

Traitement et fonctionnalisation de surface par projection à froid

Guillaume Ezo'o, Alexandre Bastien et Robin Stocky, ICAR-CM2T

L'outillage en industrie s'expose, en règle générale, à des environnements extrêmes en termes de chaleur, de corrosion, de sollicitation mécanique... Afin de prolonger la durée de vie de ces outils, il peut être alors intéressant d'avoir recours à des couches de protection qui peuvent être mises en œuvre par dépôt cold spray, d'entrevoir des réparations, voire de la fabrication additive par cette même technologie. Le cold spray ou projection à froid est une technique de revêtement par projection de particules froides de petite taille (5-40 μm) à haute vitesse (300-1 500 m/s) sur un substrat, par l'intermédiaire d'un gaz supersonique (He, N₂, Ar, Air). Le dépôt est formé alors de particules ayant impacté le substrat à l'état solide. ICAR-CM2T travaille depuis 2002 (première installation en France) autour du développement de la technologie cold spray, ce qui en fait donc un précurseur dans le domaine.

Le principe du cold spray repose sur le maintien à l'état solide des particules pendant leur projection. Leur densification résulte de leur vitesse très élevée à l'impact (largement supersonique) et leur capacité à se déformer plastiquement. C'est le gaz de projection qui est chauffé, ce qui permet d'augmenter la vitesse des particules, par diminution de la viscosité, sans atteindre les températures de fusion. Le cold spray privilégie l'énergie cinétique par rapport à l'énergie thermique.

Le fonctionnement

La poudre de projection, qui provient du distributeur de poudre, est amenée par le gaz porteur jusqu'à une tuyère de type convergent-divergent (tuyère de Laval). La buse va accélérer le gaz de projection, qui a été préalablement chauffé et comprimé, jusqu'à une vitesse supersonique. Une fois propulsées hors de la buse, par le pistolet de projection, les particules entrent en collision avec le substrat, qui est situé à une certaine distance de la buse (figure 1). Le revêtement résulte alors de l'empilement des particules qui se déforment plastiquement lors de l'impact. Les couches inférieures, qui se situent proches de la surface

du substrat seront les plus denses par l'effet du martelage des particules qui se déposent au fur et à mesure.

L'équipement cold spray auquel ICAR-CM2T a accès au sein de la plate-forme SURFO3M au Critt TJFU à Bar le Duc, est un système haute pression Impact 5/11 (Impact Innovations GmbH) qui permet de travailler à une température maximale de 1100 °C et une pression de 50 bars (figure 2). L'installation est également associée à un panneau de contrôle déporté qui permet de gérer les paramètres de tir.

Le système cold spray est monté sur un robot Kuka KR 60-2 JET qui est installé sur un portique et possède 6 axes lui permettant de

grands déplacements et la possibilité de revêtir des pièces de grandes dimensions. Deux vireurs et un positionneur double axes peuvent également être utilisés, afin de revêtir des pièces de révolution.

Une fois que le revêtement a été effectué par cold spray, il est important de vérifier la qualité du dépôt et son épaisseur ainsi que l'intégrité de l'interface. Pour ce faire, différentes méthodes de caractérisation sont disponibles chez ICAR-CM2T : un test d'adhérence par arrachement, des mesures d'épaisseur par courant de Foucault et de conductivité électrique, des mesures de micro-dureté et des observations au microscope optique (figure 3).

Les matériaux projetables et les substrats utilisables

La liste des matériaux déposables par cold spray est d'une très grande variété passant par des métaux (Al, Cu, Zn, Ni, Ta, Ti, Cr, Nb, Zr, Ag, Sn...), des alliages (cuivreux, MCrAlY's, Hastelloy, Inconel, Inox austénitiques, acier...), des composites (WC/Co, WC/NiCr, Al/SiC, Cu/W, Al/Al₂O₃...) ou même des polymères (PA, PEEK). Les substrats utilisables sont également

