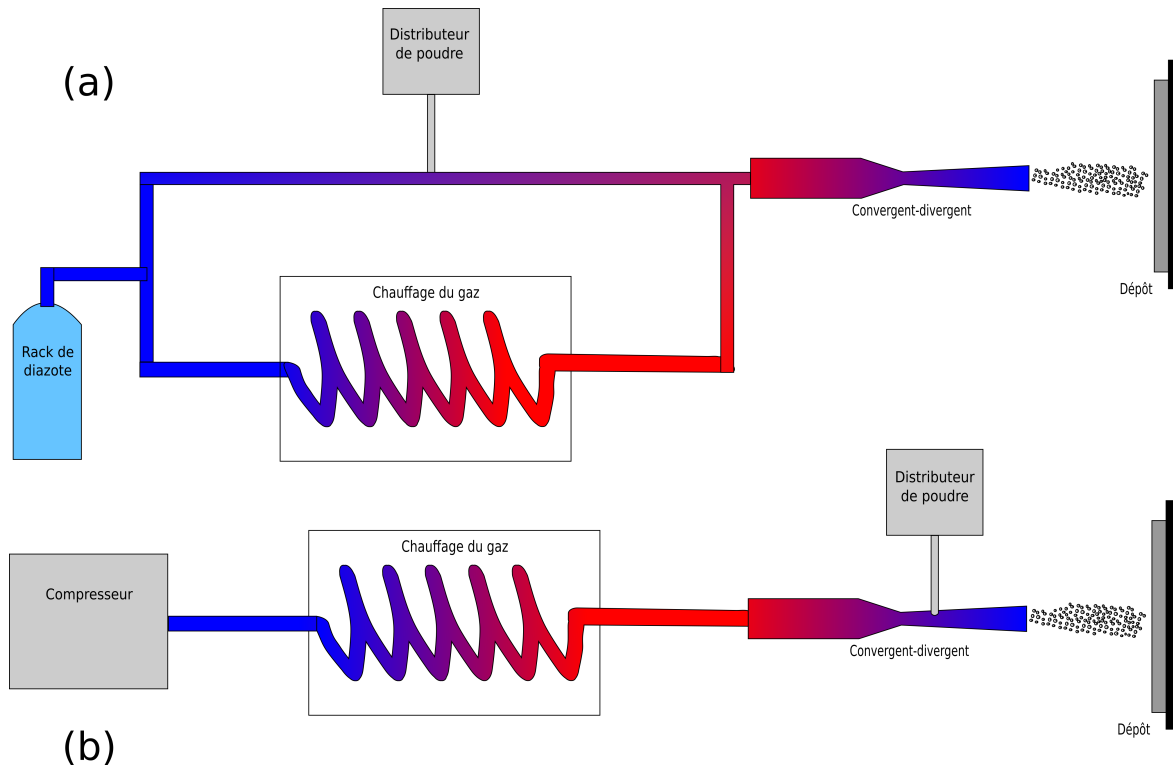


FIGURE 1.3 – Schéma de principe du HPCS (a) et du LPCS (b)

nérale, à chaque fois que le terme CS est cité dans la littérature, il correspond par défaut au HPCS.

1.1.5 Les différents gaz procédés

Les toutes premières expériences ont été réalisées avec de l'air comprimé. Très vite, les utilisateurs se sont rendus compte que le CS est un procédé qui nécessite un gaz inerte et avec une faible masse moléculaire [19], [25] dans l'objectif de limiter la réaction avec la surface des poudres souvent finement divisées et d'éviter des potentielles explosions à l'intérieur du système. En outre, une faible masse volumique du gaz porteur va permettre d'assurer efficacement le transfert d'énergie vers la poudre dans l'objectif de maximiser leur accélération. Le tableau suivant 1.1 répertorie les gaz les plus utilisés en projection thermique ainsi que les propriétés associées.

TABLEAU 1.1 – Comparaison des propriétés des gaz utilisés en projection thermique

Gaz	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Réactivité	Vitesse supersonique ($m.s^{-1}$)
Air	1,225	Moyenne	343
Argon	1,69	Très faible	319
Di-hydrogène	0,085	Élevée	1303
Hélium	0,168	Très faible	989
Di-azote	1,185	Faible	349

Le gaz dont les caractéristiques sont les mieux adaptées au procédé CS est l'hélium [26]. L'hydrogène est trop réactif et son utilisation pourrait être dangereuse. Quant à l'ar-

gon, il présente une densité trop élevée. Cependant, l'hélium est un gaz coûteux et le CS étant un procédé très consommateur de gaz, son emploi est plutôt réservé à une utilisation en laboratoire. Pour des applications nécessitant des volumes de gaz plus importants, la meilleure alternative est le di-azote : sa masse volumique et sa vitesse supersonique sont proches de celles de l'air, mais il présente une bien meilleure inertie chimique.

Dans le cas où l'utilisation d'hélium est absolument requise, une solution envisageable est d'utiliser un système de récupération de gaz. Cependant, cela implique de travailler dans une enceinte en circuit parfaitement fermé et étanche, ce qui a pour effet de limiter l'emploi de ce procédé dans d'autres domaines. Le pistolet peut dans ce cas difficilement être installé sur un robot qui est assez encombrant et doit ainsi rester fixe. La taille du substrat est également plus limitée, de même que les déplacements et enfin il est difficile de revêtir des grandes pièces ou aux géométries complexes.

1.1.6 Avantages et inconvénients

Les avantages du CS sont nombreux [17], [19] :

- En premier lieu, la possibilité d'obtenir des revêtements proches de la densité théorique et sans oxydation, ce qui est plutôt difficile avec les techniques conventionnelles de projection. Ceci est essentiellement dû à l'énergie élevée à l'impact ainsi qu'à la basse température de travail. En effet, au cours du procédé, la porosité intergranulaire présente sur les toutes premières couches projetées se résorbe rapidement du fait de l'impact des particules suivantes. La présence d'un gradient de porosité au sein du dépôt (plus dense au fur et à mesure que l'on se rapproche du substrat) est alors attendue. De plus, restant sous forme solide, les particules ne s'étalent pas en splats, ce qui facilite également l'élimination de la porosité intergranulaire;
- Le fait de travailler à basse température et avec un gaz inerte empêche l'oxydation du matériau (principalement des poudres métalliques) et il s'avère même parfois que la proportion de phase oxydée demeure moins élevée dans le dépôt que dans la poudre initiale. Ceci s'explique par la présence à la surface des grains de poudre d'une fine couche d'oxydation protectrice. À l'impact, cette couche liée aux particules de poudre par des liaisons faibles est fracturée et dispersée par le jet de gaz. Réaliser des revêtements en évitant l'oxydation permet entre autre de conserver des propriétés de conductivité électrique ou thermique intéressantes, mais aussi une meilleure résistance mécanique grâce à une diminution du risque de création de microfissures;
- À ces deux avantages, d'autres éléments importants concernent la conservation de la microstructure et des propriétés du matériau, mais aussi du substrat, ainsi que l'absence de réaction chimique étant donné que les matériaux ne subissent pas d'étape de fusion. Les changements de phase sont donc limités, au même titre que la formation d'une phase à l'interface substrat/dépôt, qu'une décomposition ou qu'une évaporation d'éléments, ou bien encore qu'un grossissement de grains. C'est un atout non négligeable dès lors que l'on souhaite ne pas altérer les propriétés du matériau de départ;
- L'aptitude à élaborer des dépôts présentant des épaisseurs élevées peut également être citée. En optimisant convenablement les paramètres du procédé, il est en effet, parfois possible de déposer jusqu'à plusieurs millimètres d'un matériau en une seule passe. Ceci s'explique par le fait que le jet du CS est fin et bien défini. En outre,

le rendement de dépôt est lui aussi très élevé avec cette technologie, puisqu'il peut atteindre 95% pour certains matériaux (Cu et Al notamment) ;

- C'est également un procédé qui peut être utilisé dans le domaine de la fabrication additive multimatériaux en combinaison avec des procédés d'impression 3D.

Pour ce qui est des inconvénients, quelques-uns sont néanmoins à retenir :

- Le premier est le coût, de par la consommation très élevée de gaz. Le gaz utilisé est la plupart du temps du di-azote, ce qui n'est évidemment pas aussi coûteux que l'argon ou l'hélium, mais cela reste quand même un gros point négatif du procédé. Ceci est lié aux pressions utilisées, puisque l'on peut parfois monter jusqu'à 50 *bar*, ce qui implique des consommations de gaz pouvant aller de 60 à 120 $m^3 \cdot h^{-1}$. De plus, il est nécessaire, en haute pression, d'avoir une pression d'entrée suffisamment élevée (au moins 60 *bar*) pour que le dispositif ne se mette pas en sécurité, si bien que les racks de gaz doivent être remplacés avant même d'être complètement vides. Cependant, cette sécurité n'existe pas en basse pression, et il est donc possible d'utiliser la totalité du gaz avec le dispositif LPCS ou même de finir les racks utilisés en haute pression ;
- Pour ce qui est des matières premières, celles-ci doivent être obligatoirement sous forme de poudres, ce qui est plus coûteux que des fils. En outre, celles-ci doivent présenter une pureté assez élevée (limitation de la couche superficielle d'oxydation) dès lors que l'on souhaite s'en affranchir dans le dépôt final. Pour le cas des autres techniques de projection thermique, la poudre va généralement s'oxyder sous l'effet de la température élevée et de ce fait, une haute pureté au départ n'est pas toujours requise ;
- Le dernier inconvénient concerne l'inaptitude de certains matériaux à être projetés par le CS. En effet, cette technologie reste pour l'instant très orientée vers les matériaux ductiles qui peuvent se déformer plastiquement, et vers l'utilisation de substrats plutôt rigides capables d'accommoder les contraintes induites à l'impact en se déformant sans s'éroder totalement. Dans le cas des matériaux comme les métaux très durs (alliages Ni ou W par exemple) ou les céramiques, les dépôts obtenus ne sont pas aussi performants que pour les métaux comme le cuivre ou l'aluminium. Une bonne alternative consiste à enrober ces poudres céramiques à l'aide d'une couche métallique dans l'objectif de favoriser la déformation plastique à l'impact.

Le tableau 1.2 résume les avantages et inconvénients détaillés dans cette sous-partie.

TABLEAU 1.2 – Récapitulatif des avantages et inconvénients du CS

Avantages	Inconvénients
Dépôts très denses Pas d'oxydation Conservation de la microstructure Pas de réaction chimique Dépôts de couches épaisses Rendement élevé	Très grande consommation de gaz Utilisation de gaz inerte très coûteux Matières premières obligatoirement pulvérulentes Réservé aux matériaux ductiles en général

1.1.7 Comparaison entre le CS et les autres techniques de projection

En ce qui concerne la majorité des techniques de projection thermique, la matière est fondue par un apport de chaleur générée électriquement (plasma ou arc-fil par exemple) ou chimiquement (flamme-fil par exemple) puis projetée sous forme de fines gouttelettes sur un substrat. Un gaz porteur subsonique ou supersonique est alors utilisé pour transporter la matière. Les températures impliquées sont plus élevées que dans le cas de la projection dynamique à froid. Une comparaison plus visuelle de ces températures et de ces vitesses impliquées est proposée sur la Figure 1.4 [19], [27], [28].

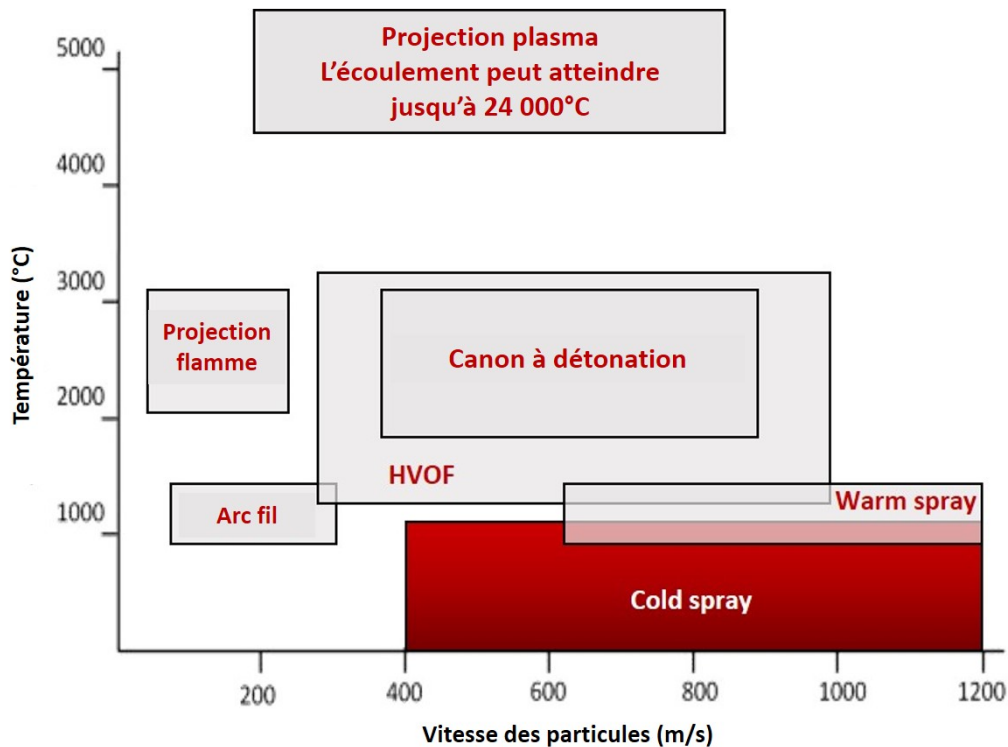


FIGURE 1.4 – Comparaison des gammes de températures et de vitesses pour les grandes classes de procédés de projection thermique

Pour les techniques de projection classiques, les gouttelettes vont se solidifier à l'impact avec des vitesses de refroidissement comprises entre 10^4 et 10^8 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$, formant des splats. Ces vitesses sont tellement élevées que le splat s'est déjà solidifié sur le substrat avant que la gouttelette suivante ne vienne l'impacter. Le dépôt se forme donc via des empilements de splats, ce qui signifie que la structure obtenue est de type lamellaire comme l'a montré précédemment la Figure 1.1. En fonction de la technique et des paramètres utilisés, le dépôt peut présenter des propriétés variées en termes de taux de porosité et/ou de niveau d'oxydation ce qui conditionne ses propriétés et par voie de conséquence, les potentiels domaines d'application.

Concernant plus particulièrement le plasma, il est possible de projeter tout type de matériau, des métaux aux alliages, en passant par les céramiques, les polymères ou même les verres. La seule condition à respecter est le fait que le matériau doit pouvoir être fondu et rester stable sous forme de goutte. En outre, le choix du substrat est encore plus large, puisqu'il est possible de projeter sur les matériaux cités précédemment, mais aussi sur du bois, du papier, etc. Compte tenu des températures élevées mises en jeu, cela peut sembler surprenant mais la dimension des gouttes étant de l'ordre d'une dizaine de microns, leur énergie thermique n'est pas très élevée, et avec un système de refroidissement

adéquat, le substrat ne risque pas de surchauffer.

Néanmoins, les revêtements obtenus sont souvent oxydés et/ou poreux. Pour des barrières thermiques, la porosité a tout son intérêt tandis que lorsqu'il s'agit de protéger un matériau contre une infiltration de liquide ou de gaz, il est préférable qu'il présente une densité maximale. De même, dans le cas d'un dépôt de cuivre, empêcher la formation d'une couche oxydée permet de conserver de bonnes propriétés de conductivité électrique par exemple.

En ce qui concerne le principe de base du cold spray, les particules ne sont pas sous forme de gouttelettes mais bien sous forme solide, ce qui influence significativement les propriétés des revêtements pour un même matériau projeté. L'énergie cinétique conférée aux particules lors de l'impact est certes élevée mais pas suffisamment pour induire une fusion totale. En revanche, elle est assez grande pour favoriser l'adhérence. Les phénomènes mis en jeu sont expliqués plus en détail dans la partie 1.3.

Le cold spray et les techniques plus conventionnelles peuvent néanmoins se rejoindre sur plusieurs points : pour ce qui est des résidus de projection, ceux-ci peuvent être facilement traités par une simple extraction de l'air environnant, puisqu'il s'agit en général de particules micrométriques. En outre, en opposition avec des techniques de dépôt au laser comme la Pulsed Vapor Deposition (PVD), qui sont certes très précises et permettent de faire des couches très minces (de l'ordre du micron), il est possible de déposer sur des surfaces et surtout avec des épaisseurs relativement élevées qui peuvent aller jusqu'à plusieurs mètres carrés et plusieurs dizaines de millimètres pour certaines applications industrielles. Enfin, la plupart des autres procédés ne permettent pas de réaliser des revêtements avec des formes complexes puisque le jet formé est rectiligne.

1.1.8 Intérêt de développer des dépôts céramiques avec le CS

Compte tenu des arguments évoqués dans les deux paragraphes précédents, effectuer des revêtements céramiques par CS présente un intérêt majeur dans l'objectif de garantir des propriétés de dépôts équivalentes à celles des poudres de départ. Cependant certains verrous technologiques demeurent.

Par exemple, dans le domaine biomédical, les dépôts d'hydroxyapatite (HA) sont pour l'instant réalisés en Atmospheric Plasma Spraying (APS) [29]-[31]. Or, les températures impliquées dans ce type de procédé entraînent la fusion de l'HA accompagnée d'une décomposition vers d'autres phases et/ou composés définis tels que la chaux (CaO) ou le phosphate tri-calcique (TCP - $Ca_3(PO_4)_2$). La chaux est un matériau toxique pour le corps humain et le TCP contribue à l'affaiblissement des propriétés mécaniques de la prothèse. En outre, il peut exister une différence significative de coefficients d'expansion thermique entre l'HA et le substrat, conduisant à des fissures dans le dépôt lors du refroidissement.

Le CS présente l'avantage de s'affranchir de ces transitions de phase, et de conserver une haute pureté, mais aussi d'éviter l'apparition de fissures étant donné que le gradient thermique jusqu'au refroidissement est beaucoup plus réduit que dans le cas de la projection thermique classique.

Un des challenges à relever concerne cependant l'adhérence du dépôt puisque pour une utilisation dans le domaine bio-médical, le revêtement doit pouvoir résister à une contrainte en traction de 15 MPa d'après la norme ISO 13779-4 [32].

1.1.9 Sécurité

Comme pour tout travail effectué en laboratoire, il est impératif de bien se protéger lors de l'utilisation d'un équipement comme le CS. Pour les manipulations de poudres, il est nécessaire de s'équiper d'une blouse, de gants en latex et d'un masque de protection type FP3. En outre, lors du nettoyage des distributeurs de poudre ou encore du CS dans son ensemble, il faut se placer à proximité des ventilations en fonctionnement de manière à éviter de respirer ou d'être en contact direct avec les poudres. Tout ceci est d'autant plus important lorsque la taille moyenne des cristallites qui composent les poudres sont nanométriques.

Lors du fonctionnement du CS, il est nécessaire de se munir d'un casque anti-bruit, mais aussi de surveiller les manipulations en cours via les caméras placées dans la pièce en s'éloignant au maximum de l'instrument et du robot. Par ailleurs, il est interdit de faire des expérimentations en étant seul. Les risques sont non seulement liés au gaz et à la forte intensité électrique mais aussi aux mouvements du robot.

Travailler dans de mauvaises conditions peut s'avérer très dangereux.



FIGURE 1.5 – La chimie c'est cool mais dangereux! [33]

1.2 Paramètres clés de la projection Cold Spray

1.2.1 Effets de la pression et de la température sur la vitesse

Comme pour toutes les techniques de projection thermique, la pression et la température sont des paramètres importants à maîtriser. En effet, il sera démontré dans cette sous partie et les suivantes que la vitesse du gaz, et donc des particules en est dépendante [18], [34].

Pour le CS, la vitesse doit être supersonique si bien qu'augmenter la pression est le principal moyen pour y parvenir. Cependant, au-delà d'une certaine valeur de pression, l'augmenter ne modifie plus la vitesse du gaz. En effet, une fois que la pression en aval dépasse 52,8% de la pression en amont, le flux devient sonique, et celui-ci est "étouffé". La vitesse n'augmente alors plus de manière significative, mais en revanche, la densité du

gaz devient plus élevée. Ceci reste logique puisque la vitesse est constante, alors que la pression du gaz continue d'augmenter. Si la vitesse du gaz ne peut plus augmenter, cela peut en revanche modifier celle des particules, et faire tendre celle-ci vers la vitesse du gaz.

L'impact de la température est un peu plus subtil. En effet, plusieurs phénomènes peuvent s'opposer. Lorsqu'on augmente la température, le gaz se dilate. Ainsi, la densité du gaz diminue. Cela se traduit par une diminution de la force de traînée, et donc plus de difficulté pour entraîner les particules. Dans ce cas, la vitesse diminue. À l'inverse, lorsque la température augmente, l'entropie augmente. Ainsi, l'énergie mise en jeu est plus grande, ce qui correspond à une augmentation de la vitesse des particules.

De manière générale, dans la littérature, la vitesse tend à augmenter avec la température. Cependant, ce phénomène est variable et est probablement lié à la nature du matériau utilisé, la morphologie des poudres, *etc.* En outre, travailler en haute ou basse pression peut aussi avoir pour effet de promouvoir soit une accélération, soit une décélération du gaz, et donc des particules.

Après avoir effectué des essais préliminaires, il est donc assez facile d'ajuster la pression et la température de manière à se placer dans la fenêtre de dépôt (notion développée plus en détail en aval). À noter également que faire varier la distance de travail est également une solution envisageable. Pour augmenter la vitesse des particules, il est par exemple possible de réduire la distance buse/substrat. Cela évite d'augmenter la pression et donc d'utiliser davantage de gaz. Cependant, il s'agit d'une solution extérieure aux mécanismes qui se déroulent à l'intérieur du pistolet.

1.2.2 Nombre de Mach en sortie de la buse

On qualifie 1 Mach une vitesse qui est égale à la vitesse du son. Cependant, cette vitesse n'est pas une valeur fixe puisqu'elle dépend de la température et du milieu. En conditions standards (dans l'air et à température ambiante), 1 Mach vaut environ 340 m.s^{-1} . Cette valeur peut être calculée selon l'équation suivante :

$$Ma = v/c \quad (1.1)$$

avec :

- Ma le nombre de Mach ;
- v la vitesse de l'objet dans son environnement en m.s^{-1}
- c la vitesse du son dans le même milieu en m.s^{-1}

Si la température augmente, la vitesse du son dans le milieu augmente elle aussi, et donc pour atteindre 1 Mach, il faudra que l'objet se déplace plus vite lui aussi.

Les travaux de Jodoin *et al.* [35] ont permis de mettre en avant que la vitesse en sortie de buse doit être située entre 1,5 et 3 Mach comme le montre la figure 1.6 issue de leurs travaux [36].

En effet, les vitesses de particules en CS sont situées en général entre 500 et 800 m.s^{-1} . Or, l'intérêt est de travailler en CS à basse température ($< 1000^\circ\text{C}$). Aussi, il est nécessaire que le nombre de Mach soit au moins égal à 1,5, puisque dans le cas contraire, il faudrait augmenter drastiquement la température pour réussir à obtenir la vitesse souhaitée pour les particules [25].

De la même manière, Jodoin *et al.* [35] ont démontré d'après la figure 1.7, que si le nombre de Mach est trop élevé, les particules sont considérablement ralenties par l'onde

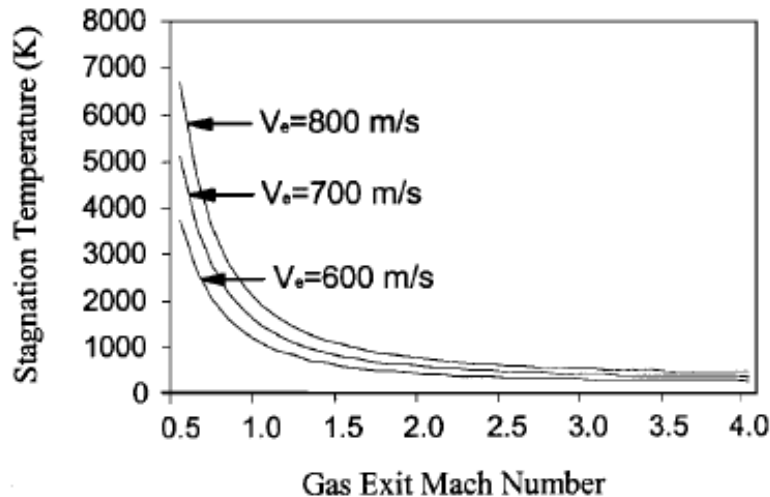


FIGURE 1.6 – Nombre de Mach en fonction de la température pour 3 vitesses de particules [35]

de choc. Cela ferait donc également perdre l'intérêt principal du CS, qui est de venir impacter le substrat à vitesse supersonique. En outre, dans le cas de particules avec un diamètre assez faible (quelques dizaines de microns par exemple), l'effet de l'onde de choc serait encore plus amplifié, diminuant considérablement l'efficacité du procédé. Aussi, un nombre de Mach inférieur à 3 est recherché.

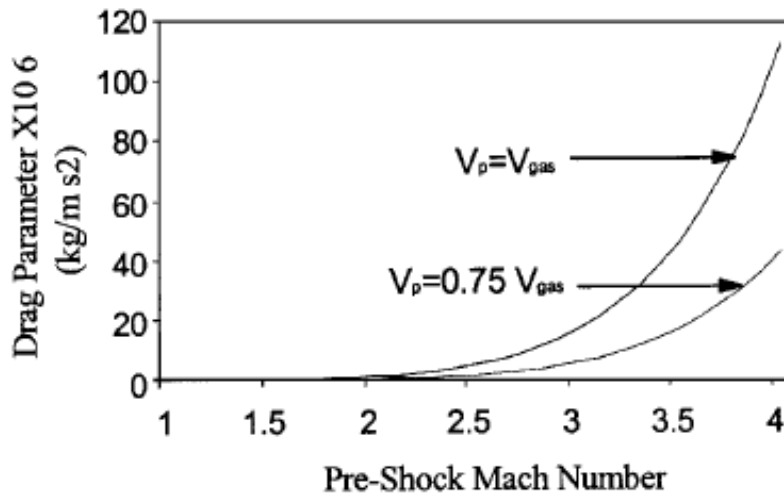


FIGURE 1.7 – Ralentissement des particules en fonction du nombre de Mach [35]

D'un point de vue pratique, la connaissance du nombre de Mach nécessite d'abord d'utiliser une buse avec un ratio d'expansion adapté [37], [38]. Ensuite, il est possible d'ajuster sensiblement sa valeur en sortie en jouant sur la pression et la température. Cependant, la température ne doit pas être trop élevée sous peine de trop chauffer le substrat.

Enfin, la nature du gaz utilisé est également importante, puisque le ratio de chaleur spécifique ne sera pas le même (par exemple 1,4 pour le diazote et 1,66 pour l'hélium). Or, plus ce ratio est élevé, et plus le nombre de Mach en sortie sera élevé lui aussi, comme le montre la figure 1.8, issue des travaux de Grujicic *et al.* [37]. Par conséquent, une géométrie de buse adaptée pour un fonctionnement à l'hélium ne le sera pas forcément avec du diazote.

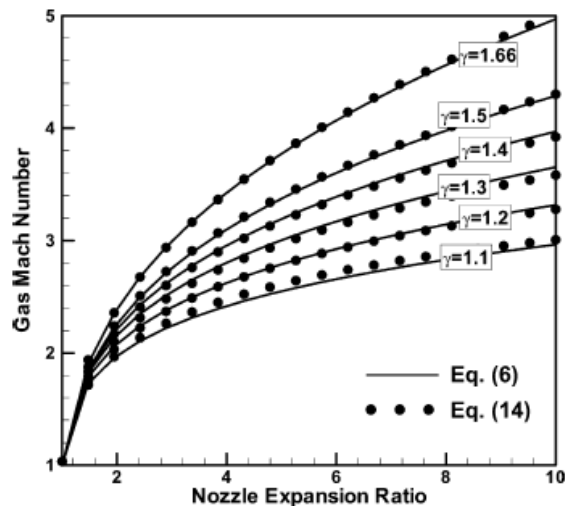


FIGURE 1.8 – Évolution du nombre de Mach en fonction du ratio d'expansion pour plusieurs ratio de chaleur [37]

1.2.3 Tuyère de Laval (convergent-divergent)

Maintenant que les notions telles que le nombre de Mach ont été expliquées, il convient de revenir sur la forme particulière de la buse utilisée en cold spray. Il s'agit d'une buse de type de Laval [12], [15], [23], [38]-[41]. Grâce à ce type de tuyère (Figure 1.9), la vitesse des particules est modifiée simplement via la géométrie du composé et les différences de pression associées. En effet, dans la partie convergente de la tuyère, la section diminue. La quantité de gaz qui arrive étant la même, la pression va augmenter (ainsi que la température), ce qui va conduire à une diminution de la vitesse du gaz (et donc des particules). À l'opposé, dans la partie divergente, la section augmente peu à peu. La pression va alors se relâcher et diminuer (la température aussi), induisant une très forte augmentation de la vitesse du gaz (et donc des particules).

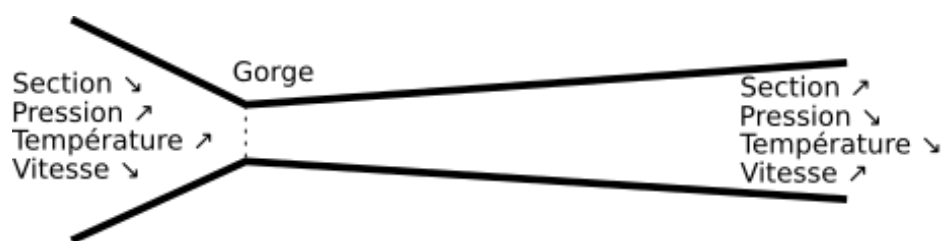


FIGURE 1.9 – Profil de la tuyère de Laval et évolution des propriétés associées

Au-delà de la géométrie spécifique de type de Laval, des paramètres comme la longueur ou la forme des parties convergente et divergente, respectivement L_c et L_d ou le diamètre du col d_c , sont également à prendre en compte dans la compréhension de la tuyère [38], [42], [43]. En effet, de ces dimensions vont dépendre le ratio d'expansion, noté Re . Il s'agit du rapport de surfaces obtenu en sortie du divergent et au niveau du col dépendant des diamètres D_c et D_s . L'ensemble des dimensions évoquées est reporté sur la figure 1.10.

Par exemple, d'après les travaux de Li [44], plus la partie divergente est longue, et plus le ratio d'expansion doit être faible. Ils ont démontré que pour des longueurs de 40 ou 100 mm , le ratio doit être respectivement de 6,25 et 4. Le tableau 1.3 récapitule l'évolution

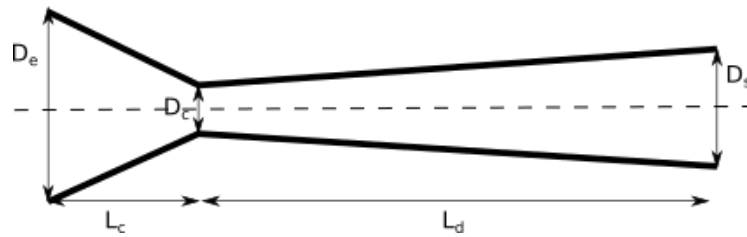


FIGURE 1.10 – Buse type de Laval en coupe

d'une valeur optimale pour le ratio d'expansion lorsqu'on modifie certains paramètres clés [45].

TABLEAU 1.3 – Évolution du ratio d'expansion optimal à autres paramètres fixés

Paramètre augmenté	Évolution de Re optimal
Pression	↗
Température	↘
Longueur du divergent	↘
Diamètre du col	↘
Taille des particules	↘

Pour obtenir des dépôts de qualité, l'optimisation de cette géométrie est primordiale. En comparaison avec d'autres techniques de projection comme l'HVOF par exemple, l'étude et l'adaptation des dimensions de la buse ont permis d'obtenir des revêtements de meilleure qualité, mais aussi à plus faibles coûts [42], [43], [46]. En effet, la vitesse des particules peut évoluer de plusieurs dizaines de mètres par seconde avec un changement de géométrie. Or, de la vitesse vont dépendre ensuite les phénomènes d'adhérence. Dans le cas du CS, les mêmes constats peuvent s'appliquer mais le procédé étant plus récent, peu de travaux en lien avec cette géométrie ont été réalisés à ce jour.

Les conclusions de ces études ont montré que la géométrie la plus favorable semble effectivement être celle de la tuyère de Laval étant donné qu'elle permet d'avoir une expansion progressive du gaz en sortie de la section la plus petite, et non pas une expansion brutale comme ce serait le cas avec une sortie rectiligne. Les changements de pression et de température de la même manière sont davantage progressifs qu'avec une géométrie purement cylindrique. Enfin, changer de géométrie de manière progressive permet aussi de garantir un flux plus homogène, ce qui est primordial pour avoir un dépôt continu et d'épaisseur constante sur toute la zone de substrat recouverte.

Plus précisément, d'après le brevet déposé par P. Heinrich *et al.* [15], le divergent a une forme légèrement arrondie, ce qui donne plus d'homogénéité dans la distribution de la vitesse des particules, alors que le convergent est conique.

À noter que l'accélération du gaz a lieu majoritairement au niveau de la section la plus petite, et sur le premier tiers de la partie divergente. A ce stade, la vitesse a déjà pour valeur 85% de la vitesse de sortie.

La longueur L du divergent est également un paramètre important [39]. Plus L est grand, et plus la vitesse augmente. Cependant, il existe un phénomène communément appelé couche limite, qui se produit le long des parois internes de la buse et qui va ralentir la vitesse du gaz et donc des particules. Lorsque L augmente, l'épaisseur de cette couche limite augmente aussi, conduisant finalement à une diminution de la vitesse. Il

faut donc trouver un compromis entre ces deux phénomènes. Ceci est illustré sur la Figure 1.11. Ici, la longueur optimale de la tuyère est à l'intersection des effets de la couche limite de chaque paroi.

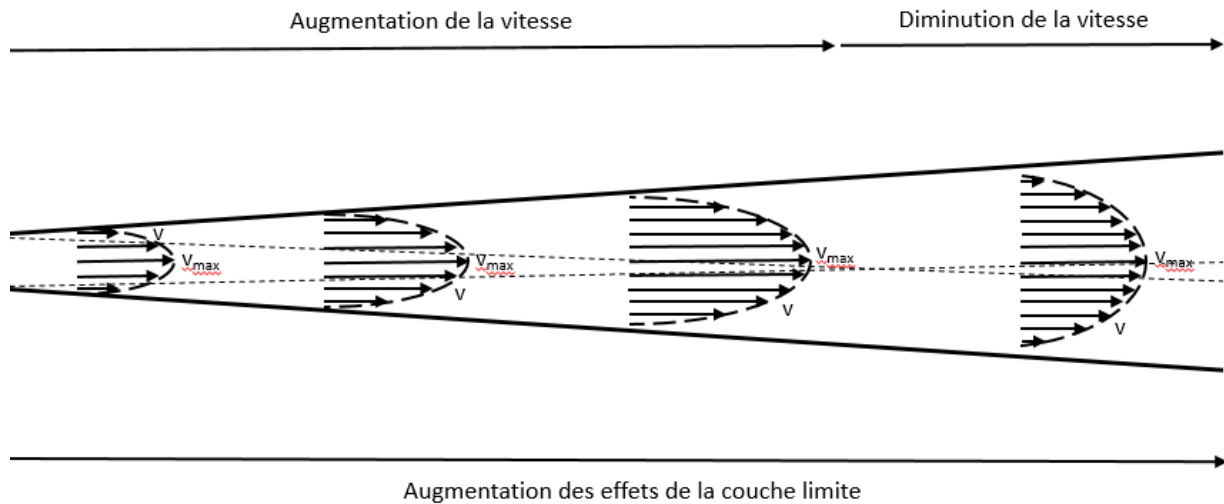


FIGURE 1.11 – Évolution du profil de vitesse en fonction de l'épaisseur de la couche limite

Usuellement, une tuyère classique mesure environ 100 mm , et son ratio d'expansion est environ de 5. La partie convergente représente environ un quart de la longueur totale, et la partie divergente les trois quarts restants.

Enfin, le choix du matériau constitutif de la tuyère a aussi son importance en termes d'usure notamment quand des poudres céramiques très abrasives sont susceptibles d'éroder l'intérieur de la tuyère et de distribution en température.

1.2.4 Écoulement des gaz à travers une buse de type de Laval

Les buses de type de Laval étant utilisées dans plusieurs domaines et pas uniquement en cold spray, il existe des modèles issus de différents travaux qui permettent de prévoir l'écoulement du gaz à l'intérieur [41].

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left[\left(\frac{1}{\kappa + 1} \right) \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 \right) \right]^{\frac{\kappa + 1}{2(\kappa - 1)}} \quad (1.2)$$

avec :

- A et A^* les sections de la buse en sortie et au col
- M le nombre de Mach
- κ le rapport des chaleurs spécifiques du gaz

$$v = M\sqrt{\kappa RT} \quad (1.3)$$

avec :

- v la vitesse du gaz en $m.s^{-1}$
- R la constante des gaz parfaits en $mol^{-1}.K^{-1}$
- T la température du gaz en K

1.2.5 Phénomène d'onde de choc

Lorsqu'un obstacle vient perturber un flux de gaz supersonique, automatiquement une onde de choc se forme au voisinage du substrat. Elle dépend essentiellement des paramètres tels que le nombre de Mach, la géométrie de la buse, la distance de tir, *etc.* Cette onde de choc est primordiale à prendre en compte, puisqu'elle va potentiellement diminuer la vitesse des particules au moment de l'approche du substrat.

D'après les travaux de Grujicic *et al.* [37], cette onde de choc peut être décomposée en trois parties. L'ensemble de ces étapes est détaillé sur la figure 1.12 :

- Dans la zone (1), le flux est de manière générale non visqueux, et il contient des ondes de chocs qui perturbent l'écoulement;
- La zone (2) est en réalité la zone d'impact. Celle-ci est caractérisée par des gradients assez variés qui viennent considérablement modifier localement l'écoulement. En outre, il y a également la formation d'une sorte de "bulle" (bulle de stagnation) aux abords du substrat, dont l'origine est pour l'instant encore inconnue. Cependant, dans cette "bulle" circule un fluide avec une vitesse assez faible mais une densité élevée, qui permet de répartir la pression en surface du substrat;
- La zone (3) se situe en périphérie de la zone d'impact, et correspond à l'écoulement du gaz latéralement au substrat après l'impact.

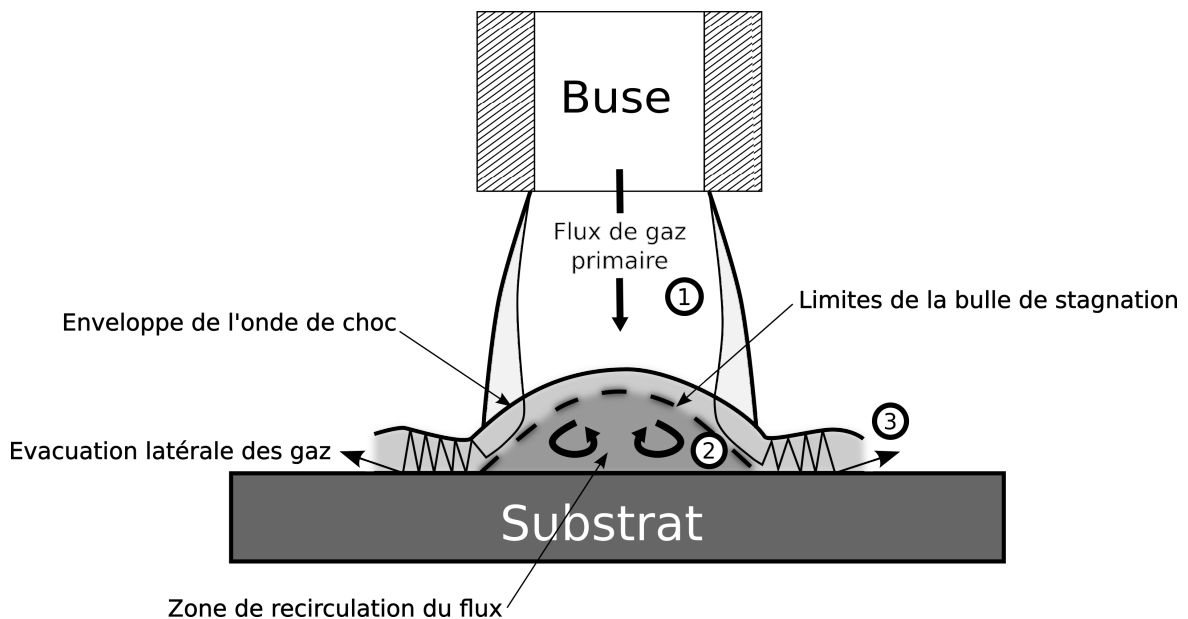


FIGURE 1.12 – Schématisation des trois zones dans lesquelles agit l'onde de choc produite par un jet supersonique, adapté des travaux de Grujicic *et al.* [37]

D'après plusieurs articles tels que les travaux de Pattison *et al.* [47], la distance de tir est vraiment le paramètre qui peut avoir le plus d'influence sur l'onde de choc. L'effet immédiat peut selon le cas se traduire par une baisse dans le rendement de dépôt.

Ici encore, on peut séparer les distances de tir en trois domaines. Ils sont mis en évidence au travers de la figure 1.13, issue des travaux de Pattison *et al.* [47]. :

- Les faibles distances de tir (domaine a) : dans ce cas, l'effet de l'onde de choc se fait particulièrement ressentir et la vitesse des particules au voisinage du substrat est alors considérablement diminuée;

- Les distances de tir moyennes (domaine b) : ici, tant que la vitesse du gaz reste supérieure à la vitesse des particules, plus on s'éloigne et moins l'effet de l'onde de choc se fait ressentir. Aussi, le rendement de dépôt augmente ;
- Les grandes distances de tir (domaine c) : cette fois, la vitesse du gaz a diminué en dessous de la vitesse des particules. On a alors une augmentation de la force de traînée, et par voie de conséquence, une forte diminution de la vitesse du gaz et des particules. Le rendement de dépôt va alors finir par diminuer avec l'augmentation de la distance de tir.

Sur cette figure, il est facile de constater que la densité de l'onde de choc est intimement liée à la distance de tir. En effet, en reculant le CS, la vitesse du gaz a déjà commencé à diminuer et cela se traduit par une onde de choc de moins en moins puissante. Les conditions de tir sont donc plus favorables, comme il a été expliqué précédemment. Ici, on peut émettre les hypothèses que pour 10 et 20 mm, on est dans le domaine (a), pour 30 mm dans le domaine (b) et pour 40 mm, au début du domaine (c).

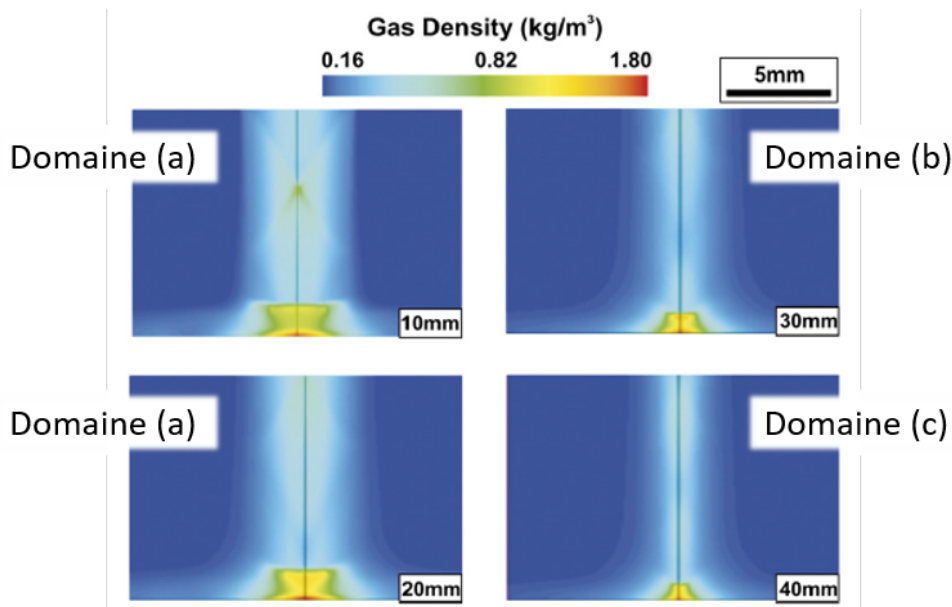


FIGURE 1.13 – Modélisation de l'onde de choc formée par le jet supersonique en fonction de la distance de tir [47]

Sur la figure 1.11, il avait été expliqué que le phénomène de "couches limites" diminue la vitesse du gaz et notamment en périphérie, formant un profil plutôt conique. Cela est illustré de nouveau par la figure 1.14. Ainsi, en s'appuyant sur ces deux figures, la vitesse devient subsonique en premier en périphérie du jet, puis de manière graduelle en se rapprochant du centre. En continuant d'augmenter la distance de tir, la vitesse finira par devenir subsonique même au coeur, et l'onde de choc va alors complètement disparaître.

En tout état de cause, l'expérimentateur aura intérêt à choisir une distance de tir élevée (le terme élevé étant dépendant des autres paramètres de tir), étant donné qu'à proximité de l'onde de choc, les phénomènes impliqués dans la projection peuvent être très imprévisibles, le meilleur exemple étant une diminution inopinée et soudaine de la vitesse.

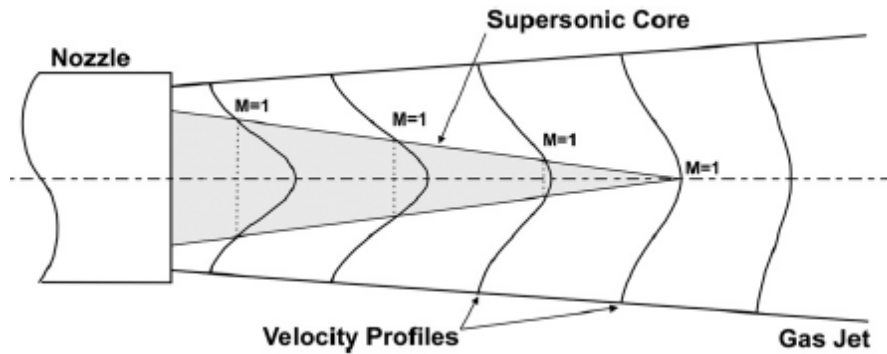


FIGURE 1.14 – Représentation du noyau supersonique de la tuyère [47]

1.2.6 Vitesse critique et fenêtre de dépôt

En cold spray, un point clé pour l'obtention de dépôts est la vitesse critique [45], [48]. En effet, si celle-ci n'est pas respectée, le revêtement sera de mauvaise qualité ou même inexistant. Évidemment, cette vitesse critique est intimement liée aux paramètres décrits dans les trois paragraphes précédents qui considéraient la géométrie de la buse, les valeurs de pression et température, ainsi que le nombre de Mach correspondant en sortie.

Si la vitesse des particules est trop faible, alors ces dernières vont avoir tendance à rebondir sur la surface [20], [49]. En augmentant leur vitesse, une vitesse dite critique est atteinte en accord avec la zone appelée fenêtre de dépôt. Ici, l'efficacité du dépôt augmente ainsi que la force des liaisons avec le substrat. Cependant, si la vitesse continue d'augmenter, c'est cette fois une vitesse dite d'érosion qui va être dépassée. Au-delà de cette valeur, les particules viennent complètement creuser la surface tant la force d'impact est élevée. Une pénétration hydrodynamique du substrat par les particules a alors lieu. Ces phénomènes sont schématisés sur la figure 1.15, pour une température de gaz constante [21], [50].

En outre, la vitesse critique n'est valable que pour une granulométrie donnée. Aussi, il est préférable d'avoir une distribution granulométrique des poudres la plus resserrée possible. Dans le cas contraire, certaines classes granulométriques des particules peuvent présenter une plage de vitesse élevée et sortant de la fenêtre idéale de dépôt. Il est également possible qu'elles soient complètement soufflées par l'onde de choc (les particules les plus fines) créée par le flux supersonique de gaz lors de l'impact. Inversement, les particules les plus imposantes vont être en dessous de la vitesse critique et n'auront pas assez d'énergie pour adhérer sur la surface. Également, au sein même de cette distribution granulométrique, la morphologie de la poudre ainsi que sa densité ont leur importance. À taille et densité identiques, une particule sphérique sera entraînée plus facilement qu'une particule anisométrique (sous forme d'aiguille par exemple) qui va avoir tendance à s'orienter dans le flux de gaz. Une particule creuse sera quant à elle entraînée plus facilement qu'une particule dense par exemple. Enfin, plus la densité du matériau est élevée, et plus les particules auront de l'inertie. En considérant constants les autres paramètres du procédé, ces particules vont mettre plus de temps à être accélérées ou ralenties. Les travaux de Pattison en figure 1.16 le montrent pour le cuivre, l'aluminium et le titane [47]. En résumé, les poudres et/ou mélanges de poudres doivent présenter une distribution granulométrique la plus resserrée et homogène possibles.

Enfin, la température des particules est également un paramètre à prendre en compte. En effet, plus elle est élevée, et moins la vitesse critique sera grande car une augmentation de température modifie les propriétés mécaniques de la particule au moment de l'impact

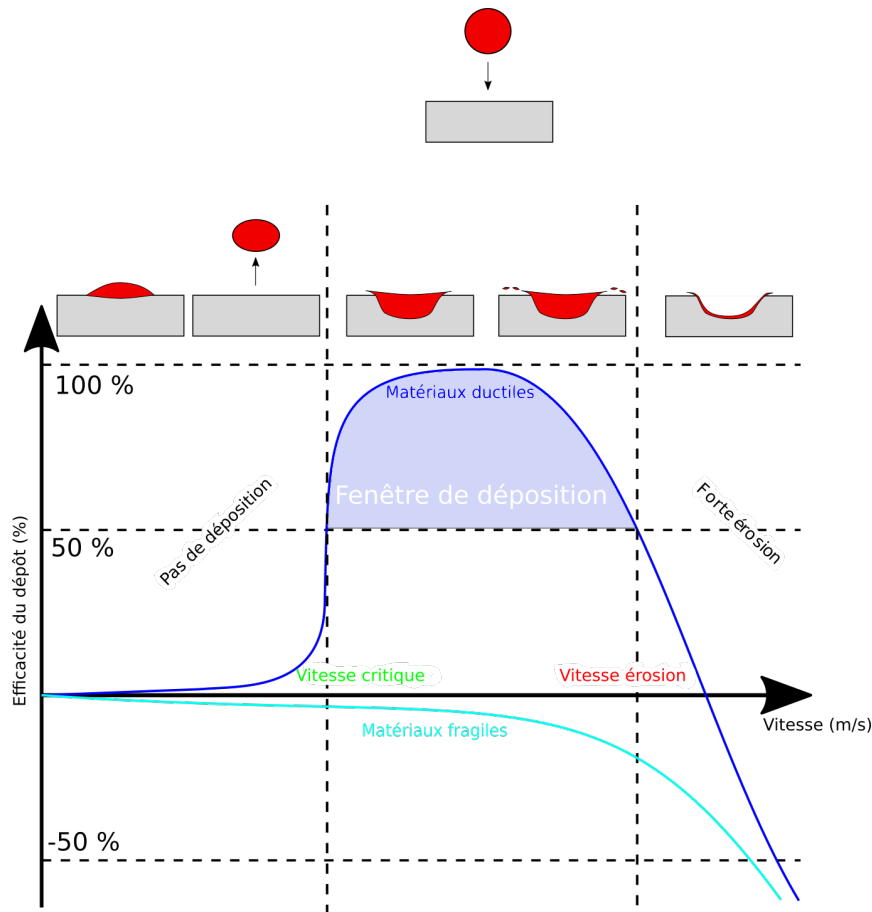


FIGURE 1.15 – Gamme de vitesse adaptée pour se situer dans la fenêtre de dépôt en CS, adapté des travaux de Schmidt *et al.* [50]

("ramollissement") ce qui favorise sa déformation. Ceci est également le cas pour le substrat. Ces derniers points sont d'autant plus vrais que le matériau est ductile. Aussi dans le cas des céramiques, l'influence de la température est un peu moins évident.

Il existe plusieurs relations qui permettent d'estimer la vitesse critique. La première est une formule semi empirique proposée par Assadi et ses collaborateurs [20]. Cependant, elle ne tient pas compte de la taille des particules.

$$v_{crit} = 667 - 14\rho + 0.08T_m + 0.1\sigma_u - 0.4T_i \quad (1.4)$$

Avec :

- ρ : la masse volumique en $g.cm^{-3}$,
- T_m : la température de fusion en K,
- T_i : la température à l'impact en K,
- σ_u : la résistance à la rupture en MPa.

Une autre expression analytique est celle développée par Schmidt et son équipe [21], mais cette fois, la condition est que le matériau projeté et le substrat soient de même nature.

$$v_{crit} = \sqrt{\frac{4F_1\sigma_{TS}(1 - \frac{T_i - T_R}{T_m - T_R})}{\rho} + F_2C_p(T_m - T_i)} \quad (1.5)$$

avec :

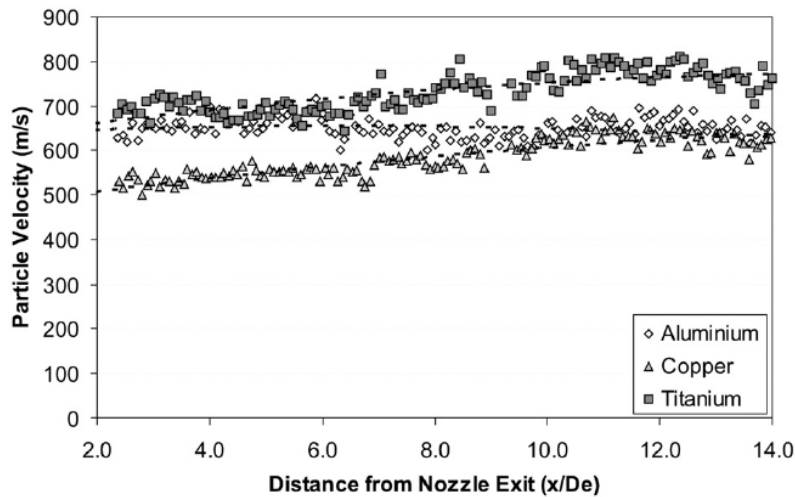


FIGURE 1.16 – Comparaison de la vitesse des particules en fonction de leur masse volumique [47]

- F_1 et F_2 : des coefficients de calibration mécanique et thermique;
- C_p : la capacité calorifique du matériau en $J.K^{-1}.kg^{-1}$;
- T_R : la température de référence (issue du modèle de Johnson Cook, soit 293 K);
- T_m : la température de fusion du matériau en K;
- T_i : la température à l'impact en K;
- σ_{TS} : la résistance à la traction en MPa;
- ρ : la masse volumique en $kg.m^{-3}$.

Lorsque le matériau à projeter et le substrat sont le même matériau, le deuxième modèle présente des résultats plus proches de la réalité.

1.2.7 Influence des principaux paramètres de projection

Comme dans toutes les techniques de projection thermique, en CS, les paramètres qui vont influencer la formation du dépôt ou encore la création des liaisons substrat/revêtement sont nombreux [20], [41], [49]. Il est donc nécessaire d'adapter les consignes de ces paramètres au type de dépôt souhaité. Dans le tableau 1.4, l'influence de ces principaux paramètres est présentée [51].

TABLEAU 1.4 – Propriétés du revêtement en fonction des paramètres de projection

	Adhérence	Porosité	σ_R	Rendement de dépôt	Force d'adhérence
$P_{gaz} \nearrow$	\nearrow	\nearrow	\searrow	\nearrow	\nearrow
$T_{gaz} \nearrow$	\nearrow	\nearrow	\searrow	\nearrow	\nearrow
SoD \nearrow	\nearrow	\nearrow	\searrow	\nearrow	\nearrow
$q_p \nearrow$	\searrow	\nearrow	\nearrow	\nearrow	\searrow
$M_{gaz} \nearrow$	\searrow	\nearrow	\nearrow	\nearrow	\searrow
$v_{gaz} \nearrow$	\nearrow	\nearrow	\nearrow	\searrow	\nearrow

Avec :

- σ : Contraintes résiduelles
- P : Pression ;
- T : Température ;
- SoD : Distance de travail (Standoff Distance) ;
- q : Débit de poudre ;
- M : Masse moléculaire de gaz ;
- v : Vitesse.

Dans le cas de la distance de travail, le rendement du dépôt augmente comme il a été précisé précédemment, tant que la vitesse reste supersonique, puis cette dernière finit par diminuer.

1.3 Mécanismes mis en jeu à l'impact

Contrairement aux autres techniques de projection thermique, le CS est un procédé assez récent (années 90) dont les mécanismes ne sont parfois pas encore totalement élucidés. Conventionnellement, dans le domaine de la projection thermique, les liaisons entre deux phases sont souvent dues à une fusion aux interfaces ou encore une inter-diffusion à l'échelle atomique [7]. Ici, ces deux mécanismes sont *a priori* quasi inexistantes. En effet, dans le premier cas, l'énergie cinétique fournie n'est pas assez élevée pour faire fondre les matériaux. Dans le second cas, les durées de contact entre les particules et le substrat sont beaucoup trop courtes pour qu'une inter-diffusion ait le temps de se produire.

En revanche, pour ce qui est des matériaux ductiles, c'est une déformation plastique qui permet au matériau d'accommoder la contrainte subie [48], [49], [52]. Dans un second temps, des conjectures seront effectuées pour les céramiques, l'idée étant de démontrer qu'un dépôt pourrait se former suite à une fragmentation contrôlée.

Dans tous les cas, même si le procédé est le même, il est évident que les mécanismes mis en jeu sont complètement différents selon la nature du matériau projeté [53].

1.3.1 Mécanismes dans le cas des matériaux ductiles

Il a déjà été dit précédemment que préférentiellement, le CS est destiné aux matériaux ductiles. En effet, de par les expériences menées, ce sont ces types de matériaux qui se déposent le mieux, et notamment les polymères et métaux. En outre, comme il a été développé en 1.2.6, il est également prouvé qu'atteindre une vitesse critique pour les particules est indispensable. Ces deux points tendent à signifier que c'est par une déformation plastique que le revêtement va se former [20], [54], [55]. En réalité, ce n'est pas tout à fait exact. En effet, une forte déformation plastique s'accompagne d'une grande dissipation d'énergie thermique. Or dans le cas présent, il a été précisé que l'augmentation de température n'est en général pas assez importante pour atteindre la fusion du matériau. Lorsqu'elle est atteinte, ce n'est que très localement et valable uniquement pour des matériaux comme l'aluminium qui ont une basse température de fusion [48], [49], [56].

Pour bien comprendre comment l'adhérence s'effectue, il faut d'abord expliquer quelles interactions ont lieu lors de l'impact d'une particule sur un substrat. En voici l'exemple en figure 1.17 [21], [50].

L'impact s'effectue en seulement 50 ns environ [20], ce qui confirme l'immédiateté de la réaction. On peut ensuite constater que la particule va effectivement se déformer

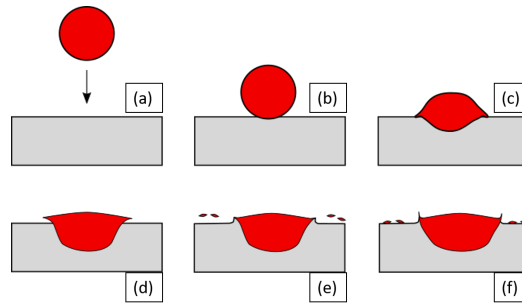


FIGURE 1.17 – Impact d’une particule ductile par cold spray

plastiquement. Le point important est la diminution de la dimension verticale de la particule ainsi que son élargissement (c), conduisant à l’augmentation de la surface de contact entre la particule et le substrat. On peut également remarquer la formation d’une sorte de jet, de part et d’autre de la particule (d). Ce jet est à la fois composé de résidus de la particule et du substrat, et vient comme on peut le voir entre les figures (e) et (f) se détacher de l’interface. Il correspond en réalité à la couche d’oxyde à la surface des deux matériaux. Éliminer cette couche semble avoir une importance particulière dans la création des liaisons entre la particule et le substrat. En effet, dans le cas de deux matériaux ductiles, cela rend possible la création de liaisons métalliques entre eux [48], [55]-[58].

La formation de ce jet permet aussi de déduire que la déformation plastique est en réalité extrêmement localisée au niveau de l’interface [59]. En effet, l’augmentation de la température s’observe uniquement dans cette zone [20], [49]. Celle-ci peut parfois même dépasser la température de fusion du substrat ou de la particule (si on travaille avec de l’aluminium à de très grandes vitesses par exemple). Cependant, encore une fois, la durée de l’impact est tellement courte que les phénomènes de diffusion n’ont pas le temps de se mettre en place, et ce n’est donc pas un paramètre prépondérant dans la création de liaisons entre particule et substrat. En outre, la chaleur est également rapidement évacuée par des effets de conduction, ce qui va très vite refaire chuter la température de l’interface. La déformation quant à elle est d’autant plus élevée que la vitesse des particules est grande.

En résumé, les paragraphes précédents tendent à prouver que l’impact des particules va mener à de fortes instabilités au niveau de l’interface [59], [60]. L’hypothèse émise est que ces instabilités vont conduire à des cisaillements adiabatiques localisés. Cette théorie va être expliquée et admise dans les paragraphes suivants.

Dans le cas d’un système non adiabatique, l’application des contraintes se traduit par une augmentation continue de la déformation plastique [20], [60]. Si le système est adiabatique, les choses sont un peu différentes. En effet, puisqu’il n’y a pas d’échanges de chaleur, la température augmente, conduisant à un ramollissement du matériau. Ainsi, la déformation plastique commence par accélérer, puis atteint un maximum et finit par ralentir. Additionné à cela, il faut également considérer que le matériau présente une microstructure variable. Ainsi, plutôt que de se ramollir indéfiniment, et de présenter un cisaillement continu, le matériau peut subir un cisaillement local, faisant alors chuter drastiquement la déformation plastique vers zéro. Le cisaillement va alors apparaître progressivement sous forme de plusieurs plateaux successifs. On peut alors parler d’adhérence entre particule et substrat avec des interactions à l’échelle atomique. En effet, la surface des deux matériaux est exempte d’impuretés, puisque la couche d’oxyde a été retirée, ce qui signifie que la particule et le substrat sont directement en contact. Qui plus est, un phénomène d’adhérence est possible si la pression de contact est élevée, ce qui est le cas

ici. Cependant, il s'agit de phénomènes locaux, et pas sur la totalité de l'interface, ce qui tend à démontrer que l'adhérence ne doit pas être le seul phénomène responsable de la tenue du revêtement. Si c'était le cas, le dépôt pourrait se retirer beaucoup plus facilement.

Une autre hypothèse consiste à supposer qu'il existerait des phénomènes à l'échelle nano et/ou micro selon lesquels les deux matériaux auraient tendance à « s'enchevêtrer » l'un dans l'autre, créant ainsi une meilleure cohésion [49]. Pour comprendre cela, il est nécessaire de considérer que les matériaux ont davantage un comportement de type fluide visqueux, que de type solide se déformant plastiquement. Alors, lorsque des perturbations se produisent au niveau de l'interface (dans le cas présent l'impact de la particule sur le substrat, puis les cisaillements adiabatiques locaux), le premier pseudo fluide va s'écouler autour de l'autre créant ainsi une sorte de force centrifuge. Cette dernière va par la suite être amplifiée par les changements de pressions provoqués, créant des sortes de vortex, tels que représenté sur la figure 1.18, bénéfiques pour trois raisons :

- La longueur de l'interface est considérablement augmentée, donnant davantage de possibilité pour l'adhérence ;
- Les deux matériaux sont mélangés sur une fine couche (plusieurs dizaines de nanomètres) ;
- Un assemblage intime résulte de l'enroulement créé entre la particule et le substrat.

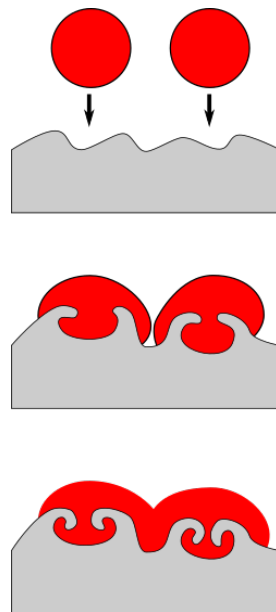


FIGURE 1.18 – Phénomènes d'enroulement des particules et du substrat, créant une meilleure cohésion

Ainsi, en résumé, les mécanismes de formation et d'adhérence du dépôt sont dûs d'une part à un cisaillement adiabatique localisé, mais aussi à la création à l'échelle nano et/ou micrométrique de vortex entre les deux matériaux [17], [18], [61].

Par la suite, une fois la première couche de particules déposée, les autres particules viennent se déposer par dessus et compacter la couche précédente. Dans le cas de matériaux ductiles, il est rapidement possible d'accroître l'épaisseur jusqu'à obtenir plusieurs centaines de microns, voire plusieurs millimètres. Ceci est illustré par la figure 1.19. Plus on est proche du substrat, et plus les particules auront été compactées par les suivantes. Aussi, il est souvent possible de constater un léger gradient de densité entre le substrat et la surface du revêtement.

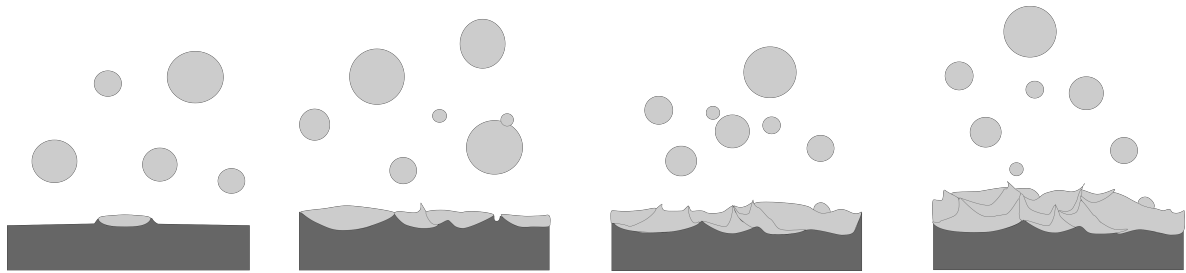


FIGURE 1.19 – Étape de construction d'un dépôt ductile couche par couche

1.3.2 Poudre à matrice métallique et nature du substrat

En science des matériaux, de plus en plus souvent, les scientifiques cherchent à développer des matériaux avec une architecture optimisée, qui va permettre d'obtenir de nouvelles propriétés, ou de combiner les aptitudes de différents composants. Les matériaux composites avec une matrice métallique dans laquelle sont insérées des particules ou des fibres céramiques sont donc très répandus. Cela permet par exemple de renforcer le matériau de base (matrice), comme par exemple une matrice aluminium renforcée par du SiC ou du B₄C [62]-[66]. En outre, à première vue, projeter des matériaux céramiques par CS semble relativement difficile, puisque les mécanismes décrits dans la partie précédente concernent uniquement les matériaux ductiles et ne peuvent donc pas s'appliquer. Aussi, de par son intérêt applicatif, mais également par facilité technologique, des études dédiées à la projection par CS ont commencé à se développer dans le cadre de poudres composées de matrices métalliques avec des particules de céramiques enrobées. L'idée est que la couche métallique puisse accommoder les contraintes, mais aussi qu'elle contribue à la déformation du métal pour créer le dépôt.

Finalement, les mécanismes mis en jeu sont assez similaires. La matrice métallique va se déformer et adhérer sur le substrat. En revanche, tout contact entre la partie céramique et le substrat fait perdre en efficacité au niveau de l'adhérence du dépôt, celle-ci ne se déformant pas. Aussi, plus la proportion de céramique augmente dans la poudre, plus la réalisation du revêtement est difficile [62], [67]-[70].

De manière générale, la morphologie du cermet aura une influence sur le rendement de dépôt, comme le démontrent les travaux de Fernandez [71]. Il sera alors possible selon le type de poudre (sphérique, agglomérée/frittée poreuse, agglomérée/frittée dense, mélanges céramiques/métaux) d'obtenir des résultats bien différents, qui vont de l'érosion du substrat à des dépôts denses.

Par ailleurs à plus petite échelle, la forme des particules céramiques au sein du cermet a également son importance, puisque d'autres travaux de Fernandez ont démontré que dans le cas d'ajout d'alumine, une géométrie anguleuse plutôt que sphérique augmente le rendement de dépôt [72]. En effet, des particules anguleuses vont offrir après impact davantage de points d'ancrage que des particules sphériques.

Une autre approche originale a été proposée par Pereira *et al.* [57], [73] en modélisant l'impact d'un matériau *core/shell* inverse : une matrice céramique et un noyau métallique. L'objectif final est de modéliser les mécanismes d'adhérence d'une particule métallique sans former de couche d'oxyde à l'interface particule/substrat. L'idée était alors d'obtenir une vitesse d'impact suffisamment élevée afin de briser la céramique et de permettre l'adhérence du noyau métallique directement sur le substrat. Il s'est avéré que dans le cas de ces travaux, la vitesse des particules devait être proche de 1000 $m.s^{-1}$ pour permettre une fragmentation suffisante.

Enfin, la nature du substrat a également son importance [74]. En effet, un substrat

métallique va se déformer (tout comme les particules) ce qui facilite l'adhérence. En revanche, si le substrat est une céramique, l'ensemble des contraintes devra être absorbé par les particules. Enfin, si les particules comme le substrat sont des céramiques, il est encore plus difficile d'obtenir un dépôt viable, aucun des matériaux n'étant adapté pour se déformer.

1.3.3 Matériaux fragiles : impact d'une particule

Peu d'expériences ni même de simulations ont été réalisées dans le domaine de la projection de matériaux fragiles par CS. L'objectif de cette sous-partie est de proposer des mécanismes de réaction afin d'expliquer comment pourraient adhérer des revêtements de céramiques.

Contrairement aux métaux, les céramiques n'ont pas la capacité de se déformer plastiquement. Elles ont également en général une masse volumique plus faible ce qui favorise les rebonds sur le substrat et l'évacuation par l'onde de choc créée au contact de ce dernier. Aussi, il a longtemps été considéré que ce type de matériau ne pouvait pas être déposé par CS. Les mécanismes mis en jeu ne sont alors pas tout à fait les mêmes [75], [76]. Lors de l'impact de particules fragiles, en général, un phénomène de fragmentation se produit. Le but est alors de maîtriser cette fragmentation, ou bien d'arriver à l'éviter, dans les deux cas de manière à obtenir des dépôts.

Dans le cas de poudres céramiques classiques, comme par exemple de l'alumine dense avec une granulométrie comprise entre 10 et 60 μm , les particules vont lors de l'impact complètement se fracturer et endommager le substrat. Il peut arriver que certaines particules adhèrent au substrat et viennent créer des liaisons, mais cela est alors très peu rencontré, et beaucoup trop irrégulier pour pouvoir être appelé dépôt continu.

Si les cas de revêtements céramiques obtenus par CS sont donc très rares, une analogie peut être faite avec la pulvérisation d'aérosols (technologie ADM) [77]. Il s'agit également d'un procédé qui utilise l'énergie cinétique pour effectuer des dépôts mais avec lequel plusieurs matériaux céramiques ont déjà été déposés. Avec cette méthode, les particules sont de taille nanométrique. Cependant, comme pour le CS, cette technique étant récente, les mécanismes ne sont pas très bien compris non plus. Une hypothèse consiste à supposer qu'une partie de l'énergie cinétique des nanoparticules qui arrivent sur le substrat est convertie en énergie de liaison avec ce dernier, mais aussi entre elles, conduisant à un revêtement. De plus, l'ADM se réalise sous vide (0,5 *mbar*). C'est un énorme avantage, puisqu'il n'y a que très peu de molécules de gaz qui peuvent venir s'adsorber à la surface du substrat, laissant ainsi la place aux particules de poudre. En outre, l'onde de choc aux alentours du substrat est considérablement réduite. Ainsi, même si la comparaison n'est pas parfaite, il peut être intéressant de s'appuyer sur cette technique pour obtenir des revêtements de matériaux fragiles. Davantage de détails sur cette technologie seront donnés un peu plus loin dans le chapitre en section 1.3.7.

Les premiers travaux de dépôts céramiques par cold spray sont ceux de Li *et al.* [78]. Il s'agit de revêtements de TiO_2 , à but photo-catalytique. Cependant, l'épaisseur des dépôts reste très faible (seulement une quinzaine de microns). Contrairement à des matériaux ductiles, une importante optimisation des paramètres est nécessaire, ainsi qu'un travail sur la préparation des poudres en amont, tout ceci dans le but de contrôler au maximum la fragmentation.

Il est bien connu depuis les études de Kendall *et al.* [79], [80], que la fragmentation de ce type de matériau est dépendante de la taille des particules et par extension de l'effet de surface. En effet, en dessous d'une certaine taille critique, lors d'une compression, les

fissures ne peuvent plus se propager dans les particules, et celles-ci ne possèdent d'autre choix que de se déformer plastiquement.

Des simulations ont plus récemment été réalisées par Assadi et Daneshian [81], plus exactement pour étudier le comportement à l'impact de matériaux fragiles. Ils ont utilisé pour cela un modèle de dynamique moléculaire basé sur le potentiel de Lennard-Jones. L'intérêt de ce type de modèle est de s'intéresser aux interactions et aux mouvements des atomes et/ou molécules. Il repose sur les équations du mouvement de Newton. Au sein de ce modèle est intégré un rayon de coupure. Dans ces travaux, la valeur de ce paramètre varie entre 1,2 et 2,5, le comportement variant respectivement de cassant pour de faibles contraintes, à ductile, tout en restant réaliste pour le cas de matériaux fragiles. L'objectif est que le système se déforme plastiquement au lieu de se briser. Pour cela, lors de l'impact, lorsque via la déformation et le glissement des plans d'atomes les distances interatomiques vont augmenter, il est nécessaire que les forces d'attraction interatomiques soient assez grandes pour se maintenir et conserver une adhésion globale du système. Le rayon de coupure pour respecter ces conditions doit être supérieur à 1,5.

D'après les travaux de Daneshian et Assadi [81], la théorie de Kendall *et al.* [79] est confirmée (figure 1.20). En effet, pour une taille de particule plus petite, la vitesse nécessaire pour fragmenter augmente. Aussi, il n'y a pas de fragmentation complète, mais une déformation, accompagnée de la création de quelques fissures. En outre, on obtient également la preuve que la vitesse est effectivement un paramètre capital en matière d'adhérence. En effet, à vitesse trop faible, la particule va avoir tendance à rebondir, comme il a déjà été expliqué précédemment.

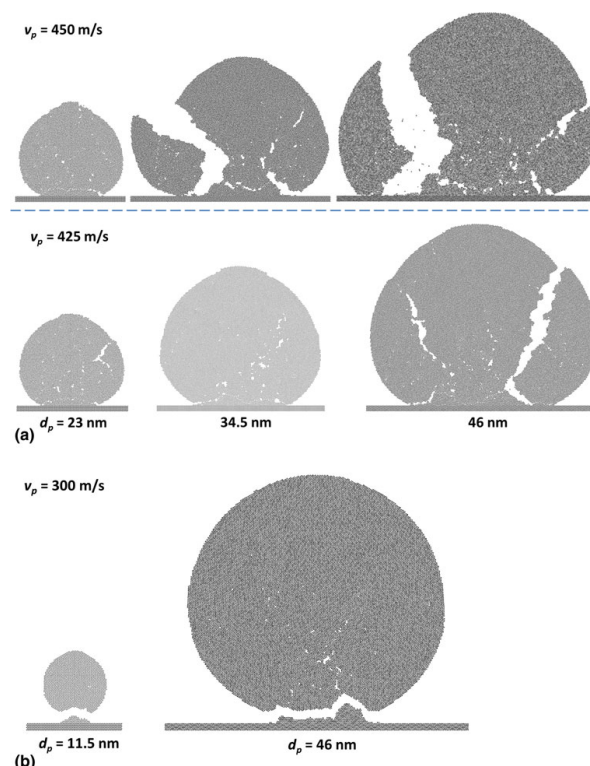


FIGURE 1.20 – Fragmentation d'une particule céramique en fonction de la vitesse et de la taille [81]

Il peut être alors intéressant de considérer que la fragmentation aura lieu seulement si l'énergie cinétique (E_c) de la particule avant l'impact est supérieure à la somme de l'énergie élastique (E_{el}) interne à la particule et de l'énergie de fracture (E_{fr}). Ceci peut s'écrire

selon l'équation suivante :

$$E_c = E_{el} + E_{fr} \quad (1.6)$$

Cette relation permet de mettre en avant que la fracturation va à l'encontre de l'adhérence du dépôt et de la déformation de la particule. En effet, toute l'énergie cinétique qui est utilisée dans la fragmentation est une énergie qui n'est pas utilisée pour la déformation ni pour la création de liaisons avec le substrat.

En réécrivant l'équation en considérant des termes qui concernent les propriétés du matériau projeté, on obtient pour un système en trois dimensions :

$$dp = \frac{1}{\alpha} \left[(\rho v_p^2 - \frac{Y^2}{E}) \frac{\pi}{12\gamma} \right]^{-2} \quad (1.7)$$

avec :

- d_p : le diamètre de la particule en nm ;
- α : une longueur caractéristique, relative à l'échelle de la microstructure en nm ;
- ρ : la masse volumique en $kg.m^{-3}$;
- v_p : la vitesse moyenne de la particule en $m.s^{-1}$;
- Y : la contrainte en GPa ;
- E : le module de Young en GPa ;
- γ : l'énergie interfaciale en $J.m^{-2}$.

À noter que la dimension α est obtenue en considérant que la fissure possède une géométrie fractale. De cette relation, Assadi et Daneshian [81] ont proposé le graphique de la figure 1.21, qui considère aussi bien la vitesse et la taille des particules comme valeur critique.

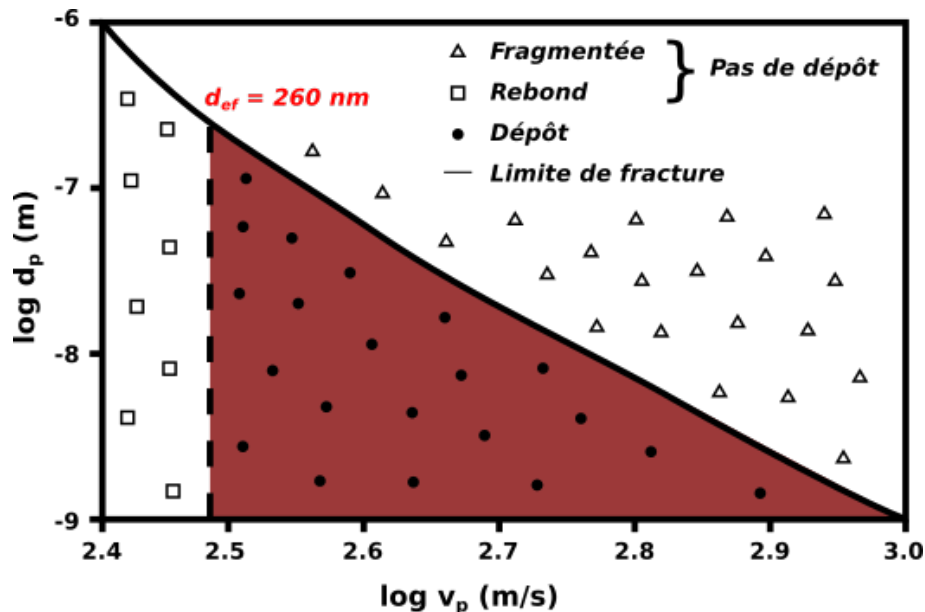


FIGURE 1.21 – Fenêtre de dépôt en taille et en vitesse adapté des travaux de [81]

Les limites de la fenêtre de dépôt sont liées d'une part à la fragmentation de la poudre (soit à des valeurs de vitesse et de taille de particule à ne pas dépasser), et d'autre part à la vitesse minimum d'impact à atteindre pour que les particules ne rebondissent pas à la surface. Sur le graphique, ces deux conditions se recoupent pour une valeur de diamètre

de particule de 260 nm. Cela signifie donc qu'au-delà, théoriquement, le dépôt ne peut se former [81].

Déjà dans le cas de matériaux métalliques, et/ou des cermets, il avait été envisagé par plusieurs équipes de faire varier la morphologie des poudres afin d'obtenir un dépôt de meilleure qualité [64], [82]

Aussi, par analogie, il pourrait alors être envisagé de projeter directement des poudres à architecture complexe, et notamment des nanoparticules. Cependant, cela n'est pas possible pour plusieurs raisons. D'abord, elles sont tellement petites qu'il est plus difficile de les accélérer et de les transporter par un gaz porteur. De plus, elles pourraient avoir tendance à s'écarter de la zone centrale du jet, et ce notamment lorsque la distance de travail est grande. Enfin, selon la force de l'onde de choc formée au niveau du substrat, les particules pourraient avoir du mal à traverser si elles sont à l'échelle nanométrique, et seraient dans tous les cas balayées latéralement et emportées par le flux de gaz en dehors de la zone de dépôt.

Une solution consiste alors à travailler avec des agglomérats de poudres nanométriques. Les agglomérats ont une granulométrie de l'ordre de quelques dizaines de microns, pour s'affranchir du problème de portabilité et de dispersion des poudres, mais aussi de celui lié à l'onde de choc, tout en conservant la structure originale des cristallites à l'échelle nanométrique, qui est censée favoriser les mécanismes de réaction et de création de liaisons avec le substrat, grâce à la plus grande énergie de surface lorsque les poudres sont nanométriques. Une grosse particule qui se fissure va créer une nouvelle surface élevée, impliquant beaucoup d'énergie. Si la particule est minuscule, l'énergie associée est beaucoup plus faible. En outre, à l'impact, le matériau peut s'accommoder par séparation des particules, plutôt que par leur fragmentation. Le schéma de la figure 1.22 représente la poudre idéale avec laquelle travailler, sous ses différentes échelles, de la cristallite individuelle à l'assemblage de granules atomisés.

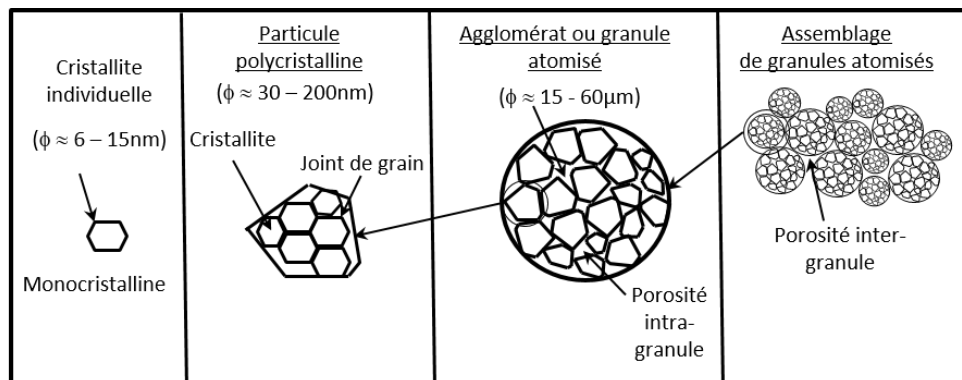


FIGURE 1.22 – État de la poudre agglomérée à différents niveaux d'échelle

En suivant cette théorie, si les grains sont assez fins, on pourrait alors retomber sur des phénomènes comparables à ceux des matériaux ductiles. Un schéma est présenté en figure 1.23, pour mieux illustrer les mécanismes en prenant comme exemple le cas d'une nanopoudre agglomérée d'HA déposée sur un substrat standard [83].

