Elaboration de revêtements sur acier inoxydable: simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique.

Ludovic Avril

▶ **To cite this version:**

Ludovic Avril. Elaboration de revêtements sur acier inoxydable: simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2003. Français. NNT : 2003ENAM0016 . pastel-00000681

HAL Id: pastel-00000681
https://pastel.hal.science/pastel-00000681

Submitted on 9 Sep 2010

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

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

N° d'ordre : 2003-16 ECOLE DOCTORALE 432

Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Centre d'Angers

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR
de
L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'ARTS ET MÉTIERS

Spécialité : Science des Matériaux et Génie des Procédés

par

Ludovic AVRIL

ELABORATION DE REVETEMENTS SUR ACIER INOXYDABLE
SIMULATION DE LA FUSION PAR IRRADIATION LASER
CARACTERISATION STRUCTURALE, MECANIQUE ET TRIBOLOGIQUE

---

soutenue le 4 décembre 2003 devant le jury composé de :

MM.	J.-F.	DINHUT	Professeur à l'Université de La Rochelle	Président
	Ph.	GOUDEAU	Directeur de Recherche CNRS, Poitiers	Rapporteur
	R.	LE GALL	Professeur à l'EPN, Nantes	Rapporteur
	A.	IOST	Professeur à l'ENSAM, Lille	Examinateur
	J.-J.	HANTZPERGUE	Professeur à l'ENSAM, Angers	Directeur de thèse
	B.	COURANT	Maître de Conférence, IUT de Saint-Nazaire	Co-directeur

---

L'ENSAM est un Grand Etablissement dépendant du Ministère de l'Education Nationale, composé de huit centres :
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS

SOMMAIRE

INTRODUCTION **..... 1**

PARTIE 1 : SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE 1 : INTERACTION LASER-MATIERE..... 5

1. RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE..... 5

2. PROPAGATION D'UNE ONDE DANS UN MILIEU..... 7

3. ABSORPTION ET REFLEXION..... 8

4. ABSORPTION DE L'ENERGIE PHOTONIQUE PAR UN METAL..... 8

5. CONCLUSION..... 9

6. REFERENCES..... 10

CHAPITRE 2 : TRAITEMENTS DE SURFACE PAR IRRADIATION LASER... 11

1. MODIFICATION DE MICROSTRUCTURE SANS APPORT DE MATIERE..... 12

1.1. Trempe superficielle**..... 12**

1.2. Fusion superficielle**..... 13**

1.3. Traitement avec vaporisation**..... 14**

2. MODIFICATION DE COMPOSITION PAR APPORT DE MATIERE..... 15

2.1. Formation d'un revêtement**..... 15**

2.2. Formation d'un composite superficiel**..... 17**

2.3. Formation d'un alliage superficiel**..... 17**

3. CONCLUSION..... 20

4. REFERENCES..... 21

CHAPITRE 3 : ACIERS INOXYDABLES..... 23

1. ETAT STRUCTURAL..... 23

2. DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DE PHASES..... 24

2.1. Système fer-nickel..... 24

2.2. Système fer-chrome..... 25

3. DIVERSES CLASSES..... 27

3.1. Aciers martensitiques..... 27

3.2. Aciers ferritiques..... 27

3.3. Aciers austénitiques..... 27

3.4. Aciers austénoferritiques..... 28

4. PRINCIPALES APPLICATIONS..... 28

5. ACIER INOXYDABLE X30Cr13..... 29

5.1. Système ternaire fer-chrome-carbone..... 30

5.2. Traitements thermiques..... 31

5.3. Nuance X30Cr13..... 32

6. CONCLUSION..... 34

7. REFERENCES..... 34

CHAPITRE 4 : MATERIAUX D'APPORT EMPLOYES..... 35

1. NITRURE DE BORE HEXAGONAL..... 35

1.1. Structures cristallines..... 35

1.2. Diagramme de phases..... 36

1.3. Propriétés et applications..... 37

2. BORE..... 40

2.1. Structures cristallines..... 40

2.2. Domaines d'application..... 40

3. CONCLUSION..... 41

4. REFERENCES..... 42

PARTIE 2 : REVETEMENTS SUR ACIER INOXYDABLE X30Cr13 : ELABORATION PAR FUSION LASER ET CARACTERISATION STRUCTURALE

CHAPITRE 1 : ESSAIS DE FUSION SUPERFICIELLE AVEC APPORT DE MATIERE..... 43

1. DEFINITION DES PARAMETRES D'IRRADIATION..... 43

1.1. Paramètres opératoires..... 43

1.2. Paramètres pertinents..... 44

2. DEMARCHE EXPERIMENTALE..... 45

2.1. Préparation des échantillons..... 45

2.2. Conditions d'irradiation laser..... 46

3. CONCLUSION..... 48

4. REFERENCES..... 49

CHAPITRE 2 : ETAT STRUCTURAL ET COMPOSITION CHIMIQUE DES REVETEMENTS..... 51

1. EVALUATIONS MACROSCOPIQUES..... 51

1.1. Epaisseur de zone fondue..... 51

1.2. Proportions massique et atomique de matière incorporée..... 53

1.3. Proportion volumique..... 56

2. ANALYSE DE PHASES ET ETAT STRUCTURAL..... 58

2.1. Diffractogrammes RX..... 59

2.1.1. Boruration par fusion laser..... 59

2.1.2. Fusion avec incorporation de h-BN..... 61

2.2. Variance..... 62

2.3. Calcul des paramètres de maille..... 63

2.3.1. Loi de Bragg..... 63

2.3.2. Distance interréticulaire..... 64

3. CARACTERISATIONS MICROSCOPIQUES..... 69
3.1. Techniques d'observation..... 69
3.1.1. Microscope électronique à balayage..... 69
3.1.2. Microsonde électronique EDS..... 70
3.1.3. Microsonde électronique WDS..... 71
3.2. Microstructure et composition chimique..... 73
3.2.1. Après boruration par fusion laser..... 74
3.2.1.1. Microstructure..... 74
3.2.1.2. Composition chimique..... 80
3.2.2. Après fusion avec incorporation de h-BN..... 87
3.2.2.1. Microstructure..... 87
3.2.2.2. Composition chimique..... 88

4. CONCLUSION..... 94

5. REFERENCES..... 95

PARTIE 3 : CARACTERISATION DU FAISCEAU LASER ET SIMULATION THERMIQUE DE L'IRRADIATION

CHAPITRE 1 : CARACTERISATION OPTIQUE DU FAISCEAU..... 97

1. IMPACT SUR PAPIER PHOTOGRAPHIQUE..... 97

2. METHODE DES DIAPHRAGMES..... 101
2.1. Déviation du faisceau..... 101
2.2. Caractérisation du faisceau..... 102

3. CONCLUSION..... 107

4. REFERENCES..... 108

CHAPITRE 2 : SIMULATION NUMERIQUE DES EFFETS THERMIQUES DE L'IRRADIATION…… 109

1. MODELISATION DU FAISCEAU…… 109

2. MODELISATION DU TRANSFERT THERMIQUE…… 112

2.1. Equation de la chaleur…… 112

2.2. Modèle numérique…… 114

3. SIMULATION DE LA ZONE FONDUE…… 117

3.1. Evaluation de l'épaisseur…… 117

3.2. Avancement du front de fusion-solidification…… 120

3.3. Champ thermique des régions liquide et solide…… 122

4. CONCLUSION…… 124

5. REFERENCES…… 125

PARTIE 4 : CARACTERISATION MECANIQUE ET TRIBOLOGIQUE DES REVETEMENTS ELABORES SUR ACIER INOXYDABLE

CHAPITRE 1 : ESSAIS DE NANOINDENTATION, COMPORTEMENT ELASTOPLASTIQUE…… 127

1. PRESENTATION DE LA NANOINDENTATION…… 127

2. PROFILS DE DURETE…… 130

2.1. Après fusion et boruration superficielles de l'acier…… 130

2.2. Après fusion superficielle de l'acier avec incorporation de h-BN…… 132

3. MODULE D'ELASTICITE…… 133

3.1. Après fusion et boruration superficielles de l'acier…… 133

3.2. Après fusion superficielle de l'acier avec incorporation de h-BN…… 135

4. CONCLUSION…… 138

5. REFERENCES…… 139

CHAPIRE 2 : ESSAIS DE FROTTEMENT, TENUE A L'USURE..... 141

1. CONSIDERATIONS GENERALES..... 141

1.1. Force et coefficient de frottement..... 141

1.2. Mécanismes d'usures..... 142

1.3. Paramètres agissant sur le frottement et l'usure..... 143

1.4. Lubrifiants solides..... 144

2. PRINCIPE ET DESCRIPTION DU TRIBOMETRE..... 145

3. MECANIQUE DU CONTACT..... 147

3.1. Application d'un effort normal sur un contact sphère-plan..... 147

3.2. Limite d'élasticité ou seuil de plasticité..... 149

3.3. Conclusion..... 150

4. ESSAIS DE FROTTEMENT SUR CERAMIQUE..... 150

4.1. Paramètres des essais..... 150

4.2. Frottement..... 152

4.2.1. Evaluation du coefficient de frottement moyen..... 152

4.2.2. Frottement des revêtements borurés..... 153

4.2.3. Frottement des revêtements composites..... 157

4.3. Usure..... 158

4.3.1. Evaluation de l'usure du revêtement..... 158

4.3.2. Evaluation de l'usure de la bille..... 160

4.3.3. Usure des revêtements borurés..... 162

4.3.4. Usure des revêtements composites..... 170

4.4. Conclusion..... 175

5. INFLUENCE DE LA CHARGE SUR LE COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE..... 175

5.1. Quantification de l'usure..... 176

5.2. Quantification de l'énergie dissipée..... 182

5.3. Conclusion..... 188

6. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE A HAUTE TEMPERATURE..... 188

6.1. Paramètres des essais..... 188

6.2. Evaluation du coefficient de frottement et de l'usure..... 188

6.3. Conclusion…… 192

7. CONCLUSION…… 193

8. REFERENCES…… 194

CONCLUSION GENERALE…… 197

ANNEXES

ANNEXE 1 : LASERS YAG…… 201

ANNEXE 2 : PREPARATION DES ECHANTILLONS, CONTROLE DES PARAMETRES ET TAUX D'INCORPORATION …… 205

ANNEXE 3 : INCERTITUDE SUR LES MESURES…… 215

ANNEXE 4 : COMPARAISON DES COMPORTEMENTS TRIBOLOGIQUES DE h-BN ET DU GRAPHITE…… 223

ANNEXE 5 : FROTTEMENT EN CONFIGURATION BILLE-SUR-DISQUE, COMPARAISON DES ESSAIS EN GLISSEMENT CONTINU ET ALTERNATIF…… 227

ANNEXE 6 : COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE X30Cr13 REVETU…… 233

LISTE DES SYMBOLES…… 243

INTRODUCTION

La problématique des traitements de surface relève à la fois de la Science des Matériaux et du Génie des Procédés. Les traitements de surface répondent à des besoins réels d'amélioration des performances des matériaux. Leur fonction étant d'améliorer la tenue du matériau vis-à-vis des sollicitations externes, tout en préservant ses propriétés volumiques. Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion sont un problème commun en ingénierie, que la pièce, le dispositif, le système, soient en contact avec des solides, des liquides ou des gaz. En général, l'endommagement causé par l'usure ou la corrosion peut être atténué, voire évité, par la substitution de matériaux plus résistants. Cependant, de tels matériaux ont un coût souvent très élevé. Compte tenu de ces impératifs, on est amené à envisager les techniques de traitement et revêtement de surface, lesquelles offrent une autre voie pour combattre l'usure et la corrosion. Depuis plusieurs décennies, divers procédés et matériaux d'apport ont été employés pour modifier les surfaces afin d'accroître leur résistance aux agressions extérieures. Les procédés conventionnels comme le dépôt électrolytique [1], ou en passe de le devenir, comme le dépôt physique ou chimique en phase vapeur (PVD et CVD) [3,4] mettent en jeu des couches de très faibles épaisseurs (< 10 µm) (durabilité faible) et nécessitent la production du vide, ou bien le contrôle d'une atmosphère gazeuse requise.

Les aciers inoxydables sont largement utilisés dans des applications où une grande résistance à la corrosion s'avère nécessaire ; cependant, leurs propriétés telles la dureté et la tenue à l'usure par frottement ne sont pas toujours satisfaisantes. L'élaboration sur un matériau métallique, d'un alliage de surface polyphasé constitué d'une phase ductile et d'une ou plusieurs phases dures, telles que carbures, borures ou nitrures [5,6,7], permet en général de renforcer la résistance à l'usure, adhésive ou abrasive, du matériau ainsi revêtu.

Parmi les nouveaux procédés de traitement de surface, les traitements d'irradiation par un faisceau de haute densité d'énergie, notamment par un faisceau délivré par un laser de puissance, sont des procédés utilisés en raison de leurs spécificités. Le procédé de fusion superficielle par irradiation laser avec incorporation d'un élément d'addition ou d'un matériau d'apport, en vue de modifier et traiter localement les surfaces métalliques, offre de nombreuses possibilités.

Des travaux antérieurs ont montré qu'il est possible de faire appel à un tel procédé, afin d'améliorer la résistance à la corrosion [8] ou à l'oxydation [9] des matériaux métalliques. Dans le cas présent, nous avons choisi de mettre en œuvre ce procédé, avec l'intention de renforcer la résistance à l'usure d'un acier inoxydable ne comportant qu'un seul élément d'addition métallique, le chrome, par souci de simplification. L'élaboration d'alliages de surface ou de revêtements est donc réalisée par fusion superficielle au moyen du laser Nd-YAG à émission pulsée **(Annexe 1)**, de puissance 300 W, dont est dotée l'équipe « Matériaux Surfaces Mécanique » du laboratoire « Procédés Matériaux Instrumentation » (LPMI) au CER d'Angers de l'ENSAM.

Pour atteindre ces objectifs, nous envisageons de modifier la composition chimique superficielle de l'acier inoxydable X30Cr13 par fusion, soit avec addition de bore, soit avec apport de nitrure de bore hexagonal (h-BN). Le bore étant un élément non-métallique qui, par combinaison avec des métaux, forme des composés covalents très durs, tels que les borures de fer (dureté : 12-16 GPa). Le nitrure de bore hexagonal étant une céramique possédant une structure cristalline lamellaire [10] et un bas coefficient de frottement [11], comparables à ceux du graphite, lequel est couramment utilisé en tant que lubrifiant solide.

Ce mémoire est organisé en quatre grandes parties, articulées en plusieurs chapitres.

La Première Partie consiste en une vaste synthèse bibliographique, dans laquelle sont d'abord rappelées les notions fondamentales concernant l'interaction laser-matière, puis les principaux types de traitements de surface par irradiation laser avec quelques-unes de leurs applications industrielles ; et enfin, les propriétés et applications des aciers inoxydables, notamment de l'acier X30Cr13, ainsi que des matériaux d'apport employés, bore et nitrure de bore hexagonal.

La Deuxième Partie décrit les méthodes expérimentales : préparation des échantillons et mise en œuvre des essais de fusion superficielle par irradiation laser. Ensuite, la constitution structurale et la composition chimique de la surface de l'acier modifiée sont analysées, ainsi que les différentes microstructures de solidification.

La Troisième Partie est entièrement consacrée à la caractérisation optique du faisceau laser et à la simulation des effets thermiques engendrés par l'irradiation pulsée. La connaissance des caractéristiques du faisceau laser Nd-YAG pulsé est en effet primordiale pour modéliser la distribution spatiale de la puissance du faisceau.

Grâce à la modélisation de la distribution de puissance, la description de l'évolution temporelle du champ thermique induit dans le matériau irradié et la description de l'avancement du front de fusion-solidification deviennent possibles, au moyen des simulations numériques fondées sur la méthode des différences finies, ainsi que la prévision de la profondeur atteinte par la zone fondue (épaisseur du revêtement).

En Quatrième (et dernière) Partie, les alliages de surface ou revêtements sont d'abord caractérisés par nanoindentation, afin d'accéder à leurs principales propriétés mécaniques : dureté et module d'élasticité. Enfin, leur comportement tribologique est systématiquement analysé, en vue de sélectionner les revêtements opposant la meilleure résistance à l'usure, par frottement glissant à sec sur céramique, et correspondant à des conditions optimales d'élaboration par fusion laser.

REFERENCES

[1] **C.B. Wang, D.L. Wang, W.X. Chen**, Wear, 253 (2002), p.563-571.

[2] **M. Pons, A. Galerie, M. Caillet**, J. Mater. Sci., 21 (1986), p. 2697-2704 et p.4101-4106.

[3] **Andrew Wozniewski**, Surf. Coat. Techn., 43-44 (1990), p.848-858.

[4] **A. Levesque, A. Bouteville, H. de Baynast**, J. Phys. IV France 12 (2002), Pr4-69.

[5] **L. Fouilland-Paille, S. Ettaqi, S. Benayoun, J.J. Hantzpergue**, Surf. Coat. Techn., 88 (1996), p.204-211.

[6] **B.S. Yilbas, M.S.J. Hashmi, S.Z. Shuja**, Surf. Coat. Techn., 140 (2001), p.244-250.

[7] **S. Ettaqi, S. Benayoun, J.J. Hantzpergue**, J. Mater. Chem., 5(11) (1995), p.1905-1908.

[8] **K.G. Watkins, M.A. McMahon, W.M. Steen, Mater. Sci. Eng.**, A231 (1997), p.55-61.

[9] **E. Gemelli, A. Galerie, M. Caillet**, Revue Métallurgie, 93(3) (1996), p.261-267.

[10] **M. Hubacek, M. Ueki, T. Sato**, Thermochimica Acta, 282-283 (1996), p.359-367.

[11] **K.S. Lee, Y.S. Kim, M. Tosa**, Applied Surf. Sci., 169-170 (2001), p.420-424.

CHAPITRE 1
INTERACTION LASER-MATIERE

Quelles que soient les applications des lasers de puissance au traitement des matériaux, la base des phénomènes physiques mis en jeu est l'interaction du rayonnement électromagnétique du laser avec la matière. Selon que l'irradiation sera effectuée sur un matériau métallique, semi-conducteur ou isolant, la réponse en terme d'énergie absorbée sera différente. Nous allons expliciter les mécanismes qui régissent l'interaction laser-matière et la façon dont l'énergie apportée est absorbée. L'énergie électromagnétique transmise à la matière est convertie en chaleur, laquelle engendre des changements d'état et des transformations métallurgiques dans le matériau irradié.

1. RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

Les mécanismes d'interaction diffèrent selon la gamme de fréquence du rayonnement électromagnétique considéré. En effet, le spectre des fréquences s'étend des rayonnements de très faible énergie ou très basse fréquence (ondes radio), à ceux de très forte énergie (haute fréquence) (rayons gamma), en passant par les micro-ondes, l'infrarouge, le visible, l'ultraviolet et les rayons X **(Figure 1)**.

Les rayonnements émis par les lasers de puissance se situent entre l'infrarouge et l'ultraviolet.

L'énergie du photon dépend de la fréquence, υ (Hz), donc de la longueur d'onde, λ (m), de propagation. Le quantum d'énergie, E_p, s'exprimant à l'aide de la constante de Planck, h, et de la célérité de la lumière, c, est donné par :

$$E_p = h\upsilon \text{ ou } E_p = \frac{hc}{\lambda} \text{ ou } E_p(eV) = \frac{1{,}2398 \,.10^3}{\lambda(nm)} \qquad (1)$$

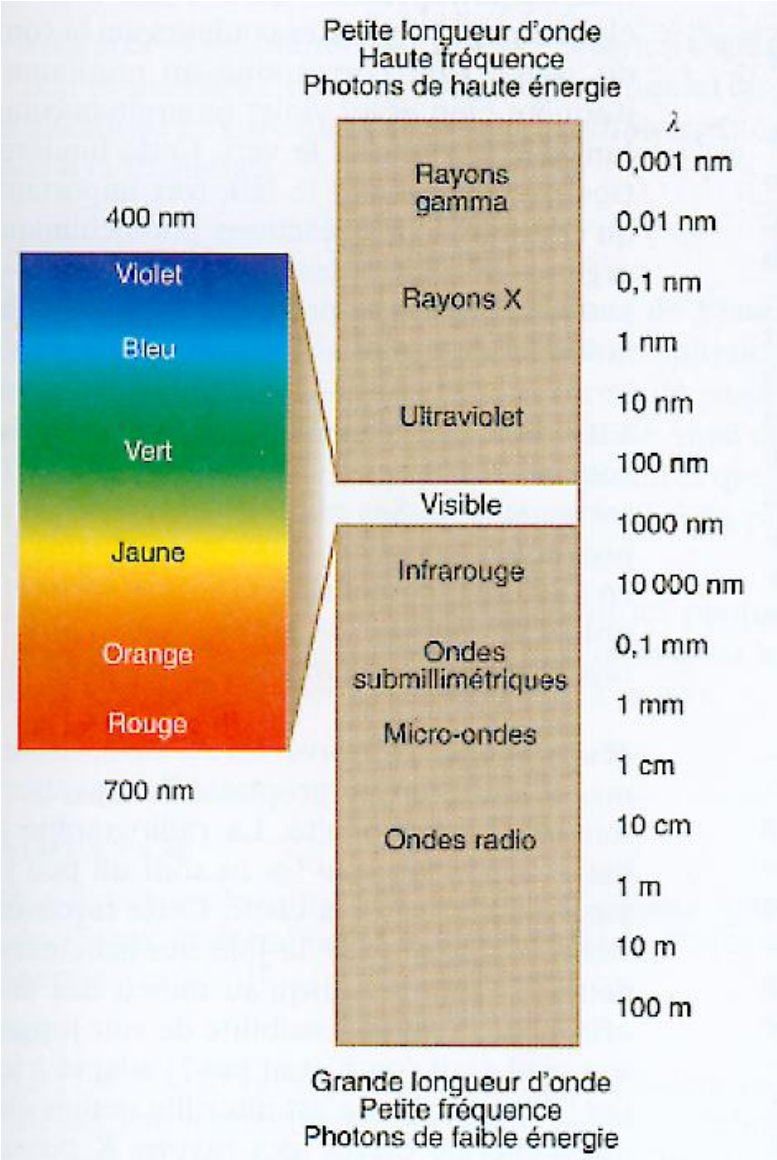


Figure 1 : Régions du spectre électromagnétique.

Dans l'infrarouge, l'énergie d'un photon varie entre 3.10^{-3} et 1 eV environ. Pour les lasers CO_2 (λ = 10,6 µm) et les lasers Nd-YAG (λ = 1,06 µm), les énergies photoniques sont respectivement de 0,117 et 1,17 eV. Pour donner des ordres de grandeur, les rayons X ont des énergies supérieures à 10^3 eV et les rayons γ atteignent 10^6 eV.

2. PROPAGATION D'UNE ONDE DANS UN MILIEU

Selon la théorie établie de Maxwell [1,2], une onde électromagnétique est caractérisée par son champ électrique $\vec{E}$ et son champ magnétique. Lorsque l'onde se propage selon l'axe z, dans un milieu d'indice complexe n*, la résolution des équations de Maxwell donne l'expression suivante du champ électrique :

$$\vec{E} = \overrightarrow{E_0} \exp\left[i\omega\left(t - \frac{n^*}{c} z \right)\right] \qquad (2)$$

où ω : la pulsation ($\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$),

c : la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique,

λ : la longueur d'onde,

t : le temps.

L'indice complexe n* = n – ik (n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction) est relié à la permittivité électrique, ε, la perméabilité magnétique, μ, et la conductivité électrique, σ, du milieu, de la façon suivante :

$$(n^*)^2 = \mu\varepsilon c_0^2 - i\sigma\mu\frac{c_0^2}{\omega} = n^2 - k^2 - ink = \varepsilon' - i\varepsilon'' \qquad (3)$$

Lorsqu'un faisceau d'énergie électromagnétique, d'intensité (flux d'énergie), I_0, pénètre dans un milieu solide liquide ou gazeux, la variation de l'intensité transmise, I(z), en fonction de la distance, z, dépend du coefficient d'absorption, α, du milieu. L'intensité décroît selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \qquad (4)$$

avec $\alpha = 2\omega\frac{k}{c}$

3. ABSORPTION ET REFLEXION

Lorsqu'un faisceau d'énergie électromagnétique pénètre dans un milieu donné, une fraction, A, de son intensité est absorbée en chaleur, une fraction, T, est transmise à travers le matériau et une fraction, R, est réfléchie :

$$1 = A_{abs} + R_{re} + T_{tr} \qquad (5)$$

R_{re}, A_{abs} et T_{tr} sont respectivement les coefficients de réflexion, d'absorption et de transmission du matériau. Dans les conditions habituelles de traitement par irradiation laser, l'épaisseur du matériau irradié est tellement importante que le terme de transmission devient négligeable.

L'expression de R_{re} est fonction de l'indice de réfraction, n, et du coefficient d'extinction du milieu, k, dans le cas d'un faisceau incident monochromatique se propageant dans le vide :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (6)$$

4. ABSORPTION DE L'ENERGIE PHOTONIQUE PAR UN METAL

Le niveau d'énergie potentielle des électrons libres du métal se situe dans la bande de conduction. Lors de son irradiation, la composante électrique de l'onde électromagnétique provoque l'oscillation des électrons libres et leur collision dans la bande de conduction. Le modèle de Drude [3] décrit l'absorption de l'énergie photonique (électromagnétique) par ces électrons libres. L'effet de collision est caractérisé par le temps, τ_c, entre deux collisions et la fréquence de collision est :

$$\omega_c = \frac{1}{\tau_c} \qquad (7)$$

Le mouvement d'un électron libre est donné par l'équation différentielle :

$$\frac{d^2x}{dt} + \omega_c \frac{dx}{dt} = -\frac{e}{m}\overrightarrow{E_0}\exp(i\omega t) \qquad (8)$$

Les électrons concernés dans le modèle de Drude sont ceux situés dans une bande d'énergie située sous le niveau de Fermi et ayant pour largeur l'énergie du photon. Avec les lasers actuels, le modèle de Drude s'applique parfaitement, les énergies mises en jeu ne permettant pas les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction. Pour les plus hautes énergies, ce modèle devient inapplicable car la connaissance détaillée de la structure électronique d'un matériau métallique est nécessaire pour prendre en compte la contribution des électrons issus de la bande de valence.

Pour les métaux, dans les gammes de longueur d'onde des lasers actuels, lorsque la fréquence de cette longueur d'onde, ω, est supérieure à celle du plasma, ω_p, le coefficient de réflexion et la conductivité électrique, σ, sont reliés par :

$$R = 1 - 2\left(\frac{2\omega\varepsilon_0}{\sigma c_0}\right) \qquad (9)$$

où ε_0 : permittivité du vide,

c_0 : célérité de la lumière dans le vide.

5. CONCLUSION

Malgré la connaissance des mécanismes gouvernant l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un solide parfait, il est impossible de prévoir le coefficient d'absorption d'un faisceau laser par un matériau. Ceci en raison de l'influence des défauts présents à la surface du matériau, mais aussi en raison de l'interaction entre le faisceau laser et le plasma. En effet, il est difficile de quantifier l'influence de la formation du plasma, sur le transfert d'énergie entre le faisceau laser et le matériau.

L'absorptivité du matériau dépend de nombreux paramètres, notamment la fréquence du laser, l'intensité du faisceau laser et son angle d'incidence.

Pour augmenter l'énergie absorbée, il est préférable, a priori, d'accroître l'absorptivité A du matériau plutôt que l'éclairement (flux d'énergie), car la mise en œuvre d'une source laser de haute puissance contribue à augmenter le coût de l'investissement et de la maintenance.

6. REFERENCES

[1] **T. Malot**, Thèse, Université de Bourgogne (2001).

[2] **M. von Allmen**, “Laser-Beam Interactions with Materials”, Chap. 2, p. 6-48, éd. Springer-Verlag (1987).

[3] **J. Cazaux**, « Inititation à la physique du solide », p. 405., éd. Masson (1989),

CHAPITRE 2

TRAITEMENTS DE SURFACE PAR IRRADIATION LASER

Les lasers ont de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que la métrologie, la médecine ou la métallurgie. Après 30 ans de développement, le laser a trouvé beaucoup d'applications industrielles, comme le perçage, le découpage, le soudage et les traitements superficiels. Parmi les nouveaux matériaux, les multimatériaux tiennent une place privilégiée car ils permettent de concilier des propriétés incompatibles dans un matériau unique. Or, c'est fréquemment par les traitements localisés ou superficiels que l'on peut réaliser des multimatériaux performants. La modification des surfaces, la densité de puissance et le temps d'interaction entre le laser et le substrat ont une importance fondamentale pour déterminer le type de procédé à choisir **(Figure 1)**.

Nous présentons les divers procédés types de traitement de surface en utilisant les lasers de puissance en tant que faisceau d'énergie.

Deux catégories de traitements de surfaces par irradiation laser sont distinguées : les traitements sans apport de matière et les traitements avec apport de matière. Les profondeurs traitées varient en général entre 1 µm et 1000 µm.

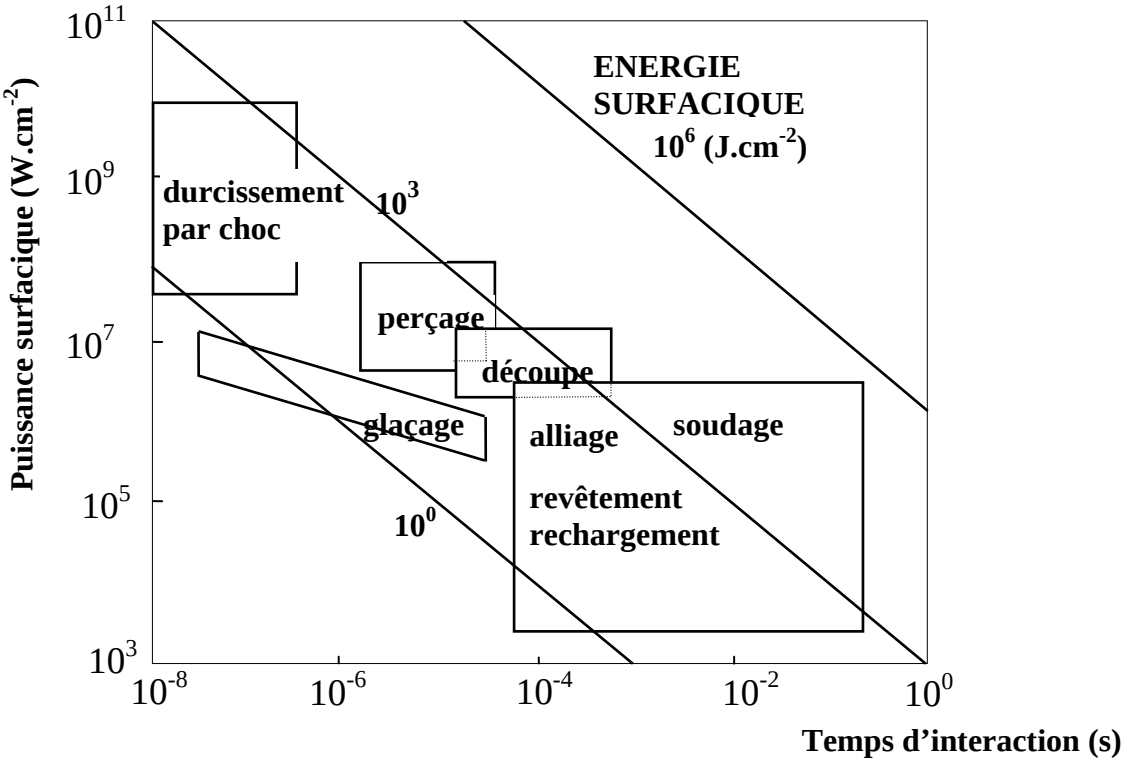


Figure 1 : Applications des faisceaux lasers [1].

1. MODIFICATION DE MICROSTRUCTURE SANS APPORT DE MATIERE

Elle peut résulter, soit d'une transformation structurale à l'état solide, par suite d'un effet de trempe superficielle, soit d'une fusion superficielle, suivie d'une resolidification rapide du matériau irradié.

1.1. Trempe superficielle

L'irradiation d'un laser de puissance en vue d'un durcissement par transformation structurale, sans atteindre la fusion, a pour objet d'obtenir une couche superficielle de dureté élevée tout en conservant au cœur de la pièce une bonne ténacité. La trempe superficielle d'aciers martensitiques faiblement ou non alliés vise à améliorer leurs propriétés mécaniques de surface, ainsi que leur comportement tribologique (dureté, résistance à l'usure). Les vitesses de refroidissement élevées (plusieurs centaines de degrés par seconde) ont été atteintes et assurent un phénomène d'autotrempe de la zone superficielle par la masse du substrat restée

froide. Ceci est efficace pour les aciers qui ont une concentration en carbone suffisante pour promouvoir une transformation martensitique, pour les fontes afin de former une structure perlitique [1]. Cette structure dépend de la vitesse de refroidissement et du diagramme de phases mais généralement, pour ce système, la dureté est augmentée et la résistance à l'usure est améliorée. Cette technique est très utilisée sur des surfaces métalliques pour lesquelles les propriétés métallurgiques et mécaniques peuvent être améliorées, notamment la résistance à l'usure et la tenue à la fatigue sous sollicitations cycliques. Cela confère à des matériaux métalliques un intérêt commercial dans l'emploi des lasers pour le durcissement par transformation structurale.

Le premier champ d'application concerne la construction automobile. En 1975, General Motors utilisa la trempe par irradiation laser pour durcir certains éléments fonte de boîte de direction, Fiat pour les traitements des blocs à cylindres et Nissan pour les traitements des éléments de transmission [1], afin d'améliorer la résistance à l'usure, obtenir un meilleur refroidissement des cylindres et, en conséquence, développer les moteurs plus compacts.

1.2. Fusion superficielle

Un traitement thermique avec fusion superficielle est un procédé visant à améliorer les propriétés de surface (propriétés mécaniques, tenue à la corrosion,…) par une modification de la structure cristalline du matériau sans changement chimique.

Un gaz inerte, l'argon le plus souvent, est insufflé sur le bain de fusion, de manière à assurer une couverture empêchant l'oxydation au contact de l'air **(Figure 2).**

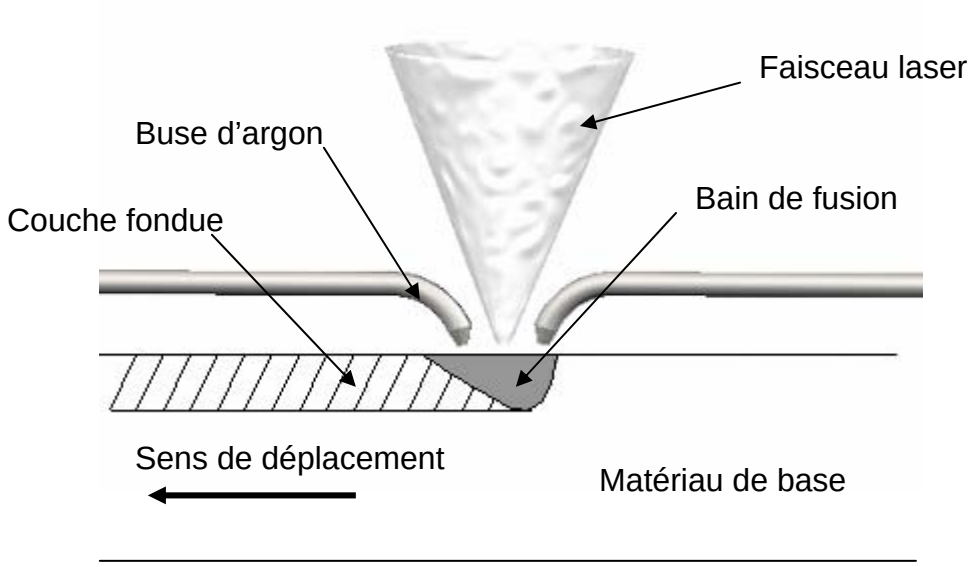


Figure 2 : Fusion superficielle par irradiation laser.

On peut modifier la nature des phases initiales (apparition de phases métastables), la taille des grains, leur morphologie (structure cellulaire ou dendritique) et leur distribution. Dans certains cas, on peut obtenir une amorphisation de la surface se traduisant par une nette amélioration des propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion. Des travaux effectués en Allemagne ont conduit à la réalisation d'une machine de traitement superficiel des arbres à cames ; la refusion par irradiation laser est mise en œuvre chez Volkswagen depuis 1993.

1.3. Traitement avec vaporisation

On utilise dans ce cas des lasers pulsés (CO_2, Nd-YAG, excimère), qui délivrent une densité de puissance instantanée très élevée (de 10^6 à 10^{11} $W.cm^{-2}$) pendant des impulsions de courte durée (10^{-8} à 10^{-6} seconde). Ces impulsions répétées entraînent une vaporisation rapide de la surface [2]. Les vapeurs métalliques s'ionisent entraînant la formation d'un plasma dont la durée de vie est de quelques millisecondes. Aux effets thermiques, sont associés des effets mécaniques par les ondes de choc générées par l'expansion du plasma, lesquelles interagissent avec la surface, ou des effets explosifs dus à une absorption d'énergie très importante sur un temps très bref. Les applications concernent le nettoyage (élimination de graisses ou de salissures diverses) ou le décapage des surfaces

(peinture revêtement, oxyde,…) ainsi que la modification d'états de surfaces (texture des surfaces, marquage dans les industries de la microélectronique, de l'automobile) sans modification des propriétés du matériau en profondeur.

2. MODIFICATION DE COMPOSITION PAR APPORT DE MATIERE

La fusion superficielle par irradiation laser avec apport de matière est un traitement visant à améliorer les propriétés de surface du matériau par une modification chimique. Pour cela, avant ou en cours de traitement, d'autres matériaux ou éléments d'apport sont ajoutés soit à l'état gazeux en atmosphère contrôlée, soit sous forme solide, afin d'élaborer des revêtements ou bien des composites ou alliages superficiels.

2.1. Formation d'un revêtement

L'irradiation avec fusion du matériau d'apport est un procédé au cours duquel est incorporé au substrat superficiellement fondu, un matériau extérieur, afin d'améliorer les propriétés de surface du substrat initial (résistance à l'usure, à l'oxydation ou à la corrosion).

Dans le cas de l'élaboration d'un revêtement par fusion laser, le matériau ou les matériaux d'apport doivent passer par l'état liquide tout en évitant la fusion du substrat sur une épaisseur trop importante afin de réduire le plus possible la dissolution du matériau du substrat dans le bain de fusion et d'altérer le moins possible le revêtement. Le matériau d'apport est déposé au préalable sur le matériau à revêtir **(Figure 3)** ou bien il est injecté à l'état de poudre **(Figure 4)** dans le bain de fusion. Utilisé en production depuis 1981 dans l'aéronautique en Grande Bretagne, ce procédé a été introduit plus récemment par les Japonais dans l'industrie de grande série pour le stellitage de soupapes ou le revêtement des sièges de soupapes directement sur bloc moteur.

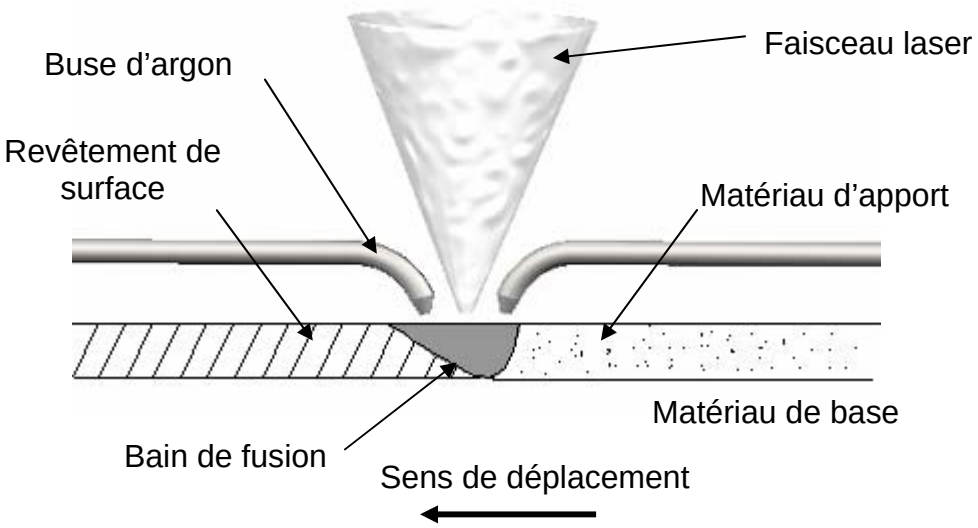


Figure 3 : Formation d'un revêtement de surface avec prédépôt d'un matériau d'apport.

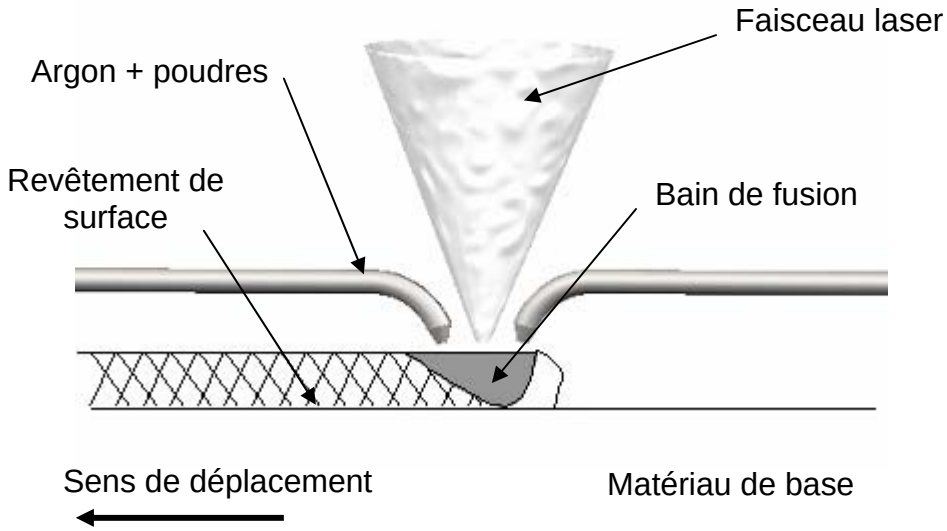


Figure 4 : Formation de revêtement de surface avec injection de poudre pulvérulente sous le faisceau laser.

2.2. Formation d'un composite superficiel

Des particules de renfort sont injectées dans le métal fondu superficiellement. Ces particules s'incrustent, sans fondre, dans le bain de fusion. Après solidification du métal, de telles particules de type carbure ou nitrure induisent une augmentation sensible de la dureté dans la zone traitée par fusion **(Figure 5)**.

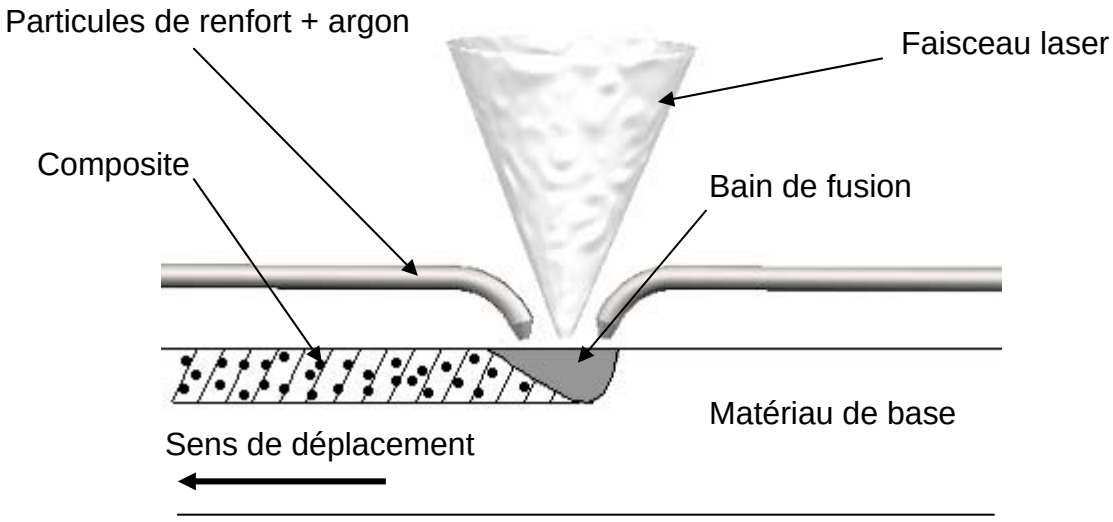


Figure 5 : Formation d'un composite superficiel.

2.3. Formation d'un alliage superficiel

Le procédé est sensiblement le même que dans le cas de la formation d'un revêtement, si ce n'est que la fusion d'une couche relativement épaisse du substrat est recherchée. Cette partie du substrat doit incorporer le gaz réactif **(Figure 6)** ou bien l'élément d'addition pulvérulente injecté sous le faisceau **(Figure 7)** ou déposé préalablement **(Figure 8)**, afin de former un alliage de surface après solidification.

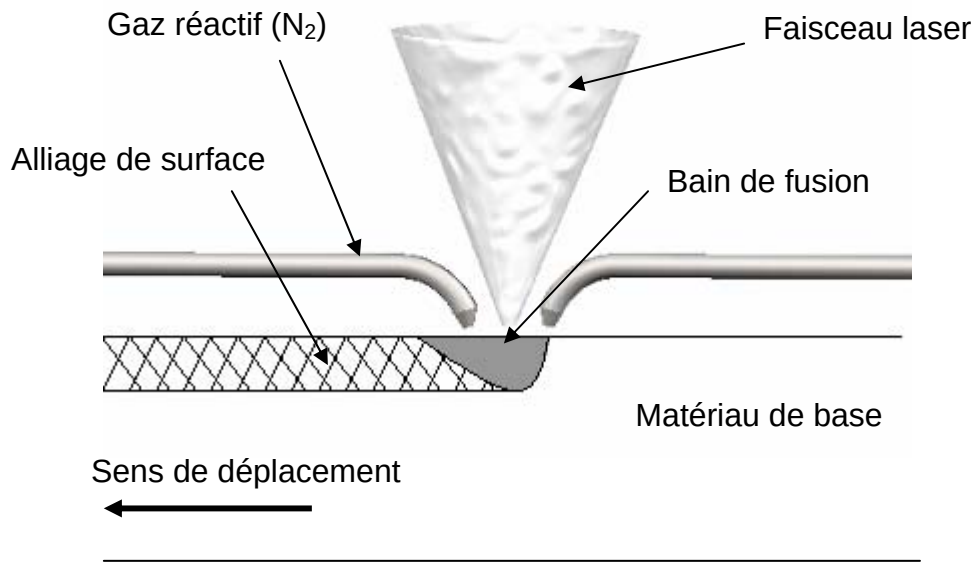


Figure 6 : Formation d'un alliage de surface par injection de gaz réactif.

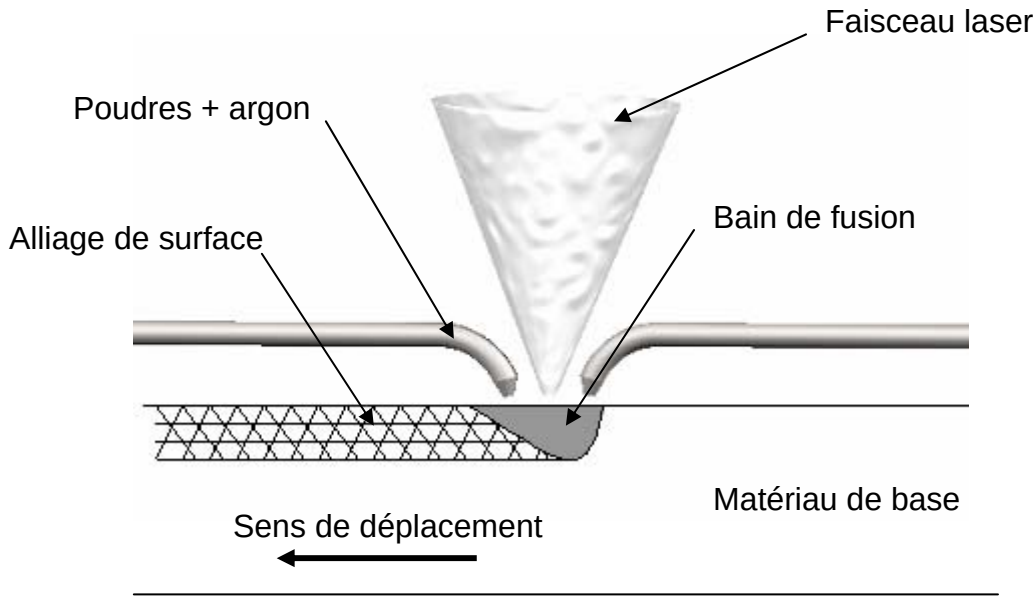


Figure 7 : Formation d'un alliage de surface avec injection de poudres additives.

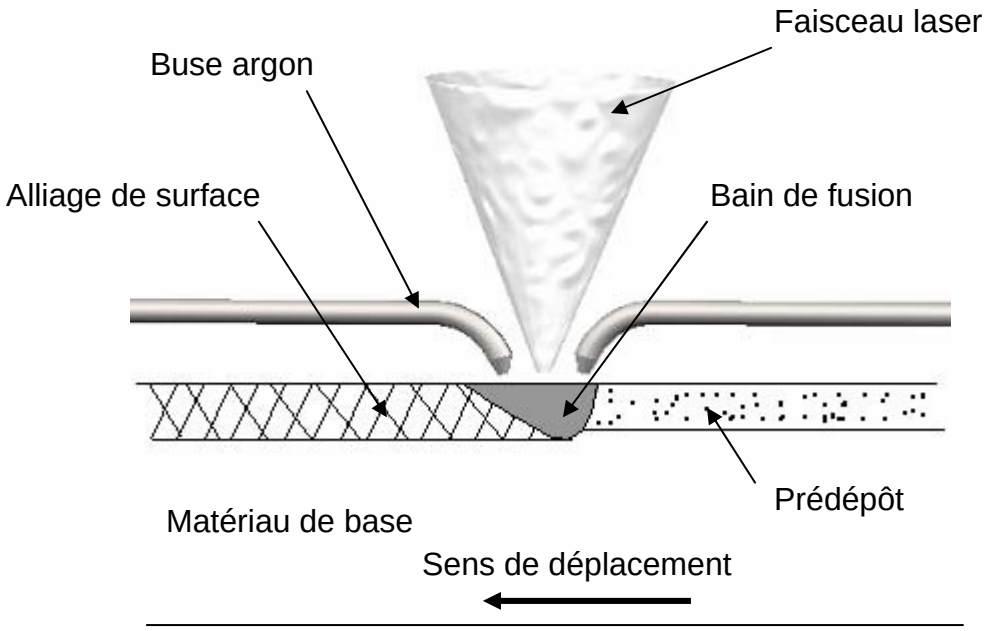


Figure 8 : Formation d'un alliage de surface
à partir d'un prédépôt d'éléments d'addition.

Les traitements de surface par fusion laser avec apport de matière intéressent de nombreux industriels essentiellement dans les secteurs de l'automobile et de l'aéronautique. Leur fonction est d'allonger la durée de vie de pièces mécaniques en renforçant leur résistance à l'usure et à la corrosion. Le procédé de projection thermique à la torche est fréquemment utilisé. La pièce est revêtue en projetant à grande vitesse un matériau sous forme de poudre partiellement fondue par le plasma. Le principal défaut de ce procédé est lié à l'absence de chauffage du substrat qui provoque un manque d'adhérence du revêtement ainsi que l'apparition de porosité et de fissuration. En revanche, le procédé de fusion laser évite ces inconvénients et permet en outre un traitement localisé aux seules zones soumises aux sollicitations. Les applications concernent, par exemple, l'élaboration de revêtements résistant à l'usure et à l'oxydation, sur les ailettes de compresseurs, sur les bords d'attaque d'aubes de turbines en acier ou sur les encoches de chapeaux d'aubes de turbine.

3. CONCLUSION

Dans le domaine spécifique des traitements de surface, la technologie des lasers de puissance offre une grande souplesse d'applications. En effet, contrairement aux faisceaux d'électrons, le transport des faisceaux lasers de puissance ne nécessite pas de produire le vide et peut se faire, en outre, par fibre optique dans le cas des sources Nd-YAG. La possibilité de concentrer l'énergie sur une très petite surface rend cette technologie inégalée dans le cas des traitements localisés. Par ailleurs, la forte concentration de l'énergie autorise des temps d'interaction très brefs, qui limitent l'étendue des zones affectées thermiquement et engendrent des microstructures très fines, induites par des solidifications rapides. Soulignons également l'excellente liaison entre le substrat et la zone traitée par irradiation, dans la majorité des cas.

L'intérêt de la technique laser par rapports aux techniques concurrentes (refusion par plasma ou procédé par arc TIG) réside principalement dans une réduction des déformations de surface des pièces qui nécessitent généralement une reprise d'usinage. Cependant, l'emploi du procédé TIG est encore souvent préconisé pour des raisons économiques.

Grâce à la diversité des effets induits dans l'ensemble des traitements de surface par laser, il apparaît que cette gamme de procédés est capable d'offrir des solutions variées en vue d'améliorer les propriétés de surface des matériaux (traitements thermiques ou thermochimiques de la surface, traitements mécaniques). Les applications concernent des matériaux très divers soumis à différents types de sollicitations (usure, érosion, oxydation, fatigue,…). La localisation du traitement uniquement sur la zone de la pièce soumise aux sollicitations permet de réduire la durée de l'opération ainsi que la quantité d'énergie et de matière consommées. En outre, ces divers traitements superficiels préservent les propriétés du matériau massif, en profondeur. Malgré des potentialités importantes, les procédés laser dans le domaine des traitements de surface ne connaissent pas encore le développement industriel qu'ils méritent. Il s'agit d'une technologie encore jeune, à laquelle le monde industriel préfère souvent des procédés peut-être moins performants, mais totalement maîtrisés, moins coûteux et « qui ont fait leurs preuves ».

4. REFERENCES

[1] **J. A Folkes**, Surf. Coat. Techn., 63 (1994), p.65-71.

[2] **Dimitris PANTELIS**, « Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux métalliques », MD-M 1 240.

CHAPITRE 3
ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables ont connu un extraordinaire développement essentiellement en raison de la disponibilité à grande échelle des métaux entrant dans leur composition, c'est-à-dire le chrome, le nickel, le molybdène et le manganèse, ce dernier pouvant être utilisé comme substitut au nickel.

Un acier inoxydable a une excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau inoxydable une durée de vie quasi exceptionnelle dans une grande diversité de milieux et pour de nombreuses applications. A cette propriété fondamentale, nous devons ajouter les caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) qui couvrent une très grande plage de température, allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant 1000 °C.

L'acier inoxydable est considéré comme le matériau de choix dans l'industrie « agro-alimentaire » et « en génie bio-médical ». En effet, il n'altère pas les propriétés organoleptiques des aliments et il est facile à nettoyer, à désinfecter et à stériliser. Egalement, l'acier inoxydable est utilisé dans des applications industrielles.

1. ETAT STRUCTURAL

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer, plus exactement à base d'acier, qui doivent contenir au moins 10,5 % de chrome et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel et, dans une moindre mesure, le molybdène.

Avant d'examiner les différents équilibres, il est utile de rappeler les variétés allotropiques du fer. Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques. L'une des principales raisons est le fait que l'élément majoritaire, le fer, présente deux

variétés allotropiques de structures cristallines différentes entre les basses températures et sa température de :

- en-dessous de 910 °C, le fer a une structure cubique centrée, c'est le fer α ou ferrite,
- de 910 °C à 1400 °C, le fer se transforme en fer γ ou austénite dont la structure est cubique à faces centrées,
- une nouvelle transformation intervient de 1400 °C à 1538 °C pour donner le fer δ dont la structure est à nouveau cubique centrée.

Ces transformations qui sont réversibles peuvent se résumer suivant le **tableau 1**.

Fer α (ferrite) (θ < 910 °C)	Fer γ (austénite) (910 °C< θ < 1400 °C	Fer δ (forme haute température) (θ > 1400 °C)
Structure cubique centrée	Structure cubique à faces centrées	Structure cubique centrée

Tableau 1 : Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes.

Les éléments d'addition présents dans les aciers inoxydables ont tendance à favoriser une structure aux dépens d'une autre, suivant leur concentration. Ces éléments sont ajoutés à l'acier inoxydable de base afin d'en modifier ou d'en d'améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques.

2. DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE PHASES

2.1. Système fer-nickel

Le nickel, de structure cubique à faces centrées, favorise la formation d'une solution solide austénitique (cubique à faces centrées) étendue aux dépens de la structure cubique centrée ferritique α : le nickel est dit γ-gène. Aussi, aux fortes

teneurs en nickel, les alliages sont austénitiques à la température ambiante alors qu'aux faibles teneurs en nickel (< 5 à 6 %) ils peuvent être ferritiques **(Figure 1)**.

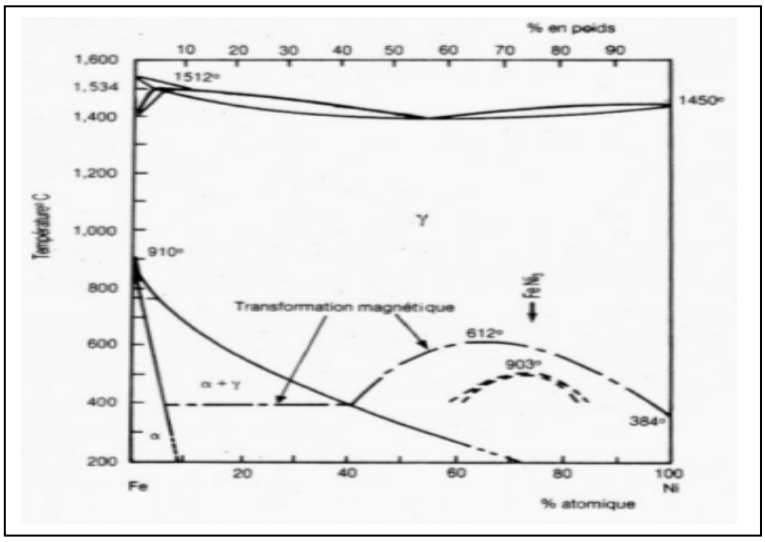


Figure 1 : Diagramme d'équilibre fer-nickel.

A cet alliage ternaire Fe-Cr-Ni, nous pouvons ajouter un quatrième élément comme le manganèse ou le molybdène. Le manganèse, bien que classé comme élément γ-gène, a un rôle α-gène pour les teneurs supérieures à 7 % renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidification rapide. Et le molybdène, élément α-gène, est fréquemment ajouté à raison de 2 à 5 % pour améliorer la tenue à la corrosion dans presque tous les milieux.

2.2. Système fer-chrome

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome **(Figure 2)** montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique (cubique centrée), favorise le développement du domaine α.

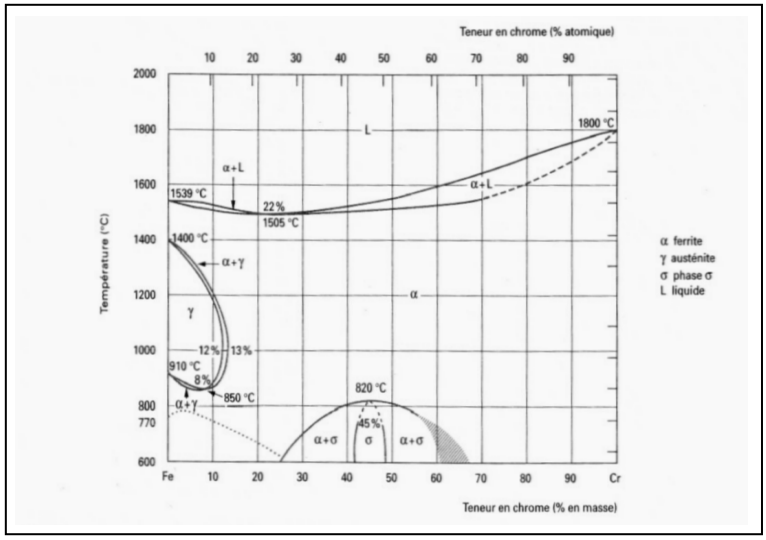


Figure 2 : Diagramme d'équilibre de phases du système fer-chrome.

L'étendue du domaine γ va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ce sont les éléments dits α-gènes qui sont le chrome, le bore ou le molybdène. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ce sont les éléments dits γ-gènes parmi lesquels on trouve le carbone ou l'azote.

Suivant l'équilibre entre ces différents éléments, les alliages Fe-Cr-C peuvent avoir les structures suivantes :

- martensitique, après trempe (c'est-à-dire chauffage et maintien au-dessus de 950 °C suivi d'un refroidissement rapide) d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ. L'alliage à 13 % de chrome et 0,3 % de carbone (X30Cr13) est représentatif de cette famille,
- semi-ferritique, après chauffage puis refroidissement d'un alliage se situant dans la zone biphasée ($\alpha+\gamma$). L'alliage à 17 % de chrome et 0,06 % de carbone (X6Cr17) est le plus représentatif de cette famille,
- ferritique, après traitement thermique d'un alliage se situant à droite de la boucle γ. Il s'agit d'un alliage à teneurs élevées en chrome et en molybdène du type X3CrTiMo17 stabilisé par une addition de titane afin de prévenir le risque de précipitation de carbures de chrome.

3. DIVERSES CLASSES

3.1. Aciers martensitiques

Pour obtenir un acier inoxydable de structure martensitique, deux conditions sine qua non doivent être satisfaite :

- présence d'une teneur en chrome supérieure à 11 % pour assurer l'inoxydabilité,
- existence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique.

L'obtention d'une structure entièrement martensitique, après trempe, confère à ces aciers inoxydables une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté élevées, conjuguées à une résistance à la corrosion. De tels aciers inoxydables sont utilisés pour les instruments chirurgicaux et en coutellerie.

3.2. Aciers ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$.

Avec les aciers ferritiques, plus la teneur en chrome sera élevée et plus le risque dit de « fragilisation à 475 °C » sera grand. Ce phénomène se caractérise par une augmentation de la dureté accompagnée d'une diminution de la ténacité par suite du maintien durant plusieurs centaines d'heures à des températures comprises entre 400 et 500 °C.

3.3. Aciers austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques de composition Fe-Cr-Ni ont leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées qui leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelle. Il faut ajouter également une excellente soudabilité métallurgique, ce qui facilite leur mise en œuvre. Ce sont les aciers

inoxydables les plus utilisés, dans les industries chimiques et agro-alimentaires, pour fabriquer les couverts de table, etc.

Dans les aciers inoxydables austénitiques fer-chrome-manganèse-nickel, le rôle du manganèse est fondamentalement différent de celui du nickel car il n'élargit pas le domaine d'existence de la phase γ aux températures élevées. Autrement dit, le manganèse stabilise l'austénite formée à haute température mais ne contribue pas à sa formation.

Les aciers inoxydables superausténitiques résistent à des milieux particulièrement agressifs. Leurs compostions chimiques sont adaptées pour optimiser la résistance à la corrosion vis-à-vis de milieux spécifiques. Outre le chrome et le nickel, ces aciers contiennent du molybdène et de l'azote.

3.4. Aciers austénoferritiques

Un alliage contenant environ 25 % de chrome et 5 % de nickel aura à la température ambiante, et après avoir subi un traitement thermique approprié, une structure formée de ferrite et d'austénite. Pour améliorer leur résistance à la corrosion, on ajoute fréquemment du molybdène ce qui conduit, corrélativement, à baisser la teneur en chrome à un niveau de l'ordre de 20 %. Ainsi, une structure de 50 % de ferrite α et 50 % d'austénite γ est formée, d'où le nom de structure duplex. Les aciers inoxydables austénoferritiques présentent d'excellentes performances (ductilité, ténacité, résistance à la corrosion entre - 40 et 75 °C).

4. PRINCIPALES APPLICATIONS

De ces différents critères et de l'agressivité des milieux avec lequel l'acier inoxydable sera en contact et donc de la résistance à la corrosion attendue, le **tableau 2** donne un résumé des principales situations rencontrées.

Plusieurs diagrammes ont été proposés, partant du constat que certains éléments d'alliages ont un effet α-gène et d'autres un effet γ-gène, pour déterminer la structure des aciers inoxydables.

Application	Famille de nuances	Résistance à la corrosion	Caractéristiques mécaniques	Formage, emboutissage, cintrage	Soudage
Industrie alimentaire, le stockage du vin	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(Mo)	***	*	*	**
Ustensiles ménagers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni	***	*	***	*
Echappement automobile	Ferritiques : Fe-Cr-(Ti/Nb)	**	**	***	*
Appareils électroménagers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni Ferritiques : Fe-Cr-(Ti)	**	*	***	**
Matériels de transport	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(N) Ferritiques : Fe-Cr	**	***	**	**
Couteaux, instruments chirurgicaux	Martensitiques : Fe-Cr-(Ni-Mo)	**	***		
Industries chimiques et papetières	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-Mo Austénoferritiques : Fe-Cr-Ni-Mo :	***	**	*	***

******* : très élevées
****** : élevées
***** : moyenne

Tableau 2 : Principales applications des aciers inoxydables.

5. ACIER INOXYDABLE X30Cr13

Cet acier ~ 0,3 % de carbone et ~ 13 % de chrome en masse fait partie de la famille des aciers inoxydables ferrito-martensitiques [1]. Nous décrirons successivement les caractéristiques métallurgiques des ferrito-martensitiques et l'influence des traitements thermiques sur cette famille d'aciers inoxydables. Puis, nous indiquerons les principales propriétés physiques et mécaniques de l'acier X30Cr13 et citerons quelques unes de ses applications.

5.1. Système ternaire fer-chrome-carbone

Vis-à-vis de l'allotropie du fer, le chrome et le carbone jouent le rôle d'élément d'addition alphagène et gammagène respectivement.

Le diagramme d'équilibre de phases du système Fe-Cr-C à 13 % de chrome est représenté figure 3.

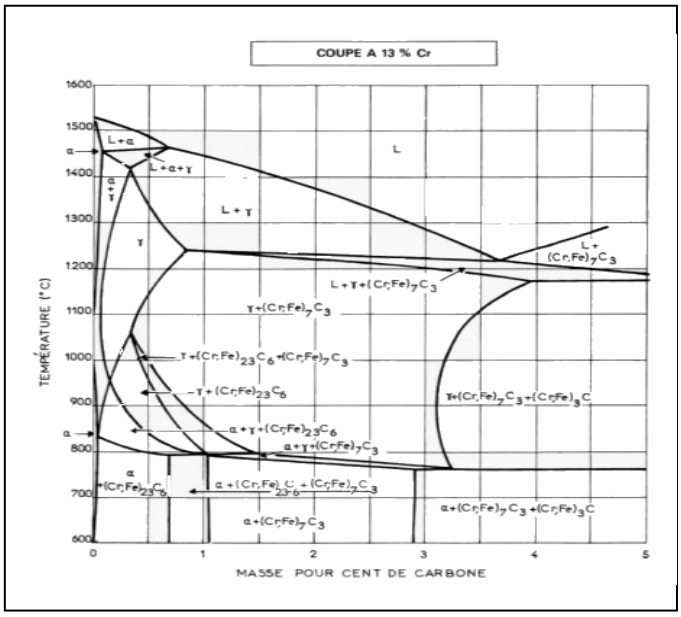


Figure 3 : Diagramme de phases pseudo-binaires fer-carbone à 13 % de chrome.

Deux conditions sont nécessaires pour obtenir un acier inoxydable martensitique :

- une teneur en chrome supérieure à 11 % pour assurer l'inoxydabilité,
- l'existence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique (cubique à faces centrées).

Lors du refroidissement rapide de l'acier X30Cr13 après une austénitisation à 1 060 °C, température en-dessous de laquelle commence la transformation martensitique, l'acier austénitique (structure cubique à faces centrées) devient ferrito-martensitique. En effet, selon la teneur en carbone, la structure peut être soit sensiblement cubique centrée (ferritique), soit tétragonale centrée (martensitique).

La place disponible théorique dans les interstices octaédriques de la structure cubique centrée est de 0,038 nm le long de l'axe [001] et de 0,159 nm dans

le plan (001), tandis que le diamètre des atomes de carbone est de 0,154 nm. Deux scénarios peuvent alors se produire :

- si peu de sites octaédriques sont occupés par des atomes de carbone (cas des aciers inoxydables martensitiques à basse concentration en carbone (< 0,18%), une relaxation s'effectue sur les sites non occupés, globalement la maille est peu déformée et reste sensiblement cubique centrée (structure ferritique),
- si de nombreux sites sont occupés par des atomes de carbone (cas des aciers inoxydables à forte concentration en carbone (> 0,18%)), la relaxation est alors impossible et la maille se déforme pour devenir tétragonale (structure martensitique).

La **figure 4** illustre l'influence de la teneur en carbone sur les paramètres de maille :

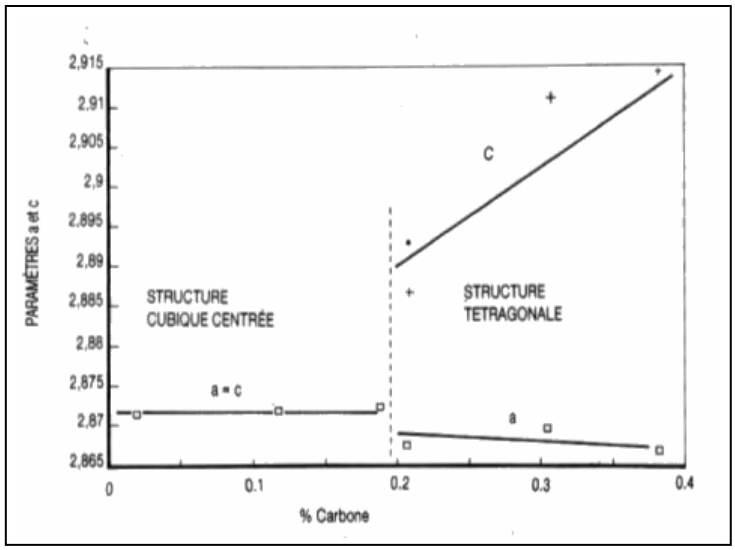


Figure 4 : Evolution des paramètres a et c avec la teneur en carbone.

5.2. Traitements thermiques

Le but des traitements thermiques appliqués aux aciers inoxydables est d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques ou leur résistance à la corrosion. Si la qualité première des aciers inoxydables est leur tenue à la corrosion, il convient de rappeler qu'ils peuvent par traitement thermique approprié acquérir des

caractéristiques mécaniques supérieures dont une grande dureté, ce qui permet des économies de matière et un allégement des structures.

La structure totalement martensitique confère aux aciers inoxydables une limite d'élasticité, une résistance mécanique et une dureté élevées. Leur ductilité est par contre moindre que celle des aciers inoxydables ferritiques ou austénitiques. Afin de l'améliorer, les aciers inoxydables martensitiques subissent en général un traitement de revenu plus ou moins prononcé, afin d'obtenir une structure ferrito-martensitique.

Divers traitements thermiques sont possibles :

- trempe martensitique,
- trempe de déstabilisation de l'austénite,
- traitement de détensionnement ou de revenu,
- traitement d'adoucissement ou de recuit.

5.3. Nuance X30Cr13

Seule cette nuance ferrito-martensitique fournie par la société Aubert&Duval sera utilisée pour procéder à nos essais de traitement superficiel par fusion laser. Sa composition chimique est donnée dans le **tableau 3**, tandis que ses principales propriétés [2] sont précisées dans le **tableau 4**.

Eléments	Fe	Cr	C	Si	Ni	Mn	P
Pourcentage massique (%)	85,92	12,62	0,30	0,63	0,11	0,41	0,011

Tableau 3 : Composition chimique (en % massique) de l'acier inoxydable X30Cr13.

Point de transformation allotropique $\alpha \rightarrow \gamma$	~ 1041 °C
Point de fusion	~ 1500 °C
Point de vaporisation	~ 3000 °C
Densité	7,7
Capacité thermique	460 $J.kg^{-1}.K^{-1}$
Conductivité thermique	30 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Diffusivité thermique	$8,5.10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$
Structure cristalline : - forme α - forme γ	Cubique centrée Cubique à faces centrées
Coefficient de dilatation thermique entre 293 et 373 K	$10,8.10^{-6}$ K^{-1}
Module d'Young	206 GPa
Dureté	4 GPa
Limite d'élasticité	850 MPa
Coefficient de Poisson	0,28

Tableau 4 : Propriétés thermophysiques et mécaniques de l'acier inoxydable X30Cr13.

Cet acier a subi, chez le fournisseur, la gamme de traitement thermique suivante :

- austénisation par chauffage à 980 °C,
- trempe martensitique dans l'huile à 20 °C,
- conversion partielle en ferrite contrôlée par revenu à 660 °C durant 3h00.

L'acier inoxydable est couramment utilisé en coutellerie. Il est fréquemment employé pour construire des instruments de mesure et fabriquer des pièces mécaniques diverses. En outre, il est fait appel à ce matériau dans l'industrie en verrerie et en plasturgie, pour élaborer des formes et des moules.

6. CONCLUSION

L'acier, composé seulement de fer et carbone, n'a que très peu d'utilité, quels que soient les domaines d'activités. Par contre, la synergie avec les éléments, comme le chrome, le nickel ou le molybdène apporte des atouts. Une large gamme d'aciers inoxydables s'est développée offrant une alternative économique très intéressante pour de nombreuses applications dans les domaines industriels.

L'acier inoxydable X30Cr13 est un acier peu noble possédant, toutefois, une résistance à la corrosion et une dureté assez forte (4 GPa), composé principalement de deux espèces chimiques, qui sont le fer et le chrome. Pour améliorer davantage la résistance à l'endommagement, à la corrosion ou à l'usure, l'acier X30Cr13 est choisi pour élaborer des alliages de surfaces ou des revêtements par fusion superficielle, avec apport de matière, sous irradiation laser. Vu sa composition chimique simple, la formation des composés complexes sera évitée, ce qui permettra de mieux étudier la microstructure et la composition chimique des alliages de surfaces ou des revêtements formés.

7. REFERENCES

[1] **O. Bletton**, « Les aciers inoxydables », Chap. 13, p. 493-518, éd. Physique (1990).