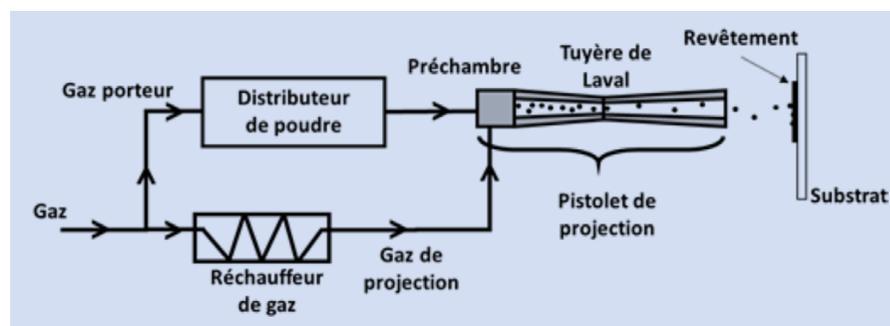


FIGURE 1 : Principe de fonctionnement du cold spray haute pression.

nombreux et bien différents les uns des autres, passant par des métaux (aciers, fontes...) et alliages, des polymères massifs et composites, certaines céramiques (Al₂O₃, ZrO₂...) ou certains verres.

Les avantages de la projection cold spray

Le procédé de revêtement par cold spray présente de nombreux avantages de par son fonctionnement singulier. Le principal avantage est un faible échauffement du substrat (80 à 150 °C) ce qui permet de réaliser des revêtements sur des matériaux thermosensibles sans modification de la structure des matériaux. De plus, la faible température lors de l'impact permet d'éviter les fusions locales mais également l'oxydation des particules en vol, permettant ainsi l'utilisation de matériaux sensibles tels que le Zr, Ti, Ta ou Al. Le procédé offre une large gamme de jet qui est ajustable en fonction de la géométrie de la buse, mais offre également une large gamme d'épaisseur de revêtement pour certains matériaux (de quelques dizaines de micromètres à plusieurs dizaines de millimètres). Dans ce cas, le cold spray peut être utilisé en fabrication additive. Pour finir, cette méthode de projection à froid présente des rendements importants (supérieur 80% pour certains matériaux (Cu, Ti, Zr, inox...) avec un taux de porosité souvent très faible (< 1%). De plus, les revêtements obtenus peuvent montrer des duretés élevées proches des matériaux massifs, dues à l'écrasement des particules.

Les applications du cold spray

Le cold spray est utilisé dans de nombreuses applications qui peuvent être divisées en trois catégories : les traitements de surface, la réparation de pièce et la fabrication additive.

Les traitements de surface concernent tout d'abord l'anti-corrosion qui consiste à déposer un revêtement sur un substrat afin de le protéger de la corrosion dans son environnement. Les poudres les plus fréquemment utilisées pour cette application sont les aluminums et alliages, les aciers inoxydables, les nickels et alliages, le tantale ou zirconium. Des traitements de surface sont également utilisés pour métalliser des substrats diélectriques (composites, polymères...) dans le but de les rendre conducteur, ou pour métalliser des substrats conducteurs afin d'améliorer leur conduction.



FIGURE 2 : Robot Kuka avec pistolet de projection Impact Innovation 5/11 et les vireurs et positionneurs dans la cabine de projection.

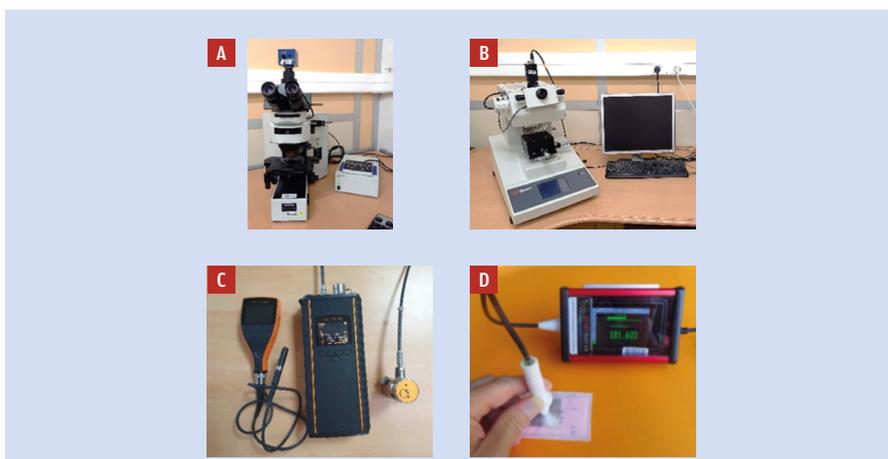


FIGURE 3 : Appareils et méthodes de caractérisation : Microscope optique Olympus (A), Microduromètre Duramin (Struers) (B), dispositifs portatifs de mesure de l'épaisseur et d'adhérence (C), et de conduction électrique (D) des dépôts.