Ici, à l'impact, les granules vont s'étaler de manière radiale, afin de former un amas de cristallites, puis venir se compacter en suivant la même direction que l'impact. Comme il a été expliqué, les granules nanométriques se désolidarisent puis viennent se déformer, et ce de manière de plus en plus importante quand on se rapproche du substrat (comme le montre le gradient de couleur : gris foncé proche du substrat, gris clair en surface). En effet, les particules en contact avec le substrat vont subir la compression exercée par les

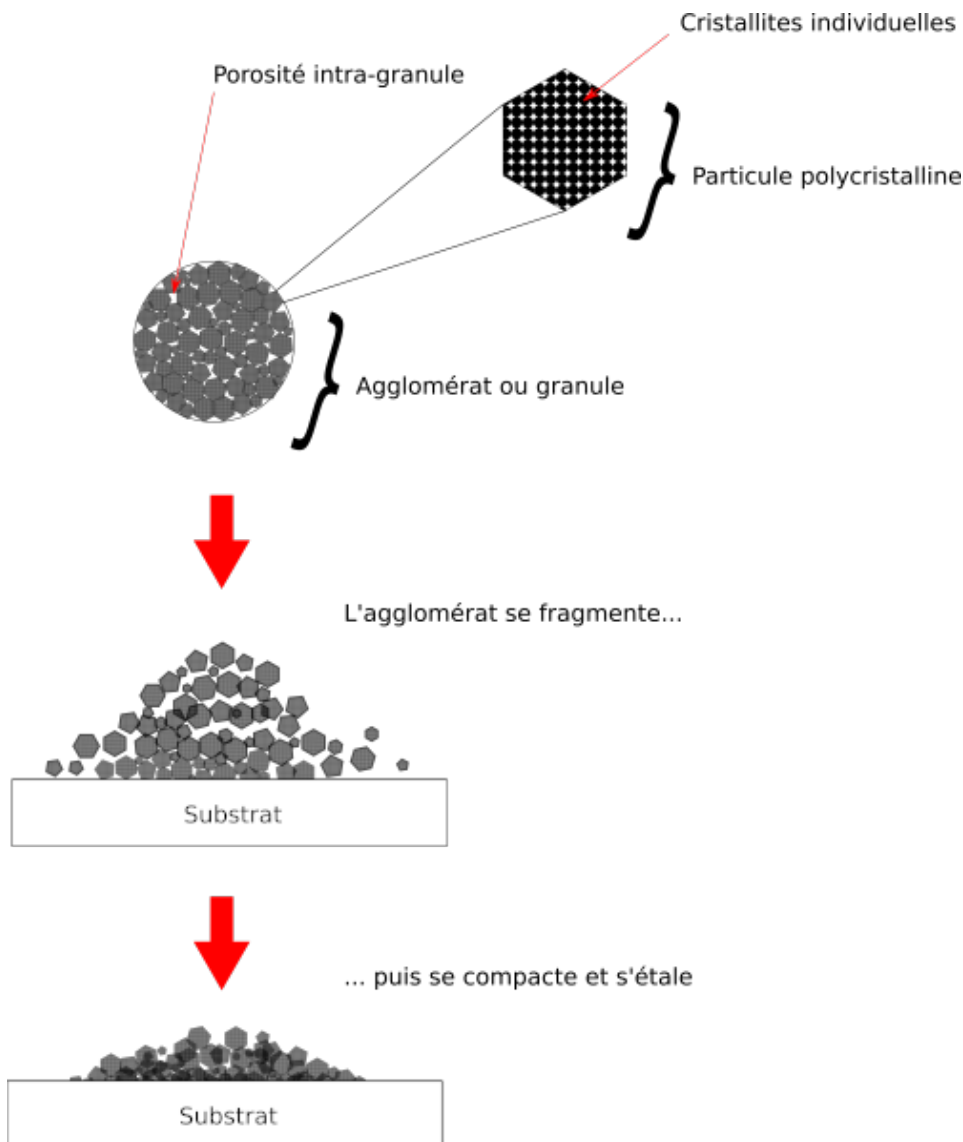


FIGURE 1.23 – Schématisation de l'impact et la fragmentation d'un granule de poudre aggloméré individuel

particules suivantes, puis celles d'après, et ainsi de suite. Aussi, même si la compression exercée sur elles finit par diminuer, avec l'arrivée de nouvelles particules, qui vont elles aussi encaisser l'impact, il est tout de même possible d'observer une sorte de gradient de déformation du bas vers le haut. Associé à ce dernier, on peut noter également un gradient de porosité, mais dans l'autre sens, et ce pour les mêmes raisons évoquées.

De plus, des études ont été réalisées sur des poudres de dioxyde de titane [84]. Les chercheurs ont démontré que la porosité dans les agglomérats de nanopoudre est indispensable pour obtenir des revêtements de matériaux fragiles. Aussi, des nanopoudres poreuses semblent une nouvelle fois être adaptées à ce type d'application. Cela signifie que le traitement thermique préalable de ces poudres doit être maîtrisé. En effet, une calcination trop importante va augmenter la cristallinité et sphéroïdiser les grains, mais aussi augmenter la densité et donc réduire la taille des pores, ce qui peut aller jusqu'à empêcher la création du dépôt. Cependant, dans certains cas, un traitement thermique réalisé à température modérée peut en plus d'augmenter la cristallinité, s'avérer bénéfique pour le dépôt, avec une légère augmentation de son épaisseur. Ainsi, cela tend à prouver qu'il existe un compromis à trouver concernant la porosité des agglomérats et le traitement

thermique de la poudre.

Par ailleurs, le choix du substrat est également important, et notamment sa dureté. En effet, un substrat mou tel que le cuivre par exemple, va se déformer facilement formant une sorte de cratère à l'impact des particules de céramique dures. Ainsi, une grande partie des contraintes est absorbée par le substrat, ce qui peut être bénéfique pour des matériaux fragiles qui se déforment difficilement. Au contraire, si le substrat est particulièrement dur, comme par exemple du titane, ce dernier peut se déformer et une fragmentation est davantage probable.

Enfin, un substrat avec une rugosité adaptée est aussi un très gros atout [67]. En effet, avec un substrat très rugueux, il sera plus facile de piéger mécaniquement les particules, et ainsi de former la première couche de revêtement.

1.3.4 Matériaux fragiles : obtention d'un dépôt

Une explication a été proposée dans la sous partie précédente à propos de la manière dont un granule fragile seul vient impacter le substrat. Ici, l'idée est de déterminer quels sont les phénomènes mis en jeu pour l'obtention d'un dépôt de plusieurs dizaines de microns, c'est-à-dire avec plusieurs couches de granules superposées.

Sur la figure 1.24, est représenté un schéma de la formation couche par couche d'un dépôt céramique. Les phénomènes sont plus ou moins les mêmes que lors de l'impact d'une particule seule. Les agglomérats vont se fragmenter à l'interface entre les différentes nanoparticules, puis venir écraser la première couche déposée précédemment. Comme pour la première couche, ceux-ci vont se réorganiser en s'étalant radialement et en se déformant selon la direction de l'impact. Ils vont également avoir tendance à combler les porosités intergranulaires. Comme auparavant, on retrouve également cette notion de gradient de porosité, avec une meilleure compaction à proximité du substrat.

Par ailleurs, lorsque le matériau utilisé en tant que substrat et le matériau à projeter ne sont pas les mêmes, en général, il existe des différences entre la projection de la première couche, directement sur le substrat, et la projection des couches supérieures, sur le dépôt déjà formé. C'est d'autant plus le cas quand il s'agit de dépôts céramiques. En effet, le substrat et la première couche déposée vont avoir des propriétés complètement différentes en termes de dureté, de déformation plastique, etc. Cela signifie donc que la vitesse critique peut ne pas être la même.

1.3.5 Augmentation de l'épaisseur du dépôt

En projection thermique, un autre point clé est l'épaisseur du dépôt. Communément il convient de réaliser plusieurs passes sur le substrat. Ainsi, couche par couche, on vient augmenter l'épaisseur du revêtement. Dans le cas des céramiques, parfois, la seconde couche vient en réalité retirer la première avant de déposer de nouveau. Une alternative est alors de ne faire qu'une seule passe, mais à vitesse très réduite. Il y a alors moins de risque de venir retirer ce qui a déjà été déposé avec succès. Cependant, en une seule passe, il est difficile d'obtenir des épaisseurs de l'ordre du millimètre.

Enfin, une autre solution est de changer les conditions de tir entre les passes. Augmenter la distance de tir par exemple, changer le pas, changer le débit de poudre, etc. En effet, comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, si la fenêtre de dépôt change, il faut en tenir compte, et s'adapter.

Ces aspects seront davantage développés dans la partie expérimentale au Chapitre IV.

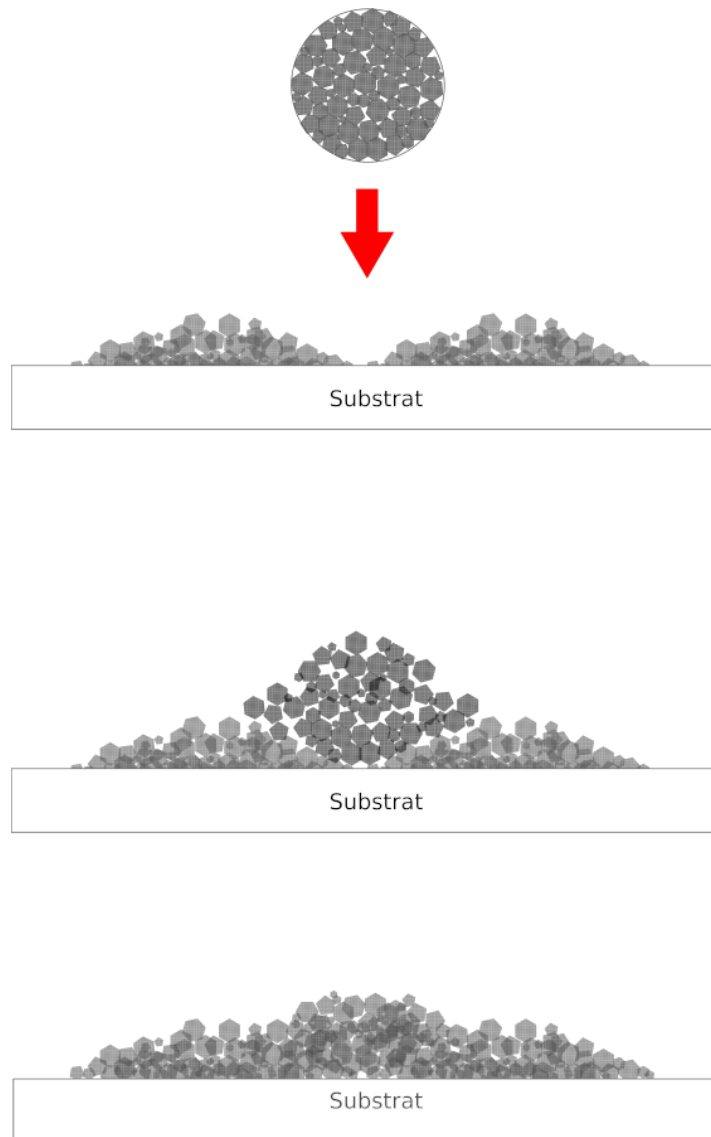


FIGURE 1.24 – Schématisation de la construction par cold spray d'un dépôt de poudre dont le comportement est fragile

1.3.6 Garantie de la cohésion du dépôt

Enfin, réaliser un dépôt épais est une chose, mais s'assurer de sa cohésion en est une autre. En effet, il peut être possible de réaliser des revêtements d'une centaine de microns d'épaisseur, mais avec une cohésion presque inexistante. Cela signifie alors que celle-ci dépend essentiellement des forces de compaction. Comme il a été dit précédemment, dans le cas des matériaux ductiles, il y a déformation plastique, cisaillement adiabatique, puis création d'un vortex entre les matériaux, ce qui renforce les liaisons. On peut presque parler d'interaction chimique. C'est cet ensemble qui permet au revêtement de conserver son adhérence. En revanche, dans le cas de matériaux céramiques, si on a seulement une compaction, sans réactions chimiques, les liaisons ne peuvent pas être aussi fortes, et le dépôt adhère plus difficilement.

C'est ce qui se passe avec le CS de matériaux céramiques dans lequel il y a trop d'énergie dissipée lors de la fragmentation des agglomérats. Ainsi, elle n'est plus suffisante pour créer des liaisons.

Une solution peut être d'utiliser des additifs pour conférer aux particules de poudre

céramique davantage de plasticité. Cela fonctionne bien dans le cas des cermets.

1.3.7 Analogie avec l'ADM

Présentation de l'ADM

L'Aerosol Deposition Method (ADM) est une technologie en somme très proche du cold spray d'un point de vue procédé, puisqu'elle envoie elle aussi des particules à vitesse supersonique sur le substrat. Son principe est décrit sur la figure 1.25. C'est un procédé qui a été découvert dans le début des années 2000 par Akedo *et al.* [77], [85], [86].

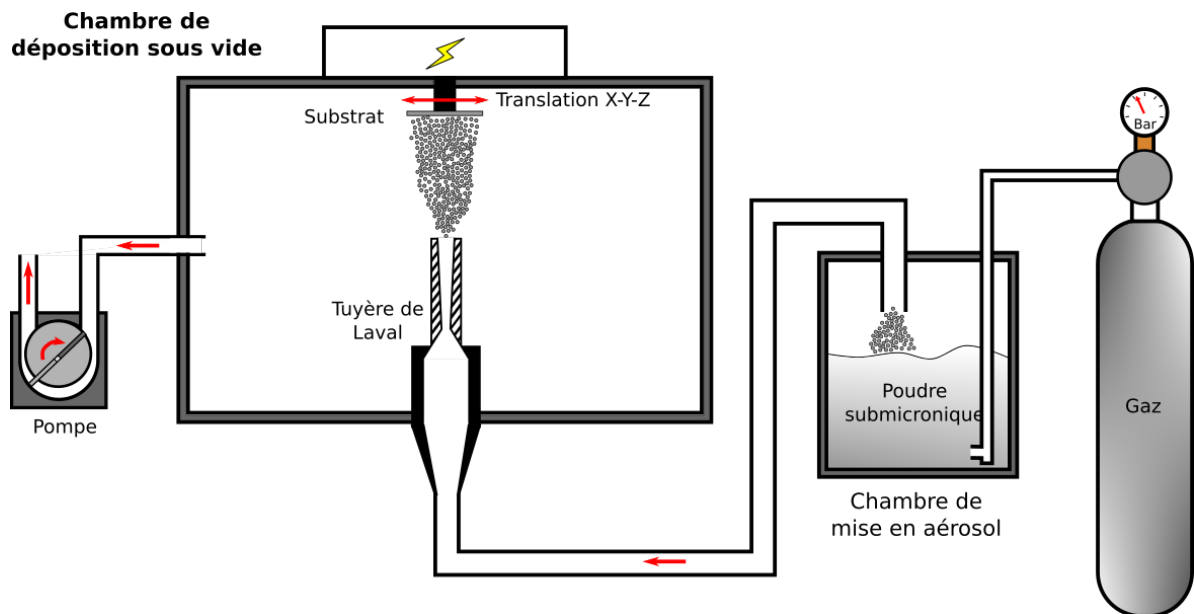


FIGURE 1.25 – Schéma de principe de l'ADM

Dans la première chambre (10 - 80 kPa), l'objectif est de mélanger le gaz accéléré et la poudre. Ce mélange est ensuite entraîné vers la seconde chambre grâce à une différence de pression. En effet, un vide plus poussé est fait dans la seconde chambre par des pompes turbo moléculaires (0,05 - 0,3 kPa). Cette seconde enceinte est la chambre de dépôt, dans laquelle se trouve le substrat, positionné sur un porte-échantillon qui peut translater en X, Y et Z, mais aussi la buse de type de Laval. Ainsi, le flux de particules à travers cette buse, sous forme d'aérosol est continu et permet l'obtention d'un dépôt.

Comparaison avec le CS

Il existe plusieurs différences notables qui rendent le dépôt de céramiques plus efficace avec la méthode ADM :

- Le procédé se déroule dans une enceinte sous-vide; aussi, le jet de particules n'est pas perturbé par les molécules de l'air et va moins perdre en vitesse qu'en cold spray. De plus, et c'est très important, il n'y a pas ou peu de phénomène d'onde de choc à proximité du substrat;
- Grâce à cette absence d'onde de choc, il est possible de projeter des granules submicroniques sans qu'elles soient complètement soufflées hors de la zone de dépôt. Or, plus les granules céramiques sont petites, plus elles peuvent potentiellement se déformer plastiquement au lieu de se fragmenter, ce qui est bénéfique pour l'obtention d'un revêtement [87]. Selon les études de Winnicky *et al.* [76], les particules

doivent plus précisément avoir une granulométrie comprise entre 200 *nm* et 2 μm . En effet, des particules plus petites seront soufflées par l'onde de choc, certes plus réduite qu'en CS mais pas inexistante. Les particules plus grosses quant à elle vont se comporter de la même manière qu'en CS, produisant un dépôt avec une adhérence limitée [88];

- Si les particules se déforment plastiquement et ne se fragmentent pas, l'énergie n'est pas dissipée comme en CS lorsqu'il est nécessaire de fracturer les gros agglomérats et elle peut être utilisée pour créer des liaisons [89], [90];
- La préparation des poudres est beaucoup plus simple, puisqu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des agglomérats. Au contraire, avec des agglomérats, il est presque impossible d'obtenir des dépôts en ADM;
- Pas besoin de chauffer le gaz avec ce procédé;
- Enfin, la consommation de gaz est énormément réduite, puisqu'une pression de quelques millibars suffit. Par analogie, en CS, il faut parfois monter jusqu'à 50 *bar* pour certains matériaux.

Cependant, l'inconvénient majeur de l'ADM reste qu'elle ne permet pas de réaliser des couches épaisses, mais plutôt de l'ordre de la dizaine de microns, contrairement à la projection CS où il est possible d'atteindre plusieurs centaines de microns. En outre, il est nécessaire de travailler sous vide, ce qui augmente évidemment le coût de production et complique aussi la réalisation de dépôts présentant des géométries complexes et de grandes tailles.

Mécanismes en ADM

La formation d'un revêtement en ADM se déroule selon les étapes suivantes :

- Lors de l'impact des fissures se créent et se propagent au sein de la particule;
- Ces fissures conduisent à la fragmentation de la particule, générant de toutes nouvelles surfaces très réactives;
- Les nouveaux fragments vont alors subir des rotations accompagnées d'une déformation plastique.

Comme en CS, il y a d'abord en ADM, le dépôt d'un film primaire qui va servir de couche d'ancrage aux couches secondaires.

1.4 Exemples de revêtements réalisés par Cold Spray et applications

L'objectif de cette partie est de présenter rapidement quelques travaux qui ont mené à l'obtention de dépôts par CS. La même chronologie que lors de la section précédente sera suivie, puisqu'il s'agira d'abord de mettre en évidence des dépôts ductiles, hybrides puis les dépôts céramiques.

1.4.1 Exemples de revêtements ductiles

Dans cette sous-partie, quelques exemples d'applications à l'échelle industrielle concernant des matériaux métalliques en termes de dépôts CS vont être présentés. Bien sûr, il s'agit d'une liste non exhaustive, et seules les principales applications du CS sont discutées ici.

Protection contre la corrosion

Une des premières applications qui semble évidente pour le CS de matériaux ductiles est bien sûr la résistance à la corrosion [16], [91]. En effet, le CS produisant des revêtements épais, denses et homogènes, cette technologie est toute indiquée pour ce type d'application. Par ailleurs, les dépôts CS ne s'oxydent pas non plus, ce qui là aussi est un atout majeur.

Voici sur la figure 1.26 un exemple de dépôt d'aluminium dédié à la protection contre la corrosion.

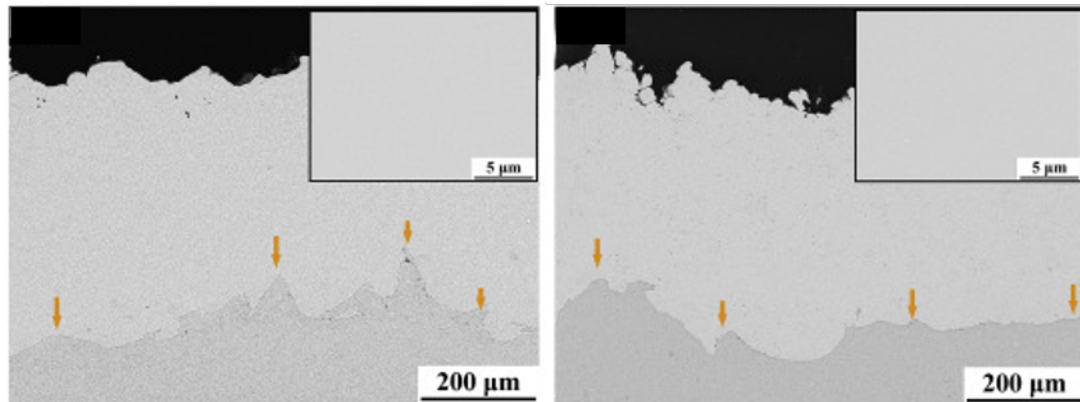


FIGURE 1.26 – Exemple de revêtement CS pour protéger contre la corrosion [91]

Le dépôt fait effectivement environ 500 µm et le taux de porosité est proche de 0%. Ainsi, le substrat est complètement protégé et ne risque absolument plus d'être attaqué par une quelconque espèce chimique.

CS et fabrication additive

Depuis quelques dizaines d'années, la fabrication additive est comme le CS, un domaine qui connaît un très fort développement, notamment en sciences des matériaux [16], [24], [27], [92]. Ceci est dû en grande partie à la volonté de réduire la consommation de matières premières, en venant élaborer des matériaux avec une méthode dite "bottom-up", et non plus "top-down". Cela signifie que plutôt que de partir d'une pièce pleine et de l'usiner, on va élaborer la pièce couche par couche, et donc limiter les pertes de matière. De plus, réparer des pièces endommagées avec ces techniques se fait également de plus en plus, dans le même souci.

Parmi ces procédés, le CS a de nombreux atouts à faire valoir. En effet, si en s'appuyant sur les paragraphes précédents, il a été avancé que cette technique permet de faire des couches de plusieurs millimètres d'épaisseur, sur une surface relativement grande. Cela signifie que contrairement à d'autres procédés comme ceux qui utilisent des lasers, la formation de la pièce est plutôt rapide, et cela même pour réaliser des pièces de l'ordre du mètre carré. Par ailleurs, le CS ne modifie pas la nature et les propriétés de la poudre ni du substrat à revêtir, ce qui est un très gros avantage. Cependant, ces avantages peuvent être nuancés par une précision moins élevée que celle obtenue par les lasers.

Pour l'instant, comme pour de nombreuses autres applications, tout ceci reste très limité aux poudres de cuivre et d'aluminium, qui sont les plus faciles à déposer, et qui sont les seules à fournir des rendements très intéressants. Voici un exemple de procédé d'impression 3D issu des travaux de Rehorek *et al.* [27] sur la figure 1.27.

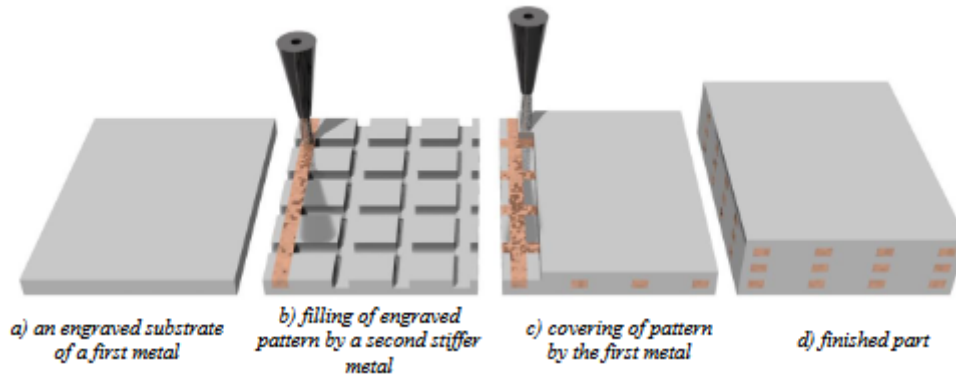


FIGURE 1.27 – Exemple de l'impression 3D d'une pièce via le CS [27]

De nombreuses études sont encore à mener afin d'arriver à déposer d'autres matériaux comme le titane ou l'acier. Enfin, il est en général nécessaire de réaliser des post-traitements après la réalisation du dépôt afin que la pièce fabriquée ou réparée soit totalement opérationnelle.

CS et réparations

En termes d'application, l'autre domaine pour lequel le CS est de plus en plus utilisé concerne tout ce qui est réparation [92]-[94]. Pour cela, il s'agit essentiellement du dispositif basse pression qui présente l'avantage d'être extrêmement mobile. Ici, la basse température offre plusieurs avantages :

- Comme il a été dit précédemment, à basse température, pas d'oxydation ni de changement de phase. Cela est donc très bénéfique pour la durée de vie des pièces réparées ;
- Cela permet de réparer localement, sans venir modifier les pièces autour par un trop grand changement de température par exemple ;
- Cela évite aussi les dilations thermiques et des risques de se détériorer au refroidissement.

De plus, selon les travaux de Sample *et al.* [95] (figure 1.28), lorsqu'une pièce subit une réparation, les contraintes sont alors déplacées de la zone d'endommagement à celle qui vient d'être déposée. Aussi, cela permet d'améliorer grandement la résistance à l'usure et de limiter l'initiation ou la croissance de fissures.

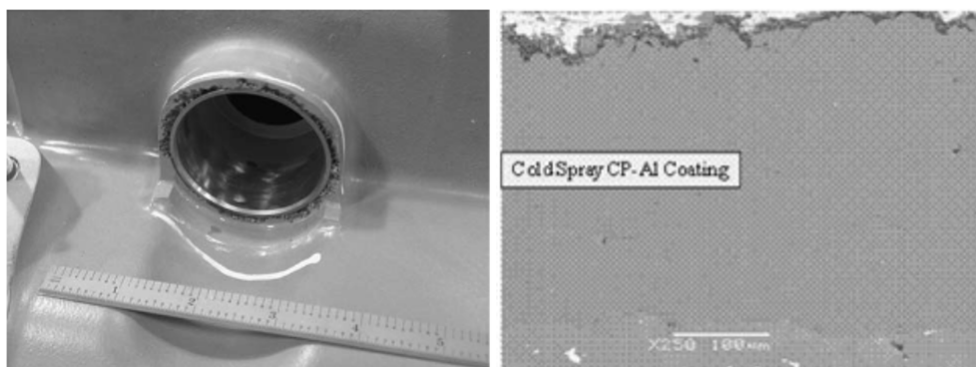


FIGURE 1.28 – Exemple de pièce endommagée réparée via CS [96]

Voici la pièce en aluminium endommagée, ainsi que le revêtement réalisé en CS basse pression qui permet la consolidation de la pièce. Ici, les avantages du CS sont nettement mis en avant comme par exemple la densité et l'homogénéité du dépôt.

1.4.2 Exemples de dépôts hybrides (céramique/métal ou polymère)

Il peut exister plusieurs types de dépôts hybrides. Les plus faciles à mettre en oeuvre sont des dépôts métalliques ou polymères avec des ajouts de céramique en faible quantité. C'est le cas dans les travaux de Chen *et al.* [97], qui ont déposé du cuivre mélangé avec des particules céramiques de SiC, Al₂O₃ et WC, comme le montre la figure 1.29. L'objectif de ces travaux était d'augmenter la résistance thermique et à l'usure des dépôts de cuivre grâce à l'ajout des poudres céramiques (alumine).

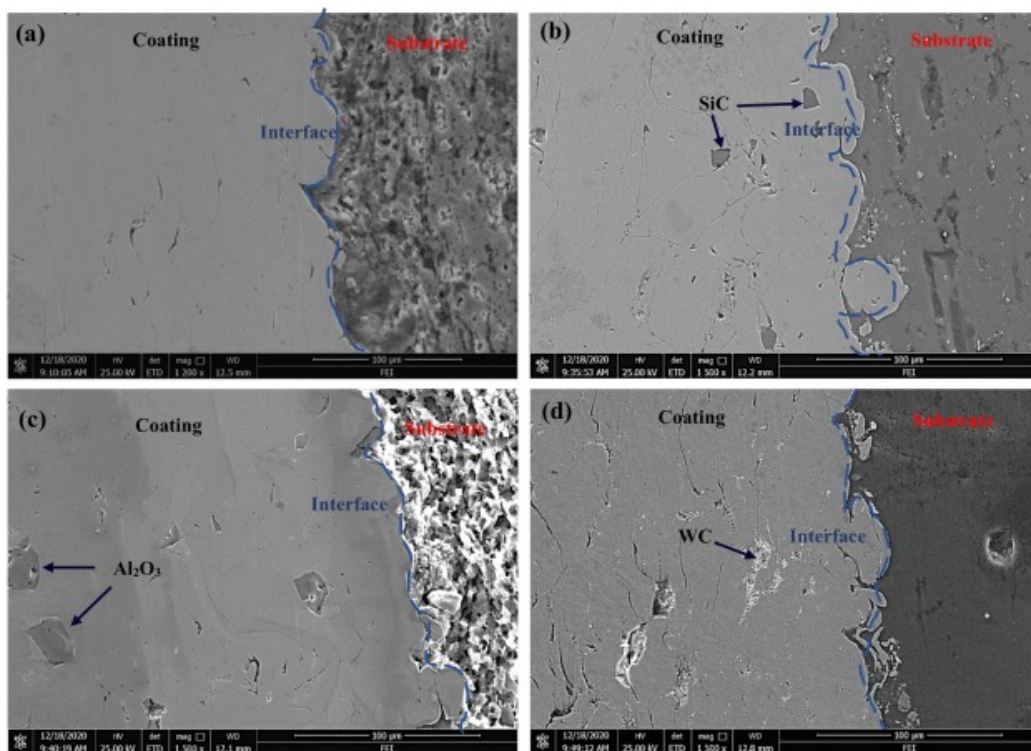


FIGURE 1.29 – Exemple de dépôt métallique avec ajout de particules céramiques [97]

Bien sûr, la proportion de céramique ajoutée dans la matrice métallique a un effet sur les propriétés mécaniques du dépôt. Par exemple, dans les travaux de Meydanoglu [62], 20% de particules de SiC ont été ajoutées à la matrice en aluminium, comme il est possible de voir en figure 1.30.

De ces résultats, une fois de plus il ressort que l'ajout de céramique permet d'augmenter considérablement la résistance à l'usure ainsi que la dureté.

Cependant, après analyses, Meydanoglu *et al.* ont démontré que la proportion de SiC dans le revêtement est inférieure à celle de la poudre initiale. Cela signifie qu'une partie significative des particules céramiques a rebondi sur le substrat au lieu d'y adhérer. Ce phénomène est d'ailleurs d'autant plus marqué que la proportion de SiC est élevée dans la poudre de départ. À l'inverse, avec une proportion de SiC plus faible dans la poudre, les particules céramiques peuvent plus facilement être piégées au sein des particules métalliques environnantes lors de l'impact.

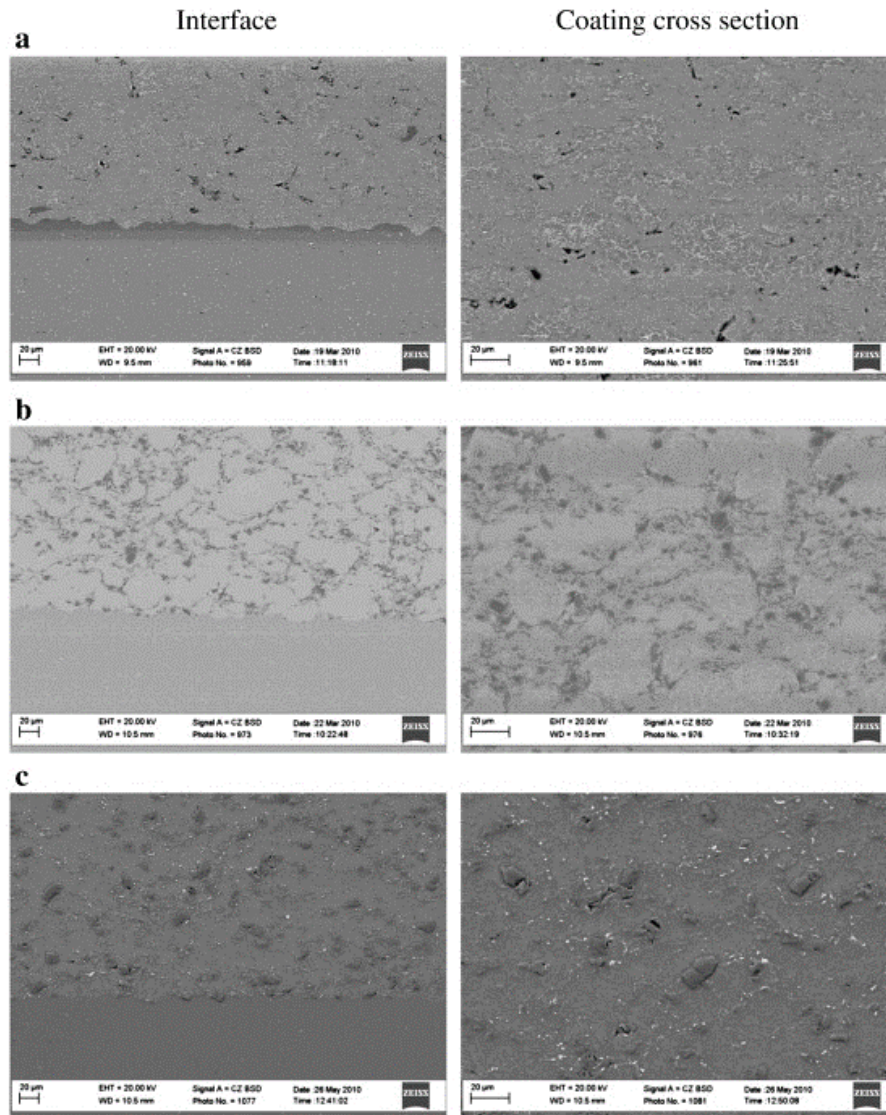


FIGURE 1.30 – Exemple de dépôt métallique avec une proportion maximale de SiC de 20% [62]

1.4.3 Exemples de revêtements céramiques

Les premiers travaux de CS céramique ont été réalisés par Li *et al.* [78] et par Han *et al.* en 2006 [98]. Il s'agit de revêtements de TiO_2 pour des photo-catalyseurs. Ces études ont été suivies par celles de Yamada *et al.* [99], [100]. L'intérêt du CS dans cette fabrication est d'éviter la transformation de la phase anatase à la phase rutile, ce qui était le cas en projection thermique plus traditionnelle. En effet, c'est la phase anatase qui présente les meilleures propriétés mécaniques. Les travaux sur TiO_2 ont depuis été poursuivis par d'autres équipes de recherche. [84], [101].

L'équipe de Yamada est également allée plus loin en démontrant que le rendement de dépôt augmente lorsque la température du gaz augmente elle aussi, comme le montre la figure 1.31. En effet, l'épaisseur du dépôt augmente sensiblement avec une température plus élevée. Ici, la densité des dépôts est proche de 100%.

D'autres équipes ont travaillé entre 2006 et aujourd'hui sur le CS de matériaux céramiques (liste non exhaustive et non chronologique) et ce sur différents types de substrats. Cela permet de mettre en évidence que le CS de matériaux fragiles est possible, bien que pas forcément intuitif. Les travaux suivants peuvent par exemple être cités :

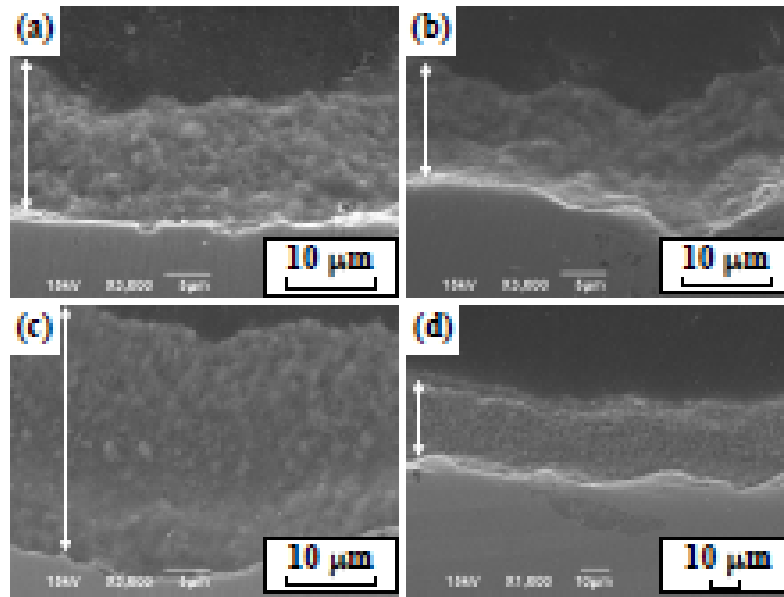


FIGURE 1.31 – Images MEB de revêtements TiO_2 sur Fe à 20°C (a), 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d)

- Kliemann *et al.* : TiO_2 sur des substrats en Al/Mg_3 [102];
- Kong *et al.* : Y_2O_3 sur des substrats en aluminium [103];
- Seo *et al.* : SiO_2 sur un alliage en $Ni - Cr$ [104];
- Lee *et al.* : WO_3 sur des substrats en silicium [105].

Cependant, actuellement, le CS céramique est encore au stade de la recherche et développement, et il est prématuré d'envisager de réelles applications à grande échelle au niveau industriel. Cela est en grande partie dû à la très faible adhérence des revêtements.

1.4.4 Cas de l'hydroxyapatite

De manière plus spécifique, les travaux de ce manuscrit étant majoritairement consacrés à l'HA, il convient de faire un point un peu plus précis sur ce qui a déjà été fait en CS pour ce matériau.

Les travaux de Sanpo *et al.* en 2009 [106] font partie des premiers essais de projection d'HA par CS et ont consisté à étudier une poudre HA dopée à l'argent est mélangée avec différentes proportions massiques avec une poudre de PolyEtherEtherKetone (PEEK). Quelles que soient les proportions HA/PEEK, les dépôts obtenus ont une épaisseur comprise entre 30 et 40 μm , et l'HA dopée se retrouve emprisonnée dans une matrice PEEK. Cela leurs a permis d'obtenir un revêtement hybride assez homogène comme le met en évidence la figure 1.32.

D'autres travaux remarquables sont ceux de Vilardell *et al.* [107]-[112].

Voici tout d'abord une étude d'impact d'HA sur TA6V ou sur aluminium. L'aluminium étant plus mou, des splats de même taille ne vont pas se comporter de la même manière que sur TA6V. Le processus de fragmentation va donc être plus étendu, conduisant à moins de déformation et moins d'aplatissement, comme il est possible de le voir sur la figure 1.33 [108].

Ce qui a été mis en avant dans ces travaux, c'est que la taille des particules est le paramètre qui va être le plus influent lors de l'impact. En effet, du diamètre des particules va dépendre l'énergie cinétique mise en jeu et donc disponible lors de l'impact.

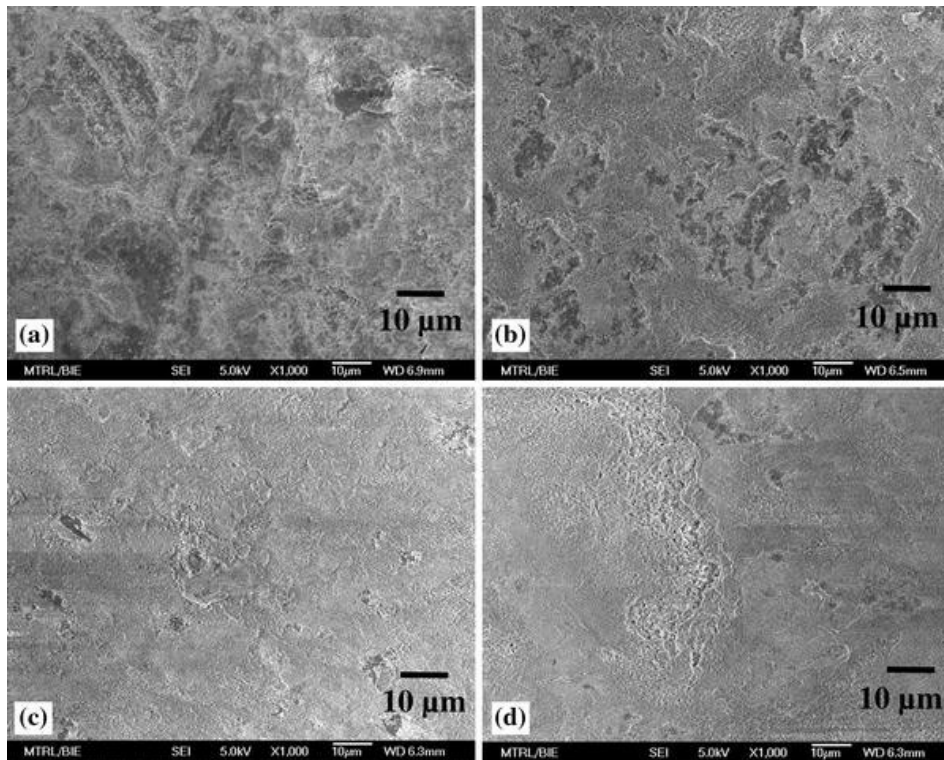


FIGURE 1.32 – Images MEB des revêtements obtenus avec : (a) HA-Ag 20/PEEK 80; (b) HA-Ag 40/PEEK 60; (c) HA-Ag 60/PEEK 40; (d) HA-Ag 80/PEEK 20 [106]

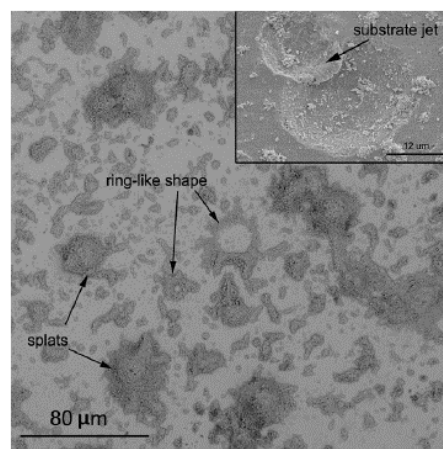


FIGURE 1.33 – Morphologie en vue de dessus de splats d'HA sur TA6V et sur alliage aluminium [108]

En outre, un phénomène très intéressant peut s'observer sur les splats de petite taille. La densification se fait plus forte quand la taille moyenne des cristallites a tendance à diminuer. Le granule venant impacter étant plus petit, l'élévation de température locale est plus élevée, conduisant à des contraintes de cisaillement et de torsion bien plus importantes au niveau des grains. Ceci a pu être mis en évidence dans ces travaux par plusieurs joints de grain à faible angle.

Pour la suite, les substrats en TA6V ont été préférés et recouverts d'une sous-couche de titane très rugueuse (notée Cp-Ti). Deux types de poudre HA ont été projetées : une poudre microcristalline frittée (notée C-HA) et une poudre nanocristalline agglomérée (notée NC-HA). Les images MEB obtenues sont présentées sur la figure 1.34 [110].

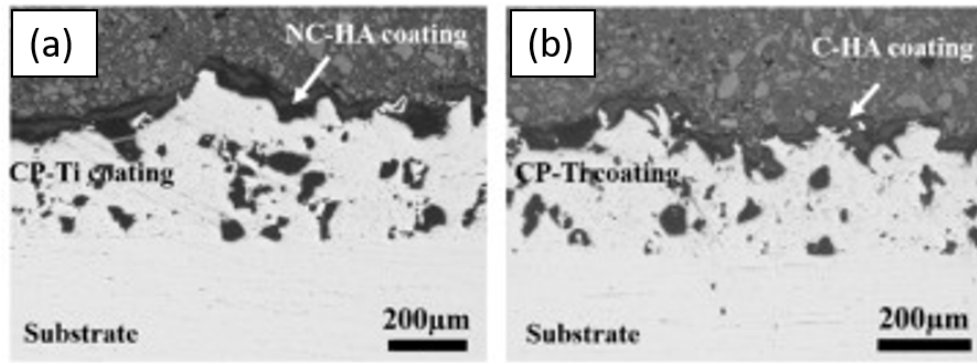


FIGURE 1.34 – Revêtements obtenus par Vilardell *et al.* (a) HA nanocristalline agglomérée; (b) HA microcristalline frittée [110]

Dans les deux cas, le dépôt d'HA fait une cinquantaine de microns, et il recouvre *a priori* la totalité du titane. Il se dépose particulièrement bien au niveau des creux présents sur le substrat. Cela vient confirmer la théorie présentée précédemment selon laquelle l'adhérence est majoritairement mécanique.

Cependant, les mécanismes semblent être différents selon la microstructure de la poudre. En effet, lors de l'impact les cols formés pendant le frittage de la poudre C-HA ont tendance à se fracturer et à former de petites particules indépendantes. Ensuite a lieu une densification par compaction de ces "millions" de nanoparticules. Pour la poudre agglomérée, il y aurait plutôt une fragmentation de l'agglomérat suivie d'une compaction de chacun des grains nanocristallins.

En se concentrant un peu plus sur la poudre agglomérée, l'observation des images MET a permis à Vilardell *et al.* de démontrer qu'en étant proche du substrat, l'effet de compaction est plus important, et par extension la consolidation meilleure. En surface les contacts entre les cristallites sont plus éparses ce qui permet de mieux définir chaque cristallite individuellement. Cela se voit particulièrement sur la figure 1.35 [112].

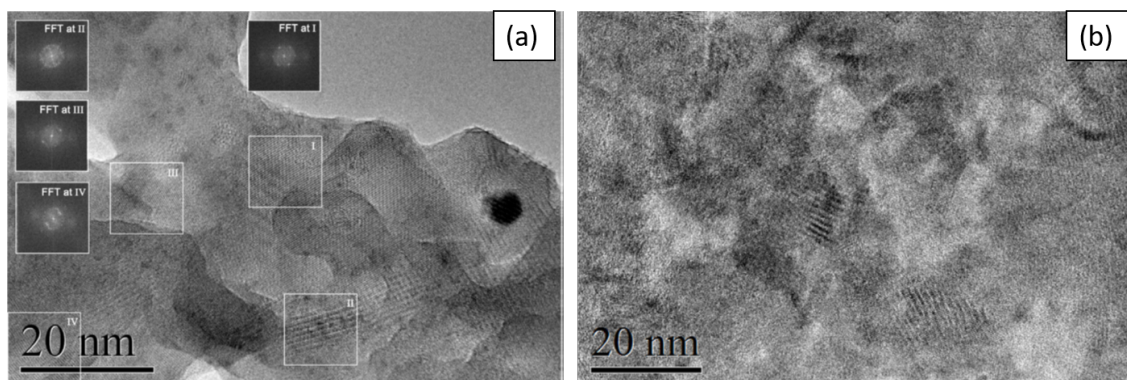


FIGURE 1.35 – Différence de compaction entre (a) le bas du dépôt et (b) le haut du dépôt [112]

D'autres travaux similaires ont été réalisés sur l'HA durant la même période et notamment ceux de Kergoulay *et al.* [113], de Chen *et al.* [83] ou encore ceux tout récents de Paterlini *et al.* [114].

Enfin, à Limoges, une première thèse qui a eu lieu entre 2017 et 2021 a été défendue par Alberto Ion (figure 1.36 [51]).

La colonne de gauche correspond à des dépôts sur TA6V sablé, celle du milieu sur TA6V texturé au laser et celle de droite sur Ti.

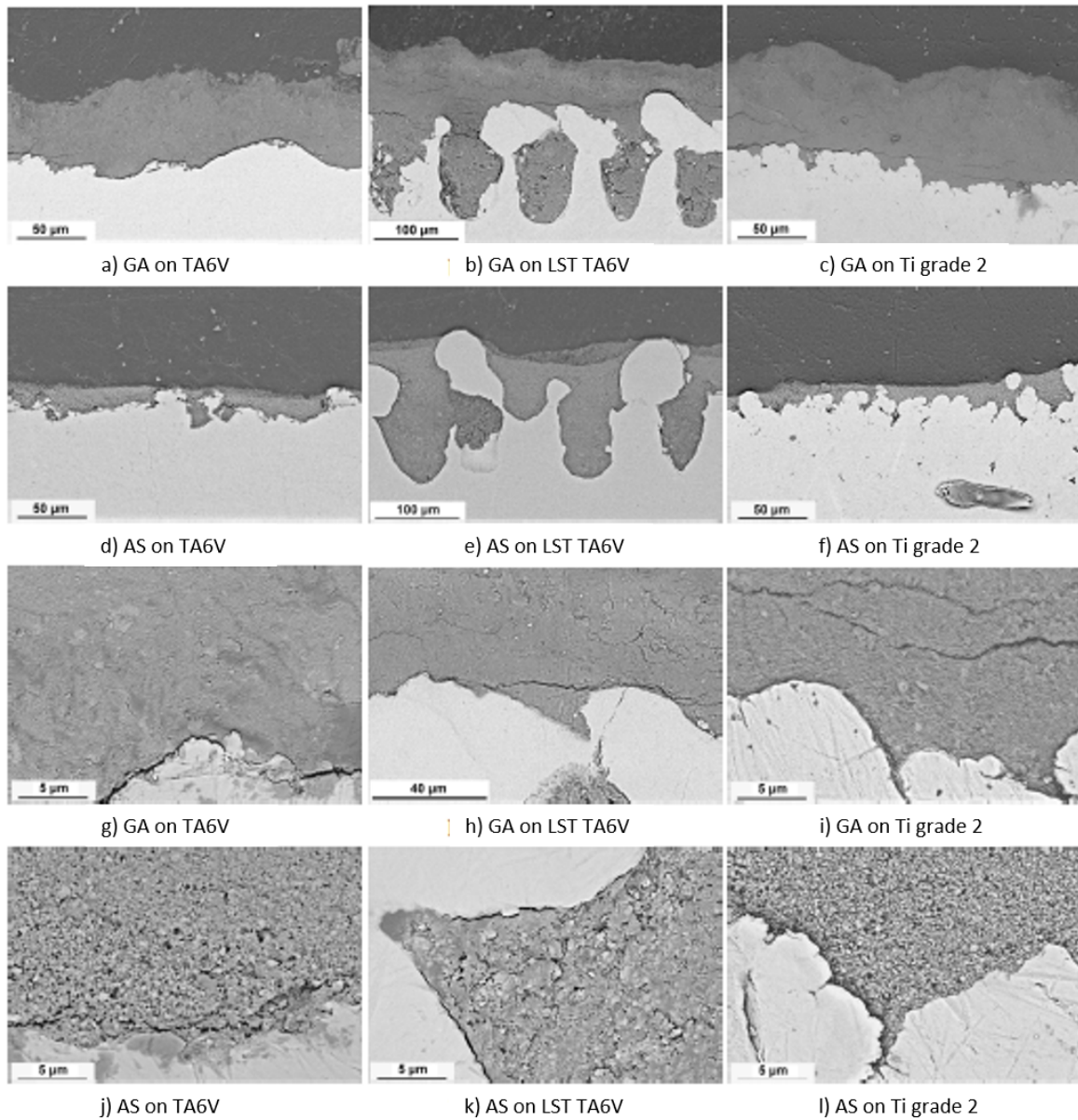


FIGURE 1.36 – Dépôts en coupe d'HA sur différents substrats (GA : Green Agglomerates ; AS : Agglomerates Sintered) [51]

Selon les analyses de Ion, les meilleurs résultats sont ceux obtenus avec un substrat texturé. En effet, la géométrie particulière permet un meilleur ancrage des particules dans les creux, mais aussi une meilleure compaction. En outre, à première vue, certains emplacements remplis de poudre ont l'air inaccessibles, et sont pourtant remplis. Cela traduit une certaine mobilité et notamment latérale dans la compaction du revêtement.

Des dépôts homogènes ont ainsi été obtenus lors des travaux précédents. Le problème majeur de ces dépôts provient en réalité de la très faible adhérence, dont les mécanismes méritent d'être étudiés plus en détails.

1.5 Conclusions

L'objectif de ce premier chapitre était tout d'abord de replacer le CS dans son contexte, vis à vis des techniques de projection thermique plus conventionnelles. Contrairement

aux procédés classiques, le dépôt s'obtient ici grâce à l'énergie cinétique de particules non fondues, sans énergie thermique ni électrique conduisant à la fonte du matériau.

La vitesse supersonique du gaz et donc des particules est obtenue grâce à une buse de géométrie de type de Laval, qui permet une très forte accélération du gaz avec son convergent-divergent, jusqu'à une valeur de plusieurs Mach. Cependant, il est nécessaire de bien maîtriser cette vitesse, parce qu'un nombre de Mach trop élevé impliquerait la création d'une onde de choc si puissante aux alentours du substrat que tout dépôt serait alors impossible. Aussi, il est primordial de bien maîtriser la géométrie des buses en leur associant par exemple un ratio d'expansion adapté.

D'un point de vue pratique, afin de réaliser un dépôt, les paramètres de tir doivent situer la vitesse des particules dans une fenêtre dite de dépôt. En dehors de cette fenêtre, les particules vont seulement rebondir sur le substrat, ou l'éroder (surtout avec des céramiques). Il s'agit d'un des principaux paramètres à maîtriser pour l'obtention d'un revêtement.

Si le CS est de prime abord réservé aux matériaux ductiles, de plus en plus de travaux concernent aussi les céramiques, notamment depuis ces dernières années. Ceux-ci sont basés sur l'aptitude des céramiques à se déformer lorsque les particules concernées sont de taille nanométrique. À cet effet, des recherches ont été effectuées sur l'agglomération de poudre, qui permettrait aux granules de franchir l'onde de choc, avant de se fragmenter sur le substrat. L'idée est alors de libérer les millions de nanoparticules et que celles-ci soient suffisamment petites pour se déformer après l'éclatement de l'agglomérat. Un chapitre de ce manuscrit sera en partie consacré à cette étude.

Enfin, dans ce chapitre, plusieurs exemples ont été cités au regard de l'état de l'art en CS, et notamment en CS de céramiques puis d'HA, matériau de référence pour ces travaux.

À retenir

- *Cold spray = procédé récent et en plein essor*
- *Bien que plutôt orienté pour des matériaux ductiles, il est possible de projeter des céramiques avec cette technologie*
- *La taille des particules au sein de l'agglomérat est un des paramètres clés à maîtriser pour obtenir un dépôt*
- *En termes de mécanismes à l'impact, de nombreux points de convergence existent avec l'ADM*
- *Une géométrie de la buse optimisée est capitale pour accélérer correctement les particules → Nombre de Mach en sortie de buse et ratio d'expansion adaptés*
- *Plusieurs matériaux céramiques ont déjà été déposés avec succès par quelques équipes de recherche depuis ces dix dernières années*

Chapitre 2

Matériaux et Méthodes

*« This is either madness or brilliance.
It's remarkable how often those two
traits coincide. »*

Jack Sparrow

Sommaire

2.1 Équipements utilisés pour la projection Cold Spray	50
2.1.1 Le HPCS	50
2.1.2 Le LPCS	53
2.1.3 Autres techniques de projection	54
2.1.4 Système de mesure de la vitesse des particules en vol	56
2.1.5 La préparation des substrats	58
2.2 Techniques de caractérisation	61
2.2.1 Morphologie des poudres et des dépôts	61
2.2.2 Composition chimique	62
2.2.3 Analyses thermiques	63
2.2.4 Mesures de rugosité	63
2.2.5 Tests de dureté	63
2.2.6 Nano-indentation	64
2.3 Caractéristiques des différents lots de poudre	64
2.3.1 Principe de l'atomisation séchage	65
2.3.2 Nomenclature	66
2.3.3 Zirconie yttrée et yttrine fournies par Nanoe	66
2.3.4 Hydroxyapatite de Medicoat	68
2.4 Influence du traitement thermique	73
2.4.1 Optimisation du traitement thermique	73
2.4.2 Analyses complémentaires	75
2.4.3 Essai normalisé	77
2.5 Comparaison des caractéristiques des trois poudres	77
2.5.1 Effet dans le temps des traitements thermiques	79
2.5.2 Aptitude à la compaction	79
2.6 Conclusions	81

L'objectif de ce chapitre est de présenter les appareillages qui sont utilisés dans le cadre de ce travail : les différents équipements de CS et les robots associés et l'appareil de mesure de vitesse des particules en vol (Hi-watch). Les techniques de caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux seront également décrits, et notamment la microscopie électronique à balayage, en transmission, la diffraction des rayons X, ou encore les techniques qui permettent de déterminer les propriétés de la poudre initiale et des dépôts.

L'ensemble de ces méthodes a permis une caractérisation complète de la poudre, mais aussi des revêtements, et a aidé à la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la projection dynamique à froid.

Enfin, les caractéristiques des poudres employées sont présentées dans la dernière partie du chapitre.

2.1 Équipements utilisés pour la projection Cold Spray

2.1.1 Le HPCS

L'équipement de CS haute pression utilisé pendant les manipulations au laboratoire IRCER est commercialisé par la société Impact (Allemagne) [115], sous la dénomination Impact spray system 5/11 (Figure 2.1). Celui-ci est fait pour fonctionner jusqu'à 50 bar et

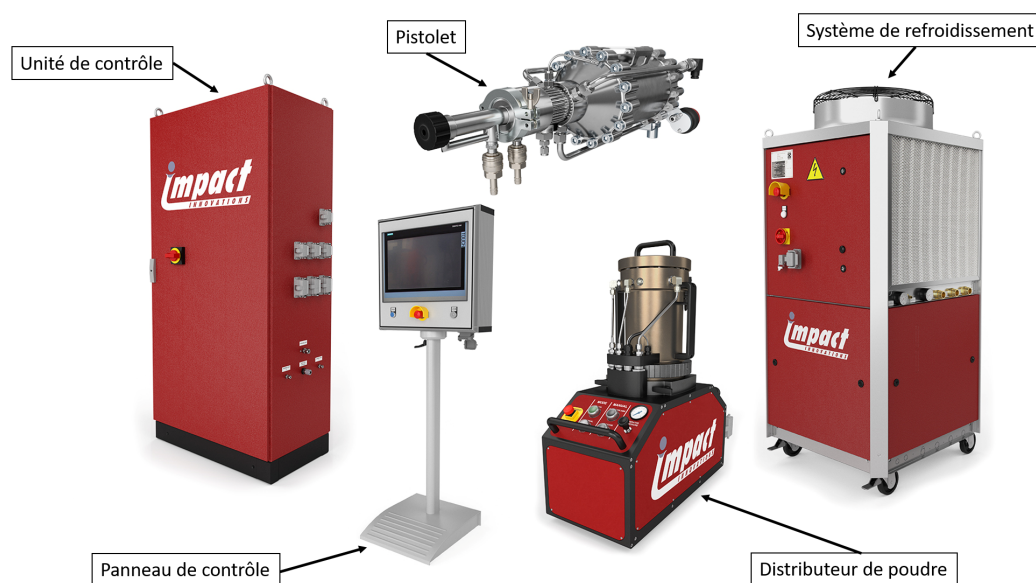


FIGURE 2.1 – Éléments principaux du dispositif HPCS Impact spray system 5/11 (société Impact)

1100°C avec une puissance de 40 kW.

Le pistolet

Le pistolet est un Impact gun 5/11 qui possède les composants suivants :

- Une buse en carbure de tungstène ou en carbure de silicium (celle utilisée pendant ces travaux est en SiC et de référence OUT1) ;
- Un injecteur de poudre en position radiale ou axiale ;
- Un système de refroidissement à l'eau en circuit fermé.

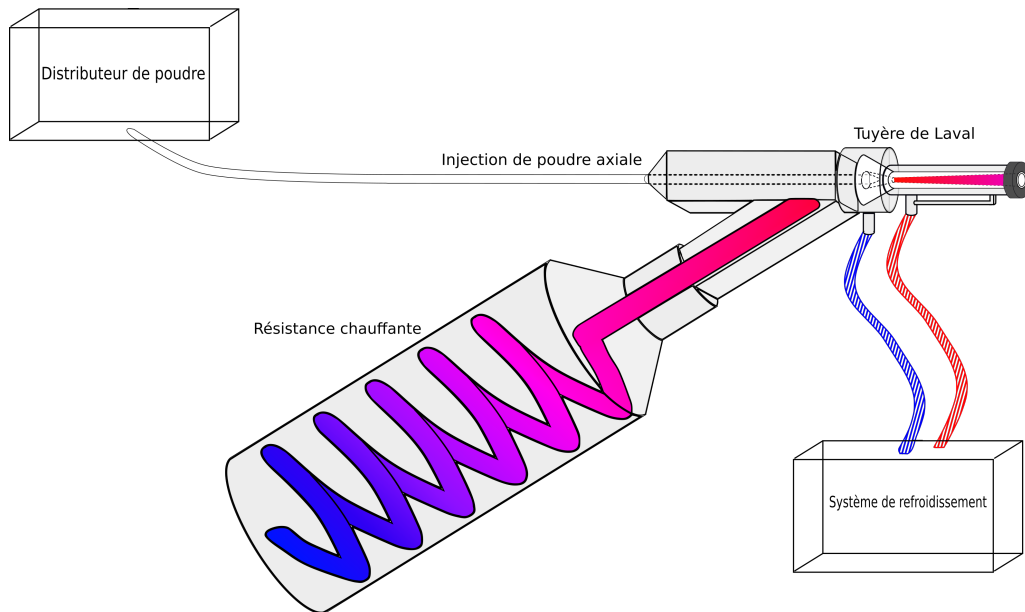


FIGURE 2.2 – Schéma en coupe du pistolet Impact haute pression

La figure 2.2 met en évidence les différentes parties du pistolet.

Dans ses travaux de thèse [51], Alberto Ion a démontré que l'injection axiale est plus efficace en comparaison de l'injection radiale. Aussi, c'est celle qui sera utilisée pour toutes les expériences réalisées en haute pression.

Modularité des pièces

Les principales pièces modulables se situent au niveau du pistolet. Il s'agit notamment de la tuyère et de l'injecteur de poudre. Ces deux pièces ont un rôle essentiel pendant la projection.

Utiliser une tuyère en carbure de silicium permet de limiter grandement l'abrasion lié au passage des poudres céramiques.

Le problème majeur lié à ces deux pièces est qu'elles peuvent s'obturer très facilement et ce pour de nombreuses raisons :

- L'humidité contenue dans la poudre de départ;
- Un débit de poudre trop élevé;
- Un débit de gaz procédé trop faible;
- Une granulométrie de poudre trop faible;
- Une durée de tir trop longue;
- Une pression trop faible.

Cependant, la raison qui cause les bouchons est principalement l'usure. Ceci est extrêmement limitant d'un point de vue expérimental. En effet, il est parfois difficile d'effectuer des tirs de longue durée. L'obturation fréquente de la tuyère peut impliquer une non reproductibilité dans la méthodologie expérimentale, qui peut engendrer une variabilité des résultats obtenus, notamment au niveau des caractéristiques du dépôt. Lors des arrêts intempestifs du procédé, il est nécessaire de maintenir le flux de gaz afin de ne pas endommager l'équipement en attendant le refroidissement de la buse. De même, un long préchauffage est ensuite indispensable lors du rallumage. La principale conséquence est

alors une énorme consommation de gaz, mais aussi une durée de campagne expérimentale qui s'allonge drastiquement.

Pour nettoyer les deux pièces, il est nécessaire de les immerger dans de l'éthanol ou de l'acétone puis de les placer dans un bain d'ultrasons. Une autre possibilité si les pièces restent bouchées est de les immerger dans de l'acide (nitrique, sulfurique, ou chlorhydrique) pendant environ 30 minutes.

En cas d'échec, la dernière option consiste à projeter une poudre d'alumine afin de sabler l'intérieur de la tuyère. L'inconvénient de cette solution est qu'utilisée trop souvent, elle va réellement endommager la pièce. En outre, cela implique de changer la poudre dans les distributeurs, ce qui prend également du temps.

En définitive, la durée des campagnes d'essais peut s'échelonner de 2 à 7 jours en fonction de la fréquence des bouchons.

Enfin, cela pose également des questions en termes de répétabilité et de comparabilité des essais. À titre d'exemple, si la tuyère se bouche à la troisième passe pour un essai et à la première pour un autre, les interprétations liées à ces essais seront plus difficiles à établir.

Les distributeurs de poudre

Le CS est relié à un double distributeur de poudre qu'il est possible de charger jusqu'à 10 kg chacun (selon la masse volumique de la poudre). Ces distributeurs sont adaptés pour fonctionner manuellement ou automatiquement. En projection, seul le mode automatique est utilisé. Le mode manuel sert uniquement de temps en temps lorsqu'il est nécessaire de faire de la maintenance. Voici le modèle de distributeur en figure 2.3.



FIGURE 2.3 – Double distributeur de poudre Impact

Le robot

Le CS est fixé sur un robot de la société Kuka de référence KR60-3, alimenté par une baie de commande KRC4, comme le montre la figure 2.4.

Celui-ci permet une grande adaptabilité dans la position du pistolet comme des substrats. Il possède 6 axes de rotation sur le bras porteur du CS. Le porte-substrat est quant à lui installé sur une table tournante (2 axes). Ces deux dispositifs permettent une liberté de déplacement en X, Y et Z : à titre d'exemple, il est possible d'effectuer un balayage seulement en Z combiné à une rotation complémentaire du porte-substrat pour balayer

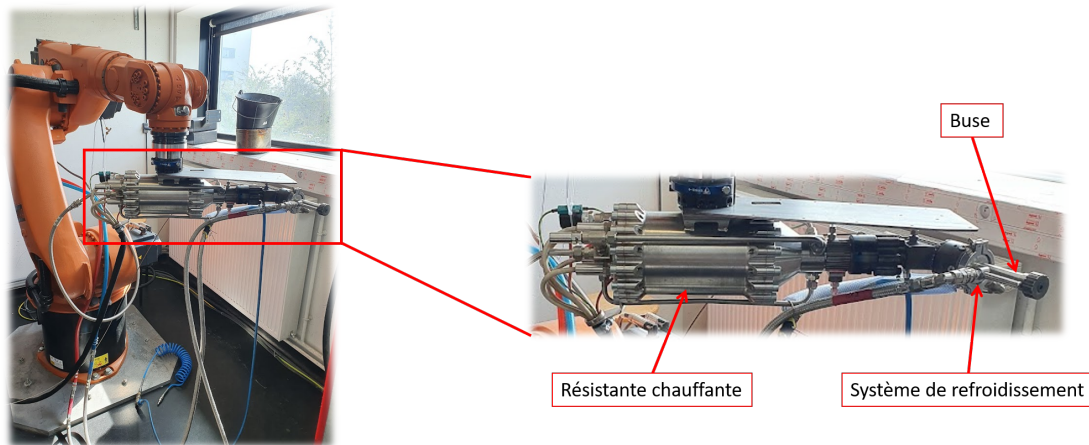


FIGURE 2.4 – Le dispositif HPCS installé dans la cabine de projection au laboratoire IRCER

l'ensemble de la surface des pions. Également, une autre solution consiste à garder le substrat fixe et d'utiliser seulement les translations du robot. Ces deux exemples sont deux possibilités parmi de nombreuses existantes.

2.1.2 Le LPCS

Au début de ces travaux, le laboratoire n'était pas encore équipé de système basse pression. Trois équipements ont été utilisés pendant ces 3 ans et sont décrits dans cette sous partie.

Présentation des équipements

Les trois appareils utilisés sont respectivement fabriqués par la société TCPP (Traitements Composites Poudres et Process), située à Azéables en Creuse et par la société hollandaise Dycomet [116]. Il s'agit d'un SEKOVA et de deux Dycomet D523 associés à un distributeur de poudre PB-95, figure 2.5.



FIGURE 2.5 – Équipement de basse pression Dycomet

Leur fonctionnement est plus simple que le HPCS, les pressions impliquées étant beaucoup moins élevées. Il n'existe pas de système de refroidissement, ni de mise sous pression du distributeur de poudre, et le fonctionnement est possible aussi bien avec de l'air comprimé qu'avec du di-azote.

L'autre avantage de ces dispositifs est de pouvoir monter à température plus élevée que le HPCS pour des pressions proches de 5 *bar*. Le HPCS n'étant pas fait pour fonctionner à si basse pression, il était impossible de mettre en consigne une température élevée (couple pression/température inadapté), et ainsi la valeur maximale était de 250°C. En LPCS, il est possible de monter jusqu'à 600°C, ce qui peut être utile. Enfin, les temps de chauffe ou de refroidissement du pistolet sont bien inférieurs à ceux en HPCS, ce qui est un gain de temps et de gaz.

Au laboratoire IRCER, le dispositif basse pression est installé sur un robot 5 axes ABB IRB140, tel que présenté sur la figure 2.6, piloté grâce au logiciel Robot studio, plus ergonomique que le "flexpendant" (tablette de contrôle du robot). L'étape préliminaire à la programmation est la modélisation de la cabine de projection, la création des repères de base en fonction de la position du robot, et du centre d'outil. Enfin, le programme peut être créé, et il suffira ensuite de venir palper un point par échantillon afin de finaliser la préparation du programme. Pour cela, il faut positionner le robot à la position souhaitée, et enregistrer les coordonnées comme celles du point. Le déplacement se fait ensuite par des offsets en X et Y selon ce point. Un exemple est donné en annexe A pour plus de détails. Évidemment, il convient de tester son programme robot en manuel avant de lancer l'expérimentation en automatique depuis l'extérieur de la pièce.



FIGURE 2.6 – Le LPCS SEKOVA dans la cabine de projection de l'IRCER

2.1.3 Autres techniques de projection

Au cours de ces travaux, d'autres techniques de projection vont être utilisées pour diverses raisons développées plus tard. Celles-ci sont présentées dans la sous partie suivante.

Point rapide sur le FS

Le procédé de combustion par flamme est un des plus simples des procédés de projection thermique et surtout le plus ancien [8], [9]. La température de la flamme ainsi que l'enthalpie ou le rendement vont dépendre en grande partie du rapport carburant/comburant. Ses principaux avantages sont son faible coût, sa capacité à projeter une grande gamme de matériaux ou encore sa facilité à mettre en oeuvre ou à déplacer. Son principal inconvénient est le fort taux d'oxydation présent dans les revêtements réalisés.

Le laboratoire est équipé d'une torche DS8000, de la société Castolin Eutectic (Suisse), monté avec une buse SSM40, adaptée pour les matériaux à bas point de fusion comme les polymères.

Ici, une étincelle déclenchée manuellement vient enflammer un mélange de gaz oxygène/acétylène en sortie du pistolet. La poudre est chargée dans un distributeur de poudre indépendant, et est injectée à l'intérieur de la flamme créée. Afin de ne pas vaporiser la poudre directement au contact de la flamme, celle-ci est en réalité autour de la poudre et va la chauffer uniquement par convection. Un gaz annulaire qualifié de gainage est même présent entre la flamme et la poudre, afin de la "protéger".

Un schéma de fonctionnement est présenté en figure 2.7.

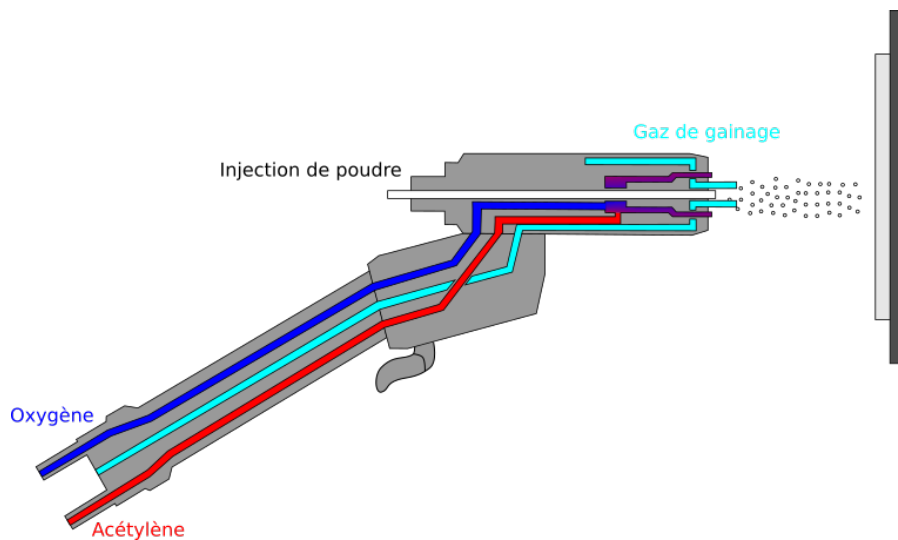


FIGURE 2.7 – Principe de fonctionnement du pistolet flamme DS8000 équipé de la buse pour polymères SSM40

Point rapide sur l'APS

De son côté, le procédé de projection par plasma n'est pas le plus ancien, ni le plus facile à mettre en place, mais en revanche, il s'agit d'un des procédés les plus utilisés d'un point de vue recherche et industrie. Ici, seul l'APS sera évoqué, ou Atmospheric Plasma Spraying, comme évoqué dans le chapitre I [8], [9].

Le plasma est en réalité le 4ème état de la matière, soit un gaz ionisé mais globalement neutre. Dans ce procédé, un arc électrique à haute fréquence et haute tension va être créé entre la cathode et l'anode. Le gaz plasmagène (en général de l'argon auquel on peut ajouter de l'hélium ou de l'hydrogène, qui vont respectivement augmenter la viscosité du plasma et donc stabiliser la température, ou augmenter la conductivité thermique du plasma, et donc la température des particules) va alors s'ioniser en traversant cet arc. La constriction est alors telle que la température est en général de l'ordre de 10000 à 15000°C. Cela permet donc de fondre et ainsi de projeter n'importe quel type de matériau, faisant de la technologie plasma la plus polyvalente en projection thermique.

Ici, la torche utilisée est une Triplex 210 de la société Oerlikon Metco (Germany). Il s'agit d'une torche segmentée à 3 cathodes. L'intérêt de posséder 3 cathodes est de permettre de répartir l'intensité du courant électrique sur les 3, et donc de moins user les pièces. 200 A dans chacune des cathodes va moins éroder le matériau que 600 A dans une seule, et l'intensité totale sera la même. L'intérêt d'utiliser une torche segmentée est

de forcer l'arc électrique à se fixer plus loin sur l'anode, et permet d'augmenter le rendement.

Un schéma de principe est représenté en figure 2.8. Sur ce schéma, la partie segmentée de l'anode représentée en orange est isolante, et l'arc électrique est donc obligé d'aller directement sur la partie rouge en bout de pièce. Avec cette technologie, l'injection de poudre est obligatoirement radiale (excepté pour la torche Axial 3), et il est donc nécessaire de bien maîtriser sa vitesse de poudre afin de ne pas rebondir sur le jet de plasma sans y entrer, ou au contraire le traverser complètement sans être projeté sur le substrat.

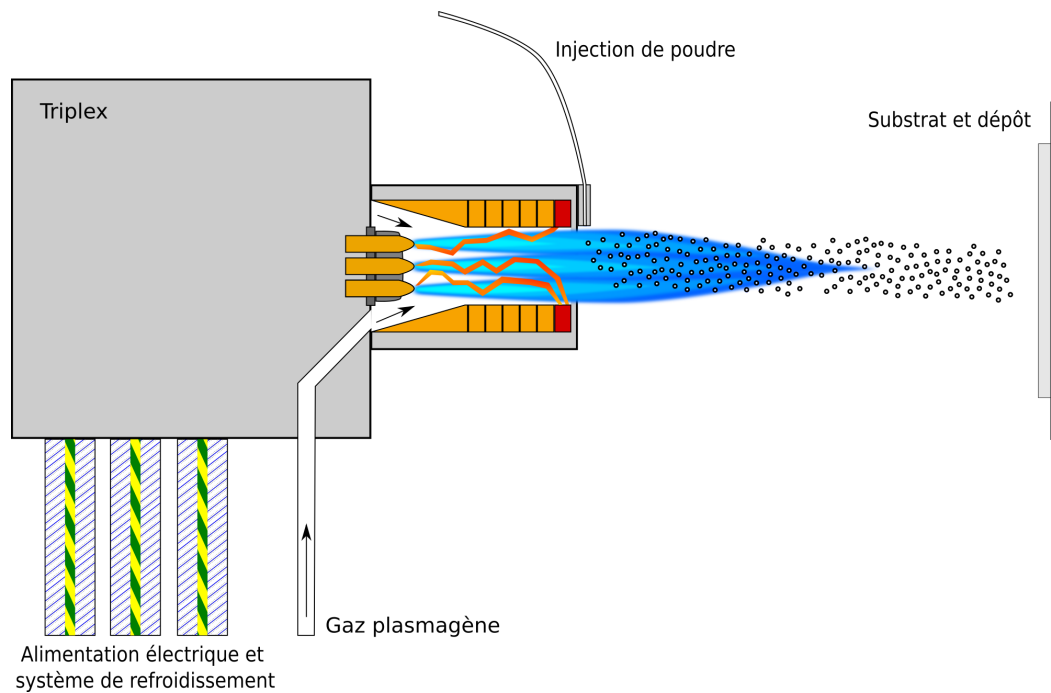


FIGURE 2.8 – Principe de fonctionnement de la torche triplex

2.1.4 Système de mesure de la vitesse des particules en vol

Une partie des travaux présentés dans cette thèse concerne des mesures de la vitesse des particules via analyse d'images après éclairage des particules par un laser. Cette technologie s'appelle l'Hi-watch et l'équipement au laboratoire est un HiWatch CS2 (Oseir Ltd, Tampere, Finlande; Figure 2.9) [117]. Les particules en vol vont être éclairées par un laser à impulsions, qui va ainsi pouvoir mesurer leur vitesse. En effet, contrairement au plasma par exemple, ici les particules sont froides et n'émettent aucun rayonnement. Aussi, un laser est indispensable pour les détecter. La position de chaque particule va alors être relevée en trois points différents. Associé au temps qui sépare la prise de ces positions, il est bien sûr possible de déterminer la vitesse associée.

Le mouvement d'une particule isolée dans un jet supersonique est influencé essentiellement par les forces d'inertie (F_i) et les forces de frottement (F_{fr}). Leurs expressions sont données ci-dessous :

$$F_i = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_p \frac{du_p}{dt} \quad (2.1)$$

$$F_{fr} = \frac{\pi d_p^2}{4} \frac{1}{2} \rho_p u_p^2 \quad (2.2)$$

avec :



FIGURE 2.9 – Système de caméra Hi-watch

- d_p le diamètre de la particule en m
- ρ_p la masse volumique de la particule en $kg.m^{-3}$
- u_p la vitesse de la particule en $m.s^{-1}$

La Figure 2.10 explicite comment fonctionne cet appareil.

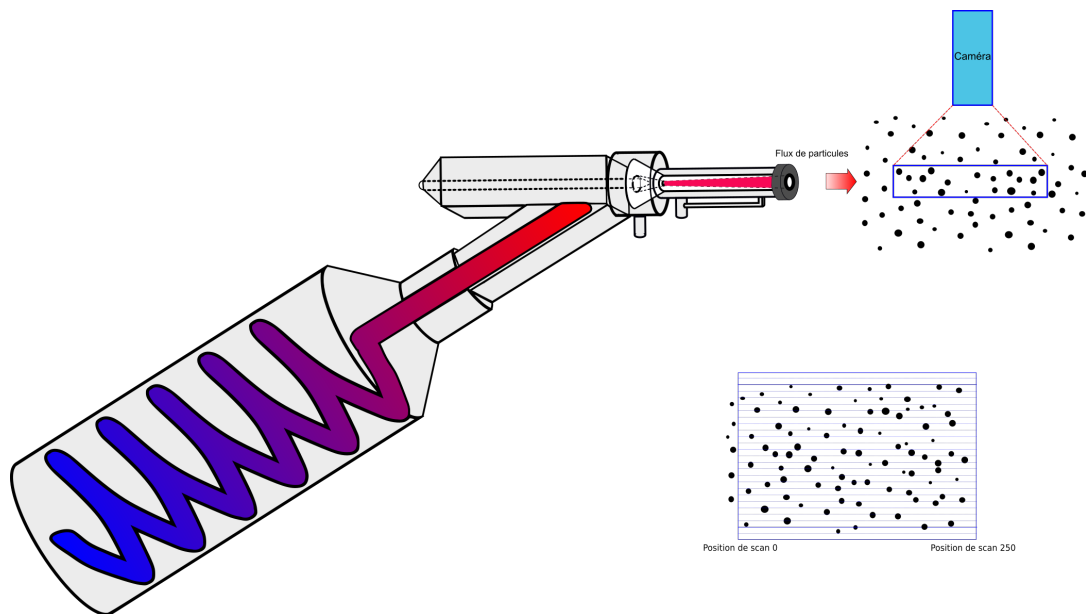


FIGURE 2.10 – Schéma de fonctionnement du dispositif hi-watch

La caméra prend trois images d'une particule donnée à trois intervalles de temps différents. À partir de la distance mesurée entre chaque position, et connaissant la fréquence de la prise d'image, la vitesse de la particule peut être déduite.

La partie la plus fastidieuse reste le réglage de la focalisation de la caméra. Pour cela, une petite pointe est insérée en sortie de la buse, et l'objectif est de focaliser la caméra en bougeant selon l'axe Y, de manière à pouvoir observer les rainures de cette dite pointe. Il faut également jouer sur l'éclairage et le temps d'exposition pour obtenir ce réglage. Le paramétrage est alors opérationnel pour toute la série de mesures (excepté dans le cas d'un changement de type d'injection, de buse, *etc.*). Il faut également que la caméra soit parfaitement alignée avec les axes du repère de déplacement du robot. Autrement, si la distance de tir change, il sera nécessaire de faire les réglages pour chaque distance.

2.1.5 La préparation des substrats

En projection thermique, dans la plupart des cas, le matériau ne peut pas être projeté tel quel sur le substrat. En général une préparation de la surface doit être exécutée. En effet, de l'état de surface du matériau va dépendre l'adhérence du dépôt, qui est l'une des propriétés les plus importantes en projection. Celle-ci dépend essentiellement de la rugosité, mais aussi de la propreté de la surface (présence d'huile, de graisse, ...).

Dans le cas de ces travaux, des substrats biocompatibles sont recherchés. Les meilleurs candidats sont le TA6V, un alliage de titane avec de l'aluminium et du vanadium, le titane, ou encore le Polyéther-éther-kétone (PEEK), dont quelques propriétés sont résumées dans le tableau 2.1 [118]-[122].

TABLEAU 2.1 – Propriétés de plusieurs substrats utilisés dans ces travaux

Matériau	Module d'Young (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)
TA6V	113-118	800-850	860-1000
Titane	110	380	300
PEEK	4,2	110	116

La différence de résistance mécanique en traction entre le titane et le TA6V est très importante, mais est due aux différents ajouts.

Il est intéressant de balayer une gamme de substrat avec des propriétés mécaniques différentes. En effet, cela permettra de tester l'influence de paramètres comme la dureté ou la limite d'élasticité, qui devraient avoir un effet important sur les mécanismes mis en jeu lors de l'impact des particules.