[2] **M. Colombié.**, « Matériaux industriels : Matériaux métalliques », Chap. 5, p. 193-244, éd. Dunod (2000).

CHAPITRE 4
MATERIAUX D'APPORT EMPLOYES

Le chapitre 4 a pour objectif de donner des informations bibliographiques sur les matériaux d'apport et sur leur domaine d'application. Les matériaux employés pour élaborer des composites ou des alliages de surface sont l'acier inoxydable X30Cr13 en tant que substrat métallique et le nitrure de bore hexagonal ou le bore en tant que matériau d'apport ou élément d'addition, destiné soit à être incorporé dans la matrice métallique, soit à borurer l'acier, par suite de la fusion superficielle par irradiation laser d'acier.

1. NITRURE DE BORE

1.1. Structures cristallines

Les éléments bore et azote forment un composé, le nitrure de bore, qui présente quatre formes allotropiques principales : deux phases d'hybridation sp^2 (structures hexagonale et rhomboédrique) et deux phases d'hybridation sp^3 (structures würzite et cubique) **(Figure 1)**.

Le nitrure de bore hexagonal, h-BN, est constitué d'un empilement de plans B_3N_3 suivant la direction [0001] où chaque atome de bore est lié dans le même plan à trois atomes d'azote. Et, inversement, chaque atome d'azote est lié à trois atomes de bore. La séquence de ces plans est de type AA'AA' [1], le plan A' étant déduit du plan par une rotation de 60° et une translation (0,0,1/2).

Le nitrure de bore de type würtzite provient d'une déformation de la maille hexagonale. En effet, l'espace entre les plans dans le h-BN peut être réduit par une compression à haute pression avec une déformation des hexagonales qui conduit à un changement d'hybridation $sp^2 \rightarrow sp^3$. Comme dans le nitrure de bore cubique, les atomes de bore et d'azote présentent une coordinence tétraédrique. Lorsque le h-BN

est soumis à des séries de chocs compressifs, la phase würtzite est observée avant l'apparition de nitrure de bore cubique.

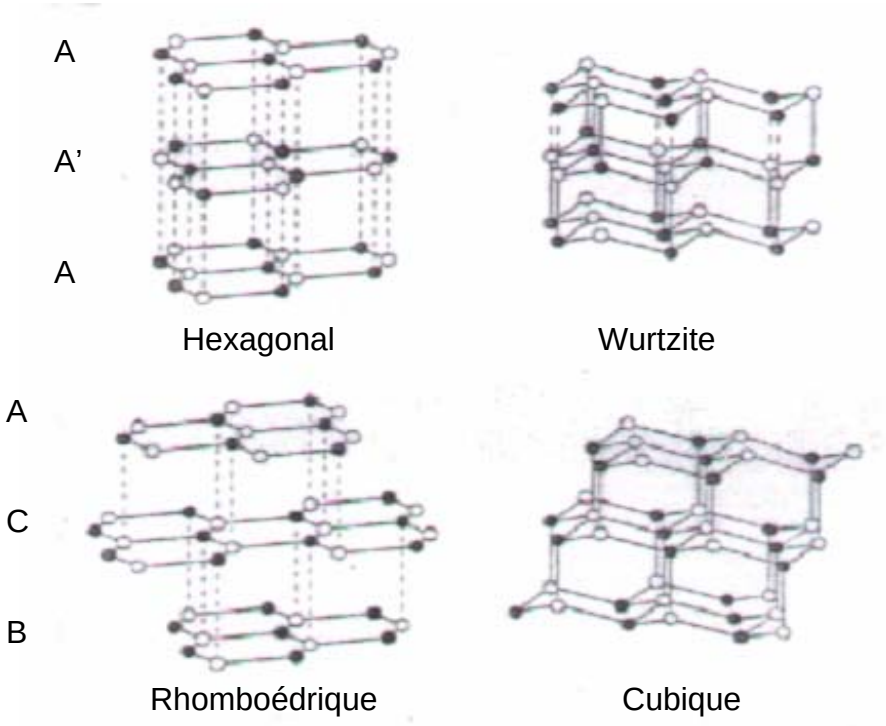


Figure 1 : Structures cristallines du nitrure de bore

Le nitrure de bore cubique (c-BN) est organisé selon une structure de type blende. Les atomes d'azote constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de bore se logent dans les sites tétraédriques. Chaque atome de bore est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'azote et vice-versa.

Il existe également la forme amorphe (a-BN) dans laquelle les atomes sont ordonnés uniquement à courte distance, ainsi que la structure turbostratique (t-BN). Cette structure est une forme particulière dans laquelle l'empilement des feuillets à configuration hexagonale et leur orientation les uns par rapport aux autres sont aléatoires [2,3].

1.2. Diagrammes de phases

Le diagramme d'équilibre de phases reste aujourd'hui sujet à controverse. Les premiers diagrammes [4,5] indiqueraient que le h-BN est thermodynamiquement stable à pression et à température ambiante, tandis que le c-BN était stable uniquement dans la zone de haute pression. Dans cette zone, la nucléation du c-BN

serait spontanée **(Figure 2)**. Cette représentation est remise en cause car des expérimentations et des calculs récents suggèrent que la couche d'équilibre soit décalée vers les basses pressions [6]. La phase cubique pourrait être la phase stable à température et à pression ambiante. Dans tous les cas, la transition de la phase sp^2 vers sp^3 nécessite une énergie d'activation thermique non négligeable.

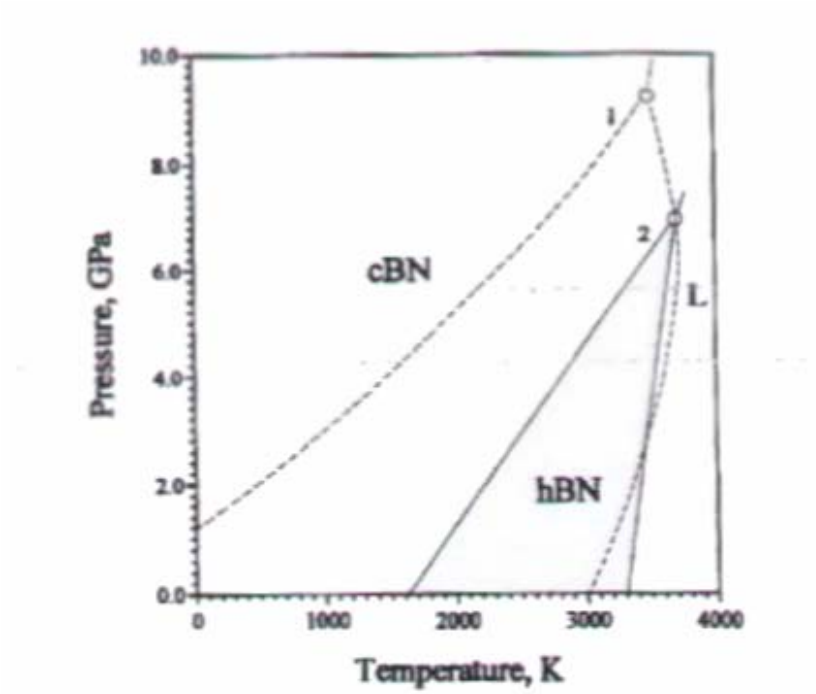


Figure 2 : Diagramme de phase du nitrure de bore.

1.3. Propriétés et applications

Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est un bon diélectrique et n'absorbe pas la lumière visible. En outre, contrairement au graphite, il peut résister à l'oxygène jusqu'à des températures élevées dépassant 1000°C [7,8,9]. Ses propriétés lubrifiantes concurrencent alors le graphite pour certaines utilisations à hautes températures **(Figure 3)**.

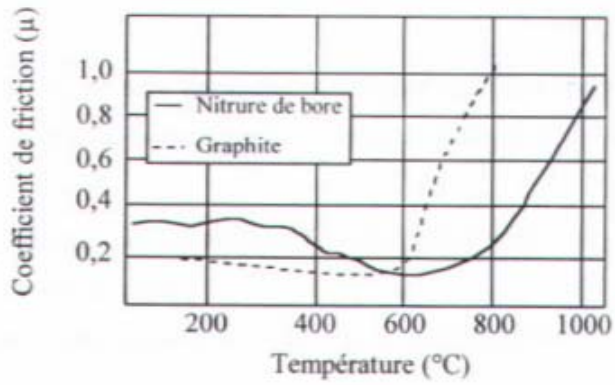


Figure 3 : Coefficient de frottement de h-BN et du graphite en fonction de la température

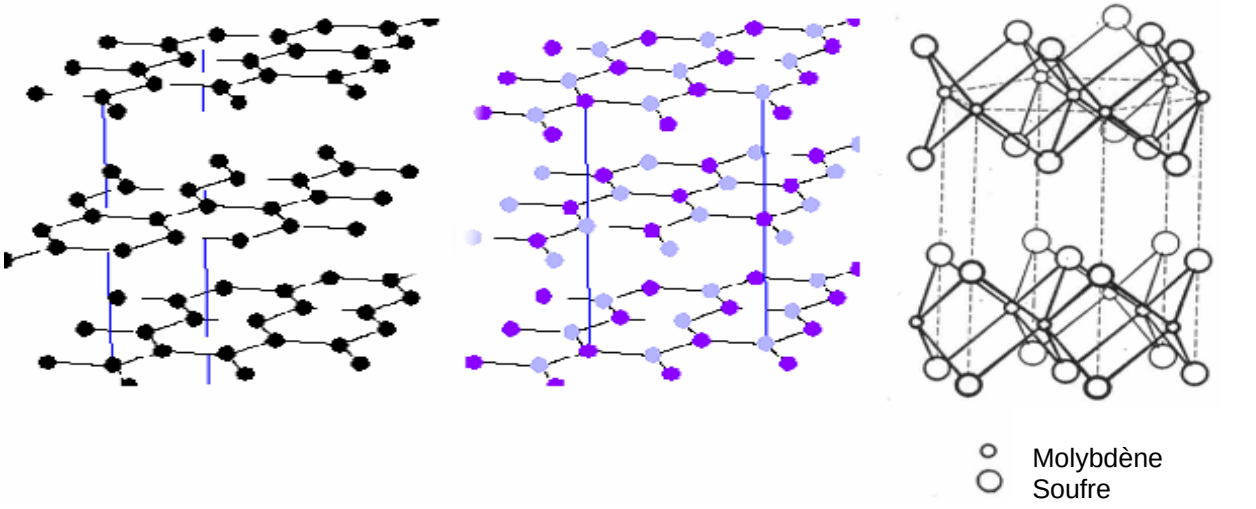
Le h-BN est appelé « graphite blanc » en raison de sa forte analogie avec le graphite par les paramètres cristallins, par le nombre d'électrons (le carbone et le nitrure de bore sont isoélectriques), du même groupe spatial $P6_3/mmc$ [10] et d'une structure en feuillets lui conférant des propriétés analogues **(Figure 4)**. Par ailleurs, le h-BN présente des clivages différents de ceux du graphite ou du disulfure de molybdène (MoS_2), dans lesquels sont présents les atomes de deux éléments [11,12]. En effet, avec soit le graphite, soit le disulfure de molybdène, la face de clivage contient uniquement des atomes soit de carbone, soit de soufre, respectivement, tandis que le plan basal de h-BN est constitué de bore et d'azote.

De plus, le nitrure de bore hexagonal est un très bon conducteur thermique, comparable aux propriétés thermiques des métaux. Le **tableau 1** présente les principales propriétés de nitrure de bore hexagonal.

La structure hexagonale de h-BN résulte d'une déformation de la structure würtzite, alors que celle du graphite résulte d'une déformation de la structure diamant. Ses plans cristallographiques formant des feuillets sont empilés avec un décalage, contrairement au graphite. Cette différence est due à l'existence d'une attraction entre les atomes de bore et d'azote d'électronégativité différente.

Propriétés	h-BN
- Système cristallin	Hexagonal
- Densité ($g.cm^{-3}$)	2,28
- Dureté (GPa)	10
- Module d'Young (GPa)	200
- Conductivité à 300 K ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	225
- Température de fusion (°C)	2600

Tableau 1 : Propriétés du nitrure de bore hexagonal à l'état polycristallin.



Graphite	Nitrure de bore hexagonal	Disulfure de molybdène
➢ a = 2,47 Å	➢ a = 2,50 Å	➢ a = 3,16 Å
➢ c = 6,72 Å	➢ c = 6,65 Å	➢ c = 6,26 Å

Figure 4 : Structure cristalline de h-BN, du graphite et du bisulfure de molybdène.

2. BORE

2.1. Structures cristallines

Le bore en tant que corps simple existe sous plusieurs variétés cristallographiques [13] : rhomboédrique, quadratique et amorphe et une phase tétragonale :

Deux formes rhomboédriques sont connues : la forme α et la forme β. La phase α est stable en-dessus de 1500 °C (douze atomes par maille), tandis que la phase β est stable à haute température (cent huit atomes par maille). La forme quadratique (cinquante atomes par maille) est obtenue par refroidissement brutal à partir de 1500 °C.

2.2. Domaines d'application

Le bore sous forme de solide cristallin est, après le diamant, l'un des matériaux les plus durs. Dans la métallurgie, allié aux métaux, il améliore les caractéristiques à hautes températures. Dans l'électronique, il est utilisé dans l'élaboration de semi-conducteurs. Dans l'industrie nucléaire, il est employé dans les détecteurs de particules. Combiné à des matières plastiques, il constitue un écran pour les neutrons lents. Effectivement, le bore absorbe les neutrons, ce qui en fait un matériau modérateur (ralentisseur du flux de neutrons) placé dans le cœur de réacteurs nucléaires. D'énormes quantités d'oxydes de bore ont permis de lutter de manière assez efficace contre la fusion du cœur du réacteur de la centrale nucléaire de Tchernobyl.

Le bore possède un point de fusion élevé et présente une grande rigidité (Module d'élasticité très élevé) en raison de ses fortes liaisons atomiques. Il présente, par ailleurs, une conductivité thermique faible (soit K = 12 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [14] comparée aux métaux, par exemple le fer (K = 82 $W.m^{-1}.K^{-1}$) ou le cuivre (K = 400 $W.m^{-1}.K^{-1}$).

Le **tableau 2** résume toutes les propriétés de l'élément de bore.

Propriétés	Bore
- Système cristallin	Rhomboèdre
- Densité ($g.cm^{-3}$)	2,34
- Dureté (GPa)	23
- Module d'Young (GPa)	470
- Conductivité à 300 K ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	12
- Température de fusion (°C)	2100
- Température d'ébullition (°C)	3700

Tableau 2 : Propriétés du bore.

3. CONCLUSION

Le nitrure de bore hexagonal possède de nombreuses propriétés utiles mises à profit dans les applications variées aussi bien dans le domaine de l'électronique (semi-conducteur) que dans le domaine de la mécanique. C'est un matériau performant par suite de sa haute stabilité thermique, de sa constante diélectrique, de sa dureté élevée et de sa résistance à la corrosion et à l'oxydation. Son pouvoir lubrifiant supérieur à celui du graphite, à haute température, est employé en fonderie (poteyage des moules) et en tréfilage à chaud où il assure la fonction d'anti-adhérence et anti-frottement. Sa mouillabilité au contact de nombreux métaux en fusion est particulièrement fiable, ainsi que sa solubilité.

L'élément bore réagit presque avec tous les métaux pour donner des borures. Ces borures métalliques sont généralement très durs et difficilement fusibles (réfractaires), chimiquement plus inertes et électriquement moins conducteurs que les métaux correspondants. Quelques-uns comptent parmi les plus durs et les plus réfractaires des matériaux connus, si bien que leurs applications sont fondées sur ces caractéristiques extrêmes.

4. REFERENCES

[1] **G. Will, G. Nover**, J. Solid State Chemistry, 154 (2000), p. 280-285.

[2] **L.-L. He, M. Akaishi**, Microscopy Research Technique, 40 (1998), p. 243-250.

[3] **M. Hubacek, M. Ueki, T. Sato**, Thermochimica Acta, 282/283 (1996), p. 359-367.

[4] **V. L. Solozhenko**, High Pressure Reseach, 13 (1995), p. 199-214.

[5] **V. L. Solozhenko**, Diam. Rel. Mater., 4 (1994), 1-4.

[6] **E. Guiot**, Thèse, ENSAM (2000).

[7] **R. H. Savage, D. L. Schaefer**, J. Applied Physics, 27 (1956), p. 136-138

[8] **P. J. Bryant, P. L. Gustshall, L. H. Taylor**, Wear, 7 (1964), p. 118-126.

[9] **J. J Milan**, "Notions fondamentales sur le frottement, l'usure, la lubrification et la technologie des surfaces", IUT A (Département de Génie Mécanique et Productique).

[10] **A. Nechepurenko, S. Samini**, J. Solid State Chemistry, 154 (2000), p. 162-164.

[11] **T. Mega, R. Morimoto, M. Morita**, Surf. Interface Analysis, 24 (1996), p. 375-379.

[12] **F.P. Bowden, D. Tabor**, Friction and lubrication of solids, Oxford, Claredon Press, éd. 1964, Chap. 11.

[13] **N.M. Renevier, J. Hamphire, V.C. Fox**, Surf. Coat. Techn., 142 (2001), p. 67-77.

[14] **T. Malot**, Thèse, Université Bourgogne (2001).

CHAPITRE 1

ESSAIS DE FUSION SUPERFICIELLE AVEC APPORT DE MATIERE

Les principales caractéristiques optiques du faisceau laser Nd-YAG pulsé ont été déterminées dans **le chapitre 1 de la partie 3.** Dans ce chapitre, sont définis les paramètres expérimentaux à prendre en considération, pour élaborer des alliages de surface par fusion laser de l'acier inoxydable X30Cr13, avec l'apport de matière à l'état pulvérulent qui est, soit le nitrure de bore hexagonal, soit le bore. Le nombre des paramètres opératoires d'irradiation laser à contrôler pour effectuer chaque fusion superficielle est important. Il est donc nécessaire de planifier les essais, afin d'en limiter leur nombre, tout en couvrant la totalité des domaines paramétriques de fonctionnement du dispositif expérimental d'irradiation. Une telle démarche est destinée, en outre, à garantir la fiabilité des interprétations des résultats expérimentaux.

1. DEFINITION DES PARAMETRES D'IRRADIATION

Nous présenterons d'abord les principaux paramètres opératoires susceptibles d'être modifiés et ensuite nous définirons les paramètres pertinents de l'interaction rayonnement-matériau.

1.1. Paramètres opératoires

Ces paramètres contrôlés par l'opérateur concernent la source laser Nd-YAG pulsée et la table XY à commande numérique. Il s'agit de :

- l'énergie d'impulsion E (J),
- la durée d'impulsion τ (ms),
- la fréquence d'émission des impulsions F (Hz),

- la vitesse de balayage V_X ($m.s^{-1}$) relative au déplacement alternatif de la table selon l'axe X,

- la vitesse de balayage V_Y ($m.s^{-1}$) relative à son déplacement discontinu suivant l'axe Y,

- le déplacement incrémentiel $\triangle y$ (µm) suivant l'axe Y entre deux passes successives selon l'axe X.

L'incrément $\triangle y$ est réglé à 500 µm tandis que la vitesse de balayage V_Y est fixée à 70 $mm.s^{-1}$ pour tous les essais d'irradiation laser [1].

1.2. Paramètres pertinents

Ces paramètres d'irradiation dépendent des paramètres opératoires et gouvernent directement le processus de transfert thermique mis en jeu à la surface du métal irradié. A l'échelle de chaque impulsion, les paramètres pertinents sont les suivants :

- la densité surfacique d'énergie D ($J.m^{-2}$),
- la puissance d'impulsion P (W).

Il convient d'ajouter d'autres paramètres pertinents, compte tenu qu'il s'agit d'une irradiation pulsée, c'est-à-dire assurée par une succession d'impulsions :

- le taux temporel d'émission B,
- le taux de superposition R entre deux zones irradiées successivement **(Figure 1)**.

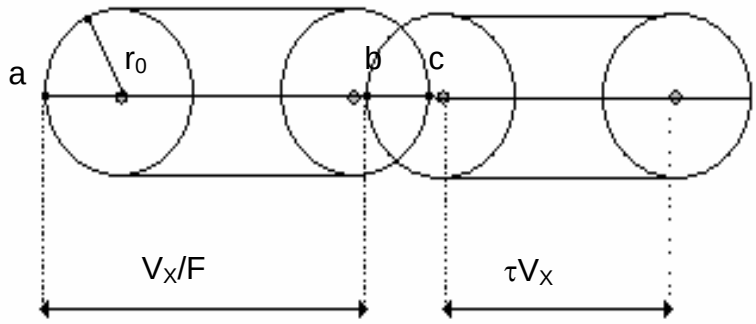


Figure 1 : Superposition de deux zones irradiées successivement.

Ainsi, les paramètres pertinents s'expriment de manière simple en fonction des paramètres opératoires :

- $D = \frac{E}{S_2}$ (J.m^{-2}) (1)

- $P = \frac{E}{\tau}$ (W) (2)

- $B = \tau F$ (3)

- $R = \frac{|bc|}{|ac|} = \frac{2r + (\tau - \frac{1}{F}) V_X}{2r + \tau V_X}$ (4)

Dans l'équation (1), exprimant l'énergie surfacique, D, déposée par une impulsion, S_2 représente l'aire irradiée durant cette impulsion. En supposant que la forme du faisceau est parfaitement circulaire de rayon r_0, cette aire est définie par la relation suivante :

$$S_2 = 2\tau V_X r_0 + r_0^2 \pi \quad (m^2) \qquad (5)$$

$$D = \frac{E}{2\tau V_X r_0 + \pi r_0^2} \quad (J.m^{-2}) \qquad (6)$$

Le processus de transfert thermique induit par l'irradiation est gouverné par les paramètres pertinents, tandis que l'essai d'irradiation laser est contrôlé expérimentalement par l'intermédiaire des paramètres opératoires.

2. DEMARCHE EXPERIMENTALE

2.1. Préparation des échantillons

Avant chaque dépôt de matériau d'apport et chaque essai, les échantillons sont rectifiés au Laboratoire de Génie Industriel et de Production Mécanique

(LGIPM) de l'ENSAM de Metz, puis nettoyés à l'ultra-son dans une solution alcoolique, afin d'obtenir une surface homogène.

L'épaisseur de prédépôt de nitrure de bore hexagonal (h-BN) ou de bore sur la surface de l'acier inoxydable X30Cr13 est un paramètre à considérer. L'épaisseur optimale de prédépôt est de 20 µm [1,2]. Elle sera toujours identique et fixée à cette valeur pour le traitement par fusion laser. La poudre de h-BN ou de bore est délayée dans une solution eau-alcool, avant d'être étalée sur le substrat d'acier X30Cr13. L'épaisseur du prédépôt est contrôlée par pesée après séchage **(Annexe 2)**.

2.2. Conditions d'irradiation laser

Le domaine de variation du taux temporel d'émission, B, est compris entre 0,1 et 0,6. Les valeurs minimum à 0,1 et maximum à 0,5 sont choisies. Le taux de recouvrement R est maintenu à 0,95 de sorte que l'incorporation du prédépôt soit maximum [1,3].

Par ailleurs, le laser Nd-YAG pulsé employé a ses limites d'utilisation. Ses caractéristiques techniques sont les suivantes :

Energie par impulsion	E < 35 J
Durée d'impulsion	0,2 ms < τ < 25 ms
Puissance d'impulsion	P < 7000 W
Fréquence d'émission des impulsions	1 Hz < F < 1000 Hz
Puissance moyenne d'émission	300 W

Tableau 1 : Domaine d'utilisation du laser Nd-YAG IQL 10.

Le domaine de variation possible de la densité surfacique d'énergie, D, et de la puissance d'impulsion, P, est régi par le couple (R, B), gouverné par les caractéristiques instrumentales. Les explications plus détaillées sont données dans la Réf. [1].

Les valeurs des paramètres opératoires d'irradiation, choisies compte tenu des limites d'utilisation du laser Nd-YAG pulsé, ainsi que celles des paramètres pertinents sont recensées dans le **tableau 2 (Annexe 2)**. La surface du substrat d'acier

inoxydable est revêtue de deux sortes de prédépôts. L'un est constitué de nitrure de bore hexagonal et l'autre de bore, à l'état pulvérulent. Les traitements et les échantillons correspondants sont distingués, en fonction des conditions d'irradiation, respectivement par BN_i et B_i (i = 1 à 12).

L'effet thermique de l'irradiation par le faisceau laser provoque la fusion complète ou partielle du prédépôt et, simultanément, la fusion superficielle du substrat métallique **(Figure 2)**. Les éléments constitutifs du prédépôt et du substrat sont mélangés à l'état liquide, si bien que le refroidissement engendre la solidification d'un alliage de surface.

	Paramètres opératoires				Paramètres pertinents			
Echantillon	E (J)	τ (ms)	F (Hz)	V_X (mm.s^{-1})	R	B	D (J.mm^{-2})	P (W)
BN1, B1	1,5	3,4	145,5	21,93	0,94	0,49	0,28	429,67
BN2, B2	1,9	3,3	30,7	4,43	0,94	0,10	0,39	590,25
BN3, B3	1,9	1,6	61,3	8,88	0,94	0,10	0,39	1217,39
BN4, B4	2,4	7,9	62,8	6	0,96	0,50	0,48	308,20
BN5, B5	3,0	22,5	22	2,3	0,96	0,50	0,59	135,27
BN6, B6	3,7	10	40	3,8	0,96	0,40	0,72	365,22
BN7, B7	4,3	12	40	3,8	0,96	0,48	0,84	355,07
BN8, B8	5,5	22,5	22	2,3	0,96	0,50	1,07	243,48
BN9, B9	5,5	12	41,6	6,26	0,94	0,50	1,06	456,52
BN10, B10	6,9	11,4	8,7	1,27	0,94	0,10	1,38	608,69
BN11, B11	9,7	20,6	24,3	3,65	0,94	0,50	1,88	472,77
BN12, B12	11,9	19,6	5,1	0,74	0,94	0,10	2,38	608,69

Tableau 2 : Paramètres opératoires et paramètres pertinents des essais de fusion superficielle par irradiation laser.

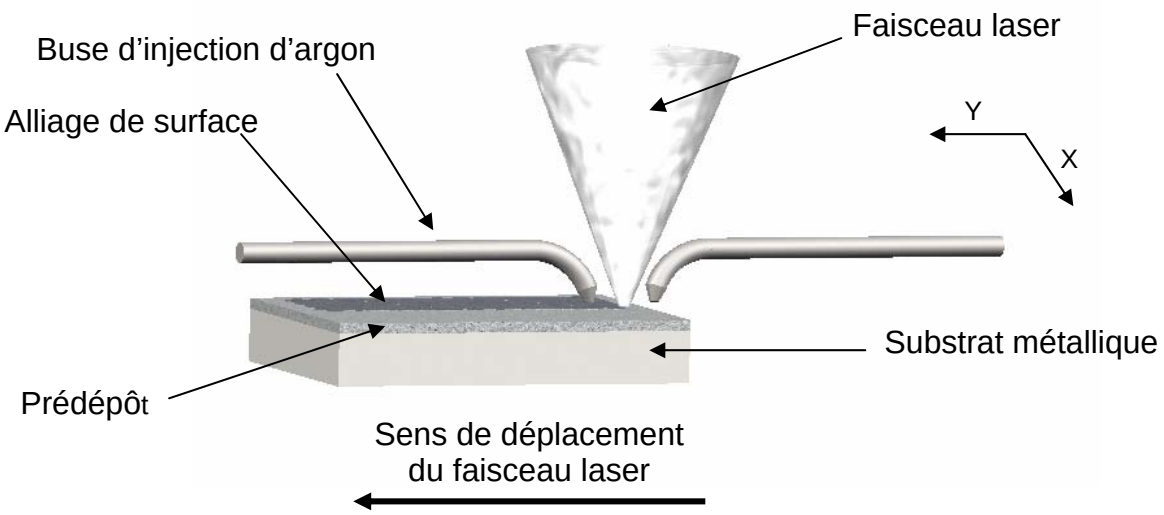


Figure 2 : Principe de l'élaboration d'alliages de surface par fusion laser.

La surface du métal étant en fusion, risque de réagir avec l'atmosphère environnante. Pour éviter l'oxydation [4,5,6], une protection de la zone fondue en cours de traitement est indispensable. Cette protection est assurée en insufflant de l'argon sur le bain de fusion.

3. CONCLUSION

Parmi les nombreux paramètres opératoires, quatre paramètres principaux (E, τ, F, V_X) ont été considérés afin de procéder aux essais d'irradiation laser. Les paramètres pertinents qui gouvernent le transfert thermique généré par l'interaction faisceau laser-matériau sont au nombre de quatre et ont été définis (D, P, R, B). Le domaine paramétrique accessible par le laser IQL 10 a été exploité au mieux et les différents essais ont été effectués dans les limites d'utilisation de ce laser.

Une telle démarche a permis de connaître le domaine d'exploitation du laser Nd-YAG pulsé et de séparer deux types de paramètres, qui sont les paramètres opératoires et les paramètres pertinents, en vue de valider la simulation des effets thermiques induits dans le substrat d'acier inoxydables X30Cr13. En outre, à l'aide de la simulation numérique, on peut prévoir ou comprendre le phénomène de la formation d'alliages de surface sur un matériau métallique.

La mise en œuvre de prédépôt à base de poudre de nitrure de bore hexagonal ou de bore, d'épaisseur de l'ordre de 20 µm, sert à élaborer les revêtements sur la surface de l'acier inoxydable X30Cr13, par irradiation laser avec fusion superficielle.

Le suivi des évolutions massiques des matériaux d'apport, avant et après irradiation laser, est détaillé dans **l'annexe 2**.

4. REFERENCES

[1] **B. Courant**, Thèse, ENSAM d'Angers (1998).

[2] **L. Fouilland-Paille, S. Ettaqi, S. Benayoun, J.J. Hantzpergue**, Surf. Coat. Techn., 88 (1996), p.204-211.

[3] **F. Fouquet, J. M. Pelletier, M. Pilloz, A.B. Vannes**, « Laser de puissance et traitements des matériaux », Chap. 11, p. 217-249, éd. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).

[4] **H. J. Niu et I. T. H. Chang**, Metal. Mater. Trans. A, 31 (2000), p. 2615-2625.

[5] **J. K. Shin, J. H. Suh, J. S. Kim**, Surf. Coat. Techn., 107 (1998), p. 94-100.

[6] **C. M. Preece, C. W. Draper**, Wear, 67 (1981), p. 321-328

CHAPITRE 2
ETAT STRUCTURAL, COMPOSITION CHIMIQUE DES REVETEMENTS

Après traitement de la surface des échantillons d'acier inoxydable X30Cr13 par fusion et alliation superficielles par irradiation laser, il est nécessaire d'identifier les phases cristallines formées et d'analyser leurs caractéristiques structurales afin de mieux comprendre leur cristallogenèse dans la zone fondue.

Dans ce chapitre, l'analyse des phases constitutives de la zone fondue sera effectuée par diffraction X, tandis que la composition chimique sera analysée à la microsonde électronique sur les coupes métallographiques transversales de cette zone formant un alliage de surface (ou revêtement) sur l'acier X30Cr13.

1. EVALUATIONS MACROSCOPIQUES

Après traitement superficiel par fusion laser avec apport de matière, les échantillons d'acier X30Cr13 sont tronçonnés à mi-longueur, perpendiculairement aux passes du laser. Ensuite, les coupes transversales sont polies mécaniquement jusqu'à la pâte diamant 1 µm. Puis, elles subissent une attaque chimique dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique (5 % d'acide nitrique et 15 % d'acide fluorhydrique, en proportion volumique), qui révèle la microstructure de l'acier traité et non traité.

1.1. Epaisseur de zone fondue

L'observation au microscope optique des coupes transversales révèle notamment l'interface entre les zones « fondue » (ZF) et « affectée thermiquement » (ZAT). Ainsi, la mesure de l'épaisseur moyenne de la zone fondue est possible **(Annexe 3)**. Cette dimension est reportée dans le **tableau 1** et elle est représentée sur l'histogramme de la **figure 1**.

Echantillon	Epaisseur moyenne de la ZF e_{ZF} (µm)
BN1	182 ± 27
BN2	113 ± 10
BN3	103 ± 7
BN4	228 ± 42
BN5	152 ± 25
BN6	260 ± 71
BN7	293 ± 94
BN8	373 ± 26
BN9	173 ± 32
BN10	220 ± 9
BN11	243 ± 20
BN12	232 ± 20
B1	258 ± 88
B2	124 ± 22
B3	122 ± 22
B4	230 ± 20
B5	150 ± 16
B6	337 ± 35
B7	338 ± 38
B8	308 ± 34
B9	174 ± 48
B10	215 ± 15
B11	513 ± 84
B12	281 ± 10

Tableau 1 : Epaisseur moyenne de la zone fondue pour différentes conditions d'irradiation laser **(Tableau 2 p. 45)**.

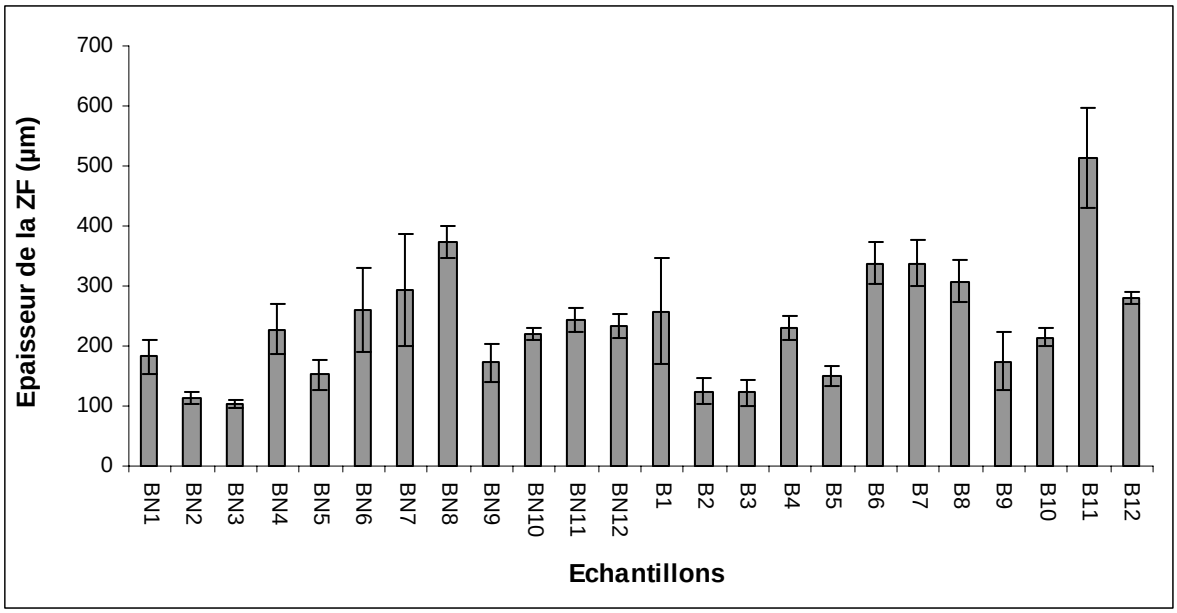


Figure 1 : Distribution des épaisseurs de la zone fondue.

Il apparaît que le traitement par fusion superficielle avec un laser de puissance conduit à la formation de revêtements (ou alliages de surface) d'épaisseur de quelques centaines de micromètres, contrairement aux procédés PVD ou CVD [1,2] qui permettent le dépôt, par voie sèche, de revêtements d'une dizaine de micromètres tout au plus.

1.2. Proportions massique et atomique de matière incorporée

Le pourcentage massique P_m et le pourcentage atomique P_{at} de bore ou de nitrure de bore hexagonal dans la ZF sont calculés à partir des relations suivantes :

$$P_m = \frac{M_{inc}}{M_{inc} + e_{ZF} S_2 \rho_{acier}} \qquad (1)$$

$$P_{at} = \frac{\frac{M_{inc}}{M}}{\frac{M_{inc}}{M} + \frac{e_{ZF} S_2 \rho_{acier}}{M_{acier}}} \qquad (2)$$

où ρ_{acier} : masse volumique de l'acier X30Cr13 (ρ_{acier} = 7,7 g.cm^{-3}),

S_2 : surface irradiée (16 x 16 mm^2),

e_{ZF} : épaisseur de la zone fondue,

M : masse molaire des matériaux d'apport (M_B = 10,8 g.mol^{-1} et M_{BN} = 24,8 g.mol^{-1}),

M_{inc} : masse incorporée des matériaux d'apport,

M_{acier} : masse molaire de l'acier X30Cr13 (M_{acier} = 55,5 g.mol^{-1}).

Avec leurs incertitudes :

$$u(P_m) = \sqrt{\frac{(e_{ZF}^2 S_2^2 u^2(M_{inc}) + M_{inc}^2 (S_2^2 u^2(e_{ZF}) + e_{ZF}^2 u^2(S_2)))\rho^2}{(M_{inc} + e_{ZF} S_2 \rho)^4}} \quad (3)$$

$$u(P_{at}) = \sqrt{\frac{M^2 M_{acier}^2 \rho^2 (e_{ZF}^2 S_2^2 u^2(M_{inc}) + M_{inc}^2 (S_2^2 u^2(e_{ZF}) + e_{ZF}^2 u^2(S_2^2)))}{(M_{inc} M_{acier} + e_{ZF} M \rho S_2)^4}} \quad (4)$$

Les incertitudes élargies sont déterminées dans un intervalle de confiance de 95 %. Les résultats des pourcentages massiques et atomiques sont donnés dans le **tableau 2**.

Les valeurs négatives des masses incorporées et donc des pourcentages atomiques ou massiques sont en relation avec de très fortes énergies d'impulsion et des plasmas intenses [3] qui engendrent une perte importante, par projection, du prédépôt et aussi, la perte d'une partie de l'acier en fusion.

Echantillon	M_{inc} (g)	P_m (%)	P_{at} (%)
BN1	0,0012 ± 0,0006	0,20 ± 0,32	1,54 ± 0,71
BN2	0,0011 ± 0,0006	0,14 ± 0,51	1,05 ± 1,12
BN3	0,0012 ± 0,0006	0,40 ± 0,55	2,97 ± 1,22
BN4	0,0014 ± 0,0006	0,28 ± 0,26	2,13 ± 0,57
BN5	0,0004 ± 0,0006	0,05 ± 0,38	0,38 ± 0,84
BN6	0,0009 ± 0,0006	0,45 ± 0,23	3,37 ± 0,50
BN7	0,0026 ± 0,0006	0,67 ± 0,24	4,86 ± 0,54
BN8	0,0028 ± 0,0006	0,63 ± 0,15	4,59 ± 0,76
BN9	0,0020 ± 0,0006	1,10 ± 0,35	7,85 ± 0,74
BN10	-0,0125 ± 0,0006	-3,50 ± 0,31	X
BN11	0,0029 ± 0,0006	0,97 ± 0,24	6,96 ± 0,53
BN12	-0,0299 ± 0,0006	-5,27 ± 0,71	X
B1	0,0064 ± 0,0006	1,94 ± 0,73	12,13 ± 3,19
B2	0,0083 ± 0,0006	4,53 ± 0,72	24,87 ± 2,85
B3	0,0064 ± 0,0006	1,24 ± 0,64	8,08 ± 2,67
B4	0,0068 ± 0,0006	2,53 ± 0,27	15,32 ± 1,25
B5	0,0123 ± 0,0006	2,10 ± 0,54	13,01 ± 2,06
B6	0,0113 ± 0,0006	1,77 ± 0,24	11,15 ± 1,08
B7	0,0100 ± 0,0006	4,60 ± 0,24	25,14 ± 1,07
B8	0,0111 ± 0,0006	2,99 ± 0,27	17,68 ± 1,19
B9	0,0106 ± 0,0006	2,69 ± 0,75	16,18 ± 3,16
B10	0,0044 ± 0,0006	1,75 ± 0,27	11,02 ± 1,28
B11	0,0098 ± 0,0006	1,54 ± 0,19	9,81 ± 0,91
B12	-0,0162 ± 0,0006	-5,39 ± 0,24	X

Tableau 2 : Pourcentages atomiques et massiques de h-BN (échantillons BN_i) ou de bore (échantillons B_i) incorporé dans la ZF.

1.3. Proportion volumique

La connaissance de l'épaisseur de la zone fondue peut permettre de déterminer le taux volumique, T_V, d'une phase principale incorporée dans cette zone traitée, en négligeant la présence des phases minoritaires **(Tableaux 3 et 4)**. On considère que la distribution d'une phase est uniforme dans la zone fondue. L'estimation du taux volumique de la phase h-BN, dans le cas du traitement de fusion laser avec addition de h-BN, et de celui de Fe_2B, dans le cas du traitement de fusion avec incorporation de bore, est donnée par :

$$T_{V_{BN}} = \frac{V_{BN}}{V_{BN} + V_{Fe(Cr)}} \times P_{inc} = \frac{e_{BN}}{e_{ZF}} \times P_{inc} \qquad (5)$$

$$T_{V_{Fe_2B}} = \frac{e_B}{e_{ZF}} \times P_{inc} \times \frac{V_{Fe_2B}}{V_B} = \frac{e_B}{e_{ZF}} \times P_{inc} \times \frac{\rho_B M_{Fe_2B}}{\rho_{Fe_2B} M_B} \qquad (6)$$

où e_{BN} et e_B : épaisseurs des prédépôt de h-BN et de bore,

ρ_{Fe_2B} et ρ_B : masses volumiques de Fe_2B et de bore,

M_{Fe_2B} et M_B : masses molaires de Fe_2B et de bore,

V_{BN}, $V_{Fe(Cr)}$, V_{Fe_2B} et V_B : volumes molaires de h-BN, de l'acier X30Cr13, de Fe_2B et de bore.

Avec les incertitudes respectives :

$$\frac{u(T_{VBN})}{T_{VBN}} = \sqrt{\left(\frac{u(e_{BN})}{e_{BN}}\right)^2 + \left(\frac{u(e_{ZF})}{e_{ZF}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{inc})}{P_{inc}}\right)^2} \qquad (7)$$

$$\frac{u(T_{VFe2B})}{T_{VFe2B}} = \sqrt{\left(\frac{u(e_B)}{e_B}\right)^2 + \left(\frac{u(e_{ZF})}{e_{ZF}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{inc})}{P_{inc}}\right)^2} \qquad (8)$$

Uniquement la phase Fe_2B a été prise en compte pour la détermination de proportion volumique car la diffraction de rayons X détecte majoritairement cette phase, parmi les revêtements B_i **(voir dans ce chapitre de la partie 2, « 2. Analyse structurale »)**. On considère ainsi que Fe_2B est la seule phase borure et on néglige les autres borures de fer présents.

Echantillon	e_{ZF} (µm)	P_{inc} (%)	T_V (%)
BN1	182 ± 27	11,9 ± 10,9	1,1 ± 1,1
BN2	113 ± 10	9,0 ± 9,3	1,5 ± 1,5
BN3	103 ± 7	9,0 ± 8,4	1,7 ± 1,6
BN4	228 ± 42	11,5 ± 8,8	0,8 ± 0,7
BN5	152 ± 25	3,5 ± 9,2	0,5 ± 1,4
BN6	260 ± 71	8,8 ± 10,6	0,5 ± 0,7
BN7	293 ± 94	20,6 ± 8,9	1,0 ± 0,6
BN8	373 ± 26	25,0 ± 10,1	1,4 ± 0,6
BN9	173 ± 32	15,6 ± 9,0	2,2 ± 1,4
BN10	220 ± 9	-95,6 ± 9,7	X
BN11	243 ± 20	18,9 ± 7,3	1,6 ± 0,7
BN12	232 ± 20	-302,4 ± 21,4	X

Tableau 3 : Taux volumique de la phase h-BN dans la zone fondue des échantillons BN_i.

Echantillon	e_{ZF} (µm)	P_{inc} (%)	T_V (%)
B1	258 ± 88	88,3 ± 10,4	18,7 ± 0,1
B2	124 ± 22	77,3 ± 11,3	50,9 ± 0,1
B3	122 ± 22	55,7 ± 10,3	28,6 ± 0,1
B4	230 ± 20	53,7 ± 9,3	18,2 ± 0,1
B5	150 ± 16	92,8 ± 9,5	50,1 ± 0,1
B6	337 ± 35	87,8 ± 9,7	20,1 ± 0,1
B7	338 ± 38	76,4 ± 9,3	16,7 ± 0,1
B8	308 ± 34	85,6 ± 9,5	19,1 ± 0,1
B9	174 ± 48	92,9 ± 13,1	52,4 ± 0,1
B10	215 ± 15	36,4 ± 9,6	13,3 ± 0,1
B11	513 ± 84	80,0 ± 10,1	11,7 ± 0,1
B12	281 ± 10	-148,3 ± 13,1	X

Tableau 4 : Taux volumique de la phase Fe_2B dans la zone fondue des échantillons B_i.

Les incertitudes élargies sont déterminées dans un intervalle de confiance de 95 %.

Le maximum de taux volumique de la phase h-BN atteint 2,2 %, tandis que celui de la phase Fe_2B affiche 52,4 %,dans les zones fondues des revêtements BN9 et B9, obtenues avec les mêmes paramètres d'irradiation laser.

2. ANALYSE DE PHASES ET ETAT STRUCTURAL

Les analyses radiocristallographiques sont systématiquement effectuées à la Faculté des Sciences de Poitiers, sur les aciers traités par fusion et incorporation de bore ou de nitrure de bore hexagonal et sur l'acier non traité, au moyen d'un diffractomètre Bruker D5005 **(Figure 2)**. De type thêta-thêta (θ-θ) vertical, il est particulièrement bien adapté aux poudres et même aux échantillons pâteux ou liquides, car le porte-échantillon est horizontal et fixe, et le tube RX et le détecteur sont tournants. Ce diffractomètre est muni d'une anticathode en cuivre ($Cu_{K\alpha 1}$ λ = 1,54051 Å). Il est également équipé d'un monochromateur graphite courbe placé devant le détecteur de type scintillateur, pour s'affranchir de la fluorescence des échantillons, liée notamment à la présence du fer et du chrome dans l'acier X30Cr13.

Le domaine d'angle 2θ est exploré de 25 à 75°. La vitesse de rotation du goniomètre est de $1°.min^{-1}$. La précision de l'angle est de 0,01°.

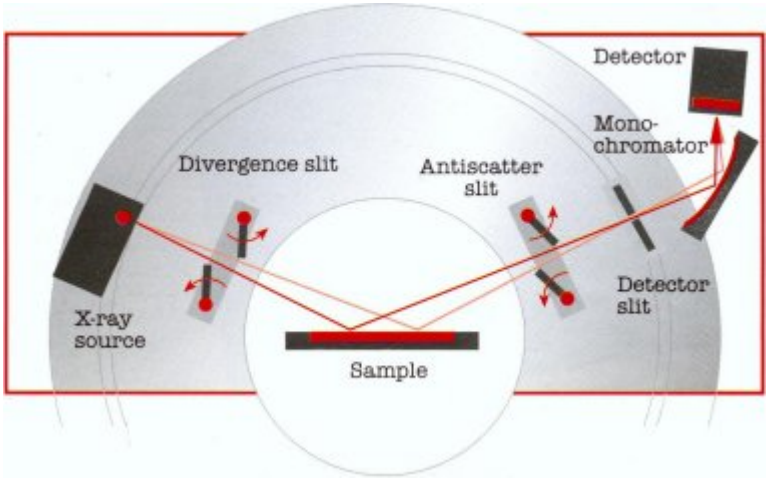


Figure 2 : Diffractomètre D5005.

2.1. Diffractogrammes RX

Les diagrammes de diffraction X caractéristiques du substrat d'acier X30Cr13, ainsi que des zones traitées par fusion laser avec incorporation soit de bore, soit de nitrure de bore hexagonal sont présentés dans les **figures 3, 4, 5 et 6.**

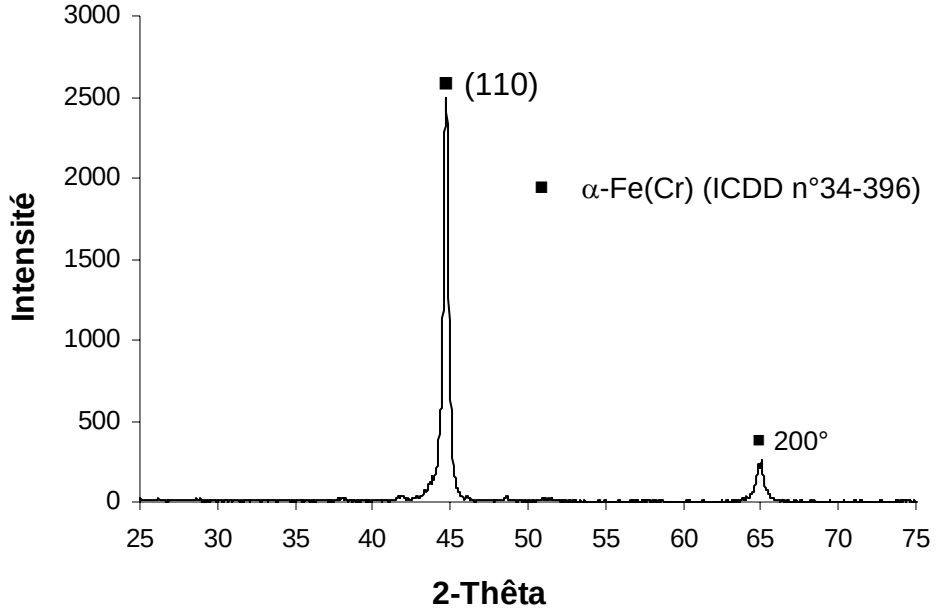


Figure 3 : Diffractogramme RX de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité.

2.1.1. Boruration par fusion laser

Dans le cas du traitement de fusion avec incorporation de bore, les phases FeB, Fe_2B, $Fe_{23}B_6$ et Fe_3B sont détectées. L'élément bore réagit donc avec le fer pour former des borures, ces deux éléments ayant une forte affinité [4]. La présence de plusieurs phases de borures de fer, et notamment celle des phases métastables $Fe_{23}B_6$ **(Figures 4 et 5)** et Fe_3B **(Figure 5)**, indique un état hors d'équilibre, résultant d'une solidification rapide [5,6]. Dans le cas des faisceaux continus, la vitesse de solidification est proportionnelle à la vitesse de balayage du faisceau laser [7]. Effectivement, la formation de la phase métastable $Fe_{23}B_6$ correspond à une vitesse de balayage élevée (Echantillon B1 :V_X = 21,9 mm.s^{-1} ; B2 : V_X = 4,43 mm.s^{-1} ; B5 : V_X = 2,3 mm.s^{-1}), tandis que celle de Fe_3B est liée à une vitesse de balayage moins élevée (Echantillon B2 : V_X = 4,43 mm.s^{-1} ; B5 : V_X = 2,3 mm.s^{-1}).

En utilisant un laser continu CO_2 de puissance 2,5 kW pour synthétiser un alliage de surface sur l'acier AISI 1045 par incorporation de particules de CrB_2 (vitesse de balayage de 13 $mm.s^{-1}$) [8] ou CrB_2 et Ni_2B pulvérulents (vitesse de balayage de 10 à 50 $mm.s^{-1}$) [4], la phase métastable Fe_3B est obtenue, ainsi que les autres phases de borures de fer.

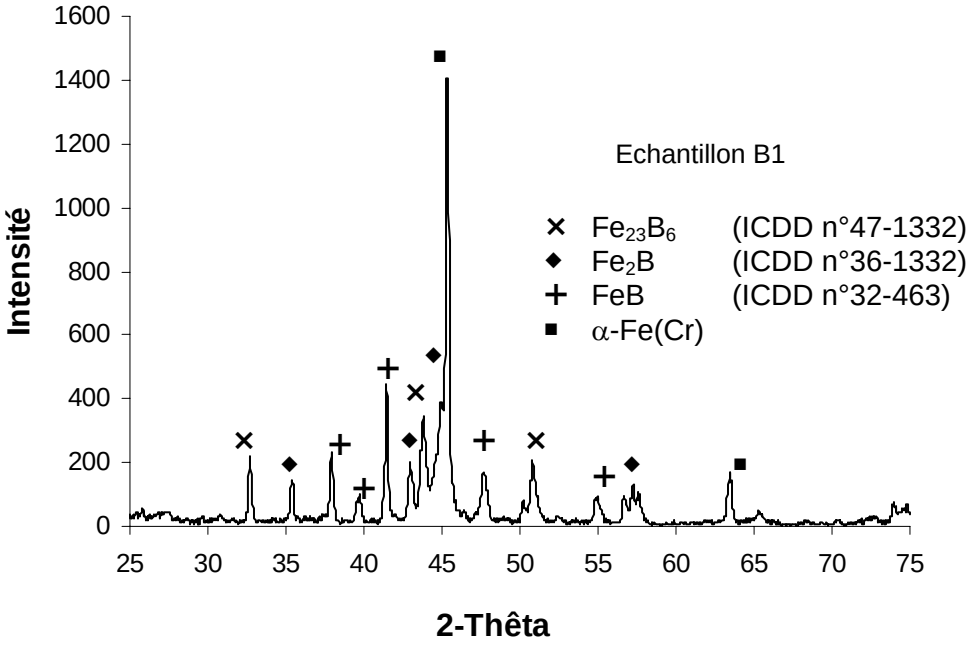


Figure 4 : Diffractogramme RX de la zone fondue de l'échantillon B1.

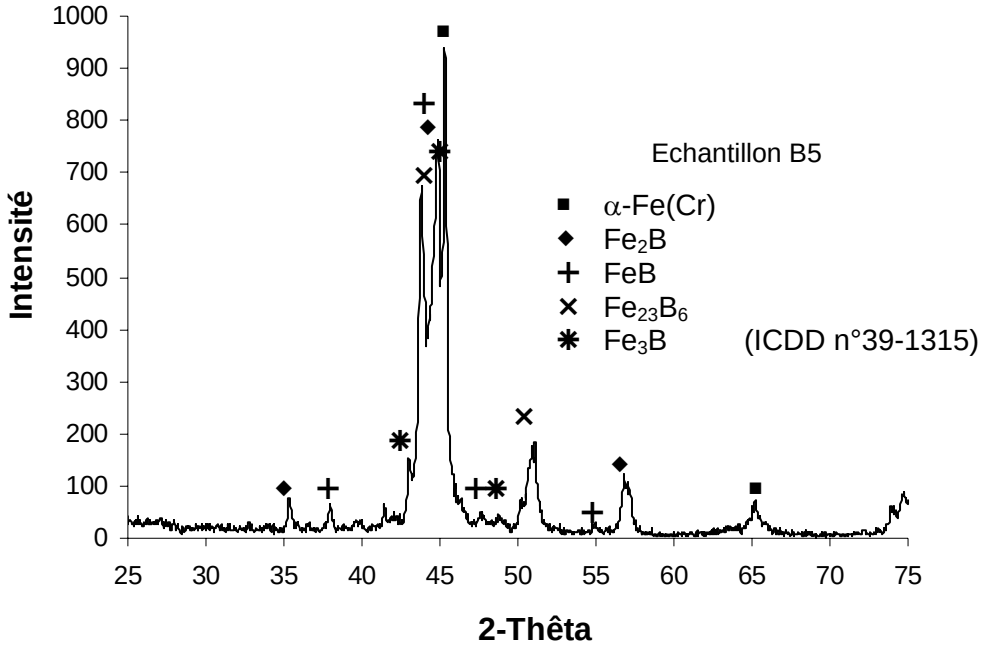


Figure 5 : Diffractogramme RX de la zone fondue de l'échantillon B5.

2.1.2. Fusion avec incorporation de h-BN

Dans l'autre type de traitement par fusion laser, avec addition de h-BN, outre la solution solide du chrome dans le fer sous la forme α, deux nouvelles phases sont détectées : la phase hexagonale de nitrure de bore et la phase γ-Fe(Cr) présente en tant qu'austénite résiduelle **(Figure 6)**. Le composé h-BN n'interagit pas chimiquement avec le fer, contrairement au bore.

Cette austénite résiduelle appartient à une structure duplex austénite-ferrite. Un résultat semblable a été obtenu par les auteurs C. T. Kwok et al. [9] en employant un laser continu CO_2 de puissance 3 kW, sur un acier inoxydable de type UNS S31603 par addition de poudres AlSiFe. Egalement, P. A. Molian et W. E. Wood [10] ont traité un acier simple recouvert de chrome par fusion laser continu CO_2 de 1,2 kW et ont obtenu une structure duplex γ-α.

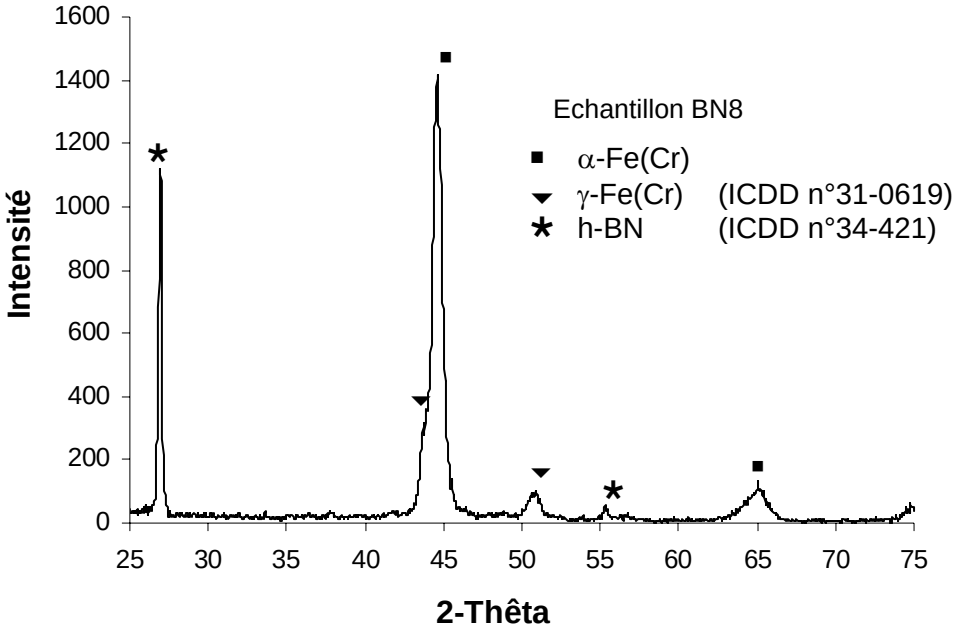


Figure 6 : Diffractogramme RX de la zone fondue de l'échantillon BN8.

2.2. Variance

Le diagramme de diffraction X **(Figures 4 et 5)** révèle la présence simultanée de quatre ou cinq phases dans la zone fondue, après solidification. La question est de savoir s'il s'agit d'un état d'équilibre ou hors d'équilibre thermodynamique. D'après la règle de Gibbs, la variance du système est donnée par la relation :

$v = c_i + n - \phi$ (9)

où v : variance du système caractérisant son état d'équilibre,

c_i : le nombre de constituants chimiques indépendants, égal à la différence entre le nombre de constituants (éléments chimiques) et le nombre d'équations chimiques qui les lient,

n : le nombre de facteurs physiques d'équilibre (température et pression),

ϕ : le nombre de phases coexistant.

La zone fondue correspond à un système quaternaire Fe-Cr-C-B. Par rapport au ternaire Fe-Cr-C, les teneurs de Cr et C sont constantes, respectivement 12,6 % et 0,30 % correspondant à la nuance X30Cr13. La zone fondue peut donc être assimilée à un système pseudo-binaire « Fe-B-13 % Cr-0,30 % C », d'où $c_i = 2$. Par ailleurs, le nombre de facteurs physiques d'équilibre est réduit à n = 1, car la température est le seul facteur physique agissant et la pression reste constante.

Par conséquent, la variance de l'état thermodynamique de la zone fondue borurée, quels que soient les échantillons , est donnée par :

$v = 3 - \phi$ (10)

Par exemple, pour l'échantillon B1, le nombre de phases constitutives de la zone fondue est $\phi = 4$ (d'après l'analyse par la diffraction X : α-Fe(Cr), FeB, Fe_2B et $Fe_{23}B_6$), d'où la variance v = - 1.

La variance étant négative, cela indique qu'il s'agit d'un état hors d'équilibre thermodynamique, métastable à basse température. En outre, le composé défini $Fe_{23}B_6$ n'apparaît pas dans le diagramme d'équilibre de phases du système Fe-B **(Figure 7)**. Il s'agit donc d'une phase de borure de fer, métastable en tant que telle.

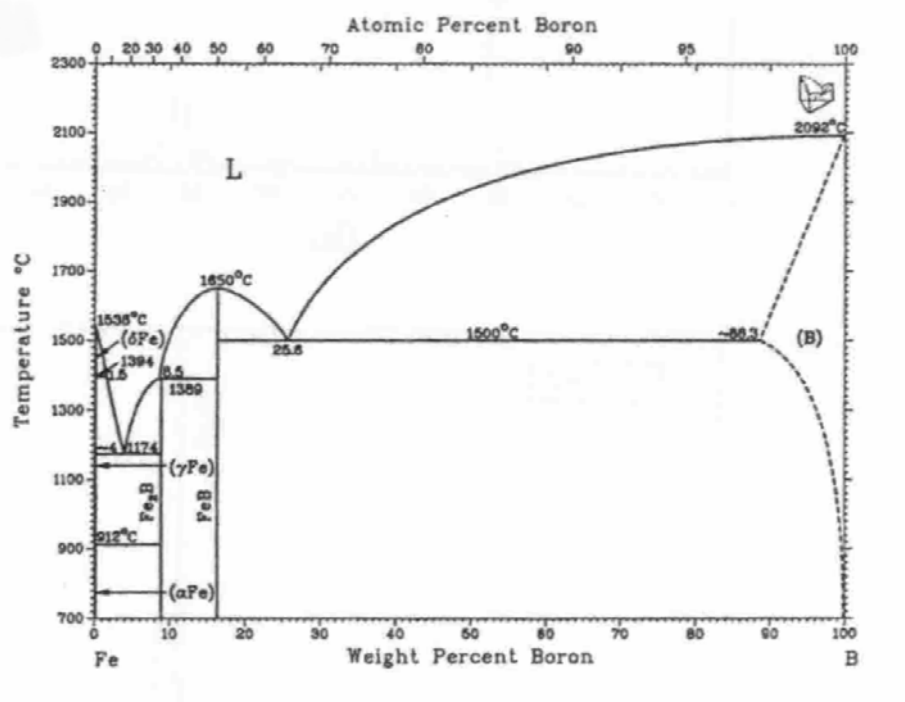


Figure 7 : Diagramme d'équilibre des phases fer-bore.

Pour l'échantillon B5, le nombre de phases constitutives de la zone fondue est $\phi = 5$ (l'analyse par la diffraction X révèle la coexistence de α-Fe(Cr), FeB, Fe_2B, $Fe_{23}B_6$ et Fe_3B), d'où la variance v = - 2. Cette valeur négative indique un état hors d'équilibre. Par ailleurs, le composé défini Fe_3B ne figurant pas dans le diagramme d'équilibre **(Figure 7)**, il s'agit donc d'une phase métastable.

2.3. Calcul des paramètres de maille

La solidification rapide succédant à la fusion par irradiation laser contribue à réduire la dimension des grains, notamment ceux de la phase α-Fe(Cr).

L'on se propose de déterminer ici les principales caractéristiques cristallographiques (paramètres de maille, taille moyenne des grains) de quelques phases constitutives de la zone fondue des échantillons BN_i ou B_i. En effet, les pics de diffraction de rayons X de certaines phases sont difficiles à exploiter.

2.3.1. Loi de Bragg

Le phénomène de diffraction correspond à un cas particulier de la diffusion élastique des photons X au sein d'un solide cristallisé. Les atomes étant distribués

de façon périodique selon un réseau, les rayons X réfléchis par les plans réticulaires sont sujets à des interférences additives ou soustractives, selon qu'ils sont en phase ou en opposition de phase **(Figure 8)**.

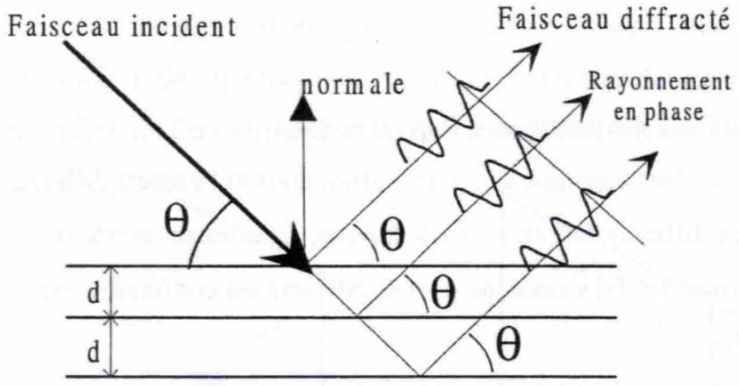


Figure 8 : Diffusion des photons X.

La réflexion est effective, il y a alors diffraction, lorsque l'angle θ du faisceau incident, par rapport à des plans réticulaires de distance d, satisfait la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \qquad (11)$$

où d_{hkl} : distance interréticulaire d'indices de Miller (hkl),

λ : longueur d'onde du rayonnement monochromatique diffracté.

L'incertitude Δd sur la distance interréticulaire calculée est directement proportionnelle à l'incertitude, Δsinθ, sur le sinus de l'angle de diffraction, θ, mesuré, selon :

$$\Delta d = \frac{d}{\sin\theta}\Delta\sin\theta \qquad (12)$$

2.3.2. Distance interréticulaire

Les plans réticulaires parallèles et équidistants sont caractérisés par leur distance interréticulaire, d, et par leur orientation dans l'espace, indiquée par leurs indices de Miller (hkl). Les structures de la phase α-Fe(Cr) et de la phase h-BN sont respectivement cubique et hexagonale.

Les relations entre distance interréticulaire, paramètres de maille et indices de Miller, dans le cas des systèmes cubique et hexagonal, sont données dans le **tableau 5** :

Système cubique	Système hexagonal
$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(h^2 + k^2 + l^2\right) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$

Tableau 5 : Expression des distance interréticulaires du système cubique et hexagonal.

Chaque grain est subdivisé en domaines cohérents de diffraction, légèrement désorientés les uns par rapport aux autres, dont la taille est inférieure ou au plus égale à la taille du grain. Plus la taille moyenne, D_S, des domaines cohérents est petite, plus l'élargissement des pics de diffraction est important. En première approximation, cette taille moyenne est fonction de la largeur à mi-hauteur, B_S, (en radians), non corrigée de l'élargissement instrumental, relative au pic de diffraction correspondant à l'angle θ, d'après l'expression de Scherrer [11,12] :

$$D_S = \frac{0{,}9\lambda}{B_S \cos\theta} \qquad (13)$$

avec $\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta \cos\theta}{\cos\theta} + \frac{\Delta B}{B}$ (14)

où λ est la longueur d'onde émise par l'anticathode de cuivre ($Cu_{K\alpha 1}$ λ = 1,54051 Å).

Les **tableaux 6** et **7** récapitulent les valeurs mesurées de 2θ (degrés) et des largeurs de pics, B, (radians), ainsi que les valeurs calculées des distances interréticulaires, d, et des tailles moyennes des domaines cohérents, D. Le paramètre de maille, a, est calculé uniquement dans le cas des phases de structure cubique, à titre de vérification. Signalons que dans nos calculs, nous négligeons l'influence, sur la positon et l'élargissement du pic de diffraction, des contraintes résiduelles générées par le traitement d'irradiation.

	α-Fe(Cr)					h-BN			
Echantillon	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	B (rad)	D (Å)	2θ (°)	d (Å)	B (rad)	D (Å)
X30Cr13 non traité	44,74	2,02	2,86	0,0031	477	X	X	X	X
	64,97	1,43	2,87	0,0038	428				
Poudre h-BN	X	X	X	X	X	26,73	3,33	0;0031	467
BN1	44,79	2,02	2,86	0,0046	307	X	X	X	X
BN2	45,05	2,01	2,84	0,0031	492	X	X	X	X
	65,57	1,42	2,85	0,0031	540				
BN3	44,95	2,02	2,85	0,0052	287	X	X	X	
	65,48	1,42	2,85	0,0038	429				
BN4	44,61	2,03	2,87	0,0058	260	26,94	3,31	0,0031	888
BN5	44,84	2,02	2,86	0,0060	249	27,14	3,28	0,0017	795
BN6	44,35	2,04	2,89	0,0031	477	X	X	X	X
BN7	44,72	2,03	2,86	0,0058	260	X	X	X	X
BN8	44,63	2,03	2,87	0,0058	260	26,94	3,31	0,0023	629
BN9	44,85	2,02	2,86	0,0058	260	X	X	X	X
BN10	44,95	2,02	2,85	0,0044	337	27,15	3,28	0,0014	1048
BN11	44,86	2,02	2,86	0,0052	287	X	X	X	X
BN12	44,95	2,02	2,85	0,0042	358	27,11	3,29	0,0017	837

Tableau 6 : Valeurs mesurées des angles, θ, et des largeurs à mi-hauteur, B, des pics de diffraction, et valeurs calculées des distances interréticulaires, d, du paramètre de maille, a, de la phase cubique α-Fe(Cr) et des tailles moyennes, D, des domaines cohérents, pour les phases α-Fe(Cr) et h-BN, avant et après irradiation dans diverses conditions.

	Caractéristiques de la phase				
Echantillon	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	B (rad)	D (Å)
X30Cr13 non traité	α-Fe(Cr) : 44,74	2,02	2,86	0,0031	477
	α-Fe(Cr) : 64,97	1,43	2,87	0,0038	428
B1	α-Fe(Cr) : 45,34	2,00	2,83	0,0020	749
	FeB : 37,98	2,37	X	0,0042	350
	FeB : 41,15	2,19	X	0,0019	790
	$Fe_{23}B_6$: 32,73	2,74	10,94	0,0039	371
	Fe_2B : 35,38	2,54	X	0,0019	758
B2	Fe_2B : 35,48	2,53	X	0,0028	521
B10	α-Fe(Cr) : 44,89	2,02	2,85	0,0037	453
B11	α-Fe(Cr) : 44,77	2,02	2,86	0,0067	235
B12	α-Fe(Cr) : 44,92	2,02	2,85	0,0037	409

Tableau 7 : Valeurs mesurées des angles, θ, et des largeurs à mi-hauteur, B, des pics de diffraction, et valeurs calculées des distances interréticulaires, d, des paramètres de maille, a, des phases cubiques α-Fe(Cr) et $Fe_{23}B_6$ et des tailles moyennes, D, des domaines cohérents, pour les phases borures de fer après irradiation, ainsi que pour la phase α-Fe(Cr), avant et après irradiation dans diverses conditions.

La taille moyenne des « domaines cohérents » de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité est de l'ordre de 450 Å et le paramètre de maille de la structure cubique centrée de la phase α-Fe(Cr) est de 2,86 Å. Après traitement par fusion laser avec boruration ou incorporation de h-BN, ce paramètre reste inchangé. En revanche, la taille moyenne des domaines cohérents de la phase α-Fe(Cr) est fréquemment diminuée et peut atteindre une valeur de l'ordre de 250 Å. Les conditions de solidification rapide succédant à la fusion laser sont certainement à l'origine d'une telle modification de l'état structural. Une seule exception est à

signaler : dans le cas du traitement de boruration B1, cette taille moyenne est nettement accrue (~ 750 Å).

S'agissant de la phase h-BN après irradiation laser, la distance interréticulaire des plans (001) varie de 3,28 à 3,31 Å, quelles que soient les conditions d'irradiation, et la taille moyenne de ses domaines cohérents de diffraction varie de ~ 630 à ~ 1050 Å. Alors que pour h-BN à l'état de poudre, avant irradiation, l'intervalle des plans (001) est sensiblement supérieur (3,33 Å), tandis que la taille moyenne des domaines cohérents est nettement inférieure (~ 470 Å). Dans la mesure où, par suite de sa température de fusion beaucoup plus élevée que celle de l'acier, le nitrure de bore h-BN n'a pas fondu durant l'irradiation laser, cette phase h-BN a donc subi à l'état solide une importante réorganisation structurale, accompagnant son passage d'un état initial pulvérulent (grains ~ 1 µm) à un état dispersé dans la matrice métallique Fe(Cr).

Les indices de Miller correspondant aux pics de diffraction des phases de α-Fe(Cr), h-BN et borures de fer sont indiqués dans le **tableau 8** :

Phases	2θ (°)	Indices de Miller (hkl)
Fe-Cr (α)	44,48 64,97	(110) (200)
h-BN	26,76	(001)
FeB	37,70 41,21	(101) (111)
$Fe_{23}B_6$	33,20	(400)
Fe_2B	35,10	(020)
Fe_3B	42,93	(321)

Tableau 8 : Indexation des pics de diffraction principaux
des phases constitutives des zones fondues (d'après ICDD).

3. CARACTERISATIONS MICROSCOPIQUES

3.1. Techniques d'observation

Les moyens employés pour observer la morphologie et la microstructure des zones traitées sont la microscopie optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La microsonde électronique, couplée au MEB, en dispersion d'énergie (EDS) et en dispersion de longueur d'onde (WDS) est utilisée pour analyser localement la composition chimique élémentaire.

3.1.1. Microscope électronique à balayage

La morphologie et la microstructure des couches superficielles ont été observées avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM-820 au Service commun de Microscopie Electronique de l'Université d'Angers. Cet appareil est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur Robinson pour les électrons rétrodiffusés.

L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un filament de tungstène dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits "primaires" sont focalisés sur l'échantillon. Les images de microscopie électronique sont formées à partir des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Le premier mode de fonctionnement est le plus utilisé. La profondeur de pénétration des électrons primaires est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Le second mode de fonctionnement utilise les électrons rétrodiffusés dont l'énergie est supérieure aux électrons secondaires. L'énergie de ces électrons est telle qu'ils proviennent d'épaisseurs variant de 10 à 100 nm, ce qui augmente le contraste de composition.