Dans ces deux cas les revêtements sont principalement du cuivre de quelques dixièmes d'épaisseur. Les revêtements de surface peuvent aussi être utilisés afin d'améliorer la conduction de la chaleur ou les échanges thermiques, dans ce cas du cuivre ou de l'aluminium est projeté entre 100 µm et quelques millimètres. D'autres fonctionnalisations de surface peuvent être mises en œuvre comme des dépôts anti-usure avec des revêtements en carbure (figure 4) ou même des dépôts bactéricides par pulvérisation d'hydroxyapatite alliée à de l'argent ou du cuivre. De plus, des post-traitements peuvent être menés afin de rectifier chimiquement la couche déposée. Par ailleurs, des dépôts de brasure et la création d'interfaces brasables peuvent réaliser pour l'élaboration d'assemblage céramique/métal. Le cold spray peut également être utilisé dans le cadre de réparation fonctionnelle de pièce,

notamment en alliages d'aluminium de type 2024, 6061, 7050, 7075 ou 357. En effet, le procédé de projection a l'intérêt de proposer peu d'échauffement et de déformation au niveau de la pièce. Il est également possible d'effectuer des réparations importantes, jusqu'à plusieurs kilogrammes. De plus, les propriétés mécaniques au niveau des zones réparées sont comparables à celles du métal de base. La réparation de pièce par cold spray permet de remettre des pièces dans l'état d'origine d'un point de vue dimensionnel et géométrique. Cette réparation permet également d'améliorer la durée de vie des pièces en service ou même de permettre l'ajout de fonctionnalité (bride, fixation, tenon, raidisseur...). Les pièces réparées peuvent subir un traitement thermique si nécessaire et être réusinées. Pour finir, la fabrication additive est la nouvelle application qui se démocratise avec

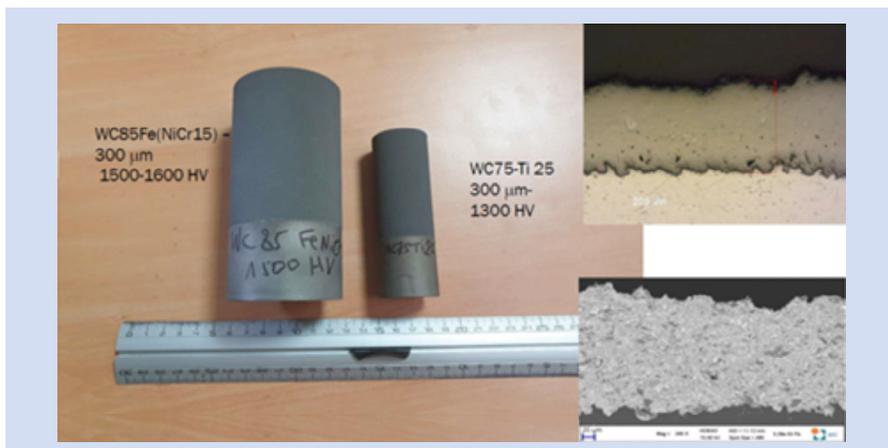


FIGURE 4 : Dépôt de carbures pour une application anti-usure.

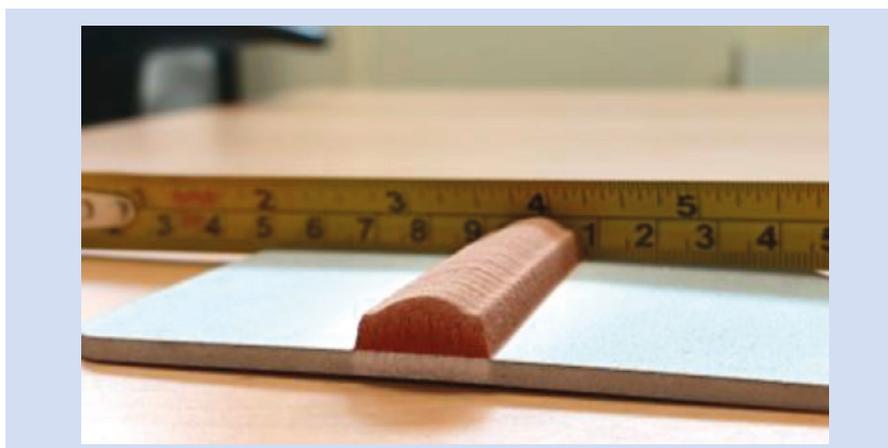


FIGURE 5 : Fabrication additive avec l'utilisation d'une poudre de cuivre sur un support aluminium (c) ICAR-CM2T.