En général, la préparation de surface concerne surtout la rugosité des substrats [123]. C'est essentiellement ce qui va être présenté dans les sous parties qui vont suivre.

Le sablage

Dans la majorité des cas, en projection thermique, la préparation des substrats est simplement un sablage [124], [125]. Cela consiste à projeter à grande vitesse à travers une buse au moyen d'air comprimé, du sable, afin de venir abraser la surface. L'objectif est de venir créer de la rugosité. Dans le cas de particules fondues, cela réduit l'étalement des lamelles, puisque celui-ci est perturbé par les anfractuosités présentes. Pour le CS, l'influence du sablage est moins évidente. La première hypothèse est qu'en sablant, on augmente les points de contact entre le substrat et le dépôt. Ainsi, les échanges possibles entre les deux sont *a priori* facilités. La seconde et la plus probable repose sur le fait que les particules ne vont pas créer de liaisons chimiques avec le substrat. Or, un substrat rugueux va retenir beaucoup plus facilement les particules qu'un substrat lisse.

La sableuse utilisée est en surpression. Les substrats sont ensuite placés dans une cuve à ultrasons, pour nettoyer et retirer les particules abrasives incrustées dans les creux ou les poussières. À noter qu'il est préférable de les utiliser assez rapidement, afin d'éviter qu'ils ne s'oxydent dans le temps.

Le système de sablage utilisé à l'IRCER est représenté ci-dessous en figure 2.11.

La vanne du bas est fermée, aussi la poudre peut être introduite en (1), puis la vanne du haut est refermée. En (2), la poudre va être entraînée par effet Venturi par l'air comprimé, avant de venir impacter les substrats en (3) sur le porte échantillon en transla-

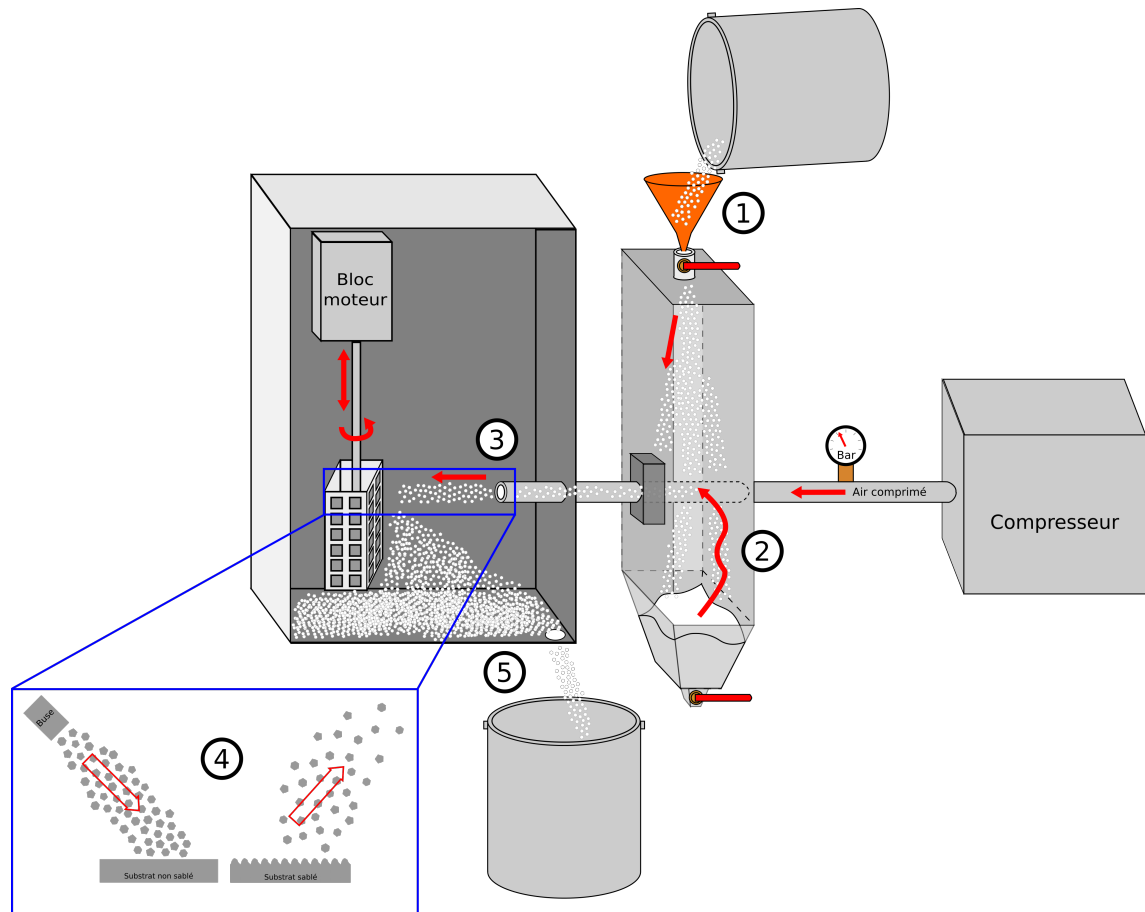


FIGURE 2.11 – Cabine de sablage en surpression disponible à l'IRCER

tion/rotation. En (4), nous pouvons constater la création de la rugosité de surface. La poudre est ensuite évacuée en (5) et retombe dans le seau. À la fin, il suffit d'ouvrir la vanne du bas pour récupérer le sable non utilisé.

Au laboratoire, plusieurs types de sable sont utilisés, conduisant aux paramètres suivants, présentés dans le tableau 2.2

TABLEAU 2.2 – Paramètres de rugosité obtenus en fonction du sable utilisé pour du TA6V

Type de sable	Sans sablage	F16	F36	F80	F16/F80
Diamètre (µm)	-	1000-1400	425-600	150-212	1000-1400 + 150-212
Ra (µm)	2,1	8,5	6,3	3,2	7,9
Rz (µm)	12,7	47,4	39,0	20,3	45,4
Rq (µm)	2,8	10,8	8,0	4,1	9,9
Rp (µm)	5,7	23,7	18,5	9,9	20,5
Rt (µm)	26,9	82,6	60,5	29,6	71,9

À noter que le Ra correspond à la rugosité moyenne, le Rz à la rugosité maximale absolue (plus haut pic ou creux le plus bas en valeur absolue), le Rq à la rugosité quadratique (qui donne davantage d'importance aux grands pics et creux), le Rp à la différence entre le pic le plus haut et la ligne de base et le Rt à la rugosité totale (différence entre le pic le plus et le creux le plus bas).

La texturation au laser

Une autre technique de préparation est la texturation laser. Il s'agit d'un traitement plus coûteux, plus régulier et plus fin que le sablage. Il consiste le plus souvent à graver des trous avec une répartition ordonnée et une rugosité bien précise. La profondeur et la fréquence des trous vont dépendre de la durée d'impulsion et de la puissance du laser notamment.

Lorsque le laser va venir impacter la surface, une fine couche de matériau va localement se vaporiser formant une plume plasma. Cette dernière va exercer une surpression sur le métal autour, le faisant fondre également et le repoussant vers les bords de l'impact, formant des cratères réguliers.

Laura Convert *et al.* [126], [127] ont effectué des travaux sur cette technique dont voici les résultats en figure 2.12. Sur l'image du milieu, le mécanisme expliqué dans le paragraphe précédent est particulièrement visible, notamment grâce à la sorte de boursoufflement de matière.

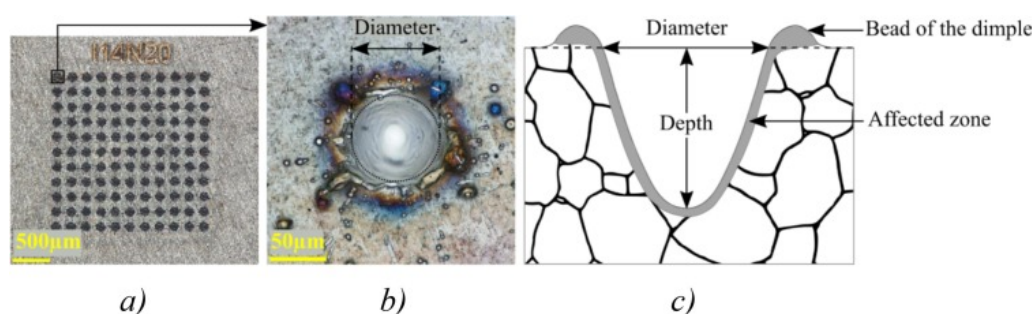


FIGURE 2.12 – Exemple de texturation laser ; de gauche à droite : microscopie optique d'un échantillon texturé au laser ; zoom sur un des creux ; schéma de la zone texturée

Cette technique a surtout été utilisée dans les travaux de Ion pendant la thèse précédente [51].

Le ramollissement du substrat par dépôt d'une sous-couche

Les céramiques comme l'HA ne sont pas des matériaux connus pour se déformer plastiquement. Aussi, avoir un substrat très dur comme le TA6V ne facilite pas la création des dépôts. Pour palier cela une solution peut être de déposer une sous-couche d'un autre matériau plus mou. Dans ce cas, il existe plusieurs candidats comme le titane ou encore le PEEK. Déposer du titane avec le cold spray est simple, puisqu'il s'agit d'un matériau ductile. Il est également biocompatible et l'adhérence du titane sur le TA6V est élevée. Cette sous-couche de titane plus molle peut ensuite faciliter le dépôt de l'HA, puisqu'elle aura un peu plus de ductilité que le TA6V. Le PEEK lui est plus difficile à déposer avec le CS, mais sa capacité de déformation pourrait être un gros avantage pour l'obtention de dépôts. Il peut être également déposé par une autre technologie comme le plasma ou la flamme.

Le préchauffage du substrat

Il est très commun en projection thermique et notamment en CS de préchauffer le substrat avant d'effectuer le dépôt [128]-[130]. En effet, il a été prouvé que le rendement de dépôt pouvait être parfois nettement amélioré, notamment au niveau de la formation de la première couche. L'adhérence va ainsi être facilitée, et ce car le substrat étant

préchauffé, il a tendance à être plus mou, et donc à venir ancrer plus facilement les particules qui arrivent à vitesse supersonique. Cela aide aussi à évacuer plus facilement les contraintes thermiques présentes dans le dépôt. Aussi, il peut s'agir d'une alternative intéressante dans le cas de la projection de matériaux céramiques, peu déformables, qui vont ainsi pouvoir adhérer plus facilement.

2.2 Techniques de caractérisation

L'objectif de cette sous partie est de présenter l'ensemble des techniques de caractérisation qui ont été utilisées. Dans un premier temps seront évoquées celles qui concernent l'étude des poudres de départ, et dans un second temps les analyses effectuées sur les dépôts.

2.2.1 Morphologie des poudres et des dépôts

La première information à savoir sur la poudre concerne sa morphologie.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [131] est donc utilisée afin de déterminer la forme de la poudre. Le principe général du MEB est d'envoyer un faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon. Ceux-ci vont générer des électrons secondaires et donner des informations sur la topographie de la surface, ou être rétrodiffusés et mettre en évidence un contraste chimique. D'autres capteurs peuvent exister comme des détecteurs d'ions par exemple.

Deux MEB sont utilisés au laboratoire. D'une part, un JEOL IT300 LV (Japon), MEB classique à filament tungstène. Il permet d'obtenir rapidement des images à faible grossissement, ce qui sera utilisé plutôt pour visualiser les dépôts. Pour les dépôts, la préparation d'échantillons consiste à enrober le dépôt sur la tranche, puis à découper à la micro tronçonneuse, polir, et enfin métalliser. Le polissage s'effectue avec du papier SiC avec les tailles de grains suivantes : P600, P1200, P2500 et P4000, en utilisant une polisseuse rotative automatique (vitesse de rotation du plateau : 150 m.s^{-1} ; vitesse de rotation des échantillons : 50 m.s^{-1} dans le sens opposé). La métallisation permet d'éviter les effets de charge, afin de mieux visualiser les échantillons.

D'autre part, le second est un Zeiss LEO 1530 VP (Allemagne). Il s'agit cette fois d'un MEB FEG (Field Emission Gun). La différence avec le précédent est que cette fois, le faisceau est beaucoup plus fin et donc plus énergétique. Cela permet de gagner énormément en résolution, mais cependant, le vide doit être beaucoup plus poussé, et il est donc associé à un jeu de plusieurs pompes ioniques, turbomoléculaires et à palettes. Cela sera utile surtout pour l'observation des particules de poudre aussi bien en l'état, qu'après enrobage et polissage, ce qui donne des informations sur la géométrie des grains, mais aussi sur la présence ou non de porosités. En outre, c'est également une meilleure technologie pour l'étude des splats. Ici la préparation est beaucoup plus simple, puisque dans le cas de la poudre, elle est déposée sur un adhésif en carbone puis métallisée. Pour les splats, s'agissant d'une vue de dessus, il est seulement nécessaire de métalliser. En complément, des images sont également réalisées par Microscopie Electronique en Transmission (MET), afin d'observer plus précisément la structuration nanométrique des poudres. Celui utilisé au laboratoire est un JEOL TEM 2100f (Japon). De manière très rapide, l'échantillon à analyser est extrêmement fin (quelques centaines de nanomètres), et le faisceau énergétique d'électrons va cette fois traverser complètement la matière. L'image est ensuite recomposée grâce à des lentilles électromagnétiques, à partir des faisceaux transmis

diffusés ou diffractés. Jouer sur les lentilles intermédiaires permet par ailleurs de faire apparaître l'image reconstruite ou bien le diagramme de diffraction qui donnent tous deux des informations complémentaires. Ici, la préparation des échantillons est très rapide quand il s'agit de poudre. Celle-ci est dispersée dans de l'alcool et déposée sur une grille de cuivre avec une membrane carbone. Après évaporation de l'alcool, il ne reste que les particules qui peuvent être observées.

Des mesures de surface spécifique avec la méthode BET (théorie Brunauer, Emmett et Teller), sont aussi réalisées. L'instrument utilisé est un Micromeritics ASAP 2020 (USA).

La BET s'appuie sur la méthode de Langmuir, qui est basée sur une adsorption monocouche [132]. Or dans la réalité, les phénomènes ne sont pas aussi simples, et notamment lorsque les interactions lors de la physisorption entre les molécules de gaz et le solide sont faibles. Dans ce cas l'adsorption sera multicouche. Le gaz utilisé est la plupart du temps du di-azote. Les réactions latérales sont supposées comme inexistantes. L'échantillon est placé dans un tube qui est dégazé, le but étant d'enlever l'humidité de la poudre. Par la suite, il est rempli par le gaz qui va venir en contact avec la poudre et entrer dans les porosités ouvertes, les fissures, *etc.* Le taux d'adsorption sur la surface est alors mesuré par palier.

Enfin, la dernière technique très utile durant ces travaux est la pycnométrie à hélium, qui permet de déterminer la masse volumique théorique du matériau (si l'échantillon ne présente pas de porosité fermée). Il s'agit d'injecter un gaz dans une enceinte de référence à une pression donnée, puis de détendre ce gaz dans l'enceinte contenant l'échantillon. La nouvelle pression est alors mesurée. On en déduit le volume réellement occupé par la poudre et donc la masse volumique théorique. L'avantage d'utiliser de l'hélium est que par la petite taille de ses molécules, il s'infiltre partout. Le pycnomètre utilisé est un Micromeritics AccuPyc II 1340 (USA).

2.2.2 Composition chimique

L'analyse principale pour déterminer la composition des poudres est la diffraction des rayons X (DRX) [133]. L'équipement utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance $K\alpha$ moyen (USA). C'est une technique qui permet l'identification des phases en présence dans le matériau. Pour cela, l'échantillon est irradié par un faisceau (quasi)monochromatique de rayons X sous un angle θ . L'intensité diffusée par l'échantillon sous un angle 2θ est alors mesurée. Les résultats sont des diagrammes de diffraction constitués d'un ensemble de raies superposées sur un fond continu, dont la position est donnée par la loi de Bragg.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (2.3)$$

avec :

- h, k et l les indices de Miller du plan cristallin considéré;
- d la distance interréticulaire;
- θ l'angle de Bragg;
- λ la longueur d'onde de la source utilisée.

Le diagramme va être fonction de la structure et de l'état de contraintes résiduelles pour ce qui est de la position des raies, de la texture pour leur intensité, et de la microstructure pour leur largeur.

Il est également possible de mesurer la taille des cristallites grâce à la loi de Scherrer.

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{T_{hkl} \cos(\theta)} \quad (2.4)$$

avec :

- β la largeur intégrale du pic;
- T la taille moyenne apparente des cristallites.

Conventionnellement, c'est plutôt la largeur à mi-hauteur qui est utilisée, avec un facteur correctif noté k .

$$T_{hkl} = \frac{k\lambda}{H \cos(\theta)} \quad (2.5)$$

avec :

- k le facteur correctif en général égal à 0,89
- H la largeur à mi-hauteur

La taille des cristallites est une donnée importante pour la compréhension des mécanismes de projection.

2.2.3 Analyses thermiques

Les analyses thermiques sont également un bon moyen pour obtenir des informations sur un matériau. Ici, des analyses thermo-gravimétriques (ATG) ont été réalisées en utilisant une Labsys evo de la société Setaram Instrument. Pour cela, il faut peser une quantité très précise de poudre, puis effectuer une montée en température afin de vérifier la variation de masse. Une perte de masse signifiera que des espèces se seront évaporées. Cela peut permettre par exemple de déterminer le taux d'humidité à l'intérieur de la poudre. Au contraire, un gain de masse peut correspondre à une oxydation du matériau.

2.2.4 Mesures de rugosité

Quelle que soit la technologie utilisée pour préparer la surface du substrat, il est nécessaire de contrôler par la suite la rugosité. Pour cela, des mesures sont réalisées en utilisant un profilomètre Surtronic S25, de la société Taylor Hobson et avec la norme ISO 4288. L'échantillon est scotché sur la platine afin qu'il ne puisse pas bouger. Le rugosimètre est équipé d'une pointe en diamant, qui possède deux points de contact à appliquer sur l'échantillon. La pointe et le capteur vont ensuite se déplacer sur toute la longueur définie par la mesure et ainsi dessiner le profil de l'éprouvette. D'après la norme, la longueur d'évaluation varie selon la rugosité de l'échantillon, comme décrit dans le tableau 2.3. Il convient ensuite de réaliser une dizaine de fois chaque mesure en modifiant la position initiale de la pointe, afin de diminuer l'erreur potentielle, et de bien considérer la totalité de la surface de l'échantillon.

2.2.5 Tests de dureté

Un autre paramètre important dans la caractérisation des dépôts, mais aussi des substrats est la dureté [134]. Celle-ci est obtenue par des essais quasi statique d'indentation. En fonction de la forme de l'indenteur, la technique porte un nom différent. La technique de micro dureté Vickers est dotée d'une pointe en diamant et de forme pyramidale à base carrée. L'angle entre la verticale passant par son sommet et la hauteur d'une des faces

TABLEAU 2.3 – Norme ISO 4288

Ra (µm)	Longueur de base - λ_c (µm)	Longueur d'évaluation (mm)
0,006 < Ra < 0,02	0,08	0,4
0,02 < Ra < 0,1	0,25	1,25
0,1 < Ra < 2	0,8	4
2 < Ra < 10	2,5	12,5
10 < Ra < 80	8	40

est de 68°. La pyramide de dimension connue va descendre de manière normale vers le matériau pour appliquer une force prédéterminée. Après son retrait, la longueur des deux diagonales est mesurée sur l'empreinte résiduelle, ce qui permet de déterminer par calcul la profondeur d'indentation.

$$h = \frac{d}{2\sqrt{2}\tan(68)} \quad (2.6)$$

avec :

- d la moyenne des diagonales;
- h la hauteur de l'indentation au niveau de la pointe.

La dureté Vickers notée Hv peut être estimée d'après la relation suivante :

$$Hv = 0,1891 \times F \times d \quad (2.7)$$

avec :

- F la force appliquée;
- d la moyenne des deux diagonales.

À l'IRCER, la machine utilisée est un MicroMet 6040 de la société Buehler.

2.2.6 Nano-indentation

En complément de la micro-dureté, la nano-indentation est une technique plus locale permettant par exemple de mesurer la dureté d'un agglomérat après enrobage [135]. Il suffit de se placer au-dessus, puis de procéder à l'indentation de la même manière que précédemment. Il est également possible de faire des indentations sur toute l'épaisseur d'un dépôt, afin de vérifier si la valeur est identique quelle que soit la distance du substrat (*i.e.* différence de compaction).

L'appareil utilisé au laboratoire est un NanoXPTM, MTS Instrument (USA) muni d'une pointe de type Berkovich opérant en mode continu. La profondeur de pénétration est fixée en général à 1 µm, ce qui correspond à une charge maximum de 5 mN.

2.3 Caractéristiques des différents lots de poudre

Cette sous-partie a pour but de présenter les matières premières utilisées.

2.3.1 Principe de l'atomisation séchage

Toutes les poudres projetées par CS au cours de ces travaux ont été agglomérées par atomisation-séchage [136], [137].

Une suspension en voie aqueuse contenant les particules de poudre ainsi que les auxiliaires organiques de mise en forme (liant, plastifiant et dispersant) est préparée, puis atomisée à l'intérieur d'une chambre sous forme de gouttelettes. La température de l'air dans l'enceinte (150 à 200°C) va sécher les gouttes. Les granules les plus grossiers sont récupérés dans le bas de l'enceinte et les plus fins au niveau du cyclone, tel qu'il est possible de le voir sur la figure 2.13. La variation des paramètres d'atomisation permet d'obtenir des morphologies différentes pour la poudre, telles qu'une forme sphérique ou une granulométrie resserrée.

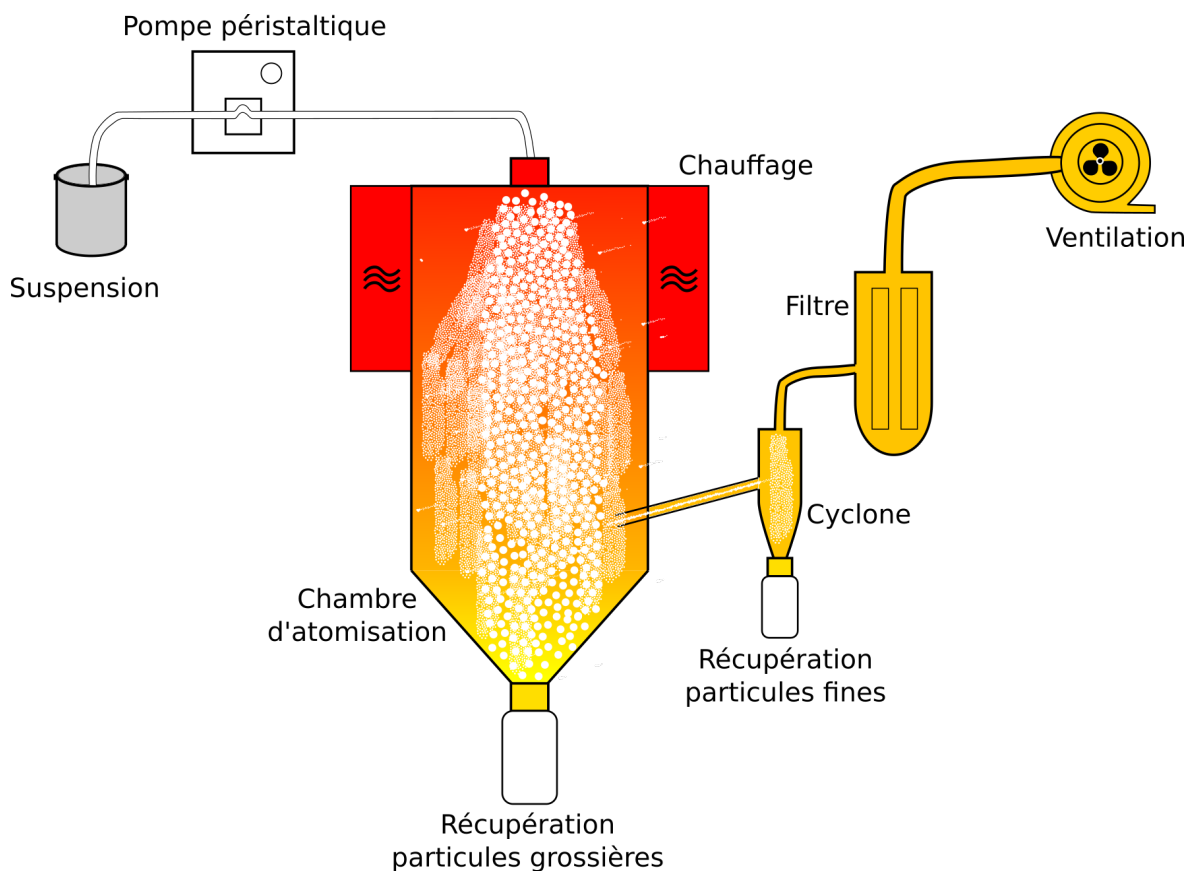


FIGURE 2.13 – Schéma de principe de l'atomisation séchage

D'autres procédés existent pour la préparation de poudres adaptées à la projection thermique. C'est ce qui est mis en avant sur la figure 2.14. Selon les propriétés souhaitées pour les poudres, une technique de mise en forme ou de synthèse sera choisie plutôt qu'une autre [71]. Au sein de chaque procédé, il est bien sûr possible de faire varier les paramètres afin d'ajuster légèrement la taille ou le taux de porosité des granules.

Dans ces travaux, l'atomisation-séchage a été réalisée en amont par les sociétés Medicoat et Nanoe. Ainsi, il n'est pas possible de modifier les paramètres d'atomisation pour obtenir différentes morphologies de poudre.

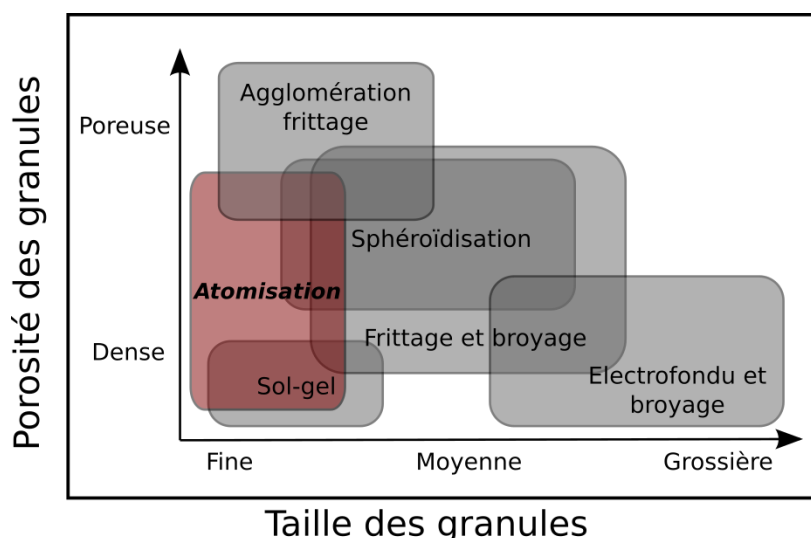


FIGURE 2.14 – Comparaison entre les différentes techniques de préparation et/ou de mise en forme des poudres

2.3.2 Nomenclature

Une nomenclature particulière a été établie par les différents membres du projet tel que présenté dans le tableau 2.4.

TABLEAU 2.4 – Nomenclature des poudres

Poudre	Symbole	Traitement thermique
Hydroxyapatite	H	Tn_m
Alumine	A	
Zircone yttrée	Z	
Ytrine	Y	

avec :

- n : la température de palier pour le TT en °C;
- m : la durée du palier en h.

Par exemple, une poudre d’HA traitée pendant 24h à 900°C se notera : H_T900_24.

Par ailleurs, pour chaque traitement réalisé sur la poudre un suffixe peut être rajouté. Par exemple, pour un tamisage, la lettre G pour définir la granulométrie accolée à la gamme de tamisage (G_45-63 par exemple) sera utilisée.

Les suffixes pouvant être utilisés sont :

- T : température;
- G : granulométrie;
- R : recuit.

2.3.3 Zircone yttrée et ytrine fournies par Nanoe

Les poudres de Nanoe seront utilisées majoritairement pour des expérimentations réalisées au CDM. Cependant, quelques études ont aussi été réalisées à Limoges, afin de

ne pas s'intéresser exclusivement à l'HA.

Ci-dessous, sont présentées les images MEB des poudres de zircone yttriée et d'yttrine sur la figure 2.15, le diagramme de DRX sur la figure 2.16 ainsi que la distribution granulométrique sur la figure 2.17. Enfin, le tableau 2.5 récapitule quelques propriétés complémentaires de ces poudres.

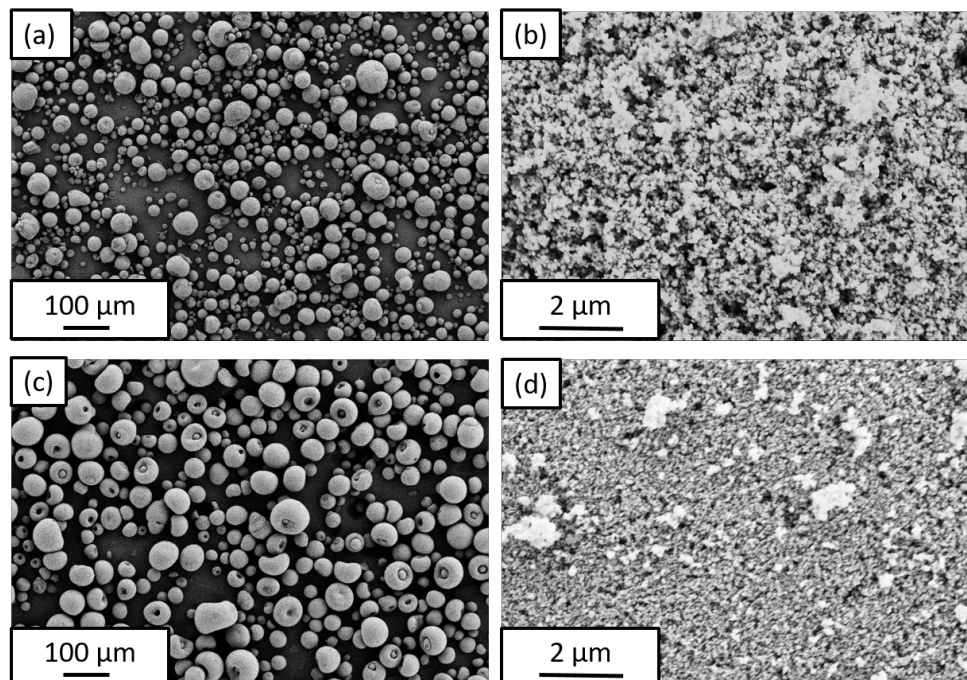


FIGURE 2.15 – Images MEB des poudres Nanoe; (a-b) zircone yttriée; (c-d) yttrine

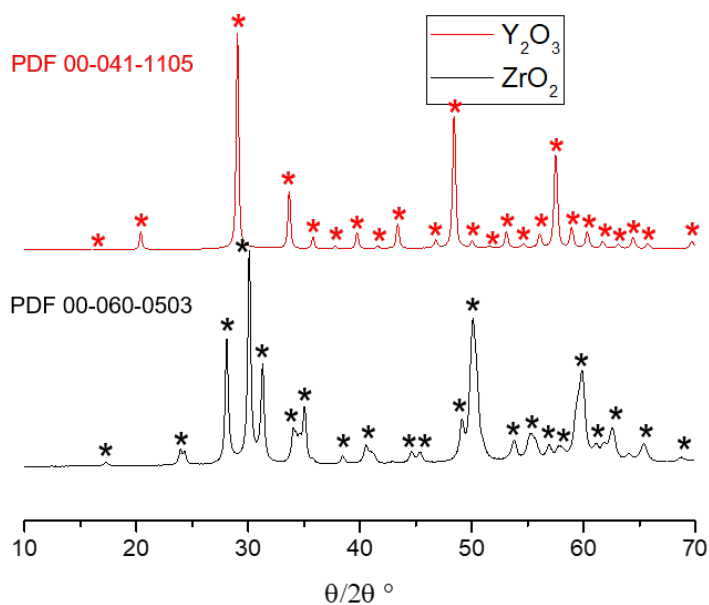


FIGURE 2.16 – Diagramme DRX des poudres Nanoe

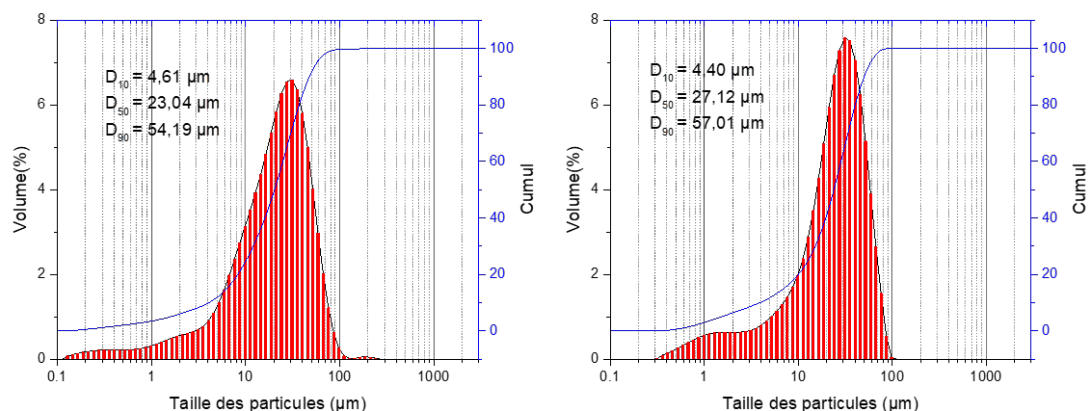


FIGURE 2.17 – Distribution volumique en taille de particules des poudres de Nanoe (a) ZrO_2 ; (b) Y_2O_3

TABLEAU 2.5 – Propriétés des poudres Nanoe

Réf	Densité	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille de cristallite (nm)	Coulabilité ($s.50g^{-1}$)
Z	5,62	15,3	32 (t) - 29 (m)	/
Y	4,48	19,8	51	122

Ces deux poudres ont finalement des propriétés assez proches les unes des autres. La taille de cristallite de la zircone yttrée est plus faible, ce qui a certainement un rôle dans la plus mauvaise coulabilité de la poudre.

2.3.4 Hydroxyapatite de Medicoat

Caractéristiques de la poudre

Pour l'ensemble de ces travaux, Medicoat a fourni un lot de poudre d'HA non traitée thermiquement et ce pour plusieurs raisons :

- Utiliser le même lot de poudre pour toutes les expérimentations permet de s'affranchir des variabilités éventuelles d'un lot à un autre en termes de morphologie et de granulométrie;
- Être autonome dans le choix des paramètres de traitements thermiques. Ainsi, il est possible de choisir et de maîtriser les conditions expérimentales dans lesquelles les calcinations sont effectuées (temps et température de palier, vitesses de montée et de descente en température).

Un autre lot de cette même poudre synthétisée par la société MEDICOAT et ayant subi un traitement thermique supplémentaire à $900^\circ C$ pendant 24h a également été utilisé. À noter qu'il s'agit de la poudre commerciale de référence de MEDICOAT.

Ces deux poudres ont été caractérisées dans le détail afin de collecter les informations relatives à leurs propriétés physico-chimiques. Vont suivre des clichés MEB (Figure 2.18) et MET (Figures 2.19 et 2.20), un diagramme de DRX (Figure 2.21), et des mesures de granulométrie (Figure 2.22). Quelques autres propriétés sont résumées dans le Tableau 2.6.

L'ensemble des analyses effectuées donnent les informations suivantes :

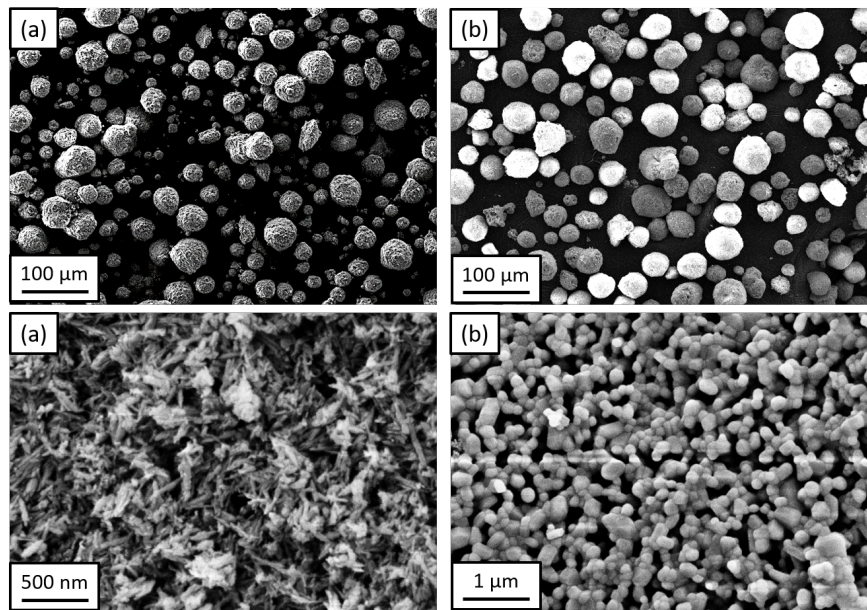


FIGURE 2.18 – Images MEB de : (a) H; (b) H_900_24

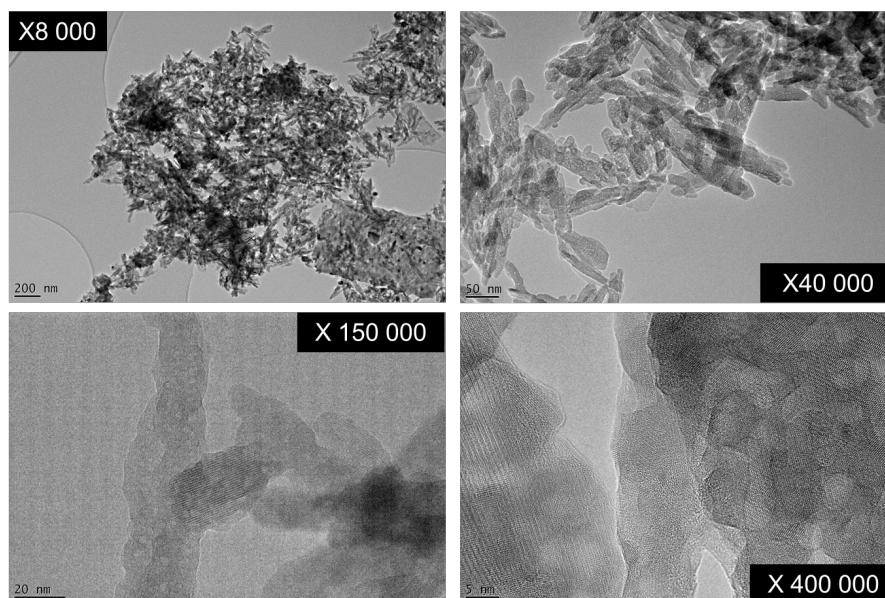


FIGURE 2.19 – Images MET de H

- Les poudres possèdent bien la géométrie évoquée dans le chapitre I. On a des grains de poudre micrométriques avec une distribution comprise entre 10 et 70 μm en moyenne. Cela correspond bien aux caractéristiques requises pour que les granules puissent être transportés par le gaz porteur, avec on le rappelle une valeur seuil d'une vingtaine de microns pour réussir à traverser l'onde de choc et ne pas être dispersé latéralement avec le gaz. À l'échelle nanométrique, on a bien des agglomérats de nanoparticules qui pourront se fragmenter lors de l'impact et favoriser l'adhérence. La différence notable entre les poudres est la disparition des particules les plus petites pour H_900_24. En effet, le phénomène de calcination tend quand même à faire légèrement grossir les particules et à créer des ponts entre elles. C'est parfaitement visible sur la figure 2.20 au grossissement x 150 000.
- La masse volumique est considérée comme identique, et il n'y a pas de densifica-

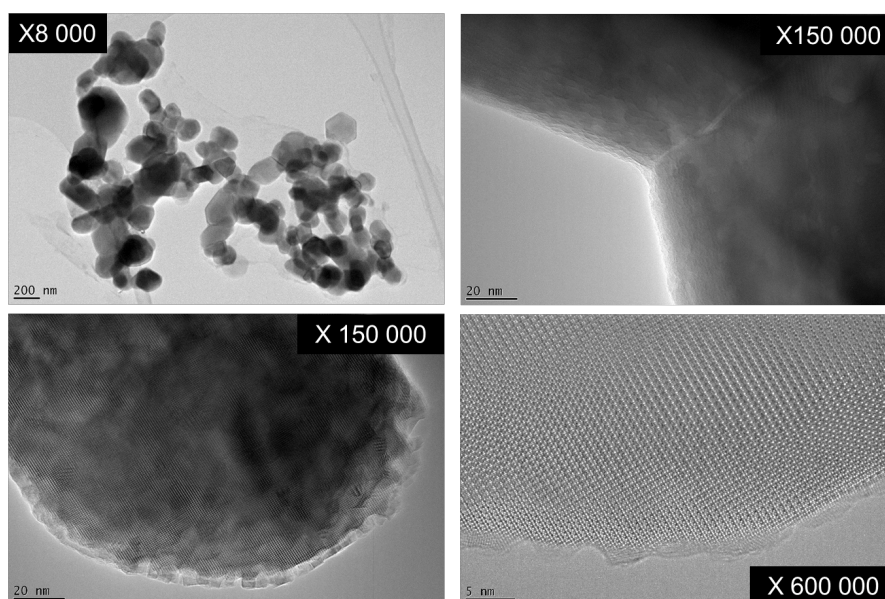


FIGURE 2.20 – Images MET de H_900_24

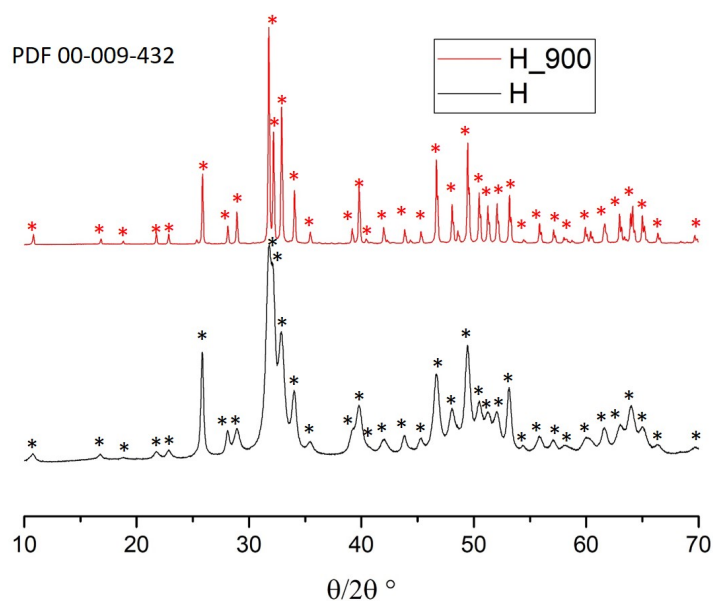


FIGURE 2.21 – DRX de : (a) H; (b) H_900_24

tion lors du traitement thermique. En effet, l'HA commence à fritter bien plus haut en température (1100-1300°C en frittage conventionnel), et ici, on ne parle que de consolidation. Il n'est pas possible d'effectuer des TT à plus haute température, car sinon, on aurait alors en plus de la densification et du grossissement granulaire, des transformations de phase, et notamment la création de phase phosphate tricalcique (TCP - $Ca_3(PO_4)_2$) ou de chaux (CaO). La création d'une de ces phases secondaires engendrerait également une modification du rapport Ca/P.

— À l'échelle macroscopique, il n'y a pas réellement de différence entre les deux

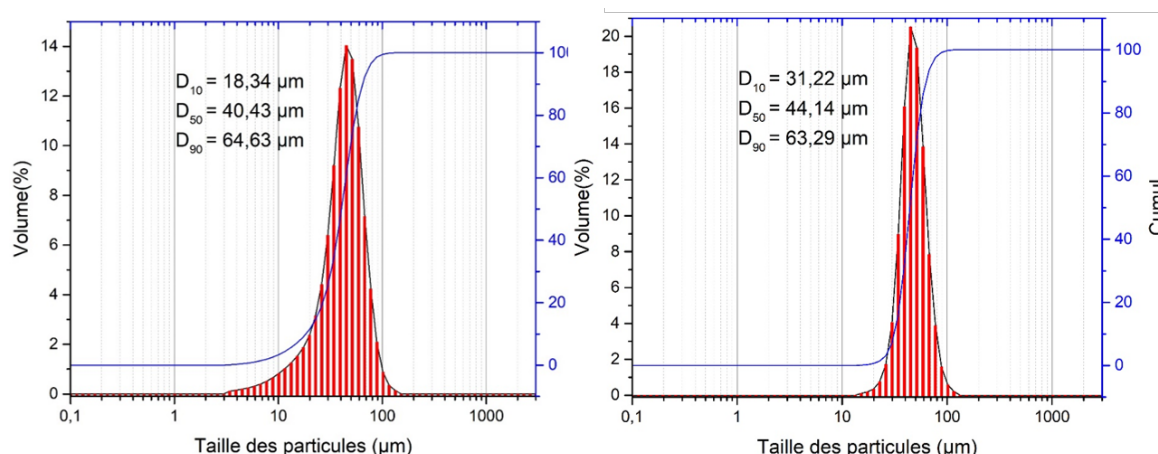


FIGURE 2.22 – Granulométrie de : (a) H; (b) H_900_24

TABLEAU 2.6 – Comparaison entre les propriétés de la poudre non traitée et la poudre traitée thermiquement à 900°C pendant 24h

Paramètre mesuré	H	H_900_24
Densité	2,90	3,17
Surface spécifique (m^2g^{-1})	85	9
Taille de cristallite (nm)	20	57
Module de Young (nano-indentation) GPa	9	11
Dureté (nano-indentation) GPa	0,357	0,454

poudres. La granulométrie est identique et la forme des grains est globalement sphérique. Cependant, à l'échelle nanométrique, les particules sont complètement différentes. Au départ très aciculaires, les particules (après le traitement thermique) prennent une forme plutôt ellipsoïdale, voire sphéroïdale. Des liaisons se créent entre les nanoparticules, menant à une consolidation. Les images MET de la poudre traitée thermiquement le mettent en évidence (Figure 2.20). Via ce mécanisme, on a également une réorganisation des particules entre elles, conduisant à un changement de géométrie. Ceci peut aussi se voir dans les valeurs de surface spécifique. En effet, à cause du TT, cette dernière diminue environ d'un facteur 8. C'est logique, puisqu'une géométrie sphérique est optimale pour diminuer la surface en contact avec l'extérieur.

- À première vue, selon les diagrammes de DRX (figure 2.21), dans les deux cas, il s'agit d'HA pure (fiche PDF 00-09-432). Cependant, la largeur des pics est beaucoup plus fine lorsque la poudre a été traitée thermiquement. Cela peut avoir plusieurs origines. La poudre H peut être en partie amorphe. D'après les clichés de diffraction obtenus en MET (figure 2.19), il s'agit d'une poudre majoritairement polycristalline avec seulement quelques zones amorphes. Si elle avait été complètement amorphe, seul le faisceau aurait été transmis, donnant ensuite une sorte de disque diffus. Avec une poudre partiellement amorphe, on a la même chose si ce n'est qu'une partie des anneaux de diffraction peut être visible au travers de ce disque diffus. L'autre explication est alors que pour H, la taille des particules est tellement fine qu'elle occasionne un élargissement des pics. Cela est également confirmé par les images de la poudre (figure 2.18). En outre, cela est aussi en accord avec les clichés de diffrac-

tion, qui montrent qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des particules.

Analyses normées

Selon le fournisseur des poudres Medicoat, la poudre H possède une assez forte proportion d'impuretés tandis que la poudre H_900_24 n'en possède pas. Ces informations ne sont pas en accord avec la caractérisation des poudres réalisée précédemment, et notamment par DRX. Puisque les poudres sont destinées à des applications biomédicales, il s'agit d'un critère important à vérifier, même si ce n'est pas l'objectif principal de CERASOL. Aussi, les poudres ont subi une analyse spécifique selon la norme ISO-13779 afin de déterminer si elles correspondent aux pré-requis. Ces analyses ont été réalisées par le Centre Régional d'Innovation et Transfert de Technologie (CRITT - Charleville Mezieres). Cela permet notamment de quantifier le pourcentage de chaque phase, ou d'obtenir le ratio de cristallinité. Les données sont présentées dans le tableau 2.7.

TABLEAU 2.7 – Résultats des analyses réalisées par le CRITT

Référence	Ratio Ca/P	Phases étrangères				Ratio de cristallinité
		α TCP	β TCP	TTCP	CaO	
H	1,66	7,1%	9,3%	4,0 %	0,8 %	53,23 %
H_900_24	1,68	ND	ND	ND	0,2 %	108,1 %

Selon les analyses du CRITT, données en annexe B, effectivement, la poudre H possède environ 20% d'impuretés. Pour ce qui est du ratio de cristallinité, deux observations :

- H est seulement à moitié cristallin. Cela vient confirmer les zones amorphes visibles dans les images TEM.
- H_900_24 a une cristallinité supérieure à 100%, ce qui n'est pas possible. En réalité, ces mesures sont réalisées en comparaison avec un standard. Cela signifierait que la poudre calcinée est encore plus cristalline que le standard utilisé.

Cependant, plusieurs données peuvent interpeller. En premier lieu, le rapport Ca/P est égal à 1,66 malgré plus de 20% d'impuretés dans le cas de H. Les impuretés étant essentiellement constituées de TCP α ou β , le rapport Ca/P devrait être bien inférieur (car proportion des phosphores plus élevée dans ces composés).

Par ailleurs, pour passer de H à H_900_24, seul un traitement thermique à 900°C a lieu. Or, une calcination à si faible température n'est pas suffisante pour faire disparaître les impuretés. Aussi, si elles sont présentes dans H, elles devraient aussi l'être dans H_900_24.

Suite à ces résultats contradictoires, les analyses DRX de la poudre H ont de nouveau été réalisées à l'IRCER selon le même protocole, mais aussi en utilisant un autre diffractomètre en $K_{\alpha 1}$, et ce pendant un temps d'acquisition de 9h. Dans les deux cas, les résultats sont les mêmes que la première fois et ne présentent pas d'impuretés. En réalité, c'est la taille des particules qui a dû tromper les analyses effectuées par le CRITT. En effet, la norme ISO 13779-3 est basée sur une mesure de l'intensité intégrée des raies et une comparaison avec un échantillon dit "parfait". Or, dans le cas de H, les pics sont loin d'être fins.

Pour la suite des travaux, la vérification ayant été faite plusieurs fois, il sera considéré que chaque poudre contient uniquement la phase HA. Dans tous les cas, dans le cadre du projet CERASOL, l'objectif n'étant pas lié à la biocompatibilité de la poudre, mais plutôt à

la faisabilité de dépôts céramiques en CS, cette interrogation n'est encore une fois pas un frein immédiat.

Ce qui est intéressant et sera détaillé dans les prochaines parties et chapitres, c'est au contraire la différence de morphologie des poudres mises en évidence précédemment.

Bilan des résultats connus avant le début des travaux

L'objectif de cette thèse est d'obtenir des dépôts épais, avec de bonnes propriétés d'adhérence. Les travaux de thèse d'Alberto Ion [51] ont prouvé que les deux poudres conduisent à des revêtements bien différents.

La poudre H avec des nanoparticules très aciculaires donne des revêtements assez épais (de l'ordre de 100 μm) alors que la poudre H_900_24, constituée de nanoparticules plus volumineuses et sphériques se dépose très mal.

Comme il a été expliqué dans la partie bibliographie, cette différence a deux explications :

- En CS, il n'y a pas de liaison chimique, et la cohésion dépend essentiellement de l'intrication des particules entre elles. Celle-ci est bien plus efficace avec des particules aciculaires;
- Les nanoparticules ont un diamètre critique en-dessous duquel elles vont se déformer et non pas se fragmenter. Une déformation est *a priori* plus favorable qu'une fragmentation totale des grains.

Les deux poudres étudiées ayant un comportement complètement différent, le premier objectif de la section suivante est de proposer des traitements thermiques de H, afin d'obtenir une morphologie de poudre intermédiaire, et ainsi de vérifier l'effet sur la réalisation des revêtements. Différentes analyses seront effectuées comme des mesures de surface spécifique ou de la diffraction des rayons X, afin de déterminer quels sont la température de calcination et le temps de palier idéaux.

2.4 Influence du traitement thermique

Comme dans le cadre des travaux d'Alberto Ion, les deux poudres fournies par l'entreprise Medicoat ont vocation à être projetées. Cependant, il a été décidé d'étudier également une troisième poudre qui présente des propriétés intermédiaires, notamment en termes de morphologie.

Cette partie a donc pour objectif de présenter l'ensemble des caractéristiques de ces poudres.

2.4.1 Optimisation du traitement thermique

En partant des propriétés des deux poudres et sur la base de données issues de la bibliographie, plusieurs traitements thermiques sous air statique s'échelonnant de 400 à 1200°C par pas de 100°C ont été réalisés. Un palier de 24h a été choisi sur la base du traitement effectué par l'entreprise MEDICOAT. La rampe de montée en température ainsi que la redescente sont fixées à 10°C/min. Cependant, l'inertie du four (VECSTAR) utilisé étant élevée, le temps de redescente est en réalité plus long. Après chaque traitement, la surface spécifique ainsi que la nature des phases formées ont été caractérisées.

Les résultats des mesures BET (figure 2.23) et de DRX (figure 2.24) sont présentés pour l'ensemble des traitements thermiques réalisés. À noter que pour plus de clarté, les pics

n'ont pas été indexés, mais comme précédemment, tous les pics correspondent à l'HA. Les données en rouge ont été obtenues dans les conditions qui serviront ensuite pour la suite des travaux (H, H_700_24 et H_900_24).

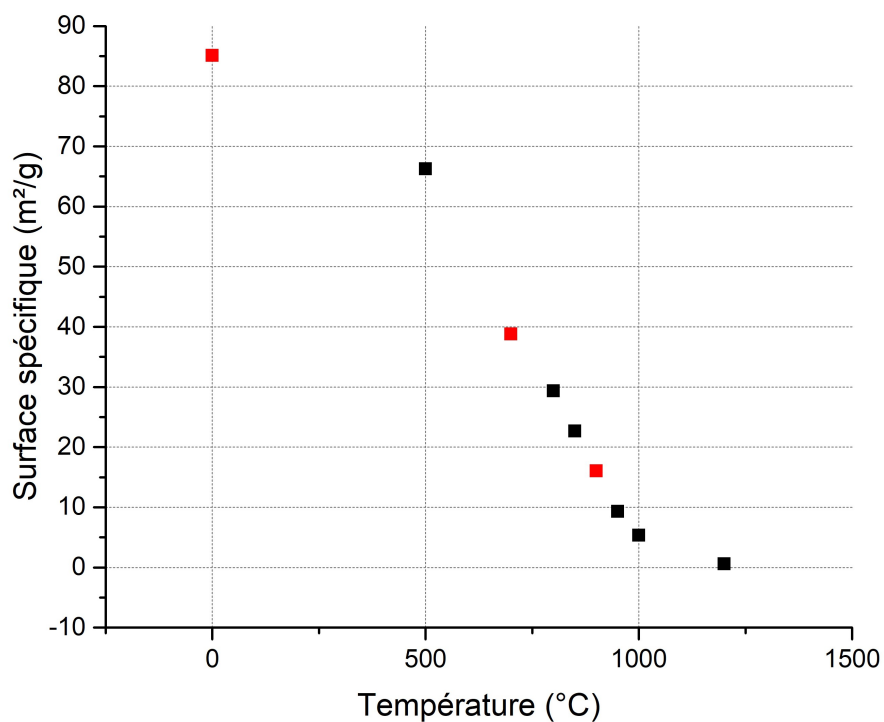


FIGURE 2.23 – Résultats BET pour l'ensemble des TT réalisés

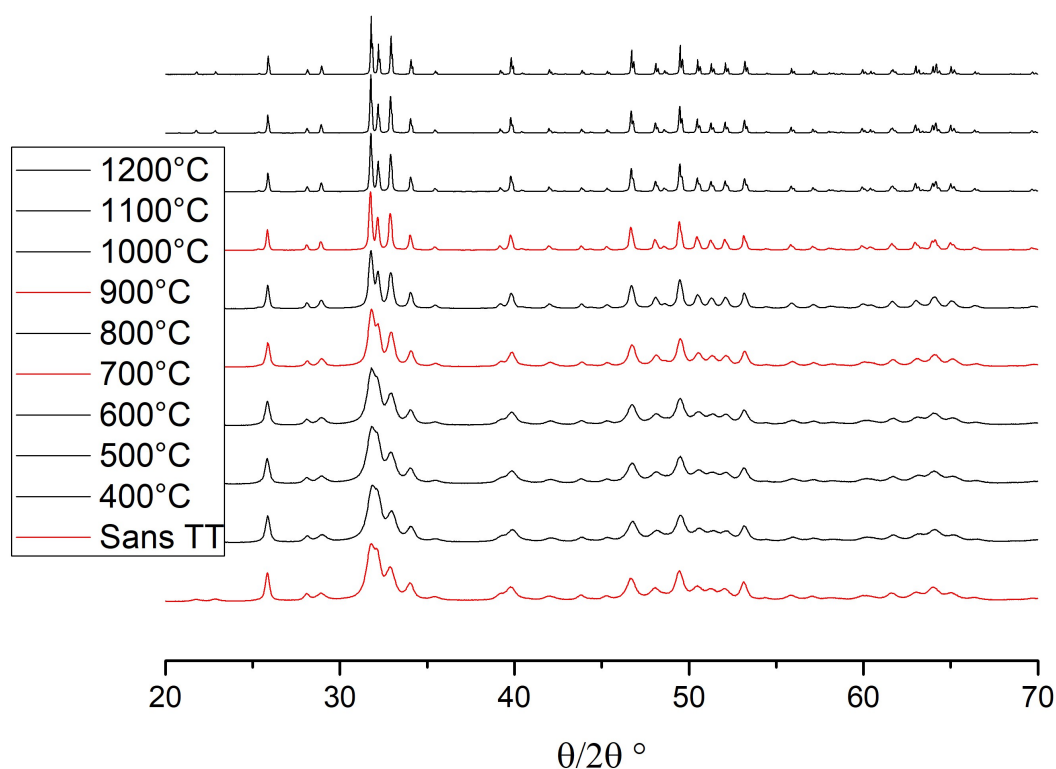


FIGURE 2.24 – Analyses DRX pour l'ensemble des TT réalisés

La surface spécifique diminue presque linéairement jusqu'à un traitement de 1000°C, diminuant de 85 à 5 $m^2.g^{-1}$ environ. La température qui semble la plus pertinente est 700°C. En effet, à cette température, la valeur de surface spécifique est bien intermédiaire (environ 30 $m^2.g^{-1}$) à celle obtenue pour les poudres H et H_900_24.

Par ailleurs, c'est également à 700°C que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction s'affine. Avant 500°C, l'effet du traitement thermique ne semble pas prépondérant et au-delà de 1000°C, davantage de phénomènes ont lieu, et notamment un début de densification plus marqué. Entre ces deux températures, la taille des particules de poudre augmente progressivement au fur et à mesure que la surface spécifique diminue.

2.4.2 Analyses complémentaires

La troisième condition de traitement thermique ayant été établie, les mêmes caractérisations que précédemment sont réalisées sur cette poudre, à savoir des observations au MEB (figure 2.25), au MET (figure 2.26), de la pycnométrie à hélium et de la granulométrie laser (figure 2.27). Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 2.8.

TABLEAU 2.8 – Comparaison entre les propriétés de la poudre non traitée et celles des poudres traitées thermiquement

Paramètre mesuré	H	H_700_24	H_900_24
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	2,90	3,09	3,17
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	85,1	32,1	9,4
Taille moyenne des cristallites (nm)	20	27	57
Module de Young (nano-indentation) GPa	9,1	9,7	11,2
Dureté (nano-indentation) GPa	0,357	0,357	0,454

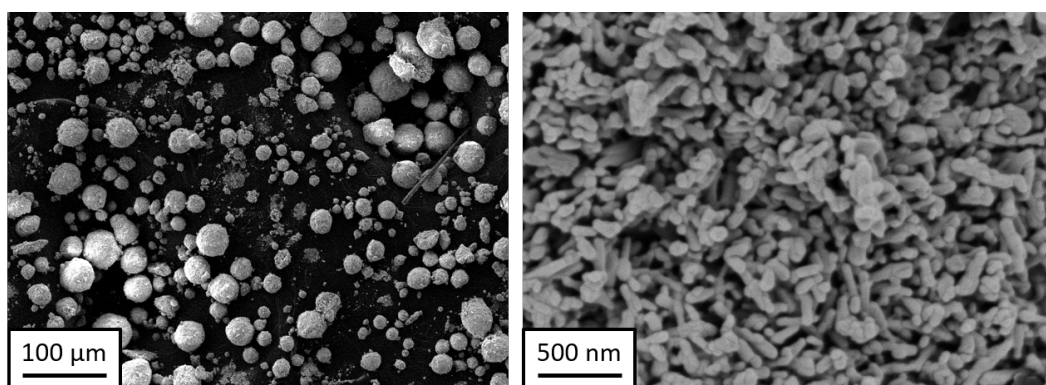


FIGURE 2.25 – Images MEB de la poudre H_700_24

Plusieurs résultats ressortent de ces analyses :

- Les valeurs de masse volumique, de surface spécifique ou encore de taille moyenne des cristallites sont intermédiaires à celles obtenues sans TT ou avec une calcination à 900°C. C'était l'objectif de ce traitement, et cela est bien confirmé par les images MEB et MET. Les particules anisométriques en forme de bâtonnets ont presque les mêmes dimensions que celles de la poudre non calcinée mais avec un facteur de forme moins élevé (la taille moyenne des cristallites augmente de 20 à 27

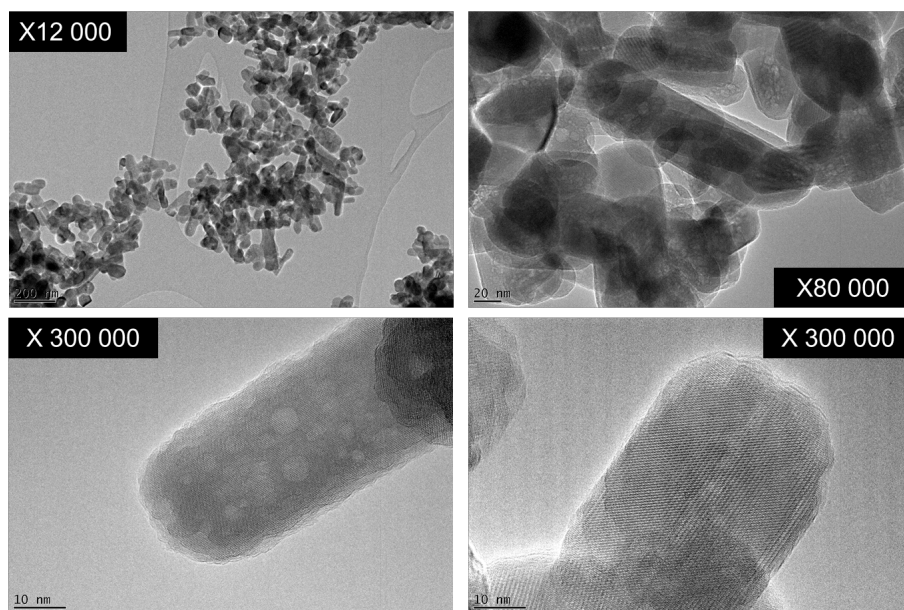


FIGURE 2.26 – Image MET de la poudre H_700_24

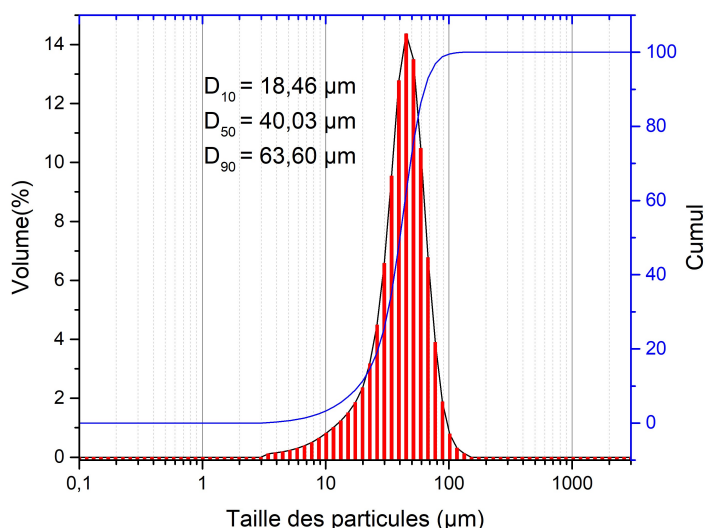


FIGURE 2.27 – Distribution volumique des granules après traitement thermique à 700°C pendant 24h

nm). De façon concomitante, la surface spécifique diminue (de 85 à 32 $m^2.g^{-1}$). À titre de comparaison avec la poudre calcinée à 900°C, la réduction de surface spécifique traduit bien le passage d'une géométrie aciculaire à une géométrie équiaxe ;

- Suite au traitement thermique, les ponts entre les différentes particules élémentaires ne se sont pas encore totalement formés, sans quoi la surface spécifique aurait été encore plus basse. L'établissement de ces contacts confère également une meilleure cohésion et un peu plus de rigidité à l'agglomérat comme en témoignent les valeurs du module d'Young mesurées par nano-indentation. Certes les valeurs obtenues sont faibles par rapport à un matériau de HA fritté, mais on constate surtout qu'avec un traitement de 700°C seulement, la dureté est identique à celle de la poudre non calcinée ;
- En termes de structure, les pics de diffraction sont bien plus étroits que sans TT ;
- Enfin, la distribution granulométrique montre que contrairement à son homologue

traitée à 900°C, il n’y a pas de coalescence des plus petites particules avec les plus grosses, puisque le d_{10} , les valeurs de d_{50} et de d_{90} restent équivalentes à celles de H.

2.4.3 Essai normalisé

Un échantillon de cette poudre a également été envoyé au CRITT pour caractérisation. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.9.

TABLEAU 2.9 – Résultats des analyses réalisées par le CRITT pour la poudre traitée à 700°C pendant 24h

Référence	Ratio Ca/P	Phases étrangères				Ratio de cristallinité
		α TCP	β TCP	TTCP	CaO	
H	1,66	7,1%	9,3%	4,0 %	0,8 %	53,23 %
H_700_24	1,67	1,1%	ND	1,1%	ND	71,77%
H_900_24	1,68	ND	ND	ND	0,2 %	108,1 %

Les résultats montrent que lorsque la poudre a seulement été calcinée à 700°C, la proportion d’impuretés diminue selon eux de 20% à quelques %. Ce résultat semble à nouveau surprenant comme il a déjà été dit précédemment et vient finalement confirmer que la poudre H ne possédait pas non plus d’impuretés, qui n’auraient pas pu disparaître avec un TT aussi faible.

L’hypothèse est alors la suivante : étant donné que les analyses du CRITT sont basées sur la norme, il s’agit d’une comparaison de la poudre étudiée avec le diagramme d’une hydroxyapatite normée. Or, cette poudre référence doit être parfaitement cristallisée et donc présenter des pics très fins. Le problème qui se pose alors est qu’H et H_700_24 possédant des tailles de cristallites très faibles par rapport à une poudre d’HA plus conventionnelle. Ainsi, la largeur à mi-hauteur des pics s’agrandit. Cet élargissement de pic laisse alors supposer que la poudre n’est pas cristalline et possède des impuretés.

Pour la suite de l’étude, les résultats obtenus à l’IRCER sont considérés comme valides.

2.5 Comparaison des caractéristiques des trois poudres

La figure 2.28 montre des images et des clichés MET des trois poudres numérisées avec le même grossissement. Cela met en évidence qu’à l’aide d’un traitement thermique (700°C), seule la morphologie des particules à l’échelle nanométrique évolue d’une forme aciculaire à anisométrique sans grossissement significatif (taille des cristallites $20 \rightarrow 27\text{nm}$ et surface spécifique $85 \rightarrow 32\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Puis lorsque ce traitement se prolonge à température plus élevée (900°C), les nanoparticules ont tendance à coalescer, créant des ponts entre elles comme il a été expliqué précédemment. La surface spécifique continue à diminuer ($32 \rightarrow 9\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), et la taille moyenne des cristallites augmente considérablement ($27 \rightarrow 57\text{nm}$). Grâce aux clichés de diffraction montrant un affinement des pics, on peut confirmer également que le pourcentage de phase amorphe diminue, comme il a été vérifié dans le test normalisé.

Afin de s’assurer que les interprétations liées au caractère amorphe de chacune des poudres sont bonnes, des analyses FTIR ont été réalisées et sont présentées sur la figure

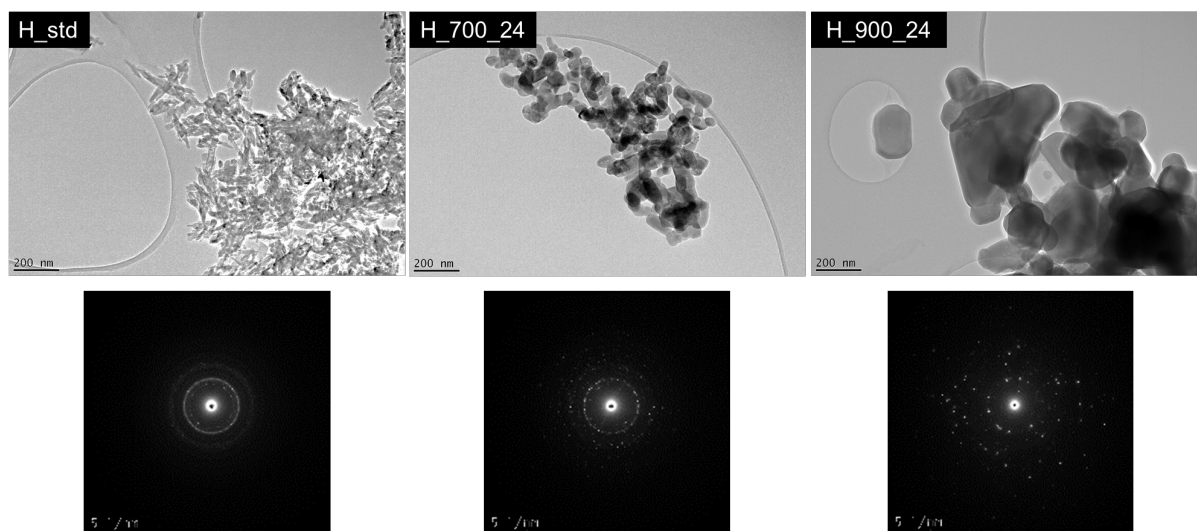


FIGURE 2.28 – Comparaison des 3 poudres au MET (x15 000)

2.29. Sur la partie gauche du spectre, il est possible de constater que des liaisons OH de structure sont présentes, ce qui est attendu dans le cas de l'HA. Pour la poudre H, il y a également une grosse bande aux alentours de 3500 cm^{-1} qui correspond à l'eau non liée. Celle-ci disparaît lors des traitements thermiques, ce qui est là aussi attendu.

Pour ce qui est de la droite du spectre, il est difficile là aussi d'établir des conclusions dans la mesure où les différences au niveau des bandes peuvent être liées tant au caractère amorphe des poudres qu'à la très faible taille de particule. Cependant, les bandes situées à 950 cm^{-1} et 700 cm^{-1} , lorsqu'elles sont traitées indépendamment des autres, tendent à être interprétées dans le même sens que les analyses réalisées au TEM et ainsi valider la diminution d'amorphe avec le traitement thermique.

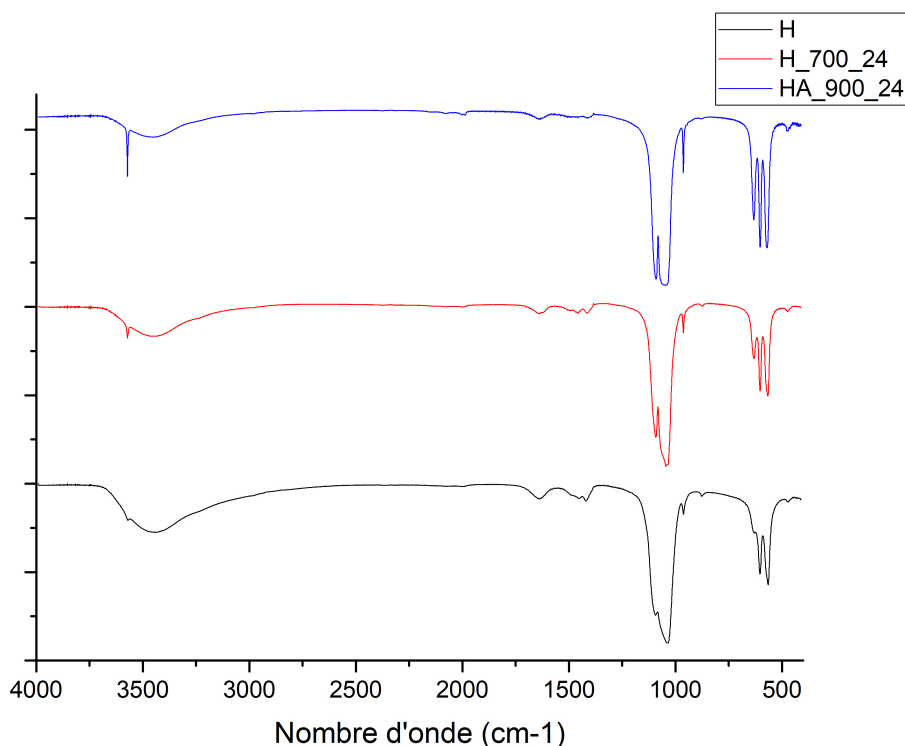


FIGURE 2.29 – FTIR des poudres H, H_700_24 et H_900_24

Grâce aux traitements thermiques, des caractéristiques variées de la poudre d'HA notamment en termes de morphologie de cristallites ont été obtenues ce qui devrait permettre de mettre en évidence des différences dans leur aptitude à être projetées par CS.

2.5.1 Effet dans le temps des traitements thermiques

Une question importante à se poser avant de travailler sur les poudres traitées thermiquement est de savoir si ces traitements sont durables dans le temps ou si elles peuvent avoir tendance à se réhydrater par exemple.

Pour répondre à cette question, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée, dont les résultats sont donnés sur la figure 2.30.

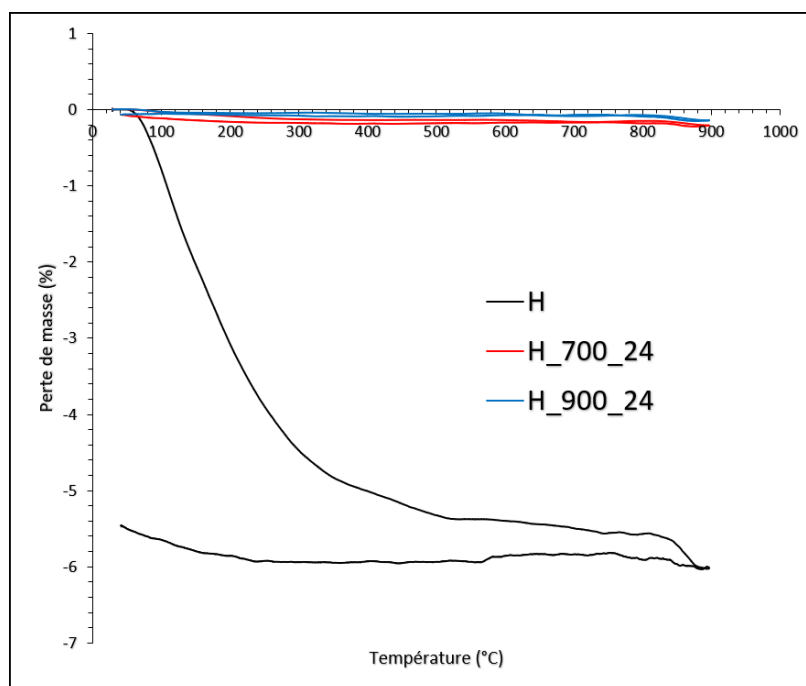


FIGURE 2.30 – ATG des trois poudres d'HA

Selon cette analyse, le TT subi par H_700_24 et H_900_24 est bien efficace et ses effets sont stables, puisqu'aucun départ d'espèce n'a lieu pendant toute la durée de l'expérimentation. Pour H en revanche, il y a une perte de masse élevée qui correspond au départ d'eau. Ce départ s'échelonne progressivement de 100°C à environ 600°C et de manière dégressive. Cela correspond d'abord à basse température à de l'eau physisorbée puis à plus haute température à de l'eau chimisorbée. Ce sont probablement des résidus issus des précurseurs de synthèse. Ces analyses peuvent également expliquer en partie les problèmes de coulabilité de cette poudre (en plus de sa géométrie aciculaire et très fine). Le léger regain de masse en fin de mesure correspond à une nouvelle physisorption d'eau.

2.5.2 Aptitude à la compaction

En complément de ces études relatives aux caractéristiques physico-chimiques des poudres, des essais d'aptitude à la compaction ont été réalisés.

Des compacts de poudre ont été pressés uniaxialement à des niveaux de pression croissants, l'objectif étant de pouvoir suivre l'évolution de la densité relative en fonction de la pression de compaction [138]. La densité relative est obtenue en divisant la masse

volumique apparente géométrique des échantillons (correspondant tout simplement au rapport de la masse par le volume par l'intermédiaire de l'épaisseur et du diamètre) par la masse volumique absolue sur poudre broyée. L'ensemble des résultats est regroupé sur le graphique à échelle semi-logarithmique de la figure 2.31.

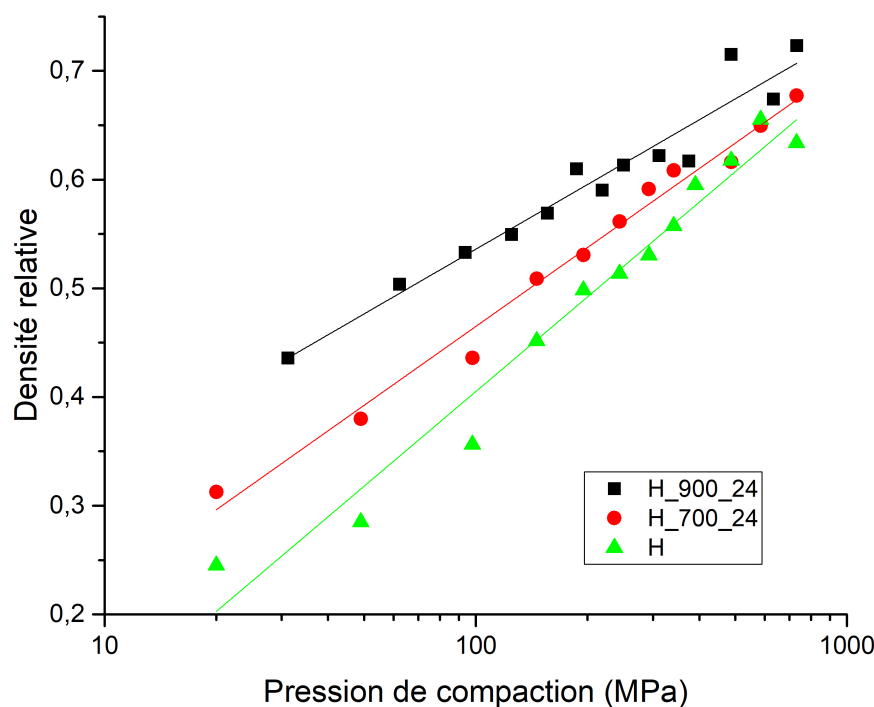


FIGURE 2.31 – Essais de compaction sur les poudres

Quelles que soient les poudres, plus la pression appliquée est grande et plus la densité relative augmente après compaction. Plus la température de traitement est élevée, plus la valeur de densité est importante, se rapprochant de 70% de la densité théorique pour les valeurs de pression les plus élevées (proches de 800 MPa). En outre, il est également possible d'observer une légère diminution de la pente de ces courbes lorsqu'il s'agit des poudres calcinées.

Ces constats mènent aux conclusions suivantes :

- Pour une pression de compaction donnée, la poudre non calcinée conduit à des valeurs de densité relative plus faibles : des particules de poudre de morphologie aciculaire sont en effet plus difficiles à organiser de manière compacte par rapport à une géométrie qui se rapproche de la sphère ;
- Lorsque la valeur de pression augmente, les courbes convergent vers une valeur seuil de densité relative proche de 70%.

Afin de tester la cohésion de quelques compacts de poudre, des essais de résistance mécanique par compression diamétrale (essai brésilien) ont été menés sur une machine d'essais universelle Loyd EZ-20 équipée d'un capteur 100 N. Les résultats présentés sur la figure 2.32 montrent que la poudre non traitée possède des valeurs de résistance mécanique supérieures à celles obtenues pour les poudres ayant subies un traitement thermique même si la densité relative est plus faible. Cette meilleure cohésion est due là aussi

à la morphologie aciculaire des cristallites et à leur enchevêtrement sous l'effet de la pression, mais également à l'effet des auxiliaires organiques de mise en forme (liant, plastifiant et dispersant) ayant servi à élaborer la suspension avant atomisation (bien qu'étant présents en faible quantité, inférieure à 2% en masse).

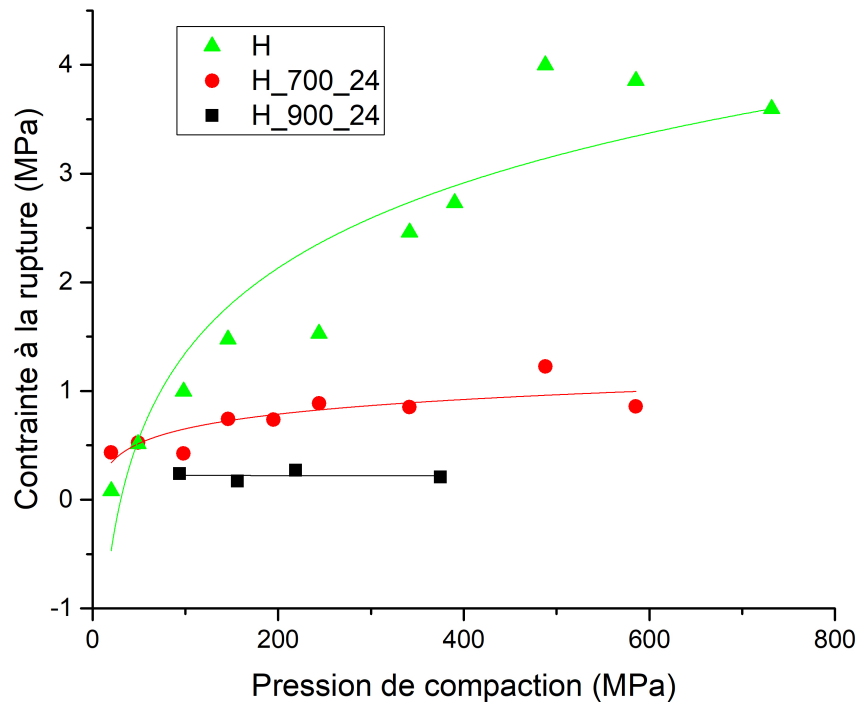


FIGURE 2.32 – Essais brésilien

Selon ces courbes, plus la morphologie de la poudre se sphéroïdise avec l'augmentation de température des traitements thermiques, et moins la poudre est cohésive.