Les microscopes électroniques modernes ont un pouvoir de résolution de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres. Cependant, l'information ainsi recueillie est souvent difficilement interprétable en termes de morphologie que si elle n'est accompagnée d'une connaissance de la composition chimique précise de l'échantillon. En effet, les changements apparents de morphologie sont corrélés à des modifications locales de la distribution des divers éléments chimiques. On

conçoit l'intérêt qu'il y a donc à combiner analyse chimique locale et non destructive et visualisation microscopique.

L'analyse par microsonde électronique satisfait ce type d'exigences. Malgré des variantes, dues à leur spécificité, les divers systèmes utilisés sont, d'une part, les microanalyseurs X par dispersion d'énergie (EDS) et d'autre part, les microanalyseurs X par dispersion de longueur d'onde (WDS).

3.1.2. Microsonde électronique EDS

En microscopie électronique, les électrons du faisceau possèdent une énergie très supérieure aux énergies de liaison des électrons dans la matrice. Ces électrons primaires traversent l'échantillon en engendrant plusieurs effets. L'un des plus importants consiste en une émission de rayons X, caractéristique de l'atome.

Le spectromètre de dispersion en énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometer) fonctionne par conversion de l'énergie du photon en paires électron-trou dans une diode, ou détecteur solide, constituée par un cristal de silicium dopé au lithium Si(Li). Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des paires électron-trou qui permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une impulsion. La hauteur de chaque impulsion étant proportionnelle à l'énergie de chaque photon **(Figure 9)**, il est ainsi possible de discriminer, d'après leur énergie, les photons X émis par l'échantillon analysé **(Figure 10).**

L'analyse EDS permet de connaître la composition élémentaire qualitative et quantitative d'un échantillon, par discrimination des énergies et comptage des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons. Toutefois, cette technique ne permet pas de détecter les éléments de plus petit numéro atomique que le carbone.

Toutes les analyses EDS ont été effectuées au Service commun de Microscopie Electronique de l'Université d'Angers.

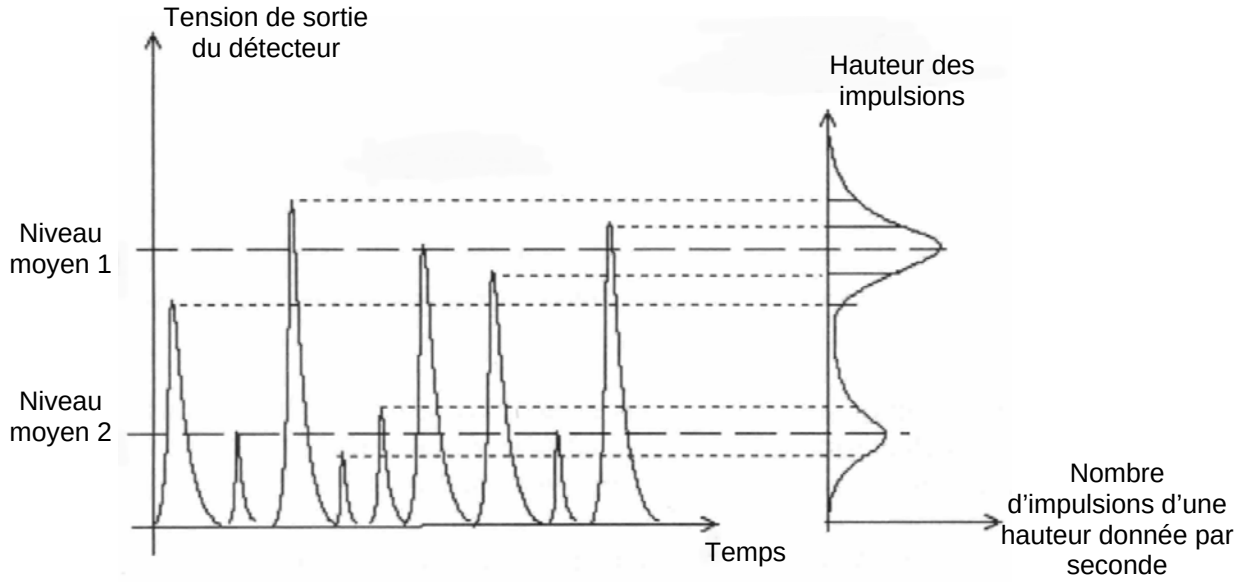


Figure 9 : Sélection des photons X par la hauteur des impulsions.

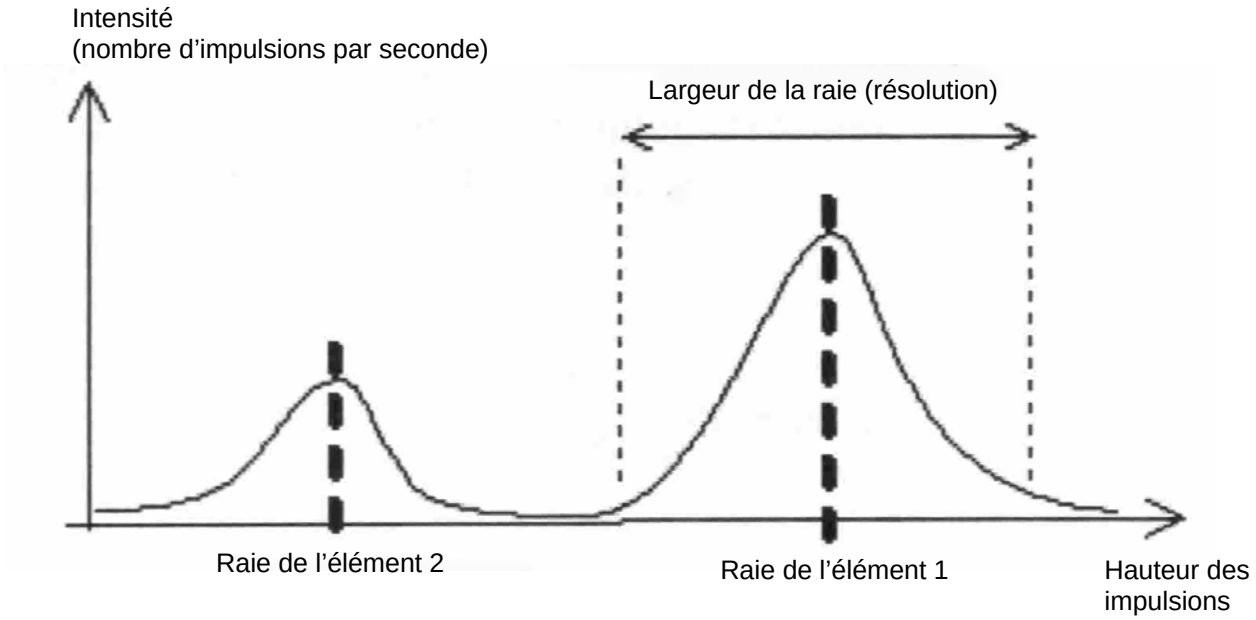


Figure 10 : Spectre en énergie obtenu par EDS.

3.1.3. Microsonde électronique WDS

Le mécanisme de l'émission X sous l'effet du bombardement électronique, reste le même. Par contre, la détection et la sélection des photons X sont différentes. Un spectromètre dispersif de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer) est employé, fonctionnant sur le principe de la diffraction des photons X. Seuls les photons dont la longueur d'onde satisfait la loi de Bragg sont détectés.

Le détecteur (ou compteur) est placé dans la bonne direction pour compter les photons d'une longueur d'onde (donc d'une énergie) donnée **(Figure 11)**. En relevant l'angle de déviation 2θ des photons, il est possible de calculer leur longueur d'onde et donc d'obtenir le spectre de distribution en énergie **(Figure 12)**. Ce type de microsonde permet la détection et l'analyse des éléments légers, béryllium compris.

Les analyses WDS ont été effectuées au CMTC de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

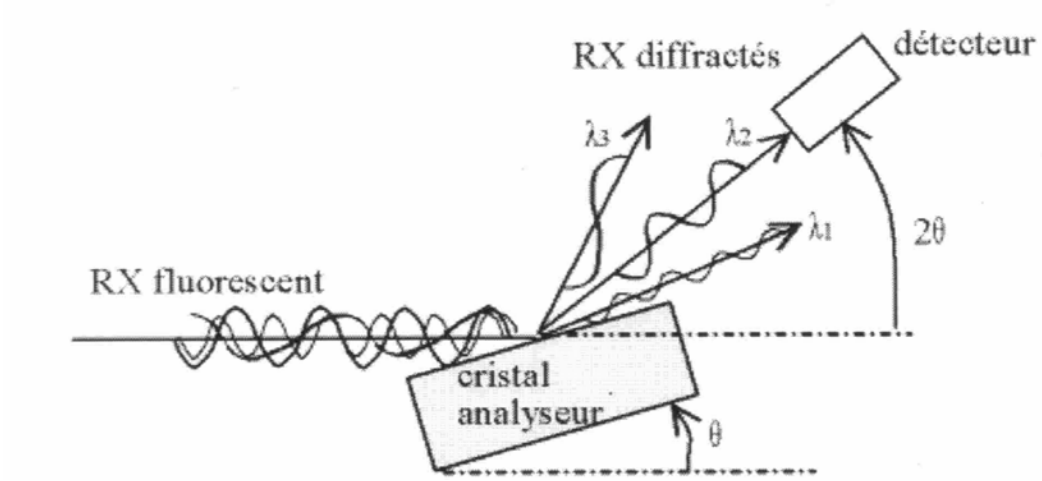


Figure 11 : Discrimination des photons X en fonction de leur longueur d'onde, par diffraction sur un cristal.

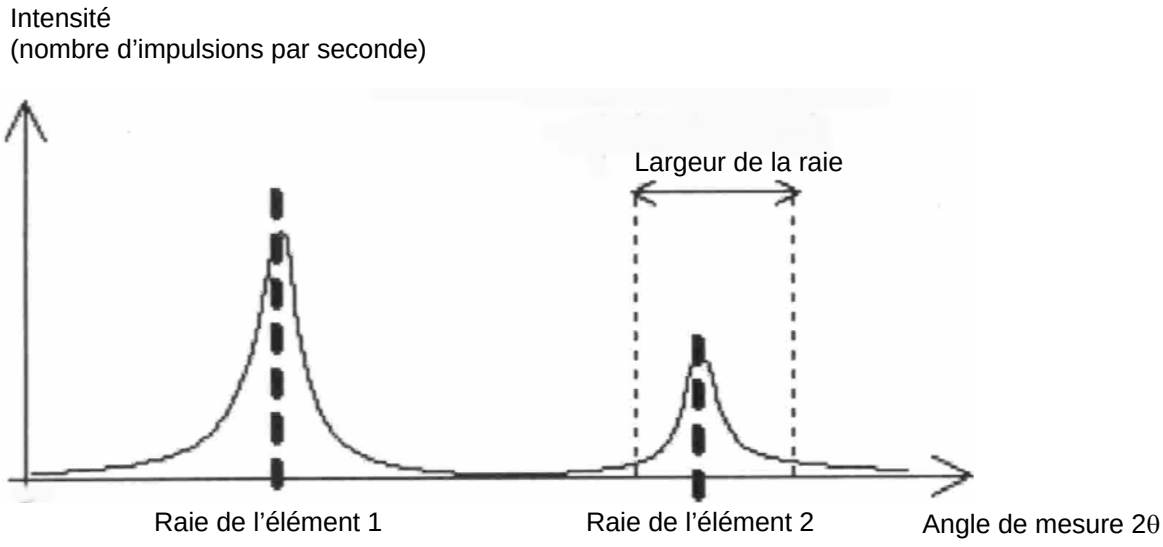


Figure 12 : Spectre en énergie inversée, obtenu par WDS.

3.2. Microstructure et composition chimique

Trois régions de microstructures distinctes obtenues dès qu'il y a eu fusion, sont systématiquement révélées sur coupes métallographiques :

- la zone fondue (ZF), qui correspond à l'alliage de surface ou « revêtements », dont l'épaisseur varie de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres, selon les paramètres d'irradiation,
- suivie de la zone affectée thermiquement (ZAT),
- et en profondeur, le substrat d'acier formé de grains α-Fe(Cr) et n'ayant subi aucune transformation structurale constitue la zone non affectée (ZNA).

Le faisceau laser balayant à faible vitesse la surface du matériau, la forme du bain de fusion est quasi hémisphérique. Plus la vitesse de balayage est grande, plus sa forme sera allongée **(Figure 13)**.

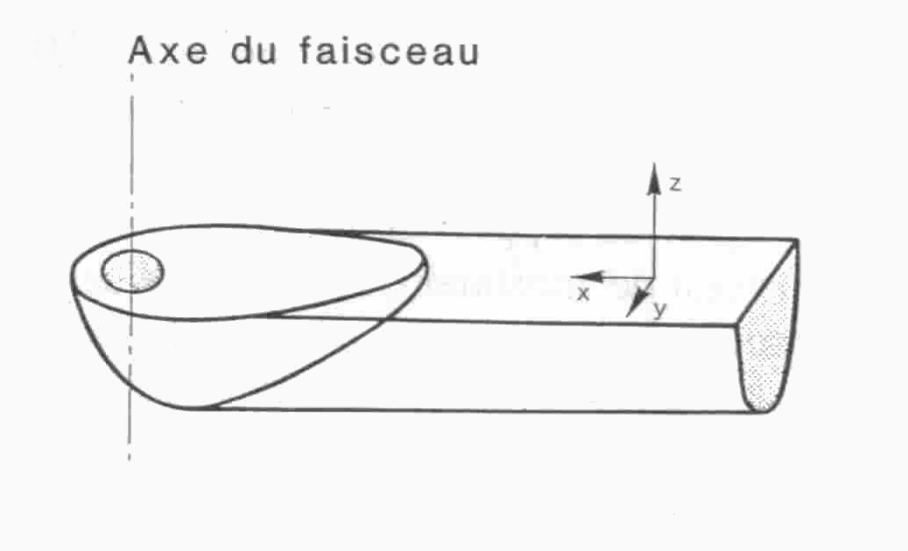


Figure 13 : Forme du bain de fusion généré par le balayage du faisceau laser.

Les mécanismes de cristallogenèse durant la solidification des alliages monophasés sont gouvernés par le gradient de température, G, dans le liquide, à proximité immédiate de l'interface solide-liquide (ou front de solidification), et par la vitesse de déplacement, V_S, de cette interface (ou vitesse de solidification) [13]. Si le quotient G/V_S est supérieur à une valeur critique $(G/V_S)^*$, il en résulte un mode de croissance cristalline « front plan ». En revanche, si ce quotient est inférieur à

$(G/V_S)^*$, une surfusion plus ou moins prononcée au voisinage du front de solidification engendre un mode de croissance cristalline cellulaire, puis dendritique. Des explications plus détaillées sont données par Q. Li et al. [14].

Les microstructures de solidification de nos échantillons ont été observées par microscopie optique (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB).

3.2.1. Après boruration par fusion laser

3.2.1.1. Microstructure

Dans tous les cas, les images de microscopie optique **(Figures 14 et 15)** montrent que la microstructure typique de la solidification commence à l'interface entre la zone fondue (ZF) et l'acier de base. Après irradiation, une fois que l'avancement du front de fusion cesse, la vitesse de solidification au fond de la ZF est d'abord très lente (d'où G/V_S très grand). En conséquence, la solidification débute obligatoirement par le mode de croissance front plan.

Puis, avec l'accélération de la vitesse de solidification et l'apparition de la surfusion, le front de solidification plan devient instable. Cela engendre une transition du régime de solidification vers le mode de croissance cellulaire, puis dendritique. D'où, apparition de grains dont la morphologie est celle de dendrites cellulaires ou colonnaires avec des branches plus ou moins ramifiées qui se développent selon des directions cristallographiques compactes.

Certains échantillons B_i (B2, B4, B5, B6, B8 et B12) présentent quelques microfissures à travers leur zone fondue **(Figures 14 et 15)**. F. Marasescu et al. ont constaté le même type de fissuration dans le cas de l'alliation laser de l'acier 35CrMo6 par injection de carbure de bore [15]. Ces auteurs ont évité cet inconvénient grâce à un préchauffage à haute température. Dans notre cas, nous avons recherché un ou des paramètres d'irradiation laser optima. En outre, des échantillons tels que B1, B3, B7, B9, B10 et B11 **(Figures 16 et 17)** présentent une zone fondue ayant une microstructure assez homogène, caractérisée par plusieurs morphologies dendritiques, avec absence de fissures et de porosités, et qui est semblable à celle obtenue par M. A. Anjos et al. [16].

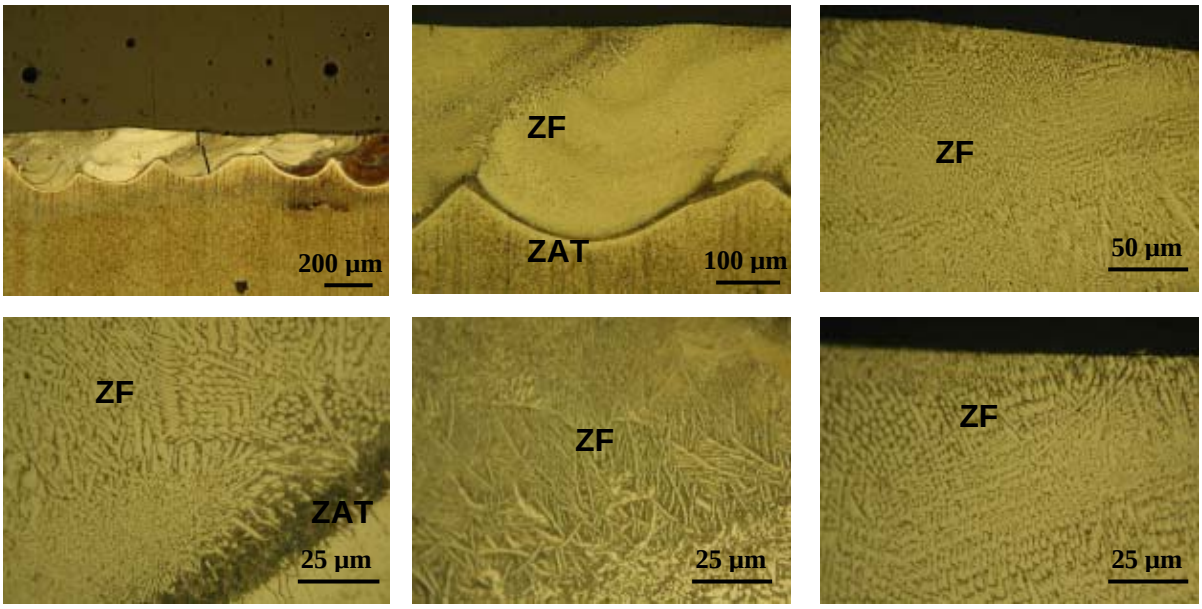


Figure 14 : Micrographies optiques de l'échantillon B8.

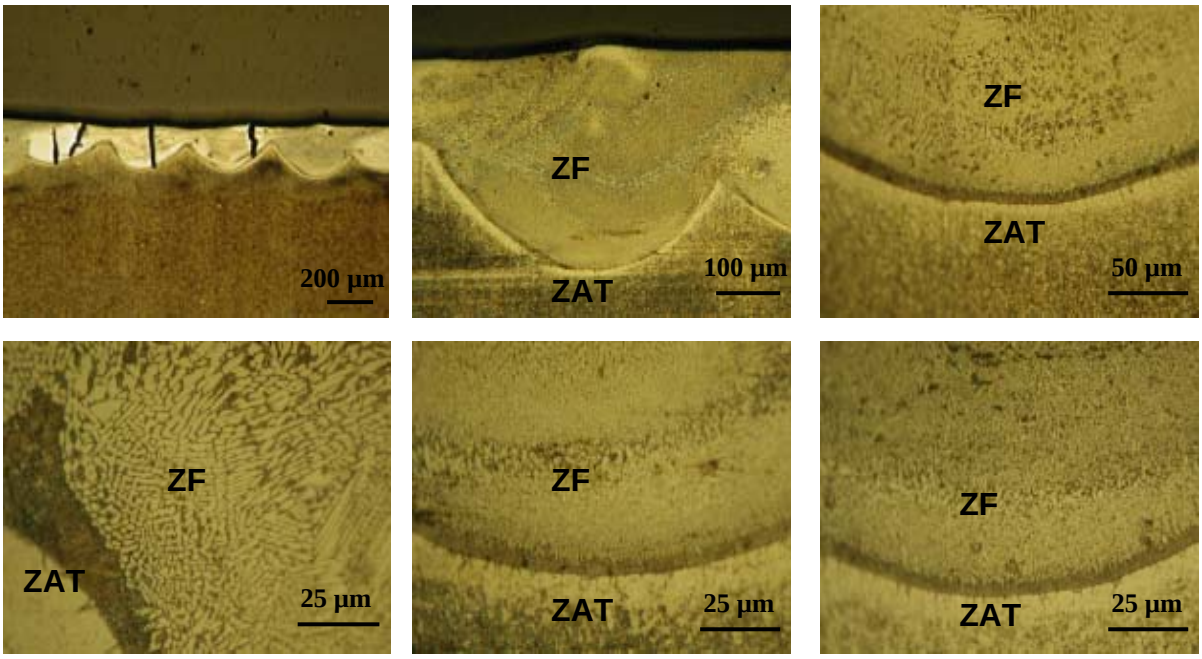


Figure 15 : Micrographies optiques de l'échantillon B7.

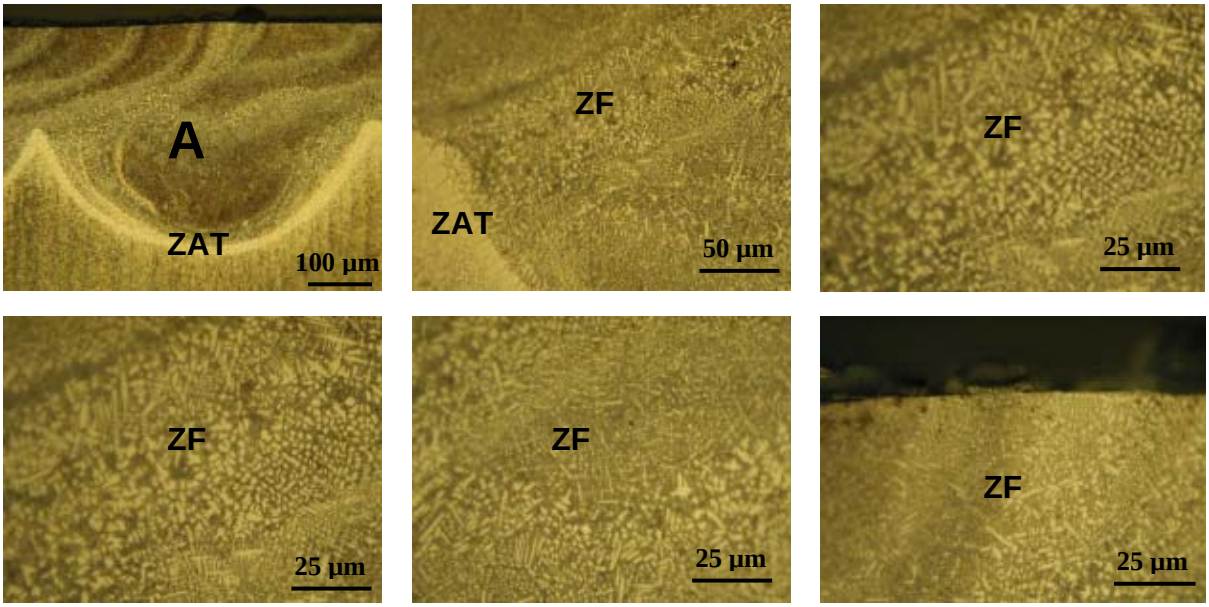


Figure 16 : Micrographies optiques de l'échantillon B6.

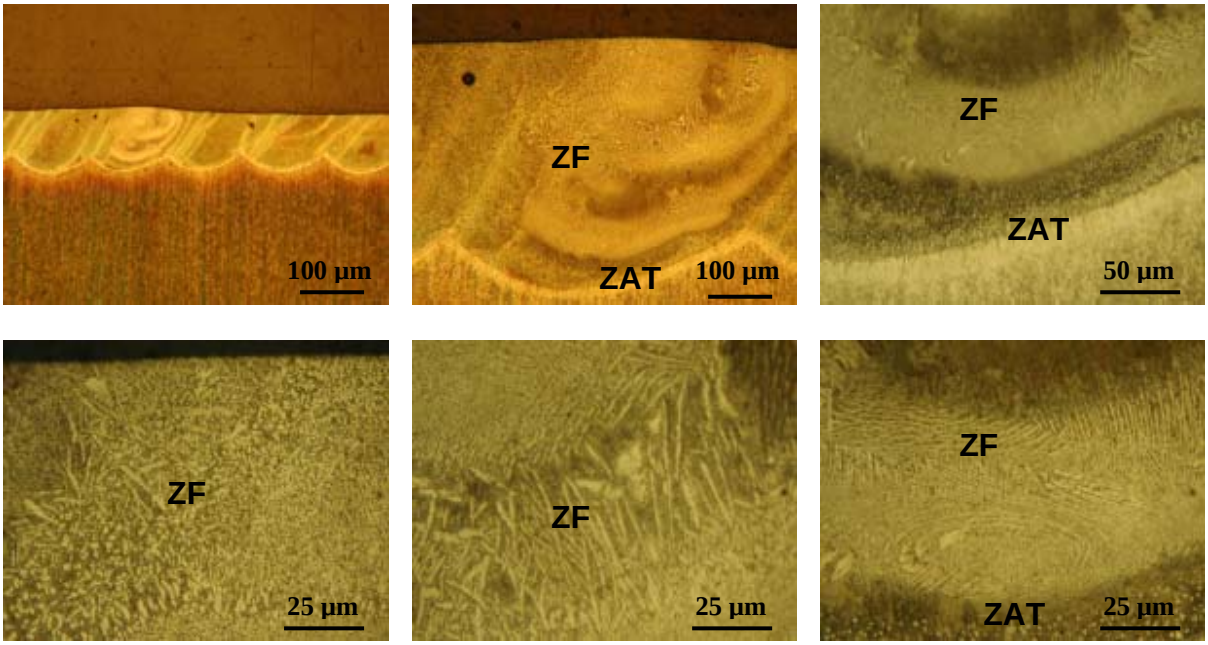


Figure 17 : Micrographies optiques de l'échantillon B1.

Les phases borures de fer Fe_2B et FeB sont réputées dures et fragiles, notamment la phase FeB [17,18]. Par ailleurs, le coefficient de dilatation thermique de Fe_2B est inférieur à celui de la phase métallique α-Fe(Cr), tandis que le coefficient de FeB lui est supérieur **(Tableau 9)**. Par suite de la présence des phases borures dans le revêtement (ZF), celui-ci et le substrat d'acier α-Fe(Cr), considérés

indépendamment, ne se contractent pas de la même manière durant le refroidissement succédant à la solidification complète de la ZF. En conséquence, la prédominance de la phase FeB dans le revêtement induit une contrainte de tension propice à sa fissuration. En revanche, dans le cas où la phase Fe_2B est nettement majoritaire, l'état mécanique du revêtement est favorable a priori, puisque la contrainte de compression s'oppose à la germination et à la propagation des fissures.

	Réseau cristallin	Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})
FeB	Orthorhombique	15
Fe_2B	Quadratique centré	8
α-Fe	Cubique centré	12

Tableau 9 : Coefficients de dilatation thermique [19].

Les orientations des dendrites au sein de la ZF sont très variables pour diverses raisons. En effet, durant la solidification, les courants de convection au sein du bain de fusion perturbent les gradients de concentration du soluté (bore). En outre, le taux de superposition (R) élevé des zones irradiées perturbe considérablement le champ thermique et contribue à créer de fortes turbulences dans le liquide. De telles conditions empêchent une croissance dendritique uniforme et orientée.

La résolution de la microscopie optique étant insuffisante pour pouvoir observer correctement les morphologies caractéristiques des microstructures de solidification, il a été fait appel au MEB. Les micrographies de la **figure 18** révèlent la microstructure de l'acier non traité.

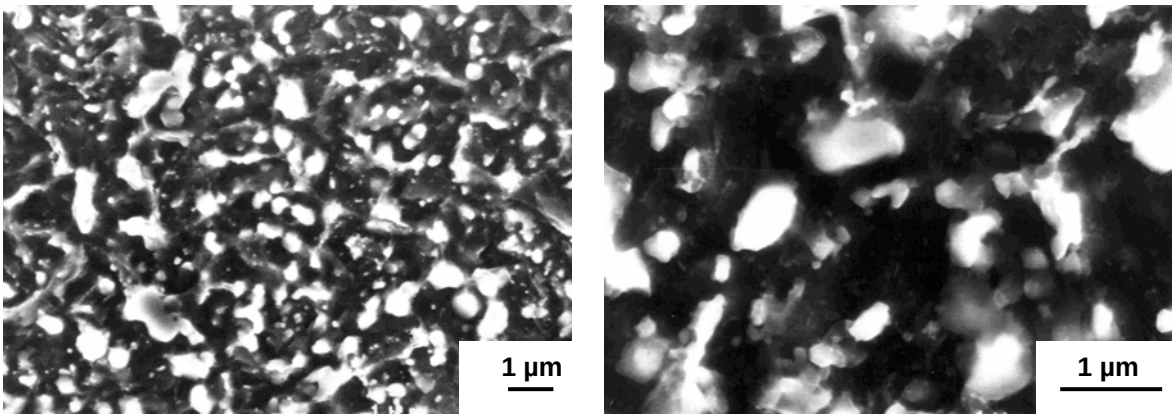


Figure 18 : Micrographies optiques de l'acier X30Cr13 non traité.

Sur la micrographie de l'échantillon B6 **(Figure 20c)**, les grains de la phase borure majoritaire (vraisemblablement Fe_2B) sont de morphologie dendritique. Par ailleurs, sur les micrographies **(Figures 19d et 19e)**, la morphologie facettée des grains est typique. Elle indique que ceux-ci résultent de la cristallisation primaire d'une phase céramique (Fe_2B). Dans les espaces intergranulaires apparaissent les vestiges d'une structure très fine correspondant probablement à une structure eutectique anormale α-Fe(Cr)+Fe_2B. Il convient de remarquer que toutes nos micrographies révèlent les morphologies de cristallisation de phases céramiques, par suite de l'attaque préférentielle de la phase métallique α-Fe(Cr) par le réactif métallographique. Notons aussi que, bien que non détectées, des phases carbures sont susceptibles d'être présentes dans les espaces intergranulaires. En effet, le carbone de l'acier peut se combiner au chrome (et au fer) durant la solidification, pour former des précipités de carbures de chrome (et/ou de carbures mixtes), de type M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ [14].

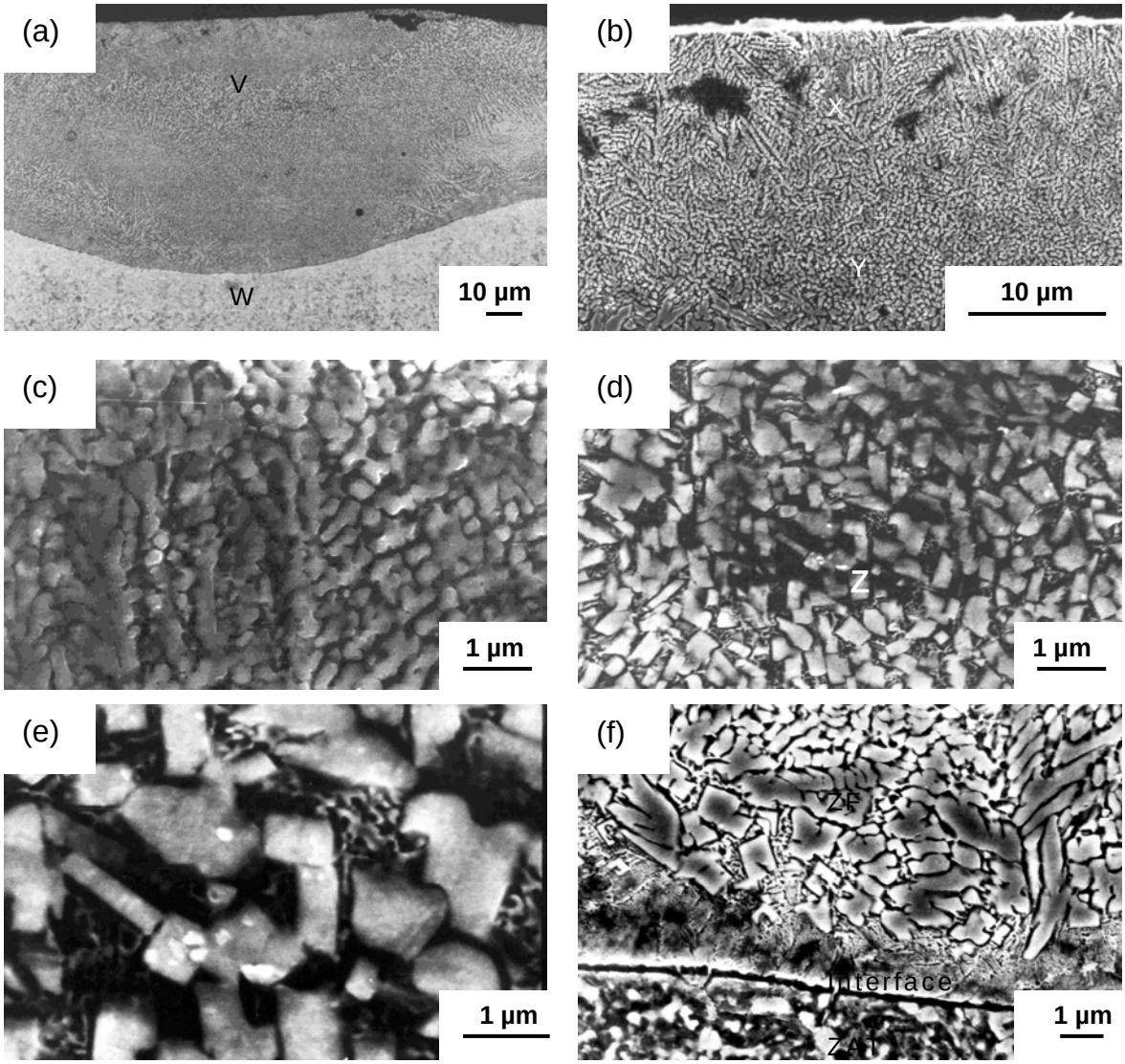


Figure 19 : Micrographies obtenues au MEB (mode électrons secondaires) sur l'échantillon B5, (a) vue générale ZF + ZAT, (b) détail de V, (c) détail de X, (d) détail de Y, (e) détail de Z, (f) détail de W.

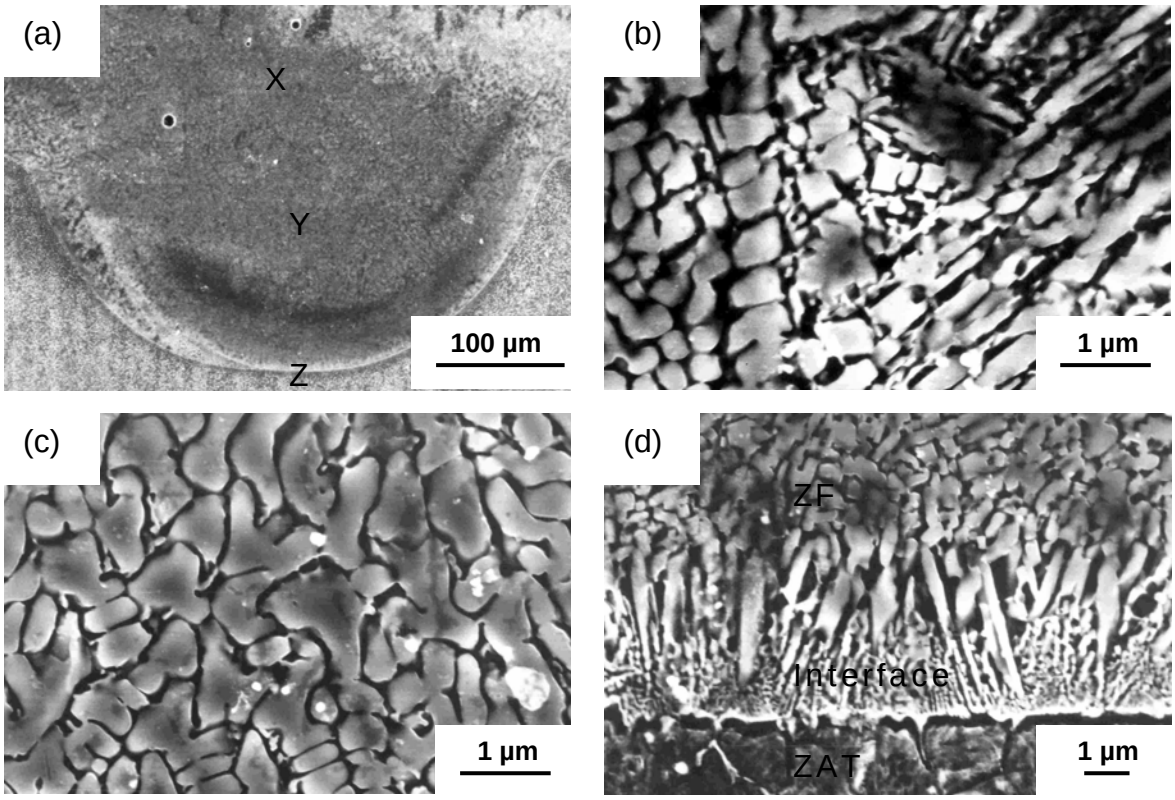


Figure 20 : Micrographies obtenues au MEB (mode électrons secondaires) sur l'échantillon B6, (a) vue générale ZF + ZAT, (b) détails de X, (c) détails de Y et (d) détails de Z.

3.2.1.2. Composition chimique

Une microanalyse faite par WDS couplée au MEB permet en plus d'apporter certaines précisions. Seul l'élément d'addition (bore) et les principaux éléments constituant l'acier de base (le fer, le chrome et le carbone) sont mentionnés dans les tableaux de concentrations atomiques. Les analyses ont été réalisées en mode balayage de surface 30×30 µm^2.

Dans le **tableau 10**, une comparaison entre la teneur atomique des substances chimiques présentes dans l'acier inoxydable X30Cr13 donnée par notre fournisseur commercial et par l'analyse de la microsonde de Castaing, est effectuée.

Elément	% B	% Fe	% Cr	% C	% N
Analyses WSD	0,9	82,2	13,5	1,9	0
Données fournisseur	0	85,8	12,7	1,4	0

Tableau 10 : Concentrations atomiques des principaux éléments chimiques de l'acier inoxydable X30Cr13 obtenues par WDS et données par le fournisseur.

On remarque que la concentration atomique de 0,9 % en bore est indiquée par la sonde WDS dans l'acier inoxydable X30Cr13. Cette présence dans la partie non traitée de l'acier inoxydable est sans doute due au polissage mécanique, susceptible d'avoir transporté du bore hors de la zone fondue.

L'analyse WDS couplée au MEB permet de tracer l'évolution de la concentration atomique en bore, en fer, en chrome et en carbone en fonction de la profondeur dans l'alliage de surface (z = 0 correspond à la surface). La **figure 21** indique la localisation des zones analysées, sur l'image obtenue au MEB de l'échantillon B7.

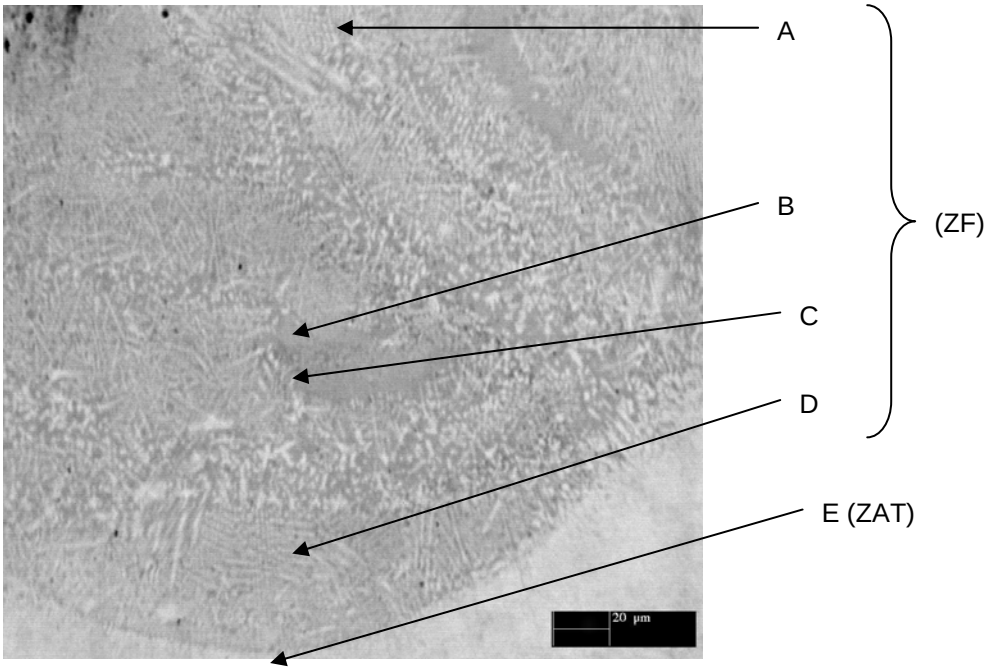


Figure 21 : Micrographie de l'échantillon B7 obtenue sur MEB couplé au spectromètre WDS. (A) à (E) indiquent la position des zones analysées en mode balayage d'une surface de 30 x 30 μm^2.

Le **tableau 11** récapitule les concentrations atomiques à diverses profondeurs de l'échantillon B7. La **figure 22** représente les profils de pourcentage atomique des éléments chimiques, en profondeur.

Position	Profondeur (µm)	%B	%Fe	%Cr	%C
A	118,9	9,3	75,8	11,8	1,8
B	237,2	11,9	73,1	12,0	1,8
C	249,4	12,3	72,7	11,9	1,7
D	315,4	9,7	74,9	12,3	1,7
E	358,9	1,2	81,8	13,5	1,9

Tableau 11 : Concentrations atomiques de l'échantillon B7 obtenues par WDS.

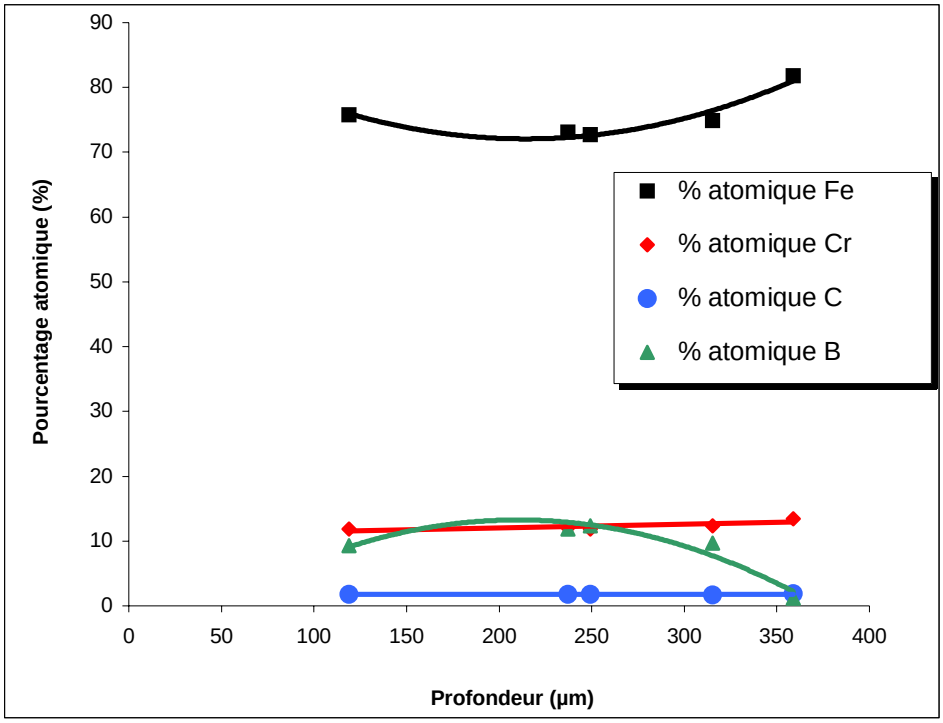


Figure 22 : Profils de concentrations atomiques du bore, du fer, du chrome et du carbone obtenus par analyses WDS sur l'échantillon B7.

Pour l'échantillon B7, la concentration atomique du bore varie peu à travers la ZF, alors que la concentration du fer est réduite de 8 % en moyenne par rapport à celle présente dans l'acier inoxydable X30Cr13 non traité. Elle varie en sens inverse de celle du bore. Ce qui indique que le bore se combine avec le fer pour donner naissance à des phases de borures de fer ce qui collabore les résultats de l'analyse par la diffraction de rayons X. Par ailleurs, la concentration atomique en chrome est aussi diminuée, de l'ordre de 1,5 %, et atteint la valeur de celle de l'acier non traité dans la zone non affectée (ZNA), soit 13,5 %. Le pourcentage en carbone reste presque inchangé dans la ZF (~ 1,8-1,9 %) et il est conforme à celui de la ZNA.

L'analyse à la microsonde WDS en mode ponctuel sur l'échantillon B7 permet d'observer des zones plus ou moins riches en éléments chimiques. Les **figures** suivantes **23** et **24** indiquent les emplacements des zones ponctuelles analysées.

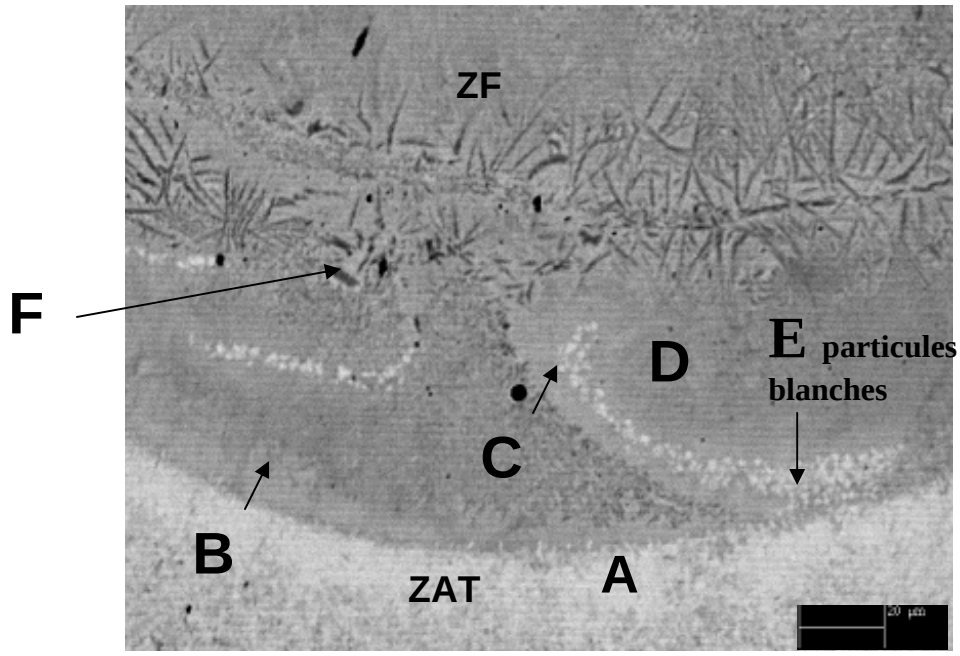


Figure 23 : Micrographie de l'échantillon B7 obtenue sur MEB couplé au spectromètre WDS. (A) à (F) indiquent la position des zones analysées en mode ponctuel.

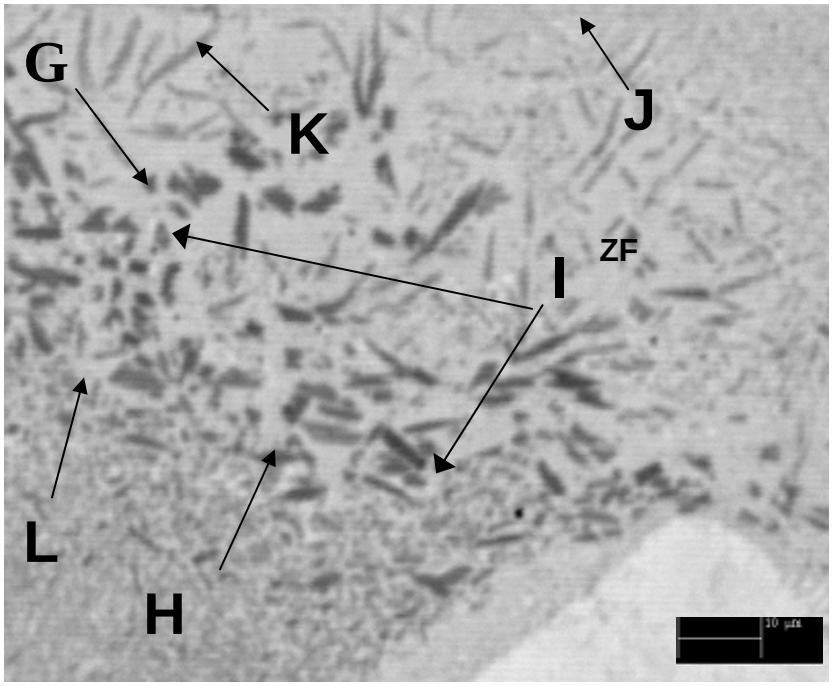


Figure 24 : Micrographie de l'échantillon B7 obtenue sur MEB couplé au spectromètre WDS. (G) à (L) indiquent la position des zones analysées en mode ponctuel.

Sur les micrographies obtenues au MEB **(Figures 23 et 24)**, des grains monocristallins de morphologie facettée (repérages F, G, H, et L) sont observés. Ces grains ont une teneur en bore de l'ordre de 32 à 36 %, équivalente à la concentration de bore dans le borure de fer Fe_2B. Les grains facettés sont attribués au borure mixte $Fe_{2-x}Cr_xB$, isomorphe de Fe_2B (même structure cristalline).

Le **tableau 12** récapitule les concentrations locales des différents éléments chimiques analysés. D'après ce tableau, il apparaît que la formation de la phase borure mixte $Fe_{2-x}Cr_xB$ est accompagnée d'un net enrichissement en chrome (repérages F, G, H et L).

Repérage	%B	%Fe	%Cr	%C
A	1,46	81,3	12,7	2,73
B	19,2	65,9	11,4	2,14
C	16,3	67,9	11,6	2,7
D	22,3	63,3	11,1	2,0
E	8,0	76,7	11,0	2,4
F	32,6	50,1	14,6	2,0
G	36,5	46,2	16,2	0,8
H	36,7	48,8	13,1	1,1
I	18,4	68,8	9,1	2,2
J	20,4	65,2	11,1	1,9
K	20,2	64,8	11,2	2,6
L	35,9	49,2	12,9	1,4

Tableau 12 : Concentrations atomiques locales de l'échantillon B7 obtenues à la microsonde WDS en mode ponctuel.

La **figure 25** indique les sites d'analyse WDS dans la zone fondue de B2 et le **tableau 13** regroupe les données numériques.

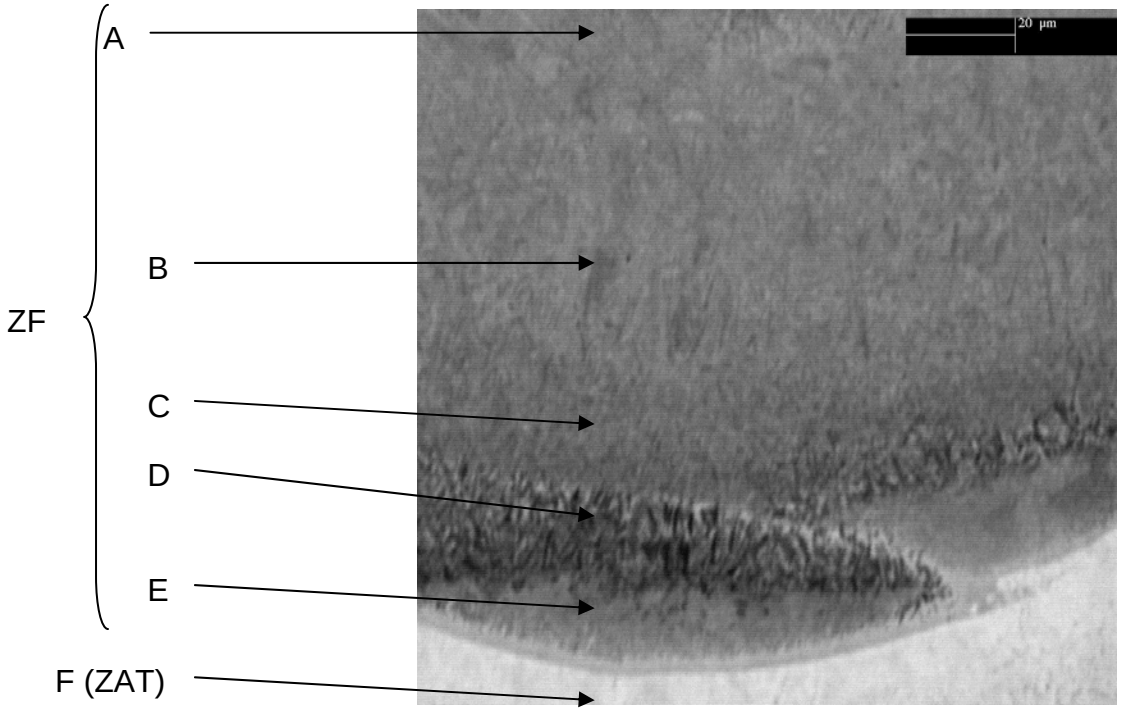


Figure 25 : Micrographie de l'échantillon B2 obtenue au MEB couplé au spectromètre WDS. (A) à (F) indiquent la position des zones analysées en mode balayage d'une surface de 30 x 30 μm^2.

Les évolutions des concentrations atomiques en bore, en fer, en chrome et en carbone de l'échantillon B2 sont semblables à celles de l'échantillon B7 **(Figure 26)**.

Position	Profondeur (µm)	%B	%Fe	%Cr	%C
A	8,1	23,0	63,6	10,5	1,7
B	52,3	24,1	62,5	10,5	1,6
C	75,2	24,6	62,2	10,4	1,6
D	93,8	26,7	60,6	9,9	1,6
E	106,6	19,8	60,2	11,0	1,7
F	118,0	2,9	80,8	12,9	1,8

Tableau 13 : Concentrations atomiques de l'échantillon B2 obtenues par analyse WDS en mode balayage.

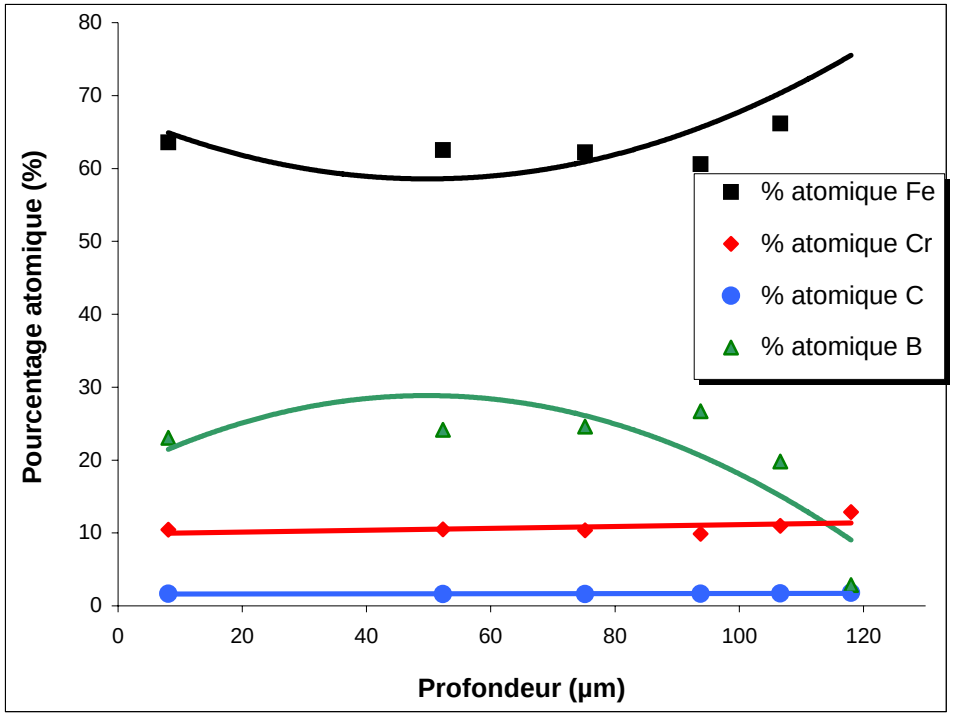


Figure 26 : Profils de concentrations atomiques du bore, du fer, du chrome et du carbone obtenus par analyses WDS sur l'échantillon B2.

3.2.2. Après fusion avec incorporation de h-BN

3.2.2.1. Microstructure

Les zones fondues de certains échantillons BN_i, tels que BN7 par exemple, révèlent après attaque métallographique une microstructure dendritique relativement uniforme **(Figure 27)**. Il s'agit de dendrites cellulaires d'orientations aléatoires. Sachant que la diffraction X détecte uniquement la présence des phases métallique α-Fe(Cr), céramique h-BN et d'un peu d'austénite résiduelle γ-Fe(Cr), la phase dendritique est donc la phase α-Fe(Cr), laquelle est largement majoritaire. Compte tenu des dimensions des espaces intergranulaires atteignant souvent plusieurs micromètres, la phase h-BN est très probablement localisée dans ces espaces, sous la forme de grains de poudre n'ayant pas fondu lors de l'irradiation laser. La majeure partie de ce nitrure de bore, h-BN, est très vraisemblablement éliminée des espaces interdendritiques situés dans le plan de coupe lors de l'attaque métallographique, si bien qu'il n'est pas décelable sur les micrographies.

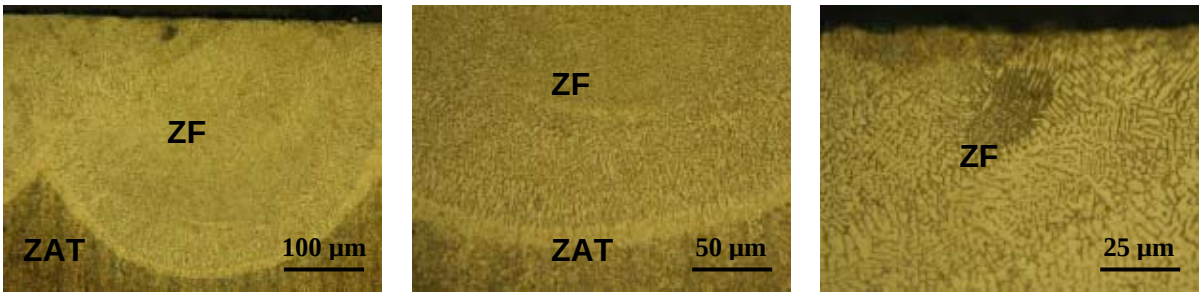


Figure 27 : Micrographies optiques de l'échantillon BN7.

Pour d'autres échantillons BN_i, par exemple BN10, la microstructure dendritique de la zone fondue est moins uniforme et comporte des dendrites de la phase α-Fe(Cr) de morphologie colonnaire et de diverses tailles, la longueur de la branche primaire pouvant atteindre 50 µm, voire davantage **(Figure 28)**. Cette branche étant orientée perpendiculairement au front de solidification, elle est donc perpendiculaire à l'interface ZF-ZAT, quand elle est située à sa proximité. Enfin, quelles que soient les conditions d'irradiation laser utilisées, la zone fondue des échantillons BN_i ne comporte ni porosité, ni fissuration.

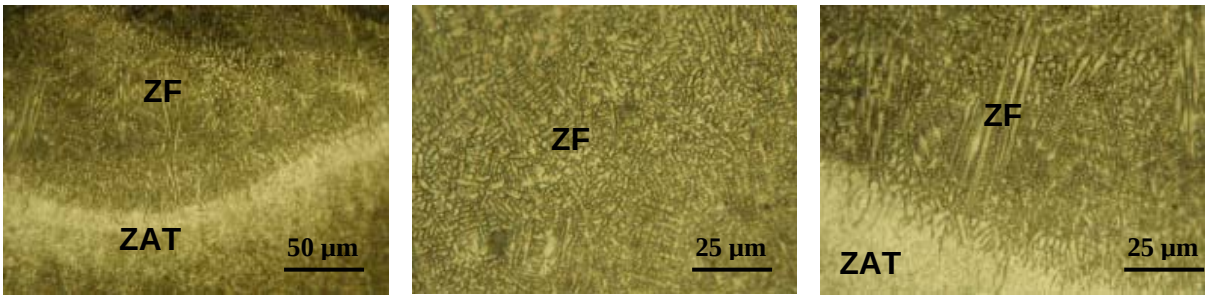


Figure 28 : Micrographies optiques de l'échantillon BN10.

3.2.2.2. Composition chimique

La microanalyse X au moyen d'une microsonde électronique couplée à un spectromètre WDS est utilisée, afin de suivre l'évolution des concentrations des éléments constitutifs de la zone fondue, selon la profondeur : fer, chrome, carbone, bore et azote.

Dans la zone fondue de l'échantillon BN9 **(Figure 29)**, la distribution en profondeur des éléments Fe, Cr et C est assez uniforme **(Tableau 14 et Figure 30)**. Il en est de même pour la concentration du bore dont la valeur moyenne est de l'ordre de

4,8 %. Contrairement à toute attente, la présence d 'azote n'est pas détectée, alors que cet élément est étroitement associé au bore, sous la forme du composé nitrure de bore h-BN, dont la présence en quantité non négligeable est détectée par la diffraction X. Dans ces conditions, la concentration atomique d'azote devrait être identique à celle de bore. Précisons toutefois que la profondeur de pénétration des rayons X correspond aux vingt premiers micromètres de la ZF. Par conséquent, le diagramme de diffraction X obtenu n'est pas strictement représentatif de la ZF considérée dans sa globalité. De plus, il s'est avéré qu'il n'a pas été possible d'analyser seulement la poudre de nitrure de bore hexagonal.

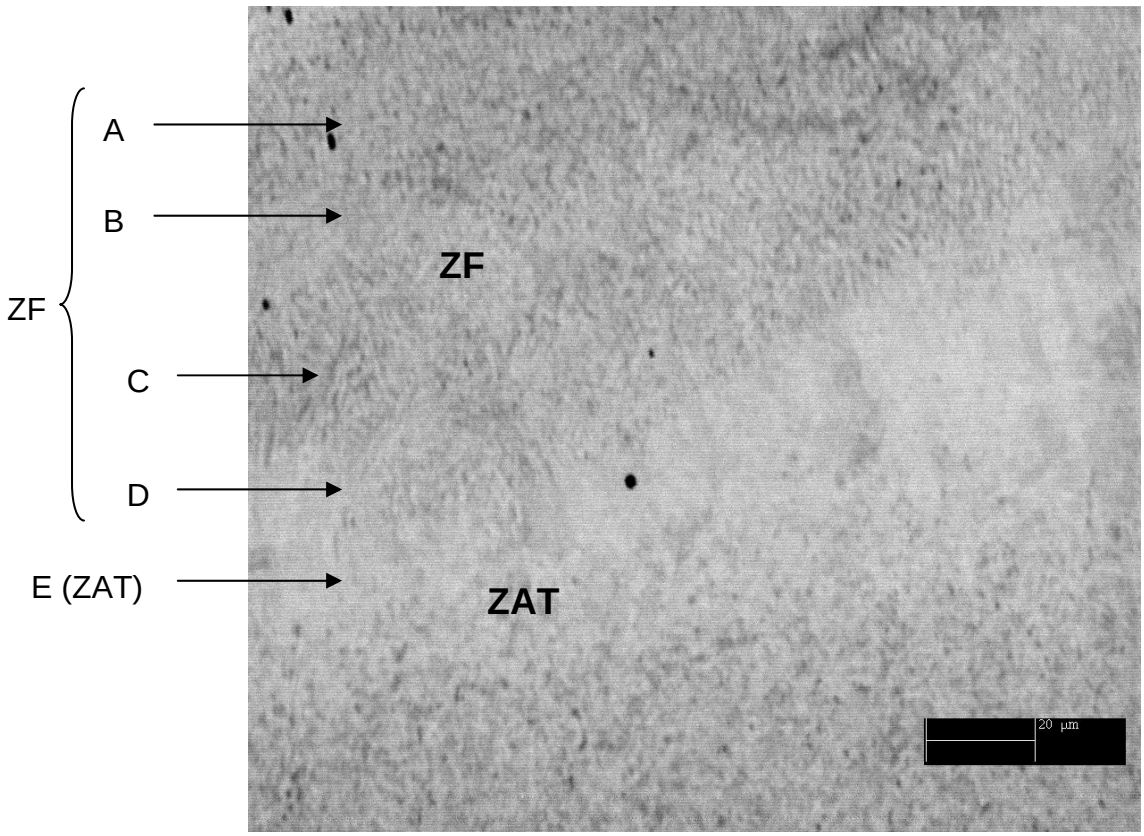


Figure 29 : Micrographie de l'échantillon BN9 obtenue sur MEB couplée au spectromètre WDS. (A) à (E) indiquent la position des zones analysées en mode balayage d'une surface de 30 x 30 μm^2.

Position	Profondeur (µm)	% B	% Fe	% Cr	% C	% N
A	63,3	4,7	78,9	13,0	1,9	0
B	83,3	5,6	78,0	13,0	1,9	0
C	114,4	4,2	78,9	13,4	1,8	0
D	136,6	4,5	79,4	12,7	1,9	0
E	163,3	1,0	82,1	13,4	1,9	0

Tableau 14 : Concentrations atomiques de l'échantillon BN9 obtenues par analyse WDS en mode balayage.

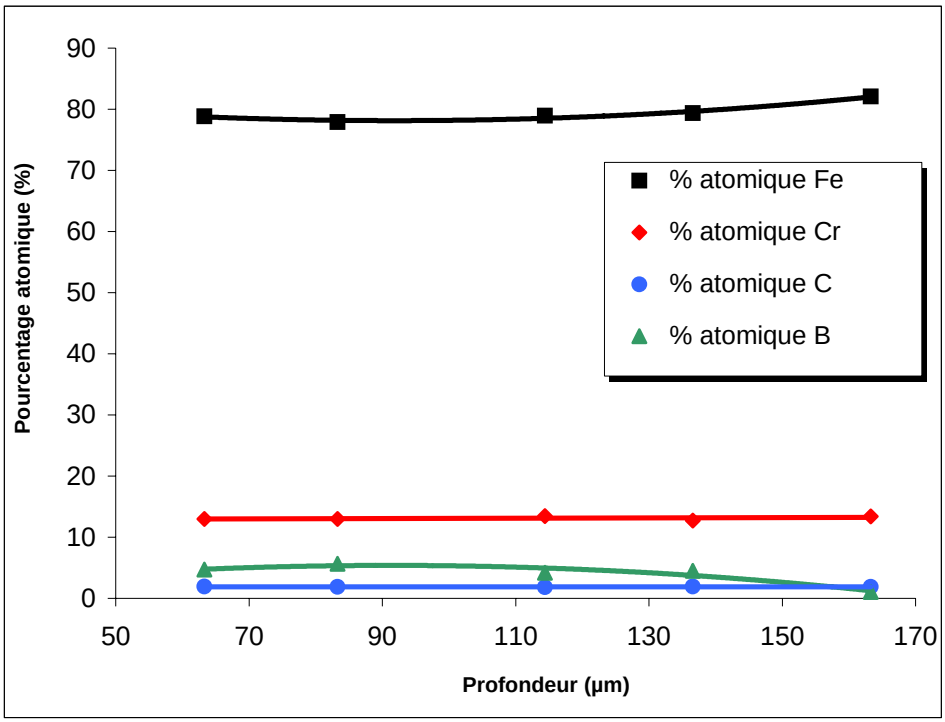


Figure 30 : Profils de concentrations atomiques du bore, du fer, du chrome et du carbone obtenus par analyses WDS sur l'échantillon BN9.

Les résultats relatifs à la zone fondue de l'échantillon BN12 **(Figure 31)** sont semblables **(Tableau 15 et Figure 32)** à ceux de l'échantillon BN9 décrits plus hauts. Toutefois, la concentration atomique moyenne du bore, soit 7,8 %, est sensiblement plus élevée que dans BN9, soit 4,8 %.

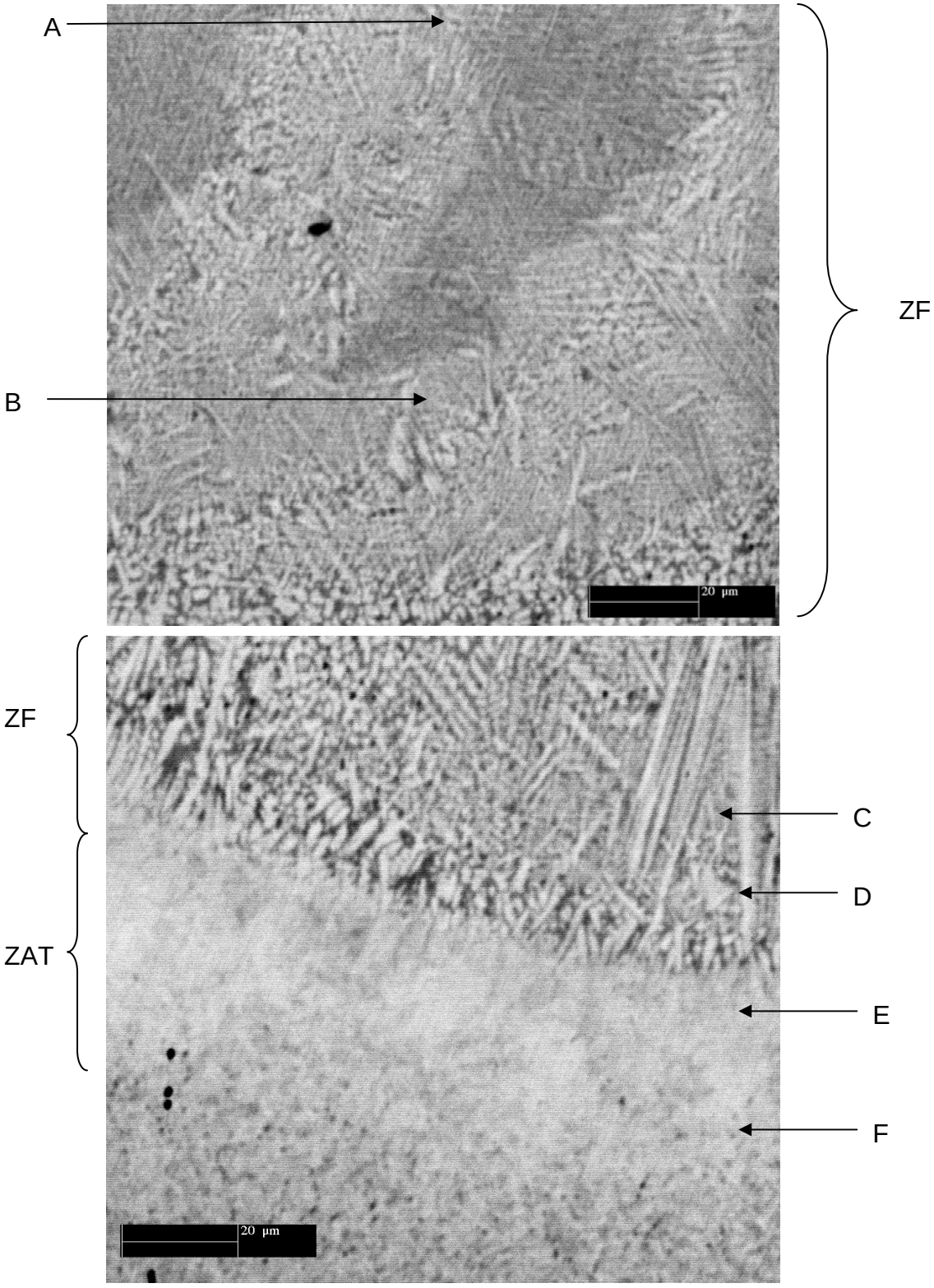


Figure 31 : Micrographies de l'échantillon BN12 obtenues au MEB couplé au spectromètre WDS. (A) à (F) indiquent la position des zones analysées en mode balayage d'une surface de 30 x 30 μm^2.

Position	Profondeur (µm)	% B	% Fe	% Cr	% C	% N
A	60,0	7,2	77,3	12,1	1,8	0
B	125,0	7,2	77,7	11,9	1,8	0
C	196,3	7,7	77,1	12,1	1,9	0
D	209,3	9,0	75,5	12,2	1,8	0
E	230,2	1,0	82,2	13,3	1,9	0
F	245,9	1,1	82,4	13,1	1,9	0

Tableau 15 : Concentrations atomiques de l'échantillon BN12 obtenues par analyse WDS en mode balayage.

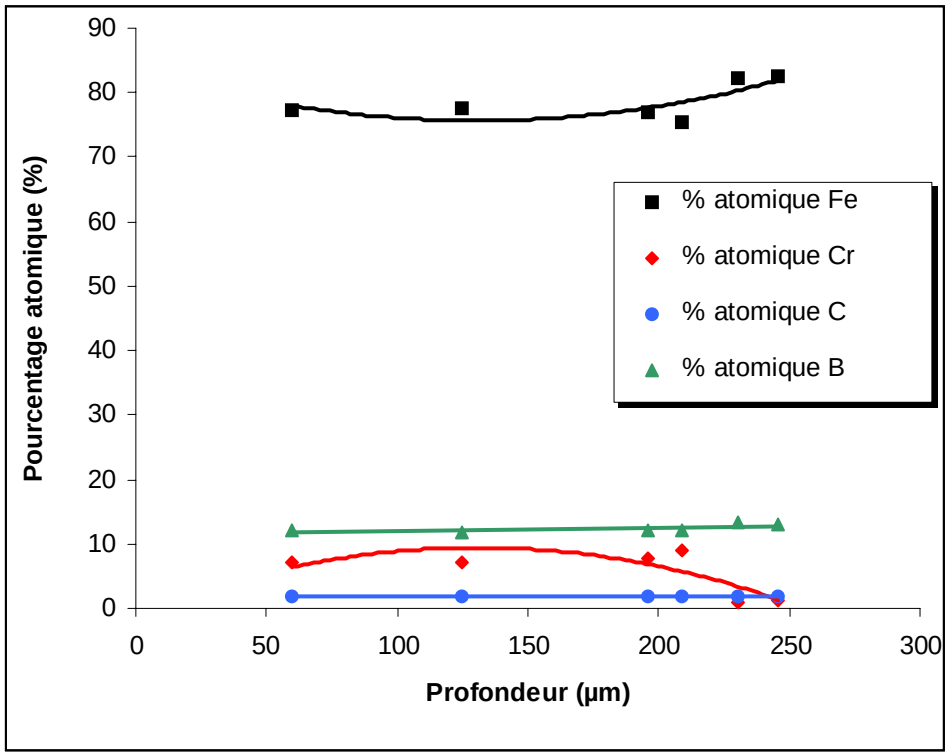


Figure 32 : Profils de concentrations atomiques du bore, du fer, du chrome et du carbone obtenus par analyses WDS sur l'échantillon BN12.

