

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	Examineur
	J.-J. HANTZPERGUE	Professeur à l'ENSAM, Angers	Directeur de thèse
	B. COURANT	Maître de Conférence, IUT de Saint-Nazaire	Co-directeur

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
<u>PARTIE 1 : SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	
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 austéno-ferritiques.....	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 ($< 10 \mu\text{m}$) (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 Wozniowski**, *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.