Ces résultats sont des essais statiques et ne sont pas complètement comparables à un impact dynamique de poudre sur le substrat. Cependant, ils restent intéressants à prendre en compte et pourraient donner des indications quant à la capacité des granules à se compacter, se fragmenter ou encore se réarranger lors du contact avec le substrat. Cela pourrait ainsi potentiellement donner une idée sur la projetabilité du matériau. Cet aspect sera évoqué plus loin dans la partie résultats.

2.6 Conclusions

Tout au long de ce chapitre ont été présentés les différents équipements utilisés au laboratoire, tant pour la préparation des échantillons, que la réalisation des revêtements et enfin leur caractérisation. Plusieurs équipements de CS ainsi que plusieurs types de matériaux ont été utilisés lors des expérimentations. Ils vont être décrits et interprétés dans les chapitres III à V.

La majorité des travaux de cette thèse ont été réalisés sur l'HA. Aussi, les poudres de Nanoé qui ont servi simplement de comparaison n'ont pas subi une étude aussi poussée que celles de Medicoat et n'ont pas subi non plus de traitement thermique.

L'HA qui a été préparée par atomisation séchage, a elle été davantage détaillée. La première poudre fournie par Médicoat est composée de particules qui ont une morphologie très aciculaire et fine alors que celle qui a été traitée à 900°C s'est déjà sphéroïdisée. Cela implique que la taille des particules est plus élevée, puisque des cous ont été formés entre elles, mais aussi que la géométrie tend plutôt vers des formes arrondies. La taille moyenne des cristallites est donc plus grande avec la poudre H_900_24, contrairement à la surface spécifique. Enfin, cela se traduit aussi en DRX par des pics plus larges pour la poudre H (du fait de la très fine taille individuelle de ces cristallites).

L'objectif de la suite des études était de déterminer une température de traitement thermique qui permettrait d'obtenir une poudre avec des propriétés intermédiaires à H et H_900_24 notamment en termes de morphologie. En effet, l'étude bibliographique ainsi que les premiers résultats laissent supposer que la qualité des dépôts obtenus est intimement liée aux propriétés de la poudre. Après investigation, il s'est avéré que la température optimale est une calcination à 700°C.

Enfin, différents types de préparation de substrat ont été évoqués dans ce chapitre. En effet, l'état de surface est primordial en projection thermique et notamment en CS, puisque la tenue est essentiellement mécanique lors de l'adhérence. C'est d'autant plus le cas qu'il s'agit d'études sur les céramiques. Dans ces travaux, c'est surtout le sablage qui sera utilisé, du fait de sa facilité de mise en oeuvre.

À retenir

- *Différents dispositifs de projection CS sont utilisés pendant ces travaux*
- *La préparation de surface des substrats est une étape clé à bien maîtriser pour obtenir une bonne adhérence des dépôts*
- *Trois poudres aux caractéristiques différentes sont étudiées dans ces travaux : une poudre non traitée thermiquement, contenant des phases amorphes, qui se dépose assez facilement; deux poudres traitées thermiquement qui sont moyennement à très cristallines, et se déposent avec davantage de difficultés*
- *Même si les pics sont plus larges en DRX pour H, chacune des poudres peut être utilisée dans le domaine biomédical*

Chapitre 3

Projection de granules individuels et mesures de vitesse

« I think the prime reason for existence, for living in this world is discovery. »

James Dean

Sommaire

3.1 Observation des granules après projection	86
3.1.1 Splats en HPCS	86
3.1.2 Splats en LPCS	87
3.1.3 Conclusions préliminaires sur les splats	88
3.2 Caractérisation des splats en coupes préparées au FIB	89
3.3 Mesures de vitesse en HPCS	92
3.3.1 Influence de la pression	93
3.3.2 Influence de la distance de tir	94
3.3.3 Influence de la température	95
3.3.4 Influence de la position de l'injecteur	95
3.4 Mesures de vitesse en LPCS	97
3.4.1 Influence des différents paramètres	97
3.4.2 Analyse détaillée du profil du jet de particules et des distributions en taille et en vitesse	97
3.5 Dispersion des mesures et traitement des données	101
3.5.1 Correction de la dispersion	101
3.5.2 Mesures après tri granulométrique	102
3.6 Distance de tir et pression : création d'abaques	103
3.6.1 Abaque de vitesse	103
3.6.2 Test de l'abaque de vitesse	104
3.6.3 Abaque en énergie cinétique	106
3.6.4 Application de l'abaque à d'autres matériaux	107
3.7 Conclusions	111

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre le comportement des granules de poudre lors de l'impact. Dans ce but, la première partie de ce chapitre concerne la caractérisation de granules isolés obtenus lors de l'impact sur le substrat.

Dans une deuxième partie, la vitesse des granules en cours de projection a été évaluée grâce à un analyseur de particules (Hi-watch). L'idée est alors de corrélérer les différents paramètres de tir aux caractéristiques des dépôts obtenus, mais aussi d'aller un peu plus loin dans la compréhension en raisonnant par les échanges d'énergie cinétique.

3.1 Observation des granules après projection

Au cours de la création d'un dépôt, les granules s'entrechoquent et s'écrasent par centaines sur le substrat, ce qui rend difficile l'analyse précise des mécanismes mis en jeu en cours de projection. Une solution consiste à les isoler et à observer l'impact d'un seul d'entre eux sur le substrat. Pour cela, des expériences conduisant à l'obtention de "splats" (parfois appelées cordons ou traits) sont effectuées.

Elles consistent à passer une seule fois à une vitesse maximale (2 m.s^{-1} avec le robot disponible au laboratoire) devant le porte-échantillon. Le débit de poudre peut également être réduit. Ainsi, cela permet de diminuer la densité de granules projetés sur une même zone du substrat. Quel que soit le CS utilisé, la cinématique du robot va se dérouler selon le schéma ci-dessous en figure 3.1.

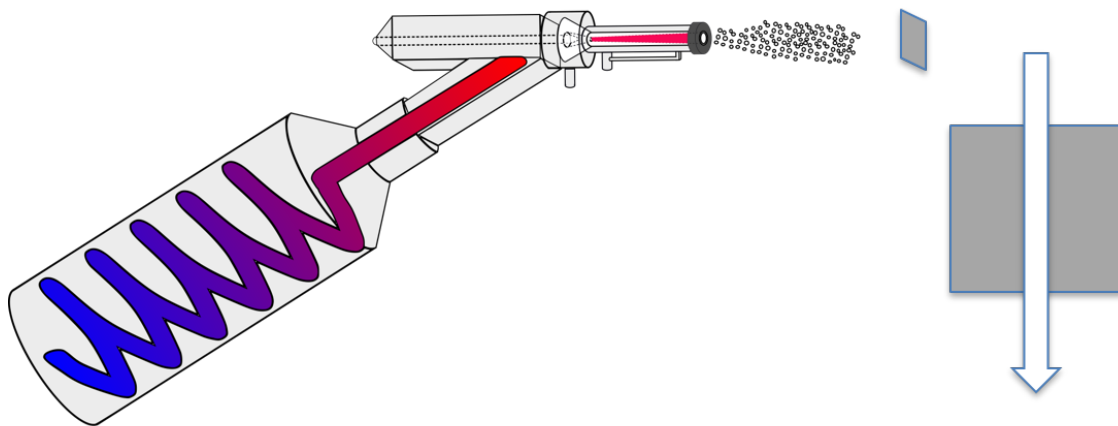


FIGURE 3.1 – Cinématique robot de l'impact d'un granule seul sur le substrat

Dans le chapitre précédent, il a été expliqué qu'en fonction des caractéristiques morphologiques des poudres, les propriétés des dépôts obtenus sont complètement différentes. L'objectif est de caractériser les splats afin d'étayer ces interprétations.

3.1.1 Splats en HPCS

Les splats sont réalisés dans un premier temps en HPCS. Les paramètres utilisés sont reportés dans le tableau 3.1. À noter que les substrats sont utilisés sans sablage préalable afin de mieux visualiser l'éclatement des particules.

Ces paramètres ont été choisis après avoir réalisé la campagne de tirs préliminaires en HPCS présentée en début de Chapitre IV.

TABLEAU 3.1 – Paramètres de tir utilisés lors de la réalisation des splats en HPCS

Température	250°C
Pression	5 bar
Gaz porteur	3 m ³ .h ⁻¹
Rotation distributeur	3 RPM
Vitesse de translation du robot	2 m.s ⁻¹
Distance de tir	30 - 60 - 90 -120 mm
Préparation du substrat	/

Quelles que soient les distances de tir, les observations MEB ont donné des résultats identiques. Aussi, seuls les résultats obtenus pour une distance de tir à 60 mm sont présentés ci-dessous (figure 3.2).

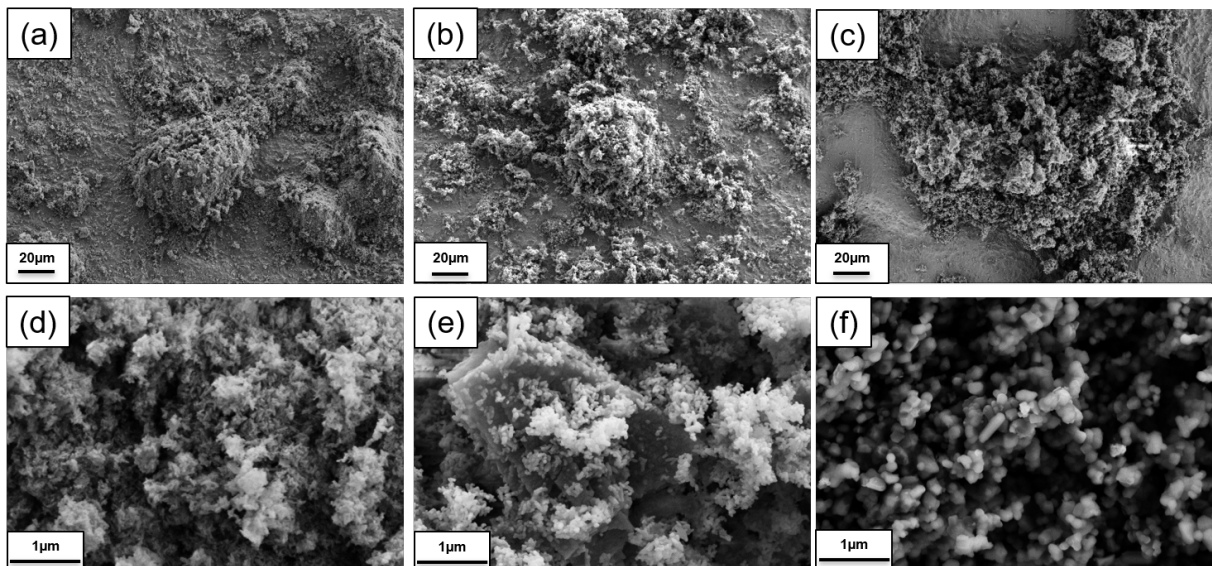


FIGURE 3.2 – Splats obtenus en HPCS (a-d) H; (b-e) H_700_24; (c-f) H_900_24

En observant les images (a), (b) et (c) à faible grossissement, il semblerait que quelle que soit la poudre, une fragmentation a lieu à l'impact. Sur ces clichés, il est d'ailleurs difficile d'identifier chaque poudre, puisque le comportement est finalement assez similaire : fracturation importante de l'agglomérat lors de l'impact.

En revanche, avec les images (d), (e) et (f), il est plus facile de reconnaître les poudres, puisque la morphologie initiale des nanoparticules est intacte correspondant parfaitement à celles observée sur les images MEB présentées dans le chapitre II. Ainsi, à l'impact, si les agglomérats se fragmentent, les nanoparticules restent quant à elles intactes.

3.1.2 Splats en LPCS

Par la suite, les mêmes expériences de projection ont été réalisées en LPCS. Encore une fois, les paramètres de tir ont été choisis suite à des campagnes expérimentales présentées dans le Chapitre IV. Ici, il a été choisi de tester plusieurs conditions expérimentales pour élaborer les splats en faisant varier la température du gaz, le débit de gaz procédé et la distance de tir.

TABLEAU 3.2 – Paramètres de tir utilisés lors de la réalisation des splats en LPCS

Température	400 - 450 - 500°C
Débit	400 -600 $L.min^{-1}$
Gaz porteur	40 $L.min^{-1}$
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	2 $m.s^{-1}$
Distance de tir	30 - 50 - 70 mm
Préparation du substrat	/

Les résultats sont à nouveaux sensiblement équivalents et donc indépendants des paramètres de tir utilisés. Par conséquent, seules les images à 400°C, 400 L/min et 50 mm seront présentées (figure 3.3).

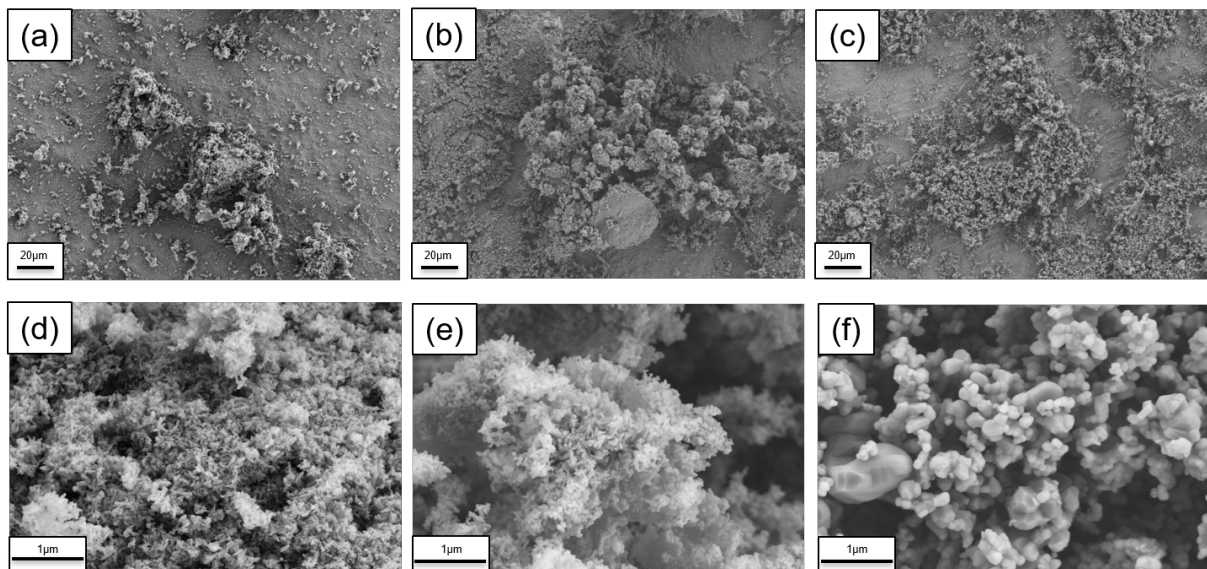


FIGURE 3.3 – Splats obtenus en LPCS (a-d) H; (b-e) H_700_24; (c-f) H_900_24

Les mêmes observations que celles pour les splats obtenus par HPCS sont constatées. En effet, à faible grossissement, les agglomérats semblent avoir été fracturés de la même manière sans pouvoir différencier clairement les poudres calcinées de celle qui ne l'est pas. À fort grossissement en revanche, la morphologie propre à chaque poudre devient facilement identifiable ce qui démontre que les nanoparticules élémentaires ne semblent pas être altérées après l'impact.

3.1.3 Conclusions préliminaires sur les splats

L'observation des splats obtenues par microscopie électronique à balayage vient renforcer certaines conclusions de la littérature scientifique. En effet, lors de l'impact d'agglomérats de nanoparticules à grande vitesse sur un substrat, le constat principal est que les agglomérats se brisent permettant la dissipation d'une grande quantité d'énergie tandis que la morphologie des nanoparticules de la poudre initiale reste inchangée, et que ces nano-particules ont potentiellement la capacité de se déformer partiellement de manière permanente.

Par ailleurs, pour les trois poudres, les nanoparticules restent globalement assez liées les unes aux autres. C'est assez logique dans le cas de H, grâce à sa surface spécifique très élevée, ce qui conduit à beaucoup d'interactions entre les nanoparticules et davantage de forces électrostatiques. C'est plus surprenant dans le cas de H_700_24 et surtout de H_900_24, puisque la surface spécifique est cette fois bien plus faible, ce qui devrait mener à une diminution de la cohésion.

De plus, les nanoparticules dans le cas de H_900_24 étant plus volumineuses, il aurait pu être envisageable qu'elles se fragmentent elles aussi mais les images MEB prouvent que ce n'est pas le cas.

Dans le cas de cette étude des splats, quelles que soient les conditions de tirs utilisées, les résultats semblent identiques. Que ce soit la pression qui change, la température, ou même la distance de tir, les images MEB montrent les mêmes phénomènes : les agglomérats se brisent et les nanoparticules vont *a priori* se déformer sans se fracturer. Cela signifie probablement que la simple observation au MEB en vue de dessus n'est pas la technique de caractérisation la plus adaptée pour mettre en évidence les différences éventuelles entre les splats : d'autres expérimentations complémentaires comme l'observation en coupe grâce au FIB devraient permettre de les caractériser plus précisément.

3.2 Caractérisation des splats en coupes préparées au FIB

Afin d'en apprendre davantage sur les phénomènes mis en jeu lors de l'impact de granules isolés sur un substrat, des images en coupe ont été réalisées grâce à un MEB FIB. Cela consiste à venir creuser la matière au niveau de l'impact de l'agglomérat de poudre, révélant ainsi l'interface HA/substrat (qui témoigne de la qualité de l'adhérence) mais aussi si le splat présente de la porosité, ou encore si la séparation entre deux granules est visible après impact.

En outre, cela permet également de visualiser l'échantillon en coupe sans avoir besoin de passer par l'étape d'enrobage, de découpe et de polissage, qui peut parfois endommager le revêtement.

Chacune des poudres va être étudiée pour des échantillons obtenus avec le CS basse pression Dycomet 523. Dans un premier temps, des images de la zone qui va être creusée sont présentées sur la figure 3.4.

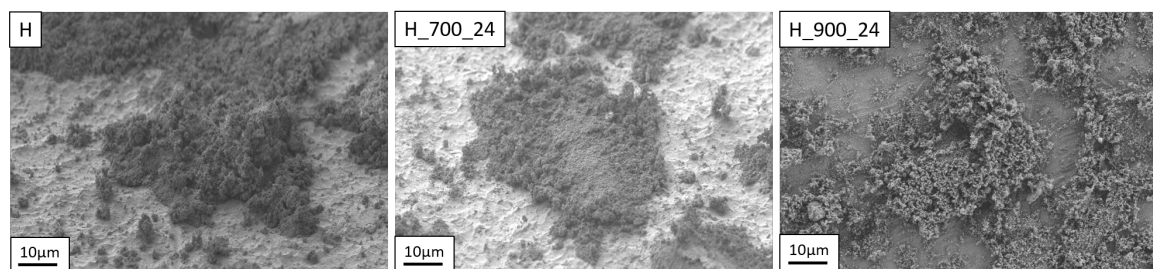


FIGURE 3.4 – Images obtenues avec le MEB FIB en vue de dessus avant enlèvement de matière

Les images de l'impact de chaque granule sont équivalentes à celles obtenues en microscopie électronique classique. Une fois la zone de travail bien identifiée, la matière peut alors être enlevée.

Sur les figures 3.5, 3.6 et 3.7 sont montrées les images obtenues après enlèvement de la matière grâce au FIB, respectivement pour les poudres H, H_700_24 et H_900_24. Pour chaque splat, un enlèvement d'abord grossier est réalisé, puis un polissage plus fin est réalisé en réduisant le courant afin de lisser la surface de la zone d'observation.

Chaque échantillon est présenté à différents grossissements afin d’analyser plus en détails l’interface, mais aussi les connexions entre chaque nanoparticule. À noter que le grossissement n’est pas systématiquement choisi identique pour l’ensemble des échantillons observés afin d’optimiser la visualisation des éléments de la microstructure présents dans les zones d’intérêt.

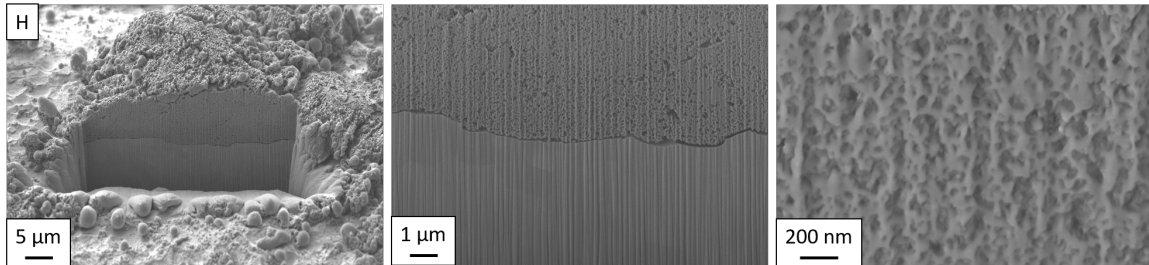


FIGURE 3.5 – Images obtenues avec le MEB FIB pour la poudre H

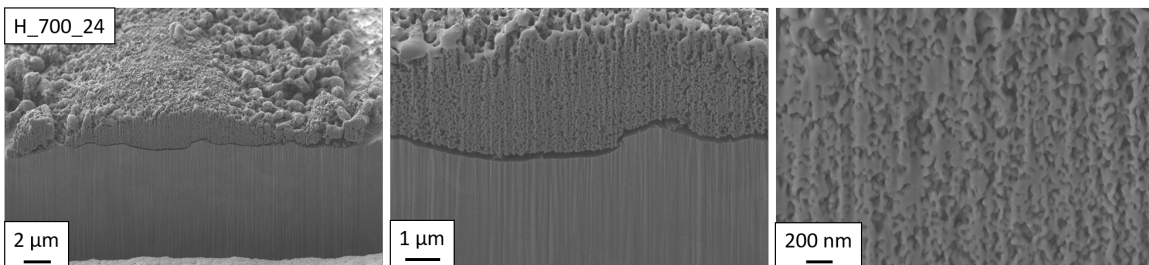


FIGURE 3.6 – Images obtenues avec le MEB FIB pour la poudre H_700_24

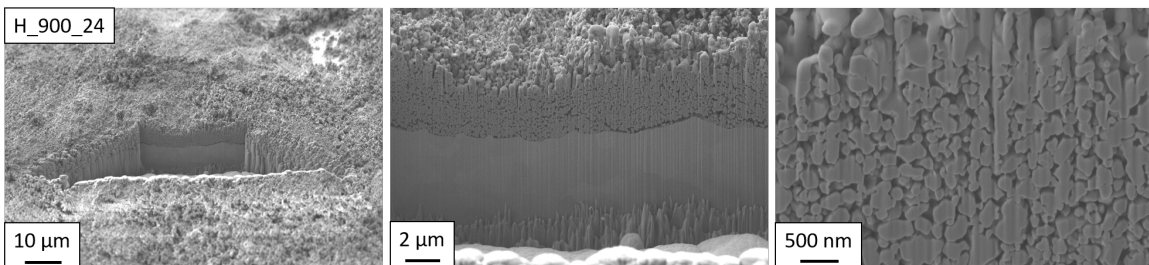


FIGURE 3.7 – Images obtenues avec le MEB FIB pour la poudre H_900_24

Le faisceau ionique du FIB qui permet de creuser la surface étant assez énergétique, il convient de se demander s’il ne modifie pas en partie la surface observée. En effet, en considérant la poudre H par exemple, les particules possèdent moins leur caractère d’aiguille que dans la poudre. Cependant, c’était déjà le cas lors des observations de splats classiques au MEB. Ainsi, il sera considéré que le faisceau n’affecte pas les échantillons et que la morphologie des particules a plutôt légèrement changé durant l’impact.

Finalement, à première vue et notamment pour une observation à faible grossissement des splats, les résultats ne semblent pas très différents quelle que soit la poudre. En considérant les images du milieu à grossissement moyen, il s’avère également que pour chaque type de poudre, il existe des zones en contact direct avec le substrat et des zones avec délamination. De manière générale, le splat adhère au substrat. Cependant, un simple frottement peut suffire à retirer la couche d’HA de la surface du TA6V, ce qui démontre que l’adhérence reste assez faible.

Enfin, les images de droite à grossissement plus élevé focalisées sur l'HA en elle même prouvent que pour chaque poudre, les nano particules élémentaires sont toujours présentes.

Pour H_900_24, qui possède la taille de cristallites moyenne la plus élevée, de l'ordre de 60 nm, il semblerait qu'une simple compaction des nanoparticules entre elles a eu lieu, ce qui induit par voie de conséquence une tenue mécanique plutôt faible.

Pour H_700_24 et H en revanche, les tailles moyennes de cristallites sont plus petites et inférieures à 30 nm, ce qui leur confère comme il a été dit précédemment une surface spécifique bien plus élevée. Cette faible taille peut aussi leur procurer une plus grande aptitude à la déformation plastique (toujours selon Kendall [79]). Ainsi, lors de l'impact les nanoparticules doivent se déformer davantage, et une sorte de réseau percolant se forme alors d'une particule à l'autre, lié à la très grande intrication de chaque particule avec ses voisines. Dans le cas de ces deux poudres, la tenue mécanique est significativement meilleure.

En voyant la création de ces différents réseaux percolants et en considérant l'évolution de morphologie de la poudre H qui perd légèrement son côté "aiguille", il convient de se demander si des phénomènes locaux thermiques n'ont pas lieu, et pourquoi pas un début de frittage. En effet, des phénomènes thermiques doivent probablement avoir lieu pour que les particules créent ce dit réseau et ainsi confèrent une cohésion globale au revêtement. Il est alors normal que ce phénomène soit davantage mis en exergue avec H, puis H_700_24 et beaucoup moins avec H_900_24, car la surface spécifique diminuant avec le traitement thermique, les possibilités d'interactions pour créer le réseau diminuent.

La taille moyenne des cristallites a été déterminée dans les splats en utilisant la loi de Scherrer et le logiciel EVA, comme le détaille le tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 – Taille moyenne des cristallites avant et après dépôt

Poudre	H	H_700_24	H_900_24
Taille moyenne des cristallites dans la poudre (nm)	20	27	57
Taille moyenne des cristallites dans le splat (nm)	18	28	44

Les tailles moyennes de cristallites restent sensiblement les mêmes pour H et H_700_24 alors que pour H_900_24, elles ont tendance à diminuer. Ainsi, cela signifie que dans les deux premiers cas, les nanoparticules vont plutôt avoir tendance à se déformer alors que dans le second, elles se fragmentent au moins en partie.

La porosité des splats est également un élément intéressant à analyser. En effet, celle-ci est assez élevée, et ce quelle que soit la poudre projetée. Cette porosité est quantifiée par ImageJ (tableau 3.4). Nous rappelons qu'aucune valeur n'a pu être déterminée pour la poudre H avant dépôt, car il était impossible de séparer les particules sur l'analyse d'images, tant elles sont intriquées les unes dans les autres. Cependant, à la vue des autres résultats, l'hypothèse émise est que le taux de porosité est supérieur à 50 % dans cette poudre au départ.

TABLEAU 3.4 – Porosité mesurée par ImageJ au sein des splats d'HA

Poudre	H	H_700_24	H_900_24
Taux de porosité (poudre)	-	49,8 %	50,0 %
Taux de porosité (splat)	41,0 %	36,2 %	21,3 %

Pour chaque HA, le taux de porosité est plus faible dans les dépôts que dans la poudre. Cela confirme la compaction mise en avant théoriquement dans les chapitres précédents. La porosité est la plus élevée dans le cas de H et va diminuer d'autant plus que la température de TT que subit la poudre est élevée, passant de 41,0% à 21,3%. Il semblerait que la porosité dans le splat soit intimement liée à la taille et à la forme des cristallites. En effet, H et H_700_24 ont des tailles de cristallites proches, et c'est la même chose pour le taux de porosité. Au contraire, pour H_900_24, la taille moyenne de cristallite est plus grande, conduisant à une compaction plus élevée.

Cela est en accord avec les essais de compaction réalisés et présentés dans le chapitre II, qui démontrent que des particules aciculaires vont avoir davantage de mal à se réorganiser en comparaison d'une géométrie plus sphérique.

La diminution de la taille des cristallites, et donc la potentielle fragmentation aide également à obtenir une meilleure compaction. Si la fragmentation n'aide pas à la cohésion en formant un réseau percolant, elle permet de tasser davantage les granules.

Enfin, un dernier élément mérite d'être discuté dans cette partie. Sur la figure 3.8, est représenté un splat pour la poudre H_700_24. Les zones poreuses observées peuvent être en réalité l'intersection entre plusieurs granules différents, qui seraient alors de part et d'autre des traits. En effet, il pourrait être logique d'avoir une compaction un peu moins importante à l'interface entre deux granules indépendants plutôt qu'au sein d'un même granule.

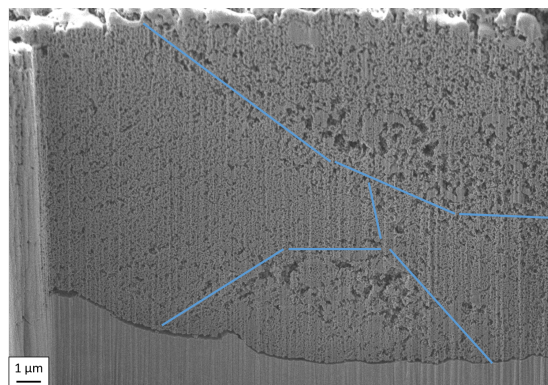


FIGURE 3.8 – Mise en évidence de l'interface entre plusieurs granules

3.3 Mesures de vitesse en HPCS

Afin de bien comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'impact des granules, un des points clés à bien maîtriser est leur vitesse. Il a été expliqué lors du chapitre I que la réalisation du revêtement dépend de la fenêtre de dépôt, cette dernière étant liée à la vitesse et plus particulièrement à l'énergie cinétique.

Aussi, il est important de mesurer la vitesse grâce à un outil de diagnostic (ici l'Hi-watch), et ce pour l'ensemble des paramètres utilisés. Cette vitesse va dépendre entre autres de la pression, de la température, mais aussi de la distance de tir.

Dans cette section, chacun de ces paramètres sera pris un à un, afin de constater leur influence sur la vitesse obtenue, tel que récapitulé dans le tableau 3.5.

Pour plus de clarté dans les graphes, il a été choisi la plupart du temps de ne pas afficher les barres d'erreur, qui souvent se superposent et rendent la lecture difficile. Celles-ci sont en général assez élevées. Une sous partie sera consacrée à l'étude détaillée de la dispersion des résultats. Lorsqu'elles sont présentées, elles le seront sous forme de bornes

inférieures et supérieures en traits pointillés de part et d'autre de la courbe des valeurs moyennes mesurées.

TABEAU 3.5 – Paramètres de tir utilisés pour les mesures de vitesse en HPCS

Température	200 - 250 - 300 - 350 - 400°C
Pression	5 - 10 - 15 bar
Gaz procédé	16 - 32 - 48 m ³ .h ⁻¹
Gaz porteur	2 m ³ .h ⁻¹
Rotation distributeur	2 RPM
Distance de tir	10 - 40 - 60 - 90 mm

3.3.1 Influence de la pression

Le premier paramètre fortement lié à la vitesse est la pression du gaz procédé, lui-même relié au débit de gaz, selon le mode de réglage de l'appareil. Il semble évident qu'augmenter la pression du gaz va augmenter la vitesse de ce dernier, et donc celle des particules.

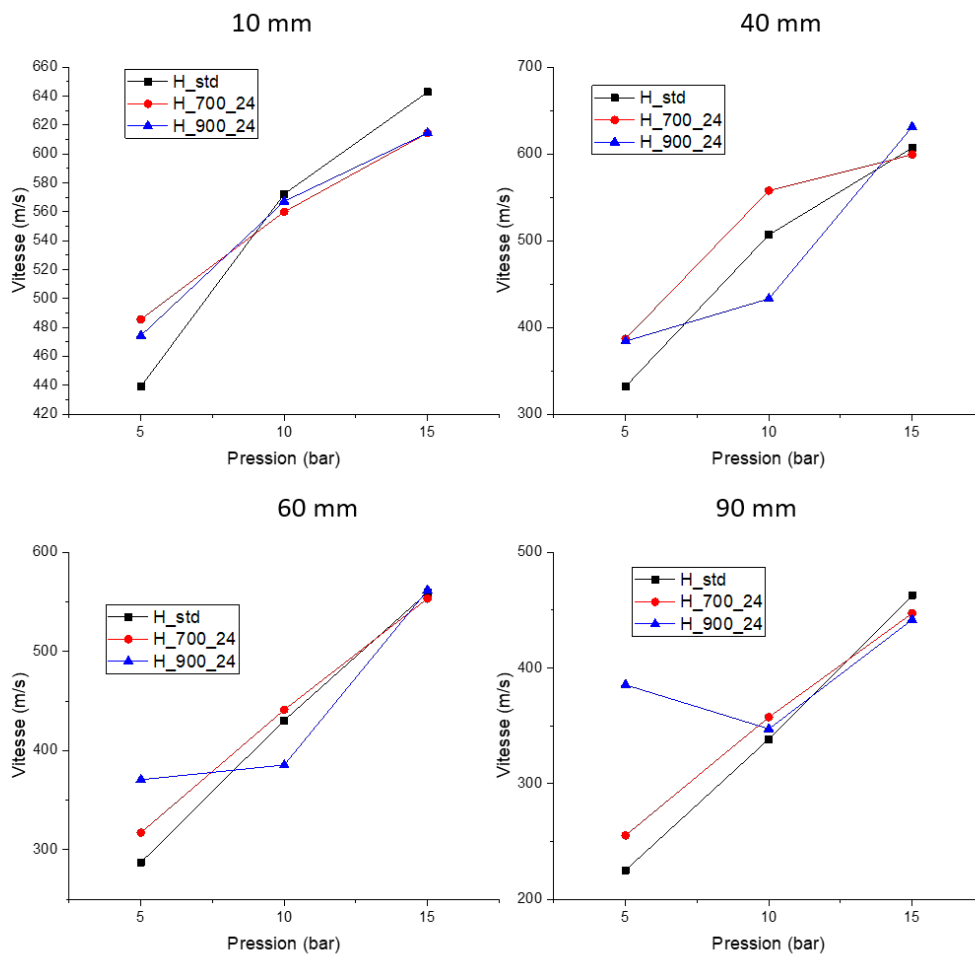


FIGURE 3.9 – Mesures de vitesse en fonction de la pression pour différentes distances de tir

D'après la figure 3.9, c'est effectivement le cas : la vitesse du gaz augmente, et celle des granules également. Plus la pression est élevée, et plus la relaxation va être forte dans le divergent.

En outre, il semblerait que le traitement thermique subi par la poudre n'a pas réellement d'influence sur le profil de vitesse. Certains points divergent un peu, mais de manière générale ils sont plutôt confondus ou au moins inclus dans l'erreur.

3.3.2 Influence de la distance de tir

En suivant le même raisonnement que précédemment et en s'appuyant sur la figure 3.10, lorsque la distance de tir augmente, le temps de vol aussi, et par extension, à autres paramètres fixes, la vitesse diminue (dans une certaine gamme de distance). Par ailleurs, le jet a tendance à davantage diverger. Ici encore, mis à part un point qui est assez éloigné, les autres sont plutôt confondus quelle que soit la poudre. Pour la suite des mesures, celles-ci seront effectuées sur une seule poudre par soucis de gain de temps.

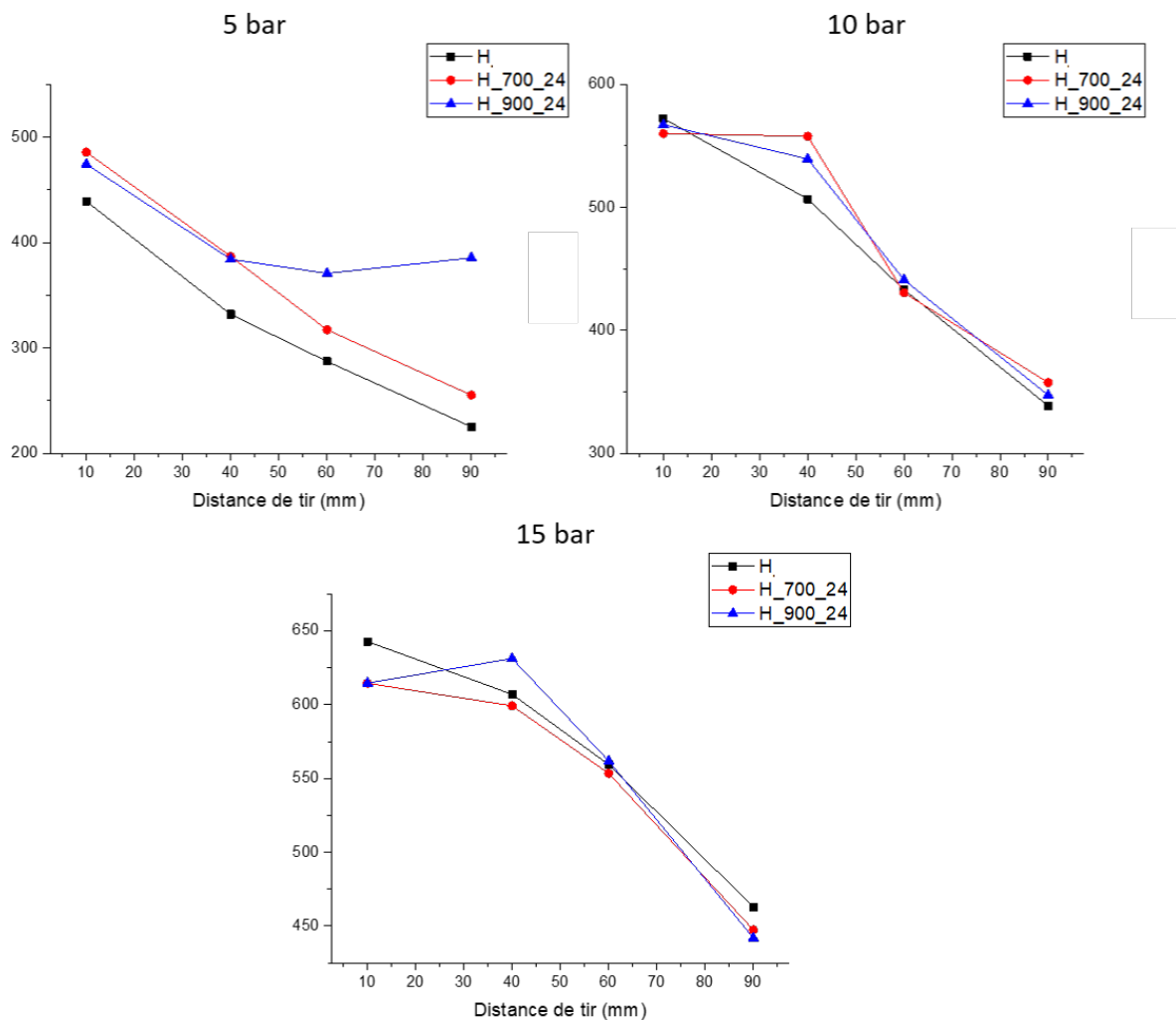


FIGURE 3.10 – Mesures de vitesse en fonction de la distance de tir pour différentes pressions

3.3.3 Influence de la température

Il a été expliqué dans le chapitre I que l'augmentation de la température accélère la vitesse du gaz, et par conséquent va modifier celle des granules. L'intérêt est plutôt de déterminer s'il s'agit d'une augmentation, d'une diminution et surtout si elle est significative. Les résultats sont présentés en figure 3.11.

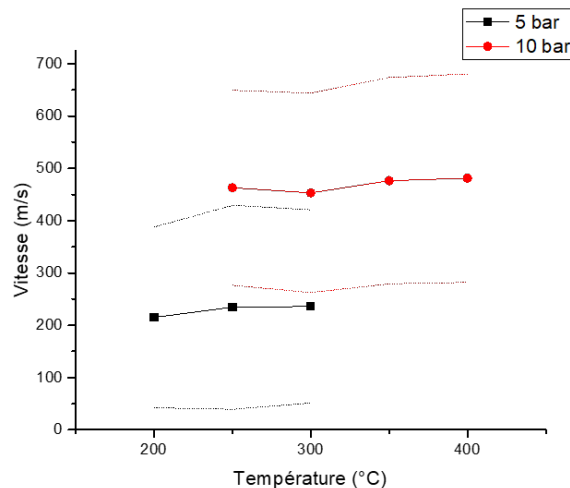


FIGURE 3.11 – Mesures de vitesse en fonction de la température du gaz procédé

Selon ce graphe, la vitesse des granules augmente lorsque la température augmente elle aussi. Cependant, cette augmentation est seulement de quelques dizaines de mètres par seconde par palier de 50°C.

En réalité, on a deux phénomènes qui s'opposent, comme il a déjà été expliqué dans le chapitre I.

- La dilatation du gaz : la densité du gaz va alors diminuer; ainsi, la force de traînée pour entraîner les particules va baisser aussi; on a donc une diminution de la vitesse;
- L'augmentation de l'entropie; ainsi, on a davantage d'énergie, et la vitesse augmente.

Ici, le phénomène prépondérant est le second.

3.3.4 Influence de la position de l'injecteur

Enfin, le dernier paramètre qui peut avoir de l'influence est la position de l'injecteur. Dans le chapitre précédent, il a été expliqué que celle-ci pouvait être modifiée, afin de faire varier le temps de séjour de la poudre dans la préchambre de mélange. Ceci est démontré dans la figure 3.12.

La position de l'injecteur donnait des dépôts parfois étonnement différents, pour une variation de position de quelques millimètres seulement. Ainsi, il convient de vérifier si des changements de vitesse significatifs peuvent apparaître en changeant ce paramètre.

La figure 3.13 montre que la vitesse est la même quelle que soit la position de l'injecteur. Aussi, les différences obtenues dans les dépôts ne sont pas liées à ce paramètre.

À noter que les positions de l'injecteur sont appelées dans le graphe par un chiffre (*cf* figure 3.12) et correspondent en réalité aux valeurs présentées dans le tableau 3.6.

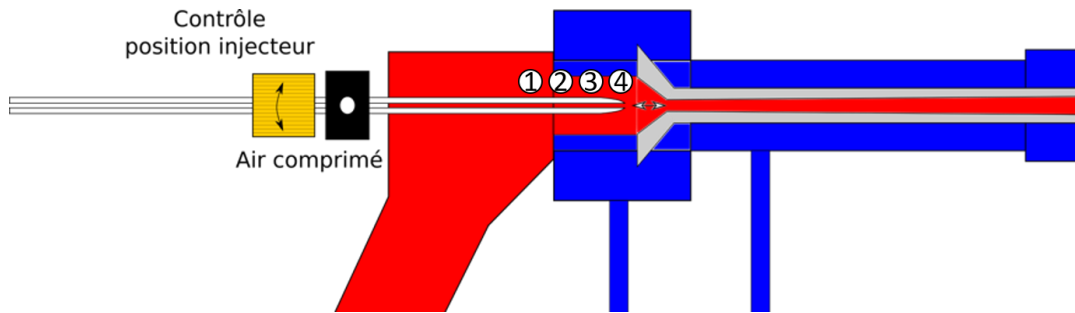


FIGURE 3.12 – Schéma des différentes positions possibles pour l'injecteur

TABLEAU 3.6 – Correspondance entre la position réelle de l'injecteur et les données du graphe

Position de l'injecteur	Distance avec le col de la buse (mm)
1	18
2	14,5
3	10,5
4	6

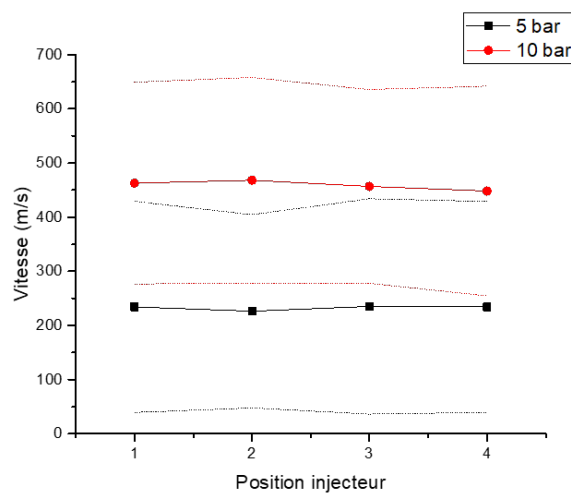


FIGURE 3.13 – Mesures de vitesse en fonction de la position de l'injecteur

3.4 Mesures de vitesse en LPCS

L'ensemble des paramètres en haute pression ayant été balayé, des mesures de vitesse en basse pression sont désormais réalisées. Il a été expliqué précédemment que les résultats étaient similaires quelle que soit la poudre utilisée. Aussi, afin de minimiser les risques liés aux bouchons, seule la poudre H_900_24 va être utilisée (celle avec la meilleure coulabilité). Dans ce but, le débit de poudre est également réduit grâce à une diminution de la vitesse de rotation du disque convoyeur.

3.4.1 Influence des différents paramètres

En une seule campagne ont été effectuées des mesures en fonction de la température, de la distance de tir, et du débit de gaz procédé. Les différents paramètres sont donnés dans le tableau 3.7.

TABLEAU 3.7 – Paramètres de tir utilisés pour les mesures de vitesse en LPCS

Température	400 - 450 - 500 - 550 - 600°C
Débit gaz procédé	400 - 500 - 600 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	2 RPM
Distance de tir	20 - 30 - 40 - 50 - 60 - 70 - 80 mm

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 3.14.

De manière générale, les courbes sont équivalentes à celles obtenues en haute pression. En effet, la vitesse moyenne des granules diminue lorsque la distance de tir augmente. Au contraire, elle évolue peu lorsque la température ou le débit de gaz procédé changent. Dans le cas de la température, c'est logique, mais pour le débit, une augmentation plus conséquente de la vitesse aurait pu être attendue, notamment à 600 L.min⁻¹ (lorsque le débit augmente, la pression augmente aussi et passe de environ 3 bar à environ 4bar pour cette variation de débit).

Outre la dispersion encore très grande qui sera discutée dans le paragraphe suivant, le problème majeur lié à ces mesures est la grande quantité de données parasites collectées par la caméra qui viennent fausser en partie les mesures. En effet, en basse pression, de par l'injection radiale, les granules de poudre ont tendance à se fragmenter à l'intérieur de la buse lors du "virage". Certains granules restent intacts et mesurables par la caméra, mais d'autres se fragmentent tellement qu'ils créent une sorte de nuage de poussière, comme le montre la figure 3.15. Ces traces sont problématiques, puisqu'elles parasitent le signal et augmentent drastiquement la dispersion des mesures.

Il est nécessaire de les considérer lors de l'interprétation des mesures de vitesse.

3.4.2 Analyse détaillée du profil du jet de particules et des distributions en taille et en vitesse

Davantage d'investigations ont été menées sur les mesures de vitesse effectuées et notamment en basse pression. En effet, beaucoup de données brutes sont extraites de ces analyses, et les exploiter permet d'en apprendre plus sur les phénomènes mis en jeu.

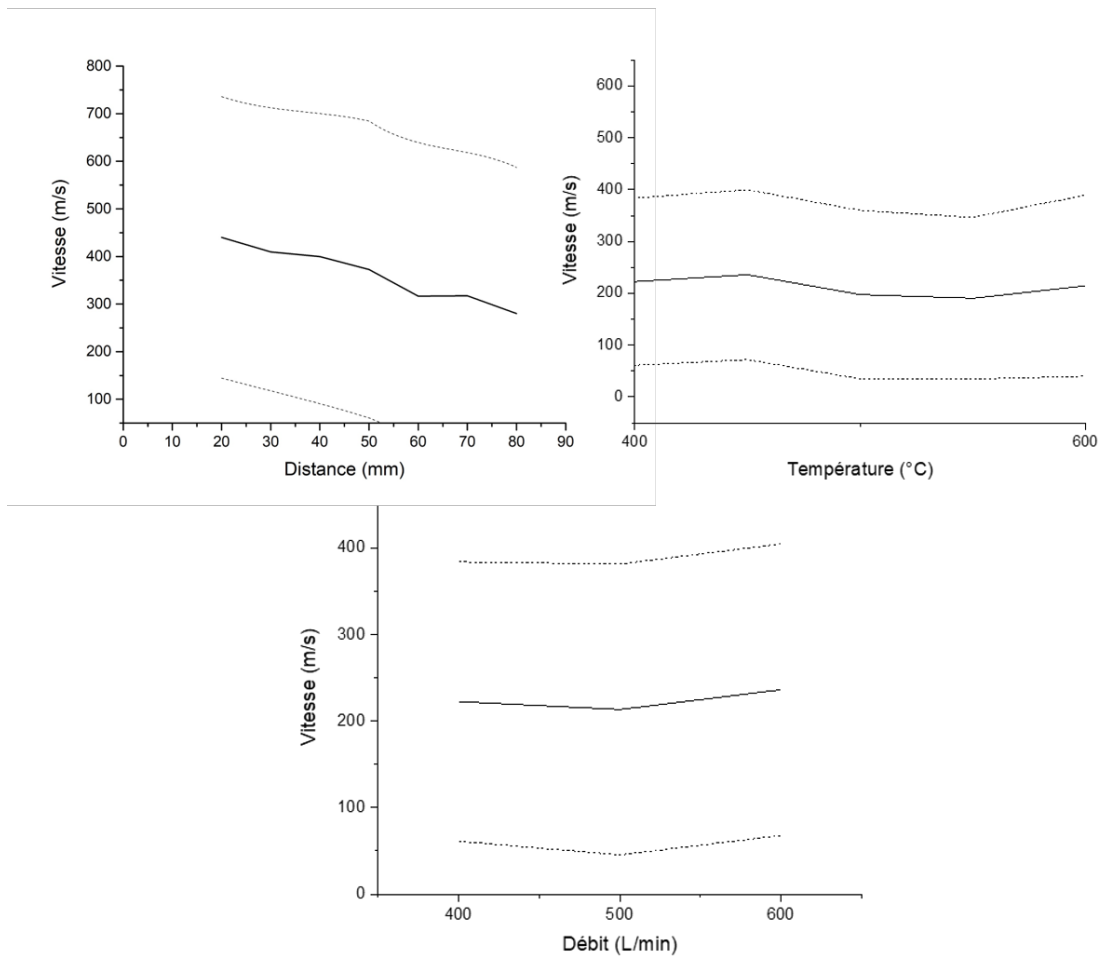


FIGURE 3.14 – Mesures de vitesse en LPCS en fonction de la distance de tir, de la température, et du débit de gaz procédé

Pour cela, une analyse poussée d’une mesure effectuée pendant la campagne précédente est effectuée. Il s’agit de la mesure avec les paramètres suivants, présentés dans le tableau 3.8, correspondant aux conditions les plus utilisées en basse pression et qui servent de référence pour toutes les campagnes de dépôt.

TABLEAU 3.8 – Conditions de mesures approfondies

Température	400°C
Débit gaz procédé	400 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	2 RPM
Distance de tir	50 mm

La première information exploitable concerne la position des particules dans le jet. L’exploiter ne permet pas de tirer de conclusion, mais en revanche, il est essentiel de vérifier que la majorité des particules passe bien au centre de l’objectif de la caméra. Cela signifie alors que l’Hi-watch a été bien réglé. Il s’agit d’une mesure qui peut être visualisée en temps réel, et il convient donc de s’assurer que le graphe se présente bien comme sur la figure 3.16. Ici, le jet est parfaitement centré, et la mesure est donc valable.



FIGURE 3.15 – Traces détectées en basse pression avec l’Hi-watch

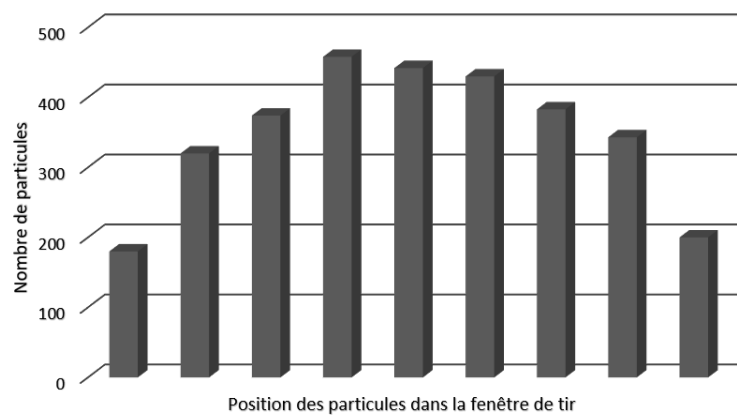


FIGURE 3.16 – Répartition des granules au sein du jet

Dans la liste des données relevées par l’appareil, il y a évidemment la vitesse, mais aussi la position des granules comme évoqué précédemment, et enfin leur taille. Ces données peuvent être représentées deux par deux sur des graphes, donnant les figures 3.17, 3.18 et 3.19. À noter que sur les figures 3.17 et 3.18, sur l’axe des abscisses, 0 mm correspond à l’extrémité gauche de l’objectif de la caméra, et inversement 8 mm à l’extrémité droite.

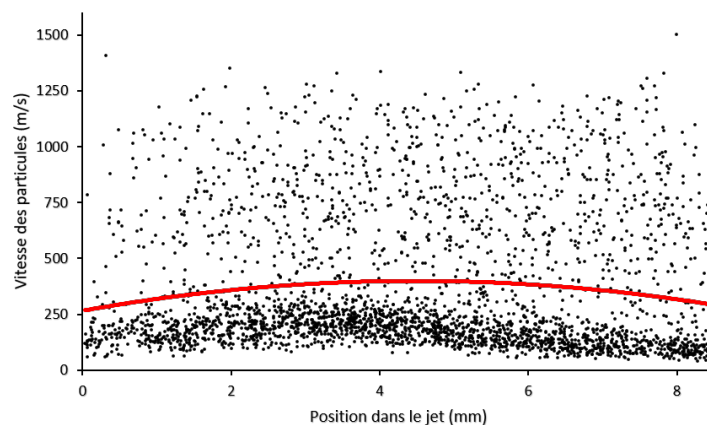


FIGURE 3.17 – Distribution radiale en vitesse en fonction de la position des granules dans le jet

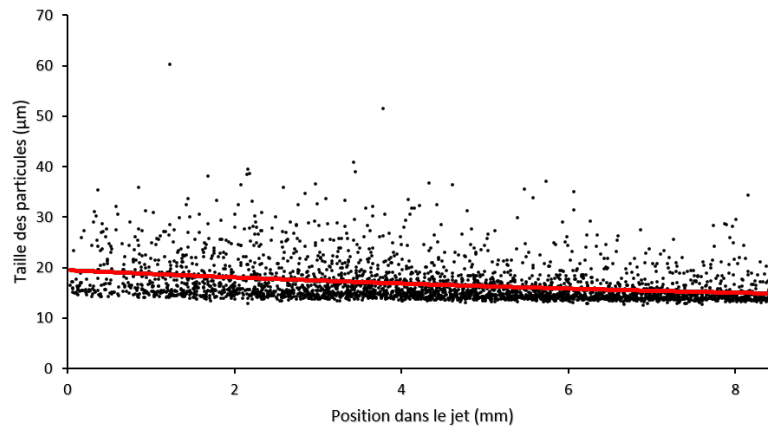


FIGURE 3.18 – Distribution en taille des granules en fonction de leur position dans le jet

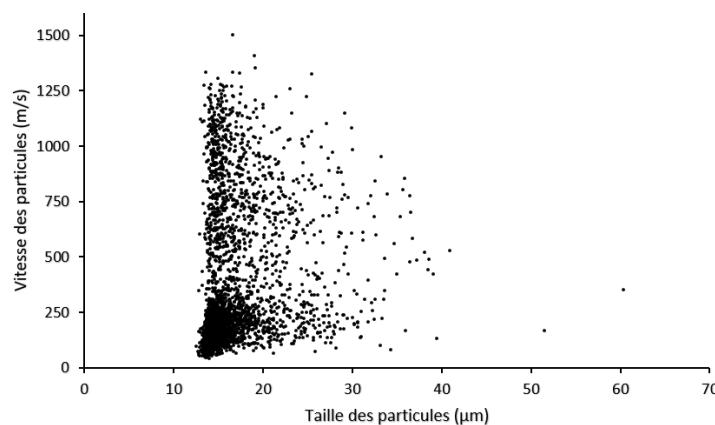


FIGURE 3.19 – Distribution en vitesse en fonction de la taille des granules

Plusieurs informations peuvent être extraites de ces graphes :

- Les granules vont légèrement plus vite au coeur du jet, et selon la courbe de tendance, la variation entre le centre et la périphérie du jet atteint presque $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Il s'agit donc comme anticipé précédemment d'une importante source d'augmentation de dispersion des valeurs mesurées;
- *A priori*, il n'y a pas d'organisation préférentielle dans le jet selon la taille des granules. Aussi, un petit comme un gros granule peut tout aussi bien se situer au coeur du jet qu'en périphérie. Ici aussi, c'est une source d'augmentation importante de la dispersion, puisque considérant un gros granule en périphérie et un petit granule au centre, les vitesses mesurées seront très différentes;
- Également, il est difficile de conclure sur une incidence de la taille des granules sur la vitesse associée.

Finalement, une des informations parmi les plus intéressantes à retenir de ces données concerne la distribution en taille de granules. En effet, elle n'est pas la même que celle mesurée sur la poudre de départ, comme démontré dans le tableau 3.9.

Déjà en haute pression, les valeurs de D_{10} , D_{50} et D_{90} avaient diminué en comparaison avec la poudre initiale. En basse pression, les valeurs sont divisées au minimum par deux, voire par trois. Cela confirme les observations avancées à partir de la figure 3.15, à savoir qu'il y a fragmentation des granules à l'intérieur de la buse lors du "virage".

TABLEAU 3.9 – Comparaison de la distribution en taille des granules avant et pendant le tir

	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
Poudre avant tir	31,22 μm	44,14 μm	63,29 μm
Pendant le tir (HPCS)	22,03 μm	28,94 μm	48,84 μm
Pendant le tir (LPCS)	13,79 μm	15,20 μm	21,59 μm

C'est problématique, car selon le chapitre I, les tailles de granules risquent d'être trop petites pour franchir l'onde de choc sans perdre trop de vitesse. Cela pourra alors se traduire par une baisse du rendement de dépôt.

3.5 Dispersion des mesures et traitement des données

3.5.1 Correction de la dispersion

Comme avancé dans le paragraphe précédent, la plupart du temps la dispersion de mesure est presque de 100 m.s^{-1} . Lorsque la vitesse mesurée est de 600 m.s^{-1} . C'est déjà une incertitude élevée, mais lorsqu'elle est de 250 m.s^{-1} , elle devient plus qu'importante. Aussi, des moyens ont été cherchés pour les diminuer.

Selon les données brutes recueillies, dans plusieurs cas, certaines valeurs relevées semblent incohérentes. On peut les voir sur la figure 3.20. Les valeurs encadrées apparaissent pour un nombre de granules très faible et donnent des vitesses extrêmement grandes.

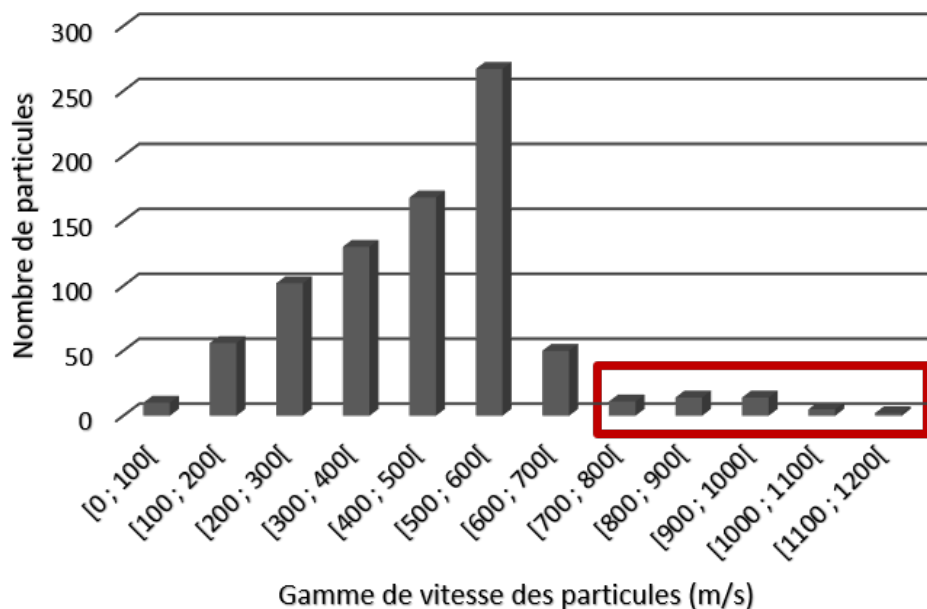


FIGURE 3.20 – Valeurs de mesures erronées à l'Hi-watch

Étant donné que ces grandes valeurs de vitesse ne concernent que très peu de granules, elles peuvent ne pas être prises en compte, et les vitesses moyennes peuvent être retracées, selon la figure 3.21.

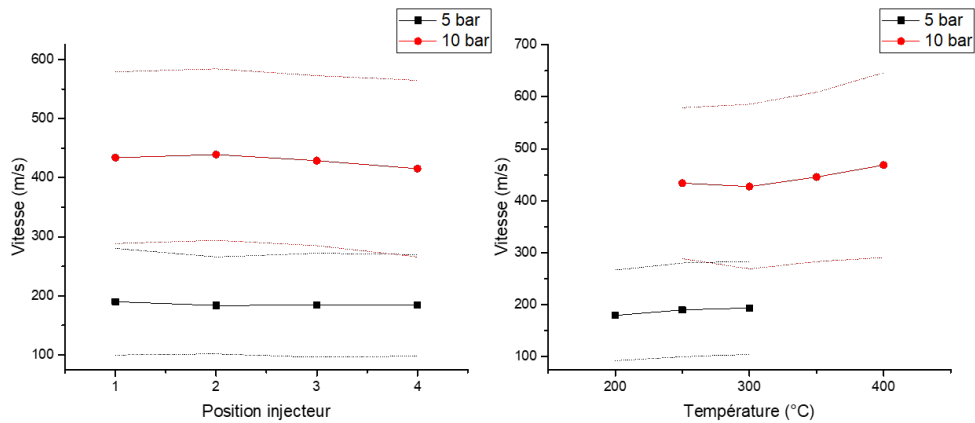


FIGURE 3.21 – Vitesses des granules en fonction de la position de l’injecteur et de la température après correction

Après correction, les erreurs sont toujours élevées, mais elles sont néanmoins un peu plus faibles. Il va être difficile de les réduire davantage, et ce notamment à cause de la large distribution granulométrique, mais surtout à cause des différences de vitesse entre le centre et la périphérie du jet comme montré dans la figure 3.17. Effectuer un tamisage pourrait réduire encore un peu la dispersion.

3.5.2 Mesures après tri granulométrique

Dans cette optique, la distribution granulométrique de la poudre H a été réduite. Cela n’a pas pu être effectué par tamisage, car cette poudre est tellement collante qu’elle bouchait instantanément les tamis. Aussi, cette séparation a été réalisée en amont par Médi-coat, par centrifugation.

Des mesures de vitesse ont pu être effectuées sur cette poudre et sont représentées sur la figure 3.22.

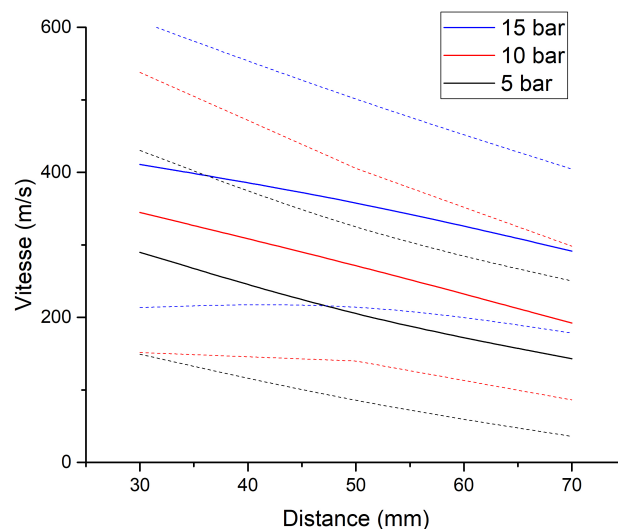


FIGURE 3.22 – Vitesses des granules après réduction de la distribution granulométrique

D’après les résultats obtenus, resserrer la distribution granulométrique de la poudre

utilisée permet effectivement de réduire légèrement la dispersion des valeurs. Cependant, comme le montrent les courbes en pointillés, cette diminution n'est que très faible, et les écarts sont toujours conséquents. C'est en adéquation avec les attentes, puisque finalement, les vitesses sont toujours très différentes selon la position des granules dans le jet.

3.6 Distance de tir et pression : création d'abaques

Dans la dernière partie de ce chapitre, les mesures de vitesse des granules ont été appréhendées avec une approche différente. L'idée ici est d'essayer de travailler sur les couples de pression et distance de tir, afin d'obtenir des abaques associés. Il serait alors possible de choisir des paramètres de tir adaptés qui permettraient de venir impacter le substrat à la vitesse et avec l'énergie souhaitées.

3.6.1 Abaque de vitesse

Dans ce but, de nombreuses campagnes de mesures de vitesse ont été réalisées, afin de compiler un maximum de données et ce à différentes valeurs de pression et de distance de tir. Les autres paramètres ont été gardés fixes pour cette étude, et sont donnés dans le tableau 3.10. Cette étude a été réalisée avec le HPCS et la poudre H_700_24.

TABLEAU 3.10 – Conditions de tir pour réaliser l'abaque de vitesse des granules

Température	250°C
Pression	5 - 7,5 - 10 - 12,5 - 15 bar
Gaz porteur	2 m ³ .h ⁻¹
Rotation distributeur	2 RPM
Distance de tir	20 - 30 - 40 - 50 - 60 - 70 - 80 mm

Les vitesses mesurées peuvent être visualisées sur la figure 3.23, avec (à gauche) et sans barre d'erreur (à droite) pour plus de lisibilité.

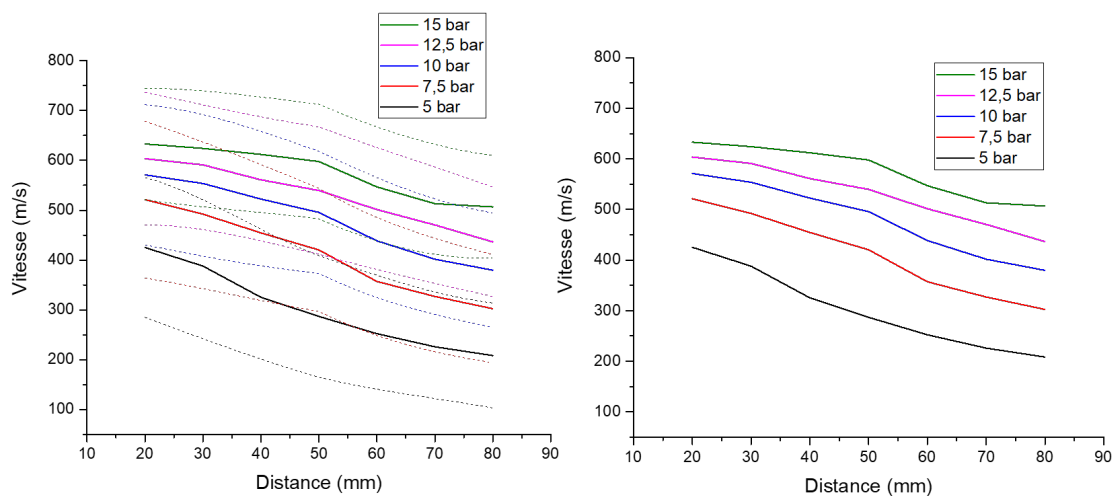


FIGURE 3.23 – Vitesses des granules en fonction de la distance de tir et de la pression avec et sans barres d'erreurs

L'évolution des vitesses mesurées suit la même logique que celles réalisées dans les sous parties précédentes : la vitesse des granules augmente lorsque la pression du gaz augmente et/ou que la distance de tir diminue.

De cet ensemble de donnée, l'abaque de vitesse peut être tracé en figure 3.24. Évidemment, cet abaque est tracé à partir des vitesses moyennes des granules. Pour cela, les valeurs de vitesse moyenne obtenues pour chaque condition avec l'Hi-watch ont été placées dans un tableau. Or, il s'est avéré que certaines vitesses pouvaient être obtenues avec plusieurs couples de pression et température. Finalement cela finit par donner un abaque avec plusieurs courbes de vitesse, qui ont une tendance commune et sont presque parallèles. Par ailleurs, les points expérimentaux sont eux aussi très proches des droites, et les R^2 sont toujours supérieurs à 0,95.

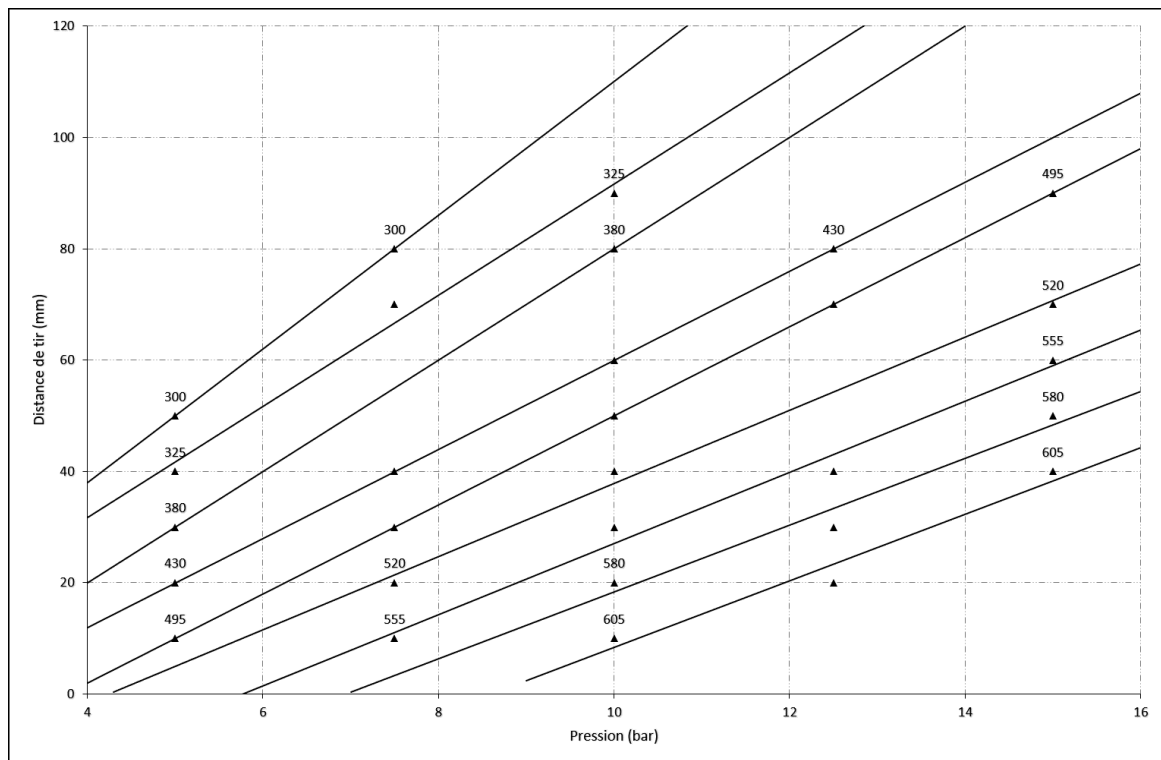


FIGURE 3.24 – Abaque de vitesse (m/s) des granules en fonction de la pression et de la distance de tir

Bien sûr, cet abaque de vitesse ne reste valable que pour l'HA et en utilisant le HPCS disponible au laboratoire. Cependant, il s'agit d'un outil assez intéressant pour la projection de ce matériau, puisqu'il permet de choisir avec une précision élevée quel couple de paramètres utiliser pour obtenir une vitesse de granule souhaitée.

En outre, cela peut aussi être un outil intéressant pour tenter de réduire la consommation de gaz. En effet, si des manipulations effectuées à 15 bar par exemple peuvent donner les mêmes résultats en étant effectuées à 5 bar en réduisant la distance de tir, les économies de gaz peuvent être conséquentes.

3.6.2 Test de l'abaque de vitesse

Des essais de comparaison ont été menés en suivant l'abaque, afin de déterminer si effectivement des dépôts identiques sont obtenus pour des couples pression/distance équivalents. Les paramètres de tir utilisés sont donnés dans le tableau 3.11 et corres-

pondent selon l'abaque à une vitesse de granules de 380 m/s. À noter que le couple 15 bar / 120 mm a été obtenu en extrapolant la courbe de vitesse.

TABLEAU 3.11 – Conditions de tir pour vérifier le fonctionnement de l'abaque

Température	250°C
Pression	5 - 10 - 15 bar
Gaz porteur	3 m ³ .h ⁻¹
Rotation distributeur	3 RPM
Distance de tir	30 - 75 - 120 mm
Déplacement robot	0,025 m.s ⁻¹
Pas	5 mm

Les résultats obtenus sont alors donnés sur la figure 3.25.

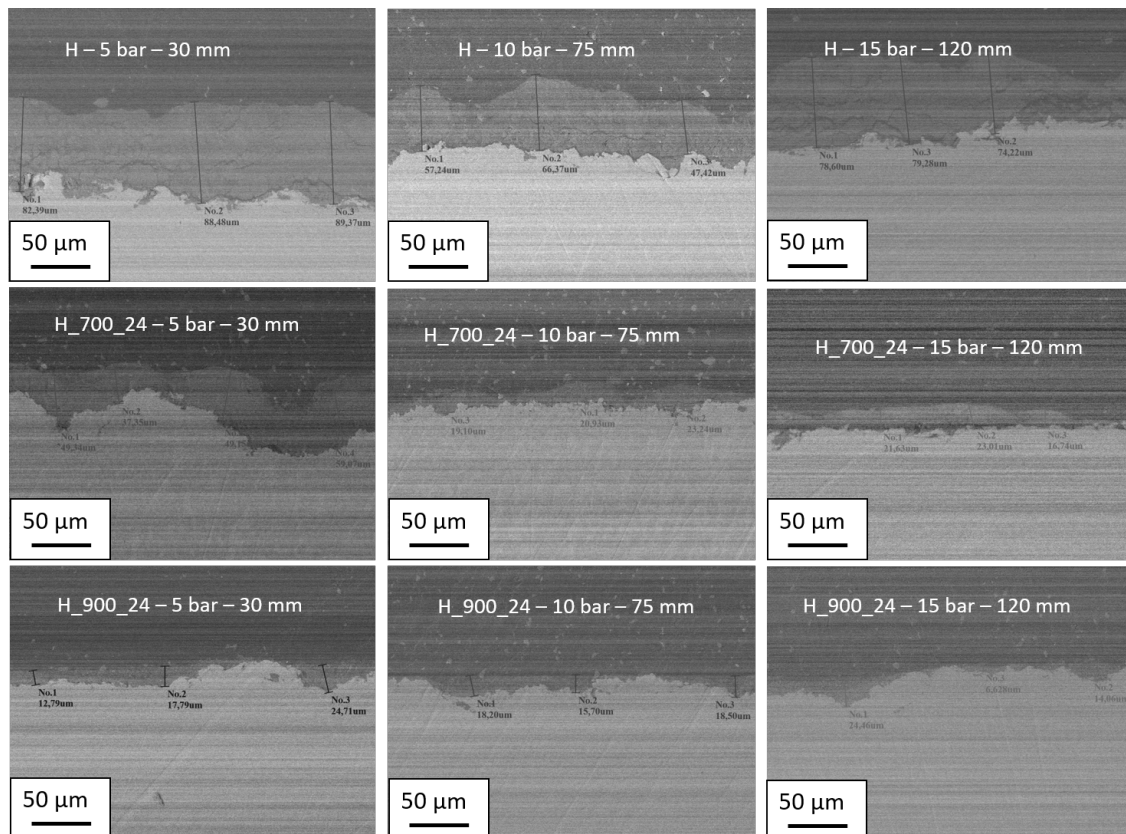


FIGURE 3.25 – Revêtements obtenus en suivant l'abaque de vitesse

Pour les poudres traitées thermiquement, les résultats sont sensiblement meilleurs à basse pression, mais globalement les revêtements obtenus sont comparables en termes d'épaisseur ou de densité de fissures. Pour la poudre H, les résultats sont même complètement similaires.

Ces résultats sont encourageants quant à une application possible de l'abaque de vitesse.

Les raisons des différences observées dans les dépôts réalisés sont les suivantes :

- Lorsque la pression et la distance de tir augmentent, le temps de séjour dans la chambre de mélange est sensiblement plus court et le temps de vol augmente, don-

nant plus de temps aux granules pour refroidir. Aussi, leur température d'impact serait différente, ce qui pourrait jouer légèrement sur la plasticité. Dans tous les cas, s'agissant de céramiques, l'effet ne doit ici pas être trop important;

- Il a été vu dans le chapitre I que les phénomènes liés à l'onde de choc peuvent être très changeants en fonction de la distance de tir. Aussi, si théoriquement l'abaque fonctionne, cela ne sera peut-être pas le cas pour les très faibles distances de tir. Prendre en compte l'onde de choc grâce à des simulations pourrait être intégré à un éventuel futur abaque.

3.6.3 Abaque en énergie cinétique

Le premier abaque établi étant un succès, l'idée est désormais d'aller plus loin que de simples courbes de vitesse et le seul matériau HA. En effet, plus qu'une vitesse des granules, ce qui est vraiment significatif, c'est leur énergie cinétique à l'impact. Dans cette valeur sera alors prise en compte également la masse du granule, l'énergie cinétique s'écrivant :

$$Ec = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.1)$$

Ici, la masse des granules ne peut pas être mesurée. Aussi, il faudra passer par la masse volumique et la relation :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

On obtient alors :

$$Ec = \frac{1}{2}\rho V v^2 \quad (3.3)$$

Pour simplifier les calculs, les granules vont être considérés sphériques.

$$Ec = \frac{1}{2}\rho \frac{4}{3}\pi r^3 v^2 \quad (3.4)$$

Ainsi après simplification :

$$Ec = \frac{2}{3}\rho\pi r^3 v^2 \quad (3.5)$$

Avec :

- ρ en $kg.m^{-3}$;
- m en kg ;
- V en m^3 ;
- Ec en J ;
- v en $m.s^{-1}$;
- r en m .

À partir des données brutes Hi-watch, il est possible de calculer l'énergie cinétique de chacun des granules. En effet, leur taille comme leur vitesse sont mesurées, et ce sont les deux inconnues de cette équation.

Une valeur moyenne d'énergie cinétique est ensuite calculée afin de pouvoir tracer le nouvel abaque, ci-dessous en figure 3.26.

Les courbes de l'abaque sont cette fois légèrement moins parallèles que celles de l'abaque de vitesse, et ce notamment sur la gauche, où la pente des courbes est plus importante. Cependant, certaines courbes ont été tracées avec seulement deux points de mesure, ce

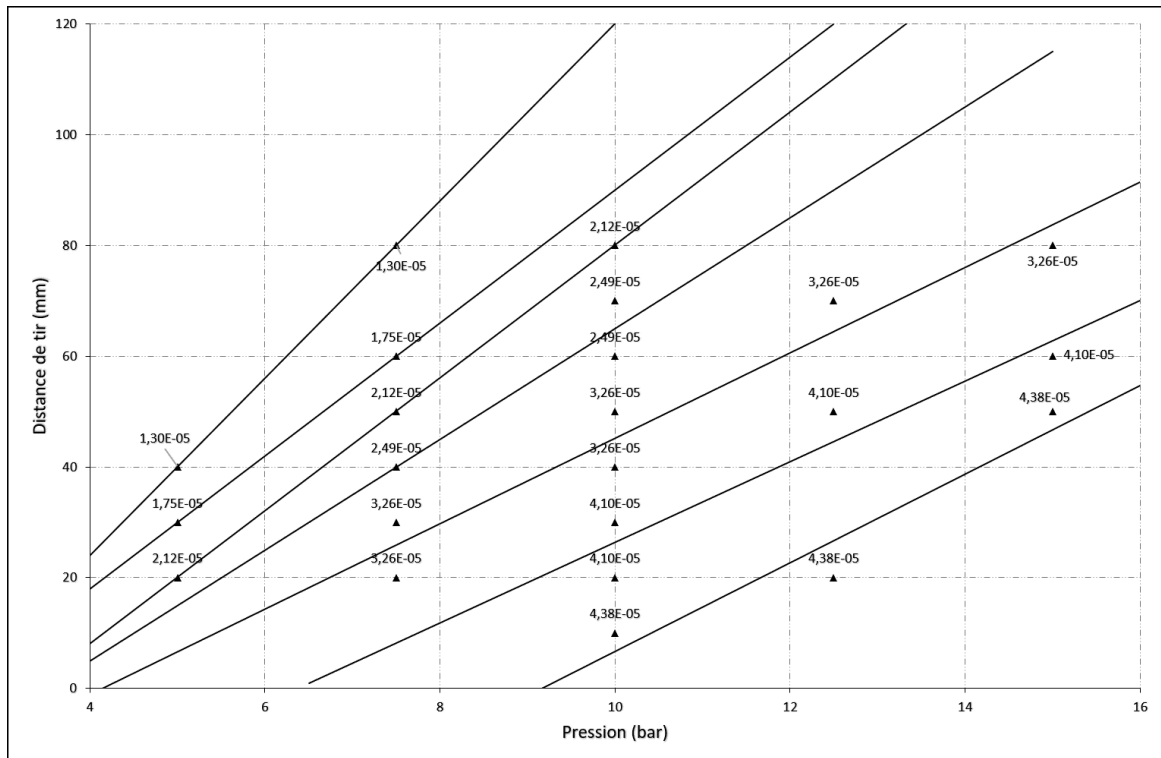


FIGURE 3.26 – Abaque d'énergie cinétique (J) des granules en fonction de la pression et de la distance de tir

qui laisse supposer que l'erreur peut être relativement grande. D'autres points seraient nécessaires pour affiner l'abaque.

Dans cet abaque comme dans le précédent, les résultats sont intéressants, puisque les courbes ne se superposent pas, et ont une tendance logique lors des changements de pression et de distance de tir. Il s'agit d'une première ébauche permettant de prédire les conditions de tir optimales pour un matériau.

3.6.4 Application de l'abaque à d'autres matériaux

Étant donné que l'abaque est désormais présenté en énergie cinétique et que les calculs prennent compte de la masse volumique du matériau, il est désormais intéressant de tester d'autres matériaux, afin de déterminer si celui-ci pourrait s'appliquer de manière générale à tout type de projection CS. Bien sûr, si cela fonctionne, ce ne sera valable qu'avec cet équipement.

D'autres poudres céramiques ont été choisies pour faire des mesures de vitesse : l'alumine et la zircone yttrée qui possèdent des masses volumique respectivement proche et éloignée de l'HA. Afin de réduire les erreurs possibles, la granulométrie de ces matériaux est choisie la plus proche possible de celle de l'HA. Quelques propriétés des poudres sont données dans le tableau 3.12, ainsi que leur morphologie et leur granulométrie, respectivement en figures 3.27 et 3.28.