Les micrographies **(Figure 33)**, obtenues au MEB sur l'échantillon BN11 viennent confirmer notre supposition d'une localisation intergranulaire de la phase h-BN, à l'état de grains de poudre non fondus, au sein de la matrice métallique α-Fe(Cr). On observe une microstructure dendritique très homogène de la part de la phase α-Fe(Cr), comportant des microcavités (espaces interdendritiques) ayant joué le rôle de réceptacle vis-à-vis des grains de poudre h-BN, lesquels ont été désolidarisés de la matrice métallique et éliminés lors de l'attaque métallographique **(Figures 33 (c) et (d))**.

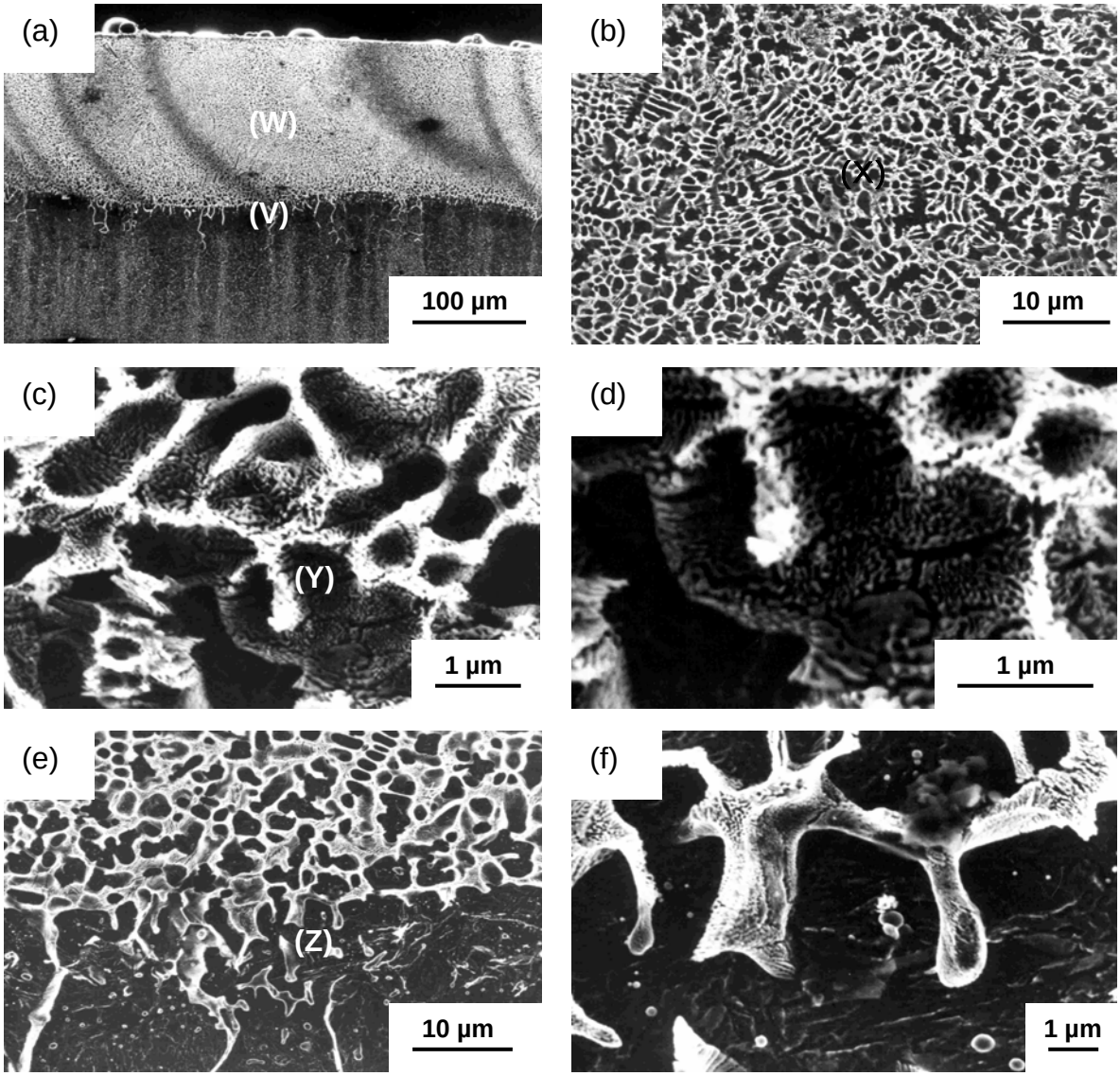


Figure 33 : Micrographies obtenues au MEB en mode électrons secondaires sur l'échantillon BN11 :(a) vue globale, (b) détails de W, (c) détails de X, (d) détails de Y, (e) détails de V, (f) détails de Z.

En outre, à proximité de l'interface avec la ZAT **(Figures 33 (e) et (f))**, des grains de morphologie lamellaires sont décelés, qui pourraient être le plus vraisemblablement, des cristaux de la phase hexagonale de nitrure de bore.

4. CONCLUSION

L'analyse de la composition chimique et de l'état structural montre que deux types de revêtements épais ont été élaborés sur acier X30Cr13 par le procédé de fusion superficielle par irradiation laser. D'une part des composites métal-céramique α-Fe(Cr)-h-BN, à partir d'un prédépôt de nitrure de bore hexagonal. D'autre part des alliages borurés polyphasés α-Fe(Cr)-Fe_2B-FeB-$Fe_{23}B_6$-Fe_3B, à partir d'un prédépôt de bore.

L'estimation préalable de la concentration atomique globale de l'élément incorporé dans le revêtement (zone fondue), fondée sur le bilan de matière effectué par gravimétrie, s'est rarement révélée satisfaisante en raison de pertes de masse importantes par projection et/ou vaporisation, engendrées par l'irradiation. Les phases constitutives ont été ensuite été identifiées par diffraction des rayons X et la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction de celles-ci a été déterminée à cette occasion. Sur les coupes métallographiques transversales des revêtements, deux types d'investigations ont été effectuées. D'une part des analyses à la microsonde électronique, afin d'acquérir les profils de répartition dans l'épaisseur, des éléments constitutifs des revêtements. Leur répartition s'avère relativement homogène dans l'ensemble. D'autre part des observations microscopiques des structures de solidification caractéristiques : front plan, dendrites cellulaires ou colonnaires, cristaux facettés.

Par la suite, il s'avèrera utile d'envisager la simulation des effets thermiques de l'irradiation laser, dans les conditions employées pour élaborer nos revêtements. Avec l'intention de mieux comprendre les processus d'incorporation du matériau d'apport et de fusion/solidification **(voir Partie 3)**. Puis, en dernière Partie, nous entreprendrons la caractérisation systématique des principales propriétés mécaniques (élastoplasticité) et du comportement tribologique des revêtements composites et borurés, élaborés par fusion laser.

5. REFERENCES

[1] **Andrew Wozniewski**, Surf. Coat. Techn., 43-44 (1990), p.848-858.

[2] **A. Levesque, A. Bouteville, H. de Baynast**, J. Phys. IV France 12 (2002), Pr4-69.

[3] **Srikanth Sankaranarayanan, Aravinda Kar**, J. Phys. D : Appl. Phys, 32 (1999), p. 777-784

[4] **B. Medres, L. Shepeleva, G. Ryk**, J. Laser Application, 11 (1999), p. 216-219.

[5] **M. Tayal, K. Mukherjee**, J. Mater. Sci., 29 (1994), p.5699-5702.

[6] **P. Gopalakrishnan, P. Shankar**, Scripta Mater., 44 (2001), p. 707-712.

[7] **A. Frenk, W. Kurz**,« Laser de puissance et traitements des matériaux », Chap. 10, p. 195-216, éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991),.

[8] **G. Shafirstien et M. Bamberger**, Surf. Coat. Techn., 45 (1991), p. 417-423.

[9] **C. T. Kwok, F. T. Cheng, H. C. Man**, Mater. Sc. Engineering, A 290 (2000), p. 55-73.

[10] **P. A. Molian et W. E**. Wood, Mater. Sc. Engineering, 62 (1984), p. 271-277.

[11] **H. S. Peiser, H. P. Rooksby, A. J. C. Wilson**, “X-ray diffraction polycristallin materials”, Chap. 17, p. 409-480, éd. Institute of Physics (1960).

[12] **H. P. Klug, L. E. Alexander**, “X-ray diffraction procedures for polycristallin and amorphous materials”, Chap. 9, p. 491-538, éd. John Wiley & Sons (1967).

[13] **K. Sridhar, M.B. Deshmutkh**, J. Thermal Spray Technology, 9(3) (2000), p.377-388.

[14] **Q. Li, T. C. Lei, Y. B. Ouyang**, Mater. Sc. Techn., 15 (1999), p. 323-327.

[15] **F. Marasescu, F. Hlawka, A. Cornet**, Revue de Métallurgie, Février 2002, p. 135-144.

[16] **M. A Anjos, R. Vilar, W. M. Steen**, Surf. Coat. Techn., 70 (1995), 235-242.

[17] **S. Sen, I. Ozbek, U. Sen**, Surf. Coat. Techn., 135 (2001), p. 173-177.

[18] **W. Xiabao, L. Yong, Y. Songlan**, Surf. Coat. Techn., 137 (2001), p. 209-216.

[19] **M. Tayal et K. Mukherjee**, J. Mater. Sci., 29 (1994), p. 5699-5702.

CHAPITRE 1
CARACTERISATION OPTIQUE DU FAISCEAU

La connaissance précise des caractéristiques optiques du faisceau laser employé est absolument indispensable à la maîtrise du traitement de surface par irradiation. Le faisceau laser Nd-YAG utilisé est caractérisé par, la position du plan de focalisation, le diamètre dans ce plan, la répartition de son flux d'énergie dans un plan normal à l'axe optique et sa divergence. Parmi les méthodes expérimentales permettant la détermination de ces différentes caractéristiques, nous avons choisi la méthode des diaphragmes et celle de l'impact sur papier photographique.

1. IMPACT SUR PAPIER PHOTOGRAPHIQUE

La position du plan de focalisation est localisée par la méthode du papier photographique insolé. Cette feuille de papier noire est placée à différentes distances, D, de la sortie de l'optique du laser et irradiée par une impulsion unique. Les essais sont effectués avec des impulsions de durée, τ, de 3 millisecondes, et des valeurs d'énergies, E, croissantes de 1, 3 et 6 Joules **(Figure 1)**.

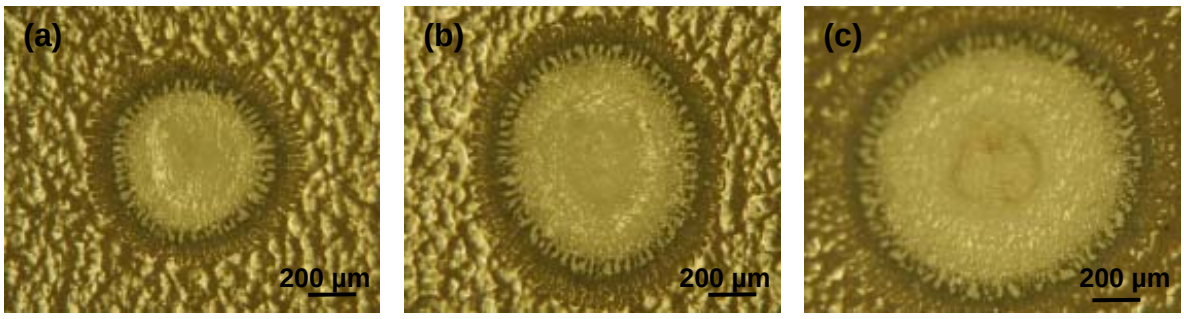


Figure 1 : Impacts laser sur papier photographique
à différentes énergies d'impulsion : (a) 1 J, (b) 3 J et (c) 6 J.

Le diamètre des zones d'impact laser est mesuré dans deux directions orthogonales (diamètres d_1 et d_2) **(Tableau 1 et Figure 2)**.

	E = 1 J		E = 3 J		E = 6 J	
D (mm)	d_1 (mm)	d_2 (mm)	d_1 (mm)	d_2 (mm)	d_1 (mm)	d_2 (mm)
80	3,1	2,9	3,4	4,3	4,0	4,6
70	1,9	1,9	2,2	2,4	2,4	2,9
65	1,5	1,6	1,7	1,8	2,1	2,1
64	1,1	1,5	2,0	1,7	1,9	1,9
63	1,4	1,5	1,7	1,7	1,8	2,0
62	1,3	1,5	1,6	1,8	2,0	1,9
61	1,2	1,2	1,7	1,7	2,1	1,9
60	1,0	1,0	1,7	1,7	1,9	2,2
59	1,4	1,2	1,7	1,7	2,1	1,9
58	1,4	1,5	1,9	1,9	2,2	2,0
57	1,5	1,4	1,8	2,0	2,0	2,4
55	1,5	1,6	1,8	2,1	2,2	2,4
50	1,9	2,2	2,4	2,8	2,8	3,2
40	3,1	2,9	3,4	4,3	4,6	4,6

Tableau 1 : Diamètre de la marque induite par l'irradiation sur papier photographique en fonction de la distance entre la feuille de papier et la sortie de l'optique du laser.

Les courbes de la **figure 2** nous renseignent sur la position du plan de focalisation du faisceau laser Nd-YAG pulsé.

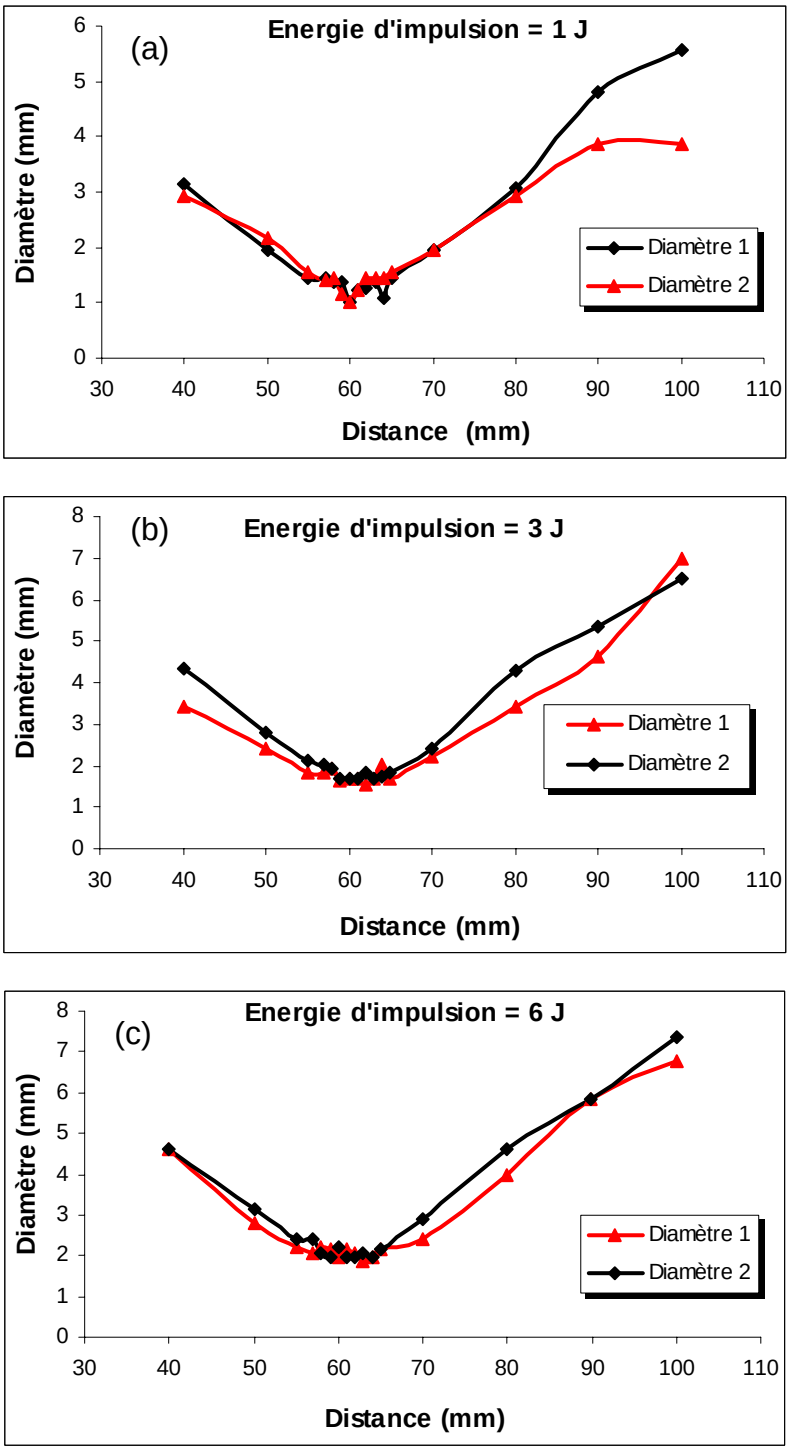


Figure 2 : Diamètres d'impacts dans deux directions orthogonales, en fonction de la distance entre la sortie du faisceau et le point d'impact sur papier photographique, avec une énergie d'impulsion : (a) de 1 J, (b) de 3 J et (c) de 6 J.

La position du plan de focalisation se situe autour de 60 mm. On remarque la symétrie du faisceau par rapport au plan de focalisation. Les diamètres d'impacts du

faisceau laser, donnent les couples de mêmes valeurs de part et d'autre de ce plan. Ainsi, par exemple avec une énergie d'impulsion de 1 J et pour les distances 70 et 50 mm, le diamètre est le même, soit 1,9 mm. La moyenne des distances, D_{moy}, correspond à l'abscisse du plan de symétrie, donc du plan de focalisation, soit 60 mm. Les couples de distances D_c correspondant à un même diamètre d'impact sont reportés dans le **tableau 2**, ainsi que les valeurs déduites, D_{moy}, de l'abscisse du plan focal, pour les trois énergies d'impulsion.

E = 1 J		E = 3 J		E = 6 J	
D_C (mm)	D_{moy} (mm)	D_C (mm)	D_{moy} (mm)	D_C (mm)	D_{moy} (mm)
80-40	60	80-40	60	80-40	60
70-50	60	65-62	64	65-61	63
65-55	60	65-61	63,5	64-60	62
64-58	61	65-60	63	64-59	61,5
63-59	61	63-61	62,5	63-58	60,5
63-58	60,5	63-60	61,5	62-61	61,5
62-58	60	63-59	61	X	X

Tableau 2 : Valeurs de la distance D_{moy} entre l'optique de sortie du faisceau laser (lentille condensatrice) et le plan focal.

Dans nos mesures, il y a 20 couples et donc 20 mesures de la position du plan de focalisation. Nous pouvons considérer ces 20 mesures comme une expérience de répétabilité. Le résultat est alors la valeur moyenne de nos 20 mesures et l'incertitude-type associée est égale à l'écart-type de ces 20 mesures divisé par $\sqrt{20}$.

La position du plan de focalisation est à 61,3 mm de la sortie de l'optique du laser avec un écart-type de 0,3 mm. Supposant que la distribution statistique des résultats autour de la valeur moyenne suit une loi normale, on peut donner un intervalle de confiance à 95 %. C'est-à-dire qu'il y a 95 % de chance que le point de focalisation soit situé à une distance de la sortie du laser comprise entre 60,7 et 61,9 µm.

Au moyen de cette méthode, on ne cherche pas à évaluer le diamètre du faisceau, mais à déterminer la position du plan de focalisation faisant fonction de plan de symétrie vis-à-vis de la géométrie du faisceau laser. En effet, dans le plan de focalisation, la forte concentration d'énergie, associée à la conduction de la chaleur dans le papier, peut conduire à des diamètres surévalués.

2. METHODE DES DIAPHRAGMES

La méthode des diaphragmes est employée pour déterminer le rayon du faisceau laser et sa divergence. En revanche, la localisation du plan focal ne se fera pas par ce moyen car les résultats antérieurs obtenus par B. Courant [1] témoignent de la dispersion des valeurs de la distance focale déterminée par cette méthode.

La distance entre l'objectif de sortie du faisceau laser et la table à commande numérique XY n'étant que de quelques centimètres, nous avons installé un dispositif de déviation du faisceau, permettant de le transmettre horizontalement.

2.1. Déviation du faisceau

La réflexion du faisceau est assurée par un miroir **(Figure 3)**.

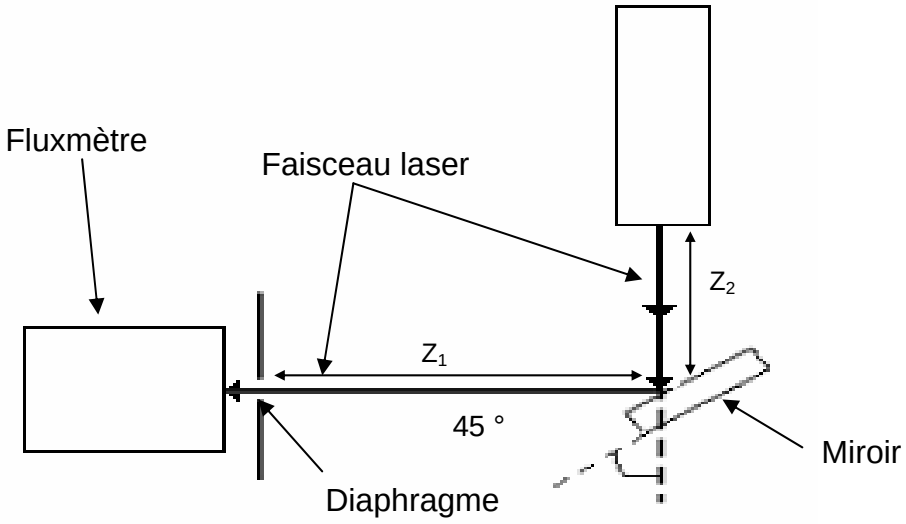


Figure 3 : Système de déviation et caractérisation du faisceau laser.

Le miroir est un matériau synthétique (UV grade synthetic silice). Ce matériau est plus réfractaire que le verre optique BK7 et son coefficient de dilatation

thermique est dix fois plus faible. Ses caractéristiques sont récapitulées dans le **tableau 3**.

Réflexivité	99,6 %
Diamètre	25 mm
Epaisseur	6 mm
Planéité de la surface	λ / 10
Parallélisme des surfaces	2 arcs minute
Seuil d'endommagement	8 J.cm^{-2} pour les impulsions de 1 ns
Polarisation pour	λ = 1,064 µm

Tableau 3 : Caractéristiques du miroir utilisé.

2.2. Caractérisation du faisceau

Une série de diaphragmes de différents diamètres est utilisée ainsi qu'un fluxmètre Ophir Nova pour la caractérisation du faisceau. Les diamètres des diaphragmes s'échelonnent entre 12 et 30 mm.

Ce jeu de diaphragmes permet de déterminer la répartition du flux d'énergie au sein du faisceau et la divergence.

D'après l'équation fondamentale de la propagation à l'extérieur de la cavité [2,3,4], l'équation pour un laser monomode est de la forme :

$$d^2 = d_0^2 + \theta^2 Z^2 \qquad (1)$$

où d : diamètre du faisceau laser à la distance Z,

d_0 : diamètre du faisceau laser dans le plan de focalisation,

θ : divergence du faisceau,

Z : distance entre le plan de focalisation et le point de mesure (fluxmètre).

Cette équation, pour un laser multimode, devient :

$$D^2 = D_0^2 + \theta^2 Z^2 \qquad (2)$$

L'origine de l'axe Z étant le point de focalisation, celle-ci est indéterminée. Il convient de prendre une origine arbitraire, située à une distance α de l'origine réelle **(Figure 4)**.

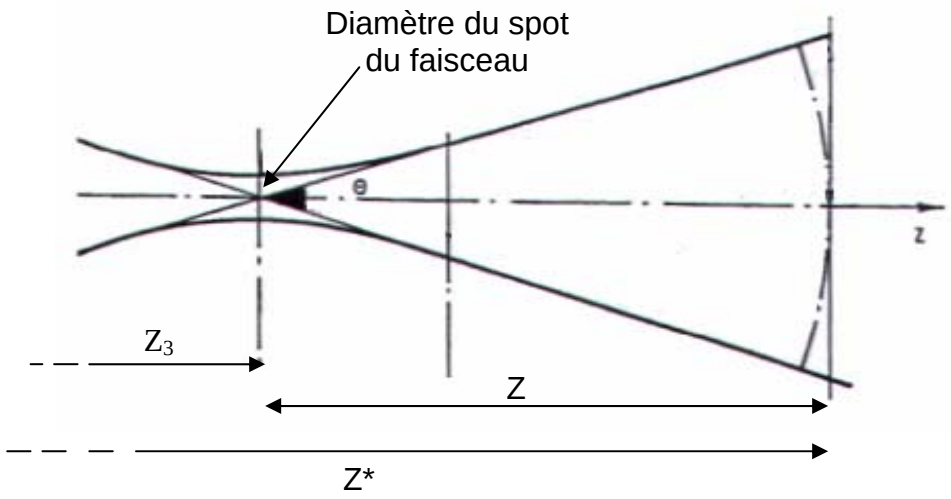


Figure 4 : Propagation du faisceau laser.

Nous obtenons alors en remplaçant Z par (Z* - Z_3) :

$$D^2 = D_0^2 + \theta^2 (Z^* - Z_3)^2 \qquad (3)$$

avec Z* : distance (Z_1 + Z_2) entre la sortie du faisceau laser et la position du fluxmètre,

Z_3 : distance du plan de focalisation par rapport à l'objectif de sortie du faisceau laser (61,3 mm).

En posant : $A = D_0^2 + \theta^2 Z_3^2$

$B = -2 Z_3 \theta^2$

$C = \theta^2$

Nous avons : $D^2 = A + BZ^* + CZ^{*2}$ (4)

$$D^2 = D_0^2 + \theta^2 Z_3^2 - 2Z_3\theta^2 Z^* + \theta^2 Z^{*2} \qquad (5)$$

On définit le diamètre du faisceau comme étant le diamètre du diaphragme, d_d, centré sur l'axe optique, transmettant une puissance, $P_{86\%}$, correspondant à 86 % de la puissance totale, P, émise par le laser **(Tableaux 4, 5 et 6)**. La puissance, P_f, transmise à travers le diaphragme est mesurée à l'aide du fluxmètre. En corrélant la puissance mesurée et le diamètre des diaphragmes, $d_{86\%}$, correspondant à la transmission de 86 % de la puissance du laser est ainsi déduit, par interpolation linéaire.

P (W)	$P_{86\ \%}$ (W)	Z* (mm)	d_d (mm)	P_f (W)	$d_{86\%}$ (mm) à $P_{86\%}$
50,3	43,3	105	12 15	34,4 48,7	13,86
		110	12 15	31,6 45,1	14,60
		115	15 20	41,2 48,8	16,38
		120	15 20	37,2 48,4	17,72
		125	15 20	33,2 46,6	18,77
		130	15 20	30,9 44,6	19,52
		135	20 25	42,3 46,7	21,14
		140	20 25	40,2 45,2	23,10
		145	20 25	37,9 44,2	24,28
		150	20 25	34,8 43,1	25,12

Tableau 4 : Résultats de l'évaluation du diamètre du faisceau laser à différents Z*, pour une puissance d'émission de 50,3 W.

P (W)	$P_{86\,\%}$ (W)	Z* (mm)	d_d (mm)	P_f (W)	$d_{86\%}$ (mm) à $P_{86\%}$
103,3	88,8	105	12 15	64,1 94,4	14,44
		110	15 20	84,9 102,1	16,13
		115	15 20	75,2 101,3	17,60
		120	15 20	68,2 98,9	18,35
		125	15 20	60,2 90,2	19,77
		130	20 25	83,7 94,9	22,28
		135	20 25	81,4 93,1	23,16
		140	20 25	75,2 89,7	24,69
		145	25 30	87,1 89,4	28,69

Tableau 5 : Résultats de l'évaluation du diamètre du faisceau laser à différents Z*, pour une puissance d'émission de 103,3 W.

P (W)	$P_{86\,\%}$ (W)	Z* (mm)	d_d (mm)	P_f (W)	$d_{86\%}$ (mm) à $P_{86\%}$
151,4	130,2 W	105	15 20	123,2 151,2	16,39
		110	15 20	114,1 150,2	17,34
		115	15 20	101,3 142,3	18,62
		120	15 20	92,2 138,5	19,19
		125	20 25	121,9 139,7	22,55
		130	20 25	119,1 135,4	23,65
		135	20 25	109,7 131,2	24,95

Tableau 6 : Résultats de l'évaluation du diamètre du faisceau laser à différents Z*, pour une puissance d'émission de 151,4 W.

A l'aide de l'équation (5) et par la méthode des moindres carrés, nous avons déterminé les différents paramètres optiques du faisceau laser. Pour chaque valeur de puissance, nous disposons de 7 à 10 couples de mesure (Z*, D). Une régression non linéaire, à l'aide du logiciel Mathématica 4, permet alors de déterminer la divergence, θ, du faisceau et son rayon, r, dans le plan de focalisation **(Tableau 7)**. Les intervalles donnés sont les intervalles de confiance à 95 %.

P (W)	50,3 W	103,3 W	151,4 W
r (mm)	$1,32 \pm 0,10$	$1,14 \pm 0,22$	$1,33 \pm 0,25$
θ (mrad)	$36,9 \pm 0,7$	$42,1 \pm 1,4$	$41,6 \pm 2,1$

Tableau 7 : Rayon dans le plan de focalisation et divergence du faisceau laser, pour différentes puissances d'émission.

Concernant la divergence, on observe que les intervalles de confiance à 95 % ne se recoupent pas. Ce qui est normal, car la divergence varie avec la puissance.

Concernant la mesure du rayon du faisceau, les intervalles de confiance à 95 % se recoupent. On peut considérer ces trois résultats comme la mesure de la même grandeur répétée trois fois. Comme le nombre de mesures est faible, on utilise la méthode de l'étendue qui présuppose une distribution gaussienne des résultats de mesures. Le résultat de la mesure correspond à la moyenne de nos trois mesures : le rayon du faisceau laser est de 1262 ± 124 µm dans le plan focal.

La **figure 5** représente l'évolution du rayon du faisceau en fonction de la distance à l'optique de sortie du faisceau. Pour que l'énergie soit condensée le plus possible, il importe que le plan de focalisation coïncide avec la surface de la pièce irradiée.

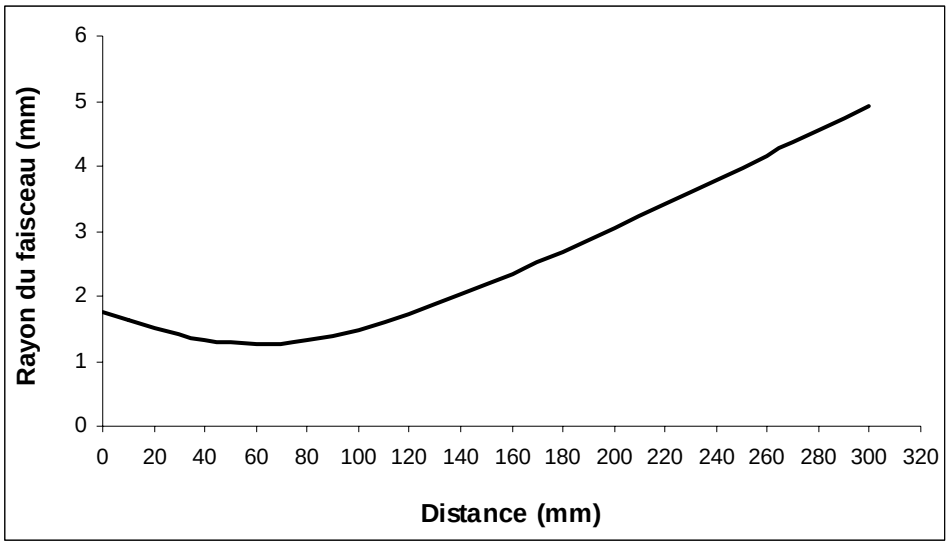


Figure 5 : Evolution du rayon du faisceau laser.

3. CONCLUSION

Un système de déviation du faisceau à l'horizontale et un jeu de diaphragmes ont été utilisés afin de caractériser le faisceau laser. Ce dispositif permet d'évaluer la divergence du faisceau, de l'ordre de 40 milliradians et de localiser le plan de focalisation, situé à 61,3 $\pm$ 0,6 mm de la sortie du télescope optique, ainsi que de déterminer le rayon du faisceau dans le plan de focalisation, soit : $r_{exp} = 1262 \pm 124$ µm.

Par ailleurs, les irradiations mono-impulsionnelles sur papier photographique ont révélé que la répartition d'énergie dans le plan focal du faisceau présente une symétrie axiale.

4. REFERENCES

[1] **B. Courant**, Thèse LPMI, ENSAM d'Angers (1998).

[2] **K. F Badawi, T. Manderscheid**, Revue Phys. Appl., 25 (1990), p.313-321.

[3] **D. Grevey, K. F Badawi, M. Paindavoine**, J. Phys. III, 1 (1991), p. 1181-1188.

[4] **K. F Badawi, H. Andrzejewski, D. Grevey**, J. Phys. III, 2 (1992), p. 1527-1546.

CHAPITRE 2

SIMULATION NUMERIQUE DES EFFETS THERMIQUES DE L'IRRADIATION LASER

La difficulté de la simulation des effets thermiques engendrés par l'irradiation au moyen d'un laser pulsé réside dans la nécessité de prendre en compte un grand nombre de phénomènes. Ceux-ci sont complexes et peuvent avoir des effets contraires, ce qui rend difficile la prévision des événements thermiques.

La simulation numérique contribue à la description et à la prévision du transfert thermique et des caractéristiques qui en résultent, telles que les champs thermiques et leur évolution temporelle. Elle s'applique à tout matériau soumis au traitement laser, dont les grandeurs thermophysiques sont connues.

La modélisation mathématique du procédé de fusion superficielle par irradiation laser pulsée et la simulation numérique qui en découle ont été mises au point par B. Courant et F. Jacquemin, au Laboratoire d'Application des Matériaux à la Mécanique (LAMM) de l'IUT de Saint-Nazaire.

1. MODELISATION DU FAISCEAU

Dans **le chapitre 1 de cette partie**, les caractéristiques du faisceau laser Nd-YAG pulsé sont déterminées, telles que sa divergence, la position de son plan de focalisation et le rayon de sa section dans ce plan. En effectuant des essais d'irradiation mono-impulsionnelle sur papier photographique avec des énergies différentes **(Figure 1)**, la distribution spatiale de la puissance du faisceau est souvent assimilée à une distribution gaussienne axisymétrique [1] et on observe trois zones concentriques correspondant à trois seuils de brûlure différents **(Figure 1)**. La zone centrale révèle (zone 1) la région du faisceau où la densité de puissance est maximale. Aux deux zones circulaires (zone 1 et 2) les plus claires correspondent deux distributions de Gauss. En effet, en défocalisant le faisceau, on observe que les zones intérieures n'ont plus le même axe de symétrie et sont donc indépendantes

l'une de l'autre. La distribution de puissance du faisceau est modélisée en se référant à la présence de ces seuils de brûlure apparus sur le papier photographique après irradiation.

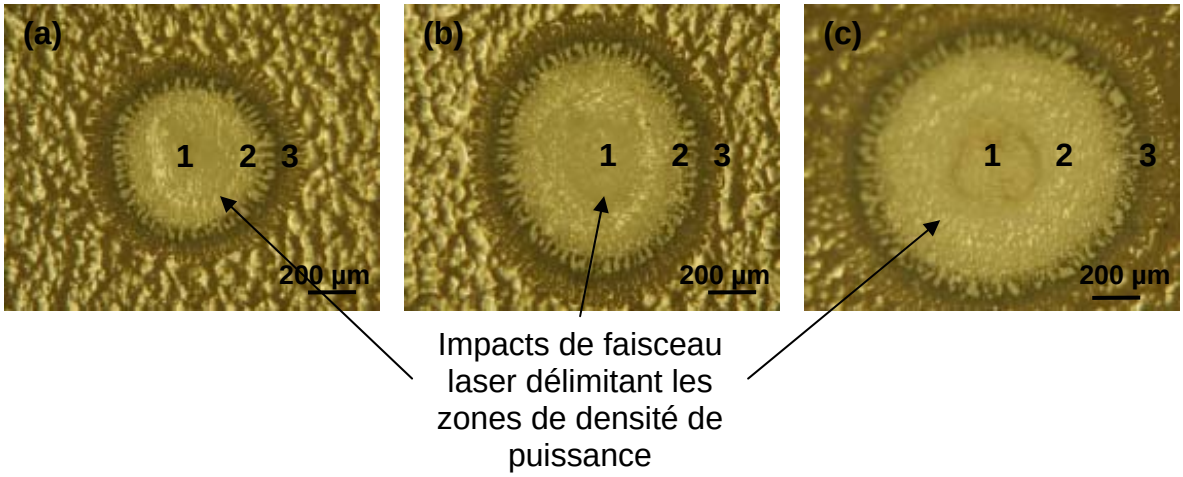


Figure 1 : Impacts laser sur papier photographique à différentes énergies : (a) 1 J, (b) 3 J et (c) 6 J.

La distribution spatiale de la puissance, D_p, selon deux gaussiennes axisymétriques, suit la loi ci-dessous, avec r la variable spatiale :

$$D_p(r) = D_{p_0}\left(P_1 \exp\left(-\frac{r^2}{r_1^2}\right) + P_2 \exp\left(-\frac{r^2}{r_2^2}\right)\right) \qquad (1)$$

où P_1 : fraction de puissance de la distribution n°1,

P_2 : fraction de puissance de la distribution n°2,

D_{p_0} : constante de normalisation homogène à une densité de puissance,

r_1 : rayon correspondant à la distribution n°1,

r_2 : rayon correspondant à la distribution n°2.

P_1 et P_2 sont liées par la relation $P_1 + P_2 = 1$. La constante de normalisation, D_{p_0}, est calculée en tenant compte du fait que pendant la durée d'une impulsion, τ, le laser délivre une énergie, E :

$$\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\tau} D_{p_0}\left(P_1 \exp\left(-\frac{r^2}{r_1^2}\right) + P_2 \exp\left(\frac{r^2}{r_2^2}\right)\right) r\, d\theta\, dr\, dt = E \qquad (2)$$

$$D_{p_0} = \frac{E}{\pi\tau\left(P_1 r_1^2 + P_2 r_2^2\right)} \qquad (3)$$

Le rayon, r_{exp}, du faisceau laser est défini usuellement comme étant le rayon de la surface circulaire normale à l'axe du faisceau, à travers laquelle est détectée 86 % de la puissance totale du faisceau. Il existe donc une relation entre P_1, P_2, r_1, r_2 et le rayon, r_{exp} , déterminée expérimentalement :

$$0{,}86 = \frac{2\pi \int_0^{r_{exp}} \int_0^{\tau} D_{p_0} r \left(P_1 \exp\left(-\frac{r^2}{r_1^2} \right) + P_2 \exp\left(-\frac{r^2}{r_2^2} \right) \right) dr\, dt}{2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\tau} D_{p_0} r \left(P_1 \exp\left(-\frac{r^2}{r_1^2} \right) + P_2 \exp\left(-\frac{r^2}{r_2^2} \right) \right) dr\, dt} \qquad (4)$$

où τ : durée d'impulsion.

En fixant P_1, P_2 et r_1, le quatrième paramètre, r_2, peut être calculé. Nous avons cherché ainsi un ensemble de solutions possibles. La comparaison, d'une part entre les courbes $\frac{D_p(r)}{D_{p_0}}$ et les impacts sur papier photographique, d'autre part entre les épaisseurs de zones fondues mesurées et simulées **(voir dans ce Chapitre, « 3. Simulation de la zone fondue »)** , permet de déterminer définitivement ces quatre paramètres, sachant que r_{exp} équivaut à 1262 µm :

- P_1 = 70 %,
- P_2 = 30 %,
- r_1 = 100 µm,
- r_2 = 906 µm.

La forme de la distribution spatiale de la puissance du faisceau laser, $\frac{D_p(r)}{D_{p_0}}$, est reproduite **(Figure 2)**.

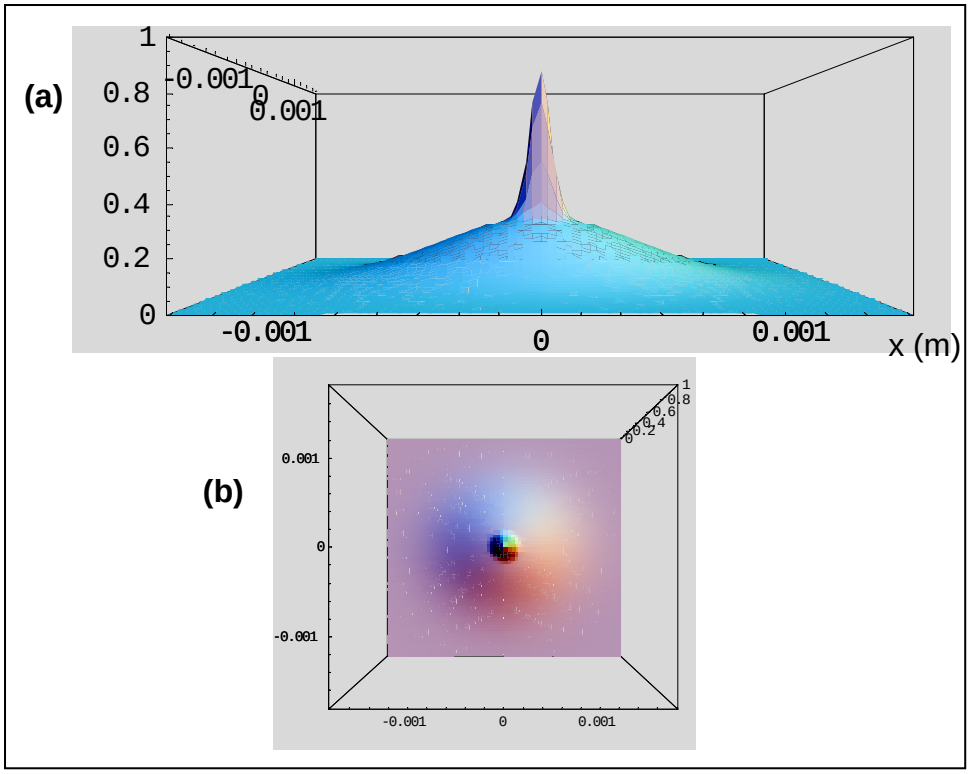


Figure 2 : Représentation de la distribution spatiale de puissance du faisceau laser Nd-YAG pulsé : (a) vue de côté et (b) vue de dessus.

2. MODELISATION DU TRANSFERT THERMIQUE

2.1. Equation de la chaleur

L'axe x est défini comme étant l'axe de balayage du faisceau et l'axe z comme l'axe normal à la surface du matériau **(Figure 3)** :

Compte tenu de la conservation de l'énergie, l'équation de la chaleur [2] a pour expression :

$$\frac{\partial \rho H(x,z)}{\partial t} = div(K\ \vec{grad}(T(x,z))) \qquad (5)$$

avec ρ : masse volumique du matériau irradié,

K : conductivité thermique,

H : enthalpie,

T : température Kelvin,

t : temps.

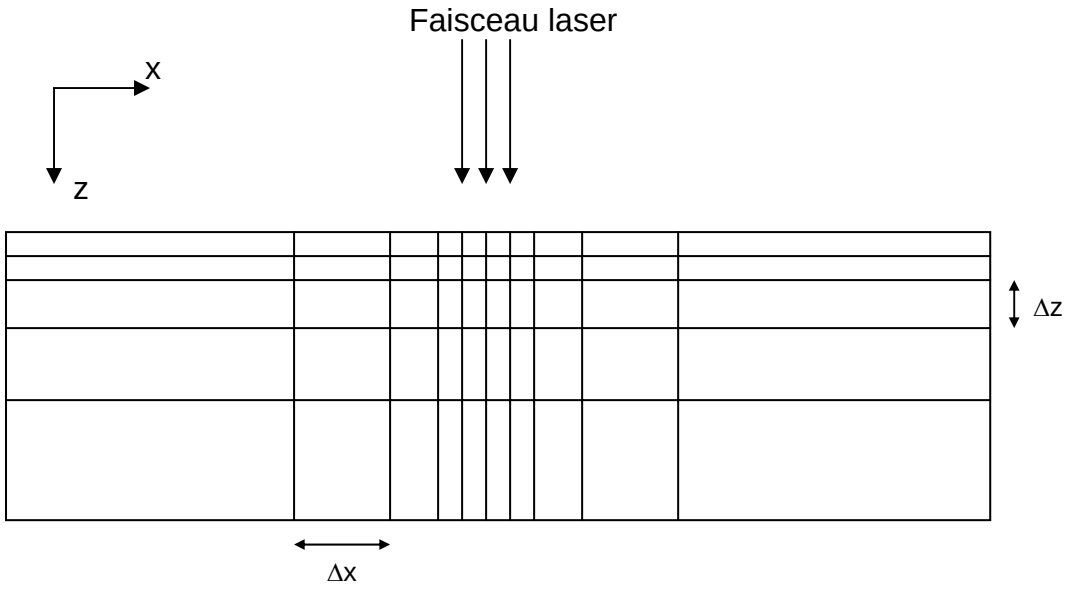


Figure 3 : Définition des axes x et z sur une vue en coupe du matériau irradié.

Comme ρ et K sont considérés indépendants de la température, il vient :

$$\frac{\partial H(x,z)}{\partial t} = \frac{K}{\rho} div(\vec{grad}(T(x,z))) \qquad (6)$$

soit :

$$\frac{\partial H(x,z)}{\partial t} = \frac{K}{\rho}\left(\frac{\partial^2 T(x,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x,z)}{\partial z^2}\right) \qquad (7)$$

$$H(x,z) = \int_{T_0}^{T} \rho C_p T dT + \rho L_m F(T) \qquad (8)$$

où L_m : Chaleur latente de fusion,

F(T) : Fraction de liquide comme une fonction de température.

En se fondant uniquement sur cette équation de transport de la chaleur par conduction, le transport par convection dans le bain de fusion n'est pas pris en compte.

2.2. Modèle numérique

Les modèles analytiques ou semi-analytiques permettent un calcul rapide des champs de température dans le matériau, mais au prix de simplifications sévères. Ainsi ne sont pas pris en compte les mouvements de convection dans le bain de fusion, les échanges thermiques avec le milieu ambiant et les variations des grandeurs thermophysiques avec la température [3,4,5].

L'équation de conservation de la chaleur rappelée précédemment ne trouve des solutions analytiques que dans les cas les plus simples. Dans la plupart des cas, il est nécessaire d'utiliser des méthodes numériques de résolution. Très souvent, il est plus avantageux d'avoir recours à une modélisation numérique. Nous avons donc mis en œuvre une simulation numérique, dont le code de calcul est fondé sur une modélisation par différences finies (MDF) [6].

La modélisation MDF consiste à discrétiser les dérivées partielles spatiales et temporelles. Pour suivre un système de coordonnées, il est procédé au maillage du matériau irradié **(Figure 3)**, en discrétisant les variables d'espace et de temps.

Afin d'optimiser la modélisation, un maillage spatial plus fin est effectué au voisinage de l'impact du faisceau laser. Par ailleurs, la simulation numérique des effets du transfert thermique est limitée à une seule passe d'irradiation laser, afin de réduire les temps de calcul.

Le terme de variation temporelle de l'enthalpie de l'équation (5) est discrétisé au temps t :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{H(i+1,\, j, k) - H(i,\, j, k)}{\Delta t} \qquad (9)$$

H(i,j,k) est donc la valeur de l'enthalpie au $i^{ème}$ pas de temps et à l'intersection de la $j^{ème}$ verticale et de la $k^{ème}$ horizontale.

Pour les dérivées partielles par rapport à x :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(i,\, j+1, k) - T(i,\, j, k)}{\Delta x} \qquad (10)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T(i,\, j-1, k) - 2T(i,\, j, k) + T(i,\, j+1, k)}{\Delta x^2} \qquad (11)$$

Et par rapport à z :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T(i, j, k+1) - T(i, j, k)}{\Delta z} \qquad (12)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{T(i, j, k-1) - 2T(i, j, k) + T(i, j, k+1)}{\Delta z^2} \qquad (13)$$

Après une discrétisation en temps du champ de température par une méthode explicite, l'équation (5) est obtenue sous ce formalisme :

$$H(i+1, j, k) = H(i, j, k) + \Delta t \ \frac{K}{\rho}\left(\frac{T(i, j-1, k) - 2T(i, j, k) + T(i, j+1, k)}{\Delta x^2} + \frac{T(i, j, k-1) - 2T(i, j, k) + T(i, j, k+1)}{\Delta z^2}\right) \qquad (14)$$

Cette équation permet de calculer en tout point du maillage l'enthalpie au temps (i + 1)Δt connaissant sa valeur au temps iΔt. En posant les conditions initiales et aux limites suivantes :

- conditions initiales :

  à t = 0, T(x,z) = T_0

  H(x,z) = 0

  avec T_0 : la température initiale.

- conditions aux limites :

  ➢ au niveau de la surface supérieure z = 0, l'échange du flux de chaleur est :

$$-K\frac{dT}{dz} = \underbrace{h_f\left(T_0 - T_S\right)}_{\text{Densité surfacique de puissance perdue par convection forcée induite par l'injection d'argon au-dessus du bain de fusion}} + \underbrace{D_{p_0}\left(P_1 \exp\left(-\left(\frac{x-\left(x_0+vt\right)}{r_1}\right)^2\right) + P_2 \exp\left(-\left(\frac{x-\left(x_0+vt\right)}{r_2}\right)^2\right)\right)\chi(t)}_{\text{Densité surfacique de puissance émise par le laser}} \qquad (15)$$

$$D_p(x) = D_{p_0}\left(P_1 \exp\left(-\left(\frac{x-(x_0+vt)}{r_1}\right)^2\right) + P_2 \exp\left(-\left(\frac{x-\left(x_0+vt\right)}{r_2}\right)^2\right)\right) \qquad (16)$$

où h_f : coefficient d'échange de chaleur par convection forcée,

v : vitesse de balayage relative au déplacement alternatif de la table selon l'axe X,

x_0 : position initiale du faisceau sur l'axe x,

$D_p(x)$: distribution spatiale de la puissance du laser.

La fonction $\chi(t)$ est introduite pour tenir compte du caractère pulsé du faisceau. Elle vaut 1 pendant chaque impulsion laser et 0 entre deux impulsions **(Figure 4)**.

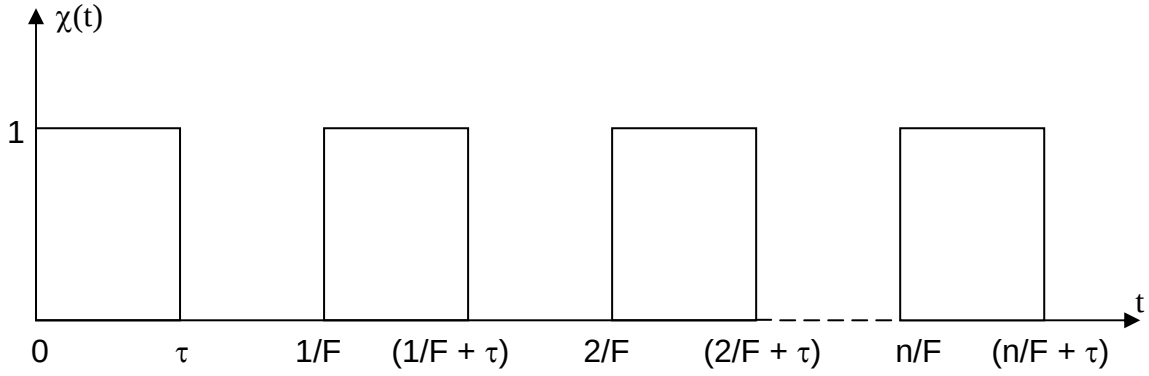


Figure 4 : Représentation du caractère pulsé $\chi(t)$ du faisceau laser.

- au niveau de la surface inférieure (z = 5 mm) : $T = T_0$,
- au niveau des côtés, l'échange du flux de chaleur s'effectue par convection libre avec l'atmosphère ambiante :

$$-K\frac{dT}{dx} = h\left(T_0 - T(x_0)\right) \qquad \text{(17) pour } x_0 = 0 \text{ mm},$$

$$K\frac{dT}{dz} = h\left(T_0 - T(x_1)\right) \qquad \text{(18) pour } x_1 = 20 \text{ mm}.$$

Toutefois, ce formalisme explicite ne peut fonctionner si une certaine condition n'est pas respectée : le critère de stabilité [5]. En effet, afin que le calcul converge vers la vraie solution, ce critère doit être vérifié. La condition à satisfaire est la suivante :

$$2\frac{K}{\rho Cp}\Delta t\left(\frac{1}{(\Delta x)^2}+\frac{1}{(\Delta z)^2}\right)\leq 1 \qquad (19)$$

où C_p : capacité calorifique spécifique.

Le critère de stabilité dépend donc des propriétés du matériau utilisé, ainsi que de la discrétisation choisie.

Nous venons d'établir l'expression permettant de calculer en tout point et à tout instant, l'enthalpie H, du matériau irradié par un faisceau d'énergie. Il est tenu compte, en outre, des chaleurs latentes des changements d'état (fusion et vaporisation), lorsque le champ de température est calculé à partir de la distribution spatiale d'enthalpie. Il est alors considéré que la température autour d'un nœud du maillage reste constante, tant que le changement d'état est incomplet, c'est-à-dire tant que la zone est biphasée.

3. SIMULATION DE LA ZONE FONDUE

3.1. Evaluation de l'épaisseur

L'épaisseur de la zone fondue (ZF) est évaluée par mesure expérimentale et par simulation numérique. Pour la première méthode, l'acier X30Cr13 revêtu de prédépôt, soit de h-BN, soit de bore, a été traité avec douze conditions d'irradiation différentes. Puis, sur chaque échantillon irradié, trois mesures d'épaisseur sont effectuées le long de l'axe y, soient Y_1, Y_2 et Y_3 **(Figure 5)**.

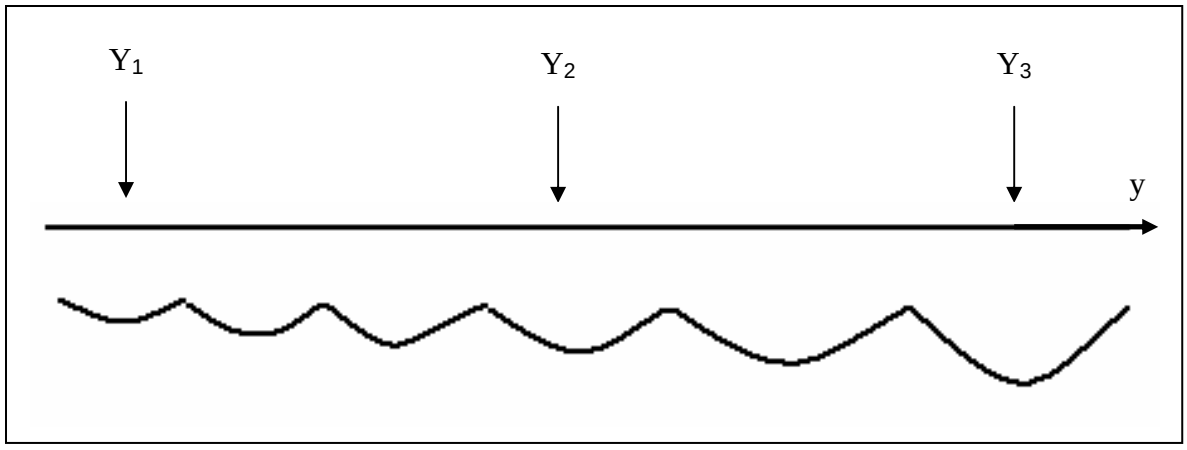


Figure 5 : Schéma indiquant la position des mesures d'épaisseur de la ZF.

Par la seconde méthode sont calculées les épaisseurs simulées théoriques de la ZF. Elles correspondent aux profondeurs maximum atteintes par le front de fusion isotherme de l'acier.

Les paramètres opératoires d'irradiation sont rappelés dans le **tableau 1**, alors que le **tableau 2** regroupe les valeurs mesurées de l'épaisseur de la zone fondue, autrement dit, celles des revêtements composites BN_i (e_{BN}) et borurés B_i (e_B) **(Annexe 3)**, ainsi que les épaisseurs de la ZF, e_{SN}, obtenues par simulation numérique.

Les épaisseurs de la ZF mesurées et simulées sont représentées graphiquement, dans l'ordre des énergies d'impulsion croissantes **(Figure 6)**.

Echantillon	E_{min} (J)	E_{max} (J)	τ (ms)	F (Hz)	V_X ($mm.s^{-1}$)
BN1, B1	1,4	1,6	3,4	145,5	21,93
BN2, B2	1,8	2,1	3,3	30,7	4,43
BN3, B3	1,8	2,1	1,6	61,3	8,88
BN4, B4	2,3	2,6	7,9	62,8	6,00
BN5, B5	2,8	3,2	22,5	22,0	2,30
BN6, B6	3,4	3,9	10,0	40,0	3,80
BN7, B7	4,0	4,5	12,0	40,0	3,80
BN8, B8	5,1	5,8	22,5	22,0	2,30
BN9, B9	5,1	5,8	12,0	41,6	6,26
BN10, B10	6,5	7,4	11,4	8,7	1,27
BN11, B11	9,1	10,4	20,6	24,3	3,65
BN12, B12	11,2	12,7	19,6	5,1	0,74

Tableau 1 : Paramètres opératoires d'irradiation laser.

E_{min} et E_{max} délimitent la fourchette sur l'énergie d'impulsion mesurée avec un fluxmètre externe.

Numéro d'échantillon	e_{BN} (µm)	e_B (µm)	e_{SN} (µm)
1	182 ± 14	258 ± 45	120 ± 10
2	113 ± 5	124 ± 11	90 ± 10
3	103 ± 4	122 ± 11	130 ± 10
4	228 ± 22	230 ± 10	230 ± 40
5	152 ± 13	150 ± 8	15 ± 15
6	260 ± 36	337 ± 18	318 ± 27
7	293 ± 48	338 ± 19	428 ± 22
8	373 ± 13	308 ± 17	308 ± 37
9	173 ± 17	174 ± 24	575 ± 25
10	220 ± 5	215 ± 7	225 ± 5
11	243 ± 10	513 ± 43	800 ± 0
12	232 ± 10	281 ± 5	295 ± 5

Tableau 2 : Epaisseurs de la ZF simulées (e_{SN}) et mesurées, dans le cas des revêtements composites (e_{BN}) et dans le cas des revêtements borurés (e_B).

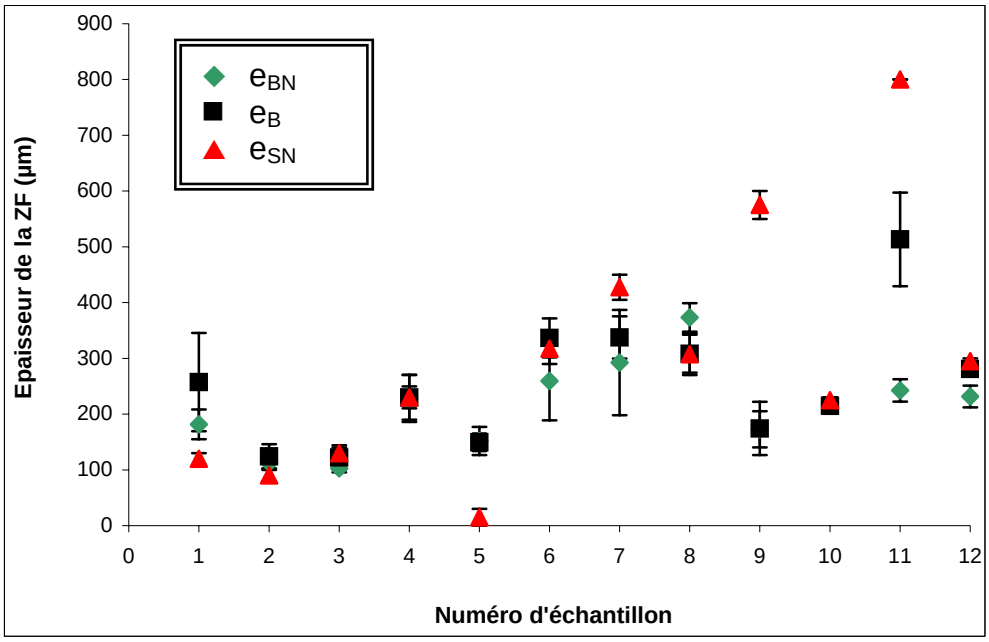


Figure 6 : Comparaison des épaisseurs de la ZF mesurées (e_{BN} et e_B) et simulées (e_{SN}).

La concordance est assez correcte entre la simulation et l'expérience, en prenant dans les calculs le coefficient d'absorption 0,65 pour les deux types de

traitements. Les résultats expérimentaux montrent que l'épaisseur de la zone fondue n'est pas systématiquement plus importante pour l'un ou l'autre type de traitement (revêtements borurés ou composites). Nous simulons donc la fusion superficielle indépendamment du matériau d'apport. Les intervalles de confiance à 95 % ne se recoupent pas mais sont proches pour les traitements 1 et 7. En revanche, ils se recoupent pour les traitements 2, 3, 4, 6, 8, 10 et 12. On note une divergence importante entre les épaisseurs mesurées et les épaisseurs simulées, pour les traitements 5, 9 et 11.

Le matériau d'apport a vraisemblablement une influence importante sur l'absorption du rayonnement laser et sur l'intensité des mouvements de convection dans le bain de fusion.

3.2. Avancement du front de fusion-solidification

La simulation numérique de l'évolution de l'épaisseur de la ZF en fonction du temps, au cours d'une succession de 21 impulsions, permet de formuler les remarques suivantes au vu des micrographies des coupes métallographiques sur les échantillons correspondants. Trois modes d'avancement du front de fusion-solidification sont observés **(Tableau 3)** :

- soit l'avancement du front de fusion pendant chaque impulsion est suivi d'une solidification complète avant l'impulsion suivante,
- soit l'avancement du front de fusion pendant chaque impulsion est suivi d'une solidification partielle avant l'impulsion,
- ou bien l'avancement du front de fusion est permanent, sans début de solidification avant la prochaine impulsion.

Dans ce dernier cas, le traitement se rapproche de celui effectué avec un faisceau laser continu. Pour les conditions de traitement n°9 et 11, l'écart est très important entre expérience et simulation. Comparativement aux autres conditions de traitement, nos simulations montrent, cependant, que dans le cas de ces deux conditions de traitement, l'énergie emmagasinée dans la zone fondue est plus importante. Les mouvements de convection sont donc plus intenses et persistent d'autant plus longtemps qu'il n'y a pas de resolidification entre les impulsions

successives. L'écart important noté ici, provient très vraisemblablement du fait que la contribution des mouvements de convection au transport de la chaleur n'est pas pris en compte dans notre modélisation MDF [7]. De plus, les phénomènes de convection (courants de Marangoni) contribuent à étendre, à élargir la largeur et réduire la profondeur du bain de fusion.

Pour les conditions d'irradiation n°5, on n'a pas pu fournir des explications rationnelles sur l'écart de l'épaisseur de la zone fondue obtenue par mesure et par simulation.

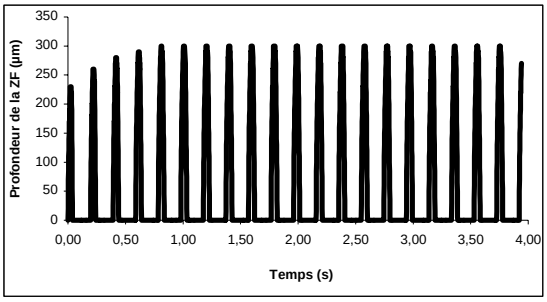
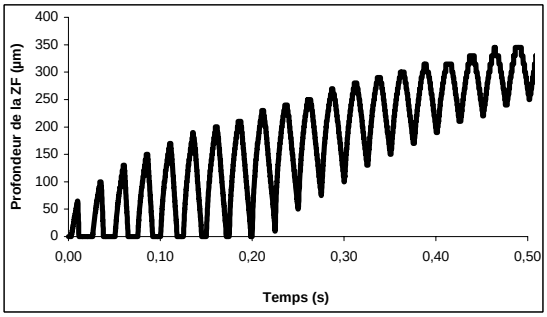
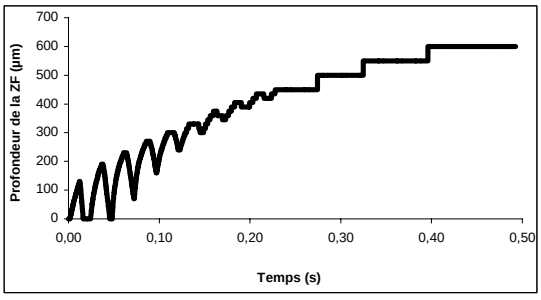
Numéro de traitement	Courbe typique d'évolution de la ZF
2, 3, 5, 10 et 12	
1, 4, 6, 7 et 8	
9 et 11	

Tableau 3 : Evolution de l'avancement du front de fusion-solidification pour les différentes conditions d'irradiation laser pulsée.

3.3. Champ thermique des régions liquide et solide

La **figure 7** donne un aperçu du champ thermique dans le cas des conditions de traitement n°6, à deux instants différents.

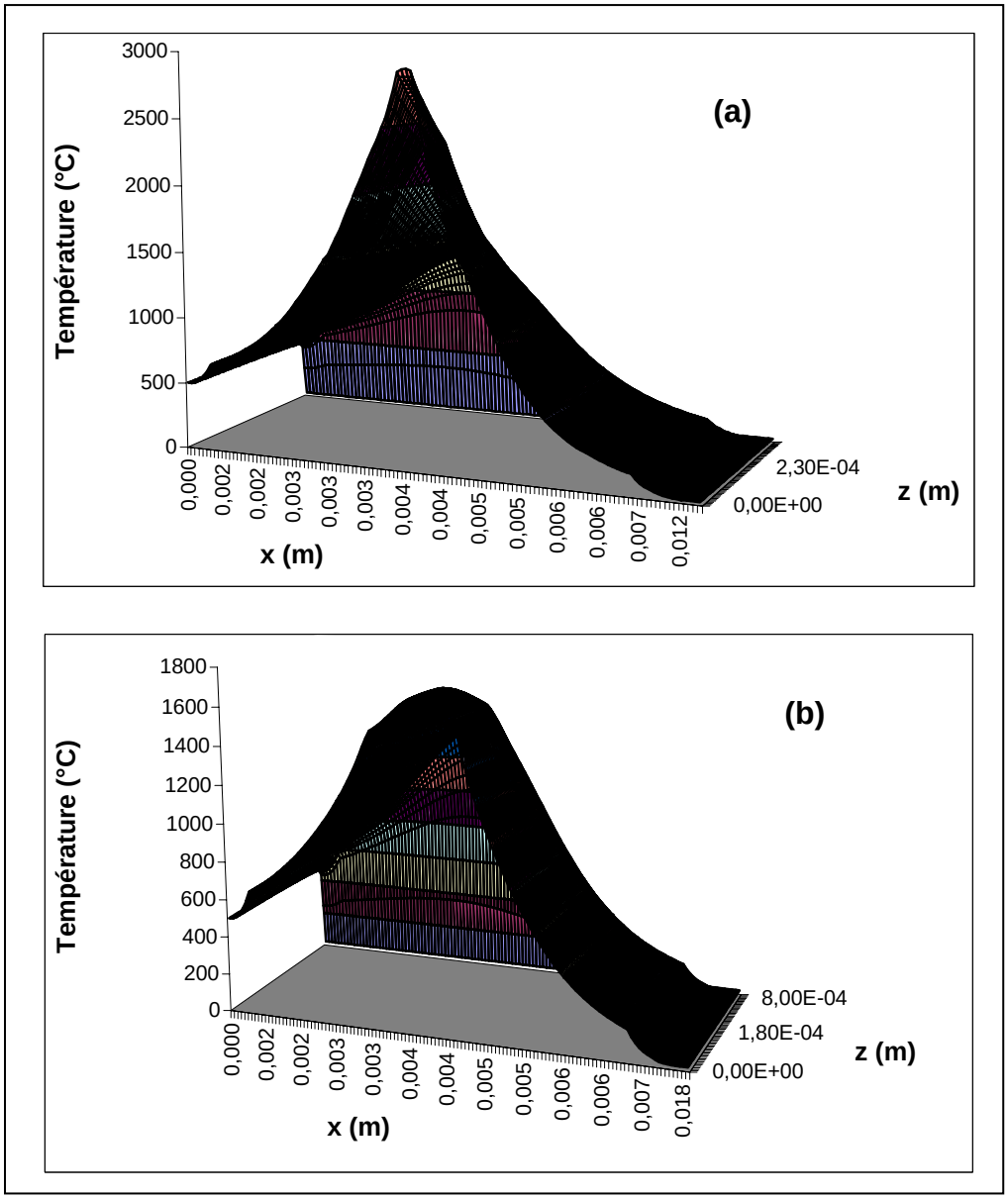


Figure 7 : Distributions spatiales de la température selon x et z, dans le cas des conditions d'irradiation n°6, à deux instants différents : (a) début de la 21ème impulsion (t = 0,50 s) et (b) fin de la 21ème impulsion (t = 0,51).

La simulation de l'évolution temporelle de la température en un point proche de la surface (5 µm) a également été effectuée **(Tableau 4)**. Dans le cas des conditions de traitements n°9 et 11, et uniquement pour eux, on observe une

température constante résultant du changement d'état liquide-vapeur. Une partie de l'acier est donc vaporisée et l'énergie nécessaire à la vaporisation est donc éliminée avec la vapeur. Or, ne connaissant pas la cinétique de la vaporisation, notre modélisation est effectuée comme si cette énergie est restituée au bain fondu. Cela peut également expliquer les différences relevées, entre épaisseur simulée de zone fondue et épaisseur observée expérimentalement.

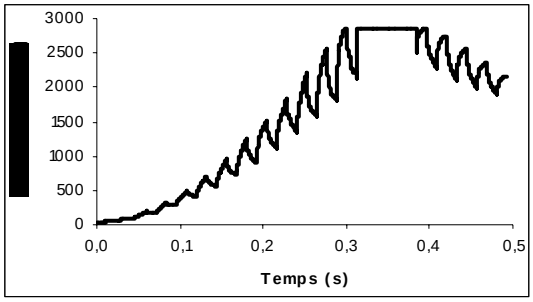
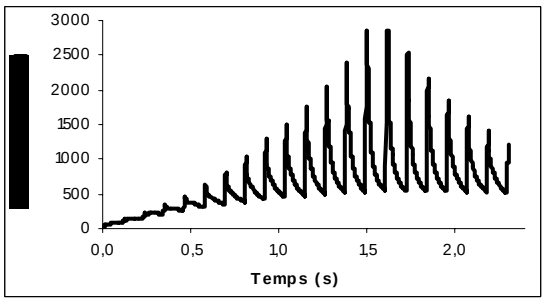
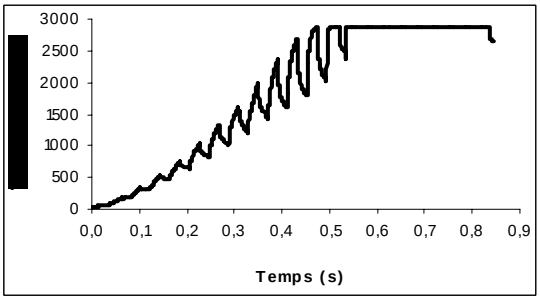
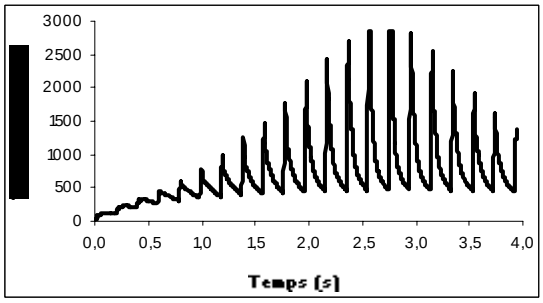
Numéro de traitement	Courbe d'évolution de la température de la ZF
9	
10	
11	
12	

Tableau 4 : Evolution de la température
de la zone fondue pendant l'irradiation laser pulsée.

Pour les conditions d'irradiations n°10 et 12, on observe les variations de température les plus grandes et les plus rapides. Cela pourrait expliquer l'incorporation très incomplète de la poudre de bore ou de nitrure de bore hexagonal, par suite de la détente de l'air emprisonné entre les grains de poudre et de la perte de matière qui en résulte, par projection de la poudre sur les côtés.

4. CONCLUSION

Il est indispensable de modéliser la distribution spatiale de puissance du faisceau laser et de la prendre en compte dans la simulation numérique du transfert thermique induit par l'irradiation laser. Les simulations effectuées au LAMM étaient fondées sur une modélisation numérique, par la méthode des différences finies.