l'utilisation du cold spray (figure 5). Son emploi permet l'élaboration de dépôt très épais (plusieurs centimètres) ou même la possibilité d'assembler différents matériaux entre eux, avec une projection très précise et localisée de la poudre. Les grands intérêts de l'utilisation du cold spray par rapport à notamment la fusion sélective par laser sont la productivité (quelques kilogrammes par heure) et l'obtention de propriétés mécaniques des dépôts intéressantes et sensiblement similaires à celles du matériau élaboré de manière conventionnelle après traitement thermique. Cependant cette technologie se heurte encore à certaines limitations, comme l'élaboration de formes complexes et la nécessité de reprise des pièces. Cependant, l'utilisation du cold spray pour la fabrication additive implique une optimisation accrue des poudres (dureté, morphologie, microstructure...), l'utilisation de nouvelles buses spécifiques.

Les paramètres d'influence

La projection à froid par cold spray et plus précisément le dépôt final dépend de nombreux paramètres comme les paramètres de tir (température, pression, débit...), la poudre ou même le substrat, garantissant ainsi une bonne capacité de déformation plastique des particules lors de l'impact.

Du fait de l'utilisation du procédé à basse température, la microstructure des particules projetées impose la microstructure du revêtement. D'autre part, la forme et la taille des particules influencent la vitesse de projection et conditionnent donc la formation du dépôt et ses propriétés. La loi de Hall-Petch (Équation 1) montre que la déformabilité des matériaux est liée à la taille des grains (d); avec σ_c , la limite l'élasticité; σ_0 , la contrainte de cisaillement et k , une constante qui dépend du matériau. Cette loi explique aisément pourquoi deux poudres de même nature et ayant une granulométrie identique, mais avec des

tailles de grains différentes, conduisent à des dépôts ayant des microstructures et des propriétés bien différentes.

Équation 1 Loi de Hall-Petch

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

Par ailleurs, l'accélération des particules est inversement proportionnelle à la taille de ces dernières. Les poudres trop grossières ($> 80 \mu\text{m}$) auront des difficultés pour atteindre leur vitesse critique avec une déformation plus difficile lors de l'impact, ce qui peut engendrer de la porosité et les particules vont rebondir à la surface du substrat sans y adhérer.

Dans le cas d'une poudre trop fine ($< 5 \mu\text{m}$), les particules auront tendance à colmater la sortie de la buse empêchant ainsi un tir constant, voire un arrêt complet de la projection. Les particules trop fines auront également tendance à rebondir à la surface sans y adhérer. Il est donc primordial de choisir une bonne granulométrie de la poudre, afin d'optimiser au maximum le rendement et la qualité du dépôt.

La morphologie des particules peut également influencer le dépôt et ses propriétés. La forme des particules agit sur leur aérodynamisme et donc leurs trajectoires et vitesses de déplacement. L'augmentation du diamètre des particules diminue la vitesse en vol de ces particules. Initialement, il était commun de préférer des poudres fines ($< 20 \mu\text{m}$) et sphériques car les installations ne permettaient pas d'atteindre des vitesses très élevées mais cette règle est moins vraie aujourd'hui avec l'utilisation de machines plus performantes et dépend vraiment de la nature de la poudre utilisée. De plus, des particules irrégulières auront une vitesse en vol plus élevée que des particules sphériques, ce qui est dû à un coefficient de traînée plus important pour les particules irrégulières. Cependant, les particules sphériques offrent une meilleure adhérence au substrat car elles se fragmentent très peu en vol et possèdent donc une énergie lors de l'impact plus important.

La pureté de la poudre et plus particulièrement l'oxydation des particules joue également un rôle sur la qualité finale du dépôt. En effet, l'oxygène peut durcir la particule par diffusion solide et former une couche d'oxydation de faible épaisseur sur la surface des particules ce qui peut modifier l'adhésion,

voire la déformation plastique de la particule lors de l'impact. Il est possible d'éliminer cette couche d'oxyde ou toute autre contamination (du soufre par exemple), avec des traitements thermiques sous atmosphère réductrices ou hydro-chlorées afin d'adoucir les particules et les rendre ainsi plus aptes à la déformation plastique. Ces traitements vont alors augmenter le rendement du dépôt sur le substrat, mais peuvent imposer un post-traitement pour durcir le dépôt.