Comme les poudres d'HA, la coulabilité des poudres utilisées est faible, et il n'a pas été possible de mesurer cette donnée au cône de Hall.

La géométrie des poudres utilisées est légèrement anguleuse, ce qui pourra avoir potentiellement un effet sur les résultats obtenus.

La granulométrie de l'alumine est proche de celle de l'HA et celle de la zircone yttrée légèrement plus petite.

TABEAU 3.12 – Propriétés de l’alumine et de la zircone yttriée utilisées pour comparaison avec l’abaque

	Alumine	Zircone yttriée
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3,97	6,01
Coulabilité (s/50g)	Non mesurable	Non mesurable

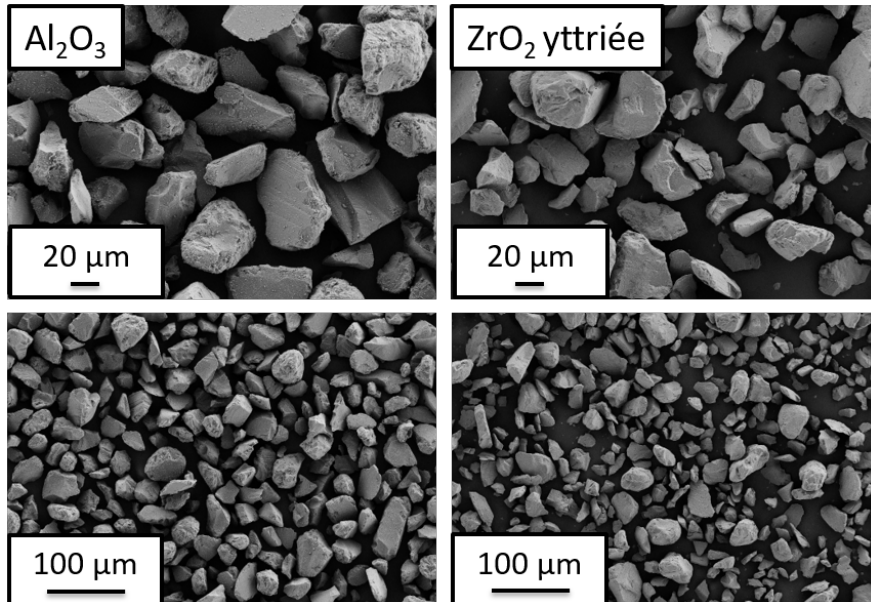


FIGURE 3.27 – Images MEB des poudres d’alumine et de zircone yttriée utilisées

Les paramètres de tir utilisés pour ces mesures de vitesse sont les mêmes que précédemment et sont rappelés dans le tableau 3.13. À noter que deux valeurs de pression ont été ajoutées en comparaison des mesures précédentes avec l’HA.

TABEAU 3.13 – Conditions de tir pour réaliser les mesures de vitesse avec l’alumine et la zircone yttriée

Température	250°C
Pression	5 - 7,5 - 10 - 12,5 - 15 - 17,5 - 20 bar
Gaz porteur	$2 m^3.h^{-1}$
Rotation distributeur	2 RPM
Distance de tir	20 - 30 - 40 - 50 - 60 - 70 - 80 mm

Les résultats des mesures de vitesse sont donnés pour les deux poudres sur la figure 3.29. À noter que les barres d’erreur n’ont pas été ajoutées sur les graphes pour plus de lisibilité. Cependant, elles sont toujours aussi importantes que lors des autres mesures.

Malgré la mauvaise coulabilité, il n’y a pas eu de bouchon pendant les tirs. Les résultats présentent les mêmes tendances qu’avec l’HA. La seule observation intéressante est que plus la pression du gaz augmente, et moins le changement de distance de tir a d’effet sur la vitesse. En effet, à 20 bar par exemple, il n’y a que $20 m.s^{-1}$ d’écart entre un tir à 20 mm et à 80 mm.

Des données brutes de ces mesures, une nouvelle fois, la valeur de l’énergie cinétique

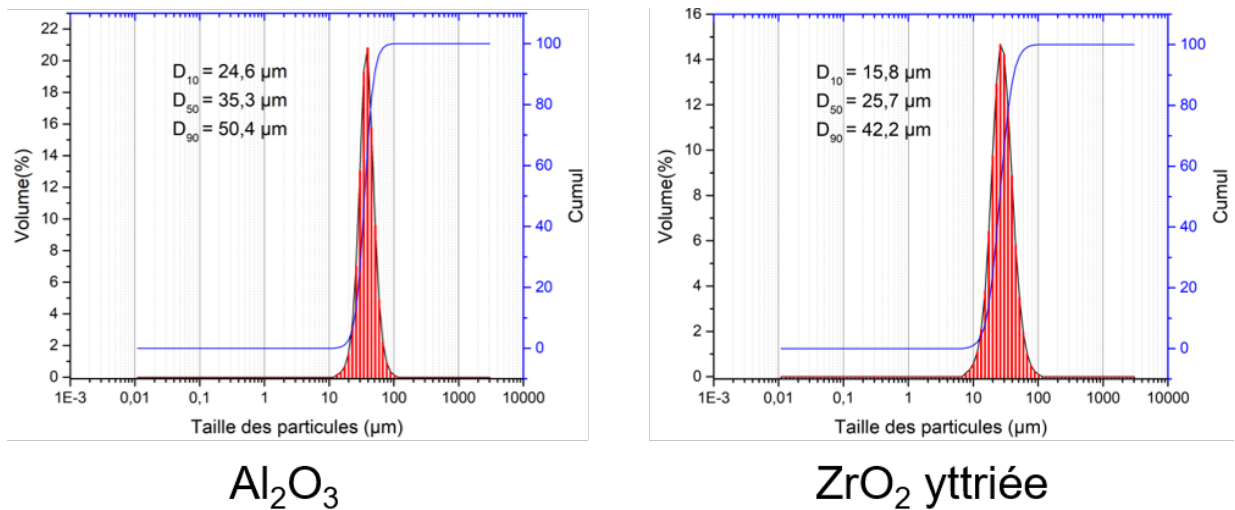


FIGURE 3.28 – Distribution granulométrique des poudres d’alumine et de zircone yttriée utilisées

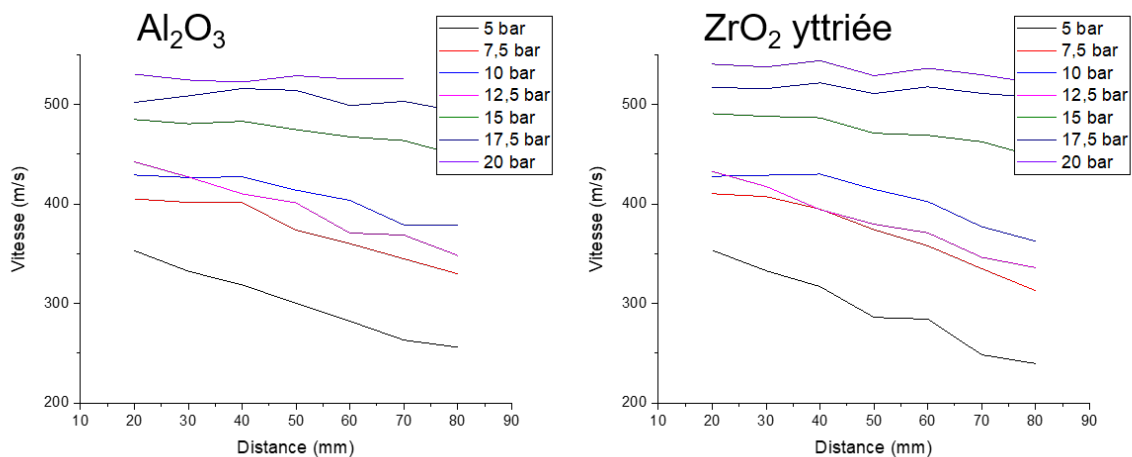


FIGURE 3.29 – Mesures de vitesse des poudres d’alumine et de zircone yttriée

est calculée à partir des valeurs du diamètre et de la vitesse de chaque granule. Après traitement des données deux abaques sont obtenus et sont présentés sur les figures 3.30 et 3.31.

Plusieurs conclusions peuvent être établies d’après ces graphes :

- Les courbes de tendance correspondant à l’alumine ou la zircone yttriée ne se superposent pas avec celles de l’HA. Dans le cas de la zircone yttriée, les résultats sont assez proches alors que pour l’alumine, les courbes ont une pente bien plus élevée. C’est assez contradictoire, puisque l’alumine a une masse volumique plus proche de l’HA que la zircone yttriée. Il n’est donc pas possible même en travaillant en énergie cinétique d’utiliser l’abaque de l’HA pour prédire les couples de pression et distance de tir d’autres matériaux;
- Si les abaques ne sont pas utilisables d’un matériau à l’autre, en revanche, individuellement, un abaque est obtenu pour chacun. Pour l’alumine comme pour la zircone yttriée, les courbes de tendance sont relativement parallèles, et seule la valeur de la pente des courbes change. Ceci est un résultat encourageant, puisqu’il est alors probablement possible d’établir ce type d’abaque de données pour tout type de matériau, et donc de prédire avec un couple de pression et distance de tir,

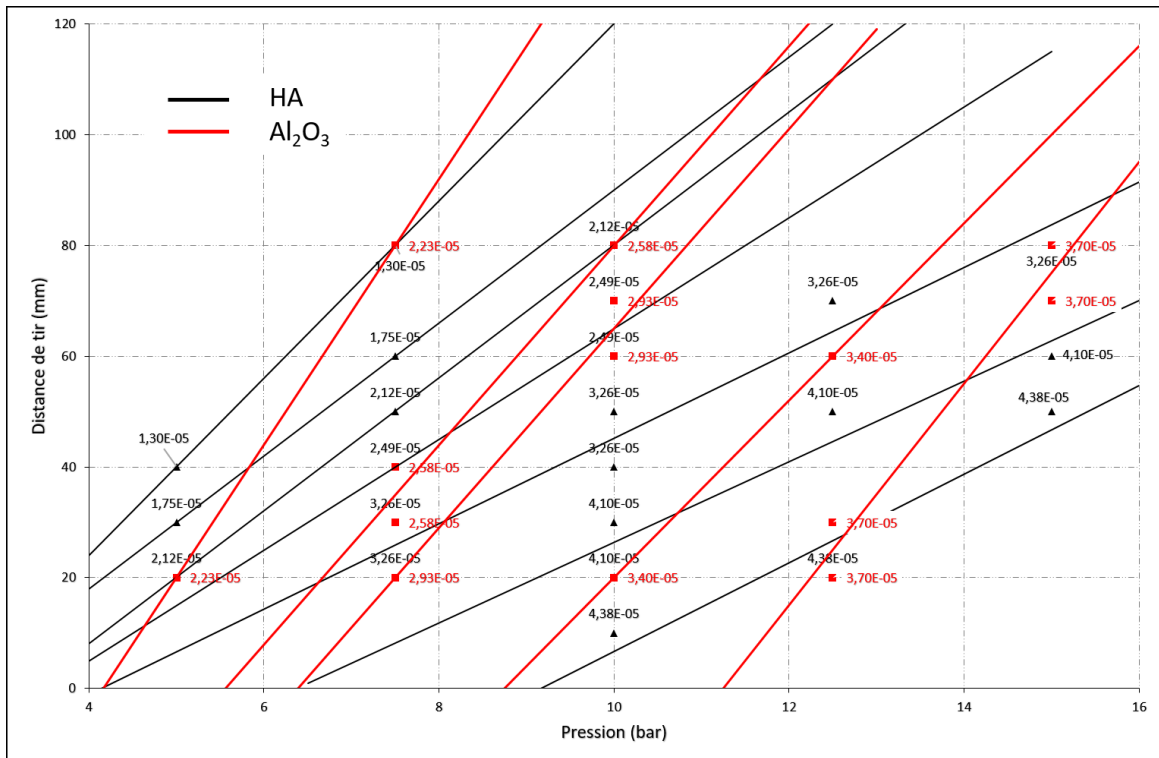


FIGURE 3.30 – Abaque d'énergie cinétique (J) pour l'HA (noir) et l'alumine (rouge)

quelle sera la vitesse des granules, mais surtout l'énergie cinétique disponible lors de l'impact sur le substrat ;

- Il est également possible que la morphologie ou la granulométrie des poudres ait été trop différente et que ce soit pour cela que les abaques ne correspondent pas d'un matériau à l'autre. En outre, certaines courbes de chacun des abaques ont été tracées avec seulement deux points. Même si globalement l'abaque semble correct puisque les courbes sont parallèles, il est possible également que ce soit une source d'erreur et donc que chaque abaque soit en réalité plus proche des autres. D'autres mesures méritent d'être effectuées afin de conclure à ce sujet ;
- Enfin, dans ces abaques, trop peu de paramètres sont encore considérés, et il y aurait certainement plusieurs autres paramètres à prendre en compte avant d'obtenir des abaques comparables d'un matériau à l'autre. Le facteur de forme des granules ou encore le taux de porosité par exemple seraient des éléments intéressants à étudier dans le cadre de ces abaques.

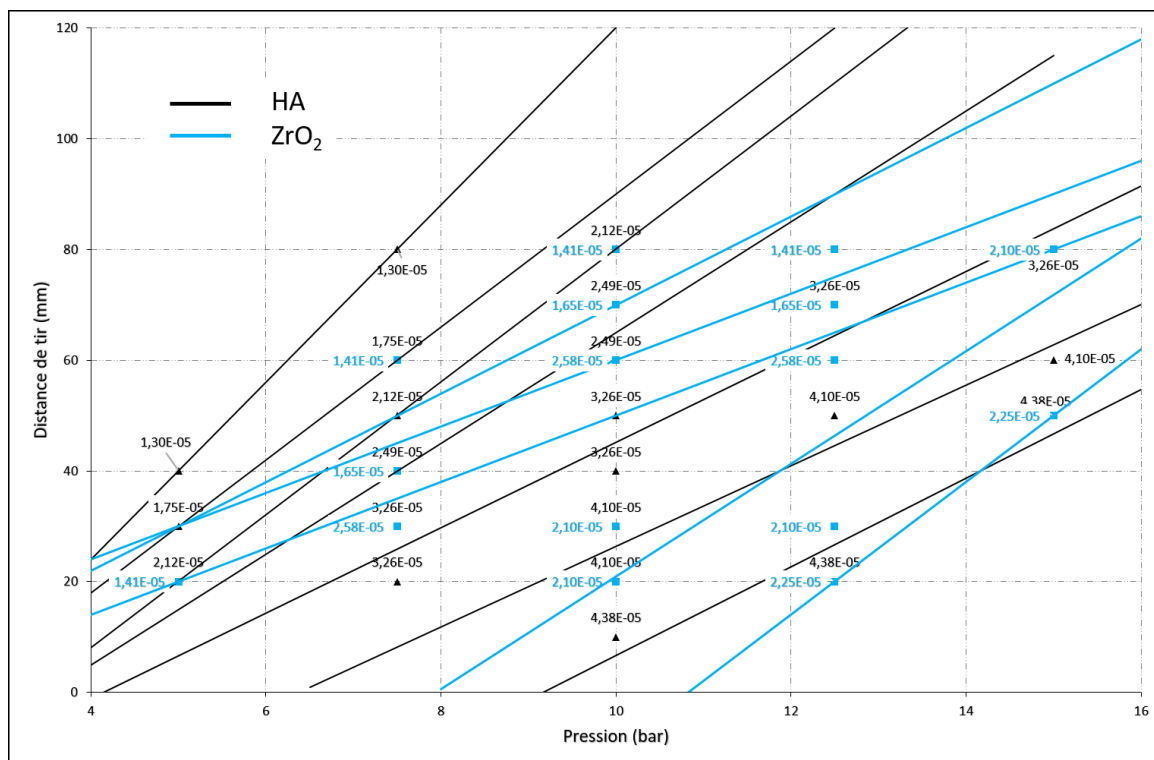


FIGURE 3.31 – Abaque d'énergie cinétique (J) pour l'HA (noir) et la zircone yttrée (bleu)

3.7 Conclusions

L'objectif de ce premier chapitre de résultats était de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lors de l'impact de granules isolés sur le substrat, mais aussi d'étudier en détails leur cinétique.

Concernant l'impact, les agglomérats vont se fragmenter lors du contact avec le substrat. Les particules quant à elles vont très légèrement se déformer dans le cas de H et H_700_24 et plutôt se fragmenter dans le cas de H_900_24. La déformation des deux premiers types de poudre va conduire d'après les analyses MEB FIB à la création d'un réseau percolant de cristallites qui semble conférer une cohésion globale acceptable pour l'ensemble.

Pour H_900_24, seuls des phénomènes de compaction ont lieu, et ils sont d'ailleurs plus importants que pour H et H_700_24. En effet, le taux de porosité de chaque poudre est environ de 50% au départ, et après formation des splats, la valeur tombe à 20% seulement pour la poudre la plus calcinée, dont la tenue mécanique apparaît moins satisfaisante que dans les deux cas précédents.

En ce qui concerne les mesures de vitesse, en haute pression, si la température et la pression augmentent ou que la distance de tir diminue, la vitesse des granules augmente. En basse pression c'est la même chose, même si l'effet de la température est plus discutable. En effet, les pressions de travail sont trop faibles pour que la température puisse réellement avoir un impact sur la vitesse du gaz et donc des particules.

En outre, en basse pression, la dispersion des mesures est très élevée, mais la présence de nombreux parasites est également relevée, venant perturber les mesures. Ceci est dû à la fragmentation des agglomérats au sein de la buse lors du "virage" opéré par la poudre au moment de l'injection.

Néanmoins, l'avantage d'un dispositif comme l'Hi-watch est qu'il ne permet pas seulement de mesurer la vitesse des granules, mais aussi de collecter de nombreuses données

sur chaque granule individuel, et notamment leur vitesse, leur position dans le jet et leur taille (en considérant un granule sphérique). Les granules vont plus vite au coeur du jet qu'en périphérie. En revanche, aucune corrélation n'a pu être établie entre leur position spécifique dans le jet et leur taille, ou encore avec leur diamètre et des vitesses particulières.

Enfin, en cherchant à lier des valeurs de couples pression et distance de tir (paramètres qui sont les plus prépondérants pour modifier la vitesse) à la vitesse des granules, plusieurs abaques ont été proposés, d'abord en vitesse, puis en énergie cinétique. Cela a permis de démontrer qu'il est possible pour un matériau donné de prédire quels paramètres utiliser lors des tirs si l'on souhaite une vitesse de granule ou une énergie cinétique d'impact spécifique. Si certaines courbes ont été tracées avec peu de points, en revanche, elles présentent une tendance générale commune. Le seul point négatif de cette étude est que même en travaillant en énergie cinétique et donc en tenant compte de la masse des granules, il n'a pas été possible de reproduire cette tendance d'un matériau à l'autre et il a été nécessaire de créer un nouvel abaque à chaque fois. D'autres paramètres intrinsèques à chaque poudre sont probablement à considérer dans l'optique d'une comparaison d'un matériau à l'autre.

Le seul élément de ce chapitre sur lequel il semble difficile d'agir est la dispersion. Celle-ci étant dépendante essentiellement de la distribution granulométrique, mais surtout de la position des particules dans le jet, le seul moyen de la diminuer serait de réduire la divergence du jet. Or cela sera difficile sans modifier la géométrie de la buse et donc potentiellement l'écoulement du gaz et donc des granules. C'est probablement faisable, mais il faudrait pour cela s'appuyer sur de robustes études de simulation.

Les résultats pourraient alors être intéressants et le rendement de dépôt amélioré s'il est possible de faire impacter les particules sensiblement aux mêmes vitesses.

À retenir

- *Lors de l'impact, les granules se fragmentent mais les particules élémentaires restent intactes*
- *Si la taille des particules élémentaires au sein des agglomérats est assez faible (pour H et H_700_24), un réseau percolant entre les différentes particules se forme grâce aux déformations → meilleure cohésion*
- *La forme aciculaire des particules élémentaires améliore elle aussi la cohésion*
- *Plus la température de traitement thermique de la poudre est élevée, et plus son taux de porosité est faible au sein du splat*
- *La vitesse des particules est intimement liée aux paramètres de tir : elle augmente si la pression et la température augmentent ou si la distance de tir diminue*
- *En LPCS, beaucoup d'artefacts de mesure sont détectés à cause de la fragmentation des granules dans la buse, ce qui entraîne une dispersion très élevée des résultats*
- *Les particules n'ont pas de position préférentielle dans le jet selon leur taille, mais vont plus vite au coeur du jet*
- *Il est possible de créer des abaques de vitesse ou d'énergie cinétique exprimés en fonction de la pression et de la distance de tir pour chaque matériau projetable*
- *Il n'est pas possible d'utiliser l'abaque d'un matériau donné pour prédire la vitesse ou l'énergie cinétique d'un second matériau à déposer sans prendre en compte d'autres paramètres intrinsèques à chaque poudre*

Chapitre 4

Optimisation des paramètres et caractérisations des dépôts

« They did not know it was impossible, so they did it. »

Mark Twain

Sommaire

4.1 Points communs aux expériences de projection	117
4.1.1 Difficultés rencontrées lors des mesures de débit	117
4.1.2 Présence de bouchon pendant les tirs	118
4.1.3 Analyse chimique des dépôts obtenus	118
4.1.4 Notion de pas et recouvrement	119
4.2 Cold Spray Haute Pression (HPCS)	120
4.2.1 Campagne initiale	120
4.2.2 Résultats après optimisation des paramètres	122
4.2.3 Mélange de poudres	123
4.2.4 Conclusions sur le HPCS	126
4.3 Cold Spray Basse Pression (LPCS)	127
4.3.1 Optimisation du débit	127
4.3.2 Optimisation de la température	128
4.3.3 Optimisation de la cinématique du robot	130
4.3.4 Dépôt des autres poudres d'hydroxyapatite	133
4.3.5 Conclusions sur le LPCS	133
4.4 Projection d'hydroxyapatite sur titane	134
4.4.1 Obtention des sous-couches Ti	135
4.4.2 Conclusions sur les sous-couches titane	139
4.5 Projection d'hydroxyapatite sur PEEK	140
4.5.1 PEEK massif	141
4.5.2 Dépôt d'une sous-couche PEEK sur le TA6V	142
4.5.3 Conclusion sur les travaux HA - PEEK	148
4.6 Optimisation de la géométrie de la buse	149
4.6.1 Érosion de la buse	149
4.6.2 Géométrie convergent-divergent	149

4.6.3	Injection de biais	150
4.7	Résultats de la projection de zircon et d'yttrine	151
4.7.1	Zircon yttrée	151
4.7.2	Yttrine	152
4.7.3	Conclusions sur les dépôts d'autres poudres	153
4.8	Conclusions	153

Dans le chapitre précédent, une attention particulière a été portée sur la compréhension des mécanismes de dépôt via des études de splats et des mesures de vitesse. Ici, l'objectif est plutôt de s'intéresser aux revêtements. Une optimisation paramétrique a été réalisée afin d'obtenir des dépôts de la meilleure qualité possible. L'optimisation concerne aussi bien les paramètres de tirs, que les caractéristiques des poudres, ou encore le substrat utilisé. Dans un premier temps, les résultats obtenus à haute pression vont être présentés, puis ceux à basse pression. Ces derniers étant les plus satisfaisants, davantage d'essais ont été réalisés, tant sur le nombre de paramètres de tir à faire varier que sur la nature du substrat ou les propriétés des poudres. Une attention particulière sera accordée aux résultats obtenus sur substrat de PEEK (PolyEtherEtherKetone) réalisés par projection flamme et/ou plasma.

À noter que dans ce chapitre et le suivant, les dépôts en coupe seront toujours présentés tels que :

- En bas de l'image : le substrat ;
- Au milieu de l'image : le dépôt (et la sous-couche le cas échéant) ;
- En haut de l'image : la résine nécessaire pour la découpe et l'observation en coupe.

Aussi, il ne sera pas systématiquement précisé sur chaque photo où se situe chaque élément.

Enfin, lorsque des échantillons ont été pris en photo avant enrobage ils seront présentés dans le coin inférieur droit de chaque image MEB.

4.1 Points communs aux expériences de projection

4.1.1 Difficultés rencontrées lors des mesures de débit

Le principal problème rencontré durant ces travaux de thèse concerne en réalité les mesures de débit de poudre qui permettent d'exprimer le rendement. Aussi, une mesure systématique du débit a été réalisée lors des expérimentations présentées dans ce chapitre.

Cependant, les valeurs obtenues ne seront pas présentées. En effet, il a été montré dans le Chapitre II que les poudres ont une très mauvaise coulabilité, ce qui implique de très grandes fluctuations de débit au cours du temps.

Pour mesurer le débit, le système utilisé est extrêmement simple : le distributeur de poudre n'est pas raccordé au pistolet mais directement à un pot préalablement taré. Le flux de gaz est alors lancé ainsi que la rotation du distributeur pour injecter la poudre dans le tube de sortie, et ce pendant une minute. En pesant par la suite le pot, il est facile d'obtenir le débit de poudre.

À paramétrage identique, la valeur de débit pouvait par exemple dans certains cas varier de $0,5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ à $15 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Lors de l'augmentation de la vitesse de rotation du distributeur, qui est par conséquent censée accroître le débit de poudre, les résultats étaient parfois identiques voire plus faibles.

Plusieurs types de distributeur ont été testés, sans pouvoir pour autant améliorer cette coulabilité.

Ainsi, pour l'ensemble de ce chapitre, il faut considérer que l'écoulement se déroule "normalement". Néanmoins, des fluctuations de débit peuvent intervenir par intermittences occasionnées par un bouchon de l'injecteur, de la buse ou d'une autre pièce. Le débit de poudre diminue ponctuellement avant de relâcher brutalement une forte quantité de poudre sous l'effet de la pression, conduisant à des pulsations dans le débit.

Ces constatations sont très importantes à considérer pour les parties qui vont suivre.

4.1.2 Présence de bouchon pendant les tirs

Un autre problème récurrent rencontré pendant la projection est le phénomène de bouchon, qui s'accroît avec la durée des campagnes expérimentales.

Pendant le tir, il arrive très souvent que les granules puissent rester bloqués dans les irrégularités de la buse (rayures en particulier). Ainsi, au fur et à mesure, la quantité de poudre retenue dans ces irrégularités augmente, puisque d'autres agglomérats peuvent venir se coller aux précédents. Ce phénomène est d'autant plus présent que la poudre a une surface spécifique élevée (*i.e.* H par exemple).

Avec l'apparition de ce début de bouchon, deux phénomènes vont suivre : la pression dans le distributeur va augmenter (diminution de la section de la buse, donc plus de difficulté à évacuer le gaz), et le débit de gaz procédé va diminuer (pour les mêmes raisons).

Aussi, lorsque ces phénomènes vont apparaître, les expérimentations seront aussitôt arrêtées afin de nettoyer la buse, puis redémarrées. Il sera important lors du démontage et montage de la buse de ne pas changer l'orientation des pièces, afin de ne pas modifier la cinématique du robot.

Finalement, pour chaque campagne, et en particulier avec les poudres qui s'écoulent difficilement, il sera nécessaire d'établir un compromis en lien avec la durée des expériences :

- Expérimentations longues, qui permettent de revêtir beaucoup d'éprouvettes en même temps et d'économiser le gaz (préchauffage et refroidissement du pistolet à ne réaliser qu'une fois), mais qui risquent de provoquer des bouchons ;
- Expérimentations courtes, très consommatrices de gaz et de temps (à cause des préchauffages et refroidissements successifs), mais qui réduisent plus facilement les risques de bouchon.

4.1.3 Analyse chimique des dépôts obtenus

Comme il a été mentionné lors du chapitre I, l'un des intérêts du CS est d'altérer ni le substrat ni la poudre utilisés pour réaliser le revêtement.

Voici par exemple la comparaison des trois poudres initiales avec leurs revêtements respectifs sur la figure 4.1.

Il est possible de voir que les pics se superposent parfaitement, en particulier pour H et correspondent à la fiche PDF 00-09-432. En effet, même en zoomant grâce à la partie logarithmique entre 30 et 50°, les courbes sont presque confondues. Pour H_700_24, et H_900_24, les résultats sont légèrement moins bons. Ceci est lié en réalité à un dépôt un peu moins épais ou moins homogène, et les différences constatées dans les diagrammes correspondent en réalité aux pics du substrat en TA6V. Aussi, comme pour les poudres initiales, avec H, le dépôt obtenu est assez amorphe, avec des pics relativement larges, liés aussi à la faible taille des cristallites. Avec H_700_24, on a un léger affinement des pics correspondant à une diminution de la quantité de phase amorphe, et enfin, avec H_900_24, l'affinement des pics est total, ce qui veut dire que le dépôt est *a priori* comme la poudre initiale, totalement cristallin.

Puisqu'il a été démontré ici que les poudres et les dépôts ont bien la même composition, les DRX ne seront pas systématiquement présentées dans la suite du manuscrit, mais seulement lorsqu'elles présentent des particularités intéressantes.

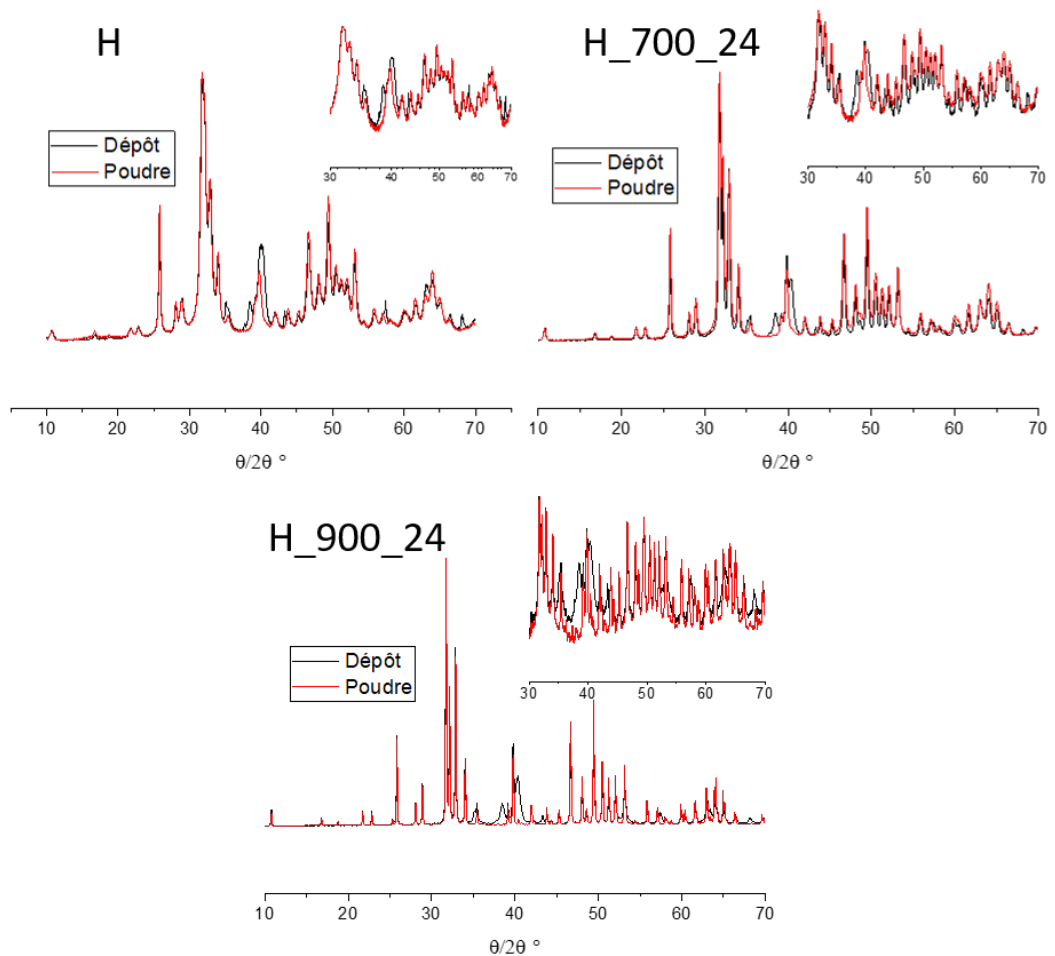


FIGURE 4.1 – Comparaisons entre les diagrammes de DRX des poudres et des dépôts

4.1.4 Notion de pas et recouvrement

Un des termes qui va être très largement employé dans ce chapitre et le suivant est le pas. Il convient de définir rigoureusement de quoi il s'agit, afin d'éviter toute incompréhension.

Considérons un repère XYZ, avec le plan XY parallèle au sol. X permet de déplacer le robot en translation le long du porte échantillon, Y de régler la distance de tir, et Z la hauteur du pistolet. Le pas correspond alors au décalage en Z du robot qui sépare deux balayages horizontaux successifs selon l'axe X.

Pour ce qui est du recouvrement, il s'agit de quantifier le pas par rapport au diamètre externe de la partie divergente de la buse. Dans le cas du HPCS, la sortie du divergent fait 6 mm de diamètre. Aussi, en considérant que le jet est rectiligne en sortie de buse (ce qui n'est bien sûr pas le cas en réalité), à partir d'un pas supérieur ou égal à 6 mm, il n'y a pas de recouvrement. Si le pas est inférieur à 6 mm, il y a alors un taux de recouvrement qui est quantifiable. Pour 3 mm par exemple, le recouvrement est de 50%.

La figure 4.2 permet d'illustrer de manière plus visuelle ce décalage en Z.

Les équipements du laboratoire possèdent respectivement un diamètre de sortie de buse de 6 mm pour l'HPCS et de 5 mm pour le LPCS.

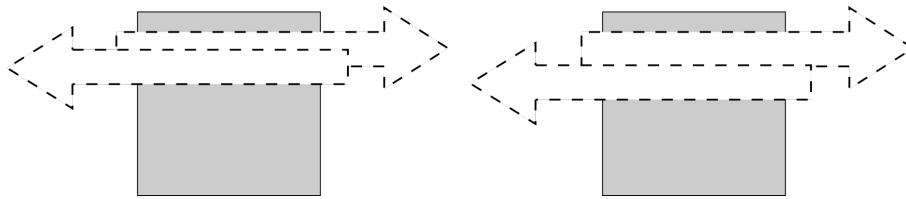


FIGURE 4.2 – Offset en Z du robot respectivement dans le cas d'un recouvrement de 50% et 0%

4.2 Cold Spray Haute Pression (HPCS)

Au début de ces travaux, le laboratoire IRCER était équipé seulement du HPCS. L'objectif de cette première partie est de développer les essais réalisés et l'optimisation paramétrique.

4.2.1 Campagne initiale

Les premières campagnes réalisées se sont en grande partie inspirées des travaux de thèse d'Alberto Ion [51] qui ont précédé ces études, et qui ont été évoqués dans le chapitre I.

Ne disposant, pas de substrats texturés au laser, la plupart des substrats sont simplement sablés.

Pour la première campagne, les conditions de tir utilisées sont récapitulées dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Paramètres de tir utilisés lors de la première campagne

Température	250°C
Pression	5 - 10 - 15 <i>bar</i>
Débit gaz procédé	16 - 32 - 48 $m^3 \cdot h^{-1}$
Gaz porteur	2 $m^3 \cdot h^{-1}$
Rotation distributeur	2 RPM
Vitesse de translation du robot	0,1 $m \cdot s^{-1}$
Couche(s)	1
Pas	3 <i>mm</i>
Distance de tir	30 <i>mm</i>
Préparation du substrat	Sablage F16 x2 - F80 x2

Finalement, cela donne les résultats de la figure 4.3.

De manière générale, la poudre H se dépose plutôt bien et la poudre H_900_24 très difficilement, formant seulement un film mince. La poudre H_700_24 se comporte de manière intermédiaire comme prévu.

Dans tous les cas, les résultats sont meilleurs en termes d'épaisseur avec une pression de 5 *bar*. Comme il a été expliqué lors du chapitre III, une vitesse d'impact moins élevée entraîne moins de phénomènes d'érosion.

Dans la suite des travaux, l'objectif va dans un premier temps être d'optimiser l'ensemble des paramètres présentés dans le tableau 4.1. En accord avec ces premiers résultats, la pression de travail sera fixée à 5 *bar*. Aussi, le seul paramètre du tableau précédent

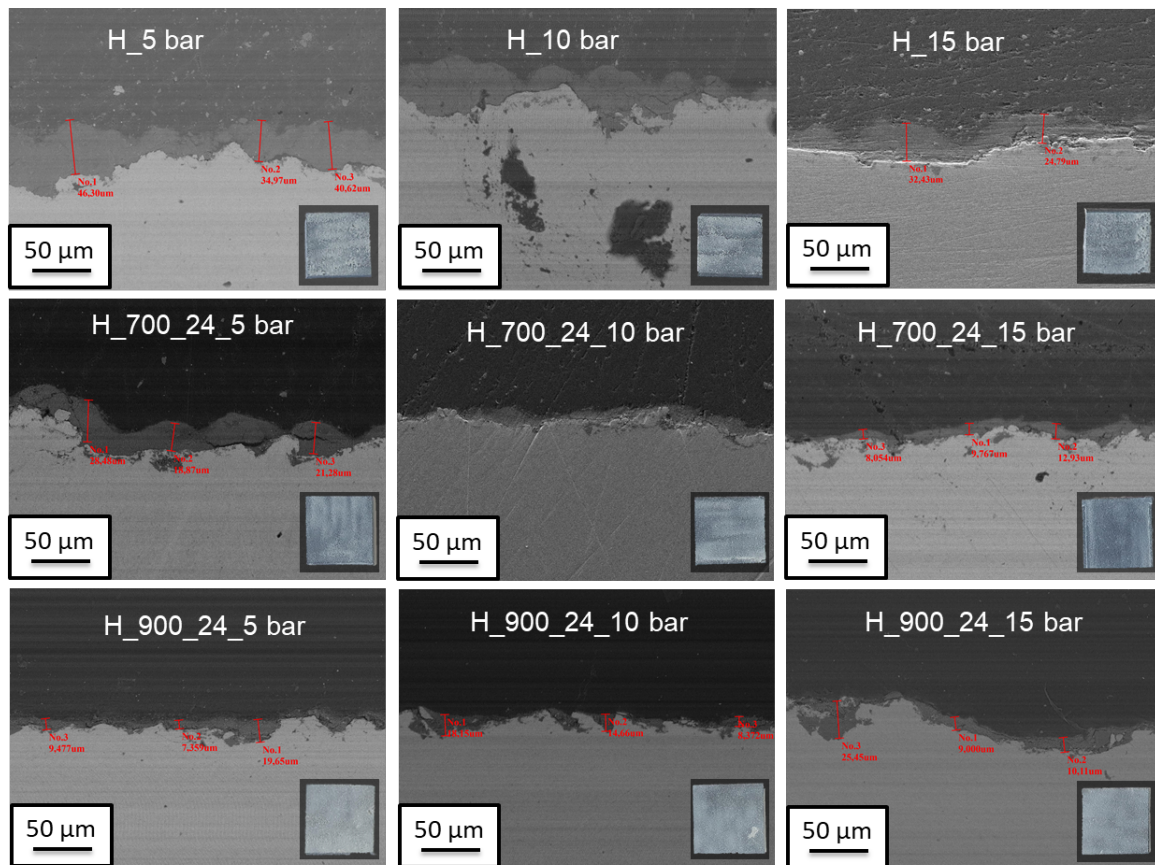


FIGURE 4.3 – Résultats des dépôts obtenus en HPCS avant optimisation des paramètres

qui ne pourra pas être optimisé est la température. En effet, avec un HPCS, il est très difficile et contraignant pour l'équipement de monter au delà de 250°C en conservant une pression aussi faible.

Voici l'incidence de la modification des différents paramètres :

- La vitesse du gaz porteur : la vitesse à laquelle les granules vont entrer dans le gaz chaud varie et cela va par la même occasion modifier le temps de séjour à l'intérieur du pistolet et donc peut-être légèrement leur température ;
- La vitesse de rotation du distributeur : on vient modifier la quantité de poudre envoyée dans le système, et donc le débit. Faire varier le débit est une des clés pour obtenir un bon dépôt. Un débit trop faible peut amener à des pulsations dans la création du revêtement et donc des inhomogénéités. Au contraire, un débit trop élevé peut être problématique puisque cela peut créer plus facilement des bouchons si la quantité de poudre envoyée est trop importante. Ceci est évidemment à traiter avec précaution étant donné la très mauvaise coulabilité des poudres ;
- La vitesse de translation du robot : avec une vitesse trop rapide, l'effet de pulsation peut se retrouver et il est possible que le substrat ne soit pas complètement recouvert. L'épaisseur du dépôt sera alors également plus faible. Au contraire, avec une vitesse trop lente, et qui plus est lors de l'utilisation de matériaux céramiques, projeter trop longtemps au même endroit peut avoir pour effet d'endommager le substrat et/ou les granules déjà déposés ;
- Le nombre de couches : en principe, il permet d'augmenter l'épaisseur du dépôt. Cependant, dans le cas du CS, ce n'est pas aussi simple. En effet, il est récurrent que la seconde couche vienne endommager la première préalablement déposée, ou

même la retire complètement avant d'en redéposer une nouvelle à la place. Aussi la notion de couches multiples est à traiter bien différemment qu'en CS de matériaux ductiles. Cet aspect sera détaillé davantage dans les sous parties suivantes ;

- Le pas : lorsqu'il est resserré (inférieur au diamètre externe du divergent), une seconde couche se forme automatiquement au premier balayage complet (tel que schématisé sur la figure 4.2). Il n'est donc pas forcément nécessaire de refaire un deuxième balayage complet. Cet aspect sera lui aussi davantage détaillé plus tard dans le manuscrit ;
- La distance de tir : lorsqu'elle augmente, les granules vont avoir davantage de temps pour ralentir. Mais d'un autre côté, avec une distance plus élevée, l'amplitude de l'onde de choc va elle aussi diminuer. Aussi, les conditions d'impact sont différentes ;
- Les propriétés initiales du substrat et particulièrement la rugosité : en changeant la distribution granulométrique du sable utilisé pour le sablage, les paramètres de rugosité vont varier parfois du simple au triple. Cela aura aussi un effet non négligeable sur les conditions d'impact et l'adhérence des granules.

4.2.2 Résultats après optimisation des paramètres

Plusieurs campagnes successives ont eu lieu afin de déterminer les conditions expérimentales. Les paramètres optimisés sont reportés dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Paramètres de tir utilisés après optimisation des paramètres de tir

Température	250°C
Pression	5 bar
Débit gaz procédé	16 m ³ .h ⁻¹
Gaz porteur	3 m ³ .h ⁻¹
Rotation distributeur	3 RPM
Vitesse de translation du robot	0,025 m.s ⁻¹
Couche(s)	1
Pas	5 mm
Distance de tir	50 mm
Préparation du substrat	Sablage F16 - F36

Chaque paramètre optimum a été déterminé lors d'une campagne spécifique. Par exemple, pour éviter les phénomènes de pulsation, il a été choisi de réduire la vitesse de translation du robot et d'augmenter la vitesse de rotation du distributeur. Les deux associés ont permis d'obtenir un débit stable et par extension un dépôt plus homogène et plus épais. De la même manière, il a été montré que réaliser plusieurs couches successivement n'est pas bénéfique dans le cas de l'HA. Enfin, l'optimisation du pas et de la distance du tir a amené à travailler avec très peu de recouvrement (pas de 5 mm pour un diamètre extérieur de la buse à 6 mm), et une distance de tir un peu plus élevée. Il semblerait que ne pas repasser plusieurs fois au même endroit sur le substrat permet d'obtenir des résultats meilleurs.

Cependant, concernant le pas et la distance de tir, les résultats sont parfois difficilement reproductibles, et d'autres campagnes vont être nécessaires pour établir une conclusion plus robuste sur l'impact de ces phénomènes.

Cela donne alors les résultats présentés sur la figure 4.4, sur laquelle a aussi été étudiée l'influence du sablage. Un sablage à l'aide d'une poudre d'alumine de référence F16 donne un Ra proche de 8,5 μm alors qu'un sablage avec une poudre de référence F36 donne un Ra proche de 6,3 μm (plus de détails donnés dans le tableau 2.2 du chapitre II).

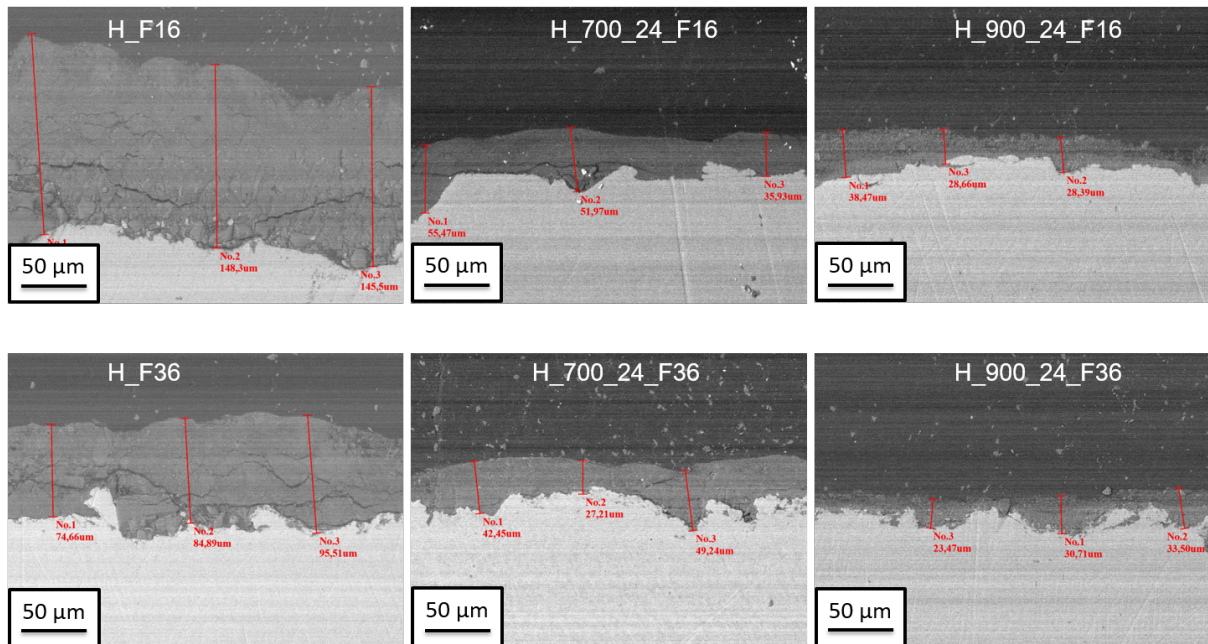


FIGURE 4.4 – Résultats des dépôts obtenus en HPCS après optimisation des paramètres

Selon ces résultats, et en comparaison aussi avec la figure 4.3, l'augmentation de l'épaisseur du revêtement est flagrante pour toutes les poudres quel que soit le sablage réalisé, puisque la valeur est doublée presque à chaque fois. Cela valide l'optimisation effectuée au cours des campagnes successives. C'est d'autant plus le cas *a priori* pour les résultats obtenus avec un sablage F16. Cela signifierait que l'ancrage des particules est alors meilleur avec une rugosité plus élevée. D'une certaine manière, ce résultat est conforme aux attentes, puisque les agglomérats se brisent à l'impact et vont plus facilement se compacter dans des rugosités grossières que dans des très fines.

Cependant, il est aussi à noter que plusieurs fissures apparaissent sur l'ensemble des dépôts ce qui laisse penser que la cohésion et l'adhérence ne sont pas optimales.

4.2.3 Mélange de poudres

Les premières campagnes consacrées à l'optimisation des paramètres de tir étant achevées, il faut désormais agir sur d'autres paramètres pour tenter d'améliorer les dépôts obtenus.

En matière d'applications futures pour de l'HA, l'idéal serait d'allier la cristallinité des dépôts obtenus pour H_900_24 avec l'épaisseur obtenue pour H. En outre, la cohésion est également meilleure pour H grâce à la morphologie de ses particules.

Aussi, il a été imaginé les deux stratégies suivantes, afin de combiner les avantages de ces deux poudres :

- Effectuer un mélange de poudre 50/50 avec H et H_900_24;

- Effectuer une sous-couche de H pour avoir une épaisseur conséquente de HA puis un revêtement par dessus de H_900_24, afin de garantir une certaine cristallinité au moins en surface.

Ces deux pistes ont été explorées et les résultats ont été présentés ci-après.

Mélange de poudre avant projection

Lors de cette campagne, les paramètres de tir utilisés sont ceux présentés dans le tableau 4.2. Plusieurs pas seront également étudiés. Les images MEB sont données en figure 4.5, ainsi que les diagrammes de DRX en figure 4.6.

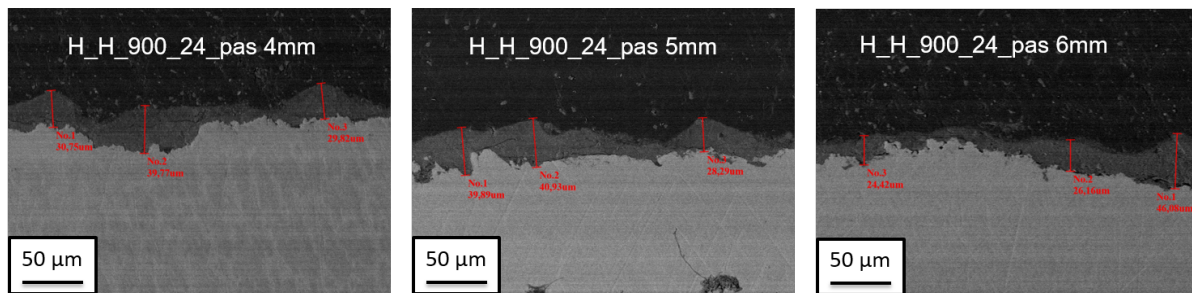


FIGURE 4.5 – Résultats des dépôts obtenus avec le mélange de poudre 50/50

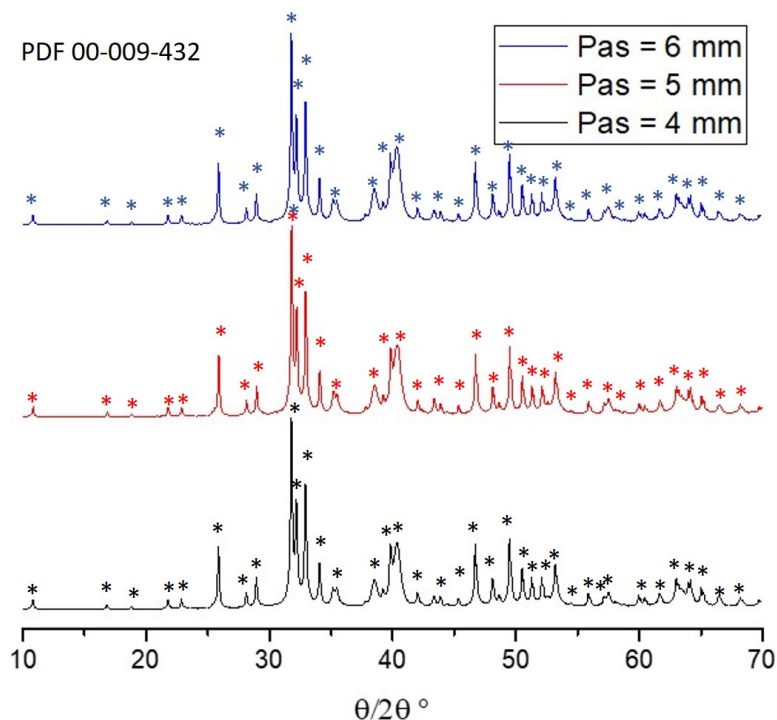


FIGURE 4.6 – Diagramme de DRX des dépôts obtenus avec le mélange de poudre 50/50

D'après ces résultats, le pas utilisé n'a aucune influence sur le résultat obtenu. Comme énoncé précédemment, ce paramètre fait partie des plus difficiles à interpréter, les résultats n'étant pas toujours très répétables.

La qualité des revêtements obtenus est encourageante, car ils permettent d'obtenir une épaisseur plus importante qu'avec H_900_24 seule, tout en ayant une cristallinité presque équivalente. Habituellement, la morphologie sphérique et plus grossière de H_900_24 et sa consolidation partielle rend l'intrication des particules difficile. Ici, la présence des particules de H qui sont beaucoup plus fines et de forme aciculaire permettent de piéger les particules de H_900_24 et donc d'accroître l'épaisseur. Cependant, cette valeur ne peut évidemment pas être aussi élevée que dans le cas de H seule.

Sous-couche de H et dépôt de H_900_24

L'autre alternative évoquée est donc de faire dans un premier temps une sous-couche de H puis de déposer H_900_24 par dessus. Cependant plusieurs phénomènes sont à prendre en compte dans les paramètres de projection :

- Le dépôt de H se réalise sur TA6V directement, quand celui de H_900_24 se fera sur la sous-couche de H déposée au préalable. Aussi, le substrat n'étant pas le même, les paramètres de tir optimaux seront différents. Pour cette campagne, il a été choisi d'augmenter la distance de travail afin de diminuer la vitesse d'impact des granules. En effet, H étant une sous-couche fragile, un impact trop fort pourrait endommager la sous-couche;
- La sous-couche de H déposée n'est pas complètement consolidée. Aussi, une partie des éprouvettes sur lesquelles les sous-couches sont réalisées sera calcinée à 400°C pendant 4 heures. L'idée est alors d'obtenir une sous-couche plus résistante.

Ici, les paramètres de tir utilisés sont encore une fois ceux du tableau 4.2, avec une augmentation de la distance de tir à 60 et/ou 90 mm pour la seconde couche de H_900_24. Les images MEB obtenues sont présentées sur la figure 4.7 et les diagrammes DRX sur la figure 4.8.

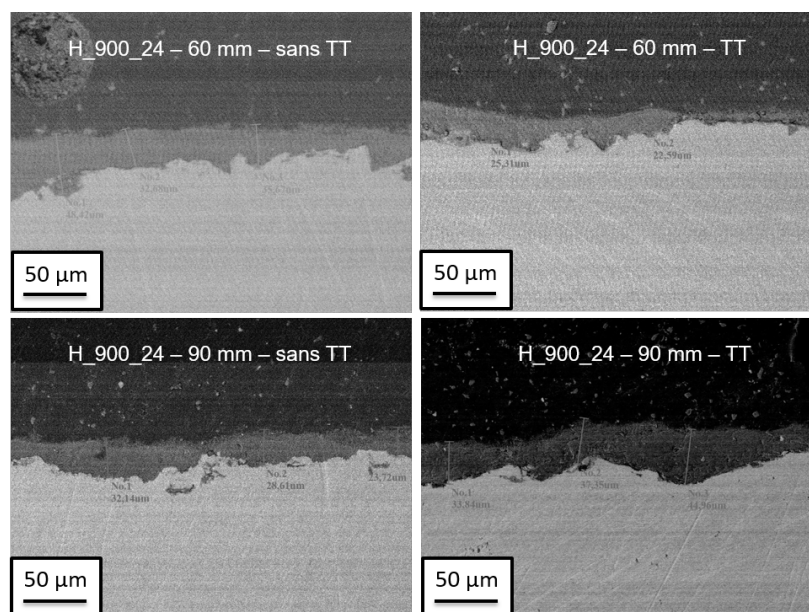


FIGURE 4.7 – Résultats des dépôts de H_900_24 obtenus avec la sous-couche de H, avec et sans consolidation thermique

De premier abord, avec cette méthodologie, la consolidation thermique ne change pas vraiment les résultats obtenus. Cette étape ne semble donc pas importante à réaliser

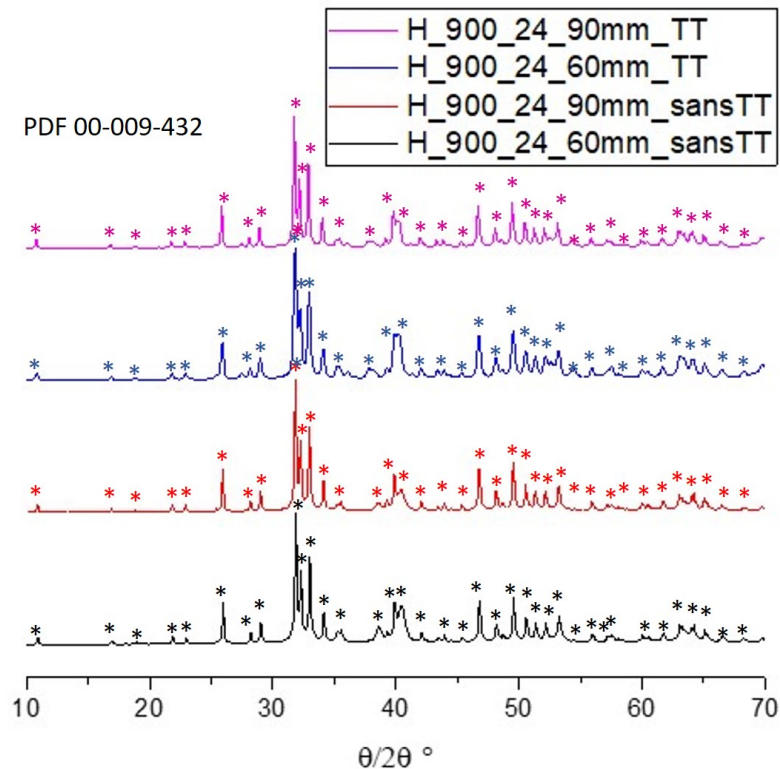


FIGURE 4.8 – Diagramme de DRX des dépôts de H_900_24 obtenus avec la sous-couche H

dans le cas d'autres expérimentations. Il est également probable que la température de 400°C choisie pour la consolidation ne soit pas assez élevée.

Selon la cristallinité obtenue, il y a bien eu un dépôt de H_900_24 en surface de chaque échantillon, puisque les pics sont plutôt fins. S'il n'y avait eu que la sous-couche, ceux-ci auraient été beaucoup plus larges. Cet aspect de la campagne expérimentale est donc une réussite.

En termes d'épaisseur, des améliorations sont également constatées, puisque celle-ci est doublée en comparaison avec un dépôt d'H_900_24 seul (figure 4.4). Les résultats sont même assez similaires à ceux obtenus lors du mélange de poudre 50/50.

Le dernier point intéressant est le faible nombre de fissures dans les dépôts obtenus. Celui-ci est probablement dû à l'augmentation de la distance de tir, et donc à la réduction de la vitesse et de la force d'impact des granules. Il pourra être intéressant dans la suite des travaux de continuer d'augmenter la distance de tir lors du dépôt d'une seconde couche.

4.2.4 Conclusions sur le HPCS

En résumé, selon ces premières campagnes de tir pour la réalisation de dépôts en HPCS, il est tout à fait possible de réaliser des revêtements de matériaux céramiques avec le CS. Cependant, compte tenu des paramètres utilisés, un CS basse pression serait probablement bien plus adapté plutôt qu'un CS haute pression opérant à 5 bar. En outre, malgré l'amélioration des dépôts obtenus entre la campagne de départ et celle avec les paramètres optimisés, ou celles avec les mélanges de poudre et la sous-couche de H, il semblerait que l'optimisation des conditions de tir soit limitée avec cet équipement. En effet, lors de la réalisation de campagnes intermédiaires, il était parfois difficile de réellement conclure à une amélioration lors du changement d'un paramètre spécifique, et ce

en partie à cause du manque de répétabilité des résultats.

Aussi, la suite des travaux se déroulera en utilisant des dispositifs basse pression.

4.3 Cold Spray Basse Pression (LPCS)

Le laboratoire s'est équipé via l'entreprise Safran d'un LPCS Sekova de la société TCPP. Les meilleurs résultats en HPCS ayant été obtenus à très basse pression, il est naturel de se tourner désormais vers ce système pour continuer les travaux mis en oeuvre dans cette thèse. Cette partie va avoir pour but de mettre en avant les campagnes réalisées en LPCS, et les optimisations liées à la température, à la cinématique du robot, ou encore au substrat.

Les paramètres de projection sont équivalents à ceux utilisés en haute pression à la différence que cette fois c'est le débit qui est imposé. En outre, les distributeurs de poudre ne sont pas les mêmes, si bien que le nombre de tours par minute est différent. Enfin, avec un LPCS, il est possible de monter plus haut en température, en comparaison au HPCS pour des raisons de couple (pression et température) de paramétrage.

Toute l'optimisation des paramètres de tir a été réalisée uniquement sur la poudre H et ce pour plusieurs raisons :

- C'est la poudre fournie en plus grande quantité par Médicoat.
- C'est également la poudre qui se dépose le mieux, et donc qui peut présenter les variations d'épaisseur les plus significatives selon les paramètres choisis.

Enfin, toutes les campagnes sont réalisées avec une et deux couches, afin de déterminer si dans certaines conditions, le dépôt d'une seconde couche vient augmenter l'épaisseur ou remplacer la précédente.

4.3.1 Optimisation du débit

L'objectif dans un premier temps est de se familiariser avec l'équipement. Pour cela, une première campagne est réalisée en faisant varier le débit de gaz procédé. L'idée est alors d'essayer de déterminer quelles conditions avec cet équipement sont proches de celles obtenues en HPCS. Dans un second temps, il s'agira ensuite d'optimiser les paramètres pour que les résultats soient meilleurs qu'avec l'équipement haute pression. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 4.3.

TABLEAU 4.3 – Paramètres de tir utilisés en LPCS pour optimiser le débit de gaz procédé

Température	250°C
Gaz procédé	200 - 300 - 400 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Couche(s)	1 - 2
Pas	5 mm
Distance de tir	50 mm
Préparation du substrat	Sablage F16

La température est fixée pour cette fois à 250°C, comme en HPCS. Les images MEB des dépôts obtenus pendant cette campagne sont montrées sur la figure 4.9.

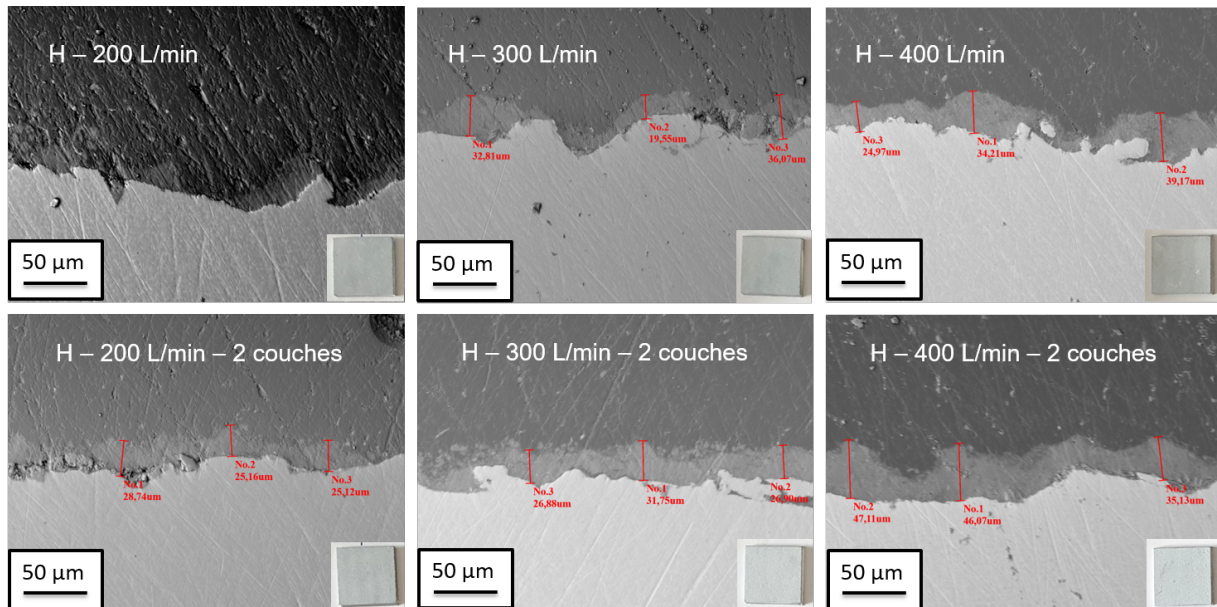


FIGURE 4.9 – Comparaison des dépôts obtenus en LPCS avec variation du débit de gaz procédé

Selon ces premiers résultats, il semblerait que 400 L.min⁻¹ soit le débit minimal à utiliser. En effet, pour des débits plus faibles, le dépôt obtenu est quasi inexistant.

À 400 L.min⁻¹, les résultats sont assez similaires à ceux obtenus en haute pression, en termes d'épaisseur et de fissures apparentes. Aussi, ce paramètre est choisi en tant que référence pour la suite des expériences.

4.3.2 Optimisation de la température

Les essais qui suivent ont pour but de déterminer la température optimale de dépôt. C'est intéressant puisque comme il a été précisé précédemment, en HPCS, la valeur de consigne de la température ne peut aller au delà de 250°C sans risquer d'endommager l'équipement. Aussi, passer sur le LPCS permet alors d'augmenter la température du gaz et de caractériser l'impact de ce changement. Le temps de chauffage des agglomérats à l'intérieur du système est assez rapide en CS, et encore davantage en LPCS, puisque l'injection a lieu dans le divergent. Par conséquent, l'impact sur le dépôt obtenu ne devrait pas être très élevé. En revanche, une augmentation de la température du gaz contribue à augmenter sa vitesse, ce qui peut avoir un effet sur le revêtement grâce à une modification de la vitesse d'impact.

Le tableau 4.4 ci-dessous récapitule les paramètres utilisés lors de cette campagne. La température a été incrémentée par palier de 50°C et ce jusqu'à 550°C, température limite de fonctionnement. Une ou deux couches ont été réalisées, afin de déterminer si une des conditions est plus favorable que les autres à la croissance des dépôts.

Les images MEB des dépôts de cette campagne sont données en figure 4.10.

Selon les résultats obtenus, en augmentant la température, il y a une nette amélioration de l'épaisseur des revêtements. Cette fois-ci, le second passage a été bénéfique puisque l'épaisseur augmente sensiblement, et en particulier à 450 et 500°C. Au delà de 500°C, il semble que chauffer davantage le gaz ne permet plus d'augmenter l'épaisseur du dépôt.

TABLEAU 4.4 – Paramètres de tir utilisés en LPCS pour optimiser la température

Température	300 - 350 - 400 - 450 - 500 - 550°C
Gaz procédé	400 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Couche(s)	1 - 2
Pas	5 mm
Distance de tir	50 mm
Préparation du substrat	Sablage F16

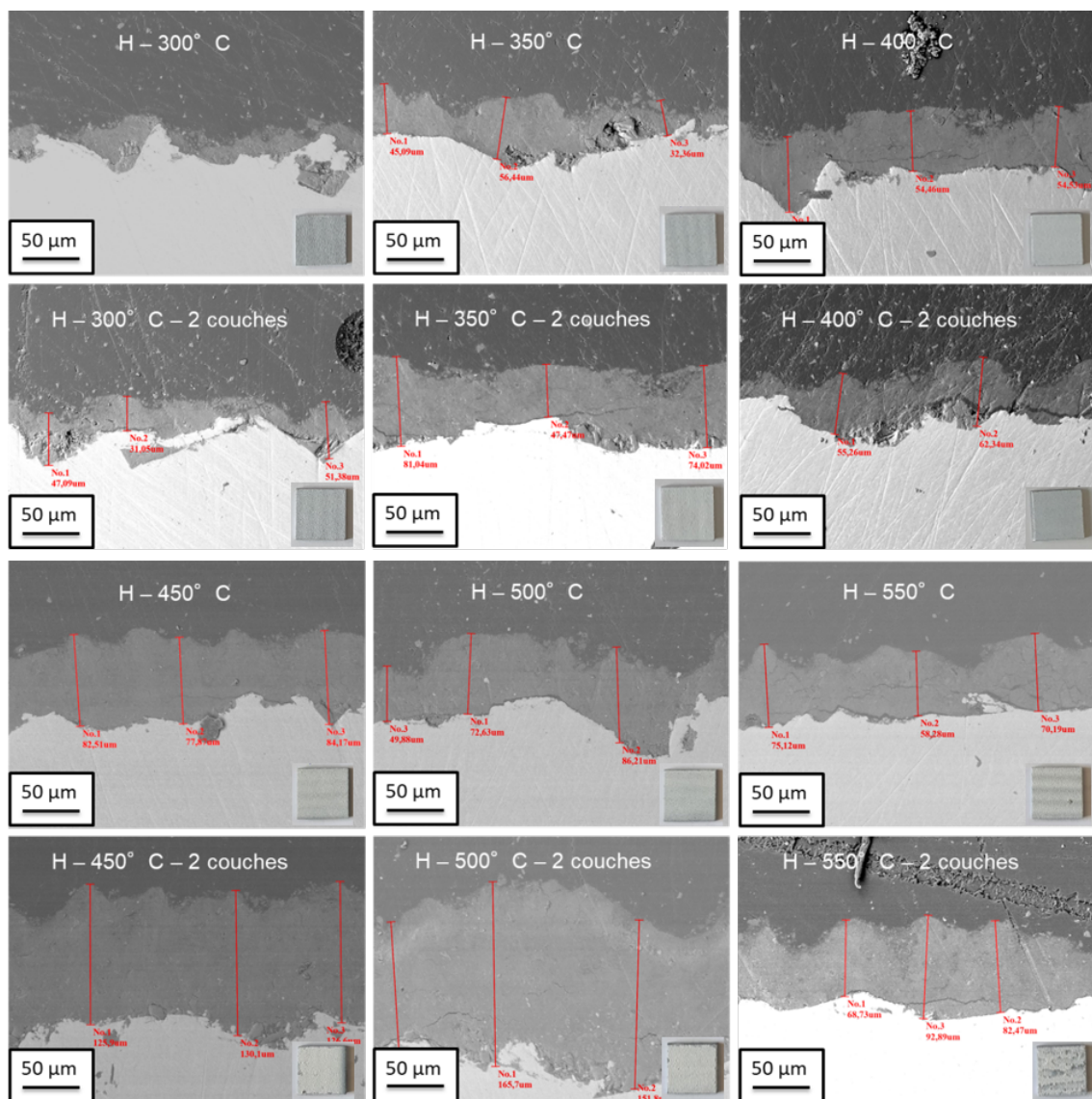


FIGURE 4.10 – Comparaison des dépôts obtenus en LPCS avec variation de la température

Cela peut être lié à plusieurs phénomènes :

- Comme expliqué précédemment, la vitesse du gaz est modifiée par la température.

Cependant, il est assez peu probable que cela modifie drastiquement la vitesse des granules au point de faire varier l'épaisseur du dépôt du simple au double ;

- L'explication la plus probable est alors la suivante : plus le gaz est chaud, et plus la buse a tendance à se boucher lors du passage de la poudre. Aussi, pour les plus hautes températures, le débit de poudre est probablement perturbé, ne permettant pas de croître autant en épaisseur.

Aussi, dans la suite de ces travaux, la température optimale choisie est 400°C. Les résultats sont certes un peu moins bons, mais à cette valeur, la buse se bouche un peu moins facilement, ce qui d'un point de vue procédé est bien plus avantageux. Néanmoins, dans tous les cas, les résultats sont déjà meilleurs à 400°C qu'à 250°C comme en HPCS.

4.3.3 Optimisation de la cinématique du robot

Une des optimisations qui a nécessité le plus de temps concerne la modification de tout ce qui est cinématique du robot, à savoir le changement du pas et de la distance de tir (parfois en cours de fabrication). En faisant varier ce couple de paramètres, il a été possible de réaliser des dizaines de campagnes, dont les trois suivantes qui sont les plus intéressantes :

- Campagne 1 : variation du pas à distance de tir égale ;
- Campagne 2 : dépôt d'une première couche, puis modification du pas et de la distance de tir pour la seconde ;
- Campagne 3 : croisement du pas avec un recouvrement nul, lors du passage des couches supérieures.

Les paramètres de tir utilisés pendant cette campagne sont présentés dans le tableau 4.5.

TABLEAU 4.5 – Paramètres de tir utilisés en LPCS pour optimiser la cinématique robot

	Campagne 1	Campagne 2	Campagne 3
Pas	2 - 4 - 6 mm	2 → 4 mm	6 mm (décalé)
Distance de tir	50 mm	50 → 50 - 60 - 70 mm	50 → 50 - 60 - 70 mm
Température	400°C		
Gaz procédé	400 L.min ⁻¹		
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹		
Rotation distributeur	4 RPM		
Vitesse de translation	0,020 m.s ⁻¹		
Couche(s)	1 - 2		
Préparation du substrat	sablage F16		

Les résultats de ces 3 campagnes sont présentés chronologiquement sur les figures 4.11, 4.12 et 4.13.

Pour la campagne 1, les pas ont été choisis de manière à obtenir un recouvrement très élevé (2 mm), faible (4 mm) et nul (6 mm).

Selon les images MEB de la campagne 1, le pas utilisé a une influence significative sur le revêtement produit. Avec 2 mm, le recouvrement étant élevé, dès la première couche, l'épaisseur est très importante (au delà de la centaine de microns), et présente très peu

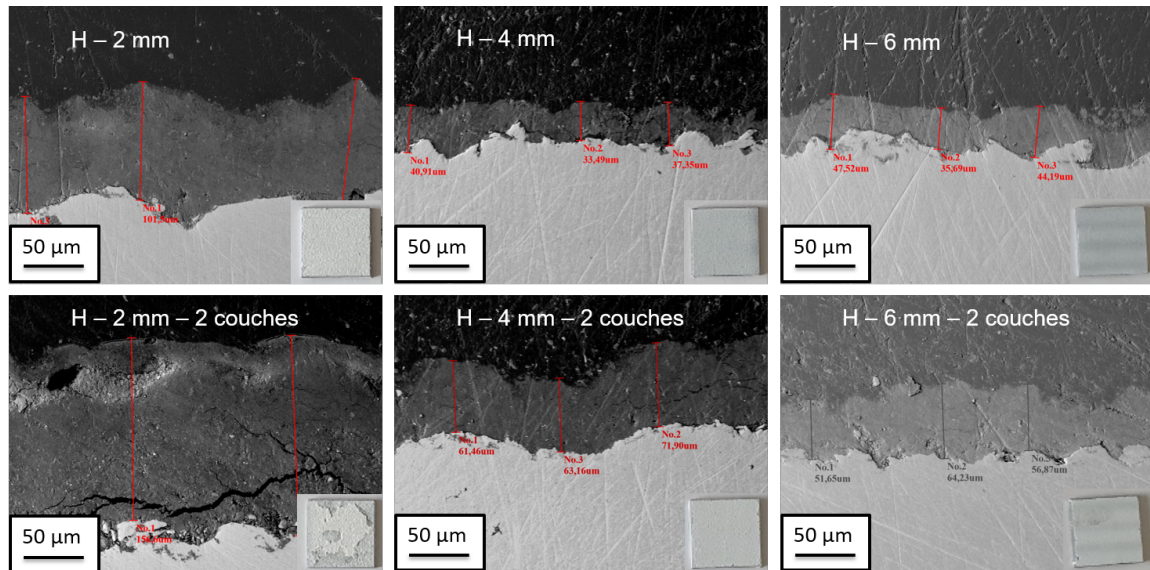


FIGURE 4.11 – Comparaison des dépôts de poudre H obtenus en LPCS pour différents pas (*mm*) à distance de tir constante (50 *mm*)

de fissures. Les conditions de tir semblent donc optimales. Lors du second passage en revanche, une délamination bien visible apparaît.

Cela signifie que dans un premier temps, le dépôt de céramique sur le substrat se déroule sans problème avec une très bonne consolidation mécanique et une intrication des particules. Par la suite en revanche, lors du dépôt de la seconde couche, sur substrat céramique cette fois, le pas de 2 *mm* est trop faible et sollicite donc de manière trop accentuée la première couche déposée qui se pulvérise.

Avec un pas de 4 ou 6 *mm*, les résultats sont assez équivalents. La première comme la deuxième couche se déposent plutôt bien, avec cependant moins d'épaisseur qu'à 2 *mm*. Il y a même une légère croissance entre les deux couches. De plus, dans chacun des cas, peu de fissures sont visibles. La seule différence notable est que le dépôt semble plus homogène avec un pas de 4 *mm* (recouvrement faible) plutôt qu'avec un pas de 6 *mm*. En effet, dans ce dernier cas, on peut distinguer les différents cordons qui forment le revêtement, étant donné qu'il n'y a pas de recouvrement.

Aussi, suite à ces résultats, la campagne n°2 (figure 4.12) est effectuée et consiste à faire une première couche avec un pas de 2 *mm*, puis une seconde avec un pas plus élevé, afin de moins pulvériser la première couche déposée. La distance de tir est également allongée de 10 ou 20 *mm* pour le dépôt de la seconde couche, afin de diminuer légèrement la vitesse d'impact, et par la même occasion, réduire la probabilité d'enlever la première couche d'HA.

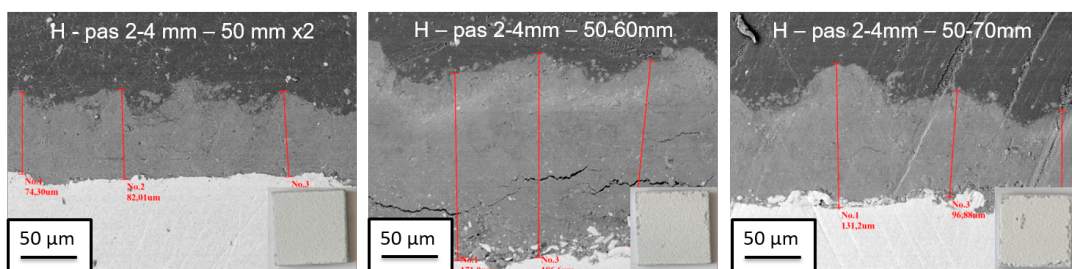


FIGURE 4.12 – Modification du pas et de la distance de tir entre les couches

Les résultats sont plutôt concluants, puisque dans chaque cas, un revêtement avec

une épaisseur au moins égale à 80 μm est obtenu. Cela est d'autant plus le cas lorsque la distance de tir a été accrue lors de la formation de la seconde couche, et notamment pour une valeur de 60 mm , puisque l'épaisseur du dépôt atteint presque 200 μm . Quelques fissures apparaissent néanmoins, mais pas suffisamment pour conduire à une délamination franche. Ces conditions expérimentales peuvent donc être retenues comme permettant d'obtenir des dépôts d'HA très convenables au moins en termes d'épaisseur en LPCS.

En outre, en reculant à 70 mm pour la seconde couche, le dépôt est certes légèrement moins épais, mais dépasse toujours la centaine de microns et présente seulement quelques microfissures. Ces conditions sont donc également très intéressantes.

Il semblerait donc que contrairement aux matériaux ductiles, pour obtenir des dépôts de céramique par CS, il est primordial d'optimiser la stratégie de tir de manière à augmenter le pas et/ou la distance lors du dépôt de la seconde couche. Cela permet aussi bien de réduire la vitesse d'impact, et donc de moins détruire la première couche déposée, mais aussi de moins contraindre cette première couche en lui projetant une quantité de matière plus faible.

Compte-tenu des résultats n'ayant pas conduits à un quelconque recouvrement issus de la première campagne, la troisième campagne a été proposée : dans ce cas spécifique, il était possible de voir une sorte de sillon entre deux passages du robot. L'idée est alors de venir déposer la seconde couche en se plaçant dans ce sillon.

Cela donne donc une première couche avec un pas de 6 mm et donc pas de recouvrement. Puis une deuxième couche avec le même pas, mais qui débute non pas au même endroit, mais en décalé, soit 3 mm plus bas.

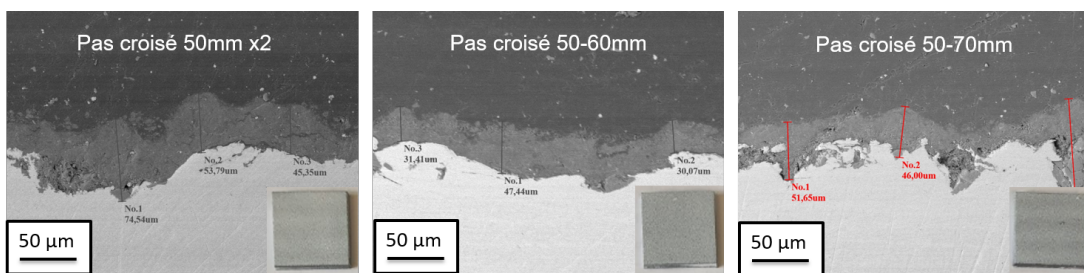


FIGURE 4.13 – Croisement du pas sans recouvrement

Ici, les résultats sont légèrement décevants, les dépôts étant très homogènes sur les photos, mais finalement assez peu épais sur les images MEB. Cependant, le recouvrement est tout de même total, ce qui est un bon point. Il semblerait également que contrairement aux précédentes campagnes, augmenter la distance de tir n'est ici pas bénéfique.

Afin de finir de manière rigoureuse cette optimisation, un dernier tir a été réalisé, avec les mêmes paramètres que pour la campagne 3 (cf tableau 4.5), mais en réalisant cette fois 4 couches en pas "alterné". Cela donne la figure 4.14.

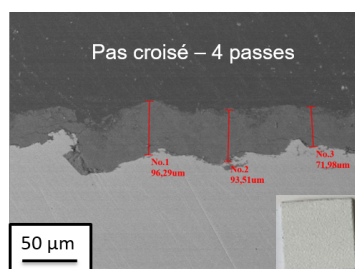


FIGURE 4.14 – Croisement du pas sans recouvrement (4 couches)

Ces conditions permettent alors d'obtenir un dépôt encore plus homogène visuellement sur la photo, et cela se retrouve également au niveau de la microstructure. Aucune augmentation de l'épaisseur n'est observée mais aucune fissure n'est visible. Cela signifie qu'avec un pas élevé, la compaction peut s'effectuer sans réellement pulvériser la poudre déposée au préalable, mais que les granules ont plutôt tendance à rebondir qu'à créer un dépôt.

Finalement, de manière générale, il est tout à fait possible d'obtenir des revêtements de céramiques en LPCS. Cependant, il s'agissait ici de la poudre H, la plus simple à déposer.

4.3.4 Dépôt des autres poudres d'hydroxyapatite

Dans cette sous-partie, l'objectif est avant tout de réaliser les expérimentations de projection avec les autres poudres d'HA, et de vérifier si l'optimisation des paramètres réalisée est bien valide.

Par la même occasion, des modifications seront effectuées au niveau du débit du gaz porteur. L'idée est de le diminuer afin que les poudres arrivent avec moins d'inertie dans la buse et potentiellement se fracturent moins lors de l'impact sur l'intérieur de la tuyère. Cependant, diminuer cette valeur peut être problématique, puisqu'il est alors possible que les poudres soient mal convoyées, et cela mènerait alors à des inhomogénéités.

Les paramètres de tir utilisés dans cette campagne sont donnés dans le tableau 4.6, et les images MEB correspondantes en figure 4.15.

TABLEAU 4.6 – Paramètres de tir utilisés en LPCS pour tester les autres poudres d'HA

Température	400°C
Gaz procédé	400 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 - 30 - 20 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Couche(s)	2
Pas	2 → 4 mm
Distance de tir	50 → 60 mm
Préparation du substrat	Sablage F16

Selon ces images, le débit de gaz porteur n'a aucune influence sur l'épaisseur du dépôt obtenu ou sur la quantité de fissures. Aussi, il sera possible à l'avenir de travailler avec 20 L.min⁻¹ afin de réduire la consommation de gaz.