L'évolution temporelle des champs thermiques dans le matériau et de la température proche de la surface, ainsi que l'avancement du front de fusion/solidification ont été simulés numériquement pour tous les traitements, jusqu'à la 21ème impulsion de la première passe, en injectant dans les calculs deux valeurs, l'une minimale et l'autre maximale, pour l'énergie d'impulsion. En ce qui concerne l'épaisseur de la zone fondue, la concordance des épaisseurs mesurées et simulées est satisfaisante dans 75 % des cas. Dans les autres cas, nous avons tenté de rechercher les raisons conduisant à un écart important entre simulation et expérience. La simulation de l'évolution temporelle de la position de l'interface solide-liquide au cours du traitement met en évidence trois modes d'avancement du front de fusion-solidification. La simulation de l'évolution de la température en un point situé à 5 µm de la surface prévoit la vaporisation d'une partie de l'acier irradié, pour les conditions d'irradiation n°9 et 11 et des variations très brusques de température pour les conditions d'irradiation n°10 et 12. Ainsi sont expliqués, d'une part, les écarts entre résultats expérimentaux et résultats des simulations pour les conditions d'irradiation n°9 et 11, d'autre part, l'incorporation incomplète de la matière d'apport pulvérulente, dans le cas des conditions d'irradiation n°10 et 12.

5. REFERENCES

[1] **D. Radaj**, Heat Effect Welding, Chap. 2 p. 19-124, éd. Spring-Verlag (1992).

[2] **J. Com-Nougé, E. Kerrand, B. Galland, M. Barral**, 4ème colloque international sur le soudage et la fusion par faisceau d'électrons et laser, 26-30 (1988), p.581-588.

[3] **B. Courant, J. J. Hantzpergue, S. Benayoun**, J. Phys. D : Applied Phys., 34 (2001), p. 1-10.

[4] **Z.H. Shen, S.Y. Zhang, J. Lu, X.W. Ni**, Optics and Laser Technology, 33 (2001), p. 533-537.

[5] **H.R. Shercliff, M.F. Ashby**, Metallurgical Transactions A, 22A (1991), p. 2459-2466.

[6] **X.Z. Jin, L.J. Li**, Optics and Laser Technology, 35 (2003), p. 5-12.

[7] **D. Morvan, F.D. Cipriani, D. Dufresne**, « Laser de Puissance et Traitements des Matériaux », Chap. 24, p. 556-567, éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

CHAPITRE 1

ESSAIS DE NANOINDENTATION, COMPORTEMENT ELASTOPLASTIQUE

Dans **le chapitre 2 de la partie 2**, les surfaces traitées ont été analysées du point de vue chimique et structural. Maintenant, la question est de savoir dans quelle mesure les modifications de la composition chimique et de la microstructure dans la zone fondue influencent les propriétés mécaniques. La fusion avec apport de matière entraîne couramment des changements importants des propriétés mécaniques, telles que la dureté, la ténacité, la résistance à la traction, à la fatigue.

Dans ce chapitre, seront déterminés à l'aide de l'essai de nanoindentation, la dureté et le module d'élasticité des alliages (zones fondues) élaborés sur l'acier inoxydable X30Cr13.

1. PRESENTATION DE LA NANOINDENTATION

La nanoindentation est une technique permettant l'évaluation de la dureté et du module d'élasticité d'un matériau par l'enfoncement d'une pointe. Cela demande des appareils très sensibles et précis et la mesure par nanoindentation nécessite d'appliquer et de contrôler des charges aussi faibles que quelques dizaines de micro-Newtons (µN) [1]. L'avantage de l'instrument de nanoindentation est sa capacité à mesurer avec une résolution nanométrique, la profondeur de pénétration allant jusqu'à quelques micromètres. Les indentations, à cette échelle, permettent d'évaluer les propriétés mécaniques des films minces, sans qu'elles soient influencées par le substrat. La dureté, H, et le module d'élasticité, E, sont en effet déduits de l'analyse des courbes charge-déplacement (P-h) **(Figure 1)** en se référant aux équations suivantes [2] :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \qquad (1)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A}} \qquad (2)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\upsilon^2)}{E} + \frac{(1-\upsilon_i^2)}{E_i} \qquad (3)$$

où P_{max} la charge maximale d'indentation, h le déplacement de la pointe ou de l'indenteur, A l'aire du contact projeté, S (dP/dh) est la raideur de contact, ν le coefficient de Poisson du matériau indenté et E_r son module d'élasticité réduit, compte tenu du fait que la rigidité de l'indenteur n'est pas infinie. E_i et ν_i sont respectivement le module d'élasticité (E_i = 1017 GPa) et le coefficient de Poisson (ν_i = 0,07) de l'indenteur.

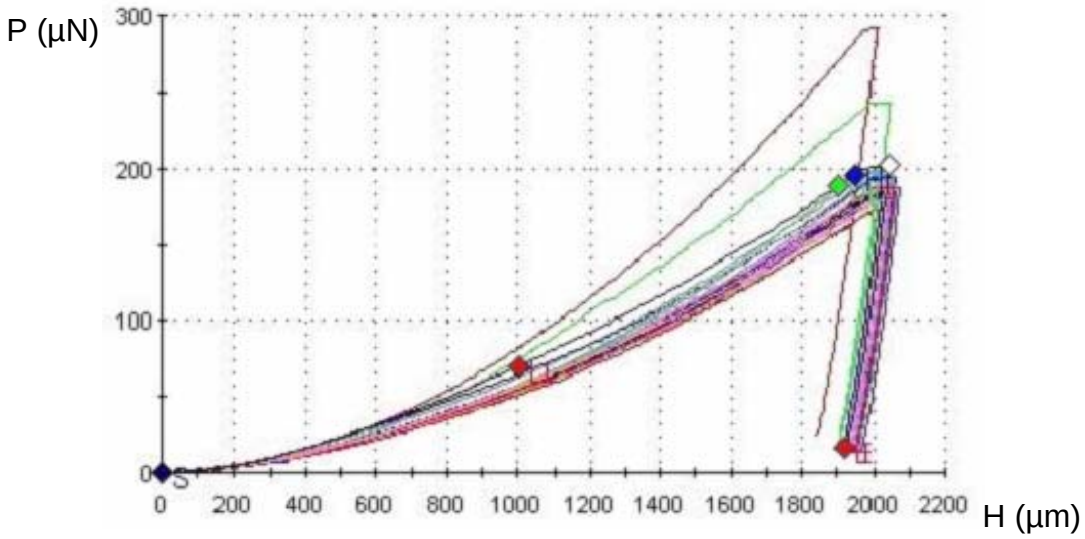


Figure 1 : Exemple de courbes charge-décharge typiques sur un acier E24.

Nous utilisons la méthode de mesure de raideur en continu CSM (continuous stiffness mesurement) pour accéder à la raideur de contact S. Cette méthode est détaillée dans les Réfs. [3,4]. L'instrument est calibré en employant un étalon de silice refondue. Le taux de dérive est préréglé à < 0,05 $nm.s^{-1}$ avant chaque indentation. Toutes les courbes de charge-déplacement utilisées pour déterminer la dureté et le module d'Young sont corrigées en considérant la dérive thermique. Le logiciel de l'instrument comprend les codes nécessaires au calcul de ces grandeurs. Une table X-Y à commande numérique est employée pour positionner avec précision l'indenteur, la distance de l'indenteur au microscope optique étant calibrée. Les

essais de nanoindentation sont effectués au moyen d'un nanoindenteur MTS NanoXP^{TM} équipé d'une pointe Berkovich en diamant, de forme pyramidale à base triangulaire **(Figure 2)**. Un pas de 20 µm et un enfoncement de 1 µm entre les empreintes d'indentation est choisi pour minimiser l'interaction des zones déformées plastiquement, induites par les indentations adjacentes **(Figure 3)**. La dureté et le module d'élasticité sont déterminés à partir de la courbe de déchargement. La courbe de chargement est caractéristique de la réponse élastoplastique du matériau. En allégeant graduellement la charge (phase de déchargement), il se produit que le déplacement, ayant lieu lors du retrait de l'indenteur, est en première approximation, accommodé élastiquement par le matériau. Cela permet d'évaluer le module élastique et la dureté.

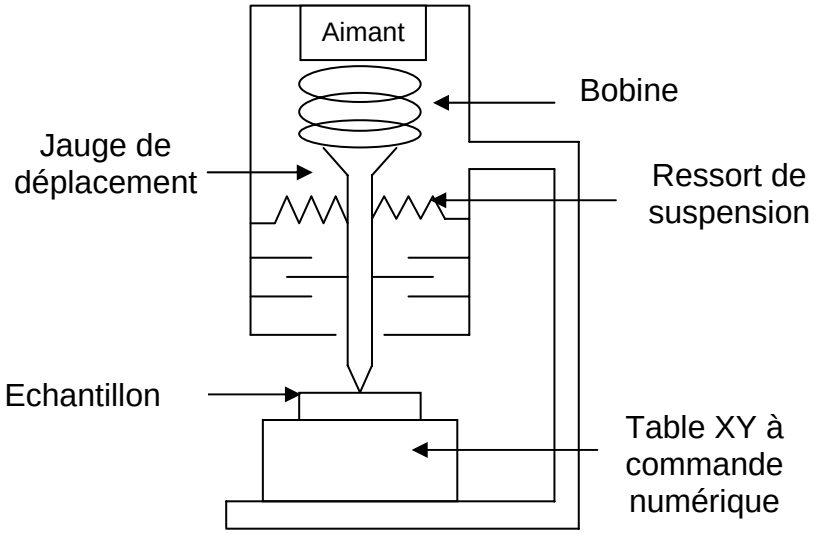


Figure 2 : Schéma du système de nanoindentation.

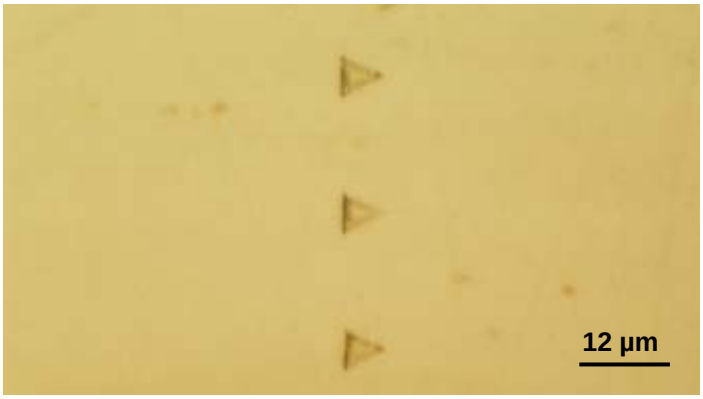


Figure 3 : Empreintes du nanoindenteur de type Berkovich.

La pointe choisie est en diamant, d'une part pour ses propriétés mécaniques exceptionnelles et d'autre part pour son caractère hydrophobe, limitant les effets potentiels d'un ménisque d'eau sur la mesure. La pointe est de type Berkovich, car la géométrie pyramidale aux trois faces limite les défauts de pointe en comparaison avec la géométrie Vickers à quatre faces.

Les techniques d'indentation ou de microindentation classiques, utilisant la mesure des dimensions latérales de l'empreinte laissée par l'indentation sous une charge donnée, ne permettent pas l'évaluation précise de la dureté d'une couche mince. En effet les phénomènes de retour élastique entraînent généralement une sous-estimation des dimensions de l'empreinte et donc une surestimation de la dureté du matériau [5].

Il existe aussi des méthodes acoustiques donnant accès aux propriétés élastiques des matériaux par la mesure de la célérité du son [6]. Si la fréquence est suffisamment élevée, l'épaisseur analysée sera assez mince pour permettre une mesure concernant seulement le film mince. La difficulté majeure réside dans la connaissance de la densité du matériau, nécessaire pour la détermination du module d'élasticité et du coefficient de Poisson.

2. PROFILS DE DURETE

2.1. Après fusion et boruration superficielles de l'acier

Une série de nanoindentations a été effectuée sur la coupe métallographique de chaque échantillon B_i ayant subi une boruration superficielle par fusion laser.

Les **figures 4** et **5** représentent les profils de dureté en fonction de la profondeur. La dureté fluctue peu dans la zone fondue. En effet, l'élément d'apport, le bore, a une teneur presque constante dans toute l'épaisseur de la zone fondue, ainsi que cela a été observé par microanalyse WDS **(Partie 2, Chap. 2)**.

Ces profils de dureté se décomposent en trois régions. La zone fondue est la région la plus dure et peut atteindre une dureté de 18 GPa (Echantillon B8). Ensuite, la dureté diminue brutalement dans la région d'interface entre la zone fondue et la zone affectée thermiquement. Cette transition est relativement abrupte, du fait que le bore n'a pas diffusé dans la partie n'ayant pas fondu. Dans la zone affectée

thermiquement, la dureté diminue graduellement de 8 ou 6 à 4 GPa. La dureté reste inchangée en profondeur dans la zone non affectée, la valeur de 4 GPa étant celle de l'acier non traité.

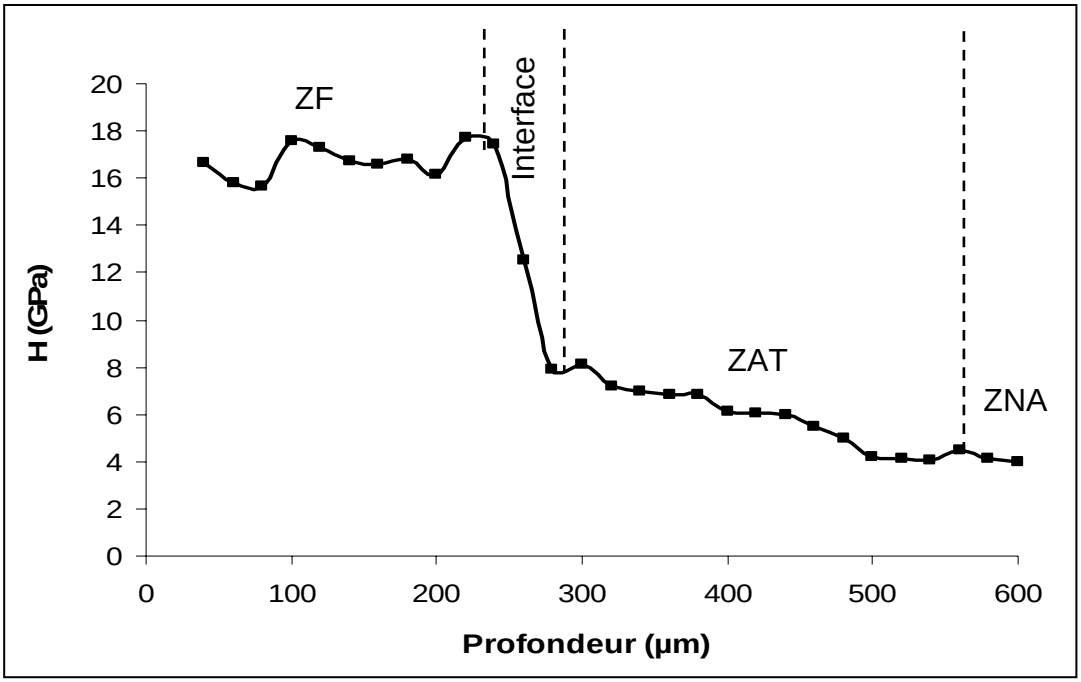


Figure 4 : Profils de dureté du revêtement B8.

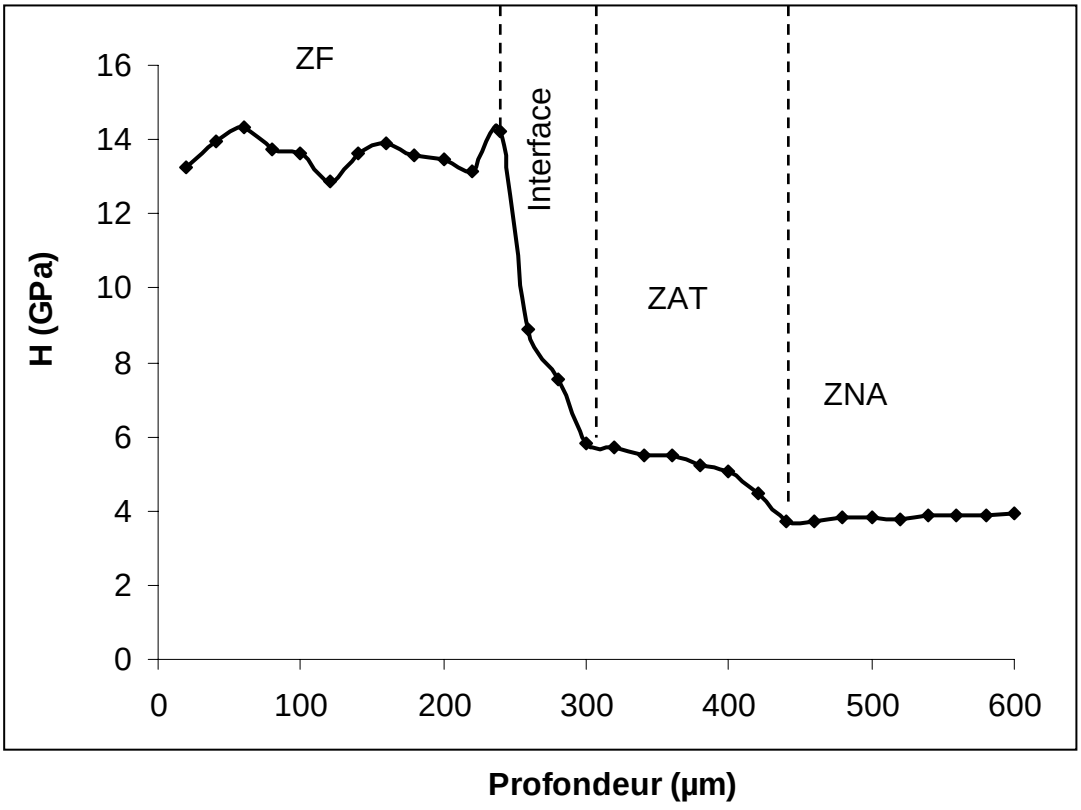


Figure 5 : Profils de dureté du revêtement B6.

La dureté dans la zone fondue est beaucoup plus élevée que celle du substrat d'acier. Ceci est la conséquence de la présence des phases de borures de fer, notamment les phases FeB et Fe_2B. Effectivement, d'après les travaux de C. Bindal et al. [7,8] sur les propriétés mécaniques des borures de fer, une dureté de 16 à 18 GPa est attribuée à la phase FeB tandis que celle de la phase Fe_2B est estimée à 13-14 GPa. Ces duretés sont comparables à celles des aciers borurés avec l'assistance d'un plasma [9,10,11] ou par voie thermochimique [12].

2.2. Après fusion superficielle de l'acier avec incorporation de h-BN

Les **figures 6** et **7** illustrent l'évolution de la dureté selon la profondeur. La dureté évolue peu dans la zone fondue constituée du composite métal-céramique α-Fe(Cr)-h-BN. Puis, elle diminue jusqu'à atteindre les 4 GPa de l'acier non traité. La dureté de zone fondue la plus élevée est de 13 GPa (Echantillon BN1), alors que la plus faible est de 10 GPa (Echantillon BN3).

Par ailleurs, la zone fondue de l'échantillon BN10 **(Figure 7)** révèle une hétérogénéité de dureté. Elle se décompose en une région superficielle (jusqu'à 90 µm de profondeur) de dureté ~ 10,7 GPa et une région profonde (de 90 à 170 GPa) sensiblement plus dure (~ 13,2 GPa).

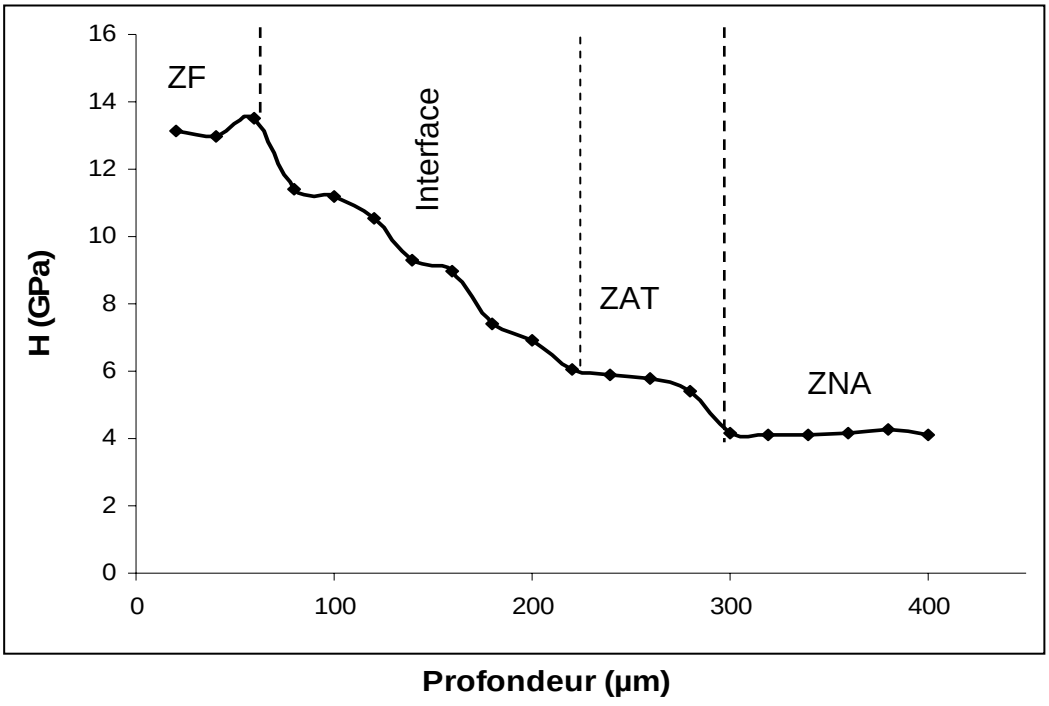


Figure 6 : Profils de dureté du revêtement BN1.

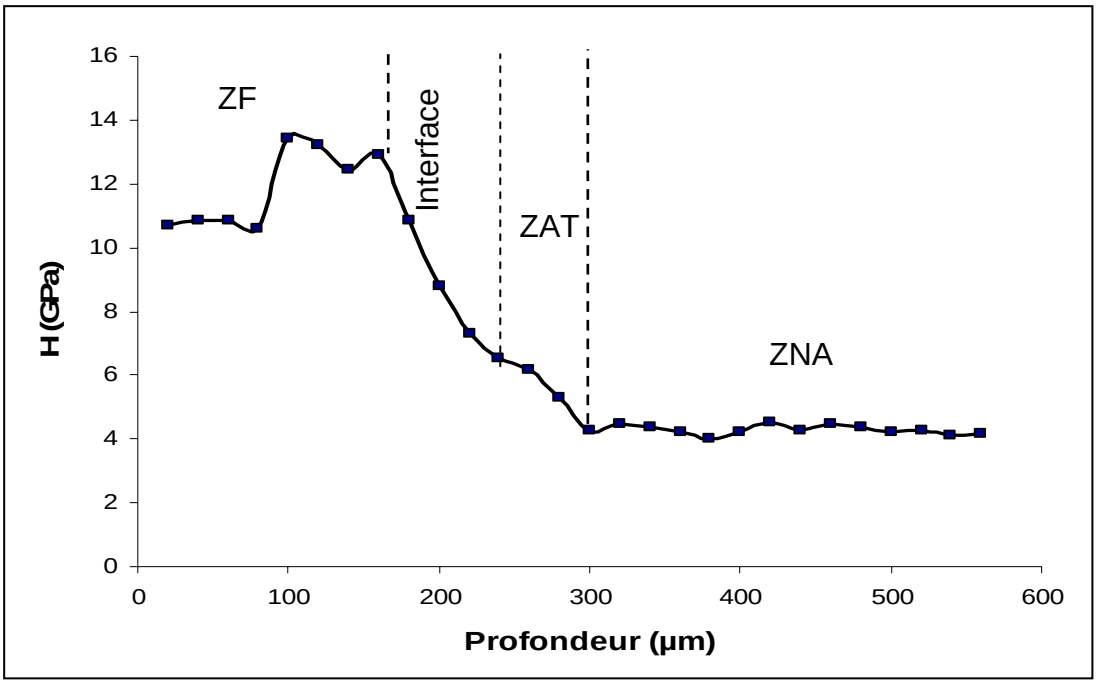


Figure 7 : Profils de dureté du revêtement BN10.

3. MODULE D'ELASTICITE

3.1. Après fusion et boruration superficielles de l'acier

Tantôt le module d'élasticité de la zone fondue est légèrement accru **(Figure 8)**, soit ~ 300 GPa, tantôt il reste sensiblement identique à celui de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité **(Figure 9)**, soit ~ 240 GPa.

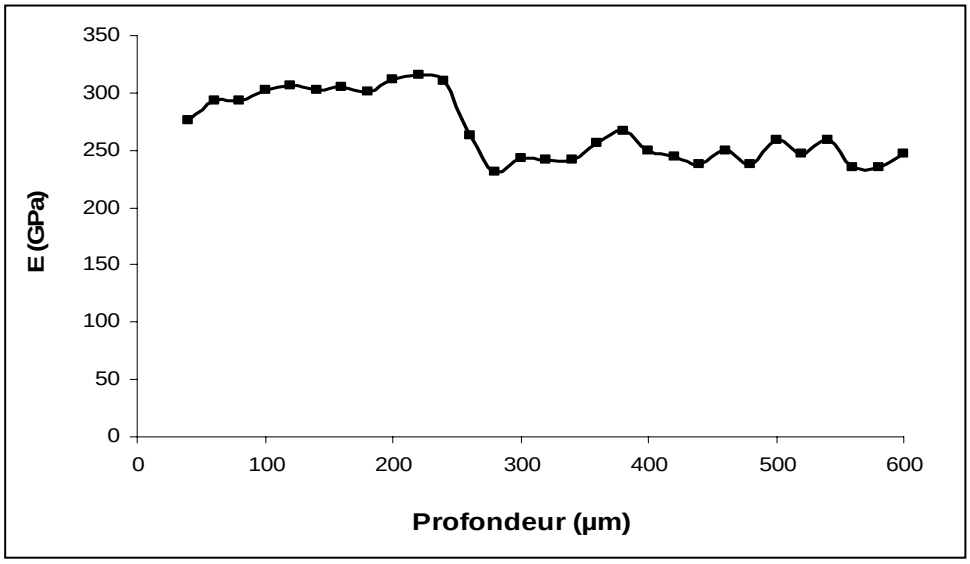


Figure 8 : Profil de module d'élasticité du revêtement B8.

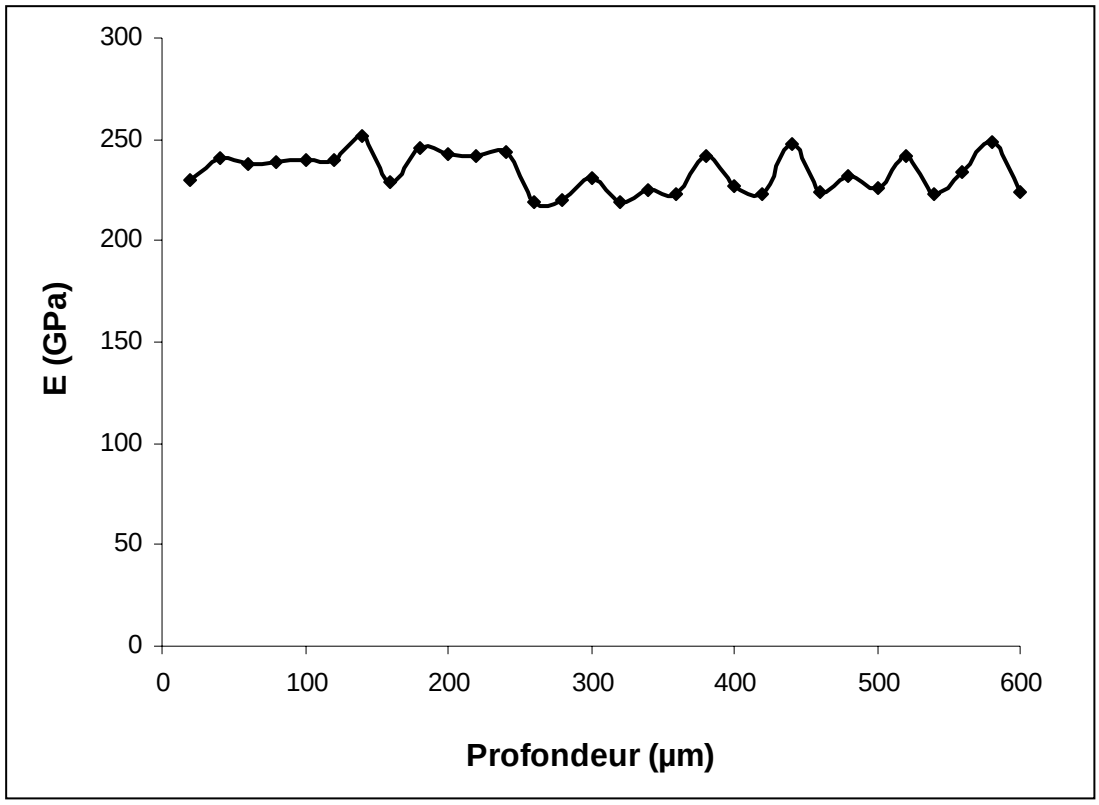


Figure 9 : Profil de module d'élasticité du revêtement B6.

Le module d'élasticité de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité est de 235 GPa tandis qu'il est de 301 GPa **(Figure 8)** pour l'échantillon B8 dont la dureté moyenne est de 16,8 GPa. L'échantillon B6 ayant une dureté de 14,2 GPa **(Figure 5)** affiche un module d'Young de 240 GPa et les échantillons B_i possédant une dureté inférieure à 14 GPa ont leur module d'élasticité semblable à celui du substrat d'acier (par exemple B10 a une dureté de 12,8 GPa et un module d'Young de 235 GPa). C. Bindal et al. [7,8] ont élaboré un film mince de borures par diffusion thermochimique sur les aciers à bas carbone et sur les aciers peu alliés. Ils ont déterminé par microindentation un module d'élasticité de 280 GPa. Puis cet auteur en utilisant le même procédé [14] a attribué les valeurs du module d'Young de 284 GPa et de 343 GPa aux phases FeB et Fe_2B, respectivement. Nonobstant, A. S. Dehinger et al. [15] ont fabriqué un revêtement contenant uniquement les phases de borures de fer telles que FeB et Fe_2B, par DC magnétron, sur un acier 32CrMoV13 et ont caractérisé ses propriétés mécaniques. La dureté et le module d'élasticité, obtenus à partir des essais de nanoindentation, sont respectivement de 20 GPa et de 200 GPa. Par analogie avec les résultats de C. Bindal et A. H. Ucisik [7,8], A. S. Dehinger et al. ont suggéré que cette différence peut être expliquée en considérant que la

microstructure de la couche borurée obtenue par C. Bindal et A. H. Usicik contient, en plus des borures de fer, des borures de chrome. Or, dans notre cas, nous n'avons pas trouvé de phases de borures de chrome et nos valeurs de module d'élasticité concordent avec celles obtenues par C. Bindal et A. H. Ucisik.

3.2. Après fusion superficielle de l'acier avec incorporation de h-BN

Il a été observé que les duretés des zones fondues sont analogues pour tous les échantillons BN_i quelles que soient les conditions de fusion laser. Quant au module d'Young des échantillons BN_i, il est très peu différent dans la zone fondue de celui de la zone non affectée. L'échantillon BN1 de dureté 13 GPa et l'échantillon BN10 de dureté 10 GPa ont leurs modules d'Young respectifs qui sont de 238 GPa et de 241 GPa **(Figures 10 et 11)** . Pour tous les échantillons BN_i, la dureté de la zone fondue se situant entre 9 et 13 GPa, le module d'élasticité ne varie guère, puisqu'il oscille entre ~ 220 et ~ 250 GPa.

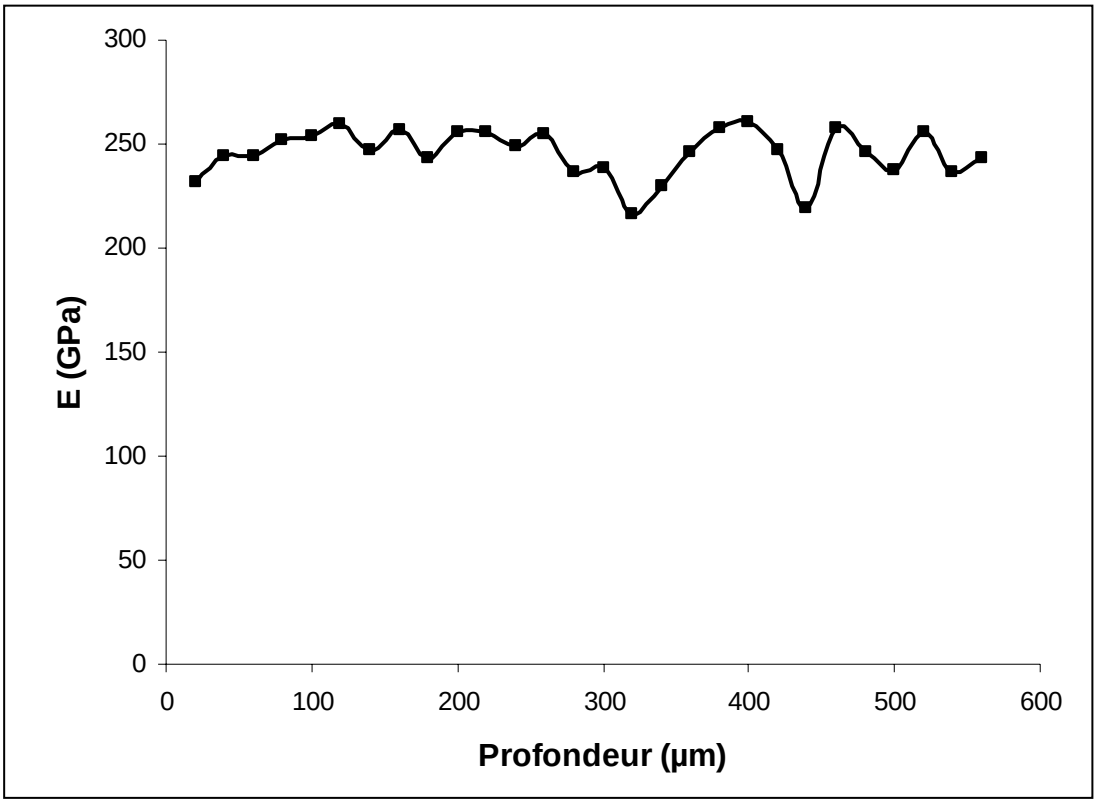


Figure 10 : Profil de module d'élasticité du revêtement BN10.

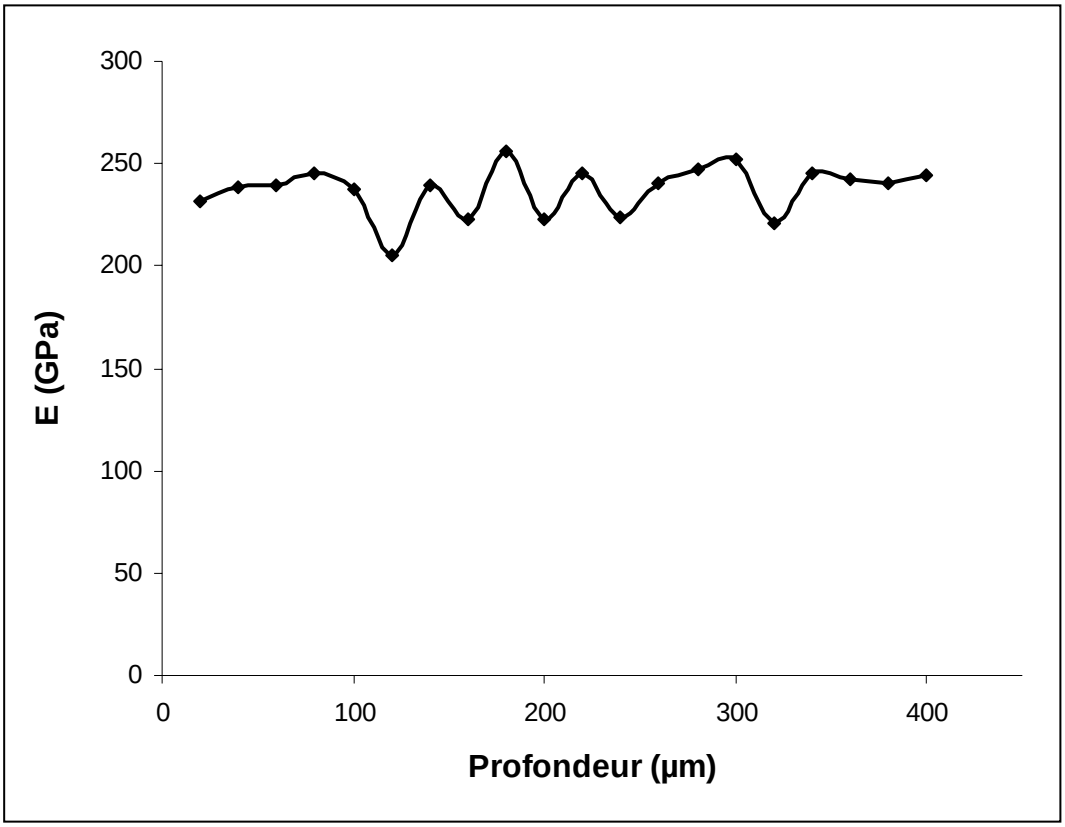


Figure 11 : Profil de module d'élasticité du revêtement BN1.

Notons, à titre indicatif, que pour un film mince de nitrure de bore hexagonal, la dureté est légèrement plus élevée (14 GPa) pour un module d'élasticité nettement plus faible (~ 180 GPa) [16,17].

Tous les résultats numériques des propriétés mécaniques des échantillons BN_i et B_i, ainsi que les incertitudes dans un intervalle de confiance de 95 %, sont récapitulés dans le **tableau 1**. En haut de ce tableau sont indiquées, à titre comparatif, les valeurs de la dureté et du module d'Young de l'acier X30Cr13 non traité.

Echantillon	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)
Acier non traité	4,2 ± 0,1	235,5 ± 5,8
BN1	13,2 ± 0,3	238,5 ± 12,8
BN2	10,0 ± 0,9	221,9 ± 7,2
BN3	9,9 ± 0,7	241,1 ± 5,3
BN4	10,1 ± 0,3	229,9 ± 6,9
BN5	10,1 ± 0,3	242,2 ± 4,6
BN6	8,6 ± 0,1	232,0 ± 5,6
BN7	10,0 ± 0,2	232 ± 3,8
BN8	9,1 ± 0,2	225,9 ± 2,1
BN9	11,1 ± 0,4	232,9 ± 8,6
BN10	11,8 ± 0,8	248,1 ± 5,6
BN11	11,2 ± 0,2	219,7 ± 8,0
BN12	11,2 ± 0,1	232,5 ± 6,5
B1	11,8 ± 0,3	230,4 ± 2,1
B2	15,9 ± 1,7	280,5 ± 9,5
B3	13,9 ± 2,1	252,8 ± 9,4
B4	12,6 ± 0,6	245,8 ± 14,0
B5	16,5 ± 0,8	269,2 ± 24,0
B6	14,2 ± 0,4	240 ± 6,2
B7	13,6 ± 0,2	240,1 ± 3,6
B8	16,8 ± 0,4	301,4 ± 3,5
B9	7,5 ± 1,4	214,7 ± 5,9
B10	12,8 ± 0,5	235,0 ± 4,6
B11	12,8 ± 0,3	242,5 ± 2,6
B12	11,9 ± 0,2	243,2 ± 3,8

Tableau 1 : Valeurs moyennes de dureté et de module d'élasticité de la zone fondue, dans le cas de la fusion superficielle avec incorporation de nitrure de bore hexagonal (revêtements composites BN_i) et dans le cas de la fusion superficielle avec boruration (revêtements borurés B_i).

4. CONCLUSION

L'utilisation du dispositif de nanoindentation instrumenté a permis de déterminer les propriétés mécaniques principales, dureté et module d'élasticité, de l'acier inoxydable X30Cr13, avant et après différents traitements superficiels. Rappelons que les traitements par fusion laser, soit avec incorporation de nitrure de bore hexagonal, soit avec boruration du fer, conduisent à la formation en surface, soit de composites métal-céramique (α-Fe(Cr)-h-BN), soit d'alliages polyphasés partiellement borurés (α-Fe(Cr)-Fe_2B-FeB-$Fe_{23}B_6$…). Ces deux types de revêtements épais (100 à 500 µm) sont considérablement plus durs que l'acier X30Cr13. La dureté des revêtements composites se situe en moyenne aux alentours de 10 GPa et celle des revêtements borurés peut dépasser 14 GPa. Quant au module d'Young, il est quasi inchangé par rapport à celui de l'acier (~ 235 GPa) pour les revêtements composites et il devient supérieur à cette valeur pour les revêtements borurés, atteignant 300 GPa dans le cas des revêtements les plus durs.

Par la suite, il serait intéressant d'analyser le comportement mécanique de ces revêtements soumis à d'autres sollicitations. Ainsi, des caractéristiques mécaniques dont la connaissance s'avère utile comme la résistance à l'endommagement par fissuration ou à la ténacité, pourraient être évaluées au moyen d'essais de traction ou flexion par exemple.

5. REFERENCES

[1] **S. Bec, A. Tonck, J. L. Loubet**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 356 (1995), p.657-662.

[2] **T.Y. Tsui, G.M. Pharr**, J. Mater. Res., 14 (1999), p.292.

[3] **W.C. Oliver, G.M. Pharr**, J. Mater. Res., 7(6) (1992), p.1564-1580.

[4] **X. Li, B. Bhushan**, Materials Characterization, 48 (2002), p.11-36.

[5] **X. Jiang, K. Reichelt, B. Strizker**, Vacuum, 41 (1990), p. 1381-1382.

[6] **D. Schneider, T. Schwarz**, Surf. Coat. Techn., 91 (1997), p. 136-146.

[7] **C. Bindal et A. H. Ucisik**, Surf. Coat. Techn., 94-95 (1997), p. 561-565.

[8] **C. Bindal et A. H. Ucisik**, Surf. Coat. Techn., 122 (1999), p. 208-213.

[9] **J . H. Yoon, Y. K. Jee, S. Y. Lee**, Surf. Coat. Techn., 112 (1999), p. 71-75.

[10] **K. Bartsch et A. Leonhardt**, Surf. Coat. Techn., 116-119 (1999), p. 386-390.

[11] **K. T. Rie**, Surf. Coat. Techn., 112 (1999), p. 56-62.

[12] **E. Melendez, I. Campos, E. Rocha**, Mater. Sci. Eng., A 234-236 (1997), p. 900-903.

[13] **E. H. A. Dekempeneer, S. Kuypers, K. Vercammen**, Surf. Coat. Techn., 100-101 (1998), p. 45-48.

[14] **I. Ozbek et C. Bindal**, Surf. Coat. Techn., 154 (2002), p. 14-20.

[15] **A. S. Dehinger, J. F. Pierson, A. Roman**, Surf. Coat. Techn., (2003), à paraître.

[16] **S. Weissmantel, G. Reisse, B. Keiper**, Diamond Related Materials, 8 (1999), p. 377-381.

[17] **T. Wittkowski, J. Jorzick, K. Jung**, Thin Solid Films, 353 (1999), p. 137-143.

CHAPITRE 2
ESSAIS DE FROTTEMENT, TENUE A L'USURE

1. CONSIDERATIONS GENERALES

La tribologie a pour objet l'étude du frottement, de la lubrification et de l'usure sous leurs multiples aspects. Dans de nombreux cas, une réduction de l'usure est recherchée, ainsi qu'une minimisation du frottement, cause de dissipation de l'énergie mécanique. Mais dans certains cas, beaucoup de frottement avec peu d'usure est souhaité (freins, embrayage) ou bien l'inverse, dans les procédés d'enlèvement de matière (usinage) [1].

Les conditions de frottement et les mécanismes d'endommagement dépendent d'une multitude de facteurs constituant le tribosystème [2,3] :

- caractéristiques des « premiers corps », c'est-à-dire des deux pièces, des deux matériaux en contact,
- caractéristiques du troisième corps (débris d'usure et/ou lubrifiant) situé à l'interface entre les premiers corps,
- mouvements relatifs des corps en contact (cinématique), efforts appliqués et efforts transmis par le contact, environnement (atmosphère, température).

1.1. Force et coefficient de frottement

Quand deux solides en contact ont un mouvement relatif (contact glissant), la force de frottement, F_T, résiste à ce mouvement. Elle est la résultante de la force, $F_{déf}$, nécessaire à la déformation des surfaces en contact, et de la force, F_{cis}, nécessaire au cisaillement par suite de l'effet d'adhésion, selon :

$$F_T = F_{cis} + F_{déf} \qquad (1)$$

Si les surfaces sont lisses, le cisaillement prédomine et la force de frottement devient [3] :

$$F_T \approx F_{cis} = A_r \tau_{cis} \qquad (2)$$

avec A_r l'aire réelle de contact et τ_{cis} la contrainte de cisaillement.

La force tangentielle, F_T, nécessaire, soit pour initier, soit pour entretenir le glissement, est proportionnelle à la force normale, F_N, appliquée sur le contact, selon :

$$F_T = \mu F_N \qquad (3)$$

où μ représente le coefficient de frottement.

Il convient de distinguer le coefficient de frottement statique, μ_s, (initiation du glissement), du coefficient de frottement dynamique, μ_k, (entretien du glissement), qui est inférieur et normalement indépendant de la vitesse de glissement.

1.2. Mécanismes d'usures

L'usure est le processus d'endommagement des surfaces en contact, sous l'effet du frottement. Les principaux mécanismes d'usure connus sont les suivants :

- usure par adhésion : elle se manifeste par le transfert de matière de l'un des premiers corps sur le corps antagoniste et elle est susceptible d'aboutir au grippage du dispositif. L'usure adhésive résulte de la formation de micro-jonctions entre les surfaces en contact et la création de micro-rupture [4],
- usure par abrasion : elle est produite par les particules ou des aspérités dures, assimilables à des micro-outils de coupe. Celles-ci provoquent un déplacement et un enlèvement de matière, par déformation plastique et rupture par cisaillement, avec formation de micro-copeaux. L'usure abrasive se manifeste par la création de rayures, de griffures ou par un effet de polissage,
- usure par érosion : elle correspond à une perte de matière par la surface d'un solide au contact d'un fluide en mouvement contenant des particules

solides. Elle se manifeste sur les matériaux fragiles par des fissures et des éclats microscopiques et sur les métaux ductiles par des piqûres, rayures ou alors par du polissage,

- usure par fatigue : l'application sur les surfaces de contact de charges élevées soumises à de nombreuses fluctuations est responsable d'un endommagement par fatigue mécanique superficielle, se traduisant par l'apparition de fissures en surface, se propageant dans le volume,
- usure par corrosion : un processus chimique, d'oxydation par exemple, couplé au frottement, est à l'origine d'un mécanisme d'endommagement appelé aussi « usure corrosive ».

Précisons par ailleurs qu'un tribosystème est susceptible d'évoluer dans le temps et d'être le siège de plusieurs mécanismes d'usure successifs ou simultanés qui agissent alors de manière conjuguée, en synergie (exemple : usure corrosive et abrasive).

1.3. Paramètres agissant sur le frottement et l'usure

En général, la perte de masse quantifiant l'usure d'un corps mou glissant sur une surface dure est proportionnelle non seulement à la distance de glissement, mais aussi à la charge normale appliquée, F_N, [5,6,7].

Pour les aires de contact élevées, le coefficient de frottement est indépendant de la charge normale. En revanche, pour les très petites aires de contact, quand F_N croît, μ peut soit augmenter, dans le cas du glissement diamant sur céramique [8], soit diminuer, dans le cas du glissement métal sur métal [9].

La vitesse de glissement a pour principal effet d'agir sur la température de la zone de contact. Le dépassement d'une vitesse critique entraîne la fusion superficielle du corps le plus fusible. L'augmentation de la température du contact avec la vitesse induit des transformations structurales et accroît la réactivité des surfaces vis-à-vis de l'environnement (oxydation en présence d'air). Au-dessus d'une certaine température et donc pour des vitesses de glissement supérieures à une valeur critique, le film d'oxyde, résultant d'une oxydation permanente, se reconstitue au fur à mesure qu'il est détruit par l'usure.

En règle générale, le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement [10]. Par ailleurs, l'élévation de la température des matériaux en contact influence leur résistance à l'usure, sachant qu'elle entraîne une dégradation de leurs propriétés mécaniques [11,12,13].

Remarquons enfin que l'état géométrique (rugosité) et physico-chimique des surfaces des matériaux en contact glissant influence grandement le comportement tribologique du couple de frottement.

1.4. Lubrifiants solides

Ils sont introduits dans le contact en tant que troisièmes corps artificiels, à l'état de fines particules, afin de réduire le frottement et l'usure. Ils peuvent aussi être incorporés et dispersés dans la matrice polymérique ou métallique de l'un des premiers corps ou d'un revêtement [14].

Les lubrifiants solides assurent des coefficients de frottement réduits, qui atteignent ~ 0,01 dans les meilleurs des cas. Leur dureté est faible et ils opposent une faible résistance au cisaillement. Certains d'entre eux (graphite, bisulfure de molybdène) possèdent une structure hexagonale lamellaire propice au clivage. En général, leur température de fusion et leur inertie chimique sont élevées, de manière à ne pas ou peu interagir avec les premiers corps.

Le solide lubrifiant le plus anciennement utilisé est le carbone sous la forme de graphite. Son pouvoir lubrifiant ($\mu < 0,1$) n'apparaît qu'en présence d'une pression partielle suffisante de vapeur d'eau (adsorption de molécules H_2O) [15,16]. Il est donc fortement dégradé aux températures supérieures à 400 °C, mais aussi sous vide. Le bisulfure de molybdène MoS_2 est employé jusqu'à 300 °C à l'air, 650 °C sous atmosphère inerte et 1100 °C sous vide [17,18]. Son principal intérêt est qu'il assure une bonne lubrification dans le vide et les milieux anhydres [19,20,21]. Toutefois, son pouvoir lubrifiant est dégradé en présence d'humidité. Le bisulfure de tungstène est utilisé dans les mêmes types d'applications [22].

Les métaux mous (or, argent, plomb) assurent un coefficient de frottement de l'ordre de 0,3. Les fluorures de calcium CaF_2, baryum BaF2 et lithium LiF [15] sont utilisés incorporés à des liants à base d'oxydes métalliques, pour assurer des lubrifications à chaud.

L'oxyde de bore B_2O_3 s'amollit à chaud et agit comme un lubrifiant liquide jusque vers 1100 °C. Le principal intérêt du nitrure de bore hexagonal h-BN est qu'il est utilisable jusqu'à 980 °C à l'air et 1650 °C sous vide [23]. Toutefois, le coefficient de frottement reste assez élevé (~ 0,4).

Enfin, certains polymères organiques sont auto-lubrifiants et peuvent donc être utilisés en tant que lubrifiants solides [24]. Le plus connu est le PTFE, sous le nom commercial de Téflon. Ils sont appliqués sous la forme d'un revêtement sur l'un des premiers corps ou bien ils sont introduits dans le contact à l'état de fines particules, par projection (spray).

Le principal avantage des lubrifiants solides réside dans le fait qu'ils peuvent être exposés au vide et aux hautes températures pour la majorité d'entre eux et aussi, qu'ils ne polluent pas l'environnement, contrairement aux lubrifiants liquides.

2. PRINCIPE ET DESCRIPTION DU TRIBOMETRE

La configuration du tribomètre utilisé pour étudier l'usure sous frottement sec des alliages de surface est de type bille-sur-disque à rotation continue.

Ce tribomètre conçu et construit par le CSEM (Neuhchâtel, Suisse) permet en outre d'effectuer des essais sous atmosphère contrôlée et à haute température, jusqu'à 800 °C.

Le test consiste à appliquer une charge normale sur une bille fixe en contact avec l'échantillon plan qui, lui-même, est fixé sur un disque animé d'un mouvement de rotation **(Figures 1 et 2)**.

La force tangentielle de frottement, F_T, entraîne un déplacement latéral du bras élastique supportant la tige porte-bille. Un capteur inductif enregistre la déformation élastique du bras, de laquelle est déduite la valeur de F_T. La charge normale, F_N, étant connue, la valeur du coefficient de frottement, μ, est calculée par le logiciel d'acquisition et de traitement des données, d'après :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \qquad (4)$$

Elle est ensuite enregistrée en fonction du nombre de tours (cycles).

Figure 1 : Vue d'ensemble du tribomètre haute température de configuration bille-sur-disque à rotation continue.

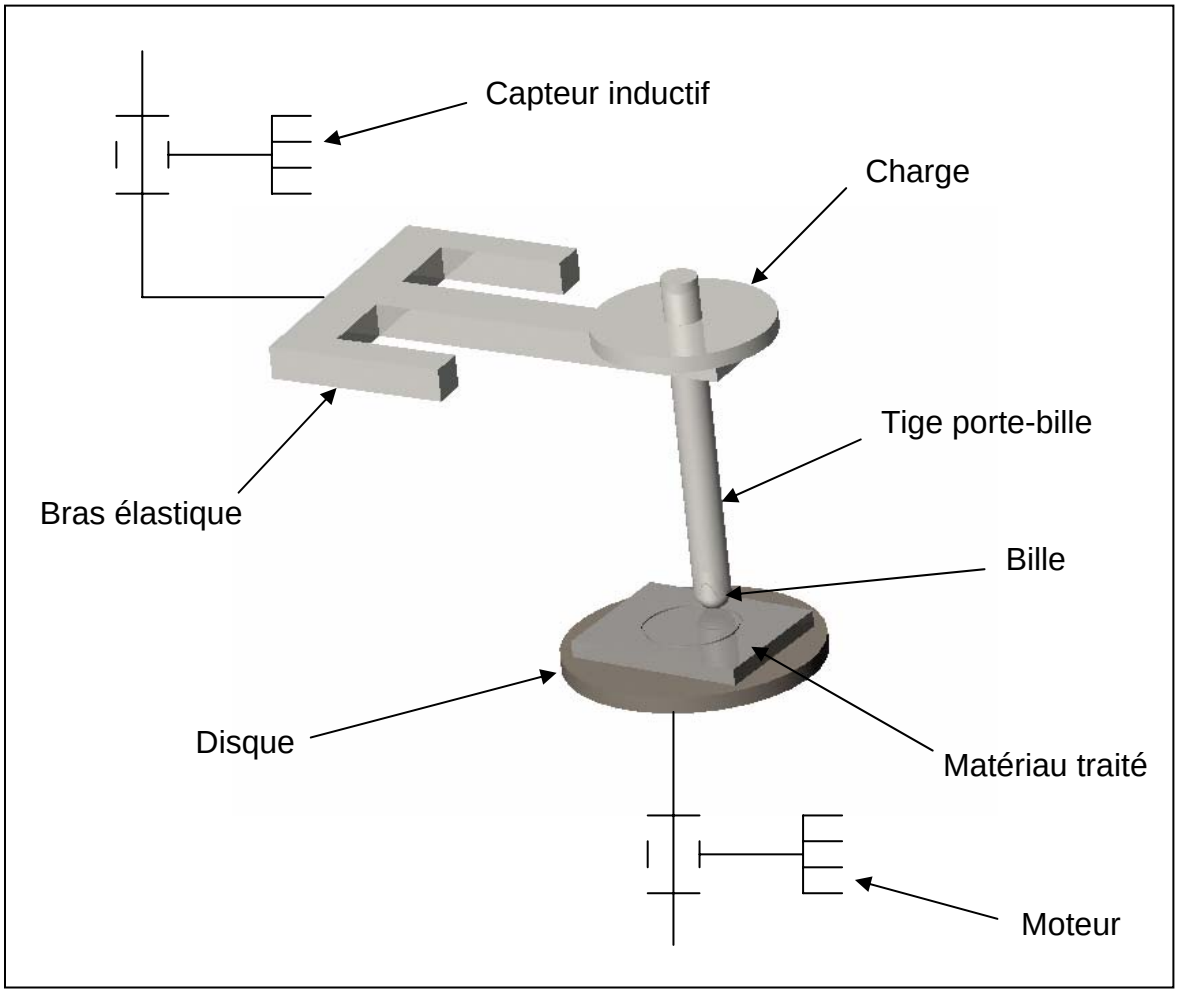


Figure 2 : Représentation schématique de la configuration du tribomètre bille-sur-disque.

Les valeurs paramétriques autorisées par l'instrument (charge, vitesse, rayon) et les diverses conditions de frottement possibles (température, environnement) sont indiqués dans **le tableau 1**.

Charge	1, 2, 5 ou 10 N
Rayon de frottement ou rayon de giration	0,1 à 21 mm
Température	Ambiante à 800 °C
Lubrification	Avec ou sans
Atmosphère	Ambiante ou contrôlée
Vitesse	1 à 500 $tr.min^{-1}$

Tableau 1 : Conditions des essais effectués sur le tribomètre bille-sur-disque.

3. MECANIQUE DU CONTACT

Lorsque deux surfaces sont mises en contact, des sollicitations mécaniques sont imposées aux deux matériaux antagonistes et peuvent donner lieu à des dégradations [25]. Afin d'estimer l'usure, il importe d'évaluer le type et l'amplitude des sollicitations mécaniques imposées. La mécanique des contacts est la première tentative rationnelle pour faire converger les formalismes du frottement et de l'usure.

L'objectif de ce thème est une approche analytique, à partir des chargements extérieurs, de la nature et des caractéristiques du contact, pour la détermination de l'état de contraintes et l'évaluation des grandeurs mécaniques caractéristiques. L'absence de moyens simples pour mesurer les pressions conduit à une vision trop statique des phénomènes mis en jeu dans le contact, ce qui biaise les interprétations.

Il s'agit plutôt d'une introduction où est abordée l'influence du chargement normal et tangentiel pour le cas simple du contact sphère-plan.

3.1. Application d'un effort normal sur un contact sphère-plan

La théorie de Hertz montre que lorsque deux solides sphère-plan sont mis en contact sous l'effet d'un effort normal, l'aire de contact est un cercle de rayon, a,

(Figure 3). Les relations de Hertz permettent d'établir différentes relations en fonction de l'effort normal, des propriétés élastiques et de la géométrie de contact.

Pour le contact sphère-plan [26], les symboles E_1 et E_2 correspondent respectivement aux modules d'élasticité du plan et de la sphère. Les coefficients de Poisson du plan et de la sphère sont désignés par ν_1 et ν_2.

On détermine le rayon de courbure équivalent, R :

$$R = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{-1} \qquad (5)$$

Or, pour le contact sphère-plan, $R_1 = \infty$ et $R = R_2$.

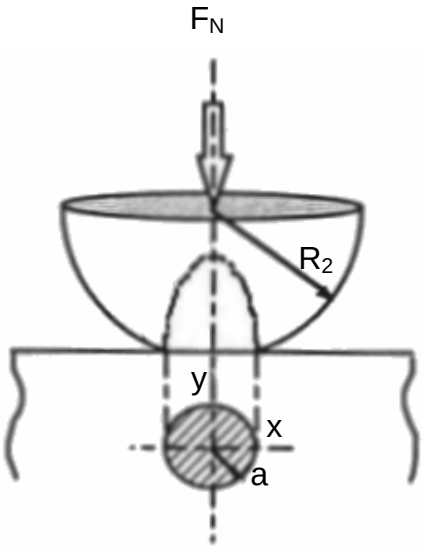


Figure 3 : Représentation du contact sphère-plan [34].

Le module élasticité effectif, E*, est donné par la relation :

$$\frac{1}{E^*} = \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \qquad (6)$$

Le rayon de contact, A, est :

$$A = \left(\frac{3F_N R}{4E^*} \right)^{1/3} \qquad (7)$$

L'enfoncement, δ, des surfaces est :

$$\delta = \frac{A^2}{R} = \left(\frac{9F_N^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3} \qquad (8)$$

La pression de contact maximale appliquée au centre de la surface, P_0, est égale à :

$$P_0 = \left(\frac{6F_N E^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} = \frac{3}{2} P_m \qquad (9)$$

où P_m est la pression moyenne. La **figure 4** représente la distribution en surface du champ de pression. On retrouve sur l'axe médian de glissement le maximum de la contrainte principale.

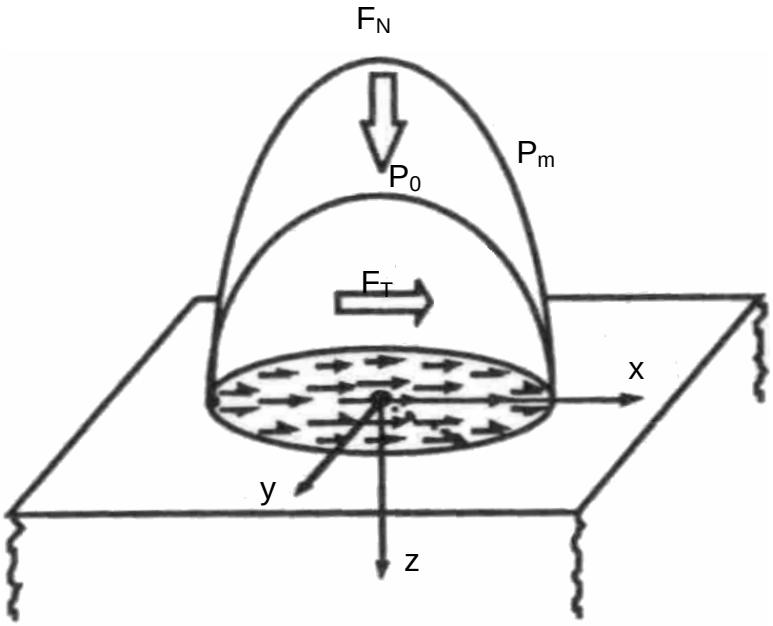


Figure 4 : Distribution de champ de pression [34].

3.2. Limite d'élasticité ou seuil de plasticité

Au seuil de plasticité du contact, Y, la pression de contact maximale, P_0, est :

$P_0 = 1{,}60\ Y$ (10)

La limite d'élasticité ou le seuil de plasticité, Y, s'écrit :

$$Y \approx H / 3 \qquad (11)$$

Avec son incertitude :

$$\frac{u(Y)}{Y} = \frac{u(H)}{H} \qquad (12)$$

où H est la dureté du matériau.

3.3.Conclusion

Les formulations présentées ne prennent pas en compte l'influence du frottement et l'énergie interfaciale entre les deux corps solides en interaction, contrairement aux principe de la théorie Johnson-Kendall-Roberts [27]. On a montré que l'influence des caractéristiques mécaniques sur le modèle mécanique de Hertz n'est observée que pour des différences significatives de propriétés élastiques. Cette approche mécanique semble raisonnable pour relier frottement et usure aux débits de troisième corps activés dans un contact.

4. ESSAIS DE FROTTEMENT SUR CERAMIQUE

Les deux types de revêtements précédemment synthétisés par fusion laser sur l'acier inoxydable X30Cr13 sont soumis à un frottement sec, en rotation et glissement continus.

Rappelons que les revêtements de type BN_i sont constitués par divers composites α-Fe(Cr)-h-BN, tandis que divers alliages polyphasés α-Fe(Cr)-borures de fer constituent les revêtements de type B_i **(voir Partie 2, Chapitre 2)**.

4.1. Paramètres des essais

Pour les tests de frottement pion-sur-disque, plusieurs géométries de contact sont possibles, plan sur plan par exemple, ou bien sphère sur plan. Dans ce dernier cas, il s'agit du contact dit « ponctuel ». L'utilisation d'une bille permet d'obtenir une pression de contact élevée au départ, mais l'usure de l'échantillon plan augmente

l'aire du contact et entraîne une diminution de la pression de contact, à charge appliquée constante.

Notre choix s'est porté sur un pion sphérique en céramique, dont l'usure est négligeable, comparée à celle des échantillons plans (revêtements épais). Il s'agit d'une bille de 6 mm de diamètre, en rubis synthétique de grande dureté. Les caractéristiques essentielles du rubis synthétique sont indiquées dans le **tableau 2**.

Composition chimique (% en masse)	99 % Al_2O_3 1 % Cr_2O_3
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3,99
Dureté (GPa)	26
Résilience ($MPa.m^{1/2}$)	~ 1
Module d'élasticité (MPa)	430
Température de fusion (°C)	1 800 à 2 000

Tableau 2 : Propriétés du rubis synthétique.

Les échantillons « plans » sont des disques d'acier X30Cr13 de diamètre 25 mm et d'épaisseur 5 mm. Après leur traitement par fusion laser, leur surface présente un relief périodique généré par les impulsions successives du laser. Un tel relief est indésirable. En effet, il entraîne une variation de surface de contact et donc de la pression de contact au cours de la rotation de l'échantillon. En outre, sous l'effet de la vitesse de rotation, il fait fluctuer la charge appliquée, par suite de l'inertie de la masse utilisée pour appliquer cette charge. Pour y remédier, la surface de chaque échantillon après traitement laser, est rectifiée au LGIPM (ENSAM de Metz), puis polie par nos soins afin de lui conférer une bonne planéité et un état de surface uniforme. En outre, le bon parallélisme entre les deux surfaces, assuré par la rectification, évite tout débattement lors de la mise en rotation. L'enlèvement de matière est de l'ordre de 20 à 30 µm d'épaisseur. Les surfaces rectifiées et polies ont une rugosité $R_a \approx 0{,}31$ µm. Avant chaque essai de frottement effectué sur le tribomètre, l'échantillon et la bille en rubis sont nettoyés et dégraissés à l'éthanol dans un bain ultrasonique durant quelques minutes.

Les paramètres opératoires des essais tribologiques effectués sur les échantillons BN_i ou B_i sont précisés et récapitulés dans le **tableau 3.**

Pion utilisé	Bille en rubis ∅ 6mm
Charge appliquée sur le pion (N)	1
Rayon de giration (mm)	6
Vitesse de rotation du disque ($Tr.min^{-1}$)	80
Cycles accomplis (nombre total de tours)	80 000
Distance totale de glissement (m)	2 450
Température d'essai	Ambiante (~ 25 °C)
Atmosphère	Air ambiant
Fluide de lubrification	Sans (frottement à sec)

Tableau 3 : Paramètres d'essais tribologiques.

4.2. Frottement

4.2.1. Evaluation du coefficient de frottement moyen

Des essais préalables ont été effectués sur l'acier X30Cr13 non traité afin d'enregistrer et d'analyser l'évolution du frottement. L'analyse des courbes d'évolution du coefficient de frottement permet de distinguer quatre périodes ou régimes successifs de frottement et d'usure bille de rubis **(Figure 5)** :

- la première période, durant laquelle le coefficient de frottement augmente rapidement, correspond à une accommodation de la surface du premier corps le plus ductile [28], l'acier en l'occurrence. Le relief est donc atténué, les aspérités de la surface de l'acier étant réduites par la déformation plastique,
- la deuxième période est caractérisée par une légère diminution du coefficient de frottement. Probablement, le troisième corps généré sur la piste de frottement par l'usure de l'acier joue un rôle comparable à celui d'un lubrifiant solide,
- la troisième période est définie par une augmentation sensible du coefficient de frottement. Le troisième corps qui se fragmente et s'oxyde joue très probablement un rôle abrasif,

- la quatrième et dernière période correspond à la quasi stabilisation du coefficient de frottement.

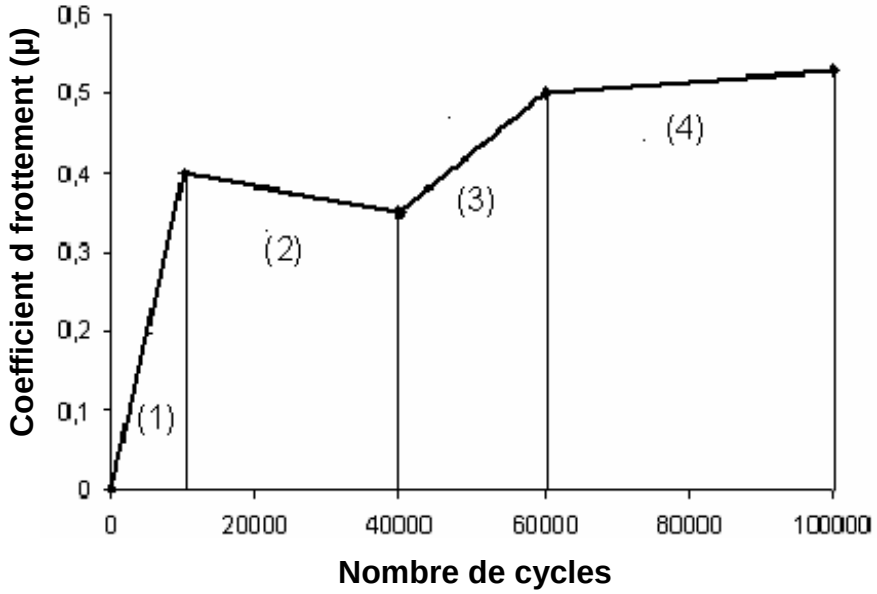


Figure 5 : Allure de l'évolution du coefficient de frottement d'un matériau métallique sur bille de rubis.

La valeur du coefficient de frottement considérée comme étant représentative de l'essai correspond au « coefficient de frottement moyen intégral ». Elle est obtenue par intégration de la courbe de frottement $\mu = f(N)$. On délimite sur cette courbe les régions pour lesquelles la variation du coefficient de frottement est quasi linéaire et on détermine l'aire de chaque région **(Figure 5).** En faisant la somme des aires de toutes les régions et en divisant l'aire totale par le nombre total de cycles accompli, on déduit μ_{moy} le coefficient de frottement moyen intégral. Cette grandeur constitue l'une des caractéristiques du comportement tribologique de l'éprouvette. Sa valeur est de $0,99 \pm 0,05$ pour l'acier X30Cr13 non traité **(Tableau 4)**.

4.2.2. Frottement des revêtements borurés

Les valeurs du coefficient de frottement moyen intégral, μ_{moy}, et de la dureté moyenne, H, des divers revêtements B_i sont données dans le **tableau 4**. Elles fluctuent entre ~ 0,75 et ~ 0,90 pour μ_{moy} et entre ~ 11 et ~ 17 GPa pour H, pour les revêtements B_i, alors que pour l'acier X30Cr13 non traité, le frottement est intensifié ($\mu_{moy} \approx 1,0$) et la dureté est bien inférieure ($H \approx 4,2$ GPa).

Echantillons	Dureté H (GPa)	Coefficient de frottement moyen intégral μ_{moy}
Acier X30Cr13 non traité	4,2 ± 0,1	0,99 ± 0,05
B1	11,8 ± 0,3	0,86 ± 0,05
B2	15,9 ± 1,7	0,85 ± 0,05
B3	13,9 ± 2,1	0,82 ± 0,05
B4	12,6 ± 0,6	0,87 ± 0,05
B5	16,5 ± 0,8	0,83 ± 0,05
B6	14,2 ± 0,4	0,80 ± 0,05
B7	13,6 ± 0,2	0,83 ± 0,05
B8	16,8 ± 0,4	0,81 ± 0,05
B9	7,5 ± 1,4	0,84 ± 0,05
B10	12,8 ± 0,5	0,81 ± 0,05
B11	12,8 ± 0,3	0,79 ± 0,05
B12	11,9 ± 0,2	0,83 ± 0,05

Tableau 4 : Valeurs de la dureté moyenne et du coefficient de frottement moyen intégral des revêtements B_i et de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité.

Le coefficient de frottement pour l'acier X30Cr13 non traité est stabilisé à ~ 1,0 en régime quasi stationnaire **(Figure 6)**. Initialement, ce coefficient de frottement est bas, par suite probablement de la contamination par les espèces adsorbées sur les surfaces en contact. Le coefficient de frottement augmente jusqu'à atteindre le maximum μ_{moy} = 1,05 vers 7000 tours. Cette haute valeur est sans doute causée par les fortes interactions atomiques entre les deux surfaces antagonistes après élimination des couches écrans [29]. Après cette transition, il diminue très légèrement et se stabilise à μ_{moy} = 0,95, valeur caractéristique d'un régime de frottement quasi stationnaire.

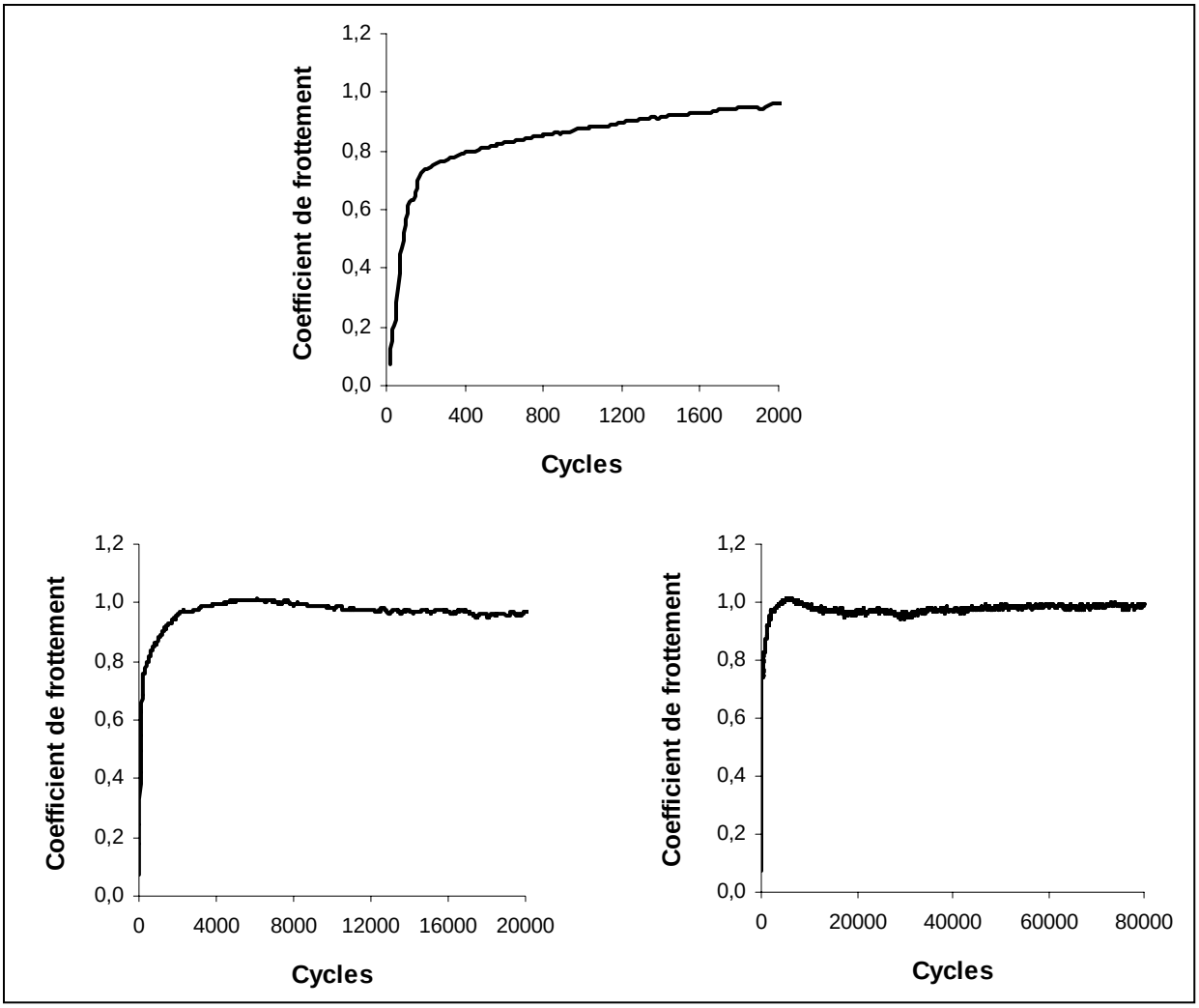


Figure 6 : Evolution du coefficient de frottement de l'acier X30Cr13 non traité.