Le substrat a également une influence sur le dépôt de par sa rugosité et sa densité, modifiant ainsi l'adhérence des particules. Les particules vont davantage se déformer avec un substrat dur. Cependant les premières particules qui impactent la surface peuvent générer une rugosité et activer ainsi la surface et éliminer la fine couche d'oxyde. De plus, pour améliorer l'adhérence des particules, il est possible de préchauffer le substrat afin de favoriser la formation de liaisons mécaniques lors de la construction des couches.

Pour finir, le gaz et plus particulièrement les paramètres pression et températures jouent

un rôle dans la qualité du dépôt cold spray. Une augmentation de la pression ou de la température augmente la vitesse du gaz, ce qui va ainsi augmenter la vitesse des particules. La nature du gaz influence aussi la vitesse des particules, ce qui permet de diminuer ces paramètres (pression et température) lorsque l'on passe par exemple de l'azote à l'hélium.

Le projet européen CO3 dans le cadre du programme européen de recherche aéronautique

Cette initiative technologique conjointe constitue le plus important programme européen de recherche aéronautique, associant l'industrie et le monde public. Le programme Clean Sky 2 est cofinancé par la Commission européenne (programme Horizon 2020) et les grosses entreprises européennes dans le domaine aéronautique. Destiné à soutenir une politique de transport aérien respectueuse de l'environnement, Clean Sky 2 permet de poursuivre l'effort de recherche nécessaire pour atteindre en 2050 les objectifs fixés par l'ACARE (Conseil Consultatif pour la Recherche

Aéronautique en Europe). Ces objectifs comprennent notamment la réduction de 75 % d'ici à 2050 des émissions de CO2 par passager kilomètre générées par le transport aérien. Le programme englobe également la compétitivité de l'industrie aéronautique européenne et la mobilité des passagers.

Ce projet CO3 (Coldspray coating on composite) regroupe un consortium international, coordonné par le centre de recherche et technologie LIST (Luxembourg), et associant le Critt TJFU à Bar le Duc, ICAR CM2T, Armines (Paris-Évry), DITEX (Metz) et PZL Mielec (Pologne). L'aéronautique doit relever deux défis principaux dans la prochaine décennie : la croissance attendue de la production et la réduction des coûts de fabrication, d'assemblage et de contrôle des composites. En effet, les matériaux composites sont une alternative réaliste et un composant clé pour réduire à la fois le poids et les émissions de CO2 sans en affecter les performances mécaniques. Les composites utilisés pour remplacer les pièces métalliques sont composés d'un renfort généralement en fibres de verre ou de



FIGURE 6 : Intégration du film thermoplastique pendant le processus LRI.

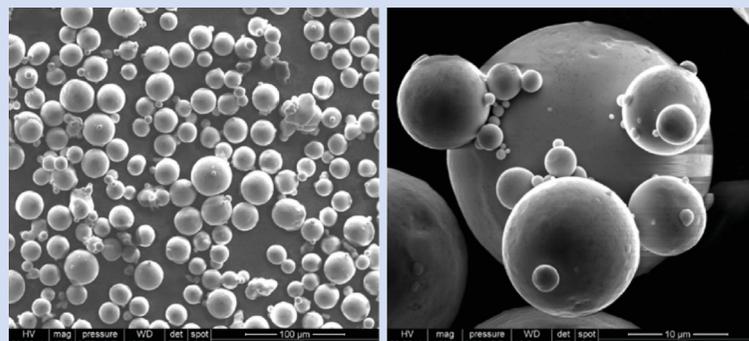


FIGURE 7 : Microscopies MEB de la poudre de cuivre-38 +15 µm.



FIGURE 8 : Plaque de composite (100 x 40 mm) revêtue par la poudre cuivre-38 +15 µm.