Pour ce qui est de la projection des poudres calcinées, l'ordre de grandeur de l'épaisseur est toujours le même que celui obtenu avant optimisation. Cependant, les revêtements sont cette fois bien plus homogènes que précédemment, ce qui est visible aussi bien sur les images MEB que sur les photos des échantillons.

4.3.5 Conclusions sur le LPCS

En résumé, comme en HPCS, il est possible d'obtenir des dépôts de matériaux céramiques plus homogènes avec l'équipement LPCS qu'en haute pression. Ces résultats sont en accord avec les conclusions en HPCS à une pression de seulement 5 bar.

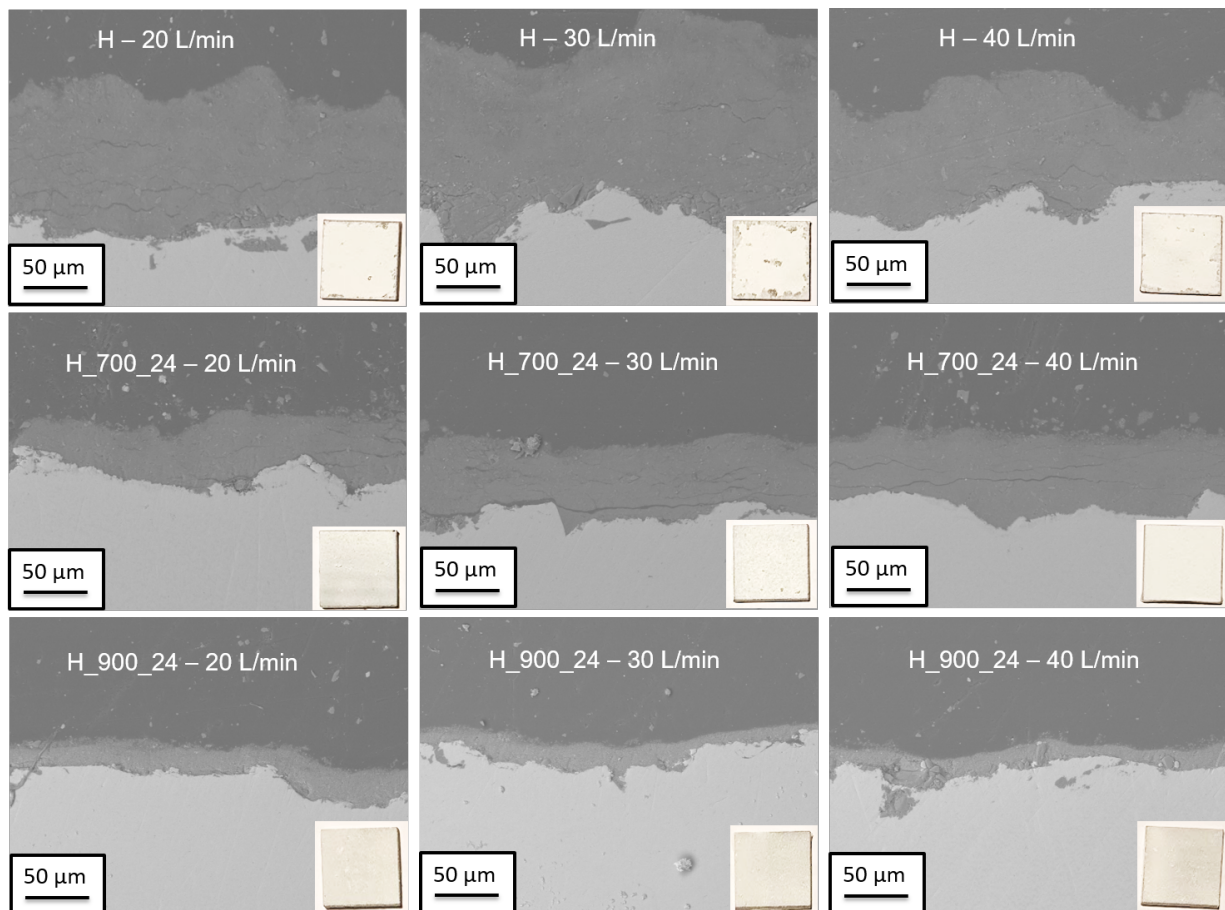


FIGURE 4.15 – Projection des autres poudres HA en LPCS

Cependant, même si les dépôts obtenus sont plus épais et présentent moins de fissures, et ce pour les trois poudres, il a été difficile d'évaluer convenablement l'effet de la variation d'un paramètre donné compte-tenu de la faible coulabilité des poudres qui provoque un débit inhomogène et une obturation de la buse. Par ailleurs, l'optimisation est souvent très efficace pour H et H_700_24, mais elle ne l'est que rarement pour H_900_24. C'est en accord avec les observations initiales, puisque H_900_24 se dépose mal.

Finalement, pour la suite des travaux, l'idée va être alors d'explorer d'autres pistes, comme la modification du substrat, afin de le rendre plus adapté pour favoriser l'accroche des particules céramiques.

4.4 Projection d'hydroxyapatite sur titane

Comme il a été dit, il est difficile d'optimiser davantage les paramètres de tirs choisis et présentés dans les sous parties précédentes. Bien sûr, il est toujours possible de tester d'autres distances de tir, d'autres pas, d'autres associations de conditions de tir, mais les résultats obtenus seront sensiblement les mêmes si les modifications ne sont que paramétriques.

L'idée est alors de s'intéresser aux propriétés du substrat, mais aussi à sa nature, en se demandant ce qui pourrait être changé pour faciliter l'adhérence des dépôts.

Un des principaux avantages du TA6V est sa dureté, ce qui n'est pas forcément favorable, puisqu'il a déjà été évoqué qu'en CS, un minimum de plasticité est une aide importante pour la création du revêtement. Aussi, la première piste d'amélioration est d'utiliser

non pas du TA6V, alliage titane renforcé par d'autres éléments pour avoir une dureté plus élevée, mais simplement du titane. Celui-ci possède par ailleurs l'avantage d'être lui aussi biocompatible, ce qui est primordial pour des applications dans le biomédical.

4.4.1 Obtention des sous-couches Ti

Deux campagnes ont été réalisées. La première lors d'un projet de recherche avec des étudiants de Master 1, Manon Gireau et Bastien Tolve Granier. Leur but était de réaliser des dépôts de titane en HPCS sur les éprouvettes de TA6V, puis de déposer l'HA par dessus avec le LPCS. Les sous-couches obtenues vont *a priori* être très denses et présenter assez peu de rugosité en surface, puisqu'elles sont obtenues par CS d'un matériau ductile, qui va donc bien se déformer.

Les images MEB de la poudre titane utilisée sont données sur la figure 4.16 (D_{50} voisin de $10,9 \mu\text{m}$).

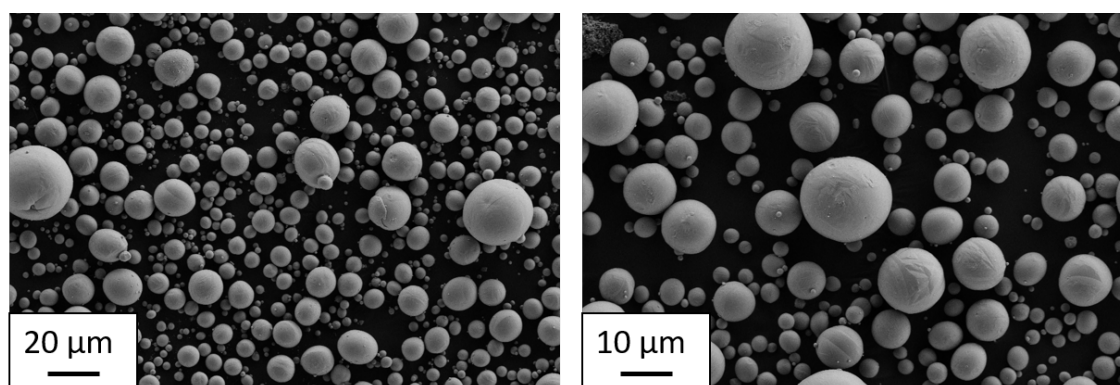


FIGURE 4.16 – Images MEB de la poudre Ti utilisée pour réaliser la sous-couche en haute pression

Les paramètres de tir utilisés pour obtenir ces sous-couches sont donnés dans le tableau 4.7. À noter que quelques essais ont été réalisés au préalable afin de valider ce choix de paramètres.

TABLEAU 4.7 – Paramètres de tir utilisés en HPCS pour réaliser la sous-couche Ti

Température	600°C
Pression	30 bar
Gaz porteur	4 $m.s^{-1}$
Rotation distributeur	3 RPM
Débit de poudre	40 $g.min^{-1}$
Vitesse de translation du robot	0,1 $m.s^{-1}$
Couche(s)	1
Pas	2 mm
Distance de tir	40 mm
Préparation du substrat	Sablage F36

La seconde campagne est effectuée sur des échantillons fournis par Médicoat spécifiquement pour cette étude. Il s'agit d'éprouvettes en TA6V avec un revêtement titane

réalisé par APS. Cette fois, les sous-couches obtenues sont censées posséder davantage de porosités.

Les principales mesures de rugosité pour ces deux types de substrat sont données dans le tableau 4.8, et sont bien fidèles aux attentes. En parallèle les images MEB de ces sous-couches (figure 4.17), montrent que les épaisseurs sont respectivement de 400 μm et de 40 μm environ. Par ailleurs, la différence de rugosité est là aussi facile à visualiser en surface.

TABLEAU 4.8 – Mesures de rugosité pour les sous-couches Ti obtenues par CS et APS

	Ra	Rz	Rq	Rp	Rt
Titane par CS	7,9 μm	40,5 μm	9,7 μm	22,1 μm	58,6 μm
Titane par APS	12,8 μm	66,7 μm	15,7 μm	35,6 μm	108,0 μm

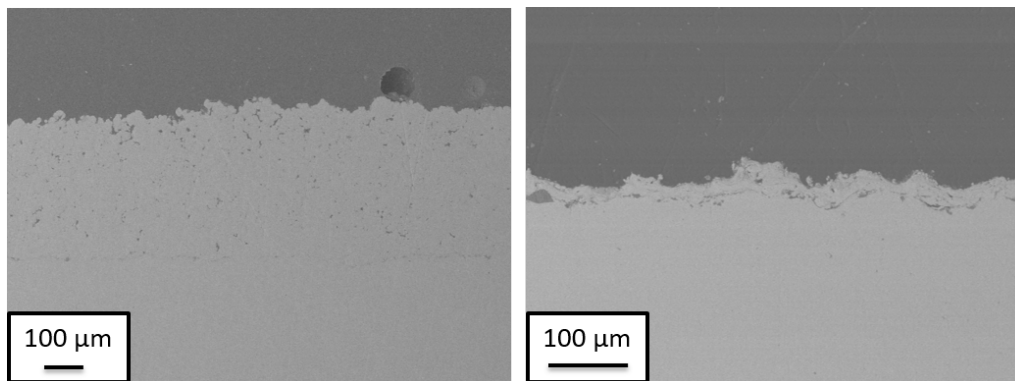


FIGURE 4.17 – Images MEB des sous-couches de titane obtenues par CS et APS

L'intérêt de ces échantillons en comparaison à du titane massif est de conserver les propriétés du TA6V qui sont meilleures que celles du titane pour des applications dans le domaine médical, notamment au niveau de la résistance mécanique et à l'usure. C'est pourquoi, il est seulement important pour ces travaux d'avoir du titane en surface, et pas nécessairement dans l'intégralité du volume.

Enfin, le second intérêt de ces études est de pouvoir comparer les sous-couches obtenues par CS et APS.

Dépôts obtenus sur sous-couches en CS

Plusieurs conditions ont été testées. Cependant, seuls les résultats les plus intéressants vont être présentés ici. Ils ont été obtenus avec les paramètres de tir donnés dans le tableau 4.9.

Les revêtements obtenus sont observés au MEB (figure 4.18).

Une croissance du dépôt entre la première et la deuxième couche est bien visible, et ce pourtant sans modification du pas ou de la distance de tir. Les épaisseurs sont sensiblement du même ordre de grandeur que sur TA6V, dépassant la centaine de microns pour H et H_700_24. Le nombre de fissures est également assez faible. Cependant, pour H_900_24, les résultats obtenus sont encore un peu décevants avec certaines zones de l'échantillon encore une fois à peine recouvertes.

TABLEAU 4.9 – Paramètres de tir utilisés en LPCS les dépôts d'HA sur titane

Température	400°C
Gaz procédé	400 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Distance de tir	50 mm
Pas	4 mm
Préparation du substrat	Sous-couche titane

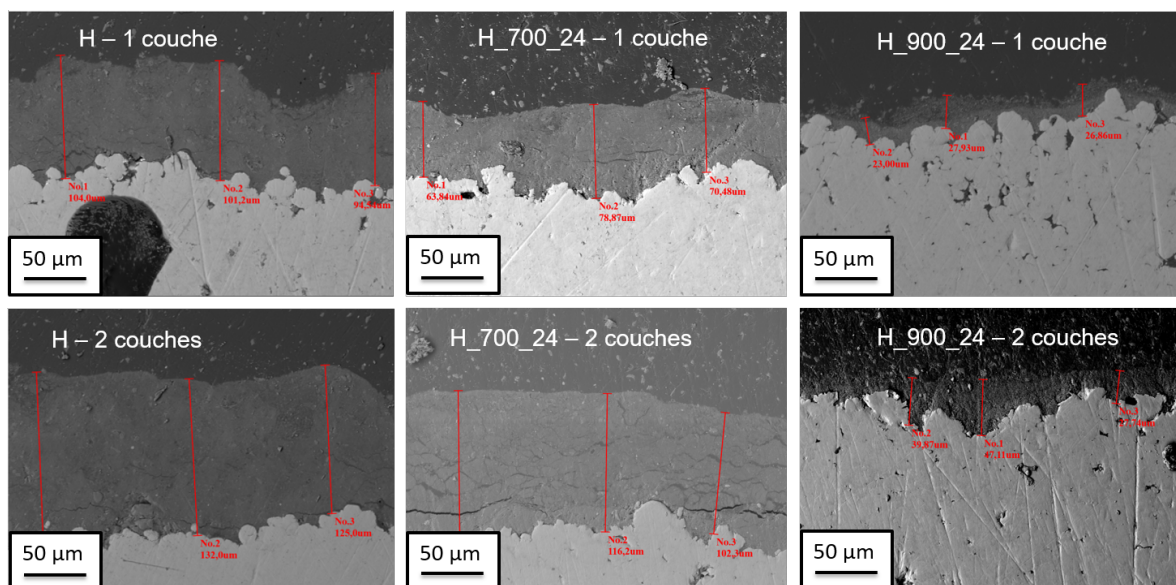


FIGURE 4.18 – Dépôts HA obtenus sur sous-couche Ti déposée en CS

Dépôts obtenus sur sous-couches en APS

Les paramètres de tirs utilisés sont donnés dans le tableau 4.10.

À ces paramètres de tir est bien sûr associée une cinématique du robot, adaptée cette fois-ci à partir des campagnes précédentes d'optimisation du pas et de la distance. 6 conditions de tir différentes sont testées, dans le but d'avoir une étude la plus rigoureuse possible sur ces substrats. Les différentes conditions sont données dans le tableau 4.11.

Les conditions 4, 5 et 6 suffiraient si les résultats étaient parfaitement répétables, puisqu'elles correspondent aux optimisations de la partie précédente. Cependant, les conditions 1, 2 et 3 ont été finalement rajoutées afin de vérifier ce qui se passe lors d'un seul passage et sans modifier la distance de tir entre les deux passes.

Les résultats obtenus lors de cette campagne sont donnés respectivement pour H, H_700_24 et H_900_24 en figures 4.19, 4.20, et 4.21.

À noter que pour H, les échantillons 2 et 5 ont été endommagés lors de la découpe à la micro-tronçonneuse (disque diamant tordu, puis échantillons coupé avec un disque SiC, ce qui a pu causer des échauffements). Aussi l'interface du numéro 5 est extrêmement endommagée et pas vraiment exploitable. Pour le numéro 2, c'est encore pire, puisque le dépôt a été complètement pulvérisé. Aucune observation n'est donc possible.

Pour H, les résultats sont somme toute assez décevants. Un dépôt présentant peu de

TABLEAU 4.10 – Paramètres de tir utilisés en LPCS pour les dépôts d’HA sur titane (sous-couche APS)

Température	400°C
Gaz procédé	400 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Préparation du substrat	Sous-couche titane

TABLEAU 4.11 – Conditions de tir utilisées avec le LPCS pour les dépôts sur sous-couche titane (déposée en APS)

	Pas	Distance de tir	Couches
Condition 1	2 mm	50 mm	1
Condition 2	4 mm	50 mm	1
Condition 3	2 → 4 mm	50 mm x2	2
Condition 4	2 → 4 mm	50 → 60 mm	2
Condition 5	2 → 4 mm	50 → 70 mm	2
Condition 6	6 mm	50 mm	4

fissures et qui recouvre la totalité de la surface est bien présent. Cependant, l’épaisseur est de manière générale légèrement plus faible que sur la sous-couche Ti précédente. Cela peut s’expliquer par une interruption de l’expérience due à une obturation de la buse par la poudre. Dans chaque cas, lorsque le bouchon a eu lieu, l’expérimentation a été arrêtée afin de nettoyer la buse, puis elle a été redémarrée. Cependant, ce sont des sources de défauts potentiels pour le revêtement.

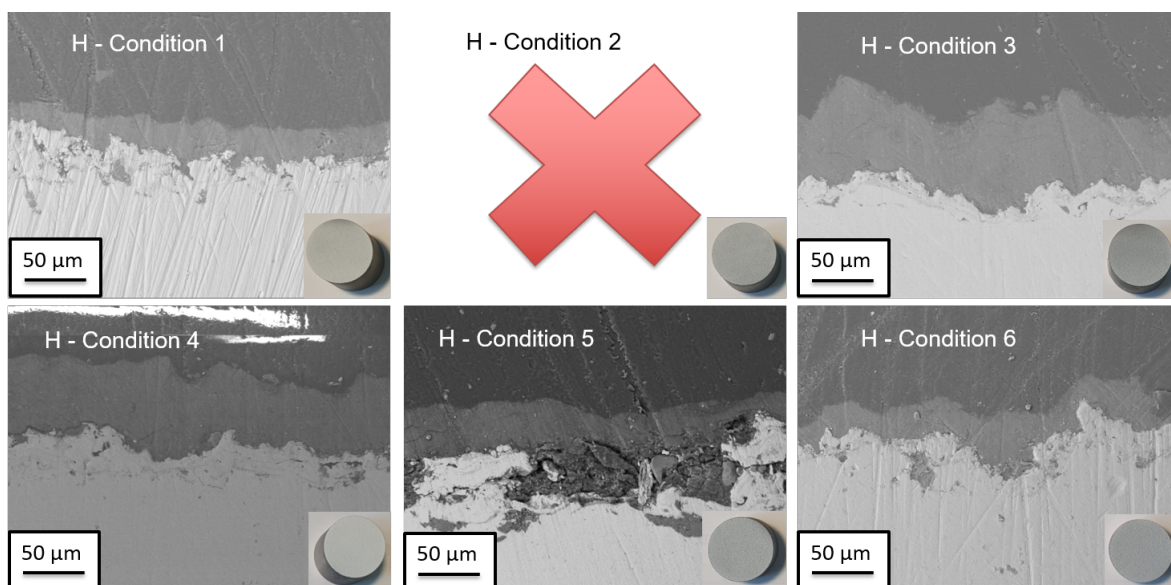


FIGURE 4.19 – Dépôts obtenus avec la poudre H sur sous-couche Ti déposée en APS

Le dépôt obtenu en croisant le pas (condition 6), est lui aussi assez décevant : il pré-

sente certes une bonne homogénéité, mais son épaisseur reste assez faible. Les points positifs sont les suivants :

- Il y a bien croissance du dépôt entre la première couche (condition 1) et la seconde (conditions 3, 4 et 5). Ceci est dû en partie à l'augmentation du pas et/ou de la distance entre les deux couches ;
- L'accroche semble bien meilleure que sur TA6V.

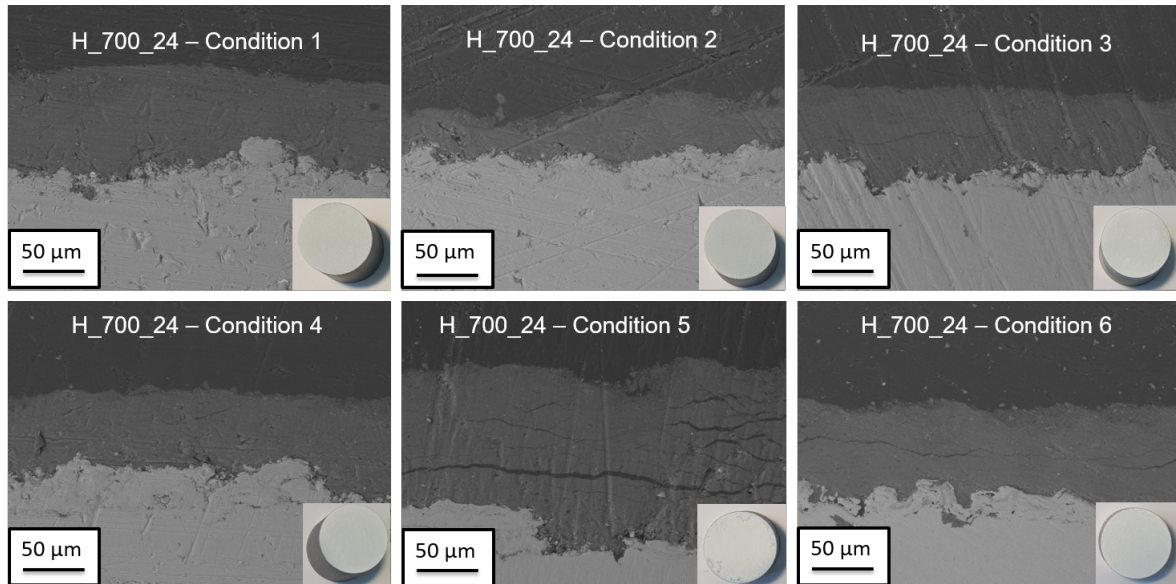


FIGURE 4.20 – Dépôts obtenus avec la poudre H_700_24 sur sous-couche Ti déposée en APS

Pour H_700_24 (figure 4.20), de manière générale, les résultats sont plutôt bons, puisque les dépôts obtenus sont assez homogènes avec une épaisseur souvent proche de la centaine de microns. Cette fois-ci cependant, aucune croissance observée entre la première et la seconde couche, puisque dès la première, la couche était dense et épaisse.

C'est le genre de résultat qui est difficile à exploiter puisque la tendance est complètement différente de celles habituelles.

Enfin, en croisant le pas (condition 6), cette fois, il y a bien une épaisseur intéressante, en comparaison avec la condition 6 pour H.

Pour H_900_24 (figure 4.21), pas de bouchon pendant le tir, du fait d'un écoulement légèrement meilleur. Ce qui a en revanche été observé, c'est que lors du tir, le résultat obtenu est davantage un saupoudrage qu'un dépôt. La poudre a tendance à se déposer davantage en périphérie du jet qu'au centre. En résumé, la poudre se dépose partout sur l'échantillon, mais s'enlève lorsque le pistolet passe au-dessus. Cela se retrouve dans les images MEB, puisque quelle que soit la condition, le dépôt obtenu est très fin et l'adhérence assez faible.

Ici, les résultats sont encore très proches de ceux obtenus sur TA6V, et il n'y a donc pas encore de réelle amélioration.

Il n'y a pas non plus de montée en épaisseur y compris avec la succession de couches.

4.4.2 Conclusions sur les sous-couches titane

En projection thermique, réaliser des sous-couches est un procédé finalement très utilisé, quelle que soit la technique de projection ou le matériau déposé. Cela peut permettre par exemple d'éviter les fissures lors du refroidissement si le substrat et la matériau

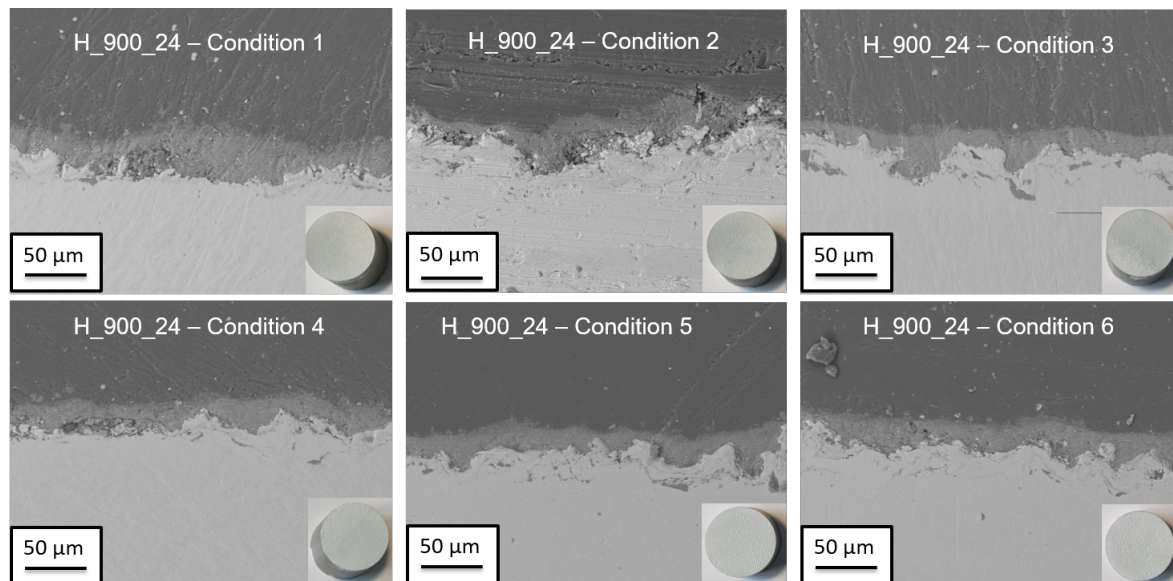


FIGURE 4.21 – Dépôts obtenus avec la poudre H_900_24 sur sous-couche Ti déposée en APS

déposé ont des coefficients de dilatation trop différents. Une sous-couche avec un coefficient de dilatation intermédiaire sera alors très intéressante.

Ici, la sous-couche en titane a pour vocation de se déformer plus facilement que le TA6V et donc de favoriser l’ancrage des premières particules. Les résultats sont de manière générale sensiblement meilleurs que sur TA6V, mais malgré tout, il est difficile de formuler des hypothèses robustes au sujet de cette amélioration. Il s’agit simplement de constats visuels en termes d’épaisseur, de nombre et taille de fissures, ou encore d’adhérence à l’interface.

D’autres pistes pourraient être exploitées avec les sous-couches titane (modulation de l’épaisseur de la sous-couche, du pas, de la distance de tir), mais finalement, il s’agit peut-être d’un matériau trop proche du TA6V pour que les différences observées soient réellement significatives.

Aussi, pour la suite d’autres matériaux vont être testés, et en particulier des matériaux possédant des propriétés complètement différentes, notamment en termes de dureté et donc d’élasticité.

4.5 Projection d’hydroxyapatite sur PEEK

Suite aux résultats de toutes ces campagnes, il semble difficile de continuer à améliorer les résultats en continuant de travailler avec un substrat en titane ou alliage titane.

Aussi, la seule contrainte conservée quant aux choix du substrat sera sa biocompatibilité. L’idée est alors de travailler avec un matériau bien moins dur que le TA6V, et en l’occurrence, il s’agit du PolyEtherEtherKetone (PEEK). Il s’agit d’un matériau polymère, et il est alors attendu que lors de l’impact, les particules s’incrusteront dans le matériau, permettant le dépôt de la première couche de particules.

Des indentations Vickers ont été réalisées sur les deux matériaux, et un facteur 20 a été déterminé entre le TA6V et le PEEK, puisque l’on passe de 350 HV à 20 HV respectivement.

Les premiers essais vont avoir lieu sur PEEK massif.

4.5.1 PEEK massif

Pour les premiers essais, des échantillons de PEEK massifs ont été découpés dans un barreau. L'idée avant de réaliser des sous-couches est de déterminer si l'adhérence HA sur PEEK est possible et/ou de qualité.

Pour cela, c'est cette fois la poudre H_700_24 qui va être utilisée. En effet, la poudre H se dépose déjà très bien sur TA6V ou titane, donc ce n'est pas forcément un bon indicateur pour les autres poudres. En opposition, H_900_24 donne des résultats trop peu qualitatifs pour s'en servir de base d'étude.

Les paramètres de tir pour cette campagne sont donnés dans le tableau 4.12. Ce sont les mêmes que sur les autres types de substrat, même si les duretés ne sont pas du tout comparables. L'idée est dans un premier temps d'avoir une comparaison à conditions de tir égales. Seule la distance de tir est modifiée, afin de vérifier s'il est préférable d'être proche ou éloigné du substrat.

À noter enfin que les paramètres de sablage ont été choisis afin d'obtenir des valeurs de rugosité équivalentes à celles des substrats en TA6V.

TABLEAU 4.12 – Paramètres de tir utilisés en LPCS pour les dépôts sur PEEK massif

Température	400°C
Gaz procédé	400 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Distance de tir	30 - 50 - 70 mm
Pas	4 mm
Préparation du substrat	Sablage F36

Les résultats obtenus sont donnés en figure 4.22.

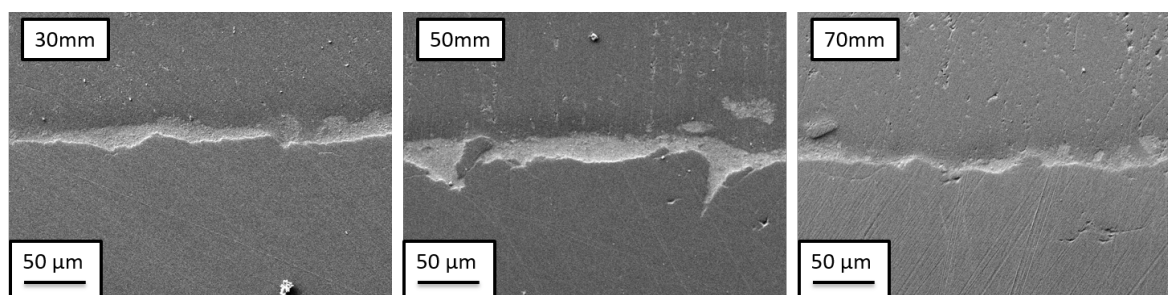


FIGURE 4.22 – Dépôts obtenus avec H_700_24 sur PEEK massif

Les résultats obtenus sur PEEK massif ne sont pas vraiment concluants, et ce quelle que soit la distance de tir. À choisir, cela semble un peu meilleur à 50 mm mais pas de manière significative. La surface des échantillons n'étant pas érodée, c'est donc que les granules d'HA ont tendance à rebondir et ne s'incruster pas spécialement à l'intérieur du PEEK. La réponse de celui-ci est probablement trop élastique.

Dans le cas de sous-couches PEEK déposées sur du TA6V, le même problème ne se produira pas forcément, puisque le PEEK en sous-couche n'aura pas les mêmes propriétés

que du PEEK massif. Ainsi, la réponse élastique devrait être moins importante. Aussi, il sera également important de bien maîtriser l'épaisseur des sous-couches produites.

Dans ces travaux, les expériences sur PEEK massif ne seront pas reproduites, mais dans l'optique de continuer, une solution d'amélioration pourrait être de préchauffer le substrat, afin de faciliter l'accroche de la première couche. Le flux de gaz n'étant pas suffisant en CS, utiliser un chalumeau comme équipement complémentaire pourrait être envisageable.

4.5.2 Dépôt d'une sous-couche PEEK sur le TA6V

Le dépôt d'HA sur PEEK massif n'ayant pas été concluant, des sous-couches vont désormais être réalisées sur les substrats en TA6V. L'avantage des sous-couches est qu'il sera plus facile de modifier leurs propriétés de manière à ce qu'elles soient adaptées au dépôt d'HA.

Dépôt de la sous-couche

La poudre utilisée est fournie par la compagnie Solvay, de référence KT-880 FP ($D_{50} = 30 \mu\text{m}$), dont les images MEB sont données en figure 4.23.

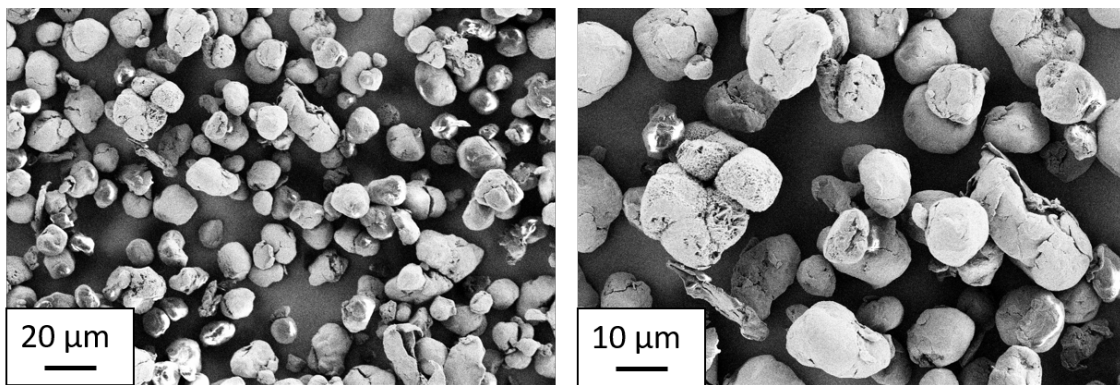


FIGURE 4.23 – Images MEB de la poudre PEEK utilisée pour réaliser les sous-couches

Des essais ont d'abord été réalisés en CS, mais les résultats obtenus ne sont pas convaincants. Le PEEK a notamment fondu en partie dans la buse, la colmatant complètement. La température utilisée n'était pourtant pas très élevée, mais suffisante pour que le PEEK fonde s'il mettait trop de temps à traverser la buse. Cela n'aurait pas dû être le cas, mais quelques granules ont commencé à se piéger dans les rayures internes de la buse, et ont donc fondu en restant trop longtemps à l'intérieur. Cela a ensuite empêché les granules suivants de passer aisément, les faisant fondre eux aussi, et ainsi de suite.

Ainsi, il a été décidé de réaliser les sous-couches plutôt en APS et en projection flamme (noté FS pour la suite du manuscrit). Ces technologies sont d'autant plus adaptées qu'elles permettront aux sous-couches d'avoir une rugosité de surface proche de la dizaine de microns, ainsi que des porosités, ce qui devrait faciliter le futur dépôt de céramique.

Les deux technologies ont été décrites rapidement dans le Chapitre II. Ce paragraphe va avoir pour but de présenter les sous-couches obtenues avec ces deux équipements. Les paramètres de tir utilisés sont donnés dans le tableau 4.13, et ont été choisis selon des campagnes réalisées par des ingénieurs de l'IRCER lors d'autres études. Les images en microscopie optique sont données sur la figure 4.24. Les images n'ont pas été faites au MEB, car il est presque impossible de différencier la résine du PEEK. Enfin, le diagramme

de DRX qui permet la comparaison entre la poudre initiale, du PEEK massif, et les sous-couches réalisées, ainsi que les valeurs de rugosité des sous-couches, sont donnés respectivement en figure 4.25 et tableau 4.14.

TABLEAU 4.13 – Paramètres de tir utilisés en FS et APS pour obtenir les sous-couches PEEK sur TA6V

	FS	APS
Courant	/	300 A
Débit oxygène	19 L.min ⁻¹	/
Débit acétylène	6 L.min ⁻¹	/
Débit gaz de gainage (Ar)	10 L.min ⁻¹	/
Débit argon	/	100 L.min ⁻¹
Débit de poudre	21 g.min ⁻¹	4,1 g.min ⁻¹
Vitesse du robot	0,15 m.s ⁻¹	0,5 m.s ⁻¹
Distance de tir	140 mm	80 mm
Nombre de couches	1	4
Pas	5 mm	
Préparation du substrat	Sablage F36	

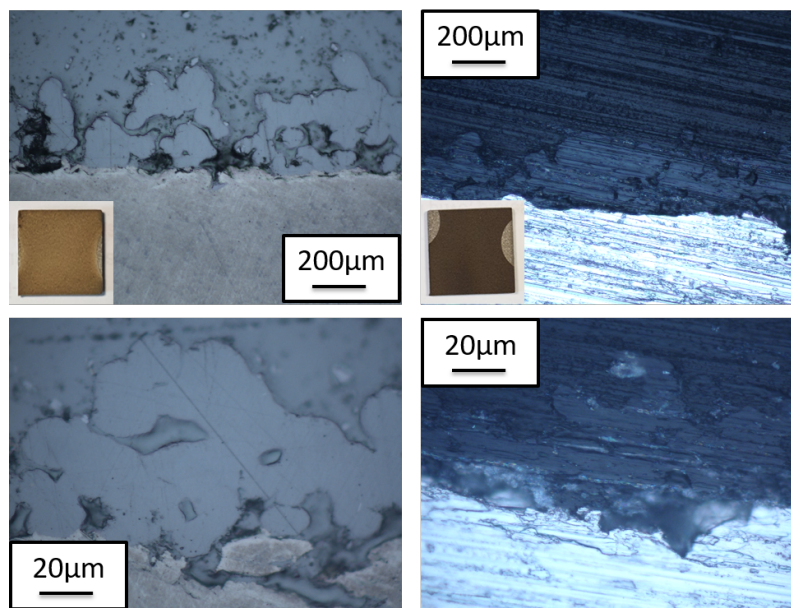


FIGURE 4.24 – Images en microscopie optique des sous-couches PEEK en FS et APS

De l'ensemble de ces analyses plusieurs constats peuvent être effectués :

- L'épaisseur de dépôt est respectivement de 50 µm et supérieure à 100 µm, pour l'APS et le FS.
- Les échantillons n'ont pas la même couleur. En FS, ils sont marrons et en APS noirs (présence supposée de carbone). Cela signifie qu'ils ont davantage chauffé en plasma. Cela se traduit d'ailleurs sur le diagramme DRX, puisque le PEEK obtenu en APS est bien plus amorphe que celui issu du FS.

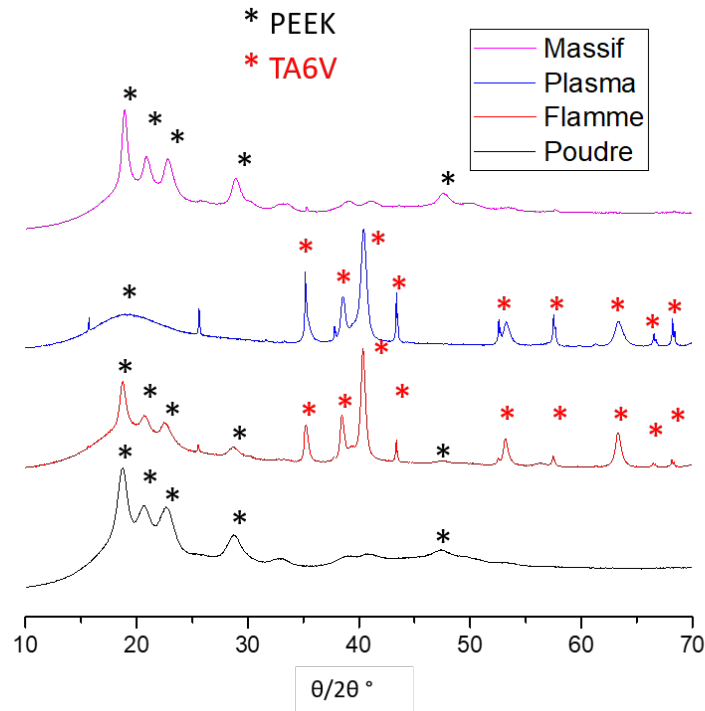


FIGURE 4.25 – Comparaison en DRX de la poudre de PEEK à ses dépôts FS, APS et au massif

TABLEAU 4.14 – Paramètres de rugosité mesurés sur les sous-couche PEEK FS et APS

	FS	APS
Ra	11,8 μm	8,7 μm
Rz	62,0 μm	47,9 μm
Rq	14,5 μm	10,7 μm
Rp	32,5 μm	25,2 μm
Rt	87,9 μm	66,6 μm

- En continuant d'étudier le diagramme, il s'avère que deux espèces apparaissent sur les courbes correspondant aux sous-couches. La deuxième est en réalité le substrat, qui traduit une présence de porosité élevée (dans le cas du FS) et un dépôt pas complètement homogène, mais aussi bien moins épais (dans le cas de l'APS). Ces constats sont vérifiables sur les images MEB.

Ainsi, suite à ces analyses, il semble raisonnable de penser que les sous-couches faites en FS sont plus adaptées que celles faites en APS (du moins pour cette application). En effet, elles possèdent davantage de porosité et de rugosité en surface, ce qui va faciliter l'ancrage et le tassement des particules. Elles sont également légèrement plus épaisses, ce qui devrait permettre d'avoir une réponse élastique à l'impact adaptée, avant de s'appuyer sur la rigidité du TA6V, pour ne pas faire rebondir tous les granules d'HA.

Dépôt d'HA sur sous-couche PEEK

Pour réaliser les dépôts d'HA, les mêmes paramètres que précédemment sont utilisés et sont donnés dans le tableau 4.15. 3 conditions sont réalisées pour chacune des

poudres :

- Condition a : une seule couche avec un pas de 2 mm et une distance de tir de 50 mm.
- Condition b : une seule couche avec un pas de 4 mm et une distance de tir de 50 mm.
- Condition c : deux couches, la première avec un pas de 2 mm et une distance de tir de 50 mm, la deuxième avec un pas de 4 mm et une distance de tir de 60 mm.

La condition (c) est la condition cible, d'après les optimisations précédentes (augmentation du pas et de la distance entre les couches). Cependant, afin de bien maîtriser le processus, les conditions (a) et (b) permettent de vérifier ce qui se passe lors du dépôt de chacune des deux couches de la condition (c), indépendamment.

TABLEAU 4.15 – Paramètres de tir utilisés en LPCS pour les dépôts d'HA sur sous-couche PEEK

Température	400°C
Gaz procédé	400 L.min ⁻¹
Gaz porteur	30 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Distance de tir	50 - 60 mm
Pas	2 - 4 mm
Préparation du substrat	sous-couche PEEK FS ou APS / TA6V sablé F36

Dans un premier temps, une comparaison pour H (la poudre qui se dépose le mieux) est présentée sur la figure 4.26, entre les dépôts d'HA sur sous-couche FS et sous-couche APS.

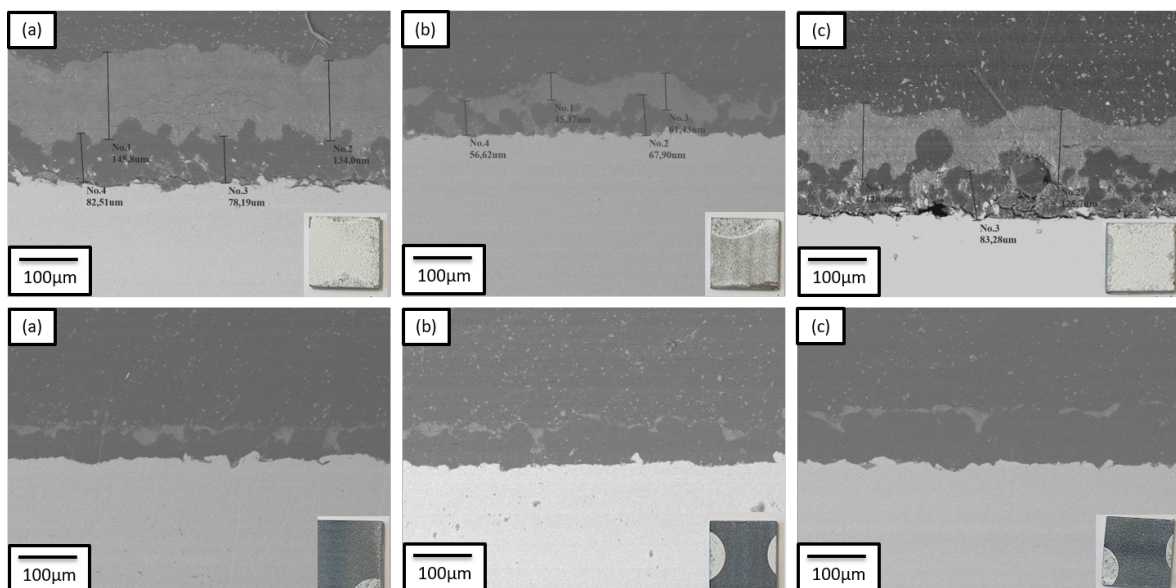


FIGURE 4.26 – Comparaison des dépôts d'HA obtenus sur sous-couche PEEK réalisées par FS (haut) et APS (bas), (a), (b) et (c) correspondant aux conditions de tir (cf début de section)

Les dépôts d'HA sont presque inexistants sur la sous-couche obtenue en APS. Cela pouvait déjà se voir sur les échantillons avant de les observer au MEB. Plusieurs explications peuvent être données :

- La rugosité de surface a son rôle à jouer, puisqu'elle est plus faible que celle obtenue en FS. Cependant, ce n'est pas le seul phénomène responsable du manque d'adhérence, car les valeurs sont proches de celles lors des dépôts sur TA6V, qui fonctionnaient plutôt bien pour cette poudre. Il est d'ailleurs possible de constater que l'HA adhère plutôt bien sur les côtés de chaque échantillon où la sous-couche PEEK n'a pas été déposée. En effet, il s'agit de l'emplacement des rondelles qui maintenaient les échantillons lors de l'APS.
- En APS, les sous-couches obtenues sont également plus amorphes et davantage carbonisées. Ces deux caractéristiques doivent jouer un rôle particulier dans la non-adhérence des particules d'HA. En effet, les particules vont avoir plus de difficulté à adhérer mécaniquement sur ce type de surface et vont donc plus facilement rebondir.

À la vue de ces résultats, ceux obtenus pour H_700_24 et H_900_24 étant équivalents, ils ne seront pas présentés.

Pour la suite de cette partie, une focalisation sera faite sur les résultats obtenus sur sous-couche par FS. Pour plus de clarté, ils seront à chaque fois comparés aux mêmes résultats obtenus sur TA6V (éprouvettes issues de la même campagne pour éviter les erreurs de répétabilité). Les images MEB sont présentées sur les figures 4.27, 4.28 et 4.29.

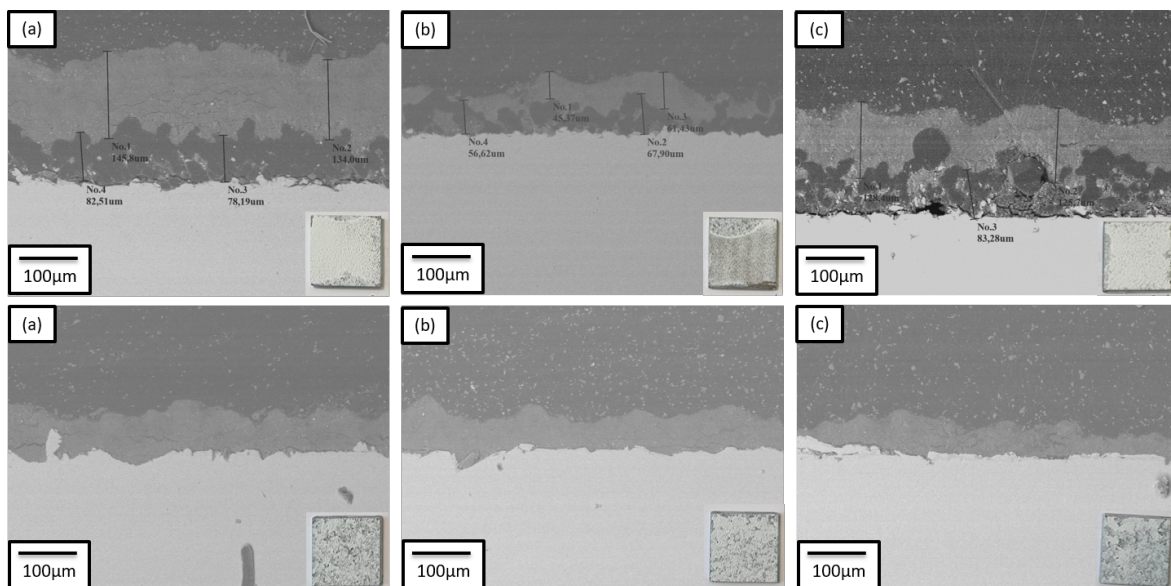


FIGURE 4.27 – Comparaison des dépôts d'HA obtenus sur sous-couche PEEK réalisées en FS (en haut) et sur TA6V (en bas), (a), (b) et (c) correspondant aux conditions de tir (*cf* début de section)

Pour H, la sous-couche PEEK n'améliore pas vraiment les dépôts obtenus. En effet, quelle que soit la condition, les résultats sur PEEK et sur TA6V sont assez similaires. En apparence, le revêtement semble tout de même visuellement de meilleure qualité lorsque la sous-couche est présente (moins de grenailage).

En réalité, l'observation importante n'est pas au niveau de l'épaisseur ou du nombre de fissures. Il faut comparer la réaction de la sous-couche selon chaque condition. Pour (a) et (b), où une seule couche est déposée, la sous-couche encaisse relativement bien le choc mais est quand même légèrement compactée. En revanche, pour la condition (c),

la sous-couche est complètement écrasée par la succession d'impacts de la poudre H. Cela signifie que pour cette poudre, il ne faut pas effectuer plusieurs passes, sous peine de complètement détruire la sous-couche et donc de ruiner son adhérence au TA6V.

Les résultats concernant H_700_24 et H_900_24 peuvent être traités ensemble. En effet, l'HA se comporte de la même manière dans les deux cas. Ici, même chose que pour H, pas de réelle croissance en épaisseur grâce à la sous-couche de PEEK.

Cependant, encore une fois, c'est le comportement de la sous-couche qui attire l'attention. Cette fois, quelle que soit la condition, il n'y a pas de compaction, ni même d'écrasement, y compris pour la condition (c) avec deux couches. Au contraire, les deux poudres d'HA viennent complètement combler les cavités laissées par les porosités de la sous-couche PEEK, donnant une sorte de revêtement hybride complètement dense.

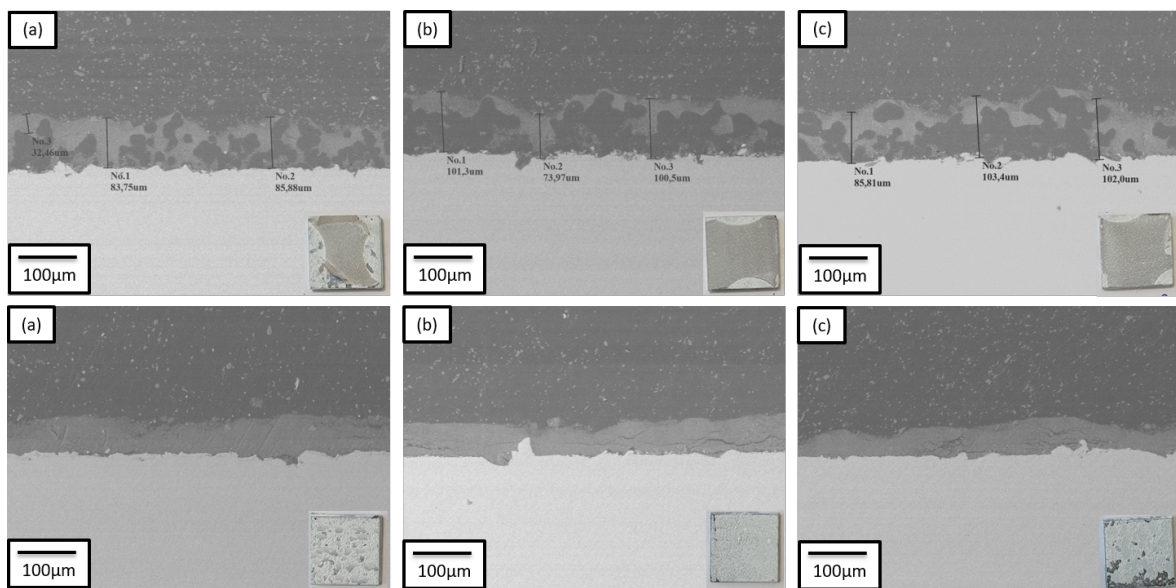


FIGURE 4.28 – Comparaison des dépôts d'H_700_24 obtenus sur sous-couche PEEK réalisées en FS (en haut) et sur TA6V (en bas), (a), (b) et (c) correspondant aux conditions de tir (cf début de section)

Plusieurs points sont alors remarquables :

- Ici, s'il n'y a pas d'écrasement de la sous-couche, c'est parce que le rendement de dépôt est mauvais. En effet, lors de la projection, il était possible de voir que pour ces deux poudres, un nuage de poudre se formait aux alentours du substrat. Cela signifie qu'en réalité, la très grande majorité des granules rebondissent sur le substrat sans y adhérer, donnant un rendement de dépôt très faible. Le rendement n'est pas très bon non plus dans le cas de H, mais suffisamment bon pour adhérer davantage et donc endommager la sous-couche par des impacts successifs.
- Ce revêtement est certes "hybride", mais il permet d'obtenir plus d'une centaine de microns d'épaisseur pour la première fois pour la poudre H_900_24. De plus, cette fois, la porosité obtenue dans la sous-couche était complètement aléatoire, et on peut alors imaginer qu'il soit possible de la contrôler et donc de préparer la sous-couche de manière à pouvoir ensuite accueillir la poudre d'HA.
- Enfin, cette densité proche de 100% est très intéressante, puisqu'elle montre que les granules vont rebondir dans le fond des cavités avant d'aller se compacter dans tous les recoins disponibles, même ceux qui semblent inaccessibles, et ce sans endommager la sous-couche.

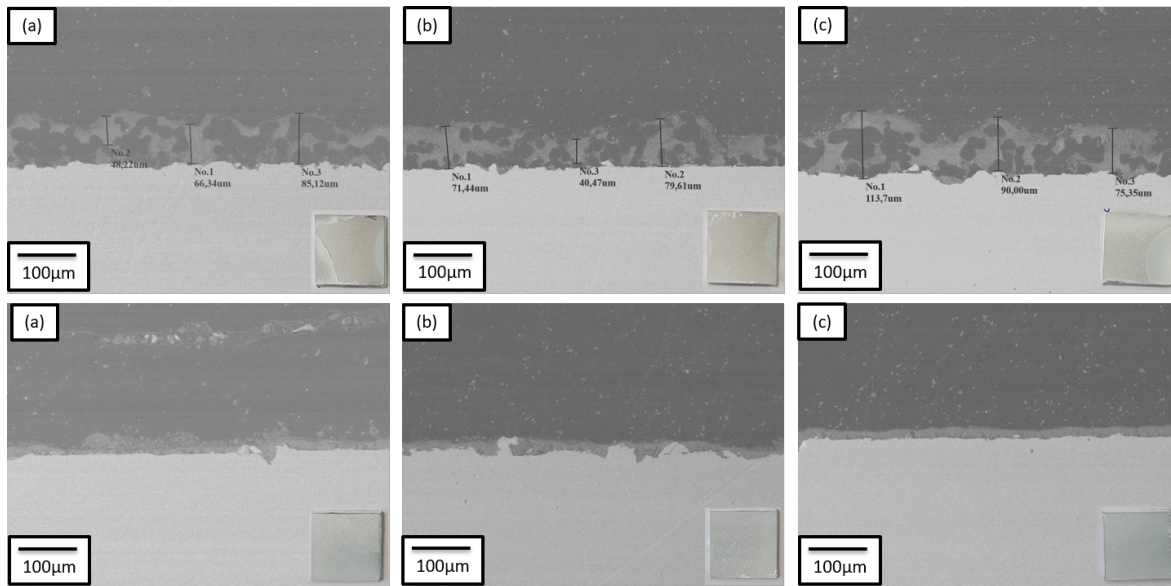


FIGURE 4.29 – Comparaison des dépôts d’H_900_24 obtenus sur sous-couche PEEK réalisées en FS (en haut) et sur TA6V (en bas), (a), (b) et (c) correspondant aux conditions de tir (*cf* début de section)

4.5.3 Conclusion sur les travaux HA - PEEK

En résumé, les travaux réalisés sur PEEK massif ne sont pas vraiment pertinents. En effet, les particules rebondissent et n’arrivent pas à s’incruster à l’intérieur du substrat afin de former une couche. Par ailleurs, les propriétés mécaniques du PEEK ne sont pas assez adaptées pour que ce matériau soit utilisé seul dans le cas du biomédical. Il est en particulier bien trop léger et mécaniquement faible.

Pour ce qui est des sous-couches réalisées, seules celles obtenues par FS ont donné des résultats satisfaisants. C’est dû en partie à sa rugosité de surface plus élevée, son nombre plus grand de porosité, et au fait que le PEEK a moins subi d’échauffement durant le procédé de projection.

Pour H, la réalisation de sous-couche n’est pas forcément pertinente, puisque cela rajoute une étape alors que des dépôts épais et sans fissures peuvent déjà être obtenus. Pour H_700_24, la pertinence est limitée pour les mêmes raisons, puisque dans certaines conditions et notamment avec une optimisation du pas et de la distance, des dépôts proches de la centaine de microns étaient aussi obtenus.

Cela devient intéressant de réaliser une sous-couche pour la poudre H_900_24. En effet, ici, le revêtement obtenu n’est certes pas uniquement composé d’HA, mais il permet de faire un dépôt d’HA qui dépasse les 100 µm, en venant combler les porosités, ce qui est une première avec cette poudre.

En appliquant ce raisonnement, on peut alors imaginer pourquoi pas que ce procédé soit utilisé pour d’autres couples de matériaux difficiles de base à déposer par CS. D’autres céramiques par exemple comme la zircone ou l’alumine, pourraient alors être projetées via cette technique, avec dépôt d’une sous-couche poreuse adaptée au préalable.

4.6 Optimisation de la géométrie de la buse

4.6.1 Érosion de la buse

En basse pression, l'injection se fait obligatoirement dans le divergent. Aussi, celle-ci est radiale, ce qui oblige la poudre à effectuer un "virage" à 90°. Elle vient donc percuter la paroi interne de la buse créant une forte érosion et par la même occasion des irrégularités. Selon l'étude de Huang *et al.* [139], cet impact a lieu avec un angle de 30% en général. Petit à petit, l'érosion devenant de plus en plus importante, la poudre peut venir se bloquer dans les anfractuosités créées et ainsi créer des bouchons à l'intérieur de la buse, comme le démontre la figure 4.30.

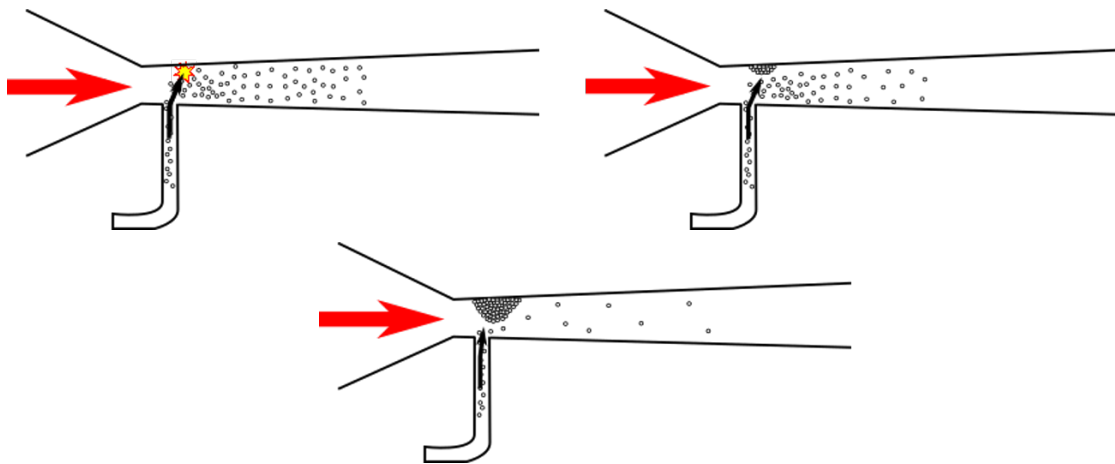


FIGURE 4.30 – Création d'un bouchon à l'intérieur de la buse en LPCS

4.6.2 Géométrie convergent-divergent

Le LPCS a été fourni avec une buse en deux parties comme le représente la figure 4.31.

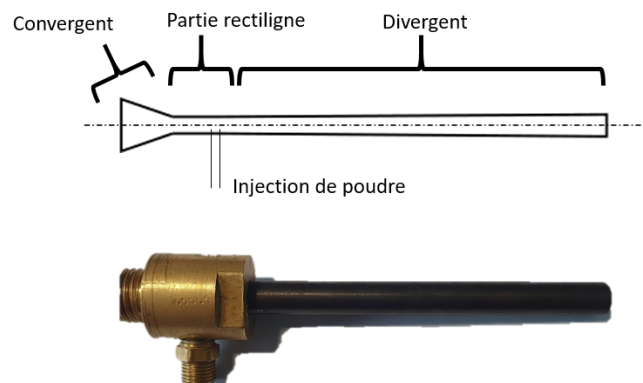


FIGURE 4.31 – Buse fournie avec le LPCS

Plusieurs problèmes se posent alors :

- Une tuyère de Laval n'est pas supposée avoir une partie rectiligne entre le convergent et le divergent. La géométrie optimale est de diverger directement après le col. D'un point de vue écoulement des fluides, l'accélération sera plus élevée avec une section qui diverge directement.
- Le matériau dans lequel est conçue la buse s'est érodé assez rapidement au contact des poudres céramiques. Cela a été renforcé par le fait que la poudre était injectée au tout début de la tuyère. Aussi, elle a pu très facilement attaquer le matériau.

Puisque le matériau de la buse s'est abîmé, il a été décidé plutôt que de commander des buses identiques, d'en fabriquer qui soient davantage adaptées à l'utilisation faite au laboratoire. La première optimisation consiste à supprimer la partie rectiligne entre le convergent et le divergent, afin de revenir sur une buse de type de Laval. La seconde est de modifier la position du point d'injection dans le divergent, comme dans un système basse pression classique. Cela va permettre également comme l'injection ne se déroule pas en tout début de la pièce, de limiter l'érosion du matériau.

La partie convergente a été conservée en laiton, car c'est un matériau très facile à usiner. Pour la seconde partie, c'est l'acier inox qui a été choisi, pour les mêmes raisons mais aussi son faible coût. En effet, un carbure aurait été plus intéressant mais cela a aussi un prix, et il est préférable de d'abord optimiser la géométrie avant de lancer la fabrication d'une pièce aussi coûteuse.

L'idée est de modifier progressivement la géométrie, tout en caractérisant les différences observées lors de ces changements, pour enfin tendre vers un modèle de buse optimal. Ce dernier pourra alors être commandé dans un matériau plus résistant et plus onéreux.

4.6.3 Injection de biais

Le problème principal reste finalement l'érosion créée à l'intérieur de la buse, et la solution n'est pas de modifier la position de l'injecteur ou la géométrie générale de la tuyère. Ce qui est gênant, c'est en réalité le "virage" que doivent prendre les granules lorsqu'ils sont injectés dans le gaz procédé au sein du divergent. L'idée est alors d'atténuer ce "virage". Pour cela, le système proposé consiste à incliner l'injecteur, permettant alors aux agglomérats de ne pas prendre un "virage" à 90°, mais plutôt proche de 45°. Ainsi, ceux-ci devraient plus facilement être entraînés dans le gaz procédé et moins aller éroder la paroi opposée de la buse. Nous passerions alors d'un écoulement des granules proche de la figure 4.30 à celui de la figure 4.32 ci-dessous.

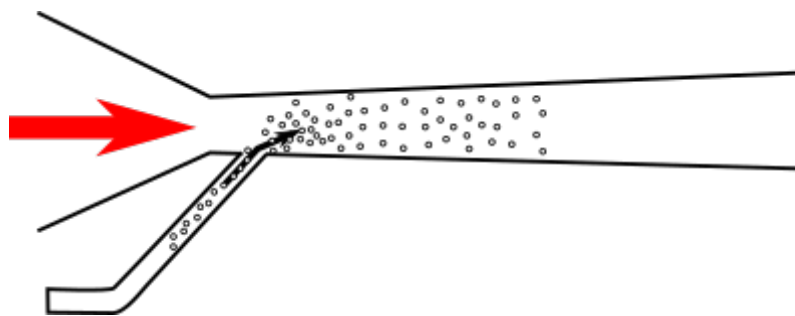


FIGURE 4.32 – Schéma de principe de l'injection de biais

Cependant, les expérimentations avec ce type d'injection n'ont pas pu être réalisées avant de rendre le manuscrit, à cause de problèmes techniques sur l'équipement basse pression. Elles pourront être le cadre de travaux futurs.

4.7 Résultats de la projection de zircon et d'yttrine

Si la grande majorité des travaux de cette thèse a été consacrée à l'HA, quelques campagnes d'essais ont aussi été réalisées avec les poudres de zircon ytrié et d'yttrine fournies par l'entreprise Nanoe.

Ces résultats sont tous issus d'expérimentations menées en basse pression, pendant l'encadrement du projet de recherche de Master de Sanaa Moutaouakil et Romain Delord.

Pour les deux poudres, il a été choisi d'utiliser des paramètres de tir proches de ceux utilisés pour l'HA, et de tester seulement plusieurs distances de tir, comme le montre le tableau 4.16. L'idée est d'étudier ce qu'il se passe lorsque l'on travaille à faible distance de tir.

TABEAU 4.16 – Paramètres de tir utilisés en LPCS pour les dépôts de ZrO_2 et Y_2O_3

Température	400°C
Gaz procédé	400 $L.min^{-1}$
Gaz porteur	40 $L.min^{-1}$
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 $m.s^{-1}$
Distance de tir	10 - 30 - 50 mm
Pas	4 mm
Préparation du substrat	TA6V sablé F36

4.7.1 Zircon ytrié

Les images MEB obtenues sont données en figure 4.33, et la comparaison de l'analyse chimique de la poudre et des dépôts en figure 4.34.

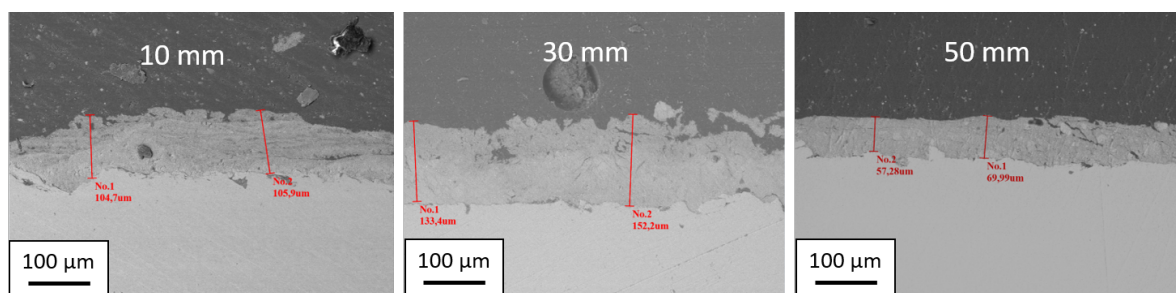


FIGURE 4.33 – Dépôts obtenus avec la poudre de zircon ytrié

Ces deux figures démontrent que dans chaque cas, un revêtement homogène et épais est obtenu. En effet, les images le prouvent localement, mais en DRX, seuls les pics de la zircon et de la zircon ytrié sont visibles, et pas ceux du substrat. En comparaison, dans le cas de l'HA, le substrat était souvent visible, et en particulier pour les poudres calcinées.

Ici, la distance de tir optimale n'est pas la même que pour l'HA. 30 mm semble être la condition qui fonctionne le mieux. Cependant, des essais complémentaires pourraient permettre de venir étoffer ces conclusions.

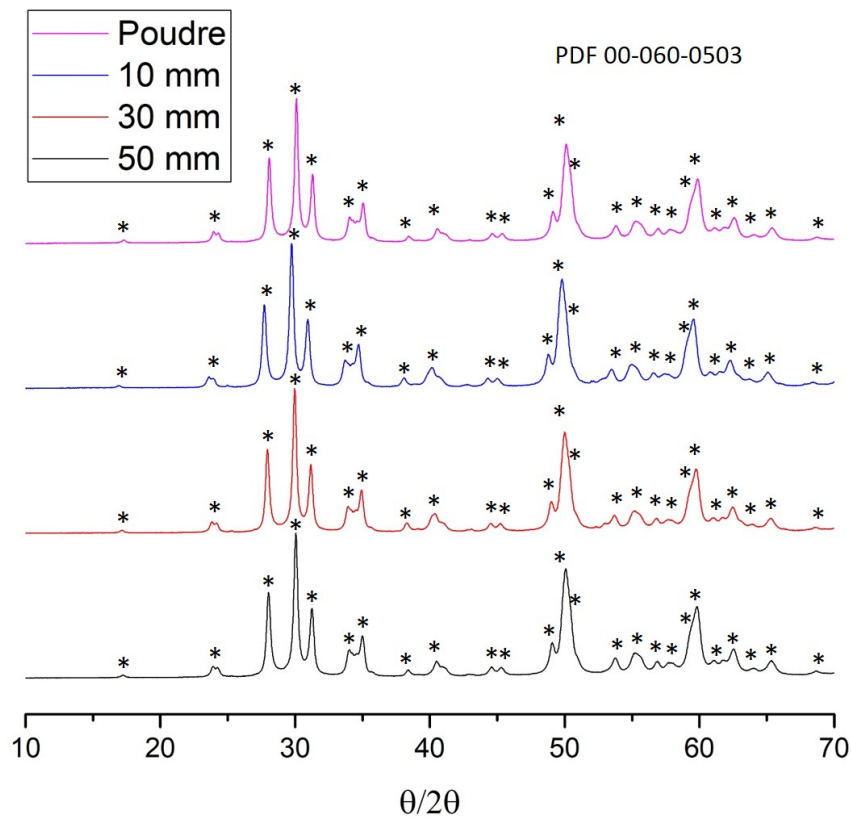


FIGURE 4.34 – Comparaison des diagrammes de DRX des dépôts obtenus avec la poudre de zircone yttrée

4.7.2 Yttrine

Les mêmes expériences ont été réalisées avec l'oxyde d'yttrium. Les images MEB obtenues sont données en figure 4.35. Cette fois, les diagramme de DRX n'ont pas été réalisés.

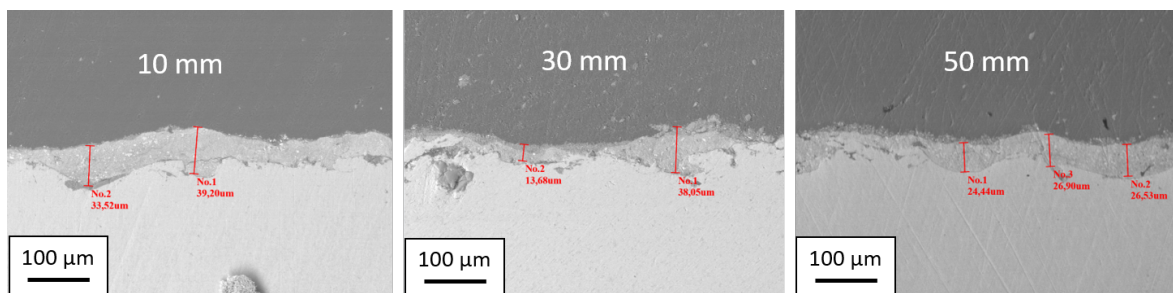


FIGURE 4.35 – Dépôts obtenus avec la poudre d'yttrine

Les résultats sont moins concluants qu'avec la zircone yttrée, mais cependant, des fines couches sont tout de même obtenues. Ici, on peut supposer que si la DRX avait été réalisée, le substrat serait apparu sur le diagramme. Les couches sont en effet peu homogènes en plus d'être peu épaisses, et ce quelle que soit la distance de tir.

4.7.3 Conclusions sur les dépôts d'autres poudres

Dans le cas de ces deux poudres, il est difficile d'émettre davantage de conclusions avec si peu de données. L'essentiel de ces expérimentations était simplement de démontrer la faisabilité de projeter d'autres matériaux céramiques que l'HA en basse pression. Cependant, afin d'obtenir des résultats de meilleure qualité, une optimisation des paramètres de tir, de la morphologie des poudres, et/ou du substrat sera là-aussi nécessaire.

Ces deux matériaux semblent dans tous les cas assez prometteurs pour une projection par CS. Aussi, en continuant les recherches sur ce sujet, des applications intéressantes pourraient être trouvées. Davantage de travaux ont été réalisés dans cette optique dans le cadre des travaux de thèse de Geoffrey Céleste.

4.8 Conclusions

Au cours de ce chapitre les résultats des différentes campagnes de projection réalisés pendant ces travaux de thèse ont été présentés.

Les premiers résultats obtenus avec le CS haute pression sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus par Alberto Ion [51]. Déjà, pour H, après optimisation, il était alors possible d'obtenir un revêtement d'une centaine de microns d'épaisseur, avec peu de fissures.

Le passage au CS basse pression reste cependant un tournant dans ces travaux. En effet, les expérimentations qui ont été effectuées dans tous les cas en dessous de 5 bar ont permis de travailler à une température de préchauffage du gaz plus élevée dans des conditions expérimentales optimales.

L'optimisation paramétrique s'est surtout focalisée au niveau de la cinématique du robot avec cet équipement : de manière générale, il est préférable d'augmenter la distance de tir et le pas du robot après le dépôt de la première couche. En effet, comme la projection n'a plus directement lieu sur le substrat en TA6V mais bien sur une première couche d'HA, il convient de réduire la vitesse d'impact des granules pour garantir son intégrité.

Ces améliorations ont permis d'obtenir des résultats très encourageants avec la poudre H_700_24 puisque certains revêtements ont présenté des épaisseurs de l'ordre de la centaine de microns et avec peu de microfissures. Néanmoins, concernant la poudre H_900_24, ces conditions expérimentales optimales n'ont pas permis d'obtenir de dépôts viables, et ce à cause notamment de ses caractéristiques granulométriques et morphologiques particulières (nanoparticules de forme sphérique et de taille moyenne plus élevée, et donc plus difficiles à intriquer les unes dans les autres au moment de la projection).

Concernant les campagnes effectuées sur différents types de substrat (dont le titane pur), les propriétés des revêtements sont restées à peu près les mêmes que sur TA6V. Avec un substrat de PEEK massif, aucun dépôt intègre n'a pu être formé principalement à cause d'un effet rebond trop important des particules à sa surface. En revanche, la réalisation d'une sous-couche en PEEK par FS préalablement à la projection CS est une stratégie très prometteuse : en effet, la réduction de la rigidité du TA6V grâce au PEEK combinée à l'augmentation de la rugosité et de la porosité élevée de cette sous-couche garantissent un meilleur ancrage des particules d'hydroxyapatite pré-traitées thermiquement à 900°C. Les particules de poudre viennent en réalité remplir complètement les vides présents dans la microstructure du PEEK par compaction intense. Un dépôt "hybride" d'une centaine de microns est alors obtenu alors qu'aucun dépôt convenable n'avait pu être construit par CS avec cette poudre au cours des expérimentations précédentes. Ce résultat est probablement dû au très faible rendement de dépôt qui permet de ne pas retirer ni

endommager la sous-couche comme cela peut être le cas avec la poudre H.

Enfin, au cours de la dernière série de campagnes expérimentales, il a été démontré qu'au delà de l'hydroxyapatite, d'autres matériaux céramiques peuvent être déposés avec succès par projection CS : il s'agit de la zircone yttrée et de l'yttrine, les résultats étant légèrement meilleurs avec la zircone. Bien qu'il reste de nombreuses étapes d'optimisation à effectuer, la faisabilité expérimentale de tels revêtements a été prouvée.

En résumé, malgré le fait que les mécanismes de construction des dépôts de poudres céramiques ne soient encore que partiellement compris, il est pourtant possible de réaliser des revêtements intègres par projection CS.

À retenir

- *Concernant les expérimentations de projection CS avec de l'HA, le LPCS reste un dispositif plus adapté que le HPCS du fait des pressions de fonctionnement plus faibles*
- *Il est possible d'obtenir des revêtements d'HA épais par CS en optimisant les paramètres du procédé les plus influents comme le pas et la distance de tir entre les différentes couches*
- *La modification de la nature du substrat en diminuant sa rigidité est une stratégie prometteuse pour l'obtention de dépôts intègres*
- *Concernant l'HA, la réalisation préalable d'une sous-couche en PEEK très poreuse par FS facilite le dépôt des particules de poudre de morphologie sphéroïdale → À l'impact, celles-ci viennent alors combler par compaction la porosité de la sous-couche créant un dépôt "hybride" dense et de forte épaisseur*
- *D'autres poudres céramiques comme la zircone yttrée et l'yttrine peuvent elles aussi être projetées par CS et donner des revêtements intègres*

Chapitre 5

Le Cold Spray sous vide : analogie avec l'Aerosol Deposition

« Keep a weather eye on the horizon. »

Will Turner

Sommaire

5.1 Contexte	158
5.1.1 Intérêt de travailler sous vide	158
5.1.2 Description de l'équipement	158
5.1.3 Présentation des campagnes réalisées	159
5.2 Élaboration et observation des splats	160
5.3 Caractérisation des splats en coupes préparées au FIB	162
5.4 Mesures de vitesse	165
5.5 Comparaison des revêtements obtenus sous air et sous vide	167
5.5.1 Essais sur TA6V	167
5.5.2 Modification de la nature du substrat	173
5.6 Conclusions	177

5.1 Contexte

5.1.1 Intérêt de travailler sous vide

Dans le chapitre précédent, de nombreux paramètres ont été étudiés pour optimiser la réalisation de dépôts de poudres céramiques par CS (les paramètres de tir, ceux en lien avec la cinématique du robot ou encore les propriétés du substrat). Il a ainsi été démontré qu'il est possible d'augmenter l'épaisseur des dépôts, de diminuer le nombre de fissures ou d'améliorer l'adhérence. Cependant, si pour la poudre d'hydroxyapatite initiale (H) et après traitement à 700°C (H_700_24) l'optimisation de ces paramètres a été concluante, ce n'est pas le cas lorsque la poudre est pré-traitée à 900°C (H_900_24) : l'insertion d'une sous-couche de PEEK entre le substrat et le dépôt permet certes d'obtenir un dépôt plus épais, mais il présente une adhérence insuffisante. Dans ce chapitre, l'objectif est de réaliser un revêtement avec la poudre d'HA préalablement traitée à 900°C en s'affranchissant d'une sous-couche intermédiaire. La variation de la morphologie des particules de la poudre, de la nature du substrat ou encore des paramètres de tir n'étant pas pleinement satisfaisante en CS classique, la projection sous vide semble être une alternative prometteuse.

Dans le chapitre I, une analogie a été effectuée avec l'Aerosol Deposition Method (ADM) en termes de procédé et de mécanismes à l'impact. Pour rappel, en ADM, il est possible grâce au vide d'obtenir des couches minces de céramiques. Le vide réduit l'onde de choc en surface du substrat et permet ainsi à une proportion de granules d'impacter plus rapidement, en favorisant celles dont la taille est submicronique. Cela va grandement faciliter leur déformation et la formation du dépôt. Ainsi, l'objectif de ce dernier chapitre est donc d'adapter la technologie ADM au CS à l'instar du LVPS (Low Vacuum Plasma Spray) qui améliore les dépôts obtenus en APS.

Cela pourrait permettre de se rapprocher des conditions d'impact de l'ADM, avec une onde de choc limitée, tout en conservant des poudres dont la taille moyenne est de quelques dizaines de microns dans le but de réaliser des couches épaisses.

Les résultats concernent ici des expérimentations menées au Centre des Matériaux, à l'École des Mines de Paris.

5.1.2 Description de l'équipement

Le laboratoire IRCER n'est pas équipé d'une enceinte qui permet de travailler sous vide avec la technologie Cold Spray. C'est pourquoi ces expérimentations ont eu lieu au Centre des Matériaux à l'école des Mines.

L'ensemble du dispositif ainsi que le robot sont placés à l'intérieur d'une enceinte dont l'air ambiant est aspiré par un réseau de pompes à palettes jusqu'à atteindre un vide de 30 *mbar* tandis qu'en ADM, la chambre de dépôt se trouve à 0,5 *mbar*. Il s'agit d'un vide dynamique puisque l'équipement CS en fonctionnement occasionne une forte entrée de gaz dans l'enceinte.

L'enceinte disponible au Centre des Matériaux est une ancienne cabine adaptée pour le VPS (Vacuum Plasma Spray) et appelée traditionnellement Caps (figure 5.1).

Effectuer des dépôts sous vide n'est pas réellement contraignant : les substrats sont préalablement placés dans l'enceinte puis la cinématique du robot est enclenchée une fois le vide atteint. Ce sont en revanche des expérimentations chronophages puisqu'il faut environ 20 minutes pour faire le vide et une trentaine de minutes pour revenir à atmosphère ambiante. Aussi, les expérimentations à Paris ne se déroulant que sur une semaine, il a été essentiel de mettre une priorité sur les plus pertinentes à réaliser.



FIGURE 5.1 – Enceinte à atmosphère contrôlée du CDM

Toute la difficulté réside en réalité dans la mise en place des équipements de diagnostics comme les mesures de vitesse par exemple. En effet, ils ne ne sont pas tous fait pour fonctionner sous vide (présence de petits moteurs), et ceux-ci sont souvent reliés à des ordinateurs par liaison filaire. Aussi, pour effectuer ce type de mesures, un hublot de l'enceinte a été démonté et remplacé par une plaque en bois percée pour laisser passer les différents câbles. Les trous ont été scellés avec du silicone pour éviter d'éventuelles fuites. À noter que ces modifications n'ont pas altéré le niveau de vide.

5.1.3 Présentation des campagnes réalisées

Finalement, pendant cette semaine d'expérimentation, l'idée a été d'effectuer une comparaison sous vide avec les campagnes d'essais sous air ambiant présentées précédemment dans les chapitres III et IV.

Dans le but de fiabiliser cette comparaison, l'ensemble des expérimentations est d'abord réalisé sous air, puis sous vide à conditions de tir identiques. L'idée est de vraiment mesurer l'effet du vide en s'affranchissant des différences intrinsèquement liées aux dispositifs expérimentaux.

Dans un premier temps, des splats sous air et sous vide ont été réalisés, afin de comprendre d'un point de vue des mécanismes ce qui peut changer, et ainsi faciliter la création des revêtements. Par la suite, afin de compléter ce diagnostic, des mesures de vitesse avec l'Hi-watch ont été effectuées. Enfin, des dépôts ont été réalisés sur TA6V d'abord, puis sur une large variété de substrats.

Des premières mesures ont été effectuées sur l'équipement disponible au CDM. Pour ce qui est des débits de poudre, comme à l'IRCER, il est impossible de relever des valeurs cohérentes, à cause du très faible écoulement des poudres. Aussi, encore une fois, les débits ne seront pas connus précisément et il faudra considérer seulement la vitesse de rotation du distributeur de poudre. C'est problématique dans le sens où le distributeur utilisé au CDM n'est pas le même qu'à l'IRCER, et ainsi, une vitesse de rotation de la roue identique ne signifiera pas forcément le même débit de poudre. C'est d'autant plus le cas que la roue de l'IRCER est crantée alors que celle du CDM possède un sillon. Cependant, il n'existe ici pas vraiment d'alternative, et nous considérerons par défaut les valeurs comme équivalentes, ou *a minima* comparables dans les analyses.