Après la période transitoire d'accommodation, le coefficient de frottement de certains revêtements B_i se stabilise à une valeur proche de 0,8 **(Figures 7 et 8)**. En revanche, l'échantillon B9 par exemple exhibe des instabilités, se traduisant par une succession de brèves augmentations du coefficient de frottement **(Figure 9)**. Ce comportement particulier pourrait être symptomatique d'une tendance au grippage [30].

En définitive, la boruration superficielle par fusion laser entraîne une réduction sensible du frottement de l'acier X30Cr13 sur rubis.

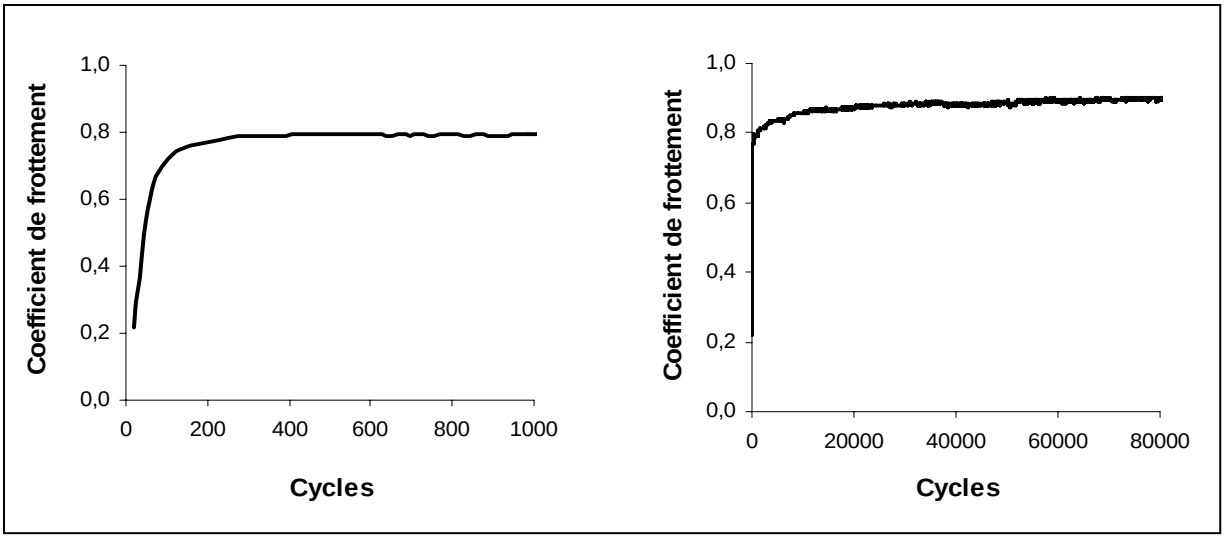


Figure 7 : Evolution du coefficient de frottement du revêtement B2.

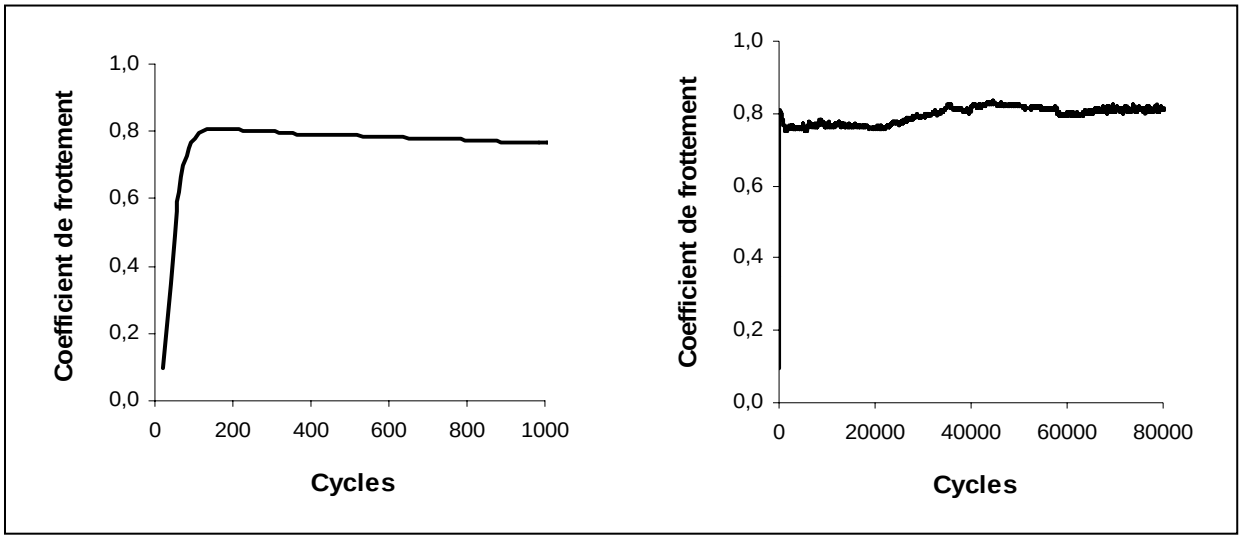


Figure 8 : Evolution du coefficient de frottement du revêtement B6.

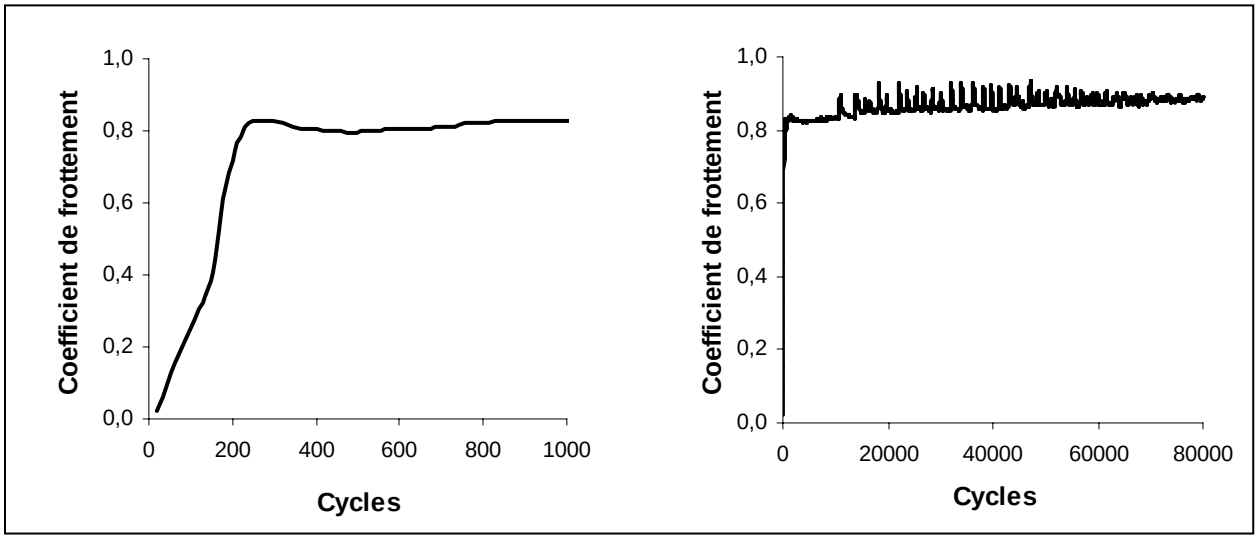


Figure 9 : Evolution du coefficient de frottement du revêtement B9.

4.2.3. Frottement des revêtements composites

Le nitrure de bore à structure hexagonale (h-BN) est considéré comme un solide lubrifiant, analogue au graphite ou au disulfure de molybdène [31,32,33]. Un essai comparatif entre le h-BN et le graphite a été effectué pour vérifier le comportement tribologique de h-BN **(Annexe 4).**

Le **tableau 5** présente les valeurs moyennes du coefficient de frottement et de la dureté des revêtements BN_i. Leur coefficient moyen intégral μ_{moy} compris entre ~ 0,8 et ~ 0,9 est toujours sensiblement inférieur à celui de l'acier non traité, alors qu'ils sont beaucoup plus durs (~ 9 GPa < H < ~ 13 GPa).

Compte tenu des incertitudes sur leurs valeurs, il est impossible d'observer une corrélation entre μ_{moy} et H.

Selon le revêtement BN_i, le coefficient de frottement après accommodation est particulièrement stable **(Figure 10)**, tantôt instable et présente des pics transitoires se succédant de manière quasi périodique **(Figure 11)**.

Echantillons	Dureté H (GPa)	Coefficient de frottement moyen intégral μ_{moy}
Acier X30Cr13 non traité	4,2 ± 0,1	0,99 ± 0,05
BN1	13,2 ± 0,3	0,88 ± 0,05
BN2	10,0 ± 0,9	0,88 ± 0,05
BN3	9,9 ± 0,7	0,93 ± 0,05
BN4	10,1 ± 0,3	0,83 ± 0,05
BN5	10,1 ± 0,3	0,90 ± 0,05
BN6	8,6 ± 0,1	0,83 ± 0,05
BN7	10,0 ± 0,2	0,81 ± 0,05
BN8	9,1 ± 0,2	0,83 ± 0,05
BN9	11,1 ± 0,4	0,83 ± 0,05
BN10	11,8 ± 0,8	0,86 ± 0,05
BN11	11,2 ± 0,2	0,84 ± 0,05
BN12	11,2 ± 0,1	0,88 ± 0,05

Tableau 5 : Valeurs de la dureté moyenne et du coefficient de frottement moyen intégral des revêtements BN_i et de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité.

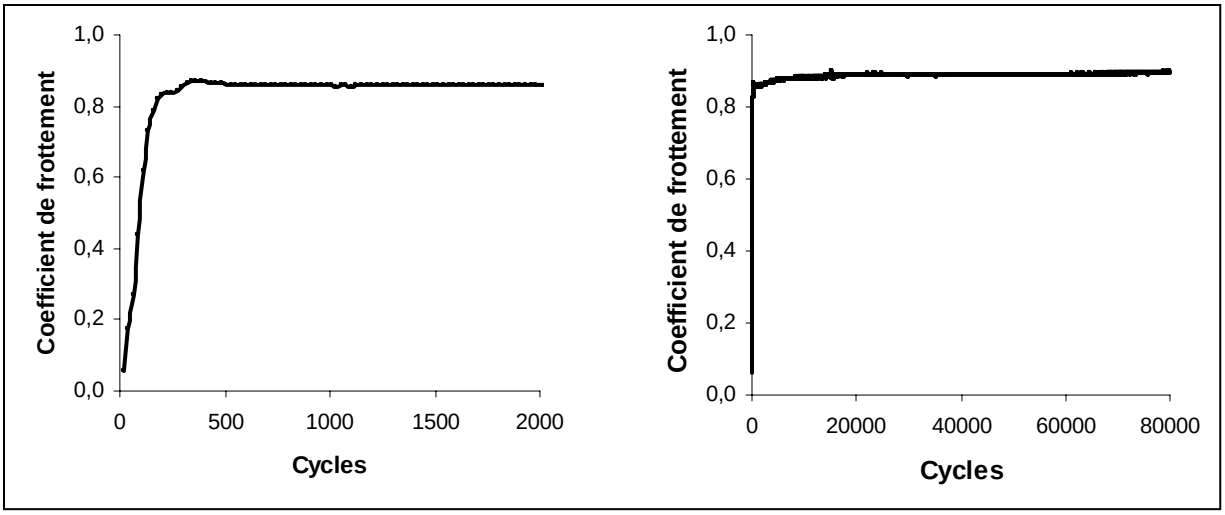


Figure 10 : Evolution du coefficient de frottement du revêtement BN12.

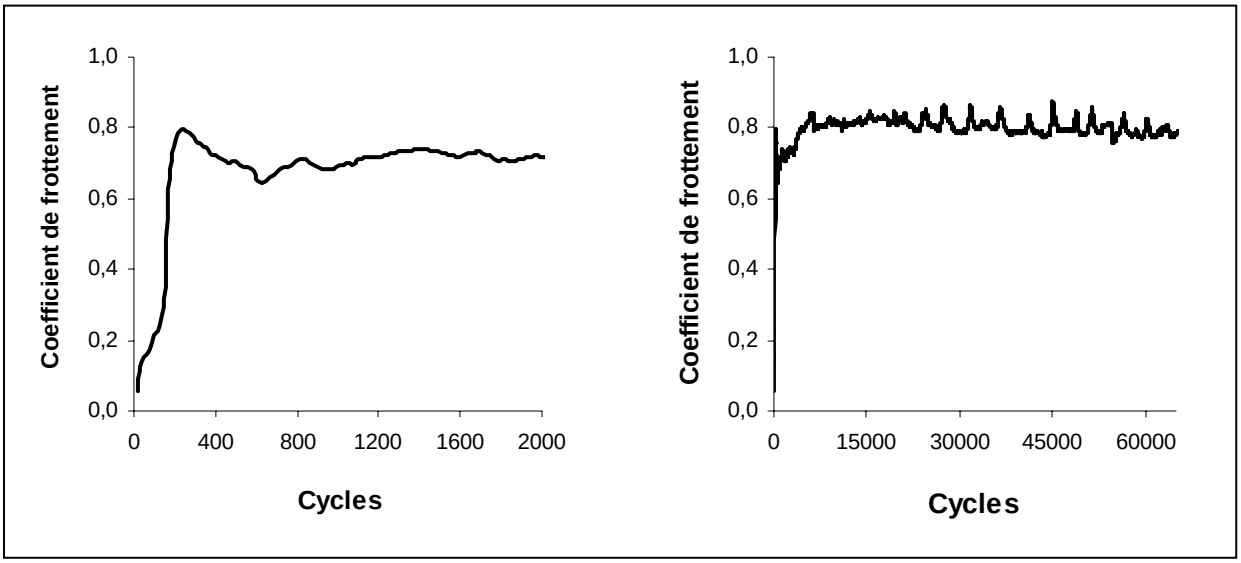


Figure 11 : Evolution du coefficient de frottement du revêtement BN7.

4.3. Usure

4.3.1. Evaluation de l'usure du revêtement

Après l'essai de frottement, les différentes caractéristiques permettant de quantifier l'usure : largeur L_{US}, profondeur Z_{US} et aire d'usure S_{US} de la section de la piste d'usure sont déterminées avec un microprofilomètre à palpeur Dektak^3 ST. Avant chaque profilométrie, les échantillons sont nettoyés dans un bain ultrasonique d'éthanol afin d'éliminer les débris d'usure.

Pour chaque échantillon sont enregistrés quatre profils selon des plans coupant diamétralement la piste d'usure **(Figure 12)**. L'échantillon est placé sous le palpeur mécanique constitué par une pointe conique en diamant comportant une calotte sphérique de rayon 10 µm à son extrémité. Un système inductif permet de détecter une variation de niveau de 0,05 µm.

Le volume d'usure, V_{US}, équivaut au produit de l'aire d'usure, S_{US}, par le périmètre $2\pi R_p$ de la piste de frottement. Et le taux d'usure volumique, K_{US}, est déterminé en divisant, V_u, par la charge appliquée, F_N, et la distance totale de glissement, D_g :

$$K_{US} = \frac{2\pi R_p S_{US}}{F_N D_g} \qquad (13)$$

où R_p est le rayon de giration de la piste, F_N la charge appliquée (N) et D_g la distance totale de glissement (m).

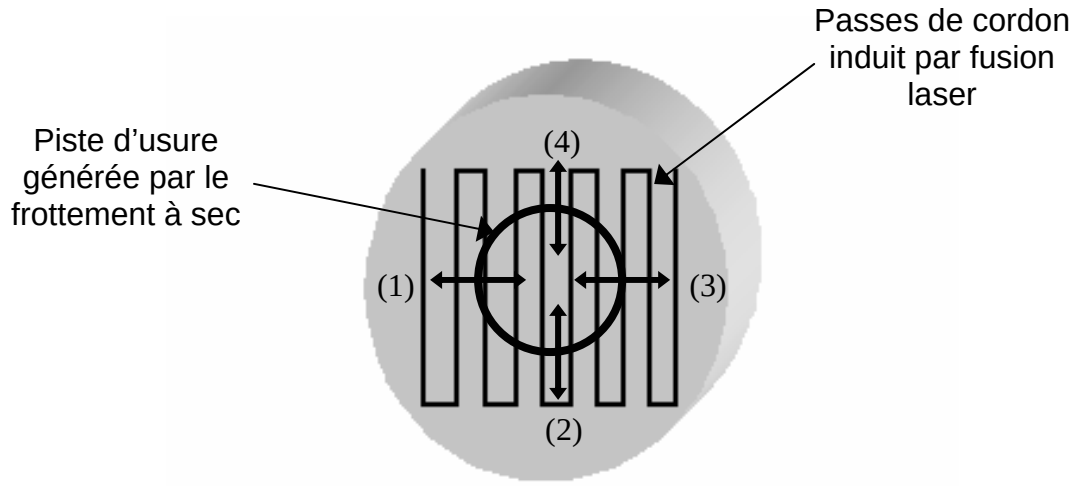


Figure 12 : Localisation des quatre enregistrements de profil de la piste d'usure.

Avant et après chaque essai de frottement, l'échantillon plan et la bille en rubis sont pesés afin de détecter une éventuelle perte de masse liée à leur usure.

Les caractéristiques d'usure L_{US}, Z_{US} et S_{US} **(Figure 13)** sont relevées sur chaque enregistrement microprofilomètrique.

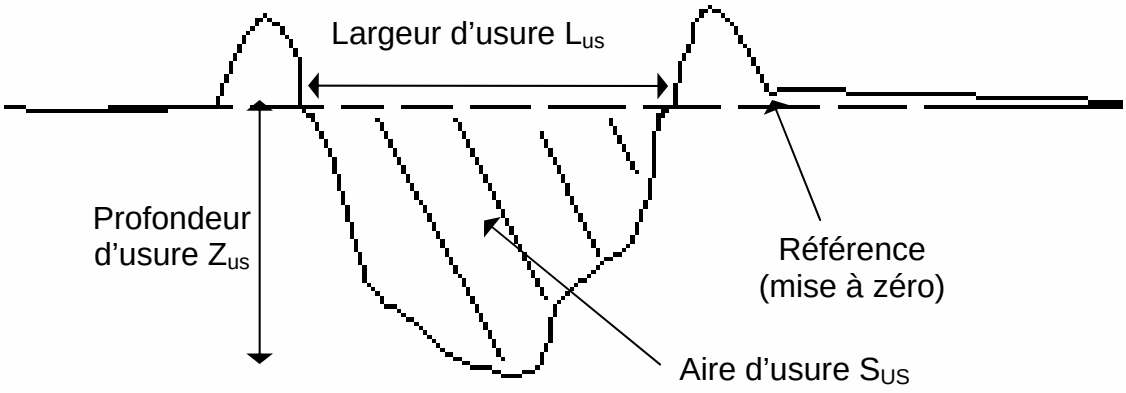


Figure 13 : Aspect d'un profil d'usure.

4.3.2. Evaluation de l'usure de la bille

Avant et après chaque essai de frottement, la bille en rubis est pesée afin de détecter une éventuelle perte de masse. Aucune pesée n'a détecté une perte de masse significative. L'observation par microscopie optique du faciès d'usure de la bille est une méthode d'évaluation du volume usé **(Figure 14)**. Le frottement d'une bille sur un plan peut engendrer la formation d'un méplat sur la bille, permettant de déduire le volume de matière perdu par celle-ci. Ce volume est équivalent à celui de la calotte sphérique délimitée par le méplat dont il suffit de mesurer le diamètre.

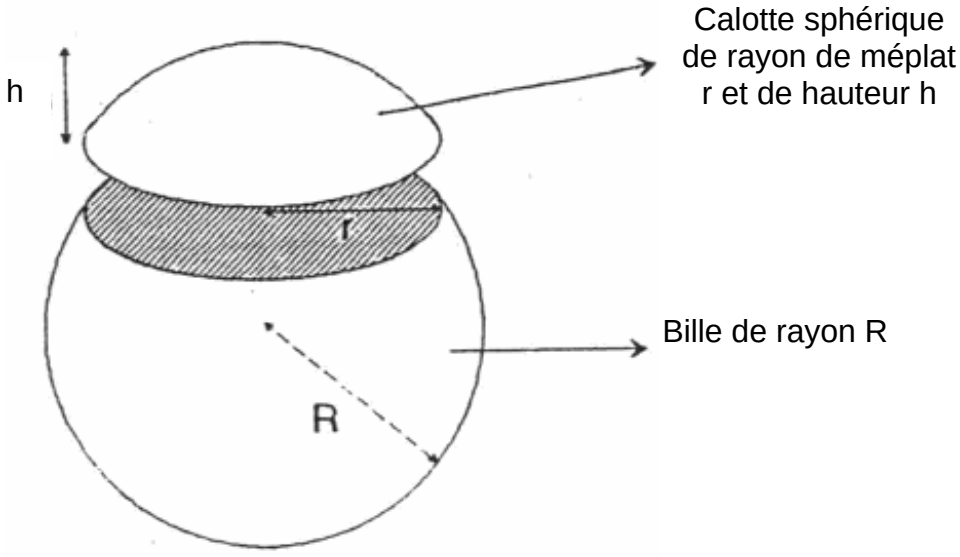


Figure 14 : Volume usé de la bille.

L'expression permettant de calculer le volume d'usure de la bille, V_{Bille}, [34], est la suivante :

$$V_{Bille} = \pi \times h^2 \times \left(R - \frac{h}{3} \right) \qquad (14)$$

$$h = R - \sqrt{R^2 - r^2} \qquad (15)$$

$$V_{Bille} = \pi \times \left(R - \sqrt{R^2 - r^2} \right)^2 \times \left(R - \frac{R - \sqrt{R^2 - r^2}}{3} \right) \qquad (16)$$

Connaissant la masse volumique de la bille de rubis, sa perte de masse est donc :

$$\Delta m = \rho_{rubis} \times V_{Bille} \qquad (17)$$

Il est possible de corréler l'enlèvement de matière de la bille et de l'échantillon plan. Etant donné que la configuration bille-sur-plan est aximétrique, la bille sphérique est assimilée à un disque **(Figure 15)**.

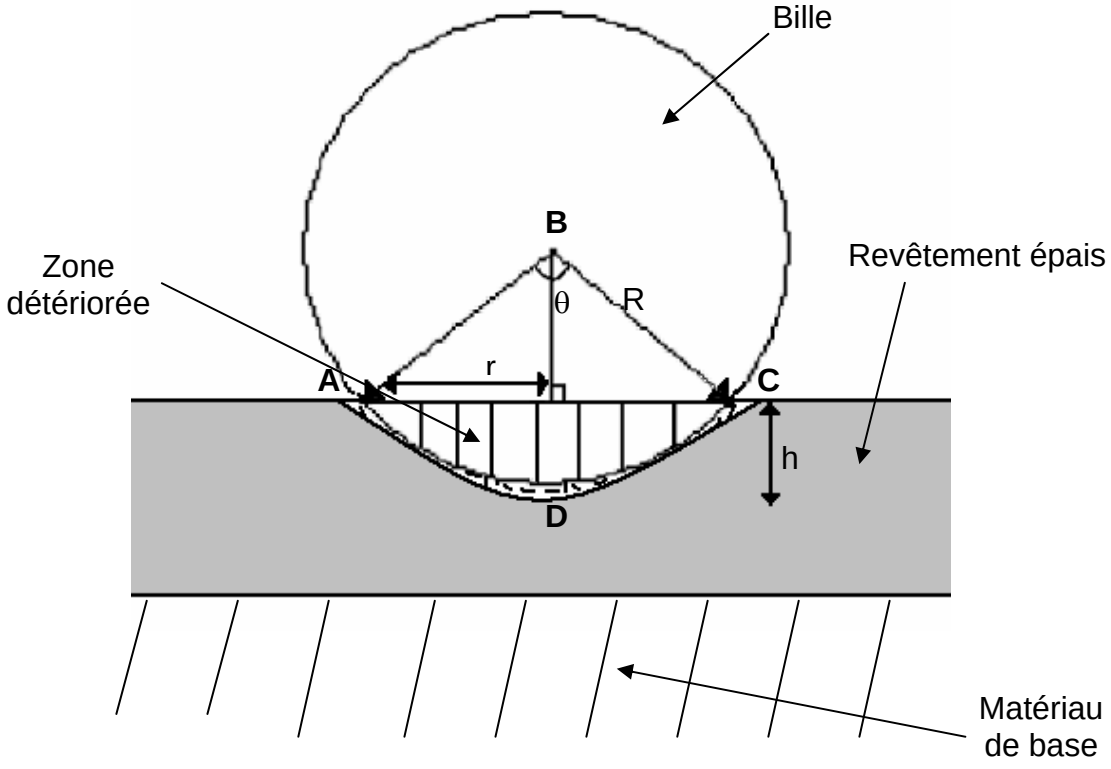


Figure 15 : Profil d'usure de la bille sur l'échantillon plan.

Les expressions de l'aire du secteur ABCD, S_{ABCD}, et de l'aire du triangle isocèle ABC, S_{ABC}, sont les suivantes :

$$S_{ABCD} = \frac{\theta}{2\pi} \times \pi \times R^2 = \frac{\theta}{2} R^2 \qquad (18)$$

où θ en radians,

$$\frac{\theta}{2} = Arc\cos\left(\frac{R-h}{R}\right) \qquad (19)$$

où h est la hauteur de la calotte sphérique équivaut à la profondeur d'usure, Z_{US}.

$$S_{ABC} = (R-h) \times r = (R-h) \times R \sin\frac{\theta}{2} \qquad (20)$$

La différence entre les aires S_{ABCD} et S_{ABC} équivaut à l'aire S_{ACD} qui quantifie l'usure de la bille :

$$S_{ACD} = \left(Arc\cos\left(\frac{R-h}{R}\right)\right) \times R^2 - (R-h) \times R \times \sin\left(Arc\cos\left(\frac{R-h}{R}\right)\right) \qquad (21)$$

En admettant une parfaite conformité entre la section de la calotte sphérique (zone détériorée d'aire S_{ACD}) et la section de la piste d'usure, le volume usé V'_{US} de l'échantillon plan peut être déduit, connaissant le rayon R_p de la piste de frottement :

$$V'_{US} = 2\pi R_p S_{ACD} \qquad (22)$$

4.3.3. Usure des revêtements borurés

Les borures de fer tels que FeB et Fe_2B sont des composés durs dont la dureté atteint 16 à 18 GPa. Néanmoins, ces matériaux ne sont pas classés parmi les matériaux superdurs, tels que Ti-Si-N, c-BN ou diamant, pour lesquels H > 40 GPa [35].

Les valeurs du taux d'usure volumique K_{US} des revêtements borurés B_i sont indiquées dans le **tableau 6** et représentées graphiquement en fonction de la dureté et du module d'élasticité **(Figure 16)**.

Echantillon	Dureté H (GPa)	Module d'élasticité E (GPa)	Taux d'usure K_{US} (10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$)
Acier non traité	4,2 ± 0,1	235,5 ± 5,8	21,1 ± 1,8
B1	11,8 ± 0,3	230,4 ± 2,1	1,0 ± 0,3
B2	15,9 ± 1,7	280,5 ± 9,5	2,5 ± 0,7
B3	13,9 ± 2,1	252,8 ± 9,4	4,7 ± 1,8
B4	12,6 ± 0,6	245,8 ± 14,0	2,5 ± 0,9
B5	16,5 ± 0,8	269,2 ± 24,0	2,8 ± 1,8
B6	14,2 ± 0,4	240 ± 6,2	0,6 ± 0,1
B7	13,6 ± 0,2	240,1 ± 3,6	2,1 ± 0,8
B8	16,8 ± 0,4	301,4 ± 3,5	5,6 ± 2,2
B9	7,5 ± 1,4	214,7 ± 5,9	0,8 ± 0,3
B10	12,8 ± 0,5	235,0 ± 4,6	0,7 ±0,6
B11	12,8 ± 0,3	242,5 ± 2,6	0,7 ± 0,2
B12	11,9 ± 0,2	243,2 ± 3,8	0,8 ± 0,1

Tableau 6 : Valeurs du taux d'usure volumique, de la dureté et du module d'Young des revêtements B_i.

Le taux d'usure volumique des échantillons B_i compris entre ~ $0,5.10^{-15}$ et 7.10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$ est bien inférieur à celui de l'acier X30Cr13 non traité, qui est de ~ 21.10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$. D'après leur taux d'usure, c'est le revêtement B6 qui résiste le mieux à l'usure et c'est le revêtement B8 qui résiste le moins. Ce dernier possédant

une dureté la plus élevée ainsi que le module d'élasticité semble être un matériau fragile.

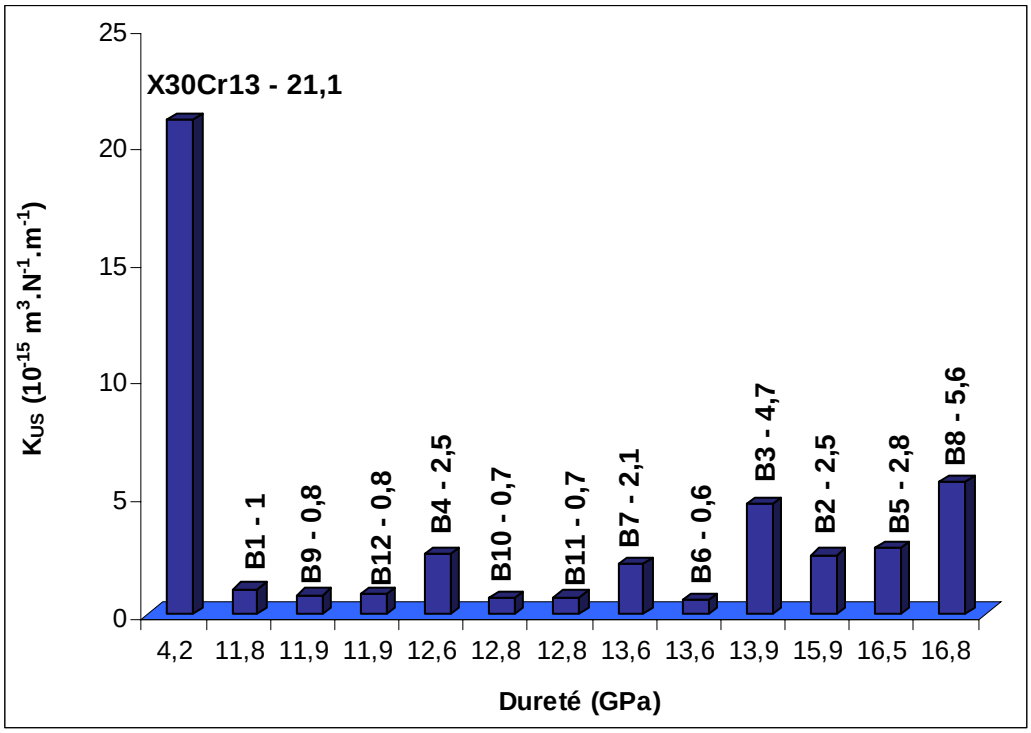
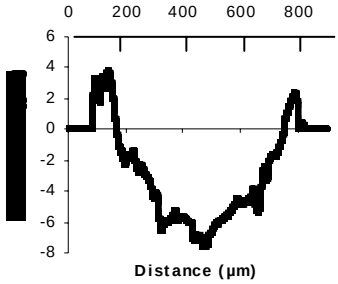
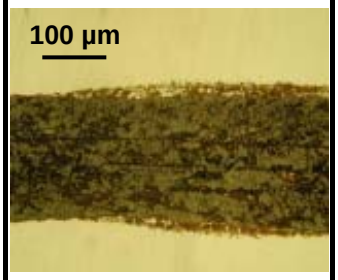
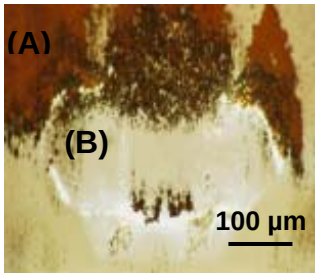
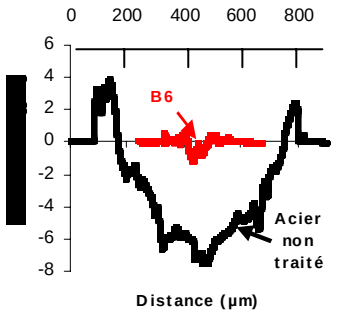
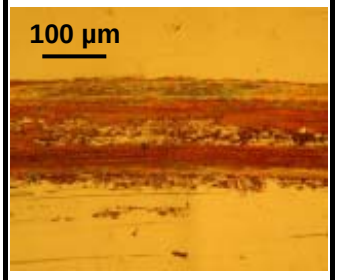
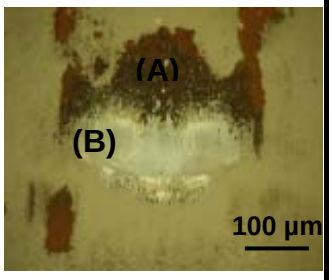
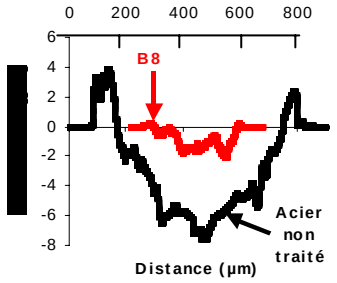
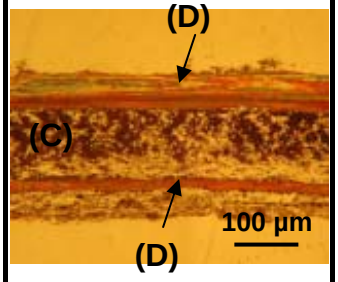
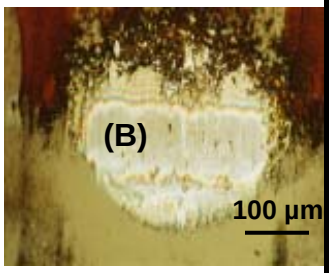


Figure 16 : Evolution du taux d'usure volumique des revêtements B_i en fonction de la dureté.

L'évolution du taux d'usure volumique en fonction de la dureté **(Figure 16)** montre que l'usure est minimisée pour les revêtements de dureté modérée. Dans une intervalle de dureté entre 11,8 et 13,6 GPa, on observe un taux d'usure nettement diminué par rapport à celui des échantillons ayant une dureté supérieure à 13,9 GPa, excepté les revêtements B4 et B7.

Durant leur frottement, la bille en rubis et le revêtement boruré perdent de la matière. Cette perte de matière diffère selon l'échantillon. Quelques-uns ont une piste d'usure plus marquée, mais les débris d'usure sont peu accumulés à l'intérieur ou de chaque côté de la piste d'usure [36]. L'amplitude de l'endommagement de la bille est liée à la dégradation de la piste de frottement sur le revêtement. Plus la surface du revêtement est usée, plus l'aspect de la bille de rubis est affecté. Ces remarques sont illustrées dans le **tableau 7**.

C'est la piste d'usure de l'acier non traité qui présente la largeur et la profondeur les plus grandes. L'étendue du faciès d'usure de la bille est en conséquence.

Echantillon plan	Profil d'usure de l'échantillon	Photographie de la piste d'usure de l'échantillon	Photographie du faciès d'endommagement de la bille
Acier X30Cr13 non traité			
Revêtement B6			
Revêtement B8			

(A) Transfert de matière sur la bille

(B) Trace d'usure de la bille

(C) Enlèvement de matière (processus d'usure)

(D) Accumulation de 3ème corps sur les bords de la piste d'usure

Tableau 7 : Profils d'usure et photographies des pistes d'usure des échantillons plans et des faciès d'endommagement de la bille en rubis.

L'évaluation de l'usure de la bille en rubis, par l'intermédiaire des équations établies précédemment, est impossible car son endommagement ne consiste pas en un simple enlèvement de matière. En effet, sur le faciès d'usure d'endommagement de la bille, nous observons un transfert de matière provenant du premier antagoniste (acier non traité ou revêtement) dont l'usure est beaucoup plus importante que celle du rubis. La formation d'une couche de transfert sur la bille en rubis est l'indicateur d'un processus d'usure adhésive de la part de l'échantillon correspondant aux débris d'usure. Ceux-ci sont constitués par les particules détachées directement du premier corps le moins résistant, sous l'effet de l'usure abrasive ou par fatigue, par exemple, engendrée par le frottement. Les débris d'usure proviennent aussi de l'arrachement et de la fragmentation de la couche de transfert. Les débris d'usure, leur localisation et leur circulation dans le contact jouent un rôle essentiel en tant que troisième corps. S. Descartes et Y. Berthier ont étudié les propriétés rhéologiques et les débits du troisième corps [2,3].

De nombreuses études ont mis en évidence le rôle important joué par les débris engendrés par les processus d'usure [37,38]. En fonction de leur nature physico-chimique, de leur forme et leur taille, les triboparticules du troisième corps engendrent une usure abrasive plus ou moins sévère se manifestant par l'apparition de rayures, de sillons sur la piste et/ou le faciès de frottement. Ce type d'usure se traduit par un enlèvement de matière (rupture) accompagné par un effet de labourage (déformation plastique). En ce qui concerne l'usure adhésive, la couche de transfert adhérant sur la bille est plus épaisse à la périphérie du faciès de frottement, car subissant des contraintes de cisaillement moins sévères.

Les micrographies de la piste d'usure du revêtement B6 **(Figure 17)** obtenues au MEB couplé à la microsonde EDS donnent des informations utiles. Les débris d'usure tapissent les parties latérales et non le fond de la piste d'usure, sous la forme d'un agglomérat d'aspect crevassé, constituant un écran entre les corps antagoniste [39]. L'analyse EDS de ces débris d'usure **(Figure 18)** révèle que les triboparticules contiennent des oxydes de fer, Fe_2O_3, ou Fe_3O_4 [38]. Ils résultent de l'oxydation de la phase métallique α-Fe(Cr) constitutive du revêtement. En revanche, la présence de l'aluminium, l'élément constitutif de la bille en rubis (Al_2O_3) n'est pas détectée [40].

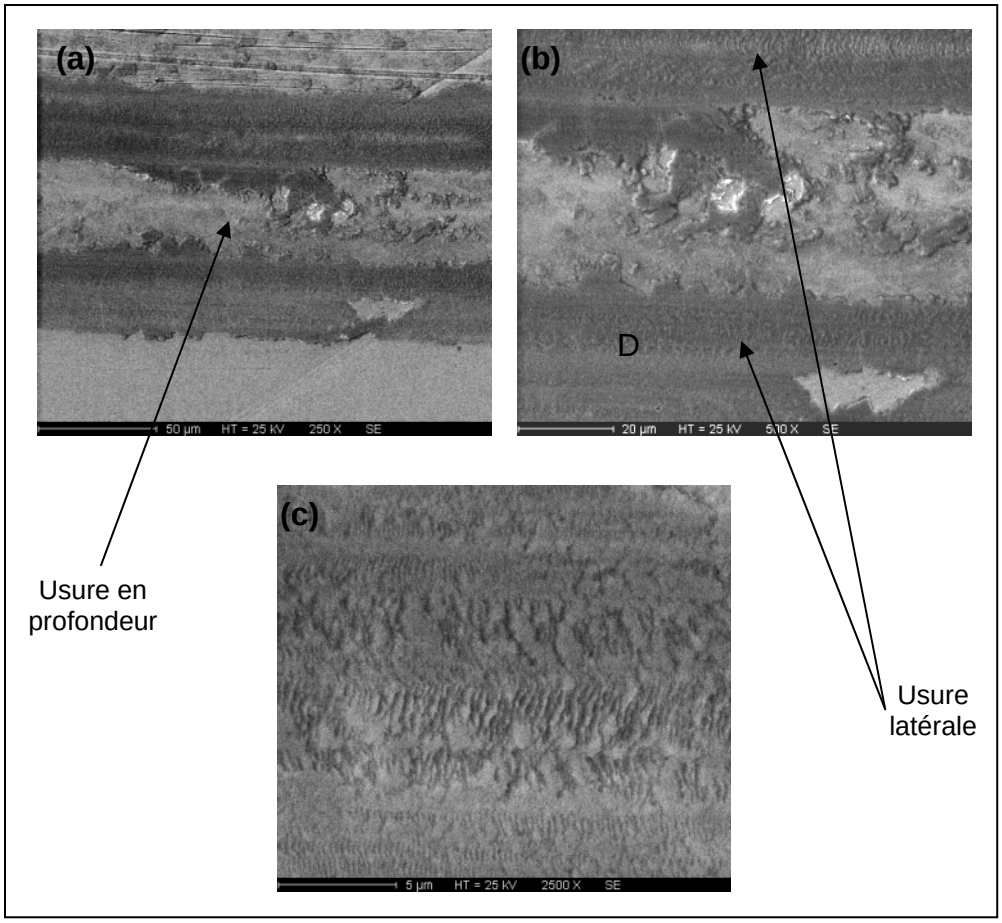


Figure 17 : Micrographies obtenues au MEB en mode électrons secondaires de l'échantillon B6, (a) vue globale, (b) à fort grossissement, (c) détail de D montrant l'aspect crevassé de l'agglomérat des débris d'usure.

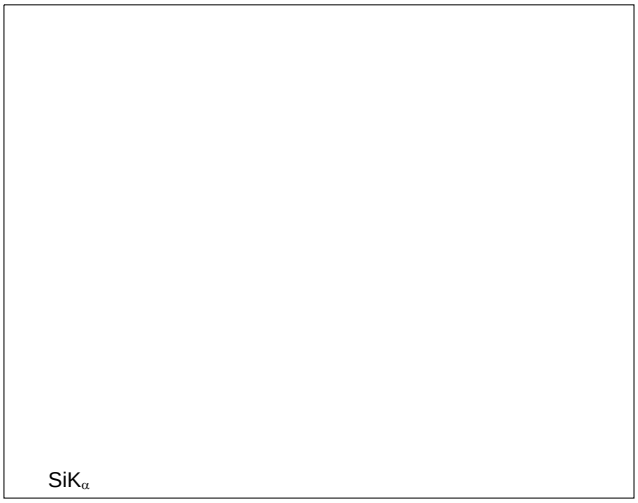


Figure 18 : Spectre de microanalyse X (par EDS)
des triboparticules provenant du frottement sur le revêtement B6.

L'examen au microscope optique de la piste d'usure du revêtement B12 révèle que la majeure partie des débris d'usure n'est pas éliminée de la piste **(Figure 19)**. Ces débris subsistent sous la forme d'agglomérats de fines particules (zones claires), lesquels adhèrent fortement sur la piste et alternent avec des régions (zones sombres) comportant des stries, des rayures, symptomatiques d'une usure abrasive. Des rayures sont observées aussi sur le faciès de frottement du rubis. Le profil transversal de la piste d'usure confirme la présence de ces agglomérats pouvant créer un relief positif au milieu de la piste **(Figure 20)**. L'évaluation du taux d'usure volumique (soit $0{,}8.10^{-15}$ $m^3.N^{-1}.m^{-1}$) s'en trouve, par conséquent, très minorée.

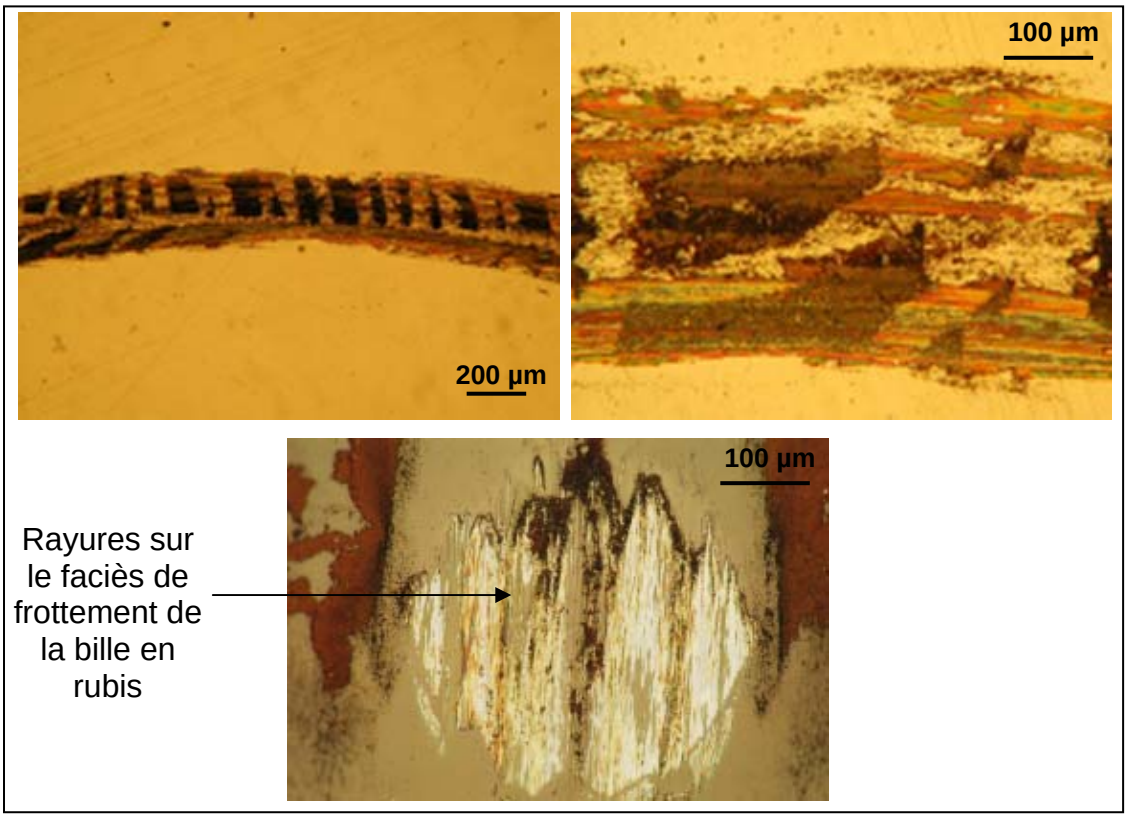


Figure 19 : Micrographies optiques de la piste d'usure du revêtement B12 et du faciès de frottement de la bille en rubis.

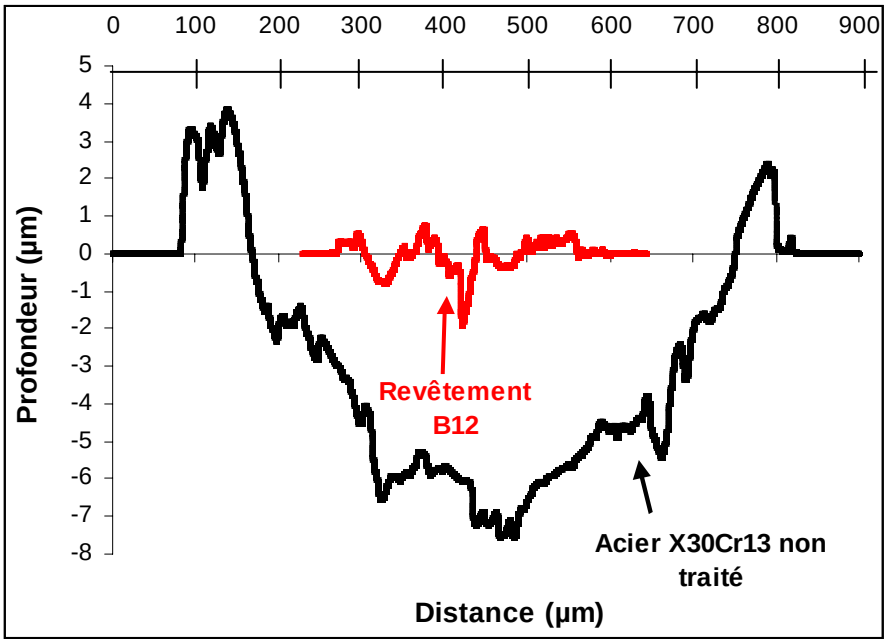


Figure 20 : Profils de la piste d'usure du revêtement B12, comparé à celui de l'acier X30Cr13 non traité.

Le **tableau 8** donne la dureté et la valeur approximative de la limite d'élasticité qui en est déduite, ainsi que la valeur de la pression de contact maximale appliquée à la surface de l'échantillon plan par une sphère de diamètre 6 mm supposée indéformable (bille en rubis). Cette pression reste toujours très inférieure à la limite d'élasticité. A l'échelle macroscopique, le contact sphère plan est donc soumis à une déformation uniquement élastique, de caractère purement réversible. Il n'en est pas de même à l'échelle microscopique, où le contact glissant est le siège de microdéformations plastiques et de microruptures, d'où rayage et usure abrasive.

Echantillon	Dureté H (GPa)	Limite d'élasticité Y (MPa)	Pression de contact maximale P_0 (MPa)
Acier non traité	4,2 ± 0,1	1400 ± 33	517
B1	11,8 ± 0,3	3933 ± 100	513
B2	15,9 ± 1,7	5300 ± 567	555
B3	13,9 ± 2,1	4633 ± 700	533
B4	12,6 ± 0,6	4200 ± 200	527
B5	16,5 ± 0,8	5500 ± 267	546
B6	14,2 ± 0,4	4733 ± 133	551
B7	13,6 ± 0,2	4533 ± 66	522
B8	16,8 ± 0,4	5600 ± 133	570
B9	7,5 ± 1,4	3967 ± 740	498
B10	12,8 ± 0,5	4267 ± 167	517
B11	12,8 ± 0,3	4267 ± 100	524
B12	11,9 ± 0,2	3967 ± 67	524

Tableau 8 : Limite d'élasticité et pression de contact maximale calculées d'après la dureté, pour les revêtements B_i et l'acier X30Cr13 non traité.

4.3.4. Usure des revêtements composites

Les valeurs du taux d'usure volumique, K_{US}, des revêtements composites, BN_i, sont indiquées dans le **tableau 9**, dans lequel sont rappelés leurs duretés et leurs modules d'élasticité. Ces revêtements ont des duretés presque identiques et des modules d'élasticité très semblables, si bien qu'il est impossible d'établir des corrélations avec leurs taux d'usure, alors qu'ils varient d'un facteur dix. Les taux d'usure les plus faibles sont réduits d'environ 50 fois par rapport à celui de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité.

Echantillon	Dureté H (GPa)	Module d'élasticité (GPa)	Taux d'usure volumique K_{US} (10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$)
X30Cr13 non traité	4,2 ± 0,1	235,5 ± 5,8	21,1 ± 1,8
BN1	13,2 ± 0,3	238,5 ± 12,8	1,2 ± 0,3
BN2	10,0 ± 0,9	221,9 ± 7,2	0,4 ± 0,1
BN3	9,9 ± 0,7	241,1 ± 5,3	0,4 ± 0,2
BN4	10,1 ± 0,3	229,9 ± 6,9	1,9 ± 0,7
BN5	10,1 ± 0,3	242,2 ± 4,6	3,4 ± 1,1
BN6	8,6 ± 0,1	232,0 ± 5,6	2,5 ± 0,7
BN7	10,0 ± 0,2	232 ± 3,8	0,6 ± 0,2
BN8	9,1 ± 0,2	225,9 ± 2,1	0,9 ± 0,2
BN9	11,1 ± 0,4	232,9 ± 8,6	0,4 ± 0,2
BN10	11,8 ± 0,8	248,1 ± 5,6	0,4 ± 0,1
BN11	11,2 ± 0,2	219,7 ± 8,0	1,6 ± 0,6
BN12	11,2 ± 0,1	232,5 ± 6,5	0,9 ± 0,3

Tableau 9 : Valeurs de la dureté, du module d'élasticité et du taux d'usure volumique des revêtements BN_i.

Les revêtements BN2, BN3, BN9 et BN10 possèdent les taux d'usure les plus faibles de l'ordre de $0{,}4.10^{-15}$ $m^3.N^{-1}.m^{-1}$. La piste de frottement, par exemple celle de BN10 est peu usée **(Tableau 10)**. Le faciès de frottement de la bille en rubis est très peu endommagé. Ils présentent des rayures très fines (zones claires). Les mêmes caractéristiques sont observées, s'agissant des revêtements, BN2, BN3 et BN9. Pour le revêtement BN7, l'usure reste faible. Cependant, le transfert sur la bille est plus abondant (zone sombre) et des quantités importantes de débris adhèrent sur la piste de frottement. Des stries ou sillons sont néanmoins observables. Il s'agit d'un cas typique d'usure de caractère à la fois adhésif et abrasif.

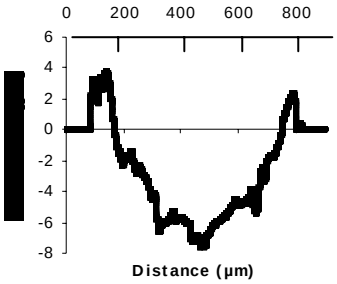
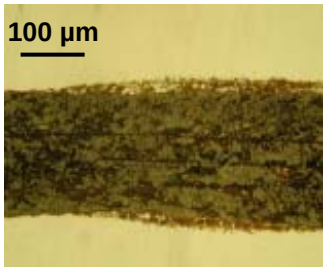
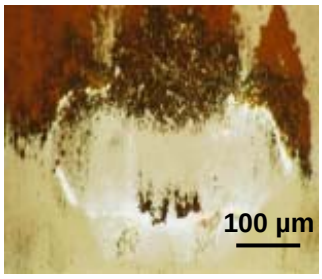
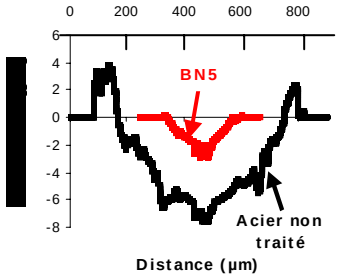
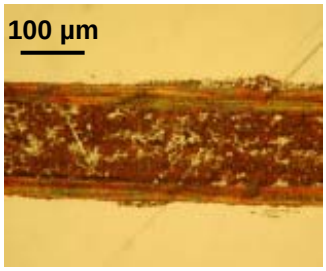
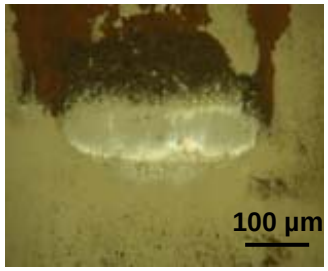
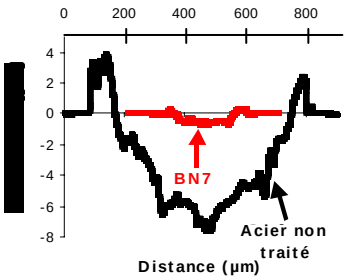
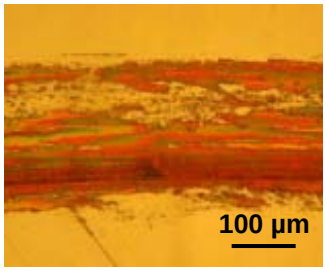
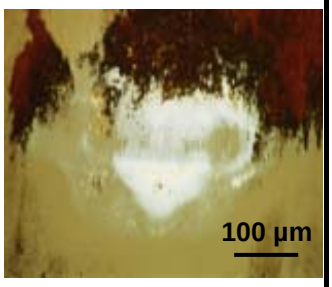
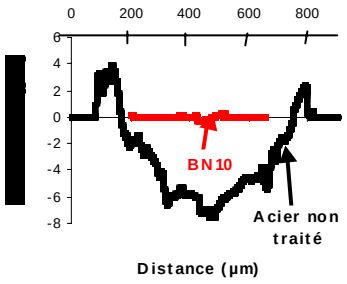
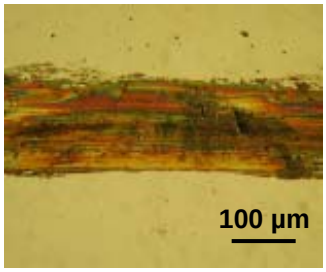
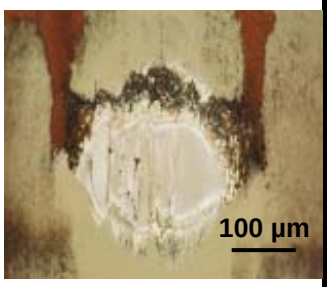
Echantillon plan	Profil d'usure de l'échantillon	Photographie de la piste d'usure de l'échantillon	Photographie du faciès d'endommagement de la bille
Acier X30Cr13 non traité			
Revêtement BN5			
Revêtement BN7			
Revêtement BN10			

Tableau 10 : Profils d'usure et micrographies optiques des pistes d'usure des échantillons plans et des faciès d'endommagement de la bille en rubis.

Le revêtement BN5 est le revêtement composite α-Fe(Cr)-h-BN qui résiste le moins au frottement sec sur céramique, puisqu'il présente le taux d'usure volumique le plus élevé **(Tableau 9)**. Sa piste d'usure est parsemée de petits îlots adhérents de

débris d'usure. La présence, en outre, d'une couche de transfert sur le rubis suggère qu'un mode d'usure adhésif et abrasif semblable à celui de BN7 est opérant.

Seule la piste d'usure du revêtement BN1 a une largeur irrégulière **(Figure 21)**. Il se trouve que c'est l'unique revêtement dont la dureté moyenne atteint 13 GPa **(Tableau 9)**. Cet aspect particulier de la piste est vraisemblablement lié à une hétérogénéité de dureté de la surface du revêtement. Par ailleurs, cette piste d'usure comporte une région recouverte, apparemment d'une fine pellicule de particules d'usure (zones sombres).

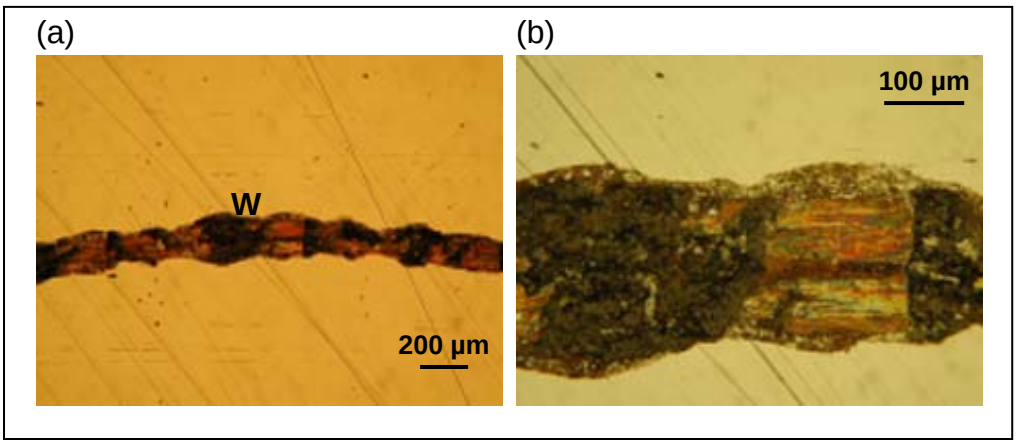


Figure 21 : Micrographies optiques de la piste d'usure du revêtement BN1 :
(a) Vue globale, (b) Vue grossie de la région W.

Tout comme pour l'acier X30Cr13 non traité, l'enregistrement micrographique détecte un relief positif de chaque côté de la piste d'usure **(Figure 22)**. Ces « bourrelets » correspondent à des agglomérats de débris d'usure éliminés du contact. D'après nos calculs, la pression maximale engendrée par le contact sphère sur plan étant toujours très inférieure à la limite d'élasticité **(Tableau 11)**, de tels bourrelets ne peuvent en effet être attribués à la déformation plastique de l'acier non traité ou du revêtement.

Par ailleurs, une fragilisation par fatigue, en régime de déformation purement élastique, de l'échantillon plan n'est pas à exclure.

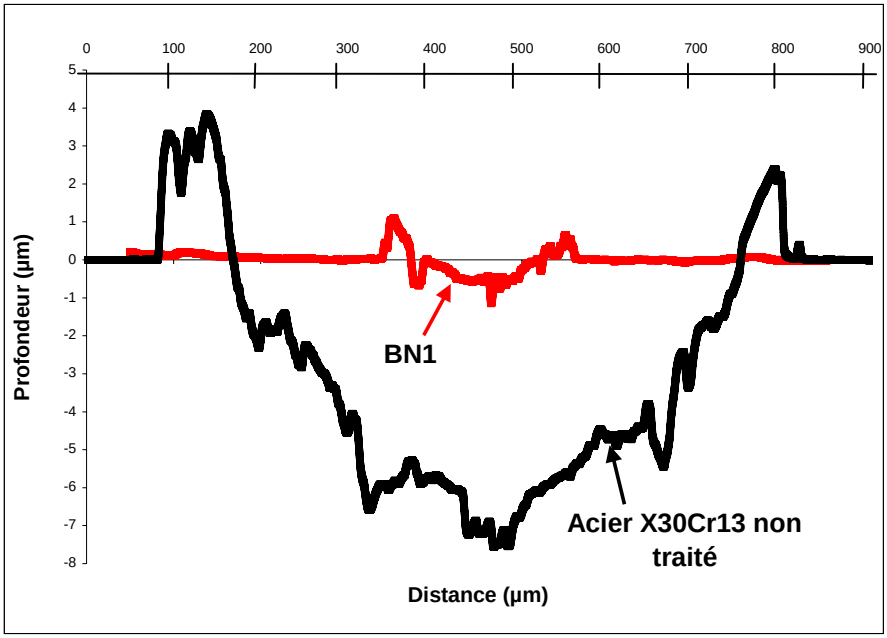


Figure 22 : Profils des pistes d'usure du revêtement BN1 et de l'acier X30Cr13 non traité.

Echantillon	Dureté H (GPa)	Limite d'élasticité Y (MPa)	Pression de contact maximale P_0 (MPa)
Acier non traité	4,2 ± 0,1	1400 ± 33	517
BN1	13,2 ± 0,3	4400 ± 100	520
BN2	10,0 ± 0,9	3333 ± 300	505
BN3	9,9 ± 0,7	3300 ± 233	523
BN4	10,1 ± 0,3	3367 ± 100	512
BN5	10,1 ± 0,3	3367 ± 100	523
BN6	8,6 ± 0,1	2867 ± 33	514
BN7	10,0 ± 0,2	3333 ± 66	514
BN8	9,1 ± 0,2	3033 ± 67	508
BN9	11,1 ± 0,4	3700 ± 133	515
BN10	11,8 ± 0,8	3933 ± 267	529
BN11	11,2 ± 0,2	3733 ± 66	503
BN12	11,2 ± 0,1	3733 ± 33	515

Tableau 11 : Limite d'élasticité et pression de contact maximale calculées d'après la dureté, pour les revêtements BN_i et l'acier X30Cr13 non traité.

4.4 Conclusion

L'étude comparative des comportements tribologiques de divers revêtements élaborés sur l'acier inoxydable X30Cr13 par fusion laser avec apport de matière aboutit aux conclusions suivantes, sachant que leur analyse structurale préalable indique qu'il s'agit d'alliages α-Fe(Cr)-borures métalliques d'une part, de composites α-Fe(Cr)-h-BN d'autre part :

- le frottement à sec sur bille de rubis (diamètre 6 mm, charge normale 1 N) est réduit de manière appréciable, le coefficient de frottement passant de 1,0 (acier X30Cr13 non traité) à environ 0,8 dans les meilleurs des cas,
- la résistance à l'usure sous frottement à sec de l'acier X30Cr13 revêtu est considérablement renforcée, puisque dans les meilleurs cas le taux d'usure volumique est divisé par cinquante,
- le renforcement de la résistance à l'usure est attribuable à la présence de phases très dures, qui sont les borures métalliques, dans le cas des revêtements de type alliages, tandis qu'elle est explicable par le durcissement de la phase métallique α-Fe(Cr) résultant de l'affinage de sa microstructure et par l'effet lubrifiant du nitrure de bore hexagonal (h-BN), dans le cas des revêtements de type composites.

Les caractéristiques des endommagements observées sur la piste de frottement du revêtement et sur le faciès de frottement de la bille de rubis suggèrent que, dans la majorité des cas, l'usure du revêtement s'effectue simultanément par adhésion et abrasion.

5. INFLUENCE DE LA CHARGE SUR LE COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE

Le glissement de la bille en rubis sur les surfaces traitées par fusion laser est effectué sous diverses charges afin de quantifier l'usure et l'énergie dissipée pendant le frottement. Les charges appliquées sont 1, 2, 5 et 10 N. Les autres paramètres d'essais sont identiques à ceux utilisés dans l'étude précédente **(Tableau 3)**.

4.4 Conclusion

L'étude comparative des comportements tribologiques de divers revêtements élaborés sur l'acier inoxydable X30Cr13 par fusion laser avec apport de matière aboutit aux conclusions suivantes, sachant que leur analyse structurale préalable indique qu'il s'agit d'alliages α-Fe(Cr)-borures métalliques d'une part, de composites α-Fe(Cr)-h-BN d'autre part :

- le frottement à sec sur bille de rubis (diamètre 6 mm, charge normale 1 N) est réduit de manière appréciable, le coefficient de frottement passant de 1,0 (acier X30Cr13 non traité) à environ 0,8 dans les meilleurs des cas,
- la résistance à l'usure sous frottement à sec de l'acier X30Cr13 revêtu est considérablement renforcée, puisque dans les meilleurs cas le taux d'usure volumique est divisé par cinquante,
- le renforcement de la résistance à l'usure est attribuable à la présence de phases très dures, qui sont les borures métalliques, dans le cas des revêtements de type alliages, tandis qu'elle est explicable par le durcissement de la phase métallique α-Fe(Cr) résultant de l'affinage de sa microstructure et par l'effet lubrifiant du nitrure de bore hexagonal (h-BN), dans le cas des revêtements de type composites.

Les caractéristiques des endommagements observées sur la piste de frottement du revêtement et sur le faciès de frottement de la bille de rubis suggèrent que, dans la majorité des cas, l'usure du revêtement s'effectue simultanément par adhésion et abrasion.

5. INFLUENCE DE LA CHARGE SUR LE COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE

Le glissement de la bille en rubis sur les surfaces traitées par fusion laser est effectué sous diverses charges afin de quantifier l'usure et l'énergie dissipée pendant le frottement. Les charges appliquées sont 1, 2, 5 et 10 N. Les autres paramètres d'essais sont identiques à ceux utilisés dans l'étude précédente **(Tableau 3)**.

Les essais sont effectués sur les revêtements BN7 et B6, présentant les taux d'usure les plus faibles sous une charge de 1N, ainsi que l'acier inoxydable X30Cr13 non traité, en tant que témoin.

5.1. Quantification de l'usure

Les taux d'usure volumique K_{US} **(Tableau 12)** sont estimés comme précédemment à partir des enregistrements microprofilomètriques transversaux de la piste d'usure.

		X30Cr13 non traité	BN7	B6
	Dureté H (GPa)	4,2 ± 0,1	10,0 ± 0,2	14,2 ± 0,4
	Limite d'élasticité Y (GPa)	1,4 ± 0,1	3,3 ± 0,1	4,7 ± 0,2
Taux d'usure volumique K_{US} (10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$)	1 N	21,0 ± 2,2	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,1
	2 N	37,7 ± 16,8	2,0 ± 0,9	6,3 ± 0,8
	5 N	181 ± 37	11,5 ± 2,8	6,9 ± 1,7
	10 N	277 ± 9	113 ± 30	92,0 ± 10,3

Tableau 12 : Valeurs de la dureté, de la limite d'élasticité et du taux d'usure volumique à différentes charges de l'acier X30Cr13 non traité, BN7 et B6.

L'évolution du taux d'usure en fonction de la charge est représentée graphiquement **(Figure 23)**. Dans le cas de l'acier non traité, le taux d'usure augmente quasi linéairement en fonction de la charge, pour atteindre 277.10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$ sous la charge de 10 N, alors que les échantillons traités, BN7 et B6, montrent un taux d'usure faible jusqu'à 5 N et n'excédent pas ~ 10.10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$. En revanche, leur taux d'usure est fortement accru sous 10 N et atteint une valeur de l'ordre de 100.10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$.

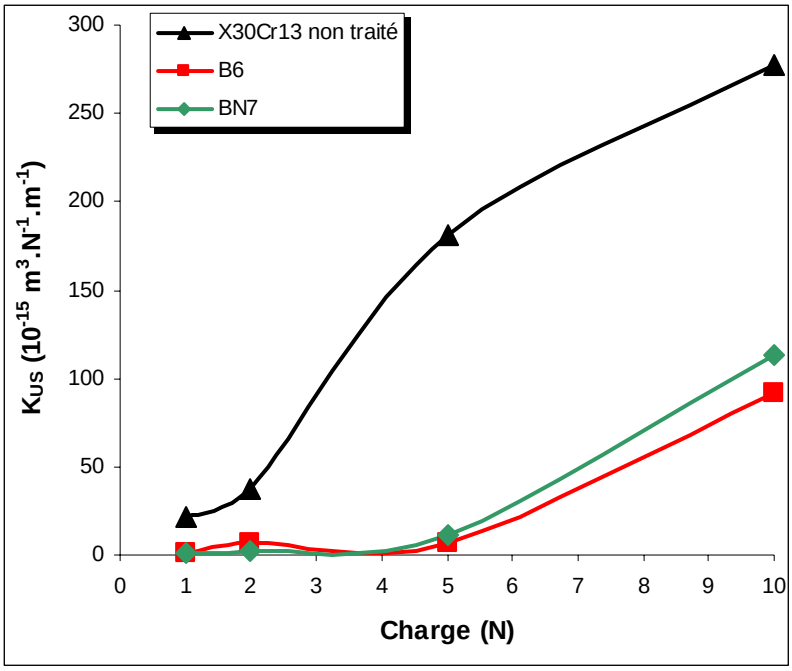


Figure 23 : Evolution du taux d'usure volumique en fonction de la charge.

Comme l'ont mentionné J. Blouet et R. Gras [41], il existe une charge critique au-delà de laquelle l'usure croît considérablement **(Tableau 13)**. Dans la première partie de la courbe, sous faible charge, le volume usé est sensiblement proportionnel à la charge (jusqu'à 5 N). L'accroissement de charge se traduit par un surcroît d'usure et probablement par un accroissement du nombre de points de contact **(Figure 24)** et ensuite par une augmentation de la densité de jonctions.

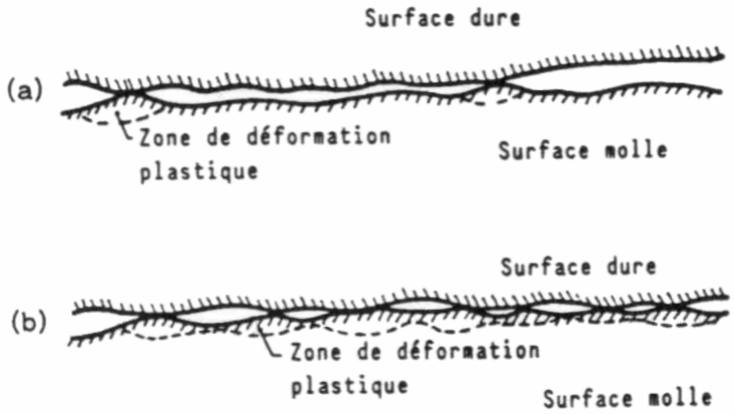


Figure 24 : (a) Corps antagonistes en frottement : (a) sous faible charge et (b) sous forte charge.

Charge	Echantillon	Limite d'élasticité (MPa)	Pression de contact (MPa)	K_{US} (10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$)
1 N	X30Cr13	1 400 ± 33	498	21,0 ± 2,2
	BN7	3 333 ± 66	514	0,6 ± 0,2
	B7	4 733 ± 66	551	0,6 ± 0,1
2 N	X30Cr13	1 400 ± 33	628	37,7 ± 16,8
	BN7	3 333 ± 66	648	2,0 ± 0,9
	B6	4 733 ± 66	694	6,3 ± 0,8
5 N	X30Cr13	1 400 ± 33	852	181 ± 37
	BN7	3 333 ± 66	879	11,5 ± 2,8
	B6	4 733 ± 66	942	6,9 ± 1,7
10 N	X30Cr13	1 400 ± 33	1 070	277 ± 9
	BN7	3 333 ± 66	1 110	113 ± 30
	B6	4 733 ± 66	1 190	92,0 ± 10,3

Tableau 13 : Valeurs de la limite d'élasticité, de la pression de contact maximale et du taux d'usure de l'acier X30Cr13 non traité, de BN7 et B6.