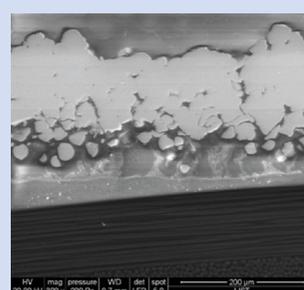


FIGURE 9 : Observation MEB de la coupe du dépôt de cuivre sur le TSC.

carbone et d'une matrice polymère, soit un thermodurcissable, soit un thermoplastique. L'utilisation de thermodurcissables plutôt que de thermoplastiques dépend de l'application, des propriétés et du coût. Par exemple, dans le cas de l'industrie aéronautique, les composites à base de thermodurcissables (TSC) sont actuellement utilisés en raison de leur bonne résistance à la compression, à la fatigue et au fluage, ainsi que de leur production économique pour les grandes pièces. Mais ces TSC ne sont pas conducteur, propriété nécessaire pour les pièces aéronautiques en cas d'impact de foudre. L'objectif

du projet CO3 est donc d'élaborer des TSC revêtus d'une couche de cuivre, le rendant ainsi conducteur électriquement. Le revêtement par cold spray semble être la meilleure approche afin d'obtenir des couches fines et conductrices. Cependant, le revêtement direct n'est pas possible en raison de l'érosion du substrat. Il a donc été décidé de coller directement sur les TSC, une couche de thermoplastique capable de résister à l'impact de particules métalliques. Un processus d'infusion de résine liquide (LRI) a été utilisé dans le projet CO3 pour co-polymériser la couche intermédiaire thermoplastique

sur la surface du TSC (figure 6).

Les essais de projection cold spray ont été effectués sur le système Impact Innovation 5/11 avec une poudre de cuivre commerciale. Les projections ont été réalisées sur des composites revêtus de film thermoplastique.

Une première poudre de cuivre commerciale -38 ; +15 µm a été utilisée pour réaliser les dépôts conducteurs. Cette poudre présente une morphologie sphérique comme le montre la figure 7. Des tests préliminaires ont été effectués afin d'optimiser les flux de gaz de poudre et le taux d'alimentation en

Remerciements

Les travaux ont été réalisés d'une part dans le cadre de programmes RetD collaboratifs CRT-CTI Grand-Est « Bebest 2 », cofinancés par la Région Grand-Est et l'Union Européenne avec le P.O FEDER-FSE Lorraine et massif des Vosges 2014-2020, et d'autre part dans le cadre du programme « Clean Sky 2 Joint Undertaking » dans le cadre du programme de recherche and d'innovation Horizon 2020 sous le numéro n° 831979. Nous remercions également le Critt TJFU-Bar Le Duc pour l'accès à l'équipement cold spray sur la plateforme Surfo3M.

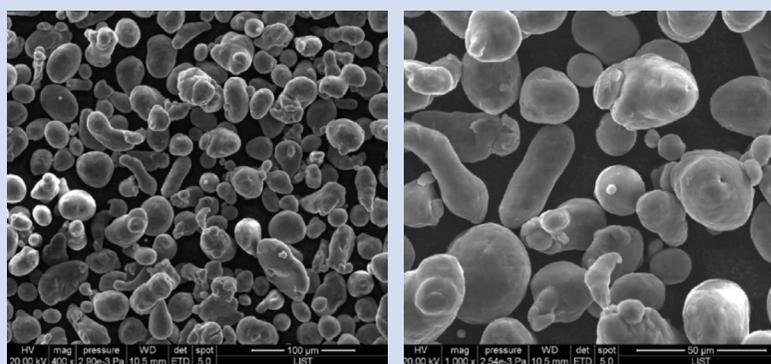


FIGURE 10 : Microscopies MEB de la poudre d'aluminium -50 ; + 20 µm.

poudre. Il a été remarqué que de légers changements dans ces paramètres peuvent grandement affecter l'homogénéité en épaisseur des revêtements du fait d'un flux de particules plus ou moins régulier.

Après une première étape d'optimisation des paramètres de tir, des plaques de TSC revêtues de cuivre ont été obtenues avec une température de tir de 450 °C et une pression de gaz de 10 bars (figure 8). Les dépôts présentent des épaisseurs comprises entre 120 et 180 µm (figure 9). Les dépôts ont été caractérisés, dans un premier temps, de par leur adhérence et leur résistivité. Les résultats montrent une adhérence du dépôt comprise entre 3,8 et 4,8 MPa et une résistivité électrique de $2,5 \times 10^5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Des essais de projection ont également été menés avec une poudre d'aluminium commerciale -50 ; +20 µm, avec morphologie des particules qui sont plus oblongues que la poudre de cuivre (figure 10). L'avantage de l'utilisation d'une poudre d'aluminium par rapport à la poudre cuivre est sa densité qui est trois fois plus faible.