Néanmoins, l'avantage du distributeur utilisé au CDM est qu'il y a une petite fenêtre qui permet de visualiser l'écoulement de la poudre au sein du sillon. Or avec H, des séquences comportant des amas de poudre en alternance avec des séquences de non écoulement ont été observées, ce qui se traduit expérimentalement par des zones couvertes sur l'échantillon, et d'autres non.

Cela rend parfois les caractérisations presque impossibles. La préparation des échantillons et notamment la découpe et le polissage sont alors optimisés de manière à pouvoir observer au maximum les zones recouvertes, mais cela n'est pas toujours fructueux.

5.2 Élaboration et observation des splats

L'étude de splats est toujours un bon point de départ pour étudier les mécanismes mis en jeu lors de l'impact. Ici, en étant sous vide, on s'attend à observer des différences dans le comportement des poudres lors du choc sur le substrat. Si tel est le cas, cela peut être encourageant pour la future réalisation de revêtements, qui seront alors probablement de meilleure qualité.

Les paramètres utilisés sont détaillés dans le tableau 5.1. Deux distances de tir ont été choisies. 50 mm est une distance utilisée fréquemment pendant ces travaux, et il est donc logique de continuer d'expérimenter à cette valeur. Pour le choix de 10 mm, les raisons sont différentes. En travaillant sous vide, on s'attend à davantage de divergence du jet de granules. Aussi, il a été choisi de se rapprocher afin de limiter cet effet.

TABLEAU 5.1 – Paramètres de tir utilisés lors de la réalisation des splats en LPCS sous air et sous vide au CDM

Température	400°C
Débit	320 L.min ⁻¹
Gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Pression	4,1 bar
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	1 m.s ⁻¹
Distance de tir	10 - 50 mm
Préparation du substrat	/
Vide	30 mbar

À noter que la vitesse du robot est plus faible qu'à l'IRCER, du fait des capacités plus limitées du robot, qui ne peut pas se déplacer aussi vite, 1 m.s⁻¹ étant en réalité sa vitesse maximale.

Par ailleurs, aussi bien à 50 mm qu'à 10 mm, finalement, les résultats obtenus sont visuellement identiques sur les photos MEB, et aussi ils ne sont présentés que pour la plus grande des deux distances. Ils sont donnés sur les figures 5.2 et 5.3, respectivement à faible et fort grossissements.

Il est assez difficile d'interpréter les résultats obtenus. En commençant par les images à faible grossissement, il semblerait que la fragmentation soit moins importante sous vide que sous air. En effet, la forme sphérique des agglomérats est encore visible sous vide, même après l'impact, notamment pour H. C'est assez surprenant, puisque sous vide, on

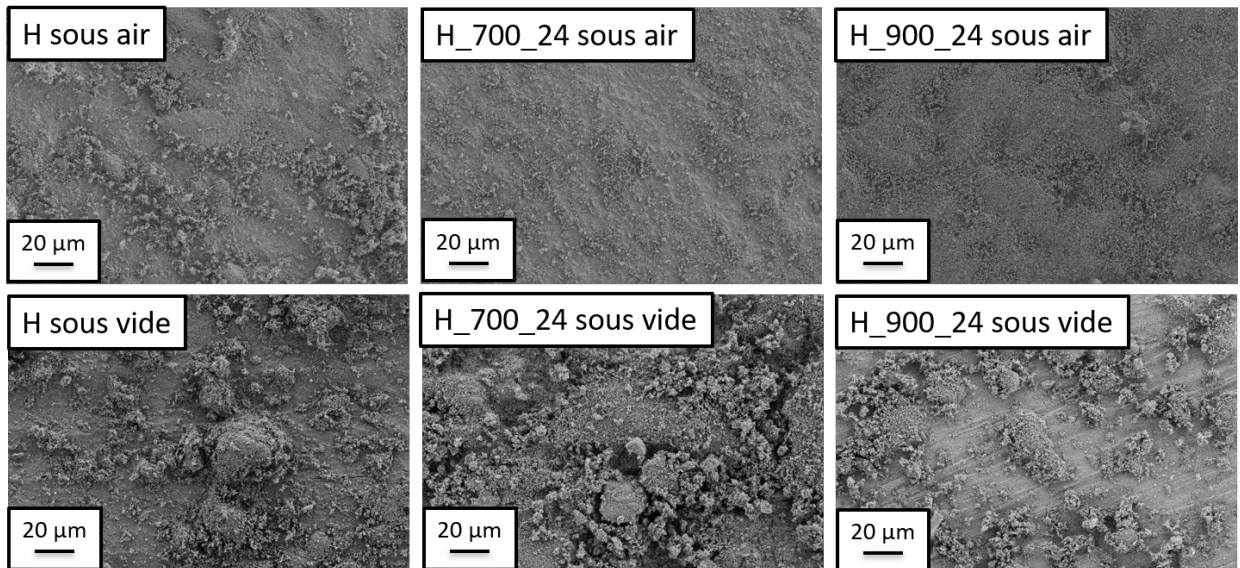


FIGURE 5.2 – Images MEB des splats obtenus sous air et sous vide à faible grossissement

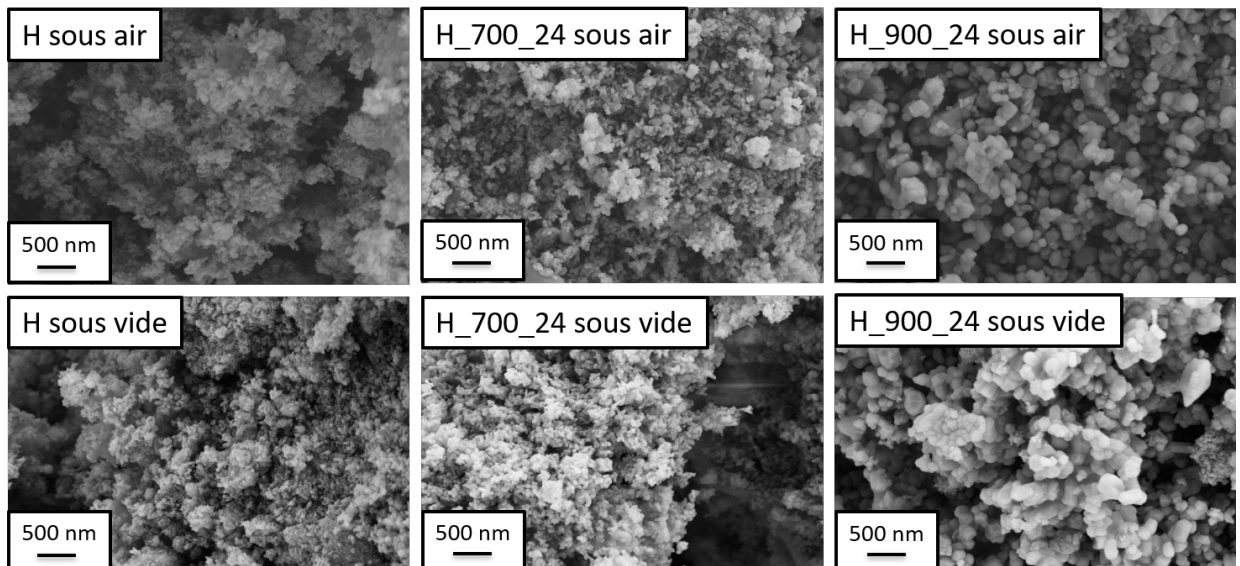


FIGURE 5.3 – Images MEB des splats obtenus sous air et sous vide à fort grossissement

s'attend grâce à la diminution de l'onde de choc à une vitesse d'impact plus élevée, et donc davantage de fragmentation de la poudre.

Cette tendance diminue lorsque le traitement thermique subi par la poudre augmente. À 700°C, tout se passe comme si les agglomérats se séparaient en plusieurs morceaux, chaque partie pouvant assez facilement se distinguer. Enfin, à 900°C, il est encore possible de déceler quelques morceaux d'agglomérats, mais très petits et très peu nombreux. Encore une fois, ces résultats sont fortement dépendant de la morphologie de chacune des poudres. Les particules fines et anguleuses de H restent plus facilement liées que celles plus volumineuses et plus sphériques de H_700_24 et surtout de H_900_24.

Finalement, ce comportement qui tend à conserver l'intégrité des agglomérats peut s'avérer encourageant. En effet, si les particules à l'intérieur d'un agglomérat restent davantage liées entre elles, cela pourra être bénéfique pour la tenue du revêtement. À l'inverse, sous air, chaque particule s'individualisant, un film vient se former en surface, ce qui n'est pas le plus efficace en termes d'adhérence. C'est la principale raison pour la-

quelle il est très difficile de monter en épaisseur avec les poudres calcinées, et en particulier avec celle pré-traitée à 900°C.

En prêtant désormais attention aux images MEB à fort grossissement, aucune différence n'est constatée entre les splats obtenus sous air et sous vide. Pour chaque poudre, la morphologie des nanoparticules est conservée dans les deux cas. Sous vide, il n'y a donc pas non plus de fragmentation de ces nanoparticules. Il est donc raisonnable de supposer que dans les deux cas, elles pourraient se déformer légèrement.

5.3 Caractérisation des splats en coupes préparées au FIB

Les splats préparés sous vide ont eux aussi été caractérisés en utilisant le MEB FIB. Sur la figure 5.4 sont visualisés les différents granules avant enlèvement de matière avec le faisceau d'ions.

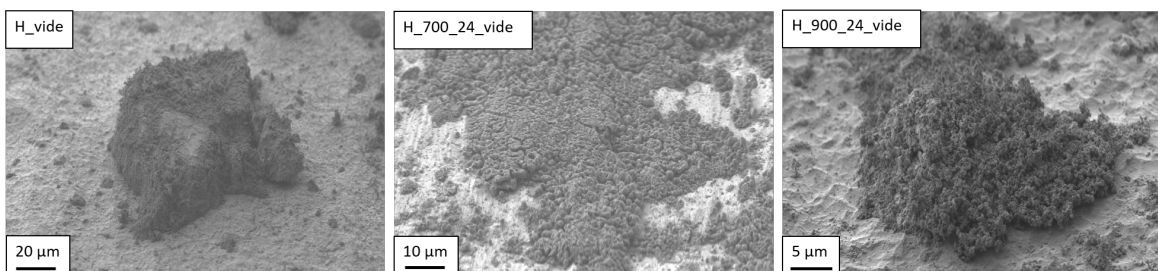


FIGURE 5.4 – Splats d'HA après CS sous vide et avant enlèvement de matière au FIB

Une fois la matière enlevée, cela donne les images des figures 5.5, 5.6 et 5.7, respectivement pour H, H_700_24 et H_900_24.

Considérant d'abord les résultats pour les poudres H et H_700_24, il n'existe pas de grande différence entre les splats obtenus sous air et sous vide, du moins à faible et moyen grossissements. À fort grossissement en revanche, si un réseau percolant de particules se forme, sous vide et pour H, il semblerait que la microstructure soit encore plus fine que sous air. Cela confère davantage de tenue mécanique au splot, de par la surface en contact plus importante. Pour H_700_24, même à fort grossissement, aucun changement drastique ne s'opère dans la nature du splot sous vide. Il n'y a pas non plus de différence réelle de porosité entre le haut du splot et les zones en contact avec le substrat.

Pour H_900_24, les conclusions sont différentes. En effet, à faible et moyen grossissements, il n'y a pas non plus de changements importants entre les splats sous air et sous vide. En revanche, à grossissement élevé, la taille des particules apparaît bien plus grande sous vide que sous air. Cela tend à signifier que la fragmentation est moins efficace sous vide que sous air. Pour étayer davantage ces hypothèses, une nouvelle zone a été préparée sur l'échantillon. Il s'agit cette fois d'une zone pour laquelle la quantité de poudre déposée est plus importante. Les images après enlèvement de matière sont montrées sur la figure 5.8.

Ici, le premier constat est immédiat : il existe un très fort gradient de porosité au sein de ce splot. Plusieurs interprétations peuvent alors être formulées :

- À l'impact sur le TA6V, davantage de fragmentation a lieu, le substrat étant dur et homogène. Comme sous air, la fragmentation induit une meilleure compaction et un ré-arrangement des particules entre elles;
- Par la suite, les granules impactant la première couche d'HA formée sont confrontés à un substrat tout aussi dur, puisqu'il s'agit d'une céramique, mais qui cependant

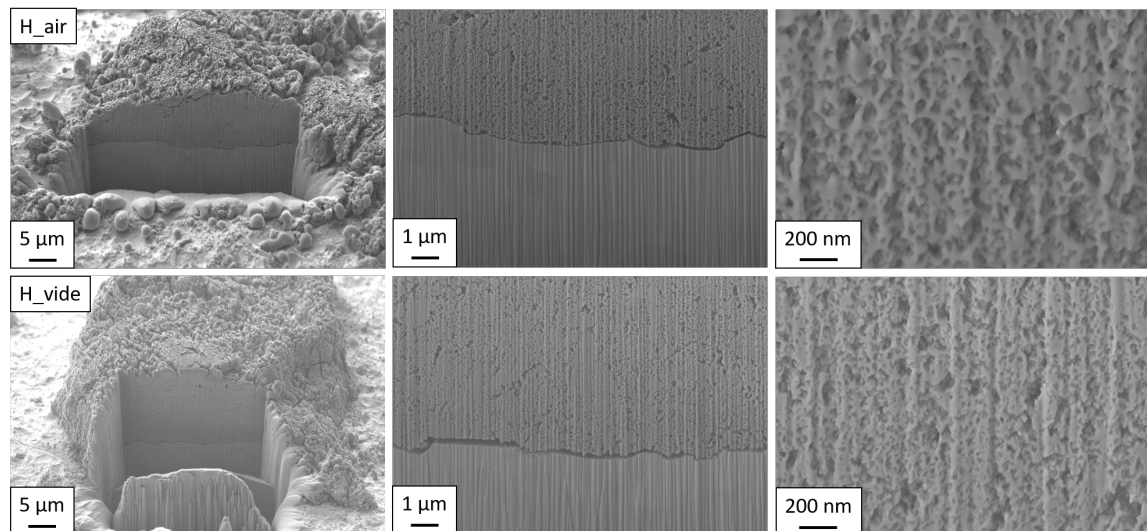


FIGURE 5.5 – Images obtenues avec le MEB FIB pour les splats de H sous air et sous vide

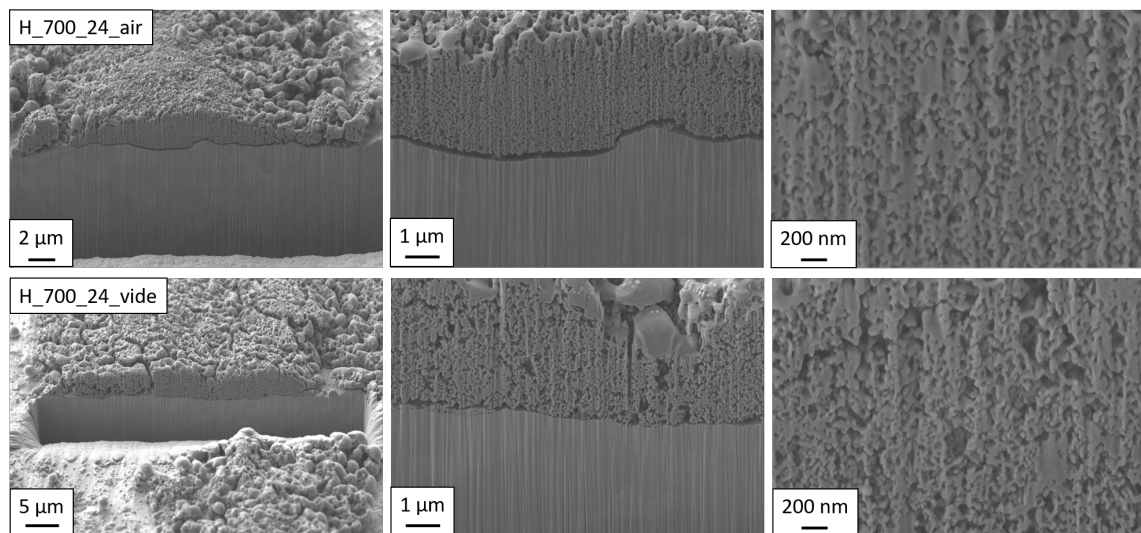


FIGURE 5.6 – Images obtenues avec le MEB FIB pour les splats de H_700_24 sous air et sous vide

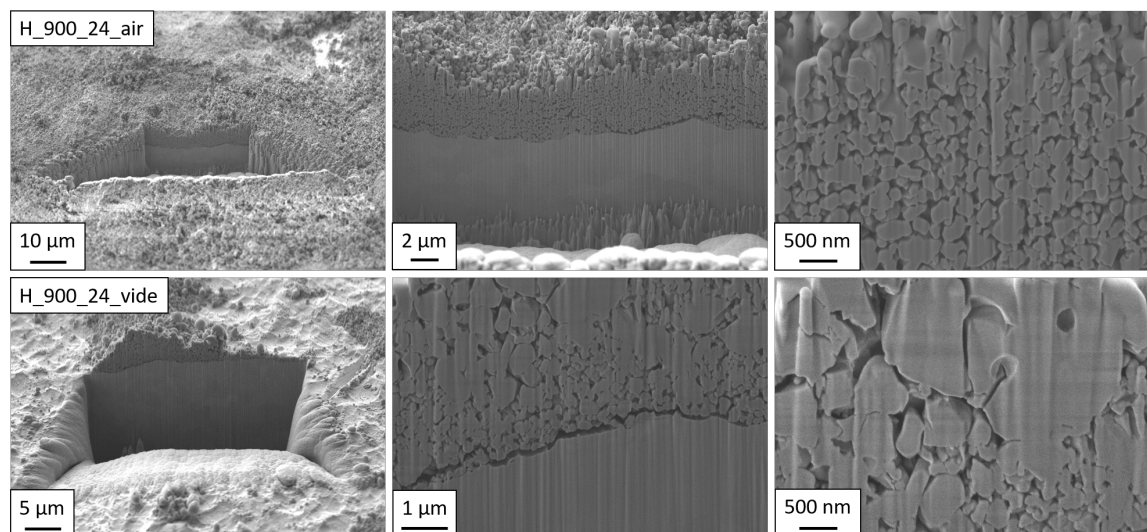


FIGURE 5.7 – Images obtenues avec le MEB FIB pour les splats de H_900_24 sous air et sous vide

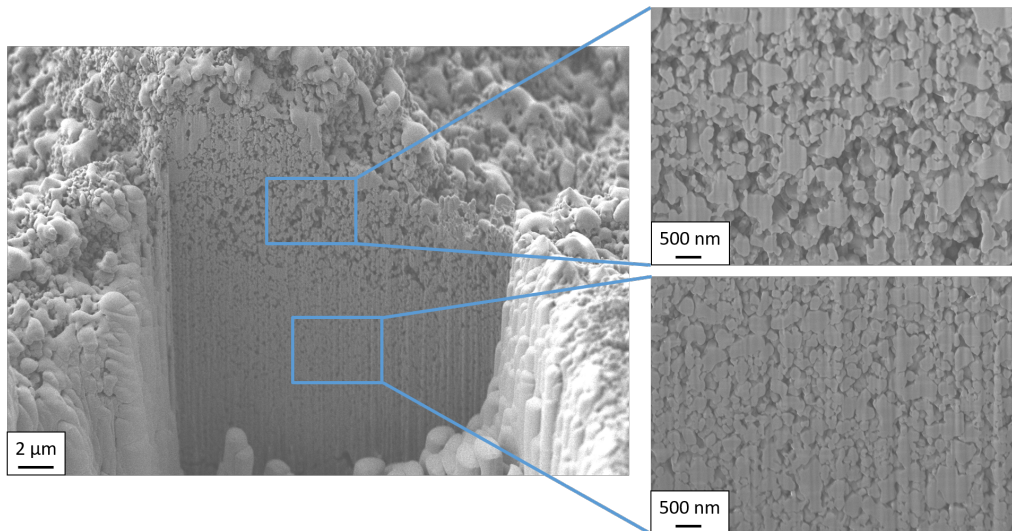


FIGURE 5.8 – Évolution de la porosité au sein d'un splat de H_900_24 obtenu sous vide

n'est pas complètement rigide et inamovible. Aussi, les granules vont potentiellement davantage modifier la couche inférieure plutôt que de se fragmenter ;

- L'effet de compaction de la première couche va lui aussi être renforcé par l'impact des couches supérieures, conduisant à une densification encore plus importante de la zone proche du substrat ;
- Il est également probable que la tenue mécanique de la zone dense soit bien meilleure que celle de la zone poreuse.

Comme pour les résultats sous air, le taux de porosité a été quantifié par analyse d'images avec ImageJ, et les résultats sont donnés dans le tableau 5.2.

TABLEAU 5.2 – Porosité mesurée par ImageJ au sein des splats d'HA sous air et sous vide

Poudre	H	H_700_24	H_900_24
Taux de porosité (poudre)	-	49,8 %	50,0 %
Taux de porosité (splat sous air)	41,0 %	36,2 %	21,3 %
Taux de porosité (splat sous vide)	41,5 %	38,9 %	35,9 % (partie haute) 22,8 % (partie basse)

Les résultats concordent avec les images précédentes : les valeurs du taux de porosité sont équivalentes pour H et H_700_24 sous air et sous vide. C'est en accord avec les attentes, puisque dans les deux cas, la déformation des particules est privilégiée au détriment de la fragmentation.

Pour H_900_24, la zone proche du substrat présente un taux de porosité plus faible et correspond finalement au taux de porosité obtenu sous air pour cette même poudre. Plus proche de la surface, la fragmentation paraît moins effective comme il avait été supposé plus tôt, et cela se traduit par un taux de porosité plus élevé. Or, comme les particules élémentaires présentent une taille moyenne plus élevée, la tenue mécanique semble être légèrement plus faible que celle observée pour les deux autres poudres d'HA projetées.

Les données obtenues en DRX ont là aussi été analysées afin de calculer la taille moyenne des cristallites pour chaque poudre projetée sous vide (tableau 5.3).

TABLEAU 5.3 – Taille moyenne des cristallites avant et après dépôt, sous air et sous vide

Poudre	H	H_700_24	H_900_24
Taille moyenne des cristallites dans la poudre (nm)	20	27	57
Taille moyenne des cristallites dans le splat sous air (nm)	18	28	44
Taille moyenne des cristallites dans le splat sous vide (nm)	19	25	58

Les résultats sont bien en accord avec ce qui a été déduit des images MEB sur coupe FIB. En effet, la taille des cristallites est la même que pour les particules de poudre avant la projection, y compris pour H_900_24. C'est d'ailleurs la seule différence notable qui existe entre les splats sous air et sous vide au niveau des tailles de cristallites. Cela aura certainement un effet sur les futurs dépôts réalisés sous vide. En effet, si la taille moyenne de cristallites est identique à celle de la poudre initiale, cela signifie que les phénomènes de fragmentation sont réduits et que la déformation est privilégiée.

5.4 Mesures de vitesse

Il a déjà été expliqué au cours du chapitre III que les mesures de vitesse des granules représentent une donnée complémentaire aux études de splats. Les résultats sont cependant toujours relatifs, puisque les mesures se font en jet libre et sans la présence du porte échantillon. Aussi, encore une fois, l'influence de l'onde de choc ne peut pas réellement être étudiée. Cependant, la comparaison entre des mesures sous air et sous vide reste intéressante.

Comme pour les splats, des essais vont être réalisés d'abord sous air, puis sous vide, afin d'avoir une comparaison plus rigoureuse. Les mesures sous air obtenues avec l'Hi-watch sont représentées sur la figure 5.9.

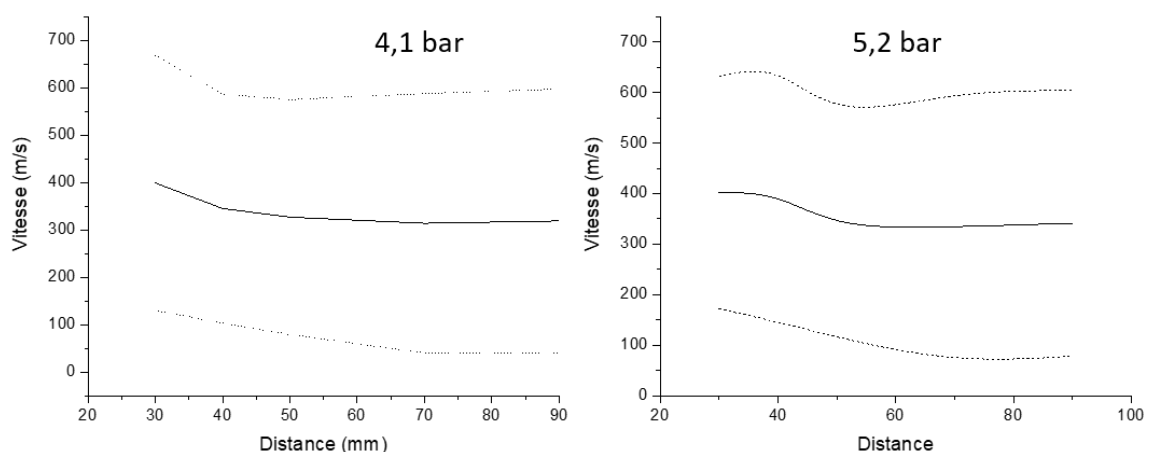


FIGURE 5.9 – Mesures de vitesse effectuées sous air au CDM à différentes pressions

D'après ces résultats, la tendance est comparable à celle issue des mesures faites à l'IRCER sous air. Lorsque la distance de tir augmente, la vitesse diminue sensiblement. La légère augmentation de pression n'a en revanche aucun effet sur les vitesses mesurées, puisque les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur. Ici encore, la dispersion

au niveau des vitesses est très importante, notamment à cause de la distribution en taille des granules qui reste assez large (15-60 μm) et aux différences de vitesse au coeur et en périphérie du jet.

Les mêmes conditions ont alors été testées sous vide, sans pouvoir obtenir de résultats interprétables. En effet, plusieurs problèmes se sont posés sous vide pendant les expérimentations :

- Le premier problème est lié à la divergence du jet de granules, qui est bien plus élevée à cause de la pression plus faible dans l'enceinte que lors d'expérimentations sous air. Pour la réalisation de dépôts, ce n'est pas un problème, mais sous vide, une partie des granules se dirige alors directement vers l'objectif de la caméra, et se dépose dessus. Cela rend donc très rapidement les observations impossibles ;
- Le second problème est lié à l'extraction de l'air ambiant présent dans l'enceinte. En effet, pour préserver le vide en cours de tir, le système de ventilation ne peut pas être activé. Or en CS de céramique, même si c'est un peu moins le cas sous vide, une partie conséquente des agglomérats rebondit sur le substrat sans y adhérer. Ces particules se retrouvent ensuite sous forme d'aérosol dans l'atmosphère et viennent parasiter les images obtenues.

Afin de réussir à observer les granules, un système a été imaginé comme le montre le schéma de la figure 5.10. Le but est alors de protéger l'objectif de la caméra par un système de jet d'air en continu, supposé empêcher les agglomérats de venir se déposer dessus. Cependant, si ce système permet de préserver la caméra quelques dizaines de secondes supplémentaires, il ne permet pas pour autant de compléter l'analyse et d'obtenir des données réellement exploitables. En effet, la recirculation des particules dans l'enceinte est telle, qu'elles finissent quoi qu'il arrive par obscurcir l'objectif de la caméra.

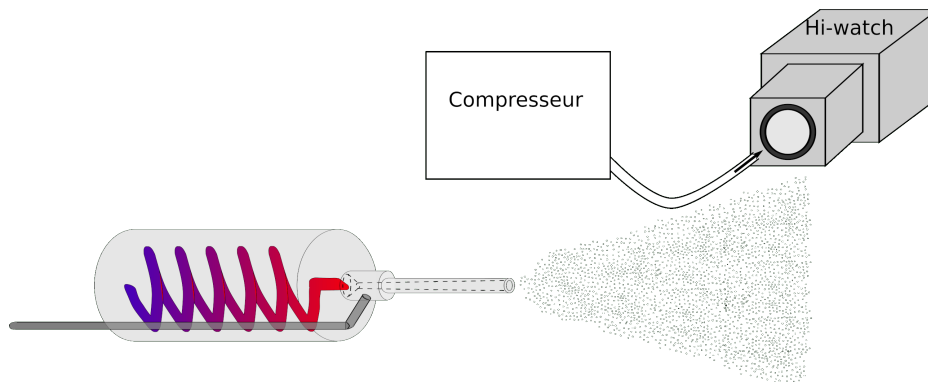


FIGURE 5.10 – Schéma du système positionné devant la caméra pour empêcher le dépôt de poudre sur l'objectif

Afin de tenter de diminuer l'effet de la divergence du jet qui vient masquer l'objectif de la caméra, il est également choisi de travailler avec de très faibles distances de tir. En outre, pour obtenir des données suffisamment robustes, observer la vitesse d'au moins un millier de granules est préférable. Ici, le temps d'analyse étant réduit à cause de l'obscuration de l'objectif, il ne permet d'obtenir qu'une centaine de granules, ce qui est trop peu.

Cependant, ces données incomplètes donnent tout de même une tendance. Deux valeurs ont pu être mesurées, donnant à 4,1 *bar* une vitesse moyenne de 463 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 10 *mm* et de 458 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 20 *mm*. L'évolution est somme toute logique, puisque la vitesse de tir diminue lorsque la distance de tir augmente, comme c'est déjà le cas sous air. Certes la diminution n'est que de 5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, mais sous vide, il y a également moins de frottements.

Davantage de mesures auraient pu être obtenues, en continuant de suivre cette méthode, et en considérant que les résultats sont significatifs même avec si peu de relevés. Cependant, cela n'a pas été possible, car cela prenait trop de temps. Entre chaque mesure, il était nécessaire de casser le vide pour nettoyer la caméra, puis de pomper de nouveau l'enceinte, et ainsi de suite. Obtenir ces 2 mesures a finalement pris 3h par exemple.

Comparer les mesures de vitesse sous air et sous vide n'est pas possible, puisqu'elles n'ont pas été prises aux mêmes distances. Cependant, il est tout de même possible de faire des hypothèses :

- À faible distance de tir, la vitesse des granules semble sensiblement égale sous air et sous vide. Cela a du sens, puisque l'accélération du gaz et des granules à l'intérieur de la buse n'est pas dépendante des conditions extérieures (présence ou non du vide). Étant à faible distance, le temps de frottement de l'air est ainsi négligeable;
- À distance de tir plus élevée, nous ne disposons pas de données de comparaison. Cependant, plus la distance est élevée, et plus l'effet des frottements en étant sous air vont se faire ressentir. Aussi, il est attendu que la différence entre la vitesse des granules sous air et sous vide s'accroisse.

5.5 Comparaison des revêtements obtenus sous air et sous vide

5.5.1 Essais sur TA6V

Comme il a été dit précédemment, les premiers tirs ont lieu sous air, dans des conditions les plus proches possibles de celles utilisées avec le Sekova à Limoges. Par la suite, les mêmes paramètres ont été utilisés pour faire les essais sous vide. La comparaison est donc bien plus rigoureuse qu'en opposant les résultats sous air avec le Sekova et sous vide avec le Dycomet. Les différentes conditions étudiées sont données dans le tableau 5.4. Les paramètres utilisés sont les mêmes que lors des dernières campagnes à Limoges : tirs à 50 mm avec un pas de 2 et de 4 mm, puis 2 couches en augmentant la distance de tir et le pas entre les deux passages du robot. Enfin, dans le but d'augmenter la représentativité des résultats, il a été décidé de travailler avec une pression sensiblement égale à celle utilisée à l'IRCER. Cette pression étant de 4,1 bar, cela donne une consigne de débit de gaz procédé à régler qui vaut 320 L.min⁻¹. Ces valeurs se retrouveront dans l'ensemble des tableaux de paramètres de tir présentés dans ce chapitre. Une autre pression de 5,2 bar correspondant à 400 L.min⁻¹ (le débit utilisé à Limoges) sera aussi testée.

TABLEAU 5.4 – Conditions de tir utilisées avec le LPCS pour les dépôts sous air et sous vide au CDM

	Pression	Débit de gaz procédé	Pas	Distance de tir	Couches
Condition 1	4,1 bar	320 L.min ⁻¹	2 mm	50 mm	1
Condition 2	4,1 bar	320 L.min ⁻¹	4 mm	50 mm	1
Condition 3	4,1 bar	320 L.min ⁻¹	2 → 4 mm	50 → 70 mm	2
Condition 4	5,2 bar	400 L.min ⁻¹	4 mm	50 mm	1
Condition 5	5,2 bar	400 L.min ⁻¹	2 → 4 mm	50 → 70 mm	2

Le complément des paramètres de tir utilisés est donné dans le tableau 5.5. La préparation des substrats est toujours la même et donne donc un Ra toujours proche de 6,3

µm.

TABLEAU 5.5 – Paramètres de tir utilisés lors de la première campagne sous air et sous vide au CDM

Température	400°C
Débit gaz procédé	320 - 400 L.min ⁻¹
Pression	4,1 - 5,2 bar
Débit gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Couche(s)	1 - 2
Pas	2 - 4 mm
Distance de tir	50 - 70 mm
Préparation du substrat	Sablage F36 x2
Vide	30 mbar

Pour comparer de manière plus efficace, les résultats seront présentés à chaque fois par poudre, en opposant sous air et sous vide pour chaque condition. Les images MEB sur la figure 5.11 et 5.12 donnent les résultats pour H, les figures 5.14 et 5.15 pour H_700_24 et les figures 5.17 et 5.18 pour H_900_24. Enfin, les revêtements sont également analysés en DRX et sont présentés respectivement pour H, H_700_24 et H_900_24 sur les figures 5.13, 5.16 et 5.19.

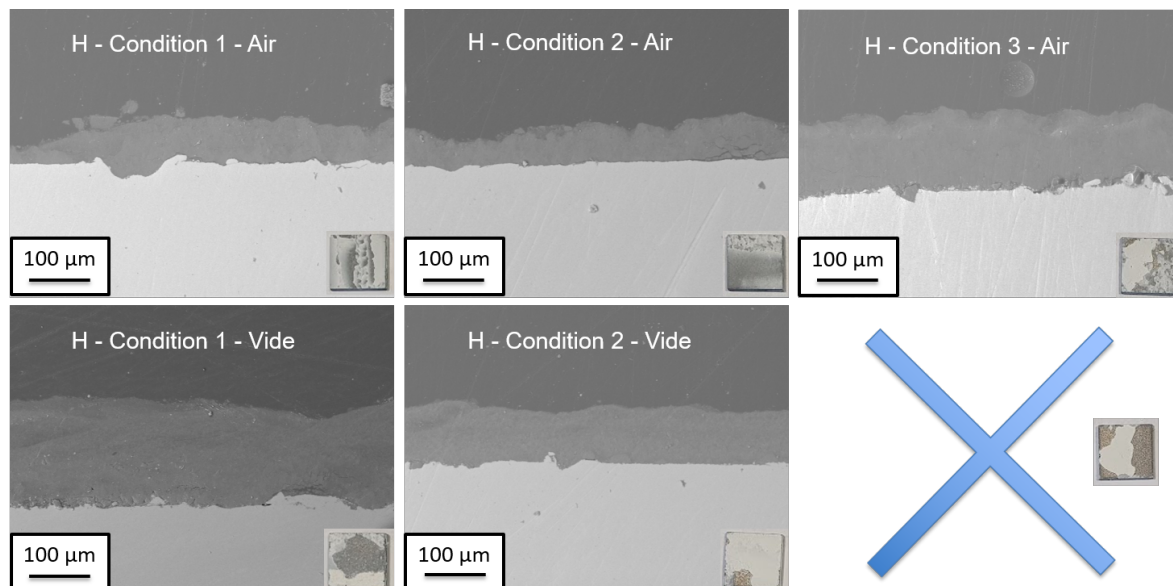


FIGURE 5.11 – Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H (conditions 1, 2 et 3 - tableau 5.4)

Comme il a été dit précédemment en introduction, quelques essais n'ont pas pu donner de résultats avec la poudre H, à cause des variations de débit. À chaque fois, il s'agissait d'essais sous vide. Cependant, le distributeur de poudre se situant à l'extérieur de l'enceinte, il est peu probable que cela ait eu un effet quelconque sur l'écoulement ou sur le convoyage de la poudre. Par ailleurs, si la condition 3 n'est pas observable, c'est aussi parce que l'éprouvette a été endommagée lors de son retrait du porte échantillon.

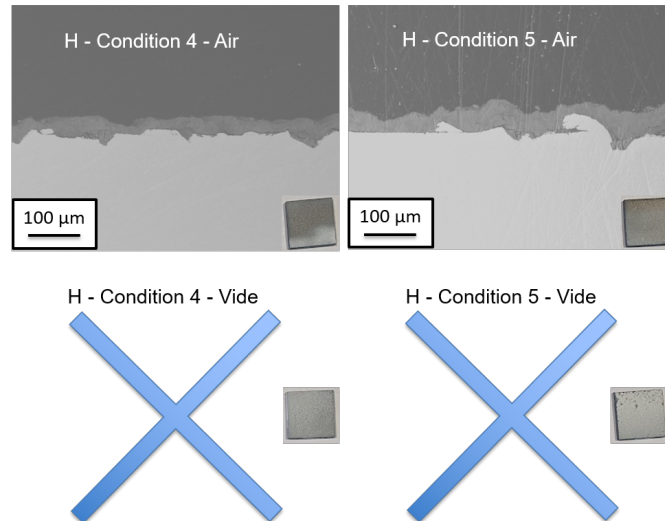


FIGURE 5.12 – Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H (conditions 4 et 5 - tableau 5.4)

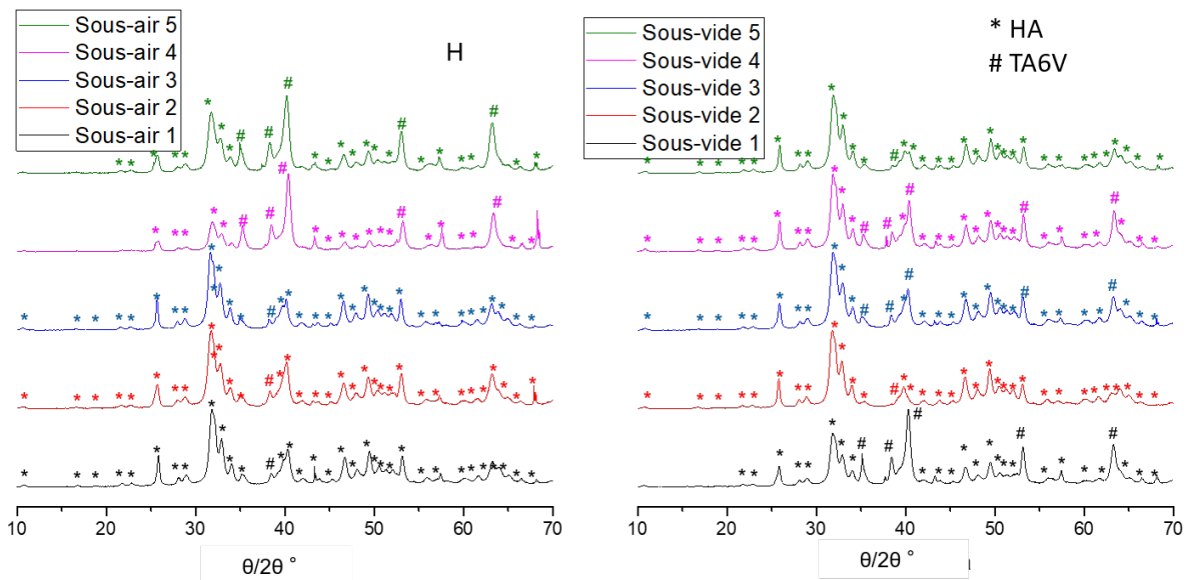


FIGURE 5.13 – Diagrammes DRX des dépôts obtenus avec H sous air et sous vide

À noter tout de même que l'état de surface complètement hétérogène des échantillons, que ce soit sous air ou sous vide, témoigne des variations importantes de débit. Il est facile de repérer sur les photos que pendant certains passages du robot, la poudre ne sortait tout simplement pas de la buse, laissant le substrat non recouvert et potentiellement non exploitable (conditions 4 et 5 sous vide notamment).

Cela se traduit d'ailleurs sur les diagrammes de DRX, pour lesquels les pics du substrat sont toujours présents, et parfois plus intenses que ceux de l'HA.

Plusieurs essais ont été réalisés avec les mêmes paramètres, sans obtenir davantage de succès. Étant donné qu'il s'agissait d'une campagne réalisée au CDM, les caractérisations ont été effectuées *a posteriori* à l'IRCER, et il n'était donc pas possible de refaire les conditions manquantes. Cependant, il a été possible d'obtenir des résultats pour presque chaque expérience, à quelques exceptions près.

Pour ce qui est des résultats exploitables, il est essentiel de rappeler que les caracté-

sations ont été faites sur une zone où la poudre s'est déposée, ce qui est représentatif de l'éprouvette dans le cas où l'écoulement serait bon et homogène pendant toute l'expérimentation.

Sous air, les dépôts obtenus sont équivalents à ceux réalisés avec le Sekova (résultats du chapitre IV), en termes d'épaisseur (comparaison avec les figures 4.11 et 4.12. L'échelle de ces images par rapport à celles du chapitre IV a été changée pour une meilleure comparaison avec les clichés suivants.

Pour les conditions 1 et 2, pour lesquelles la comparaison air et vide est possible, les résultats sont bien meilleurs sous vide. L'épaisseur est pratiquement doublée, et l'effet du vide est particulièrement bénéfique.

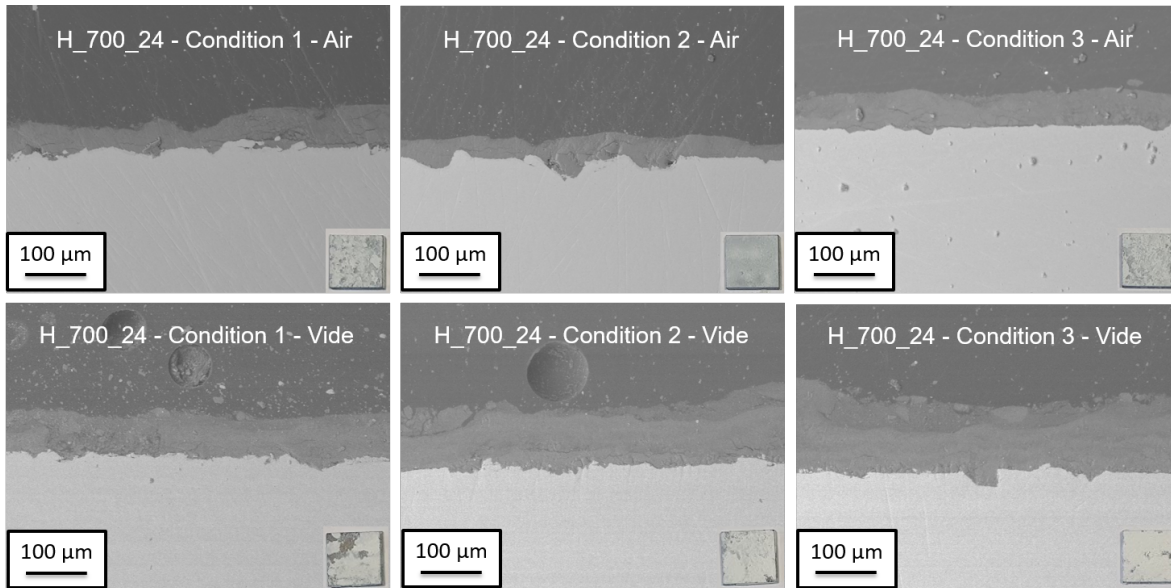


FIGURE 5.14 – Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H_700_24 (conditions 1, 2 et 3 - tableau 5.4)

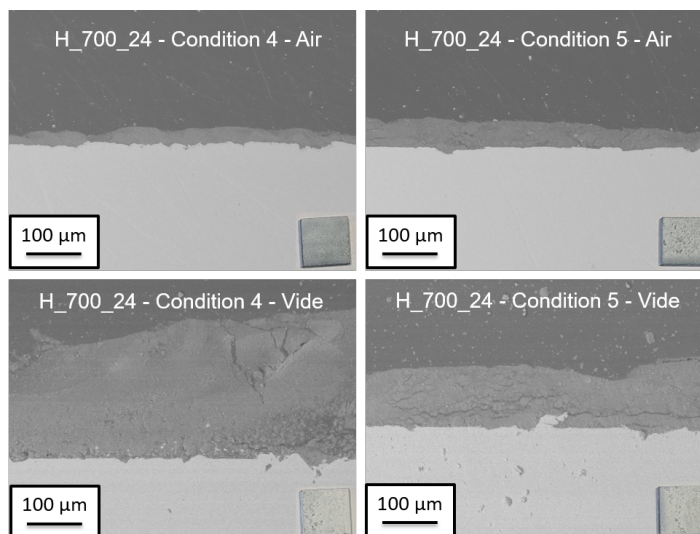


FIGURE 5.15 – Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H_700_24 (conditions 4 et 5 - tableau 5.4)

Pour les dépôts effectués avec H_700_24, cette fois, l'écoulement était bien meilleur ce qui donne des échantillons presque entièrement recouverts. Cela se traduit au niveau

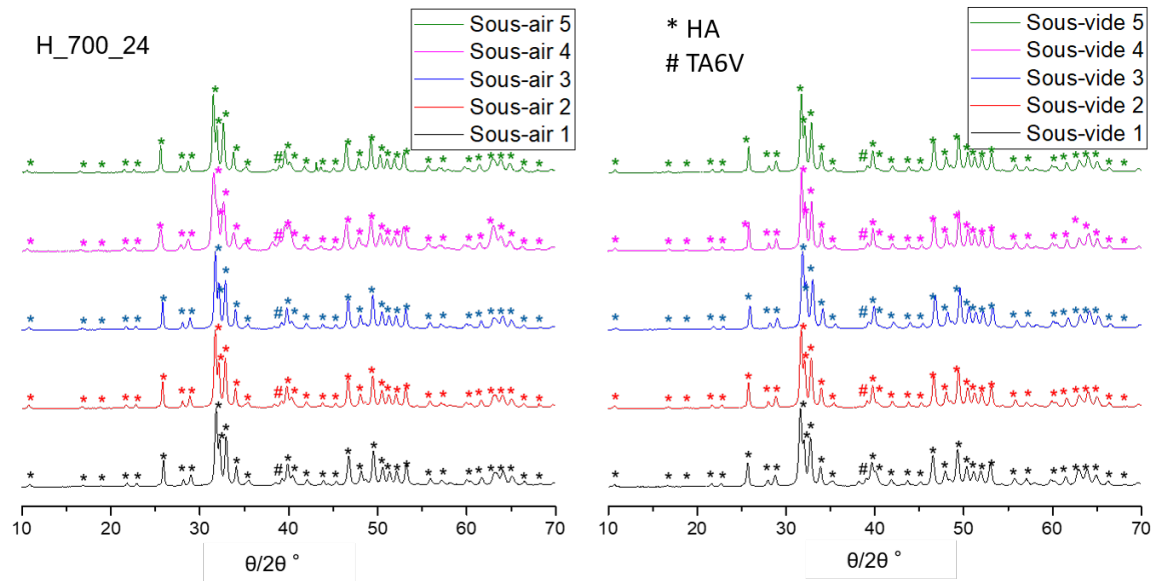


FIGURE 5.16 – Diagrammes DRX des dépôts obtenus avec H_700_24 sous air et sous vide

du diagramme de DRX, puisque cette fois le substrat n'est presque pas visible.

Pour ce qui est de l'épaisseur, elle est encore une fois au minimum deux fois plus élevée lorsque les essais sont effectués sous vide. La condition 4 se distingue particulièrement, puisque l'épaisseur dépasse cette fois les 200 μm . Il est contraire aux attentes que ce soit cette condition en particulier qui se démarque, puisqu'elle ne comporte qu'une seule couche, en opposition à la 3 et la 5 par exemple. L'explication la plus logique est alors que l'écoulement de la poudre a été plus fluide lors du passage devant cet échantillon que pour les autres. Pour cette poudre, il semblerait donc qu'une pression de 5,2 *bar* soit légèrement plus favorable plutôt qu'une pression de 4,1 *bar*. Il faudrait cependant d'autres essais pour pouvoir le confirmer, et surtout dans de bonnes conditions de débit.

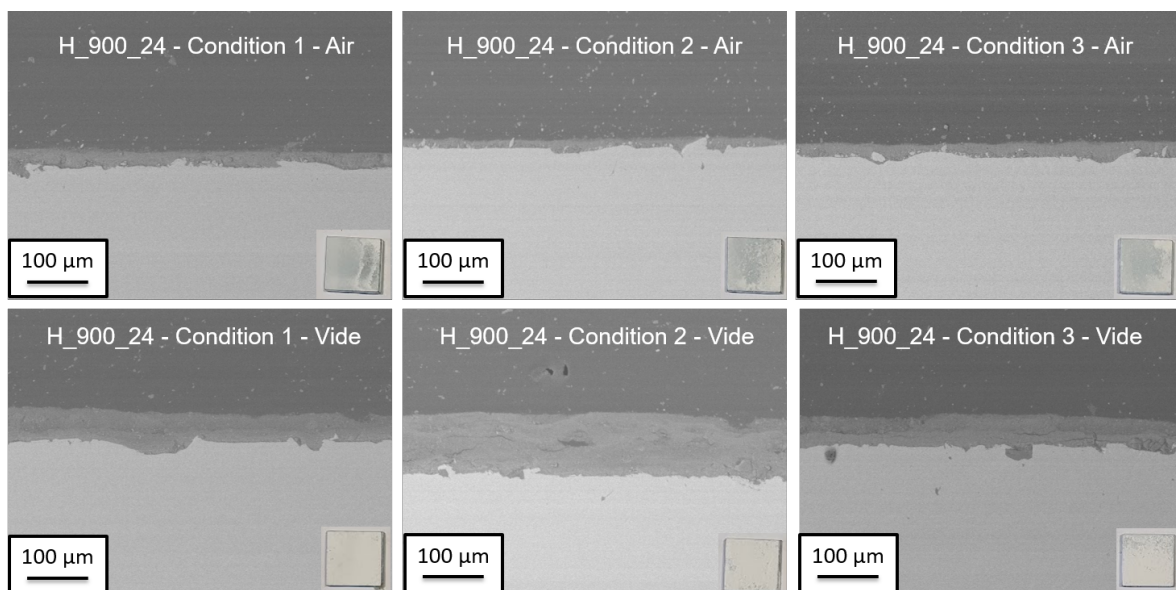


FIGURE 5.17 – Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H_900_24 (conditions 1, 2 et 3 - tableau 5.4)

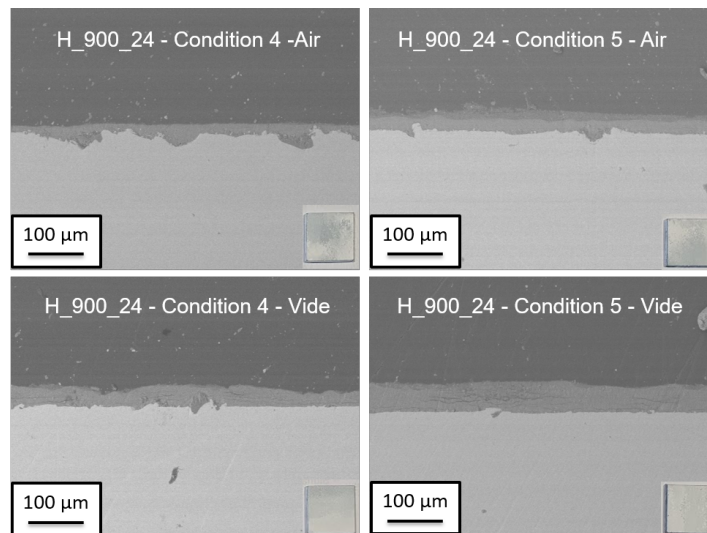


FIGURE 5.18 – Images MEB des revêtements sous vide obtenus avec H_900_24 (conditions 4 et 5 - tableau 5.4)

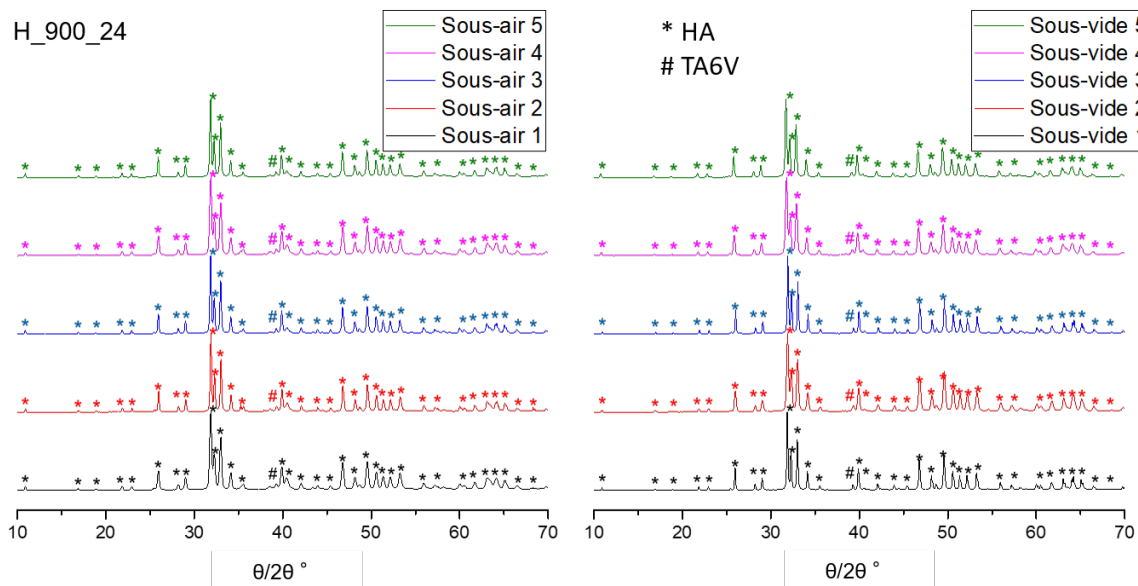


FIGURE 5.19 – Diagrammes DRX des dépôts obtenus avec H_900_24 sous air et sous vide

Enfin, pour les dépôts effectués avec H_900_24, les mêmes constatations que pour H_700_24 peuvent être formulées. En effet, les dépôts sont là aussi plus épais sous vide, et ici en particulier pour la condition 2. Il est encore une fois difficile de prendre cela comme un résultat acquis, d'autant qu'il ne s'agit pas de la même condition que pour H_700_24. Des essais de répétabilité et avec des meilleures conditions d'écoulement seraient nécessaires afin de valider ces paramètres.

Dans tous les cas, il semblerait ici et comme pour H_700_24 que le passage d'une seconde couche soit sans intérêt. C'est là encore un peu contradictoire avec les résultats obtenus à l'IRCER, notamment après l'optimisation du pas et de la distance de tir.

En résumé, de manière générale, les expérimentations sous air sont assez équivalentes à celles obtenues à l'IRCER avec le Sekova.

Pour ce qui est des essais sous vide, les premières manipulations sont également un succès. En effet, dans chaque cas, les dépôts obtenus sont *a minima* deux fois plus épais

que ceux sous air. La microfissuration est en général aussi plus faible.

C'est également la première fois que des dépôts dont l'épaisseur est supérieure à 50 μm sont obtenus avec H_900_24, et ce sans utilisation d'une sous-couche pour former un dépôt hybride. C'est très encourageant.

L'inconvénient majeur lié à ces essais est le manque de répétabilité du fait des hétérogénéités du débit de poudre. La tendance montre bien que les dépôts sous vide sont meilleurs, mais en revanche, il est presque impossible de conclure sur les différents paramètres de tir testés. D'après les résultats, un pas de 4 mm et une seule couche semblent préférables, ce qui n'est pas vraiment en accord avec les conclusions établies dans le chapitre IV.

Davantage d'essais vont devoir être effectués avant de pouvoir avancer de manière robuste qu'un paramètre est plus adapté qu'un autre pour ce type d'application.

Cependant, la meilleure alternative serait de développer un distributeur de poudre qui permette d'obtenir un débit homogène et régulier. Dans ces conditions, il serait alors possible de conclure réellement sur l'apport de chaque paramètre de tir, et non pas de se baser uniquement sur des tendances.

5.5.2 Modification de la nature du substrat

Une grande partie du chapitre IV a été consacrée à l'étude de différents substrats (massifs ou avec sous-couche). Les résultats étant dans l'ensemble assez intéressants, en particulier ceux sur sous-couche PEEK par FS, il est tout naturel d'essayer dans cette partie de faire les mêmes essais sous vide.

À noter que cette fois-ci, les dépôts ont été réalisés exclusivement sous vide et seront donc comparés directement à ceux obtenus avec le Sekova à l'IRCER. Ce choix a été fait pour plusieurs raisons :

- Peu d'échantillons étaient disponibles avec les sous-couches PEEK FS et APS, et il était donc nécessaire d'optimiser les essais réalisés sur ces éprouvettes;
- Il a été montré que globalement, sous air, les résultats obtenus avec le Sekova à l'IRCER ou avec le Dycomet au CDM sont relativement proches.

Les différentes conditions testées sont données dans le tableau 5.6.

TABLEAU 5.6 – Conditions de tir utilisées avec le LPCS pour les dépôts sous vide sur autres substrats au CDM

	Pas	Distance de tir	Couches	Substrat
Condition 6	4 mm	50 mm	1	Aluminium
Condition 7	4 mm	50 mm	1	PEEK massif
Condition 8	4 mm	50 mm	1	TA6V avec sous-couche APS
Condition 9	2 → 4 mm	50 → 70 mm	2	TA6V avec sous-couche APS
Condition 10	4 mm	50 mm	1	TA6V avec sous-couche FS
Condition 11	2 → 4 mm	50 → 70 mm	2	TA6V avec sous-couche FS
Condition 12	4 mm	50 mm	1	TA6V avec sous-couche titane

Les autres paramètres de tir utilisés sont donnés dans le tableau 5.7. La préparation des substrats n'est pas précisée, puisqu'elle dépend ici bien sûr du matériau, de la sous-couche, etc.

TABLEAU 5.7 – Paramètres de tir utilisés lors de la campagne sous vide sur autres substrats au CDM

Température	400°C
Débit gaz procédé	320 L.min ⁻¹
Pression	4,1 bar
Débit gaz porteur	40 L.min ⁻¹
Rotation distributeur	4 RPM
Vitesse de translation du robot	0,020 m.s ⁻¹
Couche(s)	1 - 2
Pas	2 - 4 mm
Distance de tir	50 - 70 mm
Vide	30 mbar

Dans un premier temps, vont être présentés sur la figure 5.20, les résultats des dépôts sous vide sur aluminium et PEEK massif. Pour rappel, les résultats sous air sur PEEK massif étaient plutôt mauvais. Ce sont les premiers essais effectués sur aluminium, puisque ce sont les substrats utilisés par G. Celeste durant ses travaux de thèse.

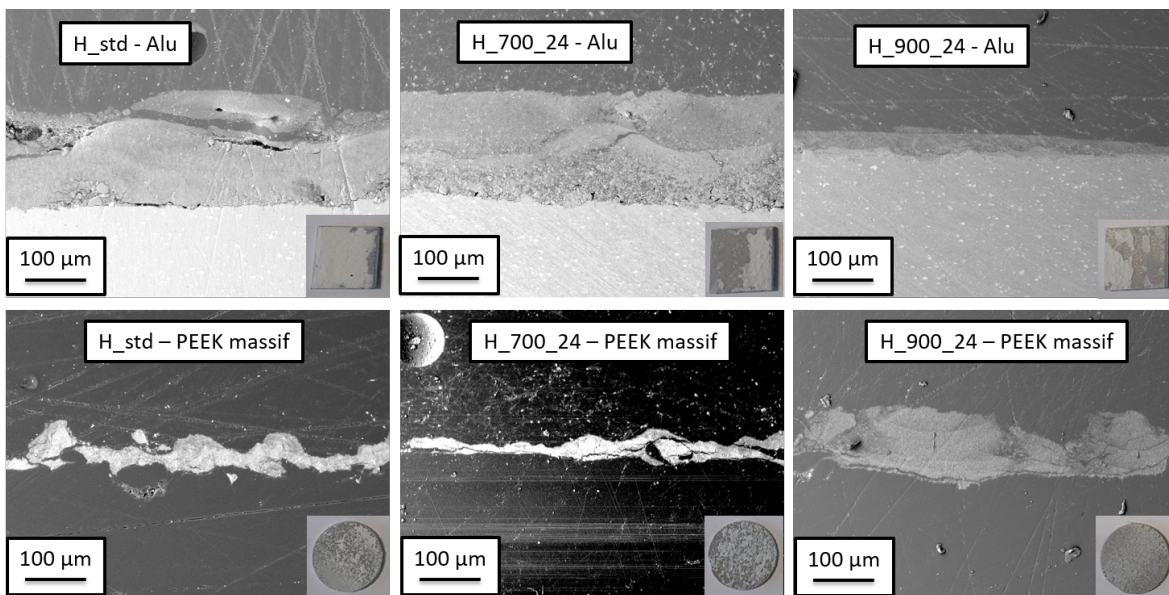


FIGURE 5.20 – Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur aluminium et PEEK massif (conditions 6 & 7 - tableau 5.6)

Il est à noter que pour l'aluminium, une légère délamination des dépôts a eu lieu lors du retrait des éprouvettes du porte-substrat, puis pendant la préparation des échantillons. Cela témoigne d'une certaine fragilité du revêtement et d'une adhérence assez faible. En revanche, d'un point de vue épaisseur ou quantité de fissures, les résultats sont assez proches de ceux obtenus sur TA6V.

Pour ce qui est du PEEK, il y a une légère amélioration en comparaison avec les mêmes expérimentations sous air. L'épaisseur augmente légèrement, et étonnamment cette dernière est même la plus épaisse pour H_900_24. Le dépôt reste néanmoins très hétérogène et extrêmement peu solide.

Pour la suite, à chaque fois, les résultats obtenus sous vide sont comparés à ceux obtenus sous air et déjà présentés dans le chapitre IV. Le but est de pouvoir mettre en évidence l'influence du vide, comme cela a été fait en début de chapitre pour les splats et la première campagne de dépôts.

Les résultats qui vont être présentés désormais concernent ceux réalisés sur sous-couche PEEK. Rappelons que la présence de cette sous-couche réalisée par FS avait permis d'obtenir des dépôts intéressants, y compris pour H_900_24. Celles obtenues par APS en revanche n'avaient pas permis d'améliorer la qualité des revêtements.

Sur les figures 5.21 et 5.22, sont comparés les résultats des dépôts sous air et sous vide, respectivement avec une et deux passes sur sous-couches PEEK déposées en APS.

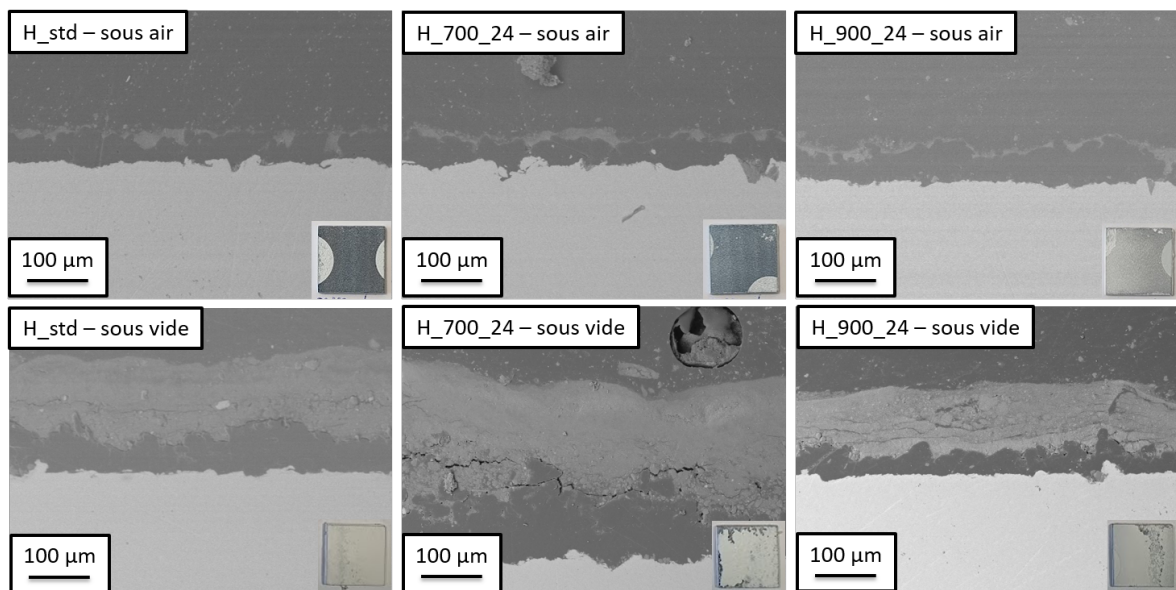


FIGURE 5.21 – Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur sous-couche PEEK déposées par APS (1 passage - condition 8 - tableau 5.6)

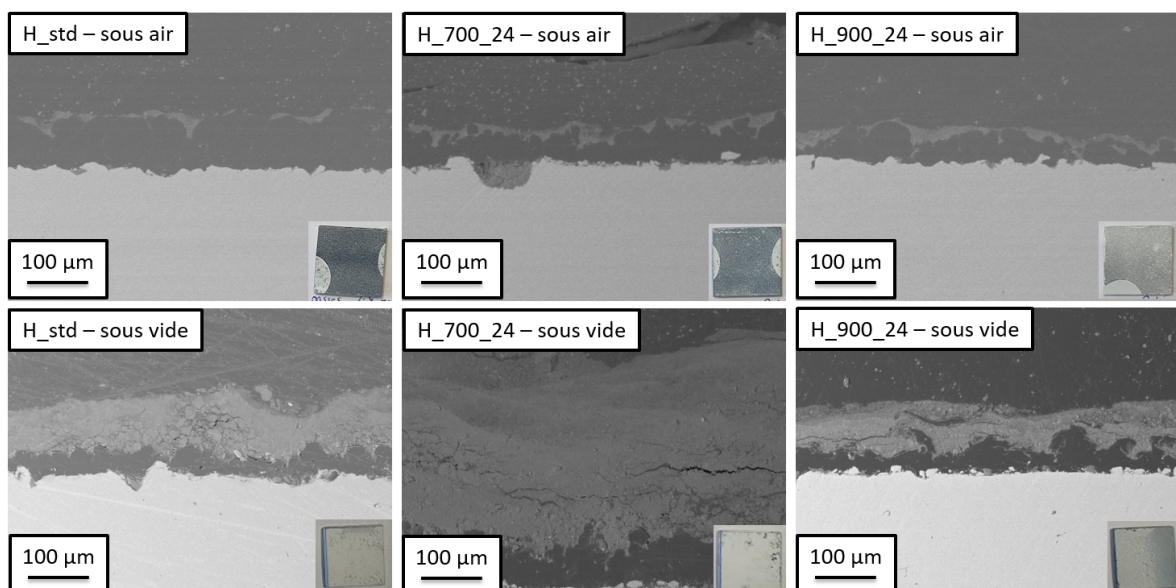


FIGURE 5.22 – Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur sous-couche PEEK déposées par APS (2 passages - condition 9 - tableau 5.6)

Sous air, aucun dépôt sur ces sous-couches n'avaient pu être obtenus, mais seulement une pellicule de quelques microns en surface. Sous vide en revanche, cette fois, les revêtements obtenus sont pour chaque poudre très intéressants, puisque la centaine de microns est à chaque fois atteinte.

Dans le cas de H_700_24, avec deux couches, le dépôt atteint même les 300 microns d'épaisseur. Comme c'est la seule condition pour laquelle une telle épaisseur est atteinte, il s'agit tout de même d'un résultat à prendre avec précaution, et il serait donc intéressant de faire des essais de répétabilité.

Les résultats obtenus de manière générale sont finalement similaires à ceux issus de la première campagne sous vide directement sur TA6V. Le vide permet d'obtenir des dépôts sur les sous-couches déposées en APS alors que ce n'était pas le cas sous air. La présence du PEEK qui finalement est une sous-couche relativement dense n'a ici pas réellement d'influence. En revanche cela vient confirmer l'efficacité du vide pour réaliser des revêtements CS avec des poudres céramiques.

Sur les figures 5.23 et 5.24, sont donnés les résultats des mêmes expérimentations, mais sur sous-couche PEEK déposée en FS, avec respectivement 1 et 2 couches.

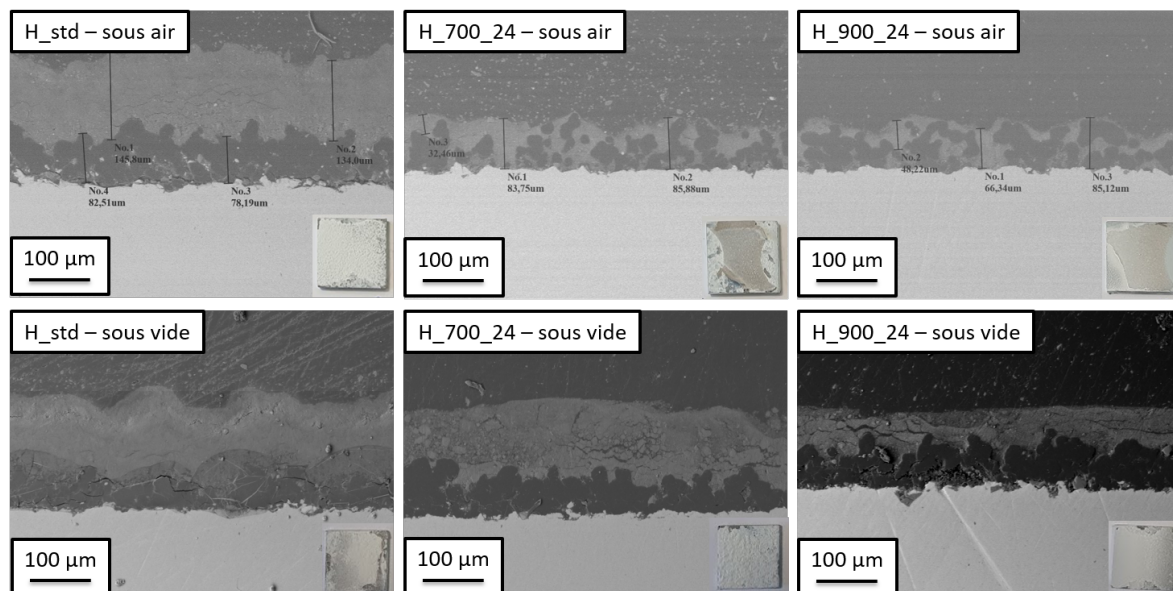


FIGURE 5.23 – Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur sous-couche PEEK déposées par FS (1 passage - condition 10 - tableau 5.6)

Rappelons rapidement que sous air, pour H et H_700_24, l'apport de la sous-couche déposée en FS n'est pas si intéressant que cela, puisqu'il n'y a pas de réel gain en épaisseur ou de diminution du nombre de fissures. C'est pour H_900_24 que les résultats sont intéressants, puisqu'ils ont permis pour la première fois d'obtenir des dépôts qui dépassent la centaine de microns, même s'ils ne sont pas uniquement composés d'HA. À noter par ailleurs qu'avec la poudre H, la sous-couche était complètement dégradée, quand en revanche, avec H_900_24, elle a été préservée, et les granules d'HA venaient plutôt combler les porosités. Il a été conclu que c'était dû à une différence dans le rendement de dépôt, bon pour H et mauvais pour H_900_24, ce qui implique davantage de rebonds dans le second cas, et donc moins de martelage.

Sous vide, considérant d'abord la poudre H, les résultats sont sensiblement les mêmes. L'épaisseur est là aussi plus élevée sous vide, en particulier avec deux couches. La sous-couche PEEK quant à elle est encore plus martelée et écrasée par les granules d'HA, comme attendu. En effet, si le dépôt est plus épais à paramètres de tir égaux, c'est parce que da-

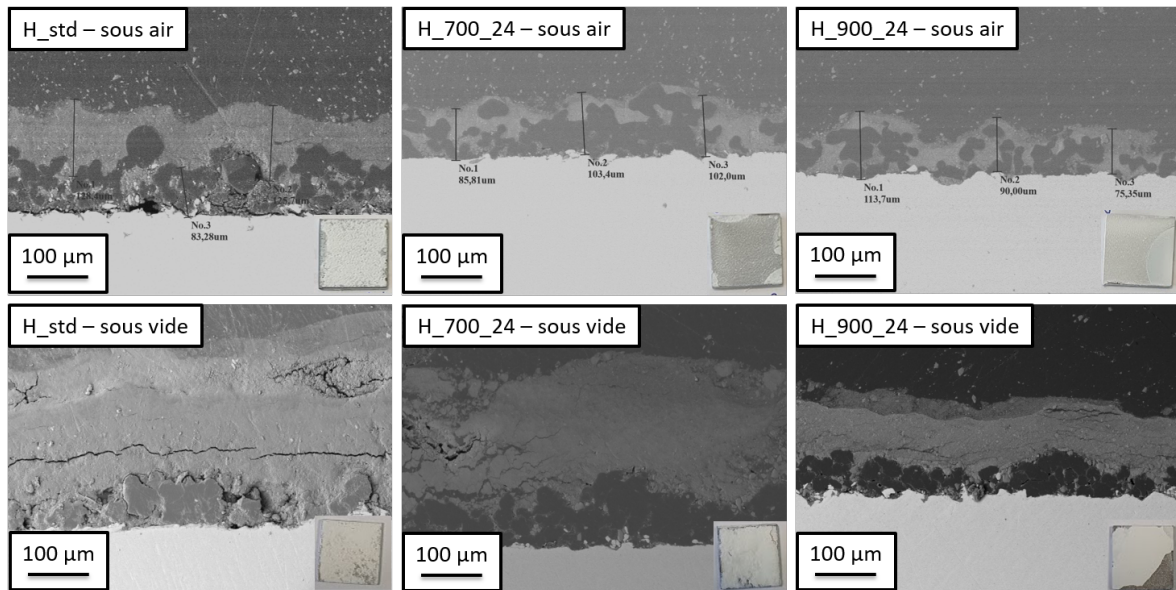


FIGURE 5.24 – Images MEB des revêtements obtenus sous vide sur sous-couche PEEK déposées par FS (2 passages - condition 11 - tableau 5.6)

vantage d'agglomérats adhérent à la surface, au lieu de rebondir. Cela vient donc davantage modifier l'intégrité de la sous-couche.

Pour les poudres H_700_24 et H_900_24, les mêmes constatations peuvent être faites. L'épaisseur des revêtements est plus importante sous vide, ainsi que l'écrasement du PEEK, et ce pour les mêmes raisons. C'est d'autant plus marquant que le taux de dépôt étant très faible sous air, le PEEK n'était alors presque pas endommagé. Ici, la croissance de l'HA au dessus du PEEK ne se fait que parce que la sous-couche est compactée et se comporte davantage comme le TA6V.

Aussi, en travaillant sur sous-couche PEEK, il semblerait que l'intérêt du vide est cette fois plus discutable. Cela ne permet de gagner en épaisseur qu'au prix du sacrifice de la sous-couche. Aussi, dans le cas d'applications éventuelles, il est plutôt préférable idéalement de travailler sous vide. Si en revanche ce n'est pas possible pour des raisons d'équipement ou de coût, l'alternative de travailler avec des sous-couches en PEEK est intéressante.

5.6 Conclusions

De manière générale, la projection CS opérant sous vide améliore significativement la qualité des dépôts. En effet, quelles que soient les conditions expérimentales, il a toujours été possible d'obtenir des revêtements, et ce avec toutes les poudres. De plus, ces dépôts sont à chaque fois plus épais alors que précédemment, dans certains cas, il était impossible de réaliser les dépôts sous air, notamment avec H_900_24 et sur des substrats tels que le PEEK massif ou les sous-couche déposées en APS.

De prime abord pourtant, à la vue des résultats concernant l'étude des splats, il semble que la fragmentation des granules à l'impact soit sensiblement la même sous air et sous vide. Les agglomérats ont cependant tendance à rester légèrement plus cohésifs lors des essais sous vide, ce qui témoigne potentiellement d'une plus grande déformation. À l'échelle nanométrique pourtant, aucune fragmentation sous vide n'a été observée et les particules restent ainsi intactes.

Le point décevant au sujet de ces expérimentations reste les mesures de vitesse qui n'ont pas pu aboutir. En effet, le fait que le jet soit moins contraint et diverge davantage, associé à la recirculation de poudre dans l'enceinte rend les observations presque impossibles. Seules des approximations ont pu être faites, et celles-ci tendraient à montrer que la vitesse des granules est sensiblement la même sous air et sous vide (et notamment à faible distance de tir), même si cela est objectivement contre-intuitif. Aussi, il semblerait que l'origine de la différence dans les résultats obtenus soit majoritairement liée à la diminution de l'onde de choc.

Enfin, la présence d'une sous-couche de PEEK n'est pas très utile sous vide puisqu'elle est complètement altérée par la poudre projetée : en effet, sous air, elles permettent de réaliser un revêtement avec H_900_24, ce qui n'était pas le cas avant. Sous vide cependant, il est possible d'obtenir directement un dépôt avec cette poudre. En outre, la vitesse d'impact étant plus élevée sous vide, la sous-couche perd de son intérêt.

À retenir

- *Réaliser des revêtements en CS sous vide permet de se rapprocher des conditions utilisées en ADM*
- *Les agglomérats ont tendance à moins se fragmenter sous vide que sous air*
- *L'observation des images en coupe montre que les particules de H_900_24 ne se fragmentent pas plus que celles des autres poudres → le rendement de dépôt est amélioré et les revêtements sont plus épais (en général deux fois plus)*
- *Il est très compliqué de mesurer la vitesse des granules sous vide à cause des particules qui restent en suspension dans l'environnement de mesures et viennent perturber leur détection*
- *Des dépôts épais de H_900_24 sans sous-couche sont réalisables en travaillant sous vide*
- *Les résultats sont meilleurs avec un substrat en TA6V (matériau très dur) que sur tout autre substrat, y compris en association avec une sous-couche de PEEK*
- *La présence d'une sous-couche de PEEK n'a pas réellement d'intérêt au cours de la projection CS sous vide*

Conclusion générale

« I never think of the future. It comes soon enough. »

Albert Einstein

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'élaboration de revêtements céramiques réalisés par projection dynamique à froid (cold spray), et la compréhension des phénomènes mis en jeu, notamment en termes de cohésion et d'adhérence. Les revêtements ont été réalisés avec plusieurs équipements, aussi bien en haute qu'en basse pression. Pour la majorité des travaux, des poudres agglomérées d'hydroxyapatite produites par atomisation-séchage et fournies par Médicoat ont été utilisées.

Le premier point important concerne le traitement des poudres initiales. En effet, au fil des chapitres, il a été démontré que le traitement thermique modifie drastiquement les propriétés des agglomérats, et notamment leur morphologie. Au départ les particules sont aciculaires et leur taille de cristallite est approximativement de 20 nm. Avec le traitement thermique, le premier changement que subissent les particules est une modification de leur forme, puisqu'elles ont tendance à devenir de plus en plus ovales, voire sphéroïdales (facteur de forme proche de 0,7). Par la suite, si la température de traitement thermique continue d'augmenter, alors c'est cette fois la taille des particules qui va augmenter jusqu'à atteindre une soixantaine de nanomètres. Des ponts se forment alors entre les particules, ce qui se traduit de différentes manières outre l'augmentation de la taille moyenne des cristallites :

- Un affinement des pics sur les diagrammes de DRX, les particules étant moins fines;
- Une légère augmentation du module d'Young et de la dureté;
- Une forte diminution de la surface spécifique;
- Une plus grande capacité à se compacter, puisque les particules sont plus sphériques, l'intrication est alors moins importante.

Afin d'étudier pleinement l'impact des différentes évolutions de morphologie sur la qualité des revêtements obtenus, trois poudres ayant subi des traitements thermiques différents ont été choisies. La première, H telle quelle (particules aciculaires et fines), et les deux autres, H_700_24 (particules arrondies et fines) et H_900_24 (particules arrondies et grossières) ayant respectivement subi des calcinations à 700°C et 900°C.

Plusieurs mesures de vitesse de particules ont été réalisées sur ces poudres. Il s'est avéré que malgré leurs différences à l'échelle microscopique, leur vitesse peut être considérée comme identique d'une poudre à l'autre, si les paramètres de CS utilisés sont identiques. L'influence de la vitesse est bien sûr très importante dans un procédé comme le CS, et c'est pourquoi elle a été particulièrement étudiée. Dans les gammes de pression utilisées, ce sont la distance de tir et cette même pression qui modifient le plus la vitesse

des particules. En effet, la pression de travail est trop faible pour que la température puisse avoir un impact.

Parmi les mesures effectuées un problème récurrent a été rencontré pour celles réalisées avec le LPCS. En effet, les particules avaient tendance à se fragmenter à l'intérieur de la buse lors de l'injection dans le divergent, créant ainsi de la poussière qui venait parasiter la mesure de vitesse effectuée par la caméra.

L'étude approfondie des données recueillies par l'Hi-watch a permis de constater que les particules ont une vitesse plus élevée au coeur du jet qu'en périphérie. En outre, leur répartition dans le jet en termes de taille est homogène et la taille des particules n'a pas une influence élevée sur la vitesse. Ainsi, les grosses particules ne vont pas préférentiellement moins vite que les petites.

Enfin, les couples pression et distance de tir ont été corrélés à la vitesse des particules en vol, afin de calculer leur énergie cinétique moyenne. L'idée est par la suite de prédire quels paramètres utiliser lorsque l'on sait quelle vitesse de particule moyenne nous désirons à l'impact. Pour cela des abaques empiriques ont été tracés pour plusieurs matériaux dont l'HA. Cependant, les abaques ne sont pas compatibles les uns avec les autres, et il est donc nécessaire de tracer un abaque par matériau.

Évidemment, il est important de prendre l'ensemble des données de vitesse relevées avec précaution, puisque la totalité des mesures ont été réalisées en jet libre et donc en l'absence de l'onde de choc. Il est inévitable que celle-ci modifie drastiquement les vitesses des granules, et donc l'énergie cinétique de ceux-ci lors de l'impact. En outre, les écarts-types mesurés sont également très élevés, ce qui d'une part est logique, puisque la distribution en taille de particules est assez large. D'autre part, cela incite à bien analyser les résultats obtenus afin d'en tirer les bonnes conclusions.

Outre les mesures de vitesse, de nombreux revêtements ont été réalisés en utilisant les trois poudres d'HA. À noter également que chacune des poudres avait une très mauvaise coulabilité, et en particulier H à cause de la petite taille de ses particules. Cela s'est traduit notamment par des bouchons récurrents, mais aussi par des difficultés importantes pour mesurer les débits de poudre qui étaient très peu réguliers. Si cela a pu influencer la qualité des dépôts obtenus et surtout leur répétabilité, en revanche, il n'y a aucun doute sur la tendance générale suivante : il est plus facile d'obtenir des revêtements avec H qu'avec H_700_24, et encore plus qu'avec H_900_24.