La **figure 25** indique que, dans l'intervalle de pression de contact entre 880 et 1200 MPa, le taux d'usure du revêtement boruré B6 et du revêtement composite BN7 subit une augmentation drastique, tandis que celui de l'acier X30Cr13 non traité poursuit sa croissance quasi linéaire. La pression de contact maximale critique se manifeste pour les échantillons traités, comme pour les aciers H13 revêtus soit de nitrure de chrome, soit de chrome dur [42]. Elle est de l'ordre de 1/11 et 1/14 de la dureté respective de BN7 et B6.

A ces pressions critiques qui n'atteignent pas la limite d'élasticité, la déformation plastique des aspérités de l'échantillon contribue à augmenter l'aire de contact et favorise l'adhésion.

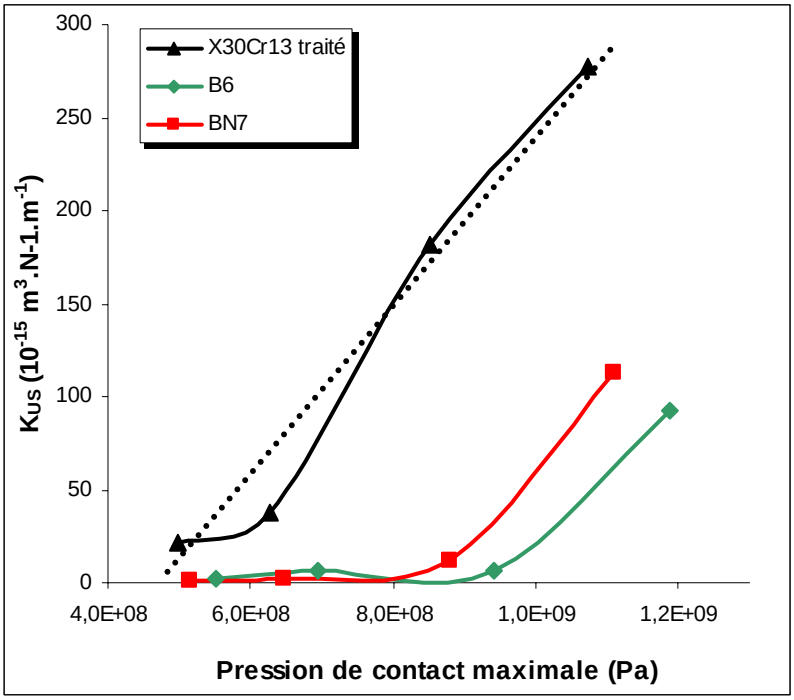


Figure 25 : Evolution du taux d'usure en fonction de la pression maximale de contact.

Le **tableau 14** reproduit les faciès d'usure de la bille en rubis. La quantité de matières transférées sur la bille ne semble pas plus importante à 1 N qu'à 10 N. Par ailleurs, des stries sont observées sur le faciès d'usure de la bille après application d'une charge de 10 N, ce qui indique un véritable endommagement du rubis, avec enlèvement de matière.

Sous l'effet de l'augmentation des contraintes, la détérioration des surfaces des échantillons se produit. L'usure devient plus étendue, aussi bien en largeur qu'en profondeur **(Tableau 12 et 15, Figure 26)**. Excepté pour l'échantillon B6, de 2 à 5 N, le taux d'usure reste analogue et la largeur et la profondeur d'usure semblent inchangées.

L'examen de la piste d'usure de l'acier X30Cr13 non traité révèle, jusqu'à la charge de 5 N, une adhérence importante du troisième corps généré par l'usure adhésive de cet acier **(Tableau 15)**. Tandis que les échantillons traités B6 et BN7 paraissent avoir subi simultanément une usure adhésive et abrasive. Ce dernier type d'usure étant suggéré par la présence, sur la piste de frottement, de rayures et/ou de stries causées par les particules dures du troisième corps [42].

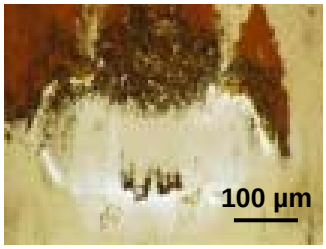
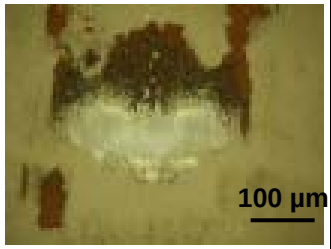
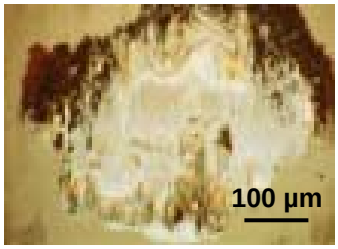
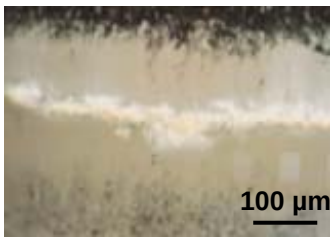
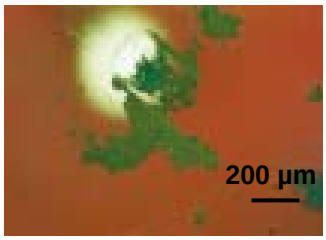
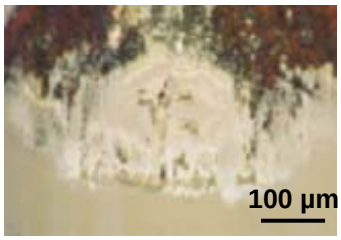
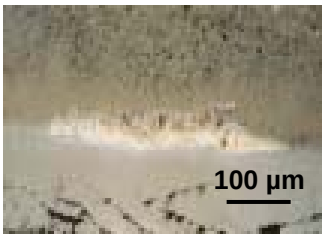
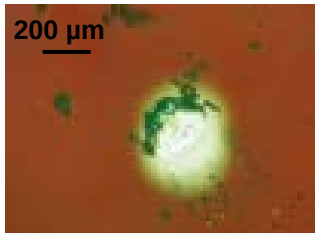
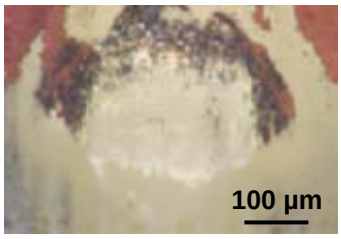
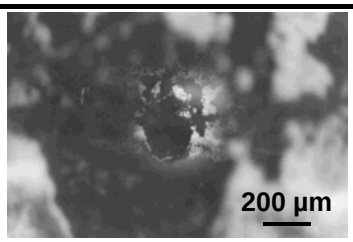
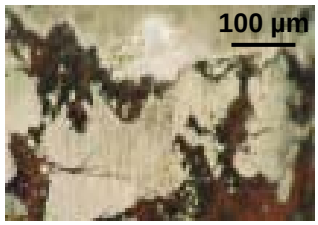
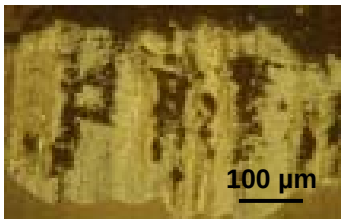
Charge	Acier non traité	B6	BN7
1 N			
2 N			
5 N			
10 N			

Tableau 14 : Faciès d'usure de la bille en rubis à différentes charges.

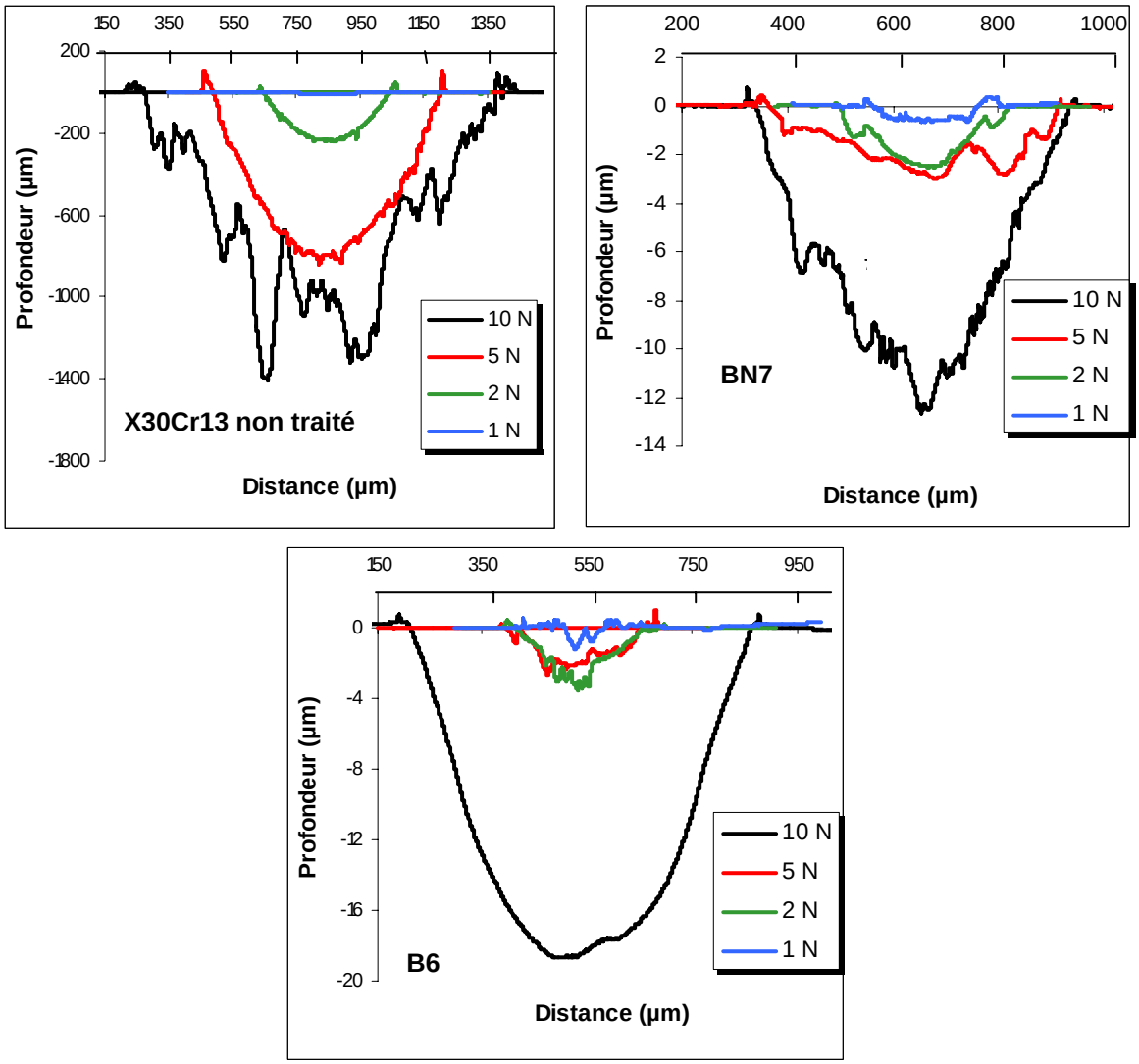


Figure 26 : Profils d'usure de l'acier X30Cr13 non traité et des revêtements BN7 et B6 sous différentes charges.

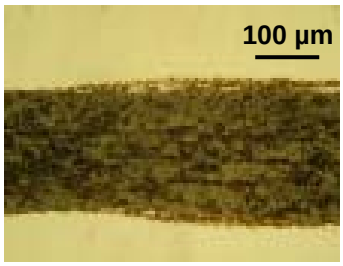
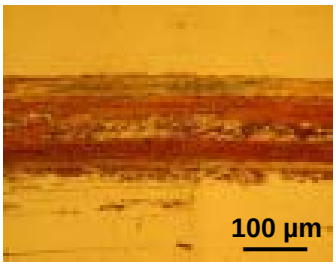
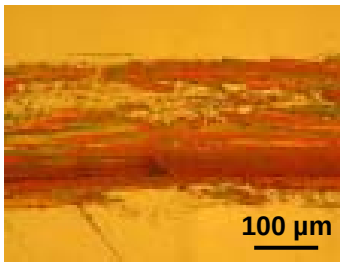
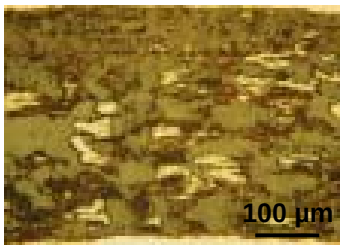
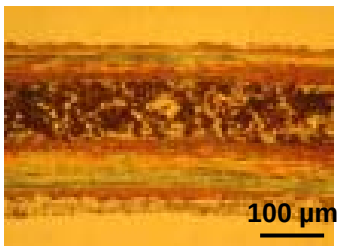
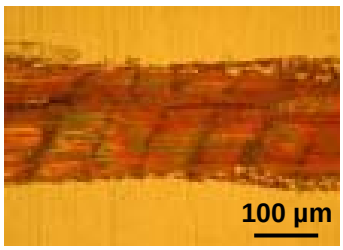
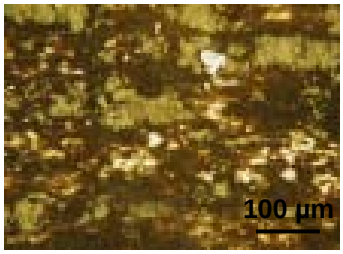
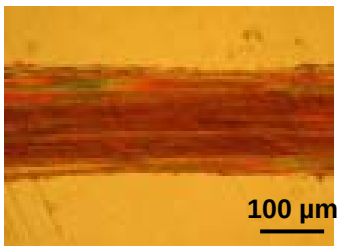
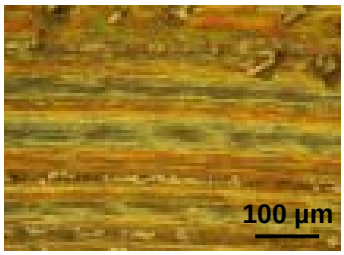
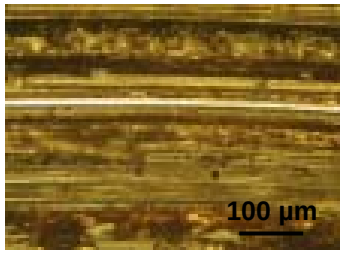
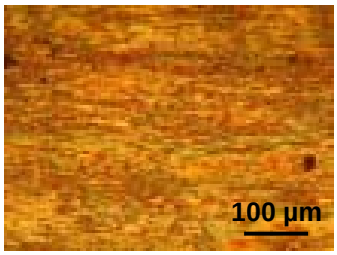
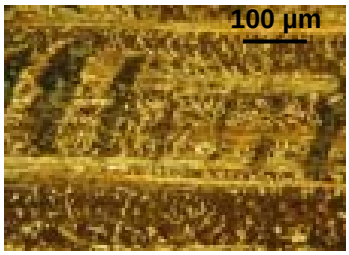
Charge	Acier non traité	B6	BN7
1N			
2N			
5N			
10N			

Tableau 15 : Pistes d'usure des échantillons après frottement à sec sur la bille en rubis, sous différentes charges.

5.2. Quantification de l'énergie dissipée

La **figure 27** reproduit les enregistrements de la variation du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles sous différentes charges, dans le cas des revêtements BN7 et B6, ainsi que de l'acier X30Cr13 non traité.

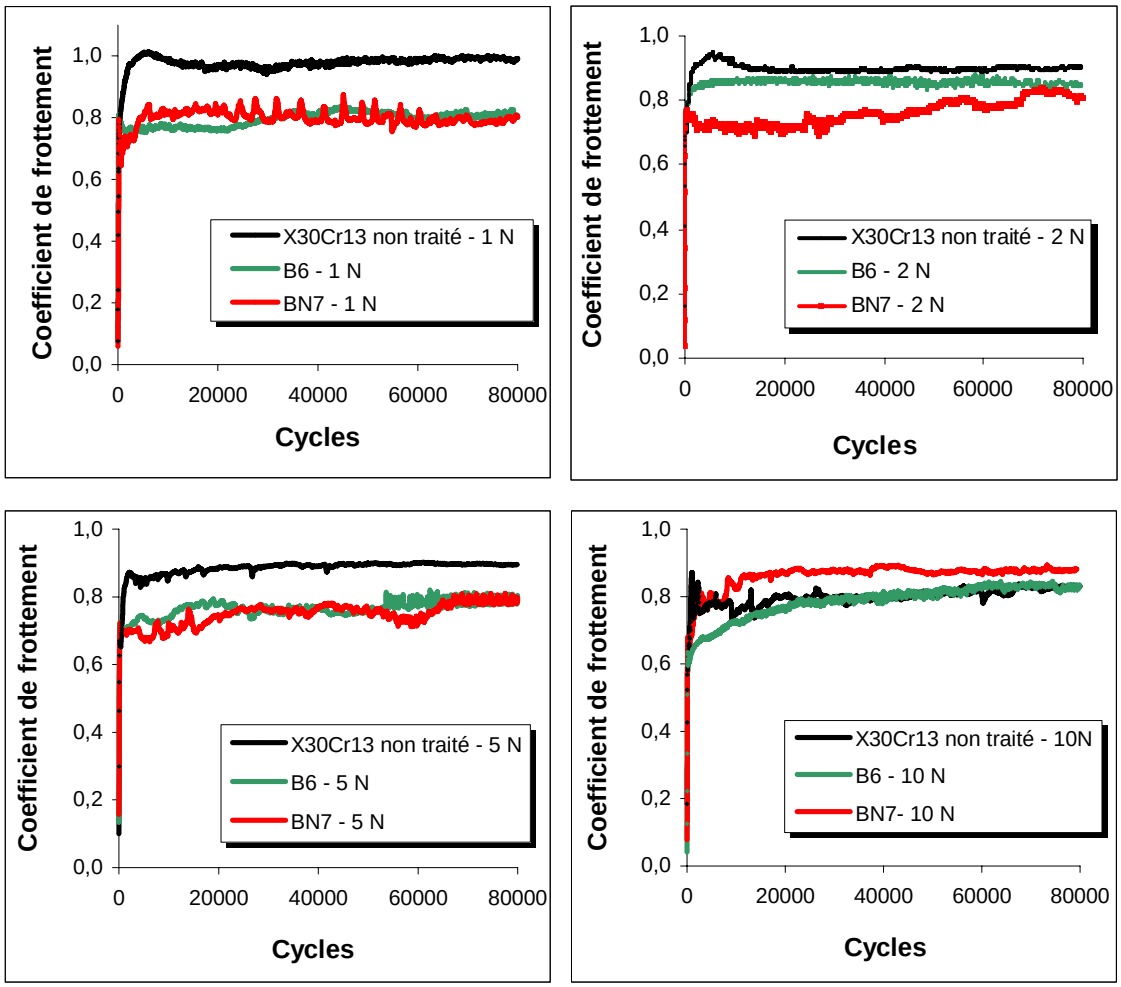


Figure 27 : Evolution du coefficient de frottement pour l'acier X30Cr13 non traité et les revêtements BN7 et B6, sous différentes charges.

Les valeurs moyennes du coefficient de frottement ne varient guère selon les charges**(Tableau 16)** [43,44]. Elles s'échelonnent toujours pour les 4 charges :

- entre 0,80 et 1,00 pour l'acier X30Cr13 non traité,
- entre 0,71 et 0,85 pour le revêtement composite BN7,
- entre 0,69 et 0,83 pour le revêtement boruré B6.

		Echantillon		
		X30Cr13 non traité	Revêtement BN7	Revêtement B6
Charge normale appliquée	1 N	0,99 ± 0,03	0,81 ± 0,05	0,80 ± 0,05
	2 N	0,85 ± 0,03	0,77 ± 0,05	0,83 ± 0,05
	5 N	0,88 ± 0,03	0,71 ± 0,05	0,69 ± 0,05
	10 N	0,80 ± 0,03	0,85 ± 0,05	0,79 ± 0,05

Tableau 16 : Valeurs du coefficient de frottement moyen intégral sous différentes charges.

L'usure des matériaux en contact glissant contribue, avec l'échauffement, à dissiper l'énergie de frottement entre les deux matériaux. M. Z. Huq et al. [45] proposent une procédure pour corréler le volume d'usure de l'un des premiers corps à l'énergie dissipée, lors des essais de frottement bille-sur-disque. Ceci est justifié par le fait que l'énergie de frottement génère l'endommagement ou usure, par déformation plastique, rupture et/ou réaction tribochimique. Diverses méthodes de calcul de l'énergie dissipée dans différents contacts tribologiques sont proposées dans la littérature [46,47,48]. Les influences des divers paramètres des essais de frottement, par exemple mode de glissement, charge normale et combinaison de matériaux ont été examinées.

Les processus d'usure dans des contacts glissants sont supposés être induits par la température de contact, les transformations microstructurales, la formation de films tribochimiques, la fusion des surfaces en contact ou les défaillances induites par les contraintes mécaniques et thermiques [46]. En fait, l'augmentation de la température locale et la perte de matière dans les pistes d'usure résultent d'une dissipation de l'énergie de frottement dans la zone de contact. Le concept de densité surfacique de puissance de frottement, Q_F, a été introduit comme étant un moyen de mesure du degré de chauffage frictionnel (dépense d'énergie) ayant lieu dans la zone de contact des surfaces frottantes. La densité surfacique de puissance de frottement est exprimée de la manière suivante :

$$Q_F = \frac{\mu F_N V_G}{A} \qquad (23)$$

Avec son incertitude :

$$\frac{\Delta Q_F}{Q_F} = \frac{\Delta \mu_{moy}}{\mu_{moy}} \qquad (24)$$

avec μ : coefficient de frottement dynamique,
F_N : charge normale appliquée (N),
V_G : vitesse de glissement ($m.s^{-1}$),
A : aire apparente de contact, à l'échelle macroscopique (m^2).

Puis, la notion d'une impulsion d'énergie, E_{imp}, durant le transit à travers la zone de contact d'un point de la surface frottante a été introduit en considérant que l'énergie dissipée dans la zone de contact s'écoule avec un flux instantané égal, dans les deux corps en contact. Le facteur 1/2 dans l'expression ci-dessus est la conséquence de cette hypothèse simplificatrice [46] :

$$E_{imp} = \frac{\mu F_N V_G t_{tr}}{2A_r} \qquad (25)$$

avec t_{tr} : temps de transit dans la zone de contact (s),
A_r : aire réelle de contact, à l'échelle microscopique (m^2).

Dans le cas du contact glissant de l'essai de frottement bille-sur-disque, la notion d'impulsion d'énergie est difficilement utilisable. En effet, μ, t_{tr}, et A_r ne cessent d'évoluer en cours d'essai, par suite de l'usure simultanée des deux corps (ou matériaux) en contact.

Mohrbacher et al. [49] ont introduit le concept d'énergie dissipée cumulée, E_d, l'appliquant à des conditions de contact glissant en mode bidimensionnel. E_d étant proportionnelle à la force tangentielle, à la longueur du déplacement d'un cycle et au nombre de cycles accomplis, en fonction des cycles de déplacement :

$$E_d = \Sigma F_T d \qquad (26)$$

où F_T : la force tangentielle (N),

d : le déplacement linéaire (m) au cours d'un cycle.

Huq et Celis [61] ont utilisé ce modèle pour exprimer le volume d'usure par unité d'énergie dissipée, relatif aux essais de frottement en continu bille-sur-disque. Ce volume d'usure par unité d'énergie équivaut pour nous au taux d'usure volumique, K_{US}. Dans de telles conditions, l'énergie de frottement dissipée cumulée, E_d, est donnée par l'expression :

$$E_d = \mu F_N V_G t \qquad (27)$$

Avec son incertitude :

$$\frac{\Delta E_d}{E_d} = \frac{\Delta \mu_{moy}}{\mu_{moy}} \qquad (28)$$

avec t : la durée totale de l'essai de frottement (s),

F_N : la charge normale appliquée (N),

V_G : la vitesse de glissement linéaire (m).

Concernant nos essais, la vitesse de glissement est toujours égale à 0,05 $m.s^{-1}$ et la durée totale du glissement est 60 000 s.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 17**. Une augmentation non linéaire du taux d'usure volumique des revêtements BN7 et B6 est observée en fonction de l'énergie dissipée cumulée **(Figure 28)** ou de la charge normale appliquée. Seul, le taux d'usure de l'acier non traité augmente de manière quasi linéaire.

Charge	Echantillon	μ_{moy}	K_{US} (10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$)	Q_F (10^6 $W.m^{-2}$)	E_d (J)
1 N	X30Cr13 non traité	0,99 ± 0,05	21,0 ± 2,2	16,4 ± 0,8	2 970 ± 150
	BN7	0,81 ± 0,05	0,6 ± 0,2	13,9 ± 0,9	2 430 ± 150
	B7	0,80 ± 0,05	0,6 ± 0,1	14,7 ± 0,9	2 400 ± 150
2 N	X30Cr13 non traité	0,85 ± 0,05	37,7 ± 16,8	17,8 ± 1,0	5 100 ± 300
	BN7	0,77 ± 0,05	2,0 ± 0,9	16,6 ± 1,1	4 620 ± 300
	B6	0,83 ± 0,05	6,3 ± 0,8	19,2 ± 1,2	4 980 ± 300
5 N	X30Cr13 non traité	0,88 ± 0,05	181 ± 37	25,0 ± 1,4	13 200 ± 750
	BN7	0,71 ± 0,05	11,5 ± 2,8	20,8 ± 1,5	10 650 ± 605
	B6	0,69 ± 0,05	6,9 ± 1,7	21,7 ± 1,6	10 350 ± 605
10 N	X30Cr13 non traité	0,80 ± 0,05	277 ± 9	28,6 ± 1,8	24 000 ± 1 500
	BN7	0,85 ± 0,05	113 ± 30	24,4 ± 1,4	19 800 ± 1 165
	B6	0,76 ± 0,05	92,0 ± 10,3	31,2 ± 2,0	23 700 ± 1 500

Tableau 17 : Valeurs du coefficient de frottement, du taux d'usure volumique, de la densité surfacique de puissance de frottement et de l'énergie dissipée cumulée durant l'essai de frottement.

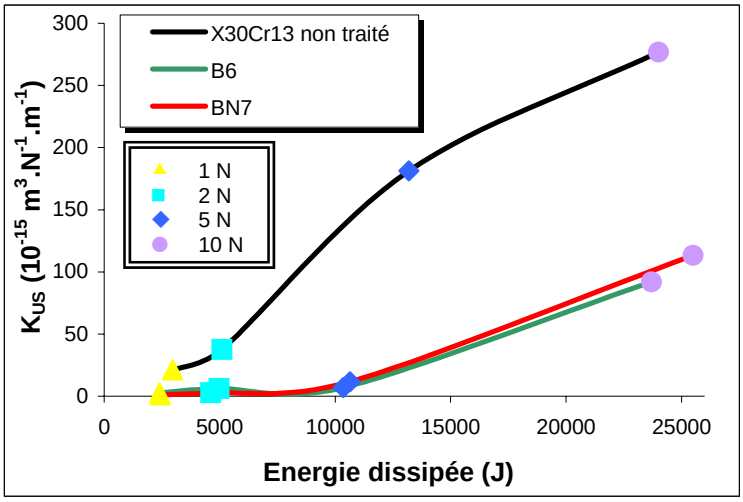


Figure 28 : Evolution du taux d'usure volumique en fonction de l'énergie dissipée cumulée pour l'acier X30Cr13 non traité et pour les revêtements BN7 et B6, sous différentes charges normales.

5.3. Conclusion

Les essais de frottement sous différentes charges (1, 2, 5 et 10 N) ont permis de caractériser l'usure et l'énergie dissipée. Pour les revêtements, l'alliage boruré (B6) et le composite métal-céramique (BN7), deux régimes d'usure distincts successifs semblent exister. Le premier est caractérisé par une faible augmentation de l'usure, lorsque l'énergie dissipée croît jusqu'à une valeur correspondant à une intensification beaucoup plus forte de l'usure, quand l'accroissement de l'énergie dissipée est poursuivi au-dessus de cette valeur critique.

6. COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE A HAUTE TEMPERATURE

6.1. Paramètres des essais

Après avoir effectué les essais de frottement sous différentes charges, le comportement tribologique à haute température est analysé. Les températures appliquées sont de 25, 300 et 500 °C sous une charge normale de 2 N. Les autres paramètres d'essais sont indiqués dans le **tableau 3**. Pour ces essais, l'acier X30Cr13 non traité et les revêtements composite BN7 et boruré B6 sont choisis, pour les mêmes raisons que dans l'étude précédente.

6.2. Evaluation du coefficient de frottement et de l'usure

Les valeurs du taux d'usure volumique et les coefficients de frottement sont présentées dans le **tableau 18**.

Le coefficient de frottement de l'acier X30Cr13 non traité diminue de 0,85 à 0,60 pour une température passant de 25 à 500 °C, alors que celui des revêtements BN7 et B6 reste le même à 300 °C qu'à la température ambiante, soit environ 0,80. En revanche, à plus haute température il est considérablement réduit, soit $\mu \approx 0,60$ à 500 °C.

Température	Echantillon	Coefficient de frottement moyen intégral μ_{moy}	Taux d'usure volumique K_{US} (10^{-15} $m^3.N^{-1}.m^{-1}$)
25 °C	X30Cr13 non traité	0,85 ± 0,05	37,7 ± 16,8
	BN7	0,77 ± 0,05	2,0 ± 0,9
	B6	0,83 ± 0,05	6,3 ± 0,8
300 °C	X30Cr13 non traité	0,70 ± 0,05	2,5 ± 0,9
	BN7	0,84 ± 0,05	82,4 ± 19,7
	B6	0,81 ± 0,05	88,7 ± 30,5
500 °C	X30Cr13 non traité	0,60 ± 0,05	1,16 ± 0,7
	BN7	0,58 ± 0,05	191 ± 42
	B6	0, 59 ± 0,05	142 ± 36

Tableau 18 : Valeurs du coefficient de frottement
et du taux d'usure volumique à différentes températures.

Le taux d'usure volumique de l'acier X30Cr13 non traité diminue fortement lorsque la température augmente, tandis que celui des deux types de revêtements s'accroît considérablement.

A haute température (500 °C), les coefficients de frottement des trois échantillons sont nettement réduits en raison de la plasticité accrue de l'acier non traité et des revêtements.

Sur l'acier non traité, un relief positif dont le volume est du même ordre de grandeur que celui du relief négatif est observé de chaque côté de la piste de frottement, à 300 et 500 °C **(Tableaux 20 et 21)**. Les triboparticules sont maintenues vraisemblablement sur la piste, en tant que particules adhérentes et non-mues [50]. Ce phénomène conduit au développement de couches compactes et consolidées [51], partiellement oxydées et ayant pour effet de réduire l'usure par enlèvement de matière (rôle protecteur). Quelques particules adhèrent sur le faciès de la bille de rubis **(Tableaux 19, 20 et 21)**, mais la majorité des débris triboparticules adhèrent sur la piste de frottement de l'acier.

Les deux types de revêtements, composite et boruré, ont leur taux d'usure qui augmente considérablement avec la température. Dès 300 °C, le degré d'endommagement des revêtements devient important **(Tableau 18)**. De nombreuses triboparticules adhèrent sur le faciès de frottement, séjournant entre la bille et le revêtement, agissant comme un troisième corps abrasif et occasionnant des dommages aux surfaces des premiers corps. Elles peuvent aussi adhérer momentanément sur l'une des surfaces et agir comme un premier corps, causant des dommages au premier corps antagoniste.

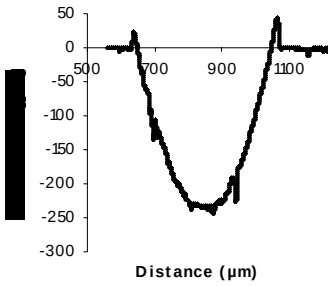
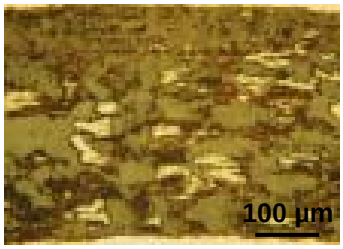
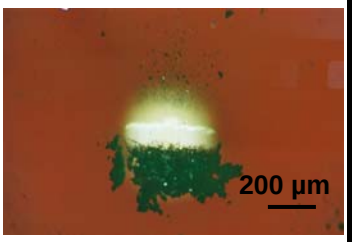
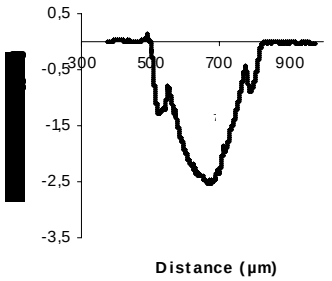
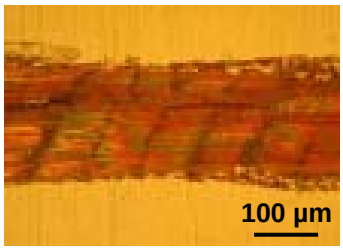
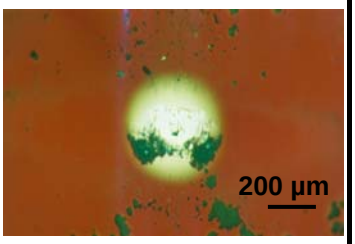
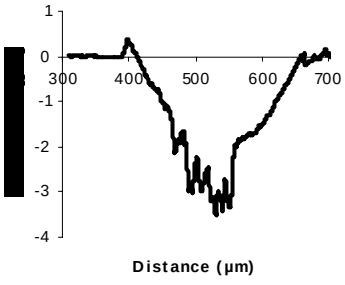
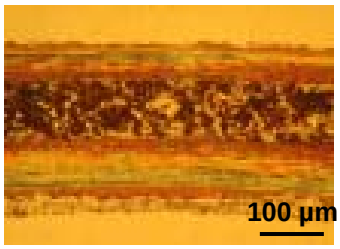
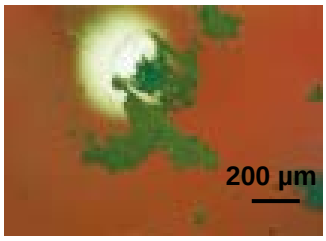
Echantillon plan	Profil d'usure de l'échantillon	Photographie de la piste d'usure de l'échantillon	Photographie du faciès d'endommagement de la bille
Acier X30Cr13 non traité			
Revêtement BN7			
Revêtement B6			

Tableau 19 : Profils d'usure et micrographies optiques des pistes d'usure des échantillons plans et des faciès d'endommagement de la bille en rubis à la température ambiante (25 °C).

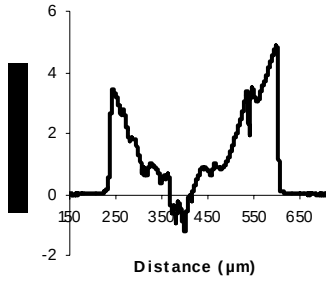
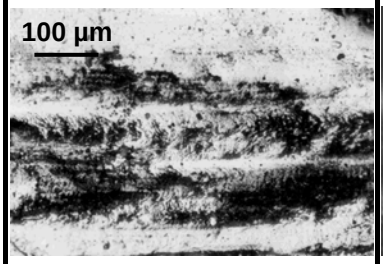
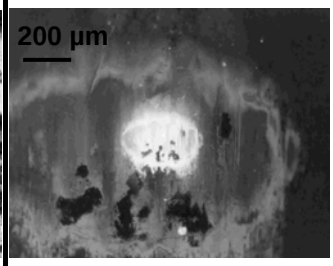
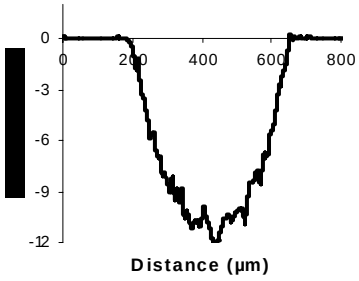
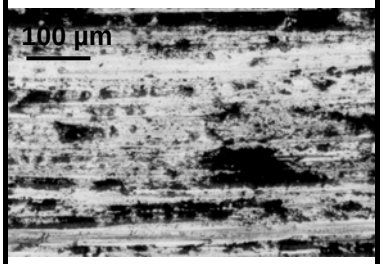
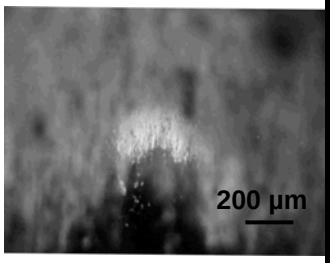
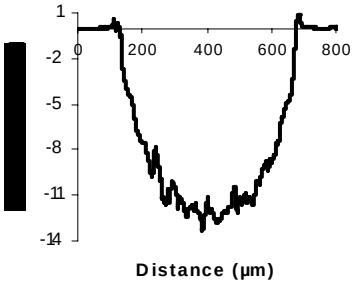
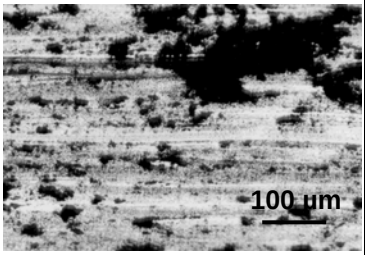
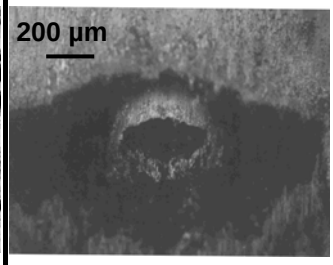
Echantillon plan	Profil d'usure de l'échantillon	Photographie de la piste d'usure de l'échantillon	Photographie du faciès d'endommagement de la bille
Acier X30Cr13 non traité			
Revêtement BN7			
Revêtement B6			

Tableau 20 : Profils d'usure et micrographies optiques des pistes d'usure des échantillons plans et des faciès d'endommagement de la bille en rubis à la température 300 °C.

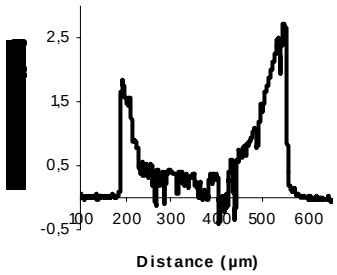
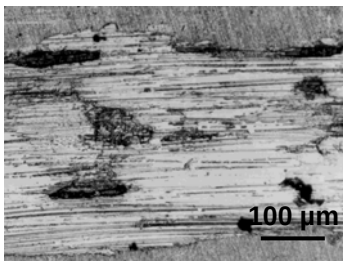
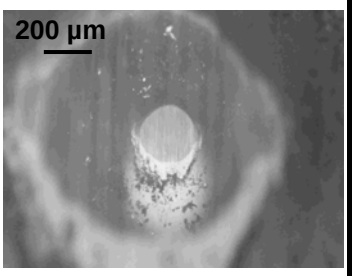
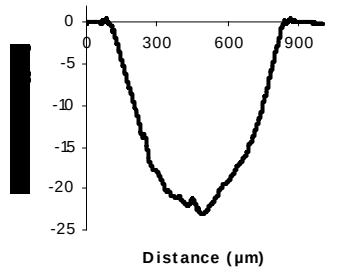
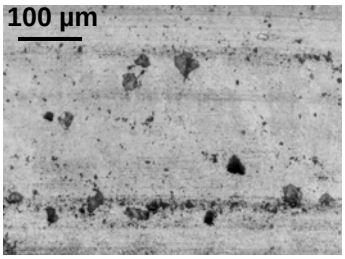
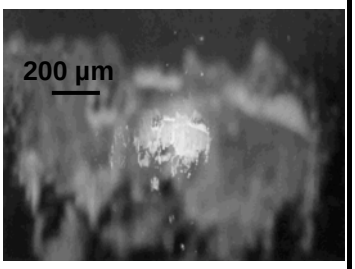
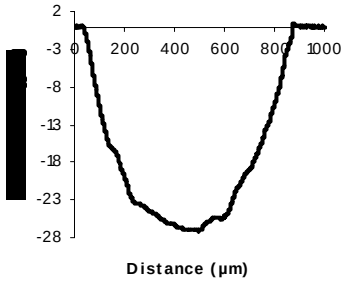
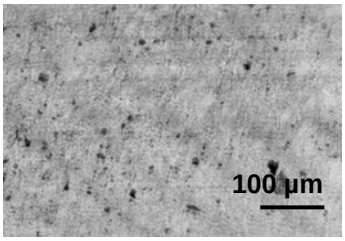
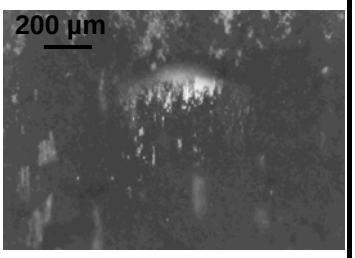
Echantillon plan	Profil d'usure de l'échantillon	Photographie de la piste d'usure de l'échantillon	Photographie du faciès d'endommagement de la bille
Acier X30Cr13 non traité			
Revêtement BN7			
Revêtement B6			

Tableau 21 : Profils d'usure et micrographies optiques des pistes d'usure des échantillons plans et des faciès d'endommagement de la bille en rubis à la température 500 °C.

6.3. Conclusion

L'élévation de la température de 25 à 300 °C engendre une transition, d'un régime d'usure faible à un régime d'usure forte pour les revêtements composite et boruré, tandis qu'une transition inverse est observée pour l'acier X30Cr13 non traité. Ceci est attribué au comportement particulier des débris d'usure en tant que troisième corps. Avec l'acier non traité, les particules d'usure, à 300 °C, s'oxydent et forment un film compact et protecteur sur l'acier, d'où une nette réduction du taux d'usure volumique.

Par ailleurs, la même élévation de température (25 à 300 °C) entraîne une fragilisation des revêtements, composite et boruré, se traduisant par une usure adhésive et/ou abrasive sévère, par suite de leur frottement sur une céramique.

7. CONCLUSION

Le comportement tribologique des revêtements de composites métal-céramiques et d'alliages borurés élaborés sur l'acier inoxydable X30Cr13, par fusion laser avec apport de matière pulvérulente a été caractérisé en configuration bille-sur-disque, à 25 °C sous une charge 1 N, puis sous des charges croissantes (2, 5 et 10 N) et enfin, à hautes températures (300 et 500 °C).

Sous une charge 1 N, le coefficient de frottement (par glissement à sec) des revêtements sur céramique (rubis) est réduit, soit 0,8 dans le meilleur des cas, comparé au coefficient 1,0 obtenu avec l'acier X30Cr13 non traité. D'après le taux d'usure volumique, la tenue à l'usure des alliages borurés et des composites est considérablement améliorée. Une telle amélioration est attribuée à la cristallisation des phases dures de borures de fer, dans le cas du traitement superficiel de fusion avec boruration. Dans le cas du traitement de fusion avec incorporation de nitrure de bore hexagonal, elle s'attribue au durcissement de la matrice α-Fe(Cr) induit par la solidification rapide (affinage des grains) et au rôle lubrifiant de la phase h-BN dispersée dans la matrice métallique.

Sous différentes charges de 1 à 10 N, le comportement tribologique des revêtements, ayant la meilleure résistance à l'usure et le coefficient de frottement le plus bas, a été analysé en fonction de l'énergie dissipée cumulée. Le volume d'usure des échantillons traités ne varie pas linéairement en fonction de cette énergie, contrairement à l'acier non traité. Il existe une charge critique (5 N) au-delà de laquelle l'usure des revêtements (échantillons traités) s'accroît considérablement.

L'élévation de la température à 300 °C et au-delà engendre une oxydation des particules métalliques, qui s'agglomèrent sous forme de couches compactes et protectrices sur l'acier X30Cr13 non traité, contribuant à une importante réduction de l'usure. Tandis que la même élévation de température entraîne une fragilisation des revêtements, composites ou borurés, ayant pour résultat une usure adhésive et/ou abrasive sévère, par suite de leur frottement sur une céramique.

En complément de ces résultats, nous avons entrepris des essais de frottement en configuration pion-disque à rotation continue ((EMSM – LPMI – ENSAM d'Angers) et à rotation alternative (Equipe MécaSurf – ENSAM d'Aix-en-Provence), sur les revêtements, alliage boruré et composite, ayant le meilleur comportement tribologique, pour étudier les mécanismes d'usure sur deux types de tribomètres **(Annexe 5)**. Egalement, des essais de corrosion sur ces mêmes revêtements sont effectués pour vérifier si leurs performances tribologiques s'accompagnent d'une amélioration de la résistance à la corrosion (**Annexe 6)**.

8. REFERENCES

[1] **M. F. Ashby et D. R. Jones**, « Matériaux, Propriétés et Applications », éd. Dunod (1991), Chap. 25.

[2] **S. Descartes et Y. Berthier**, Mat & Tech., 1-2 (2001), p. 3-14.

[3] **S. Descartes et Y. Berthier**, Wear, 252 (2002), p. 546-556.

[4] **F. P. Bowden et D. Tabor**, " The friction and lubrication of solids ", Chap. p. 28-31, éd. Oxford, Clarendon Press (1954).

[5] **J. R. Gomes, O. M. Silva, L. C. Pardini**, Wear, 249 (2001), p. 240-245.

[6] **J. L. Lawen, S. J. Calabrese, O. S. Dinc**, J. Tribo, 120 (1998), p. 339-344.

[7] **S. Hemery**, PFE, ENSAM d'Angers (1996).

[8] **A. Limouni**, Thèse, UTC (1998).

[9] **N. Soda, Y. Kimura, A. Tanaka**, Wear, 33 (1975), p. 1-16.

[10] **Y. M. Chen, B. Rigaut et F. Armanet**, J. European Ceramic Soc., 6 (1990), p. 383-390.

[11] **A. J. A. Winnubst, Y. J. He, A. J. Burggraaf, H. Verweij**, Wear, 210 (1997), p. 178-187.

[12] **F. E. Kennedy**, " Friction, lubrication and wear ", ASM Handbook (1992), p. 438-444.

[13] **O. Lesquois, J.J. Serra, P. Kapsa**, Wear, 201 (1996), p. 163-170.

[14] **B. Courant, J.J. Hantzpergue, S. Benayoun**, Wear, 236 (1999), p.39-46.

[15] **R. H. Savage et D. L. Schaeffer**, J. Applied Physics, 27 (1956), p. 136-138.

[16] **P. J. Bryant, P.L. Gutshall et L. H. Taylor**, Wear, 7 (1964), p. 118-126.

[17] **J. P. Hirvonen, J. Koskinen, J. R. Jervis**, Surf. Coat. Techn., 80 (1996), p. 139-150.

[18] **Y. S. Jin et C. H. Zhou**, Wea,, 205 (1997), p. 77-87.

[19] **N. M. Renevier, J. Hamphire, V. C. Fox**, Surf. Coat. Techn., 142-144 (2001), p. 67-77.

[20] **C. Donnet, J. M. Martin, T. Le Morgne**, Tribo. Int., 29 (1996), p. 123-128.

[21] **K. Miyoshi**, Wear, 251 (2001), p. 1061-1067.

[22] **A. A. Voevodin, J. P. O'Neill, J. S. Zabinski**, Surf. Coat. Techn., p. 36-45.

[23] **J. M. Carrapichano, J. R. Gomes et et. F. Silva**, Wear, 253 (2002), p. 1070-1076.

[24] **H. Czichos, D. Klaffke, E. Santner**, Wear, 190 (1995), p. 155-161.

[25] **A. Mattlews, A. Leyland, K. Holmberg**, Surf. Coat. Techn., 100 (1998), p. 1-6.

[26] **G. Zambelli, L. Vincent**, « Matériaux et Contact », Chap.5 p. 55-65, éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

[27] **K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts**, Proc. R. Soc. London, A 324 (1971), p. 301-313.

[28] **Y. Berthier, M. Godet, M. Brendle**, Tribo. Trans., 32 (1989), p. 490-496.

[29] **Y. Fu, A. W. Batchelor**, Surf. Coat. Techn., 102 (1998), p. 119-126.

[30] **J. M. Potier, A. Bahbah, X. Roizard**, Proceedings of STIF2C (2003), à paraître.

[31] **Y. Kimura, T. Wakabayashi, K. Okada**, Wear, 232 (1999), p. 199-206.

[32] **J. L. He, S. Miyake, Y. Setsuhara**, Wear, 249 (2001), p. 498-502.

[33] **J. Q. Hu, Q. Y. Lu, K. B. Tang**, J. Solid State Chem., 148 (1999), p. 325-328.

[34] **S. Passerat, J. Denape, P. Monge-Cadet**, Mat & Tech., 3-4 (2001), p. 13-19.

[35] **E.-A. Lee, K. H. Kim,** Thin Solid Films, 420-421 (2002), p. 371-376.

[36] **A. Erdemir et C. Bindal**, Surf. Coat. Techn., 76-77 (1995), p. 443-449.

[37] **K. H. Zum Gahr**, Tribo. Int., 31 (1998), p. 587-596.

[38] **L. Bourithis, S. Papaefthymiou, G. D. Papadimitriou**, Appl. Surf. Sci., 200 (2000), p. 203-218.

[39] **J. Jiang, F. H. Stott, M. M. Stack**, Tribo. Int., 31 (1998), p. 245-256.

[40] **R. Iakovou, L. Bourithis, G. D. Papadimitriou**, Wear, 252 (2002), p. 1007-1013.

[41] **J. Blouet et R. Gras**, Revue Mécanique-Electricité, 29 (1969), p. 9-28.

[42] **L. H. Chiu, C. F. Yang, W. C. Yang**, Surf. Coat. Techn., 154 (2002), p. 282-288.

[43] **P. La, Q. Xue, W. Liu**, Wear, 249 (2001), p. 94-100.

[44] **P. La, Q. Xue, W. Liu**, Surf. Coat. Techn., p. 118-125.

[45] **M. Z. Huq, J. P. Celis**, Wear, 252 (2002), p. 375-383.

[46] **M. Z. Huq, J. P. Celis**, Wear, 212 (1997), p. 151-159.

[47] **S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouni**, Wear, 203-204 (1997), p. 393-403.

[48] **S. Fouvry, P. Kapsa**, Surf. Coat. Techn., 138 (2001), p. 141-148.

[49] **H. Mohrbacher, J. P. Celis, J. R. Roos**, Tribo. Int. , 28 (1995), p. 269-278.

[50] **F. H. Scott**, Tribo. Int., 35 (2002), p. 489-495.

[51] **J. Jiang, F. H. Scott, M. M. Stack**, Tribo. Int., 31 (1998), p. 245-256.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude montre qu'il est possible d'élaborer des revêtements anti-usure épais, sur un acier inoxydable, au moyen des procédés de fusion superficielle sous irradiation laser pulsée, avec apport de matière.

Les essais d'irradiation à l'aide d'un laser Nd-YAG à émission multi-impulsionnelle ont été effectués sur des surfaces d'acier X30Cr13 revêtues d'une couche pulvérulente, soit de bore, soit de nitrure de bore hexagonal (h-BN). L'analyse métallographique après irradiation révèle une zone fondue (ZF), en surface, modifiée chimiquement et une zone affectée thermiquement (ZAT) sous-jacente, dont la microstructure est légèrement modifiée. Chaque zone fondue constitue un revêtement, lequel est caractérisé par son épaisseur, comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de micromètres, sa composition chimique et sa microstructure de solidification. Deux types de revêtements sont synthétisés : d'une part, des composites métal-céramique, α-Fe(Cr)-h-BN, à partir d'un prédépôt de h-BN, et d'autre part, des alliages polyphasés borurés, α-Fe(Cr)-Fe_2B-FeB-$Fe_{23}B_6$-Fe_3B, à partir d'un prédépôt de bore. Les profils de concentration en profondeur des éléments constitutifs, et notamment de l'élément d'addition (bore), obtenus à partir des analyses effectuées à la microsonde électronique, montrent que la composition chimique des revêtements est relativement homogène en profondeur.

A des fins d'optimisation de l'irradiation et de simulation de ses effets thermiques, il s'est avéré indispensable de régler et contrôler, au préalable, les caractéristiques optiques de la propagation du faisceau délivré par la source laser mise en œuvre. La connaissance de la distance focale, par exemple, permet de placer la surface à irradier dans le plan focal. Par ailleurs, l'analyse et la déconvolution de la répartition spatiale de la puissance du faisceau nous conduit à la modéliser, en l'assimilant à la superposition de deux distributions gaussiennes axisymétriques. Ainsi, la simulation numérique des effets engendrés par le transfert thermique induit par le balayage du faisceau pulsé devient possible, grâce à une modélisation numérique par différences finies prenant en compte la modélisation

analytique de la répartition de puissance du faisceau. Trois effets sont simulés : l'évolution temporelle du champ thermique dans le matériau irradié ; l'avancement du front de fusion-solidification durant l'irradiation ; l'épaisseur atteinte par la zone fondue (revêtement). Cette épaisseur calculée ne concorde pas systématiquement avec l'épaisseur expérimentale observée sur les coupes métallographiques. Très vraisemblablement, la raison en incombe aux mouvements de convection du bain de fusion (courants de Marangoni), lesquels ne sont pas pris en compte par la modélisation du transfert thermique.

La formation des revêtements composites ou borurés sur l'acier X30Cr13 est accompagnée d'un durcissement considérable. En effet, la dureté de ces revêtements est 2,5 à 3,5 fois supérieure à celle de l'acier non traité. L'analyse systématique du comportement tribologique de ces mêmes revêtements frottant sur céramique (bille en rubis) par glissement continu à sec sous charge de 1 N permet de sélectionner les spécimens possédant la meilleure tenue à l'usure, caractérisée par un taux d'usure volumique divisé environ par cinquante par rapport à celui de l'acier non traité. Les meilleures conditions d'élaboration par fusion laser et les paramètres d'irradiation optimaux sont eux-mêmes sélectionnés en se référant au critère du taux d'usure minimum. Au-delà d'une charge critique d'environ 5 N, l'énergie dissipée cumulée et l'usure des revêtements composite et boruré sélectionnés sont fortement accrues. Sous des charges inférieures à 5 N, le net renforcement de la résistance à l'usure de l'acier inoxydable grâce à son traitement superficiel par fusion laser avec boruration est attribué à la cristallisation des phases dures de borures de fer. Tandis que dans le cas du traitement par fusion avec incorporation de nitrure de bore hexagonal (h-BN), ce renforcement est attribué au durcissement de la matrice métallique α-Fe(Cr) induit par sa solidification rapide (affinage des grains) et au rôle lubrifiant de la phase h-BN dispersée dans cette matrice.

Le frottement à sec sur céramique des revêtements sélectionnés consomme une quantité d'énergie qui apparaît comme étant excessive pour certaines applications. D'où la nécessité de réduire davantage le coefficient de frottement. Un double traitement de boruration et incorporation de h-BN par fusion laser pourrait

constituer une nouvelle voie, exploitant un effet de synergie entre les phases borures de fer et la phase h-BN. Par ailleurs, il serait utile de rechercher les causes de la dégradation de tenue à l'usure des revêtements sélectionnés, observée à partir de 300 °C. Enfin, en ce qui concerne la modélisation du transfert thermique sous irradiation laser et la simulation des effets thermiques engendrés, il s'avère indispensable de tenir compte du transport de la chaleur par convection dans le bain de fusion. L'équipe du LAMM (IUT de Saint-Nazaire) s'y emploie actuellement.

α	coefficient d'absorption optique
χ	caractère pulsé du laser
σ	conductivité électrique
θ	divergence du faisceau
τ	durée d'impulsion
δ	enfoncement de l'indent
ω	fréquence du photon
ρ	masse volumique
λ	longueur d'onde
ϕ	nombre de phases coexistant
ε	permittivité électrique
ε_0	permittivité du vide,
ν_c	fréquence de collision
τ_c	temps entre deux collisions
τ_{cis}	contrainte de cisaillement
μ	coefficient de frottement
μ_k	coefficient de frottement dynamique
μ_{moy}	coefficient de frottement moyen intégral
μ_s	coefficient de frottement statique
A	aire du contact
A_{abs}	coefficient d'absorption
A_r	aire réelle
B	taux temporel d'émission
B_S	largeur à mi-hauteur
c	célérité de la lumière
c_0	célérité de la lumière dans le vide
$\overrightarrow{E_0}$	champ électrique dans le vide
$\vec{E}$	champ électrique
c_i	nombre de constituants chimiques indépendants, égal à la différence entre le nombre de constituants (éléments chimiques) et le nombre d'équations chimiques qui les lient
C_p	capacité calorifique spécifique
D	densité surfacique d'énergie
d	distance interréticulaire
d_0	diamètre du faisceau laser monomode dans le plan de focalisation
D_0	diamètre du faisceau laser multimode dans le plan de focalisation
D_{p0}	densité de puissance totale
D_S	taille moyenne des domaines cohérents
E	énergie d'impulsion
e_{BN}, e_B	épaisseurs de la zone fondue de h-BN et de bore obtenue par mesure expérimentale

E_p	quantum d'énergie
e_{SN}	épaisseur de la zone fondue obtenue par simulation numérique
e_{ZF}	épaisseur de la zone fondue
F	fréquence d'émission des impulsions
F_{cis}	force au cisaillement
$F_{déf}$	force à la déformation
F_N	force normale
F_T	force tangentielle
h	coefficient d'échange de chaleur par convection
h	constante de Planck
H	enthalpie
H	enthalpie interne
I_0	intensité du flux d'énergie électromagnétique
k	coefficient d'extinction
K	conductivité thermique
K_{US}	taux d'usure volumique
M	masse molaire des matériaux d'apport
M_1	masse initiale du substrat d'acier sans prédépôt
M_2	masse du substrat d'acier avec prédépôt
M_3	masse de l'échantillon après irradiation
M_4	masse finale de l'échantillon après nettoyage
M_d	masse du dépôt déposée sur la surface irradiée
M_{inc}	masse incorporée des matériaux d'apport
M_p	masse du dépôt perdue lors de l'irradiation
n	nombre de facteurs physiques d'équilibre (température et pression)
n*	indice complexe
P	puissance d'impulsion
P_0	pression de contact maximale
P_1	fraction de puissance de la distribution n°1
P_2	fraction de puissance de la distribution n°2
P_{at}	pourcentage atomique du matériau d'apport dans la zone fondue
P_{inc}	pourcentage de matériau d'apport incorporé
P_m	pourcentage massique incorporé du matériau d'apport dans la zone fondue
P_p	pourcentage massique de dépôt perdu lors de l'irradiation
R	taux de superposition entre deux zones irradiées successivement
r	axe de la symétrie du faisceau laser
r_0	rayon du spot du faisceau laser
r_1	rayon correspondant à la distribution n°1
r_2	rayon correspondant à la distribution n°2
R_a	rugosité

Rg	rayon de giration
T	température
t	temps
T_0	température initiale
T_{tr}	coefficient de transmission
T_V	taux volumique
v	variance du système caractérisant son état d'équilibre,
V	volume molaire
V_X	vitesse de balayage relative au déplacement alternatif de la table selon l'axe X
V_Y	vitesse de balayage relative à son déplacement discontinu suivant l'axe Y
x	axe parallèle à la direction de balayage du faisceau
Y	limite d'élasticité
y	axe orthogonal aux passes du laser
$\triangle y$	déplacement incrémentiel suivant l'axe Y entre deux passes successives selon l'axe X
z	axe orthogonal à la surface du matériau irradié
Z	distance entre le plan de focalisation et le point de mesure (fluxmètre)
Z*	distance $(Z_1 + Z_2)$ entre la sortie du faisceau laser et la position du fluxmètre
Z_1	distance entre la sortie du faisceau laser et la position du miroir déviateur
Z_2	distance entre la position du miroir déviateur et la position du fluxmètre
Z_3	distance du plan de focalisation par rapport à l'objectif de sortie du faisceau laser

ANNEXE 1
LES LASERS YAG

Les lasers à sources solides YAG sont essentiellement utilisés pour la production d'impulsions lumineuses. Ils peuvent émettre également en continu.

Le laser YAG continu a un milieu actif qui est excité par une lampe de type halogène émettant en "continu", l'ensemble constituant la chambre de pompage. Il est possible d'assembler plusieurs chambres de pompages et ainsi de construire des lasers pouvant aller jusqu'à une puissance de 5000 W. L'amplification du faisceau d'énergie s'effectue par allers et retours successifs dans le milieu amplificateur. Le faisceau émis est guidé vers le ou les postes de travail par des miroirs fixes ou mobiles, ou par des fibres optiques.

Le laser YAG pulsé possède un résonateur et les chambres de pompage sont de conception similaire à celles des lasers YAG continus. L'excitation s'effectue de manière différente. Des lampes flash sont alimentées avec des fréquences et des durées d'impulsion variables, parfaitement définies et reproductibles dans le temps. A chaque impulsion électrique correspond l'émission d'une impulsion laser. Un pilotage de l'excitation des lampes flash permet de contrôler le profil temporel de l'énergie émise par l'impulsion laser. Un module de pompage permet l'émission d'impulsion d'énergie laser de l'ordre de 50 J pour une puissance moyenne de 500 W.

Le laboratoire LPMI-EMSM dispose d'un laser Nd-YAG pulsé en mode relaxé de 300 W, construit par IQL **(Figure 1)**.

Figure 1 : Laser Nd-YAG pulsé IQL 10 et système de commande.

La source laser Nd-YAG comprend les éléments suivants **(Figure 2)** :

- le milieu actif : solide constitué par un barreau monocristallin Nd-YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme),
- la cavité résonante composée de deux miroirs disposés parallèlement avec une grande précision et à une distance L = nλ/2 afin qu'après les réflexions successives, les ondes soient en phase. L'un des miroirs est totalement réfléchissant à la longueur d'onde λ sélectionnée, l'autre est partiellement transparent à cette longueur d'onde,
- le système d'excitation (lampe éclairant le barreau Nd-YAG) apportant suffisamment d'énergie pour parvenir à l'inversion de population et permettre le pompage optique.

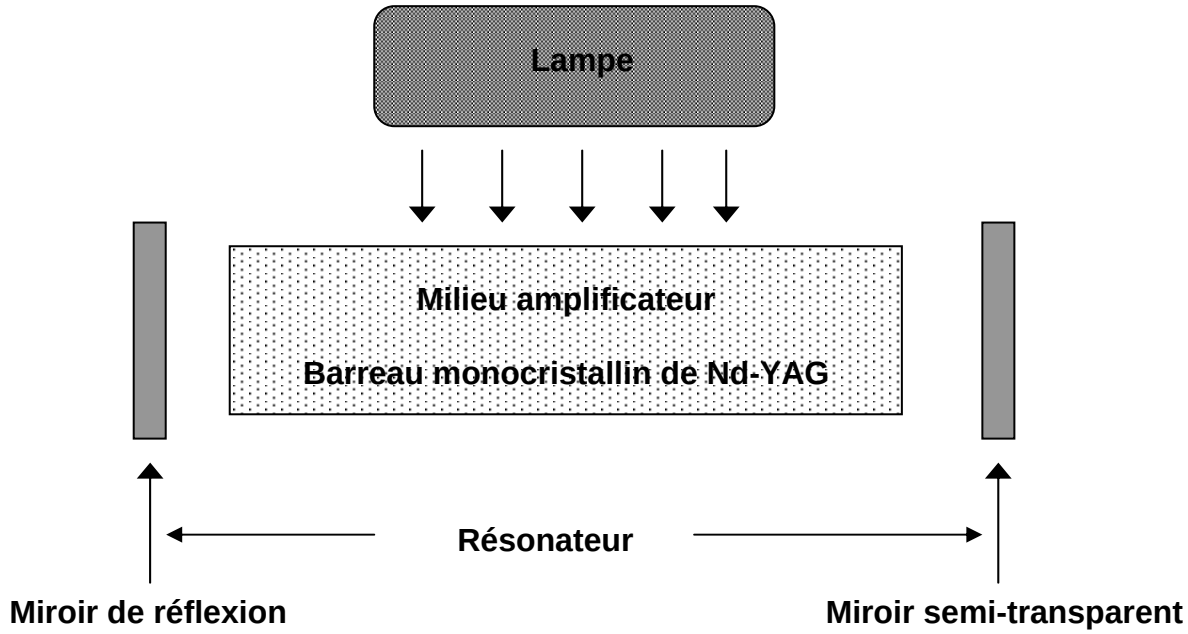


Figure 2 : Schéma de principe d'une source Nd-YAG.

Les ions actifs sont les ions Nd^{3+} (Néodyme), alors que le Grenat d'Yttrium-Aluminium (YAG) sert de matrice. Ce milieu amplificateur comporte quatre niveaux **(Figure 3)**. Le néodyme est particulièrement intéressant car le niveau $^4I_{11/2}$ est vide à température ambiante. Il est ainsi très aisé de procéder à l'inversion de population à partir du niveau fondamental $^4I_{9/2}$. La longueur d'onde du rayonnement émis est de 1,06 μm. Le pompage est effectué au moyen d'une lampe flash dans le cas de lasers pulsés.

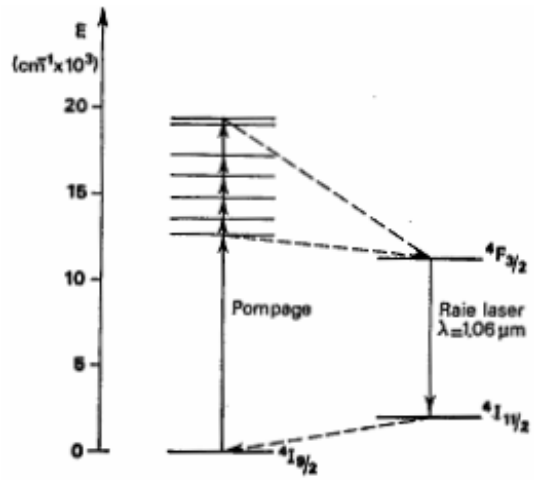


Figure 3 : Emission laser et niveau d'énergie dans le cas du laser Nd-YAG.

Il existe une grande diversité de lasers Nd-YAG. Selon le mode déclenché ou relaxé, les lasers Nd-YAG pulsés émettent des impulsions de durées allant de quelques nanosecondes à quelques millisecondes. Ceci avec des énergies pouvant atteindre plusieurs dizaines de Joules.

Le mode relaxé est obtenu par éclairement du barreau Nd-YAG par une lampe flash dont la durée des éclairs est d'une à quelques millisecondes, soit sensiblement la même durée que celle des impulsions émises. Cependant, chaque impulsion est en réalité elle-même constituée d'un grand nombre d'impulsions, très rapprochées, résultante de la concurrence entre l'émission induite et l'absorption (pompage optique).

Le mode déclenché est obtenu au moyen d'un mécanisme de miroir tournant, qui a pour effet de rendre la cavité résonnante, uniquement pendant un temps très bref. Il suffit donc de procéder au pompage complet avant de rendre la cavité résonnante, afin de concentrer l'émission laser sur quelques nanosecondes.

ANNEXE 2

PREPARATION DES ECHANTILLONS, CONTROLE DES PARAMETRES D'IRRADIATION ET EVALUATION DU TAUX D'INCORPORATION

Les domaines d'utilisation du laser Nd-YAG pulsé **(Partie 2, Chap. 1)** ont été délimités. Les paramètres opératoires et pertinents d'irradiation ont été définis avant d'effectuer les essais de fusion superficielle de l'acier inoxydable X30Cr13, avec apport de bore ou de nitrure de bore hexagonal.

Dans cette annexe, sont exposés la technique de préparation des échantillons et le contrôle de l'épaisseur du prédépôt de matériau d'apport par gravimétrie. Puis, le contrôle des paramètres d'irradiation et l'évaluation des incertitudes sur ces paramètres. Enfin, la méthode de suivi de la masse de l'échantillon utilisée pour évaluer le taux d'incorporation du matériau d'apport

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Avant l'irradiation, les substrats sont rectifiés au LGIPM de l'ENSAM de Metz pour obtenir un état de surface toujours identique. Puis, ils sont revêtus d'une couche pulvérulente (granulométrie micrométrique), soit de bore, soit de nitrure de bore hexagonal (h-BN). Pour ce faire, la poudre est délayée dans une solution alcoolique de colloïdion, permettant un dépôt uniforme sur le substrat. Les échantillons sont ensuite placés dans une étuve à 80 °C pour accélérer l'évaporation de l'alcool. L'épaisseur des prédépôts est contrôlée par gravimétrie, connaissant la surface du dépôt et la masse volumique du matériau d'apport (bore ou h-BN) à l'état massif. Dans tous les cas, il est fait en sorte que cette épaisseur, e_i, soit proche de 20 µm. elle est déduite, de la masse initiale, M_1, du substrat d'acier, de la masse, M_2, du substrat recouvert de prédépôt, de la masse volumique, ρ_i, du bore ou du nitrure de

bore hexagonal et de la surface, S_1, recouverte de prédépôt. Cette surface est égale à : $S_1 = \pi R^2$ (1)

où R est le rayon du disque d'acier.

La valeur de ce rayon est déduite d'une série de dix mesures du diamètre d'un même disque, soit R = 12,55 mm, l'incertitude u(R) étant évaluée à 0,1 mm :

L'incertitude-type de la surface S_1 est :

$$u(S_1) = 2\pi R\, u(R) \qquad (2)$$

Par pesées répétitives d'un même disque d'acier, l'incertitude-type trouvée sur la masse est $u(M) = 4.10^{-4}$ g.

L'épaisseur de la couche, e_i, de dépôt est donnée par :

$$e_i = \frac{M_2 - M_1}{S_1 \rho_i} \qquad (3)$$

L'incertitude de l'épaisseur de prédépôt est donnée par la relation suivante :

$$u(e_i) = \sqrt{2\frac{u^2(M)}{S_1^2 \rho_i^2} + \frac{(M_2 - M_1)^2 u^2(S_1)}{S_1^4 \rho_i^2}} \qquad (4)$$

Le premier terme est en pratique très inférieur au second, cette relation peut donc être simplifiée :

$$u(e_i) = \sqrt{\frac{(M_2 - M_1)^2 u^2(S_1)}{S_1^4 \rho_i^2}} \qquad (5)$$

L'erreur maximale sur la détermination de l'épaisseur du prédépôt est dans tous les cas, inférieure à $\pm$ 0,7 µm.

Les échantillons préparés sont considérés satisfaisantes pour être traités par irradiation, lorsque l'épaisseur calculée du dépôt est comprise entre 18 et 22 µm.

2. CONTROLE DES PARAMETRES D'IRRADIATION

Avant toute essai d'irradiation, il est utile de connaître les incertitudes des paramètres opératoires et pertinents.

Afin de contrôler rigoureusement l'énergie par impulsion, il est indispensable de mesurer au moyen d'un fluxmètre, la puissance délivrée par la source laser IQL 10. La détermination de l'énergie par impulsion est fondée sur la mesure par le fluxmètre de la puissance du faisceau laser en émission multi-impulsionnelle, dans les mêmes des conditions que celles utilisées durant les essais de fusion par irradiation **(Annexe 3)**.

Les incertitudes sur les autres paramètres opératoires sont déduites des fluctuations lues sur l'affichage du dispositif de pilotage de la source laser. Ces incertitudes sont les suivantes :

- la durée d'impulsion τ affichée sur le tableau de contrôle est connue à :

$\Delta\tau = \pm 0{,}1.10^{-3}$ s donc $u(\tau)=\frac{\Delta\tau}{\sqrt{3}}=5{,}8\ 10^{-5}\ s$ (6)

- les fluctuations indiquées par l'affichage de la fréquence F est :

$\Delta F = \pm 0{,}3$ Hz donc $u(F)=\frac{\Delta F}{\sqrt{3}}=1{,}7\ 10^{-1}\ Hz$ (7)

- la vitesse de balayage V_X de la table motorisée suivant l'axe X étant saisie de façon numérique, elle est connue avec une haute précision, d'où : $\frac{\Delta V_X}{V} \approx 0$ (8)

Chaque paramètre pertinent est connu avec une incertitude dépendant des incertitudes sur les paramètres opératoires. Ces incertitudes sont les suivantes :

- $u(D) = \sqrt{\frac{4E^2r^2u^2(\tau)V_x^2 + 4E^2u^2(r)(\pi r + V_x\tau)^2 + r^2u^2(E)(\pi r + 2V_X\tau)^2}{r^4(\pi r + 2V_X\tau)^4}}$ (9)

- $$\frac{u(P)}{P} = \sqrt{\left(\frac{u(E)}{E}\right)^2 + \left(\frac{u(\tau)}{\tau}\right)^2} \qquad (10)$$

- $$\frac{u(B)}{B} = \sqrt{\left(\frac{u(\tau)}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F}\right)^2} \qquad (11)$$

- $$u(R) = \sqrt{\frac{V_X^2(4r^2u^2(F) + F^2(4u^2(r) + u^2(\tau)V_X^2) + 4ru^2(F)V_x\tau + u^2(F)V_X^2\tau^2}{F^4(2r + V_X\tau)^4}} \qquad (12)$$

Les incertitudes élargies sont déterminées dans un intervalle de confiance de 95 %.

Ainsi, les différentes valeurs paramétriques, avec leurs incertitudes, sont récapitulées dans les **tableaux 3 et 4** :

Echantillon	R	B	D ($J.mm^{-2}$)	P (W)
BN1, B1	0,94 ± 0,01	0,49 ± 0,03	0,28 ± 0,11	429,7 ± 0,1
BN2, B2	0,94 ± 0,01	0,10 ± 0,04	0,39 ± 0,15	590,2 ± 0,1
BN3, B3	0,94 ± 0,01	0,10 ± 0,07	0,39 ± 0,15	1217,4 ± 0,1
BN4, B4	0,96 ± 0,01	0,50 ± 0,02	0,48 ± 0,18	308,2 ± 0,1
BN5, B5	0,96 ± 0,01	0,50 ± 0,02	0,59 ± 0,23	135,3 ± 0,1
BN6, B6	0,96 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,72 ± 0,29	365,2 ± 0,1
BN7, B7	0,96 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,84 ± 0,33	355,1 ± 0,1
BN8, B8	0,96 ± 0,01	0,50 ± 0,02	1,07 ± 0,42	243,5 ± 0,1
BN9, B9	0,94 ± 0,01	0,50 ± 0,02	1,06 ± 0,41	456,5 ± 0,1
BN10, B10	0,94 ± 0,01	0,10 ± 0,04	1,38 ± 0,54	608,7 ± 0,1
BN11, B11	0,94 ± 0,01	0,50 ± 0,02	1,88 ± 0,73	472,8 ± 0,1
BN12, B12	0,94 ± 0,01	0,10 ± 0,07	2,38 ± 0,94	608,7 ± 0,1

Tableau 3: Incertitudes sur les valeurs des paramètres pertinents.