Une fois, le jeu de paramètre choisi et les caractérisations adéquates effectuées, des essais ont été effectués à une échelle plus importante (figure 12) pour la réalisation de tests foudre passés avec succès et avec un démonstrateur proche de l'utilisation finale (figure 13). Comme écrit précédemment, les deux revêtements de cuivre et d'aluminium ont subi le test foudre afin de valider la qualité et efficacité du dépôt (figures 14 et 15). Les deux plaques de référence présentent de larges zones d'impact, avec une affectation significative du substrat. Au contraire, les deux plaques revêtues par cold spray (cuivre ou aluminium) présentent quant à elles, des zones d'impact locales, sans dommage visible sur le substrat. Une optimisation des épaisseurs de dépôt (cuivre et aluminium) a également lieu (réduction par environ trois, avec des épaisseurs finales de 50-60 microns), afin de réduire le poids embarqué par unité de surface.

Conclusions et perspectives

L'utilisation du cold spray permet une large gamme d'application de la fabrication additive, la réparation de pièce ou la fonctionnalisation de surface. Cette dernière a été développée lors du projet européen CO3 et a montré l'intérêt de la projection à froid moyennant une optimisation approfondie des substrats et des paramètres de tir.



FIGURE 11 : Plaque de composite (100 * 40 mm) revêtue par la poudre d'aluminium -50 + 20 µm.

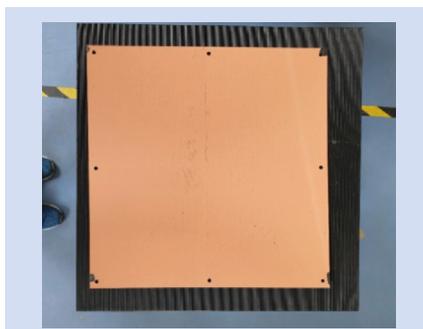


FIGURE 12 : Plaque de TSC 600 x 600 mm avec la poudre de cuivre -38 +15 µm pour essais foudre.

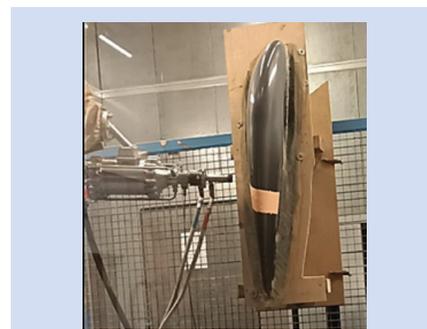


FIGURE 13 : Projection de cuivre en cours sur le démonstrateur en TSC.



FIGURE 14 : Test foudre sur une référence (gauche) et la plaque revêtue de cuivre par cold spray (droite).

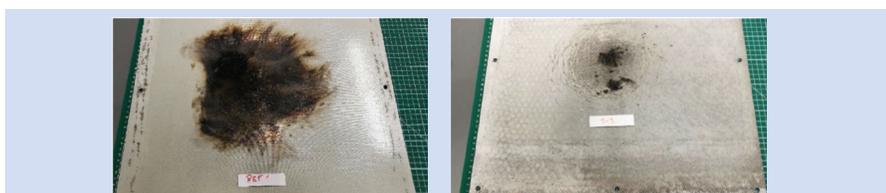


FIGURE 15 : Test foudre sur une référence (gauche) et la plaque revêtue d'aluminium PEEK par cold spray (droite).

Bibliographie

M. Jeandin, M. Ducos, 10 décembre, 2020, « Projection dynamique par gaz froid (ou cold spray) », en ligne, Editions T.I. [Paris, France], 2021.

Perrin, H., Mertz, G., Senoussaoui, N.L. et al. «Surface functionalization of thermoset composite for infrared hybrid welding». *Functional Composite Mater* 2, 10 (2021). <https://doi.org/10.1186/s42252-021-00021-5>

F. Delloro, A. Chebbi, H. Perrin, G. Ezo'o, A. Bastien, J. Ascani, A. Tazibt; May 24-28, 2021. «Cold spray of Metallic

Coatings on Polymer Based Composites for the Lightning Strike Protection of Airplane Structures» Proceedings of the ITSC2021. Thermal Spray 2021: Proceedings from the International Thermal Spray Conference. Virtual. (pp. 87-95). ASM. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2021p0087>

F. Raletz, «Contribution au développement d'un procédé de projection dynamique à froid» (PDF) pour la réalisation de dépôts de nickel, Doctoral dissertation, 2005, Limoges