Ceci est bien sûr intimement lié à la morphologie des poudres évoquée dans le paragraphe précédent. En effet, en cold spray de céramique, plusieurs phénomènes sont responsables de l'adhérence des particules :

- La rugosité du substrat est un paramètre clé, puisque l'adhérence des granules de poudre est essentiellement mécanique. Aussi, avec une rugosité adaptée, les granules vont être plus facilement piégés. Cependant, la morphologie intrinsèque des poudres n'a pas d'effet sur cet aspect ;
- L'adhérence étant mécanique, c'est essentiellement l'intrication des particules qui va leur conférer un bon ancrage les unes avec les autres et ainsi une bonne cohésion globale. Ainsi, des particules petites et aciculaires vont plus facilement se bloquer les unes dans les autres que des particules sphériques et plus grossières, et donc favoriser cette cohésion. Cela a d'ailleurs également été démontré lors des analyses MEB sur coupe FIB, puisqu'un réseau percolant est créé entre les différentes particules et ce en particulier pour H (lorsque les particules sont les plus fines). Des similitudes peuvent être observées pour H_700_24, mais c'est un peu moins évident ;
- La création de ce réseau percolant et l'observation des images obtenues en coupe FIB laissent également penser qu'en plus d'une intrication mécanique, de légers

phénomènes de frittages pourraient avoir lieu. Cela est d'autant plus valable que la poudre considérée possède des particules fines, avec une surface spécifique élevée. Les points de contacts étant plus nombreux, il est par conséquent bien plus aisé pour les particules d'interagir entre elles. Cela pourrait également expliquer la meilleure cohésion de H et H_700_24 en comparaison à H_900_24.

- Selon l'étude bibliographique, les particules peuvent se déformer plus facilement lorsque leur taille est très petite. Les phénomènes de déformation étant bénéfiques aux mécanismes d'adhérence et de cohésion, c'est donc tout naturel que la poudre H soit ici encore privilégiée en comparaison à H_900_24. Aussi, lors de l'impact des agglomérats, dans le cas de chaque poudre, ils se brisent. Cependant, seules les particules des poudres H et H_700_24 se déforment (influence de la taille), quand celles de H_900_24 vont elles aussi se fragmenter. Cela se traduit par une légère diminution de la taille des cristallites dans les splats observés. Ainsi, dans ce dernier cas, seule la compaction permet la cohésion des dépôts, et non pas la percolation. Même si celle-ci est plus importante pour H_900_24 (d'après le taux de porosité mesuré en analyse d'images et les essais de compaction de poudre), cela n'est pas suffisant pour obtenir un dépôt de bonne qualité.

En pratique, de nombreuses optimisations paramétriques ont été menées lors des dépôts de ces poudres, tant sur le type d'équipement (haute et basse pression), que sur les paramètres de tir utilisés et les substrats. Il a notamment été démontré qu'un équipement basse pression est plus adapté pour réaliser les dépôts. En effet, injecter la poudre dans la zone haute pression de la buse confère davantage de vitesse aux granules et ainsi érode plus facilement le substrat. Il est également préférable de réduire le nombre de couches réalisées, puisque lors du second passage du robot au même endroit, la couche déposée précédemment est en général arrachée par les nouveaux grains de poudre. Une vitesse de translation du robot plus faible semble donc plus adaptée. En outre, s'il est nécessaire de réaliser plusieurs passages, il est alors pertinent d'augmenter la distance de tir ainsi que le pas, afin de réduire la vitesse d'impact, mais aussi la quantité de poudre envoyée. Ce constat est logique, puisque si la première couche s'effectue sur le substrat, la seconde a lieu elle sur une fine couche de céramique déjà déposée, bien plus fragile, et qui ne va évidemment pas se comporter de la même manière.

En considérant l'optimisation des paramètres effectuée pendant ces travaux, les poudres H, H_700_24 et H_900_24 donnent en général des revêtements d'une épaisseur respective supérieure à 100 μm , proche de 75 μm et inférieure à 30 μm .

Afin de poursuivre l'optimisation de la qualité des dépôts, à savoir des dépôts plus cohésifs et plus épais, notamment avec H_900_24, il a été nécessaire de se tourner vers d'autres paramètres. La première alternative choisie ici est la réalisation de sous-couches. Si les sous-couches titane n'ont pas été aussi efficaces que prévu, les sous-couches PEEK en revanche ont donné des résultats intéressants, et notamment celles obtenues par projection flamme. En effet, celles-ci étaient bien plus poreuses que celles obtenues en plasma, et leur rugosité de surface s'en est trouvée plus élevée aussi, ce qui est bénéfique pour l'accroche des poudres d'HA.

Les poudres d'HA projetées sur les sous-couches ont alors eu plusieurs façon de se comporter :

- La poudre H, qui comparée aux autres HA se dépose bien, est venue complètement marteler la sous-couche PEEK, la détruisant complètement, et s'est déposée ensuite par dessus, comme elle le faisait déjà sur TA6V ;
- La poudre H_900_24, qui se dépose la plus mal au contraire a laissé la sous-couche PEEK intacte et est venue combler parfaitement les porosités présentes. Cela est

possible uniquement car les phénomènes de compaction sont plus importants avec cette poudre, et car la cohésion des particules d'HA entre elles est très mauvaise. Le PEEK a également un rôle important d'un point de vue plasticité pour accueillir la poudre. Il en résulte finalement un dépôt hybride d'une centaine de microns avec une cohésion améliorée;

- La poudre H_700_24, quant à elle a un comportement plus ou moins intermédiaire aux deux autres.

Finalement, seule la poudre H_900_24 est intéressante à projeter en utilisant des sous-couches, puisque pour les deux autres, les résultats ne sont pas améliorés significativement, et cela rajoute donc une étape supplémentaire pour peu de changements.

Une autre solution a été étudiée en parallèle lors d'une campagne d'essais au Centre des Matériaux. Il s'agit d'effectuer des dépôts sous vide, dans une enceinte qui servait initialement pour du VPS. Bien sûr étant donnés les débits mis en jeu en CS, il s'agit d'un vide dynamique, tout de même proche de 30 *mbar*. L'idée est de se rapprocher des conditions utilisées en ADM, qui permettent d'obtenir des revêtements céramiques de plusieurs dizaines de microns, et ce grâce à une réduction de l'onde de choc au voisinage du substrat. Cette réduction de l'onde de choc permet aux particules de venir impacter plus vite, mais surtout dans le cas de l'ADM de travailler avec des particules submicroniques. Ici, les mêmes poudres ont été utilisées, mais le passage sous vide a été bénéfique, doublant presque à chaque fois l'épaisseur des dépôts obtenus. Encore une fois, l'intérêt est relatif dans le cas de H et de H_700_24, puisqu'il était déjà possible sous air d'obtenir des résultats intéressants. En revanche pour H_900_24, cela permet d'atteindre des épaisseurs supérieures à 50 μm , sans avoir recours à une sous-couche. En outre il s'agit d'un revêtement d'HA pure et pas d'un revêtement hybride.

La différence principale entre les essais sous air et sous vide pour H_900_24 est que les particules cette fois ne se fragmentent pas, et se sont donc davantage déformées. C'est sans doute ce phénomène qui permet la croissance en épaisseur.

Ici encore, il est pertinent de travailler sous vide surtout dans le cas de H_900_24, et pas pour les deux autres poudres, qui se déposent déjà bien sous air. Aussi, augmenter le coût de production par un pompage pour travailler sous vide n'est pas nécessaire.

Enfin, afin de conclure sur les essais de compaction réalisés à la fin de la caractérisation des poudres présentées dans le chapitre II, il semblerait que ces essais soient une bonne première indication pour conclure quant à la capacité d'une poudre céramique à être projetée. En effet, selon les graphes, c'est la poudre H_900_24 qui se comprime le mieux et qui par conséquent a une contrainte à la rupture très faible. Cela se traduit par une poudre assez difficile à projeter sans l'utilisation du vide ou d'une sous-couche. À l'inverse pour la poudre H, la capacité de compaction est plus faible, à cause de la forme des particules élémentaires, et cela se traduit par plus un rendement de dépôt plus élevé. Évidemment, il serait ambitieux de se baser seulement sur ce critère mécanique pour dire qu'une poudre va être facile ou non à projeter, puisqu'il faut également tenir compte de sa morphologie, de sa coulabilité, de sa taille, etc. Cependant, cela peut être un bon point de départ, en particulier en croisant les analyses avec d'autres caractérisations.

De manière générale, il est donc possible de projeter des poudres céramiques grâce au CS. Si leur morphologie le permet (particules très fines et irrégulières), une optimisation paramétrique peut suffire. Cependant, s'il est nécessaire que les particules soient légèrement plus grossières, utiliser au choix une sous-couche poreuse ou travailler sous vide s'avèrent être des alternatives viables.

Les prochaines étapes de ces travaux peuvent se lister tel que suit :

- Le premier point important à améliorer concerne la distribution des poudres. Au cours de ces travaux, les principales difficultés ont été d'obtenir un débit de poudre homogène tout au long des expérimentations. Or, sans cela, il est très difficile parfois d'interpréter les résultats ou encore d'atteindre une répétabilité dans les expériences. L'alternative peut alors être de changer de distributeur de poudre et d'en utiliser un qui soit plus adapté pour des poudres possédant une mauvaise coulabilité;
- Dans la continuité de ces améliorations, les travaux initiés sur la buse avec l'injection de biais ont eux aussi pour but d'améliorer l'écoulement des poudres, mais cette fois dans la tuyère. Une injection de biais permettrait *a priori* d'éviter, ou *a minima* de réduire leur fragmentation à l'intérieur de la buse lors du "virage". Cela faciliterait ainsi les mesures de vitesse, et potentiellement la réalisation des dépôts. En outre, cela rapprocherait aussi d'une injection radiale, qui est souvent plus efficace de manière générale en projection thermique;
- Hormis la vitesse des particules en vol, il pourrait aussi être intéressant de diagnostiquer la température de ces mêmes particules, et ainsi de vérifier si cette propriété a un impact sur les mécanismes d'adhérence sur le substrat. Il s'agit d'ailleurs d'un aspect qui n'a pas été abordé dans cette thèse;
- Par la suite, une autre piste d'investigation pourrait être de poursuivre les études du comportement des agglomérats. Des essais de déformation sous MEB par exemple peuvent être intéressants, et des résultats de ce type seront d'ailleurs présentés dans l'autre thèse du projet, à savoir celle de G. Céleste. Les essais mécaniques de compaction peuvent eux aussi être poursuivis en utilisant d'autres poudres par exemple, afin de tracer des courbes comparatives en fonction de différentes propriétés;
- Enfin, la voie la plus intéressante pour poursuivre ces travaux reste certainement la modélisation. En effet, de nombreuses études de déformation à l'impact pour des matériaux ductiles existent, mais elles sont encore trop peu pour ce qui est des matériaux fragiles. En outre, pendant ces travaux, toutes les mesures de vitesse qui ont été réalisées ont été effectuées en jet libre, soit sans onde de choc. Or dans les faits, cette onde de choc a un effet très important sur la vitesse des particules et sur leur énergie cinétique à l'impact sur le substrat. Aussi, modéliser la vitesse des particules en présence d'un substrat pourrait être extrêmement intéressant pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Bibliographie

- [1] V. GUIPONT. (2019). « Accueil, » Cerasol Project (ANR-19-CE08-0009), adresse : <https://cerasol-project.minesparis.psl.eu/>.
- [2] (). « Formations recherche en mécanique, matériaux - MINES ParisTech, » adresse : <http://www.mat.mines-paristech.fr/Accueil/>.
- [3] V. MAUREL, V. GUIPONT, M. THEVENEAU, B. MARCHAND et F. COUDON, « Thermal cycling damage monitoring of thermal barrier coating assisted with LASAT (LASer shock adhesion test), » *Surface and Coatings Technology*, t. 380, p. 125 048, 25 déc. 2019, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2019.125048](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125048). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897219310394>.
- [4] G. BÉGUÉ, G. FABRE, V. GUIPONT, M. JEANDIN, P. BILHE, J. Y. GUÉDOU et F. LEPOUTRE, « Laser shock adhesion test (LASAT) of EB-PVD TBCs : towards an industrial application, » *Surface and Coatings Technology*, Proceedings of the 40th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), t. 237, p. 305-312, 25 déc. 2013, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2013.07.026](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.026). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897213006853>.
- [5] (). « Revêtement Equipements Poudres - mediccoat, » adresse : <http://www.mediccoat.fr/>.
- [6] (). « Nanoe, Nanopoudres pour l'industrie de la céramique – À propos, » adresse : <http://www.nanoe.com/fr/about/>.
- [7] J. R. DAVIS, *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, 2004, 344 p., Google-Books-ID : S0PryYc9T70C, ISBN : 978-0-87170-795-6.
- [8] L. PAWLOWSKI, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, 2nd. 2008. adresse : <https://www.abebooks.fr/9780471490494/Science-Engineering-Thermal-Spray-Coatings-0471490490/plp>.
- [9] P. L. FAUCHAIS, J. V. HEBERLEIN et M. I. BOULOS, *Thermal Spray Fundamentals*. Boston, MA : Springer US, 2014, ISBN : 978-0-387-28319-7 978-0-387-68991-3. DOI : [10.1007/978-0-387-68991-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3). adresse : <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-68991-3>.
- [10] S. H. THURSTON, « Method of impacting one metal upon another, » brev. amér. 706701A, 12 août 1902. adresse : <https://patents.google.com/patent/US706701A/en>.
- [11] M. U. SCHOOP, « Method of plating or coating with metallic coatings, » brev. amér. 1128059A, 9 fév. 1915. adresse : <https://patents.google.com/patent/US1128059A/en>.

- [12] C. F. ROCHEVILLE, « Device for treating the surface of a workpiece, » brev. amér. 3100724A, 13 août 1963. adresse : <https://patents.google.com/patent/US3100724/en>.
- [13] A. P. ALKHIMOV, A. N. POPYRIN, V. F. KOSAREV, N. I. NESTEROVICH et M. M. SHUSHPANOV, « Gas-dynamic spraying method for applying a coating, » brev. amér. 5302414A, 12 avr. 1994. adresse : <https://patents.google.com/patent/US5302414A/en>.
- [14] A. ALKHIMOV, A. POPYRIN, V. KOSAREV, N. NESTEROVICH et M. SHUSHPANOV, « Method and device for coating. European Patent, » brev. 0 484 533 B1, 25 jan. 1995.
- [15] P. HEINRICH, H. KREYE et T. STOLTENHOFF, « Laval nozzle for thermal spraying and kinetic spraying, » brev. amér. 8651394B2, 18 fév. 2014. adresse : <https://patents.google.com/patent/US8651394B2/en>.
- [16] R. N. RAOELISON, C. VERDY et H. LIAO, « Cold gas dynamic spray additive manufacturing today : deposit possibilities, technological solutions and viable applications, » *Materials & Design*, t. 133, p. 266-287, 5 nov. 2017, ISSN : 0264-1275. DOI : [10.1016/j.matdes.2017.07.067](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.067). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026412751730744X>.
- [17] C. KAY et J. KARTHIKEYAN, *High pressure cold spray - Principles and applications*, ASM International. OHIO, 2016, 325 p.
- [18] V. CHAMPAGNE, *The cold spray materials deposition process - Fundamentals and application*, Woodhead publishing in materials. Cambridge, 2007, 363 p.
- [19] A. N. POPYRIN, A. P. ALKHIMOV, V. F. KOSAREV, S. V. KLINKOV et V. FOMIN, *Cold Spray Technology - 1st Edition*, Elsevier. Elsevier Science, 10 avr. 2006, 336 p., ISBN : 978-0-08-045155-8. adresse : <https://www.elsevier.com/books/cold-spray-technology/popyrin/978-0-08-045155-8>.
- [20] H. ASSADI, F. GÄRTNER, T. STOLTENHOFF et H. KREYE, « Bonding mechanism in cold gas spraying, » *Acta Materialia*, t. 51, n° 15, p. 4379-4394, 3 sept. 2003, ISSN : 1359-6454. DOI : [10.1016/S1359-6454\(03\)00274-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00274-X). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964540300274X>.
- [21] T. SCHMIDT, F. GÄRTNER, H. ASSADI et H. KREYE, « Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, » *Acta Materialia*, t. 54, n° 3, p. 729-742, 1^{er} fév. 2006, ISSN : 1359-6454. DOI : [10.1016/j.actamat.2005.10.005](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.005). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645405005975>.
- [22] R. G. MAEV et V. LESHCHYNSKY, « Low-pressure cold spray (LPCS), » in *Cold-Spray Coatings : Recent Trends and Future perspectives*, P. CAVALIERE, éd., Cham : Springer International Publishing, 2018, p. 95-142, ISBN : 978-3-319-67183-3. DOI : [10.1007/978-3-319-67183-3_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3_4). adresse : https://doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3_4.
- [23] A. P. ALKHIMOV, S. V. KLINKOV, V. F. KOSAREV et A. N. POPYRIN, « Gas-dynamic spraying study of a plane supersonic two-phase jet, » *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, t. 38, n° 2, p. 324-330, 1^{er} mar. 1997, ISSN : 1573-8620. DOI : [10.1007/BF02467920](https://doi.org/10.1007/BF02467920). adresse : <https://doi.org/10.1007/BF02467920>.
- [24] S. YIN, P. CAVALIERE, B. ALDWELL, R. JENKINS, H. LIAO, W. LI et R. LUPOLI, « Cold spray additive manufacturing and repair : Fundamentals and applications, » *Additive Manufacturing*, t. 21, 1^{er} avr. 2018. DOI : [10.1016/j.addma.2018.04.017](https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.017).

- [25] A. P. ALKHIMOV, V. F. KOSAREV et A. N. PAPYRIN, « Gas-dynamic spraying. an experimental study of the spraying process, » *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, t. 39, n° 2, p. 318-323, 1^{er} mar. 1998, ISSN : 1573-8620. DOI : [10.1007/BF02468100](https://doi.org/10.1007/BF02468100). adresse : <https://doi.org/10.1007/BF02468100>.
- [26] K. BALANI, T. LAHA, A. AGARWAL, J. KARTHIKEYAN et N. MUNROE, « Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating, » *Surface and Coatings Technology*, t. 195, n° 2, p. 272-279, 31 mai 2005, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2004.06.028](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.028). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204004797>.
- [27] L. ŘEHOŘEK, I. DLOUHY et V. JAN, « COLD GAS DYNAMIC SPRAY DEPOSITION AS ADDITIVE MANUFACTURING OF ARCHITECTURED MATERIALS, » *Materials Engineering*, 10 oct. 2018.
- [28] (). « Techniques - Griekspoor Thermal Coatings, » adresse : <https://griekspoorthermalcoatings.com/techniques>.
- [29] M. CHAMBAR, O. MARSAN, C. CHARVILLAT, D. GROSSIN, P. FORT, C. REY, F. GITZHOFFER et G. BERTRAND, « Effect of the deposition route on the microstructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, » *Surface and Coatings Technology*, 8th Rencontres Internationales de la Projection Thermique, t. 371, p. 68-77, 15 août 2019, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2019.01.027](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.027). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897219300362>.
- [30] A. GANVIR, S. NAGAR, N. MARKOCSAN et K. BALANI, « Deposition of hydroxyapatite coatings by axial plasma spraying : influence of feedstock characteristics on coating microstructure, phase content and mechanical properties, » *Journal of the European Ceramic Society*, t. 41, n° 8, p. 4637-4649, 1^{er} juil. 2021, ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.050](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.050). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221921001527>.
- [31] G. A. CLAVIJO-MEJÍA, J. A. HERMANN-MUÑOZ, J. A. RINCÓN-LÓPEZ, H. AGEORGES et J. MUÑOZ-SALDAÑA, « Bovine-derived hydroxyapatite coatings deposited by high-velocity oxygen-fuel and atmospheric plasma spray processes : a comparative study, » *Surface and Coatings Technology*, t. 381, p. 125-193, 15 jan. 2020, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2019.125193](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125193). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897219311831>.
- [32] AFNOR. (août 2019). « ISO 13779-4_ : Implants chirurgicaux — Hydroxyapatite — Partie 4 : Détermination de la résistance à l'adhésion du revêtement. »
- [33] A. FRANQUIN et Y. DELPORTE, *Gaston Lagaffe*, Dupuis. Le journal de Spirou, 28 fév. 1957.
- [34] D. CARLSON et R. HOGLUND. (11 jan. 1964). « Particle drag and heat transfer in rocket nozzles | AIAA Journal, » adresse : <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/3.2714>.
- [35] B. JODOIN, « Cold spray nozzle mach number limitation, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 11, n° 4, p. 496-507, 1^{er} déc. 2002, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1361/105996302770348628](https://doi.org/10.1361/105996302770348628). adresse : <https://doi.org/10.1361/105996302770348628>.
- [36] J. LI, K. WANG, G. JIAO, Z. LIAO et W. SONG, « Ignition and combustion characteristics of supersonic combustor under flight mach number 2.6–3.8, » *Fuel*, t. 283, p. 118-960, 1^{er} jan. 2021, ISSN : 0016-2361. DOI : [10.1016/j.fuel.2020.118960](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118960). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120319566>.

- [37] M. GRUJICIC, C. L. ZHAO, C. TONG, W. S. DEROSSET et D. HELFRITCH, « Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process, » *Materials Science and Engineering : A*, t. 368, n^o 1, p. 222-230, 15 mar. 2004, ISSN : 0921-5093. DOI : [10.1016/j.msea.2003.10.312](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.312). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509303013583>.
- [38] L. ALONSO, M. A. GARRIDO et P. POZA, « An optimisation method for the cold-spray process : on the nozzle geometry, » *Materials & Design*, t. 214, p. 110387, 1^{er} fév. 2022, ISSN : 0264-1275. DOI : [10.1016/j.matdes.2022.110387](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110387). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127522000089>.
- [39] R. C. DYKHUIZEN et M. F. SMITH, « Gas dynamic principles of cold spray, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 7, n^o 2, p. 205-212, 1^{er} juin 1998, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1361/105996398770350945](https://doi.org/10.1361/105996398770350945). adresse : <https://doi.org/10.1361/105996398770350945>.
- [40] W. LI, C. CAO et S. YIN, « Solid-state cold spraying of ti and its alloys : a literature review, » *Progress in Materials Science*, p. 100633, 10 déc. 2019, ISSN : 0079-6425. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2019.100633](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100633). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964251930115X>.
- [41] M. S. PATEL, S. D. MANE et M. RAMAN, « CONCEPTS AND CFD ANALYSIS OF DE-LAVAL NOZZLE, » p. 20, sept. 2016.
- [42] K. KORPIOLA, J. P. HIRVONEN, L. LAAS et F. ROSSI, « The influence of nozzle design on HVOF exit gas velocity and coating microstructure, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 6, p. 469-474, 1^{er} déc. 1997, ADS Bibcode : 1997JTST....6..469K, ISSN : 1059-9630. DOI : [10.1007/s11666-997-0033-5](https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1997JTST....6..469K). adresse : <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1997JTST....6..469K>.
- [43] C. HACKETT et G. SETTLES, « THE INFLUENCE OF NOZZLE DESIGN ON HVOF SPRAY PARTICLE VELOCITY AND TEMPERATURE, » *undefined*, 1995. adresse : <https://www.semanticscholar.org/paper/THE-INFLUENCE-OF-NOZZLE-DESIGN-ON-HVOF-SPRAY-AND-Hackett-Settles/e2e0f6c8f5a304374c208fb86782634d7a96b6>
- [44] W.-Y. LI et C.-J. LI, « Optimal design of a novel cold spray gun nozzle at a limited space, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 14, n^o 3, p. 391-396, 1^{er} sept. 2005, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1361/105996305X59404](https://doi.org/10.1361/105996305X59404). adresse : <https://doi.org/10.1361/105996305X59404>.
- [45] T. GOYAL, P. SHARMA, R. WALIA et T. SIDHU, « EFFECT OF NOZZLE GEOMETRY ON EXIT VELOCITY, TEMPRATURE AND PRESSURE FOR COLD SPRAY PROCESS, » *INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, t. 2, p. 65-72, 1^{er} jan. 2011.
- [46] K. SAKAKI et Y. SHIMIZU, « Effect of the increase in the entrance convergent section length of the gun nozzle on the high-velocity oxygen fuel and cold spray process, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 10, n^o 3, p. 487-496, 1^{er} sept. 2001, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1361/105996301770349268](https://doi.org/10.1361/105996301770349268). adresse : <https://doi.org/10.1361/105996301770349268>.
- [47] J. PATTISON, S. CELOTTO, A. KHAN et W. O'NEILL, « Standoff distance and bow shock phenomena in the cold spray process, » *Surface and Coatings Technology*, t. 202, n^o 8, p. 1443-1454, 15 jan. 2008, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2007.06.065](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.065). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897207006950>.

- [48] M. GRUJICIC, C. L. ZHAO, W. S. DEROSSET et D. HELFRITCH, « Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, » *Materials & Design*, t. 25, n° 8, p. 681-688, 1^{er} déc. 2004, ISSN : 0261-3069. DOI : [10.1016/j.matdes.2004.03.008](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.03.008). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026130690400069X>.
- [49] M. GRUJICIC, J. R. SAYLOR, D. E. BEASLEY, W. S. DEROSSET et D. HELFRITCH, « Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process, » *Applied Surface Science*, t. 219, n° 3, p. 211-227, 15 déc. 2003, ISSN : 0169-4332. DOI : [10.1016/S0169-4332\(03\)00643-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00643-3). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433203006433>.
- [50] T. SCHMIDT, H. ASSADI, F. GÄRTNER, H. RICHTER, T. STOLTENHOFF, H. KREYE et T. KLASSEN, « From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 18, n° 5, p. 794, 6 août 2009, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-009-9357-7](https://doi.org/10.1007/s11666-009-9357-7). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9357-7>.
- [51] A. ION, « Hydroxyapatite-based architected and nano-structured bioactive coatings fabricated by cold spray, » These de doctorat, Limoges, 26 mar. 2021. adresse : <https://www.theses.fr/2021LIM00087>.
- [52] Y. XIE, « Etude de la déformation particule/substrat au mécanisme de liaison en projection à froid, » p. 191, 9 déc. 2018.
- [53] S. WANG, « Meshfree modelling of brittle and ductile dynamic fracture, » *International Journal of Impact Engineering*, t. 90, p. 177-182, 1^{er} avr. 2016, ISSN : 0734-743X. DOI : [10.1016/j.ijimpeng.2015.10.009](https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2015.10.009). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734743X15002158>.
- [54] G. R. JOHNSON et W. H. COOK, « A constitutive model and data for metals, » p. 7, 21 avr. 1983.
- [55] D. GUO, M. KAZASIDIS, A. HAWKINS, N. FAN, Z. LECLERC, D. MACDONALD, A. NASTIC, R. NIKBAKHT, R. ORTIZ-FERNANDEZ, S. RAHMATI, M. RAZAVIPOUR, P. RICHER, S. YIN, R. LUPOI et B. JODOIN, « Cold spray : over 30 years of development toward a hot future, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 31, n° 4, p. 866-907, 1^{er} avr. 2022, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-022-01366-4](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01366-4). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01366-4>.
- [56] A. NASTIC, B. JODOIN, J.-G. LEGOUX et D. POIRIER, « Particle impact characteristics influence on cold spray bonding : investigation of interfacial phenomena for soft particles on hard substrates, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 30, n° 8, p. 2013-2033, 1^{er} déc. 2021, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-021-01272-1](https://doi.org/10.1007/s11666-021-01272-1). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01272-1>.
- [57] S. RAHMATI, R. G. A. VEIGA, A. ZÚÑIGA et B. JODOIN, « A numerical approach to study the oxide layer effect on adhesion in cold spray, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 30, n° 7, p. 1777-1791, 1^{er} oct. 2021, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-021-01245-4](https://doi.org/10.1007/s11666-021-01245-4). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01245-4>.

- [58] S. GUETTA, M. H. BERGER, F. BORIT, V. GUIPONT, M. JEANDIN, M. BOUSTIE, Y. ICHIKAWA, K. SAKAGUCHI et K. OGAWA, « Influence of particle velocity on adhesion of cold-sprayed splats, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 18, n° 3, p. 331-342, 1^{er} sept. 2009, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-009-9327-0](https://doi.org/10.1007/s11666-009-9327-0). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9327-0>.
- [59] S. SURESH, S.-W. LEE, M. AINDOW, H. D. BRODY, V. K. CHAMPAGNE et A. M. DONGARE, « Mesoscale modeling of jet initiation behavior and microstructural evolution during cold spray single particle impact, » *Acta Materialia*, t. 182, p. 197-206, 1^{er} jan. 2020, ISSN : 1359-6454. DOI : [10.1016/j.actamat.2019.10.039](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.039). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645419307013>.
- [60] A. FARDAN, C. C. BERNDT et R. AHMED, « Numerical modelling of particle impact and residual stresses in cold sprayed coatings : a review, » *Surface and Coatings Technology*, t. 409, p. 126835, 15 mar. 2021, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2021.126835](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126835). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897221000086>.
- [61] T. VAN STEENKISTE et J. SMITH, « Evaluation of coatings produced via kinetic and cold spray processes, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 13, n° 2, p. 274-282, 1^{er} juin 2004, ISSN : 10599630, 00000000. DOI : [10.1361/10599630419427](https://doi.org/10.1361/10599630419427). adresse : <http://link.springer.com/10.1361/10599630419427>.
- [62] O. MEYDANOGLU, B. JODOIN et E. S. KAYALI, « Microstructure, mechanical properties and corrosion performance of 7075 al matrix ceramic particle reinforced composite coatings produced by the cold gas dynamic spraying process, » *Surface and Coatings Technology*, t. 235, p. 108-116, 25 nov. 2013, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2013.07.020](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.020). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897213006774>.
- [63] H. BU, M. YANDOUZI, C. LU, D. MACDONALD et B. JODOIN, « Cold spray blended al+mg17al12 coating for corrosion protection of AZ91d magnesium alloy, » *Surface and Coatings Technology*, t. 207, p. 155-162, 25 août 2012, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2012.06.050](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.050). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897212006196>.
- [64] M. YANDOUZI, L. AJDELSZTAJN et B. JODOIN, « WC-based composite coatings prepared by the pulsed gas dynamic spraying process : effect of the feedstock powders, » *Surface and Coatings Technology*, t. 202, n° 16, p. 3866-3877, 15 mai 2008, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2008.01.036](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.036). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897208000790>.
- [65] E. SANSOUY, P. MARCOUX, L. AJDELSZTAJN et B. JODOIN, « Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process, » *Surface and Coatings Technology*, t. 202, n° 16, p. 3988-3996, 15 mai 2008, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2008.02.017](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.02.017). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897208001321>.
- [66] K. I. TRIANTOU, D. I. PANTELIS, V. GUIPONT et M. JEANDIN, « Microstructure and tribological behavior of copper and composite copper+alumina cold sprayed coatings for various alumina contents, » *Wear*, t. 336-337, p. 96-107, 15 août 2015, ISSN : 0043-1648. DOI : [10.1016/j.wear.2015.05.003](https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.05.003). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164815002410>.

- [67] R. CHAKRABARTY et J. SONG, « Numerical simulations of ceramic deposition and retention in metal-ceramic composite cold spray, » *Surface and Coatings Technology*, t. 385, p. 125-324, 15 mar. 2020, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2019.125324](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125324). adresse : <https://www.sciencedirect.com/ezproxy.unilim.fr/science/article/pii/S0257897219313143>.
- [68] M. YANDOUZI, A. J. BÖTTGER, R. W. A. HENDRIKX, M. BROCHU, P. RICHER, A. CHAREST et B. JODOIN, « Microstructure and mechanical properties of b4c reinforced al-based matrix composite coatings deposited by CGDS and PGDS processes, » *Surface and Coatings Technology*, t. 205, n° 7, p. 2234-2246, 25 déc. 2010, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2010.08.143](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.143). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897210008005>.
- [69] R. FERNANDEZ et B. JODOIN, « Cold spray aluminum–alumina cermet coatings : effect of alumina content, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 27, n° 4, p. 603-623, 1^{er} avr. 2018, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-018-0702-6](https://doi.org/10.1007/s11666-018-0702-6). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0702-6>.
- [70] N. SANPO et J. THARAJAK, « Antimicrobial property of cold-sprayed transition metals-substituted hydroxyapatite/PEEK coating, » *Applied Mechanics and Materials*, t. 866, p. 77-80, 2017, Conference Name : Innovative Technology and Sustainable Engineering ISBN : 9783035711028 Publisher : Trans Tech Publications Ltd, ISSN : 1662-7482. DOI : [10.4028/www.scientific.net/AMM.866.77](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.866.77). adresse : <https://www.scientific.net/AMM.866.77>.
- [71] R. FERNANDEZ et B. JODOIN, « Effect of particle morphology on cold spray deposition of chromium carbide-nickel chromium cermet powders, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 26, n° 6, p. 1356-1380, 1^{er} août 2017, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-017-0580-3](https://doi.org/10.1007/s11666-017-0580-3). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0580-3>.
- [72] —, « Cold spray aluminum–alumina cermet coatings : effect of alumina morphology, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 28, n° 4, p. 737-755, 1^{er} avr. 2019, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-019-00845-5](https://doi.org/10.1007/s11666-019-00845-5). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00845-5>.
- [73] L. M. PEREIRA, S. RAHMATI, A. ZÚÑIGA, B. JODOIN et R. G. A. VEIGA, « Atomistic study of metallurgical bonding upon the high velocity impact of fcc core-shell particles, » *Computational Materials Science*, t. 186, p. 110-145, 1^{er} jan. 2021, ISSN : 0927-0256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2020.110045](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110045). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702562030536X>.
- [74] D. MOREAU, F. BORIT, L. CORTÉ et V. GUIPONT, « Cold spray coating of submicronic ceramic particles on poly(vinyl alcohol) in dry and hydrogel states, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 26, n° 5, p. 958-969, 1^{er} juin 2017, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-017-0551-8](https://doi.org/10.1007/s11666-017-0551-8). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0551-8>.
- [75] A. MORIDI, S. M. HASSANI-GANGARAJ, M. GUAGLIANO et M. DAO, « Cold spray coating : review of material systems and future perspectives, » *Surface Engineering*, t. 30, n° 6, p. 369-395, juin 2014, ISSN : 0267-0844, 1743-2944. DOI : [10.1179/1743294414Y.0000000270](https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000270). adresse : <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743294414Y.0000000270>.

- [76] M. WINNICKI, « Advanced functional metal-ceramic and ceramic coatings deposited by low-pressure cold spraying : a review, » *Coatings*, t. 11, n° 9, p. 1044, sept. 2021, Number : 9 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute. DOI : [10.3390/coatings11091044](https://doi.org/10.3390/coatings11091044). adresse : <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/9/1044>.
- [77] J. AKEDO, M. LEBEDEV, A. IWATA, H. OGISO et S. NAKANO, « Aerosol deposition method (ADM) for nano-crystal ceramics coating without firing, » *MRS Proceedings*, t. 779, W7.10/U8.10, 2003, ISSN : 0272-9172, 1946-4274. DOI : [10.1557/PROC-779-W7.10/U8.10](https://doi.org/10.1557/PROC-779-W7.10/U8.10). adresse : <http://link.springer.com/10.1557/PROC-779-W7.10/U8.10>.
- [78] C.-X. LI, G.-J. YANG, X.-C. HUANG, W. LI et A. OHMORI, « Formation of TiO₂ photocatalyst through cold spraying, » *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, p. 315-319, 1^{er} jan. 2004.
- [79] K. KENDALL, « The impossibility of comminuting small particles by compression, » *Nature*, t. 272, n° 5655, p. 710-711, avr. 1978, Number : 5655 Publisher : Nature Publishing Group, ISSN : 1476-4687. DOI : [10.1038/272710a0](https://doi.org/10.1038/272710a0). adresse : <https://www.nature.com/articles/272710a0>.
- [80] K. KENDALL, C. W. YONG et W. SMITH, « Deformation of NaCl particle in contact at the nano-scale, » *Powder Technology*, Special Edition from the PSA2005 Conference, t. 174, n° 1, p. 2-5, 16 mai 2007, ISSN : 0032-5910. DOI : [10.1016/j.powtec.2006.10.011](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.011). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591006004426>.
- [81] B. DANESHIAN et H. ASSADI, « Impact behavior of intrinsically brittle nanoparticles : a molecular dynamics perspective, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 23, n° 3, p. 541-550, 1^{er} fév. 2014, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-013-0019-4](https://doi.org/10.1007/s11666-013-0019-4). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-013-0019-4>.
- [82] B. JODOIN, L. AJDELSZTAJN, E. SANSOUCY, A. ZÚÑIGA, P. RICHER et E. J. LAVERNIA, « Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings, » *Surface and Coatings Technology*, t. 201, n° 6, p. 3422-3429, 4 déc. 2006, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2006.07.232](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.232). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789720600778X>.
- [83] Q.-Y. CHEN, Y.-L. ZOU, X. CHEN, X.-B. BAI, G.-C. JI, H.-L. YAO, H.-T. WANG et F. WANG, « Morphological, structural and mechanical characterization of cold sprayed hydroxyapatite coating, » *Surface and Coatings Technology*, t. 357, p. 910-923, 15 jan. 2019, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2018.10.056](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.056). adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897218311630>.
- [84] T. A. RAHIM, K. TAKAHASHI, M. YAMADA et M. FUKUMOTO, « Effect of powder calcination on the cold spray titanium dioxide coating, » *MATERIALS TRANSACTIONS*, t. 57, n° 8, p. 1345-1350, 2016, ISSN : 1345-9678, 1347-5320. DOI : [10.2320/matertrans.T-M2016817](https://doi.org/10.2320/matertrans.T-M2016817). adresse : https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/57/8/57_T-M2016817/_article.
- [85] J. AKEDO, « Aerosol deposition method for fabrication of nano crystal ceramic layer, » *Materials Science Forum*, t. 449-452, p. 43-48, mar. 2004, ISSN : 1662-9752. DOI : [10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.43](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.43). adresse : <https://www.scientific.net/MSF.449-452.43>.

- [86] —, « Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature : densification mechanism of ceramic layers, » *Journal of the American Ceramic Society*, t. 89, n° 6, p. 1834-1839, 2006, ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x). adresse : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x>.
- [87] B. DANESHIAN, F. GAERTNER, H. ASSADI, D. HOECHE, W. WEBER et T. KLASSEN, « Size effects of brittle particles in aerosol deposition—molecular dynamics simulation, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 30, n° 3, p. 503-522, 1^{er} fév. 2021, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-020-01149-9](https://doi.org/10.1007/s11666-020-01149-9). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01149-9>.
- [88] D. HANFT, J. EXNER, M. SCHUBERT, T. STÖCKER, P. FUIERER et R. MOOS, « An Overview of the Aerosol Deposition Method : Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, » *Journal of Ceramic Science and Technology*, t. 6, p. 147-182, 1^{er} sept. 2015. DOI : [10.4416/JCST2015-00018](https://doi.org/10.4416/JCST2015-00018).
- [89] K. SHINODA, GAERTNER, C. LEE, A. DOLATABADI et S. JOHNSON, « Kinetic spraying of brittle materials : from layer formation to applications in aerosol deposition and cold gas spraying, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 30, n° 3, p. 471-479, 1^{er} fév. 2021, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-021-01177-z](https://doi.org/10.1007/s11666-021-01177-z). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01177-z>.
- [90] T. P. MISHRA, R. SINGH, R. MÜCKE, J. MALZBENDER, M. BRAM, O. GUILLON et R. VASSEN, « Influence of process parameters on the aerosol deposition (AD) of yttria-stabilized zirconia particles, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 30, n° 3, p. 488-502, 1^{er} fév. 2021, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-020-01101-x](https://doi.org/10.1007/s11666-020-01101-x). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01101-x>.
- [91] Y.-K. WEI, X.-T. LUO, Y. GE, X. CHU, G.-S. HUANG et C.-J. LI, « Deposition of fully dense al-based coatings via in-situ micro-forging assisted cold spray for excellent corrosion protection of AZ31b magnesium alloy, » *Journal of Alloys and Compounds*, t. 806, p. 1116-1126, 25 oct. 2019, ISSN : 0925-8388. DOI : [10.1016/j.jallcom.2019.07.279](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.279). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881932794X>.
- [92] S. BAGHERIFARD et M. GUAGLIANO, « Fatigue performance of cold spray deposits : coating, repair and additive manufacturing cases, » *International Journal of Fatigue*, t. 139, p. 105 744, 1^{er} oct. 2020, Publisher : Elsevier, ISSN : 0142-1123. DOI : [10.1016/j.ijfatigue.2020.105744](https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105744). adresse : <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.unilim.fr/science/article/pii/S0142112320302759>.
- [93] K. OGAWA et D. SEO, « Repair of Turbine Blades Using Cold Spray Technique, » in, 4 nov. 2011, ISBN : 978-953-307-611-9. DOI : [10.5772/23623](https://doi.org/10.5772/23623).
- [94] A. VALENTE, D. GITARDI et E. CARPANZANO, « Highly efficient compact cold spray system for in-situ repairing of stainless steel material components, » *CIRP Annals*, t. 69, n° 1, p. 181-184, 1^{er} jan. 2020, Publisher : Elsevier, ISSN : 0007-8506. DOI : [10.1016/j.cirp.2020.04.095](https://doi.org/10.1016/j.cirp.2020.04.095). adresse : <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.unilim.fr/science/article/pii/S0007850620301177>.
- [95] C. M. SAMPLE, V. K. CHAMPAGNE, A. T. NARDI et D. A. LADOS, « Factors governing static properties and fatigue, fatigue crack growth, and fracture mechanisms in cold spray alloys and coatings/repairs : a review, » *Additive Manufacturing*, t. 36, p. 101 371, 1^{er} déc. 2020, ISSN : 2214-8604. DOI : [10.1016/j.addma.2020.101371](https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101371). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860420307430>.

- [96] V. K. CHAMPAGNE, « The repair of magnesium rotorcraft components by cold spray, » *Journal of Failure Analysis and Prevention*, t. 8, n° 2, p. 164-175, avr. 2008, ISSN : 1547-7029, 1864-1245. DOI : [10.1007/s11668-008-9116-y](https://doi.org/10.1007/s11668-008-9116-y). adresse : <http://link.springer.com/10.1007/s11668-008-9116-y>.
- [97] Q. CHEN, M. YU, K. CAO et H. CHEN, « Thermal conductivity and wear resistance of cold sprayed cu-ceramic phase composite coating, » *Surface and Coatings Technology*, t. 434, p. 128-135, 25 mar. 2022, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2022.128135](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128135). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897222000561>.
- [98] J. H. HAN, S. W. LEE, E. A. LEE, T. Y. XIONG, Z. BAO et H. DU, « Photocatalytic properties of TiO₂ coatings prepared by cold spray process, » *Materials Science Forum*, t. 510-511, p. 130-133, mar. 2006, ISSN : 1662-9752. DOI : [10.4028/www.scientific.net/MSF.510-511.130](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.510-511.130). adresse : <https://www.scientific.net/MSF.510-511.130>.
- [99] M. YAMADA, Y. KANDORI, K. SATO et M. FUKUMOTO, « Fabrication of titanium dioxide photocatalyst coatings by cold spray, » *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, t. 3, n° 2, p. 210-216, 2009, ISSN : 1880-9871. DOI : [10.1299/jmmp.3.210](https://doi.org/10.1299/jmmp.3.210). adresse : <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/jmmp/3.210?from=CrossRef>.
- [100] M. YAMADA, H. ISAGO, H. NAKANO et M. FUKUMOTO, « Cold spraying of TiO₂ photocatalyst coating with nitrogen process gas, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 19, n° 6, p. 1218-1223, déc. 2010, ISSN : 1059-9630, 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-010-9520-1](https://doi.org/10.1007/s11666-010-9520-1). adresse : <http://link.springer.com/10.1007/s11666-010-9520-1>.
- [101] S. WIOLETTA, B. AGNIESZKA, J. MAREK, G. ANNA et W. MARCIN, « Photocatalytic activity enhancement of low-pressure cold-sprayed TiO₂ coatings induced by long-term water vapor exposure, » *Journal of Thermal Spray Technology*, 18 août 2021, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-021-01244-5](https://doi.org/10.1007/s11666-021-01244-5). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01244-5>.
- [102] J.-O. KLIEMANN, H. GUTZMANN, F. GÄRTNER, H. HÜBNER, C. BORCHERS et T. KLASSEN, « Formation of Cold-Sprayed Ceramic Titanium Dioxide Layers on Metal Surfaces, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 20, p. 292-298, 1^{er} jan. 2011. DOI : [10.1007/s11666-010-9563-3](https://doi.org/10.1007/s11666-010-9563-3).
- [103] L. KONG, R. HAN, Y. YANG, J. LI, T. XIONG et T. LI, « Fabrication of y₂o₃ coatings by cold-spray, » *Advanced Materials Letters*, t. 10, n° 3, p. 189-192, 1^{er} mar. 2019, ISSN : 0976-397X. DOI : [10.5185/amlett.2019.2188](https://doi.org/10.5185/amlett.2019.2188). adresse : http://aml.iaaonline.org/article_13824.html.
- [104] D. SEO, M. SAYAR et K. OGAWA, « SiO₂ and MoSi₂ Formation on Inconel 625 Surface via SiC Coating Deposited by Cold Spray, » *Surface and Coatings Technology*, t. 206, p. 2851-2858, 2012. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2011.12.010](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.010).
- [105] H. Y. LEE, Y. H. YU, Y. C. LEE, Y. P. HONG et K. H. KO, « Thin film coatings of WO₃ by cold gas dynamic spray : a technical note, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 14, n° 2, p. 183-186, 1^{er} juin 2005, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1361/105996304523791](https://doi.org/10.1361/105996304523791). adresse : <https://doi.org/10.1361/105996304523791>.

- [106] N. SANPO, M. L. TAN, P. CHEANG et K. KHOR, « Antibacterial property of cold-sprayed HA-ag/PEEK coating, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 18, n° 1, p. 10-15, 1^{er} mar. 2009, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-008-9283-0](https://doi.org/10.1007/s11666-008-9283-0). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-008-9283-0>.
- [107] A. M. VILARDELL, N. CINCA, A. CONCUSTELL, S. DOSTA, I. G. CANO et J. M. GUILMANY, « Cold spray as an emerging technology for biocompatible and antibacterial coatings : state of art, » *Journal of Materials Science*, t. 50, n° 13, p. 4441-4462, juil. 2015, ISSN : 0022-2461, 1573-4803. DOI : [10.1007/s10853-015-9013-1](http://link.springer.com/10.1007/s10853-015-9013-1). adresse : <http://link.springer.com/10.1007/s10853-015-9013-1>.
- [108] N. CINCA, A. M. VILARDELL, S. DOSTA, A. CONCUSTELL, I. GARCIA CANO, J. M. GUILMANY, S. ESTRADÉ, A. RUIZ et F. PEIRÓ, « A new alternative for obtaining nanocrystalline bioactive coatings : study of hydroxyapatite deposition mechanisms by cold gas spraying, » *Journal of the American Ceramic Society*, t. 99, n° 4, p. 1420-1428, 2016, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jace.14076>, ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/jace.14076](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.14076). adresse : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.14076>.
- [109] A. M. VILARDELL, N. CINCA, I. G. CANO, A. CONCUSTELL, S. DOSTA, J. M. GUILMANY, S. ESTRADÉ, A. RUIZ-CARIDAD et F. PEIRÓ, « Dense nanostructured calcium phosphate coating on titanium by cold spray, » *Journal of the European Ceramic Society*, t. 37, n° 4, p. 1747-1755, 2017, ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.040](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221916306409). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221916306409>.
- [110] A. M. VILARDELL, N. CINCA, N. GARCIA-GIRALT, S. DOSTA, I. G. CANO, X. NOGUÉS et J. M. GUILMANY, « Functionalized coatings by cold spray : an in vitro study of micro- and nanocrystalline hydroxyapatite compared to porous titanium, » *Materials Science and Engineering : C*, t. 87, p. 41-49, 2018, ISSN : 0928-4931. DOI : [10.1016/j.msec.2018.02.009](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493117328217). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493117328217>.
- [111] A. M. VILARDELL, N. CINCA, I. PACHECO, C. SANTIVERI, S. DOSTA, I. G. CANO, J. M. GUILMANY, M. SARRET et C. MULLER, « Hierarchical structures of anodised cold gas sprayed titanium coatings, » *Transactions of the IMF*, t. 96, n° 2, p. 71-78, 4 mar. 2018, ISSN : 0020-2967, 1745-9192. DOI : [10.1080/00202967.2018.1419625](https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00202967.2018.1419625). adresse : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00202967.2018.1419625>.
- [112] A. M. VILARDELL, N. CINCA, S. DOSTA, I. G. CANO et J. M. GUILMANY, « Feasibility of using low pressure cold gas spray for the spraying of thick ceramic hydroxyapatite coatings, » *International Journal of Applied Ceramic Technology*, t. 16, n° 1, p. 221-229, jan. 2019, ISSN : 1546542X. DOI : [10.1111/ijac.13088](http://doi.wiley.com/10.1111/ijac.13088). adresse : <http://doi.wiley.com/10.1111/ijac.13088>.
- [113] E. KERGOURLAY, D. GROSSIN, N. CINCA, C. JOSSE, S. DOSTA, G. BERTRAND, I. GARCIA, J. M. GUILMANY et C. REY, « First Cold Spraying of Carbonated Biomimetic Nanocrystalline Apatite on Ti6Al4V : Physical-Chemical, Microstructural, and Preliminary Mechanical Characterizations, » *Advanced Engineering Materials*, t. vol. 18, pp. 496-500, n° 4 2015, Publisher : Wiley-VCH Verlag. DOI : [10.1002/adem.201500409](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01456854). adresse : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01456854>.

- [114] A. PATERLINI, J. ALEXIS, Y. BALCAEN et G. BERTRAND, « Cold spraying of thick biomimetic and stoichiometric apatite coatings for orthopaedic implants, » *Coatings*, t. 12, n° 6, p. 722, 24 mai 2022, ISSN : 2079-6412. DOI : [10.3390/coatings12060722](https://doi.org/10.3390/coatings12060722). adresse : <https://www.mdpi.com/2079-6412/12/6/722>.
- [115] (). « Impact Innovations - Your partner for cold spray and engineering, » adresse : https://www.impact-innovations.com/en/coldgas/impactspraysystem511_en.html (visité le 06/02/2020).
- [116] (). « Home, » Dycomet, adresse : <https://dycomet.nl/fr/>.
- [117] MIRA. (). « OSEIR | Diagnostic systems for thermal spray and cold spray, » Oseir, adresse : <https://oseir.com/>.
- [118] (3 fév. 2022). « Titane pur | Densité, résistance, dureté, point de fusion, » Material Properties, adresse : <https://material-properties.org/fr/titane-pur-densite-resistance-durete-point-de-fusion/>.
- [119] J. VILLOUTREIX et J. D. ACETARIN. (10 avr. 1998). « Propriétés : Polyétheréthercétone (PEEK), » Techniques de l'Ingénieur, adresse : <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.unilim.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/polyetherethercetone-peek-am3394/proprietes-am3394niv10002.html>.
- [120] (). « Fiche technique Titane TA6V | Acheter WL 3.7164 | S+D METALS - your stock and service expert for high-performance material as CP Titanium, Titanium alloys and special steels, » adresse : <https://www.sd-metals.com/fr/s-d-materialsmateriaux/alliages-de-titane/ti-6al4v-wl3-7164/>.
- [121] WEFAPRESS, *PEEK fiche technique*, déc. 2020.
- [122] A. et DUVAL, *Alliage Titane TA6V*.
- [123] A. NASTIC, M. VIJAY, A. TIEU, S. RAHMATI et B. JODOIN, « 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*, t. 26, n° 7, p. 1461-1483, 1^{er} oct. 2017, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-017-0602-1](https://doi.org/10.1007/s11666-017-0602-1). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0602-1>.
- [124] P. LI, J. QIAN, W. ZHANG, C. SCHILLE, E. SCHWEIZER, A. HEISS, U. E. KLOTZ, L. SCHEIDELER, G. WAN et J. GEIS-GERSTORFER, « Improved biodegradability of zinc and its alloys by sandblasting treatment, » *Surface and Coatings Technology*, t. 405, p. 126678, 15 jan. 2021, ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2020.126678](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126678). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897220313487>.
- [125] C. PIERRE, G. BERTRAND, C. REY, O. BENHAMOU et C. COMBES, « Calcium phosphate coatings elaborated by the soaking process on titanium dental implants : surface preparation, processing and physical-chemical characterization, » *Dental Materials*, t. 35, n° 2, e25-e35, 1^{er} fév. 2019, ISSN : 0109-5641. DOI : [10.1016/j.dental.2018.10.005](https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.10.005). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0109564118301982>.

- [126] L. CONVERT, E. BOURILLOT, M. FRANÇOIS, N. POCHOLLE, F. BARAS, O. POLITANO et S. COSTIL, « Laser textured titanium surface characterization, » *Applied Surface Science*, t. 586, p. 152-807, 2022, ISSN : 0169-4332. DOI : [10.1016/j.apsusc.2022.152807](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152807). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433222003853>.
- [127] A. LAMRAOUI, « Traitement de surface par texturation laser : une alternative "propre" de préparation de surface pour la projection thermique, » thèse de doct., Belfort Montbéliard, 16 déc. 2011, 173 p.
- [128] R. ORTIZ-FERNANDEZ, S. IMBRIGLIO, R. CHROMIK et B. JODOIN, « The role of substrate preheating on the adhesion strength of cold-sprayed soft particles on hard substrates, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 30, n° 3, p. 655-667, 1^{er} fév. 2021, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-020-01148-w](https://doi.org/10.1007/s11666-020-01148-w). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01148-w>.
- [129] X. K. SUO, M. YU, W. Y. LI, M. P. PLANCHE et H. L. LIAO, « Effect of substrate preheating on bonding strength of cold-sprayed mg coatings, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 21, n° 5, p. 1091-1098, 1^{er} sept. 2012, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-012-9803-9](https://doi.org/10.1007/s11666-012-9803-9). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9803-9>.
- [130] Y. WATANABE, C. YOSHIDA, K. ATSUMI, M. YAMADA et M. FUKUMOTO, « Influence of substrate temperature on adhesion strength of cold-sprayed coatings, » *Journal of Thermal Spray Technology*, t. 24, n° 1, p. 86-91, 1^{er} jan. 2015, ISSN : 1544-1016. DOI : [10.1007/s11666-014-0165-3](https://doi.org/10.1007/s11666-014-0165-3). adresse : <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0165-3>.
- [131] J. RUSTE. (3 oct. 2013). « Microscopie électronique à balayage : principe et équipement, » *Techniques de l'Ingénieur*, adresse : <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.unilim.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/principe-p865v3niv10001.html>.
- [132] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, I. BEURROIES, P. LLEWELLYN et R. DENOYEL. (10 juin 2017). « Théories de l'adsorption par les matériaux poreux, » *Techniques de l'Ingénieur*, adresse : <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.unilim.fr/base-documentaire/materiaux-th11/surfaces-et-structures-fonctionnelles-42534210/texture-des-materiaux-divises-p1051/theories-de-l-adsorption-par-les-materiaux-poreux-p1051niv10001.html>.
- [133] W. H. BRAGG, « The intensity of reflexion of x-rays by crystals, » *Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, t. 25, n° 1, p. 3-11, 1^{er} jan. 1969, ISSN : 0567-7394. DOI : [10.1107/S0567739469000039](https://doi.org/10.1107/S0567739469000039). adresse : [//scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a06415](https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a06415).
- [134] D. FRANCOIS. (10 mar. 2005). « Essais mécaniques des métaux, » *Techniques de l'Ingénieur*, adresse : <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.unilim.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-mecaniques-sur-les-metaux-et-alliages-42531210/essais-mecaniques-des-metaux-m4160/>.

- [135] O. MACIEJAK et P. AUBERT. (10 oct. 2007). « Mesure de dureté par nano-indentation, » Ref : TIP155WEB - "Nanosciences et nanotechnologies", adresse : <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.unilim.fr/base-documentaire/innovation-th10/nanosciences-concepts-simulation-et-caracterisation-42194210/mesure-de-durete-par-nano-indentation-nm7200/>.
- [136] Ö. YILDIZ, « Combined precipitation and spray drying for the synthesis of hydroxyapatite nanopowders as soft spherical granules, » *Ceramics International*, t. 44, n° 16, p. 19 809-19 817, 1^{er} nov. 2018, ISSN : 0272-8842. DOI : [10.1016/j.ceramint.2018.07.238](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.238). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218319801>.
- [137] F. E. BASTAN, G. ERDOGAN, T. MOSKALEWICZ et F. USTEL, « Spray drying of hydroxyapatite powders : the effect of spray drying parameters and heat treatment on the particle size and morphology, » *Journal of Alloys and Compounds*, t. 724, p. 586-596, 15 nov. 2017, ISSN : 0925-8388. DOI : [10.1016/j.jallcom.2017.07.116](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.116). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817324817>.
- [138] S. BAKLOUTI, « Pressage de poudres d'alumine atomisées : influence des liants organiques sur l'aptitude au pressage, » These de doctorat, Limoges, 1^{er} jan. 1996. adresse : <https://www.theses.fr/1996LIM00005> (visité le 05/09/2022).
- [139] G. HUANG, D. GU, X. LI, L. XING et H. WANG, « Numerical simulation on syphonage effect of laval nozzle for low pressure cold spray system, » *Journal of Materials Processing Technology*, t. 214, n° 11, p. 2497-2504, 1^{er} nov. 2014, ISSN : 0924-0136. DOI : [10.1016/j.jmatprotec.2014.05.014](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.05.014). adresse : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013614001897>.

Annexe A

Interface de programmation robot

Cette annexe a pour but de donner quelques précisions sur l'interface robot ABB utilisée via le logiciel robot studio.

En figure A.1, la station utilisée est présentée.

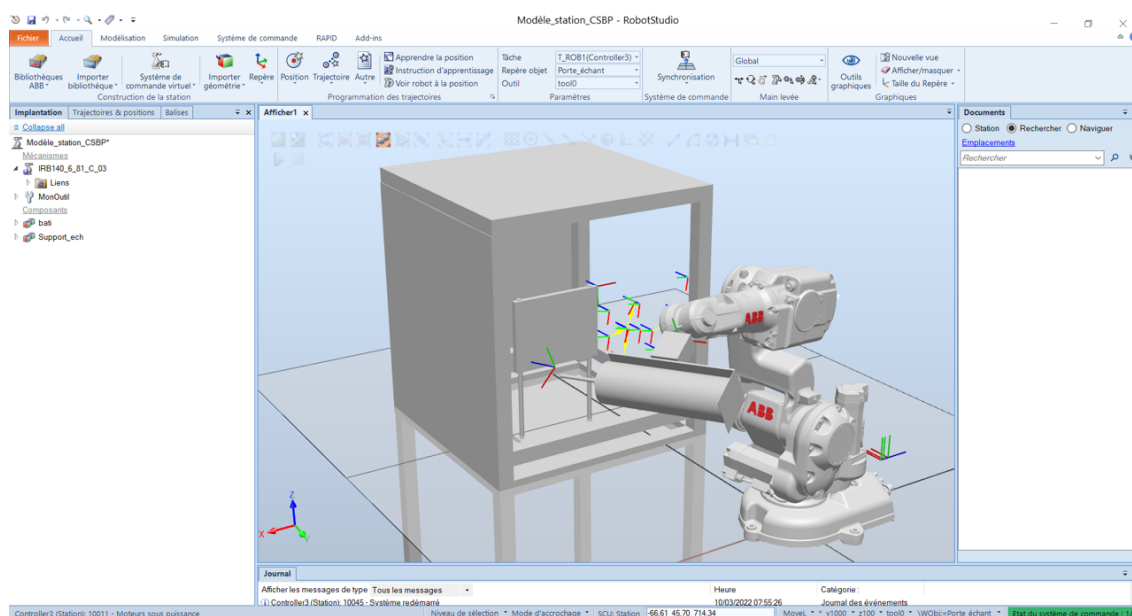


FIGURE A.1 – Station LPCS utilisée pour la programmation lors des expérimentations

En figure A.2, voici un exemple d'une déclaration de variables classique. Lorsque l'on palpe les points par la suite avec le robot, c'est ici que les valeurs sont changées.

Enfin, en figure A.3, voici un exemple d'un programme en translation X-Y classique. L'avantage de ce type de balayage est qu'il suffit de palper le point d'origine, puis d'effectuer des mouvements en offset, selon l'axe souhaité, en prenant ce point comme base du déplacement.

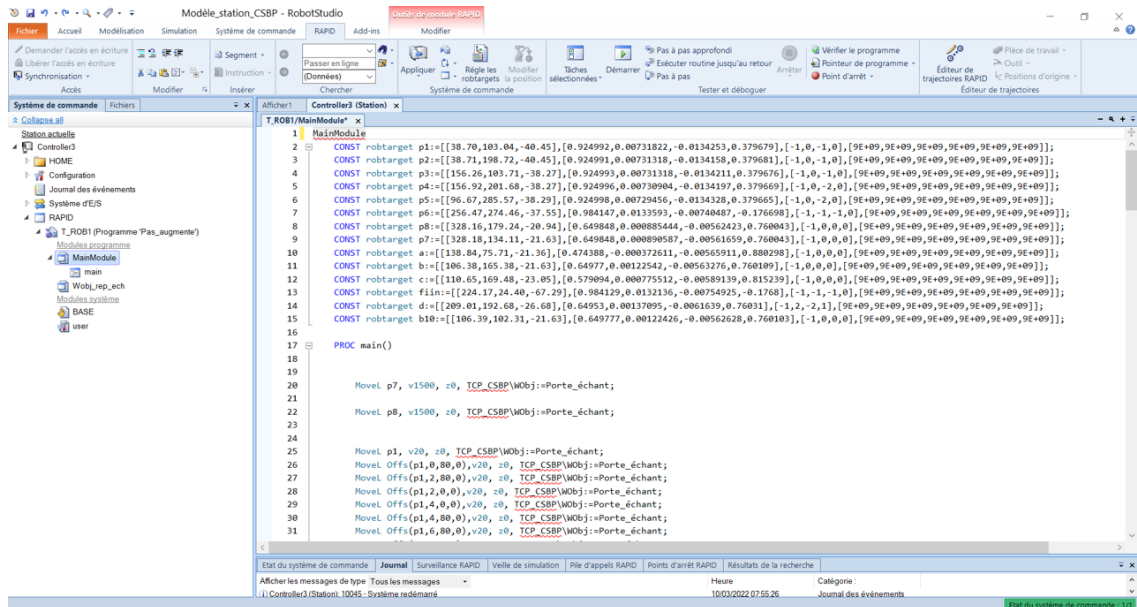


FIGURE A.2 – Déclaration des variables dans un programme robotstudio

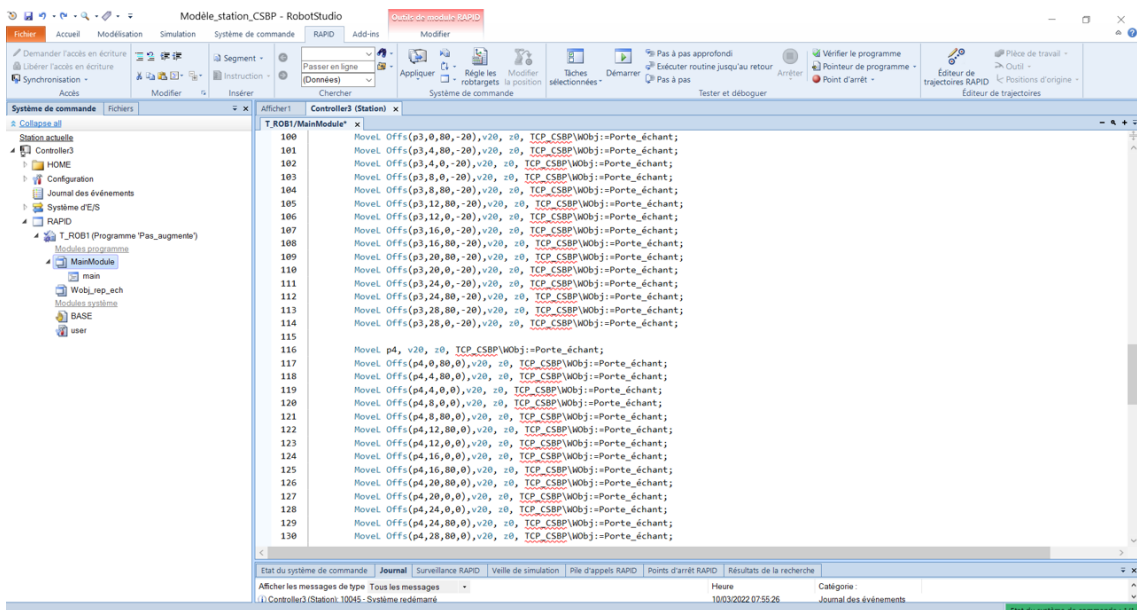


FIGURE A.3 – Exemple de programme en translation classique

Annexe B

Analyses normées des poudres par le CRITT

L'intérêt de cette annexe est de présenter les résultats d'analyses proposés par le CRITT. D'après ces derniers, la poudre H (figure [B.1](#)) possède des phases secondaires tandis que les poudres H_700_24 (figure [B.2](#)) et H_900_24 (figure [B.3](#)) n'en ont pas. Or selon les diagrammes, encore une fois, les pics présents sont les mêmes, et seul leur largeur est différente et fausse alors les analyses.

En outre, le diagramme pour la poudre H possède un bruit de fond très élevé qui lui aussi complique la détermination des pics de diffraction.

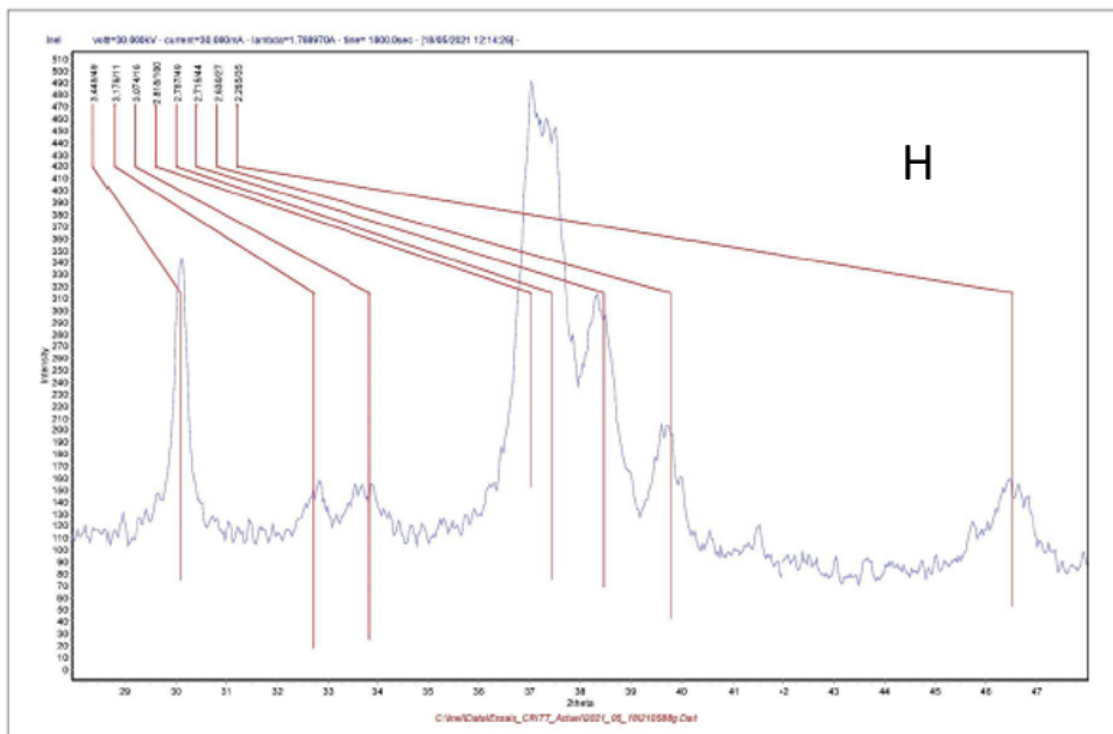
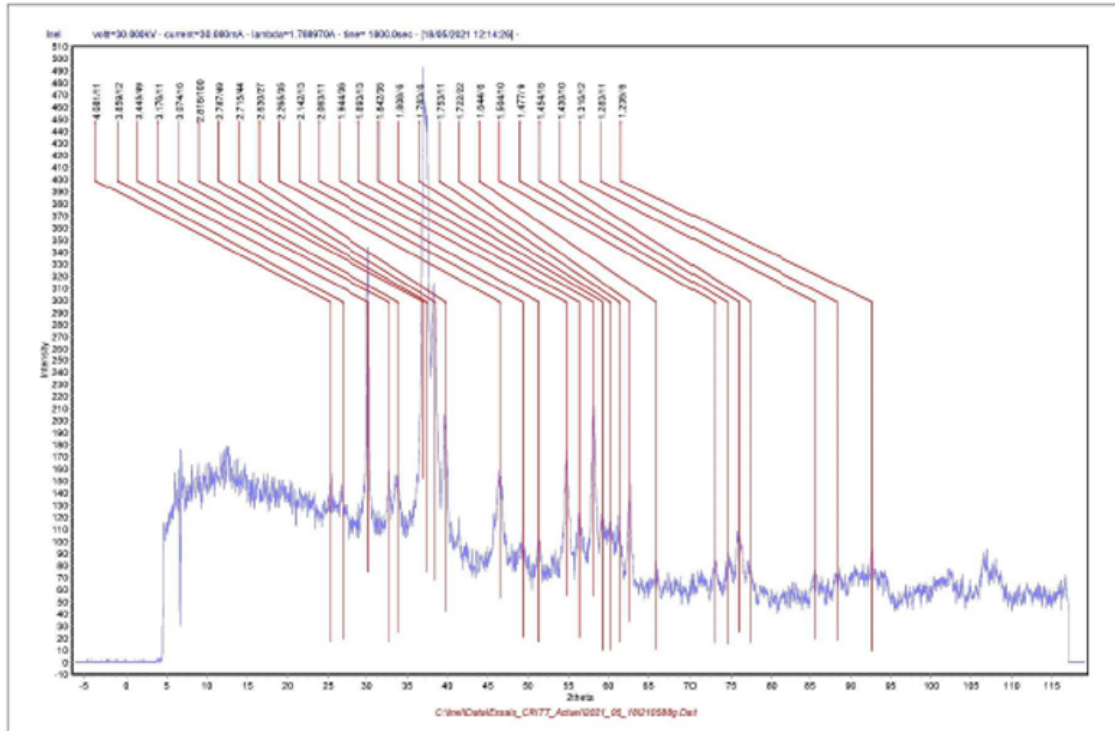


FIGURE B.1 – Analyses du CRITT pour la poudre H

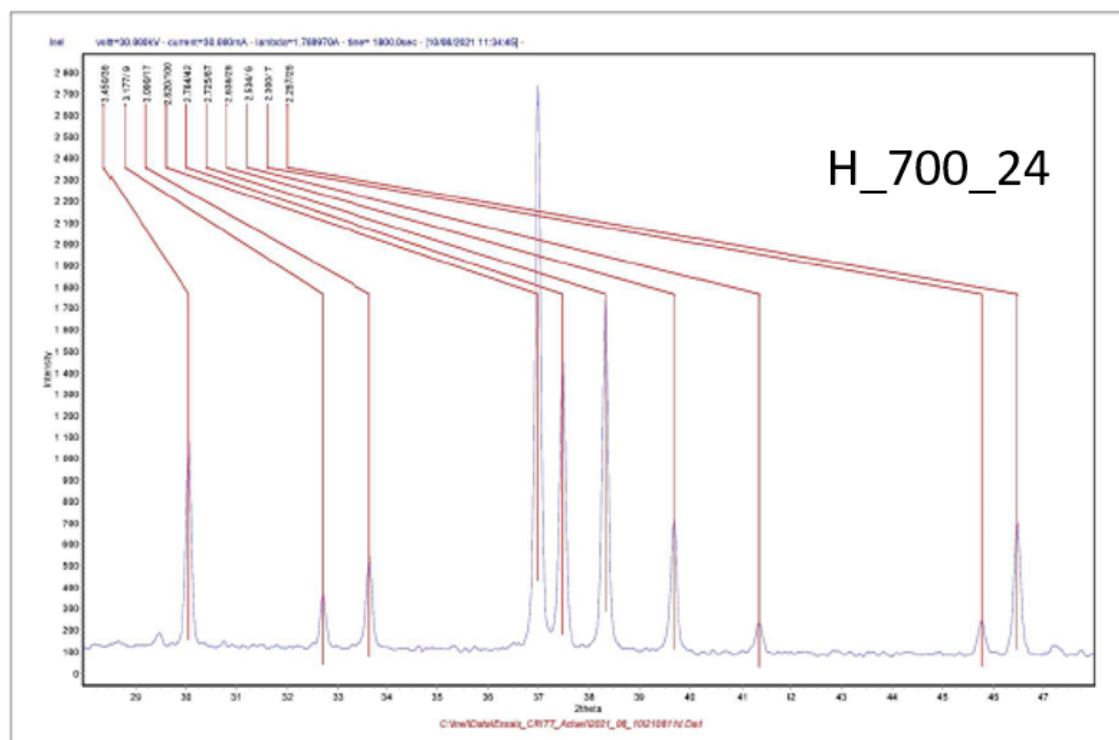
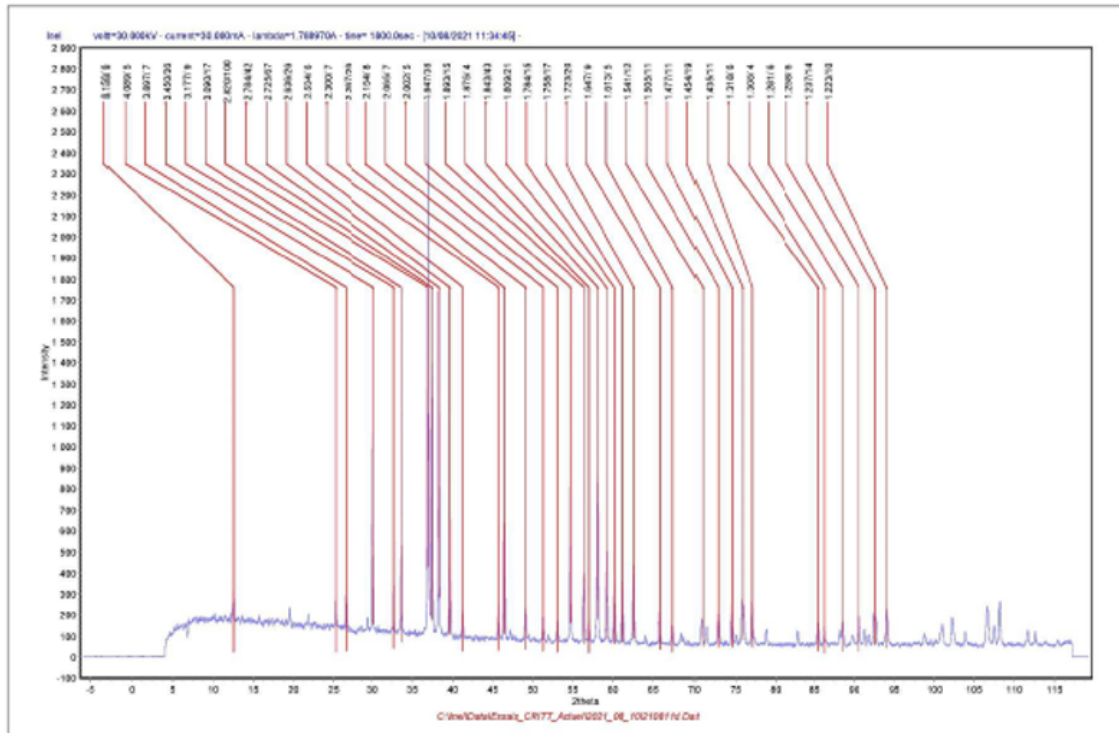


FIGURE B.2 – Analyses du CRITT pour la poudre H_700_24

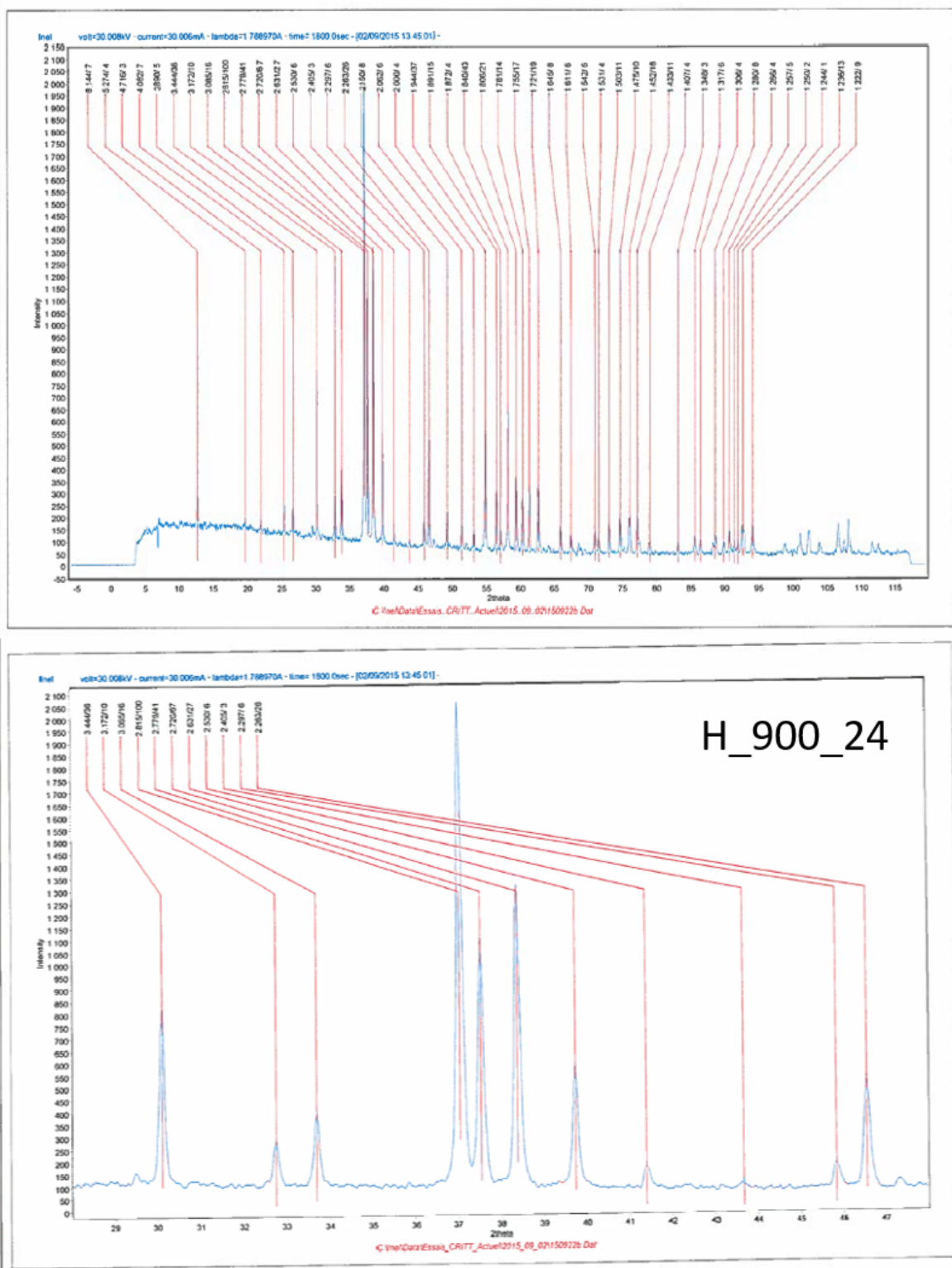


FIGURE B.3 – Analyses du CRITT pour la poudre H_{900_24}

Élaboration de revêtements céramiques par projection cold spray : relation entre les caractéristiques des poudres et les propriétés physiques des dépôts

Le cold spray est un procédé qui est basé sur l'accélération à vitesse supersonique (jusqu'à 1200 m/s) de particules non fondues à travers une buse de type De Laval par un gaz sous pression (ex : N₂). Puisque les particules restent à l'état solide, le revêtement est en général conçu grâce à la déformation plastique et/ou à la fragmentation contrôlée, puis à un ancrage mécanique des poudres lors de l'impact sur le substrat à très haute énergie cinétique. Le cold spray est utilisé essentiellement avec des matériaux ductiles, mais récemment un intérêt croissant a été porté au cold spray de céramiques, en particulier avec des poudres agglomérées. Dans ce cas, le principal défi est alors de contrôler la fragmentation des granules lors de l'impact en jouant sur différents leviers, afin d'améliorer la qualité des dépôts obtenus et le rendement de déposition. Lors de ces travaux, plusieurs pistes ont été étudiées, notamment avec l'hydroxyapatite. La première concerne l'influence des propriétés des poudres, et en particulier la forme et la taille des nanoparticules à l'intérieur des agglomérats. Puisque l'adhérence est essentiellement mécanique, des particules fines et allongées vont présenter une meilleure intrication, et il sera alors plus facile de construire le dépôt. La seconde piste est davantage axée sur le procédé avec une optimisation poussée de tous les paramètres de tirs, en utilisant plusieurs équipements, mais aussi différents types de substrats. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus en basse pression en utilisant des sous couches PEEK projetées par flamme. Enfin, dans la dernière idée étudiée, des expérimentations ont été réalisées sous vide. La réduction de l'onde de choc permet alors d'améliorer significativement les revêtements obtenus en terme d'épaisseur, mais aussi de cohésion et de rendement.

Mots clés : cold spray, céramiques, morphologie des poudres, cold spray sous vide, hydroxyapatite, traitements thermiques, adhérence.

Fabrication of ceramic deposits by cold gas spraying : connection between the powder characteristics and the physical properties of the coatings

Cold spray is based on the acceleration at a supersonic velocity (up to 1200 m.s⁻¹) of unmelted powder particles through a de Laval nozzle by a high-pressure gas (e.g. N₂). As the powder is not molten in the gas, the deposit is mostly generated by the powder plastic deformation and/or brittle fragmentation and its mechanical anchorage when impacting the substrate at high kinetic energy. Up to date, cold spray has been mostly dedicated to ductile materials (i.e. metals). However, cold spray of brittle materials (i.e. ceramics) has recently gained attention, particularly with agglomerated powders. In the specific case of ceramics, the challenge consists mostly in controlling the powder fragmentation at the impact to optimize the coating quality (i.e. low porosity and good mechanical adhesion) and its construction rate. In this thesis several routes have been investigated, mostly with hydroxyapatite. In the first one, the influence of the powder properties have been studied, and specifically the shape and size of the nanoparticles inside the agglomerates. Since the adherence is mostly mechanical, acicular and fine particles are of interest because their entanglement is way better, and makes the construction of the coating easier. In the second route, coatings obtained have been optimized through the equipment used, the choice of the spraying parameters, as well as the substrate. Interesting results have been carried out especially working on the spraying cinematic and using PEEK sublayer sprayed with flame spraying. Finally, in the last route, experiments have been done under vacuum, in conditions close to the one in aerosol deposition. By reducing the bow shock, the deposition efficiency is substantially improved, leading to thick coatings.

Keywords : cold spray, ceramics, powder morphology, vacuum cold spray, hydroxyapatite, thermal treatment, adherence.

