

Sujet de thèse OPEN ouvert à concours :

Vers une nouvelle génération de poudres pour la projection cold spray : enrobage de particules de polymères par des particules métalliques ou d'oxydes métalliques.

Description du projet :

Ce projet vise à élaborer des poudres hybrides permettant d'obtenir des revêtements composites après projection par cold spray. Cette approche vise à supplanter la méthode consistant à co-projeter un mélange de poudres de nature différentes, qui pose des problèmes en termes de procédé et a des limitations sur la qualité des revêtements qu'on peut espérer.

Contexte :

Le cold spray est un procédé très versatile pour les matériaux projetables et les substrats. Il permet de projeter sur différents substrats des matériaux thermosensibles comme les polymères, ce qui a été montré au laboratoire par plusieurs études, notamment celles consacrées à la projection de PEEK. A l'heure actuelle, pour produire par cold spray des revêtements composites à matrice polymère, c'est la co-projection de poudres qui est utilisée. Cette solution se heurte à des difficultés pratiques importantes relatives au mélange homogène de poudres dont les particules sont de nature chimique (polymère d'un côté et métal ou oxyde métallique de l'autre), de densité, de granulométrie et de morphologies qui peuvent être très différentes. En outre, même si la poudre projetée est un mélange homogène au départ, contrôler l'homogénéité et la répartition de matière tout au long du processus de projection est la plupart du temps particulièrement compliqué en raison des comportements aérodynamiques et à la collision sur le substrat propres à chaque type de particules. Une thèse en cours au centre des Matériaux s'attaque actuellement à cette problématique.

Objectifs :

Il y a pourtant un moyen de contourner cette difficulté. Il consiste à projeter des poudres dont chaque particule sera un hybride des deux (ou plus) matériaux. Plus particulièrement, nous nous proposons dans cette thèse d'enrober des particules de polymères par une coquille de particules (métalliques ou oxydes métalliques selon le type de composite visé). Cela peut se faire par un traitement chimique des poudres de polymère utilisées actuellement dans les études cold spray, en forçant la nucléation/croissance à leur surface par des méthodes de précipitation homogène ou sol-gel selon les cas. La quantité de matériau d'écorce est contrôlable par la connaissance de la surface géométrique des particules de polymères. En outre, la quantité du matériau d'écorce étant moindre que celle du polymère qui sert de matrice, les réacteurs et équipements déjà disponibles sont suffisants pour réaliser l'enrobage de quantités de poudres suffisantes pour des essais de projection permettant une preuve de concept. De plus, cette approche permettrait de faire varier la taille des phases dans un dépôt composite, ce qui n'est pas possible en général dans la projection de mélanges. En effet, en cold spray, seulement les particules de tailles supérieures à une taille critique qui dépend de la densité du matériau (située aux environs des 5 μm pour des métalliques) arriveront, pour leur inertie, à dépasser l'onde de choc en face du substrat et atteindre le substrat. Ce phénomène limite donc, dans une co-projection, la taille minimale des particules de l'additif. La solution proposée dans ce projet permettrait d'obtenir des dépôts composites innovants, caractérisés par la présence de particules submicroniques pour une des deux (ou plusieurs) phases présentes. Cela aurait un intérêt élevé pour des applications tribologiques par exemple.

Méthode :

Nous envisageons les systèmes suivants (le symbole @ signifie « enrobé par » :)

PEEK@ZrO₂ : alternative à la co-projection PEEK-alumine étudiée dans une autre thèse du centre des matériaux.

PEEK@TiO₂ : Idem, en outre il existe une grande richesse de méthodes de synthèse de TiO₂ (thermohydrolyse ou sol-gel) qui pourra être exploitée à des fins de comparaison.

PEEK@Cu : le cuivre se réduit facilement en solution aqueuse et la voie d'enrobage du PEEK semble être particulièrement pertinente pour obtenir des composites à base de PEEK avec réseau conducteur percolant.

Nous profiterons de cette étude pour essayer de produire des microsphères métalliques, notamment de cuivre, alternative aux particules classiquement utilisées pour les dépôts métalliques, en enrobant des sphères de polymère commerciales. Nous aurions alors l'équivalent de billes métalliques creuses qui devraient s'écraser plus facilement à la projection.

Les travaux consisteront donc à :

- Mettre au point des protocoles d'enrobage polymère@écorce: synthèse et caractérisation.
- Produire les quantités de poudres permettant les essais de projection avec études paramétriques.
- Caractériser les dépôts obtenus (rendement, adhérence, porosité, rugosité + propriétés spécifiques attendues pour le composite).
- Établir les relations entre les caractéristiques des dépôts et les conditions de projection.
- Comparer si possible avec les résultats de co-projection.
- Développer la modélisation du cold spray de particules cœur-coquille en exploitant les données obtenues.

Résultats attendus :

Preuve de concept de l'intérêt d'enrober des particules commerciales pour produire des revêtements composites avec des phases métalliques ou oxydes présentant une dispersion, une connectivité et des tailles caractéristiques impossibles à obtenir par co-projection.

Cette thèse devrait permettre de renforcer les liens avec les partenaires industriels « cold spray » du laboratoire qu'ils soient utilisateurs ou producteurs de poudres.

Encadrement :

La thèse sera codirigée par Jean-François Hochepped et Francesco Delloro.

Lieux des travaux :

Les manipulations de chimie (préparation des poudres) se feront à l'ENSTA Palaiseau, la projection et la caractérisation au Centre des Matériaux à Évry.

Profil du candidat :

École d'ingénieurs et Master Recherche avec des compétences en chimie et physique des matériaux.

Envoyer candidatures selon la procédure indiquée sur le site :

<http://www.mat.mines-paristech.fr/Accueil/Propositions-de-theses/>

Contact : jean-francois.hochepped@mines-paristech.fr