Echantillon	E (J)	τ (ms)	F (Hz)	V_X (mm.s^{-1})
BN1, B1	1,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1	145,5 ± 0,3	21,93
BN2, B2	1,9 ± 0,1	3,3 ± 0,1	30,7 ± 0,3	4,43
BN3, B3	1,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	61,3 ± 0,3	8,88
BN4, B4	2,4 ± 0,2	7,9 ± 0,1	62,8 ± 0,3	6,00
BN5, B5	3,0 ± 0,2	22,5 ± 0,1	22,0 ± 0,3	2,30
BN6, B6	3,7 ± 0,2	10,0 ± 0,1	40,0 ± 0,3	3,80
BN7, B7	4,3 ± 0,3	12,0 ± 0,1	40,0 ± 0,3	3,80
BN8, B8	5,5 ± 0,3	22,5 ± 0,1	22,0 ± 0,3	2,30
BN9, B9	5,5 ± 0,3	12,0 ± 0,1	41,6 ± 0,3	6,26
BN10, B10	6,9 ± 0,4	11,4 ± 0,1	8,7 ± 0,3	1,27
BN11, B11	9,7 ± 0,6	20,6 ± 0,1	24,3 ± 0,3	3,65
BN12, B12	11,9 ± 0,8	19,6 ± 0,1	5,1 ± 0,3	0,74

Tableau 4: Incertitudes sur les valeurs des paramètres opératoires.

3. EVALUATION DU TAUX D'INCORPORATION

Après irradiation laser, les échantillons sont à nouveau pesés, afin de déduire la masse de prédépôt perdue et la masse de dépôt incorporée à l'acier inoxydable lors de la fusion superficielle.

La quantité de prédépôt perdue pendant le traitement est déduite connaissant la masse M_3 après irradiation. Après passage dans un bain alcoolique à ultra-son afin d'éliminer le prédépôt non incorporé, une dernière pesée permet de connaître la masse finale M_4 de l'échantillon, dont il sera déduit la masse de prédépôt incorporé dans l'acier.

Les masses indiquées par les quatre pesées sont reportées dans le **tableau 5**, pour chaque échantillon ayant été recouvert de prédépôt de bore (B1 à B12) ou de nitrure de bore hexagonal (BN1 à BN12).

Echantillon	M_1 (g)	M_2 (g)	M_3 (g)	M_4 (g)
BN1	17,0153	17,0353	17,0220	17,0165
BN2	17,0206	17,0440	17,0318	17,0217
BN3	17,0081	17,0339	17,0168	17,0094
BN4	17,2604	17,2850	17,2786	17,2619
BN5	17,5672	17,5910	17,5865	17,5677
BN6	17,9792	17,9997	17,9900	17,9801
BN7	17,2631	17,2875	17,2842	17,2657
BN8	17,0494	17,0710	17,0645	17,0522
BN9	17,0316	17,0557	17,0435	17,0336
BN10	17,0192	17,0443	17,0152	17,0067
BN11	17,0199	17,0442	17,0334	17,0229
BN12	16,99673	17,0157	16,9746	16,9668
B1	17,2924	17,3154	17,3142	17,3030
B2	17,3814	17,4020	17,3999	17,3897
B3	17,0709	17,0928	17,0866	17,0772
B4	17,3247	17,3490	17,3420	17,3315
B5	17,0519	17,0772	17,0763	17,0641
B6	17,3938	17,4184	17,4161	17,4050
B7	17,3918	17,4170	17,4142	17,4018
B8	17,8187	17,8430	17,8412	17,8292
B9	17,4297	17,4498	17,4488	17,4385
B10	17,3317	17,3547	17,3477	17,3361
B11	17,4888	17,5122	17,5100	17,4985
B12	17,5686	17,5895	17,5617	17,5523

Tableau 5 : Suivi de la masse des échantillons :

- M_1 : masse initiale du substrat d'acier sans prédépôt,
- M_2 : masse du substrat d'acier avec prédépôt,
- M_3 : masse de l'échantillon après irradiation,
- M_4 : masse finale de l'échantillon après nettoyage.

3.1. Masse de dépôt M_d sur la surface irradiée

Soit S_2 la surface de la région effectivement irradiée et subissant la fusion superficielle. Cette région est assimilable à un carré de côté l = 16 ± 0,5 mm, soit :

$$u(l) = \frac{\Delta l}{\sqrt{3}} = 0{,}3 \text{ mm} \qquad (13)$$

La surface de la région irradiée est :

$$S_2 = l^2 \qquad (14)$$

L'incertitude-type de S_2 est :

$$\frac{u(S_2)}{S_2} = \sqrt{2}\frac{u(l)}{l} \qquad (15)$$

La masse M_d du dépôt déposée sur cette région est déduite des masses M_1 et M_2 :

$$M_d = (M_2 - M_1)\frac{S_2}{S_1} \qquad (16)$$

L'incertitude sur le calcul de cette masse est la suivante :

$$u(M_d) = \sqrt{\frac{(M_1 - M_2)^2 S_2^2 u^2(S_1) + S_1^2(S_2^2(u^2(M_1) + u^2(M_2)) + (M_1 - M_2)^2 u^2(S_2))}{S_1^4}} \qquad (17)$$

3.2. Masse de dépôt perdue M_p lors de l'irradiation

La masse du dépôt perdue M_p est déduite des masses M_3 et M_2 :

$$M_P = M_2 - M_3 \qquad (18)$$

Son incertitude est :

$$u(M_p) = \sqrt{u^2(M_2) + u^2(M_3)} = \sqrt{2}\, u(M) \qquad (19)$$

La surface de l'échantillon n'étant pas soumise en totalité à l'irradiation afin de limiter les effets de bords, la masse de dépôt perdue doit être comparée à la masse du dépôt M_d effectivement irradié.

Soit P_p le pourcentage massique de dépôt sur la surface soumise à la fusion, qui est perdu lors de l'irradiation :

$$P_p = \frac{M_p}{M_d} \times 100 \qquad (20)$$

$$\frac{u(P_p)}{P_p} = \sqrt{\left(\frac{u(M_p)}{M_p}\right)^2 + \left(\frac{u(M_d)}{M_d}\right)^2} \qquad (21)$$

3.3. Masse de dépôt incorporée M_{inc} lors de l'irradiation

La masse de dépôt incorporée, M_{inc}, lors de la fusion par irradiation est déduite de la première et de la dernière pesée :

$$M_{inc} = M_4 - M_1 \qquad (22)$$

$$u(M_{inc}) = \sqrt{u^2(M_4) + u^2(M_1)} = \sqrt{2}\,u(M) \qquad (23)$$

Soit P_{inc} le pourcentage massique de dépôt sur la surface soumise à la fusion, qui est incorporé à l'acier :

$$P_{inc} = \frac{M_{inc}}{M_d} \times 100 \qquad (24)$$

$$\frac{u(P_{inc})}{P_{inc}} = \sqrt{\left(\frac{u(M_{inc})}{M_{inc}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_d)}{M_d}\right)^2} \qquad (25)$$

Les incertitudes élargies sont déterminées dans un intervalle de confiance de 95 %. L'épaisseur effective de prédépôt (bore ou h-BN), ainsi que les pourcentages massiques de prédépôt perdus et incorporés après fusion superficielle par l'irradiation laser sont reportés dans le **tableau 6**.

Pour certaines conditions d'irradiation laser, une perte significative de la masse de l'échantillon est observée après irradiation. Pour savoir si cette perte de masse vient du prédépôt ou du substrat d'acier, ce dernier a été simplement noirci à la bougie (sans dépôt de matériau d'apport), avant de la soumettre aux mêmes conditions d'irradiation laser. Il s'avère que la masse perdue par l'acier noirci est importante (par vaporisation et/ou projection de gouttelettes). Ainsi, il n'est pas possible de savoir si la perte de matière, constatée après irradiation, est attribuable au prédépôt, à l'acier X30Cr13 ou à ces deux matériaux.

Echantillon	e_i (µm)	P_{inc} (%)	P_p (%)
BN1	18,1 ± 0,6	11,9 ± 10,9	126,9 ± 13,0
BN2	20,9 ± 0.7	9,0 ± 9,3	99,6 ± 10,5
BN3	21,8 ± 0.7	9,0 ± 8,4	127,1 ± 10,1
BN4	22,0 ± 0.7	11,5 ± 8,8	50,1 ± 9,1
BN5	21,2 ± 0.7	3,5 ± 9,2	36,5 ± 9,3
BN6	18,3 ± 0.6	8,8 ± 10,6	90,2 ± 11,7
BN7	21,8 ± 0.7	20,6 ± 8,9	26,0 ± 9,0
BN8	19,3 ± 0.6	25,0 ± 10,1	57,6 ± 10,5
BN9	21,5 ± 0.7	15,6 ± 9,0	96,9 ± 10,1
BN10	22,0 ± 0.7	-95,6 ± 9,7	222,6 ± 13,3
BN11	21,7 ± 0.7	18,9 ± 7,3	105,6 ± 12,0
BN12	18,1 ± 0.6	-302,4 ± 21,4	414,9 ± 27,3
B1	20,0 ± 0.6	88,3 ± 10,4	9,9 ± 9,4
B2	18,0 ± 0.6	77,3 ± 11,3	19,5 ± 10,6
B3	19,1 ± 0.6	55,7 ± 10,3	54,0 ± 10,3
B4	21,2 ± 0.7	53,7 ± 9,3	55,3 ± 9,3
B5	22,0 ± 0.7	92,8 ± 9,5	7,2 ± 9,1
B6	21,5 ± 0.7	87,8 ± 9,7	18,1 ± 8,9
B7	22,0 ± 0.7	76,4 ± 9,3	21,1 ± 8,6
B8	21,7 ± 0.7	85,6 ± 9,5	13,6 ± 8,6
B9	19,0 ± 0.6	36,4 ± 9,6	58,8 ± 9,9
B10	20,0 ± 0.6	92,9 ± 13,1	8,7 ± 10,0
B11	20,3 ± 0.6	80,0 ± 10,1	17,6 ± 9,3
B12	18,3 ± 0.6	-148,3 ± 13,1	254,6 ± 17,2

Tableau 6 : Epaisseur effective de prédépôt (e_i), pourcentages massiques de prédépôt perdu (P_p) et incorporé (P_{inc}) après fusion laser.

4. CONCLUSION

Les substrats d'acier X30Cr13 revêtus d'un prédépôt pulvérulent de bore ou de nitrure de bore hexagonal sont soumis à une fusion superficielle par irradiation laser dans diverses conditions. Dans le cas du traitement de boruration, la quantité de bore incorporée à l'acier peut atteindre environ 90 % de la masse du prédépôt. Tandis que dans le cas de la formation d'un revêtement composite, la plus forte proportion de nitrure de bore h-BN incorporée représente 25 % de la masse de prédépôt.

ANNEXE 3
INCERTITUDE SUR LES MESURES

Les résultats d'une mesure est une information dont il s'agit de connaître la qualité et la pertinence en déterminant son incertitude.

L'évaluation des incertitudes sur les mesures est effectuée avec la collaboration de l'équipe du LAMM de l'IUT de Saint-Nazaire.

1. METHODE A

Cette méthode se fonde sur l'application d'une analyse statistique à une série de mesures répétées. Elle est principalement utilisée pour quantifier les incertitudes de répétabilité des processus de mesure. En conservant les mêmes conditions, on constate une dispersion des valeurs mesurées.

Avec n valeurs, le meilleur estimateur de l'espérance de la population est donné par la moyenne arithmétique, $\bar{x}$, des valeurs individuelles x_i :

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad (1)$$

Lorsque n est supérieur à 5 :

- l'estimateur de l'écart-type, s, est donné par : $s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}$ (2),
- l'incertitude-type est donnée par : $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$ (3).

Lorsque n est compris entre 2 et 5, il convient de mettre en œuvre la méthode de l'étendue, l'estimateur de l'écart-type, s, est donné par :

$$s = \frac{x_{max} - x_{min}}{q} \qquad (4)$$

où x_{max} : valeur maximale des mesures x_n,

x_{min} : valeur minimale des mesures x_n,

q : coefficient qui dépend du nombre de mesures selon la distribution gaussienne ou normale.

L'incertitude-type est donnée par : $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$ (5)

Avec :

n	2	3	4	5
q	1,128	1,693	2,059	2,326

Tableau 1 : Relation entre le nombre de mesures, n, et le coefficient, q.

2. METHODE B

Elle permet une évaluation de l'incertitude par des moyens autres que l'analyse statistique de séries d'observations. Elle ne s'oppose pas à l'analyse de type A mais la complète. L'analyse se fonde sur l'information disponible :

- résultats de mesures antérieures,
- expérience ou connaissance générale des propriétés des instruments utilisés,
- spécifications du fabriquant,
- certificats d'étalonnage,
- incertitude provenant d'un ouvrage.

Contrairement à la méthode A, la densité de probabilité de la variable statistique, associée au résultat de mesure, n'est plus observée mais supposée.

3. INCERTITUDE TYPE COMPOSEE

Elle quantifie l'incertitude issue des différentes composantes intervenant dans le modèle du processus de mesure. On évalue les incertitudes-types des grandeurs d'entrée du modèle et en appliquant la loi de propagation de l'incertitude on calcule l'incertitude composée sur le résultat de mesure. La loi de propagation de l'incertitude permet de calculer l'incertitude composée :

- cas où les grandeurs d'entrée sont indépendantes :

  Si z = x.y ou z = x / y, alors :

$$\frac{u(z)}{z} = \sqrt{\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2 + \left(\frac{u(y)}{y}\right)^2} \qquad (6)$$

où u(x) : incertitude-type sur x,
u(y) : incertitude-type sur y,
u(z) : incertitude-type sur z.

- cas où les grandeurs d'entrée sont indépendantes et où le modèle est linéaire :

  Si $y = x_1 + x_2 + \ldots + x_n$ ou $y = x_1 - x_2 - \ldots - x_n$, alors :

$$u(y) = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2 + \ldots + u(x_n)^2} \qquad (7)$$

4. EXPRESSION FINALE DU RESULTAT DE MESURE

La détermination des incertitudes-types permet d'estimer l'incertitude-type composée. Pour différentes raisons, on peut être amené à exprimer une incertitude élargie U, telle que :

$$U = k.u \qquad (8)$$

où k est le facteur d'élargissement.

La valeur du facteur d'élargissement, k, est choisie sur la base du niveau de confiance requis pour l'intervalle (y – U) et (y + U). Selon la loi normale à 95 % de confiance, on prend respectivement k = 1,96 ou 2,57 [1] :

$$Y = y \pm U \qquad (9)$$

5. INCERTITUDE SUR L'ENERGIE D'IMPULSION

Dans la simulation thermique de l'irradiation laser, est prise en compte l'incertitude sur un seul paramètre opératoire, l'énergie d'impulsion, car les incertitudes-types relatives sur les autres paramètres sont beaucoup plus faibles et donc négligeables.

Au cours de l'irradiation laser de l'acier X30Cr13 revêtu de poudre de bore ou h-BN, l'énergie d'impulsion affichée par le dispositif de pilotage de la source laser varie entre deux valeurs **(Figure 1)**. E_{aff}^{max} correspond à l'énergie maximale et E_{aff}^{min} à l'énergie minimale.

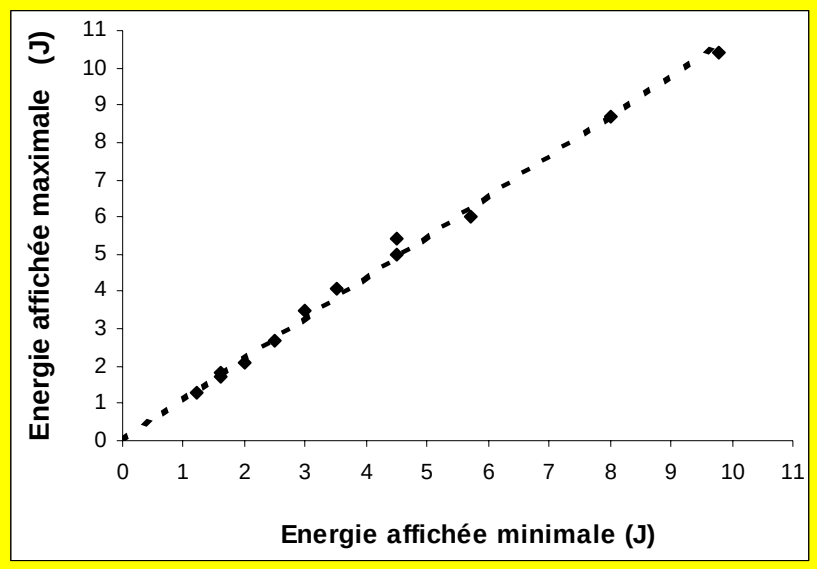


Figure 1 : Correspondance entre les énergies affichées minimales, E_{aff}^{min}, et maximales, E_{aff}^{max}.

L'équation de la régression linéaire $E_{aff}^{max} = a_1 E_{aff}^{min}$ avec a_1 = 1,09 détermine la relation entre E_{aff}^{max} et E_{aff}^{min}.

Comme valeur de l'énergie affichée E_{aff}, est prise la valeur moyenne entre E_{aff}^{max} et E_{aff}^{min}. Ces deux valeurs déterminent les bornes d'un intervalle dans lequel se trouve la valeur réelle affichée E_{aff}. L'incertitude-type associée en est déduite :

$$u\left(E_{aff}\right) = \frac{E_{aff}^{max} - E_{aff}^{min}}{\sqrt{12}} \qquad (10)$$

Nous avons cherché à établir la loi de corrélation entre l'énergie d'impulsion, E_{flux}, mesurée avec un fluxmètre extérieur (Ophir Nova) et l'énergie affichée, E_{aff}, transmise par la photodiode de contrôle de la source laser **(Figure 2)**.

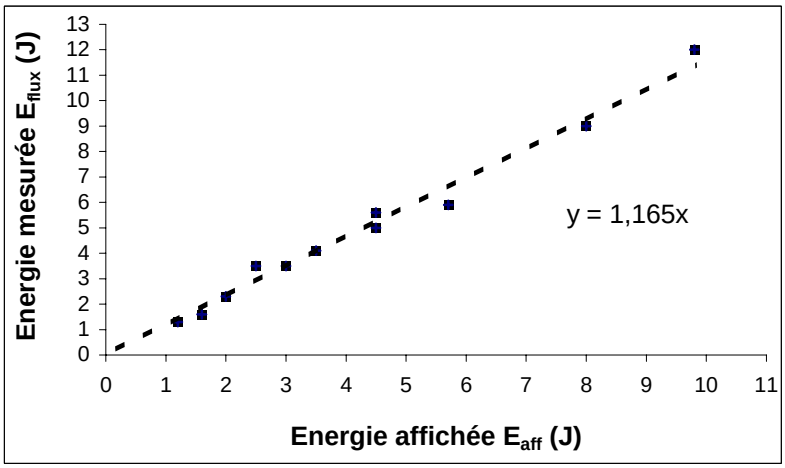


Figure 2 : Evolution de l'énergie d'impulsion mesurée par le fluxmètre extérieur en fonction de celle affichée par le dispositif de pilotage de la source laser.

Par régression linéaire de la courbe, l'équation suivante est obtenue :

$E_{cor} = a_2 E_{aff}$ où $a_2 = 1{,}16$ avec une incertitude-type $u(a_2) = 0{,}024$.

D'après cette équation, l'énergie d'impulsion du faisceau délivrée est déductible réellement de l'énergie affichée, E_{aff}. L'incertitude-type de E_{cor} est liée à celle de E_{aff}, selon :

$$u(E_{cor}) = E_{cor}\sqrt{\left(\frac{u(a_2)}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{u(E_{aff})}{E_{aff}}\right)^2} \qquad (11)$$

De l'incertitude-type élargie, $U(E_{cor})$, correspondant à un intervalle de confiance à 95% sont déduites les valeurs minimales et maximales, E_{min} et E_{max} de l'énergie d'impulsion**(Tableau 2)**.

Echantillon	E_{aff} (J)	$u(E_{aff})$ (J)	E_{corr} (J)	$u(E_{corr})$ (J)	E_{min} (J)	E_{max} (J)
1	1,3	0.031	1,5	0,047	1,4	1,6
2	1,7	0.042	1,9	0,063	1,8	2,1
3	1,7	0.042	1,9	0,063	1,8	2,1
4	2.1	0.052	2,4	0,078	2,3	2,6
5	2,6	0.065	3.0	0,10	2,9	3,2
6	3.1	0.078	3,7	0,12	3,4	3,9
7	3,7	0.091	4,3	0,14	4,0	4,5
8	4,7	0.12	5,5	0,18	5,1	5,8
9	4,7	0.12	5,5	0,18	5,1	5,8
10	6.0	0.15	6,9	0,22	6,5	7,4
11	8.4	0.21	9,7	0,31	9,1	10,4
12	10.2	0.25	11,9	0,38	11,2	12,7

Tableau 2 : Incertitudes et valeurs minimales et maximales.

Les effets thermiques de l'irradiation laser sont simulés en considérant les énergies d'impulsion minimales, E_{min}, et maximales, E_{max}.

6. INCERTITUDE SUR LA MESURE DE L'EPAISSEUR DE LA ZONE FONDUE

Chaque traitement d'irradiation est effectué deux fois. L'épaisseur de zone fondue (ZF) des revêtements composites et borurés du premier traitement est mesurée le long de l'axe y, en trois points, soient Y_1, Y_2 et Y_3 **(Figure 3)**. Cette mesure d'épaisseur est renouvelée sur la zone fondue du second traitement, pour évaluer la

répétabilité du procédé. D'où l'acquisition de six valeurs pour l'épaisseur de la ZF d'un seul échantillon **(Tableaux 3 et 4)**.

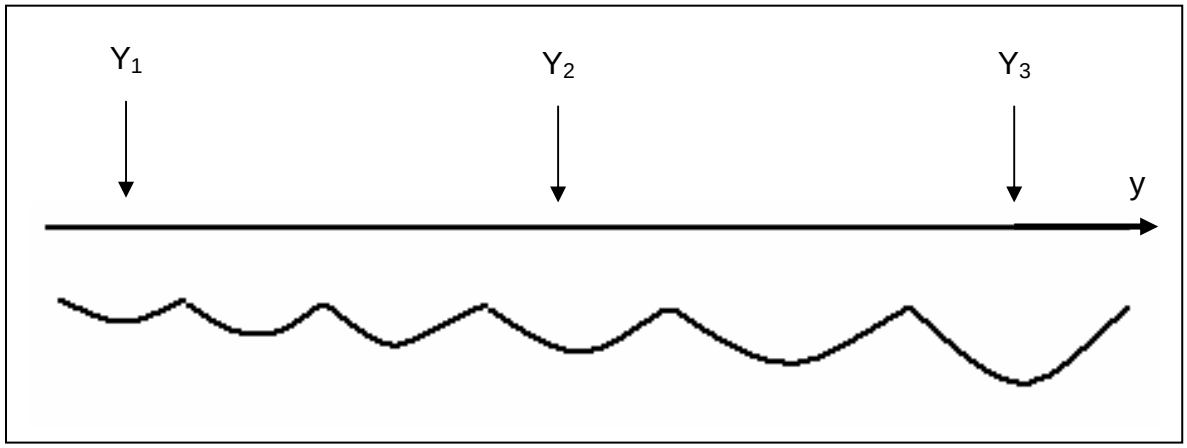


Figure 3 : Schéma indiquant la position des mesures d'épaisseur de la zone fondue.

	Epaisseur de ZF du 1er traitement			Epaisseur de ZF du 2nd traitement				
Echantillon	Y_1 (µm)	Y2 (µm)	Y3 (µm)	Y_1 (µm)	Y_2 (µm)	Y_3 (µm)	e_{BN} (µm)	s_{BN} (µm)
BN1	225	210	190	175	150	140	182	33
BN2	115	130	125	105	100	100	113	13
BN3	117	110	94	95	100	100	103	9
BN4	240	290	290	175	190	185	228	53
BN5	160	130	100	185	176	160	152	32
BN6	395	340	242	215	190	175	260	88
BN7	435	410	345	200	175	190	293	118
BN8	340	350	380	420	400	350	373	32
BN9	163	121	132	195	205	220	173	41
BN10	225	215	240	215	220	205	220	12
BN11	215	225	250	280	260	225	243	25
BN12	205	225	240	230	215	275	232	24

Tableau 3 : Epaisseurs de zone fondue mesurées, valeur moyenne, e_{BN}, et écart-type, s_{BN}, dans le cas des revêtements composites BN_i.

	Epaisseur de ZF du 1er traitement			Epaisseur de ZF du 2nd traitement				
Echantillon	Y_1 (µm)	Y_2 (µm)	Y_3 (µm)	Y_1 (µm)	Y_2 (µm)	Y_3 (µm)	e_B (µm)	s_B (µm)
B1	405	360	290	150	155	185	258	110
B2	100	150	90	110	145	150	124	27
B3	140	164	130	105	100	95	122	27
B4	250	205	205	265	235	220	230	24
B5	160	115	140	150	163	169	150	20
B6	360	335	280	365	390	290	337	44
B7	375	350	295	405	315	285	338	47
B8	320	340	340	330	290	230	308	43
B9	162	129	105	275	200	175	174	60
B10	195	200	215	210	225	245	215	18
B11	660	520	340	560	520	480	513	105
B12	290	275	260	290	290	280	281	12

Tableau 4 : Epaisseurs de zone fondue mesurées, valeur moyenne, e_B, et écart-type, s_B, dans le cas des revêtements borurés B_i.

La moyenne de l'épaisseur de chaque revêtement et l'écart-type associé sont calculés en utilisant la méthode A. L'incertitude-type sur la mesure de l'épaisseur de la zone fondue se calcule à partir de l'écart-type en le divisant par $\sqrt{6}$. La demi-largeur de l'intervalle de confiance à 95 % est obtenue en multipliant l'incertitude type par 1,96.

6. CONCLUSION

La connaissance des valeurs minimum et maximum s'appliquant à l'énergie d'impulsion permet de déduire le domaine d'incertitude de l'épaisseur de la zone fondue, calculée par simulation numérique. Connaissant par ailleurs l'incertitude sur l'épaisseur mesurée, la confrontation des résultats expérimentaux aux résultats de la simulation sera facilitée, grâce à la prise en compte de leurs incertitudes.

7. REFERENCES

[1] Norme européenne NF ENV 13005 indice de classement X07-020.

ANNEXE 4

COMPARAISON DES COMPORTEMENTS TRIBOLOGIQUES DE h-BN ET DU GRAPHITE

L'objectif est de vérifier si le nitrure de bore hexagonal, h-BN exerce une fonction lubrifiante analogue à celle du graphite, lorsqu'il est introduit à l'état pulvérulente dans le contact glissant rubis-acier.

L'essai de frottement avec la poudre de graphite est désigné par G et celui avec h-BN pulvérulent est désigné par BN.

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Une fine poudre, soit graphite, soit de nitrure de bore hexagonal est déposée à la surface de l'acier inoxydable X30Cr13, préalablement rectifié et poli jusqu'à la pâte diamant. Le frotteur est une bille en rubis et les conditions de frottement sont identiques pour les essais G et BN **(Tableau 1)** :

Pion utilisé	Bille en rubis ∅ = 6 mm
Charge appliquée sur le pion (N)	1
Rayon de giration (mm)	6
Vitesse de rotation du disque ($Tr.min^{-1}$)	80
Cycles (nombre de tours)	80 000
Distance totale de glissement (m)	2450
Température d'essai	Ambiante (~ 25 °C)
Atmosphère	Air ambiant
Fluide de lubrification	Sans (frottement à sec)

Tableau 1 : Conditions des essais de frottement G et BN.

2. RESULTATS

2.1. Coefficient de frottement

Les valeurs moyennes intégrales sur 80 000 tours sont données dans le **tableau 2** et les évolutions du coefficient de frottement, μ, dans le cas des deux essais sont représentées **Figures 1** et **2**.

Essai	μ_{moy}
G	0,80
BN	0,85

Tableau 2 : Valeurs moyennes intégrales
du coefficient de frottement après 80 000 tours.

La valeur moyenne intégrale du coefficient de frottement de l'essai G est légèrement plus faible que celle de l'essai BN. Toutefois, le coefficient de frottement en présence de graphite est très faible (μ = 0,15) jusqu'à 10 000 tours, puis il augmente rapidement jusqu'à une valeur oscillant autour de 0,98. Tandis que le coefficient de frottement en présence de h-BN augmente très rapidement jusqu'à 0,95 dès les premiers tours, puis diminue graduellement pour se stabiliser vers 0,5 entre 4 000 et 10 000 tours. Ensuite, il augmente rapidement, puis tend à se stabiliser vers 0,9. Cette valeur de 0,9 obtenue dans les deux cas est caractéristique du frottement de l'acier X30Cr13 directement au contact du rubis.

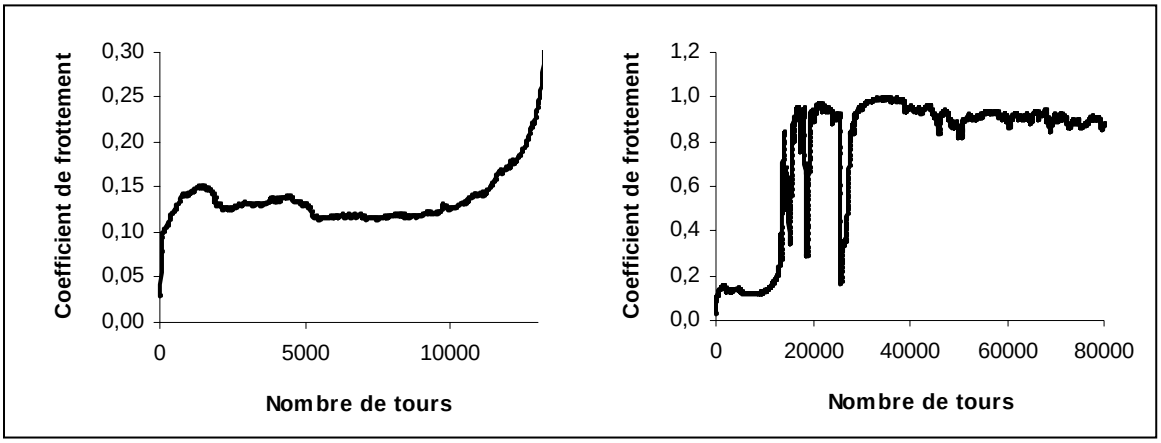


Figure 1 : Evolution du coefficient de frottement
en fonction du nombre de cycles de l'essai de G.

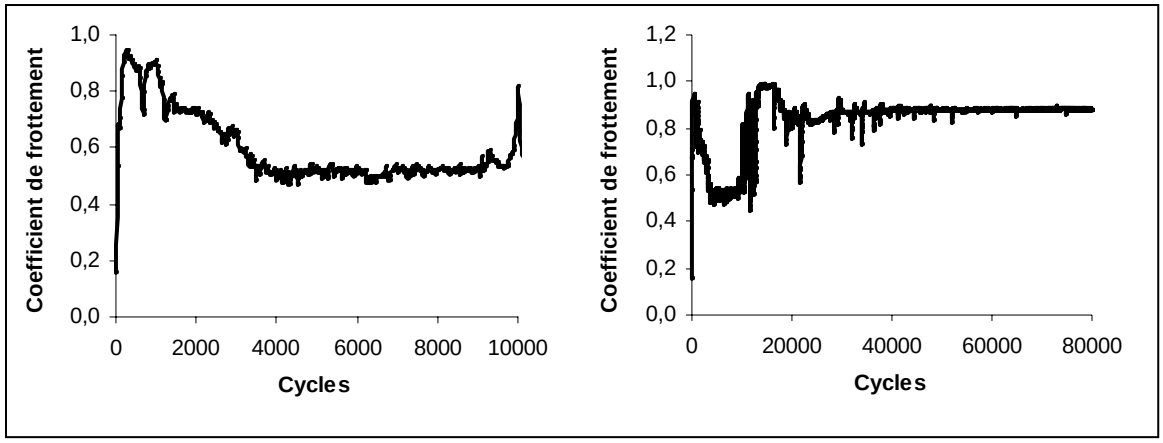


Figure 2 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de l'essai de BN.

2.2. Usure

Les taux d'usure volumique de l'acier, caractérisant les essais G et BN calculés après 80 000 tours sont reportés dans le **tableau 3** où ils sont comparés au taux d'usure caractérisant le frottement direct de l'acier X30Cr13 sur le rubis.

Echantillon	Largeur d'usure L_{US} (m)	Profondeur d'usure Z_{US} (m)	Aire d'usure S_{US} (m^2)	Taux d'usure volumique K_{US} ($10^{-15}.N^{-1}.m^{-1}$)
G	290 ± 20	$2,8 \pm 0,7$	520 ± 16	$8,0 \pm 0,6$
BN	310 ± 13	$4,2 \pm 0,4$	734 ± 19	$12, 8 \pm 0,3$
Acier X30Cr13	370 ± 16	$6,1 \pm 0,5$	1367 ± 142	$21,0 \pm 2,2$

Tableau 3 : Valeurs moyennes des largeurs, profondeurs et aires de la section de la piste d'usure, ainsi que du taux d'usure volumique de l'acier, dans le cas des essais de frottement G et BN, et de l'essai de frottement direct de l'acier X30Cr13 sur rubis.

Le taux d'usure correspondant à l'essai G est inférieur à celui de l'essai BN. Ils sont eux-mêmes nettement inférieur au taux d'usure caractérisant le frottement de l'acier X30Cr13 sur rubis, sans lubrifiant solide. Les profils d'usure montrent cette

différence d'usure, aussi bien en largeur qu'en profondeur des pistes d'usures **(Figure 3)**.

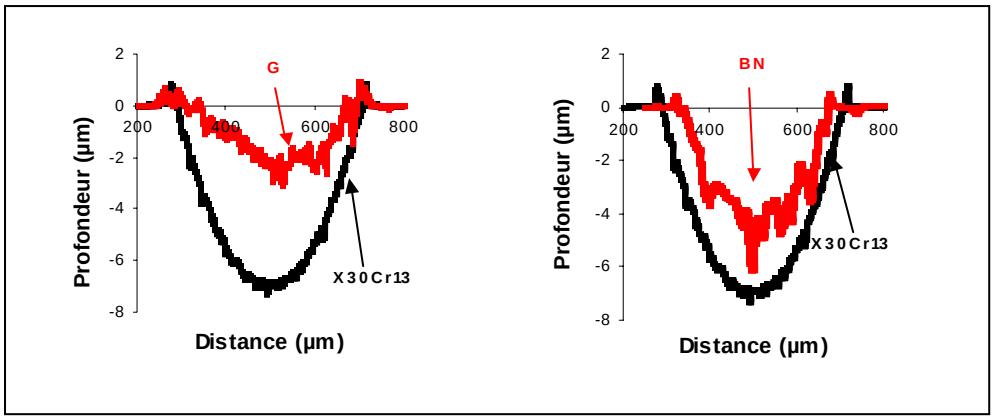


Figure 3 : Profils d'usure des essais G et BN.

3. CONCLUSION

D'après ces essais, la nette augmentation du coefficient de frottement constatée après 10 000 tours environ correspond à l'élimination du graphite ou du nitrure de bore hexagonal, hors du contact, c'est-à-dire hors de la piste de frottement. Au vu des critères du coefficient de frottement et du taux d'usure, le rôle de lubrifiant solide du nitrure de bore hexagonal h-BN est beaucoup moins efficace que celui du graphite.

ANNEXE 5

FROTTEMENT EN CONFIGURATION BILLE-SUR-DISQUE, COMPARAISON DES ESSAIS EN GLISSEMENT CONTINU ET ALTERNATIF

Les essais de frottement du revêtement composite BN7 et du revêtement boruré B6 **(Partie 4, Chap. 2)**, ainsi que de l'acier X30Cr13 non traité, sont effectués sur deux types de tribomètres bille-sur-disque pour comparer les processus mécanisme d'usure en glissement continu et en glissement alternatif.

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les essais de frottement et de caractérisation de la tenue à l'usure sont effectués sur deux tribomètres de configuration bille-sur-disque à rotation continue (EMSM – LPMI – ENSAM d'Angers) et l'autre à rotation alternative (Equipe MécaSurf – ENSAM d'Aix-en-Provence) **(Figure 1)**. Les échantillons plans (disques) subissent sous atmosphère et température ambiantes, un frottement à sec au contact d'une bille en rubis et le coefficient de frottement est enregistré en fonction du nombre de cycles. Les paramètres expérimentaux des essais sont précisés dans le **tableau 1**. Les échantillons sur les revêtements BN7 et B6, ainsi que sur l'acier non revêtu, sont affectés de l'indice 1, soit BN7-1, B6-1 et Acier-1, quand il sont effectués en rotation continu, tandis qu'ils sont affectés de l'indice 2, soit BN7-2, B6-2 et Acier-2, quand ils le sont en rotation alternative.

(a) (b)

Figure 1 : Photographies des tribomètres de configuration bille-sur-disque : (a) à rotation continue ; (b) à rotation alternative.

	Configuration billes-sur-disque :	
	Rotation continue	Rotation alternative
Charge	5 N	5 N
Rayon de giration	6 mm	14 mm
Vitesse de glissement	50 mm/s	50 mm/s
Nombre de cycles	65 000	65 000
Distance totale de glissement	2 450 m	1 820 m

Tableau 1 : Paramètres des essais sur tribomètres de configuration bille-sur-disque.

Le volume de la piste d'usure après essai de frottement est calculé à partir des profils enregistrés avec un microprofilomètre Dektak^3 ST et le taux d'usure volumique est déduit, connaissant la distance totale de glissement.

2. RESULTATS

L'acier X30Cr13 dont la zone fondue (revêtement) est constituée soit du composite métal-céramique sélectionné (échantillon BN7), soit de l'alliage boruré sélectionné (échantillon B6), présente une bien meilleure résistance à l'usure que lorsqu'il est non traité. Comme l'atteste la **figure 2**, les taux d'usure des revêtements sont beaucoup plus faibles que celui de l'acier de base, tandis que les coefficients de frottement enregistrés avec les deux tribomètres **(Figures 3 et 4)** sont nettement diminués. Les coefficients de frottement mesurés en rotation alternative sont systématiquement plus faibles que ceux mesurés en rotation continue.

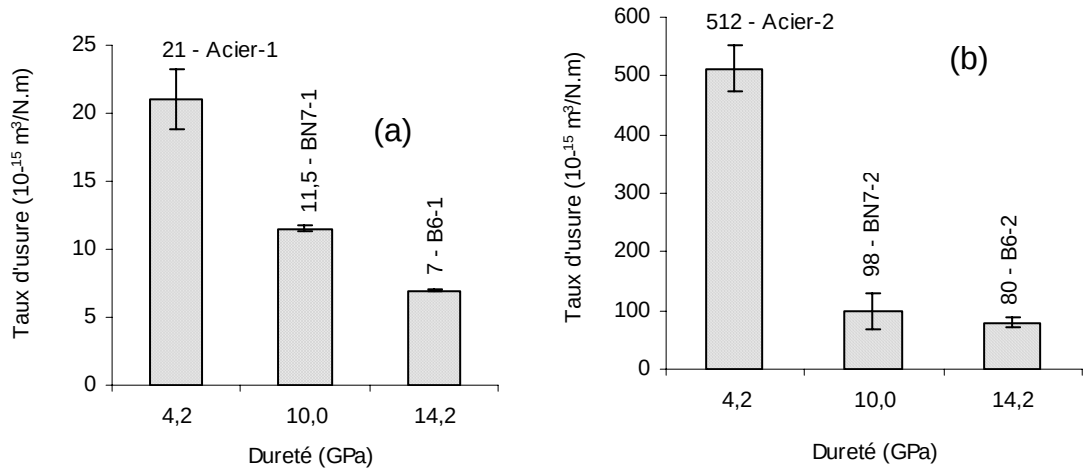


Figure 2 : Histogrammes des duretés et des taux d'usure volumiques :
(a) usure générée en glissement continu,
(b) usure générée en glissement alternatif.

Les profils transversaux des pistes d'usure sont représentés **Figures 5 et 6**. Les profondeurs et largeurs d'usure relevées sur les revêtements B6 et BN7 sont bien moindres que celles relevées sur l'acier non traité. Effectivement, le taux d'usure des essais BN7-1 et B6-1 est réduit de 2 à 3 fois par rapport à celui de l'essai Acier-1. Et pour les essais BN7-2 et B6-2, il est diminué de 5 à 6 fois par rapport à celui de l'essai Acier-2 (**Figure 2**).

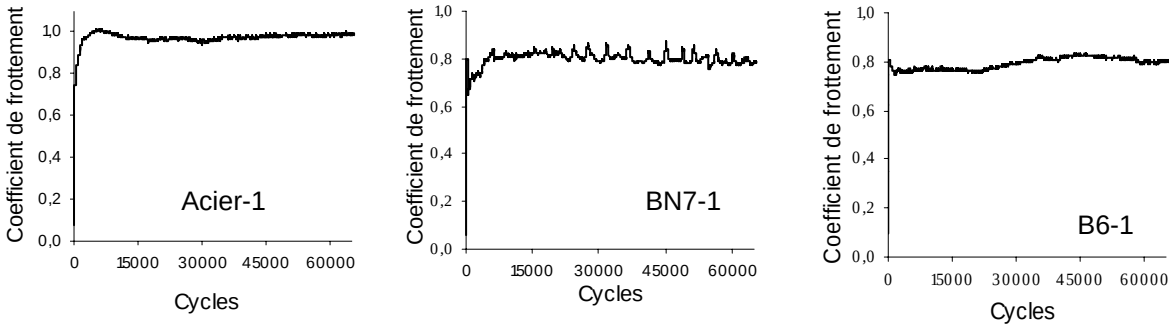


Figure 3 : Evolutions du coefficient de frottement enregistrées en rotation continue.

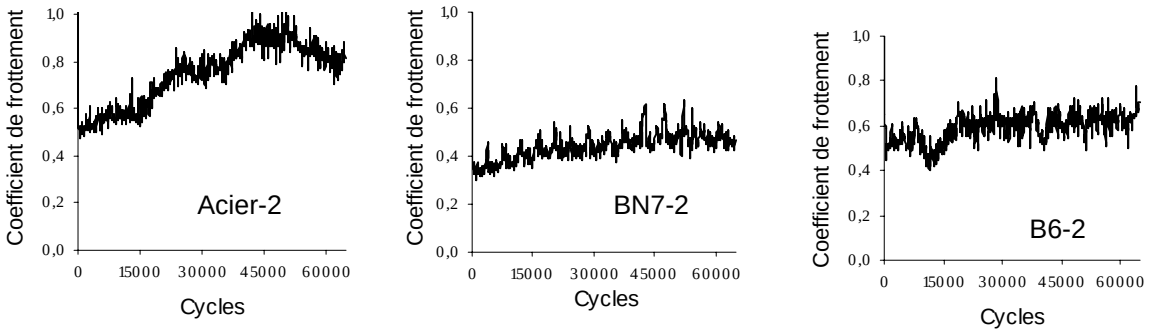


Figure 4 : Courbes de coefficient de frottement enregistrées en rotation alternative.

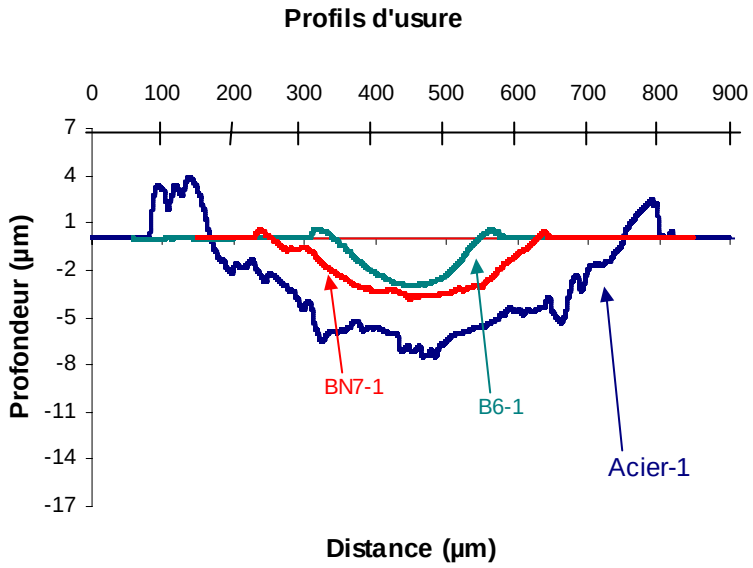


Figure 5 : Profils d'usure obtenus après les essais de frottement BN7-1, B6-1 et Acier-1 effectués en rotation continue.

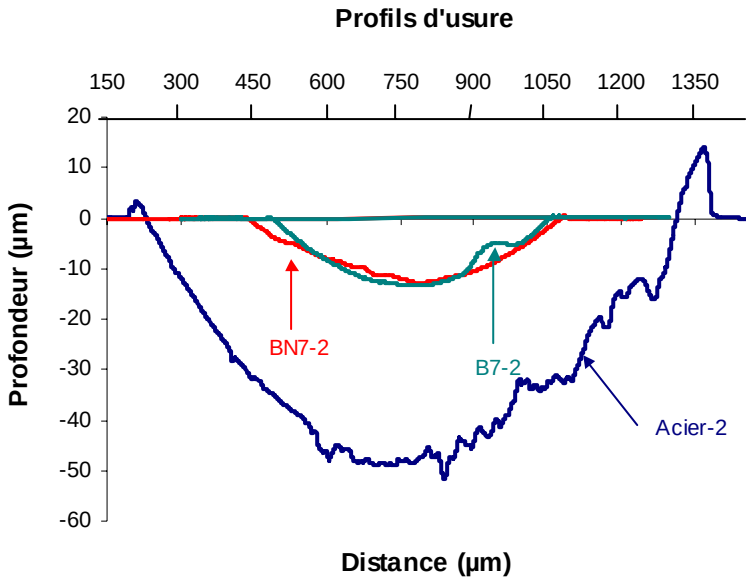


Figure 6 : Profils d'usure obtenus après le essais de frottement BN7-2, B6-2 et Acier-2 effectués en rotation alternative sous 5N.

3. CONCLUSION

Le taux d'usure résultant des essais de frottement en glissement alternatif (BN7-2 et B6-2) est environ 10 fois supérieur à celui des essais en glissement continu (BN7-1 et B6-1). Il est vraisemblable que le mouvement continu de va-et-vient active l'endommagement par fatigue de la piste de frottement et intensifie par conséquent la formation des particules d'usure. En outre, le glissement alternatif contribue, très certainement, à faciliter le rejet de ces particules, en dehors de la piste de frottement. Bien entendu, le mécanisme d'usure par fatigue ne se substitue pas, mais s'ajoute au mécanisme d'usure adhésive et abrasive, mis en évidence dans le cas du frottement par glissement continu (Partie 4, Chapitre 2).

ANNEXE 6

COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE X30Cr13 REVETU

En règle générale, la fonction d'un revêtement protecteur est de protéger envers les sollicitations mécaniques (usure, fatigue, endommagements divers) et/ou les agressions chimiques (corrosion) du matériau revêtu. Néanmoins, il est difficile de réunir simultanément toutes ces fonctions.

Dans le **Chapitre 2 de la Partie 4**, il est constaté que les revêtements à base de borures de fer (B_i) et les revêtements composites métal-céramique (BN_i) ont leur résistance à l'usure nettement renforcée par rapport à celle de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité. Nous allons vérifier si les performances tribologiques de ces deux types de revêtements s'accompagnent ou non d'une amélioration de la résistance à la corrosion. Pour cela, le comportement en corrosion est étudié par le biais des courbes de polarisation potentiocinétique.

Les essais de corrosion ont été effectués, en collaboration avec D. Najjar, dans l'Equipe Surfaces et Interfaces de l'ENSAM de Lille ; composante du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (UMR CNRS 8517).

1. GENERALITES

1.1. Dissolution anodique des métaux

Lorsqu'ils sont placés au contact de solutions aqueuses, conductrices d'ions, les métaux réactifs conducteurs d'électrons se corrodent. La corrosion correspond au passage des atomes métalliques sous forme d'ions en solution. Lorsqu'un morceau métallique est introduit dans un électrolyte, il existe une tendance des atomes métalliques à passer en solution selon : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$,

et, simultanément, une tendance des ions en solution à se redéposer selon la réaction inverse : $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$.

A l'équilibre, ces deux réactions se déroulent à la même vitesse. Cette vitesse est équivalente à un courant électrique, dit courant d'échange i°. A cet état, correspond un potentiel d'équilibre, noté $E_{éq}$, qu'il est possible d'exprimer selon la loi de Nernst **(Figure 1)** :

$$E_{éq} = E°_{éq} + (RT / nF) \log(M^{n+})$$

où $E°_{éq}$: potentiel normal d'électrode M/M^{n+},

n : nombre de charges élémentaires échangées,

R : constante des gaz parfaits (8,32. $J.K^{-1}.mol^{-1}$),

T : température (K),

F : nombre de Faraday (96 500 C).

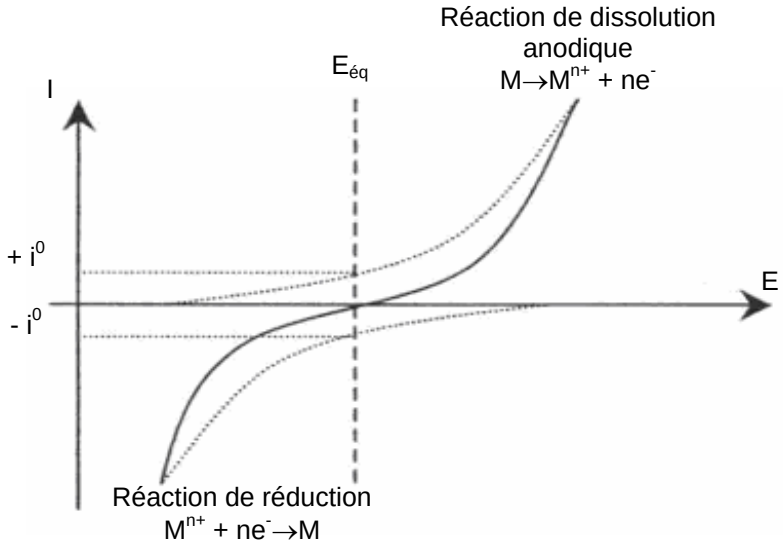


Figure 1 : Schéma d'une courbe de polarisation d'une électrode M/M^{n+}.

1.2. Conditions de corrosion

La corrosion métallique se produit lorsque le métal est déplacé de son état d'équilibre. En l'absence de polarisation extérieure, le métal placé dans un milieu corrosif prend alors une valeur de potentiel, appelé potentiel de corrosion, E_{corr}, ou potentiel d'abandon **(Figure 2)**. Les réactions électrochimiques les plus courantes susceptibles de provoquer la corrosion sont :

- aux zones anodiques : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$,
- aux zones cathodiques :

- soit, en milieu acide désaéré : $2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$,
- soit, en milieux neutres ou alcalins aérés : O_2 dissous + $2H_20 + 4e^- \rightarrow 4\ OH^-$,
- soit, en milieux oxydants, par exemple contenant les ions Cu^{2+} :

$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow M^{2+} + Cu$

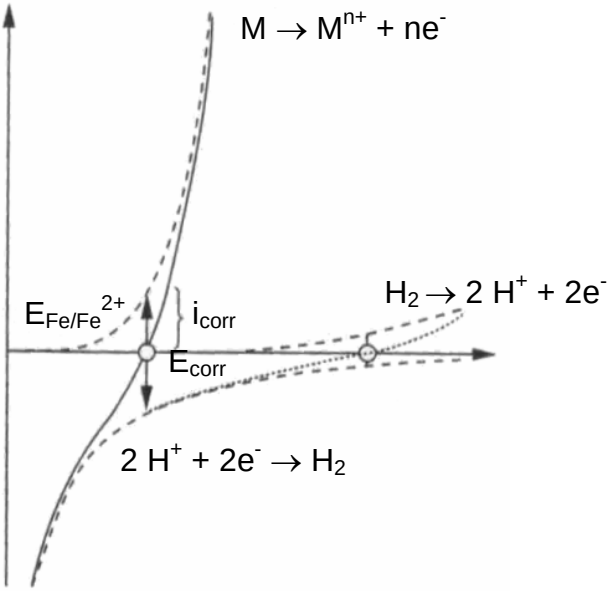


Figure 2 : Schéma des conditions électrochimiques
d'une électrode de fer pur en situation de corrosion en milieu acide désaéré.

Les courants anodiques, i_A, et cathodiques, i_C, évoluent en fonction de la différence de potentiel, E. Le courant global, $i_G = i_A + i_C$ s'annule au potentiel de corrosion, E_{corr} , et le courant de corrosion est : $i_{corr} = i_A = -i_C$.

2. CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

2.1. Corrosion humide ou électrochimique

La propriété la plus caractéristique des aciers inoxydables est leur résistance à la corrosion est due à un phénomène de passivité essentiellement lié à leur teneur en chrome. En effet, dès que la teneur en chrome de l'alliage est supérieure à environ 12 %, il se forme à la surface du métal une couche passive mince (1 à 5 nm) à base d'oxyde de chrome et de fer hydraté. Cette couche

protectrice est stable dans le milieu corrosif pour un certain domaine de potentiel **(Figure 3)**.

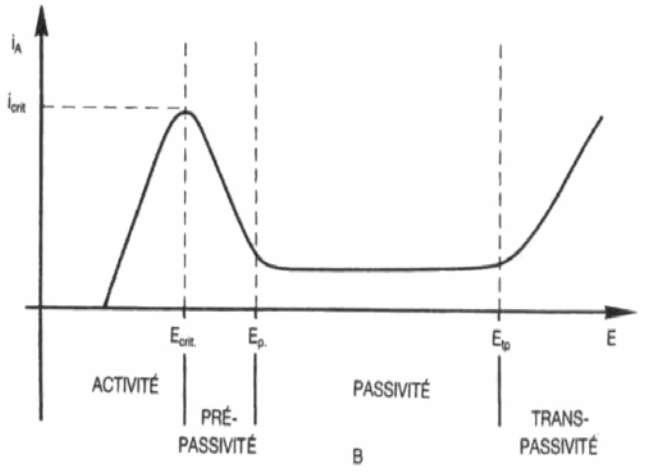


Figure 3 : Courbe de polarisation traduisant les phénomènes de passivité.

Tout d'abord, à faible potentiel, entre $E < E_{crit}$, la corrosion uniforme du métal est prépondérante et le courant anodique atteint son maximum, i_{crit}. Lorsque $E_{crit} < E < E_p$, le courant décroît brutalement ; ce qui correspond au début de passivation. Lorsque $E > E_p$, un film passivant stationnaire continu et protecteur s'établit avec une densité de courant de l'ordre du µA/cm² [1]. Ce film reste protecteur jusqu'à une valeur de potentiel E_{tp} où il subit une corrosion localisée ; ce qui se traduit sur la courbe potentiocinétique par une augmentation brutale du courant.

Plus la concentration en chrome de l'alliage est élevée, plus le courant de passivation est faible et plus le domaine de potentiel du film passivant est étendu ; ce qui se traduit par une meilleure résistance à la corrosion **(Figure 4)**.

Les risques de corrosion affectant les aciers inoxydables dépendent des milieux corrosifs classés en quatre catégories [2,3] :

- les milieux acides non chlorurés, dans lesquels le risque est celui d'une corrosion généralisée,
- les milieux acides chlorurés, dans lesquels les actions néfastes des ions H^+ et Cl^- se conjuguent ; on observe une augmentation du courant

critique de passivation et une réduction du domaine de potentiel où la passivation est possible,

- les milieux neutres non chlorurés, dans lesquels la résistance à la corrosion est absolue,
- les milieux neutres et chlorurés, dans lesquels existent des risques de corrosion localisée.

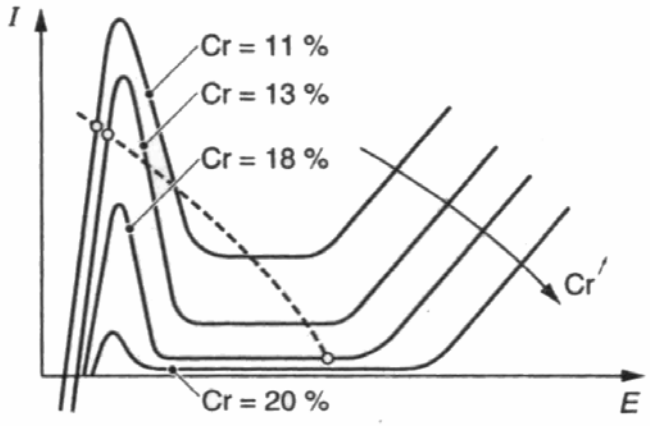


Figure 4 : Influence de la teneur en chrome
sur les courbes anodiques des aciers inoxydables.

2.2. Corrosion uniforme ou généralisée

En milieu acide, le métal reste passif si la différence de potentiel métal/solution est comprise entre E_p et E_{tp}. L'aptitude à la passivation anodique est d'autant plus grande que le courant critique de passivation en milieu acide est plus faible.

2.3. Corrosions localisées

Lorsqu'un film passif est rompu localement en milieu neutre chloruré, un couplage galvanique s'établit entre la zone anodique ainsi créée et la zone cathodique constituée par le reste de la surface demeurée passive. Les produits de corrosion formés, par hydrolyse, provoquent une forte acidification locale, augmentant à son tour la densité de courant de dissolution. L'augmentation de la

teneur en chlorures et celle de la différence de potentiel métal/solution favorisent l'établissement d'un tel régime.

On distingue plusieurs formes de corrosion localisée :

- corrosion sous contrainte, associée à une dépassivation mécanique du film passif engendrée par des contraintes résiduelles ou appliquées,
- corrosion caverneuse (ou par crevasse), qui résulte de l'existence de zones occluses ou confinées dans lesquelles l'acidité croît jusqu'à entraîner la dissolution du film passif. Il peut s'agir de régions situées sous des joints, des dépôts, au niveau de soudures,
- corrosion par piqûres, qui se caractérise par une destruction locale de la couche passive au voisinage d'inclusions dans la cas des aciers inoxydables.

3. COURBE DE POLARISATION

3.1. Principe

L'application d'un potentiel électrique suffisamment anodique à une surface métallique qui est plongée dans une solution conductrice, entraîne l'oxydation des atomes de surface et la dissolution des atomes métalliques sous forme d'ions, selon : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$.

La méthode consiste à imposer à l'échantillon un potentiel croissant et à mesurer l'intensité débitée dans un dispositif à trois électrodes. Les trois électrodes sont immergées dans la solution choisie et l'échantillon constitue l'électrode dite de « travail » (ET). Une électrode dite de « référence » ($E_{réf}$) dont le potentiel est constant dans la solution, est placée à proximité de la surface de l'échantillon. Une différence de potentiel est alors appliquée entre l'électrode de référence (potentiel fixe) et l'échantillon. Le courant débité dans le circuit relié à la contre-électrode (CE) est enregistré. Les courbes intensité-potentiel sont ensuite interprétées pour caractériser le comportement en corrosion du matériau dans le milieu utilisé.

3.2. Dispositif expérimental

3.2.1. Préparation des échantillons

Le revêtement boruré B6 (α-Fe(Cr)-borures) et le revêtement composite BN7 (α-Fe(Cr)-h-BN) ont été sélectionnés parce qu'ils présentaient le meilleur comportement tribologique comparativement à l'acier inoxydable X30Cr13 non traité (voir Partie 4 – Chapitre 2). Ces échantillons sont des disques de diamètre 14 mm et d'épaisseur 5 mm, dont la surface est de 9 x 9 mm^2. En outre, les échantillons traités par fusion laser ont été rectifiés afin de présenter un état de surface uniforme. Dans l'objectif de localiser l'attaque chimique sur la surface traitée, le bord de chaque échantillon a été recouvert d'un vernis pour ne laisser au contact direct de la solution qu'une zone de rayon 4,5 mm.

Pour vérifier la reproductibilité des résultats, les essais ont été répétés trois fois, pour chaque échantillon :

- l'acier X30Cr13 non traité,
- le revêtement boruré B6,
- le revêtement composite BN7.

3.2.2. Mode opératoire

Le montage expérimental utilisé est illustré sur la **figure 5**. Il se compose de trois électrodes et d'un potentiostat. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS : Hg/Hg_2Cl_2 – KCl saturé). La contre-électrode est en platine.

Le type d'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl, de concentration 0,6 M [3,4,5], permettant de caractériser la corrosion localisée. Avant polarisation, l'échantillon est immergé pendant 15 min dans l'électrolyte à potentiel libre. Le potentiel de départ est de – 450 mV (c'est-à-dire - 250 mV par rapport au potentiel libre) et on impose une variation de polarisation de 3 $mV.s^{-1}$ jusqu'à atteindre un courant d'intensité I = 5 mA [6, 7]. A partir de cet instant, un balayage retour est ensuite effectué.

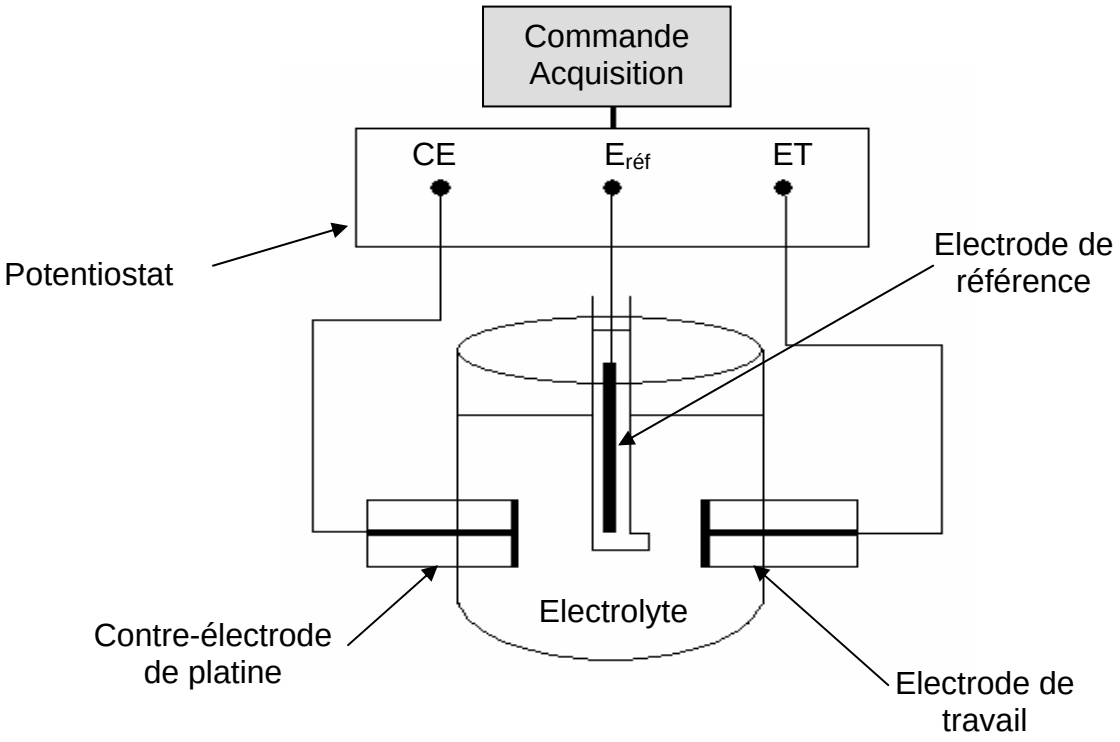


Figure 5 : Dispositif utilisé pour les mesures de courbes de polarisation.

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Courbes de polarisation de l'acier X30Cr13 non traité

L'acier inoxydable X30Cr13 non traité se caractérise par une augmentation du potentiel, entraînant la dissolution métallique qui se traduit par une augmentation du courant anodique **(Figure 6)**. Entre les potentiels de – 140 et - 60 mV, une zone de passivation apparaît et le courant anodique se stabilise entre $1{,}1.10^{-7}$ et $1{,}0.10^{-5}$ A. Au-dessus du potentiel – 60 mV, le courant croît jusqu'à la limite imposée.

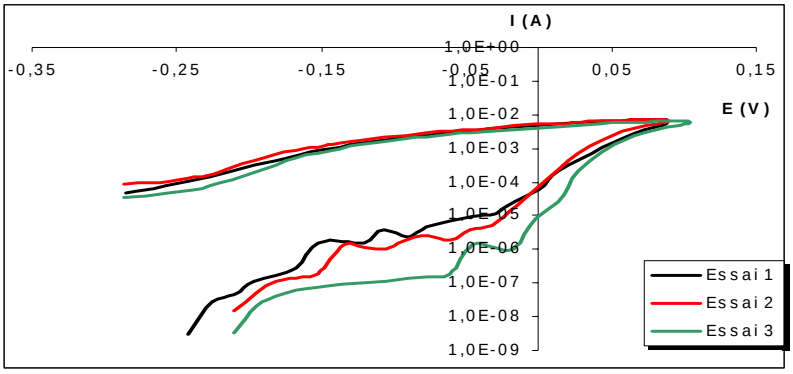


Figure 6 : Courbes de polarisation de l'acier X30Cr13 non traité.

3.3.2. Courbes de polarisation des revêtements

Les courbes intensité-potentiel des revêtements boruré, B6, et composite, BN7, évoluent de la même manière **(Figures 7 et 8)**. La couche de passivation n'apparaît pas pour les deux types de revêtements et leur résistance à la corrosion est bien inférieure à celle de l'acier non traité. Par ailleurs, les travaux de A. Conde et al. ont montré le contraire, s'agissant d'un acier inoxydable AISI 420, après refusion laser sans apport de matière [8].

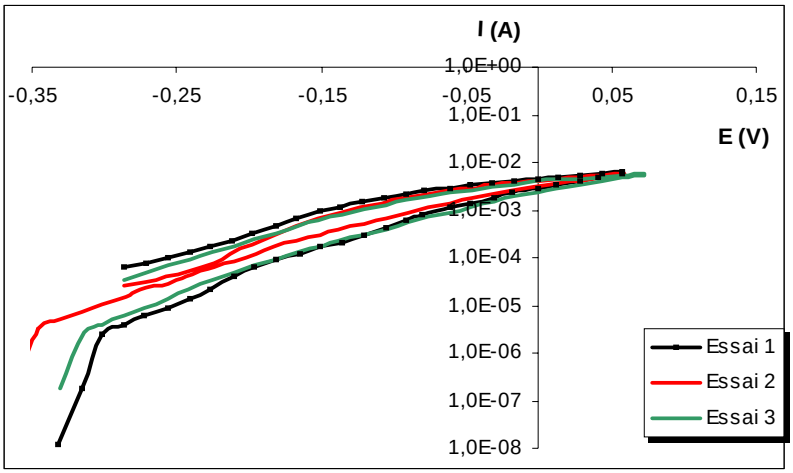


Figure 7 : Courbes de polarisation du revêtement BN7.

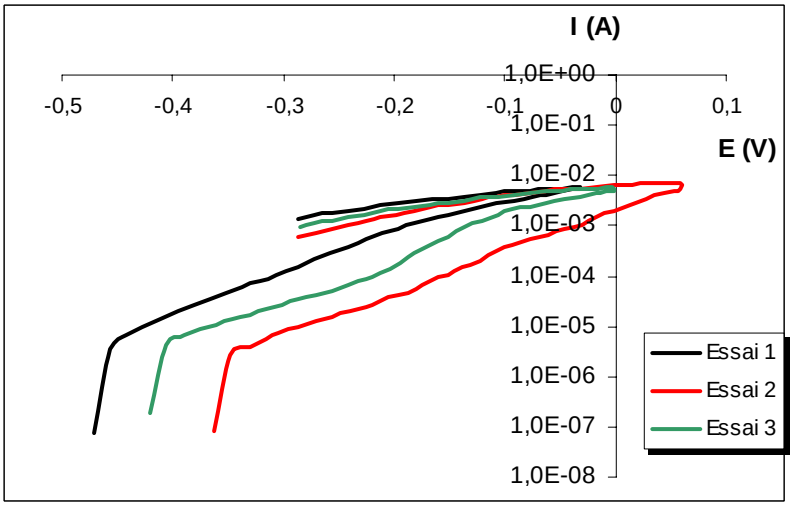


Figure 8 : Courbes de polarisation du revêtement B6.

4. CONCLUSION

Bien que les essais de frottement aient montré une nette amélioration de la résistance à l'usure de la part des revêtements boruré et composite sélectionnés, la résistance de ceux-ci envers la corrosion est considérablement réduite, par rapport à celle de l'acier inoxydable X30Cr13 non traité.

Très vraisemblablement, la multiplication des joints de grains de la phase métallique α-Fe(Cr), résultant de l'affinage de ses grains, empêche la formation d'une couche de passivation couvrante.

5. REFERENCES

[1] **B. Baroux, G. Béranger, C. Lemaitre**, « les aciers inoxydables », Chap. 5, p. 163-182, éd. Physique (1990).

[2] **J. Barralis, G. Maeder**, « Précis Métallurgie : Elaboration, structures-propriétés, normalisation », p. 102-113, éd. Nathan (1997).

[3] **C. Syrett et A. Acharya**, « Corrosion and degradation of implant materials », p. 107-127, éd. ASTM (1979).

[3] **P. Peyre, X. Scherpereel, G. Béranger**, Mater. Sc. Eng., A 280 (2000), p. 294-302.

[4] **A. Conde, I. Garcia, J. J. Damborenea**, Corrosion Science, 43 (2001), p. 817-828.

[5] **C. T. Kwok, F. T. Cheng, H. C. Man**, Mater. Sci. Eng., A 290 (2000), p. 55-73.

[6] **J. Dutta Majumdar et I. Manna**, Mater. Sci. Eng., A 267 (1999), p. 50-59.

[7] **K. T. Kwok, K. H. Lo, F. T. Cheng**, Surf. Coat. Techn., 166 (2003), p. 221-230.

[8] **A. Conde, R. Colaço, R. Vilar**, Mater. Design, 21 (2000), p. 441-445.

ELABORATION DE REVETEMENTS SUR ACIER INOXYDABLE – SIMULATION DE LA FUSION PAR IRRADIATION LASER – CARACTERISATION STRUCTURALE, MECANIQUE ET TRIBOLOGIQUE

RESUME :

L'irradiation par un laser Nd-YAG pulsé est mise en oeuvre afin d'élaborer des revêtements épais sur acier inoxydable X30Cr13, par fusion superficielle avec apport de bore ou nitrure de bore hexagonal (h-BN) : alliages borurés polyphasés ou composites métal-céramique. Les coupes métallographiques permettent de déterminer l'épaisseur de chaque revêtement (zone fondue) et révèlent des microstructures de solidification caractéristiques : front plan, cellulaire et dendritique.

Les caractéristiques optiques du faisceau laser sont déterminées : divergence, distance focale, rayon du spot et distribution de la puissance dans le plan focal. La simulation des effets thermiques est fondée sur la modélisation par différences finies de la distribution spatio-temporelle de la température, dans l'acier irradié par balayage du faisceau pulsé. Par ce moyen, la prévision de l'épaisseur atteinte par la zone fondue et la description de l'avancement du front de fusion durant l'irradiation deviennent possibles, d'où une meilleure description des conditions d'incorporation de matière, selon un processus de fusions et solidifications successives.

Les propriétés mécaniques, module d'élasticité et dureté, des divers revêtements sont déterminées à partir d'essais de nanoindentation. Dans des conditions d'irradiation optimales, la dureté du composite atteint 10 GPa et celle de l'alliage boruré, 14 GPa, alors que l'acier non traité a une dureté de 4 GPa. L'analyse systématique du comportement tribologique des revêtements est effectuée en configuration bille-sur-disque, à 25 °C sous différentes charges (1 à 10 N), puis à 300 et 500 °C sous 2 N. A température ambiante, le glissement à sec sur bille en rubis de ces deux types de revêtements est caractérisé par un coefficient de frottement réduit et un faible taux d'usure volumique, par rapport à ceux de l'acier non traité, révélant une résistance nettement renforcée envers l'usure adhésive et/ou abrasive. A partir de 300 °C, en revanche, leur tenue au frottement se dégrade, malgré l'abaissement sensible du coefficient de frottement.

Mots-clés : *acier inoxydable ; irradiation laser pulsée ; transfert thermique ; fusion superficielle ; simulation numérique ; élaboration de revêtements ; état structural ; nanodureté ; comportement tribologique ; tenue à l'usure.*

LASER CLADDING OF STAINLESS STEEL – NUMERICAL SIMULATION OF SURFACE MELTING – STRUCTURAL, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL CHARACTERIZATION

Abstract :

A pulsed Nd-YAG laser is used to irradiate and alloy X30Cr13 stainless steel by surface melting, with incorporation of boron or hexagonal boron nitride (h-BN), and to obtain thick coatings : multiphase borided alloys or metal-ceramic composites. The metallographic analyses allow to determine the thickness for each coating (melting zone) and reveal characteristic solidification microstructures : planar front and cellular dendrites.

Optical characteristics of the laser beam are measured : divergence, focal length spot radius and power distribution in the focal plane. Heat effect simulations are based on the finite difference modelling of the temporal progression of temperature distribution in the steel irradiated by scanning of the pulsed beam. Melting zone thickness is computed and progression of melting front during irradiation is simulated and so, a better description of the conditions of material incorporation by successive meltings and solidifications becomes possible.

The mechanical properties, elastic modulus and hardness, of the different coatings are determined from nanoindentation tests. Under optimal irradiation conditions, the hardness reaches 14 GPa for composite coating and 10 GPa for borided alloy, whereas that for untreated steel is 4 GPa. Friction and wear tests are systematically performed in a ball-on-disc configuration, at 25 °C under various loads (1 to 10 N), then at 300 and 500 °C under 2 N. At ambient temperature, the dry sliding on ruby ball of these two types of coatings is characterized by a reduced friction coefficient and a weak wear rate, compared with the untreated steel, revealing a very reinforced resistance towards adhesive and/or abrasive wear. On the other hand, their wear resistance is decreased from 300 °C, in the spite of the significant lowering of friction coefficient.

Keywords : *stainless steel ; pulsed laser irradiation ; heat transfer ; surface melting ; numerical simulation ; laser cladding ; microstructure ; nanohardness ; tribological behaviour ; wear.*